

闪锌矿结构的 PtN : 一种不稳定的过渡金属氮化物*

王松有^{1)†} 段国玉²⁾ 邱建红¹⁾ 贾瑜³⁾ 陈良尧¹⁾

1) 复旦大学先进光子学材料与器件国家重点实验室, 上海 200433)

2) 鹤壁职业技术学院, 鹤壁 458000)

3) 郑州大学物理工程学院, 郑州 450052)

(2005 年 5 月 26 日收到, 2005 年 11 月 18 日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理的赝势方法, 采用局域密度近似和广义梯度近似, 研究了闪锌矿结构的 PtN 晶体的电子结构和力学稳定性. 结果表明具有闪锌矿结构的 PtN 是一种力学不稳定的金属氮化物, 岩盐矿结构 PtN 的聚合能略大于闪锌矿结构 PtN 的聚合能, 在适当压力条件下可以发生从闪锌矿到岩盐矿的相变.

关键词: PtN, 电子结构, 力学稳定性, 第一原理计算

PACC: 7115M, 3320A, 7125T, 6220D

1. 引 言

过渡金属氮化物由于具有优良的力学、光学和磁学性能, 可用作抗腐蚀材料、光学保护层材料以及光电子行业中的电极材料, 因此在基础研究和应用方面都引起了人们极大的兴趣^[1-6]. 大多数金属氮化物是具有较高硬度的超硬材料或超导材料, 如 TiN 作为超硬的涂层材料, NbN 的超导临界温度为 17.3 K. 过渡金属元素 Pt 可以形成卤化物、氧化物以及硫化物, 但通常情况下金属 Pt 很难与氮元素形成氮化物. 最近, 由 Gregoryanz 等^[7]才首次在高温(超过 2000 K)和高压(超过 45 GPa)条件下合成了稳定的 PtN. 同步辐射 X 射线衍射测量只能证明 PtN 具有面心立方结构, 但无法确定是闪锌矿(ZB)结构还是岩盐矿(NaCl)结构, 而从 PtN 的拉曼谱与 GaN 和 InN 的结果相似出发, 断定 PtN 具有 ZB 结构, 常温下 PtN 的晶格常数 $a = 0.4804$ nm, 体弹性模量 $B = 372 \pm 5$ GPa. 通过对电阻和交流磁化率的测量证实, 在温度低于 2 K 时 PtN 仍表现为弱的金属性或窄禁带半导体的特征, 没有发现其超导性质.

大多数过渡金属氮化物如 CrN, NbN, VN 和 ZrN 都具有 NaCl 结构^[8,9], 因此 ZB 结构 PtN 的发现引起了人们的关注. 文献 10 利用全势的线性缀加平面波(FP-LAPW)方法, 采用局域密度近似(LDA)的交

换关联势, 研究了具有 ZB 结构和 NaCl 结构的 PtN 的电子结构和体弹性模量, 得到了与实验完全相同的结果, 同时还得出两种结构的相变压力为 24 GPa. 而文献 11 采用与文献 10 完全相同的计算程序对 ZB 结构的 PtN 和萤石结构的 PtN₂ 的电子结构和力学性质进行了研究, 得出了具有萤石结构的 PtN₂ 是稳定结构的结论. 文献 11 认为, PtN 和 PtN₂ 具有几乎相同的 X 射线衍射图像, 由此很难分辨出两者的区别, 另外实验中对 N 组分的测量可能存在有较大的不确定性. 对 ZB 结构 PtN 的晶格常数和体弹性模量的计算结果与文献 10 的结果存在较大的差别, 但文献 11 指出, 由于 PtN 的剪切模量小于零($c' = (c_{11} - c_{12})/2 = -17$ GPa), 因此 ZB 结构的 PtN 是不稳定的.

文献 10 和文献 11 在计算 ZB 结构的 PtN 时采用完全相同的计算方法和程序, 但得到的结果却存在较大的差别, 除此之外, 对该结构的其他性质(如电子结构等)还有待进一步研究. 因此本文利用第一性原理的赝势方法, 采用 LDA 和广义梯度近似(GGA)的方法处理电子之间的交换和关联作用, 分别计算了 ZB 和 NaCl 结构的 PtN 的电子结构和力学性质, 给出了具体的弹性常数和弹性模量, 并分析了其电子结构特征. 结果表明, ZB 结构的 PtN 是一种力学不稳定的过渡金属氮化物.

* 国家自然科学基金(批准号: 60327002, 60578046)资助的课题.

† E-mail: sywang@fudan.ac.cn

2. 计算方法

本文的计算是采用 CASTEP 软件完成的^[12], 该软件广泛地应用于材料的电子结构、弹性和光学性质的研究中^[13-15]. 在密度泛函的理论框架下, 分别采用 GGA^[16]和 LDA^[17]两种形式的交换关联势对不同结构的 PtN 进行优化. 采用超软赝势处理电子-离子的相互作用, 计算中波函数展开的动能截断能取为 364 eV, k 空间积分采用 Monkhorst-Pack 方案, 将布里渊区按 $9 \times 9 \times 9$ 的方式划分.

3. 结果和讨论

对 ZB 结构和 NaCl 结构的 PtN 进行结构优化, 得到能量最低情况下的晶格常数, 结果由表 1 列出, 表 1 还同时给出了实验结果和文献 [10, 11] 的理论结果. 从表 1 可以看出, 对于 ZB 结构的 PtN, GGA 方

法计算的晶格常数比 LDA 的要大, 而体弹性模量却比后者小, 这是由于密度泛函的理论方法本身的局限性造成的. 对于共价晶体, LDA 会低估分子的键长以及晶体的晶格常数, 而 GGA 通常会弥补这一缺点, 能够计算出较准确的晶格常数, 使得 GGA 方法所得到的晶格常数更接近于实验值. 本文的结果与文献 [11] 的结果接近, 晶格常数略小于实验值, 体弹性模量与实验值存在较大的差别. 但无论是利用 GGA 还是 LDA 方法, 本文得到两种结构 PtN 的计算结果与文献 [10] 的结果都有很大差别. 对比文献 [10] 和文献 [11] 的计算过程可以看出, 在对布里渊区进行积分时, 文献 [11] 采用了更多的 k 点, 计算的精度更高, 另外文献 [10] 的计算过程存在错误^[18]. 因此文献 [11] 和本文的计算结果更客观可信. 比较 ZB 结构和 NaCl 结构的 PtN 的聚合能可知, ZB 结构的 PtN 的能量比 NaCl 结构的要低 0.4 eV 左右, 因此在相同的温度和压力下, PtN 更容易形成 ZB 结构.

利用 GGA 和 LDA 分别计算了零压下 ZB 结构

表 1 实验和理论计算的晶格常数及体弹性模量及总能

结构	交换关联势	a/nm	B/GPa	总能/eV	资料来源
ZB	GGA	0.4804	372.0		实验 [7]
		0.4782	207.9	-992.69	本文
		0.4780	194.0		文献 [11]
	LDA	0.4723	242.2	-990.08	本文
		0.4692	244.0		文献 [11]
		0.4803	371.0		文献 [10]
NaCl	GGA	0.4493	249.5	-992.27	本文
	LDA	0.4435	294.0	-989.73	本文
		0.4517	431.0		文献 [10]

PtN 的电子结构. 图 1 给出了体系的总态密度 (DOS) 曲线. 从图 1 可以看出, 两种方法得到的 ZB 结构 PtN 的 DOS 的形状基本相同, 在费米能级 E_F 以下, LDA 方法得到的 DOS 曲线稍向低能方向移动, 但在费米能级 E_F 附近均没有出现带隙, 表明 ZB 结构的 PtN 为金属特性, 费米能级处 DOS 的值在 1.40 附近. 较低的态密度意味着 PtN 具有弱的金属性. 该结论肯定了文献 [7] 关于 PtN 为弱金属性的结论. 需要指出的是, 密度泛函方法在处理半导体材料的电子结构时, 通常将带隙压缩, 而从图 1 可以看出在费米能级附近 DOS 有一极小值. 因此, ZB 结构的 PtN 是否具有带隙, 仍需要用更准确的理论方法加以验证.

对于立方晶系的晶体, 由于其应变能必须为正,

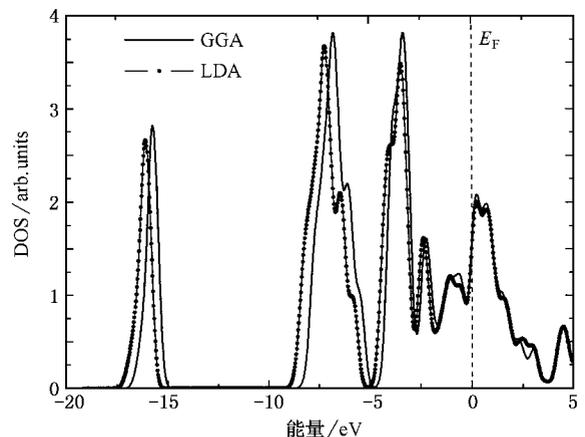


图 1 计算得到 ZB 结构 PtN 的 DOS

因此晶体的力学稳定必需满足下列关系:

$$c_{44} > 0,$$

$$c_{11} > |c_{12}|,$$

$$c_{11} + 2c_{12} > 0,$$

式中 c_{11} , c_{12} 和 c_{44} 均为弹性常数.

对 ZB 结构和 NaCl 结构 PtN 晶体弹性常数的计算结果如表 2 所列. 由表 2 可知: 对于 ZB 结构的 PtN, 无论是 GGA 还是 LDA 得到的 c_{44} 都小于零, c_{11} 小于 c_{12} , 不满足上述的稳定条件. PtN 的剪切模量 ($c' = (c_{11} - c_{12})/2$) 分别为 -15.74 和 -28.46 GPa,

表 2 PtN 晶体的弹性常数 c_{ij} 、体弹性模量 B 、杨氏模量 Y 和泊松比 ν

结构	交换关联势	c_{11} /GPa	c_{12} /GPa	c_{44} /GPa	B /GPa	Y /GPa	ν
ZB	GGA	189.93	221.41	-12.40	207.92	-62.75	0.55
	LDA	204.19	261.10	-29.18	242.17	-88.84	0.56
NaCl	GGA	294.46	227.09	45.58	249.55	96.70	0.43
	LDA	370.19	255.77	37.13	293.91	161.17	0.41

4. 结 论

利用基于密度泛函理论的第一性原理赝势方法, 采用 GGA 和 LDA 两种交换关联势, 研究了 ZB 结构和 NaCl 结构的 PtN 的电子结构和力学稳定性. 对于 ZB 结构的 PtN, GGA 方法得到的晶格常数接近于实验值, 但体弹性模量远小于实验值. 由于 ZB

因此对于 ZB 结构的 PtN 在通常情况下是不稳定的. 本文的结果与文献 [11] 的结果一致, 但相同原子配比的 NaCl 结构的 PtN, 其弹性常数满足力学稳定性条件, 在零压下是稳定的. 通过计算聚合能随原胞体积的变化关系, 可以计算出 ZB 结构和 NaCl 结构的 PtN 发生相变的压力条件. 利用 GGA 和 LDA 两种方法得到的相变压力分别为 19 和 15 GPa, 这一结果略小于文献 [10] 的 24 GPa. 由此可以推断, 在足够高的温度下, 可能破坏 ZB 结构的 Pt-N 之间的共价键, 使得 PtN 由 ZB 结构转化为 NaCl 结构, 实现结构的相变.

结构的弹性常数不满足立方晶系的力学稳定性条件, 因此该结构的 PtN 是结构不稳定的金属性氮化物. 本文的结果与文献 [11] 的结果相符. 而同样原子配比的 NaCl 结构的 PtN 满足力学稳定性条件, 且 NaCl 结构 PtN 的聚合能略大于 ZB 结构 PtN 的聚合能, 因此在一定的温度和压强下, PtN 可能发生 ZB 结构到 NaCl 结构的相变.

感谢复旦大学高性能计算中心对本工作的支持.

- [1] Toth L E 1971 *Transition Metal Carbides and Nitrides* (New York: Academic)
- [2] Jhi S H, Ihm J, Louie S G *et al* 1999 *Nature* **399** 132
- [3] Al-Britthen H, Smith A R 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2485
- [4] Zerr A, Miehe G, Boehler R 2003 *Nat. Mater.* **2** 185
- [5] Kroll P 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 125501
- [6] Lamura G, Villégier J C, Gauzzi A *et al* 2002 *Phys. Rev. B* **65** 104507
- [7] Gregoryanz E, Sanloup C, Somayazulu M *et al* 2004 *Nat. Mater.* **3** 294
- [8] Sahu B R, Kleinman L 2003 *Phys. Rev. B* **68** 113101
- [9] Suzuki K, Yamaguchi Y, Kaneko T *et al* 2001 *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** 1084
- [10] Sahu B R, Kleinman L 2005 *Phys. Rev. B* **71** 041101
- [11] Yu R, Zhang X F 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 121913
- [12] Segall M, Lindan P, Probert M *et al* 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [13] Xu X G, Wei Y J, Meng X *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 210 (in Chinese) [徐晓光、魏英进、孟醒等 2004 物理学报 **53** 210]
- [14] Sun J, Wang H T, Min N B *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4544
- [15] He J L, Guo L C, Yu D L *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5571
- [16] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [17] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [18] Sahu B R, Kleinman L 2005 *Phys. Rev. B* **72** 119901

PtN in zinc-blende structure : An unstable metallic transition-metal nitride compound *

Wang Song-You^{1)†} Duan Guo-Yu²⁾ Qiu Jian-Hong¹⁾ Jia Yu³⁾ Chen Liang-Yao¹⁾

1) *State Key Laboratory of Advanced Photonic Materials and Devices ,Fudan University , Shanghai 200433 , China)*

2) *Hebi College of Vocation and Technology , Hebi 458000 , China)*

3) *School of Physics and Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450052 , China)*

(Received 26 May 2005 ; revised manuscript received 18 November 2005)

Abstract

Using the first principle calculations based on density function theory with the generalized gradient approximation and local density approximation ,we studied electronic structure and mechanical stability of the recently synthesized nitride compound PtN with cubic structure. The results show that the PtN with zinc-blende structure is unstable. We further find that the rock-salt structure has a bigger cohesive energy than the zinc-blende structure , it is possible that a phase transition from zinc-blende to rock-salt occurs under certain pressure.

Keywords : PtN , electronic structure , mechanical stability , first principle calculation

PACC : 7115M , 3320A , 7125T , 6220D

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60327002 , 60578046).

† E-mail : sywang@fudan.ac.cn