

SiC 晶界薄膜的变电荷分子动力学模拟^{*}

马 颖[†] 陈尚达 谢国锋

(低维材料及其应用技术教育部重点实验室,湘潭大学材料与光电物理学院,湘潭 411105)

(2009 年 1 月 19 日收到 2009 年 4 月 8 日收到修改稿)

基于迭代变电荷方法,用分子动力学模拟了 SiC 中的晶界薄膜.从原子尺度上模拟了不同的晶界薄膜的结构.观察到了晶粒与晶界薄膜间的电荷转移并且晶界薄膜的厚度与电荷转移有关.该结果提供了晶界存在空间电荷的直接证据,并证明静电作用与晶界薄膜的平衡厚度密切相关.

关键词:分子动力学,变电荷,晶界薄膜

PACC:6170N,6185,3470

1. 引 言

在晶界中存在非晶薄膜是包括 Si_3N_4 , SiC 等在内的陶瓷材料的一个重要特性^[1].普遍认为,材料的宏观物理性质,如强度、硬度、蠕变性质等,都受到晶界薄膜(intergranular glassy films, IGF)的影响^[2].人们从理论上和实验上两个方面,对晶界薄膜的微观结构、化学成分及其与宏观性能的联系做了大量的研究.比如, Kleebe 等人利用高分辨率电子显微镜、扫描电镜等方法研究了晶界薄膜的厚度与微观结构^[3,4].然而,现有的实验手段还很难得到晶界薄膜在原子尺度上的直观图像.计算机模拟的方法则无疑能有效地弥补这一缺陷.比如, Painter 等利用第一性原理的方法研究了 Si_3N_4 中的晶界薄膜^[5,6]. Liu 等计算了纯 Al 晶界和杂质 Sr 偏析 Al 晶界的原子结构和电子结构^[7].第一性原理的分子动力学方法也是研究界面结构的有力工具^[8,9].经典的分子动力学不但能够提供原子尺度上的结构信息,而且由于无需考虑体系的电子结构,计算效率也要高得多.因此,经典的分子动力学方法被广泛地用于研究 Si_3N_4 , SiC, Ni/Ni₃Al 等体系的晶界薄膜^[10-15].为简单起见,本文的分子动力学方法均指经典的分子动力学方法.遗憾的是,目前大部分的分子动力学模拟都是基于固定电荷法,即模拟体系内粒子所带的电

荷在模拟过程中保持不变.然而,理论和实验证据都表明,由于晶界结构的不均匀性,晶界与其相邻晶粒间存在着电荷转移^[16,17].为描述这一现象, Ikeda 等提出所谓的空间电荷模型,认为空间电荷在晶界的聚集能影响到材料的宏观物理性能^[16].显然,固定电荷的分子动力学方法无法正确描述晶界的电荷转移和空间电荷效应.

另一方面,基于电负性均衡原理的变电荷分子动力学方法已经越来越多地引起了人们的重视.包括电荷平衡(charge equilibration, Qeq)法^[18]、电荷涨落(fluctuation charge, FQ)法^[19]、迭代变电荷(iterative fluctuation charge, IFC)法^[20]等不同的变电荷方法开始在分子动力学中得到应用.研究表明,对于非周期性体系,变电荷的分子动力学模拟往往能够给出更加精确的结果^[21].显然,晶界在结构和化学成分上都是非周期性的,对晶界的模拟有必要采用变电荷方法.据此,我们对 SiC 中的晶界薄膜进行了变电荷分子动力学模拟.模拟结果证实了空间电荷的存在,并且表明晶界薄膜的厚度与晶界电荷转移密切相关.

2. 模拟方法

分子动力学模拟的关键在于势函数.由于 SiC 是一种共价晶体, Si—C 之间存在较强的共价作用,

^{*}国家自然科学基金(批准号:10702059, 10702058),湖南省自然科学基金(批准号:07JJ4011),教育部博士点新教师基金(批准号:20070530009),湖南省教育厅青年项目(批准号:07B074)资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: yma@xtu.edu.cn

因而在分子动力学中,一般采用所谓的 Tersoff 势^[22],而忽略 Si—C 间的静电作用.事实上,第一性原理的计算表明, Si—C 之间存在约 $1 e$ 的电荷转移^[23,24].为描述这一现象, Ma 等提出: SiC 体系的势函数至少应该包括静电作用项和共价作用项^[25].在本文中,我们采用了 Ma 等提出的势函数^[25].该势函数的具体形式及参数详见文献 [25].为了正确描述 SiC 晶界的电荷转移,我们采用了所谓的迭代变电荷方法来得到随环境而变化的离子电荷^[20].关于该方法的详细讨论见文献 [20].

为了生成 SiC 晶界的初始结构,我们采取了如下步骤.首先,随机生成厚度为 2.3 nm、净电荷为零的非晶态 SiO₂,这就是 SiC 晶界的主要成分.随后,将非晶态 SiO₂ 置于上下两个 SiC 晶粒之间.上下晶粒截面均取(001)面.在 x, y 方向添加周期性边界条件来模拟二维界面结构.两个晶粒总共包含 4608 个原子,而晶界薄膜含 1050 个原子.在初始结构中,晶粒及晶界内原子电荷均设为零.我们研究了三种不同的晶粒—晶界构型,即 a)上下晶粒均为 C 截面; b)上下晶粒均为 Si 截面; c)上下晶粒分别为 Si 截面和 C 截面.初始结构生成后,我们用熔化—淬火法得到体系的最终结构.首先将体系升温至 6000 K,以保证晶界薄膜成为完全无序的非晶态.由于该温度已超过 SiC 的熔点,在该温度下将 SiC 体系冻结.值得注意的是,虽然 Si 和 C 原子的位置被冻结,但是它们所带的电荷并不固定,而是由迭代变电荷方法生成满足电负性均衡条件的电荷值.随后,将体系逐步降温至 4000 K、2000 K 和 300 K.降温速率取为 2000 K/30 ps.在 300 K 时,沿体系 z 方向施加一个大气压的压力,并将冻结的 SiC 体系释放.模拟 30 ps 直至达到最终的平衡结构.用上述熔化—淬火方法来生成晶界平衡结构已经在 Si₃N₄ 等体系得到了成功应用^[10,11].此外,为了考察周期性边界条件的影响,我们将该体系分别沿 x 方向和 y 方向扩大 2 倍并进行了模拟.模拟结果表明,体系内平均每原子电荷转移量的变化小于 $0.05 e$ /原子,最终薄膜厚度差别约为 0.1 \AA .这表明周期性边界条件的影响基本可以忽略.

3. 结果与讨论

变电荷方法的优点在于,对于任意给定的原子结构可以依据电负性均衡原理自动生成随环境而变

化的电荷分布.如前所述,虽然我们设定上下晶粒和晶界薄膜内原子的初始电荷为零,但体系达到平衡时,原子的平衡电荷不再为零.图 1 和图 2 分别给出了对应于构型 a)的晶界结构和沿 z 轴方向的电荷分布.图 3 和图 4 分别给出对应于构型 b)的晶界结构和沿 z 轴方向的电荷分布.对于构型 a),晶界薄膜中的 Si 原子与晶体截断面上的 C 原子明显成键,晶界薄膜与上下晶体通过这种 Si—C 键结合.从电荷分布看,晶界薄膜中 Si 原子的平均电荷约为 $1.6 e$,而在晶体中仅为 $1.0 e$.在晶体与晶界薄膜的界面上,晶界薄膜中 Si 原子的电荷降低至约 $1.2 e$,而晶体中 Si 原子的电荷升高至约 $1.2 e$.显然, Si 原子在界面上的电荷与晶体内和晶界薄膜内的电荷均不同,这是由界面结构的特殊性决定的.构型 b)的晶界结构、电荷分布与构型 a)显著不同.由图 3 不难看出,晶界薄膜中的 O 原子被吸附到晶体 Si 截面,形成稳定的 Si—O 键.这种吸附可能与 SiC 陶瓷的氧化行为有关^[23].且大部分被吸附的 O 原子配位数为 2,这意味着 O 原子不再与薄膜内部 Si 原子成键.从电荷分布看,晶界薄膜中大部分 Si 原子的电荷降低到了约 $1.0 e$ 左右.这是由于 O 原子在晶粒表面的吸附,导致晶界薄膜中 Si 原子配位数降低,从而进一步导致 Si 原子电荷的降低.构型 c)的界面结构和电荷分布则包含了构型 a)与 b)的共同特征.在 C 截面,界面结构与图 1 类似;在 Si 截面,界面结构与图 3 类似,因而不再给出.图 5 给出了对应于构型 c)沿 z 轴方向的电荷分布.由图 5 可知,在晶界薄膜中一部分 Si 原子的电荷与构型 a)相似,为 $1.6 e$;同时又由于 O 原子在上晶粒 Si 截断面的吸附,另一部分 Si 原子的电荷降低到 $1.0 e$ 左右.显然,我们运用变电荷方法得到的电荷分布与晶界的具体结构相关,而这是任何固定电荷方法都无法合理描述的.

更为有趣的是,我们观察到了晶粒与晶界薄膜间的电荷转移,及其与晶界薄膜厚度的关系,列于表 1.虽然上下晶粒与晶界薄膜初始净电荷均为零,但体系达到平衡后,上下晶粒与晶界薄膜均出现了净电荷,即晶粒与晶界薄膜间发生了电荷转移和空间电荷的累积.对构型 a),电子从晶界薄膜流入上下晶粒;对构型 b),情况则正好相反.构型 c)情况相对复杂一些.在下晶粒(C 截面)是电子流入;在上晶粒(Si 截面)则是电子流出.因此,电荷转移的方向与晶界结构相关.特别是晶粒截断面的化学成分决

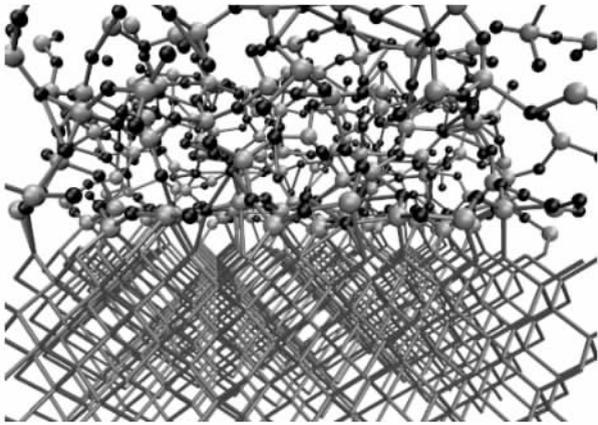


图 1 对应于构型 a) 的晶界结构(下半部分为周期性的晶体结构,截断面为 C 原子,上半部分为晶界薄膜,灰色、较大的原子为 Si 原子,而黑色、较小的原子为 O 原子)

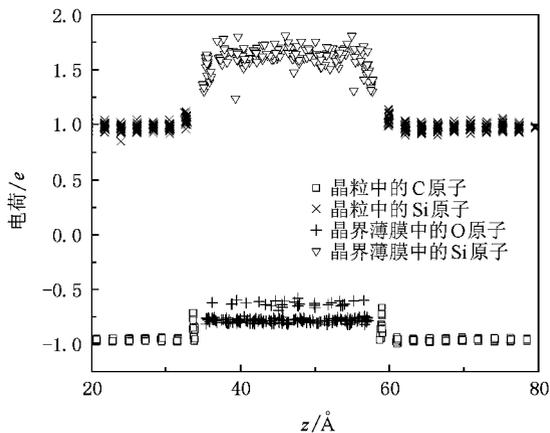


图 2 对应于构型 a) 的电荷分布

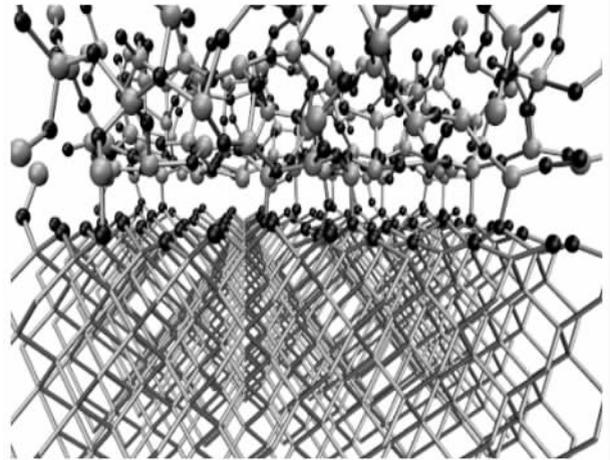


图 3 对应于构型 b) 的晶界结构(下半部分为周期性的晶体结构,截断面为 Si 原子,上半部分为晶界薄膜,灰色、较大的原子为 Si 原子,而黑色、较小的原子为 O 原子)

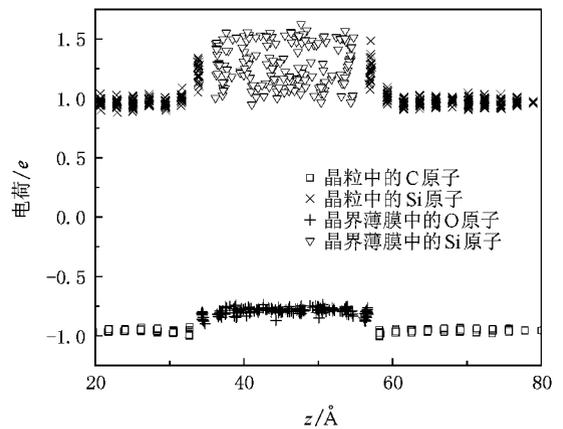


图 4 对应于构型 b) 的电荷分布

定了电荷转移的方向.根据电负性均衡原理,电子总是从电负性较低的区域流入电负性较高的区域.电负性较高的区域由于电子的流入导致电负性降低;而电负性较低的区域由于电子的流出导致电负性升高.最终整个体系达到电负性平衡.在 Si 截面,由于晶界薄膜中 O 原子的吸附,且 Si 原子的电负性要低于 O 原子,因此电子从晶粒流向晶界薄膜以达到电负性平衡.在 C 截面,晶界薄膜中的 Si 原子与晶粒表面的 C 原子成键,且 Si 原子的电负性低于 C 原子,因而电子从晶界薄膜流入晶粒.电荷转移的大小与晶界薄膜平衡厚度成反比,即电荷转移越多,薄膜厚度越小.我们的结果表明,体系电负性的分布决定了电子的流向,从而决定了空间电荷的分布.不同空间电荷区域的静电作用则影响了最终晶界薄膜的平衡厚度.当然, Si—C 键和 Si—O 键只表现出部分

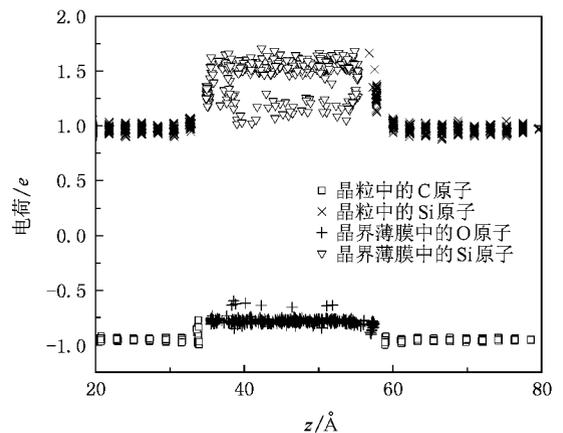


图 5 对应于构型 c) 的电荷分布

离子性,其相互作用势还是以共价相互作用为主.因此, SiC 晶界薄膜厚度主要还是由晶粒与薄膜间的近程共价相互作用决定.但是,目前广泛使用的描述晶界薄膜厚度的 Clarke 模型仅考虑到了晶粒与薄膜间范德华作用力的影响,而静电作用力则被忽略^[24] 这显然是不完善的.

表 1 对应于三种构型的净电荷与晶界薄膜厚度

构型	净电荷			薄膜厚度/ \AA
	下晶粒	晶界薄膜	上晶粒	
a) C/C	-12.54	24.78	-12.24	22.9
b) Si/Si	57.09	-115.02	57.93	21.4
c) C/Si	-19.28	-42.50	61.78	22.0

4. 结 论

本文运用变电荷分子动力学方法模拟了不同构型的 SiC 晶界的空间电荷分布、晶界结构及晶界薄膜平衡厚度.模拟结果表明,晶界结构和晶界电荷分布与晶界化学组分密切相关.为达到电负性平衡,电子从电负性较低的区域流向电负性较高的区域,从而导致了晶粒与晶界薄膜间的电荷转移.不同区域空间电荷的积累及其相应的静电作用力则决定了晶界薄膜最终的平衡厚度.这一结果为空间电荷的存在提供了直接的理论证据,并且表明正确的确定晶界薄膜的平衡厚度必须考虑静电作用力的影响.

- [1] Maclaren I 2004 *Ultramic* **99** 103
- [2] Choi H J , Lee J G , Kim Y W 2002 *J. Am. Ceram. Soc.* **85** 2281
- [3] Kleebe H J 1997 *J. Am. Ceram. Soc.* **105** 453
- [4] Kleebe H J 2002 *J. Am. Ceram. Soc.* **85** 43
- [5] Painter G S , Becher P F , Kleebe H J , Pezzotti G 2002 *Phys. Rev. B* **65** 064113
- [6] Painter G S , Becher P F , Shelton W A , Satet R L , Hoffmann M J 2004 *Phys. Rev. B* **70** 144108
- [7] Liu L H , Zhang Y , Lu G H , Deng S H , Wang T M 2008 *Acta. Phys. Sin.* **57** 4428 (In Chinese) [刘利花、张颖、吕广宏、邓胜华、王天民 2008 物理学报 **57** 4428]
- [8] Izvekov S , Voth G A 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 7196
- [9] Yuan Z , He C L , Wang X L , Liu H T , Li J M 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 628 (in Chinese) [袁、何春龙、王晓路、刘海涛、李家明 2005 物理学报 **54** 628]
- [10] Garofalini S H , Luo W 2003 *J. Am. Ceram. Soc.* **86** 1741
- [11] Su X , Garofalini S H 2004 *J. Mat. Res.* **19** 3671
- [12] Su X , Garofalini S H 2004 *J. Mat. Res.* **19** 752
- [13] Su X , Garofalini S H 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 113526
- [14] Wen Y H , Zhu T , Cao L X , Wang C Y 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 2520 (In Chinese) [文玉华、朱、曹立霞、王崇愚 2003 物理学报 **52** 2520]
- [15] Yan C , Zhang C , Tang X , Meng Y , Zhang Q Y 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 6580 (In Chinese) [颜超、张超、唐鑫、孟旻、张庆瑜 2007 物理学报 **56** 6580]
- [16] Ikeda J A S , Chiang Y M 1993 *J. Am. Ceram. Soc.* **76** 2437
- [17] Chen J , Ouyang L , Rulis P , Misra A , Ching W Y 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 256103
- [18] Rappe A K , Goddard W A 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 3358
- [19] Rick S W , Stuart S J , Berne B J 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 6141
- [20] Ma Y , Garofalini S H 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 234102
- [21] Ma Y , Garofalini S H 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 084505
- [22] Tersoff J 1988 *Phys. Rev. B* **37** 6991
- [23] Zhao G L , Bagayoko D 2000 *New J. Phys.* **2** 16
- [24] Rulis P , Ching W Y , Kohyama M 2004 *Acta. Mater.* **52** 30009
- [25] Ma Y , Garofalini S H 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 094508
- [26] Falk L K L 1997 *J. Euro. Ceram. Soc.* **17** 983
- [27] Clarke D R 1987 *J. Am. Ceram. Soc.* **70** 15

Variable charge molecular dynamics simulations of the intergranular films in SiC^{*}

Ma Ying[†] Chen Shang-Da Xie Guo-Feng

(*Key Laboratory of Low Dimensional Materials & Application Technology , Ministry of Education , Faculty of Materials , Optoelectronics and Physics , Xiangtan University , Xiangtan 411105 , China*)

(Received 19 January 2009 ; revised manuscript received 8 April 2009)

Abstract

Variable charge molecular dynamics simulations of SiC intergranular glassy films have been performed based on the iterative fluctuation charge model. The atomistic structures of different configurations of the intergranular films are simulated. Charge transfer between the films and their neighboring crystals is observed and the equilibrium film thickness is found to be dependent on the charge transfer. Our results provide a direct proof for the existence of space charges and show that electrostatic interaction contributes to the equilibrium thickness of the intergranular films.

Keywords : molecular-dynamics (MD) , variable charge , intergranular films

PACC : 6170N , 6185 , 3470

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10702059 , 10702058) , the Natural Science Foundation of Hunan Province , China (Grant No. 07JJ4011) , the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20070530009) , the Scientific Research Fund of Hunan Provincial Department of Education (Grant No. 07B074).

[†] Corresponding author. E-mail : yma@xtu.edu.cn