

Первопринципное исследование термодинамических и механических свойств β -SiC

М. Е. Поварницын и Д. В. Минаков

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: minakovd@ihed.ras.ru

Статья поступила в редакцию 5 декабря 2022 г.

Аннотация. В настоящей работе изучаются термодинамические и упругие свойства кубической фазы карбида кремния с помощью первопринципного метода функционала электронной плотности и квазигармонического приближения. Представлены результаты расчетов теплоемкости, коэффициентов теплового расширения, Пуассона, модулей всестороннего сжатия, сдвига и Юнга в диапазоне температур от 0 до 1500 К. Выполнено сравнение с имеющимися экспериментальными данными. <https://doi.org/10.33849/2022108>

1. ВВЕДЕНИЕ

Карбид кремния (SiC) представляет собой ковалентное соединение с низкой плотностью (3.2 г/см^3), высокой прочностью, хорошей термической стабильностью, химической инертностью до очень высоких температур и высокой теоретической теплопроводностью ($490 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$) [1–3]. Стехиометрический кристаллический SiC демонстрирует уникальную и исключительную стабильность в условиях ионизирующего излучения и низкий уровень радиационно-индуцированных дефектов.

Хотя монолитный SiC является хрупкой керамикой, волокна на основе SiC, обладающие высокой прочностью на разрыв, высоким модулем упругости и хорошей термической стабильностью, являются одним из наиболее перспективных кандидатов для армирования керамических матричных композитов. Композиты, которые состоят из керамических волокон SiC армированных волокнами SiC-матрицы (так называемые SiC/SiC, SiC_f/SiC или SiC_f/SiC_m композиты), обеспечивают повышенную надежность с предсказуемыми механическими свойствами и значительно повышенной устойчивостью к повреждениям в дополнение к вышеупомянутым преимуществам, присущим SiC [4]. Такие композиционные материалы на основе карбида кремния являются одними из наиболее перспективных конструкционных материалов оболочек тепловыделяющих элементов для реакторов типа ВВЭР с точки зрения механических и нейтронно-физических характеристик.

Карбид кремния существует в виде двух модификаций: кубической β -SiC и гексагональной α -SiC. В модификации α -SiC объединяется большое число сходных по строению структурных форм — политипов. На текущий момент известно более 200 политипов SiC. В свою очередь β -фаза SiC представляет собой структуру цинковой обманки с кубической пространственной группой симметрии F-43m. Структура трехмерная: Si⁴⁺ связан с четырьмя эквивалентными атомами C⁴⁻ с образованием тетраэдров SiC₄ с общими углами. Все длины связей Si–C составляют 1.90 \AA . C⁴⁻ связан с четырьмя эквивалентными атомами Si⁴⁺ с образованием тетраэдров CSi₄ с общими углами. На рисунке 1 показана кристаллическая структура бета фазы карбида кремния.

В данной работе с помощью первопринципного подхода выполнено исследование термодинамических и механических свойств кубической фазы SiC, преимуще-

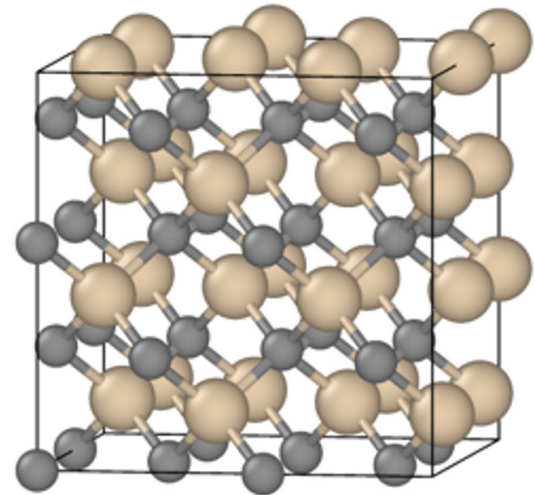


Рисунок 1. Кристаллическая структура элементарной ячейки β -SiC. Атомы углерода показаны серыми шариками, атомы кремния — бежевыми.

ственно составляющей создаваемые композитные материалы SiC/SiC.

2. МЕТОД И ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для описания зависимости термодинамических свойств кристалла от температуры использовалось квазигармоническое приближение (КГП). Для расчета уравнения состояния вещества необходимо знать свободную энергию Гельмгольца, которая в рамках квазигармонического приближения может быть представлена как

$$F(V, T) = U_0(V) + F_{ph}(V, T), \quad (1)$$

где энергия основного состояния U_0 вычисляется с помощью метода функционала плотности, а свободная энергия колебаний F_{ph} вычисляется следующим образом:

$$F_{ph}(V, T) = k_B T \sum_{\mathbf{q}, \nu} \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}, \nu}(V)}{2k_B T} \right) \right], \quad (2)$$

где суммирование ведется по фоновым модам, определяемым волновыми векторами \mathbf{q} в первой зоне Бриллюэна и индексами мод ν ; $\omega_{\mathbf{q},\nu}(V)$ указывает фоновые частоты, рассчитанные для заданного объема V ; k_B — постоянная Больцмана; \hbar — постоянная Планка; T — абсолютная температура. Роль конечной электронной температуры не учитывалась в силу ее малого вклада для исследуемого материала.

Фоновые дисперсионные соотношения рассчитываются в работе с использованием теории возмущения функционала плотности (DFPT) [5] в плоско-волновом базисе, реализованном в пакете Quantum ESPRESSO [6, 7]. Для расчета обменно-корреляционного функционала была использована аппроксимация локальной плотности (LDA) [8]. Для ускорения расчетов были использованы псевдопотенциалы Si.pz-n-kjraw_psl.0.1.UPF и C.pz-n-kjraw_psl.0.1.UPF из библиотеки Quantum ESPRESSO. Параметры расчета были выбраны так, чтобы все исследуемые свойства, в частности фоновые спектры, хорошо сходились. Ограничение кинетической энергии было установлено на уровне 50 Ry, в то время как ограничение плотности заряда было установлено на уровне 200 Ry. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием сеток Монкхорста–Пака $15 \times 15 \times 10$ (или $6 \times 6 \times 4$ и интерполяции Фурье).

Первые производные свободной энергии Гельмгольца по деформации определяют напряжение, действующее на твердое тело. Это позволяет получить уравнения состояния, которые связывают деформацию, напряжение и температуру. Исследуя деформацию, при которой напряжение равно нулю, мы определяем равновесную геометрию твердого тела при заданной температуре как минимум свободной энергии Гельмгольца. Пользуясь этой информацией, мы можем определить тепловое расширение твердого тела. Вторые производные свободной энергии Гельмгольца по деформации, вычисленные в равновесной геометрии, дают изотермические упругие постоянные C_{ijkl}^T при данной температуре и нулевом давлении:

$$C_{ijkl}^T = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} \right)_{\epsilon=0}, \quad (3)$$

где Ω — объем элементарной ячейки, ϵ_{ij} — деформация, а индексы i, j задают направление в декартовых координатах. Для восстановления зависимости упругих констант (УК) от температуры выполняется последовательность расчетов в КГП для нескольких геометрий, интерполируя УК при каждой температуре к состоянию с минимумом свободной энергии Гельмгольца. Сначала для каждого типа деформации свободная энергия Гельмгольца аппроксимируется полиномом на сетке постоянных решетки и значений деформации, а затем вычисляются УК как вторые производные свободной энергии Гельмгольца по деформации при зависящей от температуры постоянной решетки. Эта процедура реализована в пакете thermo_pw, интегрированном в Quantum ESPRESSO, и использовалась при нахождении упругих свойств карбида кремния.

После определения УК можно вычислить модули всестороннего сжатия B , сдвига G и Юнга E , а также

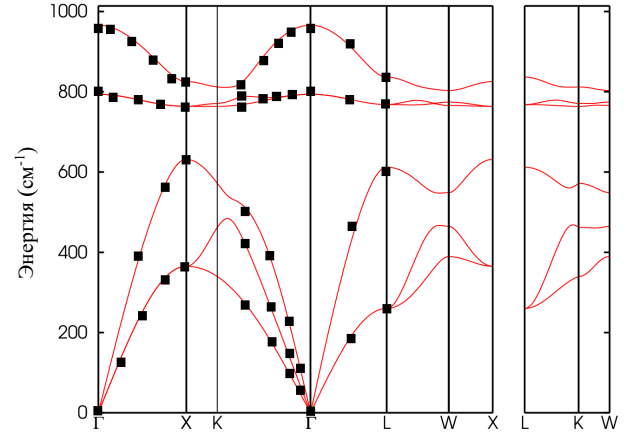


Рисунок 2. Колебательные спектры β -SiC. Красные кривые — результаты первопринципных расчетов, черные маркеры — данные эксперимента [9]. Точки по оси абсцисс соответствуют точкам симметрии в обратном пространстве β -SiC.

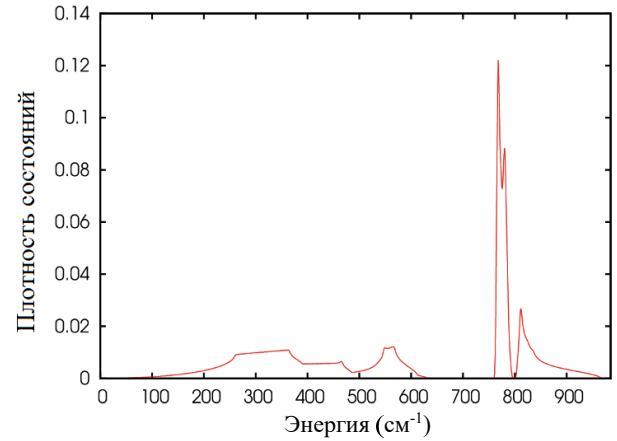


Рисунок 3. Фоновая плотность состояний β -SiC.

коэффициент Пуассона ν . Согласно определению Фойгта, модули сжатия и сдвига имеют вид:

$$9B_V = C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}), \quad (4a)$$

$$15G_V = C_{11} + C_{22} + C_{33} - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}), \quad (4b)$$

где индексы УК записаны в нотации Фойгта. В то же время согласно определению Ройса:

$$B_R^{-1} = S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}), \quad (5a)$$

$$G_R^{-1} = 4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66}), \quad (5b)$$

где тензор $S_{ij} = C_{ij}^{-1}$.

Эти выражения задают верхнюю и нижнюю границы для модулей сжатия и сдвига, соответственно, а результирующие значения модулей сжатия и сдвига находятся как арифметическое среднее [10]:

$$B = (B_V + B_R)/2, \quad (6a)$$

$$G = (G_V + G_R)/2. \quad (6b)$$

Модуль Юнга E и коэффициент Пуассона ν рассчитываются из следующих соотношений:

$$E = 9BG/(3B + G), \quad (7a)$$

$$\nu = (3B - 2G)/(6B + 2G). \quad (7b)$$

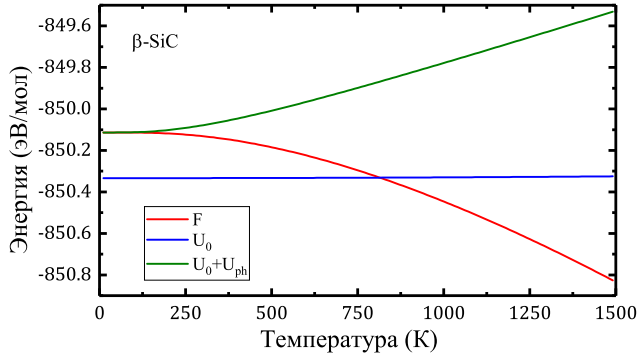


Рисунок 4. Зависимость свободной энергии Гельмгольца от температуры (красная кривая). Также показаны зависимость внутренней энергии от температуры (зеленая кривая) и вклад энергии основного состояния (синяя кривая).

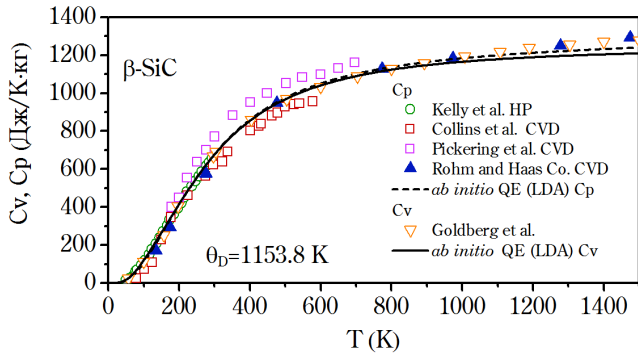


Рисунок 5. Изохорическая и изобарическая теплоемкости. Результаты расчетов для β -SiC в диапазоне от 0 до 1500 К (сплошная и штриховая линии) и сравнение с экспериментальными данными [11–14] (маркеры).

Для вычисления изохорической теплоемкости в рамках КГП используется следующее выражение:

$$C_V = k_B \sum_{\mathbf{q}, \nu} \left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}, \nu}}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar \omega_{\mathbf{q}, \nu} / k_B T)}{[\exp(\hbar \omega_{\mathbf{q}, \nu} / k_B T) - 1]^2}. \quad (8)$$

Разница между изобарической и изохорической теплоемкостями определяется выражением:

$$C_P - C_V = TV\beta^2 B^T, \quad (9)$$

где B^T — изотермический модуль сжатия, а $\beta = 3\alpha$ — коэффициент объемного расширения, который выражается через коэффициент линейного теплового расширения:

$$\alpha = \frac{1}{a(T)} \frac{da(T)}{dT}, \quad (10)$$

где $a(T)$ — зависящая от температуры постоянная кубической решетки.

Полученные выражения позволяют найти основные термомеханические характеристики исследуемого вещества.

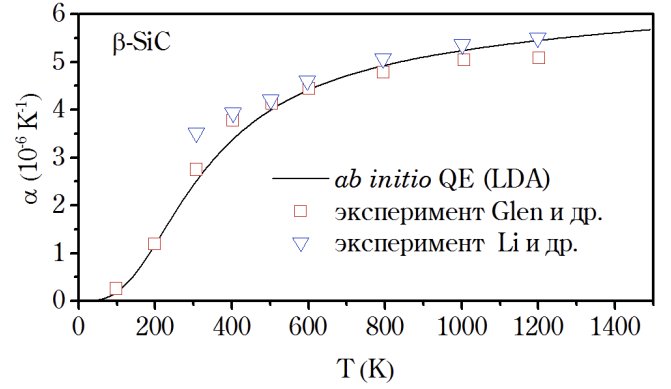


Рисунок 6. Зависимость коэффициента линейного расширения от температуры. Результаты расчета (черная кривая) для β -SiC в диапазоне от 0 до 1500 К и сравнение с экспериментальными данными [15, 16] (маркеры).

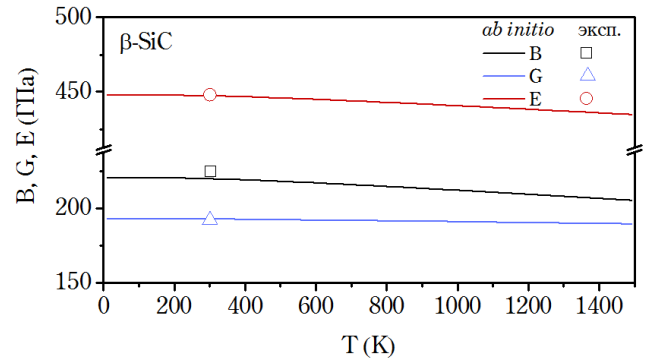


Рисунок 7. Зависимость модуля всестороннего сжатия B , модуля сдвига G и модуля Юнга E от температуры. Данные расчета для β -SiC в диапазоне от 0 до 1500 К, модуль сжатия (черная кривая), модуль сдвига (синяя кривая), модуль Юнга (красная кривая) и экспериментальные данные при нормальных условиях [1].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Используя метод функционала плотности и теорию возмущений, была рассчитана фоновая зонная структура вдоль основных направлений симметрии и соответствующая ей фоновая плотность состояний, показанные на рисунках 2 и 3. На рисунке 2 видны низкочастотные (акустические) и высокочастотные (оптические) ветви фоновонного спектра колебаний. Результаты моделирования сравниваются с экспериментальными данными [9]. Хорошо видно, что наш расчет с высокой точностью описывает результаты измерений во всем исследованном диапазоне частот. Высокий пик на плотности состояний в правой части рисунка 3 соответствует оптическим колебаниям. Хорошо заметно наличие энергетической щели между акустическими и оптическими колебаниями, в которой плотность фоновонных состояний равна нулю. Рассчитанные колебательные спектры используются для расчетов термодинамических и механических свойств SiC, обсуждаемых далее.

На рисунке 4 показана зависимость свободной энергии Гельмгольца от температуры, рассчитанная по формулам (1)–(2). Можно заметить, что энергия основного состояния $U_0(V)$ меняется незначительно в указанном

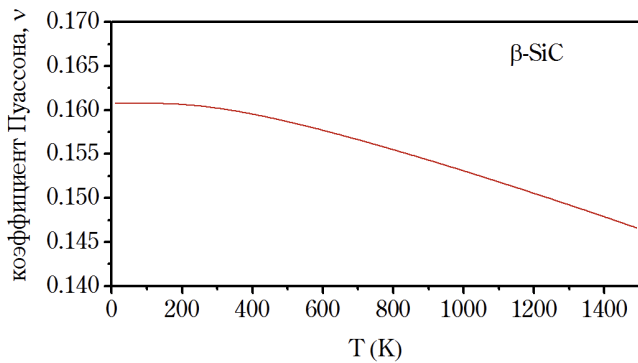


Рисунок 8. Расчетная температурная зависимость коэффициента Пуассона для β -SiC в диапазоне от 0 до 1500 К.

диапазоне температур в силу малого изменения объема. Таким образом, основной вклад в изменение энергии с ростом температуры дают фононы. При этом энергия нулевых колебаний в расчете на одну молекулу равна 0.22 эВ.

На рисунке 5 представлена рассчитанная зависимость изохорической и изобарической теплоемкости от температуры, и проведено сравнение с имеющимися экспериментальными данными [11–14]. Видно, что данные расчета и эксперименты находятся в превосходном согласии, что позволяет опираться на результаты расчетов в той области параметров, где данные экспериментов противоречивы или отсутствуют.

На рисунке 6 показано сравнение результатов моделирования коэффициента теплового расширения с данными экспериментов [15, 16], демонстрирующее хорошее совпадение, включая область низких температур, где важны квантовые эффекты.

На рисунке 7 показаны зависимости модулей всестороннего сжатия, сдвига и Юнга от температуры. Видно, что с ростом температуры происходит монотонное снижение значений модулей, но это изменение в рассмотренном диапазоне температур не превышает 10% от нормальных значений. На рисунке 8 показана расчетная зависимость коэффициента Пуассона от температуры.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе выполнены первопринципные расчеты изохорной и изобарной теплоемкости, коэффициента линейного теплового расширения, коэффициента Пуассона, а также модулей всестороннего сжатия, сдвига и Юнга β -SiC в диапазоне температур от 0 до

1500 К. При этом для расчета температурной зависимости упругих свойств использовался подход, основанный на квазигармоническом приближении, в рамках которого упругие константы рассчитывались из вторых производных свободной энергии Гельмгольца относительно деформации. Установлено, что результаты первопринципного моделирования находятся в превосходном согласии с имеющимися экспериментальными данными.

БЛАГОДАРНОСТИ

Результаты, представленные в данной работе, были получены с использованием оборудования ЦКП “Суперкомпьютерный Центр ОИВТ РАН”, ЦКП “Дальневосточный вычислительный ресурс” ИАПУ ДВО РАН и ЦКП МСЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Snead L L, Nozawa T, Katoh Y, Byun T S, Kondo S and Petti D A 2007 *J. Nucl. Mater.* **371** 329–377
2. Iveković A, Novak S, Dražić G, Blagoeva D and de Vicente S G 2013 *J. Eur. Ceram. Soc.* **33** 1577–1589
3. Li M, Zhou X, Yang H, Du S and Huang Q 2018 *Scr. Mater.* **143** 149–153
4. Katoh Y, Ozawa K, Shih C, Nozawa T, Shinavski R J, Hasegawa A and Snead L L 2014 *J. Nucl. Mater.* **448** 448–476
5. Baroni S, De Gironcoli S, Dal Corso A and Giannozzi P 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 515
6. Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Chiarotti G L, Cococcioni M, Dabo I et al 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 395502
7. Giannozzi P, Andreussi O, Brumme T, Bunau O, Nardelli M B, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Cococcioni M et al 2017 *J. Phys.: Condens. Matter* **29** 465901
8. Perdew J P and Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
9. Serrano J, Stremper J, Cardona M, Schwoerer-Böhning M, Requardt H, Lorenzen M, Stojetz B, Pavone P and Choyke W 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4360–4362
10. Hill R 1952 *Proc. Phys. Soc., London, Sect. A* **65** 349
11. Kelley K K 1941 *J. Am. Chem. Soc.* **63** 1137–1139
12. Collins A K, Pickering M A and Taylor R L 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 6510–6512
13. Pickering M A, Taylor R L, Keeley J T and Graves G A 1990 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **291** 95–100
14. Levinshtein M E, Rumyantsev S L and Shur M S 2001 *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe* (John Wiley & Sons)
15. Slack G A and Bartram S 1975 *J. Appl. Phys.* **46** 89–98
16. Li Z and Bradt R C 1987 Thermal Expansion and Elastic Anisotropies of SiC as Related to Polytype Structure *Silicon Carbide Symposium*