

文章编号: 1007-2861(2009)06-0576-05

# GaN 量子点弹性模量的分子动力学模拟

徐凯宇<sup>1,2</sup>, 唐 珺<sup>1,2</sup>

(1. 上海大学 上海市应用数学和力学研究所, 上海 200072; 2. 上海大学 理学院, 上海 200444)

**摘要:** 应用一种分子动力学的方法, 模拟预测了氮化镓(GaN)量子点在应变状态下的弹性模量和体积模量. 通过在闪锌矿和纤维锌矿两类模型上施加不同形式的应变, 得出了体应变和系统能量之间的关系. 进一步利用分子动力学方法模拟出系统的能量, 并计算出 GaN 材料在应变状态的弹性模量. 在零应变状态下, 预测结果同以往的理论值和实验值相吻合.

**关键词:** 分子动力学; 氮化镓(GaN); 量子点; 体积模量; 弹性模量

中图分类号: O 343.8

文献标志码: A

## Atomistic Simulations of Elastic Moduli in GaN Quantum Dots

XU Kai-yu<sup>1,2</sup>, TANG Jun<sup>1,2</sup>

(1. Shanghai Institute of Applied Mathematics and Mechanics, Shanghai University, Shanghai 200072, China;  
2. College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**Abstract:** In this paper, molecular dynamic simulation is performed to predict elastic stiffness and bulk modulus for Gallium nitride (GaN) quantum dots with strain. Different strain configurations are first imposed on the zincblende and wurzite samples, respectively, and relations between bulk strain and system energy are obtained. All elastic moduli can be calculated from the system energy equations simulated with a molecular dynamic method. The calculated moduli without strain agree well with the previous theoretical studies and the available measured values.

**Key words:** molecular dynamic; Gallium nitride (GaN); quantum dots; volume modulus; elastic stiffness

Ⅲ族氮化物材料系列是一种宽禁带半导体材料, 它包括氮化镓(GaN)、氮化铟(InN)和氮化铝(AlN)及由它们构成的三元合金(如AlGaIn, InGaIn). GaN是Ⅲ族氮化物中的典型材料, 也是目前研究最多的Ⅲ族氮化物材料. GaN材料非常坚硬, 其化学性质非常稳定, 在室温下不溶于水、酸和碱, 其熔点较高, 约为1700℃. 近年来, GaN短波长发

光器件的研究取得了引人瞩目的进展, 世界各发达国家都把GaN材料作为优先发展的重点. 目前, GaN材料光电性质的研究与应用已成为高新技术研究的前沿和热点之一. GaN及其合金材料不仅具有宽的带隙, 而且还具有热导率大、电子饱和速度高、击穿场强大及物理化学性质稳定等优良性质, 因此, 在发展短波长光电子器件、大功率、高温电子器件和高频

微波器件方面有着十分广阔的应用前景.目前,对GaN材料的研究热潮将对光电子技术、现代通讯、信息存取等高新技术产业带来重要的影响.

一个嵌入基体的量子点,由于在它和周围基体间的界面存在着晶格失配导致的固有应变(eigenstrain),将诱导出相对较大的应变场和压力场,而这些诱导场又影响半导体的光电特性.更准确地说,光电性能正比于诱导的弹性和压电场<sup>[1]</sup>.本研究建立以应变能为基础的力学模型,应用分子动力学模拟方法,准确地预测计算了GaN量子点的弹性模量随应变状态变化的规律.

## 1 分子动力学的模拟

在进行分子动力学模拟之前,首先准备两个常见结构的GaN模型:一个是大小为1.356 nm × 1.356 nm × 1.356 nm,由280个原子组成闪锌矿系统;另一个是大小为1.472 9 nm × 1.275 6 nm × 1.357 4 nm,由324个原子组成的纤维锌矿系统.原子间的相互作用势可用Stillinger-Weber势函数描述<sup>[2]</sup>,它可以相当好地描述菱形结构的晶体并分析应变状态下纳米尺度量子点结构<sup>[3]</sup>,还能确定GaN材料的结合能和晶格常数,包括不同层面之间的缺陷和相互作用.在模拟过程中,选取NVT系综(系统中原子的数量 $N$ 、体积 $V$ 和温度 $T$ 在模拟的过程中保持恒定),并利用Rescal控温方式控制系统温度为300 K.

### 1.1 闪锌矿 GaN

闪锌矿GaN材料有3个独立的弹性模量 $C_{11}$ ,  $C_{12}$ 和 $C_{44}$ .定义应变矢量为 $\mathbf{D} = (e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$ ,其中 $e_1 = \varepsilon_{xx}$ ,  $e_2 = \varepsilon_{yy}$ ,  $e_3 = \varepsilon_{zz}$ ,  $e_4 = \varepsilon_{yz} + \varepsilon_{zy} = 2\gamma_{yz}$ ,  $e_5 = \varepsilon_{zx} + \varepsilon_{xz} = 2\gamma_{zx}$ 和 $e_6 = \varepsilon_{yx} + \varepsilon_{xy} = 2\gamma_{xy}$ ,  $\varepsilon_{ij}$ 表示应变分量.闪锌矿结构GaN材料的本构关系为

$$\begin{cases} \sigma_{xx} = C_{11}\varepsilon_{xx} + C_{12}(\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}), \\ \sigma_{yy} = C_{12}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{zz}) + C_{11}\varepsilon_{yy}, \\ \sigma_{zz} = C_{12}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + C_{11}\varepsilon_{zz}, \\ \sigma_{yz} = 2C_{44}\gamma_{yz}, \\ \sigma_{zx} = 2C_{44}\gamma_{zx}, \\ \sigma_{xy} = 2C_{44}\gamma_{xy}. \end{cases} \quad (1)$$

单位体积的应变能可以表示为

$$U = \frac{1}{2}(\sigma_{xx}\varepsilon_{xx} + \sigma_{yy}\varepsilon_{yy} + \sigma_{zz}\varepsilon_{zz} + \tau_{yz}\gamma_{yz} + \tau_{zx}\gamma_{zx} + \tau_{xy}\gamma_{xy}). \quad (2)$$

如果选定模型三个坐标方向上的边长和相应的应变

分量分别为 $(\Delta x, \Delta y, \Delta z)$ 和 $(\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z)$ ,那么变形后的体积为

$$V = \Delta x(1 + \varepsilon_x)\Delta y(1 + \varepsilon_y)\Delta z(1 + \varepsilon_z) = \Delta x\Delta y\Delta z(1 + \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z + \varepsilon_x\varepsilon_y + \varepsilon_y\varepsilon_z + \varepsilon_z\varepsilon_x + \varepsilon_x\varepsilon_y\varepsilon_z). \quad (3)$$

在均匀受压(拉)的应变状态下,相应的能量方程和体积模量 $B$ 可以表示为<sup>[4]</sup>

$$E(V) = \sum_{n=0}^N a_n V^{-2n/3}, \quad (4)$$

$$B(V) = VE''(V), \quad (5)$$

式中, $E(V)$ 是单位晶胞中的应变能, $V$ 是变形后的体积, $\alpha_n$ 是拟合参数, $E''(V)$ 是 $E(V)$ 关于体积的二阶导数.体积模量 $B$ 和弹性模量 $C_{11}$ ,  $C_{12}$ 有以下关系式:

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3. \quad (6)$$

弹性模量和晶格失配的关系可转化为确定依赖体积应变的规律<sup>[5]</sup>.为了满足体积守恒的条件<sup>[6]</sup>,在小应变的前提( $-1\% \leq \delta \leq 1\%$ )下,施加以下两类应变:

$$\mathbf{D}_1 = \left( \delta, -\delta, \frac{\delta^2}{1 - \delta^2}, 0, 0, 0 \right), \quad (7a)$$

$$\mathbf{D}_2 = \left( 0, 0, \frac{\delta^2}{4 - \delta^2}, 0, 0, \delta \right). \quad (7b)$$

与应变矢量 $\mathbf{D}_1$ 和 $\mathbf{D}_2$ 相对应的系统能量可通过方程(1)和(2)表示为

$$E_1(\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + \frac{C_{11}}{2}V\left(\frac{\delta^2}{1 - \delta^2}\right)^2, \quad (8)$$

$$E_2(\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V\delta^2 + \frac{1}{2}C_{11}V\left(\frac{\delta^2}{4 - \delta^2}\right)^2. \quad (9)$$

因此,通过分子动力学模拟出系统能量,并结合方程(6),(8)和(9),可求解出闪锌矿GaN材料的弹性模量 $C_{11}$ ,  $C_{12}$ 和 $C_{44}$ .

### 1.2 纤维锌矿 GaN

纤维锌矿GaN的体积模量可以采用与闪锌矿结构GaN相类似的计算方法.纤维锌矿GaN材料有5个独立的弹性模量 $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ 和 $C_{44}$ <sup>[7]</sup>,本构关系可以表示为

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} =$$

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix}. \quad (10)$$

在体积守恒条件下,给定以下应变矢量:

$$\mathbf{D}_3 = \left( \delta, \delta, -\frac{2\delta + \delta^2}{1 + 2\delta + \delta^2}, 0, 0, 0 \right), \quad (11a)$$

$$\mathbf{D}_4 = \left( -\frac{2\delta + \delta^2}{1 + 2\delta + \delta^2}, \delta, \delta, 0, 0, 0 \right), \quad (11b)$$

$$\mathbf{D}_5 = \left( 0, 0, \frac{\delta^2}{4 - \delta^2}, 0, 0, \delta \right), \quad (11c)$$

$$\mathbf{D}_6 = \left( \frac{\delta^2}{4}, 0, 0, 0, 0, \delta \right), \quad (11d)$$

$$\mathbf{D}_7 = \left( \frac{\delta^2}{4 - \delta^2}, 0, 0, \delta, 0, 0 \right). \quad (11e)$$

通过本构关系和应变能计算公式,可以得到以上5组应变矢量所对应的系统能量  $E(\delta)$ :

$$E_3(\delta) = E(0) + \left[ (C_{11} + C_{12}) - 2C_{13} \frac{2 + \delta}{1 + 2\delta + \delta^2} + \frac{1}{2}C_{33} \left( \frac{2 + \delta}{1 + 2\delta + \delta^2} \right)^2 \right] V\delta^2, \quad (12a)$$

$$E_4(\delta) = E(0) + \frac{1}{2} \left[ C_{11} + C_{11} \left( \frac{2 + \delta}{1 + 2\delta + \delta^2} \right)^2 - 2C_{12} \frac{2 + \delta}{1 + 2\delta + \delta^2} + C_{13} \frac{-2 + 2\delta + 2\delta^2}{1 + 2\delta + \delta^2} + C_{33} \right] V\delta^2, \quad (12b)$$

$$E_5(\delta) = E(0) + \frac{1}{2} \left[ \frac{C_{33}\delta^2}{16 - 8\delta^2 + \delta^4} + \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \right] V\delta^2, \quad (12c)$$

$$E_6(\delta) = E(0) + \frac{1}{2} \left[ \frac{C_{11}\delta^2}{16} + \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \right] V\delta^2, \quad (12d)$$

$$E_7(\delta) = E(0) + \frac{1}{2} \left[ C_{44}\delta^2 + C_{11} \left( \frac{\delta^2}{4 - \delta^2} \right)^2 \right] V. \quad (12e)$$

类似于闪锌矿的求解过程,结合分子动力学模拟和方程组(12),可计算出纤维锌矿的弹性模量  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  和  $C_{44}$ .

## 2 结果分析和讨论

### 2.1 闪锌矿 GaN

表1列出了闪锌矿 GaN 量子点在零应变状态下的弹性模量,比较了本研究的模拟计算结果和以往的计算结果以及实验结果.文献[8]采用的是 Linear Muffin-Tin Orbitals (LMTO) 方法,而文献[9-10]则分别采用了量子力学中的密度泛函理论和第一性原理.可以看出,本研究计算出三个弹性模量同 Van Schilfgaarde 课题组<sup>[8]</sup>的计算结果吻合很好.弹性模量和体积模量随体积应变的变化曲线如图1所示.从图1曲线的变化可以看出除了剪切模量  $C_{44}$  随体积变化的幅度较小(略有下降)之外,其他模量都是随体积应变的增大而增大,并且在相同的体应变下,有几乎相同的斜率.

表1 零应变状态下闪锌矿 GaN 材料的弹性模量

Table 1 Elastic moduli without strain for zincblende GaN			
	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
本研究方法	303	169	158
LMTO 方法 <sup>[8]</sup>	298	164	187
密度泛函理论方法 <sup>[9]</sup>	293	195	155
第一性原理方法 <sup>[10]</sup>	285	161	149

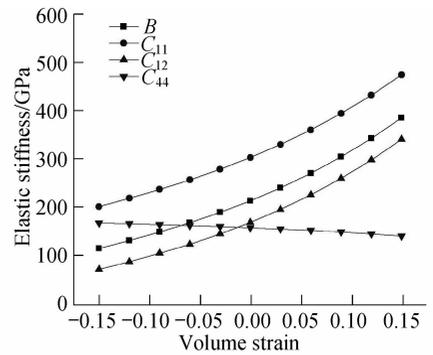


图1 闪锌矿结构 GaN 材料的体积模量  $B$  和弹性模量  $C_{ij}$  随体积应变的变化

Fig. 1 Bulk modulus  $B$  and elastic moduli  $C_{ij}$  as functions of the applied volumetric strain in zincblende GaN

### 2.2 纤维锌矿 GaN

表2列出了本研究的计算结果和已有的实验值以及计算值.在零应变状态下,计算出纤维锌矿 GaN 材料的弹性模量  $C_{11} = 373$  GPa,  $C_{12} = 121$  GPa,  $C_{13} = 111$  GPa,  $C_{33} = 382$  GPa 和  $C_{44} = 98$  GPa,同已有的实验值和计算值吻合较好.

表2 零应变状态下纤维锌矿 GaN 材料的弹性模量

Table 2 Elastic moduli without strain for wurtzite GaN

GPa

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$B$
本研究方法	373	121	111	382	98	201
Martin <sup>[14]</sup>	376	158	108	426	59	214
Polian 方法 <sup>[11]</sup>	390 ± 15	145 ± 20	106 ± 20	398 ± 20	105 ± 10	210
Takagi 方法 <sup>[12]</sup>	374	106	70	379	101	180
Lei 方法 <sup>[13]</sup>	394	133	109	419	106	212
Wright 方法 <sup>[9]</sup>	367	135	103	405	95	202
Shimada 方法 <sup>[10]</sup>	350	140	104	376	101	197

纤维锌矿 GaN 材料弹性模量和体积模量随体应变的变化如图 2 所示. 同闪锌矿 GaN 的模拟结果相类似, 剪切模量  $C_{44}$  随体积变化的幅度较小, 其他弹性模量及体积模量随体应变的增大而增大, 但曲线的增长幅度同闪锌矿相比较为平缓.

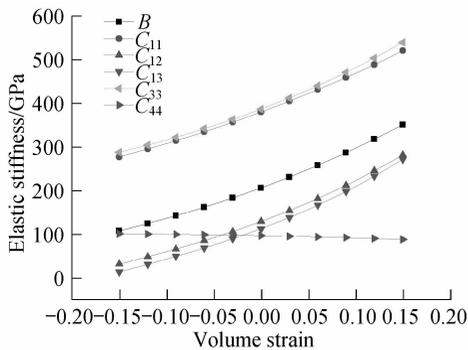


图2 纤维锌矿 GaN 材料体积模量  $B$  和弹性模量  $C_{ij}$  随体积应变的变化

Fig. 2 Bulk modulus  $B$  and elastic moduli  $C_{ij}$  as functions of the applied volumetric strain in wurtzite GaN

对比两类结构的 GaN, 可以发现剪切模量随体积变化的幅度较小. 闪锌矿 GaN 材料除剪切模量之外的其他模量相对于体积应变的变化较明显, 原因是在分子动力学模拟过程中表面效应对闪锌矿 GaN 的影响较明显.

在一定条件下, GaN 材料闪锌矿结构和纤维锌矿结构可以相互转换, 因此两种结构的弹性模量之间必有一定联系. 本研究利用 Martin<sup>[14]</sup> 提出的转换关系, 通过闪锌矿材料的 3 个弹性模量直接计算纤维锌矿的 5 个弹性模量, 表 2 列出了转换结果. 可以看出, 由 Martin 方程转换的结果与直接模拟出的结果呈现出较大的差异. 因此, Martin 转换关系只能作为一种粗略的估算.

### 3 结束语

GaN 材料是一类有广阔应用背景的半导体材料. 本研究通过分子动力学方法模拟计算了两类 GaN 结构在应变状态下的弹性模量, 验证了 Stillinger-Weber 势函数描述 GaN 系统的可靠性. 结果表明, 两种结构的 GaN 材料的剪切模量  $C_{44}$  随体积变化的幅度较小, 但是其他模量都随体应变的增大而增大, 并且在相同的体应变状态下有几乎相同的斜率. 本研究是在常温条件 (300 K) 下进行的分子动力学模拟, 同时也进行了 0 K 温度下的模拟计算, 发现弹性模量随温度的升高而减小, 但变化不大. 例如, 在 300 K 温度下, 闪锌矿 GaN 材料在零应变条件下三个弹性模量分别为  $C_{11} = 303$  GPa,  $C_{12} = 169$  GPa 和  $C_{44} = 158$  GPa; 而在 0 K 温度下, 它们分别为  $C_{11} = 308$  GPa,  $C_{12} = 171$  GPa 和  $C_{44} = 162$  GPa.

极化现象是 GaN 半导体材料又一个重要的特性. 这种现象是由于临近原子层之间的堆积规律引起的. 由于第二临近键角不同而使得纤维锌矿 GaN 材料呈现出独特的自然极化现象. 进一步的工作, 可利用与电相关的壳模型<sup>[15]</sup>, 考虑极化和压电耦合的效应, 分析和研究氮化镓材料的弹性性质和介电性质.

### 参考文献:

- [1] DAVIES J H. The physics of low-dimensional semiconductors: an introduction [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [2] STILLINGER F H, WEBER T A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon [J]. Phys Rev B, 1985, 31: 5262-5271.

- [3] KIKUCHI Y, SUGII H, SHINTANI K. Strain profiles in pyramidal quantum dots by means of atomistic simulation [J]. *J Appl Phys*, 2001, 89:1191-1196.
- [4] BIRCH F. Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300 K [J]. *J Geophys Res*, 1978, 83:1257-1268.
- [5] ZHU R, PAN E, CHUNG P W, et al. Atomistic calculation of elastic moduli in strained silicon [J]. *Semicond Sci Technol*, 2006, 21:906-911.
- [6] ELLAWAY S W, FAUX D A. Effective elastic stiffnesses of InAs under uniform strain [J]. *J Appl Phys*, 2002, 92:3027-3033.
- [7] BARETTIN D, LASSEN B, WILLATZEN M. Electromechanical fields in GaN/AlN wurtzite quantum dots [J]. *J Phys: Conf Ser*, 2008, 107:012001.
- [8] VAN SCHILFGAARDE M, SHER A, CHEN A B. Theory of AlN, GaN, InN and their alloys [J]. *J Cryst Growth*, 1997, 178:8-31.
- [9] WRIGHT A F. Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN [J]. *J Appl Phys*, 1997, 82:2833-2839.
- [10] SHIMADA K, SOTA T, SUZUKI K J. First-principles study on electronic and elastic properties of BN, AlN, and GaN [J]. *J Appl Phys*, 1998, 84:4951-4958.
- [11] POLIAN A, GRIMSDITCH M, GRZEGORY I. Elastic constants of gallium nitride [J]. *J Appl Phys*, 1996, 79:3343-3344.
- [12] TAKAGI Y, AHART M, AZUHATA T, et al. Brillouin scattering study in the GaN epitaxial layer [J]. *Physica B*, 1996, 220:547-549.
- [13] LEI H, CHEN J, JIANG X, et al. Microstructure analysis in strained-InGaN/GaN multiple quantum wells [J]. *Microelectronics J*, 2008, 40:342-345.
- [14] MARTIN R M. Relation between elastic tensors of wurtzite and zinc-blende structure materials [J]. *Phys Rev B*, 1972, 6:4546-4553.
- [15] ZAPOL P, PANDEY R, GALE J D. An interatomic potential study of the properties of gallium nitride [J]. *J Phys Condens Matter*, 1997, 9:9517-9525.

(编辑:刘志强)