

α -, β - 和 γ - Si_3N_4 高压下的电子结构和相变: 第一性原理研究*

余本海 陈东[†]

(信阳师范学院物理电子工程学院, 信阳 464000)

(2011年12月26日收到; 2012年4月1日收到修改稿)

本文采用第一性原理框架下的赝势平面波方法结合振动类德拜模型研究了 α , β 和 γ - Si_3N_4 在高温下的点阵常数, 弹性常数和弹性模量. 研究发现三种同质异相体的体模量都很高. β - Si_3N_4 在低温下表现出脆性, 在高温下则表现出延展性. γ - Si_3N_4 在低温和高温下都是脆性的共价化合物. $\beta \rightarrow \gamma$ 相变的相界斜率为正值, 说明在较高温度时合成 γ - Si_3N_4 所需的压强也较高. $\alpha \rightarrow \gamma$ 相变的相界可以表示成 $P = 16.29 - 1.835 \times 10^{-2}T + 9.33945 \times 10^{-5}T^2 - 2.16759 \times 10^{-7}T^3 + 2.91795 \times 10^{-10}T^4$. 本文还分析了 Si_3N_4 同质异相体在高压下的态密度和能带. 在 α - Si_3N_4 中主要是 Si-s, p 和 N-s, p 的轨道杂化对晶体的稳定性起作用. α 和 β - Si_3N_4 都具有 $\Gamma_V-\Gamma_C$ 类型的间接带隙 (分别是 4.9 eV 和 4.4 eV) 而 γ - Si_3N_4 具有直接带隙 (3.9 eV). 研究还发现 α - Si_3N_4 和 β - Si_3N_4 的价带顶分别沿着 $\Gamma-M$ 和 $\Gamma-A$ 方向. 本文的计算结果和已有的实验数据是一致的.

关键词: 第一性原理, 弹性常数, 相变, 氮化物

PACS: 71.15.Mb, 82.60.Fa, 62.20.De, 77.84.Bw

1 引言

由于具有化学稳定性好, 抗压缩性好, 耐腐蚀, 硬度高, 机械性能好, 电阻率高, 光学性能好等特性, 氮化硅 (Si_3N_4) 半导体近年来在陶瓷工业, 机械工业, 核工业, 宇航工业, 汽车引擎, 太阳能电池等领域都有广泛的应用^[1-8]. 近十年来, 随着大规模集成电路的发展, Si_3N_4 半导体在光电子工业中有巨大的应用潜力^[9]. Si_3N_4 在常温常压下有二种同质异相体, 即 α - Si_3N_4 和 β - Si_3N_4 (都属于六方晶系). 人们通常认为 α - Si_3N_4 是处于亚稳态, β - Si_3N_4 才是 Si_3N_4 晶体的低温相. 1999年, Zerr等^[10]首次通过实验合成了 Si_3N_4 的第三种同质异相体 γ - Si_3N_4 (立方尖晶石结构). 当人们在高压下对 α - Si_3N_4 和 β - Si_3N_4 进行加热时, 这两种晶体都会转变成 γ - Si_3N_4 ^[2,10-12].

Togo等^[13]发现 $\beta \rightarrow \gamma$ 相变的相变压 P_t

为 12.5 GPa ($T = 300$ K). 通过 X 射线衍射实验, Kruger等^[14]发现 α - Si_3N_4 在 295 K 和 0—48 GPa 压强范围内都能保持结构稳定. Kuwabara等^[3]计算得到 $\beta \rightarrow \gamma$ 相变的相变压为 5—7 GPa ($T = 300$ —2300 K). 2011年, Xu等^[2]也对 $\alpha \rightarrow \gamma$ 和 $\beta \rightarrow \gamma$ 的相变规律进行了研究, 但是他们关于 $\alpha \rightarrow \gamma$ 相变的研究结果 ($P_t = 8.5$ GPa, $T = 1700$ K) 和实验值不一致 ($P_t = 17 \pm 0.5$ GPa, $T = 1673$ —1873 K)^[15]. 文献[16]的结论是 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变发生在 3—6 GPa 之间. 文献[15]的结论是 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变在 1573 K ($P = 7.7$ GPa) 时开始, 在 2373 K 时完成. 即使在刚开始相变时生成的 β - Si_3N_4 晶粒也很完整^[15]. 综上, 目前关于 α -, β -和 γ - Si_3N_4 相变规律的研究结论相互矛盾, 所以有必要进一步研究 Si_3N_4 晶体的相变过程.

众所周知, 材料的电子结构与其物理性能密切相关^[17]. 1995年, Xu等^[9]采用正交原子轨道线性组合方法^[18]研究了 α - Si_3N_4 和 β - Si_3N_4

* 国家自然科学基金 (批准号: 11005088, 11105115)、河南省基础与前沿技术研究计划项目 (批准号: 112300410021) 和河南教育厅项目 (批准号: 12A140010) 资助的课题.

[†] E-mail: chchendong2010@163.com

的态密度、能带和电子密度等性质. Liu 等^[19]也对 β - Si_3N_4 的电子密度和能带进行了研究. Mo 等^[20]还采用正交原子轨道线性组合方法^[18]研究了 γ - Si_3N_4 的能带、态密度和介电函数. 上述研究中存在的普遍问题是没有考虑压强或温度的影响, 而 Si_3N_4 的工作环境通常是在高温或高压下^[11,20-22]. 我们发现目前对 Si_3N_4 的研究主要集中在 β - Si_3N_4 和新发现的 γ - Si_3N_4 上, 又考虑到尺寸足够大的 Si_3N_4 单晶不易制备^[23,24], 因此有关该材料弹性常数, 高压下电子结构和相变规律的研究也很少. 本文主要研究: 1) Si_3N_4 晶体的相图 (即 α , β 和 γ - Si_3N_4 在高温高压下的相变规律), 特别是要获得 α 和 γ - Si_3N_4 之间的相界; 2) 研究 Si_3N_4 同质异相体在高温下的点阵常数、态密度、能带和弹性模量等性质.

2 计算模型和计算方法

β - Si_3N_4 在常温下为六方结构, 晶胞中含有两个 Si_3N_4 单元 (14 个原子). α - Si_3N_4 的晶胞比 β - Si_3N_4 的晶胞大一倍, 原子数目也多一倍. α - Si_3N_4 中的 Si 原子占据 6c (1/12, 1/2, 3/4) 和 6c (1/4, 1/6, 1/2) Wyckoff 格位, N 原子占据 6c (2/3, 2/3, 1/2), 6c (1/3, 1/3, 3/4), 2b (1/3, 2/3, 3/4) 和 2a (0, 0, 1/2) 格位^[25]. 本文采用 $P3_1c$ 和 $P6_3/m$ 空间群来分别确定 α 和 β - Si_3N_4 晶体的对称性^[3,26,27]. β - Si_3N_4 晶胞中的不同原子占据 6h 格位, 即 N(1/3, 2/3, 1/4), N (0.321, 0.025, 0.25) 和 Si (0.1740, 0.7659, 0.25)^[26-28]. γ - Si_3N_4 为立方尖晶石结构 (空间群 $Fd-3m$), 每个晶胞含有 56 个原子. 不同种类的原子分别占据 Si-8a (1/8, 1/8, 1/8), Si-16d (1/2, 1/2, 1/2) 和 N-32e (0.2625, 0.2625, 0.2625) 格位^[10]. 与 β 相相比, α 相通常被当作是 Si_3N_4 的亚稳定相^[14,29,30]. γ - Si_3N_4 之所以重要, 是因为 Si 原子首次被发现在二元化合物中占据八面体位置^[20].

本文通过求解 Kohn-Sham 方程来确定晶体的几何结构^[31], 在计算时采用赝势平面波方法^[32]. 本文采用广义梯度近似 (GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 函数处理交换相关泛函^[33]. 收敛测试表明选择 500 eV 为截断能是恰当的. 原子的非局域赝势设定为 Si-3s²3p² 和 N-2s²2p³. 依据 Monkhorst-Pack 方案^[34], 本文分别采用 $4 \times 4 \times 7$, $4 \times 4 \times 12$ 和 $8 \times 8 \times 8$ 的 k 点网格来描述 α , β 和 γ - Si_3N_4 的布里渊区. 在结构优化过程我们也对晶胞

内部原子进行了弛豫. 晶胞总能量的收敛精度设置为 10^{-6} eV/原子. 接下来, 我们采用振动类德拜模型 (QHD) 来研究材料的热力学函数^[35], 在该模型中非平衡态晶体的 Gibbs 自由能 $G^*(V; P, T)$ 可以表示成

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

其中 PV 代表静水压, A_{vib} 是振动 Helmholtz 自由能. 多种热力学函数可以通过拟合由赝势平面波方法得到的一系列能量-体积数据得到^[36]

$$P = 3B_0 f_E (1 + 2f_E)^{5/2} \left[1 + \frac{3}{2}(B' - 4)f_E + \frac{3}{2}(B_0 B' + (B' - 4)(B' - 3) + \frac{35}{9})f_E^2 \right], \quad (2)$$

其中 $f_E = [(V_0/V)^{2/3} - 1]/2$. 关于 QHD 模型的基础理论和计算公式可以参考文献^[35].

3 结果与讨论

本文首先对同质异相体的 α 和 β 相进行了优化, 结果列于表 1 中. GGA 泛函计算得到 α - Si_3N_4 的点阵常数 ($a = 0.7781$ nm 和 $c = 0.5641$ nm) 与实验值和理论数据吻合的相当好. a , c 和 V 都随着温度的升高线性增大, 这与众所周知的“热胀冷缩”现象相符. 计算得到的 α 和 β - Si_3N_4 的点阵常数比实验值略大, 这是因为 GGA 泛函通常高估点阵常数. 本文的计算值和实验值的最大相对误差为 0.47%, 小于 GGA 泛函的平均误差 (1%—2%). 本文的计算值和其他文献的结果相符, 说明计算是有效的, 结果是可信的. 据我们所知, 目前没有关于 α 和 β - Si_3N_4 高温下的点阵常数的理论数据和实验值可供参考.

弹性常数 C_{ij} 可以通过晶胞总能量 $E(V, \delta)$ 的泰勒展开来获得, $E(V, \delta)$ 代表给定体积 V 和应力 δ 时的总能量, 具体计算公式是^[27]

$$E(V, \delta) = E(V_0, T) + V_0 \left[\sum \tau_i \xi_i \delta_i + \frac{1}{2} \sum C_{ij} \tau_i \xi_i \delta_i \right], \quad (3)$$

其中 $E(V_0, T)$ 代表处于平衡体积 V_0 , 特定温度 T , 无应力时晶体的总能量. τ_i 是应力张量; ξ_i 是 Voigt 指数^[43]. $E(V_0, T)$ 可以通过振动类德拜模型计算得到. 详细的计算公式请看文献^[44]. 六方 β - Si_3N_4 的体模量 B_H , 剪切模量 G_H , 杨氏模量 E , 泊松比 σ 和压缩率 K 的计算公式可以参考文献^[45], 计算结果列于表 2 中.

表 1 α 和 β -Si₃N₄ 的点阵常数和晶胞体积

α -Si ₃ N ₄	T/K	a/nm	c/nm	$V/\text{\AA}^3$	β -Si ₃ N ₄	T/K	a/nm	c/nm	$V/\text{\AA}^3$
本文 (GGA)	0	0.7781	0.5641	295.8	本文 (GGA)	0	0.7632	0.2915	147.1
本文 (GGA)	300	0.7791	0.5648	296.9	本文 (GGA)	300	0.7679	0.2933	149.7
本文 (GGA)	900	0.7800	0.5655	297.9	本文 (GGA)	900	0.7732	0.2953	152.9
本文 (GGA)	1500	0.7812	0.5664	299.4	本文 (GGA)	1500	0.7780	0.2971	155.7
理论值 [14]	0	0.7757	0.5623	293.0	本文 (GGA)	1800	0.7800	0.2979	156.9
理论值 [37]	0	0.7754	0.5630	—	理论值 [37]	0	0.7593	0.2921	—
理论值 [38]	0	0.7818	0.5591	—	理论值 [38]	0	0.7595	0.2902	—
理论值 [28]	0	0.7792	0.5614	—	理论值 [28]	0	0.7622	0.2910	—
实验值 [39]	0	0.7755	0.5621	—	实验值 [39]	0	0.7607	0.2907	—
实验值 [40]	0	0.7766	0.5615	—	实验值 [42]	0	0.7607	0.2911	—
理论值 [41]	0	0.7761	0.5628	293.6	理论值 [41]	0	0.7533	0.2934	144.2

表 2 β -Si₃N₄ 的弹性常数 C_{ij} , 体模量 B , 多晶体的体模量 B_H , 剪切模量 G_H , 杨氏模量 E (单位均为 GPa), 泊松比 σ , B_H/G_H 和压缩率 K ($10^{-3}/\text{GPa}$)

T/K	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	B	B_H	G_H	B_H/G_H	K	E	σ
0	413.8	183.9	102.7	530.8	96.9	114.9	237.3	237.4	121.5	1.954	4.21	311.4	0.281
300	397.6	154.6	89.5	504.3	98.8	121.5	218.2	218.4	124.1	1.940	4.58	313.0	0.261
1200	368.6	128.5	69.1	464.6	100.8	120.1	192.5	192.7	123.2	1.623	5.19	304.6	0.236
1800	357.2	116.4	59.5	444.8	102.9	120.4	180.9	181.0	123.0	1.462	5.53	301.0	0.223

从表 2 中可以看到, 弹性常数 C_{ij} (除了 C_{44} 和 C_{66}) 和弹性模量 (除了 G_H 和 K) 都随着温度的升高而减小. K 和 C_{44} 随着温度的升高而增大; C_{66} 和 G_H 随着温度升高先增大后减小. β -Si₃N₄ 的压缩率随着温度的升高而增大, 这一现象和 β -Si₃N₄ 在高压下几乎不可压缩是不同的 [19], 说明温度对 β -Si₃N₄ 的影响较大. 根据 Pugh 准则 [46], B/G 大于 1.75 的材料通常表现出延展性. 计算得到的 B/G 在 1.954—1.462 之间, 表明 β -Si₃N₄ 在常温下具有延展性 [47]. β -Si₃N₄ 的延展性随着温度的升高而减弱, 在高温下转变成脆性材料. 另一方面, 泊松比小于 0.1 是共价化合物的特征, 典型离子化合物的泊松比为 0.25 左右 [48], 剪切模量和体模量的比值 $G/B \approx 0.6$ [49]. 当温度从 0 增大到 1800 K 时, G/B 和泊松比分别为 0.512—0.684 和 0.281—0.223, 表明 β -Si₃N₄ 的化学键主要是离子键 [50]. 六方晶体稳定性的 Born 判据 [51] 可以用下列不等式表示:

$$C_{11} > |C_{12}|, \quad C_{44} > 0, \quad C_{66} > 0, \quad (4)$$

$$(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0, \quad (5)$$

表 2 中的弹性常数都满足上面几个不等式. 因此 β -Si₃N₄ 在 0—1800 K 范围内能够保持稳定.

文献 [52, 53] 给出的实验值 ($C_{11} = 343$ — 433 GPa, $C_{12} = 136$ — 195 GPa, $C_{13} = 120$ — 127 GPa, $C_{33} = 574$ — 600 GPa, $C_{44} = 108$ — 124 GPa, $C_{66} \approx 119$ GPa) 及理论值 ($C_{11} = 409.3$ GPa, $C_{12} = 271.2$ GPa, $C_{13} = 200.6$ GPa, $C_{33} = 603.6$ GPa, $C_{44} = 108.0$ GPa, $C_{66} = 69.0$ GPa) [41], ($C_{11} = 447.5$ GPa, $C_{12} = 214.0$ GPa, $C_{13} = 165.1$ GPa, $C_{33} = 580.2$ GPa, $C_{44} = 115.0$ GPa, $C_{66} = 116.5$ GPa) [54] 都可以和我们的结果进行对比. Hirosaki 等 [38] 采用晶格动力学方法得到 β -Si₃N₄ 的弹性常数 ($C_{11} = 591$ GPa, $C_{12} = 182$ GPa, $C_{13} = 162$ GPa, $C_{33} = 690$ GPa, $C_{44} = 189$ GPa, $C_{66} = 205$ GPa). 实验值非常分散是因为很难制备足够大的 Si₃N₄ 单晶体. 总的来说, 我们的计算结果和上述结果是一致的. 考虑到 GGA 通常低估晶体的体模量, 本文的计算结果和实验值 ($B = 233$ GPa, $G = 123$ GPa [55], $B = 249$ GPa [56], $B = 259$ GPa [53], $B = 238$ GPa, $E = 306$ GPa, $\sigma = 0.285$ [57]) 及理论结果 ($B =$

262.1 GPa^[37], $B = 234$ GPa^[58], $B = 232.7$ — 266 GPa^[2]) 是相符的, 这也证实了本文结果的准确性.

γ -Si₃N₄ 的体模量 B , 杨氏模量 E , 剪切模量 G , 泊松比 σ 和各向异性因子 A 的详细计算公式可以参阅文献 [59]. 如表 3 所示, 本文的计算结果和实验值一致. 点阵常数 a 随着温度的升高而增大. C_{11} 和 C_{44} 都随着温度的升高而减小, 弹性模量 B, G, E 和泊松比 σ 也随着温度的升高而减小. A 随着温度的升高而增大, 表明 γ -Si₃N₄ 的各向异性逐

渐增强. B/G , 泊松比 σ 和 C_{44}/C_{12} 分别为 1.148—1.080, 0.162—0.146 和 1.86—2.06, 表明 γ -Si₃N₄ 是脆性材料, 其共价键随着温度的升高而增强^[12]. 另一方面, 立方晶体的 Born 稳定性准则则是^[63]

$$\begin{aligned} C_{44} > 0, \quad C_{11} > |C_{12}|, \\ C_{11} + 2C_{12} > 0, \end{aligned} \quad (6)$$

表 3 中的弹性常数都满足不等式 (6), 说明 γ -Si₃N₄ 在 0—1800 K 温度范围内可以保持立方结构.

表 3 γ -Si₃N₄ 的点阵常数、弹性常数和弹性模量 (点阵常数 a (nm), 弹性常数 C_{11}, C_{12}, C_{44} (GPa), 体模量 B (GPa), 剪切模量 G (GPa), 杨氏模量 E (GPa), 压缩率 K (10^{-3} GPa⁻¹), 泊松比 σ 和各向异性因子 A)

	T/K	a	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	K	E	A	σ
本文 (GGA)	0	0.7773	512.1	177.3	330.9	288.9	251.7	3.46	585.2	1.94	0.162
本文 (GGA)	300	0.7783	503.1	174.1	327.8	283.8	248.6	3.52	577.2	1.64	0.161
本文 (GGA)	1200	0.7818	480.9	161.7	320.8	268.1	242.4	3.73	558.8	1.67	0.152
本文 (GGA)	1800	0.7846	462.6	152.5	314.8	255.8	236.9	3.91	543.1	1.69	0.146
LDA ^[12]	0	—	532.6	191.2	341.0	305.0	258.3	—	604.3	1.92	0.169
LDA ^[60]	0	0.7664	550.6	191.0	349.4	310.9	264.6	—	618.3	1.90	0.168
GGA ^[60]	0	0.7756	499.6	159.0	333.6	272.5	252.0	—	577.8	2.01	0.146
计算值 ^[10]	$a = 0.7760$	$B = 300$	计算值 ^[1]	$a = 0.7846$	$B = 335$	LDA ^[61]	$a = 0.7699$	$B = 308$	$G = 258$	$G = 261$	$G = 261$ ^[62]
计算值 ^[32]	$a = 0.5425$	$B = 412$	LDA ^[3]	$a = 0.7695$	$B = 320$	实验值 ^[5]	$a = 0.7699$	$B = 290$	$G = 148$	$E = 379$	$\sigma = 0.28$
LDA ^[24]	$a = 0.7696$	$B = 321$	GGA ^[19]	$a = 0.77894$	$B = 285$	—	—	—	—	—	—

为了研究 Si₃N₄ 同质异相体的稳定性和相变规律, 本文计算了 Gibbs 自由能. 图 1(a) 是 α 和 β -Si₃N₄ 的 Gibbs 自由能随压强的变化关系图. α 和 β -Si₃N₄ 的 Gibbs 自由能都随着压强的增加而线性增大. 在 0—45 GPa 范围内, β -Si₃N₄ 的自由能总是比 α -Si₃N₄ 的自由能低, 说明 β -Si₃N₄ 更稳定, 这一点与文献 [2] 的结论一致. $\alpha \rightarrow \beta$ 相变不会在 $T = 0$ 和 $P = 0$ —45 GPa 范围内发生. 高压下 α -Si₃N₄ 的晶格可能会被扭曲, 形成类似 β -Si₃N₄ 那样的 SiN₄ 四面体结构, 却不会改变 α -Si₃N₄ 晶体的长程有序^[14]. 尽管 β -Si₃N₄ 会在一定条件下转化成 γ -Si₃N₄^[2], 但 β -Si₃N₄ 在零温下直到压强增大到 45 GPa 时仍能稳定存在^[57]. Kruger 等^[14] 通过 X 射线衍射实验发现 α -Si₃N₄ 在室温下可以在 0—48 GPa 范围内保持稳定. 研究发现 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变会在 7.98 GPa 下 ($T = 1600$ K) 发生 ($\alpha \rightarrow \beta$ 相变的必要条件之一是 $T > 1500$ K). $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的规律已经在我们课题组的另一篇文章中进行了详细讨论^[64]. 图 1(b) 是 300 K 时 β 和 γ -Si₃N₄ 的 Gibbs 自由能随压强的变化关系图. 图中两条直线的交叉

点对应的压强就是相变压 P_t . 计算证实 β 相会在高温高压下转变成 γ -Si₃N₄ (8.48 GPa, 300 K). β -Si₃N₄ 在低压时的自由能较低, γ -Si₃N₄ 在 $P > 8.48$ GPa 时的自由能较低. 接着, 我们在图 1(c) 中给出了 α 和 γ -Si₃N₄ 的 Gibbs 自由能之差 ($\Delta G = G_\alpha - G_\gamma$) 随压强的变化规律. 在 1700 K 温度下, 随着压强的升高 γ -Si₃N₄ 出现在相图中. $\alpha \rightarrow \gamma$ 相变对应的相变压 $P_t = 16.1$ GPa, 与微压痕实验的结果一致 (17 ± 0.5 GPa, $T = 1673$ — 1873 K)^[15,65]. Xu 等^[2] 使用 VASP 软件得到了 α 和 γ -Si₃N₄ 的相界. 他们得到 $P_t = 8.3$ GPa ($T = 1700$ K)^[2].

图 1(d) 是 α, β 和 γ -Si₃N₄ 三种同质异相体的相界. $\beta \rightarrow \gamma$ 相变在 300 K, 600 K, 1000 K, 1400 K 和 1800 K 时的相变压分别是 8.48, 8.99, 9.92, 10.89 和 11.87 GPa. 在 300 K 时, 本文得到的相变压和 Zhang 等 (10 GPa)^[66], Togo 等 (13 GPa)^[22], Sekine 等 (36 GPa)^[67] 及 Kuwabara 等 (6.3 GPa)^[3] 的结果是一致的. 实验值非常分散是因为实验测量的样品含有缺陷和气孔, 多种实验的合成条件也不同^[3]. 前人的理论研究得到的 $\beta \rightarrow \gamma$ 相

界为 10—13 GPa ($T = 0$ —3000 K)^[22], 7.5—9 GPa ($T = 300$ —2000 K)^[2] 和 5.2—6.5 GPa ($T = 300$ —2400 K)^[3]. 值得注意的是, Kuwabara 等^[3] 承认他们获得的相界可能被低估了. $\beta \rightarrow \gamma$ 相界的 Clapeyron 斜率^[3] 是正值, 表明温度越高时相变压强越大. $\alpha \rightarrow \gamma$ 相变的 P_t 随着压强的升高首先增大, 然后缓慢的减小. 当温度从 200 K 变化到 1800 K 时, P_t 的变化不超过 2 GPa. $\alpha \rightarrow \gamma$ 相变的 P_t 对温度变化不敏感, 表明 $\alpha \rightarrow \gamma$ 相变过程主要是晶胞体积的变化. 依据 Clausius-Clapeyron 关系^[3], 相界的斜率 (dT/dP) 是由 $\Delta S/\Delta V$ 确定的, 其中 ΔS 和 ΔV 分别是熵和体积的增量. 相界的斜率为正表示相变伴随着晶胞体积的塌缩. 通过多项式拟合可以得到

$$P = 7.67 + 6.3 \times 10^{-3} T - 2.64451 \times 10^{-5} T^2$$

$$+ 6.7625 \times 10^{-8} T^3 + 8.79977410 \times 10^{-11} T^4, \quad (\beta \rightarrow \gamma), \quad (7)$$

$$P = 16.29 - 1.835 \times 10^{-2} T + 9.33945 \times 10^{-5} T^2 - 2.16759 \times 10^{-7} T^3 + 2.91795 \times 10^{-10} T^4, \quad (\alpha \rightarrow \gamma). \quad (8)$$

本文得到的 300 K, 600 K, 1000 K, 1400 K 和 1800 K 温度下的 $\alpha \rightarrow \gamma$ 相变压强分别是 15.22, 15.98, 16.57, 16.52 和 15.90 GPa. Xu 等^[2] 得到的 $\alpha \rightarrow \gamma$ 相变的 $P_t = 7$ —8.5 GPa ($T = 300$ —2300 K). Jiang 等得到的实验值是 17 ± 0.5 GPa ($T = 1673$ —1873 K)^[15,65]. 本文的结果和文献 [2] 的结果不同, 造成这种差异的原因尚不明确. 因此关于 $\alpha \rightarrow \gamma$ 相变过程仍有必要进一步研究.

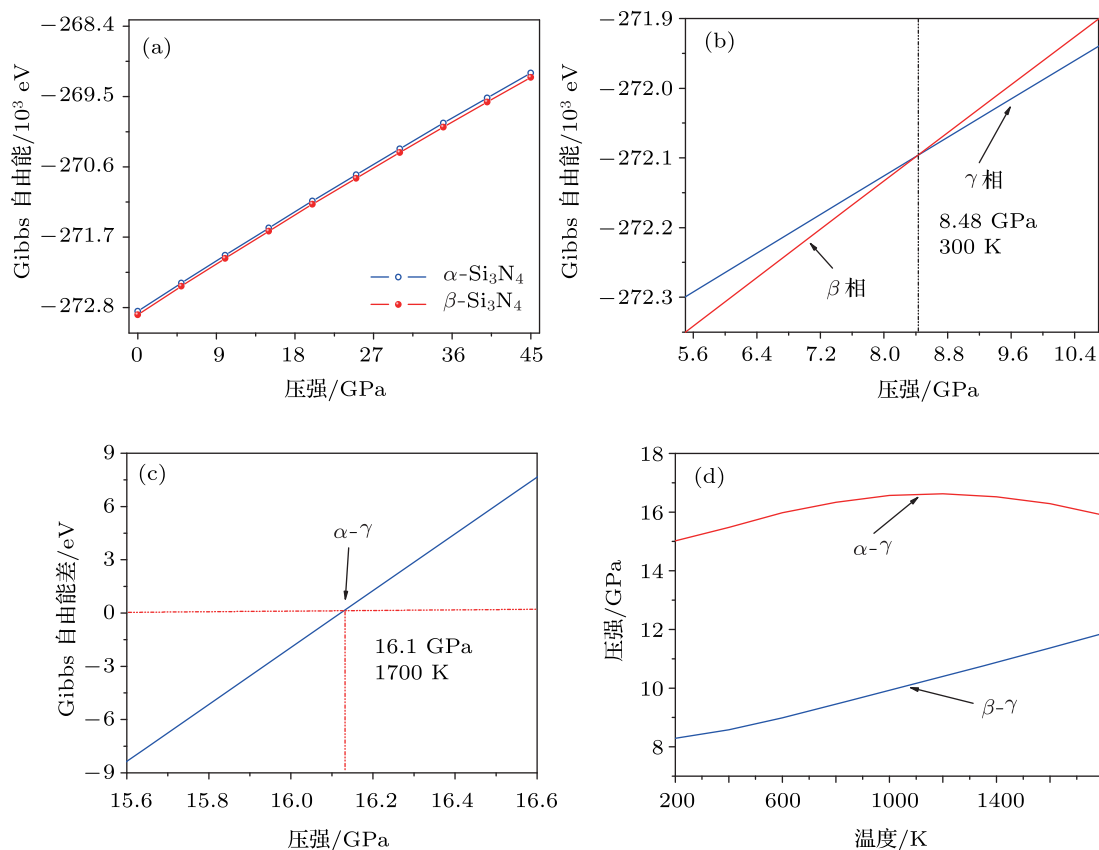


图 1 (a) 在 0 K 时 α 和 β -Si₃N₄ 的 Gibbs 自由能随压强的变化关系图; (b) 在 300 K 时 β 和 γ -Si₃N₄ 的 Gibbs 自由能随压强的变化关系图; (c) α 和 γ -Si₃N₄ 的 Gibbs 自由能之差 ΔG 随压强的变化示意图; (d) α , β 和 γ -Si₃N₄ 的相图

接下来, 本文研究了 α , β 和 γ -Si₃N₄ 的总态密度 (TDOS) 和各原子的分波态密度 (PDOS), 结果在图 2 中给出. 因为 Si-3d 空带对态密度的贡献很小^[68], 所以本文没有给出 Si-3d 轨道的态密度. 图 2(a) 是 α , β 和 γ -Si₃N₄ 的总态密度. 可以看到, 除了导带略有区别外, α 和 β -Si₃N₄ 的态密度

非常相似. 这是因为两者的晶胞结构很相似. α -Si₃N₄ 的价带被一个 4 eV 的带隙分割成两部分, 即: 位于 -19—-14 eV 的最低能量区和位于 -10—0.2 eV 的较低能量区. α -Si₃N₄ 的态密度共包括 4 个主峰和几个子峰. 如图 2(b) 所示, 峰 A 是由 Si-3s, 3p 和 N-2s 轨道构成的, 峰 B 是由 Si-3s, 3p 和 N-2p

轨道构成的. 峰 C 是由 Si-3s, 3p 和 N-2p 轨道的电子贡献的. 价带和导带之间的带隙宽度为 4.2 eV, 表示 α - Si_3N_4 属于半导体. 位于导带的 D 峰是由 Si-3s 和 Si-3p 轨道贡献的, N-2s 和 N-2p 的贡献较小. 研究表明 α - Si_3N_4 中的化学键主要是 N 原子的 s, p 轨道和 Si 原子的 p 轨道之间的杂化形成的, 与文献 [9,68] 的结论相同. β - Si_3N_4 较低能量区的态密度比 α - Si_3N_4 较低能量区的态密度拓宽了 0.4 eV

(0 GPa) 或 0.5 eV (30 GPa). 如图 2(c) 所示, β - Si_3N_4 的价带与 α - Si_3N_4 的价带相比向低能量区域移动了, 而导带则向高能区移动. 态密度的宽度增大但峰值降低 [9]. 在高压下 α 和 β - Si_3N_4 的 DOS 和零压下的 DOS 相比峰值变大, 宽度变窄. 这是因为压强增大使晶胞产生扭曲和形变, 但没有改变晶体的长程有序 [68].

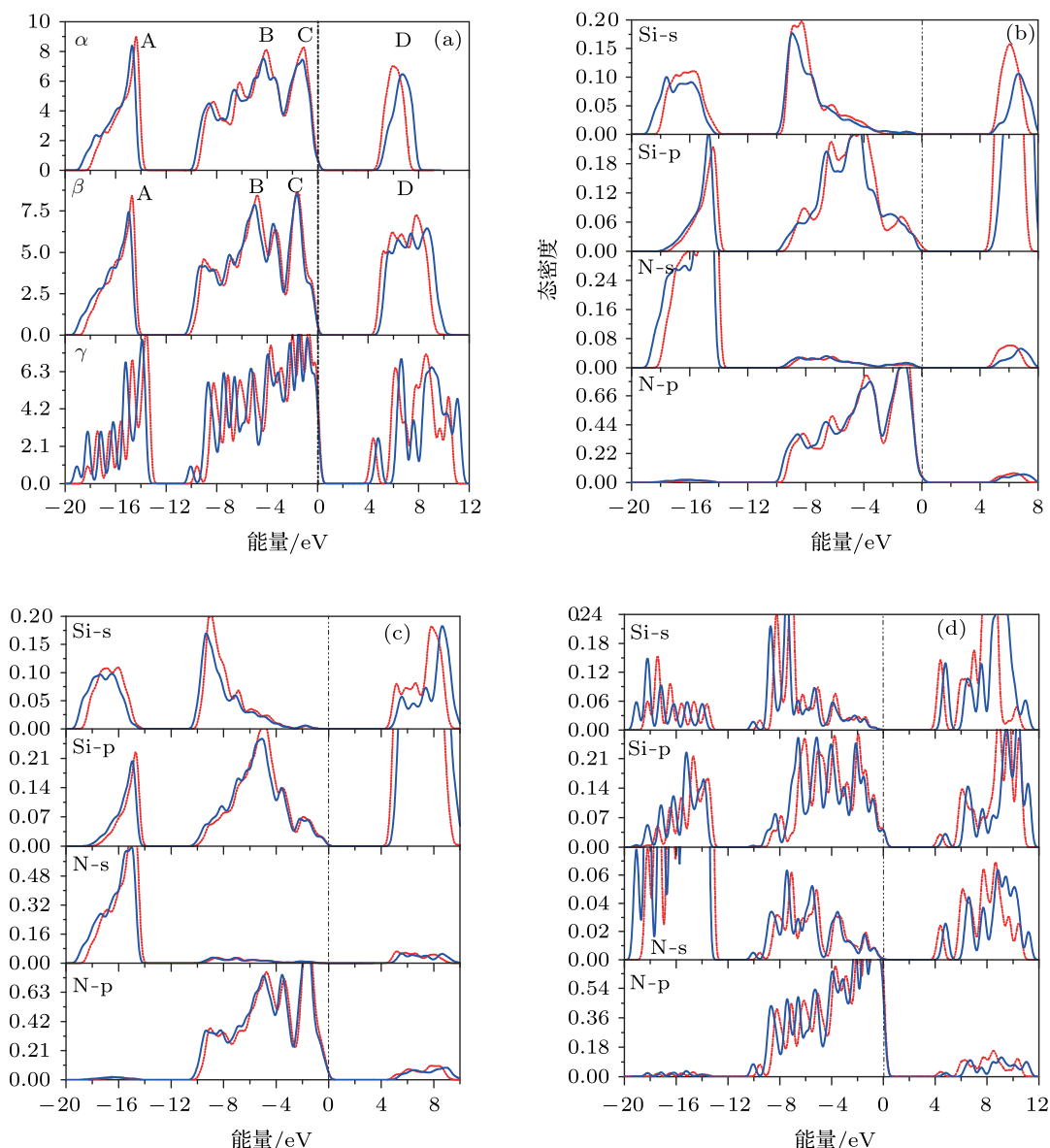


图 2 Si_3N_4 晶体的态密度, 虚线和实线分别表示 0 GPa 和 30 GPa 时的态密度 (a) α , β 和 γ - Si_3N_4 晶体的总态密度; (b) α 相中不同原子的分波态密度 ($E_F = 6.75462$ eV, 0 GPa; $E_F = 8.01622$ eV, 30 GPa); (c) β 相中不同原子的分波态密度 ($E_F = 7.57469$ eV, 0 GPa; $E_F = 8.60507$ eV, 30 GPa); (d) γ 相中不同原子的分波态密度 ($E_F = 9.53266$ eV, 0 GPa; $E_F = 10.77959$ eV, 30 GPa)

γ - Si_3N_4 的晶胞是由 SiN_6 八面体和 SiN_4 四面体以 2 : 1 的比例构成的. 从图 2(a) 和 (d) 中可以看到, γ - Si_3N_4 的态密度和前两种同质异相体的态密

度不同. Si 和 N 的 PDOS 也和 α , β - Si_3N_4 中对应原子的 PDOS 不同, 这是因为 γ - Si_3N_4 中 Si, N 原子的占位与前两种晶胞中相应原子的占位不同. 在高压

下 γ - Si_3N_4 的态密度也比零压下的态密度更窄, 峰值更高, 表明在高压下 γ - Si_3N_4 的晶胞体积减小 (键长也减小). 由图 2(d) 可知, 最低能量区的 DOS 主要由 N-s 和 Si-s, p 轨道构成, 较低能量区的 DOS 主要由 N-p 和 Si-s, p 轨道构成. γ - Si_3N_4 价带和导带之间的带隙为 3.9 eV, 表明 γ - Si_3N_4 属于半导体. 本文的计算结果小于实验值 (4.30 ± 0.25 eV)^[69], 这是因为 GGA 泛函通常低估半导体的带隙. 与 α 和 β - Si_3N_4 相比, γ - Si_3N_4 的带隙较小且价带边缘更陡峭, 这些特征与文献 [19] 中 DOS 的特征一致. 由公式 $\gamma = \frac{\pi^3}{3} k_B^2 n(E_F)$ ^[17] 可以得到晶体的电子比热系数 γ , 其中 k_B 是玻尔兹曼常数, $n(E_F)$ 代表费米能级 E_F 处的态密度. 在零压 (高压) 下, α , β 和 γ - Si_3N_4 的 $n(E_F)$ 分别为 0.72(0.86), 0.56(0.75) 和 4.21(5.38), 对应的电子比热系数 γ 分别是 1.69(2.03), 1.32(1.77) 和 9.93(12.69) mJ/mol. 一般来说, 费米能级处的态密度增大代表晶体的稳定性下降, 因此 Si_3N_4 同质异相体的稳定性排序为 β - $\text{Si}_3\text{N}_4 > \alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4 > \gamma$ - Si_3N_4 .

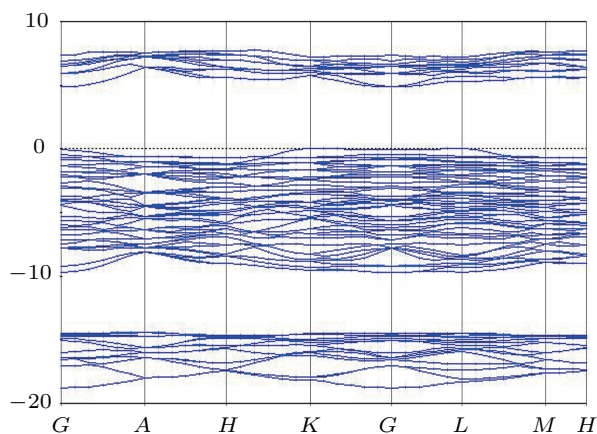


图3 α - Si_3N_4 晶体在 $P = 30$ GPa 时的能带 (纵坐标为能量, 单位 eV)

如图 3 和图 4 所示, β - Si_3N_4 的价带包含 32 条能带, 价带 1—8 构成最低能量区的一组, 价带 9—32 构成较低能量区的一组. 最低能量区的价带宽度为 4.9 eV, 而较低能量区的价带宽度为 10.4 eV. α 和 β - Si_3N_4 都具有 Γ_V — Γ_C 型的间接带隙, 宽度分别为 4.9 eV 和 4.4 eV. 本文得到的 β - Si_3N_4 的带隙宽度和价带宽度与文献 [9, 19] 中的结果相符. β - Si_3N_4 的价带顶位于 Γ — A 之间, 导带底位于 Γ 点, 这与前人的结果几乎完全一致^[9, 19], 说明压强对 β - Si_3N_4 能带的影响较小. α - Si_3N_4 的价带顶位于 Γ — M 之间. 如图 5 所示, γ - Si_3N_4 是直接带隙

半导体 (带隙为 3.9 eV), 可以认为本文的带隙值和文献 [20] 中的数值 (3.45 eV) 一致, 小于 β - Si_3N_4 的带隙. γ - Si_3N_4 的价带也可以分成两部分: 最低能量区 (-20 eV— -14 eV) 和较低能量区 (-12 eV— 0 eV). 最低能量区的能带是由 Si-s, p 和 N-s 轨道贡献的, 较低能量区的能带则是由 N-p 和 Si-s, p 轨道构成的. γ - Si_3N_4 属于立方晶系 (而不是六方晶系), 又因为 γ - Si_3N_4 中处于八面体位置的 Si 原子对能带也有贡献, 所以 γ - Si_3N_4 的能带和 β - Si_3N_4 的完全不同.

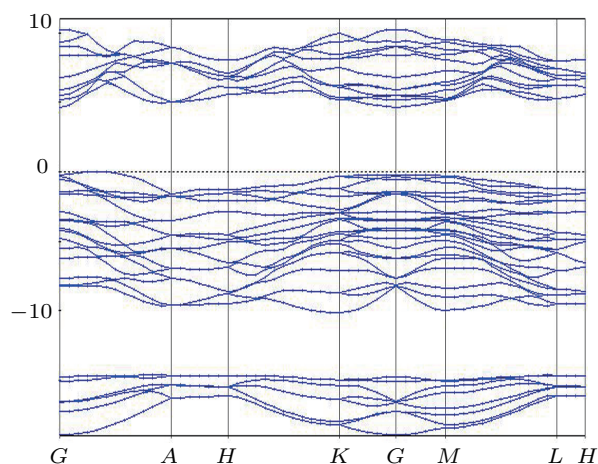


图4 β - Si_3N_4 晶体在 $P = 30$ GPa 时的能带 (纵坐标为能量, 单位 eV)

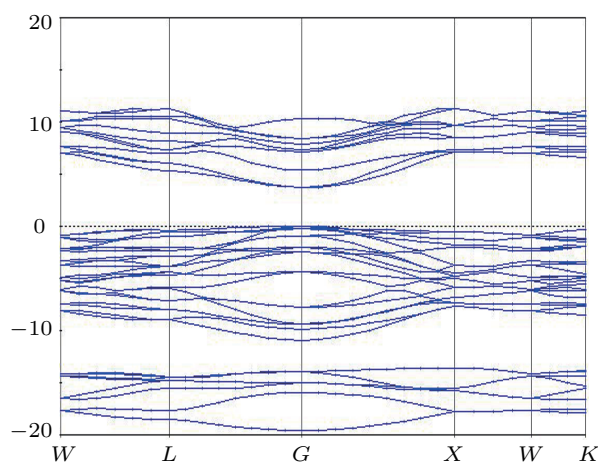


图5 γ - Si_3N_4 晶体在 $P = 30$ GPa 时的能带 (纵坐标为能量, 单位 eV)

4 结论

本文采用赝势平面波方法结合 QHD 模型研究了 α , β 和 γ - Si_3N_4 的点阵常数、弹性常数和弹性模量, 高压下的态密度、能带和三种同质异相体之

间的相变规律. 主要结论如下:

1. 研究发现 β 和 γ - Si_3N_4 在 0—1800 K 温度范围内都能保持结构稳定. β - Si_3N_4 在常温下具有延展性, 其延展性随着温度的升高而减小. 在高温下 β - Si_3N_4 转变为脆性材料. β - Si_3N_4 的化学键以离子键为主. γ - Si_3N_4 晶体是脆性的. 该材料的共价键随着温度的升高而增强.

2. 研究发现 β 和 γ - Si_3N_4 之间的相界随着温度升高近似线性增大. 相界可以表示成 $P = 7.67 + 6.3 \times 10^{-3}T - 2.64451 \times 10^{-5}T^2 + 6.7625 \times 10^{-8}T^3 + 8.79977410 \times 10^{-11}T^4$ ($\beta \rightarrow \gamma$) 和 $P = 16.29 - 1.835 \times 10^{-2}T + 9.33945 \times 10^{-5}T^2 - 2.16759 \times$

$10^{-7}T^3 + 2.91795 \times 10^{-10}T^4$ ($\alpha \rightarrow \gamma$).

3. α - Si_3N_4 晶体中主要是 N-p 轨道和 Si-p 轨道的相互作用较强, 同时伴随着较弱的 N-s 和 Si-s, p 轨道杂化. 三种同质异相体的稳定性排序为: β - $\text{Si}_3\text{N}_4 > \alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4 > \gamma$ - Si_3N_4 . α 和 β - Si_3N_4 的价带顶和导带底都位于 Γ 点, 间接带隙分别为 4.9 eV 和 4.4 eV. α - Si_3N_4 的价带顶位于 Γ — M 之间, β - Si_3N_4 的价带顶位于 Γ — A 之间. 本文的研究是大量关于 Si_3N_4 半导体的理论研究的一部分, 研究结果还有待实验验证.

感谢 M. A. Blanco 教授及其课题组提供的 Gibbs 程序.

- [1] Mori-Sánchez P, Marqués M, Beltrán A, Jiang J Z, Gerward L, Recio J M 2003 *Phys. Rev. B* **68** 064115
- [2] Xu B, Dong J, McMillan P, Shebanova O, Salamat A 2011 *Phys. Rev. B* **84** 014113
- [3] Kuwabara A, Matsunaga K, Tanaka I 2008 *Phys. Rev. B* **78** 064104
- [4] Zhang C, Sun J X, Tian R G, Zou S Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5969 (in Chinese) [张超, 孙久勋, 田荣刚, 邹世勇 2007 物理学报 **56** 5969]
- [5] Zerr A, Kempf M, Schwarz M, Kroke E, Göken M, Riedel R 2002 *J. Am. Ceram. Soc.* **85** 86
- [6] Paszkowicz W, Minikayev R, Piszora P, Knapp M, Bächtz C, Recio J M, Marqués M, Mori-Sánchez P, Gerward L, Jiang J Z 2004 *Phys. Rev. B* **69** 052103
- [7] Kiefer B, Shieh S R, Duffy T S, Sekine T 2005 *Phys. Rev. B* **72** 014102
- [8] Ching W Y, Mo S D, Ouyang L Z, Rulis P 2002 *J. Am. Ceram. Soc.* **85** 75
- [9] Xu Y N, Ching W Y 1995 *Phys. Rev. B* **51** 17379
- [10] Zerr A, Miehe G, Serghiou G, Schwarz M, Kroke E, Riedel R, Fueb H, Kroll P, Boehler R 1999 *Nature* **400** 340
- [11] Schwarz M, Miehe G, Zerr A, Kroke E, Poe B T, Fuess H, Riedel R 2000 *Adv. Mater.* **12** 883
- [12] Soignard E, Somayazulu M, Dong J J, Sankey O F, McMillan P F 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 557
- [13] Togo A, Kroll P 2008 *NIC Symposium* **39** 95
- [14] Kruger M B, Nguyen J H, Li Y M, Caldwell W A, Manghnani M H, Jeanloz R 1997 *Phys. Rev. B* **55** 3456
- [15] Danilenko N V, Oleinik G S, Dobrovol'skii V D, Britun V F, Semenenko N P 1992 *Powder Metal. Met. Ceram.* **31** 1035
- [16] Butler I S, Huang Y 1992 *Appl. Spectrosc.* **46** 1303
- [17] Yu B H, Liu M L, Chen D 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 087105 (in Chinese) [余本海, 刘墨林, 陈东 2011 物理学报 **60** 087105]
- [18] Ching W Y 1990 *J. Am. Ceram. Soc.* **73** 641
- [19] Liu A Y, Cohen M L 1990 *Phys. Rev. B* **41** 10727
- [20] Mo S D, Ouyang L Z, Ching W Y, Tanaka I, Koyama Y, Riedel R 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 5046
- [21] Jiang J Z, Lindelv H, Gerward L, Stahl K, Recio J M, Mori-Sánchez P, Carlson S, Mezouar M, Dooryhee E, Fitch A, Frost D J 2002 *Phys. Rev. B* **65** 161202R
- [22] Togo A, Kroll P 2008 *J. Comput. Chem.* **29** 2255
- [23] Ordóñez S, Iturriza I, Castro F 1999 *J. Mater. Sci.* **34** 147
- [24] Fang C M, de Wijs G A, Hintzen H T, de With G 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 5175
- [25] Meléndez-Martínez J J, Domínguez-Rodríguez A 2004 *Prog. Mater. Sci.* **49** 19
- [26] Bermudez V M 2005 *Surf. Sci.* **579** 11
- [27] Belkada R, Kohyama M, Shibayanagi T, Naka M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 092104
- [28] Ching W Y, Ouyang L Z, Gale J D 2000 *Phys. Rev. B* **61** 8696
- [29] Weiss J 1981 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **11** 381
- [30] Grün R 1979 *Acta Cryst.* **B 35** 800
- [31] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [32] Pickett W E 1989 *Comput. Phys. Rep.* **9** 115
- [33] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [34] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [35] Blanco M A, Francisco E, Luaña V 2004 *Comput. Phys. Commun.* **158** 57
- [36] Hu C E, Zeng Z Y, Cheng Y, Chen X R, Cai L C 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3867
- [37] Marian C M, Gastreich M, Gale J D 2000 *Phys. Rev. B* **62** 3117
- [38] Hirosaki N, Ogata S, Kocer C, Kitagawa H, Nakamura Y 2002 *Phys. Rev. B* **65** 134110
- [39] Yashima M, Ando Y, Tabira Y 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 3609
- [40] Borgen O, Seip H M 1961 *Acta Chem. Scand.* **15** 1789
- [41] Ching W Y, Xu Y N, Gale J D, Rühle M 1998 *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 3189
- [42] Priest H F, Burns F C, Priest G L, Skaar E C 1973 *J. Am. Ceram. Soc.* **56** 395
- [43] Fast L, Wills J M, Johansson B, Eriksson O 1995 *Phys. Rev. B* **51** 17431
- [44] Sin'ko G V, Smirnow N A 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 6989
- [45] Jiang C, Lin Z, Zhao Y 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 185501
- [46] Pugh S F 1954 *Philos. Mag.* **45** 823
- [47] Han I S, Seo D W, Kim S Y, Hong K S, Guahk K H, Lee K S 2008 *J. Eur. Ceram. Soc.* **28** 1057
- [48] Shein I R, Ivanovskii A I 2008 *Scr. Mater.* **59** 1099

- [49] Haines J, Léger J M, Bocquillon G 2001 *Ann. Rev. Mater. Res.* **31** 1
- [50] Wang H, Chen Y, Kaneta Y, Iwata S 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 10663
- [51] Wang A J, Shang S L, Du Y, Kong Y, Zhang L J, Chen L, Zhao D, Liu Z K 2010 *Comput. Mater. Sci.* **48** 705
- [52] Watari K 2001 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **109** S7
- [53] Vogelgesang R, Grimsditch M, Wallace J S 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 982
- [54] Wendel J A, Goddard III W A 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 5048
- [55] Southworth D R, Barton R A, Verbridge S S, Llic B, Fefferman A D, Craighead H G, Parpia J M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 225503
- [56] Shebanova O, Soignard E, Mcmillan P F 2006 *High Pres. Res.* **26** 87
- [57] Dodd S P, Cankurtaran M, Saunders G A, James B 2001 *J. Mater. Sci.* **36** 2557
- [58] Kroll P, Milko M, Anorg Z 2003 *Allg. Chem.* **629** 1737
- [59] Goumri-Said S, Kanoun M B 2008 *Comput. Mater. Sci.* **43** 243
- [60] Kocer C, Hirosaki N, Ogata S 2003 *Phys. Rev. B* **67** 035210
- [61] Dong J J, Deslippe J, Sankey O F, Soignard E, McMillan P F 2003 *Phys. Rev. B* **67** 094104
- [62] Sekine T, Tansho M, Kanzaki M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3050
- [63] Chen X R, Li X F, Cai L C, Zhu J 2006 *Solid State Commun.* **139** 246
- [64] Yu B H, Chen D, Li Y B, Jia Y L 2012 *Acta Metal. Sin. (Engl. Lett.)* **25** 131
- [65] Jiang J Z, Kragh F, Frost D J, Ståhl K, Lindelov H 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** L515
- [66] Zhang Y, Navrotsky A, Sekine T 2006 *J. Mater. Res.* **21** 41
- [67] Sekine T, He H, Kobayashi T, Zhang M, Xu F 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3706
- [68] Ren S Y, Ching W Y 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5454
- [69] Jiang J Z, Stahl K, Berg R W, Frost D J, Zhou T J, Shi P X 2000 *Europhys. Lett.* **51** 62

First-principles study on the electronic structure and phase transition of α -, β - and γ - Si_3N_4 *

Yu Ben-Hai Chen Dong†

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

(Received 26 December 2011; revised manuscript received 1 April 2012)

Abstract

The high-temperature lattice constants and elastic moduli of the silicon nitrides are calculated using the plane-wave pseudo-potential method combined with the vibrational Debye-like model. β - Si_3N_4 is ductile at low temperature and brittle at high temperature. γ - Si_3N_4 is found to be brittle and covalent in nature. We find a positive slope of the $\beta \rightarrow \gamma$ phase boundary, hence, at higher temperatures it requires higher pressures to synthesize γ - Si_3N_4 . The $\alpha \rightarrow \gamma$ phase boundary may be expressed as $P = 16.29 - 1.835 \times 10^{-2}T + 9.33945 \times 10^{-5}T^2 - 2.16759 \times 10^{-7}T^3 + 2.91795 \times 10^{-10}T^4$. We also obtain the electronic structures and energy bands of Si_3N_4 with and without pressure. The interaction between Si-s, p and N-s, p plays a dominant role in the stability of α - Si_3N_4 . The α - and β - Si_3N_4 have the Γ_V - Γ_C indirect band gaps (4.9 eV and 4.4 eV) while γ - Si_3N_4 has a direct band gap (3.9 eV). The tops of the valence bands for α - and β - Si_3N_4 are along the Γ - M and Γ - A direction, respectively. Our results are consistent with the experimental data and the theoretical results.

Keywords: first-principles, elastic constants, phase transition, nitrides

PACS: 71.15.Mb, 82.60.Fa, 62.20.De, 77.84.Bw

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11005088, 11105115), the Program of Basic and Advanced Technology of Henan Province, China (Grant No. 112300410021), and the Key Project of Henan Educational Committee (Grant No. 12A140010).

† E-mail: chchendong2010@163.com