

虚晶近似法研究 AlN-Al₂O₃ 固溶体系的力学性能和电子结构*

王颖¹⁾ 卢铁城^{1)2)†} 王跃忠¹⁾ 岳顺利¹⁾ 齐建起^{1)3)‡} 潘磊¹⁾

1) (四川大学物理系, 辐射物理及技术教育部重点实验室, 成都 610064)

2) (中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110015)

3) (四川大学物理系, 高能量密度与物理技术教育部重点实验室, 成都 610064)

(2011年12月18日收到; 2012年1月20日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法, 运用虚晶近似方法计算了 AlN-Al₂O₃ 固溶区内尖晶石相氮氧化铝 (Al₂₄O₂₄N₈, Al₂₃O₂₇N₅ 和 Al₂₂O₃₀N₂) 和 α -Al₂O₃, AlN 的力学性能和电子结构. 结果证明虚晶近似法应用到氮氧化铝结构计算中是可行的. 力学常数计算结果和弹性模量 B , 剪切模量 G , 杨氏模量 E 反映的材料硬度变化趋势与实验基本一致; Al₂O₃-AlN 固溶区内五种结构均为脆性性质且 Al₂₃O₂₇N₅ 脆性最低, 硬度高、脆性低的特性反映了 Al₂₃O₂₇N₅ 优异的抗弯强度性能. 五种结构满足力学结构上的稳定性, 立方尖晶石相氮氧化铝表现为弹性各向异性. 能带和态密度的计算分析表明这五种结构均为直接宽带隙结构. 在费米能级附近, 氮氧化铝结构中阴离子的 2p 态和阳离子的 3s, 3p 态发生了轨道杂化. 理论结果与实验数据基本符合, 为进一步研究提供了一定的理论方法和依据.

关键词: 氮氧化铝, 虚晶近似, 力学性能, 电子结构

PACS: 71.15.Ap, 62.20.-x, 62.20.de, 71.20.-b

1 引言

AlN-Al₂O₃ 伪二元体系具有多种氮氧化铝 (AlON) 相存在, 其中尖晶石型结构尤其受到人们关注^[1,2]. 尖晶石型 γ -AlON (Al₂₃O₂₇N₅) 是伪二元相 AlN-Al₂O₃ 体系的一类重要的固溶体, 是一种非常重要的光学材料, N 原子取代 α -Al₂O₃ 结构中的 O 原子而稳定存在并使各向异性的 Al₂O₃ 六方结构转变为立方尖晶石结构, 具有光学各向同性^[1,2]. 高密度、高致密的 Al₂₃O₂₇N₅ 可以制作成高透明的陶瓷, 具有抗弯强度大、硬度高等优异的力学性能, 是军工透明装甲、耐高温红外窗口和整流罩的优选材料, 因此一直是人们研究的热点^[1,3-6]. Al₂₄O₂₄N₈ 作为无缺陷的“理想”态尖晶

石结构, 理论上拥有优异的介电、磁性和其他物理性能^[3]; Al₂₂O₃₀N₂ 并未受到人们太多的探究, 但已有研究表明 Al₂₂O₃₀N₂ 可能是 Al-O-N 体系中一个稳定的化学计量相^[4,6,7], 因此具有进一步研究的价值.

目前对 Al-O-N 体系材料的研究主要集中在 Al₂₃O₂₇N₅ 粉体和透明陶瓷的实验制备上^[1,4-6], 关于 Al-O-N 体系的力学性能和结构特性的计算报道很少, 一些力学量值并未准确得到. 据我们所知, 只有 Chang 等^[8] 通过第一性原理计算表明阴离子面心格子是扭曲的, 并确定 McCauley 提出的 AlN-Al₂O₃ 固溶区内 $Fd3m$ 晶体群的尖晶石结构模型为正确的模型; Onyekwelu 等^[9] 计算了常数阴离子模型的 AlON 尖晶石结构的力学常数, 发现 C_{44} 随着 N 含量的减少而减少. 另外, 潘磊等^[10]

* 国家自然科学基金 (批准号: 50872083)、航空科学基金 (批准号: 20100119003) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: 2009SCU11126) 资助的课题.

† E-mail: lutiecheng@vip.sina.com

‡ E-mail: qijianqi@scu.edu.cn

已经研究了 γ -AlON 的光学性质, 表明其在红外和近紫外波段表现为光学透明. 本文运用密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法, 基于虚拟晶体势函数近似 (virtual crystal approximation, 简称虚晶近似, VCA) 方法研究了 Al_2O_3 -AlN 固溶区内尖晶石结构 $\text{Al}_{24}\text{O}_{24}\text{N}_8$, $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$ 和 $\text{Al}_{22}\text{O}_{30}\text{N}_2$ 及边界相 α - Al_2O_3 , AlN 的力学性能和电子结构, 结果与已有实验结果基本符合, 为进一步探究 AlN- Al_2O_3 固溶区内的结构及其关联提供了一定的理论方法和依据.

2 物理模型与计算方法

尖晶石相 AlON 的计算基于 McCauley^[7] 提出的“常数阴离子”模型 $\text{Al}_{(64+x)/3}\square_{(8-x)/3}\text{O}_{(32-x)}\text{N}_x$ ($0 \leq x \leq 8$), 为 56 个位置体系, 式中“口”为阳离子空位, 晶包中 N 和 O 占据 32 个阴离子位置并做紧密堆积排列, Al 离子占据了尖晶石结构的 8 面体和 16 面体的阳离子位置. 尖晶石相 AlON 晶体属于立方晶系, 空间群为 $Fd\bar{3}m$, 群编号为 227. 晶格常数设为 $a = b = c = 7.950 \text{ nm}$. 其中当 $x = 8$ 时为“理想”态尖晶石结构 $\text{Al}_{24}\text{O}_{24}\text{N}_8$; 当 $x = 5$ 时为 $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$, 以一个 Al 离子空位的“缺陷”态而稳定存在, 空位为八面体中心位置 (1/8, 1/8, 1/8);

当 $x = 2$ 时为 $\text{Al}_{22}\text{O}_{30}\text{N}_2$, 具有两个阳离子空位, 空位占据一个八面体中心位置和其他任意一个 Al 离子位置. 理想态尖晶石结构模型如图 1(a). 阴离子势函数采用 VCA 方法, 即假设 N 和 O 元素按照一定的比例混合后占据一个原子位置. 这种近似方法一般适用于无序体系和固溶体结构体系^[11], Winkler 等^[12] 用 VCA 方法研究了 Al/Si 无序结构, 结果表明用 VCA 方法研究 Al/Si 无序结构体系是可行的; Ramer 和 Rappe^[13] 用 VCA 方法计算了 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 的晶格常数, 计算结果与实验数据一致.

为了更好地解释 AlON 结构, 本文计算了 Al_2O_3 -AlN 固溶区的边界相 α - Al_2O_3 和 AlN 的相关性质, 并进行比较. α - Al_2O_3 和 AlN 结构模型分别如图 1(b) 和 (c). α - Al_2O_3 晶体属于三方晶系, 紧密堆积构型, 空间群为 $R\bar{3}C$, 晶格常数 $a = b = 0.476 \text{ nm}$, $c = 1.291 \text{ nm}$, 其中 O 原子按六方紧密堆积排列, 6 个 O 原子围成一个八面体, Al 原子占据于 2/3 的八面体间隙位置, 分布在 O 原子围成的八面体配位中. AlN 晶体属于六方晶系, 空间群为 $P6_3mc$, 晶格常数使用实验值 $a = b = 0.311 \text{ nm}$, $c = 0.498 \text{ nm}$, 计算中使用 $2 \times 2 \times 2$ 超胞模型. 表 1 列出五种结构中 AlN 的相含量及晶体群等结构参数值.

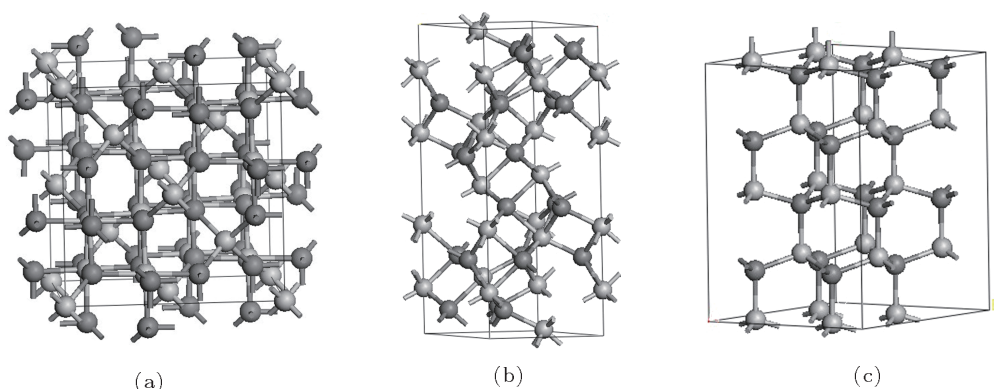


图 1 三种晶包结构示意图, 其中浅色原子代表 Al 原子 (a) AlON; (b) α - Al_2O_3 ; (c) AlN

表 1 Al_2O_3 -AlN 固溶区五种不同晶体结构的结构参数

化学组成	AlN 相含量/mol%	AlN: Al_2O_3	晶体群	结构参数
$\text{Al}_{24}\text{O}_{24}\text{N}_8$	50	8:8	$Fd\bar{3}m$	$a = b = c = 7.950 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
$\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$	35.7	5:9	$Fd\bar{3}m$	$a = b = c = 7.950 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
$\text{Al}_{22}\text{O}_{30}\text{N}_2$	16.7	2:10	$Fd\bar{3}m$	$a = b = c = 7.950 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Al_2O_3	0	—	$R\bar{3}C$	$a = b = 0.476 \text{ nm}$, $c = 1.291 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$
AlN	100	—	$P6_3mc$	$a = b = 0.311 \text{ nm}$, $c = 0.498 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$

本文的第一性原理计算采用基于密度泛函理论的 CASTEP 软件包. 计算过程中采用周期性边界条件, 将多电子体系用平面波函数展开表示, 采用模守恒赝势 (norm-conserving pseudopotentials) 作为平面波基组, 选取 Al, N, O 的价电子组态分别为 Al $3s^23p^1$, N $2s^22p^3$, O $2s^22p^4$. 电子与电子之间相互作用采用广义梯度近似 (GGA) 中的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交换关联能函数. 在倒易的 k 空间中, 平面波截止能 E_{cut} 测试表明选取 700 eV 时最优. Brillouin 区的 k 点取样使用 Monkhorst-Pack 方法进行, 对于 Al_2O_3 , AlON 和 AlN 分别采用 $6 \times 6 \times 6$, $5 \times 5 \times 5$, $5 \times 5 \times 4$ 的 k 点网格进行弹性常数和电子结构的计算. 自洽场计算应用 Pulay 密度混合法, 自洽场设为每原子 5.0×10^{-7} eV (记为 5.0×10^{-7} eV/atom) 时, 计算停止并认为收敛. 采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 算法进行原子结构的弛豫, 原子间相互作用力小于 0.005 eV/Å 时, 弛豫结束.

3 结果与讨论

3.1 力学性能

弹性常数反映晶体中应力与应变之间的关系, 用来描述晶体的力学性质. 忽略温度对体系总能的影响, 在应变 ε 很小的情况下, 弹性常数 C_{ij} 可以通过对应变后体系总能函数的泰勒级数展开得到 (忽略 ε 的更高次项):

$$E(V, \varepsilon) = E(V_0, 0) + V_0 \sum_i \sigma_i \varepsilon_i$$

$$+ \frac{V_0}{2} \sum_{ij} C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j, \quad (1)$$

其中, V_0 是晶格未变形时的体积, $E(V_0, 0)$ 是应变前体系总能.

由于晶体结构对称性的差异, 不同类型的晶体结构存在特定的弹性常数, 用于描述立方晶系结构的力学常数有三个, 为 C_{11} , C_{12} 和 C_{44} ; 对于六方晶体来说, 独立的弹性常数有 6 个, 为 C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} 和 C_{66} ^[14].

由弹性常数可以进一步计算体积弹性模量 B 和剪切模量 G . 体积弹性模量 B 表示材料体积抵抗弹性变形的能力, 剪切模量 G 可以衡量材料对剪切变形能力的大小. 根据 Hill 近似, 体积弹性模量 B , 剪切模量 G , 杨氏模量 E 和泊松比 γ 可由下列各式求得^[15]:

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R), \quad (2)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R), \quad (3)$$

$$E = \frac{9GB}{3B + G}, \quad (4)$$

$$\gamma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}. \quad (5)$$

对于立方晶系和六方晶系, Voigt 近似和 Reuss 近似中体积模量和剪切模量 B_V , G_V 和 B_R , G_R 的表达式文献 [16,17] 已详细给出, 本文不再一一列出.

表 2 列出了本文计算的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 AlN 弹性常数、体积弹性模量、剪切模量、杨氏模量和泊松比的值, 并与已存在的理论值和实验值进行了比较. 表 1 显示, 本文计算的力学参数的值与已存在的理论值和实验值相近, 说明本文选用的计算模型及参数设置合理.

表 2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 AlN 的弹性常数及各力学量值

力学参数	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$			AlN		
	本文计算值	理论参考值 ^[18]	实验参考值 ^[19]	本文计算值	理论参考值 ^[20]	实验参考值 ^[21]
C_{11} /GPa	528.0	451.5	497	405.9	398	411 ± 10
C_{12} /GPa	153.3	148.4	163	125.4	140	149 ± 10
C_{13} /GPa	82.5	107.6	116	91.7	127	99 ± 4
C_{33} /GPa	540.4	492.5	501	397.0	382	389 ± 10
C_{44} /GPa	129.1	154.2	147	123.3	96	125 ± 5
B /GPa	247.8	259.3	248	202.7	207	210
G /GPa	165.4	165.8	164.7	136.7	—	—
E /GPa	405.9	391.6	335	334.8	—	—
γ	0.23	0.2356	0.25	0.22	—	—

表3 Al-O-N 内尖晶石相各结构的弹性常数及力学量值

力学参数	Al ₂₄ O ₂₄ N ₈			Al ₂₃ O ₂₇ N ₅			Al ₂₂ O ₃₀ N ₂		
	本文	文献 [9]	实验值	本文	文献 [9]	实验值	本文	文献 [9]	实验值
C_{11} /GPa	399.0	344	—	375.4	345	369 ^[22] ,387 ^[1]	287.7	330	—
C_{12} /GPa	172.0	179	—	174.8	185	—	142.6	170	—
C_{44} /GPa	245.3	184	—	220.1	173	123 ^[22] ,129 ^[1]	201.7	146	—
B /GPa	247.7	233	—	241.3	239	214 ^[22] ,234.3	191.4	227	—
G /GPa	180.2	143	—	137.2	135	128.5 ^[2]	111.5	120	—
E /GPa	435.1	357	—	346.0	340	320.3 ^[1]	280.1	306	—
γ	0.21	0.25	—	0.26	0.26	0.255 ^[22] ,0.268 ^[1]	0.25	0.28	—

本文计算的 Al₂₄O₂₄N₈, Al₂₃O₂₇N₅ 和 Al₂₂O₃₀N₂ 的弹性常数和各力学量 (B, G, E, γ) 的计算结果如表 3 所示, 并与文献 [9] 的计算结果和已有的实验值^[22,1,2] 进行对比. 其中本文计算 Al₂₃O₂₇N₅ 结构的 C_{11} 值与实验值符合较好, 而对于 C_{44} 值, 现有的理论计算值均比实验值要大. 另外两种结构的各力学常数和 Al₂₃O₂₇N₅ 的 C_{12} 值尚未见实验报道. Graham 等^[22] 提出 Al₂₃O₂₇N₅ 结构中的弹性常数 C_{12} 可由公式 $C_{12} = C_{11} - 2C_{44}$ 确定, Onyekwelu 等^[9] 的计算曾表明这是相当不合理且值得探究的, 而我们的计算也验证了这一点, 由上述公式得到的 C_{12} 值为负值, C_{12} 变得无意义. 随着缺陷空位数的增加, 弹性常数 C_{11} 和 C_{44} 均表现出减小的趋势; 对于 C_{12} 来说, Al₂₄O₂₄N₈, Al₂₃O₂₇N₅ 和 Al₂₂O₃₀N₂ 表现为先增大后减小. Onyekwelu 等计算的这三种结构的弹性常数变化趋势与本文计算的趋势相同. 但不能肯定这是否由电子结构的差异造成.

硬度表征固体材料抵抗弹性和塑性变形的能力, 与材料的微观和宏观性质息息相关, 并决定材料的刚性、大的配位数和高共价键成分等. B, G 和 E 通常可以用来表征材料硬度, 不同材料的硬度关系和体模、剪模、弹性模量的具体关系虽不尽相同, 但一般来讲, B, G 和 E 越大, 材料硬度越大^[23]. 图 2(a) 绘制出用 mol% AlN 表示 Al₂O₃-AlN 固溶区内各结构的 B, G 和 E 值的变化. 由图 2 可知, Al₂O₃-AlN 固溶区内的结构 B, G 和 E 值均比较大, 材料硬度比较高. 硬度大小表现为: Al₂₄O₂₄N₈ > α -Al₂O₃ > Al₂₃O₂₇N₅ > AlN > Al₂₂O₃₀N₂, 结果显示 Al₂₄O₂₄N₈ 硬度表征不太准确, 其硬度应该小于 α -Al₂O₃, 这可能与 C_{44} 值偏大有关. 其他值和已存在的 α -Al₂O₃, Al₂₃O₂₇N₅ 和 AlN 实验数据^[24] 相符合. 16.7mol%—50 mol% AlN 区内的三种材料随着缺

陷空位数的增加 (mol% AlN 降低), 晶体结构中原子之间的平均价键强度降低, 材料对剪切形变能力变小, 材料硬度降低.

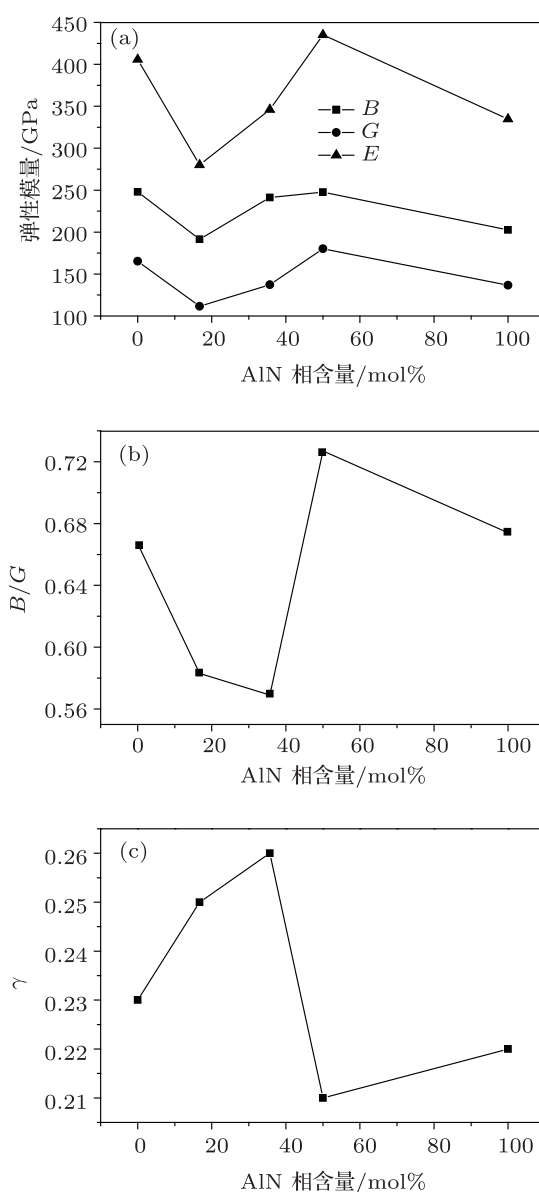


图2 固溶区内五种不同晶体结构的力学量变化 (a) B, G, E 值; (b) B/G 值; (c) γ 值

基于 Pugh^[25] 的经验判据, 体积模量与剪切模量的比值 $G/B < 0.5$ 时, 材料表现为延性, 比值越小延性越好, 反之表现为脆性, 比值越大脆性越强. 图 2(b) 用 mol% AlN 表示 Al_2O_3 -AlN 固溶区内各结构的 G/B 计算结果, $\text{Al}_{24}\text{O}_{24}\text{N}_8$, $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$, $\text{Al}_{22}\text{O}_{30}\text{N}_2$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 AlN 均表现为脆性材料, 在 0—50 mol% AlN 区域内, 两种缺陷结构的脆性较低, 我们认为这与多晶材料中存在的点缺陷对其延性具有积极的影响有关. 可以看出 $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$ 在这五种结构中脆性最低. 另外, 泊松比也是描述材料弹性行为的一个重要的物理量, 它可以表征材料最大拉伸强度和最大剪切强度之比, 按照断裂行为的判据, $\gamma < 1/3$ 的材料属于脆性材料. 图 2(c) 给出了泊松比的计算结果与 G/B 的计算结果一致. AlN- Al_2O_3 固溶区内硬度均较高, 但 $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$ 在这几种结构中的脆性最低, 可以说明 $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$ 具有比其他几种力学结构更加优异的抗弯性能.

立方晶体结构和六方晶体结构的力学稳定判断标准如 (6) 和 (7) 式描述:

$$\begin{aligned}
 C_{11} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0, \\
 C_{44} > 0, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0,
 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned}
 C_{44} > 0, \quad C_{11} > |C_{12}|, \\
 C_{33}(C_{11} + C_{12}) > 2C_{33}^2.
 \end{aligned} \quad (7)$$

尖晶石相三种 AION 结构和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及 AlN 均满

足力学稳定的标准^[26], 由此可以判断建立的结构模型是力学稳定的. 由立方结构的各向异性因子 A 可以判断结构的弹性各向异性, 表达式为^[27]

$$A = \frac{2C_{44} + C_{12}}{C_{12}} - 1. \quad (8)$$

计算可得, 尖晶石型三种结构各向异性因子值分别为 0.66, 0.64 和 0.90, 均为晶体结构上的各向异性, 并且均具有一定程度的扭曲.

3.2 能带结构和态密度

计算的 Al_2O_3 -AlN 固溶区内尖晶石相三种 AION 结构和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlN 的能带图如图 3(a)—(e) 所示, 图 3(a)—(e) 依次表示 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_{22}\text{O}_{30}\text{N}_2$, $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$, $\text{Al}_{24}\text{O}_{24}\text{N}_8$ 和 AlN 的能带结构. 由图 3 可知, 各结构能带中导带底和价带顶均在同一高对称点 G 上, 为明显的直接宽带隙结构. 尖晶石 AION 三种结构和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlN 的能带结构均较为平坦, 表现出离子化合物的特征, 费米能级都未穿过价带的顶部, 表现出典型的绝缘体特征. 另外可以看出, 费米能级附近的能级主要集中在 -8 — 0 eV 左右. 当 AlN 含量小于等于 35.7% 时, 随着 AlN 含量的增加, 费米能级附近的能级条数增加, 能带的电子有效质量变小, 非局域程度变广, 原子轨道的扩展性增强; 当 AlN 含量大于 35.7% 时, 变化趋势相反.

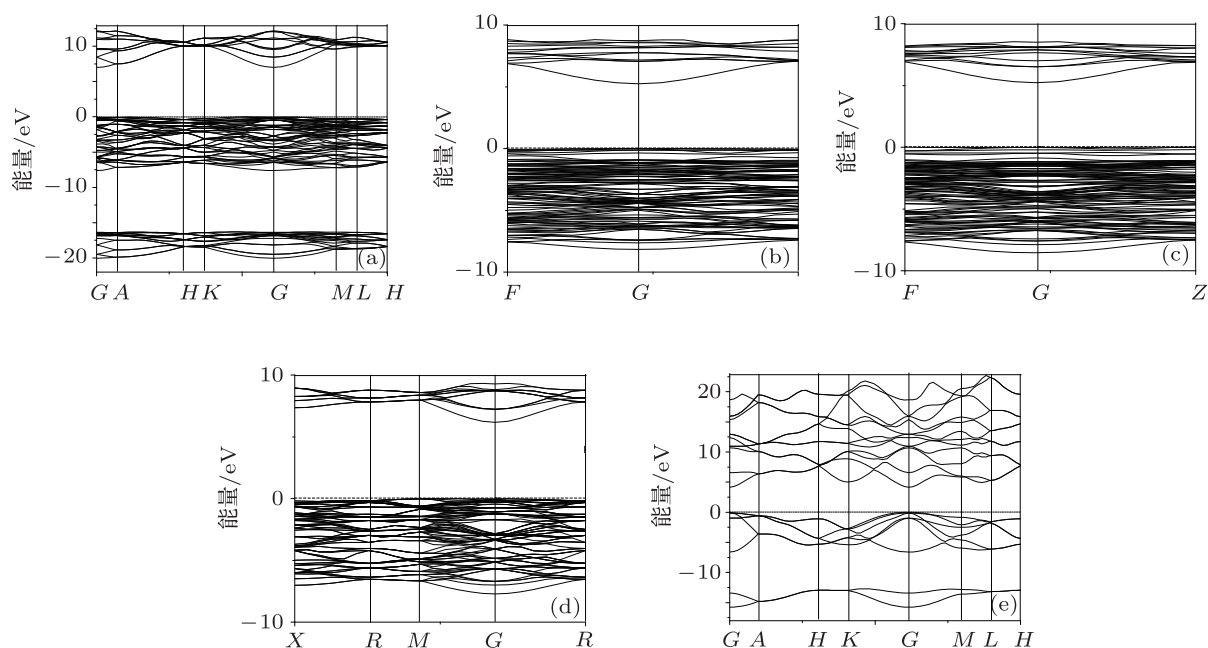


图 3 固溶区内五种不同晶体结构的能带图 (a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; (b) $\text{Al}_{22}\text{O}_{30}\text{N}_2$; (c) $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$; (d) $\text{Al}_{24}\text{O}_{24}\text{N}_8$; (e) AlN

本文计算的 α - Al_2O_3 , $\text{Al}_{22}\text{O}_{30}\text{N}_2$, $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$, $\text{Al}_{24}\text{O}_{24}\text{N}_8$ 和 AlN 的带隙值 E_g 分别为 6.955, 5.245, 5.230, 6.127 和 4.155 eV. 计算的 $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$ 的带隙值 5.230 eV 略小于 French^[28] 曾报道的 X 射线光电子能谱测出的实验值 6.2 eV, 这是由于密度泛函理论本身的计算误差造成的, 并不影响对电子结构的理论分析. 图 4 给出了用 mol% AlN 表示 Al_2O_3 - AlN 固溶区内各结构的能隙值变化. 由图 4 可知, 在 0—50 mol% AlN 区域内, 随着 AlN 含量增加, 带隙值表现出先减小后增大的趋势, $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$ 的带隙值最小, 这与 Onyekwelu 等^[9] 的计算结果一致.

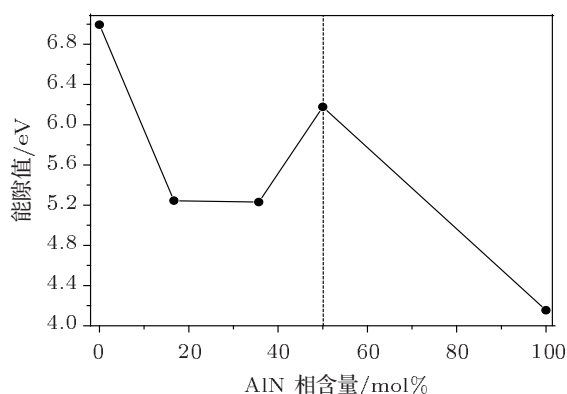


图 4 mol% AlN 表示的 Al_2O_3 - AlN 固溶区内各结构的能隙值变化

尖晶石型 $\text{Al}_{24}\text{O}_{24}\text{N}_8$, $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$ 和 $\text{Al}_{22}\text{O}_{30}\text{N}_2$ 的态密度如图 5(a)—(c) 所示. 总态密度主要由 Al 原子的 3p, 3s 态和 O, N 原子的 2p, 2s 态的电子组成. 由图 5(a) 可知, 对于理想态 $\text{Al}_{24}\text{O}_{24}\text{N}_8$, 总态密度主要分布在三个能量区间: -18.8 — -15.2 eV, -7.7 — 0 eV 和 6.2 — 9.3 eV. 通过分析 Al 原子的 3p, 3s 态和 O, N 原子的 2p, 2s 轨道投影态密度图可知, -18.8 — -15.2 eV 之间的价带主要是由 O 和 N 的 2s 轨道贡献, 有少量 Al 原子的 3p 态与之发生杂化. 费米能级附近的价带主要由 O, N 原子的 2p 态贡献, 另外还有部分 Al 原子的 3p, 3s 态, 这说明 AlON 存在一定的 p-p 和 s-p (Al 原子的 3p, 3s 和 O, N 原子的 2p) 轨道相互作用. 导带主要由 Al 原子的 3p, 3s 态贡献. 这种共价键和离子键共存的电子结构容易使材料拥有优异的力学性能^[29]. 图 5(b) 和 (c) 所示的其他两种结构 ($\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$, $\text{Al}_{22}\text{O}_{30}\text{N}_2$) 的态密度分布与此相似, 但存在一定的差异. 另外, 总态密度图显示, 随着尖晶石结构中空位缺陷数增加, 能量轻微地向低能量端移动.

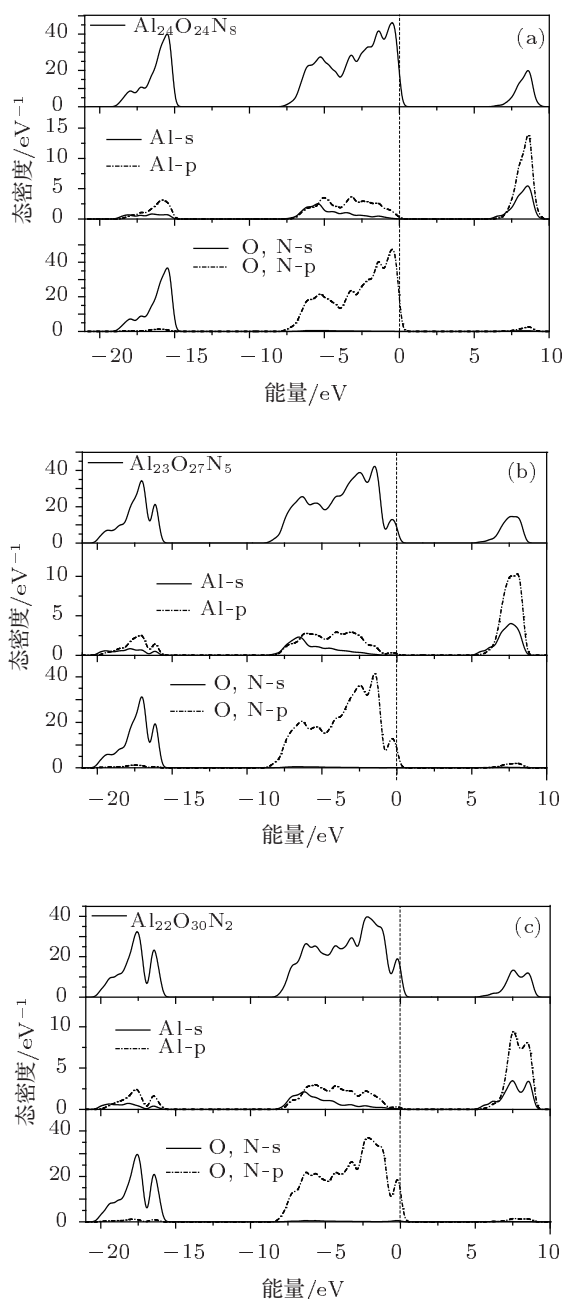


图 5 尖晶石相 AlON 态密度 (a) $\text{Al}_{24}\text{O}_{24}\text{N}_8$; (b) $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$; (c) $\text{Al}_{22}\text{O}_{30}\text{N}_2$

4 结论

基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法, 运用 VCA 方法研究了 AlON 三种尖晶石相结构 $\text{Al}_{24}\text{O}_{24}\text{N}_8$, $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$, $\text{Al}_{22}\text{O}_{30}\text{N}_2$ 及 α - Al_2O_3 , AlN 的力学性能和电子结构. 结果证明 VCA 法应用到 AlON 结构计算中是可行的. 力学常数计算结果与实验数值相符, 表征硬度的力学量值反映的硬度变化趋势与实验基本一致; Al_2O_3 - AlN 固溶区内

五种结构均为脆性性质且 $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$ 脆性最低, 其硬度高、脆性低的特点反映了 $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$ 优异的抗弯强度性能; 五种结构满足力学结构上的稳定性, 立方尖晶石相 AION 表现为弹性各向异性. 能带分析表明这五种结构均为直接宽带隙结构, 并表现出

典型离子化合物特征, $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$ 带隙值 5.230 eV 与实验值符合较好; 尖晶石相 AION 态密度图显示, 阴离子的 2p 态和阳离子的 3s, 3p 态在费米能级附近发生了轨道杂化.

- [1] McCauley J M, Parimal P, Chen M W, Gilde G, Strassburger E, Paliwal B, Ramesh K B, Dandekar D P 2009 *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** 223
- [2] Corbin N D 1989 *J. Eur. Ceram. Soc.* **5** 143
- [3] Onyekwelu U O, Lowther J E 2008 *Phys. Rev. B* **77** 094129
- [4] Wahl J M, Hartnett T M, Goldman L M 2005 *Proc. SPIE* **5786** 71
- [5] McCauley J M, Corbin N D 1979 *J. Am. Ceram. Soc.* **62** 476
- [6] Hartnett T M, Maguire E A, Gentilman R L, Corbin N D, McCauley J W 1982 *Cera. Eng. Sci. Proc.* **3** 67
- [7] McCauley J M 1978 *J. Am. Ceram. Soc.* **61** 372
- [8] Chang M F, Rudi M, Hubertus T H, Gijsbertus D W 2001 *J. Am. Ceram. Soc.* **84** 2633
- [9] Onyekwelu U O, Lowther J E 2010 *Chem. Phys. Lett.* **494** 323
- [10] Pan L, Lu T C, Su R, Wang Y Z, Qi J Q, Fu J, Zhang Y, He D W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 027101 (in Chinese) [潘磊, 卢铁城, 苏锐, 王跃忠, 齐建起, 付佳, 张焱, 贺端威 2012 物理学报 **61** 027101]
- [11] Bellaiche L 2000 *Phys. Rev. B* **61** 7877
- [12] Winkler B, Pickard C, Milman V 2002 *Chem. Phys. Lett.* **362** 266
- [13] Ramer N J, Rappe A M 2000 *Phys. Rev. B* **62** 743
- [14] Zhang H L, Punkkinen M P J, Johansson B, Hertzman S, Vitos L 2010 *Phys. Rev. B* **81** 184105
- [15] Sin'ko G V, Smirnow N A 2002 *J. Phys.: Condens Matter* **14** 6989
- [16] Ding Y C, Xiao B 2011 *Acta Phys. Chim. Sin.* **27** 1621 (in Chinese) [丁迎春, 肖冰 2011 物理化学学报 **27** 1621]
- [17] Wang Y L, Cui H L, Yu B R, Chen X R 2008 *Commun. Theor. Phys.* **49** 489
- [18] Shang S L, Wang Y, Liu Z K 2007 *Appl. Phys. Lett.* **89** 131909
- [19] Gladden J R, Jin H S, Maynard J D, Saxe P W, Page Y L 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 392
- [20] Kim K, Lambrecht W R L, Segall B 1996 *Phys. Rev. B* **53** 16310
- [21] McNeil L E, Grimsditch M, French R H 1993 *J. Am. Ceram. Soc.* **76** 1132
- [22] Graham E K, Munly W C, McCauley J M, Corbin N D 1988 *J. Am. Ceram. Soc.* **71** 807
- [23] Ye H G, Chen G D, Zhu Y Z, Zhang J W 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5376 (in Chinese) [耶红刚, 陈光德, 竹有章, 张俊武 2007 物理学报 **56** 5376]
- [24] McCauley J W 2001 *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (Oxford: Elsevier) p127
- [25] Pugh S F 1954 *Philos. Mag.* **45** 823
- [26] Yu B H, Liu M L, Chen D 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 087105 (in Chinese) [余本海, 刘墨林, 陈东 2011 物理学报 **60** 087105]
- [27] Oganov A R, Dorogokupets P I 2003 *Phys. Rev. B* **67** 224110
- [28] French R H 1990 *J. Am. Ceram. Soc.* **73** 477
- [29] Tang X, Lü H F, Ma C Y, Zhao J J, Zhang Q Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7806 (in Chinese) [唐鑫, 吕海峰, 马春雨, 赵纪军, 张庆瑜 2008 物理学报 **57** 7806]

Investigation of the electronic and mechanical properties of Al_2O_3 -AlN solid solution by virtual crystal approximation*

Wang Ying¹⁾ Lu Tie-Cheng^{1)2)†} Wang Yue-Zhong¹⁾ Yue Shun-Li¹⁾
Qi Jian-Qi^{1)3)‡} Pan Lei¹⁾

1) (Key Laboratory of Radiation Physics and Technology of Ministry of Education, Department of Physics, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

2) (International Center for Material Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, China)

3) (Key Laboratory for High Energy Density Physics and Technology of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

(Received 18 December 2011; revised manuscript received 20 January 2012)

Abstract

Based on the density functional theory within plane-wave pseudopotential method, the band structure and elastic properties of spinel $\text{Al}_{(64+x)/3}\square_{(8-x)/3}\text{O}_{(32-x)}\text{N}_x$ ($x = 2, 5, 8$) and α - Al_2O_3 , AlN are calculated. The spinel $\text{Al}_{(64+x)/3}\square_{(8-x)/3}\text{O}_{(32-x)}\text{N}_x$ ($x = 2, 5, 8$) are calculated by using the ‘virtual crystal approximation’. The results prove it possible to study the $\text{Al}_{(64+x)/3}\square_{(8-x)/3}\text{O}_{(32-x)}\text{N}_x$ ($x = 2, 5, 8$) by this approximation. The calculated elastic constants and hardness features accord well with the experimental results. The five structures in the Al_2O_3 -AlN solid solution region all show brittle features and the $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$ shows the lowest brittleness. High hardness and low brittleness reflect that $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$ has a great flexural strength. Elastic property analysis confirms the mechanical stability, it also reveals that AlON has highly elastic anisotropy. Band structure analysis shows that the spinel AlON and α - Al_2O_3 , AlN are both direct bandgap materials. Hybridizations take place between Al-3p, 3s and O, N-2p orbitals near the Fermi level in the AlON. The calculated results are consistent with relevant experimental results, which provides a theoretical method and reference for the further study.

Keywords: AlON, virtual crystal approximation, electronic properties, mechanical properties

PACS: 71.15.Ap, 62.20.-x, 62.20.de, 71.20.-b

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50872083), the Fund of Aeronautics Science, China (Grant No. 20100119003), and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. 2009SCU11126).

† E-mail: lutiecheng@vip.sina.com

‡ E-mail: qjianqi@scu.edu.cn