

高压下RhB的相变、弹性性质、电子结构及硬度的第一性原理计算*

王金荣¹⁾ 朱俊^{1)†} 郝彦军¹⁾ 姬广富²⁾ 向钢¹⁾ 邹洋春¹⁾

1) (四川大学物理与科学技术学院, 成都 610064)

2) (中国工程物理研究院流体物理研究所, 绵阳 621900)

(2014年4月22日收到; 2014年5月7日收到修改稿)

采用密度泛函理论中的赝势平面波方法系统地研究了高压下RhB的结构相变、弹性性质、电子结构和硬度. 分析表明, RhB在25.3 GPa时从anti-NiAs结构相变到FeB结构, 这两种结构的弹性常数、体弹模量、剪切模量、杨氏模量和弹性各向异性因子的外压力效应明显. 电子态密度的计算结果显示, 这两种结构是金属性的, 且费米能级附近的峰随着压强的增大向两侧移动, 赝能隙变宽, 轨道杂化增强, 共价性增强, 非局域化更加明显. 此外, 硬度计算结果显示, anti-NiAs-RhB的金属性比较弱, 有着较高的硬度, 属于硬质材料.

关键词: 高压, 结构相变, 弹性性质, 电子结构

PACS: 64.70.K-, 62.20.D-, 71.20.-b, 62.20.Qp

DOI: 10.7498/aps.63.186401

1 引言

超硬材料具有高硬度、高弹性模量、高耐磨性以及稳定的化学性质, 并且能够承受各种极端的压力条件. 因此这些材料在科技和工业领域有着广泛的用途, 比如可以用作研磨剂、切割工具以及耐磨涂层等^[1]. 正是由于具有这些优异的性质以及广泛的应用前景, 超硬材料的设计合成与研究备受科研人员的青睐. 近年来, 很多科研工作者都在致力于寻找或设计新型的超硬材料. 事实上, 材料的硬度主要是由晶体内原子间的成键决定的^[2,3]. 在寻找新型超硬材料的过程中, 一些轻型元素的化合物引起科学家的关注, 如氮化物和硼化物. 并且在过去的几十年间已经取得了丰硕的成果, 比如发现类金刚石结构的BC₂N具有76 GPa的维氏硬度, 它的硬度仅次于金刚石, 排名第二^[4]. 后来, 科学家又分析了立方体结构的BC₅, 并且发现它的硬度高达71 GPa^[5]. 为什么它们具有如此高的硬度呢? 事实上, 正是由于这些轻型元素(碳和硼等)形

成的强烈的三维价键网, 使得它们所构成的物质有着很高的硬度. 此外, 经过大量的实验, 人们认识到d轨道价电子对过渡金属化合物的硬度有着很大的贡献. 因此, 很多科学家尝试着设计了一些轻型元素和过渡金属的化合物来寻找硬质材料, 尤其是过渡金属的硼化物, 比如ReB₂, WB₄, OsB₂, RuB₂, IrB₂和TiB₂等. 其中, ReB₂和WB₄的硬度分别高达55 GPa和46 GPa, 而OsB₂, RuB₂, IrB₂和TiB₂也都属于硬质材料^[1,6-11].

作为过渡金属的一种, Rh元素是剪切模量最高的元素之一^[3](剪切模量最高的是金刚石). 因此, 近些年来硼化铑(RhB)吸引了很多人的研究, 在实验方面, Aronsson等^[12]用X射线研究了铂系金属的氮化物和硼化物, 认为RhB最可能具有的空间群结构是Cmcm结构. Rau和Latin^[13]用一种电子束装置制备出了块状RhB_{1.1}材料, 并用X光衍射和微型压印技术检测了它的结构特征和力学性质. 他们认为RhB_{1.1}是六角结构, 并且其空间群为P6₃/mmc. 通过用维氏硬度计测量出它在

* 教育部新世纪人才支持计划(批准号: 11-0351)和国家自然科学基金(批准号: 11004141, 11174212)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zhujuan@scu.edu.cn

常压下的硬度为22.6 GPa. 当给此块状RhB_{1.1}材料施加以0.49—9.81 N的负载压力时, 其硬度将在22.6—7 GPa之间变化. 后来他们又以SiO₂为基底, 采用脉冲激光沉积技术制备出了1.0 μm厚的RhB_{1.1}薄膜, 并测出其硬度高达44 GPa^[14]. 此外, 在理论方面, 仅有Wang等^[15]在密度泛函理论的框架下, 采用广义梯度近似法, 发现RhB可能存在新的结构——FeB结构, 并预测了从anti-NiAs结构到FeB结构的相变压强为22 GPa. 但是, 他们并没有计算Cmcm结构, 因此这种结构能否稳定存在还不确定.

此外, 弹性常数对于固体来说是非常重要的参数. 第一, 因为它们和各种基础的固态现象有着密切的关系, 如原子间的结合键、态方程和声谱等; 第二, 它们还和热力学性质紧密联系, 如比热, 热膨胀系数、德拜温度、格林乃森参数等; 第三, 它们还与固体物质的机械性质有着紧密的关系, 如加载位移、热弹性应力、内应变、声速和断裂韧性^[16,17]. 但是, 到目前为止, 只有Wang等^[15]通过理论计算研究了在零温零压下RhB的弹性常数. 研究高压等极端条件下晶体的性质对认识晶体基本性质以及实际应用具有重要的意义. 然而, 有关高压下RhB的弹性常数的研究尚未报道.

本文通过第一性原理计算了RhB晶体的结构、高压相变和电子性质, 系统地研究了晶体内原子成键对晶体硬度的影响. 计算结果表明, RhB晶体是一种硬材料, 具有比较大的硬度. 本文选取RhB晶体可能存在的三种稳定结构(Cmcm, anti-NiAs和FeB), 其中, Cmcm结构中, Rh和B原子分别占据4c (0, 0.167, 0.250)和4b (0, 0.500, 0)的位置, 在anti-NiAs结构中, Rh取代As占据2c (1/3, 2/3, 1/4)的位置且B取代Ni占据2a (0, 0, 0)的位置. 而在FeB结构中, Rh和B分别占据4c (0.327, 0.250, 0.132)和4c (0.475, 0.250, 0.619)的位置. 计算得到anti-NiAs结构在常压下是最稳定的, 当压强达到25.3 GPa时, RhB晶体从anti-NiAs结构相变到FeB结构. 这两种结构在高压下的弹性常数、各向异性等结构性质与前人的实验值和理论值符合得比较好. RhB晶体电子性质的计算结果表明晶体内原子间的成键主要是共价键, 同时包含部分的金属键. 共价键主要决定了晶体的硬度, 而金属键对晶体硬度具有减弱作用.

2 理论方法

2.1 总能和电子结构的计算

能量结构计算基于密度泛函理论, 使用由Vanderbilt^[18]建立的非局域超软赝势, 对交换关联势采用了广义梯度近似方法和Perdew-Burke-Ernzerhof泛函^[19]. 整个计算过程是通过Cambridge serial total energy package (CASTEP) 代码^[20]实现的. 在赝势方法中, 电子和原子核的势能被离子实的等效势能所取代, 在此过程中仅有与化学键相关的价电子被考虑进来. Rh原子的价电子是4d⁸5s¹, B原子其价电子为2s²p¹. 为了获得足够精确的结果, 对于anti-NiAs结构, FeB结构和Cmcm结构分别采用了1000, 800和800 eV的波函数动能截断能. 布里渊区k点取样利用Monkhorst-Pack方案^[21], 并分别选取14 × 14 × 12, 8 × 10 × 8和12 × 12 × 9的k点网格进行结构优化和电子结构的计算. 总能收敛精度达到了1 × 10⁻⁶ eV·atom⁻¹, 能量达到了自洽收敛. 几何优化是由Brodyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno算法完成的^[22]. 应变前后的总能差低于1 × 10⁻⁵ eV. 最大的离子Hellmanne-Feynman力小于0.02 eV·Å⁻¹, 最大的离子位移小于0.001 Å, 最大应力小于0.02 GPa. 上述参数都经过了严格的测试, 并由此获得了非常高的总能收敛精度和非常好的弹性常数的计算结果.

2.2 弹性常数

在计算零压下的弹性常数时, 本文采用了非体积守恒张力的方法, 这种方法也适合于计算弹性声速. 弹性常数 C_{ijkl} 和有限张力变量的关系如下^[23,24]:

$$C_{ij} = \left(\frac{\partial \sigma_{ij}(X)}{\partial \ell_{kl}} \right)_x, \quad (1)$$

式中 σ_{ij} 和 ℓ_{kl} 分别表示施加的压力张量和欧拉应变张量, X和x分别表示变形前和变形后的坐标. 对于各项同性的压力, 由公式^[24,25]

$$C_{ijkl} = c_{ijkl} + \frac{P}{2}(2\delta_{ij}\delta_{kl} - \delta_{il}\delta_{jk} - \delta_{ik}\delta_{jl}), \quad (2)$$

$$C_{ijkl} = \left(\frac{1}{V(x)} \frac{\partial^2 E(x)}{\partial \ell_{ij} \partial \ell_{kl}} \right)_X \quad (3)$$

决定, 这里 C_{ijkl} 是对无穷小欧拉张力的二阶导数. 四阶矩阵张量一般有21个独立组元组成. 但是当考虑到晶体的对称性时, 这个数字将大大降低. 对

于正交晶系, 它们只有9个独立组元: $C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}, C_{23}$. 对于六角晶系, 它们只有五个独立组元: $C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{12}, C_{13}$.

3 结果与讨论

3.1 晶格结构与相变

为了获得RhB的总能量 E 和体积 V 的对应关系, 本文对RhB的三个结构进行加压几何优化, 从0—40 GPa每隔4 GPa优化一次. 在几何优化的过程中允许原子坐标和原胞参数(键角和键长)弛豫. 利用三阶Birch-Murnaghan态方程^[26], 可以拟合得到晶格参数 a, b, c, V_0 和体弹模量 B_H , 这些结果列于表1, 并与其他实验及理论结果^[12,13,15]进行对比. 从表中可以看出, 计算得到的晶格常数和实验值的误差在2%以内, 并且与其他理论值也符

合得非常好.

众所周知, 热力学稳定相是在给定的温度和压强下的吉布斯自由能最低的相.

$$G = E + PV - TS, \quad (4)$$

其中, E, S, P 和 V 分别表示内能、熵、压强和体积. 理论计算在 $T = 0$ K 条件下进行, 因此吉布斯自由能 G 与焓 H 相等. $H = E + PV$, 其中, $P = -\partial E / \partial V$. 一般来说, 计算相变压强的方法是通过找任意两个相的能量曲线的公切线来找相变压强, 但是这种方法操作起来很困难而且会有很大的误差. 因此本文计算了RhB三个结构($Cmcm$, anti-NiAs 和 FeB)对应的焓, 由于任意两个结构之间的焓具有很细微的差值, 将 $Cmcm$ 和 FeB 结构的焓对 anti-NiAs 结构的焓做差值, 据此绘出焓差与压强之间的关系如图1所示. 从图中可以看出在常

表1 零压下RhB三种结构的晶格常数 a, b, c (Å)、平衡体积 V_0 (Å³)、弹性常数 C_{ij} (GPa)、体弹模量 B_H (GPa)、剪切模量 G_H (GPa)、杨氏模量 Y (GPa)、德拜温度 Θ (K)、体弹模量和剪切模量的比率 B_H/G_H 、泊松比 σ 、剪切波声速 V_s (m·s⁻¹), 压缩波声速 V_p (m·s⁻¹) 和平均声速 V_m (m·s⁻¹)

	anti-NiAs			FeB		$Cmcm$	
	本文	理论值 ^[15]	实验值 ^[13] RhB _{1.1}	本文	理论值 ^[15]	本文	理论值 ^[12]
a	3.378	3.391	3.309	5.690	5.675	3.375	3.30
b				3.328	3.345	5.851	5.68
c	4.234	4.151	4.224	4.235	4.172	4.237	4.34
V_0	41.85	41.32		80.18	79.20	83.70	
C_{11}	415	438		342	366	426	
C_{22}				380	386	415	
C_{33}	318	342		386	458	319	
C_{44}	157	172		172	184	157	
C_{55}				106	98	156	
C_{66}				101	109	110	
C_{12}	215	223		228	249	207	
C_{13}	242	256		243	289	240	
C_{23}				293	299	243	
B_H	281	296		290	310	281	
G_H	103	102		90	87	106	
Y	276			244		284	
Θ	520			479		524	
B_H/G_H	2.720	2.90		3.24	3.56	2.63	
σ	0.336			0.360		0.332	
V_s	3436.5			3083.6		3435.1	
V_p	6918.8			6591.8		6844.2	
V_m	3856.6			3471.6		3852.7	

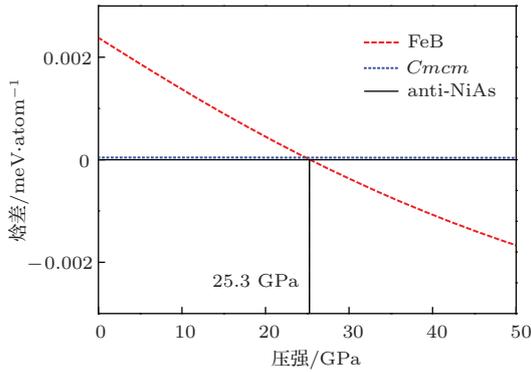


图1 RhB的FeB和Cmc̄m结构与anti-NiAs结构的焓差随压强的变化关系

压下RhB最稳定的结构是anti-NiAs结构,这一点和Wang等^[15]的结论符合,在所考虑的整个压强范围内发现Cmc̄m结构的焓都高于anti-NiAs,亦即在整个压强范围内Cmc̄m结构都是不稳定的.而在压强达到25.3 GPa时anti-NiAs结构将相变到FeB结构,这和Wang等^[15]的结果也非常符合,其anti-NiAs→FeB结构的相变压强为22 GPa.

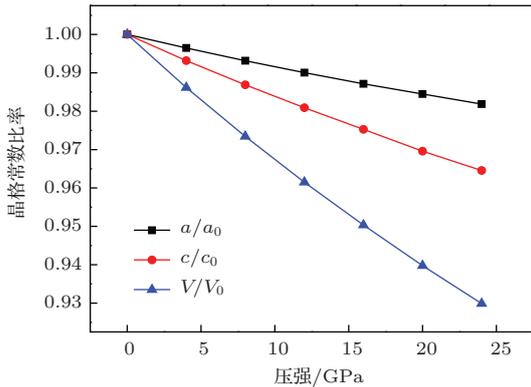


图2 晶格常数比率随压强的变化关系

此外,为了更加深入地理解RhB随压强变化的结构性质,本文对anti-NiAs结构在0—24 GPa的压强范围内进行了结构优化,在图2中绘出了晶格常数的比率 a/a_0 , c/c_0 和体积的比率 V/V_0 .从图中能够看到,随着压强的增大,原胞体积的比率从1变化到了0.930,而晶格常数比率 a/a_0 , c/c_0 也随压强的增大单调递减,但是显然 c/c_0 比 a/a_0 随压强增大下降得更快.这说明anti-NiAs-RhB沿着晶体的 c 轴方向比沿着 a 轴方向更容易被压缩. RhB这种明显的各向异性压缩行为将会导致不同的压强对声子模式的影响,并且也会引起费米能级附近的电子结构发生改变,在本文后面的章节中也对高压下RhB电子结构的变化规律进行了预测.

3.2 弹性性质

表1列出了在 $T = 0$ K和 $P = 0$ GPa时RhB弹性常数的计算结果,并和其他的理论值^[15]进行了对比.尽管没有实验结果,但是从表中可以看出本文的计算结果与其他文献的理论结果^[15]符合得非常好.对于anti-NiAs结构和FeB结构,在零温下随压强变化的弹性常数被绘制在图3中,对于anti-NiAs结构,本文计算了0—24 GPa的弹性常数,每隔4 GPa计算一次,由于在25.3 GPa时RhB从anti-NiAs结构相变到了FeB结构,所以从26—46 GPa每隔4 GPa计算一次FeB结构的弹性常数.从图3中可以看出,anti-NiAs和FeB结构的所有 C_{ij} 都随压强的增大而线性增大;在anti-NiAs结构中, C_{11} 和 C_{13} 比其他的弹性常数随压强增加得更快一点,这说明了这两个方向的弹性常数比其他的弹性常数更加容易受到压强的影响;而对于FeB结构来说, C_{11} 和 C_{33} 随压强的变化更加明显,这说明对于FeB—RhB来说, C_{11} 和 C_{33} 更易受到压强的影响,此外, C_{11} 和 C_{33} 是非常重要的弹性参数,因为它们与过渡金属的形变行为及原子的成键特征有关^[27].六角晶系和正交晶系的力学稳定性标准能够从Nye^[28]的文章中获得:

六角晶系的力学稳定性条件

$$\begin{aligned} C_{44} > 0, \quad C_{11} > |C_{12}|, \\ (C_{11} + 2C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2, \end{aligned} \quad (5)$$

正交晶系的力学稳定性条件

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, \quad C_{22} > 0, \quad C_{33} > 0, \\ C_{44} > 0, \quad C_{55} > 0, \quad C_{66} > 0, \\ C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) > 0, \\ (C_{11} + C_{22} - C_{12}) > 0, \\ (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, \\ (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0. \end{aligned} \quad (6)$$

显然,本文计算得到的各个压强下的 C_{ij} 的值都满足上述条件,这证明了所计算的RhB结构在所选取的压强下都是力学稳定的.

根据Voigte-Reusse-Hill平均算法^[29],可以通过弹性常数算出体弹模量 B_H 和剪切模量 G_H .对于六角晶系和正交晶系,体模量 B_V 和 B_R 以及剪切模量 G_V 和 G_R 可以从Nye^[28]文章的公式中获得(下标V表示的是Voigte约束,R表示的是Reusse约束).Voigte和Reusse约束的平均算法被称之为

Voigte-Reusse-Hill 近似 [30]:

$$G_H = \frac{1}{2}(G_R + G_V),$$

$$B_H = \frac{1}{2}(B_R + B_V). \quad (7)$$

算出体模量和剪切模量后, 可由此计算出压缩波速 V_p 、剪切波速 V_s 以及平均波速 V_m :

$$V_p = \sqrt{\left(B_H + \frac{4}{3}G_H\right) / \rho},$$

$$V_s = \sqrt{G_H / \rho}, \quad (8)$$

$$V_m = \left[\frac{1}{3}\left(\frac{2}{V_s^3} + \frac{1}{V_p^3}\right)\right]^{-1/3}, \quad (9)$$

上式中的 ρ 表示密度. 图 4 和图 5 给出了随压强变化的体模量, 剪切模量以及压缩波速、剪切波速和平均波速. 从这两幅图中可以看出, 体模量、剪切模量、压缩波速、剪切波速和平均波速都随着压强的增大而单调递增.

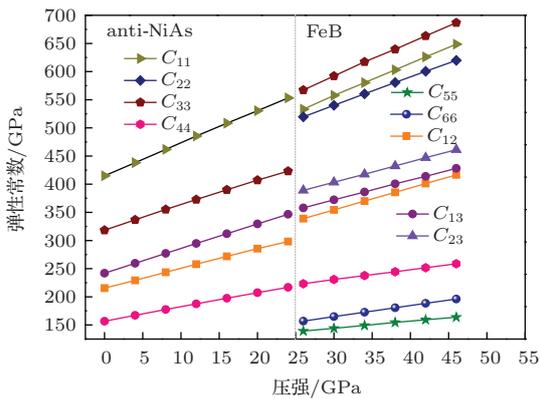


图 3 RhB 的 anti-NiAs 和 FeB 结构随压强变化的弹性常数

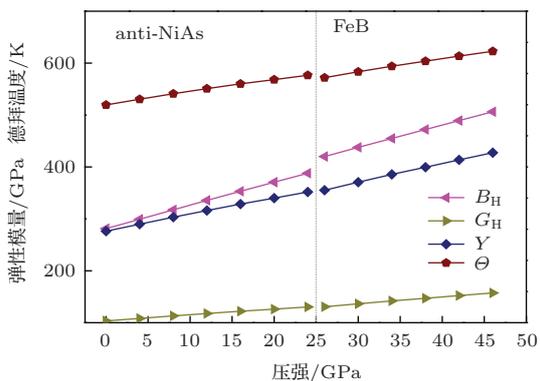


图 4 不同压强下 RhB 的 anti-NiAs 结构和 FeB 结构的体弹模量 B_H , 剪切模量 G_H , 杨氏模量 Y 和德拜温度 Θ

为了预测固体物质的韧性和脆性, Pugh [31] 提出了一个简单的关系式, 即体模量和剪切模量的比值 (B_H/G_H), 对于某种固体材料, 如果它的

$B_H/G_H > 1.75$, 那么这种材料表现为韧性, 反之则表现为脆性. 本文对 RhB 的三个结构 ($Cmcm$, anti-NiAs 和 FeB) 在零温零压下的 B_H/G_H 进行了计算, 结果如表 1 所示, RhB 这三个结构的 B_H/G_H 都大于 1.75, 说明 RhB 的这三个结构全都表现为韧性. 此外, 表 2 中列出了高压下 anti-NiAs 结构和 FeB 结构的 B_H/G_H . 从表中不难看出, anti-NiAs 结构的 B_H/G_H 随着压强的增大而增大, 而 FeB 结构的 B_H/G_H 在 3.2 附近变化, 但是, 其值总是大于 1.75. 这说明在高压下 anti-NiAs 结构的韧性在增大, 而 FeB 结构也一直保持着较高的韧性.

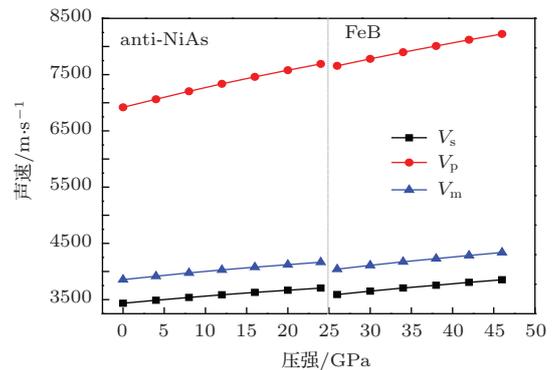


图 5 anti-NiAs 结构和 FeB 结构的声速随压强的变化关系

此外, Frantsevich 等 [32] 也提出了一种区别固体脆性和韧性的标准——泊松比 σ

$$\sigma = \frac{3B_H - 2G_H}{2(3B_H + G_H)}. \quad (10)$$

Frantsevich 提出: 对于某种固体材料, 如果它的泊松比大于 1/3, 这种材料展现出韧性, 反之, 展现脆性. 因此, 获得 anti-NiAs 结构和 FeB 结构的泊松比也可以分析它的脆性和韧性, 表 2 中列出了这两种结构在不同压强下的泊松比, 并与 B_H/G_H 的结果进行对比. 从表中可以看出, anti-NiAs 结构的泊松比随压强的增大而增大, FeB 结构的泊松比随着压强的变化在 0.359 附近变化, 并且这两种结构的泊松比都大于 1/3, 说明这两种结构在所选取的压强范围内都呈现韧性, 且 anti-NiAs 结构的韧性随压强的增大而增大. 这些结果和采用 B_H/G_H 方法所预测的结果完全一致. 此外, 泊松比还可以表示晶体的不可压缩性 [33], 从表 2 中不难看出, 压强越大 anti-NiAs-RhB 越难被压缩.

众所周知, 弹性各向异性在工程科学和晶体物理学中有着重要的应用, 高压下的弹性各向异性对于理解固体中原子键的演化过程有着重要的意义. 为了全面预测 RhB 的弹性性质, 下面将讨论不同

压强下的 anti-NiAs 结构和 FeB 结构的弹性各向异性. 对于六角晶系来说, 弹性各向异性 ΔP , ΔS_1 和 ΔS_2 可以通过下面的公式给出 [34]:

$$\Delta P = C_{33}/C_{11}, \quad (11)$$

$$\Delta S_1 = (C_{11} + C_{33} - 2C_{13})/4C_{44}, \quad (12)$$

$$\Delta S_2 = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}), \quad (13)$$

其中, ΔP , ΔS_1 和 ΔS_2 分别是相对于压缩波和两个剪切波的各向异性. 对于某种固体材料来说, 若

其 $\Delta P = \Delta S_1 = \Delta S_2 = 1$, 则说明该材料为弹性各向同性, 反之为各向异性 [35]. 计算得到的不同压强下的 ΔP , ΔS_1 和 ΔS_2 在图 6 (a) 中给出. 从图中可以看出, ΔS_1 小于 1 且随着压强的增大而减小, ΔS_2 大于 1 且随着压强的增大而增大, 而 ΔP 小于 1 且随着压强的增大并没有明显的变化. 这说明 anti-NiAs-FeB 是各向异性的, 并且剪切波各向异性随着压强的增大而增大, 而压缩波各向异性受到压强的影响很小.

表 2 高压下 anti-NiAs 和 FeB 结构的 B_H/G_H 与泊松比 σ

anti-NiAs			FeB		
压强/GPa	B_H/G_H	σ	压强/GPa	B_H/G_H	σ
0	2.720	0.3363	0	3.236	0.3599
4	2.765	0.3386	26	3.214	0.3591
8	2.808	0.3408	30	3.209	0.3588
12	2.851	0.3430	34	3.206	0.3587
16	2.892	0.3450	38	3.213	0.3590
20	2.938	0.3472	42	3.215	0.3591
24	2.975	0.3489	46	3.220	0.3593

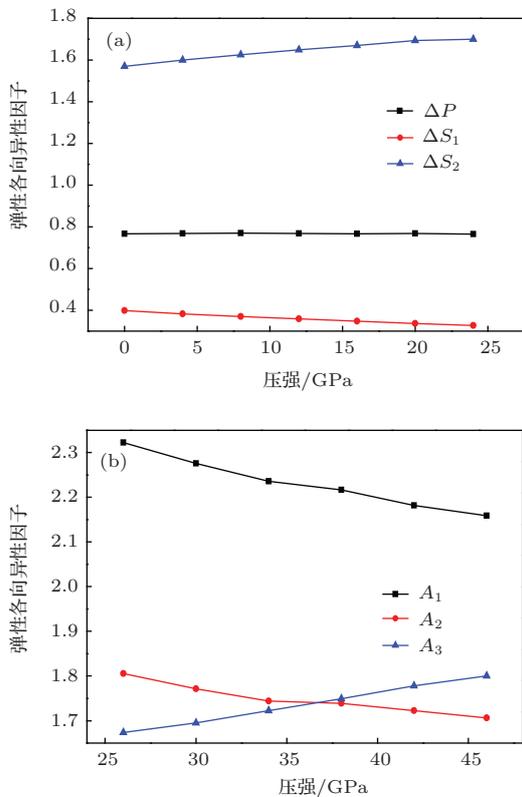


图 6 不同压强下 RhB 的 anti-NiAs(a) 结构和 FeB(b) 结构的弹性各向异性因子

对于正交晶系的剪切弹性各向异性因子可以

从下面的公式中得出 [36]:

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}}, \quad (14)$$

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}}, \quad (15)$$

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}}, \quad (16)$$

式中, A_1 表示的是 $\langle 011 \rangle$ 和 $\langle 010 \rangle$ 之间的 $\{100\}$ 剪切面的剪切各向异性因子, A_2 表示的是在 $\langle 101 \rangle$ 和 $\langle 001 \rangle$ 之间的 $\{010\}$ 剪切面的剪切各向异性因子, A_3 表示的是 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 010 \rangle$ 之间的 $\{001\}$ 剪切面的剪切各向异性因子. 对于各向同性的晶体, 其 A_1 , A_2 和 A_3 必须等于 1. 如果某种晶体的 A_1 , A_2 和 A_3 不等于 1, 那么说明这种晶体是各向异性晶体. 图 6 (b) 中给出了 FeB 结构随压强变化的各向异性因子. 从图中可以看出, 这三个各向异性因子都是大于 1 的, 这说明 FeB-RhB 也是各向异性的. 此外, A_1 和 A_2 都是随着压强的增大而减小进而向 1 靠近, 而 A_3 随着压强的增大而增大并远离 1, 这说明 $\{100\}$ 和 $\{010\}$ 剪切面的剪切各向异性随着压强的增大而减小, 而 $\{001\}$ 剪切面的剪切各向异性随着压强的增大而增大.

3.3 德拜温度

德拜温度是一个非常重要的物理量, 它和弹性常数、比热容、导热系数以及熔点有着密切的关系. 从弹性常数出发, 可以获得德拜温度, 因为德拜温度可以由平均声速推出^[37]:

$$\Theta = \frac{h}{\kappa} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} V_m, \quad (17)$$

其中, h 是普朗克常量, κ 是玻尔兹曼常数, N_A 是阿伏伽德罗常数, n 是单位体积的原子数, M 是分子质量, ρ ($\rho = M/V$)表示密度, V_m 是平均波速. 计算得到的零温零压下RhB三种结构($Cmcm$, anti-NiAs和FeB)的德拜温度列于表1中, 遗憾的是到目前为止还没有其他的理论和实验值能够进行对

比. 此外, 图4给出了anti-NiAs和FeB结构的德拜温度随压强的变化关系, 从图中可以看出这两个结构的德拜温度都随着压强的增大单调递增.

3.4 态密度

晶体的电子结构性质对理解超硬材料的物理机理具有重要的指导意义. 图7分别给出了RhB的anti-NiAs结构和FeB结构在零压下和高压下的总态密度(TDOS)和分波态密度(PDOS), 零点的能级是费米能级. 从这两幅图中可以看出, 零压下费米能级处的态密度都不为零, 表明晶体内的共价键具有部分金属键成分, 并且费米能级都处在赝能隙的谷底, 说明这两种结构是非常稳定的. 此外, B

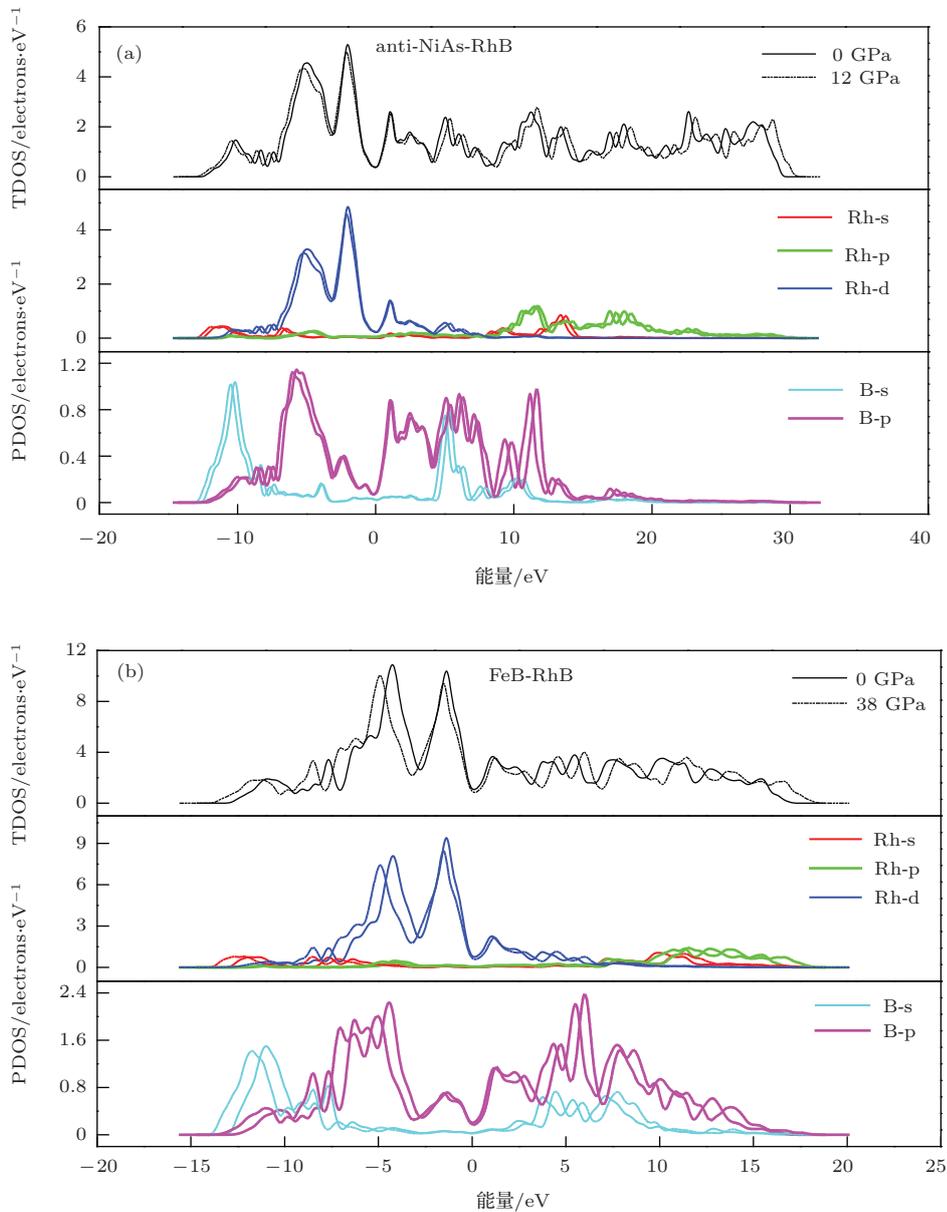


图7 (网刊彩色) 零压和高压下RhB的anti-NiAs(a)和FeB(b)结构的TDOS和PDOS

的电子态和Rh的电子态在很多能级范围内重叠在一起, 具有类似的结构, 这是由于电子态之间的杂化引起的. 晶体内的成键和反键主要是由B原子的2p轨道和Rh原子的4d轨道组成的. 在高压下B和Rh的电子态之间具有更强的杂化. 随着压强的增加, 态密度中的尖峰降低, 态密度远离费米能级的位置, 非局域性更加明显. 同时, 带隙的宽度变宽说明Rh原子和B原子的成键增强, 共价性增强.

3.5 硬度

通常人们用体弹模量去标度晶体的硬度, 但是体弹模量与晶体硬度之间没有直接的关系, 它只表示晶体体积改变的难易程度. 因此仅仅利用体弹模量*B*并不能够准确描述晶体硬度^[38]. 为了能够定量地计算硬度, Gao等^[39]通过第一性原理中的Mulliken布居数推导出一种估测非金属材料硬度的公式, 重叠布居数是一种量化键的强度的简便方法, 这种方法已经成功地预测了TcN^[40], OsN₂^[41], RhN₂^[42], NiSi^[43]和VN^[44]等物质的硬度, 从anti-NiAs的态密度的右边可以看到一个很深的带隙存在于费米能级的右边, 因此对于这种包含了

多种共价键的复杂混合物, 它的硬度可以通过下面的公式估算出来^[39,45]:

$$H_V = \left[\prod_{\mu} (740(P^{\mu} - P')v_b^{\mu-5/3})n^{\mu} \right]^{1/\sum n^{\mu}}, \quad (18)$$

其中,

$$P' = \frac{n_{\text{free}}}{V}, \quad (19)$$

$$n_{\text{free}} = \int_{E_P}^{E_F} N(E) dE, \quad (20)$$

$$v_b^{\mu} = \frac{(d^{\mu})^3}{\sum_v [(d^v)^3 N_b^v]}, \quad (21)$$

式中的 P^{μ} 是 μ 型键的重叠Mulliken布居数、 P' 金属性布居数; v_b^{μ} 是一个 μ 型键的体积; n^{μ} 是 μ 型键的个数, n_{free} 是一个原包中自由电子的个数; V 表示原包的体积; E_F 是费米能级; $N(E)$ 是电子态密度; d^v 是 v 型键的键长; N_b^v 是单位体积中 v 型键的个数. 表3中列出了计算得到的anti-NiAs-RhB的硬度, 并与RhB_{1.1}的实验值^[13]以及其他的理论值^[15]进行对比. 从表中可以看出, 本文的计算结果与实验值和理论值符合得较好, 并且它的硬度达到了18.2 GPa, 说明它是一种硬质材料. 此外, 表3中

表3 anti-NiAs-RhB在零压下的维氏硬度以及化学键参数

键	<i>n</i>	<i>d</i> /Å	<i>P</i>	<i>v_b</i> /Å ³	<i>f_m</i>	<i>H_{Vcal}</i> /GPa	<i>H_{Vexp.}</i> (Rh _{1.1})/GPa
B—B	2	2.117	0.335	2.645	0	18.2, 16.05 ^[15]	16.2(0.98 N) ^[13] , 22.6(0.49 N) ^[13]
Rh—B	12	2.219	0.190	3.046	0.298		

的 f_m 被定义为 $f_m = P'/P$, 用来描述晶体金属性的强弱^[46]. 从表中可以看出anti-NiAs-RhB的 $f_m = 0.298$, 说明它的金属性比较弱. 我们希望这些工作能够对人们更加深入地理解RhB的硬度有着积极的影响.

4 结论

本文基于密度泛函理论采用了非局域超软赝势的方法计算了RhB的结构相变、弹性性质、电子结构和硬度, 并预测了在不同压强下的弹性常数、体弹模量、剪切模量、杨氏模量、声速、德拜温度、体弹模量和剪切模量比率、泊松比和弹性各向异性. 分析表明, RhB的常温下最稳定结构是anti-NiAs结构, 并且它是一种具有一定延展性的各向异性晶体. DOS的计算结果表明, 在零压下, 在RhB的两种结构(anti-NiAs结构和FeB结构)的TDOS和

PDOS中, E_F 都处在带隙的谷底, 说明这两种结构都具有一定的金属性, 并且都是非常稳定的. 在高压下, B和Rh的电子态轨道杂化、非局域化、共价性和成键的强度都显著增强. 最后, 采用Mulliken的重叠布居数的方法计算了anti-NiAs-RhB的硬度, 结果表明它是一种硬质材料, 并且具有比较弱的金属性.

参考文献

- [1] Gu Q, Krauss G, Steurer W 2008 *Adv. Mater.* **20** 3620
- [2] Kaner R B, Gilman J J, Tolbert S H 2005 *Science* **308** 1268
- [3] 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
- [4] Solozhenko V L, Dub S N, Novikov N V 2001 *Diam. Relat. Mater.* **10** 2228

- [5] Solozhenko V L, Kurakevych O O, Andrault D, Godec Y L, Mezouar M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 015506
- [6] Chung H Y, Weinberger M B, Yang J M, Tolbert S H, Kaner R B 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 261904
- [7] Gou H, Hou L, Zhang J, Li H, Sun G, Gao F 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 221904
- [8] Hebbache M, Stuparević L, Zivković D A 2006 *Solid. State. Commun.* **139** 227
- [9] Chiodo S, Gotsis H J, Russo N, Sicilia E 2006 *Chem. Phys. Lett.* **425** 311
- [10] Zhao W J, Wang Y X 2009 *J. Solid. State.Chem.* **182** 2880
- [11] Li J J, Zhao X P, Tao Q, Huang X Q, Zhu P W, Cui T, Wang X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 026202 (in Chinese) [黎军军, 赵学坪, 陶强, 黄晓庆, 朱品文, 崔田, 王欣 2013 物理学报 **62** 026202]
- [12] Aronsson B, Åselius J, Stenberg E 1959 *Nature* **183** 1318
- [13] Rau J V, Latini A 2009 *Chem. Mater.* **21** 1407
- [14] Latini A, Rau J V, Teghil R, Generosi A, Albertini V R 2010 *ACS Appl. Mater. Inter.* **2** 581
- [15] Wang Q, Zhao Z, Xu L, Wang L M, Yu D, Tian Y, He J 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 19910
- [16] Bouhemadou A, Khenata R 2006 *Phys. Lett. A* **25** 339
- [17] Louail L, Maouche D, Roumili A, Sahraoui F A 2004 *Mater. Lett.* **58** 2975
- [18] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [19] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [20] Payne M C, Teter M P, Allen D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [21] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [22] Pfrommer B G, Cote M, Louie S G, Cohen M L 1997 *J. Comp. Physiol.* **131** 233
- [23] Wallace D C 1972 *Thermodynamics of Crystals* (New York: Wiley)
- [24] Wang J, Yip S, Phillpot S R, Wolf D 1995 *Phys. Rev. B* **52** 12627
- [25] Barron T H K, Klein M L 1965 *Proc. Phys. Soc.* **85** 523
- [26] Reuss A, Angew Z 1929 *Math. Mech.* **9** 55
- [27] Li W H 2012 *J. Alloy. Compd.* **537** 216
- [28] Nye J F 1985 *Physical Properties of Crystals* (Oxford: Oxford University Press)
- [29] Hill R 1952 *Proc. Soc. London. A* **65** 350
- [30] Nevitt M V, Chan S, Liu J Z, Grinsditch M H, Fang Y 1988 *Physica B* **150** 230
- [31] Pugh S F 1954 *Philos. Mag.* **45** 823
- [32] Frantsevich I N, Voronov F F, Bokuta S A 1983 *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook* (Kiev: NaukovaDumka)
- [33] Wang J, Li C M, Ao J, Li F, Chen Z Q 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 087102 (in Chinese) [王璿, 李春梅, 敖靖, 李凤, 陈志谦 2013 物理学报 **62** 087102]
- [34] Steinle-Neumann G, Stixrude L, Cohen R E 1999 *Phys. Rev. B* **60** 791
- [35] Yang Z J, Guo Y D, Linghu R F, Cheng X L, Yang X D 2012 *Chin. Phys. B* **21** 056301
- [36] Ravindran P, Fast L, Korzhavyl P A, Johansson B, Wills J, Eriksson O 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 4891
- [37] Anderson O L 1963 *J. Phys. Chem. Solids.* **24** 909
- [38] Westbrook J H, Conrad H 1973 *The Science of Hardness Testing and Its Research Applications* (Ohio: American Society for Metals)
- [39] Gao F M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 132104
- [40] Xu H B, Wang Y X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5645 (in Chinese) [许红斌, 王渊旭 2009 物理学报 **58** 5645]
- [41] Wang Z H, Kuang X Y, Zhong M M, Peng L, Mao A J, Huang X F 2011 *Europhys. Lett.* **95** 66005
- [42] Liu J, Kuang X Y, Wang Z H, Huang X F 2012 *Chin. Phys. B* **21** 086103
- [43] Jin Y Y, Kuang X Y, Wang Z H, Huang X F 2013 *High. Pressure Res.* **33** 153
- [44] Pu C Y, Zhou D W, Bao D X, Lu C, Jin X L, Su T C, Zhang F W 2014 *Chin. Phys. B* **23** 026201
- [45] 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
- [46] Gou H, Hou L, Zhang J, Gao F 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 241901

First-principles study of the structural, elastic and electronic properties of RhB under high pressure*

Wang Jin-Rong¹⁾ Zhu Jun^{1)†} Hao Yan-Jun¹⁾ Ji Guang-Fu²⁾
Xiang Gang¹⁾ Zou Yang-Chun¹⁾

1) (*College of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China*)

2) (*Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

(Received 22 April 2014; revised manuscript received 7 May 2014)

Abstract

The structural phase transition, elastic, electronic properties and hardness for boride rhodium (RhB) under high pressure are systematically investigated by using the pseudopotential plane-wave density functional. The obtained lattice parameters, bulk modulus and elastic constants are in good agreement with the available experimental and previous theoretical results at zero pressure. Furthermore, the mechanism of the high pressure structural phase transition is studied in detail. Our results show that RhB undergoes a structural phase transition from anti-NiAs-type to FeB-type at 25.3 GPa, which is in good agreement with other reported theoretical result. We also predict the pressure induced elastic constants, bulk modulus, shear modulus, Young's modulus, Poisson's coefficients, and elastic anisotropy factors, and find that the pressure has an important influence on the elastic properties. The calculated electronic density of states reveals that the pressure will strengthen the orbital hybridization between the Rh states and B states, the nonlocal effect and the strength of the covalent bond. Finally, on the basis of the Mulliken overlap population analysis, we obtain that the hardness of anti-NiAs-RhB is 18.1 GPa, which is compatible to the experimental value.

Keywords: high pressure, phase transition, elastic properties, electronic structure

PACS: 64.70.K-, 62.20.D-, 71.20.-b, 62.20.Qp

DOI: [10.7498/aps.63.186401](https://doi.org/10.7498/aps.63.186401)

* Project supported by New Century Excellent Talents in University (NCET), China (Grant No. 11-0351), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11004141, 11174212).

† Corresponding author. E-mail: zhujun@scu.edu.cn