## 高温隐形材料 SiBN 陶瓷\*

#### 陆爱江†

(上海东华大学,理学院物理系,上海 201620)

(2013年5月17日收到;2013年8月12日收到修改稿)

已有的实验结果表明, 硅硼氮陶瓷材料具有非晶态的微观结构, 并且可在六方相氮化硅 (β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)的基础上得 到较好理论模型.本文通过同样方法建立硅硼氮陶瓷材料的理论模型, 并在此基础上进行分子动力学与密度泛函 理论结合的计算研究, 得到其高温下光学性质的显著变化.与氮化硅 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)的光学性质比较分析后发现, 低温下 SiBN 陶瓷对可见光甚至紫外及高频光吸收显著, 而高温下呈现对微米波的较好吸收和其他波段小于 0.3 的吸收系 数; 低温下 SiBN 陶瓷的反射系数全波段接近 0.1, 而高温下其反射系数可小至 1%; 单晶 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光学性质则随温度 升高几乎不发生变化. 这一结果表明 SiBN 陶瓷作为高温激光隐形材料的可能, 也为非晶材料光电应用指出一个新 的方向.

关键词: 硅硼氮陶瓷, 密度泛函理论, 光吸收系数, 反射系数 PACS: 71.15.Mb, 61.43.Dq, 78.20.Ci DOI: 10.7498/aps.62.217101

#### 1引言

硅硼氮陶瓷凭借其高熔点(熔点>1900 K)<sup>[1,2]</sup>、强抗氧化能力<sup>[3]</sup>及超高的材料强度(体 弹性模量>200 GPa)<sup>[4]</sup>受到军工和民用的广泛关 注,而这些优势也让人们对该材料高温下的物理性 质产生浓厚兴趣.通过实验或理论研究硅硼氮陶瓷 材料在较高温度下的特殊性质和潜在应用成为科 学研究的又一大热点<sup>[5-8]</sup>.

材料的物理性质与其微观结构是密切相关的. 硅硼氮陶瓷材料的实验制备多采用溶胶-凝胶法<sup>[9-11]</sup>,其实验产物具有非晶的结构特征<sup>[2]</sup>——原子排列不具有长周期,而局部原子成键等情况呈现较强规律性. 非晶的原子结构为硅硼氮陶瓷材料的理论研究带来不小的困难.目前较多见以分子动力学或蒙特卡洛方法模拟给出该材料的原子结构模型<sup>[1,9,12]</sup>,并在此基础上对材料的密度、热力学性质等进行研究. 分子动力学方法或蒙特卡洛方法的优势在于可以模拟计算较大体系,模拟的系统可包含数千至上万个原子. 而该方法的缺点在于只

© 2013 中国物理学会 Chinese Physical Society

能获得原子级信息,如原子位置、原子配位情况等, 虽然成功解释了硅硼氮陶瓷的振动谱、热导率等 物理性质,却不能给出电子结构、光吸收等电子级 的物理分析.而正是对这些物理性质的研究成为硅 硼氮陶瓷实际应用的基础,是迫切需要得到解答的 问题.同时基于目前计算机运行速度和计算规模的 快速发展,对硅硼氮陶瓷材料的第一性原理计算已 经成为可能.事实上,根据目前已经获得的实验结 果人们尝试提出了几种可能的微观模型,并通过热 力学模拟得到一些较好的结构模型,如能量较低的 β2型结构<sup>[13]</sup>.以该结构模型为基础,通过理论计 算预测硅硼氮陶瓷材料电子学及光学性质,揭示其 高温下可能具有的独特性质,是本文的主要目标.

#### 2 结构模型与方法

β2型硅硼氮陶瓷 (β-2-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub>)的结构模型是 在 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的原子结构基础上获得的.图 1(a) 是 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的单胞原子结构模型,将其中心处一个氮 原子去掉,并将其最近邻的硅原子用硼原子进行替 换,图 1(b) 即为此方法获得的硅硼氮陶瓷材料的

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 11204030) 资助的课题.

<sup>†</sup>通讯作者. E-mail: ajlu@dhu.edu.cn

β-2-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> 单胞模型. 图中蓝色表示氮原子, 黄色 表示硅原子, 粉色表示硼原子, 晶格用绿色线条表 示.可以看出, β-2-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> 仍然保有 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的空 间对称性 (*P*63/*m*), 并且满足硅硼氮原子个数 3:3:7 的比例. 文献 [13] 中对该原子结构作详细介绍, 且 通过计算比较得到 β-2-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> 为能量最低构型.

考虑到其非晶的结构特征我们构造了 β-2-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> 陶瓷 2x2x4 的结构单元, 如图 1(c), 采用 分子动力学 (Verlet 算法)<sup>[13]</sup> 进行升温模拟. 目标 温度设为 300—3300 K, 升温间隔为 600 K. 正则及 微正则系综 (NVT/NVE) 下进行结构优化, 模拟时 长均为 5 ps. 图 2 为不同温度下 (自下向上依次为 0 K, 300 K, 900 K, 1500 K, 2100 K, 2700 K, 3300 K) 结构模型径向分布函数的计算结果. 从图中可以看 出, 高温下非晶的结构特征已较为明显. 而通过模 拟淬火, 原子相对位置保持不变, 故高温下原子结 构即可作为非晶 β-2-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> 的结构模型. 在此基 础上运用密度泛函理论<sup>[15-17]</sup> 采用共轭梯度 (CG) 法<sup>[17]</sup> 进行自洽计算, 得到不同温度下材料的电子 学信息. 鉴于体系较大, 又包含多种元素, 我们采用 SIESTA 计算程序<sup>[18]</sup>, SZ 基组及 LDA-CA 交换相 关势, 从而实现了较高的计算效率. 选取入射光沿



图 1 (a) β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的原子结构; (b) 在 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结构基础上去掉一个氮原子,并以硼原子取代其近邻硅原子,得到 β-2-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> 单胞原 子结构; (c) β-2-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> 的 2x2x4 超晶胞 (图中元素 Si, B, N 分别以黄、粉、蓝颜色示出)



图 2 不同温度下理论模拟 β-2-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> 的径向分布函数 (自下向上对应温度依次为 0 K, 300 K, 900 K, 1500 K, 2100 K, 2700 K, 3300 K)

晶体 (001) 方向,利用偶极跃迁矩阵元计算不同温 度下材料的介电系数等光学信息(该方法在文献 [19—21]有详细论述),对β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的计算结果作为 参考也将一并给出,从而凸显硅硼氮陶瓷材料随温 度升高光学性质的显著改变.

#### 3 实验结果及讨论

对不同温度下的  $\beta$ -2-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> 和  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 我们 计算了材料的光吸收系数和反射系数. 图 3(a) 为  $\beta$ -2-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub>, (b) 为  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的结果, 不同温度由不 同颜色曲线表示 (具体颜色见图中色标).

室温下 (300 K)β-2-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> 的光吸收范围很 宽. 在高频波段光吸收系数达到 0.6 以上, 而可见光 波段特别是蓝紫色光波长附近吸收系数也大于 0.5, 低频部分吸收效率低. β-2-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> 的反射系数在 室温下整体较低, 最高值约 0.12, 最小值出现在长 波极限, 接近 5%. 同样的温度下 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的结果与 β-2-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> 类似, 光吸收集中于高频波段, 而反射 系数整体介于 5%—15%之间这说明 β-2-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> 和 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在低温下都会吸收高频电磁波, 区别仅 在于前者的吸收波段更宽, 而吸收系数更小.

随着温度的升高,记录光吸收和反射系数,我

们得到了十分有趣的结果. 从图 3(a) 可以看到, 温度低于 2000 K 时, β-2-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> 的光吸收和反射率均没有发生明显变化, 和室温 (300K) 下结果几乎一样. 而当模拟的温度超过 2000 K 时, 材料的吸收谱和反射率显著变化. β-2-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> 的光吸收在全波段上有所降低, 即可见光及紫外、高频波段上吸收系数不高于 0.2, 而在红外及长波区域出现一个吸收峰, 并随温度升高持续红移. β-2-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub>

的反射率也整体降低,绝大部分波段上反射率甚 至小于 2%. 红外区域及长波极限的狭窄区间出 现反射率增加. 与此同时,我们也计算了 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在室温 (300 K) 和高温 (3000 K) 的光学性质. 从 图 3(b) 可以看出,温度的大幅升高,并没有造成 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光吸收或反射率的明显改变. 与室温 (300 K) 的结果相比,谱线形状基本一致,仅相对峰高有所 变化.



图 3 (a) β-2-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub>和 (b)β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的光吸收系数和反射系数模拟计算结果

考查能量计算的结果,上述温度变化过程中结构总能量平缓升高,没有出现数值的突变,所以其 光学性质的突然改变不是单晶材料发生熔解的结 果.而当我们进一步分析电子能级计算结果时发现, 温度高于 2000 K 时,β-2-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> 的费米能级大幅 升高,同时能级的分布显著增宽.造成这一结果的 根本原因是高温实现了单晶-非晶相转变,蒙特卡洛 方法模拟得到这一转变温度为 2000—2250 K<sup>[1]</sup>.非 晶结构中出现了原子间距的不规则分布.当原子间 距显著减小,原子间作用突然增强时,造成原子轨 道交叠,互作用能量升高,能级劈裂,从而导致电子 能级展宽.而这样的微观结构在退火过程中加以保 留,则非晶态材料中出现这种现象就不难理解了.

β-2-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub>光学性质随温度的变化让我们意

识到非晶材料可能具有的特殊光学性质. 随温度升高, 晶体材料内部原子无序度增高, 达到单晶 — 非晶相转变温度后其非晶结构特征明显, 同时造成材料电子结构和光学性质的明显改变. 对某些波段光吸收显著减弱, 反射率甚至近似为 0. 这就意味着对某波段探测信号该非晶材料既无吸收也无反射, 几乎完全透过. 如此以来信号反馈无法获得, 即实现了材料本身的隐身功能. 而晶态的 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 则不具有这一特性. 有限的温度上升不能造成结构的相变, 原子间排列有序, 所以电子学及光学性质均十分稳定.

这一计算结果表明,非晶材料(不局限于硅硼 氮陶瓷)在其相转变温度之上光电子结构会发生较 为明显的改变,所以可能会获得一些全新的物理现 象和应用. 这一点应该是光电子学应该关注的又一 方面.

#### 4 结 论

通过分子动力学和密度泛函理论相结合,建立 了 β-2-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> 非晶结构模型,并在此模型基础上 理论模拟计算材料的光学性质.我们发现,尽管低 温下 β-2-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> 与 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结构相似,但随温度 升高, 实现单晶-非晶相转变, 材料内部原子排列无 序度升高, 造成光谱的明显变化, 吸收及反射率的 降低在理论上预测了该材料的光学隐身效果. 而 无相变晶体材料升温对其结构影响较小, 光学性 质无显著改变. 这一结果表明非晶材料高温下可能 展现新的物理现象, 等待理论和实验的进一步研究 和验证.

感谢东华大学物理系邢怀中教授和浙江大学物理系吴 建澜教授的讨论.

- Schon J C, Hannemann A, Sethi G, Pentin I V, Jansen M 2011 Process. Appl. Ceramics. 5 49
- [2] Hannemann A, Schon J C, Jansen M 2004 Phys. Rev. B 70 144201
- [3] Hannemann A, Schon J C, Jansen M, Sibani P 2005 J. Phys. Chem. B 109 11770
- [4] Tang Y, Wang J, Li X, Xie Z, Wang H, Li W, Wang X 2010 Chem. Eur. J 16 6458
- [5] Jansen M, Schon J C, van Wullen L 2006 Angew. Chem. Int. Ed. 45 4244
- [6] Hannemann A, Schon J C, Oligschleger C, Jansen M 1999 Proceedings of DGK-workshop on 'Struktur und Eigenschaften Nichtkristalliner Materialien', Wolfersdorf, September, 1999
- [7] Schon J C, Hannemann A, Sethi G, Jansen M, Salamon P, Frost R, Kjeldgaard L 2002 Proc. XXIII Workshop on Structure and Kinetics of Nucleation and Crystallization in Non-crystalline Materials Jena, September 2002
- [8] Wang W Q, Yuan Z, Xu S F, Wang Y S, Zhang L G 2008 Acta Phys. Sin. 57 6540 (in Chinese) [王文全, 袁洲, 徐世峰, 王岩松, 张立功 2008 物理学报 57 6540]

- [9] Hannemann A, Schon J C, Jansen M 2005 J. Mater. Chem. 15 1167
- [10] Schmidt H J 1988 J. Non-Cryst. Solids 100 51
- [11] Flory P J 1941 J. Am. Chem. Soc. 63 3083
- [12] Liao N, Xue W, Zhang M 2012 Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 20 035009
- [13] Kroll P, Hoffmann R 1998 Angew. Chem. Int. Ed. 37 2527
- [14] Verlet L 1967 Phys. Rev. 159 98
- [15] Sanchez-Portal D, Ordejon P, Artacho E, Soler J M 1997 Int. J. Quantum. Chem. 65 453
- [16] Sanchez-Portal D, Ordejon P, Canadell E 2004 Structure and Bonding 113 103
- [17] Hestenes M R, Stiefel E 1952 J. Res. Nat. Bure. Stand 49 6
- [18] Ordejon P, Drabold D A, Grumbach M P, Martin R M 1993 Phys. Rev. B 48 14646
- [19] Zhang F C, Zhang Z Y, Zhang W H, Yan J F, Yong J N 2009 Chin. Phys. B 18 2508
- [20] Yun J N, Zhang Z Y 2009 Chin. Phys. B 18 2945
- [21] Yang Z J, Guo Y D, Li J, Liu J C, Dai W, Cheng X L, Yang X D 2010 Chin. Phys. B 19 077102

# SiBN ceramics, a stealth material at high temperature\*

### Lu Ai-Jiang $^{\dagger}$

(Physics department of Science College, Donghua University, Shanghai 201620, China) (Received 17 May 2013; revised manuscript received 12 August 2013)

#### Abstract

Silicon boron nitride (SiBN) has been paid attention extensively due to its high melting point and anti-oxidation, which is also the reason that one of the research focus is its physical property of this material at high temperatures. It has been reported that amorphous SiBN ceramics could be modeled based on the the atomic structure of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. In this paper, the molecular dynamics and DFT calculation were employed to explore the structural model of SiBN, to reveal the electronic and optical properties of SiBN at high temperatures. It is worth noting that, different from  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, the absorption of SiBN at visible light and higher frequency decreases at higher temperatures, and the reflectance decreases to 1% or so. Such results could not be found in single crystalline Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. These indicate the possibility of SiBN used as the stealth coating. It also could be a good candidate in the optoelectronic application of amorphous materials in the near future.

Keywords: SiBN ceramics, density functional theory (DFT), absorption index, reflectance

PACS: 71.15.Mb, 61.43.Dq, 78.20.Ci

DOI: 10.7498/aps.62.217101

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11204030).

 $<sup>\</sup>dagger$  Corresponding author. E-mail: ajlu@dhu.edu.cn