

## محاسبه خواص مکانیکی و ترمودینامیکی ساختار 3C کریید سیلیکون با

### استفاده از دینامیک مولکولی و نظریه تابعی چگالی

ایمان پیوسته، احمد رضایی، قاسم اله یاری زاده\*، عبدالحمید مینوچهر، مهدی آقایی

دانشکده مهندسی هسته‌ای، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

دریافت: 1397/01/14 ویرایش نهایی: 1397/04/05 پذیرش: 1397/07/30

#### چکیده

کریید سیلیکون به‌خاطر خواص فوق‌العاده مکانیکی، فیزیکی، ترمودینامیکی و شیمیایی، یک سرامیک بسیار جذاب برای اکثر صنایع است. در این پژوهش خواص مکانیکی و ترمودینامیکی ساختار 3C کریید سیلیکون با استفاده از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی و نظریه تابعی چگالی مبتنی بر تقریب شیب تعمیم یافته در دما و فشارهای بالا محاسبه و جهت صحت با نتایج تجربی موجود مقایسه شده است. محاسبات دینامیک مولکولی با استفاده از پتانسیل‌های بین اتمی ترسوف و واشیشتا صورت گرفته است. نتایج شبیه‌سازی دلالت بر این دارد که هر دو پتانسیل قابلیت بالایی در بهینه‌سازی ساختارهای مورد نظر دارند. خواص مکانیکی کریید سیلیکون شامل ضرایب کشسانی، مدول حجمی، یانگ و برشی و ضریب پواسون در دما و فشار محیط و فشار و دمای بالا به ترتیب تا 50 گیگاپاسگال و 1000 کلوین با استفاده از پتانسیل ترسوف محاسبه شده که نشان از هم‌خوانی بسیار خوبی با مقادیر تجربی دارند. خواص ترمودینامیکی کریید سیلیکون از قبیل دمای ذوب، دمای دیبای، ظرفیت گرمایی ویژه در حجم و فشار ثابت، ضریب انبساط خطی، و ضریب رسانش گرمایی در فشار محیط و فشار بالا نیز با استفاده از دینامیک مولکولی و نظریه تابعی چگالی محاسبه شدند.

**کلیدواژگان:** کریید سیلیکون، دینامیک مولکولی، نظریه تابعی چگالی، دما و فشار بالا، خواص مکانیکی و ترمودینامیکی

#### مقدمه

تصور بود که ماده جدید ترکیبی از کربن و آلومینیوم موجود در خاک رس است و این تصور موجب شد تا آکسون ماده جدید را کربورندوم<sup>2</sup> نام‌گذاری کند. امروزه کریید سیلیکون به‌روش‌های مختلفی ساخته می‌شود که متداول‌ترین آن واکنش حالت جامد بین

کریید سیلیکون به‌طور اتفاقی در سال 1890 توسط ادوارد آکسون<sup>1</sup> یکی از دستیاران توماس ادیسون کشف شد. این کشف زمانی اتفاق افتاد که او در حال آزمایش‌هایی بر روی سنتز الماس بود. وی ابتدا بر این

\* نویسنده مسئول: g\_alahyarizadeh@yahoo.com

<sup>1</sup> Edward G. Acheson

<sup>2</sup> carborundum

رانش اشباع به همراه فاصله زیاد پیوندها و ضریب هدایت گرمایی فوق‌العاده آن باعث شده است تا عملکرد و کارایی آن در سیستم‌هایی که در دما، فشار و بسامد بالا کار می‌کنند بیشتر به چشم آید. کریید سیلیکون همچنین توانسته است در صنایع الکترونیکی و اپتیکی جایگاه محکمی برای خود ایجاد کند [4-8]. علت این خواص انرژی‌های پیوند<sup>4</sup> بالای سیلیکون و کربن به‌طور مجزا است که ترکیب آن‌ها نیم‌رسانایی مستحکم و بی‌عیب و نقص می‌سازد. این ترکیب گزینه بسیار مناسبی برای سیستم‌هایی است که در شرایط دما و فشاری سخت کار می‌کنند. کریید سیلیکون هم به‌عنوان ماده اصلی و هم به‌عنوان ماده پوششی<sup>5</sup> در صنعت استفاده می‌شود. مقاومت در برابر تشعشع یکی دیگر از ویژگی‌هایی است که توجهات به این نیمه‌رسانا را در صنعت‌های هسته‌ای و هوافضا به‌خود جلب کرده است [9].

در دهه‌های اخیر مطالعات فراوانی بر روی انواع ساختارها، خواص مکانیکی و ترمودینامیکی کریید سیلیکون، به‌صورت نظری و عملی انجام شده است [10-17 و 5, 6, 8]. اما تاکنون هیچ‌گونه مطالعه‌ی جامعی بر روی تمام خواص ساختار 3C کریید سیلیکون در دما و فشارهای بالا که به‌طور کامل با مقادیر تجربی مقایسه شده باشند، انجام نگرفته است.

به‌دست آوردن خواص مکانیکی و ترمودینامیکی کریید سیلیکون و نیز رفتار آن در فشار و دمای بالا، نیازمند

ماسه سیلیسی و کک نفتی (کربن) در دمای بالای کوره همراه با قوس الکتریکی است [1].

کریید سیلیکون یک نیم‌رسانا با پیوند کووالانسی است. در ساختمان بلورین، هر اتم سیلیکون با چهار اتم کربن پیوند برقرار می‌کند. ساختارهای فراوانی از کریید سیلیکون وجود دارد که چندگونه<sup>1</sup> نیز نامیده می‌شوند [2]. ساختارهای مختلف بلورین کریید سیلیکون معمولاً به‌صورت‌های مکعبی، شش‌وجهی و رامبوهدرال<sup>2</sup> وجود دارند. از این‌رو برای نام‌گذاری انواع آن‌ها از حرف اول این ساختارهای بلورین استفاده می‌شود. برای مثال انواع کریید سیلیکون‌های مکعبی به‌نوع "C" و انواع شش‌وجهی‌ها به‌نوع "H" معروف شده‌اند. این ساختارها از توالی‌های مختلف لایه‌های سیلیکون و کربن بر روی یکدیگر ایجاد می‌شوند [1]. با اینکه تاکنون بیش از 240 نوع از ساختارهای مختلف برای کریید سیلیکون شناسایی شده است اما مهم‌ترین آن‌ها که در صنعت کاربرد دارند سه ساختار 3C، 4H و 6H می‌باشند. ساختار اولی به‌شکل مکعبی و دو ساختار دیگر به‌صورت شش‌وجهی هستند. گفتنی است که ساختار 3C به (β) یا زینک بلند<sup>3</sup> و ساختار 6H به آلفا (α) نیز معروف می‌باشند [3].

ساختارهای مختلف کریید سیلیکون به‌خاطر خواص فوق‌العاده مکانیکی، فیزیکی، ترمودینامیکی و شیمیایی، یک سرامیک بسیار جذاب برای اکثر صنایع است [34]. تحرک بالای الکترون‌های کریید سیلیکون، سرعت

<sup>4</sup> Bonding Energy

<sup>5</sup> Coating

<sup>1</sup> Polytype

<sup>2</sup> rhombohedral

<sup>3</sup> zinc-blende

آزمایش‌های متعددی است. این آزمایش‌ها علاوه بر صرف زمان زیاد، بسیار پرهزینه نیز می‌باشند. از این رو همان‌گونه که در سرتاسر جهان از روش‌های شبیه‌سازی کامپیوتری متعددی همچون دینامیک مولکولی کلاسیکی و کوانتومی برای به‌دست آوردن خواص مواد در شرایط مختلف استفاده می‌شود، در این پژوهش نیز با استفاده از شبیه‌سازی‌های مولکولی در قالب روش‌های دینامیک مولکولی<sup>1</sup> و نظریه تابعی چگالی<sup>2</sup> مبتنی بر تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) به بررسی خواص مکانیکی و ترمودینامیکی ساختار 3C کربید سیلیکون در دما و فشارهای بالا پرداخته شده است. همچنین نتایج به‌دست‌آمده جهت صحت نتایج نظری با اطلاعات نظری موجود و به‌دست‌آمده از شرایط آزمایشگاهی مقایسه شده است.

### روش محاسبات

در این پژوهش از روش کوانتومی مبتنی بر نظریه تابعی چگالی و روش کلاسیک بر پایه دینامیک مولکولی برای شبیه‌سازی استفاده شده است. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی با استفاده از کد لمپس<sup>3</sup> و شبیه‌سازی نظریه تابعی چگالی به وسیله کد کاستپ<sup>4</sup> انجام گرفته است. برای اعمال هرگونه عملیات شبیه‌سازی در دینامیک مولکولی، به یک پتانسیل بین اتمی برای برقراری نیروی بین اتم‌ها نیاز است.

معروف‌ترین پتانسیل‌های بین اتمی مورد استفاده برای سیلیکون و کربن، پتانسیل‌های تروسوف [18] و واشیشتا [8] می‌باشند. در این پژوهش از پتانسیل واشیشتا و تروسوف برای بهینه کردن ساختارها و محاسبه خواص مورد نظر استفاده شده است.

برای بالا بردن دقت محاسبات، ساختار مکعبی کربید سیلیکون در راستاهای مختلف تکرار شده و یک ابریاخته<sup>5</sup> ایجاد می‌گردد. اندازه ابر یاخته به پارامترهای مورد نظر برای محاسبه بستگی دارد. به‌عنوان نمونه، برای محاسبه خواص عمومی ماده از قبیل خواص ساختاری مانند ثابت شبکه و همچنین خواص مکانیکی، ابر یاخته‌ای با ابعاد  $(4 \times 4 \times 4)$  و تعداد اتم‌های 4096 کفایت می‌کند. با این حال، برای محاسبه برخی خواص دیگر مانند ضریب رسانش گرمایی نیاز به ابر یاخته‌ای با ابعاد به مراتب بزرگتر است. شکل 1 ساختار تکرار شده کربید سیلیکون مکعبی در محیط کد لمپس را نشان می‌دهد. این شکل به کمک رابط گرافیکی VMD<sup>6</sup> به نمایش درآمده است. از این ساختار تکرار شده برای ادامه محاسبات دینامیک مولکولی استفاده شده است.

<sup>5</sup> Super cell

<sup>6</sup> Visual Molecular Dynamics

<sup>1</sup> Molecular dynamics (MD)

<sup>2</sup> Density functional theory (DFT)

<sup>3</sup> Lammps

<sup>4</sup> CASTEP

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & \dots & C_{16} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{61} & \dots & C_{66} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad 1$$

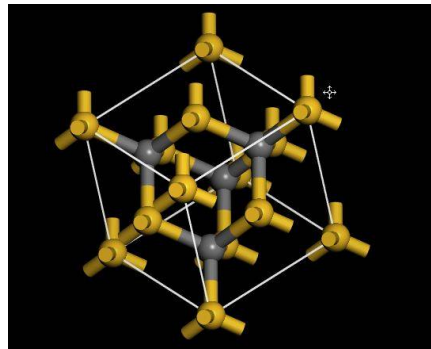
مهم‌ترین خواص کشسانی برای ساختارهای مکعبی  $C_{11}$ ،  $C_{12}$ ،  $C_{44}$  هستند، که دیگر خواص مکانیکی ساختار از جمله مدول های یانگ، حجمی، برشی، ضریب پوسان و ضریب انعطاف‌پذیری نیز به وسیله این ضرایب همانند معادلات 2 تا 4 محاسبه می‌شوند [11,19].

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad 2$$

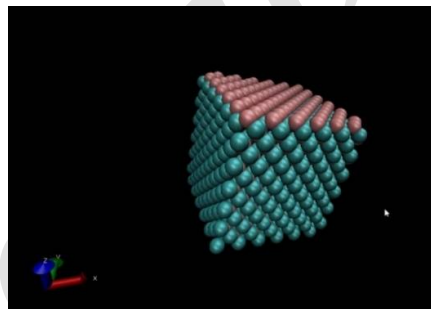
$$G = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad 3$$

$$v = \frac{B - \frac{2}{3}G}{2(B + \frac{1}{3}G)}, Y = \frac{9B}{1 + \frac{3B}{G}} \quad 4$$

در این پژوهش از دینامیک مولکولی برای محاسبه دمای ذوب ساختارهای کریید سیلیکون مورد نظر نیز استفاده شده است. علت این اتفاق هم‌خوانی خوب نتایج حاصل‌شده با نتایج تجربی و نیز پژوهش‌های معتبر انجام‌گرفته در این زمینه است [8,33]. برای محاسبه نقطه ذوب از پتانسیل واشیشتا استفاده شده است. پتانسیل واشیشتا توانایی بسیار خوبی در محاسبه برخی از خواص ترمودینامیکی دارد [8]. روش‌های گوناگونی برای محاسبه دمای ذوب وجود دارد. از روش‌های



الف



ب

شکل 1. الف: یاخته اولیه بلور ساختار 3C کریید سیلیکون، ب: ابریاخته تکرار شده از ساختار مکعبی کریید سیلیکون.

برای به دست آوردن خواص کشسانی در دینامیک مولکولی، ساختارهای بهینه شده تحت نیروهای معکوس شونده کششی و فشاری با یک‌میزان پایین از کرنش قرار داده می‌شوند. در این پژوهش ساختارهای موردنظر از کریید سیلیکون تحت تأثیر کرنشی به اندازه 0/002 نانومتر به‌ازای هر فمتوثانیه قرار می‌گیرند. نیروهای ایجادکننده کرنش سه مرتبه معکوس شده تا سیستم هم تحت تأثیر نیروهای فشاری و هم تحت تأثیر نیروهای کششی قرار بگیرد. تانسور تنش مربوط به این کرنش‌ها محاسبه شده و با توجه به این تنش و کرنش‌ها، ماتریس خواص کشسانی محاسبه می‌گردد.

$$H(P, V) = E(V) + VP(V) \quad 5$$

در رابطه بالا  $E(V)$  نشان دهنده انرژی کل سیستم است که توسط تقریب GGA محاسبه می‌گردد.  $V$  حجم سیستم و  $P(V)$  نشان دهنده فشار سیستم در حجم مورد نظر است. برای اینکه آنتالپی سیستم در دمایی بالاتر از صفر محاسبه شود از تقریب مدل شبه‌هماهنگ دیبای<sup>3</sup> استفاده می‌شود که مفهوم اساسی آن جایگزینی تابع چگالی حالت<sup>4</sup> با مربع بسامد تابع موج است. لذا معادله<sup>5</sup> مطابق با مرجع شماره<sup>15</sup> به شکل زیر اصلاح می‌شود:

$$G^*(V; P, T) = E(V) + VP(V) + A_{vib}(\theta(V), T) \quad 6$$

که جمله اول در سمت راست انرژی کل سیستم و جمله دوم اثرات ارتعاشات شبکه در انرژی کل است که به صورت معادلات زیر بیان می‌شود [15]:

$$A_{vib}(\theta(V), T) = nk_B T \times \left[ \frac{9}{8} \frac{\theta(V)}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta(V)/T}) - D\left(\frac{\theta(V)}{T}\right) \right] \quad 7$$

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

$$y = \frac{\theta(V)}{T}$$

در معادلات 7،  $\theta(V)$  دمای دیبای است که تابعی از حجم می‌باشد و به صورت معادلات شماره<sup>8</sup> محاسبه می‌شود [15].

معروف در این زمینه می‌توان به روش ساندویچ<sup>1</sup>، روش سطوح متحرک<sup>2</sup> و روش هنگرد اشاره کرد. هر سه این روش‌ها به طور تقریبی شبیه به یکدیگر هستند [20]. در این پژوهش از روش هنگرد برای محاسبه نقطه ذوب استفاده شده است. روش کار بدین صورت است که سیستم متشکل از اتم‌ها در دمای نزدیک به دمای محیط به تعادل رسانده و بهینه می‌شوند. برای این کار از یک هنگرد دما-فشار استفاده می‌شود. پس از تعادل رسانی، سیستم با استفاده از یک هنگرد دیگر دما-فشار به دمای اندکی بالاتر برده می‌شود و مجدد به تعادل می‌رسد. سپس با یک هنگرد دیگر دما-فشار، دما را به اندازه زیادی بالا برده و میزان انرژی کل سیستم به ازای هر اتم در هر دما محاسبه می‌شود. هرگونه جهش در انرژی کل، نشان دهنده تغییر فاز در شبکه است. برای محاسبه دمای ذوب ساختار 3C کربید سیلیکون از تعداد 4096 اتم استفاده شده است. شرایط مرزی نیز به صورت دوره‌ای مفروض شده است.

برای محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه از روش نظریه تابعی چگالی استفاده شده است که علت آن عدم توانایی روش دینامیک مولکولی در ارائه پاسخ مناسب است، به گونه‌ای که نتایج حاصل با پتانسیل واشیشتا دارای 100 درصد خطا و با پتانسیل ترسوف دارای 200 درصد خطا می‌باشند.

آنتالپی در دمای 0 کلوین به صورت زیر نوشته می‌شود:

<sup>3</sup> Quasiharmonic Debye model

<sup>4</sup> Density of state (DOS)

<sup>1</sup> Sandwich method

<sup>2</sup> moving interface method

برای محاسبه ضریب انبساط خطی با استفاده از نظریه تابع چگالی از تقریب شبه‌هماهنگ استفاده شده است. که در قسمت‌های قبلی به طور کامل توضیح داده شد. شیوه کار همانند محاسبه ضریب انبساط خطی است، با این تفاوت که در اینجا از پارامتر گرونیسن کمک گرفته می‌شود. پارامتر گرونیسن، ضریب انبساط خطی را به گرمای ویژه و مدول حجمی ارتباط می‌دهد و از طریق این ارتباط، ضریب انبساط خطی با دقت مناسبی محاسبه می‌شود.

$$\alpha_{lin} = \frac{1}{3} \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\gamma C_V(T)}{3B V_0}$$

$$\gamma = - \frac{d \ln(\theta(V))}{d \ln(V)} \quad 12$$

در معادله 12،  $\gamma$  پارامتر گرونیسن،  $C_V$  گرمای ویژه در حجم ثابت،  $B$  مدول حجمی و  $V$  حجم سلول واحد ساختار مورد نظر است.

پارامتر پایانی محاسبه شده در این پژوهش ضریب رسانش گرمایی است. ضریب رسانش گرمایی به عنوان نسبت شار گرمایی، به شیب تغییرات دما نسبت به طول تعریف می‌شود. در این پژوهش برای بررسی این پارامتر ترمودینامیکی از روش‌های مبتنی بر دینامیک مولکولی و پتانسیل واشیشتا استفاده شده است. روش‌های متفاوتی برای محاسبه ضریب رسانش گرمایی با استفاده از دینامیک مولکولی وجود دارد که از معتبرترین آن‌ها می‌توان به روش غیرتعادلی دینامیک مولکولی<sup>6</sup> اشاره کرد. شرایط مرزی برای محاسبات

$$\theta(V) = \frac{h}{k_B} \left[ 6\pi^3 V^{-5} n \right]^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}}$$

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{2(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)} \right)^{\frac{3}{2}} + \left( \frac{(1+\sigma)}{3(1-\sigma)} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^{-1} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad 8$$

در معادلات 8،  $\sigma$  ضریب پوسان،  $M$  جرم مولی و  $B$  مدول حجمی بی‌دررو است که از رابطه زیر محاسبه می‌شود [15]:

$$B_T(p,T) = V \left( \frac{\partial^2 G^*(V;p,T)}{\partial V^2} \right)_{p,T} V_{eq}(p,T)$$

$$B_s = B_T(1 + \alpha T) \quad 9$$

$$\gamma = \frac{d \ln(\theta(V))}{d \ln(V)}$$

در معادلات 9،  $\alpha$  ضریب انبساط خطی و  $\gamma$  پارامتر گرونیسن<sup>5</sup> است.

در نهایت ظرفیت گرمایی ویژه از معادله 10 حاصل می‌شود [15]:

$$C_V = \frac{12}{5} \pi^4 N k_B (T / \theta(D))^3 \quad 10$$

$\theta(D)$  در معادله 10 نیز دمای دیبای است [15].

ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت از معادله 11 به دست می‌آید [21].

$$C_P(T) = C_V(T) + 9TVB(T)\alpha^2(T) \quad 11$$

<sup>6</sup> None Equilibrium Molecular Dynamic (NEMD)

<sup>5</sup> Gruneisen parameter

را در این راستا افزایش داده تا فرایند به تعادل رسیدن دمایی بهتر صورت پذیرد. هر گام زمانی نیز برای به تعادل رسانی 1 فمتوثانیه و تمام مدت شبیه سازی برای سیستم 20 ثانیه در نظر گرفته شده است. هم چنین از شرایط مرزی دوره ای در تمام جهت ها برای شبیه سازی استفاده شده است.

### نتایج

همان گونه که بیان گردید برای بهینه کردن ساختار از پتانسیل های ترسوف [18] و واشیشتا [8] استفاده شده است. در جدول 1 می توان دقت این بهینه سازی را با نتایج آزمایشگاهی یا دیگر پژوهش های انجام گرفته در این زمینه مقایسه کرد. از مقایسه نتایج بهینه سازی، این نتیجه حاصل می شود که هر دو پتانسیل قابلیت بالایی در بهینه سازی ساختارهای مورد نظر دارند. بهینه ترین حالت انرژی و ثابت شبکه در هر دو پتانسیل، مقادیری کاملاً نزدیک به یکدیگر هستند، پس هر دو پتانسیل قابلیت تقریباً یکسانی در به دست آوردن ثابت شبکه و انرژی هم بستگی دارند با این تفاوت که پتانسیل ترسوف محاسبات مربوطه را در زمان کمتری انجام می دهد.

مربوطه به صورت دوره ای انتخاب شده است. ضریب رسانش گرمایی از قانون فوریه به صورت زیر محاسبه می شود [22].

$$K = -\frac{j}{\frac{\Delta T}{\Delta L}} A \quad 13$$

در رابطه 13، J شار گرمایی، A سطح مقطع عبور شار و  $\frac{\Delta T}{\Delta L}$  شیب تغییرات دما به طول تعریف می شود. برای اندازه گیری ضریب رسانش گرمایی ابتدا لازم است شار گرمایی محاسبه شود، در این حالت می بایست جعبه شبیه سازی در راستای مورد نظر به حداقل 20 لایه تقسیم شود که لایه اول دارای کمترین دما و لایه آخر دارای بیشترین دما باشد (چشمه و چاه گرمایی). در هر گام زمانی، دمای لایه های میانی نسبت به دمای لایه اول و آخر جعبه شبیه سازی تغییر کرده و در نهایت به تعادل می رسد. در این حین همچنین میزان شارش گرما نیز در تمام مدت شبیه سازی برحسب وات محاسبه می شود [22,23]. در محاسبه ضریب رسانش گرمایی تکرار یاخته های واحد به صورت  $4 \times 4 \times 100$  در نظر گرفته شده است. به علت اینکه قرار است ضریب رسانش گرمایی در راستای Z محاسبه شود، بنابراین باید تکرار یاخته ها

جدول 1. مقادیر بهینه سازی شده برای کریبد سیلیکون با استفاده از پتانسیل های ترسوف و واشیشتا و مقایسه با نتایج تجربی.

ساختار	پتانسیل	ثابت شبکه a (Å)	انرژی هم بستگی (eV/atom)	چگالی (gr/cm <sup>3</sup> )	حجم یاخته واحد (Å <sup>3</sup> )
3C	ترسوف	4,36	-6,34	3,2148	82,84
	واشیشتا	4,36	-6,34	3,2147	82,77
	تجربی	4,36 <sup>a</sup>	-6,34 <sup>a</sup>	3,217 <sup>a</sup>	82,88 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>[8] <sup>c</sup>[13]

شده‌اند، آورده شده و با مقادیر تجربی مقایسه شده است. هم‌خوانی بسیار خوب نتایج محاسبه‌شده با مقادیر تجربی بیانگر دقت خوب روش دینامیک مولکولی و پتانسیل ترسوف است. با توجه به نتایج جدول 2، ساختار 3C کربید سیلیکون مدول حجمی، یانگ و برشی بسیار بالایی را ارائه می‌دهند که این خود بیانگر سختی بسیار بالای کربید سیلیکون است.

جدول 2. خواص مکانیکی کربید سیلیکون در دما و فشار محیط محاسبه شده توسط دینامیک مولکولی و پتانسیل ترسوف به همراه نتایج تجربی.

	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	مدول حجمی (GPa)	مدول برشی (GPa)	مدول یانگ (GPa)	ضریب پوسان
ترسوف	377,85	141,25	236,83	221,14	189	300,92	0,27
تجربی	390 <sup>b</sup>	142 <sup>b</sup>	150-256 <sup>b</sup>	225 <sup>b</sup>	124 <sup>b</sup> 192 <sup>d</sup>	314 <sup>g</sup> 649 <sup>g</sup> -469 <sup>h</sup>	0,267 <sup>b</sup>

$$^g E = 3B(1 - 2\nu) \quad ^b[8] \quad ^h[17] \quad ^d[24]$$

است که در برخی از فشارها محاسبه و با مقادیر تجربی [13] مقایسه شده است. از مقایسه نتایج جدول 3 می‌توان به دقت بالای روش دینامیک مولکولی در ارائه نتایج مناسب در فشارهای بالا پی برد.

از این ساختارهای بهینه‌شده در فشار و دماهای بالا برای به‌دست آوردن خواص مکانیکی استفاده شده است. استحکام هر ماده، یک خاصیت کلیدی از آن ماده است که رفتار آن ماده تحت تأثیر نیروهای خارجی را توصیف می‌کند. پاسخی که ساختار هر ماده به نیروهای خارجی می‌دهد به‌عنوان خواص کشسانی شناخته می‌شود. در جدول 2 خواص مکانیکی کربید سیلیکون در دما و فشار محیط که با پتانسیل ترسوف محاسبه

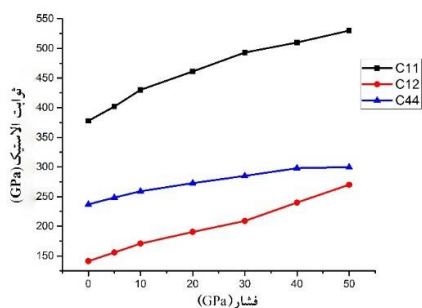
به‌منظور بررسی صحت محاسبه خواص مکانیکی در فشار بالا، مدول حجمی ساختار 3C کربید سیلیکون در بعضی از فشارها محاسبه و با مقادیر تجربی مقایسه شده است. جدول شماره 3 بیانگر مدول حجمی ساختار 3C کربید سیلیکون محاسبه‌شده توسط دینامیک مولکولی



جدول 3. مقایسه مدول حجمی محاسبه شده توسط دینامیک مولکولی با مقادیر تجربی در فشار بالا.

فشار (GPa)	ثابت شبکه (A)	مدول حجمی تجربی (GPa)	مدول حجمی دینامیک مولکولی (GPa)
0,2	4,36	225(±5) <sup>a</sup>	221
2,2	4,35	232(±16) <sup>a</sup>	222
6,65	4,32	235(±13) <sup>a</sup>	237
16,50	4,26	264(±12) <sup>a</sup>	256
26,7	4,22	304(±16) <sup>a</sup>	296
35,5	4,18	355(±19) <sup>a</sup>	340
45,5	4,14	370(±13) <sup>a</sup>	369

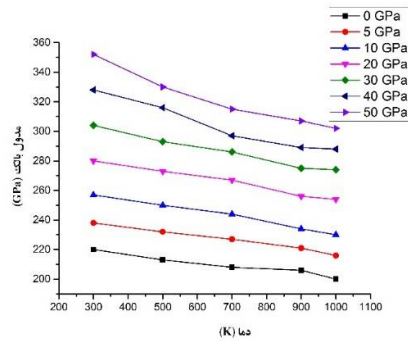
<sup>a</sup>[13]



شکل 2. تغییرات مدول کشسانی کریبد سیلیکون 3C نسبت به فشار.

تغییرات ضریب کشسانی ساختار 3C کریبد سیلیکون نسبت به دما در شکل 3 ترسیم شده است. برای مقایسه این نتایج با نتایج تجربی، شیب تغییرات خطی مدول کشسانی با شیب تغییرات مدول کشسانی منبع تجربی [25] موجود در جدول 4 مقایسه شده است. از مقایسه انجام شده در جدول شماره 4، می توان به هم خوانی نسبتاً خوب نتایج دینامیک مولکولی با نتایج تجربی پی برد.

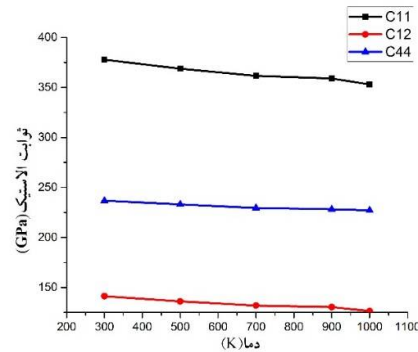
در شکل 2 روند تغییرات ثوابت کشسانی ساختار 3C کریبد سیلیکون رسم شده است. ثوابت کشسانی به صورت تقریباً خطی با فشار افزایش می یابند. در این میان با اینکه C44 شیب کمتری نسبت دیگر ثوابت کشسانی دارد، اما همچنان شیب صعودی دارد، گفتنی است زمانی که در اثر اعمال فشار C44 شیب نزولی پیدا می کند، ساختار مورد نظر با توجه به معیار بورن [5] در جهت ناپایداری مکانیکی و متلاشی شدن پیش می رود.



شکل 4. تغییرات مدول حجمی کریبید سیلیکون C به صورت تابعی از فشار و دما.

شکل 5 نحوه تغییرات انرژی کل سیستم متشکل از ساختار 3C کریبید سیلیکون را در فشار محیط و به صورت تابعی از دما نشان می‌دهد. در دمای 3250 کلون سیستم دچار یک جهش در انرژی شبکه و تغییر فاز می‌شود، این دما همان دمای نقطه ذوب است. دمای ذوب تجربی کریبید سیلیکون  $3103 \pm 40$  کلون گزارش شده است [8] که نشان می‌دهد دمای ذوب محاسبه شده در این پژوهش همخوانی خوبی با نتایج تجربی دارد. شکل 6 نقطه ذوب ساختار 3C کریبید سیلیکون را به صورت تابعی از فشار نشان می‌دهد. همان گونه که از شکل پیداست با افزایش فشار دمای ذوب کریبید سیلیکون به صورت تقریباً خطی افزایش می‌یابد.

میزان اختلاف اندک نیز تغییر زیادی در نتایج ایجاد نمی‌کند.

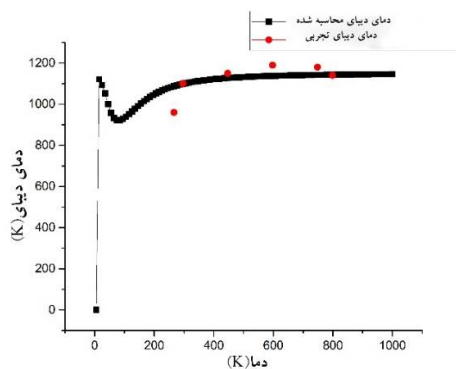


شکل 3. تغییرات مدول کشسانی کریبید سیلیکون 3C نسبت به دما.

جدول 4. مقایسه شیب تغییرات مدول کشسانی کریبید سیلیکون 3C در دینامیک مولکولی با نتایج تجربی.

	شیب دینامیک مولکولی	شیب تجربی
C <sub>11</sub>	-0,032	-0,025
C <sub>12</sub>	-0,0013	-0,007
C <sub>44</sub>	-0,019	-0,011

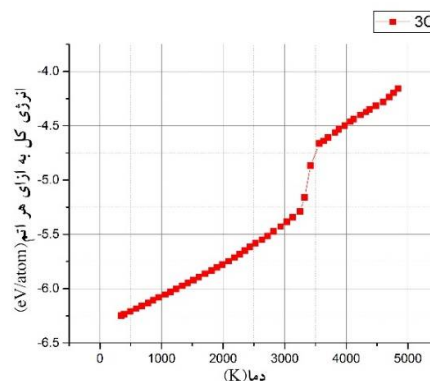
در شکل 4 مدول حجمی، برای کریبید سیلیکون 3C در فشار و دمای بالا به ترتیب تا 50 گیگاپاسگال و 1000 کلون محاسبه شده است. با افزایش فشار مدول حجمی کریبید سیلیکون افزایش می‌یابد اما با افزایش دما، مدول حجمی به صورت خطی کاهش می‌یابد. از شکل 3 این گونه می‌توان نتیجه‌گیری کرد که تغییرات خواص مکانیکی کریبید سیلیکون در دما و فشارهای بالا از یک روند خطی پیروی می‌کند.



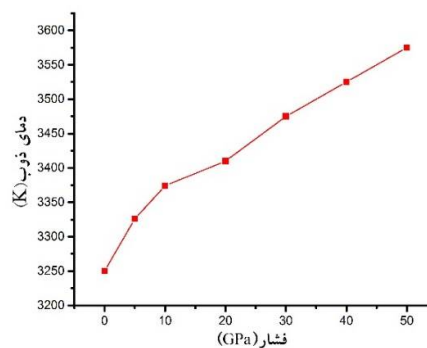
شکل 7. دمای دبیای برای کربید سیلیکون 3C به صورت تابعی از دما در فشار محیط.

همان‌طور که از شکل 7 پیداست، نتایج محاسبه شده برای دمای دبیای از دقت خوبی برخوردار است.

در نهایت ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت ( $C_V$ ) با استفاده دمای دبیای و معادله 10 محاسبه شده است. در شکل 8 ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت برای ساختار 3C کربید سیلیکون به صورت تابعی از دما و نیز به همراه مقادیر تجربی [14] نشان داده شده است. در بازه دمایی 0 تا 500 کلوین با افزایش دما ظرفیت گرمایی متناسب با مکعب دما افزایش می‌یابد تا در نهایت در دماهای بالا به یک مقدار ثابت (47 ژول بر مل-کلوین) میل می‌کند. همان‌طور که پیداست نتایج محاسبه شده هم‌خوانی بسیار خوبی با نتایج تجربی دارد.



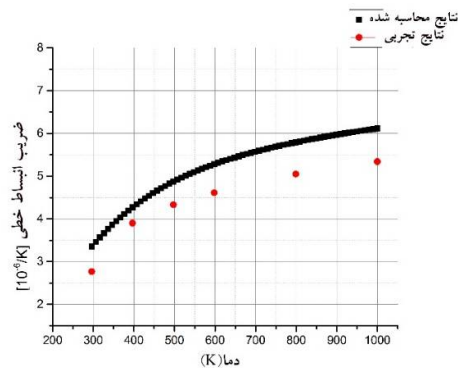
شکل 5. تغییرات انرژی کل سیستم متشکل از ساختار 3C کربید سیلیکون به صورت تابعی از دما در فشار محیط.



شکل 6. دمای ذوب کربید سیلیکون به صورت تابعی از فشار.

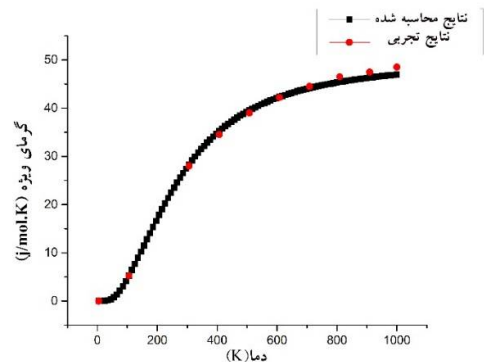
دمای دبیای برای ساختار 3C کربید سیلیکون در فشار محیط برحسب روابط ذکر شده محاسبه و در شکل 6 ترسیم شده و همچنین با مقادیر تجربی موجود [26] مقایسه شده است.

در شکل 10 ضریب انبساط خطی ساختار 3C کربید سیلیکون را به صورت تابعی از دما به همراه مقادیر محاسبه شده تجربی [27] نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل 9 پیداست میزان محاسبه شده برای ضریب انبساط خطی دارای اختلاف قابل قبولی با مقادیر تجربی است. علاوه بر این مقدار ضریب انبساط خطی محاسبه شده برای ساختار 3C کربید سیلیکون در این پژوهش برتری چشم‌گیری در هم‌خوانی با مقادیر تجربی نسبت به دیگر پژوهش معتبر انجام شده [28] در این زمینه دارد. دلیل افزایش اختلاف میان مقادیر محاسبه شده و مقادیر تجربی در دمای بالا ناشی از اثرات غیر هماهنگی است که در دمای بالا ایجاد شده و سیستم قادر به وفق دادن خود با این تغییرات نیست [21].



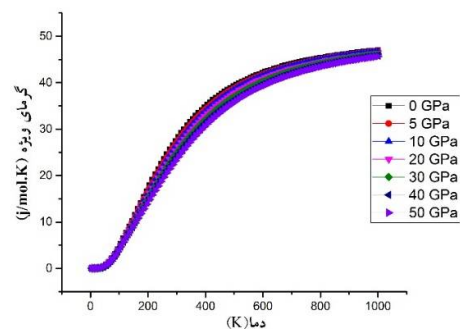
شکل 10. ضریب انبساط خطی محاسبه شده به صورت تابعی از دما و مقایسه با مقادیر تجربی.

شکل 11 ضریب انبساط خطی ساختار 3C کربید سیلیکون را در دما و فشارهای مختلف تا 50 گیگاپاسگال نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رود با افزایش فشار، ضریب انبساط خطی کاهش می‌یابد. همچنین در فشارهای بالا اثرات غیر هماهنگی کاهش



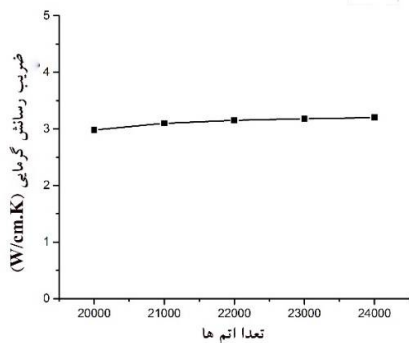
شکل 8. ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت (Cv) به صورت تابعی از دما و مقایسه آن با نتایج تجربی.

نتایج به دست آمده به طور کامل بیانگر صحت روش نظریه تابعی چگالی و تقریب شبه هماهنگ در محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت است. در شکل 9 نیز تغییرات ظرفیت گرمایی ویژه به صورت تابعی از فشار و دما نمایش داده شده است. شکل 9 همچنین بیانگر این است که افزایش فشار تأثیری قابل توجهی بر ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت ندارد.



شکل 9. ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت (Cv) به صورت تابعی از دما و فشار

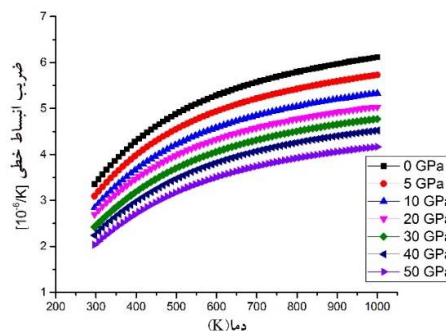
محاسبه می‌شود. اگر با افزایش اتم‌ها این پارامتر به‌طور تقریبی ثابت بماند، تعداد اتم‌های در نظر گرفته‌شده، مناسب برای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی است. شکل 12 ضریب رسانش گرمایی را برای ساختار 3C کریبد سیلیکون در دمای 300 کلوین و فشار محیط، به‌ازای تعداد اتم‌های گوناگون نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل پیداست، افزایش تعداد اتم‌ها تأثیر بسیار اندکی در ضریب رسانش گرمایی دارد که این بیانگر آن است که تعداد اتم‌های موجود در جعبه شبیه‌سازی به‌حد کافی رسیده است [30].



شکل 12. ضریب رسانش گرمایی کریبد سیلیکون به‌صورت تابعی از تعداد اتم‌های موجود در جعبه شبیه‌سازی.

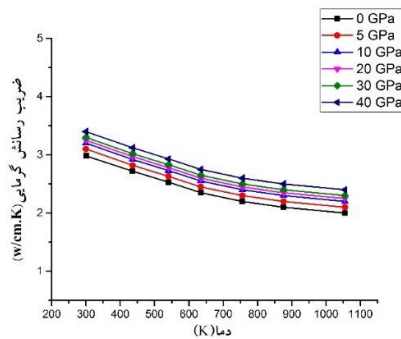
شکل 13 روند تغییرات رسانش گرمایی محاسبه‌شده توسط دینامیک مولکولی را به‌صورت تابعی از دما نمایش می‌دهد. نتایج به‌دست‌آمده با مقادیر تجربی [31] مقایسه شده است.

می‌یابد که باعث افزایش دقت در محاسبه ضریب انبساط خطی می‌شود [29].



شکل 11. ضریب انبساط خطی به‌صورت تابعی از فشار و دما.

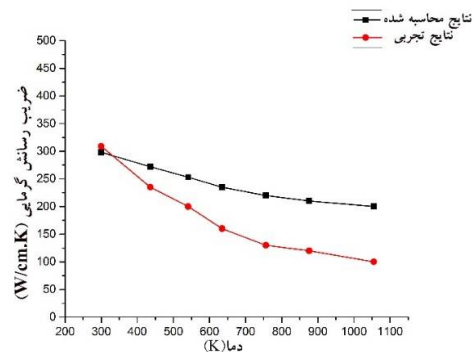
همان‌طور که از معادله 11 پیداست، به‌علت پایین بودن ضریب انبساط خطی در کریبد سیلیکون مقدار اختلاف بین ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت و ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت در دماهای زیر 1000 کلوین قابل چشم‌پوشی است [21,29]. در دمای 300 کلوین، قسمت دوم معادله 11 (اختلاف بین  $C_p$  و  $C_v$ ) برابر با مقدار  $4/5 \times 10^{-5}$  ژول برمل-کلوین است و در دمای 1000 کلوین نیز این مقدار به  $2/5 \times 10^{-5}$  می‌رسد. این مقادیر نسبت به مقادیر  $C_p$  و  $C_v$  (عددی در بازه 20 تا 50 ژول بر مل-کلوین) قابل چشم‌پوشی است. از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر محاسبه ضریب رسانش گرمایی، تعداد اتم‌های موجود در جعبه شبیه‌سازی است. با افزایش تعداد اتم‌ها این پارامتر افزایش یافته تا به یک حد خاص رسیده و از آنجا به بعد ثابت می‌ماند و یا مقدار بسیار کمی افزایش خواهد داشت، بنابراین در اولین گام می‌بایست از بابت تعداد کافی اتم‌های موجود در جعبه شبیه‌سازی اطمینان حاصل شود، لذا تعداد اتم‌ها را افزایش داده و ضریب رسانش گرمایی



شکل 14. تغییرات ضریب رسانش گرمایی کریید سیلیکون به صورت تابعی از دما و فشار.

### نتیجه گیری

در این تحقیق با استفاده از دو روش شبیه‌سازی مولکولی کلاسیک و کوانتومی در قالب روش‌های دینامیک مولکولی و نظریه تابعی چگالی مبتنی بر تقریب شیب تعمیم یافته، خواص مکانیکی و ترمودینامیکی ساختار 3C کریید سیلیکون در دما و فشارهای بالا محاسبه و جهت صحت با نتایج تجربی موجود مقایسه شد. محاسبات دینامیک مولکولی اولیه برای بهینه‌سازی ساختار کریید سیلیکون با استفاده از دو پتانسیل‌های بین اتمی شناخته شده ترسوف و واشیشتا صورت گرفت که نشان از قابلیت بالایی هر دو پتانسیل در بهینه‌سازی ساختارهای مورد نظر داشتند. مشخصات مکانیکی کریید سیلیکون شامل ضرائب کشسانی، مدول حجمی، یانگ و برشی و ضریب پواسون در دما و فشار محیط و فشار و دمای بالا به ترتیب تا 50 گیگاپاسگال و 1000 کلوین با استفاده از پتانسیل ترسوف محاسبه شده که هم‌خوانی بسیار خوبی با مقادیر تجربی از خود نشان دادند. خواص ترمودینامیکی کریید سیلیکون از قبیل دمای ذوب، دمای دیبای، ظرفیت گرمایی ویژه در حجم و فشار ثابت،



شکل 13. تغییرات رسانش گرمایی کریید سیلیکون به صورت تابعی از دما در دینامیک مولکولی و مقایسه با تجربی.

با افزایش دما اختلاف میان مقدار ضریب رسانش گرمایی محاسبه‌شده و مقادیر تجربی زیاد می‌شود. علت این اتفاق به ذات خطی بودن تغییرات ضریب رسانش گرمایی در دینامیک مولکولی برمی‌گردد، زیرا الکترون‌ها که عامل اصلی انتقال انرژی محسوب می‌شوند اثری در محاسبات دینامیک مولکولی ندارند. لذا اگرچه مقادیر محاسبه‌شده با مقادیر تجربی تفاوت‌هایی دارد، اما نتایج حاصله کاملاً منطبق با دیگر پژوهش‌های انجام‌گرفته در زمینه دینامیک مولکولی است [30,32]. در شکل 14 تغییرات ضریب رسانش گرمایی به صورت تابعی از دما و فشار برای ساختار 3C کریید سیلیکون رسم شده است. همان‌طور که از شکل مشخص است، با افزایش فشار ضریب رسانش به میزان بسیار کمی به صورت خطی افزایش می‌یابد که علت این اتفاق نزدیک شدن اتم‌ها به‌همدیگر و تسهیل در انتقال انرژی بین آن‌هاست.

- [7] M. Nuruzzaman, et al. Structural, elastic and electronic properties of 2H-and 4H-SiC *Journal of Engineering Research and Applications* **5** 4 (2015) 48-52.
- [8] P. Vashishta, et al. Interaction potential for silicon carbide: a molecular dynamics study of elastic constants and vibrational density of states for crystalline and amorphous silicon carbide. *Journal of applied physics*, **101** 10 (2007) 103515.
- [9] L.L. Snead, et al. Handbook of SiC properties for fuel performance modeling. *Journal of nuclear materials* **37** (2007) p. 329-377.
- [10] X. Luo, S. Goel, R.L. Reuben, A quantitative assessment of nanometric machinability of major polytypes of single crystal silicon carbide. *Journal of the European Ceramic Society*, **32** 12 (2012) 3423-3434.
- [11] E. Konstantinova, M. Bell, V. Anjos, Ab initio calculations of some electronic and elastic properties for SiC polytypes. *Intermetallics*, **16** 8 (2008) 1040-1042.
- [12] M. Yoshida, et al., Pressure-induced phase transition in SiC. *Physical Review B*, **48** 14 (1993) 10587.
- [13] K. Zhuravlev, et al., Vibrational, elastic, and structural properties of cubic silicon carbide under pressure up to 75 GPa: Implication for a primary pressure scale. *Journal of Applied Physics*, **113** 11 (2013) 113503.
- [14] C. Varadachari, R. Bhowmick, Ab initio derivation of a dataset of real temperature thermodynamic properties: Case study with SiC. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, **17** 7 (2009) 075006.
- ضریب انبساط خطی، و ضریب رسانش گرمایی در فشار محیط و فشار بالا نیز با استفاده از دینامیک مولکولی و نظریه تابعی چگالی محاسبه شدند. خواص فوق العاده کریبید سیلیکون در دمای محیط اعم از خواص مکانیکی شامل مدول حجمی (300/14GPa)، یانگ (300/92GPa) و برشی (189GPa) و ضریب پواسون (0/27) و خواص ترمودینامیکی شامل دمای ذوب 3250 کلوین، گرمای ویژه 30 J/mol.K و ضریب انبساط خطی  $3/2 \times 10^6$  1/K نشان از پتانسیل بالای این ماده برای استفاده در صنایع مختلف به خصوص کاربردهای هسته‌ای و فضایی دارد.

#### مرجع‌ها

- [1] A. Rashed, *Properties and Characteristics of Silicon Carbide*. POCO Graphite, Inc. (2002).
- [2] J. Fan, P.K. Chu, *Silicon carbide nanostructures: fabrication, structure, and properties*. Springer, New York, (2014)
- [3] M. Margaret, *SILICON CARBIDE ALLOYS*, Department of Metallurgy and Engineering Materials., University of Newcastle upon Tyne (1983) 302.
- [4] Q. Fan, et al. The Mechanical and Electronic Properties of Carbon-Rich Silicon Carbide. *Materials*, **9** 5 (2016) 333.
- [5] X. Dong, Y.C. Shin, Multiscale Modeling for Predicting the Mechanical Properties of Silicon Carbide Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **99** 3 (2016) 1006-1014.
- [6] Y. Gao, F.C. Zhang, W.H. Zhang. The electronic and structural properties of 3C-SiC: A first-principles study. *Advanced Materials Research*. **72** 7 (2014) 208-212.

- [23] ن. رزم آرا، ا. تصدیقی، شبیه سازی دینامیک مولکولی در *lammps*. موسسه دیباگران تهران، (1395).
- [23] N. Razmara, I. Tasdighi, *Molecular Dynamic simulation with Lammps Open source code*, Dibagaran institute Tehran (2016).
- [24] R. Carnahan, Elastic properties of silicon carbide. *Journal of the American Ceramic Society* **51** 4 (1968) 223-224.
- [25] Z. Li, R.C. Bradt, The single-crystal elastic constants of cubic (3C) SiC to 1000 C. *Journal of materials science* **22** 7 (1987) 2557-2559.
- [26] D.N. Talwar, Probing optical, phonon, thermal and defect properties of 3C-SiC/Si (001). *Diamond and Related Materials* **52** (2015) 1-10.
- [27] G.A. Slack, S. Bartram, Thermal expansion of some diamondlike crystals. *Journal of Applied Physics* **46** 1 (1975) 89-98.
- [28] Y. Wang, et al., Thermal equation of state of silicon carbide. *Applied Physics Letters* **108** 6 (2016) 061906.
- [29] K. Karch, et al., Pressure-dependent properties of SiC polytypes. *Physical Review B* **53** 20 (1996) 13400.
- [30] T. Kawamura, et al., Thermal conductivity of SiC calculated by molecular dynamics. *Japanese Journal of Applied Physics* **47** 12R (2008) 8898.
- [31] J. Li, L. Porter, S. Yip, Atomistic modeling of finite-temperature properties of crystalline  $\beta$ -SiC: II. Thermal conductivity and effects of point defects. *Journal of Nuclear Materials* **255** 13 (1998) 139-152.
- [15] B. Thakore, et al., Thermodynamic properties of 3C-SiC. *Chinese Physics B*, **22** 10 (2013) 106401.
- [16] S. Roy, et al., The mechanical properties of polycrystalline 3C-SiC films grown on polysilicon substrates by atmospheric pressure chemical-vapor deposition. *Journal of applied physics* **99** 4 (2006) 044108.
- [17] X. Liu, et al., Optical and mechanical properties of C, Si, Ge, and 3C-SiC determined by first-principles theory using Heyd-Scuseria-Ernzerhof functional. *Materials Science in Semiconductor Processing* **16** 6 (2013) 1369-1376.
- [18] P. Erhart, K. Albe, Analytical potential for atomistic simulations of silicon, carbon, and silicon carbide. *Physical Review B* **71** 3 (2005) 035211.
- [19] B. Mayer, et al., Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of Laves phases. *Intermetallics* **11** 1 (2003) 23-32.
- [20] H. Yang, et al., A molecular dynamics study on melting point and specific heat of Ni 3 Al alloy. *Science in China Series G: Physics Mechanics and Astronomy* **50** 4 (2007) 407-413.
- [21] K. Karch, et al., Pressure-dependent dynamical and dielectric properties of cubic SiC. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **8** 17 (1996) 2945.
- [22] M. Zhang, et al., Thermal conductivities of molecular liquids by reverse nonequilibrium molecular dynamics. *The Journal of Physical Chemistry B* **109** 31 (2005) 15060-15067.



- pressure: First-principle calculations, *Vacuum* **154** (2018) 37-43.
- [32] J.P. Crocombette, et al., Molecular dynamics modeling of the thermal conductivity of irradiated SiC as a function of cascade overlap. *Journal of applied physics* **101** 2 (2007) 023527.
- [33] H. Shen, MD simulations on the melting and compression of C, SiC and Si nanotubes, *Journal of materials science* **42** 15 (2007) 6382-6387.
- [34] I. peivaste, et al., Comparative study on mechanical properties of three different SiC polytypes(3C, 4H and 6H) under high

Archive of SID