

氮化镓相图预测及其高压熔化特性研究*

雷振帅 孙小伟[†] 刘子江 宋婷 田俊红

(兰州交通大学数理学院, 兰州 730070)

(2022 年 3 月 22 日收到; 2022 年 6 月 14 日收到修改稿)

采用经典分子动力学模拟, 结合第一性原理计算及晶格动力学方法对氮化镓 (GaN) 纤锌矿结构与岩盐结构在 0—80 GPa 压力范围内的相图进行了预测. 第一性原理计算与分子动力学模拟得到的零温下 GaN 纤锌矿到岩盐结构的相变压力分别为 44.3 GPa 和 45.9 GPa, 与已有研究的实验结果吻合; 通过外推纤锌矿结构 GaN 的熔化曲线得到其零压下的熔化温度为 2295 K, 当压力增大到 33.3 GPa 时, 纤锌矿结构熔化曲线与岩盐结构熔化曲线相交, 两种结构的熔化温度均随压力的增大而上升; GaN 还可能存在超离子相, 纤锌矿结构在压力大于 2.0 GPa 且温度高于 2550 K 时发生超离子相转变, 岩盐结构在压力温度大于 33.1 GPa 和 4182 K 后发生超离子相转变, 二者的相转变温度均会随着压力的增大而升高; GaN 纤锌矿和岩盐结构的相界线并非为一直线, 在高温下相界线斜率为正, 随着温度的降低逐渐变为一条具有负斜率的曲线.

关键词: 氮化镓, 相图, 熔化温度, 分子动力学模拟**PACS:** 81.30.Dz, 64.70.dj, 52.65.Yy, 05.70.-a**DOI:** 10.7498/aps.71.20220510

1 引言

III-V 族化合物半导体氮化镓 (GaN) 具有禁带宽度大、热导率高、电子饱和速度快等优异特性, 是发展高频、高功率电子器件的优良半导体材料, 在发光二极管、晶体管与军事电子设备中均具有广泛的应用前景^[1]. 然而, 相比于微电子领域, 人们从基础性质的角度给予 GaN 的研究还不够充分, 如高温下固-固相变的克劳修斯-克拉珀龙斜率与熔化温度仍存在很大争议^[2-6], 究其原因, 主要是因为 GaN 的分解温度低于熔化温度, 在熔化时具有非常高的氮气平衡蒸气压^[7], 在进行 GaN 的高温实验时, 需要保持高的氮气压力以防止其分解, 这使得实验研究变得尤为困难, 在一定程度上限制了 GaN 的开发和应用. 因此, GaN 的固-固相变和熔化温度等基础性质成为了该材料发展过程中的重要研究内容.

理论和实验研究表明, GaN 具有 3 种典型结构,

即纤锌矿结构、闪锌矿结构和岩盐结构^[3,4,8]. 在环境条件下 GaN 一般以纤锌矿结构稳定存在, 闪锌矿结构可通过气相外延和分子束外延沉积在立方 (001) 衬底上, 以薄膜形式稳定存在于环境条件中^[9], 岩盐结构为稳定的高压相. GaN 纤锌矿到岩盐结构的相变发生在 37—52 GPa 之间^[8,10], 而闪锌矿到岩盐结构的相变发生在 36—42 GPa 之间^[11]. GaN 纤锌矿和闪锌矿结构均为 Ga-N 正四面体, 二者的结构相近, 实验上还未观察到该相变, 但也有研究表明该相变发生在 10.87 GPa^[11]. GaN 的高温高压实验条件苛刻, 而可以计算高温相变的分子模拟又缺乏准确的原子力场, 因此, 对 GaN 进行高温高压相图的研究是一项困难的工作. Van Vechten^[2] 提出的化学键模型预测了 GaN 在高温下的固-固相变压力, 但该模型预测的是纤锌矿结构与 β -tin 结构的相变. 关于 GaN 纤锌矿到岩盐结构的相界线研究较少, 仅有 Zhou 等^[3] 的数值模拟和 Sadovyi 等^[4] 的高温高压实验结果, 后者对 GaN 的固-固相变行为进行了较为全面的分析.

* 甘肃省自然科学基金重点项目 (批准号: 20JR5RA427) 和甘肃省重点人才项目 (批准号: 2020RCXM100) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: sunxw_lzjtu@yeah.net

GaN 熔化温度的研究结果存在较大分歧, Van Vechten [2] 提出的模型预测了常压下 GaN 的熔化温度为 2791 K, 与之后的实验结果比较接近, 但该模型预测的熔化曲线呈一次函数下降趋势, 这与之后的许多研究结果不符; Karpiński 等 [7] 在高压碳化钨砧槽中进行了高温实验, 发现压力为 6.0 GPa 时 GaN 的熔点高于 2573 K; Utsumi 等 [5] 的 X 射线衍射实验给出了压力大于 6.0 GPa 时, GaN 的熔化温度为 2493 K, 随后 Sokol 等 [12] 与 Saitoh 等 [13] 的研究也支持了 Utsumi 等 [5] 的结果; Porowski 等 [14] 为提高高温高压下对样品特征的检测和分析质量, 使用了比早期实验材料体积大了 100 倍的 GaN 样品, 该研究发现在 6—9 GPa 的压力范围内, 温度达到 3400 K 时也只是观察到 GaN 的分解而不是熔化, 这与 Harafuji 等 [6] 与 Nord 等 [15] 的分子动力学模拟结果相近. 值得注意的是, Harafuji 等 [6] 的研究中出现了 GaN 熔化温度的不连续现象, 作者将其解释为带部分电荷的 Ga 原子的固体电解质行为, 在本工作中也发现了 Ga 原子的类似行为(超离子相), 但并没有出现熔化温度的不连续现象.

本文采用 Born-Mayer 与 Morse 形式结合的相互作用势进行经典分子动力学模拟, 并通过基于密度泛函理论的第一性原理计算方法与晶格动力学方法, 对 GaN 晶体纤锌矿与岩盐结构的弹性常数、体积模量与晶格能进行了计算. 在此基础上对 GaN 在高压下的体积压缩行为进行了研究, 同时采用两相法和单相法预测了不同结构 GaN 的熔化温度与超离子相, 最后给出了 GaN 在宽广的温度和压力范围内的 P - T 相图.

2 模型及方法

2.1 GaN 势函数及其验证

Alder 和 Wainwright [16] 于 1957 年提出分子

动力学方法, 该方法是一种原子层次的计算机模拟方法, 由于不涉及电子而降低了计算量, 可用于模拟庞大的原子体系. 分子动力学模拟的核心是准确描述原子间相互作用的势函数, 现有的势函数种类可以分为描述离子键的二体势、描述共价键的三体势以及描述金属键的多体势. GaN 已有的势函数非常丰富, 如三体 Tersoff 势 [15] 与 Stillinger-Weber 势 [17,18]、多体修正嵌入原子势 [19] 以及对势类型的壳层模型 Buckingham 势 [20] 与 Morse 势 [21] 等, 这些势函数主要用于 GaN 的缺陷、力学性质等温度较低的计算, 在高温高压条件下可能不适用, 因此需要对势函数进行筛选, 本文最终确定使用 2005 年 Zhang 等 [21] 通过晶格反演方法得到的对势. GaN 具有混合共价-离子键 [15], 使用二体势或三体势均可进行描述. 图 1 为利用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法得到的 GaN 纤锌矿和岩盐结构的电子局域函数图, 由图 1 可以看出两种结构的电子几乎都局域在 N 原子周围, 离子键更加明显, 因此对势形式的势函数可能会更好地描述 GaN 各原子对间的相互作用:

$$\Phi_{ij}(r) = \frac{Z_i Z_j}{4\pi\epsilon_0 r} + \Phi_{ij}^{\text{SR}}(r), \quad (1)$$

$$\Phi_{ij}^{\text{SR}}(r) = D \exp \left[-\gamma \left(\frac{r}{R} - 1 \right) \right], \quad (2)$$

$$\Phi_{ij}^{\text{SR}}(r) = D \left\{ \exp \left[-\gamma \left(\frac{r}{R} - 1 \right) \right] - 2 \exp \left[-\frac{\gamma}{2} \left(\frac{r}{R} - 1 \right) \right] \right\}, \quad (3)$$

(1) 式中第 1 项为库仑项, Z_i , Z_j 分别为 i 原子与 j 原子的有效电荷, ϵ_0 为真空介电常数, r 为原子间距, 第 2 项 Φ_{ij}^{SR} 为 i 原子与 j 原子的短程排斥项.

(2) 式为 N-N, Ga-Ga 间短程排斥相互作用, 使用排斥指数形式的势函数描述, 其中 D , γ , R 分别为

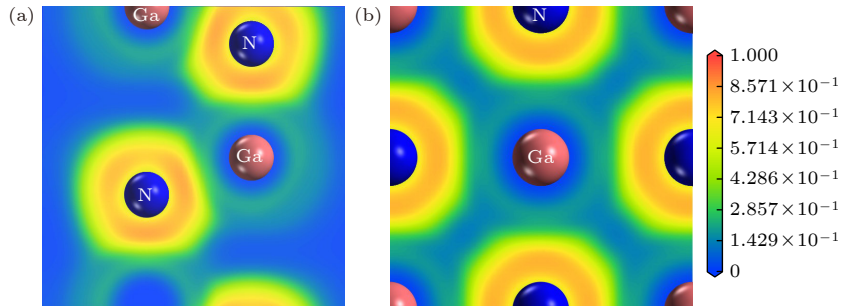


图 1 GaN 电子局域函数图 (a) 纤锌矿结构 (110) 晶面; (b) 岩盐结构 (100) 晶面

Fig. 1. Electron localization function of GaN (a) wurtzite structure (110) and (b) rocksalt structure (100) crystal planes.

表 1 GaN 的 Morse 势参数与本文拟合得到的 Born-Mayer 势参数
Table 1. The Morse potential parameters and fitted Born-Mayer potential parameters of GaN.

原子对	势函数类型	D/eV	γ	$R/\text{\AA}$	A/eV	$\eta/\text{\AA}$	$Z= Z_i = Z_j $	$r_{\text{cut}}/\text{\AA}$
Ga-N	Morse ^[21]	4.5517	6.4764	1.6931				
Ga-Ga	Born-Mayer				227.0715	0.4614	0.63 e	10
N-N	Born-Mayer				531.5281	0.5157		

势函数参数; (3) 式为 Ga-N 间短程排斥相互作用, 使用 Morse 形式的势函数描述. 排斥指数形式的势函数在分子动力学模拟中使用较少, 而 Born-Mayer 势函数^[22]则使用的更加广泛, 这是因为其形式简单且参数更少, 在计算材料热力学性质时往往也能给出可靠的计算结果, 因此, 本文将 Zhang 等^[21]的排斥指数形式的势函数拟合到了 Born-Mayer 形式:

$$\Phi_{ij}(r) = A \exp(-r_{ij}/\eta), \quad (4)$$

式中 A , η 为势函数参数. 使用该形式描述 N-N, Ga-Ga 间的短程相互作用, Ga-N 间的相互作用仍使用 Morse 形式描述, 最终的势函数参数见表 1.

为验证势函数的准确性, 本文分别使用第一性原理计算方法与晶格动力学方法对 GaN 不同结构的弹性性质与晶格能进行了计算. 第一性原理计算中, 为使体系能量在完备平面波基矢水平上足够收敛, 采用了 BFGS 算法^[23]对晶体结构进行几何优化, 以获得局域能量最低结构, 选取由 Perdew 等修订的 PBE 形式的广义梯度近似方法^[24]描述电子间的交换关联能, 选取非局域超软赝势^[25]描述离子实和价电子间的相互作用, 计算过程中 Ga 和 N 原子的外层电子组态分别为 $3d^{10}4s^24p^1$ 和 $2s^22p^3$, 平面波截断能均为 650 eV, GaN 纤锌矿与岩盐结构的倒易空间布里渊区 k 点分别取值 $13 \times 13 \times 7$ 和 $9 \times 9 \times 9$, 在结构优化过程中体系能量收敛标准为 5×10^{-6} eV/atom, 优化后作用在晶胞中每个原子上的力小于 0.01 eV/ \AA , 晶胞应力偏差低于 0.02 GPa, 公差偏移小于 5×10^{-4} \AA . 计算弹性常数时, 最大应变振幅设置为 0.003, 每个应变循环 6 步, 即产生 6 个扭曲结构, 所有的第一性原理计算均利用 CASTEP 软件包^[26]完成. 晶格动力学计算使用表 1 中的势函数参数, 截断半径选择 10 \AA , 所有的晶格动力学计算均利用 GULP 软件包^[27]完成. 得到的 GaN 纤锌矿与岩盐结构的相关参数见表 2, 通过晶格动力学方法计算的纤锌矿结构的晶格常数、弹性常数与体积模量接近第一性原理计

算和实验结果, 这表明该势函数能够准确描述 GaN 纤锌矿结构的力学性质, 但岩盐结构的弹性常数与第一性原理计算数据存在差距, 晶格动力学计算的两种结构的晶格能与已有数据非常接近, 这表明该势函数能够很好地描述 GaN 在高温下尤其是熔化后的性质. 为验证势函数在高压下的有效性, 使用基于该势函数的分子动力学方法计算了 GaN 纤锌矿与岩盐结构在 300 K 时的体积比率随压力的变化情况, 如图 2 所示, GaN 纤锌矿结构的体积比率随压力的变化与已有的实验与计算结果均吻合, 在 45.9 GPa 相变到岩盐结构时, 体积变化率为 14.4%, 比 Xia 等^[8]的实验结果 (17.9%) 低, 但接近于 Pandey 等^[28]的从头算结果, 说明该势函数能够描述 GaN 在高压条件下的热力学状态.

表 2 GaN 纤锌矿与岩盐结构在零压下的晶格常数, 弹性常数 C_{ij} , 体积模量 B 及晶格能 E

Table 2. The lattice constants, elastic constants C_{ij} , bulk modulus B and lattice energy E of GaN with wurtzite and rocksalt structures at zero pressure.

	纤锌矿结构			岩盐结构		
	DFT	LD	Ref.	DFT	LD	Ref.
$a/\text{\AA}$	3.225	3.204	3.188 ^[29]	4.278	4.233	4.278 ^[3]
$c/\text{\AA}$	5.253	5.102	5.183 ^[29]	—	—	—
C_{11}/GPa	326.8	400.3	360.7 ^[30]	323.4	292.8	—
C_{12}/GPa	114.7	164.6	115.4 ^[30]	203.7	267.9	—
C_{44}/GPa	88.9	118.9	100.1 ^[30]	159.4	267.9	—
C_{13}/GPa	82.1	136.4	103.7 ^[30]	—	—	—
C_{33}/GPa	362.4	384.4	393.8 ^[30]	—	—	—
B/GPa	174.9	228.6	210.0 ^[31]	214.1	276.2	248.0 ^[8]
$E/(\text{eV/f.u.})$	-2.18	-4.35	-2.17 ^[3]	-1.23	-3.41	-1.36 ^[3]

2.2 GaN 的熔化温度

为保证原子数目相同, 本文分别使用 $8 \times 8 \times 16$ 与 $6 \times 8 \times 16$ 的正交体系进行 GaN 纤锌矿与岩盐结构的分子动力学模拟. 两个体系均包含 6144 个原子, 采用周期性边界条件, 时间步长 1 fs, 所有的分子动力学计算均利用 LAMMPS 软件^[32]完成. 目前分子动力学模拟中计算熔化温度的方法主要

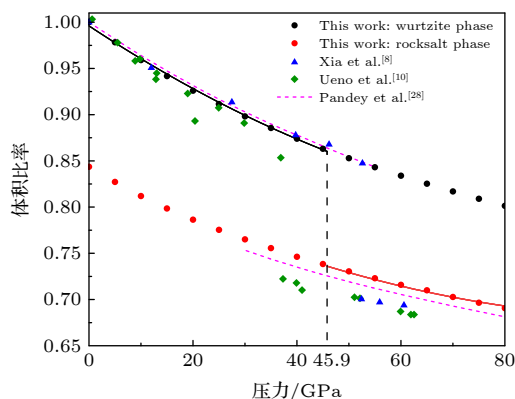


图 2 GaN 纤锌矿和岩盐结构在 300 K 下的体积比率与已有结果对比, 所有数据均归一化至纤锌矿结构初始体积, 红色与黑色圆点为分子动力学模拟结果 (实线为拟合曲线); 蓝色正三角形与绿色菱形分别为 Xia 等 [8] 与 Ueno 等 [10] 的 X 射线衍射实验结果; 洋红色虚线为 Pandey 等 [28] 的从头算结果

Fig. 2. The volume ratios of GaN with wurtzite and rock-salt structures at 300 K are compared with existing results, all data are normalized to the initial volume of the wurtzite GaN, the red and black dots are the molecular dynamics simulations results (solid line is the fitted curve). The green diamond and blue square triangle are the X-ray diffraction experimental results by Ueno et al. [10] and Xia et al. [8], respectively. The magenta dashed line is the *ab initio* result by Pandey et al. [28].

有单相法、两相法、孔洞法、Z 方法以及改进的 Z 方法 [33–36], 本文选择两相法进行 GaN 的熔化温度计算, 该方法准确度很高, 而且也能在一定程度上控制压力, 在进行熔化曲线的计算时, 具有较好的操作空间. 两相法计算熔化温度的关键在于构建能够长时间存在的两相共存体系, 为达到这个目的, 首先将整个模拟体系在等温等压系综 (*NPT*) 中以略低于熔点的温度弛豫 30 ps, 保证整个体系的应力平衡, 然后将体系沿 *z* 方向平均分为两部分, 一部分设置受力为 0, 将其固定, 另一部分在远高于熔点的温度下弛豫 50 ps, 保证其完全熔化, 再将完全熔化的这部分原子降温到略高于熔点的温度, 降温时间为 10 ps, 最后释放固定的原子, 将整个体系置于微正则系综 (*NVE*) 中自由弛豫, 形成固液共存体系, 若整个体系能够以固液共存状态长时间存在 (本文中为 200 ps), 且固液部分体积无显著变化, 则可以认为此时体系的温度为最终熔化温度. 图 3 为构建的 GaN 两相共存体系, 图 4 为对应的原子数密度, 可以清楚地看出体系明显分为两部分, 数密度波动大的部分处于固态, 数密度波动较小的部分处于液态.

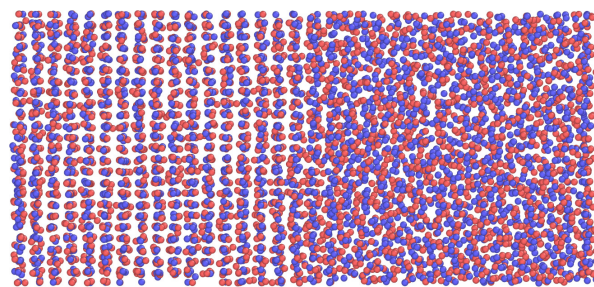


图 3 处于两相共存状态的 GaN 体系
Fig. 3. GaN system in the two-phase coexistence state.

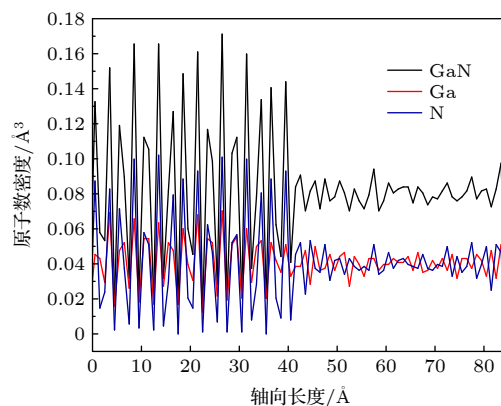


图 4 两相共存状态下 GaN 体系沿 *z* 轴方向的原子数密度
Fig. 4. Atomic number density along the *z*-direction of the GaN system in the two-phase coexistence state.

2.3 GaN 的超离子相

超离子相的确定不涉及过热问题, 因此本文使用单相法对 GaN 的超离子相进行确定. 为准确控制压力和温度, 选择使用 *NPT* 系综进行模拟. 首先对整个体系在某一温度下进行 20 ps 的弛豫, 确保原子间受力平衡, 然后进行 50 ps 的弛豫对数据进行提取, 最后以 25 K 的升温间隔, 对不同温度下的体系进行模拟. 判断超离子相的方法是观察体系中原子的扩散情况, 若体系中一种原子始终位于平衡位置, 而另一种原子相对于参考原点存在较大位移, 即原子离开平衡位置, 在晶格间跳跃或在体系中自由移动, 则可认为该体系进入了超离子相. Cazorla 等 [37] 通过计算均方位移判断了 CaF_2 的超离子相, 均方位移可以定义为

$$\langle |\Delta r_i^2(t)| \rangle = \langle |r_i(t+t_0) - r_i(t)|^2 \rangle, \quad (5)$$

式中, $r_i(t)$ 为原子 *i* 在 *t* 时刻的位置, t_0 为任意的时间原点, $\langle \rangle$ 表示时间平均. 分别计算每种原子的均方位移, 并进行时间平均, 即可得到整个体系中某一类原子的扩散情况. 对于固体, 体系的均方位

移一般会随着时间的推移在最大值附近波动, 若体系为液体, 则均方位移会出现随时间均匀增大的现象. 对 GaN 体系中的 Ga 原子与 N 原子的均方位移分别进行了计算, 以求找出某一温度下, 一种原子在平衡位置附近振动, 使得均方位移在最大值附近波动, 而另一种原子突破晶格平衡位置的限制, 在整个晶体内部自由移动, 均方位移呈随时间增大而上升的状态.

为了对比明显, 本文在 10 GPa 的压力下分别计算了温度为 2900 K、2925 K、3500 K 和 4000 K 时 GaN 的均方位移, 如图 5 所示. 由于单相法存在过热现象, 在 10 GPa 的压力下, 温度达到 4000 K 时 GaN 仍没有熔化, 因此才能观察到明显的超离子现象, 但这并不代表 GaN 的熔化温度在 10 GPa 时大于 4000 K, 本文中 GaN 的准确熔化温度为通过两相法计算的结果 (见第 3 部分). 从图 5 中可以看出, N 原子从 2900 K 到 4000 K 的均方位移都没有出现随时间增大的趋势, 2900 K 与 2925 K 温度相近, 曲线几乎重合, 随着温度的升高, 3500 K 与 4000 K 的均方位移均在最大值附近波动. Ga 原子在 2900 K 时均方位移在最大值附近波动, 2925 K 时出现了随时间增大的现象, 这说明在该温度下, GaN 已经进入了超离子相, Ga 原子离开平衡位置, 在晶格间跳跃或在晶体中自由移动, 随着温度的增大, Ga 原子的均方位移斜率也出现了较大变化, 说明 Ga 原子的扩散速率增大. 图 6 为 10 GPa 下 4000 K 时的 GaN 模拟体系, 从原始体

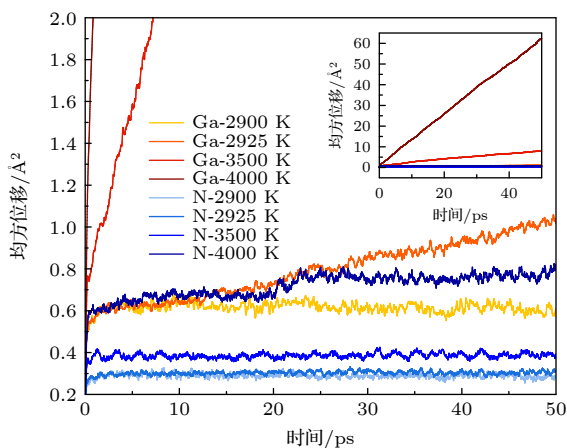


图 5 压力为 10 GPa 时, GaN 在不同温度下的 Ga 原子与 N 原子的均方位移, 内插图为总览图

Fig. 5. Mean square displacement of the Ga and N atoms with different temperatures for GaN at 10 GPa, in which the inset is a general view.

系中将 Ga 原子亚晶格与 N 原子亚晶格分离后, 可以很明显看出, Ga 原子亚晶格出现了局部熔化, 而 N 原子亚晶格仍具有稳定的结构, 可以认为 Ga 原子在 N 原子构成的刚性框架内, 以近乎液体的状态进行扩散, GaN 亚晶格的局部熔化使得 Ga 原子有能力游离于整个晶体内部并起到导电作用, 因此从固态相变到超离子相可能会使 GaN 从半导体变为导体.

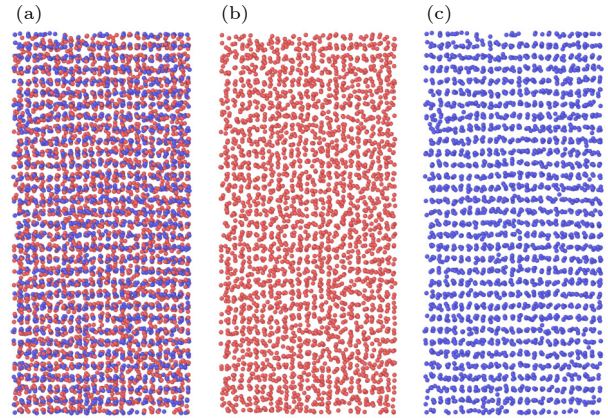


图 6 压力为 10 GPa, 温度为 4000 K 时的 GaN 原子构型, 体系已经处于超离子相 (a) 原始构型; (b) Ga 原子亚晶格; (c) N 原子亚晶格

Fig. 6. GaN in superionic state at 10 GPa and 4000 K (a) original configuration, (b) Ga and (c) N atomic sublattices.

2.4 GaN 的固-固相界线

克劳修斯-克拉珀龙方程用于描述单组分系统在相平衡时压力随温度的变化率, 可以用于确定两相的相界线斜率, 适用于本工作中确定 GaN 的固-固相界线斜率, 其定义为

$$\frac{dT}{dP} = T \frac{\Delta V}{\Delta H}, \quad (6)$$

式中 T 为温度, P 为压力, ΔV 为相变时的体积差, ΔH 为相变潜热. 本文使用克劳修斯-克拉珀龙方程确定了 GaN 纤锌矿与岩盐结构的相界线、纤锌矿超离子相与岩盐结构的相界线以及纤锌矿超离子相与岩盐超离子相的相界线. 由于不同固相的熔化曲线交点必然处于两相的固-固相界线上, 为一个固-固-液三相共存点, 在该点的温度和压力状态下, 分别对 GaN 的两种结构进行单相法分子动力学模拟, 计算两种结构的体积差与焓差, 代入 (6) 式即可得到固-固相界线在该三相共存点处的斜率. 假设 GaN 的相界线在近距离上为一条直线, 从该点出发, 沿着斜率方向对下一个相平衡点进行短距

离追踪,并在得到的新平衡点处再次进行两种结构的单相法模拟并计算克劳修斯-克拉珀龙斜率,以此类推即可得到 GaN 纤锌矿与岩盐结构的完整相界线.

3 结果与讨论

3.1 GaN 纤锌矿结构熔化曲线的“异常”

图 7 为纤锌矿结构 GaN 熔化温度的已有研究结果与本文计算结果的对比,对 GaN 纤锌矿结构的熔化温度研究结果差异显著,本文的分子动力学模拟结果处于已有的计算机模拟与实验结果之间,零压下 GaN 的熔化温度为 2295 K,在 20 GPa 时为 4170 K,这与 Porowski 等^[14]的计算结果吻合,但与 Van Vechten^[2]的熔化模型存在显著区别.在实验研究方面,Utsumi 等^[5]通过施加 6.0 GPa 以上的压力防止 GaN 分解,得到的熔化温度为 2493 K,他们将压力提高到 6.4 GPa 和 6.8 GPa 时,熔化温度也未出现明显变化;Sokol 等^[12]在 7.5 GPa 的压力下对 GaN 进行了熔化实验,研究发现当压力大于 7.5 GPa 后 GaN 才会发生完全熔化;Porowski 等^[14]的实验中使用了较大体积的 GaN 样品,这能够降低实验结果的不确定性,他们发现在 6—9 GPa 的压力范围内,温度达到 3400 K 时也只会观察到 GaN 的分解而不是熔化,这样的结果与 Utsumi 等^[5]和 Sokol 等^[12]的研究结果不符,但明显支持了 Harafuji 等^[6]和本工作的分子动力学模拟结果;Harafuji 等^[6]的分子动力学模拟所使用的势函数为库仑项、短程排斥项、范德瓦耳斯项和共价项结合的形式,并采用两相法对 GaN 的熔化曲线进行了计算,原子总数为 9408 个,与本文构建两相共存体系的方法不同,Harafuji 等^[6]先使 GaN 体系在 20 ps 内产生一个固液等分结构,随后将体系在不同温度下弛豫 60 ps,通过观察固液界面的移动来确定熔化温度,相比于 Harafuji 等^[6]的分子动力学模拟,本文延长了模拟中两相共存阶段的弛豫时间,使之达到了 200 ps,更长的弛豫时间可以使整个 GaN 体系更加接近平衡态,对提高模拟结果的可靠性有利,本文的势函数选择和两相法操作过程与 Harafuji 等^[6]不同而导致结果出现了差异,但熔化曲线的趋势是一致的;Van Vechten^[2]提出的 GaN 熔化曲线始终呈下降趋势,该结果是通过参考 Si 的熔化温度随着压力升高而减小这一

事实,结合经典电负性理论框架提出的,但之后的研究均发现 GaN 的熔化曲线趋势与 Si 并不相同.大多数 III-V 族与 II-VI 族半导体的熔化机制极为复杂,在熔化时常伴随着配位数的改变,在环境条件下这些半导体均具有与 Si 晶体相似的正四面体键合方式,称为正四面体键半导体 (Tetrahedrally Bonded Semiconductors, TBSs)^[38],这种结构中的每个原子都与 4 个最近邻原子结合,形成四面体配位网络.大部分 TBSs 的熔化温度会随着压力的增大而降低^[2],这是因为 TBSs 的熔化机制由两个单独的过程组成:一个是温度的增大导致 TBSs 的配位数从 4 增大到 6,而这个转变温度会随着压力的增大而降低;另一个是在材料的自然熔化过程中,熔化温度会随着压力的增大而增大^[38].两个过程的结合导致 Si, Ge 等 TBSs 直接从 4 配位固态熔化为密度更高的 6 配位液态 (短程有序,仍存在部分共价键),使得最终 TBSs 的熔化温度会随着压力的增大而降低,但 Harafuji 等^[6]与 Porowski 等^[14]的计算结果表明 GaN 的熔化温度会随着压力的增大而升高,这与其他 TBSs 的情况并不相同. Porowski 等^[38]在 2019 年对该问题进行了深入研究,他们对 Drozd-Rzoska 模型^[14]进行线性外推,得到 GaN 在零压下 4 到 6 配位的理论转变温度为 6000 K,远高于实际的熔化温度,因此会在 4 配位固态下直接熔化,形成低密度的 4 配位液态,4 配位固态的熔化温度会随着压力的增大而升高,因此出现了与其余 TBSs 不同的熔化情况.

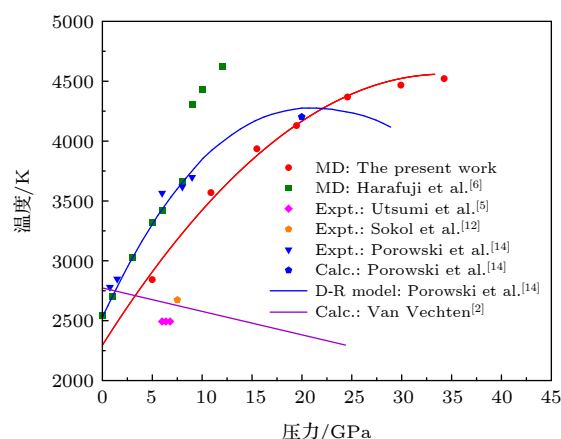


图 7 GaN 纤锌矿结构熔化温度的已有研究结果与本文计算结果的对比

Fig. 7. Comparison between existing results on the melting temperature of GaN wurtzite structures and the results calculated in this paper.

压力的增大使 GaN 的 4 到 6 配位转变温度降低, 当转变温度低于 4 配位固态的熔化温度时, GaN 的熔化温度才会随着压力的增大而降低. 如果仅从表象来看, GaN 的这种“异常”现象与其他 TBSs 相比是“异常”的, 但实际上, Si, Ge 等 TBSs 在负压力下也可能会出现这种情况, 从本质上来说, GaN 的这种“异常”仅仅是 TBSs 的熔化本质在正压下的体现. 由于实验上实现负压非常困难, 想要探索 Si, Ge 等 TBSs 的熔化机制就必须克服负压问题, 而 GaN 的这种在正压下的“异常”熔化可能是探索 TBSs 熔化机制的一个捷径.

在本文的分子动力学模拟中, GaN 纤锌矿结构在相变到岩盐结构之前都没有出现熔化温度的降低, 这说明 GaN 的 4 到 6 配位转变温度在相变前均高于 4 配位固态的熔化温度. 另外, 在分子动力学模拟中出现了与 Harafuji 等 [6] 相似的情况, 即超离子相, 最初认为超离子相可能是 GaN 的 6 配位液态, 但结果中出现的超离子相仍具有固态结构, 同时在 GaN 的岩盐结构中也出现了超离子相, 这说明 GaN 超离子相与 6 配位液态并不一样, 是一种未被发现的新相, 该相是在 GaN 熔化前出现的一个高温高压相, 但目前为止并没有相关的实验证据表明 GaN 存在该相, 这需要相关工作继续进行研究.

3.2 GaN 纤锌矿-岩盐结构的相界线

图 8 为使用第一性原理计算得到的 GaN 3 种结构 (纤锌矿、闪锌矿和岩盐结构) 相对焓随压力的变化关系, 在 43.6 GPa 之前, 3 种结构的稳定性顺序为: 纤锌矿结构 > 闪锌矿结构 > 岩盐结构. GaN 闪锌矿与岩盐结构的相对焓相交于 43.6 GPa, 与 Sun 等 [39] 的计算结果 48 GPa 相近, 在这之后岩盐结构的稳定性大于闪锌矿结构, 纤锌矿与岩盐结构的相对焓相交于 44.3 GPa, 之后岩盐结构成为最稳定的高压相, 在 0—80 GPa 压力范围内 GaN 纤锌矿与闪锌矿结构的相对焓均无交点, 这表明在零温下不会发生纤锌矿到闪锌矿结构的相变. 图 9 为使用分子动力学方法对 GaN 纤锌矿与岩盐结构固-固相界线的追踪结果与已知研究结果的对比, 目前对 GaN 固-固相变压力的研究结果有限且存在很大分歧, Zhou 等 [3] 使用了第一性原理计算结合准谐近似的方法, 得到零温下 GaN 纤锌矿到岩盐结构的相变压力为 32.4 GPa, 准谐近似

方法弥补了第一性原理计算无法得到非零温度下材料性质的缺陷, 但由于该方法仅考虑低阶的非谐效应, 因而在涉及到更高温度的相变压力计算中难以得到可靠的结果, 这使得 Zhou 等 [3] 在高温下得到的相变压力比已有结果低, 但零温下的相变压力与 Xia 等 [8] 的实验结果和 Saitta 等 [40] 的结果相近; Sadovyi 等 [4] 采用第一性原理计算结合自洽声子方法对 GaN 纤锌矿结构和岩盐结构的相界线进行了计算, 该自洽声子方法引入了 6 阶非谐力, 这对计算结果的准确性有较大提升, Sadovyi 等 [4] 在零温下得到的 GaN 纤锌矿到岩盐结构的相变压力为 45.0 GPa, 与已有结果吻合 [11,41]; Christensen

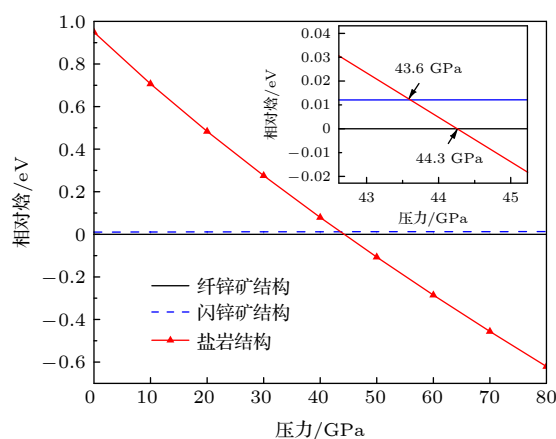


图 8 第一性原理计算得到的 GaN 纤锌矿、闪锌矿与岩盐三种结构的相对焓, 内插图为放大的相对焓交点

Fig. 8. Relative enthalpies of GaN with wurtzite, zincblende, and rocksalt structures are calculated by first-principles calculations, and the interpolation shows the enlarged relative enthalpies intersection.

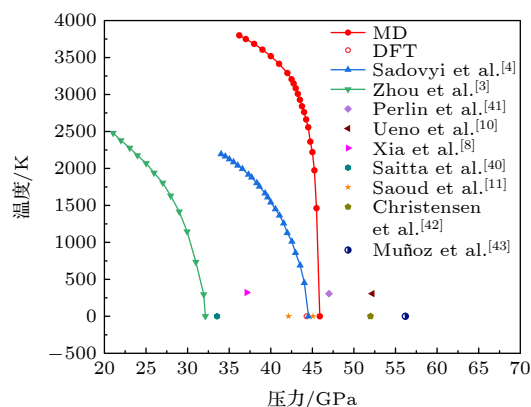


图 9 GaN 纤锌矿与岩盐结构固-固相界线的已有数据与本文计算结果的对比

Fig. 9. Comparison of the existing solid-solid phase boundary results of GaN with wurtzite and rocksalt structures with the results calculated in this paper.

等[42]与Muñoz等[43]对GaN纤锌矿和岩盐结构相变压力的第一性原理计算结果分别为51.8 GPa和56.06 GPa,与Ueno等[10]的实验值52.2 GPa吻合,但略高于本文的计算结果.本文在使用分子动力学模拟对GaN相变压力进行计算时,采用了经过验证的有效势函数,结合克劳修斯-克拉珀龙方程,并采取尽可能小的压力增幅对GaN的相界线进行逐步追踪计算,得到较低温度下纤锌矿到岩盐结构的相变压力为45.9 GPa,这与已有的实验结果[41]、计算结果[4,11]以及本工作的第一性原理计算结果均吻合,但在相同压力下的相转变温度比Zhou等[3]和Sadovyi等[4]的结果高. Sadovyi等[4]推断GaN岩盐结构的熔化温度在37 GPa时应该略高于2100 K,而本文的计算结果为4900 K,高的熔化温度使固-固-液三相共存点位置更高,因此从该点追踪到的相界线必然会有高的相转变温度.综合来看,研究中计算方法的选择不同是导致GaN结构相变压力分歧较大的主要原因.

3.3 GaN的 P - T 相图

图10为GaN纤锌矿结构与岩盐结构在0—80 GPa压力范围内的 P - T 相图,图中给出了GaN的5种存在状态:固态纤锌矿结构、纤锌矿超离子相、固态岩盐结构、岩盐超离子相和液态,其中固态纤锌矿结构、固态岩盐结构与液态存在的温度范围较宽,两个超离子相存在的温度范围较窄.通过外推纤锌矿结构的熔化曲线,可以得到GaN在环境条件下的熔化温度为2295 K,随着压力的增大, GaN纤锌矿结构的熔化温度逐渐升高,并于P1点与岩盐结构的熔化曲线相交,该点为GaN的液态、纤锌矿超离子相、岩盐超离子相的三相共存点;从P1点开始, GaN岩盐结构的熔化温度随着压力的增大而逐渐升高,相比于纤锌矿结构的熔化曲线,岩盐结构的熔化曲线更加陡峭,在80 GPa时,熔化温度已经达到了7646 K; GaN纤锌矿结构与其超离子相的相界线为一直线,于P2点与纤锌矿结构的熔化曲线相交,该点为液态、纤锌矿超离子相、固态纤锌矿结构的三相共存点,纤锌矿结构与超离子相的相界线并没有与纵坐标相交,说明GaN在常压下不存在超离子相,该相为一高温高压相,只有在2.0 GPa之后,且在高温的驱动下,才进入超离子相; GaN岩盐结构的超离子相转变温度非常接近熔化温度,但随着压力的增大而逐

渐远离熔化温度,在80 GPa下,岩盐结构超离子相的转变温度为6162 K.对GaN固-固相界线的追踪从P1点开始,从P1点得到的克劳修斯-克拉珀龙斜率为331.9 K/GPa,在该斜率方向上压力温度条件为32.6 GPa, 4321 K处作为新起点,得到第2个斜率: -275.8 K/GPa,此时的克劳修斯-克拉珀龙斜率由正变负,沿该方向的GaN相界线于P3点与岩盐超离子相的相界线相交, P3点为纤锌矿超离子相、岩盐超离子相与固态岩盐结构的三相共存点;以P3点作为新起点继续进行固-固相界线的追踪,在点P4处GaN的固-固相界线与纤锌矿超离子相的相界线相交,该点为固态纤锌矿结构、纤锌矿超离子相、固态岩盐结构的三相共存点,克劳修斯-克拉珀龙斜率为-81.2 K/GPa,为相界线中克劳修斯-克拉珀龙斜率绝对值的最小值;从P4点开始再无特殊的三相共存点,只需一步步

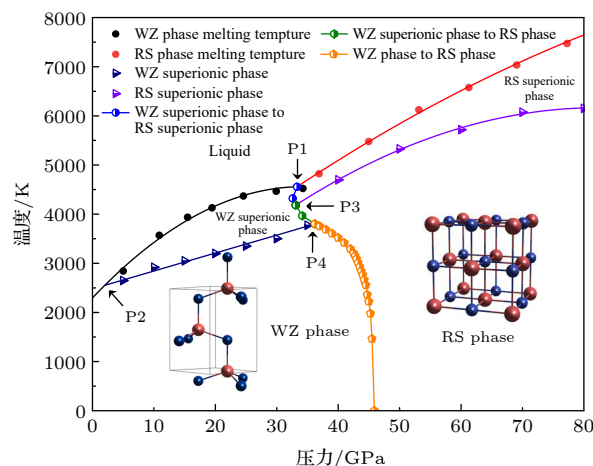


图10 GaN 0—80 GPa 压力范围内的 P - T 相图,图中的所有点均为分子动力学模拟值,黑色和红色线为GaN纤锌矿结构、岩盐结构熔化温度的拟合曲线;海蓝色与紫色线为GaN纤锌矿超离子相、岩盐超离子相的转变边界拟合曲线;蓝色、绿色与橙色点线分别为GaN纤锌矿超离子相-岩盐超离子相、纤锌矿超离子相-固态岩盐结构、固态纤锌矿结构-固态岩盐结构的相转变边界

Fig. 10. P - T phase diagram of GaN in the pressure range of 0–80 GPa, WZ and RS are used to denote the wurtzite and rocksalt structures of GaN in the diagram. All points are molecular dynamics simulations values in the diagram, the black and red lines are the fitted curves of melting temperature of the GaN with wurtzite and rocksalt structures. The navy blue and purple lines are the fitted curves of phase transition boundary of wurtzite superionic and rocksalt superionic for GaN. The blue, green and orange dotted lines are the phase transition boundary of GaN with wurtzite phase superionic-rocksalt phase superionic, wurtzite phase superionic-rocksalt solid and wurtzite solid-rocksalt solid, respectively.

进行相界线的追踪,并适当调整每次追踪的距离,即可得到完整的 GaN 固态纤锌矿与固态岩盐结构的相界线.在本文的计算结果中,GaN 的相界线不是一条直线,这在固态纤锌矿结构与固态岩盐结构的相界线中尤为明显,在压力大于 40 GPa 后,相界线斜率开始突然增大,并于 45.9 GPa 与 x 轴相交.相图中特殊的三相共存点位置见表 3.

表 3 GaN P - T 相图中三相共存点的位置
Table 3. Location of three-phase coexistence points in GaN P - T phase diagram.

三相共存点	压力/GPa	温度/K
P1	33.3	4557
P2	2.0	2550
P3	33.1	4182
P4	36.2	3800

4 结 论

本文采用基于 Morse 与 Born-Mayer 组合势的分子动力学模拟方法,对 GaN 纤锌矿与岩盐结构在宽广的温度压力范围内的 P - T 相图进行了可靠预测.首先使用第一性原理计算方法对 GaN 纤锌矿结构和岩盐结构的晶格常数、弹性常数、体积模量与晶格能进行了计算,然后与使用基于已选势函数的晶格动力学方法计算的结果进行了对比,该势函数能够给出与第一性原理计算和实验结果相近的力学、热力学性质与晶格能,相近的晶格能说明该势函数能够很好地再现 GaN 在高温下尤其是熔化后的性质.使用分子动力学模拟方法计算了 300 K 下 GaN 纤锌矿结构与岩盐结构体积比率随压力的变化情况,在纤锌矿结构下,体积比率随压力的变化情况与实验数据符合良好,相变为岩盐结构时的体积变化率为 14.4%;计算了 GaN 纤锌矿结构与岩盐结构的熔化曲线,零压下纤锌矿结构的熔化温度为 2295 K,未发现熔化温度随压力增大而降低的情况;对 GaN 纤锌矿与岩盐结构的固-固相界线进行了追踪,零温下纤锌矿到岩盐结构的相变压力为 45.9 GPa,与第一性原理计算结果 44.3 GPa 符合良好;对 GaN 可能存在的超离子相进行了确定,在该状态下,GaN 的 Ga 原子亚晶格局部熔化,Ga 原子能够在晶体内部自由移动并起导电作用,纤锌矿结构在压力大于 2.0 GPa 且温度高于 2550 K 时进入超离子相,而岩盐结构在压力温度大于 33.1 GPa 和 4182 K 后发生超离子相转变.

参考文献

- [1] Abdul Amir H A A, Fakhri M A, Abdulkhaleq Alwahib A 2021 *Mater. Today Proc.* **42** 2815
- [2] Van Vechten J A 1973 *Phys. Rev. B* **7** 1479
- [3] Zhou Y, Wang S F, Wang R, Jiang N 2013 *Physica B* **431** 115
- [4] Sadovyi B, Wierzbowska M, Stelmakh S, Boccato S, Gierlotka S, Irifune T, Porowski S, Grzegory I 2020 *Phys. Rev. B* **102** 235109
- [5] Utsumi W, Saitoh H, Kaneko H, Watanuki T, Aoki K, Shimomura O 2003 *Nat. Mater.* **2** 735
- [6] Harafuji K, Tsuchiya T, Kawamura K 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 2501
- [7] Karpiński J, Jun J, Porowski S 1984 *J. Cryst. Growth* **66** 1
- [8] Xia H, Xia Q, Ruoff A L 1993 *Phys. Rev. B* **47** 12925
- [9] Novikov S V, Zainal N, Akimov A V, Staddon C R, Kent A J, Foxon C T 2010 *J. Vac. Sci. Technol. B* **28** C3B1
- [10] Ueno M, Yoshida M, Onodera A, Shimomura O, Takemura K 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14
- [11] Saoud F S, Plenet J C, Louail L, Maouche D 2011 *Comput. Theor. Chem.* **964** 65
- [12] Sokol A G, Palyanov Y N, Surovtsev N V 2007 *Diam. Relat. Mater.* **16** 431
- [13] Saitoh H, Utsumi W, Kaneko H, Aoki K 2007 *J. Cryst. Growth* **300** 26
- [14] Porowski S, Sadovyi B, Gierlotka S, Rzoska S J, Grzegory I, Petrusha I, Turkevich V, Stratiichuk D 2015 *J. Phys. Chem. Solids* **85** 138
- [15] Nord J, Albe K, Erhart P, Nordlund K 2003 *J. Phys. Condens. Matter* **15** 5649
- [16] Alder B J, Wainwright T E 1957 *J. Chem. Phys.* **27** 1208
- [17] Kioseoglou J, Polatoglou H M, Lymperakis L, Nouet G, Komninou P 2003 *Comp. Mater. Sci.* **27** 43
- [18] Béré A, Serra A 2006 *Philos. Mag.* **86** 2159
- [19] Do E C, Shin Y H, Lee B J 2009 *J. Phys. :Condens. Matter* **21** 325801
- [20] Zapol P, Pandey R, Gale J D 1997 *J. Phys. :Condens. Matter* **9** 9517
- [21] Zhang S, Chen N X 2005 *Chem. Phys.* **309** 309
- [22] Born M, Mayer J E 1932 *Z. Physik* **75** 1
- [23] Fischer T H, Almlof J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768
- [24] Perdew J P, Ruzsinszky A, Csonka G I, Vydrov O A, Scuseria G E, Constantin L A, Zhou X, Burke K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 136406
- [25] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [26] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M I, Refson K, Payne M C 2005 *Z. Kristallogr.* **220** 567
- [27] Gale J D, Rohl A L 2003 *Mol. Simulat.* **29** 291
- [28] Pandey R, Jaffe J E, Harrison N M 1994 *J. Phys. Chem. Solids* **55** 1357
- [29] Kirchner V, Heinke H, Hommel D, Domagala J Z, Leszczynski M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1434
- [30] Adachi K, Ogi H, Nagakubo A, Nakamura N, Hirao M, Imade M, Yoshimura M, Mori Y 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 245111
- [31] Polian A, Grimsditch M, Grzegory I 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 3343
- [32] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [33] Zou Y C, Xiang S K, Dai C D 2020 *Comp. Mater. Sci.* **171** 109156
- [34] Hazarika M P, Chakraborty S N 2019 *Chem. Phys. Lett.* **730** 521
- [35] Liu C M, Xu C, Cheng Y, Chen X R, Cai L C 2015 *J. Appl.*

- Phys.* **118** 235901
- [36] Wang S C, Zhang G M, Liu H F, Song H F 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 134101
- [37] Cazorla C, Errandonea D 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 11292
- [38] Porowski S, Sadovyi B, Karbovnyk I, Gierlotka S, Rzoska S J, Petrusa I, Stratiichuk D, Turkevich V, Grzegory I 2019 *J. Cryst. Growth* **505** 5
- [39] Sun X W, Chu Y D, Liu Z J, Liu Y X, Wang C W, Liu W M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5830 (in Chinese) [孙小伟, 褚衍东, 刘子江, 刘玉孝, 王成伟, 刘维民 2005 物理学报 **54** 5830]
- [40] Saitta A M, Decremps F 2004 *Phys. Rev. B* **70** 035214
- [41] Perlin P, Jaubertie-Carillon C, Itie J P, San Miguel A, Grzegory I I, Polian A 1992 *Phys. Rev. B* **45** 83
- [42] Christensen N E, Gorczyca I I 1994 *Phys. Rev. B* **50** 4397
- [43] Muñoz A, Kunc K 1994 *Comp. Mater. Sci.* **2** 400

Phase diagram prediction and high pressure melting characteristics of GaN*

Lei Zhen-Shuai Sun Xiao-Wei[†] Liu Zi-Jiang Song Ting Tian Jun-Hong

(School of Mathematics and Physics, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

(Received 22 March 2022; revised manuscript received 14 June 2022)

Abstract

The III-V compound semiconductor, GaN, has become an excellent semiconductor material for developing the high-frequency and high-power electronic devices because of its excellent characteristics, including large band width, high thermal conductivity and fast electron saturation rate, and has received extensive attention in recent years. However, the decomposition temperature of GaN is lower than the melting temperature, some of its fundamental properties, such as melting temperature and high temperature phase transition pressure, are still unclear, and so, now the investigation of fundamental properties dominates the whole process of this material from development to mature applications. In the present work, the classical molecular dynamics simulations combined with the first-principles calculations and lattice dynamics methods are adopted to predict the phase diagrams of GaN with wurtzite and rocksalt structures in a pressure range of 0–80 GPa. The phase transition pressures, 44.3 GPa and 45.9 GPa, obtained from the first-principles calculations and molecular dynamics simulations from wurtzite to rocksalt structure in GaN at zero temperature, are in agreement with the available experimental results (Sadovyi B, et al. 2020 *Phys. Rev. B* **102** 235109). The melting temperature at 0 GPa is 2295 K obtained by extrapolating the GaN melting curve of the wurtzite structure. With the pressure increasing to 33.3 GPa, the melting curve of wurtzite structure in GaN intersects with the melting curve of rocksalt structure, and the melting temperatures of both structures increase with pressure increasing. It is found that GaN may have a superionic phase and the superionic phase transition occurs in the wurtzite structure at pressures greater than 2.0 GPa and temperatures above 2550 K, whereas the rocksalt structure undergoes a superionic phase transition at pressures and temperatures higher than 33.1 GPa and 4182 K, respectively, and both of the phase transition temperatures increase with pressure increasing. The slope of the phase boundary line of GaN is positive at high temperatures and gradually changes into a curve with a negative slope as the temperature decreases.

Keywords: GaN, Phase diagram, Melting temperature, Molecular dynamics simulations

PACS: 81.30.Dz, 64.70.dj, 52.65.Yy, 05.70.-a

DOI: 10.7498/aps.71.20220510

* Project supported by the Key Natural Science Foundation of Gansu Province (Grant No. 20JR5RA427) and the Key Talent Foundation of Gansu Province, China (Grant No. 2020RCXM100).

[†] Corresponding author. E-mail: sunxw_lzjtu@yeah.net

氮化镓相图预测及其高压熔化特性研究

雷振帅 孙小伟 刘子江 宋婷 田俊红

Phase diagram prediction and high pressure melting characteristics of GaN

Lei Zhen-Shuai Sun Xiao-Wei Liu Zi-Jiang Song Ting Tian Jun-Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 198102 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220510

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220510>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氮化镓在不同中子辐照环境下的位移损伤模拟研究

Simulated research on displacement damage of gallium nitride radiated by different neutron sources

物理学报. 2020, 69(19): 192401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200064>

退火温度调控多层折叠石墨烯力学性能的分子动力学模拟

Manipulations on mechanical properties of multilayer folded graphene by annealing temperature: a molecular dynamics simulation study

物理学报. 2020, 69(19): 196102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200836>

高温下钙蒙脱石膨胀特性的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of swelling properties of Ca-montmorillonite at high temperatures

物理学报. 2022, 71(4): 043102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211565>

面心立方Ce同构相变的分子动力学模拟

Isostructural phase transition of fcc Ce: Molecular dynamics simulations

物理学报. 2019, 68(20): 203401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190884>

镁中位错和非晶作用机制的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of mechanism of interaction between dislocation and amorphism in magnesium

物理学报. 2022, 71(14): 143101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212318>

取向相关的 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 外延薄膜的相图和介电性能

Phase diagram and dielectric properties of orientation-dependent $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ epitaxial films

物理学报. 2021, 70(12): 127701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202164>