

氮化铪的弹性与热力学性质的第一性原理计算*

柳福提^{1,2}, 程晓洪¹

(1. 宜宾学院 物理与电子工程学院; 2. 宜宾学院 计算物理四川省高校重点实验室, 四川 宜宾 644000)

摘要 运用基于密度泛函理论的超软赝势平面波方法对 HfN 晶体结构进行了几何优化, 得到与实验值相符的晶格参数。在压强为 0 ~ 150 GPa 范围内对 HfN 的弹性常量进行了计算, 它们均满足晶体力学稳定性条件 $B = (C_{11} + 2C_{12})/3 > 0$, 说明在这个压强范围内晶体结构是稳定的。利用准谐德拜模型计算了 HfN 在温度为 0 ~ 2 200 K、压强为 0 ~ 150 GPa 范围内的热力学性质。发现, 等容热容、热膨胀系数和熵函数都随温度的升高而增大, 随压强的增大而减小, 而德拜温度随温度的升高而减小, 随压强的增大而增大。

关键词 密度泛函理论; 氮化铪; 弹性; 热力学性质

中图分类号: O641; O649

文献标志码: A

文章编号: 1672-6693(2012)06-0070-05

过渡金属氮化物在机械加工、光电子技术和装饰材料等领域有着重要的应用, 其中氮化铪 HfN 就是一种高熔点 (3 310 °C)、高硬度、耐磨、抗氧化的新型硬质材料, 且非常稳定^[1]。Zerr 等^[2]人利用高压和其他非平衡制备手段, 制备出铪氮化物, 使过渡金属氮化物的研究成为材料研究的重要课题之一。HfN 广泛应用于装饰领域的保护层, 刀具的抗磨损外膜, 以及化学惰性膜和耐高温的保护膜等。HfN 不但在耐磨、抗氧化、抗腐蚀及导电性能等方面优于纯金属铪, 而且具有较高的超导临界温度, 很有可能成为很好的超导体, 具有很高的使用价值。HfN 因其耐高温和高强度被广泛关注, 引起国外许多学者的研究兴趣, 并因其对温度的稳定性被应用于高温器件的活性电子层和阻抗传感器, 但国内对氮化铪材料的具体热力学性质的研究比较少。本文基于密度泛函理论的超软赝势平面波方法对氮化铪的结构与弹性进行研究, 然后采用准谐德拜模型对氮化铪的热力学性质进行预测, 以期能为氮化铪材料的利用起到一定的促进作用。

1 计算方法与参数设置

HfN 晶体属于面心立方结构, 空间群为 Fm3m, 实验晶格常数 $a = 0.452$ nm。在结构优化中, 采用基于密度泛函理论的第一性原理超软赝势平面波方法, 利用 Material Studios 5.5 的量子力学模块

CASTEP 软件包完成。离子实与价电子之间的相互作用采用超软赝势来描述, 电子与电子相互作用的交换和相关势选用局域密度近似(LDA)中 CA-PZ 来处理。Hf 和 N 的价电子组态分别为 $5d^26s^2$ 和 $2s^22p^3$, 平面波截断能量值为 260 eV, 全布里渊区的积分采用 K 点网格为 $10 \times 10 \times 10$ 的 Monkhorst-Pack 方案, 结构优化采用 BFGS 算法。迭代过程中能量收敛标准为 1.0×10^{-5} eV/atom, 作用在每个原子上的力要低于 0.03 eV/nm, 应力偏差小于 0.05 GPa, 公差偏移小于 1.0×10^{-4} nm。在弹性的计算中, 压强的范围为 0 ~ 150 GPa, 其他参数设置与结构优化的参数完全一致。

在 HfN 的热力学性质计算中, 先设置不同的晶格常数, 计算与之对应的总能量和体积, 得到 HfN 晶体的 EV 关系, 然后采用准谐德拜模型, 运用 GIBBS 软件包来完成所有热力学量的计算。HfN 的非平衡吉布斯函数 $G^*(V, P, T)$ 具有如下形式

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(\Theta(V), T)$$

其中 $E(V)$ 是 HfN 原胞的总能量, P 、 V 和 T 分别是压强、体积和温度, $\Theta(V)$ 是德拜温度, A_{vib} 是振动的 Helmholtz 自由能。考虑到准谐近似和使用声子态密度的德拜模型, A_{vib} 具有如下的形式^[3]

$$A_{\text{vib}}(\Theta, T) = nkT \left[\frac{9\Theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\Theta/T}) - D(\Theta/T) \right]$$

* 收稿日期 2012-05-03 网络出版时间 2012-11-12 16:42:01

资助项目: 宜宾学院面上研究项目(No. 2012Z16)

作者简介: 柳福提, 男, 副教授, 研究方向为原子与分子物理研究。

网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20121112.1642.201206.70_016.html

其中 n 为每个原胞中的原子数目, k 是波尔兹曼常数, $D(\Theta/T)$ 是德拜积分。对于各向同性的固体, Θ

$$\Theta = \frac{\hbar}{k} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}}$$

式中的 M 为原胞中分子的质量, B_s 表示绝热体弹模量, 可以近似表示为^[4]

$$B_s \approx B_{\text{static}}(V) \approx B_{\text{static}}(V_{\text{opt}}) = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right)$$

σ 为泊松比, $f(\sigma)$ 的表达式为

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3}$$

通过对非平衡的吉布斯函数 $G^*(V, P, T)$ 对体积求最小值简化为 V 的函数, 即 $\left(\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0$

可以得到状态方程, 及等容热容为

$$c_V = 3Nk \left[4D \left(\frac{\Theta}{T} \right) - \frac{3\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} \right]$$

等温弹性模量为

$$B_T(P, T) = V \left(\frac{\partial^2 G^*(V, P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T}$$

热膨胀系数为 $\alpha = \frac{\gamma c_V}{B_T V}$

其中 $\gamma = -\frac{d \ln \Theta(V)}{d \ln V}$ 是 Grüneisen 参数。在本文中

对于面心立方的 HfN, $n=2$, $M=192.497$ a. u., σ 的值由弹性的计算可以得到为 0.2847, 利用准谐德拜模型和 GIBBS 程序, 根据零温零压下的 $E-V$ 数据就可以得到任何温度与压强下的热力学量。

2 计算结果与讨论

2.1 弹性

根据实验晶格常数建立起立方 HfN 晶体的几何结构, 在零温零压下, 通过局域密度近似与广义梯度近似、超软势与模规范守恒势比较, 进行几何优化, 结果表明在超软势与局域密度近似下得到晶格参数为 $a=0.458$ nm, 与实验值 0.452 nm 最为接近, 误差为 1.3%, 后面的计算就基于超软势进行局域密度近似的设置进行。

弹性在材料科学、化学、物理学及地球物理学等领域都是一个比较重要的研究对象。弹性性质直接影响晶体如状态方程、比热容、德拜温度、熔点等许多其他固态性质。HfN 属于立方晶系, 其弹性常量 C_{ij} 只有 3 个独立分量即 C_{11} 、 C_{12} 及 C_{44} 。通过与结构优化相似的均匀体积膨胀和收缩的变形理论来计算

弹性常量 C_{ij} , 弹性常数是通过对体弹模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 和泊松比 σ 来决定晶体对外力的响应。在保持其他参数不变的情况下, 选择压力参数区间为 0 ~ 150 GPa, 在不同压强下分别进行几何优化之后计算出它在零温下的晶格常数与体积收缩情况如图 1 所示。从图 1 很容易看出, 随着压强的增大, 晶格常数减小, 体积收缩。当压强从 0 GPa 增加到 150 GPa 时, 晶格常数由数 0.458 nm 减小为 0.420 nm, 体积变为原来的 0.9974 倍, 形变很小, 即从理论上说明 HfN 的硬度很高。同时计算了各压强下的弹性常量与体弹模量, 他们满足晶体力学稳定性条件^[5] $B = (C_{11} + 2C_{12})/3 > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{12} < B < C_{11}$ 。说明在 0 ~ 150 GPa 范围内, HfN 立方晶体结构是稳定的, 没有发生相变。在温度为零即没有考虑温度效应时, 随着压强的增加, 3 个弹性常量 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44} 都增大, 其中 C_{11} 随压强变化效应最明显, 其次是 C_{12} , 变化最缓慢的是 C_{44} 。由于 C_{11} 与 C_{12} 都随压强的增大而增加, 所以体弹模量也随压强的增大而增加, 他们随压强的变化关系如图 2 所示。根据计算得到的弹性常量、体弹模量、剪切模量与杨氏模量等可计算得到泊松比为 $\sigma = (3B - E)/6B = 0.285$, $f(\sigma) = 0.791$ 。

2.2 热力学性质

材料的热力学性质主要是指材料在一定的温度与压力下, 材料表现出来的热容、热膨胀系数、熵函数及德拜温度等物理量随温度与压强的变化及其变化规律。为了同时考虑温度与压强的影响, 利用准谐德拜模型对 HfN 的热力学性质进行了计算。根据前面弹性常数的计算得到 HfN 在压强为 0 ~ 150 GPa 范围内没有发生相变, 结构是稳定的, 而 HfN 晶体的热化学实验数据为 0 ~ 2200 °C^[6], 所以在温度为 0 ~ 2200 K, 压强为 0 ~ 150 GPa 范围内计算 HfN 的热力学性质。为利用准谐德拜模型计算 HfN 的热力学性质, 首先分别设置一系列不同的晶格常数, 计算与之对应的能量与体积, 计算了一系列体积下晶体所对应的能量, 能量—体积关系如图 3 所示。从图可以看出 HfN 的原胞体积 $V = 23.995 \times 10^{-30}$ m³ 时能量最低, 结构最稳定, 此时对应的晶格常数为 0.458 nm。根据得到的 $E-V$ 关系, 利用 GIBBS 程序包计算了热容 c_V 、热膨胀系数 α 、熵函数 S 及德拜温度 Θ 随温度与压强的变化规律。

图 4 得到了 HfN 晶体的等容热容随温度 T 与

压强

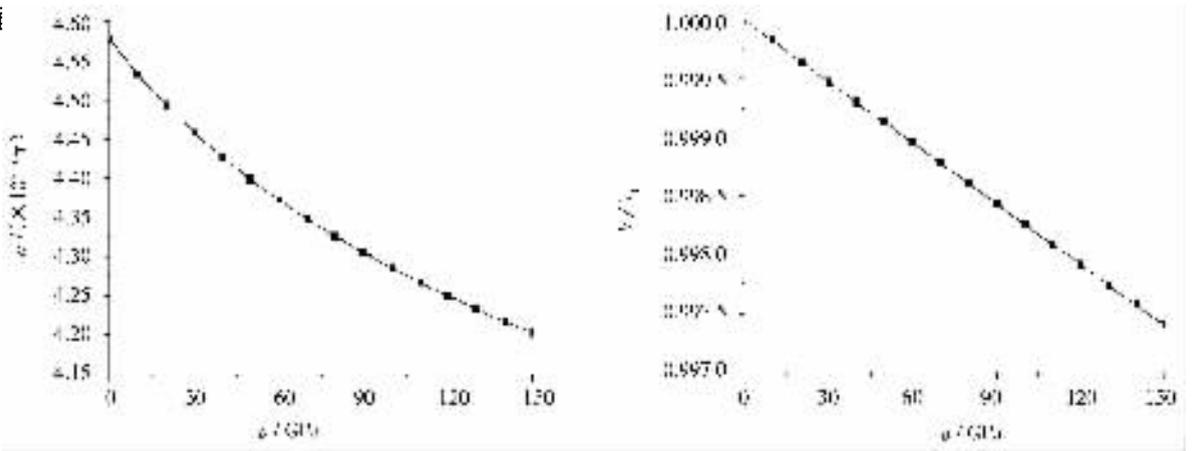


图 1 晶格常数与相对体积随压强的变化

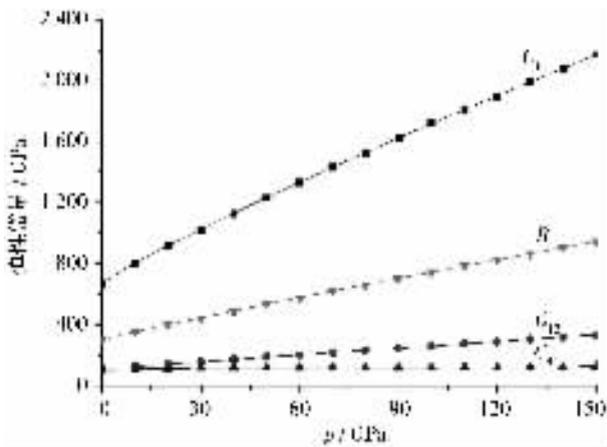


图 2 零温下弹性常量 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44} 与体弹模量 B 随压强的变化

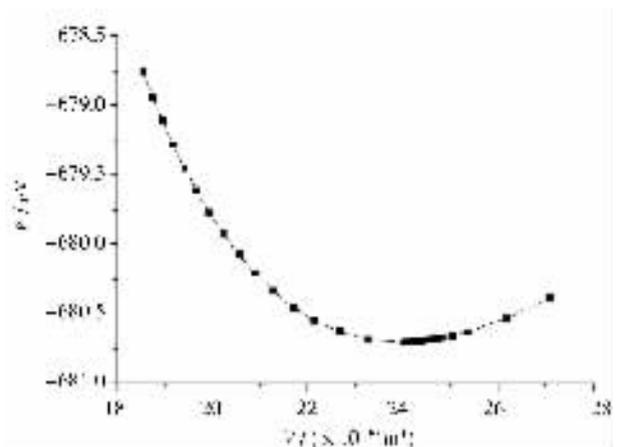


图 3 能量 E 与体积 V 的关系

温时 C_V 随温度变化较快, 因为准谐近似, 与温度的三次方成比例, 在高温时, 由于受非谐效应的影响, C_V 最后逐渐趋向于固定值, 这与固体的共同性质一致, 但与杜隆-珀替经典极限值 ($49.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 还有一定差距^[7-9]。这是由于计算温度还没有达到熔点温度 ($3310 \text{ }^\circ\text{C}$), 且远低于德拜温度所致。在不同温度下, C_V 随压强的增大而略有减小。总之, 温度的升高与压强的降低对 HfN 晶体热容的影响是一致的, 且温度变化对热容的影响比压强要大。

HfN 晶体的热膨胀系数 α 随温度 T 与压强 p 的变化如图 5 所示。从图中可以看出, 相对于普通材料, HfN 的热膨胀系数 α 较小, 因而在高温材料里有重要应用。它在压强一定时, α 随温度的升高而增大, 因为温度越高, 晶格振动越剧烈。当 $T < 700 \text{ K}$ 时热膨胀系数随温度的升高缓慢增大, 而当 $700 \text{ K} < T < 1600 \text{ K}$ 时, 热膨胀系数随温度的升高迅速增大, 当 $T > 1600 \text{ K}$ 时总体上的增加又变得比较缓慢。不同压强下的热膨胀系数随温度的变化曲线几乎重合, 说明压强对热膨胀的影响很小。从图 5 中右图可以

看到不同温度下的热膨胀系数随压强的增大略有减小, 不同温度下的曲线几乎平行, 这说明压强对于 HfN 晶体的热膨胀系数的调制作用不明显。所以升高温度与降低压强都可以导致热膨胀, 但温度对热膨胀的影响比压强要大。

图 6 给出热力学函数熵 S 随温度 T 与压强 p 的变化关系。从图可以看出, 熵随温度的增加而几乎成线性上升, 随压强的增大而小幅减小。不同压强下的熵随温度的变化曲线几乎重合, 不同温度下的熵随压强的变化曲线近乎平行, 说明压强对熵的影响比温度小。

通过准谐德拜模型, 还计算了 HfN 晶体的德拜温度随温度 T 与压强 p 的变化关系, 如图 7 所示。由图可以看出, 德拜温度随温度的升高而减小, 随压强的增大而增大。在压强 $p = 0$ 下, 当温度 $T = 298.15 \text{ K}$ 时, 德拜温度为 4827.92 K , 温度 $T = 2200 \text{ K}$ 时, 德拜温度降低为 4820 K 。而在温度 $T = 298.15 \text{ K}$ 下, 压强为 150 GPa 时, 德拜温度 4854.97 K 。这也说明升高温度与降低压强对德拜温度的影响是一致的。

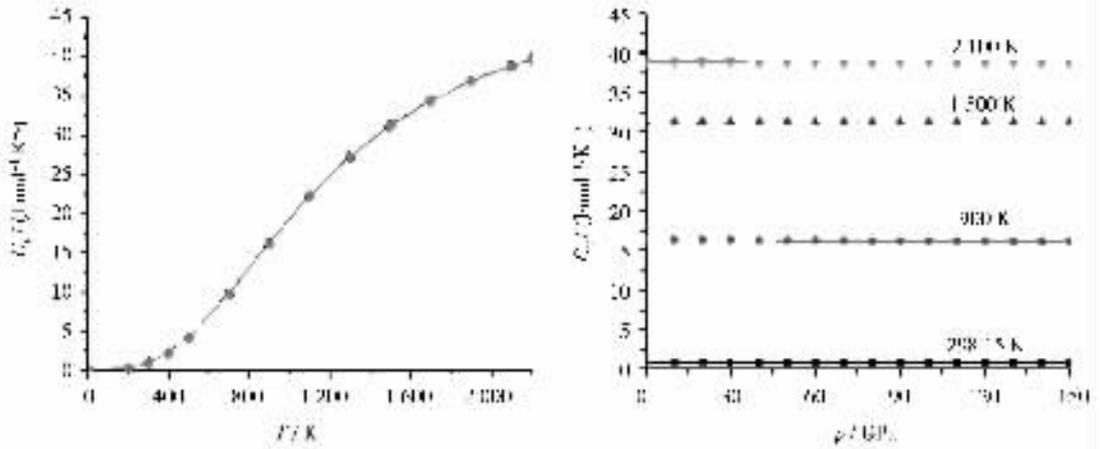


图 4 等容热容随温度与压强的变化关系

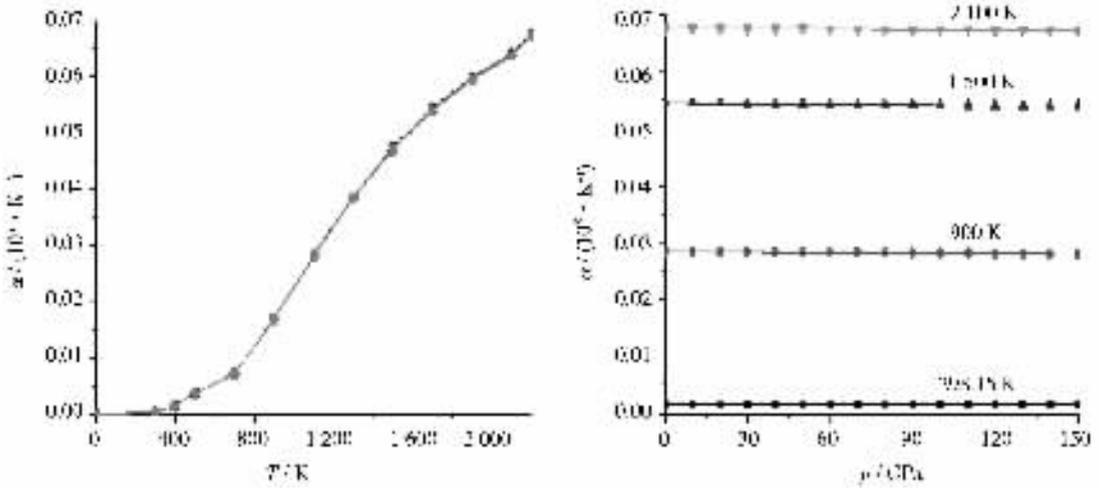


图 5 热膨胀系数随温度与压强的变化关系

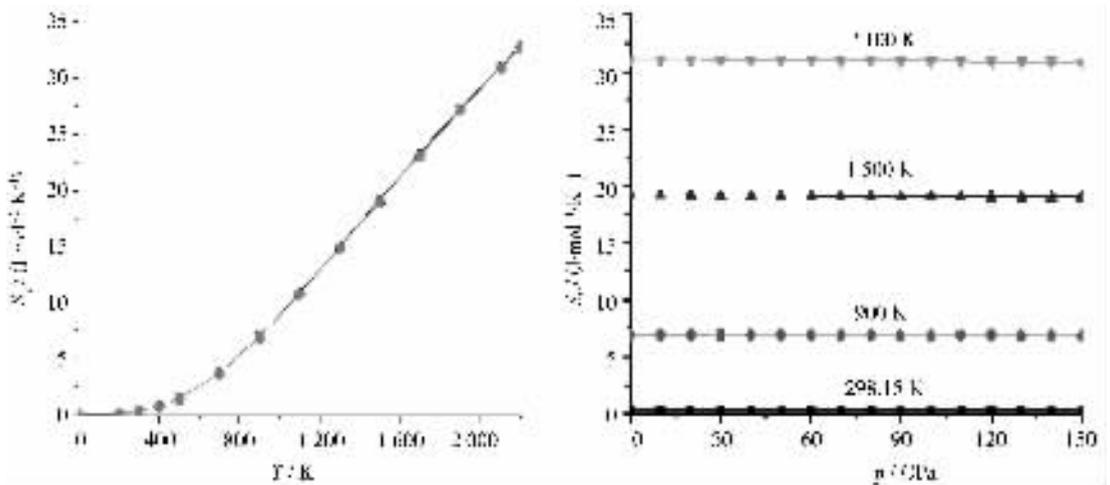


图 6 熵随温度与压强的变化关系

3 结论

本文基于密度泛函理论,采用超软赝势平面波方法和局域密度近似,对立方 HfN 进行了几何优化,得到与实验值相符的晶格参数,计算了 0 ~ 150 GPa 压

强范围内的弹性常量与体弹模量,结果得到 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44} 以及 B 在 0 ~ 150 GPa 压强范围随压强的增大而增大,且满足晶体稳定性条件。然后利用准谐德拜模型计算了 HfN 的热力学性质,计算结果表明等容热容、热膨胀系数、熵函数随温度的升高而

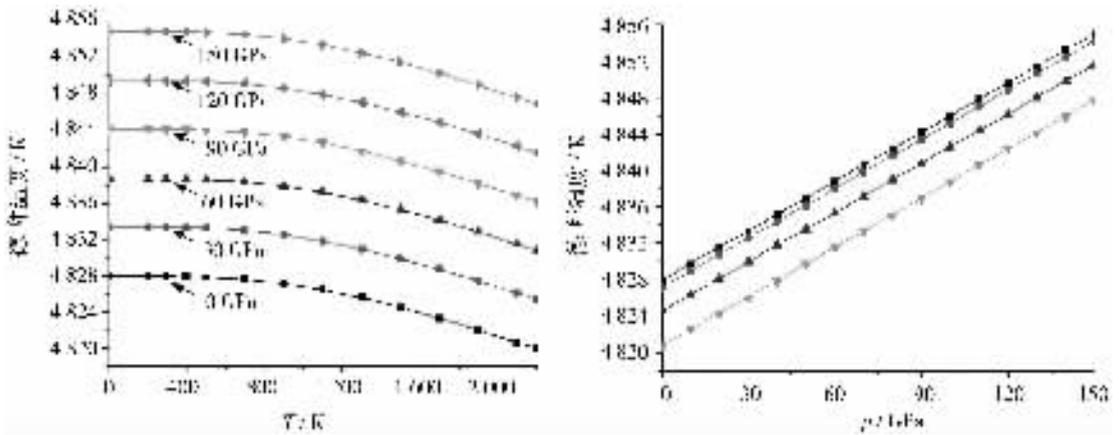


图7 德拜温度随温度与压强的变化关系

增大,随压强的增大而减小,德拜温度随温度的升高而减小,随压强的增大而增大。希望本文的研究结果对 HfN 材料在高温高压下的应用能提供有益的参考与理论指导。

参考文献:

- [1] 荀显超. 氮化铪及其复合材料的合成与表征[D]. 吉林: 吉林大学, 2008.
- [2] Zerr A, Mische G, Riedel R. Synthesis of cubic zirconium and hafnium nitride having Th3P4 structure[J]. Nature Mater, 2003(2): 185-189.
- [3] Blanco M A, Martin P A, Francisco E, et al. Thermodynamic properties of solids from microscopic theory: applications to MgF₂ and Al₂O₃[J]. Journal of Molecular Structure Theoretic, 1996, 368(1-3): 245-255.
- [4] Florez M, Recio J M, Francisco E, et al. First-principles study of the rocksalt-cesium chloride relative phase stability

in alkali halides[J]. Physical Review B, 2002, 66(14): 144112-144119.

- [5] Westbrook J H, Fleischer R L. Intermetallic compounds: principles and practice volume I: principles[M]. Wiley: London, 1995.
- [6] 伊赫桑·巴伦. 纯物质热化学数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 817.
- [7] 王渭华, 冯庆. Cr、Mn 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的第一性原理研究[J]. 重庆师范大学学报: 自然科学版, 2011, 28(2): 65-69.
- [8] 戴鹏飞, 何国田, 谷明信, 等. 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐的密度泛函研究[J]. 重庆师范大学学报: 自然科学版, 2011, 28(6): 61-66.
- [9] 周明林, 商信华. 立方 ScN、GaN 的结构和高温热力学性质的第一性原理研究[J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2012, 36(1): 92-94.

The Elastic and Thermodynamic Properties of Hafnium Nitride

LIU Fu-ti^{1,2}, CHENG Xiao-hong¹

(1. School of Physics and Electronic Engineering of Yibin University;

2. Computational Physics Key Laboratory of Sichuan Province of Yibin University, Yibin Sichuan 644000, China)

Abstract: The geometry structure of Hafnium Nitride was optimized by the first-principle plane-wave density functional theory super-soft pseudo-potential method, we obtained the lattice parameter which consistent with experiment. The elastic constants were calculated under 0 up to 150GPa pressure. The result show the structure is stable. Then through the quasi-harmonic Debye model, the thermodynamic properties of HfN was obtained in the temperature from 0 to 2 200K and pressure from 0 to 150 GPa. The heat capacity, thermal expansion coefficient and entropy are increasing with the rise of temperature or the decrease of pressure. Debye temperature is decreasing with the rise of temperature or the decrease of pressure.

Key words: density functional theory; Hafnium Nitride; elastic; thermodynamic properties