



硅的新型亚稳金属性同素异形体

王倩倩, 罗坤, 马梦冬, 于栋利, 何巨龙*

燕山大学, 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004

* 联系人, E-mail: hjl@ysu.edu.cn

2015-03-04 收稿, 2015-04-01 接受, 2015-06-01 网络版发表

国家自然科学基金(51272227)和燕山大学优秀博士生科学基金(YSUSF201201)资助

摘要 从理论上提出了硅的一种新型金属性亚稳相, 并通过弹性常数和声子谱的计算验证了该结构在常压下的稳定性. 该结构可以通过以 α -LaSi₅为前驱物, 将其中的La原子去除获得. 该结构中隧道型空隙的存在使其密度低于金刚石型结构的Si-I相. 在这种结构中, 有40%的硅原子为5配位, 其他硅原子为4配位. 电子结构的计算表明该结构具有金属导电性. 导电性主要由于5配位原子的存在导致价电子出现离域性. 配位数的改变也使得硅原子之间发生了一定的电荷转移, 出现离子性. 该结构的化学键中同时存在共价性、金属性和离子性.

关键词

亚稳
金属硅化物
金属性
低密度硅
5 配位

硅是一种重要的半导体材料, 在太阳能电池、超大规模集成电路等行业上已获得广泛的应用. 硅具有丰富的同素异形体. 在常压下, 以最稳定的金刚石型结构存在, 这种结构又称作Si-I相. 硅元素含有4个价电子, 在硅的金刚石结构中, 所有原子都以sp³杂化方式与周围4个原子成共价键, 因此表现出半导体性质. 尽管金刚石结构的碳在高压下是稳定相, 但是具有同样结构同一主族的硅在高压条件下却会发生一系列相变, 依次得到Si-II, Si-XI, Si-V, Si-VI, Si-VII, Si-X相^[1-5], 同时伴随着原子配位数的增加和导电性由半导体性到金属性的转变. 这些高压相之间的转变都是可逆的, 卸压时硅的这些高压相均不能截留到常压下. 由于在室温条件下从高压相转变到最稳定的Si-I存在较大的势垒^[6], 因此卸压后的产物不是Si-I相, 而是硅的一些亚稳相, 如Si-III, Si-XII, Si-IV相等^[7,8]. 此外, 人们从理论上也预测出了大量性能各异的硅亚稳相^[9-15]. 硅元素丰富的同素异形体表现出性质各异的物理性能. 由于硅在常压下的存在形态并不唯一, 我们可以通过改变硅的晶体结构来调节硅的物理性能, 以使其获得更加广泛的应用.

获得硅的亚稳相的手段是丰富多样的. 从Si-II

相慢速卸压会得到Si-III相和Si-XII相^[7,8], 对Si-III相和Si-XII相进行低温退火会得到Si-IV相^[7]. 通过改变卸压速率, 人们发现了两种四方结构的亚稳相: Si-VIII相和Si-IX相^[16]. 当对纳米压痕实验卸压后的硅圆片进行退火处理时, 人们发现对于存在应力的Si-III相和Si-XII相退火可以得到不同于Si-IV相的另一种亚稳相Si-XIII^[17,18]. 此外, 硅还容易与金属发生反应得到多种多样的金属硅化物, 而将金属原子从硅化物中去除也可以得到新型的硅亚稳相. 碱金属钠和硅反应会得到Na_xSi₁₃₆(x≤24), 通过在真空中对其进行热处理会获得一种低密度的笼型Si₁₃₆结构^[19,20]. 最近, 人们采用高温高压方法, 以碱金属钠和硅为原料合成了Na₄Si₂₄, 然后除去其中的钠原子, 制备出了一种带隙约为1.3 eV的隧道型准直接带隙硅同素异形体Si₂₄^[21,22]. 层出不穷的硅新型同素异形体激励着人们积极地去探索功能各异的新型硅材料.

目前, 已知实验合成的硅亚稳相主要表现为半导体性或者半金属性. 在本文中, 我们提出了一种新型金属性的硅同素异形体. 这种相的制备可以效仿Si₁₃₆和Si₂₄的方法, 通过去除 α -LaSi₅中的La原子获得. 该结构具有金属导电性, 并且可以在常压下以亚

引用格式: 王倩倩, 罗坤, 马梦冬, 等. 硅的新型亚稳金属性同素异形体. 科学通报, 2015, 60: 2616–2620

Wang Q Q, Luo K, Ma M D, et al. A new metastable metallic silicon allotrope (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 2616–2620, doi: 10.1360/N972015-00200

稳相形式存在.

1 计算方法

本文采用基于粒子群算法的CALYPSO软件搜索了硅在0 GPa条件下的结构, 原胞中原子数最多不超过30个原子^[23,24]. 结构优化、电子结构、原子布居数和差分电荷密度的计算采用了基于密度泛函理论的CASTEP软件^[25]. 计算过程中, 选用了超软赝势, 平面波截止能选为270 eV, 交换关联泛函选择广义梯度近似的PBE形式^[26]. 倒易空间布里渊区k点采用Monkhorst-Pack方法选取^[27], 最大分割间隔为 $2\pi \times 0.04 \text{ \AA}^{-1}$. 在结构优化过程中的收敛标准为: 平均每个原子的能量变化小于 $5 \times 10^{-6} \text{ eV}$, 每个原子上的外力小于 $0.02 \text{ eV/\AA}$, 残余应力的所有组元都低于0.02 GPa. 声子谱的计算采用超晶胞方法通过PHONOPY软件完成^[28,29].

2 结果与讨论

硅容易与金属发生反应生成各种金属硅化物. 在一些硅化物中硅元素以三维网络形式存在, 金属原子位于硅的三维网络的间隙中, 如 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ ($x \leq 24$), $\text{Na}_4\text{Si}_{24}$, SrSi_2 , LaSi_2 等^[21,30,31]. 目前已知 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ ($x \leq 24$), $\text{Na}_4\text{Si}_{24}$ 和 Li_3NaSi_6 中的金属原子可以通过化学方法去除, 得到硅的新型同素异形体 Si_{136} , Si_{24} 和 allo-Si ^[32]. 硅元素在硅化物中的存在形式并不唯一, 也可以其他形式存在, 如目前已经合成的 SrSi_2 , LaSi_2 , LaSi_5 等^[31,33]. 将 SrSi_2 和 LaSi_2 中的Sr, La原子去掉, 进行结构优化, 得到两种具有 sp^2 杂化方式的硅的三维网络结构. 虽然同一主族的碳元素可以 sp^2 杂化方式形成非常稳定的石墨以及其他含有 sp^2 键的碳同素异形体, 但是对于硅元素来说, 这种构型是不稳定的, 声子谱中存在着大量的虚频. 这主要是由于硅原子半径较大, 硅的 sp^2 — sp^2 键的键长远远大于碳的 sp^2 — sp^2 键, sp^2 杂化方式的硅原子之间不能形成稳定的 π 键.

将 α - LaSi_5 中的La原子去掉进行结构优化, 可以得到硅的一种新型亚稳结构, 在结构搜索中也发现了这种结构, 我们将其命名为 m-Si_{20} , 如图1(a)所示. m-Si_{20} 属于单斜晶系, 空间群为 $C2/m(\text{No.12})$, 在常压下全优化得到晶格常数为 $a=17.721 \text{ \AA}$, $b=3.694 \text{ \AA}$, $c=6.897 \text{ \AA}$, $\beta=69.02^\circ$. 每个晶胞中含有20个原子, 其Wckoff原子位置见表1. 在常压下由4配位原子组

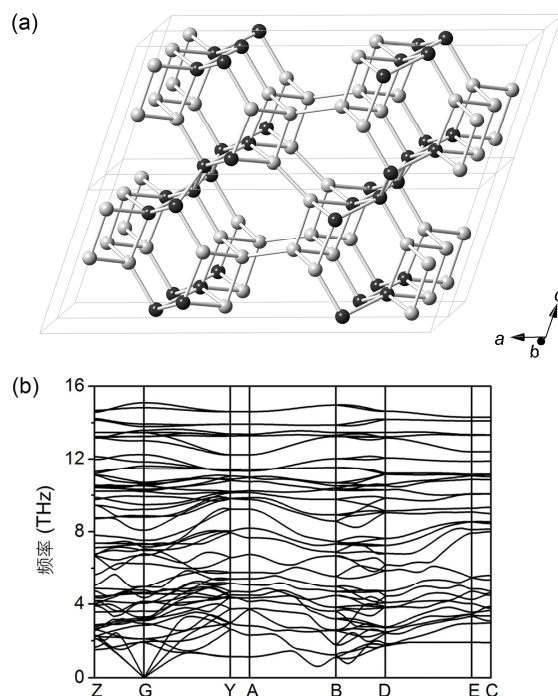


图1 m-Si_{20} 的晶体结构和声子谱. (a) 晶体结构, 其中5配位的硅原子用黑色表示, 4配位的硅原子用灰色表示; (b) 声子谱

Figure 1 Crystal structure and phonon dispersion curve of m-Si_{20} . (a) Crystal structure, in which the five coordinated atoms are marked with black color and four coordinated atoms with gray color; (b) phonon dispersion curve

表1 m-Si_{20} 晶体的原子位置、配位数和布居数
Table 1 The Wyckoff positions, coordination numbers, and populations of silicon atoms in m-Si_{20}

原子名称	Wyckoff位置	配位数	布居数
Si1	4i (0.2386, 0.0, -0.1107)	5	-0.03
Si2	4i (0.3488, 0.0, -0.4384)	4	0.03
Si3	4i (0.3408, 0.0, -0.7880)	5	-0.05
Si4	4i (0.4363, 0.5, -0.8682)	4	0.06
Si5	4i (0.4368, 0.5, -0.5240)	4	0.00

成的硅更稳定, 而在该结构中Si1和Si3原子为5配位, 占原子总数的40%, 其他位置的原子均为四配位. 因此该结构具有较高的焓值, 比金刚石型结构的硅平均每个原子能量高0.348 eV. 其中最短键长为 $2.34 \text{ \AA}$, 与Si-I相的键长 $2.35 \text{ \AA}$ 相近, 最长的键长为 $2.52 \text{ \AA}$. m-Si_{20} 中包含四元环、六元环和八元环. La原子去除后得到的 m-Si_{20} 在沿 b 轴方向形成了一些隧道型的空隙. 这些隧道型空隙的存在使得 m-Si_{20} 具有较低的密度(2.21 g/cm^3), 而立方金刚石型结构的Si-I相的密度为 2.33 g/cm^3 .

为了证明 $m\text{-Si}_{20}$ 结构的稳定性, 计算了其弹性常数和声子谱. 计算得到的 $m\text{-Si}_{20}$ 的弹性常数分别为: $C_{11}=89\text{ GPa}$, $C_{22}=130\text{ GPa}$, $C_{33}=79\text{ GPa}$, $C_{44}=26\text{ GPa}$, $C_{55}=41\text{ GPa}$, $C_{66}=31\text{ GPa}$, $C_{12}=35\text{ GPa}$, $C_{13}=54\text{ GPa}$, $C_{15}=1\text{ GPa}$, $C_{23}=30\text{ GPa}$, $C_{25}=-4\text{ GPa}$, $C_{35}=-3\text{ GPa}$, $C_{46}=-6\text{ GPa}$. 它们满足单斜晶系的稳定性判据^[34]. 此外, $m\text{-Si}_{20}$ 的声子谱在整个布里渊区中没有虚频出现(图1(b)), 因此 $m\text{-Si}_{20}$ 从动力学角度来说也是稳定的.

除了最稳定的Si-I相, 硅在常压下还存在多种亚稳相, 如: Si-III相和Si-XII相, Si-IV相, Si_{136} , Si_{24} 等. 其中Si-III相具有半金属性, 其他相均为半导体性质. 硅原子含有4个价电子, 在这些结构中的硅原子通常以 sp^3 杂化方式成键, 因此价电子被局域在共价键上, 没有或者只有很少的自由电子. 尽管硅的金属性在其高压相中十分普遍, 但是在实验上获得的常压下的亚稳相中人们并没有发现具有良好金属性的硅同素异形体. 在 $m\text{-Si}_{20}$ 的能带结构(图2(a))中有两条能带穿过费米能级, 这表明 $m\text{-Si}_{20}$ 具有金属导电性. 在电子分波态密度(图2(b))中, 可知 $m\text{-Si}_{20}$ 的导电性主要来自硅的p轨道电子. 费米能级位于成键态, 表明价电子未能将价带填满, 因此从电子结构上来看 $m\text{-Si}_{20}$ 不如硅的金刚石结构稳定. 从图2(b)中可以看出费米能级处存在一个小尖峰, 通过分析 $m\text{-Si}_{20}$ 的局域电子态密度(图2(c)), 可以发现每个硅原子对费米能级处的小峰均有贡献, 但是主要贡献来自5配位的Si1原子和4配位的Si4原子. 费米能级附近较高的态密度并没有影响到该结构的稳定性, 如图1(b)声子谱所示. 费米能级附近的能隙表明 $m\text{-Si}_{20}$ 结构中存在共价键. $m\text{-Si}_{20}$ 结构中的共价键分布见图3中的差分电荷密度等势面.

实验上, 硅的金属性同素异形体只出现在其高压相中. 这主要由于高压导致了硅原子配位数的改变, 使其价电子不能完全局域在共价键上, 因而出现了自由电子. 随着外界压力的升高, 硅原子的配位数不断增加, 共价键也随之减弱, 从4配位的Si-I相中的三维共价键网络, 直到12配位的Si-X相中变成完全的金属键^[35]. 因此, $m\text{-Si}_{20}$ 的导电性可能源于其结构中5配位(见图3中差分电荷密度)的硅原子, 导致价电子较大的离域性而出现自由电子. 同时, 由于5配位原子的出现, 硅原子之间出现了一定的离子性, 如表1中的原子布居数所示. Si1和Si3原子周围有5个最近邻原子, 比4配位的硅原子需要更多的电子参与成键, 因此分别从相邻的4配位的Si2和Si4原子获得部分电

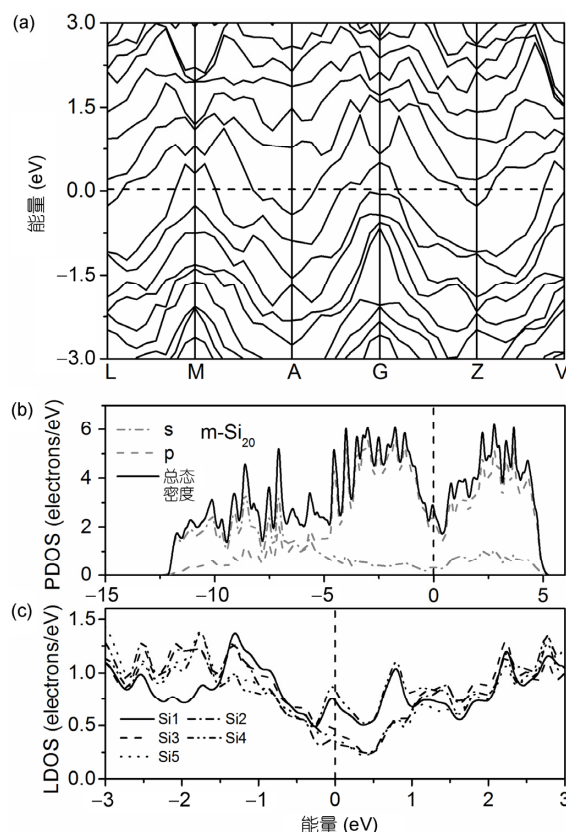


图2 $m\text{-Si}_{20}$ 晶体的电学性质. (a) 能带结构; (b) 分波态密度; (c) 局域态密度, 虚线所在位置代表费米能级

Figure 2 Electronic properties of $m\text{-Si}_{20}$. (a) Electronic band structure; (b) partial density of states (PDOS); (c) local density of states (LDOS). The location of the dashed lines represents the Fermi level

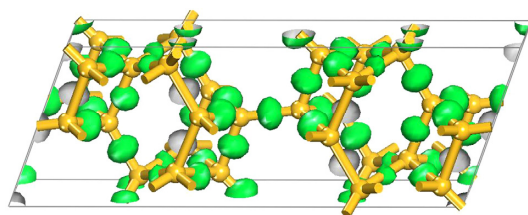


图3 (网络版彩色) $m\text{-Si}_{20}$ 晶体的差分电荷密度等势面

Figure 3 (Color online) Charge density difference isosurface of $m\text{-Si}_{20}$ crystal

荷. 而Si5原子的成键方式与立方金刚石结构中的硅原子类似, 没有发生电子得失. 因此, $m\text{-Si}_{20}$ 中同时含有共价键、金属键和离子键.

3 结论

本文研究了硅的一种新型金属性同素异形体, $m\text{-Si}_{20}$. 这种结构可以通过效仿 Si_{136} 和 Si_{24} 的制备方

法, 将实验上合成的 α -LaSi₅中的金属原子去除获得, 并且可以在常压下亚稳存在. 由于结构中存在5配位的硅原子, m-Si₂₀结构中出现了部分自由电子, 并且

表现出一定的离子性. 亚稳的金属性的硅同素异形体的发现有可能将硅的应用拓展到更广的领域, 在硅片上实现更多功能的集成.

参考文献

- 1 Jamieson J C. Crystal structures at high pressures of metallic modifications of silicon and germanium. *Science*, 1963, 139: 762–764
- 2 McMahon M, Nelmes R. New high-pressure phase of Si. *Phys Rev B*, 1993, 47: 8337–8340
- 3 Olijnyk H, Sikka S K, Holzapfel W B. Structural phase transitions in Si and Ge under pressures up to 50 GPa. *Phys Lett A*, 1984, 103: 137–140
- 4 Hanfland M, Schwarz U, Syassen K, et al. Crystal structure of the high-pressure phase silicon VI. *Phys Rev Lett*, 1999, 82: 1197–1200
- 5 Duclos S, Vohra Y, Ruoff A. hcp to fcc transition in silicon at 78 GPa and studies to 100 GPa. *Phys Rev Lett*, 1987, 58: 775–777
- 6 Wang J T, Chen C, Mizuseki H, et al. Kinetic origin of divergent decompression pathways in silicon and germanium. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 165503
- 7 Wentorf R H, Kasper J S. Two new forms of silicon. *Science*, 1963, 139: 338–339
- 8 Crain J, Ackland G, Maclean J, et al. Reversible pressure-induced structural transitions between metastable phases of silicon. *Phys Rev B*, 1994, 50: 13043–13046
- 9 Zwijnenburg M A, Jelfs K E, Bromley S T. An extensive theoretical survey of low-density allotropy in silicon. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 8505
- 10 Botti S, Flores-Livas J, Amsler M, et al. Low-energy silicon allotropes with strong absorption in the visible for photovoltaic applications. *Phys Rev B*, 2012, 86: 121204
- 11 Zhao Z, Tian F, Dong X, et al. Tetragonal allotrope of group 14 elements. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 12362–12365
- 12 Zhao H Y, Wang J, Ma Q M, et al. sp³-Bonded silicon allotropes based on the Kelvin problem. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 17619–17625
- 13 Malone B D, Cohen M L. Prediction of a metastable phase of silicon in the *Ibam* structure. *Phys Rev B*, 2012, 85: 024116
- 14 Xiang H J, Huang B, Kan E, et al. Towards direct-gap silicon phases by the inverse band structure design approach. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 118702
- 15 Wang Q, Xu B, Sun J, et al. Direct band gap silicon allotropes. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 9826–9829
- 16 Zhao Y X, Buehler F, Sites J R, et al. New metastable phases of silicon. *Solid State Commun*, 1986, 59: 679–682
- 17 Ge D, Domnich V, Gogotsi Y. Thermal stability of metastable silicon phases produced by nanoindentation. *J Appl Phys*, 2004, 95: 2725–2731
- 18 Ruffell S, Haberi B, Koenig S, et al. Annealing of nanoindentation-induced high pressure crystalline phases created in crystalline and amorphous silicon. *J Appl Phys*, 2009, 105: 093513
- 19 Gryko J, McMillan P F, Marzke R F, et al. Low-density framework form of crystalline silicon with a wide optical band gap. *Phys Rev B*, 2000, 62: R7707–R7710
- 20 Ammar A, Cros C, Pouchard M, et al. On the clathrate form of elemental silicon, Si₁₃₆: Preparation and characterisation of Na_xSi₁₃₆ ($x \rightarrow 0$). *Solid State Sci*, 2004, 6: 393–400
- 21 Kurakevych O O, Strobel T A, Kim D Y, et al. Na-Si Clathrates are high-pressure phases: A melt-based route to control stoichiometry and properties. *Cryst Growth Des*, 2013, 13: 303–307
- 22 Kim D Y, Stefanoski S, Kurakevych O O, et al. Synthesis of an open-framework allotrope of silicon. *Nat Mater*, 2015, 14: 169–173
- 23 Wang Y, Lü J, Zhu L, et al. Crystal structure prediction via particle-swarm optimization. *Phys Rev B*, 2010, 82: 094116
- 24 Wang Y, Lü J, Zhu L, et al. CALYPSO: A method for crystal structure prediction. *Comput Phys Commun*, 2012, 183: 2063–2070
- 25 Clark S J, Segall M D, Pickard C J, et al. First principles methods using CASTEP. *Z Kristallogr*, 2005, 220: 567–570
- 26 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865–3868
- 27 Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B*, 1976, 13: 5188–5192
- 28 Parlinski K, Li Z Q, Kawazoe Y. First-principles determination of the soft mode in cubic ZrO₂. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 4063–4066
- 29 Togo A, Oba F, Tanaka I. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl₂-type SiO₂ at high pressures. *Phys Rev B*, 2008, 78: 134106
- 30 Kasper J S, Hagenmuller P, Pouchard M, et al. Clathrate structure of silicon Na₈Si₄₆ and Na_xSi₁₃₆ ($x < 11$). *Science*, 1965, 150: 1713–1714
- 31 Yamanaka S. Silicon clathrates and carbon analogs: High pressure synthesis, structure, and superconductivity. *Dalton Trans*, 2010, 39: 1901–1915

- 32 Von Schnering H G, Schwarz M, Nesper R. The lithium sodium silicide Li_3NaSi_6 and the formation of allo-silicon. *J Less Common Metals*, 1988, 137: 297–310
- 33 Yamanaka S, Izumi S, Maekawa S, et al. Phase diagram of the La-Si binary system under high pressure and the structures of superconducting LaSi_5 and LaSi_{10} . *J Solid State Chem*, 2009, 182: 1991–2003
- 34 Wu Z J, Zhao E J, Xiang H P, et al. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN_2 and IrN_3 from first principles. *Phys Rev B*, 2007, 76: 054115
- 35 Tse J S, Klug D D, Patchkovskii S, et al. Chemical bonding, electron-phonon coupling, and structural transformations in high-pressure phases of Si. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 3721–3726

A new metastable metallic silicon allotrope

WANG QianQian, LUO Kun, MA MengDong, YU DongLi & HE JuLong

State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China

Silicon plays an important role in the modern photovoltaic and semiconductive industry. In addition, it also arouses great interest in the scientific research due to its structural variety. In experiment, more than thirteen silicon allotropes have been prepared through high pressure or chemical method. Meanwhile, various new silicon structures have been proposed theoretically. The structural variety leads to various electronic properties, including semiconductivity with different band gaps, metallicity, and superconductivity. These electronic properties have a close relationship with the silicon atomic coordination. For example, silicon allotropes with merely four coordinated atoms usually exhibit semiconductive property, while silicon structures with higher coordination number would show metallicity or superconductivity. Thus far, all the synthesized metastable silicon allotropes are composed of four coordinated atoms. Silicon allotropes with higher coordination numbers are mainly high pressure phases which could not be quenched to the ambient condition. One might wonder whether there would be possibility for the preparation of metastable metallic silicon structures. In this paper, a new metallic metastable silicon allotrope has been proposed theoretically using the particle swarm optimization method. This structure was also found when removing the La atoms in $\alpha\text{-LaSi}_5$. Its stability was verified by calculating its elastic constants and phonon spectrum. It might be achieved by removing the La atoms from the $\alpha\text{-LaSi}_5$ precursor, which is analogous with the recent preparation of Si_{24} . The tunnel-like voids in this structure lead to its lower density than that of the Si-I phase. There are 40% five coordinated silicon atoms, whereas the others are four coordinated. Since silicon has four valence electrons, sp^3 hybridized four connected silicon just satisfy the octet rule and would show semiconductivity. The change of coordination number results in a charge transfer between different atoms as indicated by the atomic population. Five connected silicon atoms need more electrons to bonding with other atoms. Electronic band structure calculation indicated that this structure possess metallic property. The metallicity might be due to the delocalization of valence electrons which is induced by the existence of five coordinated atoms. The chemical bonding in this structure includes covalency, metallicity, and ionicity.

metastable, metal silicide, metallic, low density silicon, five coordinated

doi: 10.1360/N972015-00200