

第一性原理研究立方相尖晶石二元氮化物

唐 军¹, 丁迎春¹, 徐 明²

(1. 成都信息工程学院 电子工程系, 四川 成都 610225;

2. 四川师范大学 物理与电子工程学院&固体物理研究所, 四川 成都 610068)

【摘 要】本文基于密度泛函理论, 采用第一性原理赝势法, 计算得到了立方相二元氮化物 γ - A_3N_4 ($A: C, Si, Ge, Sn$ (Group IVB)) 的晶格参数, 体系总能及原胞体积、键长、密度、体模量, 并分析了带隙、静介电函数 $\epsilon(0)$ 、光学吸收系数等性质, 并在计算的基础上将结果与实验作了详细比较, 两者符合的非常好。本文的研究表明对 γ - A_3N_4 ($A: C, Si, Ge, Sn$ (Group IVB)) 结构, 计算体模量时用 LDA 要优于 GGA, 但 GGA 较 LDA 给出更精确的能量和结构。另外, 第一性原理可以准确地计算 γ - C_3N_4 、 γ - Si_3N_4 和 γ - Ge_3N_4 体系, 而对 γ - Sn_3N_4 物质则不适合。

【关键词】第一性原理; 体模量; 局域密度近似(LDA)

【中图分类号】0742 **【文献标识码】**A **【文章编号】**1673-1891(2008)03-0065-05

1 引言

氮化硅具有优良物理和化学性能^[1]。长期以来人们对该材料的研究表现了极大的注意力, 也有很多报道^[2-5]。1999年报道了第三相 Si_3N_4 是立方尖晶石相 (γ - Si_3N_4 也叫 c - Si_3N_4)^[6]。它是在压强达到 15 GPa, 温度高达 2000K 时合成的。在此基础上, 相继在高温高压下合成了 γ - Ge_3N_4 ^[7,8]、 γ - Sn_3N_4 ^[9,10]。由于合成的条件都非常困难, 所以用计算机模拟方法对立方相二元氮化物 γ - A_3N_4 ($A: C, Si, Ge, Sn$ (Group IVB)) 的研究是必须的。但是, 关于第一性原理的 GGA 和 LDA 计算精度的问题却一直存在争议, 为澄清争议, 本文尝试运用基于密度泛函理论的第一性原理, 对立方相二元氮化物模型结构进行计算, 交换关联能函数分别采用 LDA 和 GGA 描述, 从而可将计算结果与实验数据和和其它理论计算值作比较, 进而确定哪一种近似(LDA/GGA)更符合 γ - A_3N_4 ($A: C, Si, Ge, Sn$ (Group IVB)) 结构的研究。

2 计算方法和理论模型

2.1 计算方法

本文将用 $V(r)$ 为 Vanderbilt 的超软赝势^[11], $\mu_{xc}(r)$ 为电子相关势, 采用局域密度近似(LDA)^[12]和广义梯度近似(GGA-PW91)^[13]描述, $\phi_i(r)$ 为单电子波函数。对模型结构的优化将用 BFGS (Broyden Fletcher Glodfarb and Shanno, BFGS) 算法^[14], Brillouin 区取 $4 \times 4 \times 4$ 个 K-point, 基态能量的计算应用 Pulay 密度混合法^[15], 精度为 2.0×10^{-6} eV/原子, 平面波截止能 E_{cut} 设为 220 eV, 单原子能量的收敛标准为 2.0×10^{-5} eV, 表面能量的计算精度为 2.0×10^{-6} eV/原子。所有的计算采用 CASTEP (Cambridge serial total energy package) 软件^[16]包中的几何结构优化程

序和弹性模量程序完成。

我们认为, 密度泛函计算结果的精度, 取决于交换关联势质量的好坏。局域密度近似(LDA)是实用中最简单有效的近似^[12]。它最早由 Slater 在 1951 年提出并应用^[17,18], 甚至早于密度泛函理论。这种近似假定空间某点的交换关联能, 只与该点的电荷密度有关, 且等于同密度的均匀电子气的交换关联能。LDA 近似在大多数的材料计算中展示了巨大的成功^[19], 但是对于与均匀电子气或者空间缓慢变化的电子气相差太远的系统, LDA 不适用。广义梯度近似 GGA^[20]计入某处附近的电荷密度对交换关联能的影响, 这种近似是半局域化的。一般地, 对于开放的系统, GGA 比 LDA 给出更精确的能量和结构。

2.2 理论模型

γ - A_3N_4 属空间群 $F-d3m$, 根据实验数据, 我们选择 γ - Si_3N_4 晶格常数为 $a=0.77453$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 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。大球是 Si 原子, 小球为 N 原子。在此模型基础上, 我们用 C、Ge、Sn 取代 Si 形成相应的物质, 再用几何优化模块优化该结构。 γ - A_3N_4 是尖晶石结构, 所以模型中阳原子的位置分为两类, 一类 A, 占据 8a 位, 为四配位原子, 另一类 B, 占据 16d 位, 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^[21]。 γ - A_3N_4 可以表示为 AB_2N_4 , A 就是四配位原子, B 是八配位原子。

3 计算结果和讨论

3.1 原胞结构优化结果

表 1 γ - A_3N_4 原胞结构参量的优化结果

		Total energy(eV) 体系总能	a(nm) 晶格常数	V(nm ³) 体积	N-A(4) (nm)	N-B(8) (nm)	ρ (g/cm ³) 密度	B(Gpa) 体模量
γ - C_3N_4	GGA	-3090.14274	0.674128	0.306356	0.152605	0.16478	3.99198	289.59373 ± 15.769
	LDA	-3080.88586	0.69263	0.299772	0.151329	0.163688	4.07966	411.70187 ± 21.828
	OLCAO ^[24]		0.6841		0.1555	0.1667		369
	VASP ^[26]		0.68952		0.1584	0.673		377.6
γ - Si_3N_4	GGA	-2845.68858	0.770144	0.45789	0.176350	0.187153	4.07970	264.02738 ± 3.955
	LDA	-2835.39	0.769516	0.455672	0.176433	0.186877	4.08970	279.95603 ± 5.318
	实验值 ^[27,28]		0.78 ± 0.003	0.464638	0.1795	0.1881	3.930	290
	OLCAO ^[25,27]		0.78374		0.1830	0.1885	3.873	280
γ - Ge_3N_4	GGA	-2837.97217	0.811595	0.534586	0.187044	0.196576	6.80380	217.08428 ± 4.885
	LDA	-2828.07620	0.807861	0.527243	0.186180	0.195674	6.89857	245.11387 ± 4.805
	实验值 ^[8,29]		0.8213		0.1888	0.1992		296
	OLCAO ^[24]		0.8304		0.1913	0.2012		231
	VASP ^[26]		0.82112		0.1907	0.1982		268.6
γ - Sn_3N_4	GGA	-2765.04153	0.905226	0.741773	0.211107	0.217927	7.38021	135.95232 ± 1.1221
	LDA	-2753.63839	0.903382	0.737249	0.210607	0.217520	7.42550	139.65108 ± 4.279
	实验值 ^[11]		0.9037					
	OLCAO ^[26]		0.89651		0.2082	0.2165		203.6
	VASP ^[30]		0.89544		0.2077	0.2162		187.2

注: N-A(4)表示的是N与四配位的原子相连的键长, N-B(8)表示的是N与八配位的原子相连的键长。

我们通过计算并多次优化步数,使自洽精度与体系能量都较好地收敛,均小于设定标准,最后使体系的总能量达到最小,得到结果如表 1。数据显示用 GGA 方法计算的体系能量都比用 LDA 方法计算的要低,都相差 10 eV 左右,说明用 GGA 方法优化时各种模型更稳定。

在晶格常数的比较中,对于 γ - C_3N_4 ,用 GGA 方法计算的结果比用 LDA 要小一些,而其它模型都是用 GGA 比用 LDA 计算的大。对于 γ - Si_3N_4 模型,应用 GGA 方法得到的结果更接近实验值,而用 OLCAO 方法计算的结果比实验值高;对 γ - Ge_3N_4 模型,应用 GGA、LDA 方法计算的结果都比实验值和用 OLCAO 方法计算的值低;用 OLCAO 方法的计算结果接近实验值。对 γ - Sn_3N_4 模型,用 GGA 和 LDA 方法计算得到的结果都接近实验值,其中 LDA 方法更接近实验值,用 OLCAO 方法和 VASP 方法得到的

结果都比实验值低。

各种模型优化后的体积值,GGA 方法比 LDA 方法得到结果都要大。 γ - Si_3N_4 模型报道的实验值与 GGA 方法计算的更接近一些,但计算结果表明 GGA 和 LDA 方法计算的值都要低于实验值。

通过计算得到各模型的键长,用 GGA 方法的结果都比用 LDA 方法的结果要大,但在 γ - Si_3N_4 模型中的 N-A(4)键长例外。 γ - C_3N_4 的键长,GGA 方法、LDA 方法计算结果都比 OLCAO 小; γ - Si_3N_4 、 γ - Ge_3N_4 模型中的键长,用 GGA 和 LDA 方法得到的结果都比实验值和用 OLCAO 方法得到的结果小; γ - Sn_3N_4 模型中的键长,用 GGA 和 LDA 方法得到的值都比 OLCAO 和 VASP 方法得到的结果大。

从用 LDA 和 GGA 方法计算各物质的密度结果中可以看出,LDA 方法计算的结果都高于 GGA。对于 γ - Si_3N_4 模型,实验上测出结果为 3.930 g/cm³,

比LDA和GGA都要低。

从表中各物质的体模量的数据可以看到,用LDA比GGA的计算结果都要大。在计算的四种模型中 γ - C_3N_4 的体模量非常大,我们用LDA方法得到其值大约411 GPa,这样的值很接近金刚石的体模量435Gpa和 c - C_3N_4 (cubic- C_3N_4)的427Gpa^[17],说明 γ - C_3N_4 也是一种硬度非常高的物质。从实验的结果上看 γ - Si_3N_4 和 γ - Ge_3N_4 的体模量的结果相差不大,但用LDA方法计算 γ - Si_3N_4 的体模量非常接近实验结果,而计算 γ - Ge_3N_4 的体模量却与实验结果相差很大。用LDA和GGA计算 γ - Sn_3N_4 的体模量相差不大,但是却和用OLCAO方法和VASP方法计算的结果相差非常的大,这说明对于 γ - Sn_3N_4 体系,用GGA和LDA有很大的误差。

通过上面的分析可以看出,对于 γ - A_3N_4 (A:C、Si、Ge、Sn)(Group IVB),GGA在计算晶格常数、键长、密度等其它的性质方面要比LDA方法要精确一些,但在计算物质的体模量时,LDA方法更接近真实值,所以我们在对该类物质进行研究时,应将两种方法结合。

3.2 带隙计算结果比较

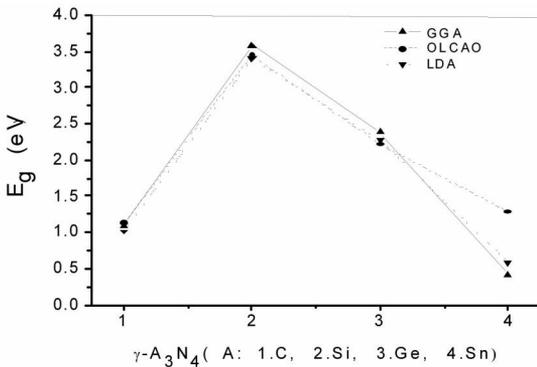


图1 γ - A_3N_4 (A:C、Si、Ge、Sn)的带隙(横坐标1、2、3、4分别对应 γ - C_3N_4 、 γ - Si_3N_4 、 γ - Ge_3N_4 和 γ - Sn_3N_4)

由图1可以看出,对于 γ - C_3N_4 、 γ - Si_3N_4 和 γ - Ge_3N_4 ,用GGA、LDA和OLCAO三种方法计算的带隙^[24]相当符合,而对于 γ - Sn_3N_4 ,用GGA、LDA计算得到的结果与OLCAO方法的结果^[24]却相差很大。我们在前面计算 γ - Sn_3N_4 模型的体模量也发现类似情况。这说明GGA和LDA方法都不适合 γ - Sn_3N_4 模型,不能把它的一些性质较好地表示出来。在对 γ - C_3N_4 、 γ - Si_3N_4 和 γ - Ge_3N_4 的计算中可以看到,GGA方法计算的带隙要高于LDA方法计算的结果。V. Milman等人^[20]指出,用密度泛函理论LDA方法求解带隙时会低估带隙,我们计算的结果正好能解释这种现象。

3.3 光学性质研究

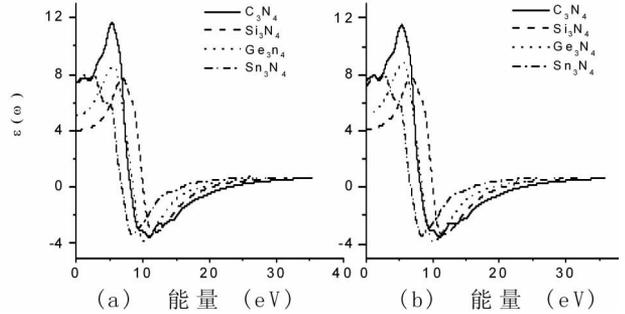


图2 a、b分别是GGA和LDA方法计算的各物质的静介电函数 $\epsilon(\omega)$ 的实部,其中 $\omega = 0$ 。

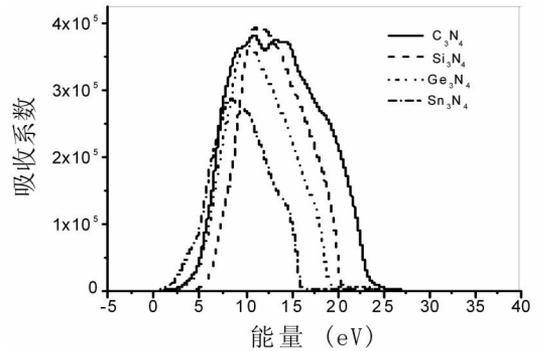


图3 GGA方法计算的各种物质的吸收系数

我们通过计算得到各物质的静介电函数的实部,可以看到用GGA方法和LDA方法相差不大。这几种物质中, γ - C_3N_4 的 $\epsilon(0)$ 最大,约为7.56; γ - Sn_3N_4 的 $\epsilon(0)$,用GGA计算,其结果要稍微高于LDA,与 γ - C_3N_4 的 $\epsilon(0)$ 接近,而LDA计算结果为7.18左右;其次是 γ - Ge_3N_4 的 $\epsilon(0)$ 为5.22左右; γ - Si_3N_4 的 $\epsilon(0)$ 最小,为4.12左右。Mo等人^[23]计算的 γ - C_3N_4 和 γ - Si_3N_4 的 $\epsilon(0)$ 分别为7.7、4.7, γ - C_3N_4 的计算结果与我们计算的很接近,但 γ - Si_3N_4 的数据比我们计算的结果大0.6左右。Ching等人^[28]在2006年计算 γ - Sn_3N_4 的 $\epsilon(0)$ 为6.8,比我们计算的要低0.4左右。具有很高的静态介电常数 $\epsilon(0)$ 意味着该物质有很大折射系数,实验上得到的三种物质中, γ - Sn_3N_4 比 γ - Si_3N_4 和 γ - Ge_3N_4 的 $\epsilon(0)$ 要高,因此它可作为好的折射材料,对于一定的光学元件有潜在的应用。由于在光学性质上,用LDA方法和GGA方法计算没有什么区别,本文只列出了用GGA方法计算的吸收系数。 γ - Si_3N_4 的吸收最高,其次是 γ - C_3N_4 ,它的峰形变宽,峰的个数变多,再次是 γ - Ge_3N_4 和 γ - Sn_3N_4 。光学吸收系数主要是由主峰是N的2p电子跃迁到导带底的结果,由于同族元素原子序数的增加,N的2p电子跃迁到导带底的能量会减小,所以从图3中可以看到从C到Sn,主峰位置向低能(长波方向)移动。

本文的研究表明对 γ - A_3N_4 (A: C、Si、Ge、Sn (Group IVB)), 计算体模量时用LDA要优于GGA, 但GGA较LDA给出更精确的能量和结构。CASTEP程序包及第一性原理可以准确地计算 γ - C_3N_4 、

γ - Si_3N_4 和 γ - Ge_3N_4 体系, 但对 γ - Sn_3N_4 结构不适用, 即对于 γ - C_3N_4 、 γ - Si_3N_4 和 γ - Ge_3N_4 体系, 它可以为我们提供可靠的计算工具和理论方法, 特别是它可以预测物质的性质, 并为找到新物质提供帮助。

注释及参考文献:

- [1]Wang Wei-xiang, Li Dao-huo, Liu Zong-cai, et al. Strong piezoelectricity in nanosized silicon nitride prepared by laser-induced chemical vapor deposition[J]. Applied Physics Letters, 1993, 62: 321.
- [2]Bauer E, Wei Y, Muller T, et al. Reactive crystal growth in two dimensions: silicon nitride on Si(111)[J]. Physical Review B, 1995, 51: 17891.
- [3]Dufour G, Rochet F, Roulet H, et al. Contrasted behavior of Si(001) and Si(111) surfaces with respect to NH_3 adsorption and thermal nitridation: a N 1s and Si 2p core level study with synchrotron radiation[J]. Surface Science, 1994, 304: 33-47.
- [4]翟光杰, 杨建树, 陈显邦, 等. 生长于Si(111)上的氮化硅薄膜表面结构[J]. 物理学报, 2000, 49: 347-353.
- [5]陈俊芳, 王卫乡, 刘颂豪, 等. 氮化硅薄膜的微结构[J]. 物理学报, 1998, 47: 1529-1535.
- [6]Zerr A, Miehé G, Serghiou G, et al. Synthesis of cubic silicon nitride[J]. Nature (London), 1999, 400: 340-342.
- [7]Leinenweber K, O'Keeffe M, Somayazulu M, et al. Synthesis and structure refinement of the spinel, γ - Ge_3N_4 [J]. Chemistry—A European Journal, 1999, 5: 3076-3078.
- [8]Serghiou G, Miehé G, Tschauner O, et al. Synthesis of a cubic Ge_3N_4 phase at high pressures and temperatures[J]. Journal of Chemical Physics, 1999, 111: 4659-4662.
- [9]Scotti N, Kockelmann W, Senker J, et al. Sn_3N_4 , a tin(IV) nitride—Syntheses and the first crystal structure determination of a binary tin-nitrogen compound[J]. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1999, 625: 1435-1439.
- [10]Shemkunas M P, Wolf G H, Leinenweber K, et al. Rapid synthesis of crystalline spinel tin nitride by a solid-state metathesis reaction[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85: 101-104.
- [11]Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. Physical Review B, 1990, 41: 7892-7895.
- [12]Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. Physical Review, 1965, 140: 1133-.
- [13]Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation-energy[J]. Physical Review B, 1992, 45: 13244-13249.
- [14]Fischer T H, Almlof J. General methods for geometry and wave function optimization[J]. Journal of Physical Chemistry, 1992, 96: 9768-9774.
- [15]Kress G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Physical Review B, 1996, 54: 11169-11186.
- [16]Segall M D, Lindan P L, Probert M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. Journal of Physics—Condensed Matter, 2002, 14: 2717-2744.
- [17]Slater J C. A simplification of the Hartree-Fock method [J]. Physical Review, 1951, 81: 385-390.
- [18]Slater J C. Quantum Theory of Molecules and Solids: v. 2[M]. New York: McGraw-Hill, 1974
- [19]Jones R O, Gunnarsson O. The density functional formalism, its applications and prospects[J]. Reviews of Modern Physics, 1989, 61: 689-746.
- [20]Langreth D C, Perdew J P. Theory of nonuniform electronic systems. 1. analysis of the gradient approximation and a generalization that works[J]. Physical Review B, 1980, 21: 5469-5493.
- [21]Ching W Y, Mo S D, Tanaka I, et al. Prediction of spinel structure and properties of single and double nitrides[J]. Physical Review B, 2001, 63: 064102.
- [22]P Mori-Sánchez, M Marqués, A Beltrán, et al. Origin of the low compressibility in hard nitride spinels[J]. Physical Review B, 2003, 68: 064115
- [23]Mo S D, Ouyang L Z, and Ching W Y, et al. Interesting physical properties of the new spinel phase of Si_3N_4 and C_3N_4 [J]. Physical Review Letters, 1999, 83: 5046-5049.
- [24]Ching W Y, Mo S D, Ouyang L Z et al. Theoretical prediction of the structure and properties of cubic spinel nitrides[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85: 75-80.

- [25]J. Z. Jiang, K. Stahl, R. W. Berg, et al. Structural characterization of cubic silicon nitride[J]. *Europhysics Letters*, 2000, 51: 62–67.
- [26]A. Zerr, M. Kempf, M. Schwarz, et al. Elastic moduli and hardness of cubic silicon nitride[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85: 86–90.
- [27]M S Somayazulu, K Leinenweber, H Hubert, et al. The Raman spectra of the hexagonal and cubic (spinel) forms of Ge_3N_4 : an experimental and theoretical study[J]. *Solid State Communications*, 2000, 114: 137–142.
- [28]Ching W Y and Rulis P. Ab initio calculation of the electronic structure and spectroscopic properties of spinel $\gamma\text{-Sn}_3\text{N}_4$ [J]. *Physical Review B*, 2006, 73: 045202.
- [29]Milman V and Warren M C. Elasticity of hexagonal BeO [J]. *Journal of Physics–Condensed Matter*, 2001, 13: 241–251.

The First-Principle Studies of the Cubic Single Spinel Nitrides

TANG Jun¹, DING Ying–chun¹, XU Ming²

(1. *Department of Electronic, Chengdu University of Information, Chengdu, Sichuan 610225;*

2. *Institute of Solid State Physics and Electronic Engineering, Sichuan Normal University, Chengdu, Sichuan 610068*)

Abstract: The first–principle with pseudopotentials method based on the Density Functional Theory (DFT) was applied to calculate the lattice parameter, total energy and volume, bond length, density, bulk modulus (B) of primitive cell of the single spinel nitrides $\gamma\text{-A}_3\text{N}_4$ (A: C, Si, Ge, Sn (Group IVB)) and discussed to gap energy, static dielectric constant $\epsilon(0)$ and optical absorption peak. Results of calculation are still in excellent agreement with the experimental values. To $\gamma\text{-A}_3\text{N}_4$ (A: C, Si, Ge, Sn (Group IVB)), in calculation bulk modulus, LDA was excellent than GGA, but GGA provided a more adequate description of the structural properties and energy of the system than LDA. In this paper, except $\gamma\text{-Sn}_3\text{N}_4$, the First–Principle can accurately calculate the system of $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$, $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ and $\gamma\text{-Ge}_3\text{N}_4$.

Key words: The first–principle; Bulk modulus; LDA