

文章编号: 1000-5862(2012)01-0092-03

# 立方 ScN、GaN 的结构和高温热力学性质的第一性原理研究

周明林, 商信华

(信阳农业高等专科学校计算机科学系, 河南 信阳 464000)

摘要: 通过第一性原理计算了 ScN 和 GaN 立方氯化钠相的结构、声子及高温热力学性质; 并采用超胞方法计算声子态密度, 通过准谐近似计算得到了 ScN 和 GaN 的热膨胀系数、热容及熵值随温度的变化关系, 所得结果与现有实验值符合较好。

关键词: ScN 和 GaN; 结构性质; 热力学性质; 第一性原理  
中图分类号: O 626.4 文献标志码: A

## 0 引言

第三族金属氮化物因具有良好的性能而被广泛应用到工业中<sup>[1]</sup>。GaN 和 ScN 作为其中典型的金属氮化物, 具有高硬度、高熔点、高热导率及良好的力学性能等而备受关注<sup>[2-3]</sup>。GaN 的稳定相是六方纤锌矿结构(B4)。研究发现六方(B4)GaN 在一定条件下会转化为亚稳态的立方闪锌矿(B3)结构。在对 GaN 的研究中, 过去的大量工作都集中在 B3 和 B4 结构。最近有实验报道<sup>[4]</sup>根据基底和生长条件, GaN 也可以生成立方氯化钠(B1)结构。随后, S. Duman 等<sup>[5]</sup>对该相的电子和动力学性质进行了研究。然而, 迄今未见任何关于 B1 相的高温热力学性质的理论和实验报道。ScN 是典型的半导体金属氮化物, 其稳定结构是立方氯化钠(B1)相。虽然 B1-ScN 在实验和理论上引起了人们的广泛关注<sup>[5-6]</sup>, 但大部分工作都是关于其结构、电子和力学性能的研究, 由于实验上的困难, 而其对高温热力学性质的报道很少。第一性原理方法基于密度泛函理论, 可以作为一种有效的理论方法来预测材料的高温热力学性质。本工作主要是利用第一性原理方法研究 B1-GaN 和 ScN 的结构和高温热力学性质。

## 1 理论方法

基于第一性原理计算得到体积( $V$ )与能量( $E$ )数据点, 采用 Murnaghan 物态方程拟合( $E-V$ )曲线为

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B_0'} \left[ \frac{(V_0/V)^{B_0'}}{B_0' - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B_0' - 1} + E_0, \quad (1)$$

拟合得到的基态性质有平衡体积  $V_0$ 、平衡能量  $E_0$ 、体模量  $B_0$  和压力偏导  $B_0'$ 。

通过准谐近似方法, 计算随温度  $T$  和体积  $V$  变化的吉布斯自由能  $F$  为

$$F(V, T) = E(V) + F_{vib}(V, T), \quad (2)$$

这里  $E(V)$  是平衡态能量, 可以通过方程(1)求得。  $F_{vib}(V, T)$  是振动能, 由计算出的声子态密度(PDOS)通过公式

$$F_{vib} = k_B T \int_0^\infty \ln \left[ 2 \sinh \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right] g(\omega) d\omega \quad (3)$$

计算得到, 其中  $k_B$  是波尔兹曼常数,  $\hbar$  是普朗克常量,  $g(\omega)$  为声子态密度(PDOS),  $\omega$  为声子频率。

本文采用基于密度泛函理论的 Vienna ab-initio simulation package (VASP)<sup>[7]</sup>软件包进行电子结构计算, 交换关联函数采用局域密度近似(LDA)<sup>[8]</sup>, 平面波能量截距为 520 eV, 布里渊区积分通过 Monkhorst-Pack 格点上的特殊点进行, 保证每个倒易格点上原子至少能分配到  $13 \times 13 \times 13$  个波矢点<sup>[9]</sup>。原子和电子能量收敛标准分别为  $10^{-7}$  eV/atom 和  $10^{-6}$  eV/atom。采用超胞方法<sup>[10]</sup>计算声子, 本文使用 ATAT 软件<sup>[11]</sup>产生 32 个原子的超胞进行计算。

## 2 结果和讨论

### 2.1 结构和声子性质

通过计算  $E-V$  体积点, 并由如方程(1)所示的物态方程拟合, 本文得到 GaN 和 ScN 的基态性质, 如

收稿日期: 2011-10-19

作者简介: 周明林(1962-), 男, 河南沈丘人, 副教授, 主要从事理论物理方面的研究。

体积  $V_0$  (即体系在能量最低时或稳定态时所对应的体积), 平衡能量  $E_0$  (即体系的最低能量)<sup>[9]</sup>, 体积模量  $B_0$  及其压力偏导  $B'_0$ . 由平衡体积  $V_0$  可以计算得到 GaN 和 ScN 的晶格常数  $a_0$ , 表 1 列出了计算的结果与现有实验值对比情况.

表 1 氯化钠结构 GaN 和 ScN 晶格常数、平衡体积、总能量、体积模量  $B_0$ (GPa) 及其压力偏导  $B'_0$

		$a_0/$ ( $10^{-1}$ nm)	$V_0/$ (( $10^{-1}$ nm) <sup>3</sup> /atom)	$E_0/$ (eV/atom)	$B_0$ /GPa	$B'_0$ /GPa
Ga	本文计算值	4.201	9.271	-6.613	260	4.902
	文献[4]实验值	4.230			248	5.500
ScN	本文计算值	4.443	10.974	-10.050	226	4.107
	文献[11]实验值	4.501			182±40	

如表1所示, 本文计算得到的晶格常数与实验值符合较好, 与实验值对比, GaN 和 ScN 的晶格常数误差分别为 0.68% 和 1.26%. 而计算得到的体模量比实验值偏高, 导致该误差的原因可以从 2 个方面分析, 一方面是因为采用 LDA 计算一般都要高估体模量, 另一方面实验测得的体模量是在室温下测得的, 而第一性原理计算的结果是在 0 K 情况下的.

图 1 是第一性原理计算的平衡体积下的声子态密度(PDOS)图, 通过声子态密度可以计算出 GaN 和 ScN 的高温热力学性质. 由图 1 可以看出在低频区域( $< 7 \times 10^{12}$  Hz)GaN 的 PDOS 值明显高于 ScN 的, 这意味着 GaN 的吉布斯自由能变化要高于 ScN 的, 因为低频区对吉布斯自由能的贡献最大<sup>[13]</sup>.

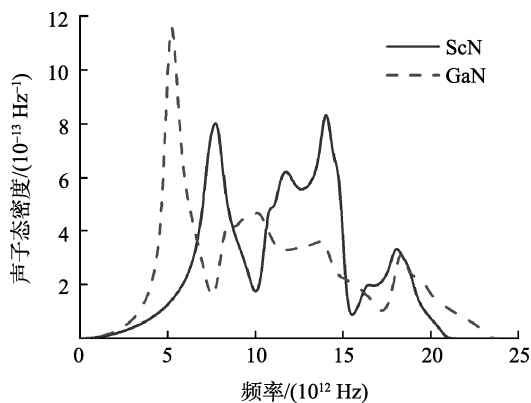


图 1 GaN 和 ScN 的声子态密度图

## 2.1 热力学性质

线性热膨胀系数  $\alpha$  可以通过

$$\alpha = \frac{1}{3V_{0T}} \left( \frac{\partial V_{0T}}{\partial T} \right)_P$$

计算得到, 其中  $V_{0T}$  为 0 压强下与温度  $T$  相对应的平衡体积. 图 2 为声子计算预测得到的 GaN 和 ScN 的

线性热膨胀系数  $\alpha$ . 随着温度  $T$  的变化 GaN 的热膨胀系数要高于 ScN 的, 这是因为与 ScN 相比, GaN 有着比较高的体模量, 而体模量与热膨胀系数一直联系比较紧密.

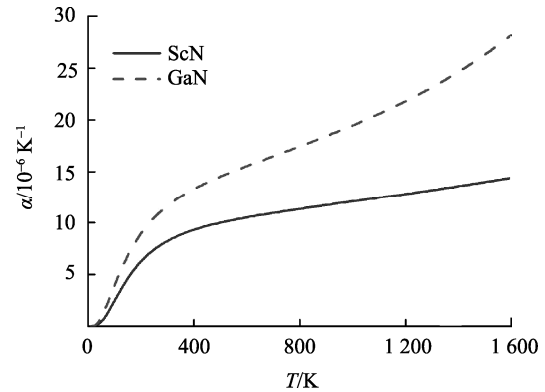


图 2 GaN 和 ScN 线性热膨胀系数随温度的变化

基于第一性原理声子计算结合  $C_p = C_V + (3\alpha)^2 V_T B T$  可以计算出等压热容  $C_p$ , 其中  $C_V$  为等体积热容, 由表达式  $C_V = T(\partial S / \partial T)_V$  计算得出,  $\alpha$  是线性热膨胀系数,  $B$  为体模量,  $V_T$  为温度  $T$  对应的体积. 图 3 为第一性原理计算的等压热容  $C_p$  随温度  $T$  的变化情况. 由图 3 可看出 GaN 的等压热容高于 ScN 的, 尤其在高温情况下表现得更为明显. 在整个温度变化过程中, 计算得到的 ScN 的等压热容, 与实验测量<sup>[14]</sup>符合较好, 在温度为 1 600 K 时最大误差仅为 3.57%.

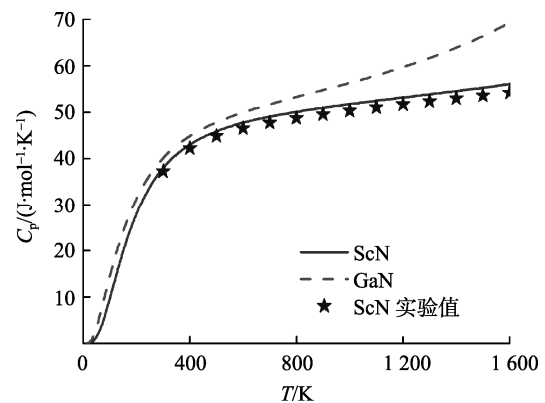


图 3 GaN 和 ScN 的等压热容随温度的变化关系图

熵值  $S$  是热力学模型评估中用到的一个比较重要的热力学性质. 通过方程(2)得到的吉布斯自由能  $F$ , 0 压强下金属氮化物 GaN 和 ScN 的  $S$  随温度  $T$  的变化可以通过  $S = -(\partial F / \partial T)_P$  预测出来. 图 4 给出了第一性原理准谐近似计算得到的熵随温度的变化示意图.

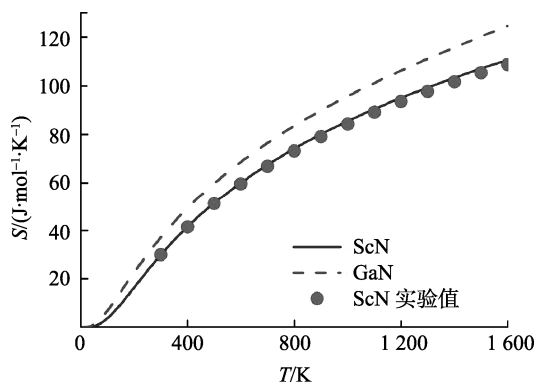


图4 GaN 和 ScN 的熵随温度的变化

由图4可知, GaN 和 ScN 的熵随温度的升高而升高. 在 1500 K 时, GaN 和 ScN 的熵值分别为 124.6 和 110.7  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . 这说明 GaN 的熵值高于 ScN 的熵, 并且随温度的变化, GaN 的熵值变化率比较快. 这主要是因为 GaN 的声子态密度在低频区域( $< 8 \times 10^{12}$  Hz)比 ScN 的高(如图1所示), 而振动熵的贡献主要来自声子态密度, 尤其是低频区域对振动熵的贡献比较大, 这导致了较大的熵值变化. 由图4可知, 第一性原理计算的 ScN 的熵值与实验值<sup>[14]</sup>吻合较好, 最大误差仅为 1.82%.

综上所述, 本工作计算得到的结构参数和有限温度下的热力学性质与现有实验结果比较符合<sup>[9]</sup>, 有效克服了实验上的困难. 对缺乏实验数据的 GaN 体系的热力学性质给出了预测. 本工作的计算结果可为 GaN 和 ScN 在高温下的应用提供必要的理论指导.

### 3 参考文献

- [1] Chen W, Jiang J Z. Elastic properties and electronic structures of 4d- and 5d-transition metal mononitrides [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 499(2): 243-254.
- [2] Paudel Tula R, Lambrecht Walter R L. Calculated phonon band structure and density of states and interpretation of Raman spectrum in rocksalt ScN [J]. *Phys Rev B*, 2009, 79: 85205
- [3] Chen Z W, Lv Mengya, Li L X, et al. Theoretical investigations on electronic and optical properties of rock-salt gallium nitride [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515(4): 2433-2436.
- [4] Xia Hui, Xia Qing, Ruoff A L. High-pressure structure of gallium nitride: Wurtzite-to-rocksalt phase transition [J]. *Phys Rev B*, 1993, 47: 12925-12928.
- [5] Duman S, Bağcı S, Tütüncü H M, et al. Theoretical study of the structural, electronic and dynamical properties of rocksalt ScN and GaN [J]. *Diamond and Related Materials*, 2006, 15: 1175-1178.
- [6] Xue Wenhui, Yu You, Zhao Yuna, et al. First principles calculations of electronic, dynamical, and thermodynamic properties of rocksalt ScX (X=N, P, As, Sb) [J]. *Comput Mater Sci*, 2009, 45: 1025-1030.
- [7] Kress G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Phys Rev B*, 1996, 54: 11169.
- [8] Perdew J P, Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems [J]. *Phys Rev B*, 1981, 23: 5048-5079.
- [9] 周明林, 商信华. 压力对 TiN 结构和弹性影响的第一性原理计算 [J]. *江西师范大学学报: 自然科学版*, 2011, 35(3): 231-234.
- [10] Walle Avd, Asta M, Ceder G. The alloy theoretic automated toolkit: a user guide [J]. *Calphad*, 2002, 26: 539-553.
- [11] Walle Avd. Multicomponent multisublattice alloys, nonconfigurational entropy and other additions to the alloy theoretic automated toolkit [J]. *Calphad*, 2009, 33: 266-278.
- [12] Gall D, Petrov I, Hellgren N, et al. Growth of poly- and single-crystal ScN on MgO(001): role of low-energy  $\text{N}_2^+$  irradiation in determining texture, microstructure evolution, and mechanical properties [J]. *J Appl Phys*, 1998, 84: 6034.
- [13] Zhao Dongdong, Zhou Liangcai, Kong Yi, et al. Structure and thermodynamics of the key precipitated phases in the Al-Mg-Si alloys from first-principles calculations [J]. *J Mater Sci*, 2011, 46: 7839-7849.
- [14] Barin I. Thermochemical data of pure substances [M]. 3th. New York: VCH, 1995: 1459.

## The First-Principles Study for Structural and Finite Thermodynamic Properties of GaN and ScN

ZHOU Ming-lin, SHANG Xin-hua

(Department of Computer Science, Xinyang Agricultural College, Xinyang He'nan 464000, China)

**Abstract:** The structural, phonon and finite temperature thermodynamic properties of rock salt ScN and GaN has been calculated by first-principles calculations. The supercell method is used to calculate the phonon density of states. Additionally, by the quasistatic approach, the thermal expansion efficient, heat capacity and entropy are predicted. Present results are in good agreement with the available experimental data.

**Key words:** GaN and ScN; structural properties; thermodynamic properties; first-principles

(责任编辑: 冉小晓)