

PtN₂ 的结构和力学性质的第一性原理计算*

李德华^{1)†} 朱晓玲¹⁾ 苏文晋¹⁾ 程新路²⁾

1) (四川师范大学物理与电子工程学院, 成都 610066)

2) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610064)

(2009 年 2 月 18 日收到; 2009 年 7 月 19 日收到修改稿)

采用平面波赝势密度泛函理论方法计算了 PtN₂ 的坐标、平衡态的晶格常数、体弹模量、剪切模量和弹性常数, 计算结果与已有的实验值和理论值符合较好. 通过能量与体积曲线, 可知 ST_{AA} 结构比黄铁矿结构具有更低的能量. 根据计算结果和 Pugh 提出的经验判据, PtN₂ 是易脆的硬物质, 随着压强增加 PtN₂ 的脆性逐渐过渡到延性. 两种结构的能带结构和态密度表明了黄铁矿结构的 PtN₂ 是半导体而 ST_{AA} 结构的 PtN₂ 是导体.

关键词: PtN₂, 第一性原理, 力学性质

PACC: 7115A, 3120R

1. 引 言

众所周知 N≡N 非常稳定^[1], 氮气也是一种惰性气体. Pt 也和其他贵金属一样, 也是一种惰性元素, 在高压试验中常用作压力标样. 但是在一定条件下, 氮气与贵金属也会反应, 生成一些性能奇特的化合物^[2-6]. 最近, 美国的一个研究小组在高温高压下合成了 PtN₂, 实验拟合出这种新的化合物的体弹模量为 372 GPa, 并认为这是一种潜在的超硬物质, 而且它的体弹模量比纯金属 Pt 的约高 100 GPa, 而通常情况金属氮化物的体弹模量与其对应纯金属的大致相当^[1]. 金刚石是世界上最硬的物质, 虽然可以人工合成金刚石^[7,8], 但是金刚石的应用有一定的局限性^[9]. 因此, 希望能寻找到新的超硬材料来代替金刚石. 而 PtN₂ 具有高的体弹模量, 所以它是一种既有应用前景又有理论研究价值的材料^[10-13].

由于在 Pt-N 中金属原子的质量远远大于非金属原子的质量, 因此 X 射线仅能确定 Pt 原子的位置, 拉曼光谱虽然能限制 N 原子的对称性, 但是仍不能确定其具体位置, 以上因素使得确定这种新合成物质的晶体结构成了理论研究的焦点. 经过众多科学家长期在理论和实验方面的努力, 现在公认的观点是实验上合成的贵金属氮化物 Pt-N 是原子比

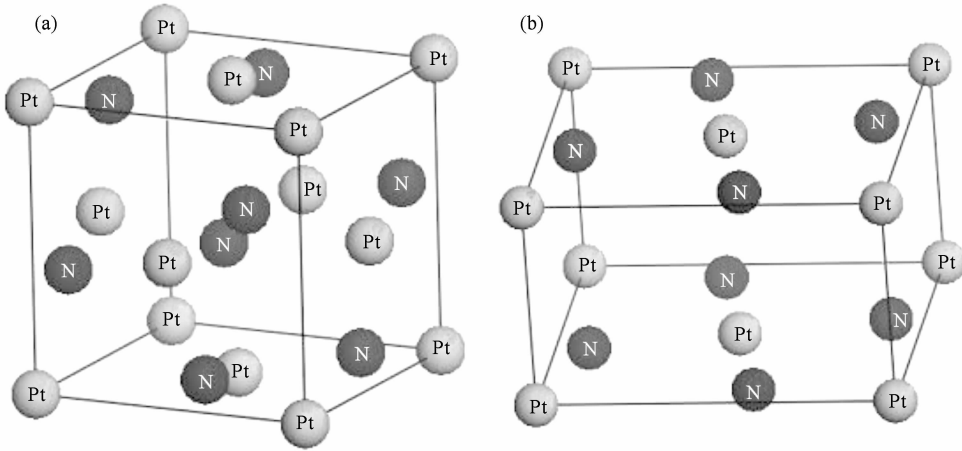
为 1:2 的黄铁矿结构 (pyrite)^[10], 如图 1(a) 所示. 直到现在为止, 大量的理论和试验研究了氮化铂的多种结构^[10], 但是这些结构在环境条件下都是处于亚稳定状态^[14]. 最近 Aberg 等人^[14] 提出了关于氮化铂新的结构, 即上下层原子相同 (AA) 的简单四角结构 (simple tetragonal, ST_{AA}), 如图 1(b) 所示. 在这种结构中, 它们具有很高的独特的对称性, 并且在环境条件下具有比其他大多数的重铂金属氮化物结构更低更稳定的能量. 本文对 PtN₂ 的黄铁矿和 ST_{AA} 结构的力学性质和电子结构方面进行研究和讨论.

2. 理论方法

本文采用平面波赝势密度泛函理论方法, 使用 CASTEP 软件研究黄铁矿结构的 PtN₂ 平衡态的晶格参数、体弹模量和弹性常数. 我们使用了 Hamann 等建立的规范守恒赝势^[15], 其中 Pt 的赝势原子为 5d⁹6s¹, N 的赝势原子为 2s²2p³, 并选用 LDA 作为交换关联函数^[16]. 布里渊区的积分采用 8 × 8 × 8 Monkhoust-Pack 形式的特殊 K 点方法, 平面波截断能取为 700 eV, 认为总能量相差小于 1.0 × 10⁻⁶ eV/atom 时则达到收敛. 本文计算得到 PtN₂ 的黄铁矿和 ST_{AA} 两种结构的晶格常数、体弹模量、剪切模量和弹性常数.

* 国家自然科学基金 (批准号 10676025) 资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: huadel@163.com

图 1 PtN₂ 的结构图 (a)黄铁矿结构;(b)ST_{AA}结构

3. 结果与讨论

PtN₂ 黄铁矿结构的空群是 205^[10], 经过几何优化, 得到 Pt 原子的位置为 (0, 0, 0), N 原子的位置为 (0.413, 0.413, 0.413), 此值与文献 [17] 中提到当 N 原子位置为当 $u = 0.415$ 时对应到更低能量的黄铁矿结构的 PtN₂ 非常接近. 表 1 列出了 PtN₂ 晶格常数、体弹模量和剪切模量及弹性常数, 与实验值以及其他的理论值均符合得很好. 本文得到 PtN₂ 的 ST_{AA} 结构的晶格常数为 $a = 0.480276$ nm, $c = 0.283358$ nm, 与 Aberg 等的 $a = 0.4931783$ nm, $c = 0.2642982$ nm^[14] 符合较好, 误差分别为 2.62% 和

7.21%. 体弹模量和剪切模量分别为 $B = 261.11787$ GPa 和 $G = 156.52024$ GPa. 遗憾的是目前尚未有 ST_{AA} 结构的 PtN₂ 体弹模量和剪切模量的实验数据和理论数据与本文计算结果进行对比.

硬度是表征材料力学性能的物理量, 它表征了固体材料抵抗弹性和塑性变形的能力, 与其他的力学性质一样, 硬度与材料的微观和宏观性质息息相关, 它决定材料的刚性、大的配位数、高共价键成分和短原子间距等, 其硬度值的大小与其试验方法有关^[19]. 在理论上硬度与体弹模量密切相关, 对类金刚石结构硬度与体弹模量间的回归拟合经验关系为(单位 kbar, 1 bar = 10⁵ Pa)

$$H = 0.189B - 68.2. \quad (1)$$

表 1 零温零压下 PtN₂ 的晶格常数、体弹模量和剪切模量及弹性常数

	a/nm	c/nm	B_0/GPa	G_0/GPa	C_{11}/GPa	C_{33}/GPa	C_{44}/GPa	C_{66}/GPa	C_{12}/GPa	C_{13}/GPa
黄铁矿	0.481		348.860	236.267	825.240		155.589		110.670	
	0.480 ^[1]		372/354 ^[1]							
	0.477 ^[17]		352 ^[17]		824 ^[17]		152 ^[17]		117 ^[17]	
	0.482 ^[18]		361 ^[18]	236 ^[18]	842 ^[18]		152 ^[18]		120 ^[18]	
ST _{AA}	0.480	2.834	261.118	156.520	887.637	148.771	24.249	163.7	164.466	24.271
	0.493 ^[14]	2.643 ^[14]								

运用上面的公式^[19] 计算出金刚石的硬度是 76.9 GPa, 立方 BN 的硬度为 62.5 GPa, 而金刚石和立方 BN 是熟知的两种超硬材料. 我们用 (1) 式计算出 PtN₂ 两种结构的硬度值分别为 59.12 GPa 和 42.53 GPa. 一般而言只要材料的维氏硬度超过 40 GPa, 则属于超硬材料^[19,20]. 从计算结果可知, PtN₂ 的两种

结构的硬度均超过了 40 GPa, 属于超级不可压缩的硬物质.

当压强增加的时候, 原子间的距离变得非常紧密, 并且它们之间的相互作用也变得非常强^[21]. C₃K₆₀ 是一种软物质, 体积随压强的线性压缩性为 $d(\ln V)/dp = -0.036$ GPa⁻¹^[22]. ReB₂ 是一种超硬物

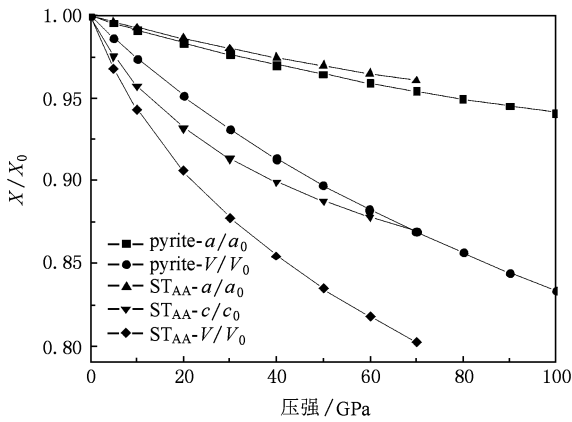


图2 PtN₂的 a/a_0 , c/c_0 和 V/V_0 随压强变化的关系

质,它的体积随压强的线性压缩性为 $d(\ln V)/dp = -0.00251 \text{ GPa}^{-1}$ [23]. 而 PtN₂ 黄铁矿和 ST_{AA} 结构的体积随压强的线性压缩性分别为 $d(\ln V)/dp = 0.00181 \text{ GPa}^{-1}$, $d(\ln V)/dp = 0.00306 \text{ GPa}^{-1}$. 由此也可以看出 PtN₂ 的黄铁矿结构是一种硬物质且比 ST_{AA} 结构更硬.

图2中给出了 PtN₂ 的相对晶格常数 a/a_0 和 c/c_0 (其中 a_0 和 c_0 是零压下的静态晶格常数)和相对体积 V/V_0 (其中 V_0 为给定温度和零压下的体积)与压强 p 的关系. 在图2中,可以看到 ST_{AA} 结构的 c 轴比 a 轴更容易压缩. 为了更清楚的表明 PtN₂ 的 ST_{AA} 结构随压强的变化关系,我们拟合了它们关于压强的二阶多项式,关系如下:

$$\begin{aligned} a/a_0 &= 0.99977 - 0.000725577p \\ &\quad + 0.00000239877p^2, \\ c/c_0 &= 0.9933 - 0.00335p + 0.0000232221p^2, \\ V/V_0 &= 0.99256 - 0.00469p \\ &\quad + 0.0000289205p^2. \end{aligned} \quad (2)$$

很显然,当压强增加时,对 PtN₂ 的 ST_{AA} 结构平衡态的 c/a 从零压下的 0.58999 减少到了 70 GPa 下的 0.533811,减小了 9.52%. 沿着 c 轴方向的压缩性要比 a 轴方向的压缩性大得多,即不同层原子间的线性压缩性 ($d(\ln c)/dp = 0.00191 \text{ GPa}^{-1}$) 是同一层原子间的线性压缩性 ($d(\ln a)/dp = 0.000574 \text{ GPa}^{-1}$) 的 3.33 倍,这是与它们的结构相关. PtN₂ 的黄铁矿结构是 4 个金属原子和 4 对非金属原子连线的中点按照面心立方格子排列并构成类氯化钠晶格. 另外,每一对非金属原子连线都是沿 (111) 方向. 而 PtN₂ 的 ST_{AA} 结构则类似于石墨一样的层状结构,在原子层之间主要是靠 van der Waals 键结合

的,而在原子层内部主要是共价键结合的^[10].

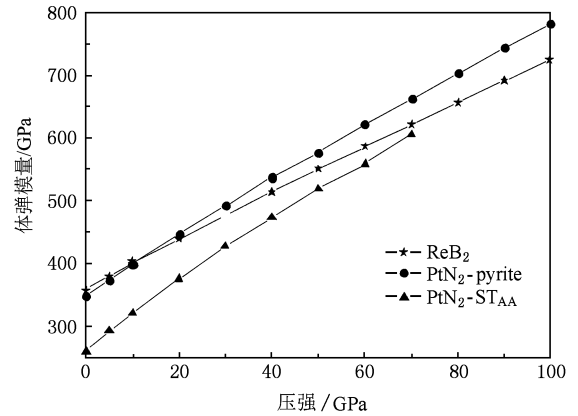


图3 PtN₂, ReB₂ 的体弹模量随压强的变化关系

体弹模量随压力的变化关系如图3所示,体弹模量表示材料在静水压力下,压强与体积变化率之间的比例关系,它反映了在静水压下材料被压缩的难易程度^[24]. 从图中可以看出体弹模量随压力的增加而线性增加,表明随着压力的增加 PtN₂ 越来越不容易被压缩,并且与超硬物质 ReB₂ 进行比较时发现,随着压力的增加, PtN₂ 的黄铁矿结构比超硬物质 ReB₂ 更不容易被压缩,这与它们的结构有关. 单位体积内 PtN₂ 原子的个数大于 ReB₂ 原子的个数,这说明 PtN₂ 的致密度要比 ReB₂ 高,这可能是导致随着压强增加时 PtN₂ 比超硬物质 ReB₂ 更不容易被压缩的一个原因,而 ST_{AA} 结构具有与石墨类似的层状结构导致了该结构的 PtN₂ 较软.

我们对高压下 PtN₂ 的黄铁矿和 ST_{AA} 结构的稳定性进行了第一性原理研究. 图4给出了 PtN₂ 黄铁矿相和 ST_{AA} 结构的分子体积与总能函数曲线. 从图4可以发现, ST_{AA} 结构具有最低的总能量和最大的平衡体积,在常压下最稳定. 这与文献[14]中提到除了 PdN₂ 以外, Pt, Ir 和 Os 的氮化物在环境条件下都是处于亚稳定状态是一致的.

Pugh^[25]曾提出过一个预测材料的延性和脆性的经验判据,即通过剪切模量 G 和体弹模量 B 的比值来判断材料的延性或脆性. 如果 $G/B < 0.57$, 材料呈现延性;反之,材料呈现脆性. 这一判据被广泛应用于分析材料间化合物的延性和脆性. 从图5可以看出在零温零压下 PtN₂ 两种结构的 G/B 值分别为 0.627 和 0.599, 都稍大于 0.57, 说明他们的脆性还不是很大,但是呈现出脆性. 而随着压强的增加, PtN₂ 则向延性转变. 这即是说本来是易脆的物质在

一定条件下也有可能从易脆的性质向易延展的方面转变.

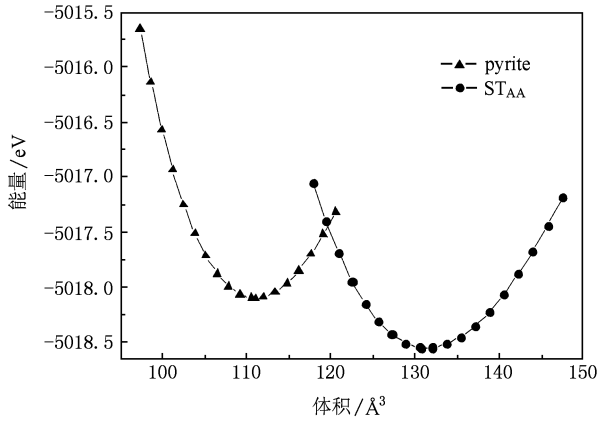


图4 PtN₂ 的黄铁矿和 ST_{AA} 结构的能量随体积变化的关系

为了进一步了解 PtN₂ 的性质,我们还计算了它的能带结构和态密度. 图6是 PtN₂ 的 ST_{AA} 结构沿布里渊区高对称方向的能带结构,图7是 PtN₂ 的 ST_{AA} 结构的态密度图. 从图6和图7中可以看出,在费米面处有能带跨过,说明 ST_{AA} 结构显金属性. 电子结构的更多特征是通过体系的总态密度以及分波态密度来描述,图7给出了 ST_{AA} 结构的总态密度和分波态密度图. 从图中可以看出,在价带底,能量在 -22 —10 eV 之间,能态密度主要来自于 Pt 的 s 轨

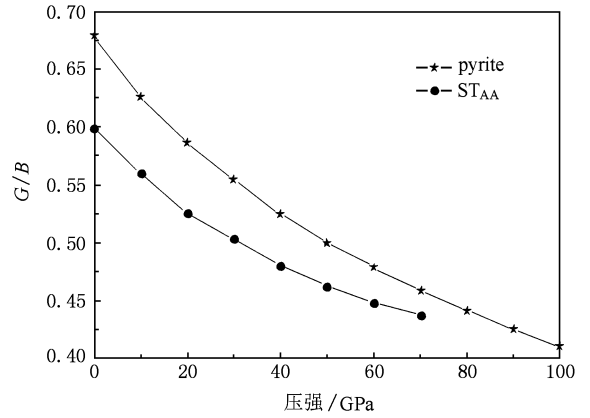


图5 G/B 随压强的变化关系

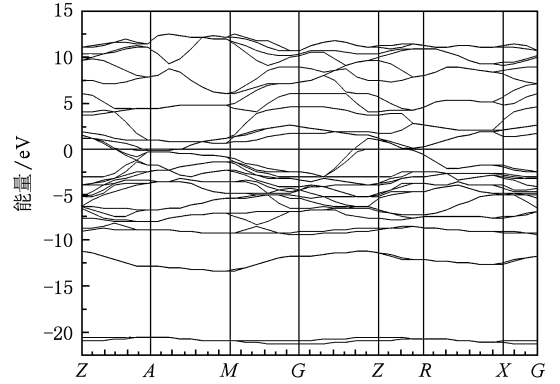


图6 PtN₂ 的 ST_{AA} 结构能带结构图

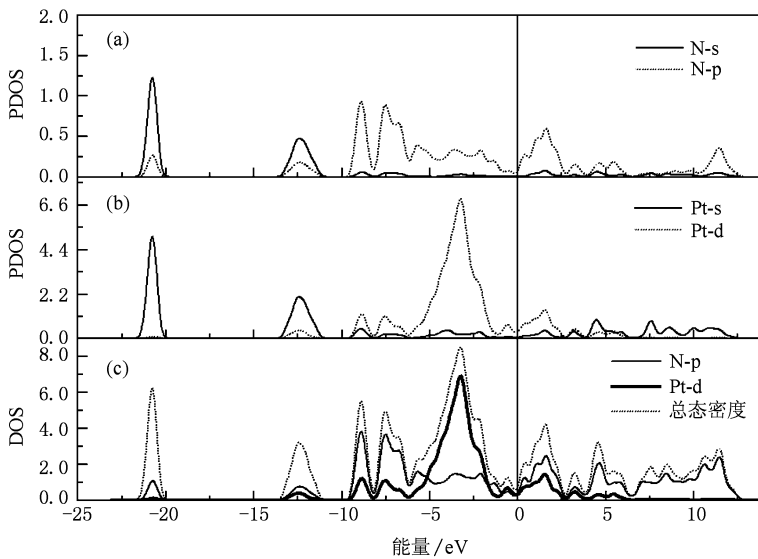


图7 PtN₂ 的 ST_{AA} 结构总态密度和分波态密度图

道;能量在 -10— -5 eV,对态密度有主要贡献的是 N 的 p 轨道. 在价带顶,能量在 -5—0 eV 之间,主

要是由 Pt 的 d 的轨道贡献. 导带能量主要是由 Pt 的 d 轨道和 N 的 p 轨道杂化而得到. 图8是黄铁矿

结构的能带结构图,从图中可以看出黄铁矿存在带隙,约 2.1 eV. 一般而言,带隙在 0—3 eV 属于半导体,由此判定 PtN_2 的黄铁矿结构属于半导体,这一结论与文献[15]一致. 图 9 是黄铁矿结构总态密度和分波态密度图. 从图中可以看出黄铁矿结构的态密度主要分为 3 个部分: -20—10 eV 主要是由 N 的 p 轨道贡献; -10—7 eV 主要是由 Pt 的 d 轨道和 N 的 p 轨道杂化而得到; 7—10 eV 主要是由 N 的 p 轨道贡献. 黄铁矿结构比 ST_{AA} 结构的轨道杂化更高,这就导致了黄铁矿结构的 PtN_2 比 ST_{AA} 结构的 PtN_2 更硬.

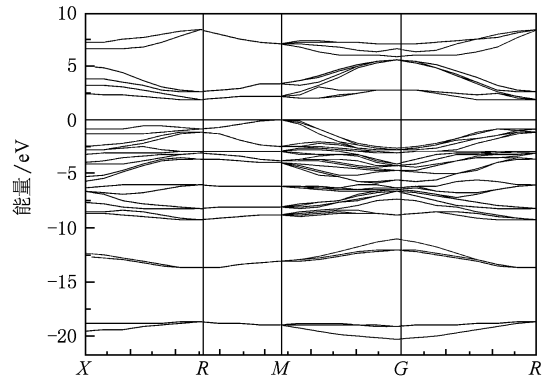


图 8 PtN_2 的黄铁矿结构能带结构图

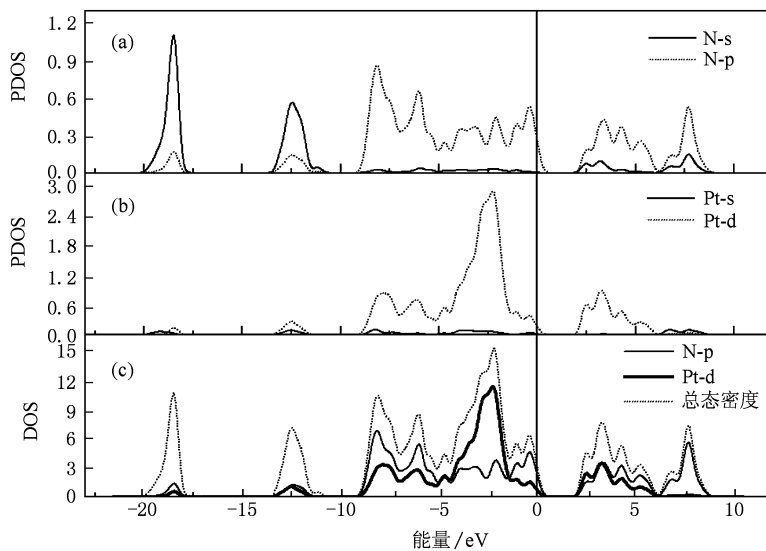


图 9 PtN_2 黄铁矿结构总态密度和分波态密度图

4. 结 论

本文采用平面波赝势密度泛函理论方法计算了 PtN_2 的坐标、平衡态的晶格常数、体弹模量、剪切模量和弹性常数,计算结果与已有的实验值和理论值符合较好. 根据 PtN_2 的黄铁矿结构的体弹模量随压强的变化关系在高压时比超硬物质 ReB_2 更不容易压缩,由计算结果我们发现 PtN_2 是一种硬物质,

且 ST_{AA} 结构在 c 方向比 a 方向更容易压缩. 通过能量与体积曲线,发现 ST_{AA} 结构比黄铁矿结构具有更低的能量,这与 Aberg 等人提出 PtN_2 在环境条件下处于亚稳定状态一致. 根据 Pugh 提出的经验判据,得出 PtN_2 是易脆的物质,并且随着压强增加 PtN_2 的脆性逐渐过渡到延性. 两种结构的能带结构和态密度表明了黄铁矿结构的 PtN_2 是半导体而 ST_{AA} 结构的 PtN_2 是导体.

[1] Eremet M I, Gavriluk A G, Trojan I A, Dzivenko D A, Boehler R 2004 *Nature Material* **3** 294

[2] Liu A Y, Cohen M L 1989 *Science* **245** 841

[3] Perlin P, Jauberthie-Carllon C, Paullie J, Miguel A S, Grzegory I, Polian A 1992 *Phys. Rev. B* **45** 83

[4] Grossman J C, Mizel A, Cote M, Cohen M L 1999 *Phys. Rev. B*

- 60 6343
- [5] Mattesini M, Ahuja R, Johansson B 2003 *Phys. Rev. B* **68** 184108
- [6] Li C B, Li M K, Yin D, Liu F Q, Fan X J 2005 *Chin. Phys.* **14** 2287
- [7] Liu Y L, Kong F J, Yang B W, Jiang G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5413 (in Chinese) [刘以良、孔凡杰、杨缤维、蒋刚 2007 物理学报 **56** 5413]
- [8] Liu Y Y, Bauer – Grosse E, Zhang Q Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6572 (in Chinese) [刘燕燕、E. Bauer-Grosse、张庆瑜 2007 物理学报 **56** 6572]
- [9] Chung H Y, Weinberger M B, Levine J B, Kavner A, Yang J M, Tolbert S H, Kaner R B 2007 *Science* **316** 436
- [10] Fan C Z, Zeng S Y, Wang Y X, Yao Y G, Zhang P, Liu R P, Wang W K 2007 *Phys.* **36** 221 (in Chinese) [范长增、曾松岩、王渊旭、姚裕贵、张平、王文魁 2007 物理 **36** 221]
- [11] Fu H Z, Liu W F, Peng F, Gao T 2009 *Physica B* **404** 41
- [12] Chen Z W, Guo X J, Liu Z Y, Ma M Z, Jing Q, Li G, Zhang X Y, Li L X, Wang q, Tian Y J, Liu R P 2007 *Phys. Rev. B* **75** 054103
- [13] Young A F, Montoya J A, Sanloup C, Lazzeri M, Gregoryanz E, Scandolo S 2006 *Phys. Rev. B* **73** 153102
- [14] Aberg D, Sadigh B, Crowhurst J, Goncharov A F 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 095501
- [15] Hamann D R, Schluter M, Chiang C 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 20
- [16] Ceperley D M 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 7
- [17] Yu R, Zhan Q, Zhang X F 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 051913
- [18] Gou H Y, Hou L, Zhang J W, Sun G F, Gao L H, Gao F M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 141910
- [19] Sung C M, Sung M, 1996 *Mater. Chem. Phys.* **43** 1
- [20] Haines J, Leger J M, Boequillon G. 2001 *Annu. Rev. Mater. Science* **31** 1
- [21] Wang H. Y., Chen X R, Zhu W J, Cheng Y 2005 *Phys. Rev. B* **72** 172502
- [22] Zhou O, Zhu Q, Fischer J E, Coustel N, Vaughan G B M, Heiney P A, McCauley J P, Smith A B 1992 *Science* **255** 833
- [23] Zhu X L, Li D H, Cheng X L 2008 *Solid State Communicates* **147** 301
- [24] Chen C B, Cui T, Liu Z M, Zou G T, Wei M F, Chen C A 2005 *High Pressure Phys.* **19** 4 (in Chinese) [陈长波、崔田、刘志明、邹广田 韦孟伏、陈长安 2005 高压物理学报 **19** 4]
- [25] Pugh S F. 1954 *Philos Mag* **45** 823

First-principles calculations for the structure and mechanical properties of PtN₂ *

Li De-Hua^{1)†} Zhu Xiao-Ling¹⁾ Su Wen-Jin¹⁾ Cheng Xin-Lu²⁾

1) (College of Physics and Electronic Engineering, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China)

2) (Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

(Received 18 February 2009; revised manuscript received 19 July 2009)

Abstract

We employ *ab initio* plane-wave pseudopotential density functional theory to calculate the coordinates, equilibrium lattice parameters, bulk modulus, shear modulus and elastic constant of PtN₂, and those calculated results agree well with the other experimental data and the published theoretical data. The curve of volume dependence of energy indicates the energy of ST_{AA} structure is lower than that of pyrite structure. According to our result and the experimental criterion raised by Pugh, we come to the conclusion that the PtN₂ is a very hard and fragile material. But when the pressure increases, the PtN₂ becomes malleable gradually. It is revealed that the pyrite structure of the PtN₂ is a semiconductor and the ST_{AA} structure of the PtN₂ is a conductor by analyzing their density of states and band structure.

Keywords: PtN₂, first-principles, mechanical properties

PACC: 7115A, 3120R

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10676025).

† Corresponding author. E-mail: huadel@163.com