

氮化硅 α , β 和 γ 相的解析状态方程和热物理性质*

张 超 孙久勋† 田荣刚 邹世勇

(电子科技大学物理电子学院, 成都 610054)

(2006 年 11 月 7 日收到, 2007 年 3 月 26 日收到修改稿)

对固体通用状态方程考虑热效应的 Einstein 模型进行修正, 提出一种利用参考温度下的实验数据计算绝对零度下物质参数的方法, 并用于 Baonza 方程以考虑热效应. 结果表明, 对于 Baonza 方程, 零温下的参数可以解析地求解出来, 常用的热物理量也可以推出解析表达式. 将得出的公式用于研究氮化硅 α , β 和 γ 相的热物理性质. 通过对文献的分析确定了这三种相的方程参数, 计算的体积随压强变化和热膨胀系数随温度变化的结果与实验数据符合很好.

关键词: 氮化硅, 状态方程, 高压, 热膨胀

PACC: 6410, 6430, 6570, 0570

1. 引 言

由于具有良好的硬度、耐磨性、耐热性和相对低的密度, 陶瓷材料在现代科学技术中起着重要作用. 氮化硅属于一种陶瓷材料, 具有作为超硬材料的潜力, 又具有宽禁带半导体的性能, 在现代科学技术中具有重要的潜在应用价值, 是近年来国内外材料科学和凝聚态物理学科的研究热点^[1-24]. 氮化硅有 α , β 和 γ 三种相, 这三种相的微观和电子结构都已经研究清楚^[1-17]. 其中 α , β 相的氮化硅都属于六方晶系, 分别具有 $P6_3/m$ 和 $P3_1/c$ 空间群结构; γ 相氮化硅属于四方晶系, 具有 $Fd\bar{3}m$ 空间群结构, 是一种尖晶石结构的晶体^[6,7]. α , β 和 γ 相的氮化硅的一个晶胞学元胞所包含的原子个数分别为 $2 \times (12$ 个硅原子和 16 氮原子), 14 和 14 (6 个硅原子和 8 氮原子)^[8]. 文献 [9, 10] 给出了三种结构的元胞示意图, 文献 [11] 给出了元胞参数. 国内蔡树芝等人^[12]用 X 射线研究了纳米非晶氮化硅的径向分布函数. 叶超等人^[13]研究了低温氮化硅薄膜的介电性能. 陈俊芳等人^[14-16]分别研究了氮化硅薄膜的微结构、光学性质和氢浓度. Shao 等人^[17]用计算机模拟了氮化硅薄膜离子束沉积. 相对来说, 关于氮化硅材料热物理性

质的研究还比较少, 并且国内还没有查到相关的文献.

在实验方面, Kruger 等人^[18]测量了 α 相的氮化硅在 295 K 的等温压缩曲线. 结果表明, α 相的氮化硅可以在直到 48 GPa 的压力下稳定存在, 而压缩过程是各向同性的. 考虑到三种相的晶体体积与晶格常数的关系为 $V \propto a^2 c$, 他们并用关系 $B^{-1} = 2B_a^{-1} + B_c^{-1}$ 推算了体积模量 B , 其中 B_a 和 B_c 分别为沿着 a 和 c 方向的线压缩模量. 关于 α 相的氮化硅的热膨胀系数, 我们没有找到直接的实验数据, 只是查到 Kato 等人^[19]测量了 α 相的氮化硅晶格常数随温度变化的数据. 考虑到 α 相的各向同性, 我们认为 α 相的热膨胀系数 λ (即体膨胀系数) 可以用下面的关系求出: $\lambda = 2\lambda_a + \lambda_c$, 其中 λ_a 和 λ_c 分别为沿着 a 和 c 方向的线膨胀系数. 认为现有文献中 [18-22] 对 β 和 γ 相的氮化硅也采用了关于压缩模量和体膨胀系数的这两个关系. 对于 β 相, Cartz 等人^[20]测量了 3 GPa 以下的压缩数据, 而 Bruls 等人^[21]测量了 β 相直到 1300 K 的晶格常数和热膨胀系数. 对于 γ 相, Soignard 等人^[22]测量了 35 GPa 以下元胞体积随压强变化的数据. Paszkowicz 等人^[23]则利用 X 射线散射测量了 $14 \text{ K} < T < 302 \text{ K}$, 并用第一性原理计算了 $0 \text{ K} < T < 1683 \text{ K}$ 温度范围内 γ 相的晶格常数和热膨胀

* 四川省青年科技基金 (批准号: 06ZQ026-010), 教育部新世纪人才支持计划 (批准号: NCET-05-0799) 和电子科技大学人才支持计划 (批准号: 23601008) 资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: sjx@uestc.edu.cn

系数.

在理论方面,我们注意到等温压缩数据的测量者多用 Murnaghan 或 Birch-Murnaghan 方程分析数据^[18-23]给出室温下的等温状态方程,但没有考虑热效应.只有 He 等人^[24]用经典 Grüneisen 模型对 Birch-Murnaghan 方程考虑热效应.由于 He 等人的处理没有考虑量子效应,因此不能描述材料在低温下的性质.关于固体的状态方程,我们曾经用统计物理学研究了经典 Lennard-Jones (LJ)固体的热物理性质^[25-26].但 LJ 势函数并不适合描述真实固体在高压下的性质.徐继安曾经提出过对 Murnaghan 方程的一种修正^[27],但修正方程包含的参数较多,形式较复杂,不便于实际应用.现有文献表明 Baonza 方程具有更高的精确度^[28-31],并且 Baonza 方程还具有 Birch-Murnaghan 方程所没有的一个重要优点,它既可以表示为压强解析的形式,也可以表示为体积解析的形式,对于常用的热物理量都可以给出解析表达式. Baonza 方程最初提出时也没有考虑热效应^[28-31],后来他们用 Einstein 模型考虑了热效应^[30,31].但我们认为 Baonza 等人的方法存在不合理之处,在本文中我们将对此改进,并将改进的 Baonza 方程用于研究氮化硅 α , β 和 γ 相的热物理性质.

2. 考虑热效应的 Baonza 状态方程

Baonza 等人^[30,31]在考虑热效应时在方程中直接加入了量子零点振动能的贡献,并直接用零压和某一参考温度 T_R 下的实验数据,包括摩尔体积 V_R , 压缩模量 B_R , 压缩模量对压强的导数 B'_R , 和 Grüneisen 参数 γ_R^G 作为方程的参数.但我们发现他们的方法使方程不满足下面的零压条件, $P(T_R, V_R) = 0$, 这是不合理的.为了解决这一问题,我们认为应该对方程作如下两点修正:第一,应该在方程中删去量子零点振动能的贡献;第二,用零压和零温(指绝对零度)下的参数,包括摩尔体积 V_0 , 压缩模量 B_0 , 压缩模量对压强的导数 B'_0 , 和 Grüneisen 参数 γ_0^G 代替 V_R , B_R , B'_R 和 γ_R^G .修正后的 Baonza 方程为

$$P = \frac{\delta B_0}{B'_0} \left[1 + B'_0 (\delta^{-1} - 1) \ln(V_0/V) \right]^{(1-\delta)} - 1 \left\{ + \frac{3\gamma_0^G Nk\Theta_E}{V_0(e^{\Theta_E/T} - 1)} \right\} \quad (1)$$

其中 δ 是通用常数,其取值为 0.85; N 为系统中的

粒子数, k 为玻耳兹曼常数, Θ_E 为 Einstein 特征温度.很显然,方程(1)满足零温下的零压条件, $P(0\text{K}, V_0) = 0$.另外,在方程(1)中没有零点振动项,但这并不意味着我们不考虑零点振动能的贡献,而是通过自洽地求解参数 V_0 , B_0 , B'_0 和 γ_0^G 来考虑.方程(1)可以改写为下面体积解析的形式:

$$\ln(V_0/V) = [B'_0(\delta^{-1} - 1)]^{-1} (Q^{1-\delta} - 1), \quad (2)$$

$$Q = 1 + \frac{B'_0 P}{\delta B_0} - \frac{3B'_0 \gamma_0^G Nk\Theta_E}{\delta B_0 V_0 (e^{\Theta_E/T} - 1)}, \quad (3)$$

其中 Q 是我们引进的一个辅助参量.材料的压缩模量及其对压强的一阶导数可以求出为

$$B = B_0 [1 + B'_0(\delta^{-1} - 1) \ln(V_0/V)]^{\delta(1-\delta)}, \quad (4)$$

$$B' = B'_0 [1 + B'_0(\delta^{-1} - 1) \ln(V_0/V)]^{-1}. \quad (5)$$

将方程(2)代入方程(4)(5),得到

$$B = B_0 Q^\delta, \quad (6)$$

$$B' = B'_0 Q^{\delta-1}. \quad (7)$$

而热膨胀系数的表达式可以推导出为

$$\lambda = \frac{3\gamma_0^G Nk}{Q^\delta B_0 V_0} \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2}. \quad (8)$$

零温下的 V_0 , B_0 , B'_0 和 γ_0^G 这四个参数是材料的重要性质,在很多理论模型中都起着重要作用,但一直以来其数值在实验上很难测量,在理论上也很难计算.下面将看到,本文的方法给出了从理论上推算这四个参数的简单解析公式,这对于相关的研究是很有意义的.将方程(2)(3)(6)(7)用于参考温度 T_R , 得到

$$\ln(V_0/V_R) = [B'_0(\delta^{-1} - 1)]^{-1} (Q_R^{1-\delta} - 1), \quad (9)$$

$$Q_R = 1 - \frac{3B'_0 \gamma_0^G Nk\Theta_E}{\delta B_0 V_0 (e^{\Theta_E/T_R} - 1)}, \quad (10)$$

$$B_R = B_0 Q_R^\delta, \quad (11)$$

$$B'_R = B'_0 Q_R^{\delta-1}. \quad (12)$$

由方程(9)–(12)只可以解出三个参数,要求解四个参数,还需要另外一个条件.注意到 Grüneisen 参数 γ^G 应该是体积的函数 $\gamma^G(V)$, 严格地说方程(1)中的因子 (γ_0^G/V_0) 应该是 $(\gamma^G(V)/V)$.但是文献已表明 $\gamma^G(V)$ 在通常情况下可以取为体积的线性函数^[29-31], 即 $\gamma^G(V) = \gamma_0^G(V/V_0)$.因此,我们有

$$\frac{\gamma^G(V)}{V} = \frac{\gamma_0^G}{V_0} = \frac{\gamma_R^G}{V_R}, \quad (13)$$

联立方程(9)–(13),我们可以解出 Q_R 的解析表达式为

$$Q_R = \left[1 + \frac{3B'_R \gamma_R^G Nk\Theta_E}{\delta B_R V_R (e^{\Theta_E/T_R} - 1)} \right]^{-1}. \quad (14)$$

再利用方程(9)–(14),我们就可以求出 V_0 , B_0 , B'_0 和 γ_0^C .

3. 考虑热效应的 Baonza 方程应用到氮化硅的 α , β 和 γ 相

下面我们将上述方程应用到 α , β 和 γ 相的氮化硅.在表 1 中我们列出了所需要的输入数据.其中 V_R , B_R 和 B'_R 的数值取自文献[22],由 Soignard 等人通过分析文献中的实验数据得出.关于 Θ_E 文献中采用不同方法得出的数值有较大差异. Morelli 等人[32]从声子振动谱计算出三种相的 Debye 特征温度

表 1 氮化硅 α , β 和 γ 相在参考温度 T_R 下的输入实验数据 V_R , B_R , B'_R , γ_R^C 和 Θ_E , 以及求出的零温参数 V_0 , B_0 和 B'_0 ; γ_R^C 由拟合热膨胀系数的实验数据定出, Θ_E 由热容量数据定出

相	T_R	$V_R/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	B_R/GPa	B'_R	γ_R^C	Θ_E/K	$V_0/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	B_0/GPa	B'_0
α	295	43.948	228.5	4	0.67	1250	43.9386	228.6949	3.99940
β	295	43.880	270.0	4	0.78	1248	43.8707	270.2285	3.99403
γ	300	34.910	308.0	4	1.10	862.5	34.8779	309.1335	3.99741

关于 Grüneisen 参数 γ_R^C 的文献不多,而具体取值差异较大.但现有数据表明,氮化硅 α 和 β 相的 γ_R^C 的数值小于 γ 相[35]. Morelli 等人[32]从声子振动模计算出 α , β 和 γ 相的 γ_R^C 分别为 0.7, 0.7 和 1.2. 对于 α 相,目前没有查到其他数值.对于 β 相, He 等人[24]从压缩数据计算出 γ_R^C 为 1.1, Bruls 等人[21]的热力学计算给出为 0.63, 而 Slack 和 Huseby[35]的研究给出为 0.72. 对于 γ 相, Jiang 等人[34]从热膨胀数据定出 γ_R^C 为 1.23, He 等人[24]从压缩性测量给出为 1.2. 但是,我们的计算表明, γ_R^C 的这些取值都不能满意地描述 α , β 和 γ 相的氮化硅的热膨胀系数随温度的变化.因此我们将 γ_R^C 作为可调参数,使计算的热膨胀系数与实验尽量符合,这样定出 α , β 和 γ 相 γ_R^C 的优化取值分别为 0.67, 0.78 和 1.1.

有了上述的输入参数,我们就可以利用方程(9)–(14)计算 V_0 , B_0 和 B'_0 , 计算结果也列在表 1 中.利用表 1 中的参数,我们计算了氮化硅 α , β 和 γ 相在不同温度下体积随压强的变化,以及不同压力下热膨胀系数随温度的变化,计算结果分别绘在图 1—3 中.图中也分别给出了常温下体积随压强变化,以及零压下热膨胀系数随温度变化的实验数据.由图 1—3 可见,对 α , β 和 γ 相体积和热膨胀系数随压强的变化都是减函数关系,随温度的变化都是增函数关系.对 α , β 和 γ 相,理论结果与相应的实

验数据符合很好,并且从低温到高温热膨胀系数的非线性关系也与实验符合很好.这表明本文的公式和参数的取值都是合理的.

Θ_D . 利用关系 $\Theta_E = 0.75\Theta_D$, 我们求出 α , β 和 γ 相的氮化硅的 Θ_E 分别为 660.5, 867.7 和 862.2 K. 但我们的计算表明利用 α 和 β 相 Θ_E 的这一数值,即使调整其他参数也不能很好的描述热膨胀系数随温度的变化. Wendel 等人[33]利用分子动力学模拟给出 α 和 β 相在 200 K 的热容量分别为 52.61 和 52.92 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 我们利用 Einstein 模型求出相应的 Θ_E 分别为 1250 和 1248 K. 计算表明利用 α 和 β 相 Θ_E 的这一数值,结合调整 γ^C 的数值可以很好的描述热膨胀系数随温度的变化. γ 相 Θ_E 的数值 862.2 K 与 Jiang 等人[34]给出的一致.因此我们取 α , β 和 γ 相的 Θ_E 分别为 1250, 1248 和 862.2 K.

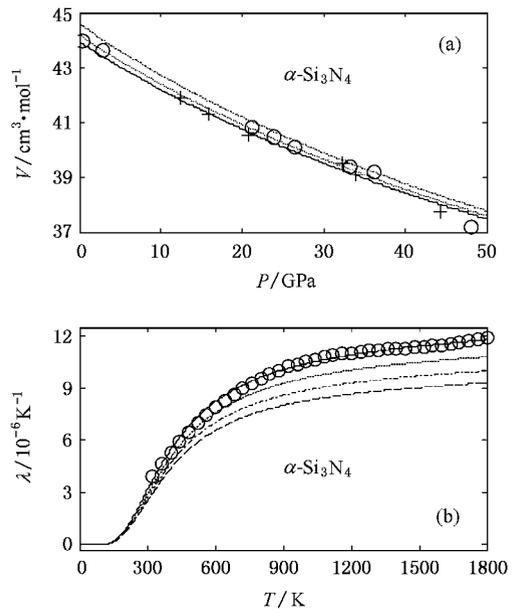


图 1 (a) α 相体积随压强的变化. 圆圈和加号分别是压缩和减压过程测量的实验数据,取自文献[18],曲线是本文计算结果,其中 T 分别为:实线 300 K,点线 1000 K,点划线 1800 K (b) α 相热膨胀系数随温度的变化. 圆圈是实验数据,取自文献[19],曲线是本文计算结果,其中 P 分别为:实线 0 GPa,点线 5 GPa,点划线 10 GPa,长划线 15 GPa

验数据符合很好,并且从低温到高温热膨胀系数的非线性关系也与实验符合很好.这表明本文的公式和参数的取值都是合理的.

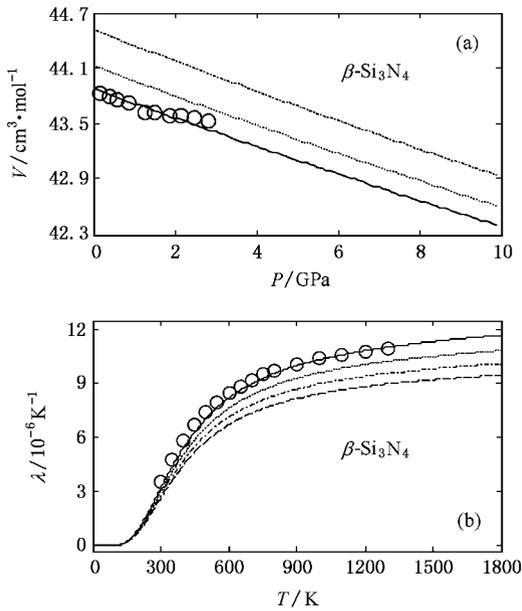


图 2 (a) β 相体积随压强的变化 圆圈是压缩过程测量的实验数据,取自文献 [20], 曲线是本文计算结果,其中 T 分别为: 实线 295 K, 点线 1000 K, 点划线 1800 K (b) β 相热膨胀系数随温度的变化 圆圈是实验数据,取自文献 [21], 曲线是本文计算结果,其中 P 分别为: 实线 0 GPa, 点线 5 GPa, 点划线 10 GPa, 长划线 15 GPa

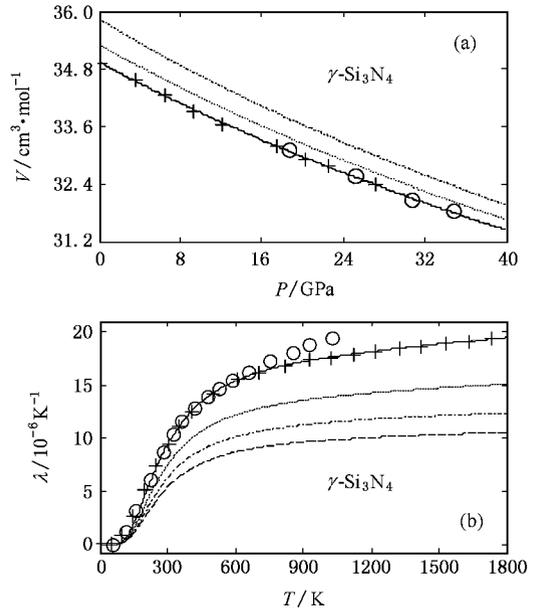


图 3 (a) γ 相体积随压强的变化 圆圈和加号分别是压缩和退压缩过程测量的实验数据,取自文献 [22], 曲线是本文计算结果,其中 T 分别为: 实线 295 K, 点线 1000 K, 点划线 1800 K; (b) γ 相热膨胀系数随温度的变化 圆圈是实验数据,加号是第一性原理计算的数据,取自文献 [23], 曲线是本文计算结果,其中 P 分别为: 实线 0 GPa, 点线 20 GPa, 点划线 40 GPa, 长划线 60 GPa

4. 结 论

本文提出在通用状态方程中考虑热效应时,不能直接用参考温度下的实验数据作为方程参数,应该用零温下的热物理性质作为方程参数. 不能直接引入零点振动相对应的项, 零点振动的贡献通过自

洽地求解零温下的参数来予以考虑. 将该方法用于 Baonza 方程, 零温下的参数和其他热物理性质都可以推导出解析表达式. 将推出的公式用于研究氮化硅 α , β 和 γ 相的热物理性质. 通过对文献的分析确定了这三种相状态方程的参数, 计算的体积随压强变化和热膨胀系数随温度变化的结果与实验数据符合很好.

[1] Serrato A R, Galvan D, Garzon I L 1995 *Phys. Rev. B* **52** 6293
 [2] Liu A Y, Wentzcovitch R M 1994 *Phys. Rev. B* **50** 10362
 [3] Ching W Y, Xu Y N, Gale J D, Rühle M 1998 *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 3189
 [4] Borgen O, Seip H M 1961 *Acta Chem. Scand.* **15** 1789
 [5] Grün R 1979 *Acta Crystallogr.* **B 35** 800
 [6] Zerr A, Miehe G, Serghiou G, Schwarz M, Kroke E, Riedel R, Fuess H, Kroll P, Boehler R 1999 *Nature (London)* **400** 340
 [7] Mo S -D, Ouyang L, Ching W Y, Tanaka I, Koyama Y, Riedel R 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 5046
 [8] Morelli D T, Heremans J P 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 27
 [9] Hirotsuki N, Ogata S, Kocer C 2002 *Phys. Rev. B* **65** 134110
 [10] He J L, Guo L C, Yu D L, Liu R P, Tian Y G, Wang H T 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5571

[11] Ching W Y, Ouyang L Z, Gale J D 2000 *Phys. Rev. B* **61** 8696
 [12] Cai S Z, Mu J M, Zhang L D, Cheng B P 1992 *Acta Phys. Sin.* **41** 1620 (in Chinese) [蔡树芝, 牟季美, 张立德, 程本培 1992 物理学报 **41** 1620]
 [13] Ye C, Nin Z Y, Ma Y X, Shen M R, Wang H, Gan Z Q 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1199 (in Chinese) [叶超, 宁兆元, 马云秀, 沈明荣, 汪浩, 甘肇强 1997 物理学报 **46** 1199]
 [14] Chen J F, Wang W X, Liu S H, Ren Z X 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1529 (in Chinese) [陈俊芳, 王卫乡, 刘颂豪, 任兆杏 1998 物理学报 **47** 1529]
 [15] Chen J F, Cheng S Y, Hen Z X, Zhang S Q, Ning Z Y, Wu X M 1994 *Chin. Phys.* **3** 682
 [16] Chen J F, Ren Z X, Ding Z F 1995 *Chin. Phys.* **4** 698
 [17] Shao Q Y, Pan Z Y 1994 *Chin. Phys.* **3** 690

- [18] Kruger M B , Nguyen J H , Li Y M , Jeanloz R 1997 *Phys. Rev. B* **55** 3456
- [19] Kato K , Inoue I , Kijima K , Kawada I , Tananka H , Yamane T 1975 *J. Am. Ceram. Soc.* **58** 90
- [20] Cartz L , Jorgensen J D 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 236
- [21] Bruls R J , Hintzen H T , With G de , Metselaar R , van Miltenburg J C 2001 *J. Phys. Chem. Solids* **62** 783
- [22] Soignard E , Somayazulu M , Dong J J , Sankey O F , McMillan P E 2001 *J. Phys. : Condens. Matter* **13** 557
- [23] Paszkowicz W , Minikayev R , Piszora P , Knapp M , Bähz C , Recio J M , Marqués M , Mori-Sánchez P , Gerward L , Jiang L 2004 *Phys. Rev. B* **69** 052103
- [24] He H , Sekine T , Kobayashi T , Hirotsuki H 2000 *Phys. Rev. B* **62** 11412
- [25] Sun J X , Cai L C , Wu Q , Jing F Q 2000 *Chin. Phys.* **9** 927
- [26] Sun J X , Wu Q , Cai L C , Jing F Q 2003 *Chin. Phys.* **12** 632
- [27] Xu J A 1976 *Acta Phys. Sin.* **25** 324 (in Chinese) [徐继安 1976 物理学报 **25** 324]
- [28] Baonza V G , Caceres M , Nunez J 1993 *Chem. Phys. Lett.* **216** 579
- [29] Baonza V G , Caceres M , Nunez J 1994 *Chem. Phys. Lett.* **228** 137
- [30] Baonza V G , Caceres M , Nunez J 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 4955
- [31] Baonza V G , Caceres M , Nunez J 1995 *Phys. Rev. B* **51** 28
- [32] Baonza V G , Taravillo M , Caceres M , Nunez J 1996 *Phys. Rev. B* **53** 5252
- [33] Taravillo M , Baonza V G , Caceres M , Nunez J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 7034
- [34] Taravillo M , Baonza V G , Rubio M , Nunez J 2002 *J. Phys. Chem. Solids* **63** 1705
- [35] Morelli D T , Heremans J P 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 5126
- [36] Wendel J A , Goddard III W A 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 5048
- [37] Jiang J Z , Lindelov H , Gerward L , Ståhl K , Recio J M , Sanchez P M , Carlson S , Mezouar M , Dooryhee E F , Frost D J 2002 *Phys. Rev. B* **65** 161202 (R)
- [38] Slack G A , Huseby I C 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 6817

Analytic equations of state and thermo-physical properties for the α , β , and γ - Si_3N_4 *

Zhang Chao Sun Jiu-Xun[†] Tian Rong-Gang Zou Shi-Yong

(School of Physical Electronics , University of Electronic Science and Technology of China , Chengdu 610054 , China)

(Received 7 November 2006 ; revised manuscript received 26 March 2007)

Abstract

The Einstein model to consider thermal effect in universal equations of state is modified , and an approach to solve parameters at absolute zero temperature from experimental data at a reference temperature is proposed and applied to the Baonza equation. The thermal Baonza equation is applied to study thermo-physical properties of α , β and γ - Si_3N_4 . Through analyzing experimental data in literature , the input data-set for the three phases are determined. The results calculated from the thermal Baonza equation is in agreement with available experimental data.

Keywords : Si_3N_4 , equation-of-state , high-pressure , thermal expansions

PACC : 6410 , 6430 , 6570 , 0570

* Project supported by the Program for Excellent Talents of Sichuan Province of China (Grant No. 06ZQ026-010) , the New Century Program for Excellent Talents from Ministry of Education of China (Grant No. NCET-05-0799) and the Program for Excellent Talents of University of Electronic Science and Technology of China (Grant No. 23601008).

[†] Corresponding author. E-mail : sjx@uestc.edu.cn