

过渡金属化合物 OsB_2 与 OsO_2 低压缩性的 第一性原理计算研究*

梁拥成^{1)†} 郭万林¹⁾ 方 忠²⁾

1) 南京航空航天大学纳米科学研究所, 南京 210016)

2) 中国科学院物理研究所北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100080)

(2006 年 8 月 17 日收到, 2007 年 3 月 15 日收到修改稿)

利用基于密度泛函理论平面波赝势法的第一性原理计算, 研究了过渡金属化合物 OsB_2 和 OsO_2 的金红石相、黄铁矿相与萤石相三种结构在高压下的状态方程和结构特性以及 OsO_2 可能的高压相变. 理论计算结果支持 OsB_2 与 OsO_2 的萤石相是潜在超低可压缩性的硬性材料. 同时, 也分析了它们的电子结构, 力求理解大体变模量和高硬度的微观机制. 结果表明, 可以利用过渡金属高的价电子浓度, 掺入硼、氧、碳、氮等轻的元素形成强的方向键, 这可能提供了一种合成超硬材料的新途径.

关键词: 过渡金属化合物, 密度泛函理论, 低压缩性, 高压

PACC: 6220, 6400, 6250

1. 引 言

由于超硬材料具有高硬度的优良性质, 一直在工业中有广泛应用^[1]. 在自然界中, 金刚石是最硬(硬度值为 $78.4\text{--}98\text{ GPa}$)^[2]也是具有最大体变模量(446 GPa)^[3]的材料. 然而在高温下, 它易于同二价金属发生化学反应, 因而很难作为工业切屑工具广泛使用. 因此, 高压研究中的一个重要领域就是寻找新的具有稳定热性质和化学性质的超硬材料, 这方面的研究持续吸引着人们的兴趣^[4-9]. 为了能设计和合成出新的超硬材料^[10], 一方面人们利用碳、氮、硼、氧等小原子元素, 形成类似于金刚石结构的三维立体强共价键化合物, 例如 C_3N_4 ^[11]和 BN ^[12]等; 另一方面过渡金属元素可能提供了一条新的途径. 由于过渡金属元素具有高的价电子浓度使其具有极大的体变模量、极强的抵抗弹性变形的能力. 可是这些价电子形成的大都是金属键, 不能有效地阻止位错的发生和运动, 因而纯过渡金属往往呈现低的硬度值. 然而, 将碳、氮、硼、氧等轻元素掺入到过渡金属中, 使其可能形成有方向性的共价键, 从而极大地提

高它们的硬度, 增强了它们抵抗塑性变形的能力. WC ^[13]和 TiO_2 ^[14]就是很好的例子.

近年来, 高压实验测定了钨的状态方程, 发现其体变模量在 $395\text{--}462\text{ GPa}$ 范围内^[15-17], 与金刚石相当, 具有超低可压缩性. 但它的硬度值大约只有 4 GPa 左右, 因而还远不能称为超硬材料. 然而, 可以利用它高的价电子浓度, 加入硼、碳、氮、氧等小的原子, 形成钨化合物, 可能会成为潜在的超硬材料. 这吸引了一些研究者来研究它们的结构、力学与电子特性^[18-21]. 在实验上, Cumberland 等^[22]试图合成 OsC 与 OsN 没有获得成功, 可是成功合成了 OsB_2 , 而且对 OsB_2 还进行了高压状态方程测定与硬度划痕实验, 报道其体变模量应该在 $365\text{--}395\text{ GPa}$ 范围内, 硬度值至少在 19.6 GPa 以上. 这些数值都是非常高的, 高于 B_4C , SiC , Al_2O_3 和 $c\text{-BN}$ 等硬性材料的体变模量和硬度值, 甚至接近金刚石的体变模量和硬度值, 因而具有潜在的实际应用价值. 对于钨的氧化物(例如 OsO_2), 可能因为它有毒, 且对其高压研究需要专门的高压装置, 因而人们对它的研究尚不充分. 可是我们注意到与它具有相同价电子数和同

* 国家自然科学基金(批准号: 90303022, 10334090, 10425418, 60576050, 10372044, 50275073, 10602023) 国家重点基础研究发展规划(批准号: 2005CB724400) 中国科学院知识创新工程、教育部创新团队发展计划和科技创新工程重大项目培育基金(批准号: 705021) 资助的课题.

† E-mail: liangyc_hf@163.com

构的 RuO_2 存在着体变模量高达 399 GPa 的高压相^[23-26]. 如果 OsO_2 存在相同结构的高压相, 那么它的体变模量可能更高. 另外, 导电的钷氧化物可以作为微电子装置中连接半导体器件的导线和铁电存储装置中的电极. 因此研究 OsO_2 在高压下的特性也是非常必要并有意义的.

据作者了解, 目前对 OsB_2 和 OsO_2 高压的理论研究非常少^[27], 深入的理论研究是很需要的, 特别是它们的超低压压缩性质. 为此, 本文运用基于密度泛函理论平面波赝势法的第一性原理计算, 研究了 OsB_2 和 OsO_2 的金红石(rutile)相、黄铁矿(pyrite)相和萤石(fluorite)相的状态方程以及 OsO_2 可能的高压相变. 同时分析和研究它们的晶格结构和电子结构来解释其低压缩性和高硬度力学特性的物理微观机制.

2. 计算方法

对高压下 OsB_2 和 OsO_2 的全部计算, 采用基于密度泛函理论的平面波赝势法第一性原理程序包 BSTATE^[28] 完成的. 对于 Os, B 和 O 原子分别基于价态构形 $5d^7 6s^1 6p^0 6f^0$, $2s^2 2p^1 3d^0$ 和 $2s^2 2p^4 3d^0$ 以及相对论芯核, 产生 Vanderbilt 超软赝势^[29]. Perdew, Burke 和 Ernzerhof^[30, 31] 的广义梯度近似格式用来作为交换关联密度函数.

我们仔细检测了平面波展开截断能量和动量空间抽样点数目对计算结果收敛性的影响, 获得对所有研究体系的每个分子绝对总能量收敛性好于 $2 \times 10^{-3} R_y$. 在后面的计算中, 所有体系的动能和电荷密度的平面波展开截断能量分别为 $42.25 R_y$ 和 $400 R_y$, 而对 OsB_2 体系, OsO_2 的金红石相、黄铁矿相和萤石相体系的动量空间抽样积分分别采用 $14 \times 16 \times 14$, $14 \times 14 \times 16$, $14 \times 14 \times 14$ 和 $14 \times 14 \times 14$ Monkhorst-Pack 的网格^[32].

对于四种钷的化合物相, 在很宽体积范围内进行了自洽的总能量计算. 对于 OsO_2 金红石相的四方晶格, 且存在内部坐标, 需要在每个固定体积点进行结构优化. 在优化的过程中改变晶格比 c/a , 允许内部坐标弛豫, 把系列 c/a 构形下的能量进行二次抛物线拟合以获得最低能量下晶格参数, 此晶格参数的总能量作为该体积的能量. 特别对于正交的 OsB_2 结构, 需要进行两步优化, 计算量非常大. 计算 OsO_2 黄铁矿相时也进行了内部坐标优化.

3. 结果及讨论

3.1. 状态方程

对于每个固定相在一定体积范围内自洽地计算出优化结构的总能量 $E(V)$, 使用最小二乘法拟合三阶 Birch-Murnaghan 状态方程^[33]

$$E(V) = -\frac{9}{16} B_0 \left[(4 - B'_0) \frac{V_0^3}{V^2} - (14 - 3B'_0) \frac{V_0^{7/3}}{V^{4/3}} + (16 - 3B'_0) \frac{V_0^{5/3}}{V^{2/3}} \right] + E_0, \quad (1)$$

获得此材料在零压下的平衡体积 V_0 、体变模量 B_0 和体变模量对压力的一阶导数 B'_0 . 再把(1)式对体积 V 求导数, 从而可得

$$P(V) = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \times \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\}. \quad (2)$$

(2) 式就完全决定不同体积下对应的计算静水压力 P .

图 1 显示了 OsB_2 和 OsO_2 的金红石相、黄铁矿相及萤石相的计算压力与体积的关系曲线(状态方程), 同时也给出了金刚石和六角密堆(hcp)结构纯金属钷的计算状态方程作为参照. 表 1 列出了计算所得的零压平衡状态下的结构参数、拟合三阶状态方程(1)的数值结果以及取自其他文献的数据. 这里 R 表示金红石相, P 表示黄铁矿相, F 表示萤石相. 从图 1 可定性地看出, 在压力作用下不可压缩性由高到低的顺序依次为: 金刚石、纯金属钷、 OsO_2 萤石相、 OsB_2 、 OsO_2 黄铁矿相、 OsO_2 金红石相. 金刚石是

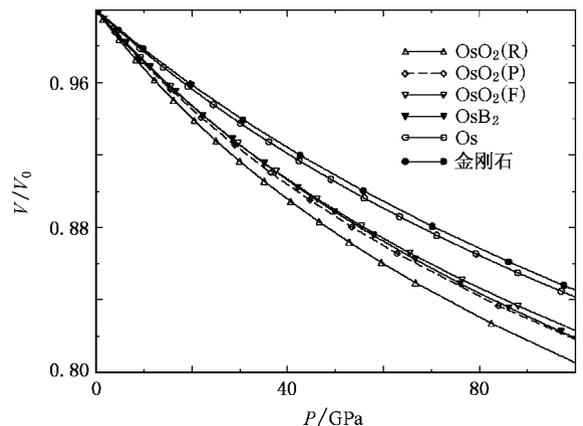


图 1 金刚石、Os、 OsB_2 和 OsO_2 金红石相、黄铁矿相及萤石相的计算压力与相对体积的关系曲线

最难以压缩的材料,表 1 给出金刚石的体变模量为 436.8 GPa,极好地重现了实验结果;而纯金属锇的体变模量计算值为 410.0 GPa,可见它的不可压缩性接近于金刚石,也是超低可压缩性材料。

对于正交 OsB₂,结构优化得到在零压平衡状态下晶格常数分别为 0.4686, 0.2900 和 0.4109 nm,非常符合实验值 0.4684, 0.2872 和 0.4076 nm^[20],误差均在 1% 之内;而且定义硼原子在单胞内相对位置的内部坐标 u, v 也与实验结果相符很好,这说明本文计算有着很高的准确性.在表 1 中,直接状态方程拟合给出 OsB₂ 的体变模量为 329.8 GPa,其对压力的一阶导数 $B'_0 = 4.17$. 因为考虑到广义梯度近似往

往高估了平衡体积而低估了体变模量,所以我们约束适当的平衡体积去拟合状态方程,从而使高估的平衡体积对体变模量的影响有所改善.把 OsB₂ 的平衡体积约束为实验体积去拟合,得到更大的体变模量为 342.6 GPa,这个数值非常接近于 Cumberland 等^[22]实验测定值 365—395 GPa. 实验与理论计算均一致给出 OsB₂ 有极大的体变模量,表明了 OsB₂ 应该是超低可压缩性的材料.最近, Gou 等^[27]采用广义梯度近似的的第一性原理计算给出了 OsB₂ 的剪切模量为 168 GPa,并且利用 Gao 等^[34]的半经验理论估算 OsB₂ 的硬度值为 27.9 GPa,这是一种较硬的、但不是超硬材料(硬度值高于 40 GPa).

表 1 零压下金刚石、Os、OsB₂ 和 OsO₂ 的金红石相、黄铁矿相及萤石相的晶格常数、轴间比、内部坐标、体变模量和体变模量对压力导数

材料	a_0/nm	c/a	b/a	u	v	B_0/GPa	B'_0
金刚石	0.3568					436.8	3.30
	0.3537 ^[19]					438 ^[19]	3.55 ^[19]
	0.3567 ^[31]					446 ^[31]	3.0 ^[31]
Os(hcp)	0.2764	1.576				410.0	4.7
	0.2746 ^[19]	1.578 ^[19]				403 ^[19]	4.36 ^[19]
	0.2734 ^[15]	1.580 ^[15]				462 ^[15]	2.4 ^[15]
	0.2733 ^[16]	1.580 ^[16]				411 ^[16]	4.0 ^[16]
	0.2735 ^[17]	1.579 ^[17]				395 ^[17]	4.5 ^[17]
OsB ₂	0.4686	0.877	0.619	0.056	0.637	329.8	4.17
	0.4684 ^[20]	0.870 ^[20]	0.613 ^[20]			(342.6)	(4.24)
	0.46832 ^[21]	0.870 ^[21]	0.613 ^[21]	0.058 ^[21]	0.632 ^[21]	365—395 ^[22]	1.4—4.0 ^[22]
OsO ₂ (R)	0.4534	0.711		0.308		282.3	4.52
	0.451 ^[35]	0.707 ^[35]				(301.0)	(4.71)
	0.45003 ^[36]	0.708 ^[36]		0.308 ^[36]			
	0.4499 ^[19]	0.708 ^[19]				302 ^[19]	3.72 ^[19]
OsO ₂ (P)	0.4942			0.349		312.2	4.59
OsO ₂ (F)	0.4886			0.25		321.8	4.78
						(401.3)	(4.79)
	0.4763 ^[26]					411 ^[26]	

注:圆括号内数据表示拟合状态方程时体积固定为实验值或其他计算值。

对于 OsO₂ 的金红石相,由表 1 可知,理论计算得到零压平衡状态下晶格常数 $a_0 = 0.4534$ nm,轴间比 c/a 为 0.711 以及定义氧原子在单胞内相对位置的内部坐标 u 为 0.308,这些值均与实验测定值(0.451 nm, 0.707 和 0.308^[35, 36])一致.直接状态方程拟合给出它的体变模量为 282.3 GPa,如果平衡体积约束为实验体积去拟合状态方程,那么得到较高数值 B_0 为 301 GPa,与 Zheng^[19]的广义梯度近似平面波赝势法计算结果(302 GPa)一致.同时,文献[19]拟合所用每个原子的平衡体积(0.010748 nm³)非常接近于我们拟合所用的实验体积(0.010755 nm³).对于 OsO₂ 两种可能的高压黄铁矿相与萤石相,直接状态方程拟合获得体变模量值分别为

312.2 和 321.8 GPa.而 Lundin 等^[26]采用局域密度近似的全势线性糕模轨道法计算 OsO₂ 的萤石相的体变模量为 411 GPa.如果把他们计算的平衡体积约束为平衡体积去拟合 OsO₂ 的萤石相的状态方程,那么就能得到一个非常高的而且与他们所得结果一致的体变模量 401.3 GPa.从 OsO₂ 三个相的计算所得的体变模量可知:萤石相体变模量的计算值高达 401.3 GPa,应该是超低可压缩性的材料;而金红石相和黄铁矿相体变模量要低一些,但也是低压缩性的材料.另外,从 OsO₂ 的萤石相的计算可以发现,与局域密度近似相比,采用广义梯度近似计算得到的晶格常数要大 2.5% 左右,而体变模量要小 20% 左右,这与文献 25 对 RuO₂ 的计算是一致的.

对于很多材料,硬度随体变模量的增加而增加^[14]因而 OsO₂ 的萤石相应该是潜在的硬性材料. 我们计算了它的剪切模量为 242 GPa, 并且利用文献 [34] 的半经验理论估算它的硬度值至少为 26.8 GPa (因为估算时公式中离子度 f_i 取为金红石相 RuO₂ 的 0.687, 实际可能小于这个值, 硬度可能要更大些). 这说明 OsO₂ 的萤石相也是一个较硬的、但不是超硬的材料.

总之, 通过以上体变模量和硬度分析可知, OsB₂ 和 OsO₂ 的萤石相是超低可压缩性较硬材料, 而 OsO₂ 的金红石相和黄铁矿相体变模量要低一些, 但也是低压缩性材料.

3.2. 结构特性和高压相变

在常压下 OsB₂ 是正交结构, 空间群为 $Pmnm$, 每个单胞包含 2 个分子. 有 2 个锇原子处于 $\pm(1/4, 1/4, z)$ 位置, 其中 z 为 0.1535; 而 4 个硼原子占据 $\pm(u, 1/4, v; 1/2 - u, 1/4, v)$ 位置, 其中 u 和 v 是规定硼原子在单胞内的位置, 数值是相对于晶格基矢的, 称为内部坐标. 常压下实验值 u, v 分别为 0.058 0.632^[20, 21]. 在压力作用下, 我们用第一性原理计算对 OsB₂ 进行结构优化, 优化所得轴间比 $b/a, c/a$ 与压力的关系示于图 2(a)(b). 从图 2(a)(b) 可以看出, 当压力不断增加时, b/a 不断减小, 而 c/a 不断增大, 说明 OsB₂ 的可压缩性是各向异性的. 结构优化所得的内部坐标 u 和 v 随压缩体积关系由图 3(a) 和 (b) 给出. 显然, 内部的硼原子位置在压力作用下发生弛豫, 这将抵制 OsB₂ 体变模量的进一步提高.

与许多过渡金属氧化物^[36, 37] 一样, 常压下 OsO₂ 以金红石相结构(空间群为 $P4_2/mnm$) 结晶, 在四方晶格中每个单胞包含 2 个分子. 有 2 个锇原子处于 $(0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2)$ 位置; 而 4 个氧原子占据 $\pm(u, u, 0; u + 1/2, 1/2 - u, 1/2)$, 其中 u 是规定氧原子在单胞内相对位置的内部坐标, 它的实验值为 0.308. 在高压下, OsO₂ 应该有类似 RuO₂ 的高压相, 因为它们有相同的价电子和相同的常压晶格结构. 理论和实验研究表明, RuO₂ 高压相变依次为 CaCl₂ 型(空间群为 $Pnmm$)、黄铁矿相(空间群为 $Pa\bar{3}$) 和萤石相(空间群为 $Fm\bar{3}m$) 结构^[23-25]. 注意到高压相 CaCl₂ 型结构仅仅是金红石结构微小的正交扭曲, 物理性质变化不大, 因此在这里只研究黄铁矿

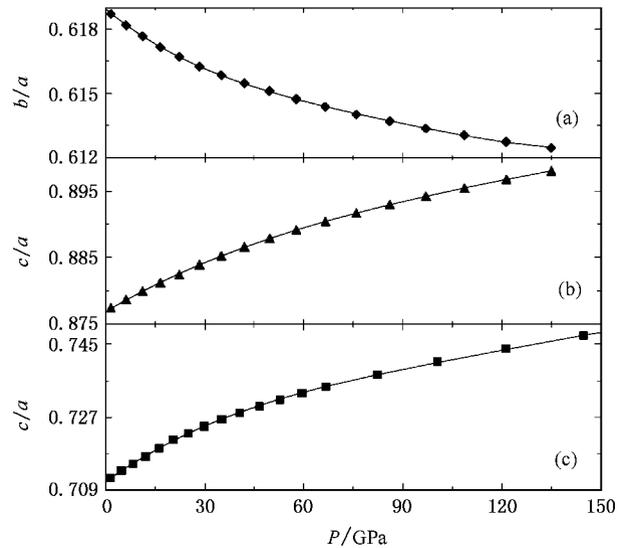


图 2 OsB₂ 和 OsO₂ 金红石相的轴间比与压力的关系曲线 (a) OsB₂ 的 b/a 与压力关系 (b) OsB₂ 的 c/a 与压力关系, (c) OsO₂ 金红石相的 c/a 与压力关系. 图中数据点表示计算值, 实线是多项式拟合值

相与萤石相结构. 对于黄铁矿相与萤石相结构, 锇原子占据 Wyckoff $4a(0, 0, 0)$ 位置, 形成面心立方子晶格, 氧原子处于 $8c(u, u, u)$ 位置. 它们的区别就是黄铁矿相结构中氧原子相对位置的内部坐标 u 在 0.349 附近, 而萤石相结构中 u 为 0.25. 这样就使氧原子从菱形结构变成立方结构, 从而使锇原子的配位数从不等距 6 + 2 个变成等距 8 个, 成为高度对称性结构. 其实, 萤石相结构是与金刚石结构相关的, 只是额外的氧原子占据金刚石结构剩下的 4 个对角线空位置, 使锇原子有更密集的 8 个氧原子作为最近邻, 而每个氧原子有 4 个锇原子作为最近邻. 因此, 它应该是超低压压缩性硬性材料的理想晶体结构.

我们对于高压下 OsO₂ 的金红石相、黄铁矿相和萤石相的稳定性、高压相变和结构特性进行了第一性原理计算研究. 图 4 给出 OsO₂ 金红石相、黄铁矿相和萤石相的单位分子体积与总能量的函数曲线. 从图 4 可以发现, 金红石相具有最低的总能量和最大的平衡体积, 在常压下最稳定. 当压力增加时, OsO₂ 的金红石相可能变化为黄铁矿相, 计算转变压力为 11.7 GPa; 压力继续增大到 62.1 GPa 时, 它又可能转变成萤石相结构. 在压力作用下, 结构优化给出 OsO₂ 的金红石相轴间比 c/a 与压力变化关系如图 2(c) 所示, 而金红石相与黄铁矿相的内部坐标 u 随压缩体积变化的关系由图 3(c) 和 (d) 给出. 可

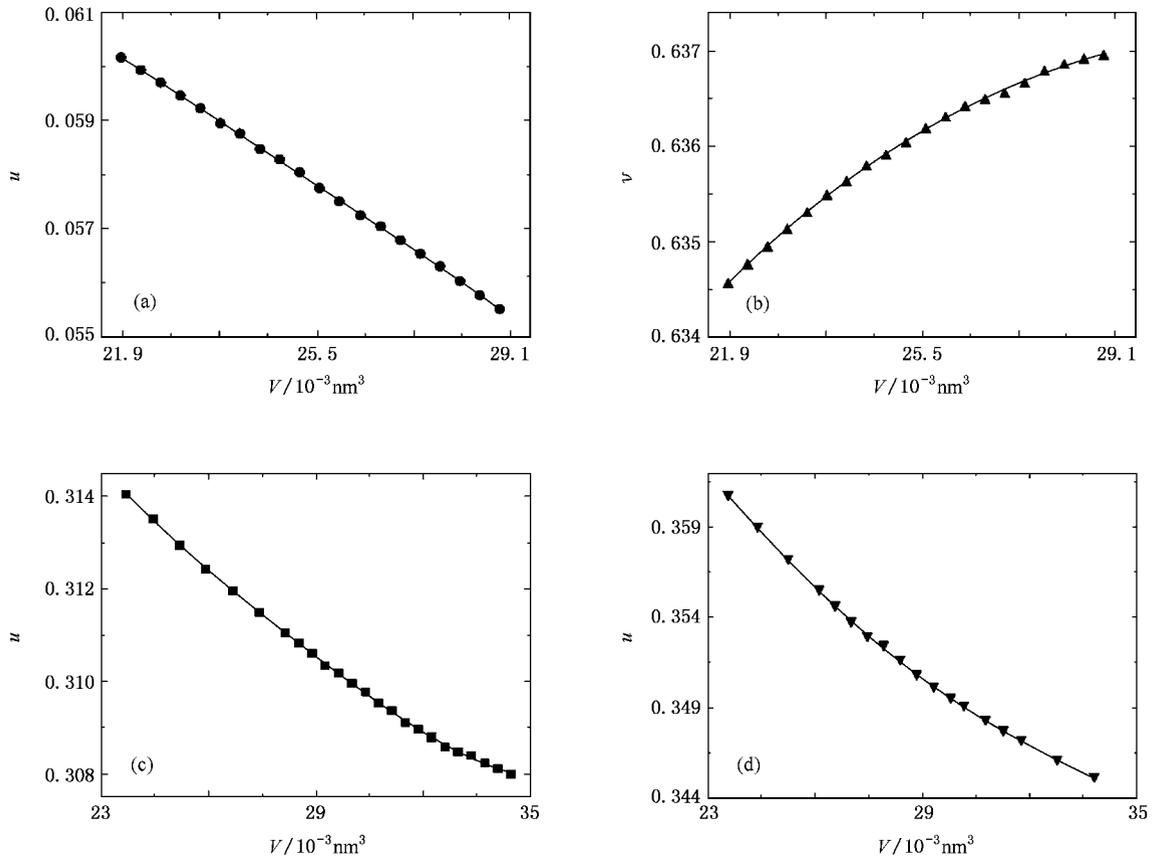


图3 OsB_2 和 OsO_2 金红石相及黄铁矿相的内部坐标与单位分子体积 V 的关系曲线 (a) OsB_2 的 u 与单位分子体积的关系, (b) OsB_2 的 v 与单位分子体积的关系 (c) OsO_2 金红石相的 u 与单位分子体积的关系, (d) OsO_2 黄铁矿相的 u 与单位分子体积的关系. 图中数据点表示计算值, 实线是多项式拟合值

可以看出, 定义氧原子内部位置的参数 u 在压力作用下是变化的, 表明金红石相与黄铁矿相结构内的氧原子在压力作用下会发生弛豫, 限制了总能量增加, 这说明金红石相与黄铁矿相晶格结构不利于它们体变模量的提高.

图5给出金刚石、 OsB_2 和 OsO_2 的三种相晶格常数压缩比与压力的关系曲线. 从图5可以看出, 正交 OsB_2 和四方 OsO_2 的金红石相都呈现很大的各向异性, 而且在这两种结构中, c 轴方向最不可压缩, 甚至比金刚石晶格更难压缩, 这与实验观察结果是一致的^[22].

3.3. 电子结构特性

下面我们计算并分析 OsB_2 和三种 OsO_2 相的电子结构, 力求定性地理解大体变模量和高硬度的物理微观机制.

对纯金属钷, 它具有极大体变模量主要可以从两个方面理解: 一方面它有很高的价电子浓度

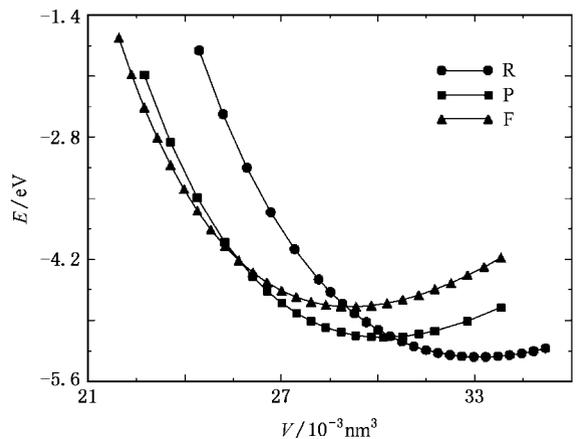


图4 OsO_2 金红石相、黄铁矿相及萤石相的计算总能量 E 与单位分子体积 V 的关系曲线

($0.572 \times 10^{-3} / \text{nm}^3$)^[22]; 另一方面 Grossman 等^[18]理论计算分析它已经具有强的方向键. 对于 OsB_2 , 当小的硼原子潜入到钷原子间隙中, 使得钷原子从 hcp 结构稍微扭曲为体心正交结构, 但仍然保持高的价

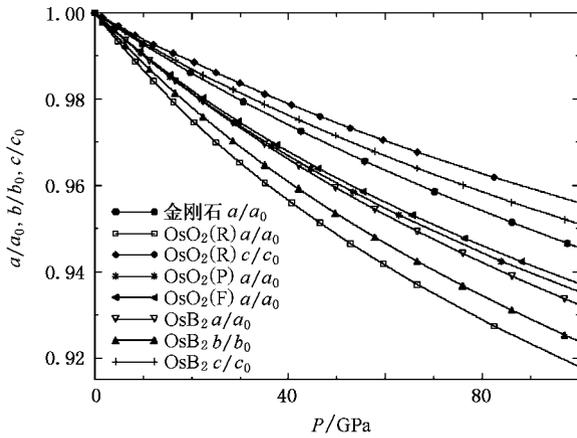


图5 金刚石、 OsB_2 和 OsO_2 金红石相、黄铁矿相及萤石相的相对晶格比与压力 P 的关系曲线

电子浓度($0.511 \times 10^{-3}/\text{nm}^3$)^[22]。这么高的价电子浓度是 OsB_2 超低压缩性的本质原因之一。另外,我们再分析 OsB_2 的电子结构。图 6(a)、(b)和(c)分别给出计算的 OsB_2 总态密度(TDOS)、硼与锇的轨道投影态密度(PDOS)。从图 6 可以看出, OsB_2 仍呈现金属特性,其电子结构特性主要由锇的 5d 轨道与硼的 2p 轨道控制,而且它们杂化程度很高,难以分清。 OsB_2 的 TDOS 可以粗略地分成三个部分:在能量 -10 — -3 eV 范围,硼的 2p 轨道与锇的 5d 轨道形成成键态;而在能量 -1 — 4 eV 范围内主要对应于

它们的反键态,在能量 -3 — -1 eV 范围,仍保持着纯金属锇原有的方向键。与纯金属锇相比,成键态已经饱和,反键态开始有所填充,所以 OsB_2 比纯金属锇的体变模量有所降低。这与 Grossman 等^[18]和 Zheng^[19]对 OsC 和 OsN 体变模量的解释是一致的。体变模量虽略微有所降低,但硼原子潜入到锇原子间隙中使晶格位错的产生与发射变得困难,因此 OsB_2 的硬度有很大提高,正如文献 [22] 的划痕实验呈现出的硬度值至少是锇的 5 倍。

对于 OsO_2 的萤石相,计算的 TDOS 和锇、氧的 PDOS 如图 7 所示,非常类似于 Lundin 等^[26]计算的 RuO_2 萤石相的结果。从图 7 可知,它呈现绝缘体特性,其电子结构主要由杂化的氧的 2p 轨道与锇的 5d 轨道决定。从电子结构方面考虑,它具有很高体变模量,超低压缩性主要两个原因。一是它的价电子浓度高达 $0.686 \times 10^{-3}/\text{nm}^3$;二是氧的 2p 轨道与锇的 5d 的 t_{2g} 轨道形成的成键态(-10 — -3 eV)被完全占据,而相应的反键态(0.1 — 4 eV)没有被占据。锇的 5d 的 e_g 轨道(-2.5 — -0.5 eV)基本上没有与氧的 2p 轨道成键,保持着纯金属锇原有的方向键。而它的硬度值远大于纯金属锇的硬度值,除了与 OsB_2 相似的机制外,还可能是由于能隙(约 1 eV)的形成。因为按照 Gao 等^[28]的研究,硬度主要取决于塑性变形,而塑性变形首先需要电子所成的键断裂,再

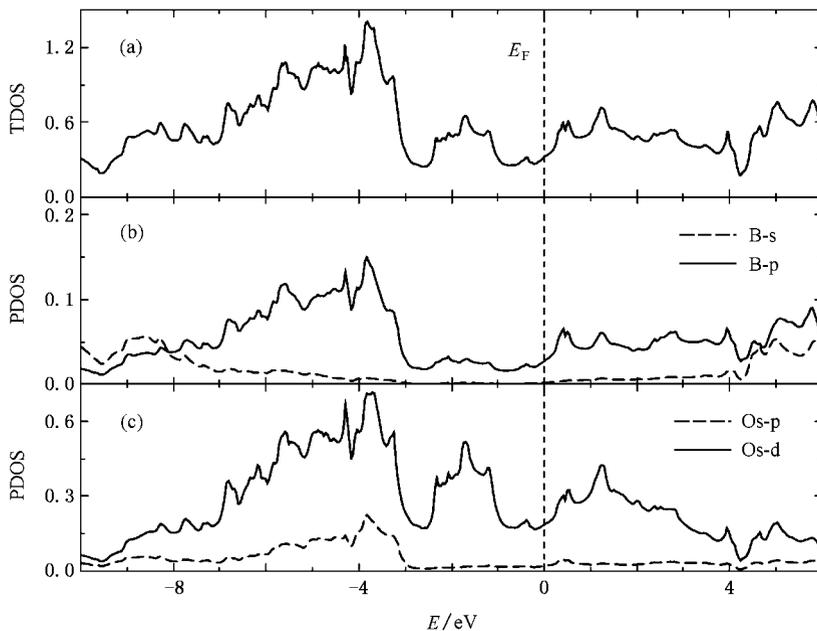


图6 OsB_2 的 TDOS 和 PDOS (a)TDOS, (b)硼的 s 和 p PDOS, (c)锇的 p 和 d PDOS

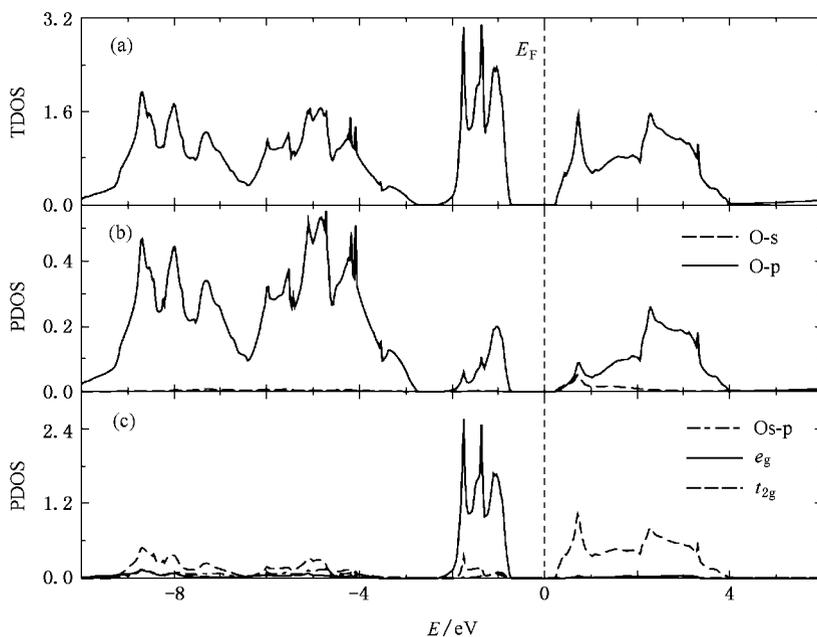


图 7 OsO₂ 萤石相的 TDOS 和 PDOS (a)TDOS ,(b)氧的 s 和 p PDOS ,(c)铱的 p 和 d PDOS

形成新键. 在能量上相当于成键的电子从价带激发到导带需要更大能量, 即更大的塑性变形的激活能.

图 8 和图 9 分别给出 OsO₂ 的黄铁矿相和金红石相的 TDOS 和铱、氧的 PDOS. 可以发现这两种结构相均呈现出金属性, 氧的 2p 轨道与铱的 5d 轨道也强烈杂化, 主导着它们的电子结构特性. 在能量 -9—-2 eV 范围内主要是铱的 5d 轨道与氧的 2p

轨道杂化形成的成键态; 而在能量 -2—6 eV 范围内是对应的反键态, 在能量 2 eV 附近分成两部分. 我们可以看到不但它们的成键态完全被填充, 而且反键态也有大量填充(在 -2—0 eV 能量范围内), 这就是使得 OsO₂ 的黄铁矿相和金红石相的体变模量与萤石相相比有所下降的电子结构方面的原因.

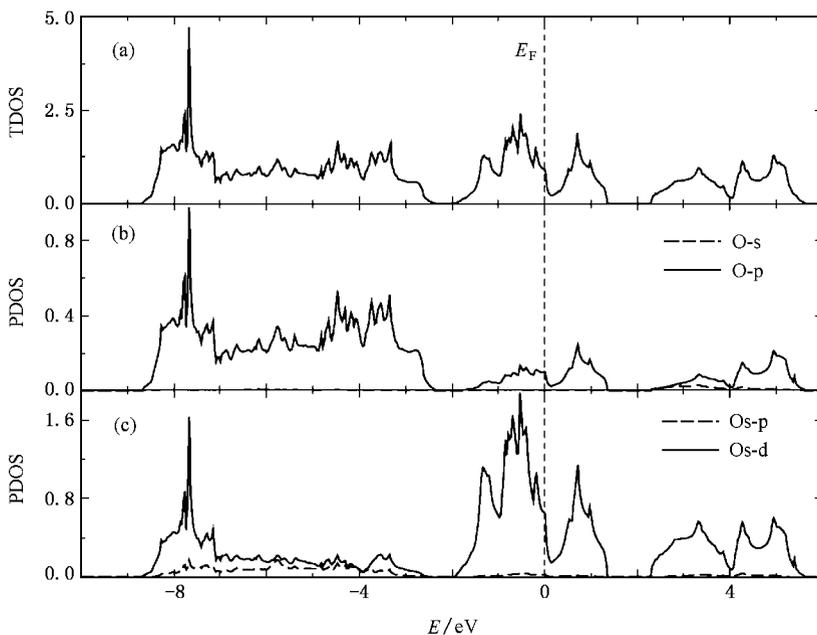


图 8 OsO₂ 黄铁矿相的 TDOS 和 PDOS (a)TDOS ,(b)氧的 s 和 p PDOS ,(c)铱的 p 和 d PDOS

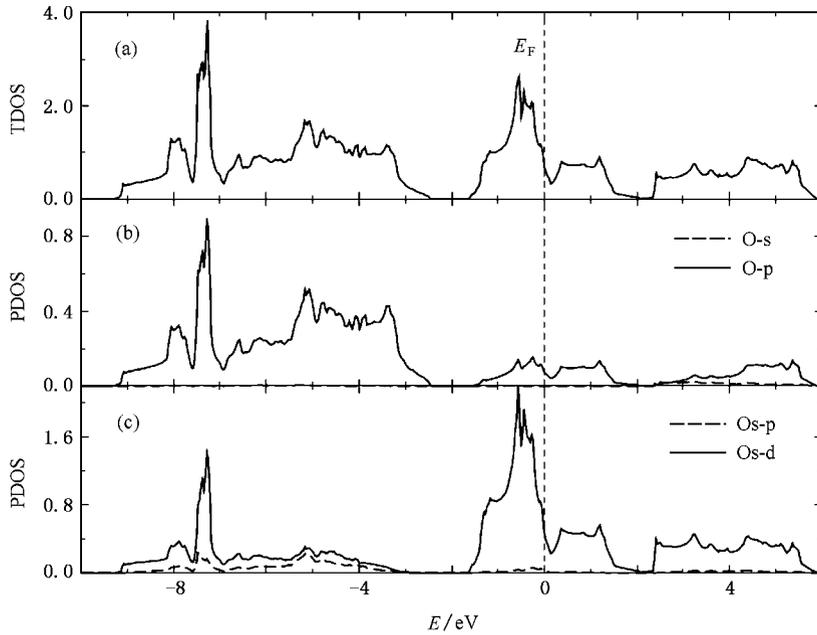


图9 OsO₂ 金红石相的 TDOS 和 PDOS (a) TDOS, (b) 氧的 s 和 p PDOS, (c) 铱的 p 和 d PDOS

4. 结 论

基于密度泛函理论上平面波赝势法的第一性原理计算,研究了在高压下 OsB₂ 和 OsO₂ 的金红石相、黄铁矿相及萤石相的状态方程、晶体结构、电子结构以及 OsO₂ 可能的高压相变.理论计算给出 OsB₂ 和 OsO₂ 的萤石相的体变模量分别为 342.6 和 401.3 GPa,是超低可压缩性材料;OsO₂ 的黄铁矿相和金红石相的体变模量要低一些,但也是低压缩性材料.并且根据半经验理论估算出 OsB₂ 和 OsO₂ 的萤石相

的硬度值分别为 27.9 和 26.8 GPa,是一种较硬的、但不是超硬的材料.分析了 OsB₂ 和三种 OsO₂ 相的晶体结构和电子结构,提供了它们低压缩性和高硬度的基本物理解释.

纯金属铱具有高的体变模量(410 GPa)和很低的硬度(约 4 GPa).加入硼或氧原子形成正交结构的 OsB₂ 或者萤石结构的 OsO₂ 后,在基本保持较高体变模量的同时大大提高了硬度.这表明可以利用过渡金属高的价电子浓度,掺入硼、氧、碳、氮等轻元素形成强的方向键,设计和合成超硬材料.

- [1] Hu X J, Ye J S, Zheng G Q, Cao H Z, Tan H C 2006 *Chin. Phys.* **15** 2170
- [2] Riedel R 2002 *Handbook of Ceramic Hard Materials* (New York: Wiley-VCH)
- [3] Occelli F, Loubeyre P, Toullec R L 2003 *Nat. Mater.* **2** 151
- [4] Mcmillan P F 2002 *Nat. Mater.* **1** 19
- [5] Tian J Z, Lü F X, Xia L F 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2258 (in Chinese) [田晶泽、吕反修、夏立芳 2001 物理学报 **50** 2258]
- [6] Yang H S 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4238 (in Chinese) [杨杭生 2006 物理学报 **55** 4238]
- [7] Zhang E Y, Wang B B, Zheng K Q 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 678 (in Chinese) [张恩玉、王必本、郑完全 1994 物理学报 **43** 678]
- [8] Wang S Y, Duan G Y, Qiu J H, Jia Y, Chen L Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1979 (in Chinese) [王松有、段国玉、邱建红、贾瑜、陈良尧 2006 物理学报 **55** 1979]
- [9] Bao Z X, Schmidt V H, Liu C X, Li Y L, Zhu D B 2000 *Chin. Phys.* **9** 676
- [10] Kaner R B, Gilman J J, Tolbert S H 2005 *Science* **308** 1268
- [11] Teter D M, Hemley R J 1996 *Science* **271** 53
- [12] Albe K 1997 *Phys. Rev. B* **55** 6203
- [13] Liu A Y, Wentzcovitch R M, Cohen M L 1988 *Phys. Rev. B* **38** 9483
- [14] Dubrovinsky L S, Dubrovinskaja N A, Swamy V, Muscat J, Harrison N M, Ahuja R, Holm B, Johansson B 2001 *Nature* **410** 653
- [15] Cynn H, Klepeis J E, Yoo C S, Young D A 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 135701
- [16] Occelli F, Farber D L, Badro J, Aracne C M, Teter D M, Hanfland M, Canny B, Couzinet B 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 095502

- [17] Kenichi T 2004 *Phys. Rev. B* **70** 012101
- [18] Grossman J C , Mizel A , Cote M , Cohen M L , Louie S G 1999 *Phys. Rev. B* **60** 6343
- [19] Zheng J C 2005 *Phys. Rev. B* **72** 052105
- [20] Aronsson B 1963 *Acta Chem. Scand.* **17** 2036
- [21] Roof R B , Kempter C P 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 1473
- [22] Cumberland R W , Weinberger M B , Gilman J J , Clark S M , Tolbert S H , Kaner R B 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 7264
- [23] Haines J , Leger J M 1993 *Phys. Rev. B* **48** 13344
- [24] Haines J , Leger J M , Shulte O 1996 *Science* **271** 629
- [25] Tse J S , Klug D D , Uehara K , Li Z Q , Haines J , Leger J M 2000 *Phys. Rev. B* **61** 10029
- [26] Lundin U , Fast L , Nordstrom L , Johansson B , Wills J M , Eriksson O 1998 *Phys. Rev. B* **57** 4979
- [27] Gou H Y , Hou L , Zhang J W , Li H , Sun G F , Gao F M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 221904
- [28] Fang Z , Terakura K 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 3001
- [29] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [30] Perdew J P , Burke K , Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [31] Perdew J P , Burke K , Wang Y 1996 *Phys. Rev. B* **54** 16533
- [32] Monkhorst H J , Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [33] Birch F 1978 *J. Geophys. Res.* **83** 1257
- [34] Gao F M , He J L , Wu E D , Liu S M , Yu D L , Li D C , Zhang S Y , Tian Y J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 015502
- [35] Rao C N , Raveau B 1995 *Transition Metal Oxides* (New York : VCH) p11
- [36] Mattheiss L F 1976 *Phys. Rev. B* **13** 2433
- [37] Glassford K M , Chelikowsky J R 1993 *Phys. Rev. B* **47** 1732

First principles studies of low-compressibility of transition-metal compounds OsB_2 and OsO_2 *

Liang Yong-Cheng^{1,2)†} Guo Wan-Lin¹⁾ Fang Zhong²⁾

¹ *Institute of Nano Science , Nanjing University of Aeronautics and Astronautics , Nanjing 210016 , China*

² *Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China*

(Received 17 August 2006 ; revised manuscript Received 15 March 2007)

Abstract

By the first principles plane-wave pseudopotential calculations based on the density functional theory , we studied the equations of states and structural properties of transition metal compounds OsB_2 and OsO_2 and the possible high pressure phase transitions of OsO_2 . Three (rutile , pyrite and fluorite) phases of OsO_2 are studied under high pressure . The calculated results support the opinion that OsB_2 and the fluorite phase of OsO_2 should be potential ultralow-compressible hard materials . The microscopic mechanism of large bulk modulus and high hardness can be understood from the calculated electronic structures . It is therefore suggested that incorporating light elements (boron , oxygen , carbon or nitrogen) into transition metals with high valence electron densities is possibly a new way to prepare superhard materials .

Keywords : transition metal compounds , density functional theory , low-compressibility , high-pressure

PACC : 6220 , 6400 , 6250

* Project supported by the National Natural Science Foundation (Grant Nos. 90303022 , 10334090 , 10425418 , 60576050 , 10372044 , 50275073 , 10602023) , the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2005CB724400) , the Knowledge Innovation Program of Chinese Academy of Sciences , the Innovation Research Team Program and the Cultivation Foundation of the Major Program of the Scientific and Technical Innovation of Ministry of Education , China (Grant No. 705021) .

† E-mail : liangyc_hf@163.com