

用密度泛函理论研究氮化硅新相的电子结构、光学性质和相变*

余本海 陈东†

(信阳师范学院物理电子工程学院, 信阳 464000)

(2013年10月7日收到; 2013年11月7日收到修改稿)

运用第一性原理赝势方法, 对氮化硅新相(六方 $P\bar{6}$ 和 $P\bar{6}'$ 相)的电子结构、光学性质和相变过程进行分析, 研究能带结构、介电函数谱、反射谱和能量损失函数的变化机理. 研究发现, $\beta \rightarrow P\bar{6} \rightarrow \delta$ 相变是可行的, 在室温下 $\beta \rightarrow P\bar{6}$ 和 $P\bar{6} \rightarrow \delta$ 相变的临界压强分别为 42.9 和 47.7 GPa; 相界的斜率为正值表明 $P\bar{6} \rightarrow \delta$ 相变过程伴随着晶胞体积的塌缩; $P\bar{6}$ 和 $P\bar{6}'$ 相分别属于直接带隙和间接带隙半导体, 能隙宽度分别为 4.98 和 4.01 eV; 得到了两相的零频介电常数; 反射谱表明, 两相的强反射峰均位于真空紫外线区域, 因此可以用作紫外光屏蔽或紫外探测材料; 在可见光区域, 两相表现为近似透明.

关键词: 密度泛函理论, 氮化物, 光学性质, 能带

PACS: 71.15.Mb, 77.84.Bw, 78.20.-e, 71.20.Mq

DOI: 10.7498/aps.63.047101

1 引言

由于具有耐热、耐腐蚀和高强度等性质, 氮化硅 (Si_3N_4) 在高温结构材料、大规模集成电路和航空航天领域都有潜在的应用价值^[1,2]. Si_3N_4 特别适用于腐蚀性环境^[3], 可被当作轴瓦材料、光电转换材料和蓄电材料使用. 实际上, Si_3N_4 中 N 原子和 Si 原子之间的共价键是该材料卓越力学性能的根本^[4]. 2003 年, Kocer 等^[5] 就发现了氮化硅的两种常温相(六方 α 和 β 相), 其中 β 相是低温相, α 相通常被认为处于亚稳态. 1999 年, Zerr 等^[6] 采用钻石对顶砧技术在高压下合成了 Si_3N_4 的第三种相(立方结构的 γ 相). 当压强继续增大时, γ 相会转化成一种新相, 就是通常所说的“后尖晶石相”(post-spinel 相)^[7]. 2001 年, Kroll 和 von Apper^[8] 对 willemite-II 结构的氮化硅(wII 相)进行了研究. 除了这些相之外, Si_3N_4 在极高压强下还存在一种致密的 δ 相^[9]. 事实上, 人们已经对

$\alpha \rightarrow \beta$ ^[10,11], $\beta \rightarrow \text{wII}$ ^[8], $\beta \rightarrow \gamma$ ^[12-15], $\alpha \rightarrow \gamma$ ^[14], $\beta \rightarrow \delta$ ^[14], $\gamma \rightarrow \text{post-spinel}$ ^[7,16] 相变过程进行了详细研究.

2011 年, Xu 等^[14] 通过钻石对顶砧实验生成了 Si_3N_4 的两种新相, 即 $P\bar{6}$ 和 $P\bar{6}'$ 相. 它们都属于六方晶系(174 号空间群), 不同种类的原子分别占据 1c, 1f, 3j, 3k 格位 ($P\bar{6}$ 相) 和 1c, 1e, 3j, 3k 格位 ($P\bar{6}'$ 相)^[14]. 在室温下 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 在 35—36 GPa 时会发生相变, 直接转变为 δ 相. 如果由于动力学因素该相变被抑制, 则会观察到 $\beta \rightarrow P\bar{6}' \rightarrow \delta$ 相变^[14]. 据作者所知, 目前人们并没有得到具体的 $\beta \rightarrow P\bar{6}' \rightarrow \delta$ 相变的压强, 也没有观察到 $\beta \rightarrow P\bar{6} \rightarrow \delta$ 相变. 实际上, 关于 $P\bar{6}$ 和 $P\bar{6}'$ 相的实验研究和理论研究都很少, 因此两相的许多物理性质仍然不清楚. Yu 和 Chen^[17] 研究了 $\beta \rightarrow P\bar{6}' \rightarrow \delta$ 相变. 本文的研究目的是: 1) 分析 $\beta \rightarrow P\bar{6} \rightarrow \delta$ 相变过程及相变特征, 并讨论 $\beta \rightarrow P\bar{6}' \rightarrow \delta$ 相变和 $\beta \rightarrow P\bar{6} \rightarrow \delta$ 相变的异同点; 2) 获得 $P\bar{6}$ 和 $P\bar{6}'$ 相的物理性质, 比如晶胞

* 国家自然科学基金(批准号: U1204501, 11105115, 11304141)、河南省科技计划(批准号: 112300410021) 和河南省教育厅科学技术研究重点项目(批准号: 12A140010) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: chchendong2010@163.com

结构、能带、介电函数谱、能量损失函数和反射谱。

2 理论模型和计算方法

本文采用密度泛函理论框架下^[18]的赝势平面波方法进行计算^[19], 并采用广义梯度近似下的Perdew, Burke和Ernzerhof模型(GGA-PBE)来处理交换-相关泛函^[20]. N-2s²2p³和Si-3s²3p²被当作价电子处理. 依据收敛测试结果, 本文设定的平面波截止能量为500 eV (β -Si₃N₄), 450 eV ($P\bar{6}$ -Si₃N₄), 450 eV ($P\bar{6}'$ -Si₃N₄)和450 eV (δ -Si₃N₄). 计算都是采用单个晶胞进行的, 然后按照点阵常数 a , b , c 的倒数比例来确定 k 点(即: $1/a : 1/b : 1/c$). 使用Monkhorst-Pack方法对布里渊区的 k 点进行采样^[21], 具体数值为 $4 \times 4 \times 12$ (β -Si₃N₄), $5 \times 5 \times 12$ ($P\bar{6}$ -Si₃N₄), $5 \times 5 \times 12$ ($P\bar{6}'$ -Si₃N₄)和 $6 \times 6 \times 15$ (δ -Si₃N₄). 原子弛豫采用Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno方案进行^[22]. 在计算 $P\bar{6}$ 和 $P\bar{6}'$ 相的光学性质时, k 点设定为 $8 \times 8 \times 19$, 空带数目是36条. 体系的能量收敛精度设定为 10^{-6} eV/atom. 在准谐波近似方法(QHA)中^[23], 固体的非平衡态自由能 $G^*(V; P, T)$ 可以表示成

$$G^*(V; P, T) = E(V) + pV + A_{\text{vib}}(V; T), \quad (1)$$

其中 $E(V)$ 是系统的总能量, pV 代表静水压, A_{vib} 是振动项, 该项可以这样表示^[24]

$$A_{\text{vib}}(\theta_D; T) = nk_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D(\theta_D/T) \right], \quad (2)$$

其中 n , k_B , θ_D , T , V 和 $D(\theta_D/T)$ 分别代表原胞中的原子数、玻尔兹曼常数、德拜温度、温度、原胞体积和德拜积分. 自由能 $G^*(V; P, T)$ 可以通过求导得到最低值

$$\left[\frac{\partial G^*(V; p, T)}{\partial V} \right]_{p, T} = 0, \quad (3)$$

通过求解(3)式, 可以得到不同压强和有限温度时系统的Gibbs自由能. 关于QHA方法的详细介绍可以参阅文献^[23].

3 结果与讨论

图1给出了氮化硅晶体的各种同质异形体及已知的相变路径. 除了虚线表示的 $\beta \rightarrow P\bar{6} \rightarrow \delta$ 相

变尚未被观测到之外, 其他的相变都已经被实验或理论研究证实^[7-16]. β 相, δ 相, $P\bar{6}$ 相和 $P\bar{6}'$ 相的点阵常数、弹性常数和弹性模量见文献^[17], 此处不再重复. 本文重点讨论 $\beta \rightarrow P\bar{6} \rightarrow \delta$ 相变过程.

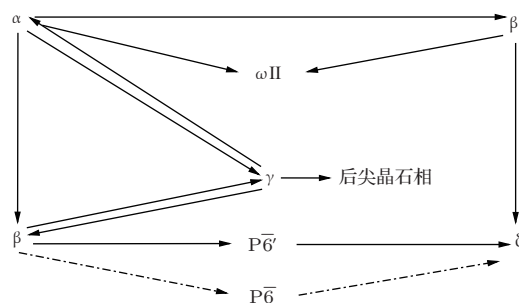


图1 Si₃N₄晶体的各种相及相变路径

3.1 相变

固体的相变可以通过Gibbs自由能来进行研究. 在相变临界点处两相具有相同的Gibbs自由能. 图2(a)给出的是300 K时 β 相和 $P\bar{6}$ 相的Gibbs自由能之差 $G_\beta - G_{P\bar{6}}$. 可以看到, 当压强 $P < 42.9$ GPa时 β 相的自由能较低($G_\beta - G_{P\bar{6}} < 0$), 因此 β 相能稳定存在. 当 $P = 42.9$ GPa时, β 相和 $P\bar{6}$ 相的Gibbs自由能相等, 这就表示两相可以同时存在. 当压强继续增大时, $P\bar{6}$ 相的Gibbs自由能更低. β 相会在42.9 GPa时发生相变, 转变成 $P\bar{6}$ 相. 图2(b)给出的是300 K时 $P\bar{6}$ 相和 δ 相的Gibbs自由能随压强的变化关系. 由图可知, $P\bar{6} \rightarrow \delta$ 相变的临界压强为47.7 GPa. 当 $P < 47.7$ GPa ($P > 47.7$ GPa)时, $P\bar{6}$ 相(δ 相)的自由能较低, 表明此时 $P\bar{6}$ 相(δ 相)能够保持力学稳定. 为了更好地了解 $P\bar{6}$ 相的相变特征, 本文还得到了 $P\bar{6} \rightarrow \delta$ 相变的相界, 结果在图2(c)中给出. 由图2(c)可知, 在300和1400 K时 $P\bar{6} \rightarrow \delta$ 相变的临界压强分别是47.7和63.7 GPa. 温度越高需要的压强越大, 说明温度对 $P\bar{6} \rightarrow \delta$ 相变有较大影响. 曲线的斜率为正, 表明 δ 相的熵较小^[25]. 根据Clausius-Clapeyron关系, 相界的斜率可以表示成 $\Delta S/\Delta V$, 其中 ΔS 和 ΔV 分别代表熵和原胞体积的变化量. 斜率为正表明相变主要体现在体积的变化上, 更准确地说就是 $P\bar{6} \rightarrow \delta$ 相变过程伴随着Si₃N₄晶体的塌缩. 我们以前的研究发现, β 相在40.0 GPa时已经转化成 $P\bar{6}'$ 相^[17] (也就不可能在42.9 GPa时转化成 $P\bar{6}$ 相), 因此, 在没有产生 $P\bar{6}$ 相的情况下, 当然无法观察到 $P\bar{6} \rightarrow \delta$ 相变. 这很可能就是Xu等^[14]没有发现 $\beta \rightarrow P\bar{6} \rightarrow \delta$ 相变的主要原因. 只有当

$\beta \rightarrow P\bar{6}'$ 相变由于动力学因素被抑制时, 才能观察到 $\beta \rightarrow P\bar{6} \rightarrow \delta$ 相变.

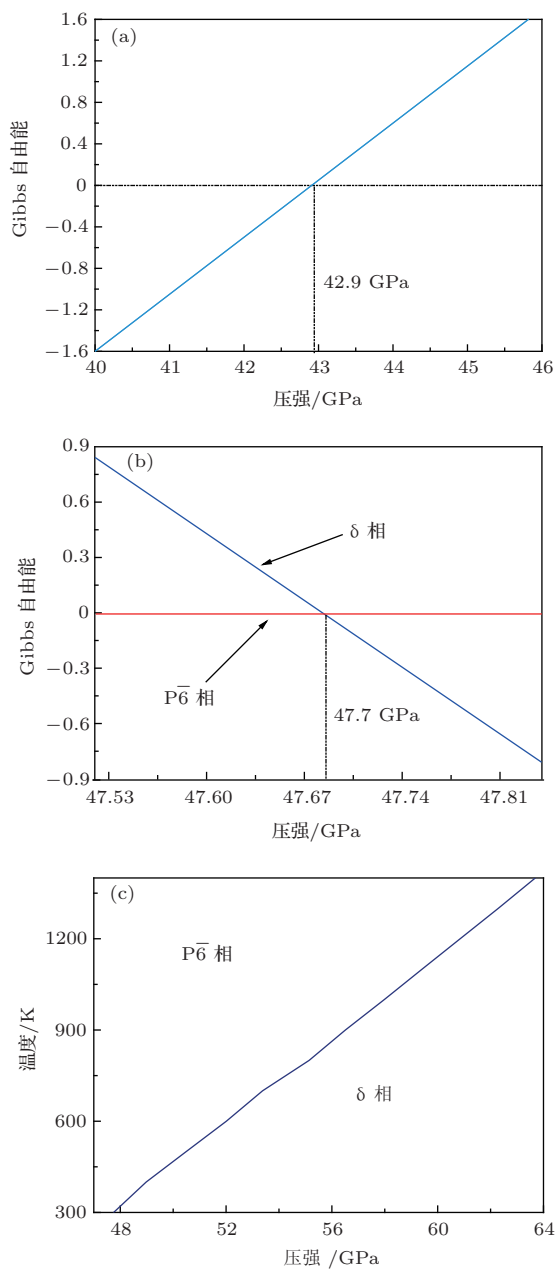


图2 (a) 300 K 温度时 β 相和 $P\bar{6}$ 相的 Gibbs 自由能差 $G_{\beta} - G_{P\bar{6}}$; (b) 300 K 温度时 $P\bar{6}$ 相和 δ 相的 Gibbs 自由能; (c) $P\bar{6} \rightarrow \delta$ 相变的相界

3.2 能带结构

由于密度泛函理论属于基态理论, 没有考虑激发态使得不论是 GGA 还是局域密度近似都普遍低估带隙^[26,27]. 但是, 这并不影响对能带的定性分析. 从图3(a)中可以看到, $P\bar{6}$ 相的价带顶和导带底都位于布里渊区的中心 (Γ 点), 因此 $P\bar{6}$ 相属于直接带隙半导体, Γ 点处的禁带宽度为 4.98 eV. 由图3(b)可知, $P\bar{6}'$ 相的导带底偏离 Γ 点, 位于

A 点处, 因此该相是间接带隙半导体, 禁带宽度为 4.01 eV. $P\bar{6}'$ 相的带隙较小, 电子更容易获得能量而跃迁至导带. 两相的价带可以大致分成两个区域, 即 (-20—-15 eV) 的下价带和 (-10—0 eV) 的上价带. 4 eV 以上的区域为导带. 研究表明 α , β 和 γ 相的能带也是类似的^[28-31], 这是因为 Si_3N_4 的同质异形体都是由 Si 原子和 N 原子构成的, 只是原子的排列方式不同. 目前找到的关于 Si_3N_4 的能隙数值为: α 相 6.42^[28], 4.67 eV^[29]; β 相 6.74^[28], 5.25^[29]; 4.4 eV^[31]; γ 相 3.45 eV^[30]. 本文结果表明两相的禁带宽度与 α 和 β 相的相近, 但高于 γ 相的禁带宽度. 总的来说, $P\bar{6}$ 和 $P\bar{6}'$ 相的能带结构是非常相似的. 再考虑到两相的晶胞结构、点阵常数、弹性常数也非常相似^[17], 那么, 既然实验上已经证实 $\beta \rightarrow P\bar{6}' \rightarrow \delta$ 相变的存在^[14], $\beta \rightarrow P\bar{6} \rightarrow \delta$ 相变也是很可能发生的.

3.3 光学性质

固体材料对电磁波的宏观响应可以用复介电函数 $\epsilon(\omega)$ 来表征. $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, 其中

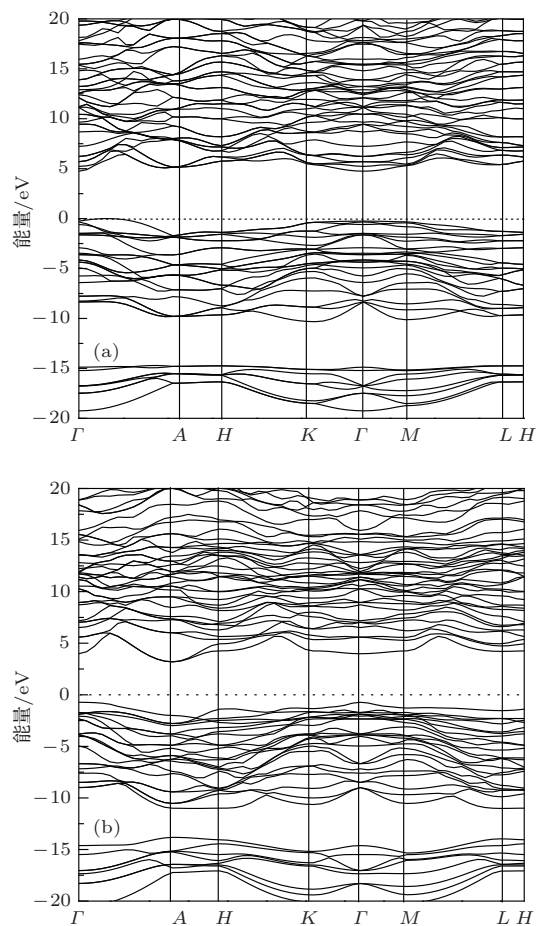


图3 氮化硅 $P\bar{6}$ 相 (a) 和 $P\bar{6}'$ 相 (b) 的能带结构

$\epsilon_1(\omega)$ 为实部, $\epsilon_2(\omega)$ 为虚部, ω 为电磁波频率 [32]. 它可以反映电子的能级间跃迁, 也可以反映晶体的光谱信息. $P\bar{6}$ 和 $P\bar{6}'$ 相介电函数的实部 $\epsilon_1(\omega)$ 和虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 分别如图 4(a) 和 (b) 所示. 由图 4(a) 可知, $P\bar{6}$ 和 $P\bar{6}'$ 相的零频介电常数分别为 3.96 和 4.81. 前人得到的介电常数为: α 相 3.97 [28], 4.33 [29]; β 相 4.18 [28], 3.9 [29] 和 γ 相 4.70 [30], 4.02 [33]. $P\bar{6}$ 相的介电常数与 α , β 和 γ 相的结果很接近, $P\bar{6}'$ 相的介电常数高于上述三种同质异形体的介电常数, 说明它可以作为致密的折射材料在高压下得到应用 [33]. 随着入射光子能量的增加, 两相的实部快速增大. $P\bar{6}$ 和 $P\bar{6}'$ 相实部的最高峰分别出现在 6.81 和 6.76 eV 处. 此后, $\epsilon_1(\omega)$ 快速下降, 分别在 17.96 和 15.76 eV 处达到最小值.

由于复介电函数的虚部决定体系在较小波矢下对光的线性响应, 它比宏观光学常数更能表征材料的物理特性, 所以对 $\epsilon_2(\omega)$ 的分析是重点 [34]. 图 3(b) 表明, 当能量在 5—25 eV 范围内时, $\epsilon_2(\omega)$ 存在明显的介电峰. $P\bar{6}$ 和 $P\bar{6}'$ 相的最高峰对应的光子能量分别是 9.79 和 10.23 eV; $P\bar{6}$ 相还存在一个稍低的峰 (11.22 eV 处), 这些峰都是由价带 N 原子的 2p 电子向导带跃迁所产生的. $P\bar{6}$ 和 $P\bar{6}'$ 相介电函数的第一临界点分别是 5.50 和 4.54 eV, 与能带价带顶和导带底之间的电子跃迁相对应. 5.50 和 4.54 eV 分别代表 $P\bar{6}$ 和 $P\bar{6}'$ 相的电子从价带顶到导带底跃迁所消耗的最低能量. 当能量高于此数值后, 可能发生跃迁的状态数增多, 因此 $\epsilon_2(\omega)$ 迅速增大.

图 5 是氮化硅 $P\bar{6}$ 和 $P\bar{6}'$ 相的反射率 $R(\omega)$ 随着入射光子能量的变化. 对 $P\bar{6}$ 相而言, 图 5 中出现了一系列反射峰, 分别位于 8.2(E_1), 12.4(E_2), 20.6(E_3) 和 24.2 eV(E_4) 处. E_1 , E_2 , E_3 和 E_4 4 个峰分别是由 Si-3s \rightarrow N-2p, N-2s \rightarrow N-2p, N-2s \rightarrow Si-3p, 和 Si-3p \rightarrow N-2p 轨道电子跃迁过程形成的. $P\bar{6}'$ 相与 $P\bar{6}$ 相的反射谱很相似, 两相的反射率在入射光子能量为 0—24 eV 范围内呈波浪式增加. $P\bar{6}$ 相 ($P\bar{6}'$ 相) 反射率的最大值出现在 24.2 eV (24.4 eV) 处, 数值为 69.1% (73.1%). 接着, 反射率随光子能量的增加而快速下降, 晶体在 35 eV 以上表现为光学透明, 在可见光区域 (约 1.6—3 eV) 的反射率很低 (约 12%), 说明两相对可见光来说是近似透明的. 在 19.3—25.4 eV 范围内反射率都大于 50%, 说明两相对真空紫外线的反射率较高. 反射率在能量为零处并不是 100%, 表明 $P\bar{6}$ 和 $P\bar{6}'$ 相具有半导体的光

学特征 [35], 这与能带图的分析结果一致. 反射谱中的带间跃迁主要发生在 24 eV 以上的高能区, 反射峰主要是由 N-2s 轨道电子向导带跃迁形成的. $P\bar{6}'$ 相的峰更高, 表明 $P\bar{6}'$ 相中的 N-2s 电子向导带跃迁的概率较大. 图 5 中的反射曲线和图 4(b) 中介电函数的虚部基本对应, 表明反射峰的跃迁机理与介电函数吸收峰的跃迁机理一致.

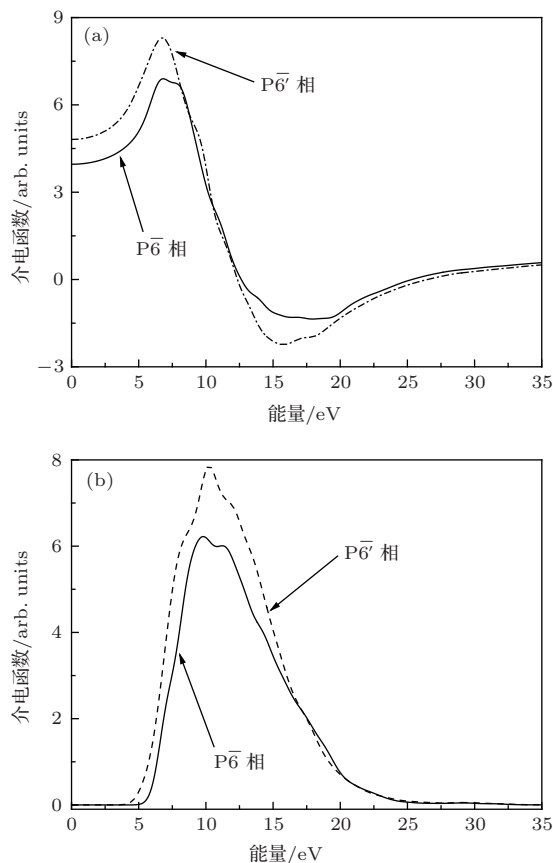


图 4 45 GPa 压强下氮化硅 $P\bar{6}$ 和 $P\bar{6}'$ 相的介电函数谱 (a) 实部 $\epsilon_1(\omega)$; (b) 虚部 $\epsilon_2(\omega)$

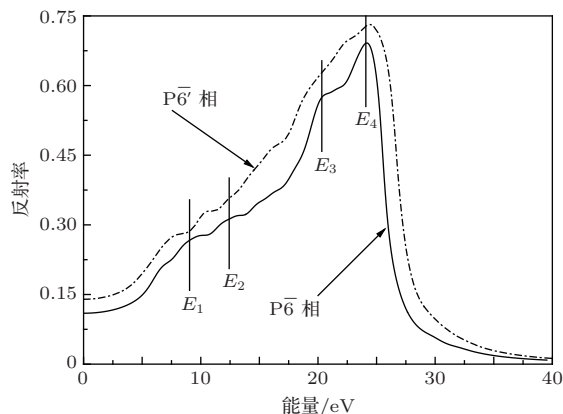


图 5 45 GPa 压强下氮化硅 $P\bar{6}$ 和 $P\bar{6}'$ 相的反射谱

由介电函数计算得到的能量损失函数 $L(\omega)$ 在图 6 中给出. 损失函数曲线中的峰为共振峰, 出现

在 $\varepsilon_2(\omega) \ll 1$ 和 $\varepsilon_1(\omega) = 0$ 处, 代表与等离子体振荡相关的特征. 该峰出现在等离子体频率 ω_P 处, 此时价电子发生集体振荡. 由图 6 可知, $P\bar{6}$ 和 $P\bar{6}'$ 相的损失函数都只存在一个峰; $P\bar{6}'$ 相的峰位于 26.5 eV 处, $P\bar{6}$ 相的峰位于 25.4 eV 处. 两个峰分别对应着两相的等离子体边缘能量, 同时也表示材料的光学性质由金属性向半导体性转变^[36]. $P\bar{6}'$ 相的峰位置较高是因为该相的介电函数虚部的数值在 0—30 eV 范围内都比 $P\bar{6}$ 相介电函数的虚部高. 在 0—3.6 eV (0—4.2 eV) 和大于 33 eV (36 eV) 的能量范围内, $P\bar{6}$ 相 ($P\bar{6}'$ 相) 的能量损失为零.

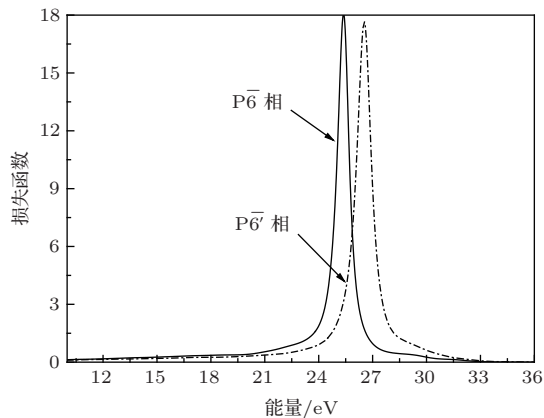


图 6 45 GPa 压强下氮化硅 $P\bar{6}$ 和 $P\bar{6}'$ 相的能量损失函数

4 结 论

本文采用密度泛函理论框架下的第一性原理赝势法研究了 Si_3N_4 的同质异形体 ($P\bar{6}$ 和 $P\bar{6}'$ 相) 的能带、介电函数谱、反射谱、能量损失函数和相界等特性. 计算结果表明: 1) 人们没有观察到 $\beta \rightarrow P\bar{6}$ 相变的原因是 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 在 40.0 GPa 时已经转化成 $P\bar{6}'$ 相了, 因此就不可能在 42.9 GPa 时转化为 $P\bar{6}$ 相; 当 $\beta \rightarrow P\bar{6}'$ 相变由于动力学因素被抑制时, 才能观测到 $\beta \rightarrow P\bar{6} \rightarrow \delta$ 相变; 相界的斜率为正表明 $P\bar{6} \rightarrow \delta$ 相变主要表现为原胞体积的塌缩; 2) $P\bar{6}$ 相 ($P\bar{6}'$ 相) 是直接带隙半导体 (间接带隙半导体), 能隙宽度为 4.98 eV (4.01 eV), 零频介电常数为 3.96 (4.81), 费米能级附近的能带主要是由 Si-3p 和 N-2p 轨道构成的, $P\bar{6}'$ 相的共价键比 $P\bar{6}$ 相的更强; 3) 可见光区域内反射率很低, 说明两相对可见光是近似透明的, 两相对真空紫外线的反射率较高, $P\bar{6}$ 和 $P\bar{6}'$ 相的能量损失函数在能量为 25.4 和 26.5 eV 处分别存在一个最大峰, 其他位置的能量损失不大. 本文的计算结果还需实验验证.

参考文献

- [1] Liu A Y, Cohen M L 1990 *Phys. Rev. B* **41** 10727
- [2] Ding W, Liu Y, Zhang Y, Guo J, Zuo Y, Cheng B, Yu J, Wang Q 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3044
- [3] Ching W Y, Xu Y N, Gale J D, Rühle M 1998 *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 3189
- [4] Yashima M, Ando Y, Tabira Y 2007 *J. Phys. Chem.* **111** 3609
- [5] Kocer C, Hirosaki N, Ogata S 2003 *Phys. Rev. B* **67** 035210
- [6] Zerr A, Miehe G, Serghiou G, Schwarz M, Kroke E, Riedel R, Fue H, Kroll P, Boehler R 1999 *Nature* **400** 340
- [7] Kroll P, von Appen J 2001 *Phys. Stat. Sol. B* **226** R6
- [8] Kroll P 2003 *J. Solid State Chem.* **176** 530
- [9] Ching W Y, Mo S D, Ouyang L Z, Rulis P 2002 *J. Am. Ceram. Soc.* **85** 75
- [10] Danilenko N V, Oleinik G S, Dobrovolskii V D, Britun V F, Semenenko N P 1992 *Sov. Powder Metal. Met. Ceram.* **31** 1035
- [11] Lee D D, Kang S J L, Petzow G, Yoon D N 2005 *J. Am. Ceram. Soc.* **73** 767
- [12] Jiang J Z, Kragh F, Frost D J, Ståhl K, Lindelov H 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** L515
- [13] Kuwabara A, Matsunaga K, Tanaka I 2008 *Phys. Rev. B* **78** 064104
- [14] Xu B, Dong J J, McMillan P F, Shebanova O, Salamat A 2011 *Phys. Rev. B* **84** 014113
- [15] Togo A, Kroll P 2008 *J. Comput. Chem.* **29** 2255
- [16] Tatsumi K, Tanaka I, Adachi H 2002 *J. Am. Ceram. Soc.* **85** 7
- [17] Yu B H, Chen D 2013 *J. Alloys Compd.* **581** 747
- [18] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [19] von Lilienfeld O A, Tavernelli I, Rothlisberger U, Sebastiani D 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 153004
- [20] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [21] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [22] Pfrommer B G, Cote M, Louie S G, Cohen M L 1997 *J. Comput. Phys.* **131** 233
- [23] Blanco M A, Francisco E, Luaña V 2004 *Comput. Phys. Commun.* **158** 57
- [24] Flórez M, Recio J M, Francisco E, Blanco M A, Martín-Pendás A 2002 *Phys. Rev. B* **66** 144112
- [25] Clausius R 1850 *Ann. Phys.* **155** 500
- [26] Jiao Z Y, Guo Y L, Niu Y J, Zhang X Z 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 073101 (in Chinese)[焦照勇, 郭永亮, 牛毅君, 张现周 2013 物理学报 **62** 073101]
- [27] Mori-Sanchez P, Cohen A J, Yang W 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 146401
- [28] Kresse G, Marsman M, Hintzschke L E, Flage-Larsen E 2012 *Phys. Rev. B* **85** 045205
- [29] Xu Y N, Ching W Y 1995 *Phys. Rev. B* **51** 17379
- [30] Ching W Y, Mo S D, Ouyang L Z 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245110

- [31] 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]
- [32] de Krönig R L 1926 *J. Opt. Soc. Am.* **12** 547
- [33] Ding Y C, Xu M, Shen Y B, Chen Q Y, Duan M Y 2007 *J. Sichuan Norm. Univ.* (Nat. Sci.) **30** 755 (in Chinese) [丁迎春, 徐明, 沈益斌, 陈青云, 段满益 2007 四川师范大学学报 (自然科学版) **30** 755]
- [34] Li X Z, Xie Q, Chen Q, Zhao F J, Cui D M 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2016 (in Chinese)[李旭珍, 谢泉, 陈茜, 赵凤娟, 崔冬萌 2010 物理学报 **59** 2016]
- [35] Allai D, Bouhemadou A, Bin-Omran S 2011 *Compt. Mater. Sci.* **51** 194
- [36] Wang J, Li C M, Ao J, Li F, Chen Z Q 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 087102 (in Chinese)[王璠, 李春梅, 敖靖, 李凤, 陈志谦 2013 物理学报 **62** 087102]

Phase transition, electronic and optical properties of Si_3N_4 new phases at high pressure with density functional theory*

Yu Ben-Hai Chen Dong[†]

(College of Physics and Electronic Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China)

(Received 7 October 2013; revised manuscript received 7 November 2013)

Abstract

Characteristics of the hexagonal polymorph Si_3N_4 i.e., phase transition, electronic and optical properties (band structure, dielectric function, reflectivity and energy loss function) are investigated by the first-principles pseudo-potential method. The results suggest that it is feasible that the $\beta \rightarrow \bar{P}6 \rightarrow \delta$ transition takes place at room temperature. The critical pressures of the $\beta \rightarrow \bar{P}6$ and $\bar{P}6 \rightarrow \delta$ transformations are 42.9 and 47.7 GPa, respectively. The phase transition from $\bar{P}6 \rightarrow \delta$ is accompanied by the volume shrinkage. The calculated results also show that the $\bar{P}6$ and $\bar{P}6'$ phases belong to direct bandgap and indirect bandgap semiconductors, respectively. The calculated band gaps are 4.98 and 4.01 eV for the $\bar{P}6$ and $\bar{P}6'$ phases, respectively. Besides, the static dielectric constants are also obtained. The reflectivity shows that the two phases can serve as the shielding and detecting devices for ultraviolet radiation and they have optical transparent behaviors in the visible light region.

Keywords: density functional theory, nitrides, optical properties, band structure

PACS: 71.15.Mb, 77.84.Bw, 78.20.-e, 71.20.Mq

DOI: 10.7498/aps.63.047101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U1204501, 11105115, 11304141), the Project of Basic and Advanced Technology of Henan Province of China (Grant No. 112300410021), and the Key Project of Science and Technology Research Program of Henan Educational Committee, China (Grant No. 12A140010).

† Corresponding author. E-mail: chchendong2010@163.com