

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.05.021

GaN 相变及热力学性质的理论研究

韩旭¹, 王平平², 李丹³, 王海燕²

(1. 河南理工大学物理与电子信息学院, 焦作 454003;

2. 河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454003; 3. 攀枝花学院材料工程学院, 攀枝花 617000)

摘要: 利用基于密度泛函理论的第一原理方法研究了 GaN 的纤锌矿、闪锌矿、氯化钠三种结构的结构性质以及高压下 GaN 的相变. 利用焓相等原理得出 GaN 从闪锌矿结构到氯化钠结构的相变压强约为 41.9 GPa, 与实验值和他人理论计算值相符合. 通过准谐德拜模型得到了 GaN 的闪锌矿和氯化钠两种结构不同温度下热膨胀系数与压强的关系, 不同温度下体积与压强的关系以及不同压强下热容与温度的关系.

关键词: GaN; 第一性原理; 相变; 热力学性质

中图分类号: 0521+.2

文献标识码: A

文章编号: 0490-6756(2018)05-1036-05

Theoretical study on phase transformation and thermodynamic properties of GaN

HAN Xu¹, WANG Ping-Ping², LI Dan³, WANG Hai-Yan²

(1. School of Physics and Electronic Information, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China;

3. School of Materials Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China)

Abstract: Using the first-principles method based on density functional theory, we have studied the structural properties of GaN with wurtzite, zinc-blende and rocksalt structures and the phase transition of GaN under high pressure. According to the isoenthalpy principle, the phase transition pressure from zinc-blende structure to rocksalt structure of GaN is about 41.9GPa, which is consistent with the experimental results and other theoretical results. Employing the quasi-harmonic Debye mode, we have calculated the relationships between the thermal expansion coefficient and the pressure of GaN with zinc-blende structure and rocksalt structure at different temperatures. The relationships between the volume and pressure at different temperatures, and those between the heat capacity and temperature under different pressures are also obtained.

Keywords: GaN; First-principles method; Phase transformation; Thermodynamic properties

1 引言

氮化镓(GaN)材料是继 Si 和 GaAs 之后的第三代半导体材料的代表. 研究发现 GaN 半导体材

料具有较一般半导体更宽的直接带隙,并具有介电常数小、化学热稳定性强、电子漂移饱和速度高、发光性能好等优点^[1],被认为是最具前途的半导体材料之一. GaN 具有的特性使其在短波长光电器件、

收稿日期: 2018-03-14

基金项目: 国家自然科学基金(11404099); 河南理工大学杰出青年基金(J2014-05)

作者简介: 韩旭(1980-), 男, 博士, 主要研究方向为新材料物性研究.

通讯作者: 王海燕. E-mail: whylxs@126.com

高温器件、大功率器件和高密度集成的电子器件等方面有广泛应用^[2-3]. GaN 在常温常压下通常有两种结构:一种是结构稳定的六角纤锌矿(Wurtzite)结构,另一种是亚稳态的立方闪锌矿(Zinc-blende)结构. 随着压强的增大,GaN 的纤锌矿和闪锌矿两种结构均会发生相变,变成氯化钠(Rocksalt)结构,也称岩盐矿结构^[4].

GaN 的相变性质近年来受到很多研究人员的关注. 实验方面,Perlin 等人^[5]通过 X 射线吸收光谱方法得到从纤锌矿结构到氯化钠结构的相变压强为 47 GPa; Ueno 等人^[6]通过 X 射线衍射方法得到从纤锌矿结构到氯化钠结构的相变压强为 52.2 GPa. 理论计算方面,Serrano 等人^[4]采用局部密度近似的密度泛函理论研究发现从纤锌矿和闪锌矿结构到氯化钠结构的相变压强分别为 42.9 和 42.1 GPa; 李健翔等人^[7]运用第一性原理平面波赝势和广义梯度近似方法得到从纤锌矿结构到氯化钠结构的相变压强为 44.4 GPa,从闪锌矿结构到氯化钠结构的相变压强为 43.6 GPa. 通过上面的实验和理论计算结果分析发现 GaN 的相变压力值仍然存在一定的分歧. 近年来利用理论计算的方法在研究材料的高压相变方面,取得了一些不错的成果^[8, 9]. 因此,本文通过基于密度泛函理论的第一性原理方法研究高压下 GaN 的结构相变,并结合准谐德拜模型研究其热力学性质.

2 原理与方法

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法,交换关联能选为广义梯度近似(GGA),交换关联势取 Perdew Burke Ernzerhof (PBE)^[10]形式. 平面波截止能(energy cut-off)为 295.00 eV,自洽计算时总能量收敛设为 1.0×10^{-6} eV/atom. 在计算过程中,Ga 原子和 N 原子的价态原子分别为 $3d^{10}4s^24p^1, 2s^22p^3$,纤锌矿结构的布里渊区采用 $8 \times 8 \times 4$ 的 k 点网格,闪锌矿结构和氯化钠结构的布里渊区均采用 $6 \times 6 \times 6$ 的 k 点网格.

采用准谐德拜模型^[11]来研究 GaN 的热力学性质. 在准谐德拜模型中,吉布斯方程表达式为:

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

式中, $E(V)$ 、 p 、 V 分别表示 GaN 的每个晶胞的总能量、晶胞所受的静力学压强、晶胞的体积, A_{vib} 表示振动的赫尔姆霍茨自由能. 考虑到准谐近似并使用

声子态密度的德拜模型, A_{vib} 的下列表达式表示:

$$A_{\text{vib}}(\Theta; T) = nkT \left[\frac{9}{8} \frac{\Theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{\Theta/T}) - D(\Theta/T) \right] \quad (2)$$

式中, Θ 表示德拜温度, $D(\Theta/T)$ 表示德拜积分, n 表示每个原胞中原子的个数, k 表示波尔兹曼常数. 各向同性的固体的德拜温度 Θ 可用下列表达式表达:

$$\Theta = \frac{h}{k} [6 \pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (3)$$

M 指每个原胞中分子的质量, σ 指泊松比, B_s 是晶体压缩率的绝热体积模量. 其中 B_s 可表示为:

$$B_s \propto B(V) = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (4)$$

非平衡 Gibbs 函数 $G^*(V; p, T)$ 对体积求最小值,即

$$\left(\frac{\partial G^*(V; p, T)}{\partial V} \right)_{p, T} = 0 \quad (5)$$

热容 C_V 表达式为:

$$C_V = 3nk \left[4D(\Theta/T) - \frac{3\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} \right] \quad (6)$$

等温弹性模量 B_T 表达式为:

$$B_T(p, T) = V \left(\frac{\partial^2 G^*(V; p, T)}{\partial V^2} \right)_{p, T} \quad (7)$$

热膨胀系数 α 表达式为:

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (8)$$

3 结果与分析

3.1 结构性质

采用第一性原理计算,得到 GaN 纤锌矿、闪锌矿、和氯化钠三种结构体系的总能量与体积的关系,如图 1 所示. 利用 Birch-Murnaghan^[12] 状态方程对三种结构的体积和能量进行拟合,得出三种结构的晶格常数、体弹模量 B_0 及其对压强的一阶导数 B'_0 , 本文的计算结果与实验值和他人理论计算值相符合,如表 1 所示.

3.2 相变

通过状态方程拟合,得到闪锌矿和氯化钠结构 GaN 的焓与压强的关系,如图 2 所示. 从图 2 可以看出 GaN 从闪锌矿到氯化钠结构的相变压强约为 41.9 GPa. 这与 Segall 等人^[4] 和李健翔等人^[7] 的计算结果相符合.

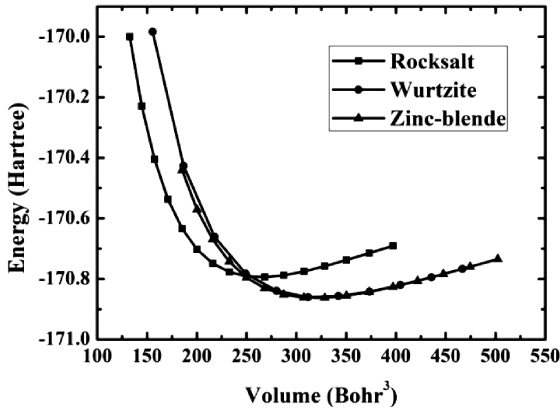


图 1 GaN 三种结构的总能量与体积关系图

Fig. 1 The variation of energy versus volume for the three structures of GaN

表 1 GaN 三种结构的晶格常数,体弹性模量 B_0 及其对压强的一阶导数 B'_0

Tab. 1 Lattice parameters a (Å), c (Å), c/a , bulk moduli B_0 (GPa) and the first derivatives of pressure B'_0 of the three structures of GaN

	本文	理论值	实验值
纤锌矿结构 a	3.24	3.17 ^a , 3.20 ^c	3.19 ^d
c	5.33	5.13 ^a , 5.22 ^c	5.19 ^d
c/a	1.65	1.62 ^a , 1.63 ^c	1.63 ^d
B_0	184.66	207 ^a , 178.5 ^c	188 ^d
B'_0	4.86	4.5 ^a , 4.50 ^c	3.2 ^d
闪锌矿结构			
a	4.55	4.46 ^a	4.52 ^c
B_0	182.92	201 ^a	190.0 ^f
B'_0	4.48	3.9 ^a	
氯化钠结构			
a	4.26	4.22 ^b	4.23 ^d
B_0	228.39	240 ^b	248.0 ^d
B'_0	5.11	4.5 ^b	5.5 ^d

^a文献[13], ^b文献[14], ^c文献[15], ^d文献[16], ^e文献[17], ^f文献[18].

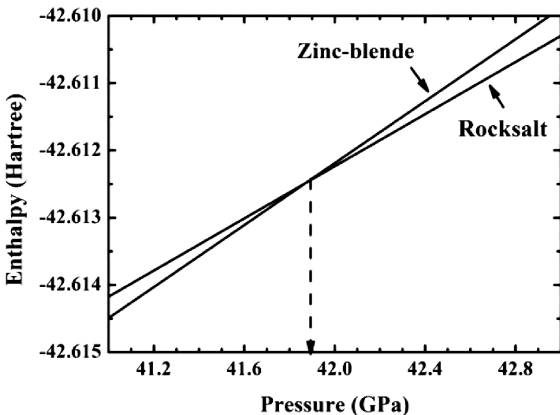


图 2 闪锌矿和氯化钠结构的 GaN 焓与压强的关系

Fig. 2 The relationships between enthalpy and pressure of GaN with Zinc-blende and Rocksalt structures

3.3 热力学性质

3.3.1 热膨胀系数 通过准谐德拜模型得到闪锌矿和氯化钠结构的 GaN 不同温度下的热膨胀系数与压强的关系,如图 3 所示. 由图可看出,在同一温度下,两种结构的热膨胀系数随压强的增大而减小,闪锌矿结构的 GaN 热膨胀系数随压强的增大呈指数形式减小;氯化钠结构的热膨胀系数随压强的增大呈线性减小. 在同一压强下,两种结构的热膨胀系数随着温度的升高而增大,低压条件下,热膨胀系数增大更为明显.

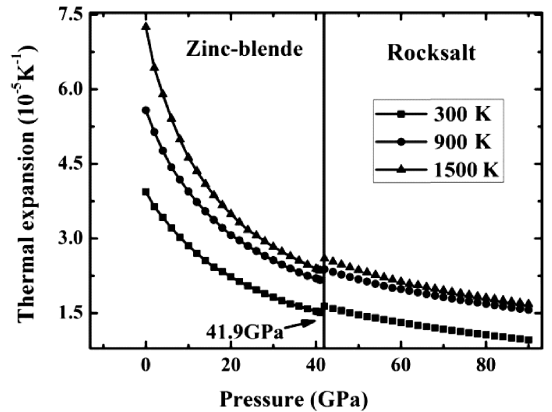


图 3 不同温度下闪锌矿和氯化钠结构 GaN 的热膨胀系数与压强的关系

Fig. 3 The relationships between the thermal expansion and pressure of GaN with Zinc-blende and Rocksalt structures of GaN at different temperatures

3.3.2 状态方程 闪锌矿和氯化钠结构 GaN 的体积和压强关系,如图 4 所示. 可以看出在同一温度下,闪锌矿结构和氯化钠结构的体积均随着压强的增大而减小;温度越高体积减小的越明显,表明温度越高 GaN 越容易压缩;在低压条件下 GaN 体积的减小比高压条件下减小的剧烈,这是因为 GaN 主要由共价键和部分离子键连接,原子间的相互作用会随压强的增大而加强.

3.3.3 热容 根据准谐德拜模型得到闪锌矿结构 GaN 在不同压强下热容与温度的关系,如图 4 所示. 可以看出,当温度小于 800 K 时,闪锌矿结构的热容随温度的增高而增大;当温度大于 800 K 时,热容增大的程度会逐渐变慢,当温度增加到一个比较大的值后,热容基本趋近于一个极限值,此值即为所有固体在高温条件下所要遵循的 Dulong-Petit 极限值,即 $3nN_A k_B \approx 199.52 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (N_A 表示阿伏伽德罗常数, k_B 表示玻尔兹曼常数).

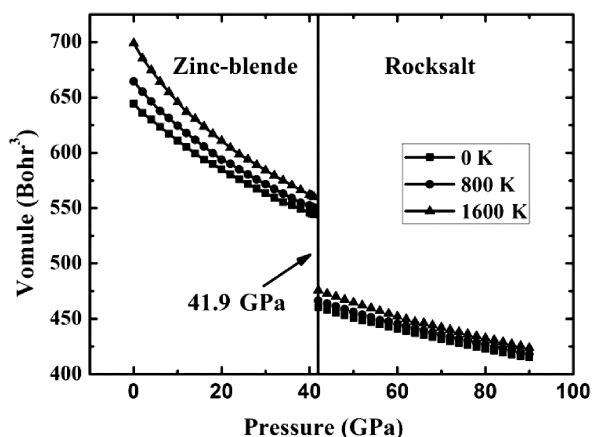


图 4 不同温度下闪锌矿和氯化钠结构 GaN 体积和压强关系

Fig. 4 The relationships between volume and pressure of GaN with Zinc-blende and Rocksalt structures at different temperatures

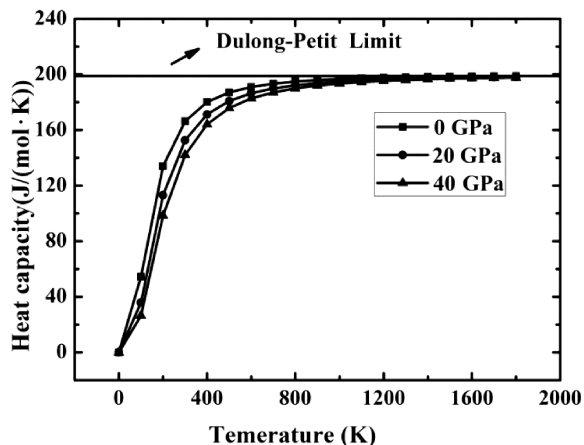


图 5 不同压强下闪锌矿结构 GaN 热容与温度的关系

Fig. 5 The relationships between heat capacity and temperature of GaN with Zinc-blende structure under different pressures

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法得出了 GaN 三种结构体系的总能量与体积的关系,通过 Birch-Murnaghan^[10]状态方程得出了这三种结构的有关结构性质,计算结果与前人的研究结果基本一致.依据焓相等原理得出了 GaN 从闪锌矿结构到氯化钠结构的相变值约为 41.9 GPa,这与实验值和他人理论计算值相符合.

通过准谐德拜模型对 GaN 闪锌矿结构和氯化钠结构的热力学性质进行了研究,得出相同温度下闪锌矿结构的 GaN 热膨胀系数随压强的增大呈指数形式减小,氯化钠结构的 GaN 热膨胀系数随压

强的增大呈线性减小;相同压强下,两种结构的热膨胀系数随温度的升高而增大,低压下增大得更显著;温度越高 GaN 越容易压缩,在低压条件下 GaN 体积的减小比高压条件下减小得剧烈;同时得出闪锌矿结构的热容在高温下趋近于 Dulong-Petit 极限值.

参考文献:

- [1] Kang B S, Kim S, Ren F, *et al.* Pressure-induced changes in the conductivity of AlGaIn/GaN high-electron mobility-transistor membranes [J]. Appl Phys Lett, 2004, 85: 2962.
- [2] Nakamura S. The roles of structural imperfections in InGaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes [J]. Science, 1998, 281: 956.
- [3] Brown S A, Reeves R J, Haase C S. Reactive-ion-etched gallium nitride: metastable defects and yellow luminescence [J]. Appl Phys Lett, 1999, 75: 3285.
- [4] Serrano J, Rubio A, Hernández E, *et al.* Theoretical study of the relative stability of structural phases in group-III nitrides at high pressures [J]. Phys Rev B, 2000, 62: 16612.
- [5] Perlin P, Jaubertie-Carillon C, Itie J P, *et al.* Raman scattering and X-ray-absorption spectroscopy in gallium nitride under high pressure [J]. Phys Rev B, 1992, 45: 83.
- [6] Ueno M, Yoshida M, Onodea A, *et al.* Stability of the wurtzite-type structure under high pressure: GaN and InN [J]. Phys Rev B, 1994, 49: 14.
- [7] 李健翔, 斯列, 联娇, 等. 高压强下 GaN 的结构相变及电子结构的第一性原理研究[J]. 材料导报 B: 研究篇, 2015, 29: 141.
- [8] 詹国富, 陈芳琴, 朱俊, 等. 二氮化铂高压结构相变, 弹性与热力学性质的第一性原理计算[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2016, 53: 1290.
- [9] 敖特根, 迎春, 赵二俊, 等. 高压下 ZrB₃ 与 NbB₃ 力学性质的第一性原理研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2017, 54: 547.
- [10] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77: 3865.
- [11] Blanco M A, Francisco E, Luana V. GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model [J]. Comput Phys Commun, 2004, 158: 57.
- [12] Birch F. Finite elastic strain of cubic crystals [J].

- Phys Rev, 1947, 71: 809.
- [13] Kim K, Lambercht W R L, Segall B. Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN [J]. Phys Rev B, 1996, 53: 16310.
- [14] Serrano J, Rubio A, Hernández E, *et al.* Theoretical study of the relative stability of structural phase in group-III nitrides at high pressures [J]. Phys Rev B, 2000, 62: 16612.
- [15] 谭丽娜, 傅敏, 崔红玲. 纤维锌矿结构 GaN 热力学性质的第一性原理计算[J]. 原子与分子物理学报, 2007, 24: 1303.
- [16] Xia H, Xia Q, Ruoff A L. High-pressure structure of gallium nitride: wurtzite-to-rocksalt phase transition [J]. Phys Rev B, 1993, 47: 12925.
- [17] Trampert A, Brandt O, Ploog K H. Crystal structure of group. III Nitrides [M]//Semiconductors and Semimetals. San Diego: Academic Press, 1998.
- [18] Sherwin M E, Drummond T J. Predicted elastic and critical layer thicknesses for cubic phase AlN, GaN, and InN on p-Sic [J]. Appl Phys, 1991, 69: 8423.

引用本文格式:

中文: 韩旭, 王平平, 李丹, 等. GaN 相变及热力学性质的理论研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2018, 55: 1036.

英文: Han X, Wang P P, Li D, *et al.* Theoretical study on phase transformation and thermodynamic properties of GaN [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2018, 55: 1036.