

# $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 电子结构和光学性质 的第一性原理研究\*

潘洪哲<sup>1)</sup> 徐 明<sup>1,2)†</sup> 祝文军<sup>1,3)</sup> 周海平<sup>1)</sup>

1) 四川师范大学物理与电子工程学院固体物理研究所, 成都 610068)

2) 重庆邮电学院光电工程学院, 重庆 400065)

3) 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理重点实验室, 绵阳 621900)

(2005 年 11 月 25 日收到, 2006 年 1 月 17 日收到修改稿)

采用基于密度泛函的平面波赝势方法(PWP)和广义梯度近似(GGA), 计算了  $\beta$  相氮化硅( $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 的电子结构和光学性质, 得到的晶格常数、能带结构等均与实验结果较好符合. 进一步还研究了  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的光吸收系数以及禁带宽度随外压力的变化规律, 为  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  材料在高压条件下的应用提供了理论参考.

关键词:  $\beta$  相氮化硅, 电子结构, 能带结构, 光学性质

PACC: 7115H, 6185, 7000

## 1. 引 言

$\text{Si}_3\text{N}_4$  是一种人工合成材料, 最早出现于 19 世纪末的陶瓷工艺, 但在随后的 100 多年里并没有引起人们的足够重视. 直到近 20 年来, 通过对  $\text{Si}_3\text{N}_4$  材料的研究, 人们发现它具有高化学稳定性、高电阻率、耐高温、有抗热冲击能力、辐射硬度高、机械性能好、光学性能优良等特性. 因此,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  材料在微电子工业、光电子工业、机械工业、汽车工业、化工、太阳能电池、陶瓷切削加工工具等方面才具有了广泛的应用<sup>[1]</sup>.

虽然人们对  $\text{Si}_3\text{N}_4$  材料的各种物理性质不论是在实验上还是在理论上都进行了广泛的研究, 应该说这些研究还处于初级阶段, 特别是在实验上至今还没有适当尺寸的单晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  可供研究, 对于它的生长机理、表面形貌和结构的理解还不够准确. 关于  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的理论计算所做报道也很少, 而且仅限于研究它的能带结构<sup>[2]</sup>. 大家知道, 材料的物理性能是由它的电子结构所决定的, 第一性原理赝势算法已经广泛应用于材料模拟<sup>[3-5]</sup>. 本文采用基于密度泛函理论的平面波赝势法(PWP)和广义梯度近似

(GGA) 对  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  模型进行优化, 得到了能更好地符合实验结果的模型, 并进一步计算、研究了不同压强条件下它的光吸收系数以及禁带宽度的变化规律. 对  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  材料在高压条件下的应用具有重要指导意义.

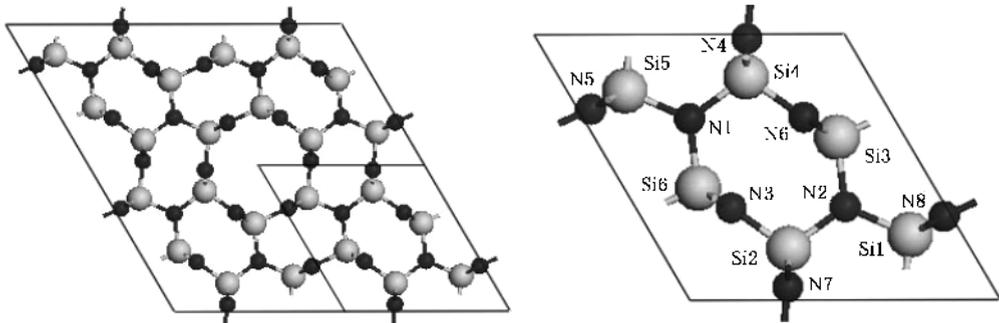
## 2. 计算模型和方法

$\text{Si}_3\text{N}_4$  是离子性约 30% 的高共价键化合物, 在结构上  $\text{Si}_3\text{N}_4$  材料分为非晶态和结晶型, 这两种结构都有  $\alpha$  相和  $\beta$  相之分, 晶态属于六角晶系<sup>[6-9]</sup>. 低温相为  $\alpha$  相, 即  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 属空间群  $C_{3v}^4$ ; 高温相是  $\beta$  相, 即  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 属空间群  $C_{6h}^2$ . 本文计算的是不含杂质等缺陷的单晶  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的理想模型. 根据实验数据, 我们选择晶格常数为  $a = 0.7606\text{nm}$ ,  $c = 0.2909\text{nm}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  的初始数据来建立原胞, 原胞中包含 2 个  $\text{Si}_3\text{N}_4$  分子, 总共 14 个原子.

图 1 是我们所建的  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶体结构及原胞模型图, 大球是 Si 原子, 小球为 N 原子, 所能看到的是  $a$ - $b$  平面,  $c$  方向与纸面垂直. 我们把原胞中的 14 个原子分别作了标记(如图 1), 它们分别排列在两个平面上:  $z = c/4$  原子平面(包含图 1 中标记为 N2,

\* 四川省教育厅重点基金项目(批准号 2005A092)和四川师范大学重点研究项目(批准号 037003)资助的课题.

† E-mail: hsuming\_2001@yahoo.com.cn

图1  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶体结构及原胞模型

$\text{N}3, \text{N}4, \text{N}5, \text{Si}1, \text{Si}2, \text{Si}3$  的原子)和  $z = 3c/4$  的原子平面(包含图1中标记为  $\text{N}1, \text{N}6, \text{N}7, \text{N}8, \text{Si}4, \text{Si}5, \text{Si}6$  的原子).根据空间群  $C_{6h}^2$  可以将原子的坐标位置分成  $(2c)$  和  $(6h)$  两类,其中  $(2c)$  的两个坐标位置是:  $\pm(1/3, 2/3, 1/4)$  ( $6h$ ) 的6个坐标位置是:  $\pm(u, v, 1/4), \pm(\bar{u}, u-v, 1/4)$  和  $\pm(v-u, \bar{u}, 1/4)$ .原胞中有两个  $\text{N}$  原子位于  $(2c)$  位,6个  $\text{N}$  原子处于  $u = 0.321, v = 0.025$  的  $(6h)$  位置上,原胞中的6个  $\text{Si}$  原子位于  $u = 0.174, v = -0.234$  的  $(6h)$  位置上.

由于我们考虑的是理想状态下的  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  单晶,没有杂质等缺陷,所以  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶体很好的符合周期性边界条件.本文的计算采用基于平面波基组的赝势从头算方法,在晶体周期性势场中,采用三维周期边界条件,将多电子体系用平面波函数展开表示,为尽量减少平面波基个数,我们采用超软赝势<sup>[10]</sup>来描述离子实与价电子之间的相互作用.在倒易的  $k$  空间中,平面波截止能( $E_{\text{cut}}$ )选取为 220 eV,交换-关联能采用 GGA<sup>[11]</sup>修正方法(PW91)<sup>[12,13]</sup>.系统总能量和电荷密度在 Brillouin 区的积分计算使用 Monkhorst-Pack<sup>[14]</sup>方案来选择  $k$  网格点为  $3 \times 3 \times 7$ ,以保证体系能量和构型在准完备平面波基水平上的收敛.在自洽场运算中,采用了 Pulay 密度混合法,自洽场设为  $2.0 \times 10^{-6}$  eV/atom.在对模型的结构优化中,采用了 BFGS 算法<sup>[15]</sup>,优化参数有四个:原子间的相互作用力的收敛标准设为 0.5eV/nm;单原子能量的收敛标准设为  $2.0 \times 10^{-5}$  eV;晶体内应力的收敛标准设为 0.1GPa;原子最大位移收敛标准设为  $2.0 \times 10^{-4}$  nm.程序对四个参数同时进行优化,结构优化完成的标志是四个参数均达到收敛标准.参与计算的价态电子为  $\text{N } 2s^2 2p^3, \text{Si } 3s^2 3p^2$ .计算工作是通过美国 Accelrys 公司开发的基于密度泛函理论的 CASTEP 量子力学模块<sup>[16]</sup>完成的,计算结果令人

满意.

### 3. 计算结果和讨论

#### 3.1. 原胞结构优化结果

优化后自洽精度与体系能量都收敛较好,均小于设定标准,体系总能量达到最小.得到的各项物理参数以及与实验值的对照如表1所示.

表1  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶体原胞各参数

物理参量	本文计算值		实验值
	GGA	LDA	
总能量 $E/\text{eV}$	-2848.1533	-2836.2988	
$a/\text{nm}$	0.7572	0.7569	0.7608 <sup>[17,18]</sup>
$c/\text{nm}$	0.2889	0.2890	0.29 <sup>[18]</sup>
体模量 $B/\text{GPa}$	211.33 $\pm$ 4.79		256 <sup>[19]</sup>
原胞体积/ $\text{nm}^3$	0.143641	0.143295	0.145743

用 GGA 方法计算最后得到  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  原胞体系能量最低为 -2848.1533eV.晶胞参数为  $a = 0.757168\text{nm}, c = 0.2889\text{nm}$ ,同实验<sup>[17,18]</sup>报道值  $a = 0.7608\text{nm}$  相比差别很小.作为对照,我们也采用了局域密度近似(LDA)方法进行了原胞的优化,可以看出用 GGA 方法计算得到的数据比用 LDA 方法计算得到的数据更接近实验值,以下分析采用的数据均是由 GGA 方法计算所得到的.

#### 3.2. 能带结构分析

由于实验样品的限制,至今为止大多数实验都是利用非晶态  $\text{Si}_3\text{N}_4$  来研究  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的能带结构和电子结构.由于非晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  在本质上是短程有序的,所以 Liu 等<sup>[21]</sup>认为晶体  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和非晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的能带结构

的某些方面是类似的. Carson 等人<sup>[20]</sup>对  $\alpha$  相、 $\beta$  相以及非晶态  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的软 X 射线激发光谱的研究也发现他们十分相似. 因此, 实验上对非晶态  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的研究得到的数据对  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的研究能提供一定的依据.

实验上一般用 X 射线光电效应和软 X 射线激发来研究  $\text{Si}_3\text{N}_4$  能带中的价带<sup>[21, 22]</sup>, 用单色韧致辐射光谱来研究其导带<sup>[22]</sup>. 在这些研究中发现,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  能带中的价带被分成两组, 两组价带之间存在能隙, 这与我们的计算结果完全一致.

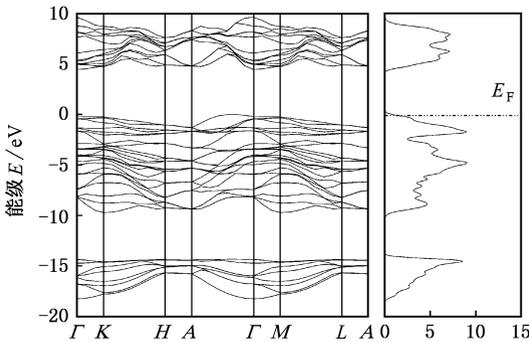


图2  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的能带结构和电子总态密度图

图2是我们计算  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  原胞所得到的能带结构和总的电子态密度图. 在我们的计算结果中,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的价带包括 32 个价带, 它们分成两组, 价带 1—8 为能量较低的一组, 所占宽度为 3.9eV, 9—32 为能量较高的一组, 所占宽度为 9.8eV, 两组价带之间存在 4.3eV 左右的能隙;  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  能带的禁带宽度为 4.4eV, 这些结果与用 OLCAO 方法计算所得的数据基本一致<sup>[11]</sup>. Milman 等<sup>[23]</sup>指出, 用密度泛函理论求解带隙时会得到比实验值小的结果, 考虑这个因素, 我们预测  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  能带中禁带宽度的实验值将在 5.0eV 以上.

### 3.3. 电子结构分析

图3给出了采用平面波赝势方法计算得到的  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  原胞的总态密度以及各原子的分波态密度, 费米能级  $E_F$  为 0eV. 我们所计算的  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的电子态密度图共有 4 个峰, 分别标注为  $K, L, M, N$ . 根据对比  $\text{N, Si}$  原子的分波态密度我们知道, 位于下价带的  $K$  峰主要来自  $\text{N}$  的  $2s$  轨道电子, 以及少部分  $\text{Si}$  的  $3s, 3p$  态的贡献; 位于上价带的  $L, M$  峰主要由  $\text{N}$  的  $2p$  轨道电子贡献, 也有少部分  $\text{Si}$  的  $3s, 3p$  态的贡献; 位于导带的  $N$  峰主要是  $\text{Si}$  的  $3p$  轨道电子态, 另

外  $\text{N}$  原子的  $2s, 2p$  轨道电子也有贡献. 价带顶主要由  $\text{N}$  的  $2p$  轨道电子贡献, 而导带底主要贡献来自于  $\text{Si}$  的  $3p$  轨道电子.

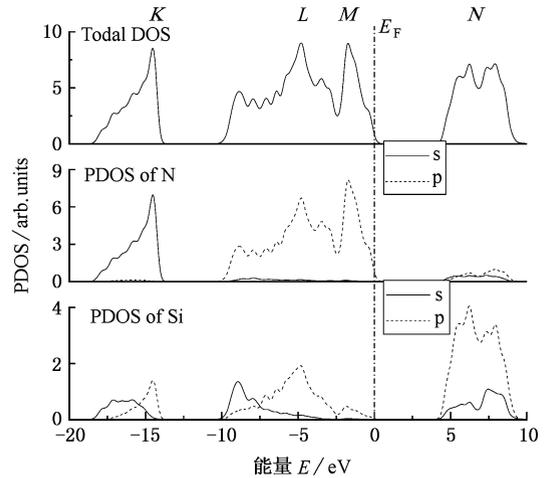


图3  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的电子态密度图

以前曾有研究<sup>[24]</sup>认为, 相比较其他 V 族三价化合物来说,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  中的轨道杂化主要是  $\text{N}$  原子的  $p$  轨道和  $\text{Si}$  原子的  $d$  轨道的杂化. 但是我们的计算结果表明,  $\text{Si}$  原子的  $d$  轨道在价带中并没有起到重要的作用, 起主要作用的是  $\text{N}$  原子的  $sp^2$  杂化, 这与 Liu 等<sup>[2]</sup>的观点相同.

表2中详细给出了各种原子的密立根价态电子分布情况. 同种原子有不同的电子分布情况, 这与原子所处的位置有关. 根据原子所处的位置不同, 我们把  $\text{N}$  原子分成两类: 第 I 类是模型中处在  $(2c)$  位的  $\text{N}$  原子, 为标记中的  $\text{N1}$  和  $\text{N2}$ , 记为  $\text{N I}$ ; 第 II 类为其余  $\text{N}$  原子:  $\text{N3}, \text{N4}, \text{N5}, \text{N6}, \text{N7}$ , 记为  $\text{N II}$ .

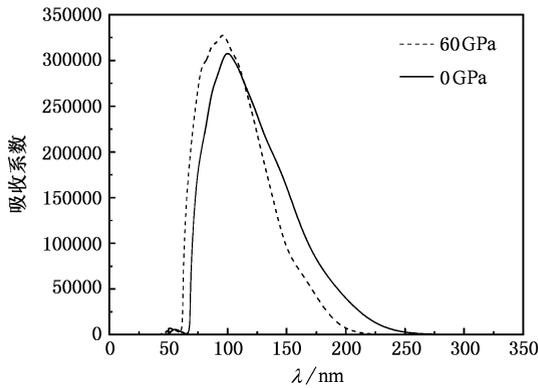
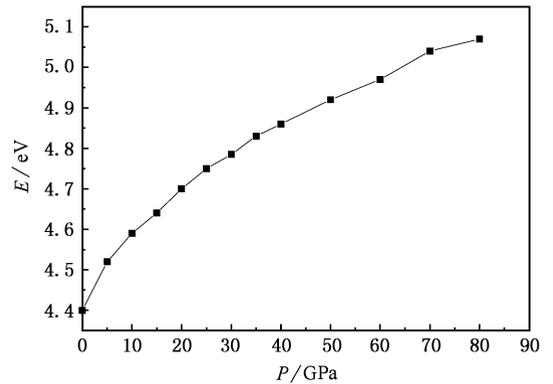
我们可以用计算得到的沿键方向重叠分布情况来判断各种价键的离子性或共价性的强弱. 高的重叠布居值说明此键是共价键, 而较低的重叠布居值说明是离子相互作用. 根据我们计算得到的不同键上的布居值, 对化合键进行了分类: 第 I 类键是  $\text{Si}$  原子与相邻  $\text{N I}$  类原子形成的键; 第 II 类键是  $\text{Si}$  原子与同原子平面上相邻  $\text{N II}$  类原子形成的键; 第 III 类键是  $\text{Si}$  原子与不同原子平面上相邻  $\text{N II}$  类原子形成的键. 从表2中可以看到, 三类  $\text{N-Si}$  键全是高共价键, 与实验相符, 而且第 III 类键比第 I 类键和第 II 类键的共价性强, 即说明在  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  中沿  $c$  方向不同原子平面上相临  $\text{N, Si}$  原子形成键的共价性比相同原子平面上相临  $\text{N, Si}$  原子形成键的共价性要强.

表 2  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  中各原子的电子分布情况

原子	s	p	总电荷数	剩余电荷数	键	布居值
N I	1.65	4.72	6.37	-1.37	I 类	0.62
N II	1.65	4.73	6.38	-1.38	II 类	0.58
Si	0.77	1.39	2.16	1.84	III 类	0.70

### 3.4. 光学性质分析

现在许多对  $\text{Si}_3\text{N}_4$  光吸收性质的报道多是非晶状态的,而且不同的样品在不同条件下其光吸收性质相差很大,还未见有对于  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  光吸收性质的详细报道.本工作用 GGA 方法计算了  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的吸收系数(图 4),在 100nm 处有一个峰值.我们给  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  原胞施加各向同性的正压力,发现随着压强的增大, $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的吸收系数也会增大,并且峰值会向短波方向移动.这在  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  能带的禁带宽度与压强的关系图(图 5)中也可以看出,随着压强的逐渐增大, $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  能带的禁带宽度也增大,而且禁带

图 4  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的吸收系数图 5  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  能带的禁带宽度与压强的关系

宽度增大的速度会减小,这与文献 [25] 的实验结果一致.

## 4. 结 论

采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法 (PWP) 和广义梯度近似 (GGA) 计算并详细分析了  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的电子结构和能带结构,计算结果均与实验符合较好.讨论了  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  中几类键的一些性质,进而还预测了  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的光学性质以及各物理参量随外压力的变化情况.

[1] Wang W X, Li D H, Liu Z C, Liu S H 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 321  
 [2] Liu A Y, Cohen M L 1990 *Phys. Rev. B* **41** 10727  
 [3] Shen Y W, Kang J Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 645 (in Chinese) [沈耀文、康俊勇 2002 物理学报 **51** 645]  
 [4] Tan M Q, Tao X M, Xu X J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 463 (in Chinese) [谭明秋、陶向明、徐小军 2003 物理学报 **52** 463]  
 [5] Jiang Z Y, Xu X H, Wu H S *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1586 (in Chinese) [姜振益、许小红、武海顺等 2002 物理学报 **51** 1586]  
 [6] Bauer E, Wei Y, Muller T, Pavlovska A, Tsonig I S T 1995 *Phys. Rev. B* **51** 17891

[7] Dufour G, Rochet F, Roulet H, Sirotti F 1994 *Surf. Sci.* **304** 33  
 [8] Zhai G J, Yang J S, Nelson C, Wang X S 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 215 (in Chinese) [翟光杰、杨建树、陈显邦、王学森 2000 物理学报 **49** 215]  
 [9] 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]  
 [10] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892  
 [11] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865  
 [12] Car R, Parrinello M 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 2471  
 [13] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892  
 [14] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188

- [ 15 ] Fischer T H , Almlöf J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768
- [ 16 ] Segall M D , Lindan P L D , Probert M J , Pickard C J , Hasnip P J , Clark S J , Payne M C 2002 *J. Phys. Cond. Matt.* **14** 2717
- [ 17 ] Elise K , Renata M 1989 *Nature* **337** 349
- [ 18 ] Rangelov G , Stober J , Eisenhut B , Fauster T 1991 *Phys. Rev. B* **44** 1954
- [ 19 ] Borgen O , Seip H M 1961 *Acta Chem. Scand.* **15** 1789
- [ 20 ] Carson R D , Schnatterly S E 1986 *Phys. Rev. B* **33** 2432
- [ 21 ] Karcher R , Ley L , Johnson R L 1984 *Phys. Rev. B* **30** 1896
- [ 22 ] Iqbal A , Jackson W B , Tsai C C , Allen J W *et al* 1987 *J. Appl. Phys.* **61** 2947
- [ 23 ] Milman V , Warren M C 2001 *J. Phys. Condens. Matter* **13** 241
- [ 24 ] Robertson 1981 *Philos. Mag.* **B 44** 215
- [ 25 ] Madelung O ( ed ) 1972 *Landolt-Börnstein New Series Vol 3* ( Berlin : Springer )

## First-principles study on the electrical structures and optical properties of $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>\*</sup>

Pan Hong-Zhe<sup>1)</sup> Xu Ming<sup>1)†</sup> Zhu Wen-Jun<sup>1)‡</sup> Zhou Hai-Ping<sup>1)</sup>

1) ( Institute of Solid State Physics & School of Physics and Electronic Engineering , Sichuan Normal University , Chengdu 610068 , China )

2) ( College of Electronic Engineering , Chongqing University of Post and Telecommunications , Chongqing 400065 , China )

3) ( Key Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research , Institute of Fluid Physics , China Academy of Engineering Physics , Mianyang 621900 , China )

( Received 25 November 2005 ; revised manuscript received 17 January 2006 )

### Abstract

Electrical structures and optical properties of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> have been calculated by means of plane wave pseudo-potential method ( PWP ) with GGA. The results such as lattice constants and band structures are in good agreement with experimental data. Furthermore , the pressure-dependent coefficient and band gap of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> have also been calculated , which will be helpful in the application of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under high pressure.

**Keywords :**  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> , electrical structure , band structure , optical properties

**PACC :** 7115H , 6185 , 7000

\* Project supported by the Key Foundation of Sichuan Province Education Bureau ( Grant No. 2005A092 ) and the Key Foundation of Sichuan Normal University ( Grant No. 037003 ).

† E-mail : hsuming\_2001@yahoo.com.cn