文章编号：1000-5773(2006)03-0225-05

高压下 TiN 等结构相变的第一性原理研究*

车立新[1,2]，李 岩[2]，崔 田[2]，张 淼[2]，
牛英利[2]，马琰铭[2]，邹广田[2]

(1. 白城师范学院物理系，吉林白城 137000；
2. 吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012)

摘要：利用基于密度泛函理论的赝势平面波方法和线性响应理论，研究了 TiN 的物态方程、电子能带结构和声子色散曲线随压强的变化关系。结果表明：TiN 的电子能带结构并未随着压强的增加而出现反常，没有出现电子的拓扑结构相变；零压下出现软化的声子模式并没有随着压强的增加而继续软化。因此可以认为在 0～12 GPa 压强范围内，TiN 发生等结构相变的原因不是由于电子的拓扑形貌发生变化和声子软化引起的。

关键词：等结构相变；电子能带；声子色散关系
中图分类号：O521.2；O481 **文献标识码**：A

1 引 言

TiN 是一种硬度大、熔点高，具有较高的热导率、电导率以及很强的抗腐蚀性的金属化合物，因此在工业生产中有重要的应用[1]。常温常压下，TiN 具有简单的 NaCl 结构。由于 TiN 的结构简单，性质优良，引起了广泛的研究兴趣。Price 等人[2]对 TiN 薄膜的生长进行了研究，Marlo 等人[1]对常温常压下的薄膜和表面进行了理论研究。Kress 等人[3]利用中子非弹性散射实验测得了体材料 TiN 的声子谱，发现纵声学支在 Δ 和 Σ 线上有声子的软化。Isaev 等人[4]提出，过渡金属氮化物的超导电性与声子谱的异常有关，而这些异常又与价电子数有关。因此，研究 TiN 的电子行为和晶格动力学对于揭示 TiN 的性质具有重要的意义。

近年来，金属在高压下发生等结构相变引起了人们极大的研究兴趣。所谓等结构相变就是在外加压强作用下，晶体的结构没发生变化而其它物理量出现异常，这种相变往往是由于电子的拓扑结构发生变化而引起的[5-17]。Zhao 等人[18]从实验上发现：TiN 在 7～11GPa 压强范围内没有结构相变发生，但随着压强的增加，TiN 的体积却发生不连续变化，这与文献[5]中金属铈的情况类似，由此他们推断这种体积不连续性也应该是由电子的拓扑形貌发生转变而引起的。但至今为止，他们的这个推断还未得到证实。TiN 发生等结构相变的真正物理根源尚不清楚。

本工作利用基于密度泛函理论的赝势平面波方法[19]，计算了 TiN 的物态方程、电子能带结构、电子态密度、声子谱和声子态密度及其随压强的变化，排除了 TiN 发生等结构相变的原因是电子拓扑形貌发生转变引起的这一推断。

* **收稿日期**：2005-10-09；**修回日期**：2005-12-17
基金项目：国家自然科学基金委员会主任基金(10444001)；高等学校博士学科点专项科研基金；教育部留学回国人员科研启动基金；973 项目资助(2005CB724400)
作者简介：车立新(1963—)，女，副教授，主要从事高压下凝聚态理论研究. E-mail：chelixin1962@yahoo.com.cn
通讯作者：马琰铭(1972—)，男，教授，博士生导师，主要从事高压下凝聚态理论与第一性原理计算研究. E-mail：mym@jlu.edu.cn

2 计算方法

密度泛函理论指出，系统的所有物理性质都是基态电子密度的函数，进而需要对单电子 Kohn-Sham 方程进行自洽求解[20]。在此过程中，晶体中电子的波函数用平面波展开，并引入赝势，利用波恩-奥本海默近似，就会得到晶体中电子基态波函数及系统总能量。另外，基于密度泛函的线性响应理论是研究外界微扰对系统的基态影响的有力工具。微扰有两种。一种是离子的微小位移对基态产生的微扰，求出微扰后的电子波函数及体系总能量，再利用 Hellmann-Feynman 定理求出离子所受的力。基于这个原理，可求出实空间的力常数，再利用 FFT 方法就可求出倒空间的动力学矩阵，从而求出晶格振动的本征矢和本征频率。另一种微扰是将外加电磁波作为微扰，可用来计算拉曼散射强度[21]。

利用的计算软件是 PWSCF[19]，采用 Vanderbilt[22] 超软赝势，交换关联函数采用 GGA 近似[23]。利用 Monkhorst-Pack[24] 特殊点方法，k 网格取为 8×8×8 来完成在第一布里渊区中的积分，再通过有限差分法，得到电子的能带结构。在计算声子时，q 网格取为 6×6×6，同样利用差分法求出声子频率。

3 结果和讨论

常温常压下，TiN 具有 NaCl 结构。我们利用赝势平面波方法计算了不同压强下的能量和体积的关系，通过拟合 Murnaghan[1] 物态方程，得到零压下的体弹性模量 $B_0=263$ GPa ($B'_0=4.1$)和平衡晶格常数 $a_0=0.425$ nm，计算结果和实验测量值($B_0=288$ GPa[1] 和 $a_0=0.425$ nm[1])吻合很好，证实了我们所采用的理论模型和所使用赝势的合理性。同时计算了 TiN 晶体的物态方程，如图 1 所示。

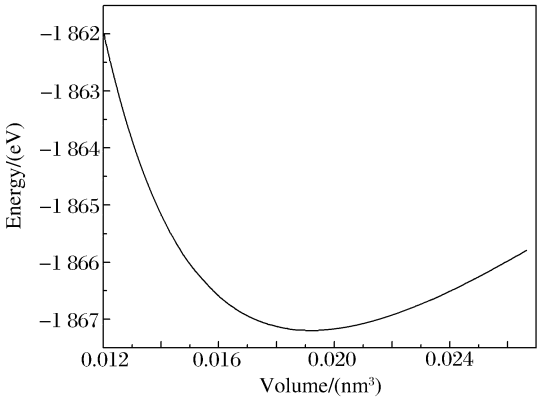


图 1 TiN 能量随压强变化曲线

Fig. 1 Energy versus pressure of TiN

图 2(a)是我们计算的零压下 TiN 的电子能带图，这与文献[1]基本一致。对能带图进行分析发现，最下面的一条独立的能带是来自于 N 2s 电子的贡献，其上面的一系列能带的填充是来自于 Ti 3d 电子和 N 2p 电子的贡献，而穿过费米面的能带主要由 Ti 3d 电子占据。因此，TiN 的金属特性主要是由 Ti 的 3d 电子所决定的。Occelli[5] 认为金属锇在高压下，其部分能量高于费米能的能带将会下降并穿过费米面，从而引起金属锇电子的拓扑形貌的变化，进而导致了金属锇的等结构相变。为了研究 TiN 发生等结构相变的原因，我们计算了 TiN 在8 GPa 和 12 GPa 压强下的电子能带结构。这里只给出了 12 GPa 下 TiN 的电子能带结构(见图 2(b))。从图 2 可以看出，在 0～12 GPa 的压强范围内能带结构并无明显的变化，即加压以后并没有高能量的能带下降并穿过费米面。同时还计算了电子的态密度随压强的变化关系，发现态密度曲线随着压强的增大而展宽(如图 3 所示)。这是因为外加压强使 TiN 的晶格常数减小，导致第一布里渊区展宽，进而导致能带的展宽。

众所周知，费米面附近的电子行为直接决定了金属材料的性质。而表征费米面附近电子行为的一个重要参量是费米面上的电子态密度。为此，我们研究了费米面附近的电子态密度随压强的变化情况。我们发现，费米面附近的电子态密度随着压强的增大而减小(图 4)，这是因为加压导致能带的展宽，但由于电子数守恒，这势必导致电子态密度随着压强的增大而减小。同时，我们没有发现电子态密度随着压强不连续现象发生。需要指出的是，费米面附近的电子态密度随着压强的增大而减小还说明，随着压强的增大不会有新的能带穿过费米面，否则费米面附近的态密度会随压强发生不连续变化，甚至还会增加。根据上述论述可以判断，实验所观测到的由压强导致的等结构相变不是由费米面的拓扑形貌发生改变所引起的。

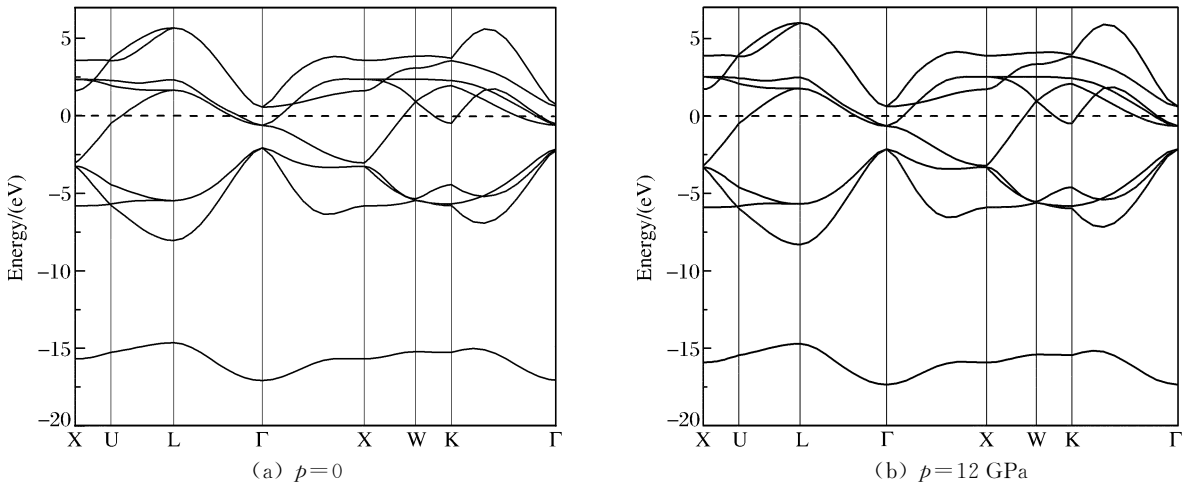


图 2　TiN 在不同压强下的电子能带结构示意图

Fig. 2　Plots of the electronic band structure for TiN at different pressures

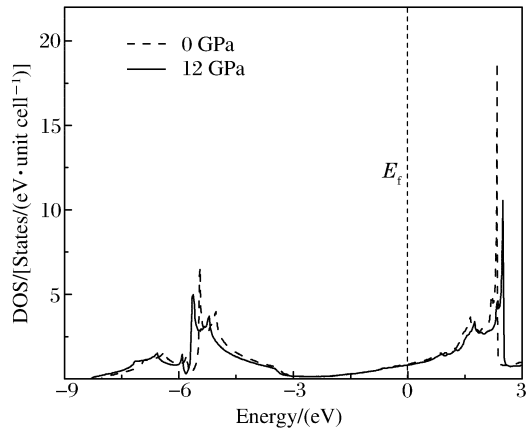


图 3　TiN 在 0 和 12 GPa 压强下的电子能态密度

Fig. 3　Plots of the electronic density of states(DOS) for TiN at pressures 0 GPa and 12 GPa, respectively

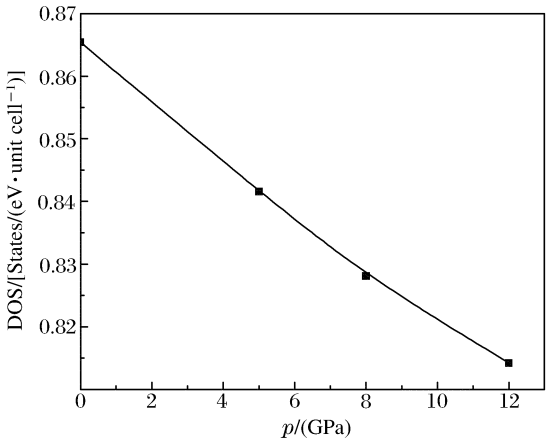


图 4　费米面附近的电子态密度随压强的变化曲线

Fig. 4　Plots of the electronic DOS at the Fermi surface with pressure

Kress[3]等人利用非弹性中子散射实验测得了 $TiN_{0.98}$ 声子色散曲线,如图 5 中△符号所示。实验数据表明,纵声学支(LA) 在 Δ 线的 $q=0.65$ 的位置,在 Σ 线的 $q=0.6$ 的位置出现了声子的软化。图 5 中的实线是我们计算的声子谱,通过和实验数据的比较发现,我们的理论计算结果与实验测量值吻合较好。理论计算结果表明,声子软化的位置出现在 Δ 线的 $q=0.6$ 的位置和 Σ 线的 $q=0.55$ 的位置,很好地证实了实验测量值。很多研究报道表明,压致声子软化对于研究高压下物质的相变[14]和超导材料超导转变温度[4]具有重要的意义。为此,我们计算了 TiN 在 8 GPa 和 12 GPa 压强下的声子色散曲线。结果表明,加压后原来软化的声子并没有继续软化,其频率反而升高。由声子态密度曲线(图 6)也可以推断出,随着压强的增加,高频声子的频率增加。为此可以做出如下结论,随着压强的增加,LA 支声子并没有继续软化,因此用声子色散曲线随压强的变化关系也无法解释 TiN 在 7～11 GPa 发生的等结构相变。

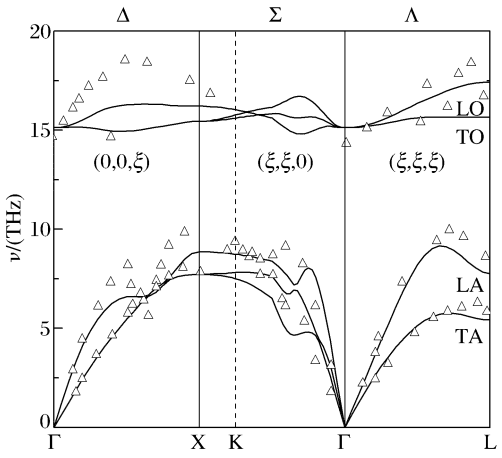


图 5 TiN 在零压下的声子谱
(△代表 $TiN_{0.98}$ 在零压下的声子谱的实验数据[3])

Fig. 5 Phonon dispersion for TiN at 0 GPa
(△ represents the experimental data of
the phonon spectra for $TiN_{0.98}$ at 0 GPa[3])

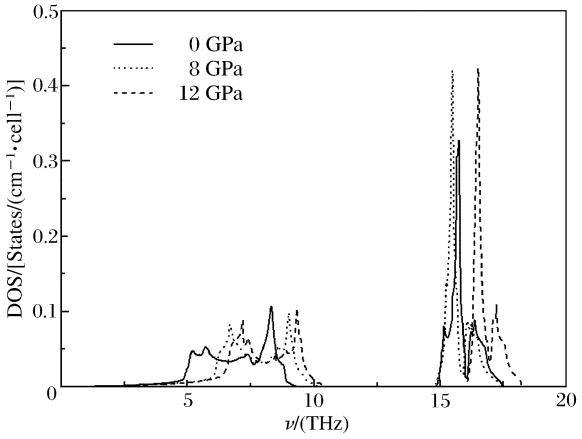


图 6 TiN 分别在 0 GP、8 GPa、12 GPa
压强下的声子态密度

Fig. 6 Plots of the phonon density of
states(DOS) under 0 GPa, 8 GPa,
and 12 GPa, respectively

4 结 论

利用基于密度泛函理论的赝势平面波方法计算了 TiN 的物态方程、电子能带结构、电子态密度、声子谱、声子态密度及其随压强的变化情况。通过电子能带结构随压强的变化关系,发现电子能带结构并未发生异常,进而排除了 TiN 随压强变化发生了电子的拓扑形貌转变的可能。通过对声子谱随压强变化关系的分析发现,零压下发生软化的声子模式并没有随着压强的增加继续软化。综上所述,可以判断 TiN 发生等结构相变的原因,不是因为费米面的拓扑形貌发生改变和声子软化导致的,其真正的物理根源还需进一步的研究。

References:

[1] Marlo M, Milman V. Density-Functional Study of Bulk and Surface Properties of Titanium Nitride Using Different Exchange-Correlation Functionals [J]. Phys Rev B, 2000, 62: 2899-2907.

[2] Prcie B, Boriand J O, Selbrede S. Properties of Chemical-Vapor-Deposited Titanium Nitride [J]. Thin Solid Films, 1993, 236: 311-318.

[3] Kress W, Roedhammer P, Bilz H, et al. Phonon Anomalies in Transition-Metal Nitrides: TiN [J]. Phys Rev B, 1977, 17: 111-113.

[4] Isaev I E, Ahuja R, Simak I S, et al. Anomalously Enhanced Superconductivity and *Ab Initio* Lattice Dynamics in Transition Metal Carbides and Nitrides [J]. Phys Rev B, 2005, 72: 064515-064519.

[5] Occelli F, Farber L D, Badro J, et al. Experimental Evidence for a High-Pressure Isostructural Phase Transition in Osmium [J]. Phys Rev Lett, 2004, 93: 095502-095505.

[6] Tse S J, Desgreniers S, Li Z Q, et al. Structural Stability and Phase Transitions in K_8Si_{46} Clathrate under High Pressure [J]. Phys Rev Lett, 2002, 89: 195507-195510.

[7] Potzel W, Steiner M, Karzel H, et al. Electronically Driven Soft Modes in Zinc Metal [J]. Phys Rev Lett, 1995, 74: 1139-1142.

[8] Kenichi T. Zn under Pressure a Singularity in the hcp Structure at c/a = sqrt[3] [J]. Phys Rev Lett, 1995, 75: 1807-1810.

[9] Kenichi T. Structural Study of Zn and Cd to Ultrahigh Pressures [J]. Phys Rev B, 1997, 56: 5170-5179.

[10] Kenichi T, Yamamawaki H, Fujihisa H, et al. Axial Ratio of Zn at High Pressure and Low Temperature [J]. Phys

Rev B,2002,65:132107-132110.
[11] Kenichi T. Absence of the c/a Anomaly in Zn under High Pressure with a Helium-Pressure Medium [J]. Phys Rev B,1999,60:6171-6174.
[12] Klotz S,Braden M,Besson M J. Is There an Electronic Topological Transition in Zinc under High Pressure? [J]. Phys Rev Lett,1998,81:1239-1242.
[13] Kechin V V. Electronic Topological Transitions in Zn under Compression [J]. Phys Rev B,2001,63:045119-045123.
[14] Li Z,Tse S J. Phonon Anomaly in High-Pressure Zn [J]. Phys Rev Lett,2000,85:5130-5133.
[15] Novikov L D,Katsnelson I M,Trefilov V A,et al. Anisotropy of Thermal Expansion and Electronic Topological Transitions in Zn and Cd under Pressure [J]. Phys Rev B,1999,59:4557-4560.
[16] Fast L,Ahuja R,Nordstrom L,et al. Anomaly in c/a Ration of Zn under Pressure [J]. Phys ReV Lett,1997,79:2301-2303.
[17] Godwal K B,Meenakshi S,Rao S R. c/a Anomalies and Electronics Topological Transitions in Cd [J]. Phys Rev B,1997,56:14871-14874.
[18] Zhao J G,Yang L X,Yu Y,et al. Isostructural Phase Transition of TiN under High Pressure [J]. Chin Phys Lett,2005,22:1199-1201.
[19] Baroni S,Giannozzi P,Testa A. Green's-Function Approach to Linear Response in Solids [J]. Phys Rev Lett,1987,58:1861-1864.
[20] Baroni S,Gironcoli D S,Corso D A,et al. Phonons and Related Crystal Properties from Density-Functional Perturbation Theory [J]. Rev Mod Phys,2001,73:515-557.
[21] Umari P,Pasquarello A,Corso D A. Raman Scattering Intensities in Alpha-Quartz:A First-Principles Investigation [J]. Phys Rev B,2001,63:094305-094313.
[22] Vanderbilt D. Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism [J]. Phys Rev B,1990,41:7892-7895.
[23] Perdew P J,Chevary A J,Vosko H S,et al. Atoms,Molecules,Solids, and Surfaces:Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation [J]. Phys Rev B,1992,46:6671-6687.
[24] Monnkhorst H J,Pack James D. Special Points for Brillouin-Zon Integrations [J]. Phys Rev B,1976,13:5188-5192.

First-Principles Study of the Isostructural Phase Transition of TiN under High Pressure

CHE Li-Xin[1,2],LI Yan[2],CUI Tian[2],ZHANG Miao[2],
NIU Ying-Li[2],MA Yan-Ming[2],ZOU Guang-Tian[2]

(1. *Physics Department of Baicheng Normal School*,*Baicheng* 137000,*China*;
2. *National Laboratory of Superhard Materials*,*Jilin University*,*Changchun* 130012,*China*)

Abstract: The equation of state,electronic and phonon band structure of TiN under high pressures have been studied using the pseudopotential plane-wave method and linear response theory within the density functional theory. The band structure with increasing pressure indicates that there is no electronic topological transition (ETT) with pressure. There exists soft modes in the phonon spectra for TiN at ambient condition,but these soft modes don't decrease further with increasing pressure. From these results,we conclude that the experimentally observed isostructural phase transition for TiN at the pressure range of 0～12 GPa is not due to the ETT and the phonon softening.

Key words: isostructural phase transition;electronic bandstructure;phonon dispersion curve