

γ - Si_3N_4 在高压下的电子结构和物理性质研究*

丁迎春¹⁾ 徐 明^{1,2)†} 潘洪哲¹⁾ 沈益斌¹⁾ 祝文军^{1,3)} 贺红亮³⁾

1) 四川师范大学物理与电子工程学院和固体物理研究所低维结构物理实验室, 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)

(2006 年 4 月 14 日收到 2006 年 5 月 17 日收到修改稿)

采用基于密度泛函平面波赝势方法(PWP)和广义梯度近似(GGA-PW91), 计算了不同压强下 γ - Si_3N_4 的电子结构、光学性质和力学性质. 基于计算结果, 分析讨论了 γ - Si_3N_4 各物理参数随外压力的变化规律. 计算表明, γ - Si_3N_4 是一种适合于在高压条件下工作的材料.

关键词: γ - Si_3N_4 , 光学性质, 力学性质, 高压

PACC: 0735, 6185, 7000, 7115H

1. 引 言

Si_3N_4 材料具有高化学稳定性、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、可以在各种恶劣的环境下工作等特性. 因此, Si_3N_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、高推重比航空发动机等方面具有广泛的应用^[1]. Si_3N_4 是一种人工合成的陶瓷材料, 虽然在 19 世纪末已被发现, 但是一直缺少深入地研究. 直到上世纪 90 年代中期才发现 β 相的 Si_3N_4 , 1999 年发现它的第三相 γ - Si_3N_4 ^[2], 2001 年又发现了 Si_3N_4 的另一相 δ - Si_3N_4 ^[3].

人们对 α - Si_3N_4 、 β - Si_3N_4 结构的各种物理性质在实验上和在理论上都进行了研究, 对它的结构和性质得到了较清楚的认识. 最近, 我们用第一性原理计算了 β - Si_3N_4 的电子结构、光学性质和压强对该结构和性质的影响^[4], 很好地解释了有关的实验结果. γ - Si_3N_4 作为一种新的结构的陶瓷, 具有非常令人感兴趣的物理性质. α - Si_3N_4 和 β - Si_3N_4 具有较大的带隙, 但是为间接带隙^[5], 第一性原理计算得到的 γ - Si_3N_4 的带隙为 3.45 eV, 是直接带隙, 而且具有更

大的共价性和更高的静态电介常数, 具有高的硬度和好的热稳定性. 本工作将对 γ - Si_3N_4 作进一步研究, 以便深入了解该结构作为半导体材料、耐高温材料和耐压缩材料的可能性. 由于条件限制, 目前对于 γ - Si_3N_4 在极端条件如高压下的研究报道还很少. 第一性原理赝势算法已经广泛应用于材料的结构设计和性能计算^[6-8], 而且能够得到具有指导意义的结果, 我们仍用第一性原理对 γ - Si_3N_4 在高压下的电子结构和有关物理性质进行研究. 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 γ - Si_3N_4 模型进行优化, 得到了与实验结果符合更好的模型; 进一步计算研究了不同压强条件下它的禁带宽度、光吸收系数、弹性系数以及体模量的变化规律, 对 γ - Si_3N_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

Si_3N_4 是离子性约 30% 的高共价键化合物, 已经发现了 4 种 Si_3N_4 α 相和 β 相晶态属于六角晶系, 我们研究的 γ - Si_3N_4 是立方尖晶石相(γ - Si_3N_4 也叫 c - Si_3N_4) 属立方晶系^[9]. Si_3N_4 低温下形成 α - Si_3N_4 ,

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

† E-mail: hsuming_2001@yahoo.com.cn

属空间群 C_{3v}^4 , 在高温下形成 β - Si_3N_4 , 属空间群 C_{6h}^2 , 在高温高压下(压强达到 15 GPa, 温度高达 2000 K)形成 γ - Si_3N_4 ^[5], 属空间群 O_h^7 . He 等^[10]对 β - Si_3N_4 施加高于 36 GPa 压强下, β - Si_3N_4 相开始转变成 γ - Si_3N_4 , 但转变的过程是很缓慢的, 在高于 180 GPa 压强下完全转变. 然而研究发现在 150 GPa 压强下尖晶石相消失, 说明出现了一种新相 δ - Si_3N_4 , 但其结构目前还不是很清楚^[11]. 根据实验数据, 我们选择 γ - Si_3N_4 晶格常数为 $a = 0.77453$ nm, 晶面夹角 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 的初始数据来建立一个晶胞, 在这个晶胞中共有 56 个原子(Si 有 24 个, N 有 32 个), 而这个晶胞并不是它的原胞, 根据对称性找出它的原胞, 它包含 2 个 Si_3N_4 分子, 总共 14 个原子. 如图 1: 大球是 Si 原子, 小球为 N 原子. 由于 γ - Si_3N_4 是尖晶石结构, 所以模型中 Si 原子的位置分为两类, 一类占据 8a 位(记为 Si I), 为四配位原子, 另一类占据 16d 位(记为 Si II), 为八配位原子. 而所有的 N 原子都占据 32e 位, 为四配位原子. 这个结构是岩层结构和闪锌矿结构的组合^[5]. 从图 1 可以看到位于中间的四个 Si 就是占据的八配位的位置上, 其他的两个 Si 原子占据的是四配位的位置, 这两个 Si 又有不同的形式, 在八个顶点的 Si(记为 Si I(1))和单独的一个 Si(记为 Si I(2)). 虽然 N 原子都占据的四配位的位置, 但我们在图中可以看到与八面体的 Si II 相连的四个 N(记为 N1)与另外的四个 N(记为 N2), 从后面计算的结果可以看到它们的作用是不一样的.

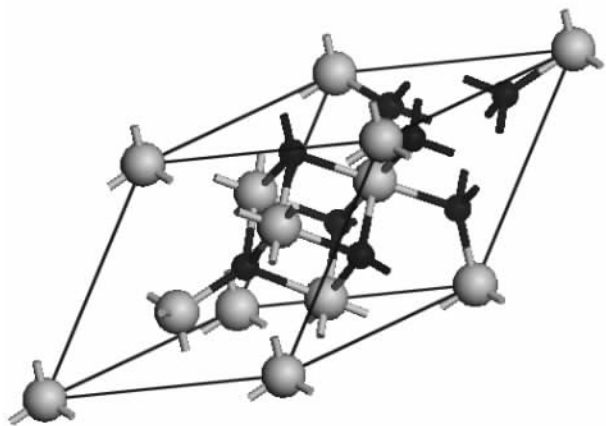


图 1 γ - Si_3N_4 的原胞模型(大球是 Si 原子, 小球为 N 原子)

由于我们考虑的是理想状态下的 γ - Si_3N_4 单晶, 没有杂质等缺陷因素在里面, 所以 γ - Si_3N_4 晶体很好的符合周期性边界条件, 因此只需要计算一个原胞

就可以得到晶体的各项性质参数. 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^[12]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_{cut})选取为 220 eV, 交换-关联能采用广义梯度近似(GGA)^[13]修正方法(PW91)^[14,15]. 系统总能量和电荷密度在 Brillouin 区的积分计算使用 Monkhorst-Pack^[16]方案来选择 k 网格点为 $4 \times 4 \times 4$, 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 2.0×10^{-6} eV/atom. 模型的结构优化采用了 BFGS 算法^[17], 优化参数有四个: 原子间的相互作用力的收敛标准设为 0.5 eV/nm; 单原子能量的收敛标准设为 2.0×10^{-5} eV; 晶体内应力的收敛标准设为 0.1 GPa; 原子最大位移收敛标准设为 2.0×10^{-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 N $2s^2 2p^3$, 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^[18]完成的, 计算结果令人满意.

3. 计算结果和讨论

3.1. 电子分布与布居分析

表 1 中详细给出了不同压强下 γ - Si_3N_4 中各类原子的密立根价态电子分布情况. 为了分析不同键上的布居值, 我们需要对化学键进行分类: 第 I 类键是所有的 N1 类原子与 Si I(1)和 N2 类原子与 Si I(2)类原子形成的键; 第 II 类键是所有的 N 原子与 Si II 形成的键; 第 III 类键是 N1 类原子与 N1 类原子、N2 类原子与 N2 类原子形成的一类键; 第 IV 类键是 Si II 类原子与 Si II 类原子形成的键; 第 V 类键是 N1 类原子与 N2 类原子形成的一类键. 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.

我们知道, 键的布居值能够判断各种价键的离子性和共价性. 高的布居值就说明此键是共价键, 而较低的布居值就说明它是离子相互作用. 由表 1 看出 γ - Si_3N_4 中 N 原子与 Si 原子形成的 I 类键、II 类键都具有高的共价性^[5]. 而且随着压力的增大, I 类键、II 类键布居值增大, 说明共价性进一步增强,

其他三类键的布居值减小了,表明离子性增强了.在表中还可以看到,随着压强的增大,N的 $2s$ 轨道布居有细微的减小,而 $2p$ 轨道布居增加很多了,总轨道布居数增大,负的净电荷增加,说明了N原子在构成 Si_3N_4 结构中起吸引电子的作用;Si I和Si II的 $3s$ 轨道布居、 $3p$ 轨道布居、总轨道布居数减小,而且

$3s$ 轨道布居、总轨道布居数减小的幅度还比较大,正净电荷增加,说明了Si的 $3s$ 轨道电子将远离Si原子.Si的 $3s$ 轨道电子与N的 $2p$ 轨道电子形成的共用电子对必然偏向吸引电子能力强的N原子,从而构成共价键.这也刚好证明了 Si_3N_4 结构中呈高的共价性,即有Si的 $3s$ 轨道电子与N的 $2p$ 轨道电

表1 不同压强下 γ - Si_3N_4 中各类原子的电子分布情况

P/GPa	原子类	s	p	总布居	电荷	键	布居值
0	N	1.65	4.55	6.21	-1.21	I类	0.75
						II类	0.48
						III类	-0.28
						IV类	-0.40
						V类	-0.20
10	N	1.65	4.55	6.20	-1.20	I类	0.74
						II类	0.48
						III类	-0.27
						IV类	-0.44
						V类	-0.20
40	N	1.63	4.65	6.28	-1.28	I类	0.79
						II类	0.51
						III类	-0.32
						IV类	-0.50
						V类	-0.24
60	N	1.62	4.68	6.30	-1.30	I类	0.80
						II类	0.51
						III类	-0.34
						IV类	-0.52
						V类	-0.25
70	N	1.62	4.69	6.31	-1.31	I类	0.81
						II类	0.52
						III类	-0.35
						IV类	-0.53
						V类	-0.26

子形成的共价电子对向N原子靠近.

3.2. 态密度分析

图 χ (a)给出了0压强下 γ - Si_3N_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0 eV.计算得到的总态密度来自于N和Si的分波态密度,位于下价带的峰主要来自N的 $2s$ 轨道电子,而Si的 $3s$ 、 $3p$ 轨道电子贡献很小;上价带的一系列峰来自于N的 $2p$ 轨道电子,N的 $2s$ 轨道电子贡献很少,

Si的 $3s$ 、 $3p$ 态有小部分贡献,位于导带的峰主要来自于Si的 $3s$ 、 $3p$ 态,而N的 $2s$ 、 $2p$ 态只有少部分贡献.总的来说,价带顶主要由N的 $2p$ 轨道电子贡献,而导带底由Si的 $3s$ 、 $3p$ 轨道电子贡献.

图 χ (b)给出了70 GPa压强下 γ - Si_3N_4 原胞的总态密度以及各原子的分波态密度.对比图 χ (a)可以看出价带、禁带和导带宽度都有所展宽,禁带宽度大约展宽了0.78 eV,平均峰值有所降低,上价带的峰进一步发生分裂,导带的峰出现了一个峰谷.

我们计算了从 0 到 100 GPa 压强条件下 γ - Si_3N_4 原胞的总态密度以及各原子的分波态密度,可以看到 γ - Si_3N_4 的总态密度有以下规律:价带、禁带和导

带宽度都有所展宽,上价带的峰会增多,价带的强度和导带的强度都会减弱,各原子的分波态密度都随着总的态密度的变化而有相应的变化.

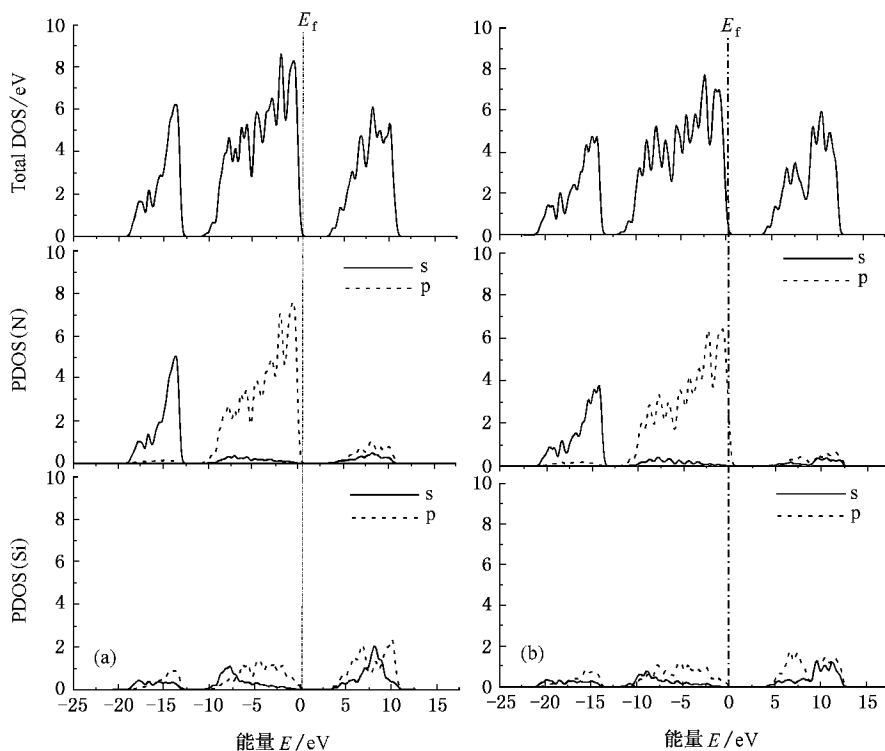


图 2 (a) 0 压强下 γ - Si_3N_4 中各原子的态密度图 (b) 70 GPa 压强下 γ - Si_3N_4 中各原子的态密度图

3.3. 光学性质分析

本工作运用 GGA 方法计算了 γ - Si_3N_4 的吸收系数(图 3),在 0 压强的情况下,在 11.303 eV 处有一吸收峰.对 γ - Si_3N_4 原胞加各向同性的正压力,我们发现随着压强的增大, γ - Si_3N_4 的吸收系数会增大,并且峰值会向短波方向移动.这主要是由于压力导

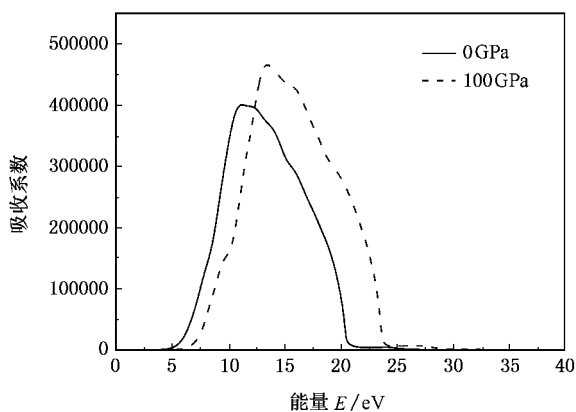


图 3 γ - Si_3N_4 在 0 GPa 和 100 GPa 压强下的吸收系数

致带隙增大,光吸收向高能即短波方向移动.从图 4 中 γ - Si_3N_4 能带的禁带宽度与压强的变化关系可以看出,随着外压强的逐渐增大, γ - Si_3N_4 能带的禁带宽度也会增大,而且禁带宽度增大的速度会减小.用 GGA 方法计算得到的结果与 Tatsumi 等人^[11]也用 GGA 方法在高压下的计算结果完全符合,表明我们

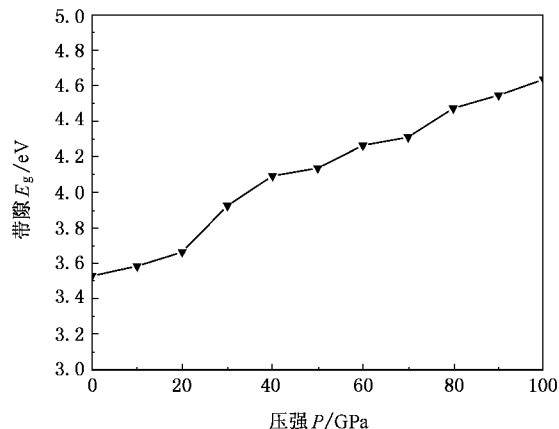


图 4 γ - Si_3N_4 能带的禁带宽度与压强的变化关系

考虑的结构模型和所采用的计算方法是合理的。

3.4. 力学性质分析

我们计算了 γ - Si_3N_4 的弹性系数和体模量的值。因为 γ - Si_3N_4 属立方晶系, 它的弹性模量元不等于 0, 只有三种情况 $C_{11} = C_{22} = C_{33}$; $C_{12} = C_{23} = C_{31}$; $C_{44} = C_{55} = C_{66}$ 。在 0 压强的情况下, 弹性系数 C_{11} 的值最大, 其次是 C_{44} , C_{12} 的值是最小的, 在各个不同的压强情况下, 都呈现这种情况。在 0 压时 C_{11}/C_{12} 大于 3, 随着压强的增大, 我们可以看出 C_{11}/C_{12} 的值在不断地减小, 到 100 GPa 时 比值已经小于 2 了, 说明

随着压强的增大, C_{12} 会增加的更多, 也可以从表中看出 C_{44} 的值变化不大。弹性模量是材料刚度的度量, 弹性模量越大, 材料更不容易变形, 硬度也就更大。立方晶系的体模量为 $1/3(C_{11} + 2C_{12})$, γ - Si_3N_4 的体模量随压强的增加而增加, 尤其在 70 GPa 之后, 它的体模量增加的非常的快。我们知道自然界最硬的是金刚石, 它的体模量大到了 435 GPa, 其次是发现的 C_3N_4 为 427 GPa^[19]。我们计算发现在 40 GPa 下 γ - Si_3N_4 的体模量达到了 437 GPa, 与常压下金刚石的硬度相当。由于物质的硬度与体模量成正比, 在更高压力下 γ - Si_3N_4 的硬度将进一步增加, 因此 γ - Si_3N_4 适合于在高压条件下工作。

表 2 γ - Si_3N_4 在不同压强下的弹性模量 C_{ij} 和体模量 B

压强/GPa		0	40	70	100
I_d	ij	C_{ij}/GPa	C_{ij}/GPa	C_{ij}/GPa	C_{ij}/GPa
1	11	492.28415 ± 4.862	735.11660 ± 30.328	752.71135 ± 26.761	918.45320 ± 13.778
4	44	346.66705 ± 3.338	438.37595 ± 8.267	406.10165 ± 20.938	489.95365 ± 10.309
7	12	149.89900 ± 5.411	288.77800 ± 1.770	341.37370 ± 19.309	474.70420 ± 11.776
B/GPa		264.02738 ± 3.955	437.55753 ± 10.178	478.48625 ± 15.661	622.62053 ± 9.095

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) 计算并详细分析了不

同压强下 γ - Si_3N_4 的电子态密度。基于计算结果, 研究了 γ - Si_3N_4 不同类键的一些性质, 而且还预测了 γ - Si_3N_4 的电子结构、光学性质和力学性质随外加压力的变化情况。我们的计算结果还表明, γ - Si_3N_4 是一种适合于在高压条件下工作的材料。

[1] Wang W X, Li D H, Liu Z C et al 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 321
 [2] Zerr A, Miehe G, Serghiou G et al 1999 *Nature (London)* **400** 340
 [3] Kroll P, Von A J 2001 *Phys. Sol. Stat B* **226** R6
 [4] 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]
 [5] Ching W Y, Mo S D, Tanaka I et al 2001 *Phys. Rev. B* **63** 064102
 [6] 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]
 [7] 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]
 [8] 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]

[9] Shang D M, Li Z O, Ching W Y et al 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 5046
 [10] He H L, Sekine T, Kobayashi T et al 2000 *Phys. Rev. B* **62** 17
 [11] Tatsumi K, Tanaka I, Adachi H et al 2002 *Journal of the American Ceramic Society* **85** 1
 [12] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
 [13] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
 [14] Car R, Parrinello M 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 2471
 [15] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
 [16] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
 [17] Fischer T H, Almlof J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768
 [18] Segall M D, Lindan P L, Probert M J et al 2002 *J. Phys. Cond. Matt.* **14** 2717
 [19] Wu D W, He M B 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 53 [吴大维、何孟兵 1997 物理学报 **46** 530]

Electronic structure and physical properties of γ - Si_3N_4 under high pressure^{*}

Ding Ying-Chun¹⁾ Xu Ming^{1,2)†} Pan Hong-Zhe¹⁾ Shen Yi-Bin¹⁾ Zhu Wen-Jun^{1,3)} He Hong-Liang³⁾

¹⁾ *Laboratory for Low-dimensional Structure Physics, 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 Posts 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 14 April 2006; revised manuscript received 17 May 2006)

Abstract

The pressure-dependent electronic structure and physical properties of γ - Si_3N_4 have been calculated by means of plane wave pseudo-potential method (PWP) using GGA-PW91. Based on the calculations, we analyzed the influence of pressure on the optical and mechanical properties γ - Si_3N_4 , which indicates that γ - Si_3N_4 is quite suitable for applications under high pressure.

Keywords: γ - Si_3N_4 , optical property, mechanical property, high pressure

PACC: 0735, 6185, 7000, 7115H

^{*} 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