

黄磷中杂质扩散的分子动力学研究

【摘要】对黄磷中杂质的扩散的分子动力学研究具有重要的理论和应用意义。为了研究黄磷中杂质扩散的分子动力学，本文首先对晶体硅和无定形硅中杂质扩散的分子动力学研究。本文借助分子模拟软件计算出了晶体硅中氢在不同力场中的扩散系数，其中在 COMPASS 力场中的扩散系数为 $9.67 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ，DREIDING 中为 $2.00 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ，UNIVERSAL 中为 $9.83 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ；并计算了晶体硅中氧和磷在 UNIVERSAL 力场中的扩散系数，其值分别为 $5.17 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 和 $9.83 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 。本文实现了将晶体硅在熔融状态下转化为无定形硅的分子动力学模拟工作，并计算了无定形硅中氧、砷和磷的扩散系数，分别为 $5.32 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ， $1.88 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 和 $8.67 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 。本文建立了无定形磷-砷的扩散模型，并分别在 NVT 和 NPT 系综中计算了其在不同温度下（308 K，313 K，318 K 和 323K）的扩散系数和扩散长度。NVT 系综中，308 K，313 K，318 K 和 323K 下该模型的扩散系数分别为 $2.28 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ， $2.64 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ， $2.53 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 和 $2.04 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ；NPT 系综中为 $2.21 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ， $1.88 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ， $2.26 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 和 $1.57 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 。而通过扩散长度可估算出用区域熔法提纯磷时熔区的移动速度约为 0.15 mm/min 和 0.20 mm/min。

【关键词】黄磷、提纯、硅、分子动力学、扩散系数。

Molecular Dynamics Study of Diffusion of Impurities in Yellow Phosphorus

【Abstract】 It is of great significance to conduct the molecular dynamics study of diffusion of impurities in yellow phosphorus both theoretically and practically. In order to carry on the molecular dynamics study of diffusion of impurities in yellow phosphorus, the molecular dynamics study of diffusion of impurities in crystalline and amorphous silicon has been conducted first. With the help of the molecular stimulation software, the diffusion coefficients of hydrogen in crystalline silicon have been calculated under different force fields, which are $9.67 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $2.00 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $9.83 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ in the force field of COMPASS, DREIDING and UNIVERSAL respectively. And the diffusion coefficients of oxygen and phosphorus in crystalline silicon have been calculated under UNIVERSAL force fields, which are $5.17 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ and $9.83 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. In this study, the task of molecular dynamics stimulation of the change of crystalline silicon to amorphous silicon has been successfully implemented, and the diffusion coefficients of oxygen, arsenic and phosphorus in amorphous silicon have been calculated, which are $5.32 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $1.88 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and $8.67 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Besides, the diffusion model of amorphous silicon and arsenic has been built, its diffusion coefficients and diffusion lengths have also been calculated under different temperature (308 K, 313 K, 318 K and 325K) in NVT and NPT ensemble. Its diffusion coefficients are in NVT ensemble $2.28 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $2.64 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $2.53 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and $2.04 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and in NPT ensemble $2.21 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $1.88 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $2.26 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and $1.57 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; besides, the movement speed of the melting when purifying yellow phosphorus using zone melting method has been estimated as 0.15 and 0.20 mm/min by analyzing the diffusion lengths.

【Key words】 Yellow phosphorus; Purification; Silicon; Molecular Dynamics; Diffusion coefficient.

批注 [A1]:

目录

1	引言	3
1.1	课题背景	3
1.2	分子动力学原理	3
1.2.1	分子动力学方法	3
1.2.2	分子力场	5
1.2.3	边界条件	7
1.2.4	Verlet 积分算法	7
1.2.5	系综	8
2	杂质在熔融硅中的扩散	10
2.1	引言	10
2.2	模型原理简介	10
2.2.1	径向分布函数	10
2.2.2	扩散系数	11
2.3	晶体硅中的扩散模型	12
2.4	杂质在熔融硅中的扩散	17
3	杂质在黄磷中的扩散	21
3.1	引言	21
3.2	杂质砷在熔融磷中的扩散	21
4	总结与展望	25
4.1	总结	25
4.2	展望	25
	参考文献	27

1 引言

1.1 课题背景

黄磷是化工工业中重要的原料之一,其用途十分广泛。目前我国磷化工产业存在着能耗高、污染重、磷资源紧缺和高纯磷过渡依赖进口的问题^[1]。磷不仅是人体骨骼的重要组成元素,也是人体最主要能量载体三磷酸腺苷(Adenosine Triphosphate, ATP)的关键元素。人类的磷摄入主要通过摄入食物的形式,因此在食品工业中,对高纯磷的需求推动了磷的提纯的研究。众所周知,磷和砷都是第四主族元素,其相似的化学性质让两者经常以共存的形式出现,而高浓度的砷会增加患癌风险,故食品级的磷的提纯是十分必要的^[2]。

现有的传统的黄磷的提纯方法有:蒸馏法^[3],液液萃取法^[4],氧化法^[5]等。

蒸馏法是指原料磷在真空状态或惰性气体中通入水蒸气,在低于 573 K 的温度下进行多级真空蒸馏,磷以砷化氢形式进入气相,纯净磷被冷凝水保护,从而得到高纯磷。真空蒸馏法往往作为后处理手段,预先通过化学净化法将磷中的杂质转化成不易挥发的物质,或先用试剂将砷固定,然后再蒸馏得到高纯磷。

液液萃取法是指工业黄磷在氮气保护下,用二(2-乙基己基)磷酸,磷酸三丁酯或环芳烃作萃取剂,煤油、三氯甲烷或四氯甲烷中的一种作稀释剂,在 333 K~353 K 进行萃取,可使磷中杂质脱除率达 94%~98%。另一种液液净化法是以三氯甲烷或四氯甲烷为萃取溶剂,加入离子砷螯合剂和离子砷络合剂,在 323 K~343 K 进行萃取,砷进入萃取溶液后再经漂洗反萃进入水相,有机杂质进入有机相,可制备低砷磷。

氧化法早期一般采用硝酸、硝酸-硫酸混酸,以及高价铁盐作为氧化剂,将黄磷中的砷氧化成砷的氧化物并水合成亚砷酸;亚砷酸进入溶液相,经多次热水洗涤后将砷脱除。后来复合氧化增强剂的加入起到了相转移催化和乳化双重作用,使液态磷变为沙状颗粒,提高了氧化剂与砷的接触概率,即提高了脱砷效率。

而区域熔融法因为其过程无污染、工艺较简单易控和使用范围广等优点^[6]得到了广泛的关注。区域熔融法是通过杂质的分凝现象,将杂质浓度高的部分除去,从而达到提纯的目的。影响该法的分离效果的主要参数有有效分布系数 k_{eff} 和熔区移动速度 v 等,它们的取值范围与分子动力学参数如扩散系数有关。本课题通过对黄磷中杂质的分子动力学的研究,对黄磷的提纯作出进一步的讨论。

由于对黄磷中杂质扩散的分子动力学研究的工作并未系统的进行过,本文中为熟悉杂质扩散的分子动力学研究方法,首先在在相似的系统硅-杂质模型中进行了扩散的分子动力学模拟,与相关文献进行对比,分析出运用在熔融磷-杂质扩散模型中分子动力学所需的方法和参数。

1.2 分子动力学原理

1.2.1 分子动力学方法

分子动力学(Molecular Dynamics, MD)是在多体模拟的背景下一种对原子和分子物理运动的计算机模拟。在一定的时间内,原子分子间相互作用,给出原子运动的情况。最常见的情况是通过对牛顿运动方程的数值求解,再运用分子力学力场定义的粒子间作用力与势能,来获得相互作用的粒子组成的系统中原理和分子的运动轨迹,进而基于轨迹,使用一定的统计方法计算出

系统的力学、热力学、动力学等性质。在 Monte Carlo (MC) 模拟的成功运用之后，分子动力学方法在 1957 由 Alder 和 Wainwright^[7] 发展起来，最初萌芽与理论物理领域，后来逐渐被广泛运用了物理化学、材料科学和生物分子模型等领域。通常，分子动力学模拟研究主要包括三个步骤：第一，建立一个描述系统内部分子内和分子间相互作用的模型（即找到描述所模拟体系的分子力场）；第二，进行分子动力学模拟运算；第三，对计算结果进行分析，这不仅可以得到各种数据，而且还能检查模拟是否正常进行^[8]。

考虑含有 N 个分子或原子的运动系统，系统的能量为系统中分子的动能与系统总势能的总和。其总势能为分子中各原子位置的函数 $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ 。通常势能可分为分子间（或分子内）原子间的非键结范德瓦尔斯 (Van der Waals, VDW) 作用与分子内部势能 (int) 两大部分，如式 (1-1) 所示。

$$U = U_{VDW} + U_{int} \quad (1-1)$$

Van der Waals 作用一般可将其近似为 n 个原子对间的 Van der Waals 作用的加成。如式 (1-2) 所示。

$$U_{VDW} = u_{12} + u_{13} + \dots + u_{1n} + u_{23} + u_{24} + \dots = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n u_{ij}(r_{ij}) \quad (1-2)$$

式中， r_{ij} 为原子 i 和 j 间的距离。分子内势能则为各类型内坐标（如键伸缩、键角弯曲……）势能的和。

依照经典力学，系统中任一原子 i 所受的力为势能的梯度。如式 (1-3) 所示。

$$\vec{F}_i = -\nabla_i U = -\left(\vec{i} \frac{\partial}{\partial x_i} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y_i} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z_i} \right) U \quad (1-3)$$

因此，由牛顿运动定律可得 i 原子的加速度。如式 (1-4) 所示。

$$\vec{a}_i = \frac{\vec{F}_i}{m_i} \quad (1-4)$$

将牛顿运动定律方程式对时间积分，可预测 i 原子经过时间 t 后的速度与位置。

$$\frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_i = \frac{d}{dt} \vec{v}_i = \vec{a}_i \quad (1-5)$$

$$\vec{v}_i = \vec{v}_i^0 + \vec{a}_i t \quad (1-6)$$

$$\vec{r}_i = \vec{r}_i^0 + \vec{v}_i^0 t + \frac{1}{2} \vec{a}_i t^2 \quad (1-7)$$

式中， \vec{r} 及 \vec{v} 分别为粒子的位置与速度，上标“0”为各物理量的初始值。先由系统中各分子位置计算系统的势能，再由式 (1-3) 和式 (1-4) 计算系统中各原子所受的力及加速度，然后在式 (1-5)、(1-6) 及 (1-7) 中令 $t = \delta t$ ， δt 表示一非常短的时间间隔，则可得到经过 δt 后各分子的位置及速度，预测再经过 δt 后各分子的位置及速度……如此反复循环，可得到各时间下系统分子运动的位置、速度及加速度等资料^[9]。

在分子动力学中，首先将有 N 个粒子构成的系统抽象成 N 个相互作用的质点，每个质点具有

装 订 线

坐标、质量、电荷及成键方式，按目标温度根据 Boltzmann 分布随机指定个质点的初始速度，然后根据所选用的力场中的相应的成键和非键能量表达式对质点间的相互作用能以及每个质点所受的力进行计算。接着依据牛顿力学计算出各质点的加速度及速度，从而得到经一定积分步长（time step, 通常 1fs）后各质点新的坐标和速度，这样质点有移动了。经一定积分步数后，质点就有了运动轨迹。设定时间间隔对轨迹进行保存。最后可以对轨迹进行各种结构、能量、热力学、动力学、力学等的分析，从而得到感兴趣的计算结果^[10]。

1.2.2 分子力场

分子力场是指用来描述粒子系统的势能的数学函数的形式和参数，它描述决定着分子中原子的拓扑结构和运动行为，由原子类型列表、势函数和力场参数三部分组成。力场函数和参数集可从实验工作和高阶量子力学计算中获得。

一般来说，分子力学得以完成是基于以下几点假设的：（1）Born-Oppenheimer^[11]近似，将系统能量看成是原子坐标的函数；（2）简化的相互作用模型甚至简化的函数形式，如一般将键合作用看成包含键的伸缩震动、键角的打开和关闭、围绕单键的旋转等，键的伸缩震动势能函数即使使用最简单的胡克（Hooke）定律也可得到可接受的结果；（3）力场具有可移植性。

通常体系总的势能可以表示为式（1-8）^[12]。

$$E_{total} = E_{valence} + E_{nonbond} + E_{crossterm} \quad (1-8)$$

这里 $E_{valence}$ 表示成键能， $E_{nonbond}$ 表示非键能， $E_{crossterm}$ 表示交叉项。其中成键能 $E_{valence}$ 又包括键伸缩能 E_{bond} 、键弯曲能 E_{angle} 、二面角扭转能 $E_{torsion}$ 等。键伸缩能是由化学键在成键方向伸缩运动引起的能量变化。如式（1-9）所示。

$$E_{valence} = \frac{1}{2} k_b (l - l_0)^2 \quad (1-9)$$

l 为相连粒子间的距离。键弯曲能反应键角对分子能力的影响。如式（1-10）所示。

$$E_{angle} = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (1-10)$$

θ 为三个相邻粒子间的键角。二面角扭转能特指单键旋转造成骨架扭曲而产生的能力变化。如式（1-11）所示。

$$E_{torsion} = \sum_n A_n \cos(n\phi) \quad (1-11)$$

ϕ 为双面扭转角。上面公式中 k_b 、 k_θ 和 A_n 就属于力场参数的范畴。

非键能 $E_{nonbond}$ 一般包括范德华能 E_{vdw} 和库伦能 $E_{coulomb}$ ，二者分别代表未键和的分子之间的 Lenard-Jones (L-J)^[13]作用和静电相互作用，具体表达式如式（1-12）所示。

$$E_{vdw} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1-12)$$

$$E_{coulomb} = \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (1-13)$$

式中 r_{ij} 表示粒子 i 和 j 间的距离， ϵ 和 σ 为势能参数，因粒子的种类而异， q_i 和 q_j 表示第 i 个粒

子和第 j 个粒子所带的电荷。

表 1.1 常用的力场及其使用范围

力场名称	使用范围	特点
AMBER ^[14]	蛋白质、多糖、核酸等生物大分子、气态分子	力场参数主要来自于实验数据
CHARMM ^[15]	有机分子、聚合物、生物大分子	能够得到与实验值相近的结构、作用能、振动频率
DREIDING ^[16]	分子聚集体	精确计算物质结构能、构象能、晶体排列
UFF ^[17]	高分子、金属、无机分子	适用广泛、可以用于其他力场没有参数化的系统
COMPASS ^{[18][19]}	高分子、无机分子、金属离子、氧化物	统一了有机和无机体系、适合共混和表面研究

目前常用的力场及它们的适用范围和特点如表 1.1 所示。本模拟采用了 DREIDING, UFF (Universal Force Field)和 COMPASS(Condensed-phase Optimized Molecular Potential for Atomistic Simulation Studies) 力场, 下面对上述三个力场进行简介。

在 AMBER、CHARMM 等“求精型”力场中, 常会出现由于环境的轻微改变, 相似原子的力常数 and 几何参数随之发生重要变化的情况, 并且“求精型”力场无法对新的原子或新的键类型进行清楚的归类。DREIDING 力场所使用的参数被人为地限制在简单普适的规则上, 这就是同类力常数合并的概念, 这样一来, 对于缺少实验数据的分子结构的预测就方便了许多。DREIDING 允许在力场中加入新的原子。

UFF 十分具有普适性, 它几乎可以模拟整个元素周期表的元素, 其立场参数仅基于元素的杂化和连通性规则^[20]。UFF 中的原子类型是由五个参数描述, 前两个参数与原子化学符号有关, 若某元素符号只有一个字母, 则用下划线填充第二个参数的位置 (如 N_ 是氮, He 为氦)。第三个参数描述原子的杂化规则或几何结构: 1 表示线性 (sp^1), 2 表示三角 (sp^2), R 表示共振 (Resonant) 等。第四、五个参数用作如形式氧化态等的替代参数的标志。Rh6+3 表示+3 形式氧化态的八面体铑。DREIDING 也是用五个参数来描述原子类型, 规则与 UFF 描述规则类似, 但 DREIDING 用其第四个参数来描述隐式氢原子 (不被明确包括在计算中的氢原子) 的个数, 第五个参数来表示如形式氧化态等的替代参数。表 1.2 列出了当前 UFF 原子类型和相关参数。

表 1.2 原子类型及相关参数^[17]

原子类型	价键		非键	有效电荷
	键长	键角	距离	
H_	0.354	180	2.886	0.712
He4+4	0.849	90	2.362	0.098
C_R	0.729	120	3.851	1.912
Si3	1.117	109.47	4.295	2.323
P_3+3	1.101	93.8	4.147	2.863
P_3+5	1.056	109.47	4.147	2.863

装订线

COMPASS 是一种基于“从头算”（ab initio）的力场。简单来说，从头算是用作为一整套相似化合物中能量最小化和扭曲分子产生势能，以及决定单个原子的局部电荷的。一种非线性最小二乘的拟合用来最优价参数，并最小化量子力学可观察量的平方偏差之和等。表征剩下的非键作用（Lenard-Jones 中 r 和 ϵ 参数）的参数通常用正则系综中的一系列的液态模拟的经典研究途径获得^[21]。在处理有机与无机体系时，采用分类别处理的方式，不同体系采用不同的模型，即使对两类体系的混合，仍然能够采用合理的模型描述。

1.2.3 边界条件

执行分子动力学计算通常选取一定数目 N 的分子，将其置于一立方体的盒子中。设盒子的边长为 L ，则其体积 $V=L^3$ 。若分子的质量为 m ，则系统的密度如式（1-14）所示。

$$d = \frac{Nm}{L^3} \quad (1-14)$$

模拟计算中，为使计算中系统的密度维持恒定，通常采用周期性边界条件（Periodic Boundary Condition, PBC）。周期性边界条件已经广泛地运用到了结晶固体^[22]的性质的研究中，而将该方法运用到如分子^[23]，固体缺陷^[24]等非周期系统中的研究也在快速地展开。这种研究兴趣的产生主要是考虑到该方法的三个优点^[25]：第一，PBC 是一种将边界条件运用到粘稠物质中的简单方法；第二，PBC 与平面波扩展方程能良好兼容，这样使得分子动力学模拟中力的计算相对简单；第三，统一的数值计算过程可同时用于周期和非周期系统。周期性边界条件的数学表达式如式（1-15）所示^[26]。

$$A\left(\begin{matrix} \vec{x} \\ \vec{x} \end{matrix}\right) = A\left(\begin{matrix} \vec{x} + \vec{n}L \\ \vec{x} \end{matrix}\right), \vec{n} = (n_1, n_2, n_3) \quad (1-15)$$

因为在计算中利用最近镜像的观念，因此需采用截断半径的方法计算非键结的远程作用力，否则会因重复计算粒子所受的力而导致不正确的计算结果。当粒子间的距离大于截断半径时，其范德瓦尔斯势能为零。

1.2.4 Verlet 积分算法

在分子动力学计算中，必须解式（1-5）、（1-6）及（1-7）的牛顿运动方程以计算速度与位置。一般分子动力学计算中，最常用的方法为 Verlet^[27]所发展的数值解法。最早的 Verlet 方法，将粒子的位置以泰勒式展开。如式（1-16）所示。

$$r(t + \delta t) = r(t) + \frac{d}{dt} r(t) \delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2}{dt^2} r(t) (\delta t)^2 + \dots \quad (1-16)$$

式中 $r(t)$ 表示位置随时间改变的函数， δt 表示时间间隔。将 δt 换为 $-\delta t$ 得式（1-17）。

$$r(t - \delta t) = r(t) - \frac{d}{dt} r(t) \delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2}{dt^2} r(t) (\delta t)^2 + \dots \quad (1-17)$$

将式（1-16）与式（1-17）相加得式（1-18）。再将式（1-19）代入式（1-18）。

$$r(t + \delta t) \approx -r(t - \delta t) + 2r(t) \delta t + \frac{d^2}{dt^2} r(t) (\delta t)^2 \quad (1-18)$$

$$\frac{d^2}{dt^2} r(t) = a(t) \quad (1-19)$$

$a(t)$ 为加速度，故依据式(1-18)，可由 t 及 $t-\delta t$ 的位置预测 $t+\delta t$ 时的位置。将式(1-16)与式(1-17)相减，得速度式(1-20)。

$$v(t) = \frac{dr}{dt} = \frac{1}{2\delta t} [r(t+\delta t) - r(t-\delta t)] \quad (1-20)$$

如此一来，时间 t 时的速度可有 $t-\delta t$ 及 $t+\delta t$ 的位置得到。Verlet 式的缺点在于式(1-20)中含有 $1/\delta t$ 项，由于实际计算中通常选取很小的 δt 值（ δt 约 $10^{-15} s$ ），容易导致误差，为了矫正此缺点，Verlet 发展出另一种 Leap-frog 算法^[28]，它通过体系 $t-\delta t/2$ 对应的 $v(t-\delta t/2)$ ，以及 $r(t)$ 和 $a(t)$ 计算得出 $t+\delta t/2$ 时刻速度 $v(t+\delta t/2)$ 以及 $t+\delta t$ 时刻的 $r(t)$ 和 $a(t)$ 。Leap-frog 的优点在于给出速度项，缺点是位置和速度计算不同步，不能计算动能贡献。Verlet Velocity^[29]算法克服 Leap-frog 算法的不同步性，具体公式如式(1-21)、(1-22)和(1-23)所示。

$$r(t+\delta t) = r(t) + v(t)\delta t + \frac{a(t)\delta t^2}{2} \quad (1-21)$$

$$a(t+\delta t) = \frac{F(t+\delta t)}{m} \quad (1-22)$$

$$v(t+\delta t) = v(t) + \frac{1}{2}\delta t[a(t) + a(t+\delta t)] \quad (1-23)$$

1.2.5 系综

系综是指在某些宏观条件固定的情况下大量结构和性质完全相同的出于各种运动状态的大量系统的集合。它既不是纯粹的假设也不是物质实体，而是为了建立宏观与微观联系而建构的概念方法。其假设包括：第一，如果系综体系的热力学状态及所处环境和实际体系的完全相同，则在系综体系数目无限大时，体系任一力学的时间平均等于其系综平均；第二，在一个孤立体系的代表系综中，系综体系以相等的概率均匀的分布在实际体系的所有可能的围观状态下，即孤立体系的所有可能微观状态出现的机率相等。根据不同的约束条件，系综可分为微正则系综和正则系综等。

微正则系综中，粒子数 N 、体积 V 、能量 E 都保持不变，它是一个孤立的、保守的系统的系综，在这种系综中，系统沿着相空间中的恒定能量轨道演化。以 Leap-frog 算法为例，其分子动力学算法如式(1-24)、(1-25)及(1-26)所示。

$$\vec{v}_i\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = \vec{v}_i\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) + \frac{\vec{F}_i(t)}{m} \delta t \quad (1-24)$$

$$\vec{r}_i(t+\delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) \delta t \quad (1-25)$$

$$\vec{v}_i(t) = \frac{1}{2} \left[\vec{v}_i\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) + \vec{v}_i\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) \right] \quad (1-26)$$

正则系综是针对一个粒子数 N 、体积 V 、问题 T 保持不变，同时总动量 P 为零的系统。为了

装订线

保持系统温度不变，通常运用的方法是让系统与外界处于热平衡状态。由于温度与系统的动能有直接的关系，正则系综的分子动力学模拟就是在运动方程上加上动能恒定的约束。该系综中速度校正法的分子动力学计算的基本关系式如式（1-27）及（1-28）所示。

$$\vec{v}_i\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = \vec{v}_i\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right)\beta + \frac{\vec{F}_i(t)}{m}\delta t \quad (1-27)$$

$$\beta^2 = \frac{[3(N-1)k_B T_v / m]}{\sum_{i=1}^N \left[\vec{v}_i\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) \right]^2} \quad (1-28)$$

式中， β 为速度校正因子； T_v 为所设定的温度； k_B 为玻尔兹曼常数。此方法的 $\vec{r}_i(t+\delta t)$ 与 $\vec{r}_i(t)$ 的计算方法与微正则系综中的算法相同^[30]。

装
订
线

2 杂质在熔融硅中的扩散

2.1 引言

硅在国民生产中具有重要的用途，不同纯度的硅材料可以引用到不同的领域，例如纯度为 99%（2N）的工业硅主要做工业添加剂，纯度为 99.9999999%（9N）以上的电子级多晶硅主要用作半导体芯片等，太阳能电池需要的硅纯度在 99.9999%（6N）以上。

一般来说，经过浮选和磁选后的硅石放在电弧炉和还原碳生成冶金级硅，然后可进一步提纯得到更高级数的硅。目前对太阳能级的硅的提纯研究较多。已形成规模化生产的传统方法有和有改良西门子法和硅烷法。改良西门子法是以 HCl（或 Cl₂, H₂）和冶金级工业硅为原料，在高温下合成为 SiHCl₃，最后用超高纯的氢气对 SiHCl₃ 还原而生长成高纯多晶硅棒。硅烷法是以氟硅酸、钠、铝、氢气为主要原料制取高纯硅烷，然后硅烷分解生产多晶硅的工艺。

正在开发的技术主要包括等离子体提纯和区域悬浮熔炼等方法。等离子弧熔炼作为一种新型的熔炼方法其作用正在材料加工中越来越突出，最主要的用途之一就是用于金属材料的提纯和精炼。区域悬浮熔炼是利用感应圈（电子束或离子束）使合金棒加热熔化一段并从下端逐步向上端移动，凝固过程也随之顺序进行，利用杂质在固液两相平衡浓度差异，反复熔化使杂质偏析，当熔化区走完一遍之后，对于平衡分配系数小于 1 的杂质将富集到上端，此种提纯方法对除去工业 Si 中大部分平衡分配系数很小的杂质非常有效。

由于当前对能耗的要求较高，故硅的提纯需要在能耗与产率找到平衡点，这样就对提纯的理论研究有了更高的要求。扩散系数的计算及温度对扩散系数的影响是提纯研究中重要的一环，扩散系数的大小直接影响到提纯的效果，也直接决定了提纯时的温度。本章对晶体硅中硅中氢、氧和磷杂质，以及熔融硅中氧、砷等杂质的扩散系数的研究。

2.2 模型原理简介

2.2.1 径向分布函数

在一个粒子（原子、分子或胶体等）系统中，径向分布函数（Radial Distribution Function, RDF） $g(r)$ 描述的是密度随与参考粒子的距离的变化规律。若给定一个粒子与原点，且 $\rho = N/V$ 为粒子的平均数密度，那么距离原点 r 处的区域时间平均密度为 $\rho g(r)$ 。简单地说，RDF 是测量距离给定的原点粒子 r 出找到粒子可能性的一种尺度。

定义径向分布函数 $g(r)$ 如式 (2-1) 所示。

$$\rho g(r) 4\pi r^2 = dN \tag{2-1}$$

式中 ρ 为系统的密度。若系统的分子数目为 N ，则由以上的关系可得式 (2-2)。

$$\int_0^\infty \rho g(r) 4\pi r^2 dr = \int_0^\infty dN = N \tag{2-2}$$

由式 (2-1) 得径向分布函数与 dN 的关系。如式 (2-3) 所示。

$$g(r) = \frac{dN}{\rho 4\pi r^2 dr} \tag{2-3}$$

径向分布函数可以解释为系统的区域密度与平均密度的比。分子动力计算径向分布函数的方法如

装订线

式 (2-4) 所示。

$$g(r) = \frac{1}{\rho 4\pi r^2 \delta r} \frac{\sum_{i=1}^T \sum_{j=1}^N \Delta N(r \rightarrow r + \delta r)}{N \times T} \quad (2-4)$$

式中 T 为计算的总时间（步数）； δr 为设定的距离差； ΔN 为介于 $r \rightarrow r + \delta r$ 间的分子数目。

对于 r 比较小的情况， $g(r)$ 主要表征原子的堆积状况及各个键之间的距离。对于长程的性质，由于对于给定的距离找到原子的机率基本相同，所用 $g(r)$ 随着 r 的增大而变得平缓，最后趋向于恒值，该值通过归一化条件定义为 1。通常，对于晶体，由于其有序的结构，径向分布函数有长程的峰，而对于非晶态物质，则径向分布函数一般只有短程的峰。

2.2.2 扩散系数

本模拟中计算扩散系数使用 Einstein 法^[31]，该法是 A. Einstein 于 1905 年在布朗运动的基础上在其著作中阐释出来^[32]。此方法需要运用均方位移 (Mean Squared Displacement, MSD) 的概念。在统计力学中，MSD 是随机运动空间幅度的最常用指标。分子动力计算系统中的原子由起始位置不停移动，每一瞬间各原子的位置皆不相同。以 $\vec{r}_i(t)$ 表示 t 时粒子 i 的位置。粒子位移平方的平均值称为均方位移如式 (2-5) 所示。

$$MSD = R(t) = \left\langle \left| \vec{r}(t) - \vec{r}(0) \right|^2 \right\rangle \quad (2-5)$$

式中括号表示平均值。依据统计原理，只要分子数目够多，计算时间够长，系统的任一瞬间均可当作时间的零点，所计算的平均值应相同。因此，有储存的轨迹计算均方位移应将各轨迹点视为零点。设分子动力计算共收集了 n 步轨迹，各步的位置向量分别为 $\vec{r}(1), \vec{r}(2), \dots, \vec{r}(n)$ ，通常将此轨迹分为相等数目的两部分，计算均方位移时，每次计算 $R(t)$ 皆取 $n/2$ 组数据的平均。将轨迹分为 $\vec{r}(1), \vec{r}(2), \dots, \vec{r}(n/2+1)$ ，及 $\vec{r}(n/2+1), \vec{r}(n/2+2), \dots, \vec{r}(n)$ 。设步数的时间间隔为 δt ，因为任一瞬间均可视为零点，故均方位移如式 (2-6)、(2-7)、(2-8) 及 (2-9) 所示。

$$R(\delta t) = \frac{\left| \vec{r}(2) - \vec{r}(1) \right|^2 + \left| \vec{r}(3) - \vec{r}(2) \right|^2 + \dots + \left| \vec{r}(n/2+1) - \vec{r}(n/2) \right|^2}{n/2} \quad (2-6)$$

$$R(2\delta t) = \frac{\left| \vec{r}(3) - \vec{r}(1) \right|^2 + \left| \vec{r}(4) - \vec{r}(2) \right|^2 + \dots + \left| \vec{r}(n/2+2) - \vec{r}(n/2) \right|^2}{n/2} \quad (2-7)$$

.....

$$R(m\delta t) = \frac{\left| \vec{r}(m+1) - \vec{r}(1) \right|^2 + \left| \vec{r}(m+2) - \vec{r}(2) \right|^2 + \dots + \left| \vec{r}(m+n/2) - \vec{r}(n/2) \right|^2}{n/2} \quad (2-8)$$

.....

装订线

$$R(n\delta t/2) = \frac{\left| \vec{r}(n/2) - \vec{r}(1) \right|^2 + \left| \vec{r}(n/2+2) - \vec{r}(2) \right|^2 + \dots + \left| \vec{r}(n) - \vec{r}(n/2) \right|^2}{n/2} \quad (2-9)$$

式(2-9)为计算某一个粒子的均方位移,如计算系统中所有粒子的均方位移则需要再对粒子数平均。

Einstein 方程假设物质在分子中自由运动,且均方位移的值已经对粒子数 N 做了平均,在这种情况下,MSD 与扩散系数呈线性关系^[33],则有如式(2-10)所示的关系^[34]。

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta r^2(t) \rangle}{6t} \quad (2-10)$$

式中 D 为扩散系数, $\langle \Delta r^2(t) \rangle = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle$ 。

2.3 晶体硅中的扩散模型

打开 Materials Studio (MS) 软件,建立新的项目并将软件包中的硅原胞模型导入,然后将该原胞通过对称扩展为 $2 \times 2 \times 2$ 的立方周期性超晶体,如下图 2.1 所示。

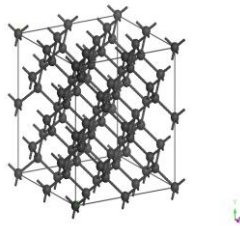


图 2.1 $2 \times 2 \times 2$ 硅超晶胞的球棍模型示意图

再根据 Forcite Analysis 得出其径向分布函数 (RDF), 如下图 2.2 所示。

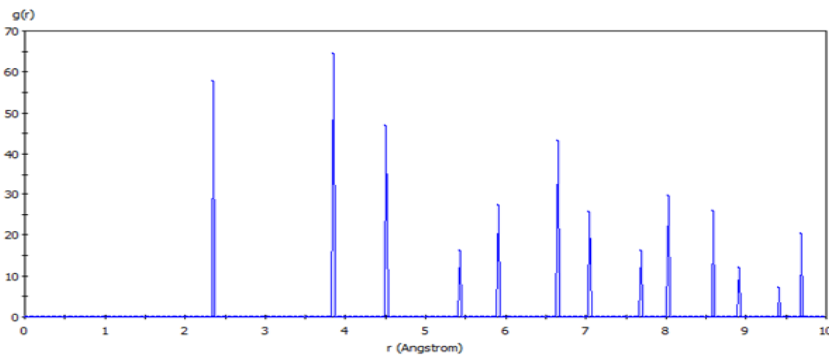


图 2.2 硅晶体的径向分布函数

从图 2.2 可以看出,由于径向分布函数可以理解为系统的区域密度与平均密度的比,且晶体的结构十分有序,晶体硅的径向分布函数有长程的峰。Forcite Analysis 中截断长度为 20 \AA , 间隔 0.2 \AA

装 订 线

取一个数据，其数值关系可简要地用表 2.1 表示。从表 2.1 中可以看出，由于硅晶体中的键长为 2.351Å，所以在 r 值为 2.351Å 及其倍数和满足立方体的几何关系时， $g(\sigma)$ 都不为零。例如在 r 值为 4.410Å 时， $g(\sigma)$ 值为 46.978，表示在距离参考原子 4.410Å 处有两个硅原子，因为 $95/46.978 \approx 2$ ，这与实际情况相符。

表 2.1 径向函数数值关系

r(Å)	g(σ)
0.000~2.330	0.000
2.350	57.675
2.370~3.810	0.000
3.830	65.141
3.850~4.390	0.000
4.410	46.978
.....

为计算氢在晶体硅中的扩散系数，在硅晶体的原胞中加入三个氢原子，如图 2.3 所示。当该晶胞生成后，原子可能不是等价地分布在晶胞中，所以要进行分子动力学模拟在平衡晶胞，称为结构弛豫。在 MS 软件中的选取 Modules| Forcite| Calculation 中设置动力学的相关参数。第一步在 NVT 系综中进行平衡，初始速度为随机速度。温度为 298 K，压强为 0.1 MPa，时间步长设置为 1.0 fs，总平衡时间为 10.0 ps。第一步平衡结束后，在该晶胞的基础上再进行第二步的平衡，初始速度延续第一步平衡后的速度。第二步在 NVE 系综中进行，温度和时间步长不变，但总平衡时间增加到 50.0 ps。整个平衡过程是在 COMPASS 力场中进行的。

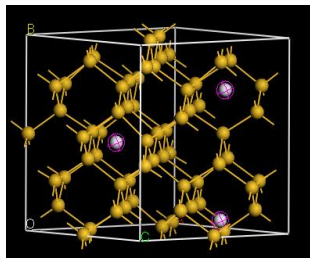


图 2.3 氢原子在晶体硅中的扩散模型

平衡结束后，对晶胞进行分子动力学的运行和分析。从图 2.4 中可看出，平衡过程中系统的温度在 298K 附近波动，说明系统已达到平衡。在菜单栏中选取 Modules| Forcite| Analysis，这样便可得出均方位移和时间的对应数据，再用 ORIGIN7.5 软件进行线性拟合得出其函数关系，如下图所示。从图 2.5 中看出，拟合直线的斜率为 5.80×10^{-6} ，根据 Einstein 法可得出氢原子在晶体硅中的扩散系数为 $0.967 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

表 2.2 分别列出了用 COMPASS、UNIVERSAL 和 DREIDING 力场算出来的该扩散系数，其他平衡参数均与上述过程一致，其均方位移与时间的线性拟合如图 2.5、2.6 及 2.7 所示。由文献^[35]可得，氢原子的扩散可表示为式 (2-11)。

$$D_H = 4.2 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{0.56eV}{kT}\right) cm^2/s \quad (2-11)$$

这样计算出来的扩散系数通常在 10^{-10} 数量级上。但是这三个力场都属于“求全型”力场，故对于具体的氢原子在晶体硅中的扩散模型来讲，这三个力场都不能得出精确的结果。其次，考虑到本模拟中的模型只由一个硅晶体原胞和三个氢原子构成，模拟结果的偏差也在预料之中。

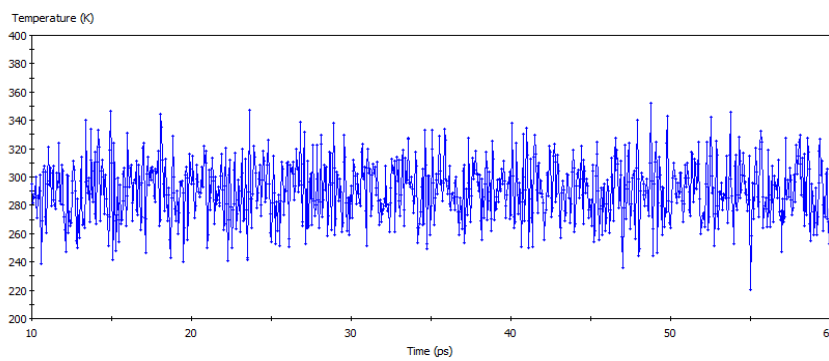


图 2.4 298K, 0.1MPa 时, COMPASS 力场中晶体硅-氢扩散模型中平衡过程的温度随时间的变化

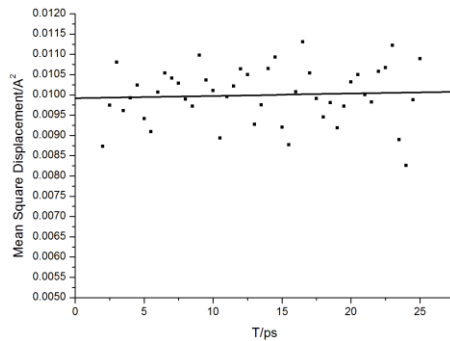


图 2.5 298K, 0.1MPa 时, COMPASS 力场下氢原子在晶体硅中均方位移与时间的线性拟合

装 订 线

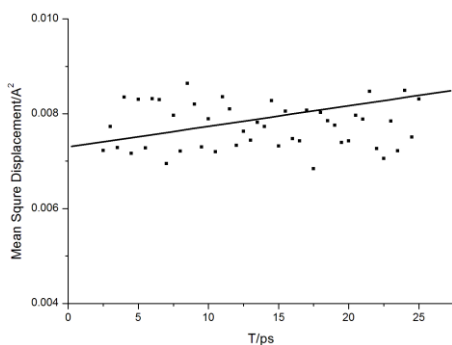


图 2.6 298K 时，DREIDING 力场下氢原子在晶体硅中均方位移与时间的线性拟合

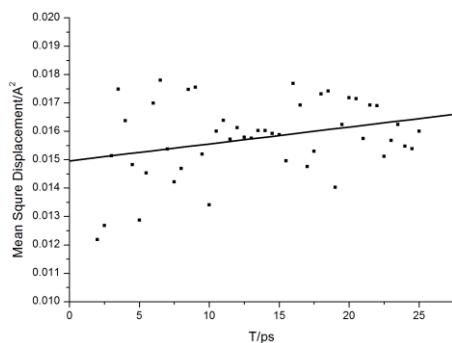


图 2.7 298K, 0.1MPa 时，Universal 力场下氢原子在晶体硅中均方位移与时间的线性拟合

表 2.2 298K, 0.1MPa 时，不同力场计算出的氢原子在晶体硅中扩散系数

力场类型	拟合直线斜率 ($\times 10^{-6}$)	扩散系数/ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
COMPASS	5.80	9.67×10^{-11}
DREIDING	1.2	2.00×10^{-11}
UFF	59.0	9.83×10^{-10}

再将 UFF 运用到氧和磷原子在晶体硅的扩散模型中。本模拟与氢原子在硅晶体中模拟所使用的方法基本相同。拟合直线斜率为 3.10×10^{-6} ，根据 Einstein 法可得出氧原子在晶体硅中的扩散系数为 $5.17 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。关于磷原子的计算结果在图 2.8、2.9 和表 2.3 中也可得出。

装 订 线

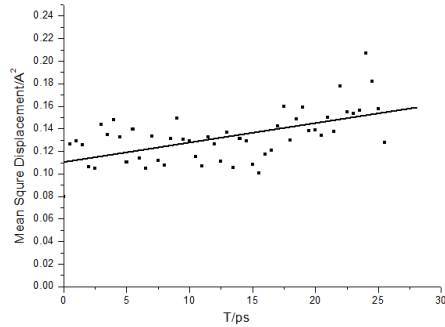


图 2.8 298K, 0.1MPa 时, Universal 力场下氧原子在晶体硅中均方位移与时间的线性拟合

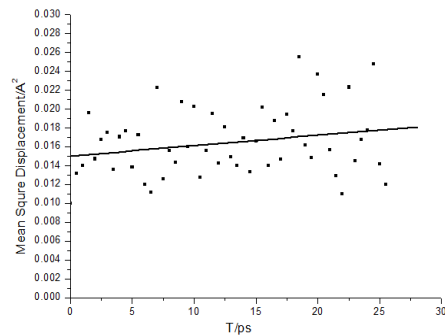


图 2.9 298K, 0.1MPa 时, Universal 力场下磷原子在晶体硅中均方位移与时间的线性拟合

表 2.3 298K, 0.1MPa 时, Universal 力场下不同原子在晶体硅中的扩散系数

原子	拟合直线斜率 ($\times 10^{-6}$)	扩散系数/ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
氢	59.0	9.83×10^{-10}
氧	3.10	5.17×10^{-11}
磷	59.5	9.92×10^{-10}

有研究工作^{[35][36]}指出氧和磷在晶体硅中扩散系数可分别由式 (2-12) 和 (2-13) 计算。

$$D_o = 0.07 \exp(-2.44eV/kT) \text{cm}^2 / s \quad (2-12)$$

$$D_p = 7.4 \times 10^{-2} \exp(-3.30eV/kT) \text{cm}^2 / s \quad (2-13)$$

本模拟的计算结果与文献值有一定的差距, 主要原因在氢的模拟中已经分析过, 这里就不再赘述。文献里所使用力场均为特定系统对计算方法和运用到的函数进行了修正, 将“求全型”力场发展为了“求精型”力场, 故其计算结果更加精确可靠。杂质在晶体硅中的扩散系数的计算的主要目的是熟悉分子动力学研究的具体方法和步骤, 并分析其中出现的问题, 对分子动力学的应用和相关概念有更深入的理解。该部分模型虽被简化, 但其结论仍可对接下来杂质在熔融硅和杂质在黄磷中的扩散行为的研究提供参考和对比, 通过对 Materials studios 软件的熟悉, 对后面部分的研究提供了很大帮助。

通过杂质氢、氧和磷在晶体硅中的扩散行为的研究可以得出结论, 扩散系数关于温度的函数

装 订 线

可表示为式 (2-14)。

$$D = D_0 \exp(-E_D / kT) \quad (2-14)$$

式 (2-14) 中 D_0 为指前因子, E_D 为扩散活化能。

2.4 杂质在熔融硅中的扩散

按照上文 2.3 小节同样方法建立 $2 \times 2 \times 2$ 硅的立方周期性超晶体, 用与文献^[38]相同的方法将该硅晶体在 1700 K, 0.1 MPa, 以及 COMPASS 力场下进行熔融。由于在熔融过程中硅原子间的键作用发生了变化, 故需将该无定形硅中的键打断再重新连接成与当前无定形硅相匹配的键类型和数量, 如图 2.10 所示。

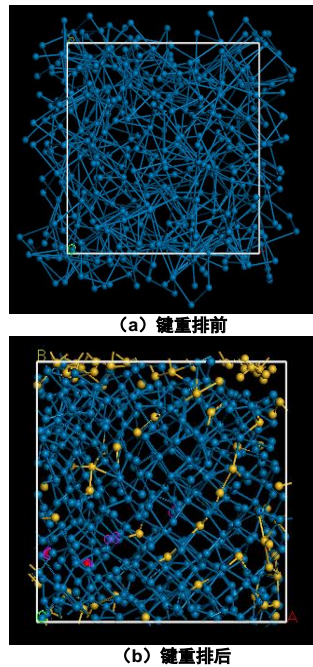


图 2.10 1700K, 0.1MPa 下, 用 COMPASS 力场熔融后的无定形硅示意图

图 2.11 为键重排后的无定形硅的径向分布函数, 可看出硅原子的分布情况与熔融前相比发生了巨大变化。

装 订 线

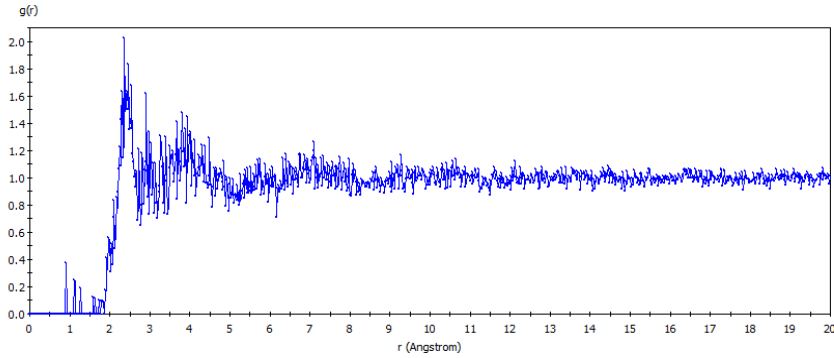


图 2.11 1700K, 0.1MPa 下, 用 COMPASS 力场熔融后的 2×2×2 无定形硅的径向分布函数

在该系统中加入 3 个氧原子建立其扩散模型。由于无定形硅与晶体硅在原子相互作用力上有着巨大的差异, 故对无定形硅晶胞的平衡应采用不同的方法。考虑靠无定形硅结构相对不够稳定, 其体积在平衡过程中会发生变化, 故第一步平衡在 NPT 系综中进行, 指定氧原子为 UFF 中的 O_1 力场, 硅原子为 Si3 力场。平衡时间为 10 ps, 温度为 1700 K, 压力为 0.1 MPa。图 2.12 为该扩散模型密度随时间的变化图。

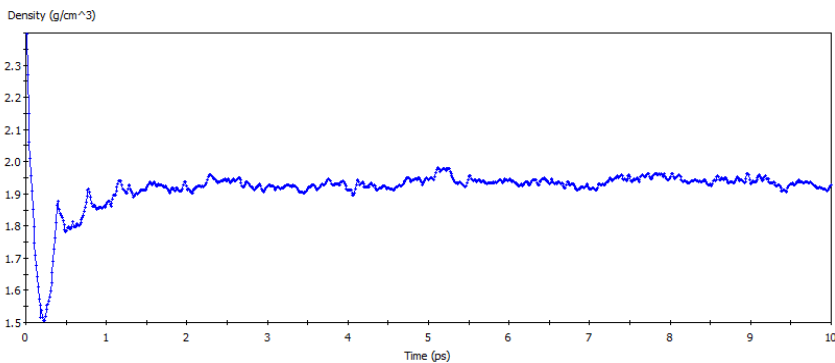
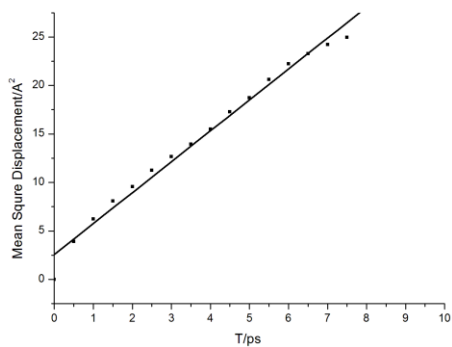


图 2.12 1700K, 0.1MPa 下, COMPASS 力场中无定形硅-氧扩散模型中平衡过程的密度随时间的变化

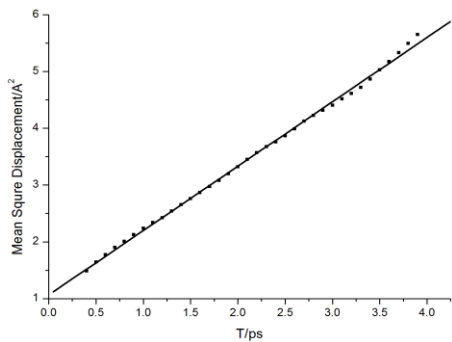
第二步平衡基本与上文 2.2 小节中杂质在晶体硅中扩散一致, 不同的是本次模拟采用的温度为 1700 K。平衡之后用同样的方法拟合分析出的均方位移数据, 从而算出扩散系数。本次模拟的杂质初氧以外, 还有磷和砷, 图 2.12 (a)、(b) 及 (c) 分别为无定形硅与三种杂质的扩散模型的均方位移随时间变化的拟合图。表 2.4 列出了相应计算出了扩散系数。

表 2.4 1700K, 0.1MPa 时, Universal 力场下不同原子在无定形硅中的扩散系数

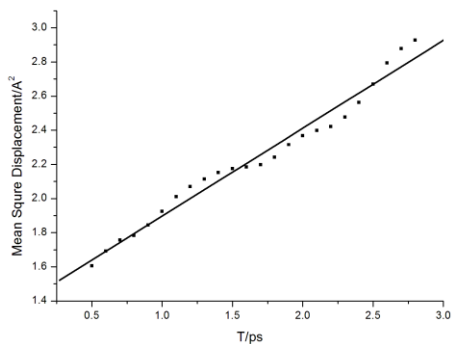
原子	拟合直线斜率	扩散系数/ ($m^2 s^{-1}$)
氧	3.19	5.32×10^{-9}
砷	1.13	1.88×10^{-9}
磷	0.52	8.67×10^{-10}



(a) 无定形硅-氧



(b) 无定形硅-砷



(c) 无定形硅-磷

图 2.13 1700K, 0.1MPa 时, Universal 力场中不同原子在无定形硅中的均方位移与时间的线性拟合

装 订 线

由参考文献^[39]可得,在1700 K时该文献理论计算出了这三种杂质的扩散系数的数量级在 $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$,而本模拟的结果与参考文献值相比只小几倍到十几倍,考虑到前文2.2小节中分析到的因素,本模拟的结果相对令人满意。扩散系数随着相对原子质量的增加应减小,砷的相对原子质量大于磷的相对原子质量,本模拟中却出现了含砷模型的扩散系数比含磷模型的扩散系数大的情况,但不到两倍的差距仍是在可以理解的范围内。

装
订
线

3 杂质在黄磷中的扩散

3.1 引言

黄磷为黄色或淡黄色的蜡状物质，能在空气中自燃，一个大气压下，其熔点为 317.25 K，沸点为 553.65 K。其固体密度在 284.15 K 下为 1.826g/cm³，在 308.15 K 下为 1.840g/cm³，而黄磷液态的关于温度的密度函数如（3-1）所示。

$$\rho = 1.7862 - (9.195 \times 10^{-4})t \quad (3-1)$$

式中 ρ 为密度，单位为 g/cm³， t 为温度，单位是℃，且 283.15 K < t < 553.2 K。黄磷有两种晶型，其中 α 型在标准状态下是稳定的，为正四面体型。 α 型可在 195.2 K 时可逆地转换为 β 型， β 型为单斜晶型^[40]。

区域熔融法是利用杂质在固相和熔液相中的溶解度的差异，通过熔化和凝固去处杂质，以达到提纯目的。该方法是将环形加热器套着帮条状黄磷，控制温度在 315.2 K~320.2 K，使加热器沿黄磷棒方向移动，从而使黄磷棒被区域性加入、熔融。当被加热区域随加热器移动时，杂质沿加热方向扩散，从而提纯了黄磷。由于操作过程在水中进行的，安全性较高。

用区域熔融法提纯黄磷时需要用到有效分布系数 k_{eff} 和熔区移动速度 v 。有效分布系数 k_{eff} 是指稳定条件下，即凝固界面具有固定的凝固速率时，固相中的杂质浓度与液相中边界层之外的平均杂质浓度之比，其定义如式（3-2）所示^[41]。

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-v\delta/D}} \quad (3-2)$$

式中 k_0 为平衡分布函数，即平衡状态下固液两相中的杂质浓度比， D 为杂质的扩散系数， δ 为固液界面附近杂质富集（或消耗）边界层厚度。熔区移动速度 v 是一个可操作实验参数，对区熔过程有着决定性的作用，当速度大时，分凝效果不好，故有式（3-3）对其进行限制。

$$v \leq \frac{GDk}{mC_s(1-k)} \quad (3-3)$$

式中 G 为固液表面温度梯度， C_s 为固体中杂质浓度。

从（3-2）（3-3）中可看出，为了得到高纯度的黄磷，对其杂质的分子动力学研究是相当必要的，因为在分子动力学研究的过程中可获得如扩散系数等有用的参数。

3.2 杂质砷在熔融磷中的扩散

在已知黄磷的密度下，建立其无定形晶胞，加入砷原子，在含 8000 个磷原子和 8 个砷原子的扩散模型中进行模拟分析计算。常压（0.1 MPa）下，在 UNIVERSAL 力场中，分别在 308 K，313 K，318 K 和 323 K 下对该模型进行动力学平衡。平衡过后，对系统进行动力学分析，将均方位移与时间的对应数据拟合为直线，再通过 Einstein 法计算扩散系数，结构如表 3.1 和图 3.2 所示。

从表 3.1 中可看出，扩散系数与温度的关系不明显。理论上，扩散系数与温度的关系应满足如式（2-14）的 Arrhenius 形式的方程，扩散系数应随温度的增加而增加。而本模拟中在 313 K 之前，扩散系数随温度的升高而增大；在 313 K 之后，扩散系数随温度的升高反而减小。结果的不理想可归咎与本模拟中系统模型规模较小，平衡的时间较短以及力场使用的不精确等原因。规模

大的系统、时间长的平衡及精确的力场对工作强度和硬件水平都有很高的要求，故本模拟的结果可能不够准确，但是已充分利用了现有的资源。

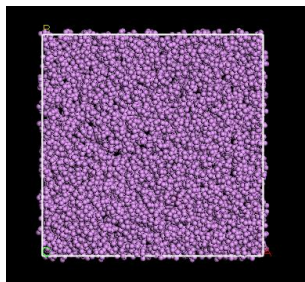


图 3.1 8000 个磷原子和 8 个砷原子组成的扩散模型

表 3.1 0.1MPa 时, UNIVERSAL 力场下不同温度中无定形磷-砷的扩散系数和扩散长度 (NVT 系综)

温度/ (K)	拟合直线斜率	扩散系数/ ($\times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	扩散长度/ ($\times 10^{-4} \text{ m}$)
308	0.137	2.28	1.17
313	0.158	2.64	1.26
318	0.152	2.53	1.23
323	0.123	2.04	1.11

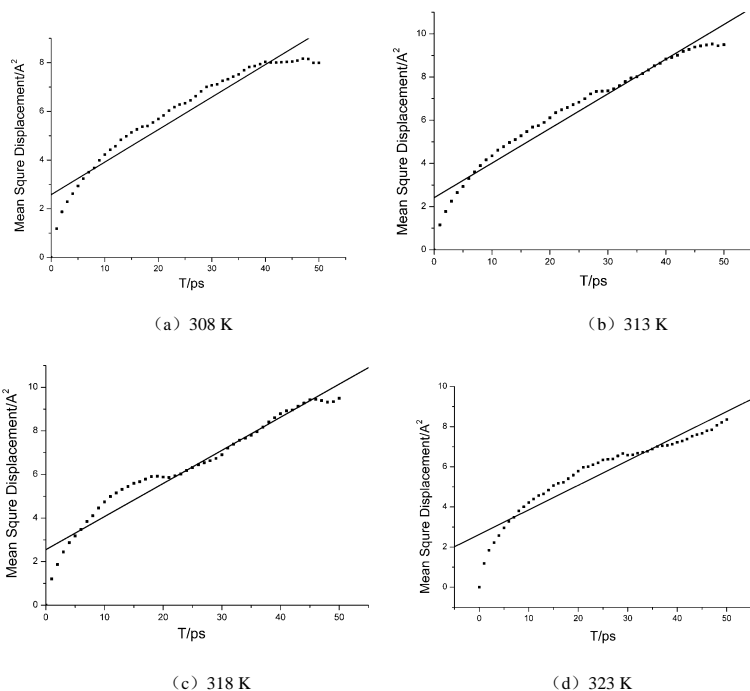


图 3.2 0.1MPa 时, UNIVERSAL 力场中不同温度下无定形磷-砷的均方位移与时间的线性拟合 (NVT 系综)

装 订 线

扩散长度 l 的定义如式 (3-4) 所示。

$$l = \sqrt{Dt} \quad (3-4)$$

式中 D 为扩散系数, t 为扩散时间。扩散长度表示了在规定时间内在一维方向上浓度的传播尺度。故在提纯含杂质砷的黄磷时, 熔区长度 l' 不能小于扩散长度 l , 否则杂质砷无法在熔融之后扩散到熔区的两侧而被除去。扩散时间 t 取 60 s, 计算出的扩散长度如表 3.1 所示, 根据该数据可估算熔区的移动速度约为 0.15 mm/min。这样从另一个角度也说明了本模拟算出的扩散系数在黄磷的提纯的研究中有着重要意义。

考虑到该模型为无定形磷-砷模型, 根据无定形硅-杂质扩散模型的经验, 平衡过程在 NPT 系综中可能得到更准确的分子动力学数据。为与前文中在 NVT 系综中进行平衡的模型进行对比, 在其他条件的相同的情况下, 进行了 NPT 系综中的平衡, 并通过分析计算, 得到了其扩散系数和扩散长度。结果如图 3.3 和表 3.2 所示。

表 3.2 0.1MPa 时, UNIVERSAL 力场下不同温度中无定形磷-砷的扩散系数和扩散长度 (NPT 系综)

温度 / (K)	拟合直线斜率	扩散系数 / ($\times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	扩散长度 / ($\times 10^{-4} \text{ m}$)
308	0.353	5.88	2.21
313	0.512	8.53	1.88
318	0.246	4.09	2.26
323	0.123	2.04	1.57

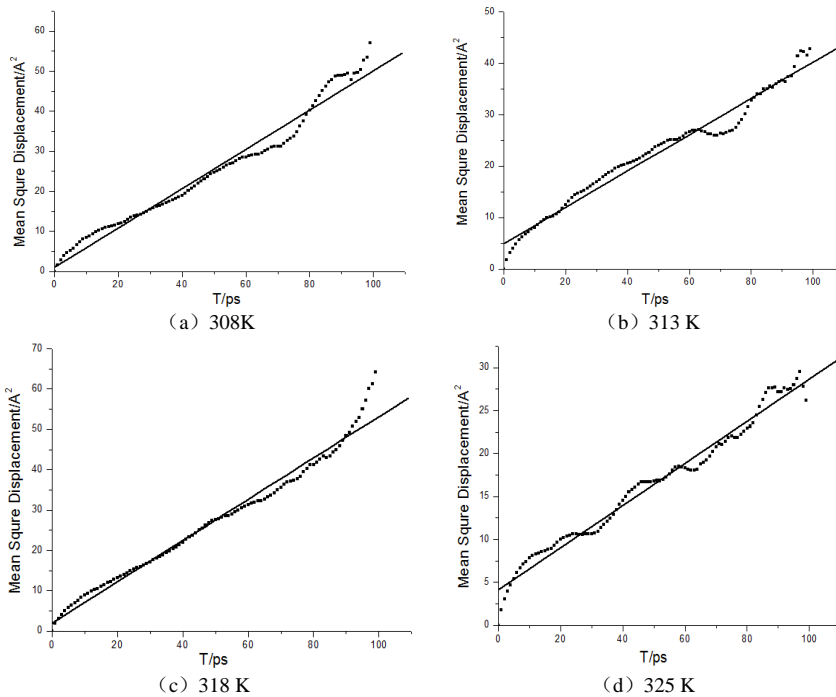


图 3.2 0.1MPa 时, UNIVERSAL 力场中不同温度下无定形磷-砷的均方位移与时间的线性拟合 (NPT 系综)

批注 [A2]: 303K 图和表格数据替换掉

从本次模拟中看出，扩散系数与温度的关系规律仍不大，与 NVT 系综中的模拟相比，本次模拟中扩散系数的数值大了一到两倍，再用同样的方法计算出扩散长度，可估算出熔区的移动速度约为 0.2 mm/min，与前文的结果相差不大，可供参考。

装
订
线

4 总结与展望

4.1 总结

本文通过分子动力学方法，借助相关计算软件，对多个体系的扩散行为进行了研究、分析、计算与对比。运用了不同力场在相同条件下对同一个扩散模型进行了模拟；运用相同力场在不同温度下对同一扩散模型进行了模拟。研究了不同杂质在同一物质中的扩散行为并对其扩散系数进行了相互对比，并与相应的文献值进行了对比。成功地将晶体模型转换为无定形模型，并研究了不同杂质在其中的扩散。得出的一系列扩散系数可供提纯方面的研究提供参考。主要内容和结论如下：

(1) 建立了单晶硅模型，分析其径向分布函数，得出了晶体中原子的分布规律在数值上可合理、直观量化表示的结论。并在模型中加入氢、氧和磷原子作为杂质，以此来研究扩散行为。将模型进行动力学平衡，从模型温度随时间的变化图中确定了其平衡条件。使用了 UNIVERSAL、DREIDING 和 COMPASS 力场，对晶体硅-氢扩散模型进行了模拟，其中在 COMPASS 力场中的扩散系数为 $9.67 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ，DREIDING 中为 $2.00 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ，UNIVERSAL 中为 $9.83 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 。得出了 UFF 对该模型的扩散行为的模拟较为成功，并将 UFF 推广到其他模型。用 UFF 对晶体硅-氧和晶体硅-磷模型进行了分子动力学分析，得出了这两个系统的扩散系数，其值分别为 $5.17 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 和 $9.83 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 。将得出的扩散系数与文献值相对比，并分析讨论，得出了晶体小、平衡时间短和力场不精确等原因导致了扩散系数与文献值的偏差。

(2) 建立了 $2 \times 2 \times 2$ 的多晶硅模型，并在 1700 K、常压的条件下将其熔化为无定形硅。在该无定形硅模型中分别加入了砷、氧和磷原子作为杂质，研究其扩散行为，计算出扩散系数，扩散系数，分别为 $5.32 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ， $1.88 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 和 $8.67 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 。与文献值想对比并归纳得出了扩散系数的计算式与阿伦尼乌斯方程的形式一致。由于在平衡过程中采取了 NPT 系综得到了更好的结果，得出了无定形硅模拟条件下在平衡时会发生体积（密度）变化的结论。

(3) 建立了含 8000 个磷原子和 8 个砷原子的无定形扩散模型。在 UNIVERSAL 力场中，常压的条件下，在不同的系综 NPT 系综和 NVT 系综中，在 308 K，313 K，318 K 和 323 K 对无定形磷-砷模型进行了分子动力学运算，得出了其扩散系数和扩散长度。建立了含 8000 个磷原子和 8 个砷原子的无定形扩散模型。在 UNIVERSAL 力场中，常压的条件下，在不同的系综 NPT 系综和 NVT 系综中，在 308 K，313 K，318 K 和 323 K 对无定形磷-砷模型进行了分子动力学运算，得出了其扩散系数和扩散长度。NVT 系综中，308 K，313 K，318 K 和 323 K 下该模型的扩散系数分别为 $2.28 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ， $2.64 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ， $2.53 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 和 $2.04 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ；NPT 系综中为 $2.21 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ， $1.88 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ， $2.26 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 和 $1.57 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 。而通过扩散长度可估算出用区域熔融法提纯磷时熔区的移动速度约为 0.15 mm/min 和 0.20 mm/min。试图将该模型的扩散系数与温度的关系进行拟合，但由于晶体小、平衡时间短和力场不精确等原因并未发现它们之间的规律。

4.2 展望

在本课题的研究基础下还可以展开以下研究：

(1) 建立更大的系统，用更长的平衡时间才研究其如扩散系数的分子动力学特性，这样算出来的扩散系数理论上应更准确可靠。即便在更大的系统中用更长的平衡时间得出的扩散系数仍与文献值有差距，这也可以分析出其他导致计算结果偏差的原因。

(2) 在已建立起来的模型上可以研究它们的其他特性，如结构和能量方面的特性，如此分析出的结论和数据可运用在反应机理等方面的研究上。

(3) 开发出更适合特定原子组成（如硅-磷，砷-硅）系统的力场，是在该系统中的分子动力学计算更精确。

(4) 扩大系统的规模，运用更精确的力场，在无定形磷-砷扩散模型的基础上研究出更多温度下对应的扩散系数，并将其拟合为曲线并求解出相应方程，为高纯磷的提纯提供可靠的理论依据。

装
订
线

符号说明

U	系统总势能, J
U_{VDW}	非键结范德瓦尔斯作用, J
U_{int}	分子内部势能, J
u	原子间的相互范德瓦尔斯作用, J
r	原子间的距离, m
\vec{F}	力, N
\vec{a}	加速度, m^2/s
m	质量, kg
\vec{r}	粒子位置
\vec{v}	粒子速度, m/s
t	时间, s
δt	非常短的时间间隔, s
N	粒子数
$E_{valence}$	成键能, J
$E_{nonbond}$	非键能, J
$E_{crossterm}$	交叉项, J
E_{bond}	伸缩能键, J
E_{angle}	弯曲能, J
$E_{torsion}$	二面角扭转能, J
l	相连粒子间的距离, m
θ	三个相邻粒子间的键角
ϕ	双面扭转角
k_b, k_θ, A_n	力场参数
E_{vdw}	范德华能, J
E_{coulum}	库伦能,
ϵ, σ	势能参数
q	电荷量, C
d	密度, kg/m^3
L	边长, m
β	压缩因子
T_v	所设定的温度, K
k_B	玻尔兹曼常数
$g(r)$	径向分布函数
ρ	粒子的平均数密度, kg/m^3

装
订
线

r	与原点的距离, m
T	计算的总时间, s
δr	距离差, m
ΔN	$r \rightarrow r + \delta r$ 间的分子数目
$r_i(t)$	t 时刻粒子 i 的位置
$R(t)$	均方位移, m^2
D	扩散系数, m^2/s
D_H	氢原子在硅晶体中的扩散系数, m^2/s
D_O	氧原子在硅晶体中的扩散系数, m^2/s
D_P	磷原子在硅晶体中的扩散系数, m^2/s
D_0	扩散方程中的指前因子
E_D	扩散活化能, J
k_{eff}	有效分布系数
v	熔区移动速度, m/s
k_0	平衡分布函数
δ	固液相界面附近杂质（或消耗）边界层厚度, m
G	固液表面温度梯度, K/m
C_S	固体中杂质浓度, mol/L
l	扩散长度, m
l'	熔区长度, m
下角标	
i, j	组分
0	初始值

装
订
线

参考文献

- [1] 钟本和, 方为茂, 唐艳, 等. 发展磷化工需重点研究的几个内容[J]. 磷肥与复肥, 2009, 24(3): 1-5.
- [2] Zhang Z, Zhang X, He X, et al. Purification of phosphorus by a zero pollution zone melting technique[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 98: 249-254.
- [3] Vyatkin Y L, Murzagareev G A, Beskov V S. Purification of yellow phosphorus by rectification[J]. Khim Promst, 1994, 8: 552-554.
- [4] Dore J C, Rosenhouse H. Process for phosphorus purification: U.S. Patent 4,483,746[P]. 1984-11-20.
- [5] Schumann R, Zschalich A. Method for decreasing the sulfur content of phosphorous: U.S. Patent 5,310,530[P]. 1994-5-10.
- [6] 刘文胜, 刘书华, 马运柱, 等. 区域熔炼技术的研究现状[J]. 稀有金属与硬质合金, 2013 (1): 66-71.
- [7] Alder, B. J., T. E. Wainwright. Phase transition for a hard sphere system[J]. J. Chem. Phys. 1957, 27:1208-1209.
- [8] 杨华. 高分子体系共混合和结晶正庚烷层在石墨表面熔化的分子动力学模拟[D]. 长春: 吉林大学理论大学研究所, 2005.
- [9] 陈正隆,徐为人,汤立达. 分子模拟的理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 67-68.
- [10] 殷开梁. 分子动力学模拟的若干基础应用和理论[D]. 杭州: 浙江大学化学系, 2006.
- [11] Born M, Oppenheimer R. Zur quantentheorie der molekeln[J]. Annalen der Physik, 1927, 389(20): 457-484.
- [12] 董仕晋. 分子动力学与介观动力学模拟在聚合物多相体系中的应用[D]. 吉林: 吉林大学化学学院, 2011.
- [13] Lennard-Jones, J. E. On the Determination of Molecular Fields[J]. Proc. R. Soc. Lond. A, 1924, 106 (738): 463-477.
- [14] Weiner S J, Kollman P A, Case D A, et al. A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins[J]. Journal of the American Chemical Society, 1984, 106(3): 765-784.
- [15] Brooks B R, Bruccoleri R E, Olafson B D, et al. CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations[J]. Journal of computational chemistry, 1983, 4(2): 187-217.
- [16] Mayo S L, Olafson B D, Goddard W A. DREIDING: a generic force field for molecular simulations[J]. Journal of Physical Chemistry, 1990, 94(26): 8897-8909.
- [17] Rappé A K, Casewit C J, Colwell K S, et al. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations[J]. Journal of the American Chemical Society, 1992, 114(25): 10024-10035.
- [18] Sun H. COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(38): 7338-7364.
- [19] Sun H, Ren P, Fried J R. The COMPASS force field: parameterization and validation for phosphazenes[J]. Computational and Theoretical Polymer Science, 1998, 8(1): 229-246.
- [20] 吉青, 杨小震. 分子力场发展的新趋势[J]. 化学通报, 2005, 2(111): 1.
- [21] Rigby D. Fluid density predictions using the COMPASS force field[J]. Fluid phase equilibria, 2004, 217(1): 77-87.
- [22] Payne M C, Teter M P, Allan D C, et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients[J]. Reviews of Modern Physics, 1992, 64(4): 1045-1097.
- [23] Rappe A M, Joannopoulos J D, Bash P A. A test of the utility of plane-waves for the study of molecules from first principles[J]. Journal of the American Chemical Society, 1992, 114(16): 6466-6469.
- [24] Leslie M, Gillan N J. The energy and elastic dipole tensor of defects in ionic crystals calculated by the supercell method[J]. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1985, 18(5): 973.
- [25] Makov G, Payne M C. Periodic boundary conditions in ab initio calculations[J]. Physical Review B, 1995, 51(7): 4014.
- [26] Fraaije J, Van Vlimmeren B A C, Maurits N M, et al. The dynamic mean-field density functional method and its application to the mesoscopic dynamics of quenched block copolymer melts[J]. The Journal of chemical physics, 1997, 106(10): 4260-4269.
- [27] Verlet L. Computer" experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules[J]. Physical review, 1967, 159(1): 98.
- [28] Hockney R W. Methods in Computational Physics[J]. Alder, B, 1970: 136-211.

- [29] Swope W C, Andersen H C, Berens P H, et al. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1982, 76(1): 637-649.
- [30] 周晓平, 田壮壮, 忽晓伟. 分子动力学模拟方法概述[J]. 硅谷, 2012 (23): 40-41.
- [31] Einstein A. *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*[M]. Courier Dover Publications, 1956.
- [32] Metzler R, Klafter J. The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach[J]. *Physics reports*, 2000, 339(1): 1-77.
- [33] 刘满华. P3HT-PCBM 共混型有机光电材料理化性质的多尺度分析[D]. 上海: 同济大学化学系, 2013.
- [34] Van Megen W, Underwood S M. Tracer diffusion in concentrated colloidal dispersions. III. Mean squared displacements and self - diffusion coefficients[J]. *The Journal of chemical physics*, 1989, 91(1): 552-559.
- [35] Sopori B L, Jones K M, Deng X, et al. Hydrogen in silicon: diffusion and defect passivation[C]//*Photovoltaic Specialists Conference*, 1991., Conference Record of the Twenty Second IEEE. IEEE, 1991: 833-841.
- [36] Gösele U, Tan T Y. Oxygen diffusion and thermal donor formation in silicon[J]. *Applied Physics A*, 1982, 28(2): 79-92.
- [37] Ghoshtagore R N. Intrinsic diffusion of boron and phosphorus in silicon free from surface effects[J]. *Physical Review B*, 1971, 3(2): 389.
- [38] Shanavas K V, Ojha U, Garg N, et al. Classical Molecular Dynamics Study On Crystallization Of Amorphous Silicon[C]//*Aip Conference Proceedings*. 2010, 1313(1): 382.
- [39] Mitev P D, Saito M, Waseda Y, et al. Theoretical estimation of diffusion coefficients of impurities in silicon melt[J]. *High Temperature Materials and Processes*, 2000, 19(5): 307-312.
- [40] Averbuch M T, Durif A. *Topics in phosphate chemistry*[J]. Word Scientific Publication, London, 1996.
- [41] Kurz W, Fisher D J. *Fundamentals of solidification*[J]. Trans Tech Publications Ltd, Trans Tech House, 4711, Aedermansdorf, Switzerland, 1986. 244, 1986.

装
订
线

谢辞

本科四年中最重要的毕业论文工作到此画上了句号。激动的是辛苦的做实验和写论文工作终于结束，自己付出的心血和汗水也终于有了成果。欣喜的是虽然艰辛与不易，还是坚持到了最后，得到令人满意的结果。憧憬的是通过这次本科毕业论文，科研精神被启发了出来，坚韧的品质得到了培养，是以后的学习、工作和生活的宝贵财富。当然整个过程中少不了老师、同学、家人和朋友的支持和帮助，在此对他们表示衷心、真诚和满满的谢意！

首先，感谢导师黄民博士的悉心指导。导师黄民博士在研究工作上大胆创新、勇于尝试，帮助我解决了诸多在论文中出现的难题。黄老师耐心、严谨、平易近人，能很好地把握让学生独立自主和给予适当帮助的平衡，从他身上我学到很多为人处事的态度和科研工作应有的态度，让我受益匪浅。值此论文完成之际，谨向我最崇敬的导师黄民博士致以最诚挚的敬意。

然后，感谢课题组的同仁们一路的陪伴和相互鼓励帮助。曹琳、熊敏师姐和和我同级的袁志超同学是值得学习的楷模，她们对论文工作一丝不苟，有着乐观积极向上的精神，她们的这种优良品质感染着我，为我提供了精神上的支撑。在学习方面，课题组的同仁们给我提出了十分宝贵的意见和建议，在此表示深深的谢意。

其次，感谢同济大学化学系 2010 级的同学和朋友们，在这个温暖的集体中，在和谐欢乐的氛围中，我们一起走过了四年，像家人一样给我力量、伴我左右。在毕业论文的工作中，大家相互促进，为我提供了克服困难的动力。

最后，感谢家人，不多说，没有你们就没有我。

衷心祝愿所有帮助过和陪伴过我的各位有似锦的前程，得到自己想要的成就和幸福。希望我能带着感恩的心创造属于我的未来！