

贵金属氮化物晶体结构、电子结构和力学性能的实验与理论研究进展*

范长增^{1, 5, †} 曾松岩¹ 王渊旭² 姚裕贵³ 张平⁴ 刘日平⁵ 王文魁⁵

(1 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 哈尔滨 150001)

(2 日本国立材料研究所计算材料科学中心 筑波 305-0044 日本)

(3 中国科学院物理研究所 北京 100080)

(4 北京计算物理与应用数学研究所 北京 100088)

(5 燕山大学材料科学与工程学院 秦皇岛 066004)

摘要 氮化铂(Pt-N)是高温高压条件下合成的第一种块体二元贵金属氮化物,由于该化合物具有高的体弹性模量和特殊的电子结构从而吸引了世界范围内一些理论研究者的目光。Pt-N中金属原子的质量远远大于非金属原子的质量,因此X射线衍射仅能确定Pt原子的位置,拉曼光谱虽然能限制N原子的对称性,但仍不能确定其具体位置。以上因素使得确定这种新合成物质的晶体结构成了理论研究的焦点,这些工作已经在高压科学中开拓了一个新的领域,即贵金属元素氮化物的高压合成与物性研究。

关键词 高压,贵金属氮化物,晶体结构,电子结构,力学性能

Recent studies on the crystal structure, electronic structure and mechanical properties of noble metal nitrides

FAN Chang-Zeng^{1, 5, †} ZENG Song-Yan¹ WANG Yuan-Xu² YAO Yu-Gui³
ZHANG Ping⁴ LIU Ri-Ping⁵ WANG Wen-Kui⁵

(1 Department of Material Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(2 Computational Materials Science Center, National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0044, Japan)

(3 Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academic of Sciences, Beijing 100080, China)

(4 Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088, China)

(5 Key Laboratory of Metastable Material Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract Platinum nitride was the first noble metal binary nitride to be synthesized in crystal form under high pressure and high temperature. It has stimulated many theoretical studies on account of its abnormally high bulk modulus of about 372 GPa and intriguing electronic properties. Although X-ray diffraction can determine the position of the Pt atom, the much smaller mass of N makes it impossible to determine the exact positions of the N atoms. By means of Raman-scattering the symmetry of the N atoms can be confined, but their exact positions are still unclear. Therefore, investigations have mostly focused on determining the crystal structure of the Pt-N system, and have opened a new area of high-pressure research: the synthesis and characterization of noble metal nitrides under high pressure.

Keywords high pressure, noble metal nitride, crystal structure, electronic structure, mechanical properties

* 国家自然科学基金(批准号:10404035, 10534030, 50325103和10544004)和SKPBR(批准号:2005CB724400)资助项目
2006-09-29收到

† 通讯联系人. Email: chzfan@gmail.com

1 引言

由于 $N \equiv N$ 叁键的稳定性^[1], 氮气通常被认为是一种惰性材料. 但在一定条件下, 氮气也会参与反应生成一些性能奇特的化合物, 其中金属氮化物就是一类既有应用前景又有理论研究价值的材料^[2-5]. 贵金属指的是金(Au)、银(Ag)、铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)、铱(Ir)、锇(Os)和钌(Ru) 8 种元素的统称, 它们在元素周期表中的位置和外围电子的构型如图 1 所示. 虽然过去在光谱实验中观察到一些贵金属的氮化物 ($RuN^{[6,7]}$, $OsN^{[8]}$ 和 $IrN^{[9]}$), 甚至也有过 Ag_3N 和 Au_3N 的报道^[10-12], 但通常认为这一类元素是不会形成氮化物的. 贵金属 Pt 与其他贵金属一样, 也是一种惰性元素, 在高压实验中常用作压力标样. 因此, 当最近美国毛河光研究小组的一位法国科学家^[13] 在 45—50 GPa 高压和超过 2000 K 的温度下合成了其氮化物后, 立即引起了轰动. 实验拟合出这种新的化合物的体弹性模量为 372 GPa, 比纯金属 Pt 的高约 100 GPa, 这在金属氮化物中比较反常, 通常金属氮化物的体弹性模量与其对应纯金属的大致相当. 另外, 在温度降至 2K 时, 实验上仍没有观察到超导电信号, 这说明新合成的化合物要么是弱金属, 要么是半导体. 另外, 由于 Pt - N 中金属原子的质量远远大于非金属原子的质量, 因此 X 射线衍射仅能确定 Pt 原子的位置, 拉曼光谱虽然能限制 N 原子的对称性, 但仍不能确定其具体位置. 以上因素使得确定这种新合成物质的晶体结构成了理论研究的焦点. 最初有两项理论工作认为 Pt - N 是原子比为 1:1 的闪锌矿结构^[14,15], 几乎同时另一项理论工作认为闪锌矿结构的 Pt - N 是机械不稳定的, 并提出了一种新的原子比为 1:2 的萤石结构^[16], 这些工作都认为 Pt - N 是金属性的. 在这期间, 我们的一部分工作也确认了闪锌矿结构的机械不稳定性, 同时也认为萤石结构并不准确^[17]. 随后许多其他可能的晶体结构被提了出来^[18]. 经过一年多理论和实验方面的努力^[19-25], 现在公认的观点是实验上合成的贵金属氮化物 Pt - N 是原子比为 1:2 的黄铁矿结构, 并且显示半导体特性^[22-24]. 目前, 这些工作已经开拓了一个新的领域, 即贵金属元素氮化物的高压合成与物性研究. 在本文中, 我们将以确定 Pt - N 的晶体结构为主线, 全面介绍这一新领域激动人心的研究成果. 另外, 对相关领域的工作也做一简单介绍.

Ru 44 钌 $4d^5 5s^1$ HCP 101.07	Rh 45 铑 $4d^8 5s^1$ FCC 102.91	Pd 46 钯 $4d^{10}$ FCC 106.42	Ag 47 银 $4d^{10} 5s^1$ FCC 107.87
Os 76 锇 $5d^6 6s^2$ HCP 190.23	Ir 77 铱 $5d^7 6s^2$ FCC 192.22	Pt 78 铂 $5d^9 6s^1$ FCC 195.08	Au 79 金 $5d^{10} 6s^1$ FCC 196.97

图 1 贵金属在元素周期表中的位置

2 实验简介^[13]

由于接下来理论计算结果的分析与实验细节关系很大, 因此很有必要先概括介绍一下最初的实验. 高压实验是通过活塞 - 圆筒系统驱动的金金刚石对顶砧高压容器实现的, 采用了激光加热. 图 2 是实验用的激光加热金金刚石对顶砧高压装置示意图. 实验时将纯铂片或铂粉置于充满氮气的钛密封垫中间孔中, 压力根据红宝石荧光发射光谱峰的红移来确定, 温度通过热辐射来测量. 在温度高达 2000K 和压力大于 45GPa 后, 通过拉曼光谱探测淬火后的样品, 证实发生了反应. 在实验的压力范围内(45—60GPa), 相变发生的温度对压力大小不敏感. 用电子微探针卸载压力后样品成分进行了分析, 表明反应产物成分为 PtN_{1-x} , $x < 0.05$. 实验研究人员用了两种波长的单色同步辐射 X 光源, 分别测量常压和高压下的结构, 在 0—28GPa 范围内, 收集了样品的同步辐射 X 射线谱. X 射线谱表明, 样品是立方结构, 结合拉曼光谱的活性峰, 原文作者认为, 合成的是闪锌矿

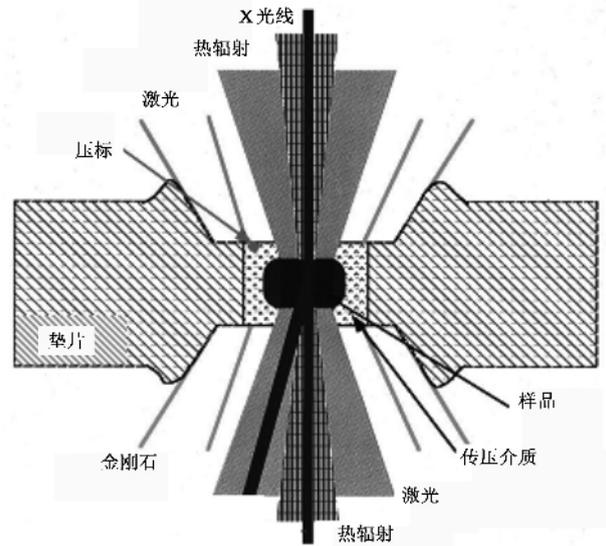


图 2 金刚石对顶砧高压装置结构示意图

结构(ZB)的PtN.此外,研究人员还发现材料在温度降至2K时没有超导转变.这表明新合成的物质要么是弱金属,要么是窄能隙的半导体.

3 不同晶体结构的氮化铂的力学稳定性和电子结构的理论计算

3.1 闪锌矿(ZB)结构和氯化钠结构(RS)

ZB和RS结构(见图3(a)和(b))是最初实验中提到的两种结构,自然也受到了理论研究者的关注.美国Texas大学奥斯汀分校的Sahu等人^[14]最先采用全势线性缀加平面波方法(FP-LAPW)计算了这两种结构的晶格常数、体弹性模量和结合能.结果发现ZB结构PtN的理论晶格常数和体弹性模量值与实验值吻合的非常好,而RS结构PtN的计算值与实验值之间却存在较大误差.加之前者的结合能比后者的稍大,因此他们认为实验中观察到的相是ZB结构.此外,他们计算了两种结构的转变压力,认

为温度足够高时在24GPa压力下ZB结构的PtN可转换为RS结构的PtN.电子结构的计算表明,ZB结构的PtN是金属性的.

奇怪的是,美国劳伦斯伯克利国家实验室的Yu等人^[16]采用同样的方法,差别之处仅仅未如Sahu等人考虑贵金属元素Pt的相对论效应,却得出迥异的结论.他们计算得到的体弹性模量值只有文献[14]中的值的1/2,并且发现ZB结构PtN是机械不稳定的.

在此期间,美国Rice大学的Uddin等人^[15]利用另一套方法,即利用线性组合原子轨道(LCAO)方案研究了同样的问题.结果发现,除了因为采用不同的交换关联泛函而导致结合能的计算值比文献[14]中的小很多外,其他结果均支持文献[14]的结论.

到底是贵金属元素的相对论效应还是另有其他原因导致了这些工作中不一致的结论呢?我们在文献[17]中对这个问题进行了细致的研究.为了使计算的体弹性模量更加可靠,我们既采用了FP-LAPW方法,又考虑了赝势平面波方法.在FP-LAPW方法中,分为考虑和不考虑自旋轨道耦合效应两种情况.在赝势平面波方法(PP-PW)中,利用了两种赝势:超软赝势(USPP)和投影缀加波技术(PAW)产生的赝势.三个独立的弹性常数通过CASTEP软件中的应变-应力方法求得.计算的每一步都对布里渊区K点抽样,截断能量等进行了严格的收敛性验证.计算结果表明(1)自旋轨道耦合效应对氮化铂体弹性模量的计算值影响很小,也即文献[16]中采用的标量相对论方案就足以处理价电子结构;(2)ZB结构PtN是机械不稳定的.我们的计算结果与Yu等人的结论一致,与Sahu和Uddin等人沟通后他们都承认自己在计算中犯了一个因子2的失误^[26,27].在我们之后,Khare^[18]和王松有^[20]等也发表了证明ZB结构PtN是机械不稳定的研究论文.

在解决了理论计算方面出现的争议之后,如同我们在文献[17]中提到的,人们仍不免要问这种新合成的贵金属化合物真实的晶体结构是什么呢?显然还需要更细致的理论和实验工作.

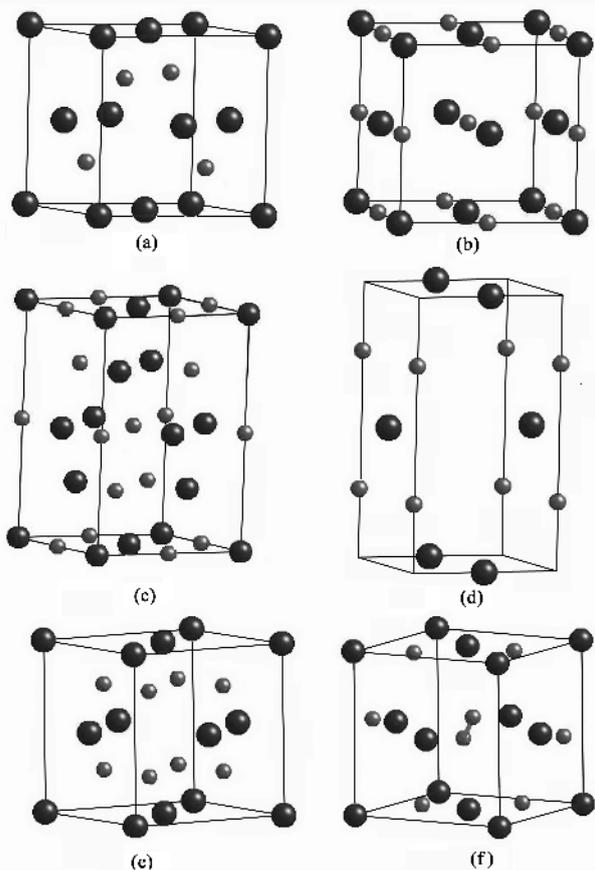


图3 几种不同的氮化铂结构示意图(蓝色原子代表Pt,绿色原子代表N):(a)闪锌矿结构;(b)氯化钠结构;(c)面心正交结构;(d)硫铂矿结构;(e)金刚石结构;(f)黄铁矿结构

3.2 面心正交(f. c. o.)结构和硫铂矿(cooperite)结构

由于金属原子Pt是非金属原子N质量的14倍,所以X射线衍射峰的强度主要由金属原子Pt的

占位决定;拉曼光谱可确定非金属原子 N 的对称性,但没法确定其具体占位.因此理论上有多种晶体结构可满足文献[13]中实验的限制条件,面心正交和硫铂矿结构的 PtN(见图 3(c)和(d))就是在此考虑下提出来的^[18].

面心正交结构比较简单,与氯化钠结构的区别是晶格常数均不相等.硫铂矿结构要复杂一些,如图 3(d)所示,Pt 原子的占位是(0,0,0)和(0.5,0.5,0.5),而 N 原子的占位是(0,0.5,0.25)和(0,0.5,0.75).

面心正交和硫铂矿结构均不是立方结构,其独立的弹性常量分别有 6 个和 9 个,因此,求解这些参量所需要的形变方式以及判断结构是否稳定的判据都要复杂得多.计算结果表明,这两种结构都是机械不稳定的.值得指出的是,文献[18]中并没有考虑施加应变后由体积及压力的变化所导致的后果,因此获得的结果并非完全准确.

3.3 萤石(fluorite)结构

前两节中讨论的都是 Pt 和 N 原子比为 1:1 的情况,最早对原子组分进行质疑的是 Yu 等人^[16].他们认为,即使用电子微探针技术对轻元素定量分析时可避免大的误差,但在合成的化合物中仍然不可避免地存在一些 N 原子缺陷,因此考虑了闪锌矿结构中另一半四面体位置也被 N 原子占据,即萤石结构 PtN₂(见图 3(e))的情况.计算结果表明,萤石结构 PtN₂是机械稳定的,理论的晶格常数仅比实验大 2.2%,但理论的体弹性模量比实验值低 28%.他们给出的解释是,实验是通过不同的压力下晶格常数的变化拟合的体弹性模量的,由于实验中 N₂作为传压介质,因此在高压条件下 N 原子会被挤压进入原先存在的空位中补偿了体积压缩,从而导致体弹性模量的实验值比理论值大.

我们也采用另外的方法对萤石结构 PtN₂进行了计算,得出了与文献[16]比较一致的结果.但是我们认为,其体弹性模量理论值和实验值存在着超过 20%的偏差是不可接受的.N 原子高压扩散即使存在的话,扩散机制也是很不清楚的,我们倾向于合成的化合物是另外的结构^[17].

3.4 黄铁矿(pyrite)结构

顾名思义,该结构是由于黄铁矿 FeS₂具有该结构(见图 3(f))而得名^[28-30],其空间对称群是 205,最近在二氧化硅中也发现类似的结构^[31].该结构最

早是由 Crowhurst 提出来解释最初合成氮化铂的实验中观察到的拉曼光谱数据,后来很快被新的实验和理论研究所证实^[22-24].黄铁矿结构的一个晶体学原胞包含 12 个原子,4 个金属原子和 4 对非金属原子连线的中点按照面心立方格子排列并构成类氯化钠晶格.另外,每一对非金属原子连线都是沿(111)方向.除了晶格常数外,非金属原子的内坐标也是一个自由变化的参量.黄铁矿 PtN₂平衡几何结构和力学性能参数的实验和第一性原理理论结果吻合得非常好.对黄铁矿 PtN₂电子结构的计算表明,它是一种半导体.

4 其他相关工作

4.1 其他贵金属氮化物的理论预测和实验研究

由于贵金属元素化学性质的相似性,因此实验上成功地合成氮化铂后,人们很自然地想到了合成其他贵金属氮化物的可能性.Yu R 和 Zhang X F^[32]在提出萤石结构的猜想后,系统地研究了另外 7 种贵金属形成萤石结构氮化物的力学稳定性.结果表明,除了萤石结构 PtN₂是机械稳定的外,同样结构的 IrN₂,AgN₂和 AuN₂也是机械稳定的.这几种预测的化合物中,IrN₂的理论体弹性模量高达 347GPa,比相应 PtN₂的理论值 290GPa 高约 20%.此外他们还计算了这些贵金属氮化物的拓扑性能,发现相对传统的第 IV B 和第 V B 族元素形成的同类结构而言,贵金属氮化物中非金属原子与金属原子的体积之比要小得多.这就不难理解为什么这些贵金属原子比 Ti,Zr 和 Hf 等第 IV B,第 V B 族元素半径小却占据了四面体空隙而非八面体空隙(四面体空隙比八面体空隙体积小).

有意思的是,我们的研究小组^[33]在系统地研究 Pt 和 Os 形成萤石结构硼化物、碳化物、氮化物和氧化物时,发现萤石结构 OsN₂不仅机械性能稳定而且压缩率很低,这与文献[32]的结论是相反的.追究原因,我们发现这种不一致很可能来源于第一性原理计算程序 WIEN2K 中计算立方晶体弹性性能的一个缺陷.对所研究的系统,假设未变形时总能量是 E_{tot}^0 ,体积是 V_0 ,变形后总能量和体积变为 E_{tot} 和 V ,那么变形前后有这样的关系:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{tot}}^0 + P(V - V_0) + \phi_{\text{elast}}, \quad (1)$$

式中 P 是压力; ϕ_{elast} 是弹性能.根据胡克定律, ϕ_{elast} 可以用弹性常数 c_{ij} 和应变 ε_i 表示:

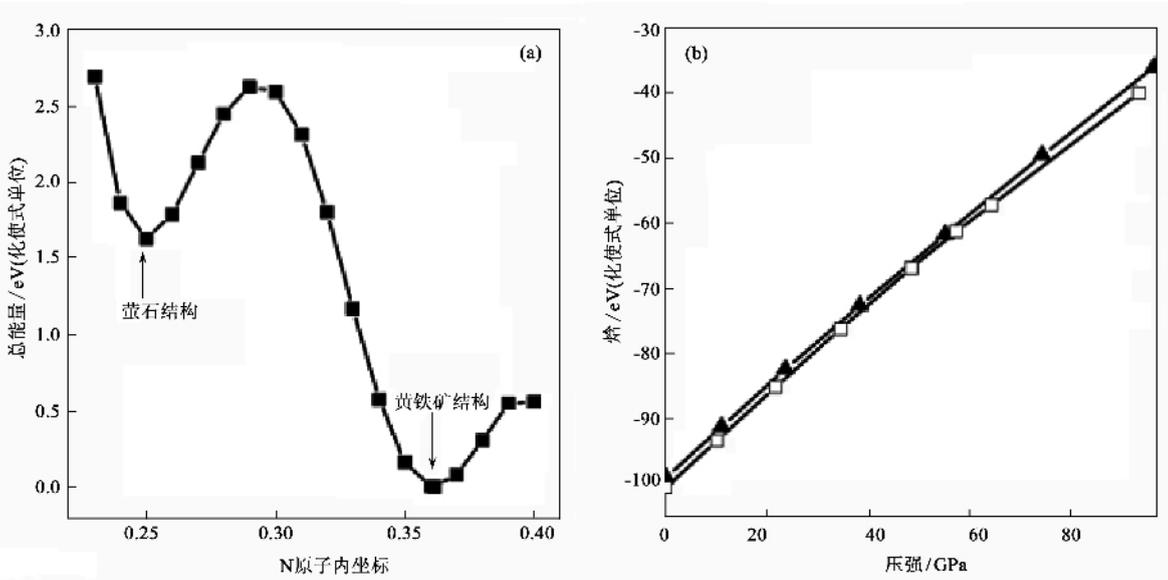


图4 (a) OsN₂ 体系的总能量随 N 原子内坐标的变化 ;(b) 萤石结构和黄铁矿结构 OsN₂ 的焓随压力的变化

$$\phi_{\text{elast}} = \frac{V}{2} \cdot c_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j \quad (i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6). \quad (2)$$

如果进行的应变能够保持系统的体积不变,那么由(1)式和(2)式可以得出:

$$\Delta E/V_0 = (E_{\text{tot}} - E_{\text{tot}}^0)/V_0 = \frac{1}{2} c_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j. \quad (3)$$

对晶体做恰当的等体积变形,变形前后系统的总能量可以很容易地由第一性原理计算得出,根据(3)式就可以获得各个弹性常数了.但遗憾的是,我们发现在 WIEN2K 程序包中,计算弹性性能的工具 elast 施加的一种变形不是保持体积守恒的,却仍然套用了(3)式,因此用这样得出的结论研究晶体结构的机械稳定性是不合适的.在研究了这些萤石结构化合物的机械稳定性后,我们还研究了萤石结构与黄铁矿结构 OsN₂ 的热力学稳定性以及相变的可能性等(见图4).结果表明,黄铁矿结构 OsN₂ 是更加稳定的结构,而萤石是亚稳结构,两者都是机械稳定的,但在 90 GPa 范围内相互之间不会发生转变.

实验方面,在类似于合成氮化铂的实验条件下,Young 等人^[34]进一步成功地合成了氮化铱和氮化铱.有趣的是实验测得氮化铱的体弹性模量高达 428 GPa,非常接近金刚石的实验值(443 GPa).对应的理论计算认为,这两种新合成的化合物中,金属与非金属元素的原子比为 1:2,并且 N 原子在金属原子的晶格内以某种形式的单键存在.但是理论计算尚未完全确定两种化合物的晶体结构,其晶体结构的计算仍在进行之中^[35].

4.2 贵金属碳化物、硼化物和氧化物的实验与理论研究

超硬材料分为两类:一类是 B, C, N 和 O 这几种轻元素相互之间形成的强共价性化合物;一类是贵金属元素与这几种轻元素之间形成的具有部分共价性和部分离子性的贵金属碳化物、氮化物、硼化物和氧化物.事实上,几乎与氮化铂的发现同时,一个日本的研究小组也在高压和高温条件下成功合成了碳化铂^[36].随后的一些理论研究表明,高压下碳化铂是氯化钠结构^[37-39].一种与氮化铱具有相同结构的硼化铱几乎同时被理论预测和实验观察到^[40,41],实验测得新合成的硼化铱的体弹性模量介于 365—395 GPa 之间,是一种潜在的超硬材料.这又进一步引起了更多理论研究者的兴趣^[42-44].至于贵金属氧化物,理论和实验方面的报道更是屡见不鲜^[45-48].

4.3 超硬材料硬度预测理论的研究

与高压科学中贵金属化合物的合成与表征这个新领域的迅猛发展相比,近年来硬度预测理论的发展也毫不逊色.自 2003 年适用于共价性半导体的经验硬度模型提出后^[49],这一理论迅速推广到离子性的氧化物中^[50].随后不同的研究者从不同的角度尝试将该经验模型发展成为完全不依赖经验参数的从头算模型^[51-53].与此同时,这些理论也获得了非常广泛的应用:不仅成功地重复了一些典型超硬材料的实验结果也预测了一些新的超硬材料^[54-60].

对这些理论模型的详细介绍和评价超出了本文的范围,本文只概括介绍一下这一领域的有代表性的成果及其可能对贵金属化合物的合成与表征这个

领域的可能影响. 文献[49]提出的经验模型中, 决定硬度的因素有3个: 键长、电子密度和离子性, 其中如何准确地获得离子性是问题的关键. 这个经验模型在处理含过渡金属元素化合物离子性时, d 电子的修正问题以及金属性的影响不易解决. 为此一些研究者从不同角度发展了完全基于从头算的硬度预测模型 (1) 通过键的布居数分析预测硬度 (2) 通过键强度预测硬度. 目前还很难判断这些模型孰优孰劣, 但有一点可以肯定, 随着这些硬度预测模型的进一步完善, 贵金属化合物的硬度可以直接预测出来. 这不仅解决了在这些化合物中低压缩率和高硬度是否一致的疑问, 而且可以更好地通过理论和计算来设计新的超硬材料为实验提供指导.

5 结束语

氮化铂是第一种人工合成的块体二元贵金属氮化物, 由于该化合物具有高的体弹性模量和特殊的电子结构, 因而吸引了世界范围内一些理论研究者的目光. 本文以确定 Pt-N 的晶体结构为主线, 展示了第一性原理计算和实验相互促进, 最终准确地确定了合成的 Pt-N 是黄铁矿结构, 并为高压科学开辟了一个新领域的过程. 在未来贵金属化合物的合成与表征、第一性原理计算和超硬材料硬度预测理论也必然会如鼎之三足相辅相成, 帮助人们发现一些更加有实用价值的贵金属化合物.

参 考 文 献

- [1] Eremets M I , Gavriluk A G , Trojan I A *et al.* *Nature Material* , 2004 , 3 : 558
- [2] Liu A Y , Cohen M L. *Science* , 1989 , 245 : 841
- [3] Perlin P , Jauberthie-Carlton C , Paul Itie J *et al.* *Phys. Rev. B* , 1992 , 45 : 83
- [4] Grossman J C , Mizel A , Cote M *et al.* *Phys. Rev. B* , 1999 , 60 : 6343
- [5] Mattesini M , Ahuja R , Johansson B. *Phys. Rev. B* , 2003 , 68 : 184108
- [6] Ram R S , Liévin J , Bernath P F. *J. Chem. Phys.* , 1998 , 109(15) : 6329
- [7] Steimle T C , Virgo W. *J. Chem. Phys.* , 2003 , 119(24) : 12965
- [8] Ram R S , Liévin J , Bernath P F. *J. Chem. Phys.* , 1999 , 111(8) : 3449
- [9] Marr A J , Flores M E , Steimle T C. *J. Chem. Phys.* , 1996 , 104(21) : 8183
- [10] Maruyama T , Morishita T. *Appl. Phys. Lett.* , 1996 , 69(7) : 890
- [11] Krishnamurthy S , Montalti M , Wardle M G. *Phys. Rev. B* , 2004 , 70 : 045414
- [12] Shanley E S , Ennis J L. *Ind. Eng. Chem. Res.* , 1991 , 30 : 2503
- [13] Gregoryanz E , Sanloup C , Somayazulu M *et al.* *Nature Material* , 2004 , 3 : 294
- [14] Sahu B R , Kleinman L. *Phys. Rev. B* , 2005 , 71 : 041101
- [15] Uddin J , Scuseria G E. *Phys. Rev. B* , 2005 , 72 : 035101
- [16] Yu R , Zhang X F. *Appl. Phys. Lett.* , 2005 , 86 : 121913
- [17] Fan C Z , Sun L L , Wang Y X *et al.* *Chin. Phys. Lett.* , 2005 , 22 : 2637
- [18] Patil S K R , Khare H V , Tuttle B R *et al.* *Phys. Rev. B* , 2006 , 73 : 104118
- [19] Fan C Z , Sun L L , Zhang J *et al.* *Chin. Sci. Bull.* , 2005 , 50 : 1079
- [20] 王松有 , 段国玉 , 邱建红等. *物理学报* , 2006 , 55 : 1979 [Wang S Y , Duan G Y , Qiu J H *et al.* *Acta Physica Sinica* , 2006 , 55 : 1979 (in Chinese)]
- [21] Kanoun M B , Goumri - Said S. *Phys. Rev. B* , 2005 , 72 : 113103
- [22] Yu R , Zhan Q , Zhang X F. *Appl. Phys. Lett.* , 2006 , 88 : 051913
- [23] Crowhurst J C , Goncharov A F , Sadigh B *et al.* *Science* , 2006 , 311 : 1275
- [24] Young A F , Montoya J A , Sansloup C *et al.* *Phys. Rev. B* , 2006 , 73 : 153102
- [25] Appen J V , Lumey M W , Dronskowski R. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006 , 45 : 4365
- [26] Sahu B R , Kleinman L. *Phys. Rev. B* , 2005 , 71 : 209904 (E)
- [27] Uddin J , Scuseria G E. *Phys. Rev. B* , 2005 , 72 : 119902 (E)
- [28] Vogt H , Chattopadhyay T , Stolz H J. *J. Phys. Chem. Solids* , 1983 , 44 : 869
- [29] Muscat J , Hung A , Russo S *et al.* *Phys. Rev. B* , 2002 , 65 : 054107
- [30] Blanchard M , Alfredsson M , Brodholt J *et al.* *J. Phys. Chem. B* , 2005 109 : 22067
- [31] Kuwayama Y , Hirose K , Sata N *et al.* *Science* , 2005 , 309 : 923
- [32] Yu R , Zhang X F. *Phys. Rev. B* , 2005 , 72 : 054103
- [33] Fan C Z , Zeng S Y , Li L X *et al.* *Phys. Rev. B* , 2006 , 74 : 125118
- [34] Young A F , Sanloup C , Gregoryanz E *et al.* *Phys. Rev. Lett.* , 2006 , 96 : 155501
- [35] Wang Y X , Arai M , Fan C Z *et al.* *Phys. Rev. B* , (submitted)
- [36] Ono S , Kikegawa T , Ohishi Y. *Solid State Commun.* , 2005 , 133 : 55
- [37] Li L Y , Yu W , Jin C Q. *J. Phys. : Condens. Matter.* , 2005 , 17 : 5965
- [38] Fan C Z , Sun L L , Wang Y X *et al.* *Physica B : Condens. Matter.* , 2006 , 381 : 174

