

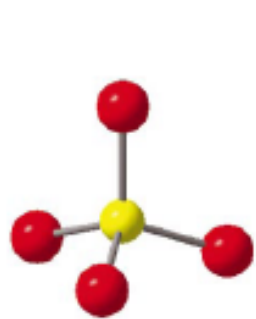
Структура оксидов кремния: порядок и беспорядок

Владимир Е. Дмитриенко

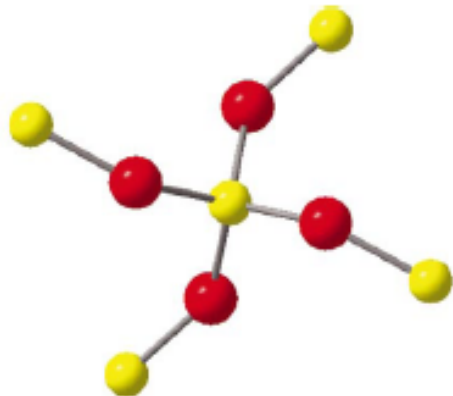
Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова

1. Введение
2. Классические тетракоординированные структуры
3. Резонансная дифракция и хиральность
4. Возможные новые фазы (аналоги фаз кремния $BC8$, $R8$, $BT8$)
5. Разупорядочение

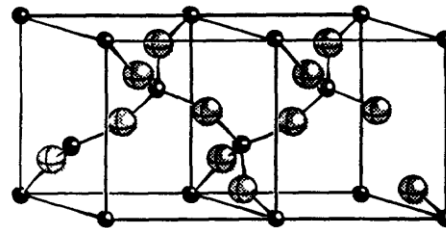
Тетракоординированные SiO_2



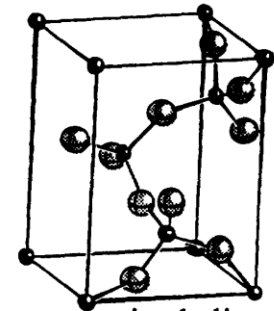
SiO_4



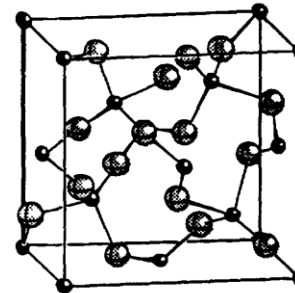
$\text{Si}(\text{OSi})_4$



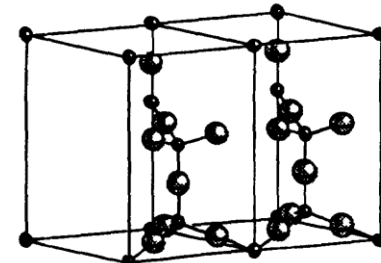
α - and β -quartz



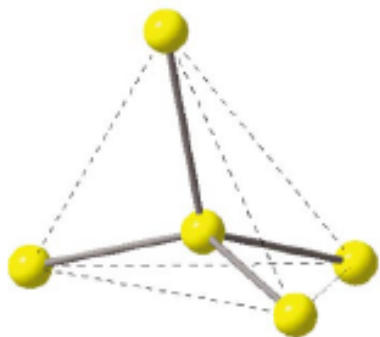
α -cristobalite



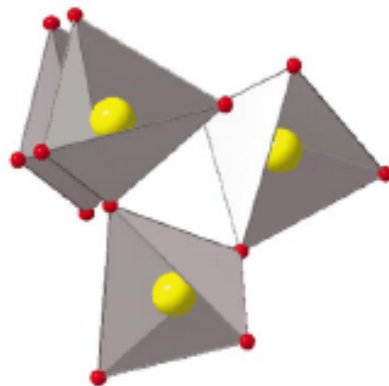
β -cristobalite



β -tridymite



SiSi_4



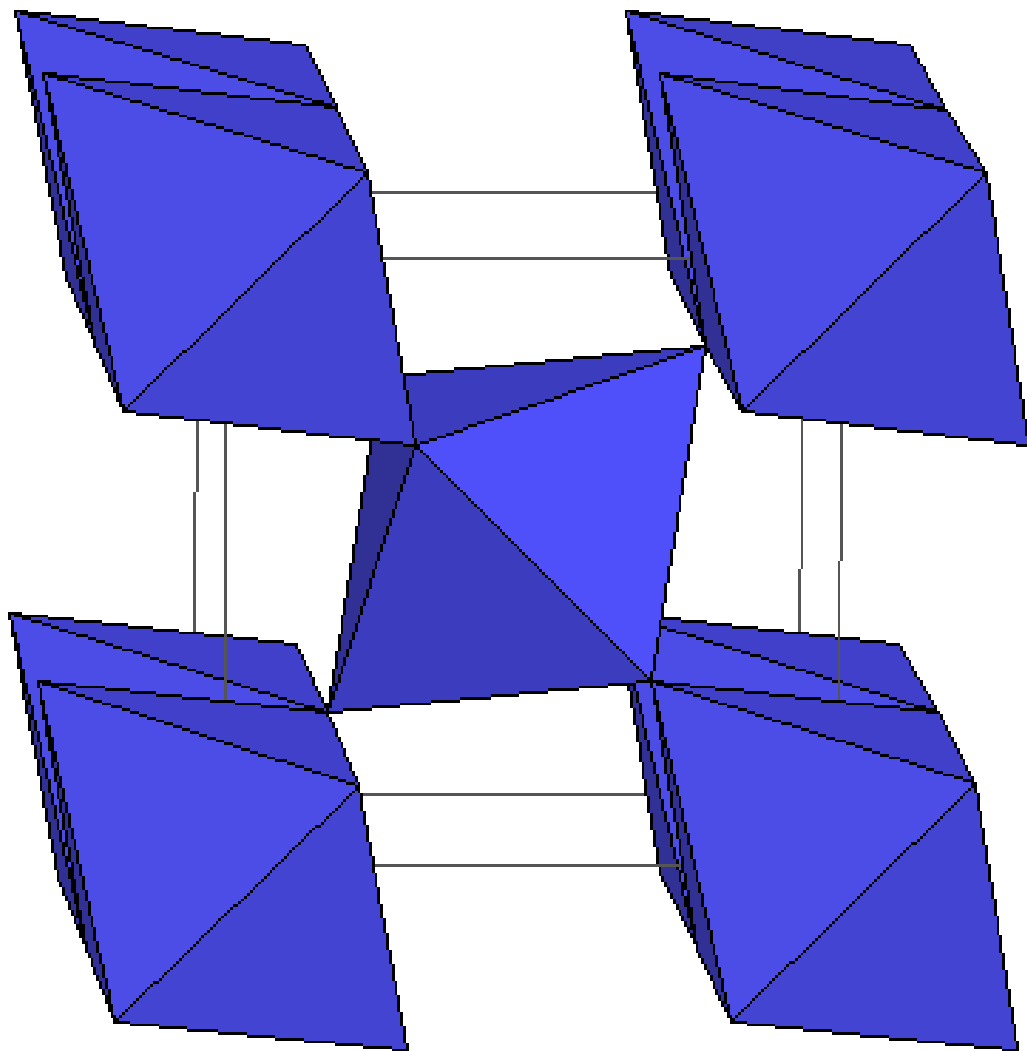
$-\text{O}(\text{SiO}_3)_4-$

*Кислород не любит быть
точно между кремниями*

Figure 1

The four building blocks of quartz crystal analyzed in this study: the first tetrahedron, SiO_4 (top left); the $\text{Si}(\text{OSi})_4$ unit (top right); the second tetrahedron, SiSi_4 [bottom left, formed of the Si atoms of $\text{Si}(\text{OSi})_4$]; the four SiO_4 tetrahedra helix segment, $-\text{O}(\text{SiO}_3)_4-$ (bottom right).

СТИШОВИТ, координация 6



Симметрия
 $R4_2/mnm$

Фазовая диаграмма SiO₂

11 912

DMITRIEV, TOLEDANO

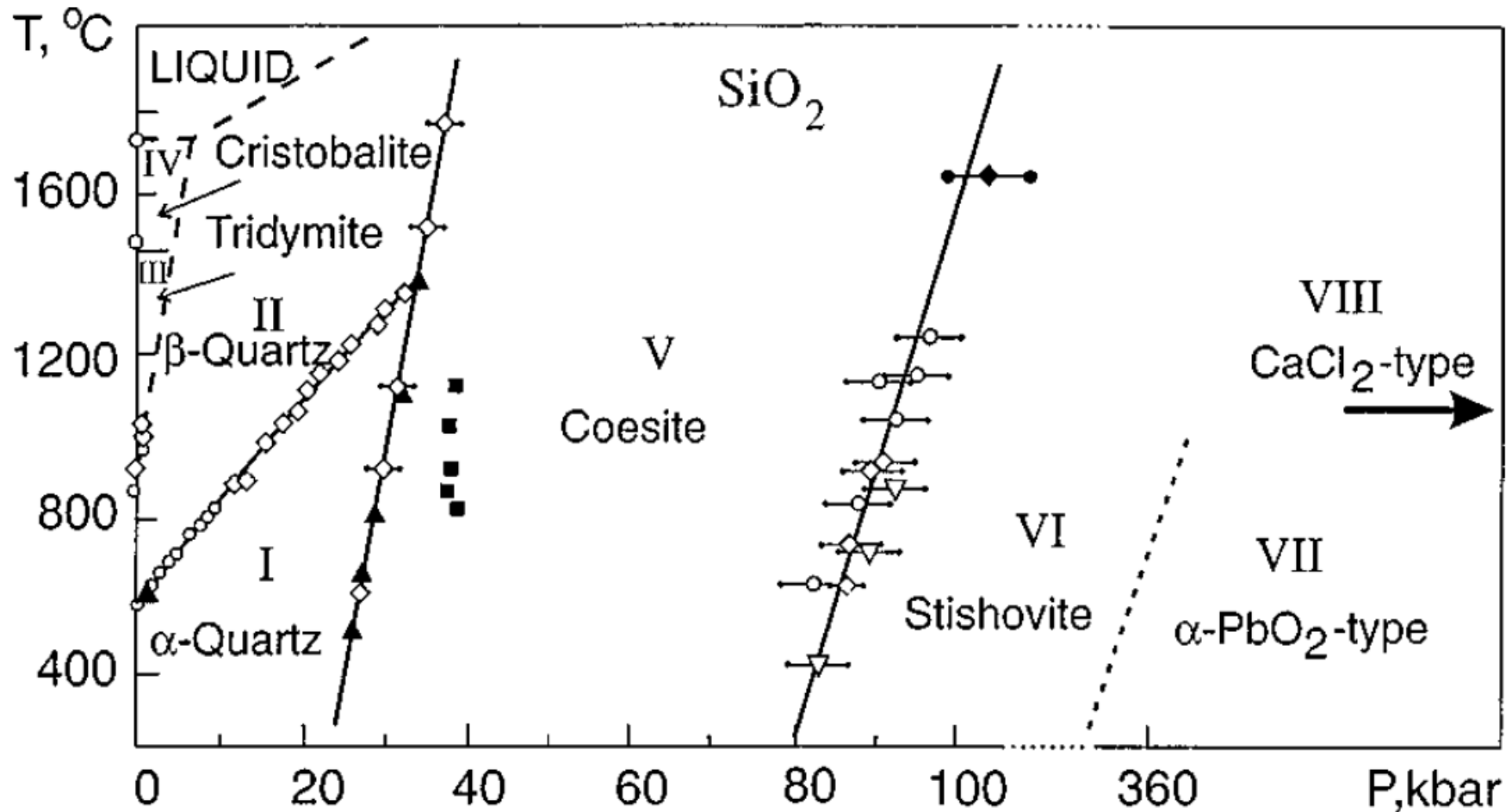
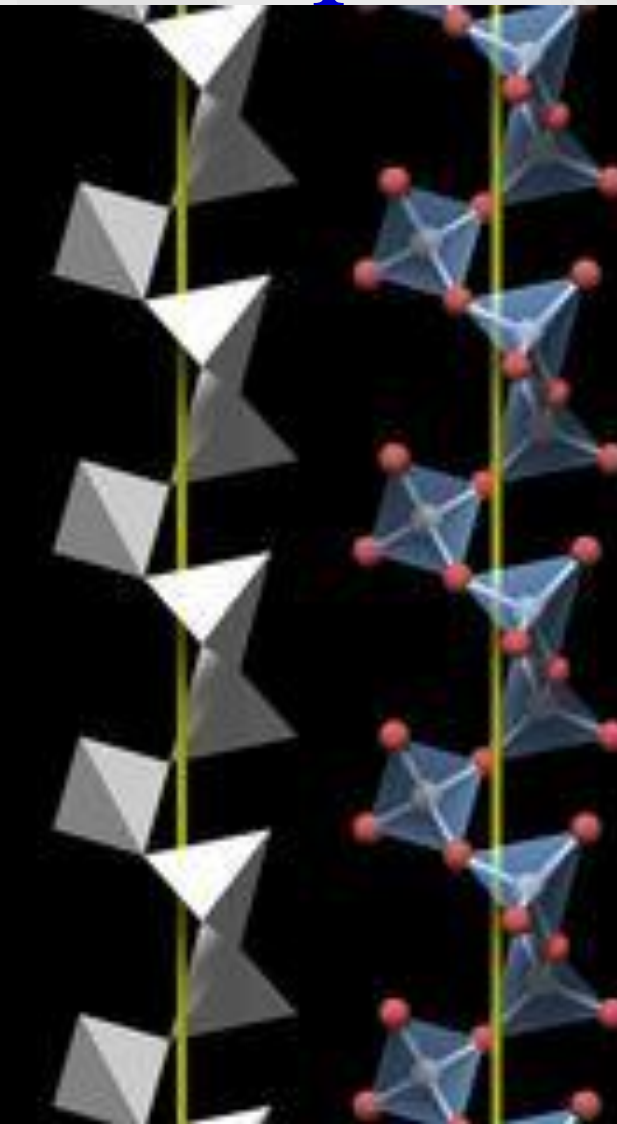
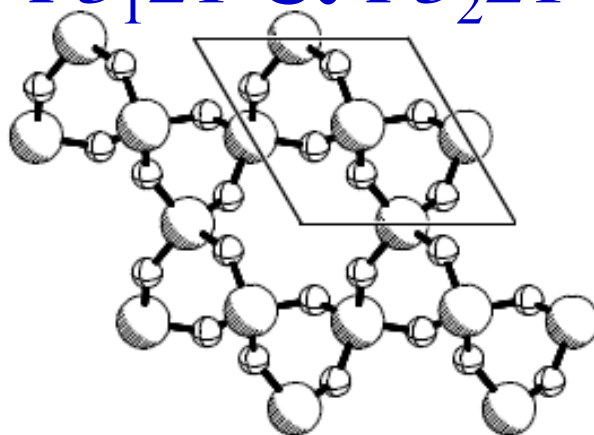


FIG. 1. Pressure-temperature phase diagram of SiO₂ from Refs.

Кварц



$P3_121$ α $P3_221$



$P6_222$ β $P6_422$

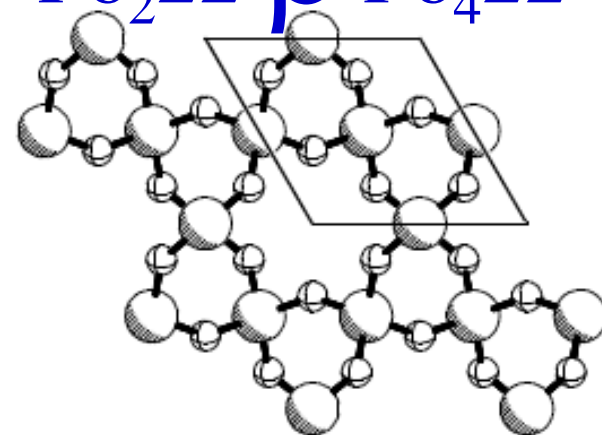
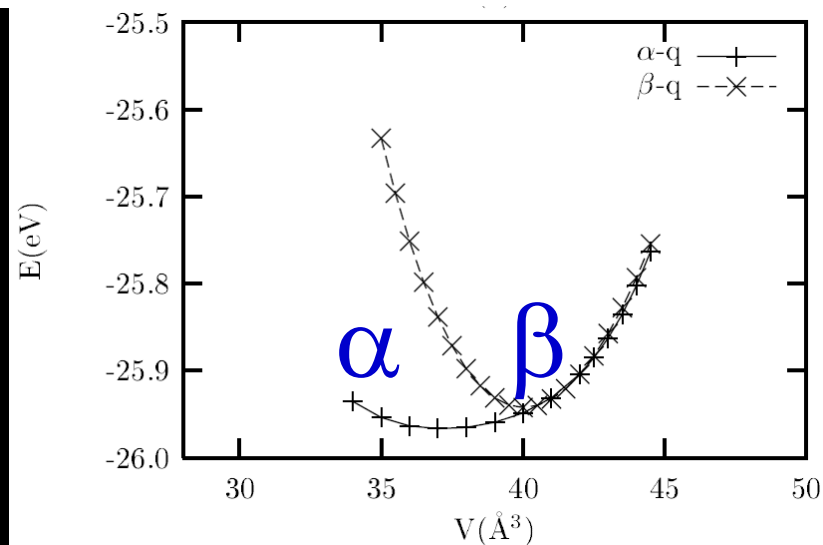
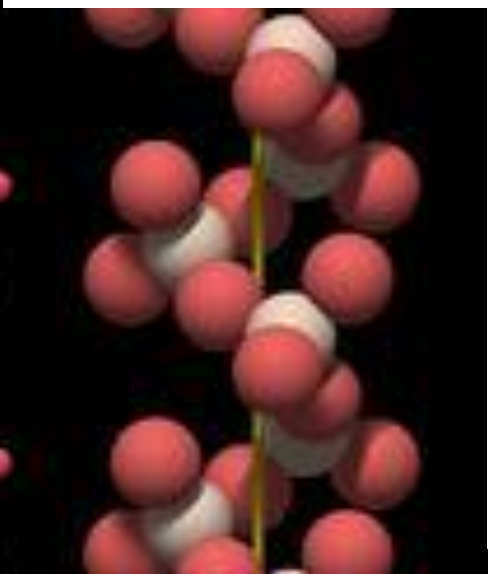


Figure 1. Representations of the α -quartz (a) ($P3_221$) and β -quartz (b) ($P6_222$) structures. Large spheres represent Si; small spheres represent O atoms.



правый-левый

Энергия от объёма,
DFT-LDA

Небольшое отступление – резонансная дифракция

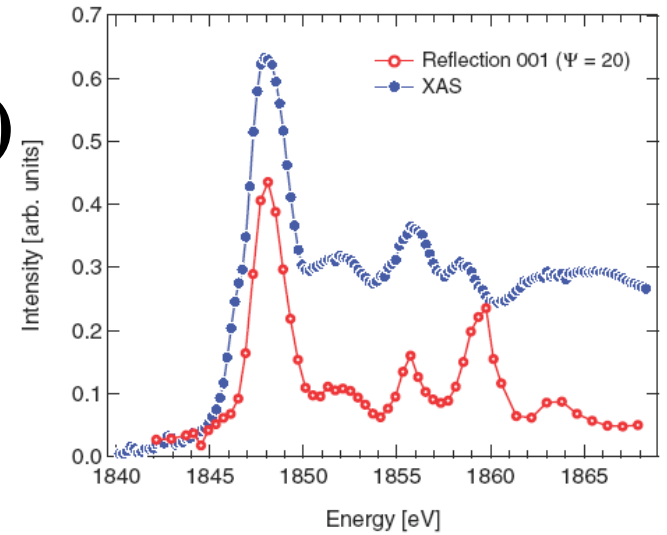
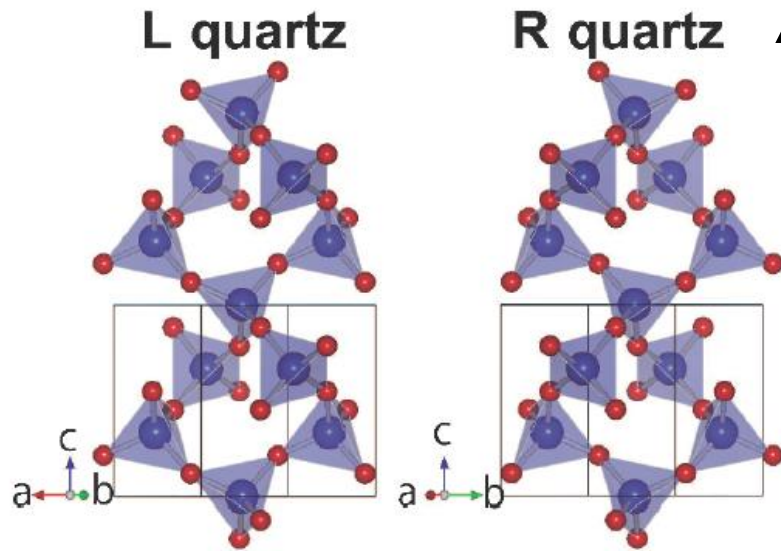


FIG. 2 (color online). XAS (filled circles) and integrated intensity (open circles) of reflection 001 of *L* quartz as a function of energy of the incident beam. Reflection 001 was measured at azimuth angle $\Psi = 20^\circ$. The detection efficiency of the Si-photodiode is corrected for both curves but sample absorption is not corrected for the data of 001 reflection.

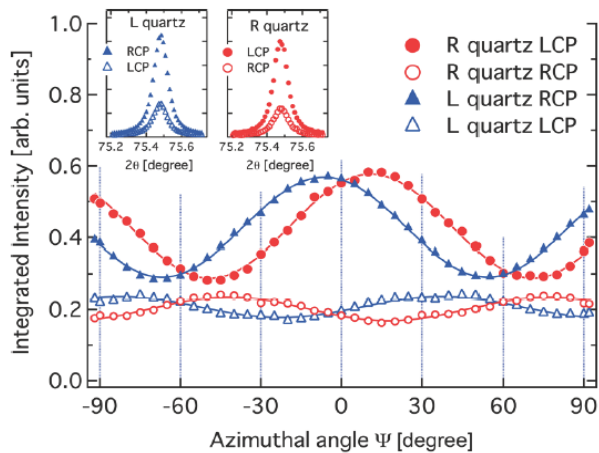


FIG. 3 (color online). Integrated intensity of reflection 001 of *R* and *L* quartz as a function of azimuth angle Ψ . Filled (open) circles represent the intensity of reflection 001 of *R* quartz measured with LCP (RCP) incident beam, and filled (open) triangles represent the intensity of reflection 001 of *L* quartz measured with RCP (LCP) incident beam. Each line shows a result of fit to data with functions expressed by Eq. (1) or (2). Inset shows the 2θ - θ scan profiles of reflection 001 observed at $\Psi = 0$

Резонансный рефлекс 100 в стишовите

$$F_{\sigma\sigma}^H = F_{\pi\pi}^H = 0,$$

$$F_{\sigma\pi}^H = F_{\pi\sigma}^H = 2f_{xy} \cos \theta \cos \varphi.$$

θ - Bragg angle, φ – azimuthal angle

$$I_{\sigma\pi} \propto \frac{|f_{xy}|^2}{\mu_{\sigma} + \mu_{\pi}} = \frac{|f_{xy}|^2}{\mu_{\text{perp}} + \mu_{\text{par}} \sin \theta + \mu_{\text{perp}} \cos \theta},$$

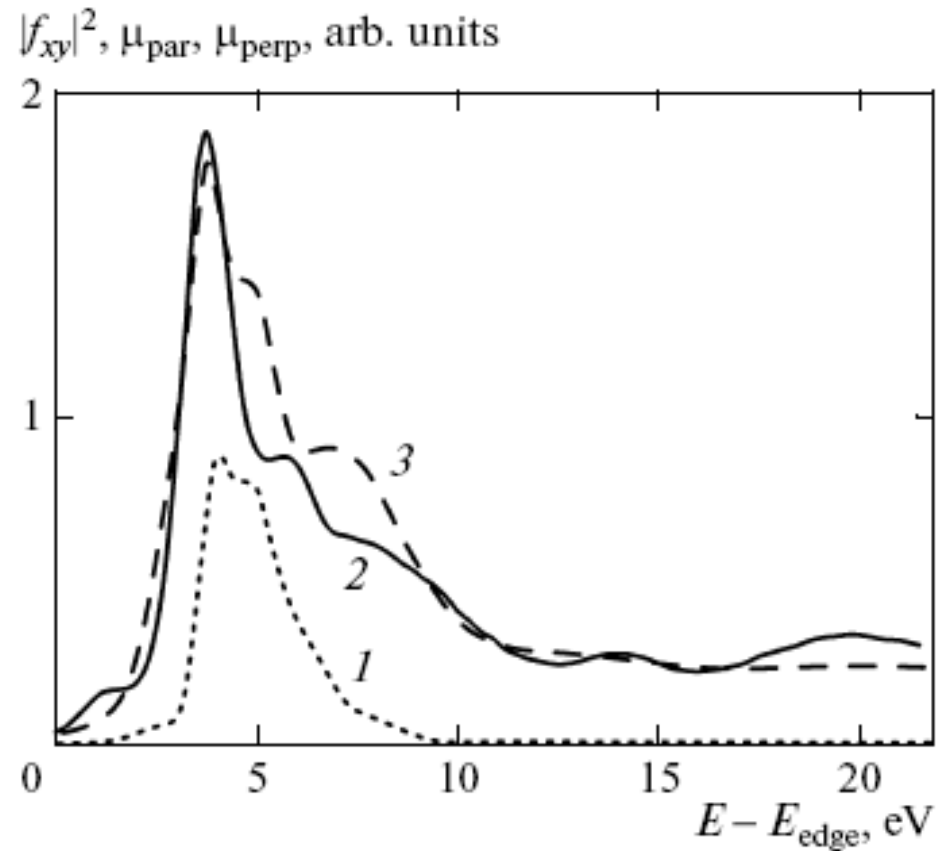
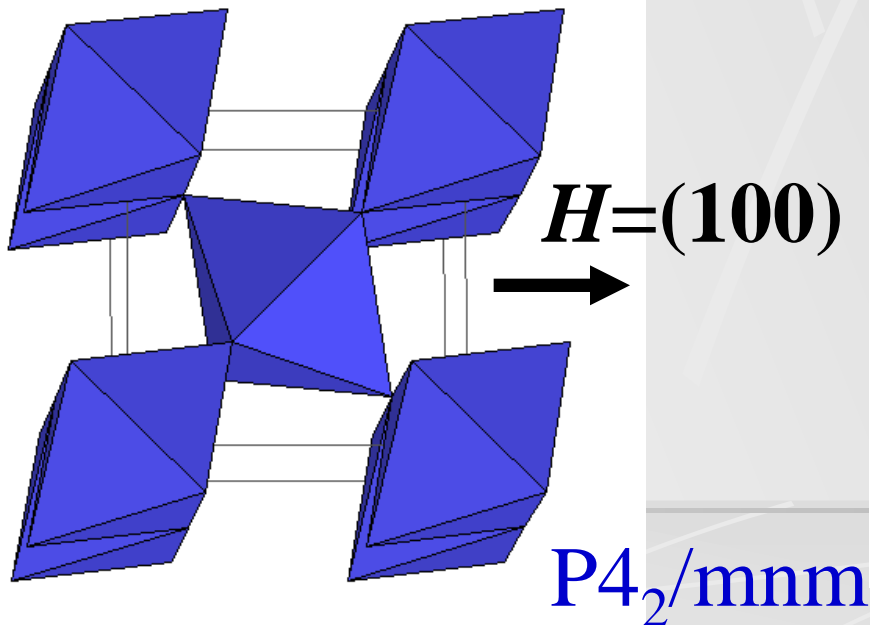
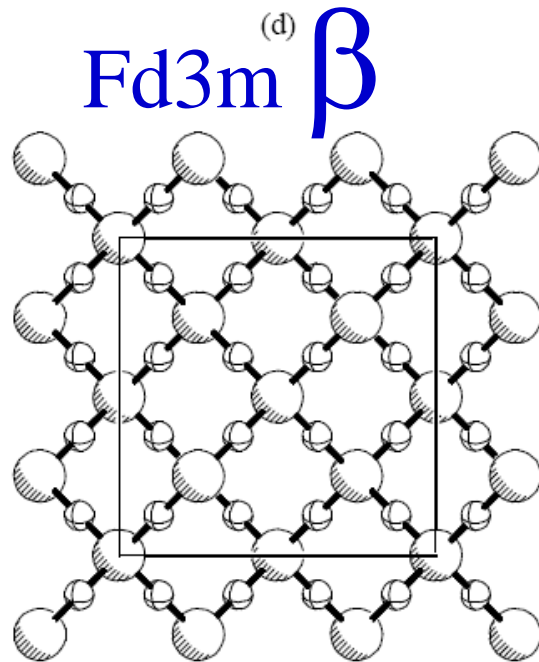
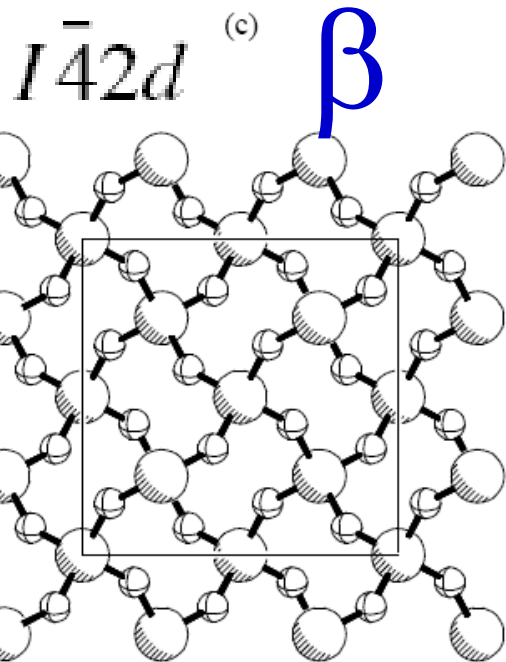
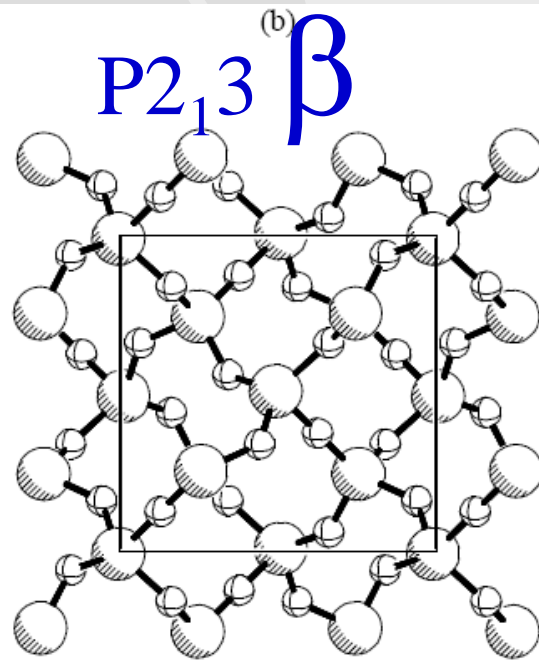
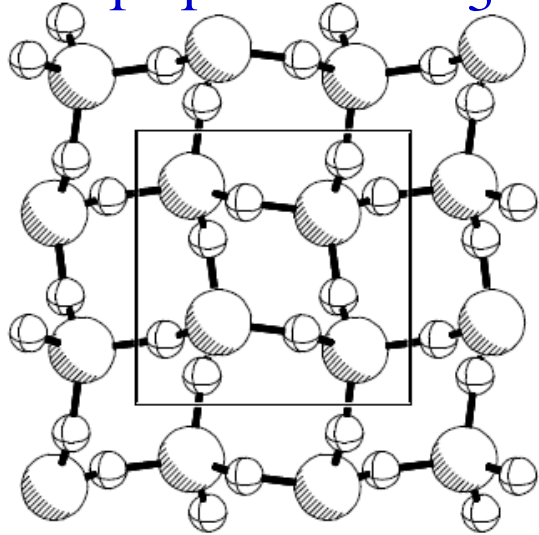


Fig. 2. (1) Forbidden 100 reflection intensity near the near the K absorption edge of silicon in stishovite that was calculated by the FDMNES program. For comparison, (2) experimental absorption coefficient in a powder sample [17] and (3) absorption coefficient calculated as $(\mu_{\text{par}} + \mu_{\text{perp}})/3$ from the data in Fig. 1 are shown.

(a) $P4_12_11$ α $P4_32_11$

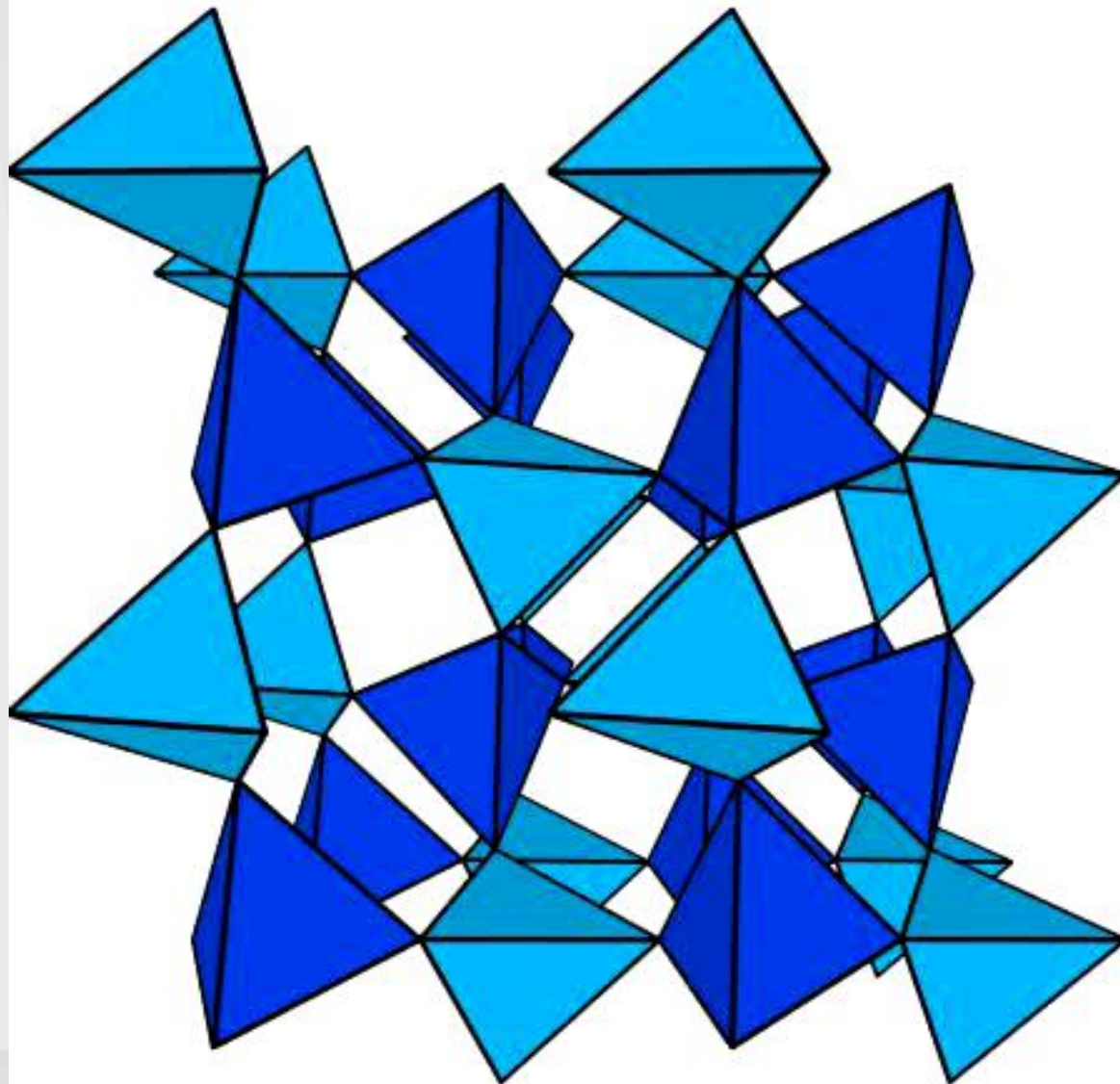


Кристаллит
высокотемпературные
фазы SiO_2

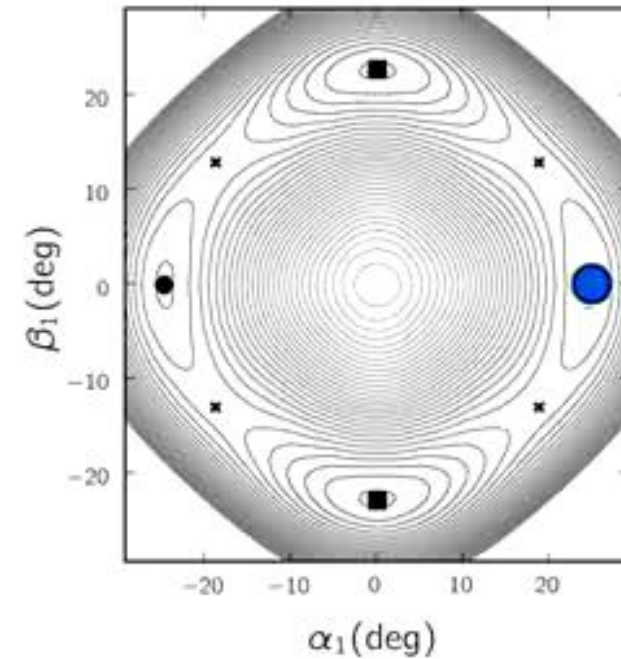
кристобалит

Structural stability and lattice dynamics of SiO₂ cristobalite

Sinisa Coh* and David Vanderbilt†



$\tilde{\alpha}$ structure



Коэсит

симметрия $C2/c$, небольшие давления

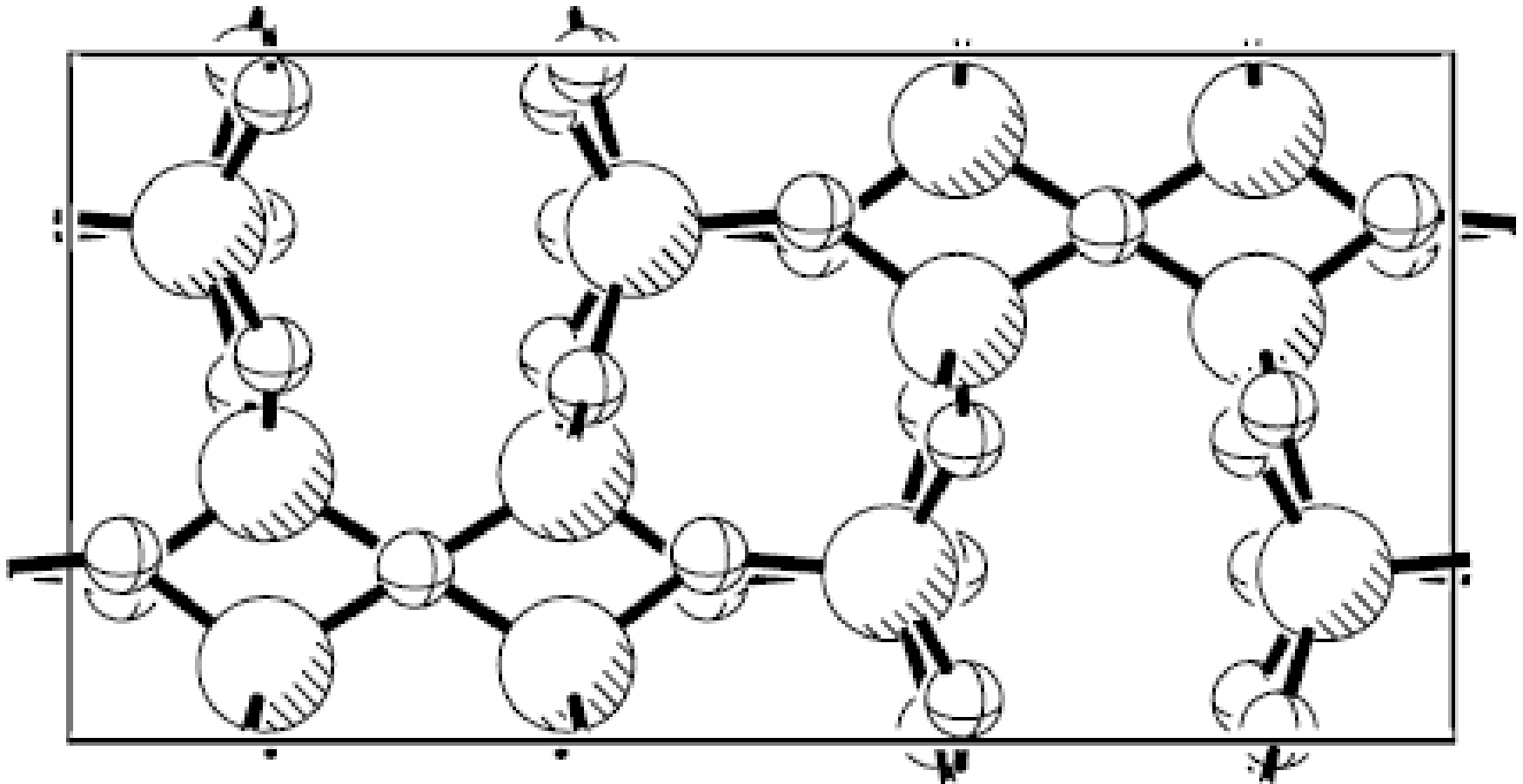
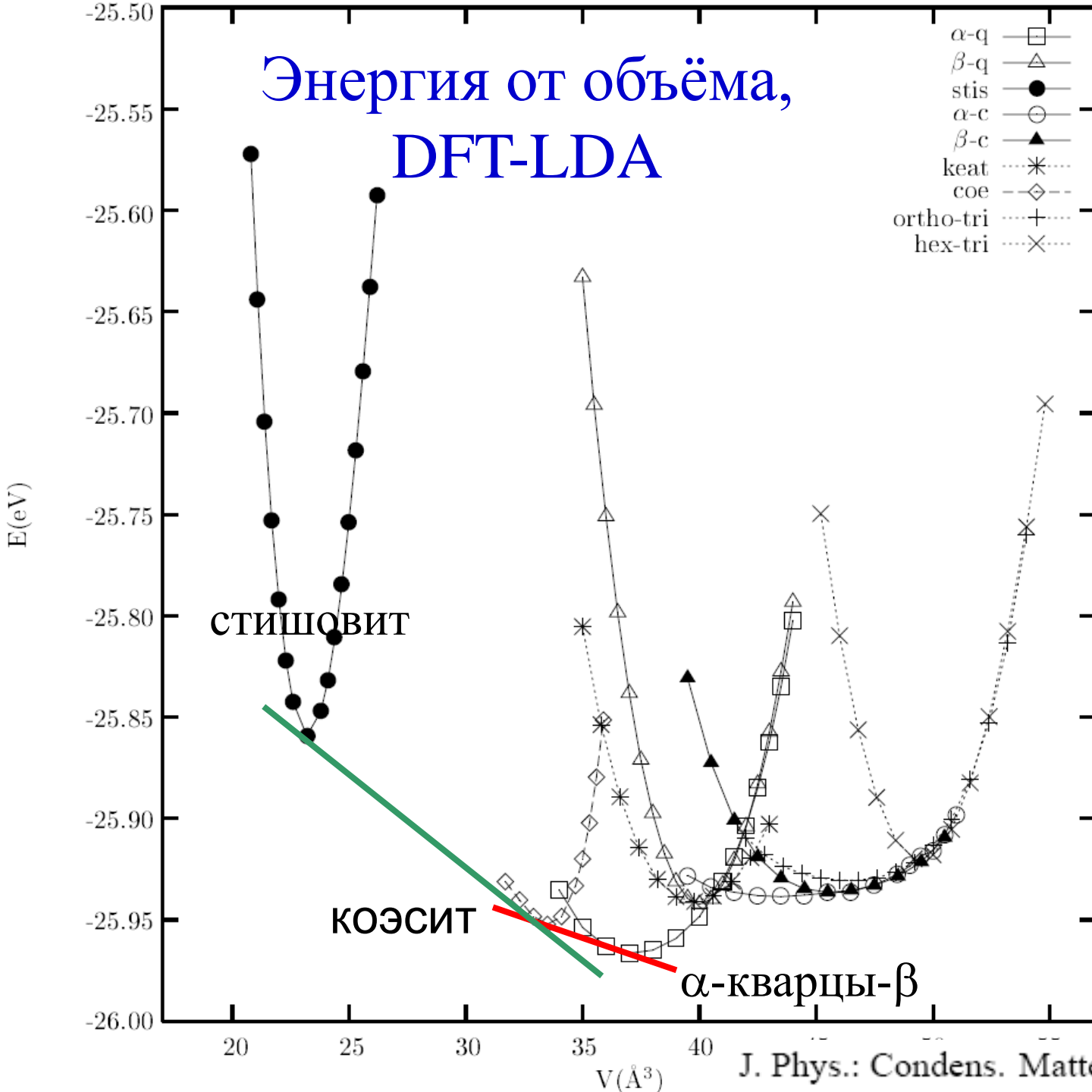


Figure 20. A representation of the crystal structure of coesite



Th Demuth et al

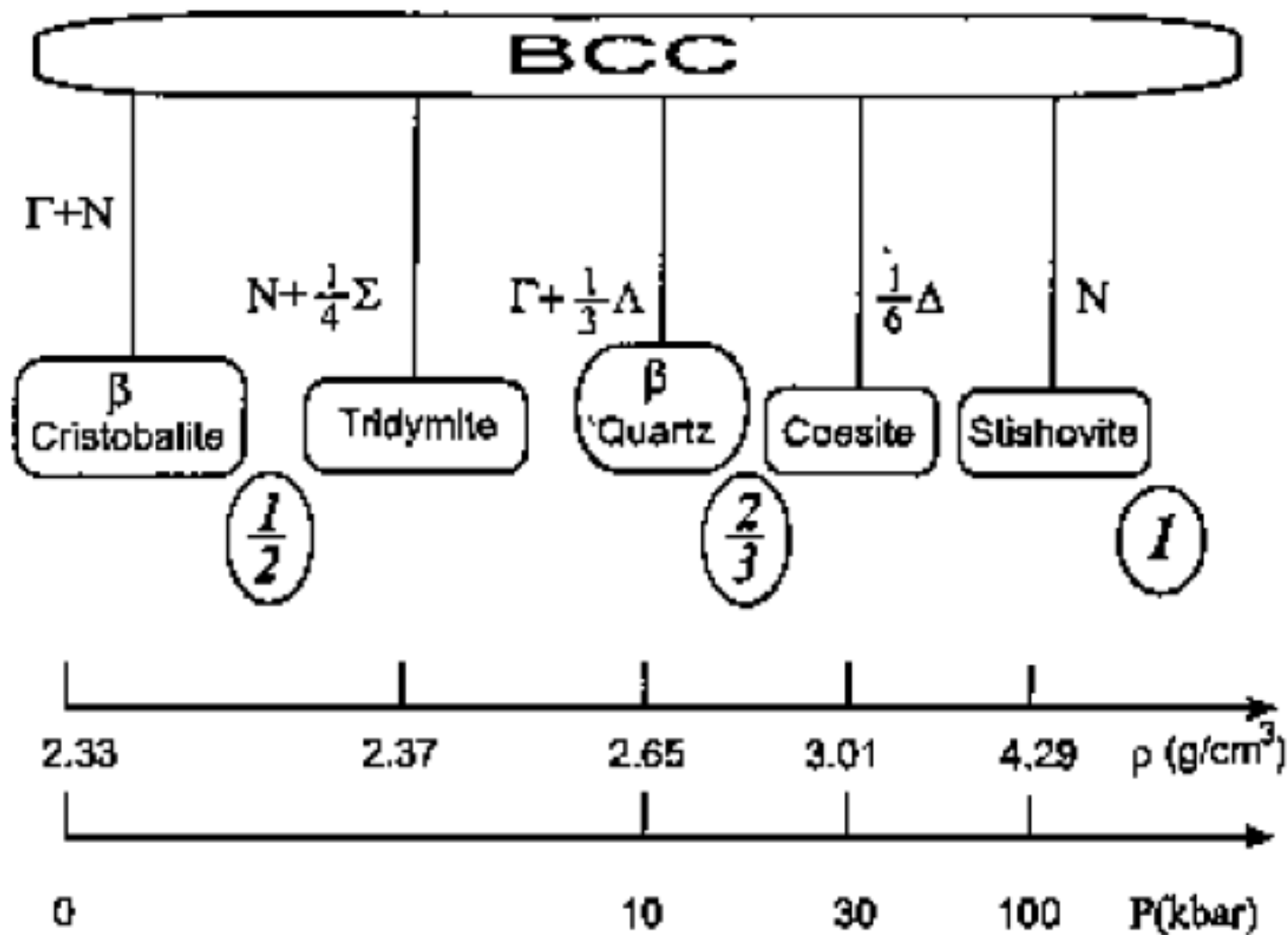
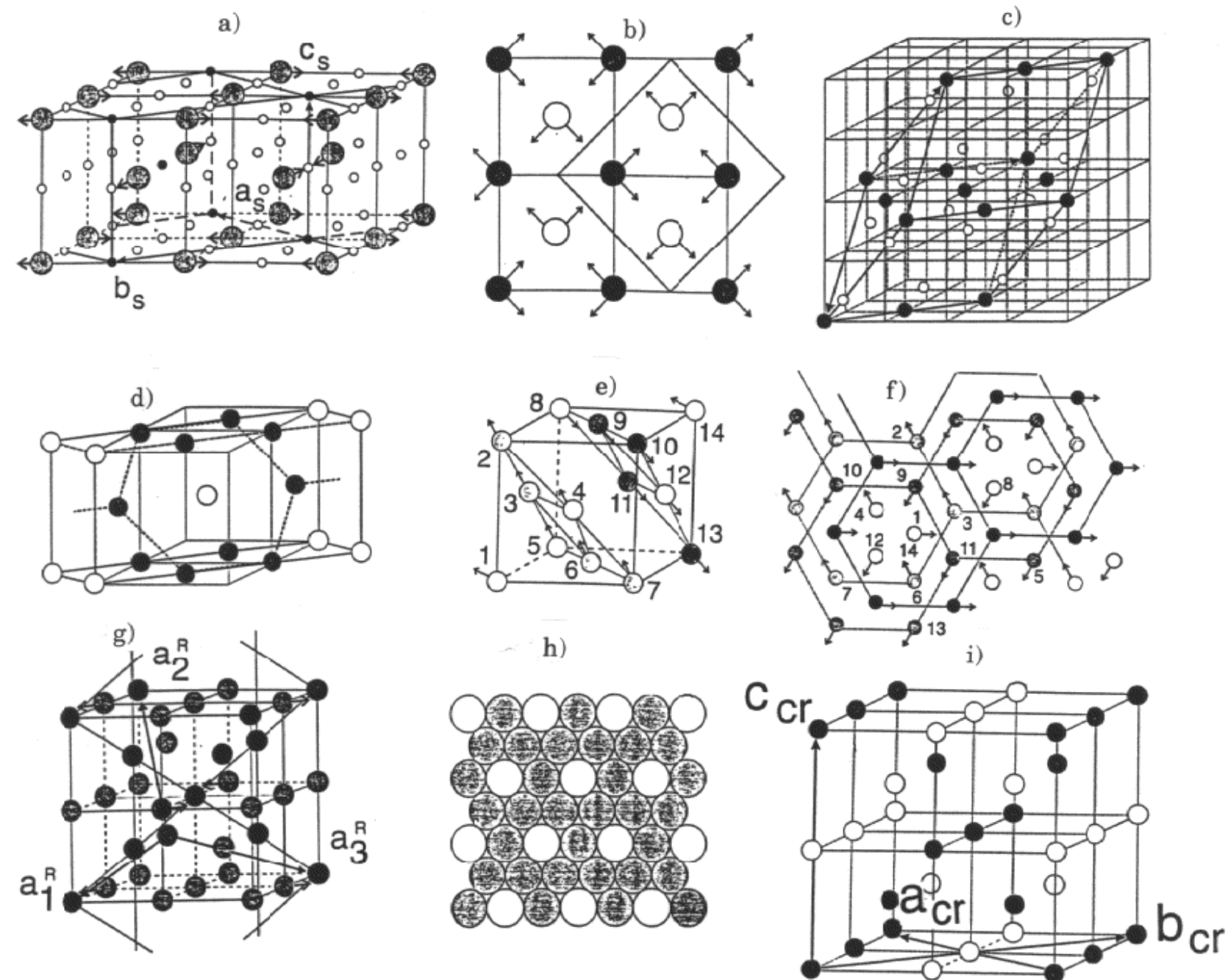
V. DMITRIEV¹, V. TORCASHEV¹, P. TOLÉDANO² and E. K. H. SALJE


Fig. 2. – Connection between the BCC parent structure and the SiO₂ polymorphs.



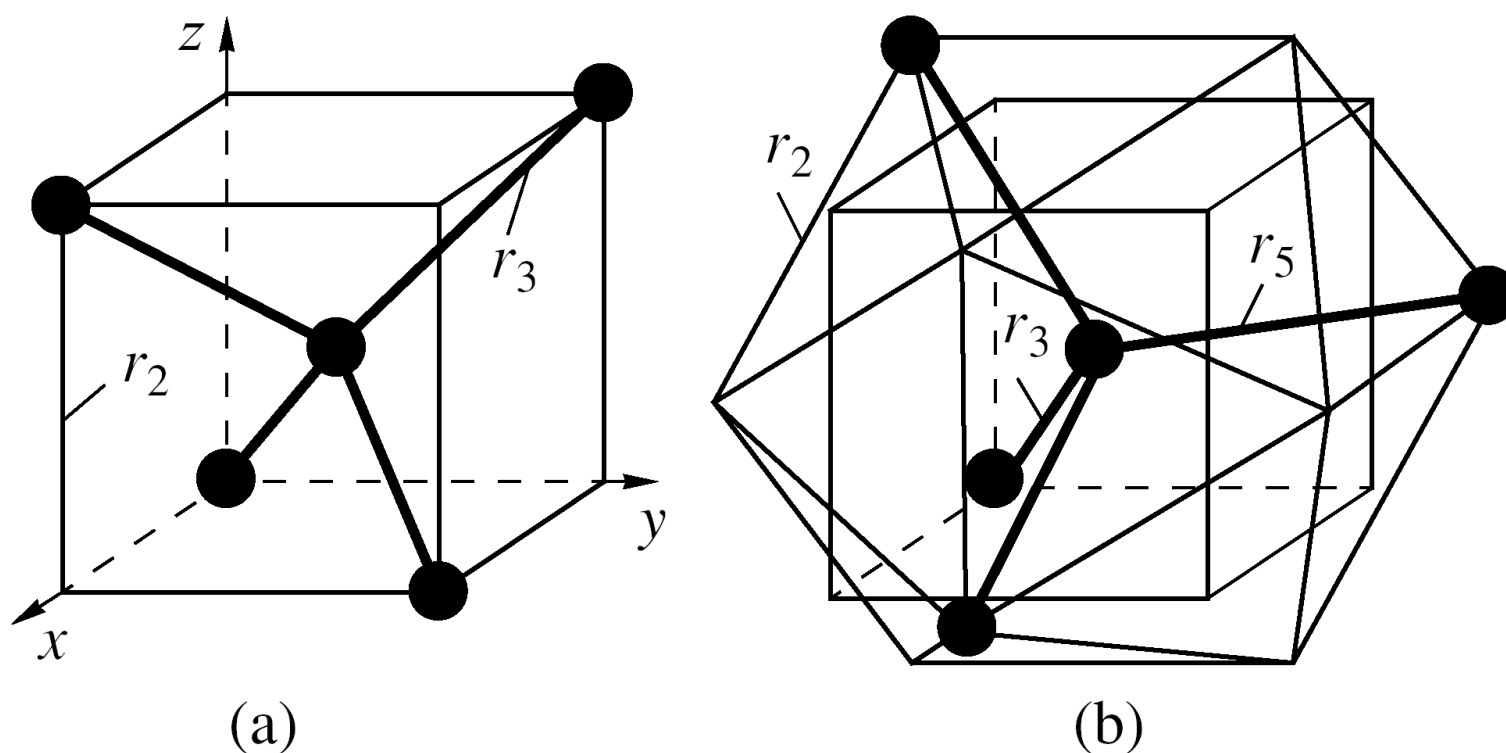


Рис. 1. Тетраэдрическое упорядочение в структуре алмаза (а) и в фазе BC8 (б). Ковалентные связи показаны жирными линиями. В идеальной структуре ребра икосаэдра в точности равны ребрам кубов (невидимые ребра икосаэдра не показаны для простоты). Кубы на рисунках (а) и (б) одинаковы, их ребра в 2 раза меньше постоянной решетки структуры алмаза или в τ^2 раз меньше постоянной решетки фазы BC8. В обоих случаях центр инверсии находится в середине связи, направленной вдоль оси третьего порядка.

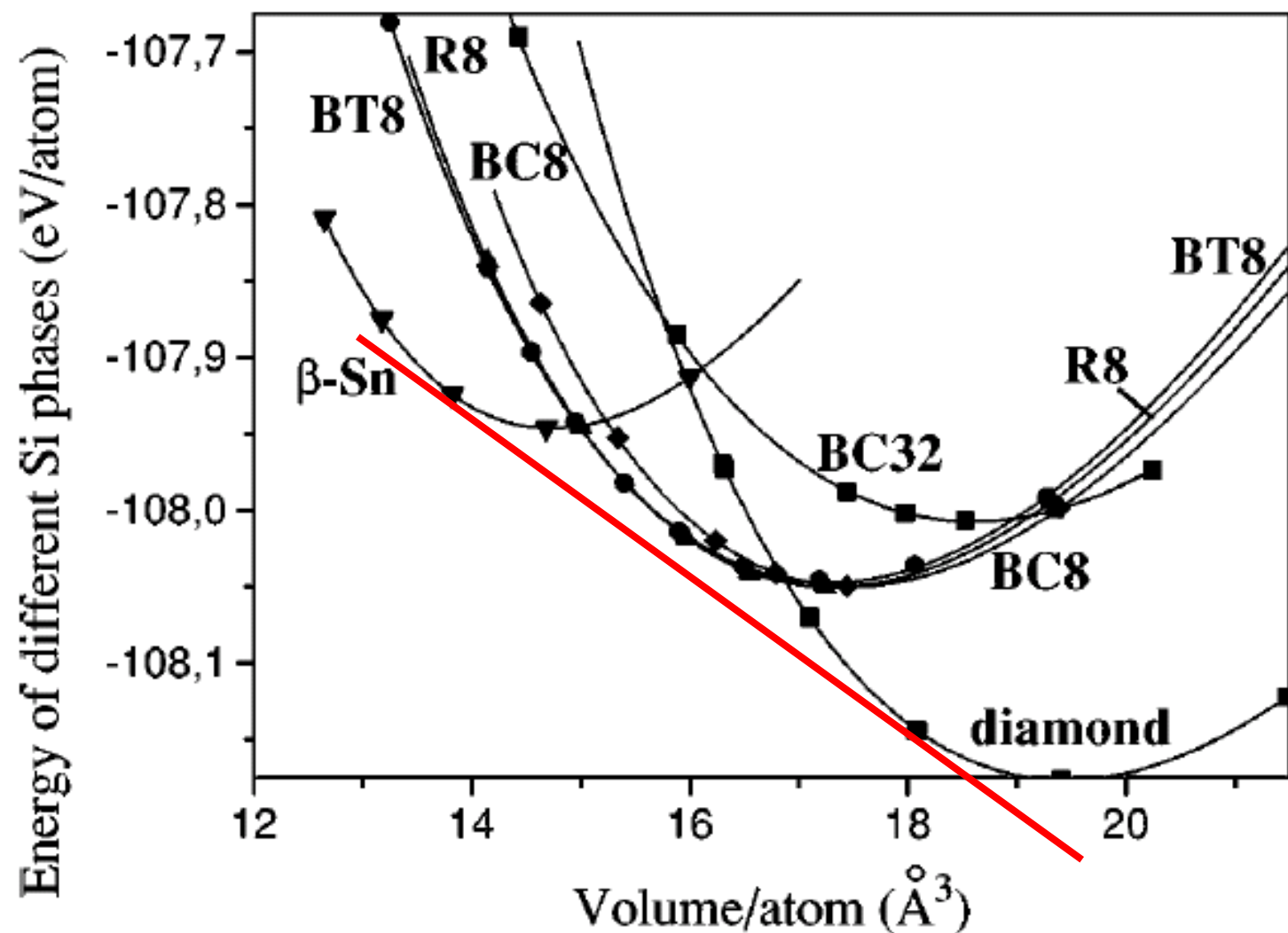


FIG. 3. Calculated energy of different Si phases as a function of volume per atom. Energies of BC8, R8, and BT8 phases are rather close for any density. The BC32 phase has larger energy and little chance to exist even as a metastable phase. Lines shows the Muraghan fit of the points.

Фазонные прыжки атомов

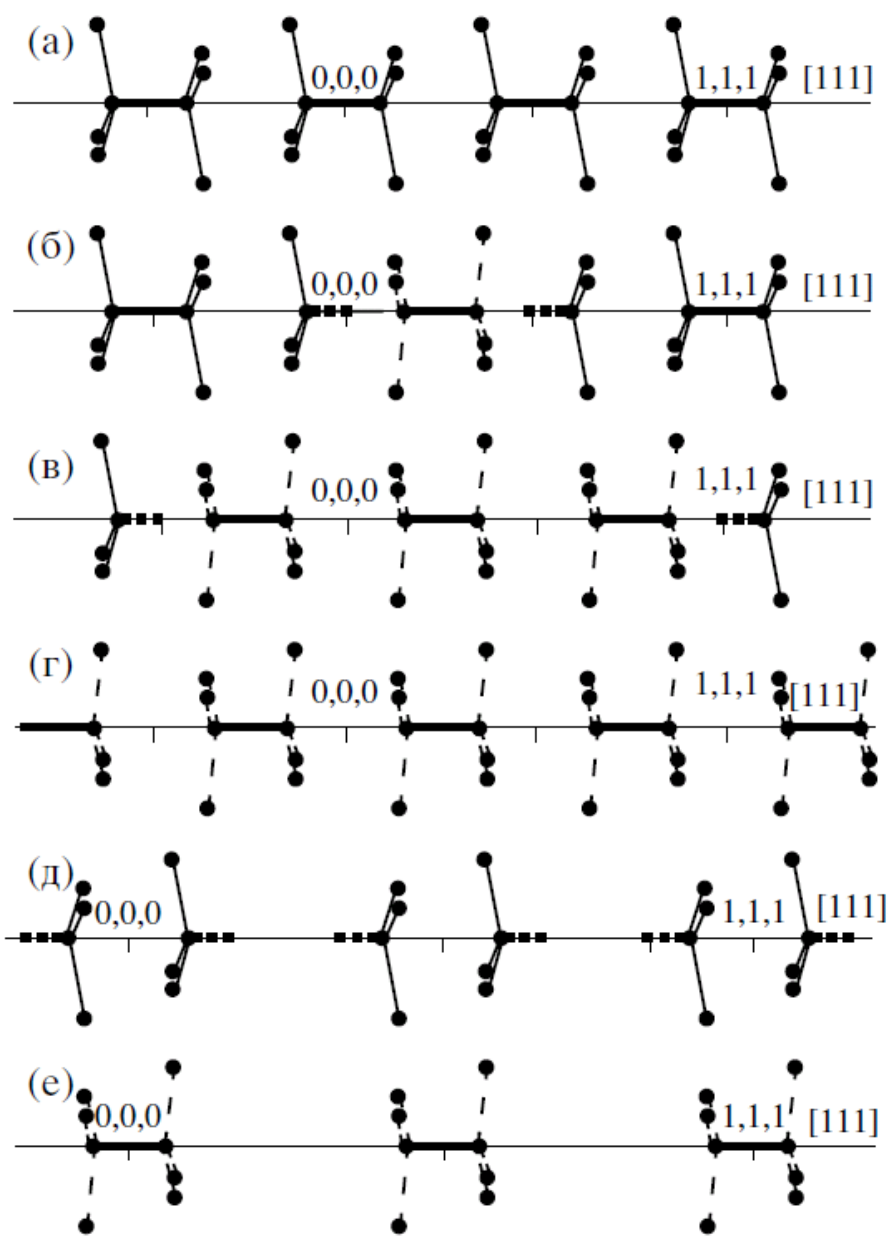
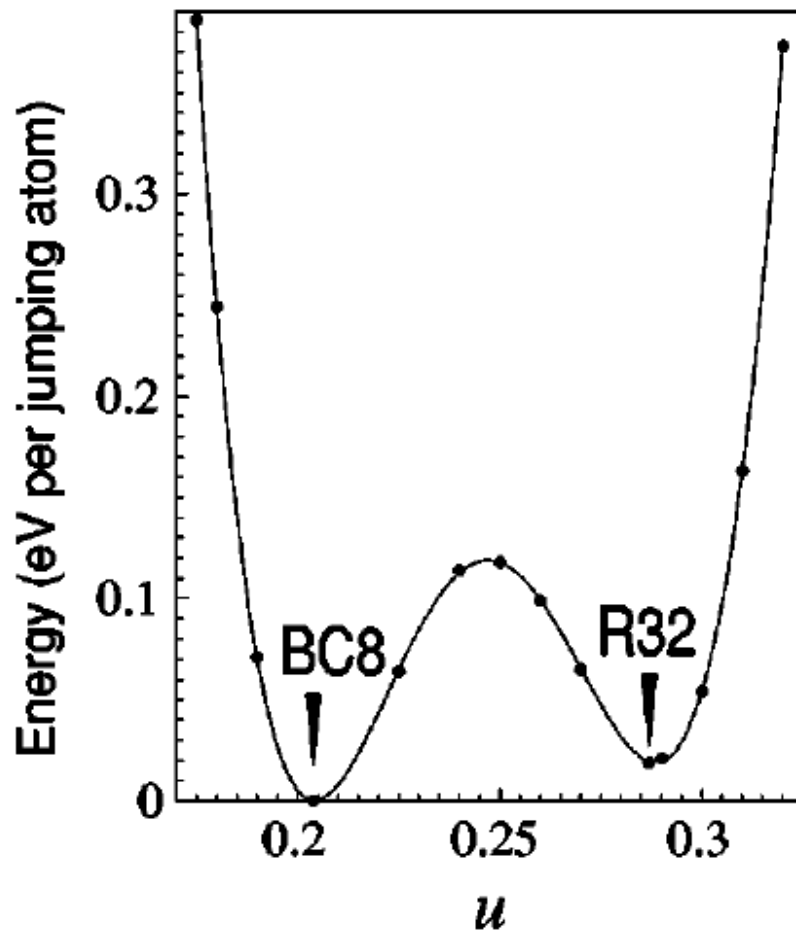


Рис. 3. Образование фазонных дефектов в аппроксимантах 1/0 (фаза BC8) и 1/1. А-связи – жирные линии, В-связи – сплошные линии, С-связи – штриховые линии, оборванные связи – жирные штриховые линии.



Энергия
фазонных
прыжков
ab initio

PARATEC
DFT+LDA

FIG. 7. Energetics of an isolated phason flip. Energy of two jumping atoms (relative to the perfect BC8 phase) is given as a function of their position u . Parameter u is given for the primitive rhombohedral supercell containing 32 atoms (for the BC8 cubic unit cell it would be twice smaller).

Связь с аморфными структурами

Icosahedral order and disorder in semiconductors

365

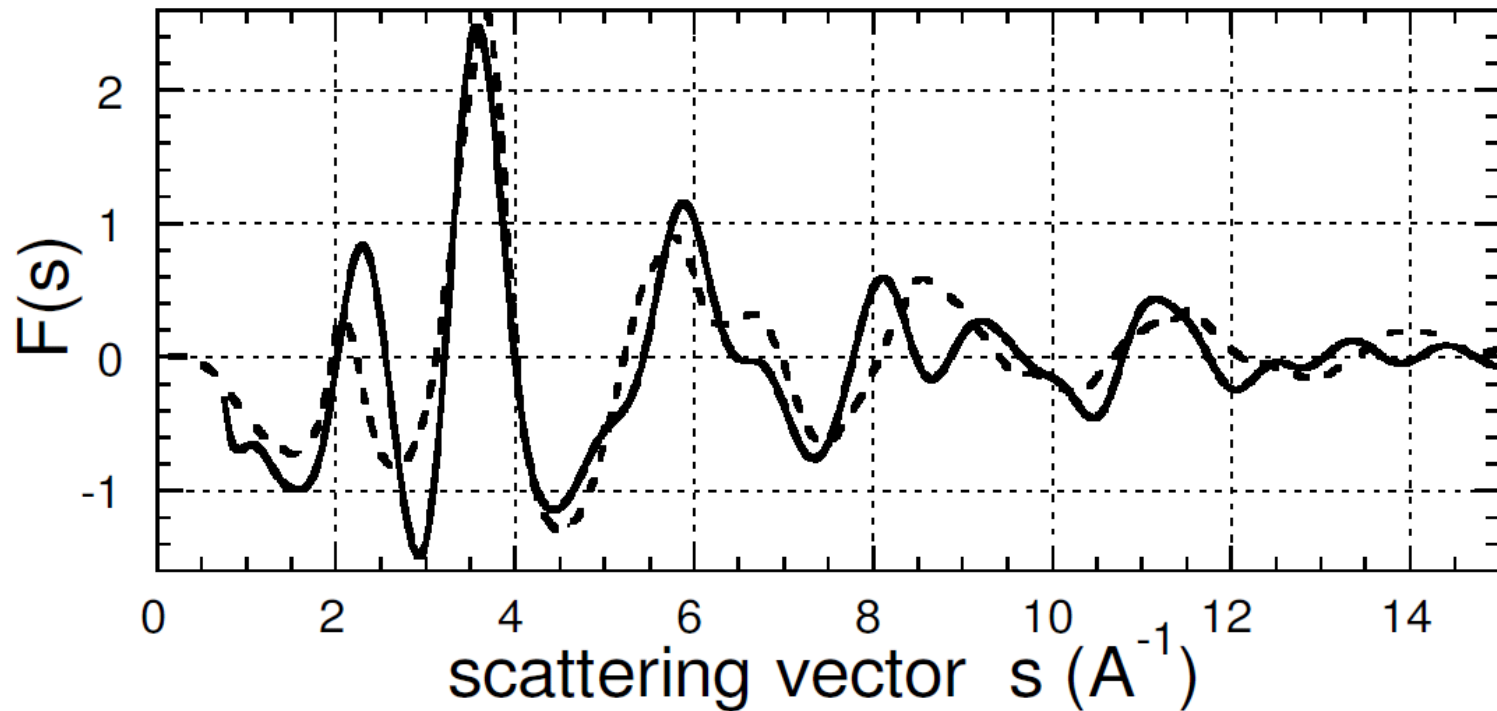


Figure 3. Reduced intensity function, $F(s)$, for the disordered BC8 phase (solid line) and for amorphous Si (dashed line), (Moss and Graczyk (1969), with permission).

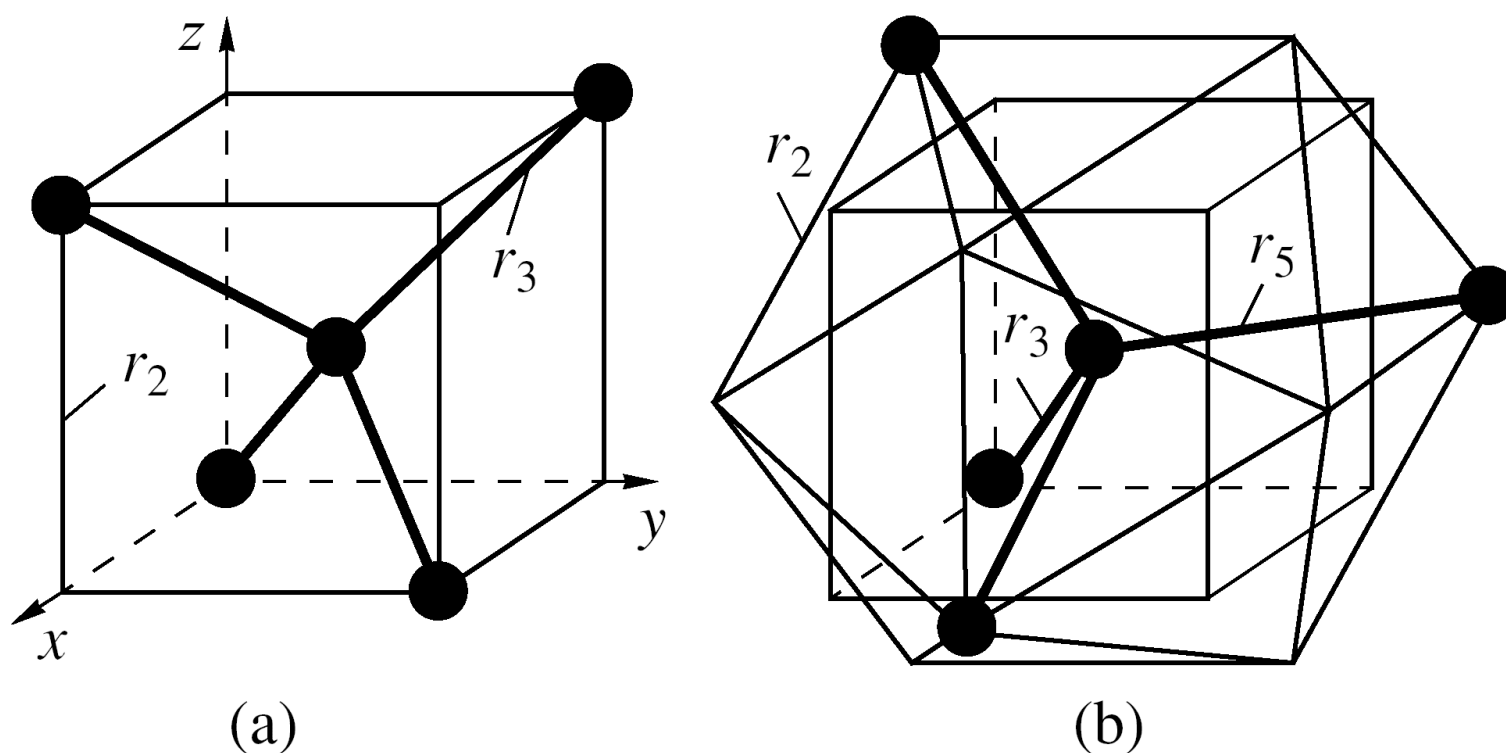


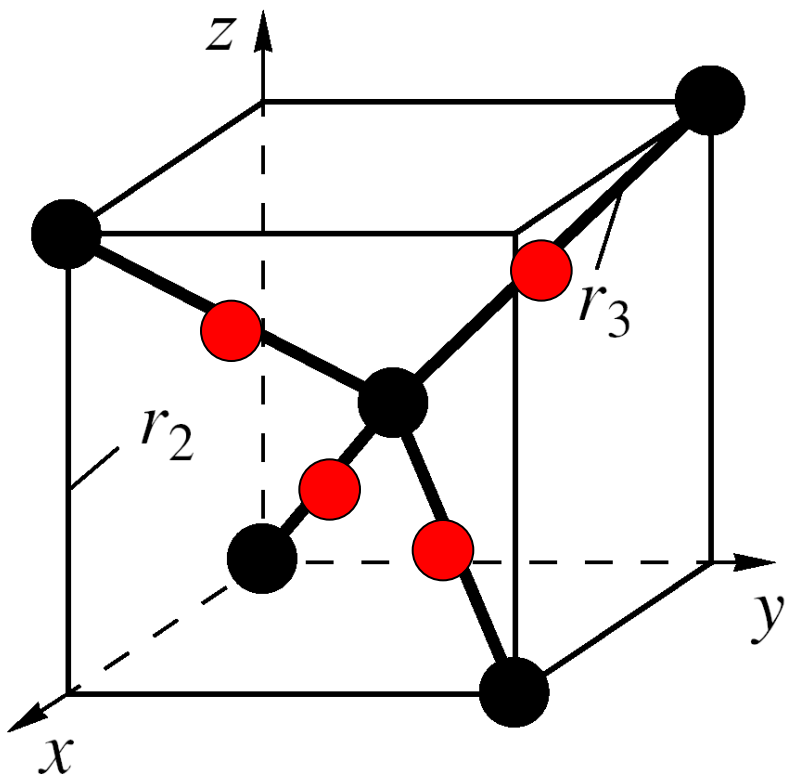
Рис. 1. Тетраэдрическое упорядочение в структуре алмаза (а) и в фазе BC8 (б). Ковалентные связи показаны жирными линиями. В идеальной структуре ребра икосаэдра в точности равны ребрам кубов (невидимые ребра икосаэдра не показаны для простоты). Кубы на рисунках (а) и (б) одинаковы, их ребра в 2 раза меньше постоянной решетки структуры алмаза или в τ^2 раз меньше постоянной решетки фазы BC8. В обоих случаях центр инверсии находится в середине связи, направленной вдоль оси третьего порядка.

Si ●

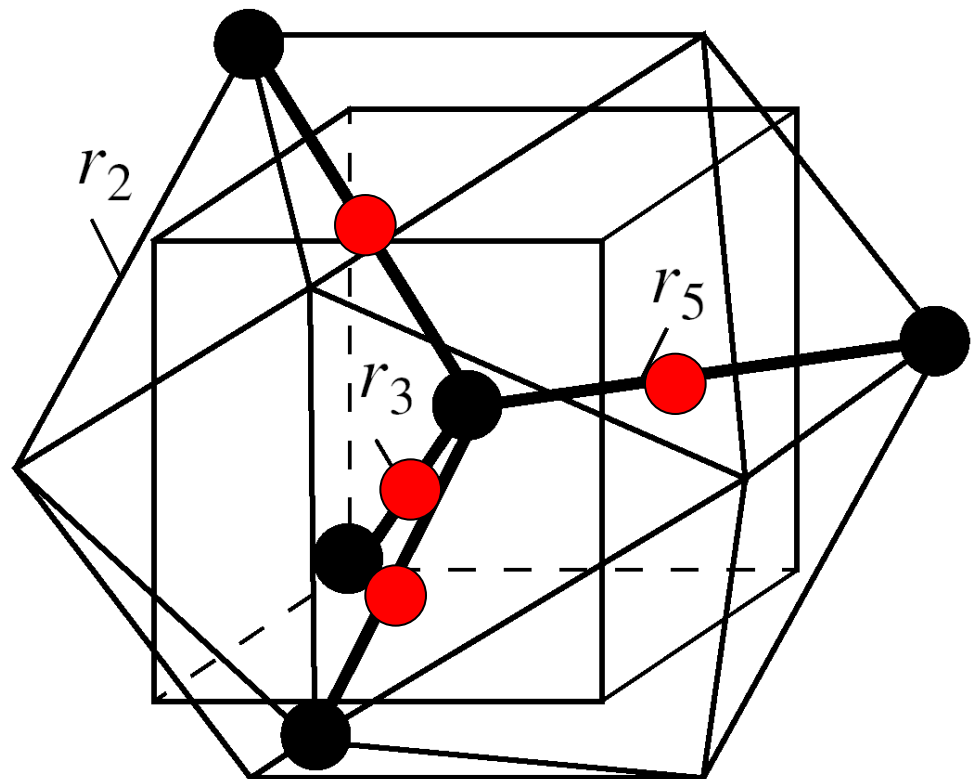
O ●

Кристобалит

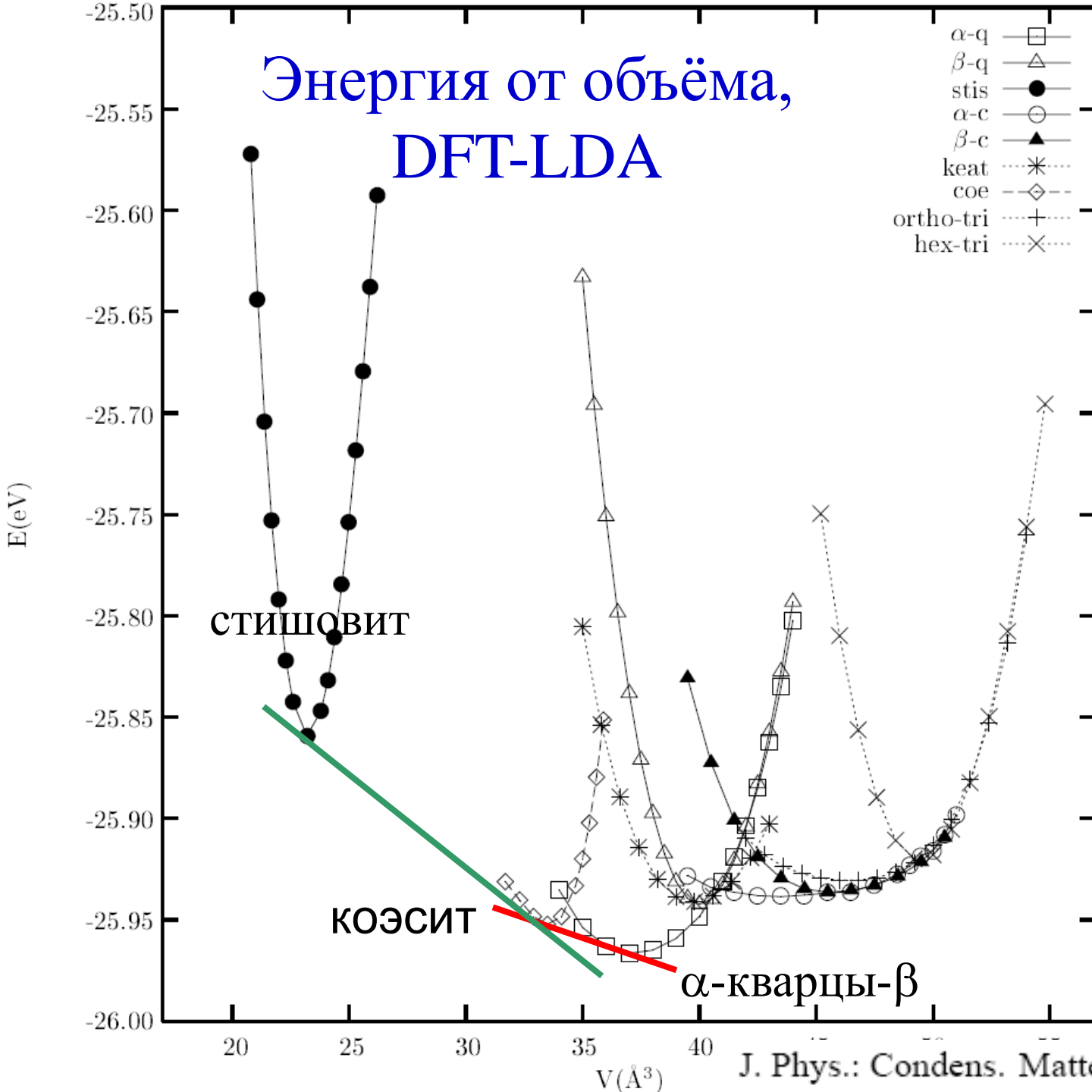
Структура ВС8 в SiO₂



(a)

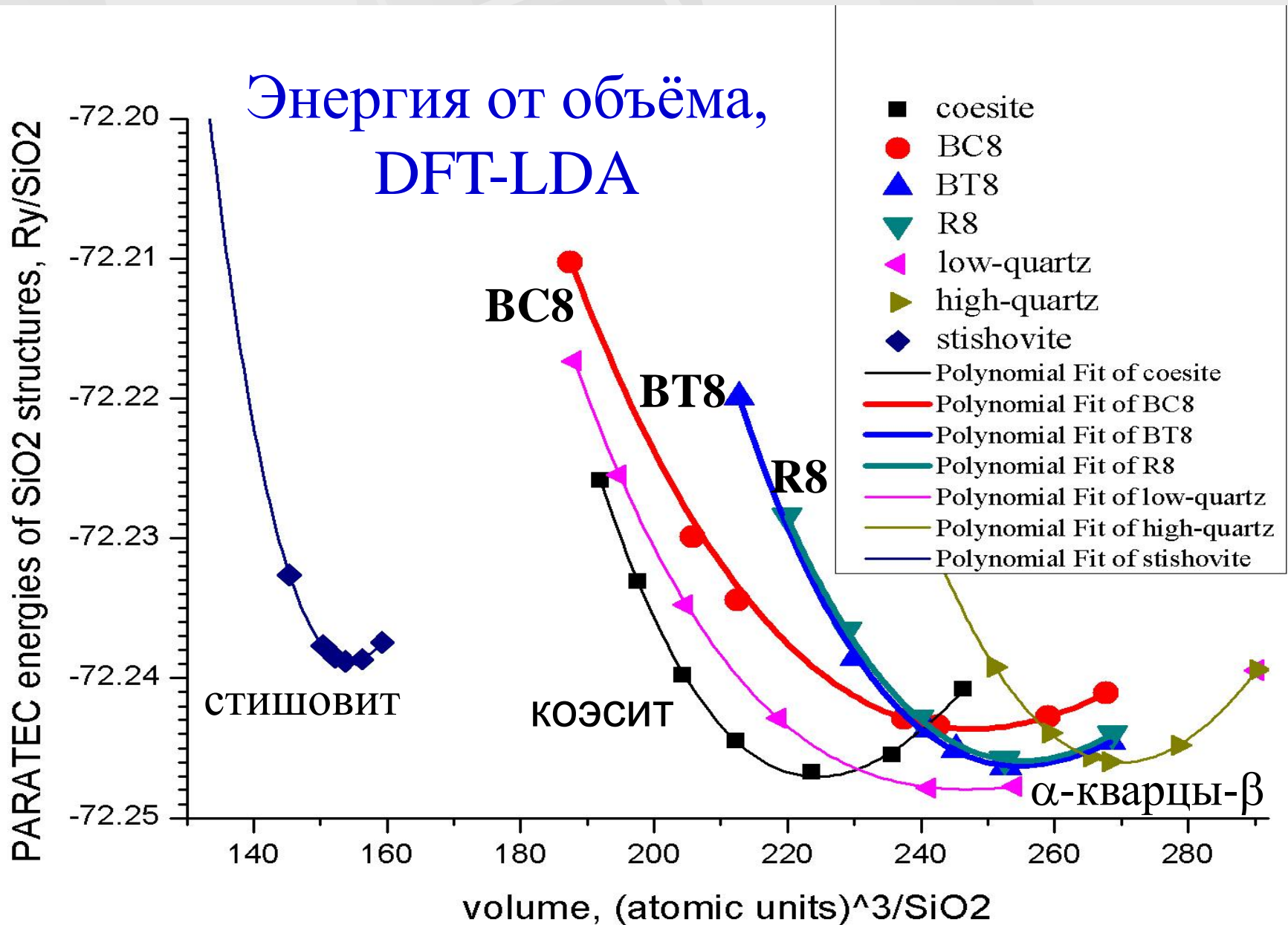


(b)



Th Demuth et al

Энергии фаз SiO_2 в зависимости от объема (новые фазы показаны жирными линиями)



Новые структуры SiO_2

*С помощью расчетов из первых принципов (**ab initio**, программа PARATEC, использующая DFT (Density Function Theory)) изучены возможные структуры кремнезема SiO_2 с **икосаэдрическим** локальным упорядочением и с присущими таким структурам фазонными дефектами. Фазонные дефекты в таких системах выглядят как переключение Si-O-Si связей. Исследованы фазы с 8 и 16 SiO_2 на элементарную ячейку (аналоги известных фаз кремния BC8 , R8 , BT8 и др.).*

- Показано, что энергии фаз с дефектами R8 и BT8 могут быть ниже, чем фазы BC8 без дефектов, что связано с гораздо большей свободой в них Si-O связях.
- Фазы R8 и BT8 имеют энергии и удельные объемы промежуточные между низкотемпературным кварцем и высокотемпературным кварцем, что позволяет надеяться на их наблюдение в качестве метастабильных фаз.
- Некоторые из фаз с 16 SiO₂ на элементарную ячейку имеют кристаллические ячейки, похожие на коэсит, однако требуется дальнейшее изучение связей между этими атомными структурами, их энергий, зависимости от давления и т.п.
- Аморфизация?

Благодарности

- Организаторам ФКС-2012
- Программе Президиума РАН «Теплофизика и механика экстремальных энергетических воздействий и физика сильно сжатого вещества »
- CNRS and IMPMC (Paris)
- Соавторам: М.Клеман, F.Mauri, С.Астафьев

Спасибо!

