

β - Si_3N_4 电子结构和红外和拉曼频率的第一性原理研究*

朱应涛 杨传路[†] 王美山 董永绵

(鲁东大学物理与电子工程学院, 烟台 264025)

(2007 年 4 月 24 日收到, 2007 年 7 月 18 日收到修改稿)

分别用 PW91, B3LYP 两种密度泛函方法和全电子高斯基组对 β - Si_3N_4 的几何结构进行全优化(包括晶格参数和原子坐标)结果和实验值符合良好. 同时计算了能带结构和态密度. 在此基础上分别用上述两种方法计算了 Γ 点拉曼振动频率, 并按对称性进行分类, 将得到的 11 种拉曼活性模式的频率值与实验值以及其他文献值进行了比较, 进一步确定了 A_g 模式为中等频率, 值约 459 cm^{-1} . 计算结果表明, B3LYP 总体计算结果优于 PW91. 对于中低频段的拉曼频率, 两者与实验值相差最大为 2 和 17 cm^{-1} . 对于高频段, 两者与实验值相差最大为 16 和 35 cm^{-1} . 同时计算了 β - Si_3N_4 的 Γ 点红外振动频率, 通过对比实验结果, 将其红外光谱进行了归属.

关键词: 振动频率, 密度泛函理论, 电子结构, β - Si_3N_4

PACC: 7115A, 3220F, 7830

1. 引言

近年来, Si_3N_4 由于高化学稳定性、高电阻率、耐高温、光学性能优良的特点, 受到人们的重视, 广泛应用于光电子工业、陶瓷制造、太阳能电池等方面^[1, 2].

由于供实验研究的合适尺寸 Si_3N_4 单晶不易获得, 目前对于它的生长机理、表面形貌和结构的理解不够准确^[2]. 实验方面的工作主要针对 Si_3N_4 纳米材料及混合物的合成、 Si_3N_4 相关性质的改善等^[3-5]. 对 Si_3N_4 的理论方面的工作主要是能带结构的计算^[6, 7]及相关性质的动力学模拟^[8-10]. 最近潘洪哲等人^[2]通过密度泛函理论(DFT)平面波赝势方法和广义梯度近似对 β - Si_3N_4 电子结构和光学性质进行了研究. 而它的红外和拉曼光谱也早已受到重视, Wada 等人^[11]在 1981 年就测量过 β - Si_3N_4 的拉曼振动频率, 并将 A_g 模式指认为低频段的 144 cm^{-1} , Sergo 等人^[12]于 1996 年又做了实验测量, 结果比 Wada 等人的实验值略小, 没有观测到 A_g 模式. 然而 Honda 等人^[13]的实验值却比 Wada 等人的实验值

要大. Dong 和 Sankey^[14]用 PWP-DFT 计算了该晶体的拉曼振动频率, 并发现了一个前两组实验上没有观察到的振动模式 A_g . 使问题复杂化的是这两组实验结果中临近 A_g 模式的 E_{2g} 模式的值分别是 449 和 452 cm^{-1} , 分别与 Dong 和 Sankey 等人的 E_{2g} 模式理论值 444 cm^{-1} 和 A_g 模式理论值 457 cm^{-1} 接近. 但是 Wada 等人的 E_{2g} 模式理论值却为 451 cm^{-1} , 这样难以确定实验测得的 452 cm^{-1} 振动究竟是 A_g 模式还是 E_{2g} 模式. Vogelgesang 等人^[15]在实验中观察到了两个模式的值, 分别为 447 和 457 cm^{-1} , 但因为前述原因, 他们也不能断定哪个是 A_g 模式. 显然需要更多的理论与实验工作来确定, 这是本文计算研究的原因之一. 红外频率方面, 目前已有一些实验结果^[16, 17], 但就我们所知, 没有理论计算工作报道, 也需要理论工作对实验观察到的振动频率对称性进行指认. 采用精确度高的梯度校正密度泛函 PW91/B3LYP 和全电子基函数组, 我们在对晶态 β - Si_3N_4 几何结构进行了全优化(晶格参数和原子位置)态密度和能带结构的基础上, 借助 CRYSTAL06 程序包新开发的晶体振动频率计算功能, 全面计算了 Γ 点全部模式红外和拉曼振动频率, 着重通过对

* 国家自然科学基金(批准号: 30674114)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: yangchuanlu@263.net

比分析对 A_g 模式和 E_{2g} 模式进行了确认。

2. 计算方法

理想晶体 β - Si_3N_4 是 Si_3N_4 的高温相,属于六角晶系空间群 $P63/m(176)$, Elise 等人^[18]和 Rangelov 等人^[19]实验测量其晶格常数为 $a = 0.7606 \text{ nm}$, $c = 0.2909 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$; 原子位置为 Si 占据乌科夫位置 $6h$, 等价位置坐标 $(0.174, -0.234, 0.25)$; N 分别占据 $2c$ 和 $6h$, 等价坐标分别为 $(1/3, 2/3, 0.25)$ 和 $(0.321, 0.025, 0.25)$ 。本文将此数据作为理论计算优化晶体几何结构的起始点。为了比较和确认计算结果的可靠性,选择了化学研究者经常使用的 PW91^[20]方法和 B3LYP 两种密度泛函方法, 基组则采用全电子高斯基组, N 和 Si 分别使用 63-11G* 和 88-11111G*^[21]。计算中 DFT 交换相关项是关于体积的数值积分控制的, 采用 Gauss-Legendre 和 Lebedev 积分方案^[22, 23], 选择 (75, 974), 倒格矢取样 $6 \times 6 \times 6$, SCF 能量收敛标准 $2.72114 \times 10^{-9} \text{ eV}$ 。几何优化计算选择默认的 BFGS 方案, 晶格参数和元胞内所有原子坐标全部参与优化, 收敛标准分别由优化前后位置和梯度改变均方根 (RMS) 和最大值决定^[17], 优化前后位置和 RMS 分别设为 1.2×10^{-4} 和 3×10^{-5} , 而相应的最大值分别为 1.8×10^{-4} 和 3×10^{-5} , 比 Crysta106 中默认值收敛标准提高了 10 倍, 这样可以使频率计算更精确。 Γ 点的频率计算用简谐近似方法。用解析的方法计算能量关于原子位移的一阶导数:

$$v_j = \partial V / \partial \mu_j, \quad (1)$$

其中 μ_j 是关于平衡位置的位移, 而用数值方法计算 $\mu = 0$ 的能量关于原子位移的二阶导数:

$$\left[\frac{v_j}{\mu_j} \right]_0 = \frac{v_j(0, \dots, \mu_j, \dots) - v_j(0, \dots, -\mu_j, \dots)}{2\mu_j}. \quad (2)$$

然后构造质量权重的 HESSIAN 矩阵并求解本征值和本征向量, 可获得振动频率。晶格振动模式按波矢群的不可约表示进行分类。全部计算由 Crysta106 程序包^[23]完成。

3. 计算结果与讨论

3.1. 几何优化结果

采用 PW91, B3LYP 和全电子高斯基组对 β - Si_3N_4

的原子坐标和晶格常数进行了优化的结果列于表 1 中, 可以看出 B3LYP 对晶格常数优化结果比 PW91 结果更接近于实验值。PW91 于实验相差最大为 1.55%, 而 B3LYP 最大相差为 1.41%, 与其他平面波计算理论值^[2]0.76% 略为偏高, 这种误差的产生和基组的选择、收敛精度及密度泛函的形式等有关^[25, 26]。本文使用的高斯基组只能截断至一定的壳层, 不可能是完备的。收敛精度对结果也有一定影响, 但是一般不会很大, 为了保险起见, 我们已设置比默认的收敛标准更高的收敛条件 (已在计算方法一节中详细说明), 各种密度泛函计算实现中都采取了一定的近似, 这些原因就造成几何结构理论计算和实验值一般不会完全相同, 误差通常在 2% 左右^[27, 28], 这并不会影响到相关性质的确定。而比平面波计算结果大的原因, 可能是我们基组选择时, 为了保证基组的普适性, 也考虑到优化基函数的计算量很大, 我们没有把基组针对本文体系进行专门的优化, 这可能对计算结果有一定的影响。一般而言, 对于不同的晶体类型, 相同的原子的基组会有所变化^[29, 30]。对于键长与实验值比较, 我们结果也是很好地符合了实验值。PW91 和 B3LYP 相差分别在 1.9% 和 1.7%, 总体上可以看出本文的 B3LYP 方法计算结果要优于 PW91, 这样和大多数的分子和晶体计算相一致^[22-24]。在本文中, 这两种计算方法所采用的基组和收敛精度是一样的, 两种方法计算结果差异的主要原因是泛函的组成形式不同。PW91 仅含 Perdew 和 Wang 1991 年提出的交换泛函, 而 B3LYP 方法是一种混合密度泛函, 包含 Hartree-Fock

表 1 DFT 结构优化结果和实验结果及其他理论值比较
空间群 $P63/m(176)$, N1 表示 $2c$ 处的等价 N 原子, 坐标为 $(1/3, 2/3, 1/4)$, Si 占 $6h$ 位置, N2 表示处于 $6h$ 位置的等价 N 原子

	本文工作		实验 值 ^[10, 11]	其他理论 值 ^[2, 4, 1]
	PW91	B3LYP		
a/nm	0.7708	0.7688	0.7608	0.7572
b/nm	0.2945	0.2941	0.29	0.2889
Si—N1/nm	0.1761	0.1755	0.1757	
Si—N2/nm	0.1753	0.1749	0.1719	
原胞体积/ nm^3	0.151559	0.150503	0.145743	0.143641
N2 x	0.33016	0.33045	0.32100	
N2 y	0.02943	0.03121	0.02500	
Si x	0.17361	0.17512	0.17400	
Si y	-0.23275	-0.23083	-0.23400	

交换与 DFT 交换-相关混合泛函. 其中的 Hartree-Fock 交换常常使计算结果高于实验值, 而 DFT 交换-相关混合泛函通常使计算结果低于实验值, 两者混合之后结果一般会更接近实验值. 基于此原因, 本文的 3LYP 计算结果优于 PW91.

3.2. 电子结构分析

3.2.1. 能带计算

利用 PW91 和 B3LYP 方法的几何优化结果, 分别计算了 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的能带结果, 得到的能带图基本一致, 所以我们选择几何优化结果更优的 B3LYP 的结果进行能带分析. 能带图如图 1, 本工作计算了 268 个能带, 而图 1 给出了费米能级附近的 62 个能带, 费米能和带隙我们没有进行任何处理. 很明显看出, 能带分为 3 组, 能量较低的两组为价带, 而另一组为导带, 这是和实验值及平面波计算的理论值相一致的^[2]. 禁带宽度为 4.4 eV, 属于间接带隙, 和实验值大约 5 eV 基本一致. 同时通过我们全电子高斯基组计算及平面波的计算结果和实验的比较, 更进一步支持了 Milman 等人^[31]提出的 DFT 求解带隙是会得到比实验值小的理论, 这样为以后带隙计算后的结果处理提供了依据.

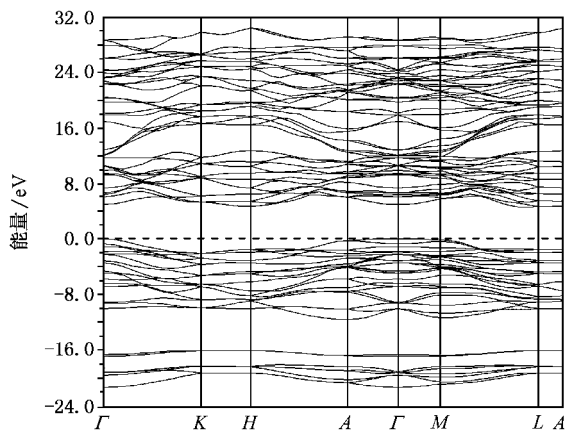


图 1 B3LYP 计算所得 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 能带结构图

3.2.2. 态密度

图 2 给出了费米能级附近的总的态密度和 Si 的 sp 轨道的态密度投影. 可以看出, Si 的 sp 轨道主要占据能量较高的一组价带和导带, 而 d 轨道在价带和导带的分布几乎为零. 对于 N, p 轨道主要占据能量较高的一组能带, 与 Si 的 p 轨道重叠, 而 s 轨道占据能量较低的一组价带, 同样的 N 的 d 轨道在价带的分布也趋于零. 这样再一次印证了 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

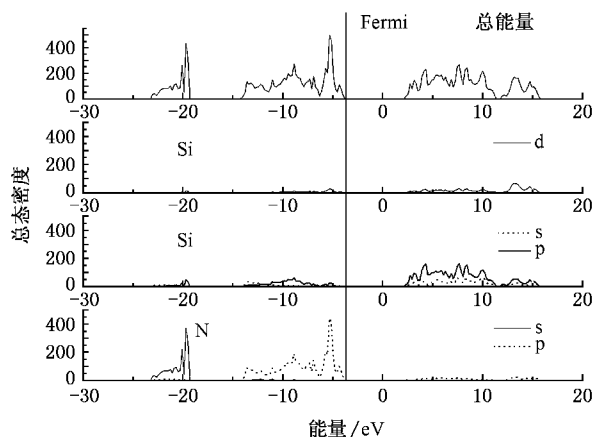


图 2 总的态密度和 Si, N 相应轨道的投影态密度

的轨道杂化, d 轨道并没有其主要作用的观点. 还有整体上可以看出, 能量较低的轨道定域在电负性较大的 N 上, 而较高的则在 Si 上.

3.3. 振动频率分析

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 属于 $P63/m$ 空间群, 单胞中含有 12 个原子, Γ 点有 42 个自由度, 振动模式按对称性分类^[16]为 $\Gamma = 4A_g + 3B_g + 2E_{1g} + 5E_{2g} + 3A_u + 4B_u + 5E_{1u} + 2E_{2u}$. 其中对于光学支, 有 6 种红外活性, 11 种拉曼活性, 其余为非活性模式, E_{1g} 和 E_{2g} 是两重简并. 在前人工作中, Dong 和 Sankey^[14]的理论计算、Honda 等人^[13]以及 Vogelgesang 等人^[15]的实验结果都只报道了拉曼光谱. 表 2 给出了本文计算的 11 种拉曼模式的频率理论值、实验值及其他文献的理论值.

从表 2 中可以发现, B3LYP 方法计算的理论与实验值符合很好, 所有振动模式的结果都比 Dong 和 Sankey^[14]的理论结果更接近与实验值. 在低频段频率相差最大为 3 cm^{-1} , 在中高频段最大差值为 18 cm^{-1} , 分别小于 Dong 等人 7 cm^{-1} 和 36 cm^{-1} 的结果, PW91 的计算结果在数值与 B3LYP 结果有一定的差异, 但是在振动对称性分类上是一致的, 拉曼模式由 4 个 A_g , 5 个 E_{2g} 和 3 个 E_{1g} 组成. 特别令人关注的是第二个 A_g 模式. 但在 Wada 等人^[11]实验中却没有观测到, 他们推测 A_g 模式频率可能是一个已经观察到的约 115 cm^{-1} 的较弱低频振动, Dong 和 Sankey 理论计算分析认为, A_g 是中间频率, 值约 457 cm^{-1} , 他们认为实验上没有观察到的主要原因可能是 A_g 和 E_{2g} 模式频率相差较小, 他们计算的这二者相差为 13 cm^{-1} , 本文的 B3LYP 和全电子基组

计算结果表明 E_{2g} 频率 452 cm^{-1} 和 A_g 的 459 cm^{-1} 相差只有 7 cm^{-1} , 比 Dong 和 Sankey 等人的 13 cm^{-1} 的还要小, 说明这两个振动在实验上的确难以分辨. 后来 Vogelgesang 等人又做了实验研究, 观测到了 11 个拉曼振动频率. 对于对称性分类难以确定的 E_{2g} 和 A_g 模式分别为 447 和 457 cm^{-1} , 两个振动模式的频率差为 10 cm^{-1} , 居于 Dong 和 Sankey 等人和本人的结果中间, 但他们不是十分肯定哪一个是 A_g 模式. 在表 2 中可以看到, Dong 和 Sankey 等人的 E_{2g} 频率为 444 cm^{-1} , Wada 等人的却是 451 cm^{-1} , 这样使 Vogelgesang 等人的两个未定模式 447 和 457 cm^{-1} 都有可能是 E_{2g} 模式. 以前的实验中又有人观察到 E_{2g} 模式为 452 cm^{-1} , 所以他们也就不能十分确定了, 但认为 457 cm^{-1} 更可能为 A_g 模式. 本文的 A_g 459 cm^{-1} 比 Vogelgesang 等人的 457 cm^{-1} 大了 2 个波数. 由于他们自己也认为由于样品可能纯度不够, 使测量结果偏小, 考虑到目前 B3LYP 计算的整个频率与 Honda 等人实验符合相当好这一事实, 我们的预测值应该是可信的, 可以确认 A_g 是中间频率值约 459 cm^{-1} .

表 2 本文计算的 β - Si_3N_4 拉曼振动频率和相关实验及其他理论值(单位 cm^{-1})

	本文工作		实验值				其他理论值 ^[14]
	PW91	B3LYP	文献 [11]	文献 [12]	文献 [13]	文献 [15]	
	(144)		(145)				
E_{2g}	177	188	186	183	185	182	183
A_g	196	209	210	206	208	204	201
E_{1g}	216	228	229	227	230	225	228
E_{2g}	424	452	451	449	452	447 (E_{2g}/A_g)?	444
A_g	436	459	—	—	—	457 (E_{2g}/A_g)?	457
E_{2g}	601	621	619	617	620	613	603
A_g	709	743	732	730	733	727	715
E_{1g}	836	850	865	863	866	856	836
E_{2g}	895	912	928	927	930	921	897
A_g	907	927	939	937	940	932	908
E_{2g}	1012	1043	1047	1045	1048	1039	1012

3.4. 红外振动频率分析

表 3 为本文计算的 β - Si_3N_4 红外振动频率的结果, 同时列出了文献 [16, 17] 的实验结果, 确立了 β - Si_3N_4 的红外光谱实验测量值与晶格振动对称性间的对应关系. 其中文献 [17] 的结果是用坐标图的方式提供, 我们只取了文献 [16] 中没有报道的 380 cm^{-1} 附近的峰, 从图上估计值为 378 cm^{-1} 左右. 对比实验结果, 除第三个 E_{1u} 的差异较大外, 其余几个峰 B3LYP 给出的结果都与实验值符合良好. PW91 的结果总体偏小. 由于我们是首次对 β - Si_3N_4 的红外谱进行对称性归属和指认, 还需要更多的理论和实验工作来证实.

表 3 本文计算的 β - Si_3N_4 红外振动频率和相关实验值(单位 cm^{-1})

	PW91	B3LYP	实验
A_u	330.3488	369.2126	378 ^[17]
E_{1u}	401.1965	432.3363	447 ^[16]
E_{1u}	552.1614	578.9594	582 ^[16]
A_u	827.7237	842.3227	850 ^[16]
E_{1u}	863.7857	879.4367	994 ^[16]
E_{1u}	998.7982	1023.9572	1047 ^[16]

4. 结 论

基于 PW91 和 B3LYP 方法和全电子基函数组计算了 β - Si_3N_4 的几何结构、能带、态密度, 结果与实验值和其他方法计算结果符合良好. 在此基础上, 计算了其红外振动频率和拉曼频率. 所有拉曼频率均与 Honda 等人实验结果符合相当好, 特别是 B3LYP 方法计算值全部模式都比 Dong 和 Sankey 计算值更接近实验值. 对于文献中有争议的模式 A_g 频率, 本文 B3LYP 方法的计算值为 459 cm^{-1} , 与 Dong 和 Sankey 的结论一致, 确认 Vogelgesang 实验中观察到的 457 cm^{-1} 对应的模式为 A_g . 通过计算结果与实验测量值对比, 本文通过理论计算指认了 β - Si_3N_4 的红外振动的对称性.

- [1] Wang W X , Li D H , Liu Z C , Liu S H 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 321
- [2] Pan H Z , Xu M , Zhu W J , Zhou H P 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3585 (in Chinese)[潘洪哲、徐 明、祝文军、周海平 2006 物理学报 **55** 3585]
- [3] Ortega A , Alcalá M D , Real C 2008 *Journal of Materials Processing Technology* **195** 224
- [4] Santosa C D , Streckera K , Netob F P , Silvab O M M , Silvab C R M D 2006 *Materials Research* **9** 1
- [5] Mao H H , Selleby M 2007 *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* **31** 269
- [6] Liu A Y , Cohen M L 1990 *Phys. Rev. B* **41** 10727
- [7] Duan Y H , Zhuang K M , Xie X D 1997 *Phys. Stat. Sol.* **200** 499
- [8] Bachlechner M E , Srivastava D , Owens E T , Schiffbauer J , Anderson J T , Burky M R , Ducatman S C , Gripper A M , Guffey E J , Ramos F S 2006 *Phys. Rev. B* **74** 75327
- [9] Bachlechner M E , Zhang J , Wang Y , Schiffbauer J , Knudsen S R , Korakakis D 2005 *Phys. Rev. B* **72** 94115
- [10] Idrobo J C , Iddir H , Ogut S , Ziegler A , Browning N , Ritchie R O 2005 *Phys. Rev.* **72** 241301
- [11] Wada N , Solin S A , Wong J , Prochazkka S 1981 *J. Non-Cryst. Solids* **43** 7
- [12] Sergio V , Pezotti G , Katagiri G , Muraki N , Nishida T 1996 *J. Am. Ceram. Soc.* **3** 781
- [13] Honda K , Yokoyama S , Tanaka S I 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 7380
- [14] Dong J , Sankey O F 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 985
- [15] Vogelgesang R , Grimsditch M , Wallace J S 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 3103
- [16] Antsiferov V N , Gilev V G , Karmanov V I 2003 *Refractories and Industrial Ceramics* **44** 108
- [17] Nyquist R A , Kagel R O 1971 *Infrared Spectra of Inorganic Compounds* (Academic Press)
- [18] Elise K , Renata M 1989 *Nature* **337** 349
- [19] Rangelov G , Stober J , Eisenhut B , Fauster T 1991 *Phys. Rev. B* **44** 1954
- [20] Song H Z , Zhang P , Zhao X G 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6025 (in Chinese)[宋红州、张 平、赵宪庚 2006 物理学报 **55** 6025]
- [21] http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/Plable.html
- [22] Pascale F , Ziconvich-Wilson C M , Lopez Gejo F , Civalleri B , Orlando R , Dovesi R 2004 *J. Comput. Chem.* **25** 888
- [23] Ziconvich-Wilson C M , Pascale F , Roetti C , Saunders V R , Orlando R , Dovesi R 2004 *J. Comput. Chem.* **25** 1873
- [24] Pascale F , Ziconvich-Wilson C M , Orlando R , Roetti C , Ugliengo P , Dovesi R 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 6146
- [25] Pan Z J , Zhang L T , Wu J S 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 328 (in Chinese)[潘志军、张澜庭、吴建生 2005 物理学报 **54** 328]
- [26] Duan H , Chen X S , Sun L Z , Zhou X H , Lu W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5293 (in Chinese)[段 鹤、陈效双、孙立忠、周孝好、陆 卫 2005 物理学报 **54** 5293]
- [27] Tan M Q , Tao X M , Xu X J , He J H , Ye G X 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 463 (in Chinese)[谭明秋、陶向明、徐小军、何军辉、叶高翔 2003 物理学报 **52** 463]
- [28] Tang C H , Cai M Q , Yin Z , Zhang M S 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2931 (in Chinese)[唐春红、蔡孟秋、尹 真、张明生 2004 物理学报 **53** 2931]
- [29] Crystal06 User 's Manual <http://www.crystal.unito.it/>
- [30] Perger W F , Pandey R , Blanco M A , Zhao J J 2004 *Chem. Phys. Lett.* **338** 175
- [31] Milman V , Warren M C 2001 *J. Phys. Condens. Matter* **13** 241

First-principles calculations on the electrical structures and vibration frequencies of β - Si_3N_4 *

Zhu Ying-Tao Yang Chuan-Lu[†] Wang Mei-Shan Dong Yong-Mian

(College of Physics and Electronic Engineering , Ludong University , Yantai 264025 , China)

(Received 24 April 2007 ; revised manuscript received 18 July 2007)

Abstract

Both unit cell parameters and fractional atomic coordinates of β - Si_3N_4 have been fully relaxed using Crystal06 program that adopts all-electron gauss-type basis sets and the density functional theory (PW91 and B3LYP). The geometrically optimized results are in excellent agreement with experiment. The band structure and density of states are also calculated. Based on the optimized geometries, the vibration frequencies have been calculated at Γ point using PW91 and B3LYP method with symmetry assignment. The 11 Raman mode frequencies are compared with experiment and other theoretical results, and the missing A_g mode frequency is assigned to 459 cm^{-1} . The present calculation shows that the results of B3LYP are better than those of PW91. In the intermediate and low-frequency region, the largest differences from experimental results are 2 and 17 cm^{-1} , while in the high-frequency region the largest differences are 16 and 35 cm^{-1} respectively. For IR frequencies, the symmetries of the experimental data are assigned by comparing them with the present theoretical results.

Keywords : vibration frequencies , density functional theory , electrical properties , β - Si_3N_4

PACC : 7115A , 3220F , 7830

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10674114).

[†] Corresponding author. E-mail : yangchuanlu@263.net