

Hf-N 体系的晶体结构预测和性质的第一性原理研究

樊涛 曾庆丰 于树印

Novel compounds in the hafnium nitride system: first principle study of their crystal structures and mechanical properties

Fan Tao Zeng Qing-Feng Yu Shu-Yin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 118102 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.118102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.118102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I11>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

杂质对 Nb<sub>2</sub>GeC 性质影响的第一性原理研究

Theoretical investigation of the effects of impurity on the properties of Nb<sub>2</sub>GeC

物理学报.2015, 64(23): 238101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.238101>

Ca<sup>2+</sup> 掺杂对 CdO 多晶热电性能的影响

High temperature thermoelectric performance of Ca<sup>2+</sup> doped CdO ceramics

物理学报.2015, 64(21): 218101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.218101>

H 掺杂 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的第一性原理研究

First-principles calculation for hydrogen-doped hematite

物理学报.2015, 64(11): 116301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.116301>

BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(1:1) 超晶格的晶格动力学、介电和压电性能的第一性原理研究

First-principles study of the lattice dynamics, dielectric and piezoelectric response in BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> (1:1) superlattice

物理学报.2014, 63(12): 126301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.126301>

基于阻抗模型解析的氧化锆固体电解质组织结构演变模型

Microstructure evolution model of zirconia solid electrolyte based on AC impedance model analysis

物理学报.2012, 61(9): 098102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.098102>

# Hf-N体系的晶体结构预测和性质的 第一性原理研究\*

樊涛<sup>1)2)</sup> 曾庆丰<sup>1)2)†</sup> 于树印<sup>2)</sup>

1)(西北工业大学, 材料基因组国际合作研究中心, 西安 710072)

2)(西北工业大学, 超高温结构复合材料重点实验室, 西安 710072)

(2016年1月24日收到; 2016年3月8日收到修改稿)

为了寻找具有优异力学性能的新型超高温陶瓷材料, 结合进化算法和第一性原理, 系统研究了Hf-N二元体系所有稳定存在的化合物及其晶体结构. 除了实验已知的岩盐结构的HfN之外, 本文还找到了Hf<sub>6</sub>N(*R-3*), Hf<sub>3</sub>N(*P6<sub>3</sub>22*), Hf<sub>3</sub>N<sub>2</sub>(*R-3m*), Hf<sub>5</sub>N<sub>6</sub>(*C2/m*)和Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(*C2/m*)五种新结构, 基于准简谐近似原理计算了这些稳定结构的声子谱以验证其动力学稳定性, 常温甚至更高温下的吉布斯自由能以验证其高温热力学稳定性. 结果表明, 这些结构是动力学稳定的, 且在1500 K以下都是热力学稳定的. 同时, 本文还列出了在搜索过程中出现的空间对称性较高、能量较低的亚稳态结构, 包括Hf<sub>2</sub>N(*P4<sub>2</sub>/mnm*), Hf<sub>4</sub>N<sub>3</sub>(*C2/m*), Hf<sub>6</sub>N<sub>5</sub>(*C2/m*), Hf<sub>4</sub>N<sub>5</sub>(*I4/m*), Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(*I-43d*)和Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(*Pnma*). 之后计算了上述所有结构的力学性质(弹性常数、体模量、剪切模量、杨氏模量、硬度), 随着N所占比例的增加, 硬度呈现的整体趋势是先增大后下降, 在Hf<sub>5</sub>N<sub>6</sub>处取得最大值, 为21 GPa. 其中Hf<sub>3</sub>N<sub>2</sub>和Hf<sub>4</sub>N<sub>5</sub>也展现出了较高的硬度, 都为19 GPa. 最后, 计算了这些结构的电子态密度和晶体轨道哈密顿分布, 从电子结构的角度分析了力学性能的成因. 研究结果显示, 较强的Hf-N共价键和较低的结构空位率是Hf<sub>5</sub>N<sub>6</sub>具有优异力学性能的主要原因.

**关键词:** 超高温陶瓷, 第一性原理, 晶体结构预测, 力学性能

**PACS:** 81.05.Je, 63.20.dk, 61.50.Ah, 62.20.D-

**DOI:** 10.7498/aps.65.118102

## 1 引言

超高温陶瓷一般指使用温度在2000 °C以上的陶瓷材料, 是用于制备高超速航空航天飞行器耐高温部件的重要候选材料<sup>[1]</sup>. 超高温陶瓷体系主要包括: 陶瓷基复合材料如C<sub>f</sub>/SiC和SiC<sub>f</sub>/SiC<sup>[2-4]</sup>, 一些具有优良性能(高熔点、高硬度、高导热率、良好的抗氧化性和抗热震性、中等的热膨胀系数等)的过渡族金属硼化物<sup>[5-7]</sup>、碳化物<sup>[8,9]</sup>和氮化物<sup>[10-12]</sup>. 这其中, IVB族过渡金属(Ti, Zr和Hf)氮化物是一类组分丰富和性质多样的陶瓷材料, 引起人们长期而广泛的关注<sup>[13,14]</sup>. 例如, 在这些IVB

族过渡金属氮化物中, 某些氮化物既具有过渡金属优异的导电导热性能, 又具有共价化合物特性, 如高熔点、高硬度和耐腐蚀性等, 而某些氮化物则是良好的绝缘体并具有优良的光学性质. 关于钛基和锆基氮化物的理论和应用研究已经十分广泛<sup>[15-19]</sup>. 铪基氮化物随着近年来钛基和锆基氮化物薄膜的广泛应用, 也受到越来越多的关注<sup>[20-23]</sup>. 一方面, 由于Ti, Zr和Hf属于同族元素, 铪基氮化物往往有着与钛基和锆基氮化物非常相似的性质. 另一方面, 铪基氮化物的熔点更高, 具有更好的耐高温能力<sup>[24]</sup>, 因此可被应用于高温器件的阻抗传感器. 并且, 其优异的抗腐蚀性、黏附性和高硬度使它可用作耐磨的刀具防护涂层.

\* 国家自然科学基金(批准号: 51372203, 51332004)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 3102015BJ(II) JGZ005)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qfzeng@nwpu.edu.cn

Johansson 等<sup>[25]</sup>使用直流磁控溅射的方法制备了 Hf-N 体系薄膜, 并使用 X 射线衍射方法表征样品结构, 结果表明: 在  $f_{N_2} < 0.14$  ( $f_{N_2}$  是溅射气氛中氮气的比例) 时, 薄膜的相结构主要是  $\alpha$ -Hf 相; 在  $0.14 < f_{N_2} < 0.18$  时, 相结构是  $\alpha$ -Hf 和氮化物如  $Hf_3N_2$  和  $Hf_4N_3$  的混合物; 在  $0.2 < f_{N_2} < 0.32$  时, 相结构主要是 HfN; 当  $f_{N_2} > 0.32$  后, 晶体的 (1 1 1) 面间距增加, 其他面的面间距减小, 至  $f_{N_2} = 0.48$  时, HfN 相减少并有新相形成, 新相的出现使薄膜变得透明和绝缘. Seo 等<sup>[26]</sup>使用超真空非平衡磁控溅射法在 MgO 基底上沉积外延附生 HfN 层, 并结合高分辨 X 射线衍射, 高分辨剖面透射电子显微镜证明: 当  $f_{N_2}$  在 0.04—0.10 之间时, 所获得的薄膜是具有岩盐结构的单相;  $f_{N_2}$  大于 0.1 后富氮相开始出现. Zerr 等<sup>[27]</sup>利用激光加热金刚石压槽的方法在压强为 18 GPa、温度为 3000 K 的条件下合成了具有  $Th_3P_4$  结构 (空间群  $I-43d$ ) 的  $Hf_3N_4$ , 并结合 X 射线衍射和透射电子显微镜测得该富氮相的晶格常数为 6.701 Å. Bazhanov 等<sup>[28]</sup>通过理论计算寻找零压下  $M_3N_4$  ( $M = Zr, Hf$ ) 潜在的晶体结构类型, 对于可能存在的三种结构: (A) 缺失金属原子的岩盐结构; (B) 立方尖晶石结构; (C) 空间群为  $Pnma$  的正交晶体结构, 分析了它们的热力学稳定性. 结果显示  $Pnma$  结构的相最为稳定, 从而证明了在低压时具有  $Th_3P_4$  结构的  $Hf_3N_4$  结构不是热力学最稳定的.

虽然如此, 受限于铪是一种非常昂贵的金属以及合成铪基化合物的高难度, 国内外对于铪基氮化物的结构缺乏系统和详细的研究. 尤其是在已有的研究中, 对于非化学计量比的铪氮化合物, 由于缺乏可靠的实验证明, 目前还不能完全确定它们的结构和相关性质. 类比于钛基氮化物体系具有丰富的化学组分和物质结构, 铪基氮化物体系中也应存在诸多化合物. 问题在于有哪些相是能够稳定存在的, 如何确定这些化合物的成分和结构. 这些结构的确定将有利于我们进一步了解铪基氮化物的性质. 因此, 有必要对铪基氮化物体系可能存在的稳定化合物进行全面研究.

在本研究中, 我们基于进化算法并结合第一性原理, 对 HfN 体系可能存在的稳定结构进行搜索. 研究发现, 除了实验已知的 HfN ( $Fm-3m$ ) 外, 本次结构搜索还找到了  $Hf_6N$  ( $R-3$ ),  $Hf_3N$  ( $P6_322$ ),  $Hf_3N_2$  ( $R-3m$ ),  $Hf_5N_6$  ( $C2/m$ ) 和  $Hf_3N_4$  ( $C2/m$ ) 五种新结构, 这些新结构均具有热力学和动力学稳定性. 此外, 基于预测得到的晶体结构, 进一步计

算了这些材料的力学性质 (体模量、剪切模量、杨氏模量、泊松比和硬度), 建立了这些力学性质随氮含量变化的关系图, 并从电子结构的角度分析了 HfN 体系稳定结构的力学性能. 这些理论研究无疑将促进人们对铪基氮化物体系的认识.

## 2 计算方法

为了找到二元 HfN 体系中所有潜在的稳定结构, 我们使用基于进化算法的结构搜索软件 USPEX<sup>[29–32]</sup>进行了变成分结构搜索, 同时结合基于密度泛函理论<sup>[33,34]</sup>的第一性原理计算软件 VASP<sup>[35]</sup>进行结构弛豫和结构能量计算. 结构的热力学稳定性依据能量凸包图进行判断. USPEX 的基本参数如下: 压力设定为一个标准大气压, 温度 0 K, 第一代结构根据 230 种空间群随机产生, 以后的每代通过遗传操作 (40%), 软模变异操作 (20%), 元素交换变异操作 (20%), 随机产生操作 (20%) 产生, 这其中上一代群体中能量最低的 60% 个体用于参与下一代的产生.

在对每一 USPEX 产生的结构利用 VASP 软件进行结构弛豫和能量计算时, 电子与电子之间的交换关联势采用广义梯度近似<sup>[36]</sup>方法的 Perdew-Burke-Ernzerhof 形式, 离子实与价电子之间的相互作用采用投影缀加平面波法<sup>[37]</sup>来描述, 通过收敛测试, Hf-N 所有结构的平面波截断能量值为 600 eV.  $K$  点网格使用以 Gamma 点为中心的 Monkhorst-Pack 网格<sup>[38]</sup>方法,  $K$  点网格间距设为  $2\pi \times 0.06 \text{ \AA}^{-1}$ . 以上的设置可以保证总能的截断误差小于 1 meV/atom. 对 USPEX 得到的稳定结构做弹性性质和电子性质计算时,  $K$  点网格间距设为  $2\pi \times 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ .

材料弹性常数矩阵的计算采用应变能-应变的方法<sup>[39]</sup>, 之后使用 Voigt-Reuss-Hill (VRH) 近似<sup>[40–42]</sup>模型可以得到结构的体模量 ( $B$ ), 剪切模量 ( $G$ ), 杨氏模量 ( $E$ ) 以及泊松比 ( $\nu$ ). 理论维氏硬度的计算使用陈氏模型<sup>[43]</sup>.

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶体结构预测结果

在一个标准大气压, 0 K 条件下, 通过进化算法结构搜索结合第一性原理总能计算得到了 HfN 体系全局结构的能量凸包图<sup>[44,45]</sup>, 凸包图中的形

成焓通过下面的公式计算得到:  $\Delta H_f(\text{Hf}_x\text{N}_y) = [H(\text{Hf}_x\text{N}_y) - xH(\text{Hf}) - yH(\text{N})]/(x + y)$ . 如果一个结构的形成焓位于凸包线上, 则该结构为热力学

稳定结构, 未在凸包线上的结构为亚稳态结构, 如图 1 所示, 图中蓝色的圆圈代表在搜索过程中出现的结构, 最终落在凸包线上的红色圆圈, 代表得到

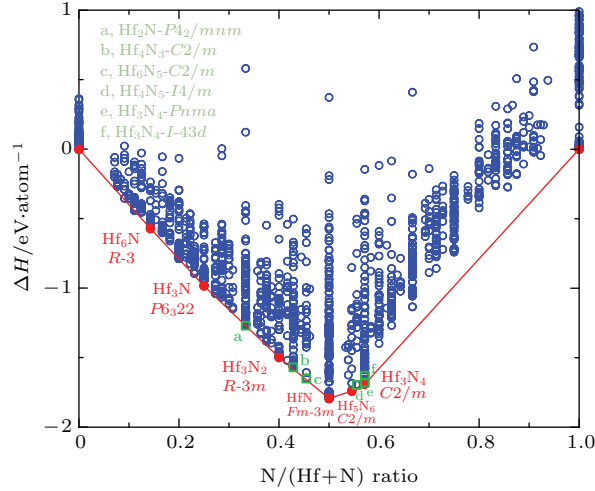


图 1 (网刊彩色) USPEX 在 0 K、一个标准大气压下搜索 Hf-N 体系稳定相示意图 蓝色圆圈代表在搜索过程中出现的所有结构, 红色的圆圈代表最终得到的稳定结构, 绿色方框代表对称性比较高的亚稳态结构  
Fig. 1. (color online) Enthalpy of formation of Hf-N compounds at 1 atm and  $T = 0$  K. The blue circles represent all the structures produced during USPEX searching process, the red circles represent the final stable structures and are connected to form the convex hull, the green squares represent meta-stable structures which have high symmetry.

表 1 Hf-N 化合物的晶体学数据  
Table 1. Cell parameters for Hf-N compounds.

化合物	空间群	晶格常数/ $\text{\AA}$		原子位置	$x$	$y$	$Z$
		计算值	参考值				
HfN	$Fm-3m$	$a = 4.533$	Exp: 4.525 <sup>a</sup> , 4.54 <sup>b</sup>	Hf1 4b	0	0.500	0
			GGA: 4.53 <sup>c</sup> , 4.539 <sup>d</sup>	N1 4a	0	0.500	0.500
			LDA: 4.47 <sup>e</sup> , 4.574 <sup>f</sup>				
Hf <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$I-43d$	$a = 6.696$	Exp: 6.7010 <sup>g</sup>	Hf1 12a	0.125	0	0.75
			GGA: 6.7149 <sup>h</sup>	N1 16c	0.819	0.819	0.819
			LDA: 6.5890 <sup>h</sup>				
Hf <sub>6</sub> N	$R-3$	$a = 5.554$ $c = 15.362$ $\gamma = 120^\circ$		Hf1 18f	0.993	0	0.081
				N1 3b	0.333	0.667	0.167
Hf <sub>3</sub> N	$P6_322$	$a = 5.564$ $c = 5.198$ $\gamma = 120^\circ$		Hf1 6g	0	0.653	0
				N1 2d	0.333	0.667	0.750
Hf <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	$R-3m$	$a = 3.214$ $c = 23.315$ $\gamma = 120^\circ$		Hf1 6c	0	0	0.721
				Hf7 3b	0.667	0.333	0.833
				N1 6c	0.333	0.667	0.778
Hf <sub>5</sub> N <sub>6</sub>	$C2/m$	$a = 5.528$ $b = 9.540$ $c = 5.501$ $\beta = 70.627^\circ$		Hf1 4h	0	0.840	0.500
				Hf5 4g	0	0.667	0
				Hf9 2d	0.500	0	0.500
				N1 8j	0.261	0.826	0.741
				N9 4i	0.738	0	0.746
Hf <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$C2/m$	$a = 10.599$ $b = 3.206$ $c = 5.646$ $\beta = 105^\circ$		Hf1 2a	0	0	0
				Hf2 4i	0.772	0	0.273
				N1 4i	0.620	0	0.890

<sup>a</sup>Ref.[46], <sup>b</sup>Ref.[48], <sup>c</sup>Ref.[49], <sup>d</sup>Ref.[50], <sup>e</sup>Ref.[51], <sup>f</sup>Ref.[52], <sup>g</sup>Ref.[27], <sup>h</sup>Ref.[53].

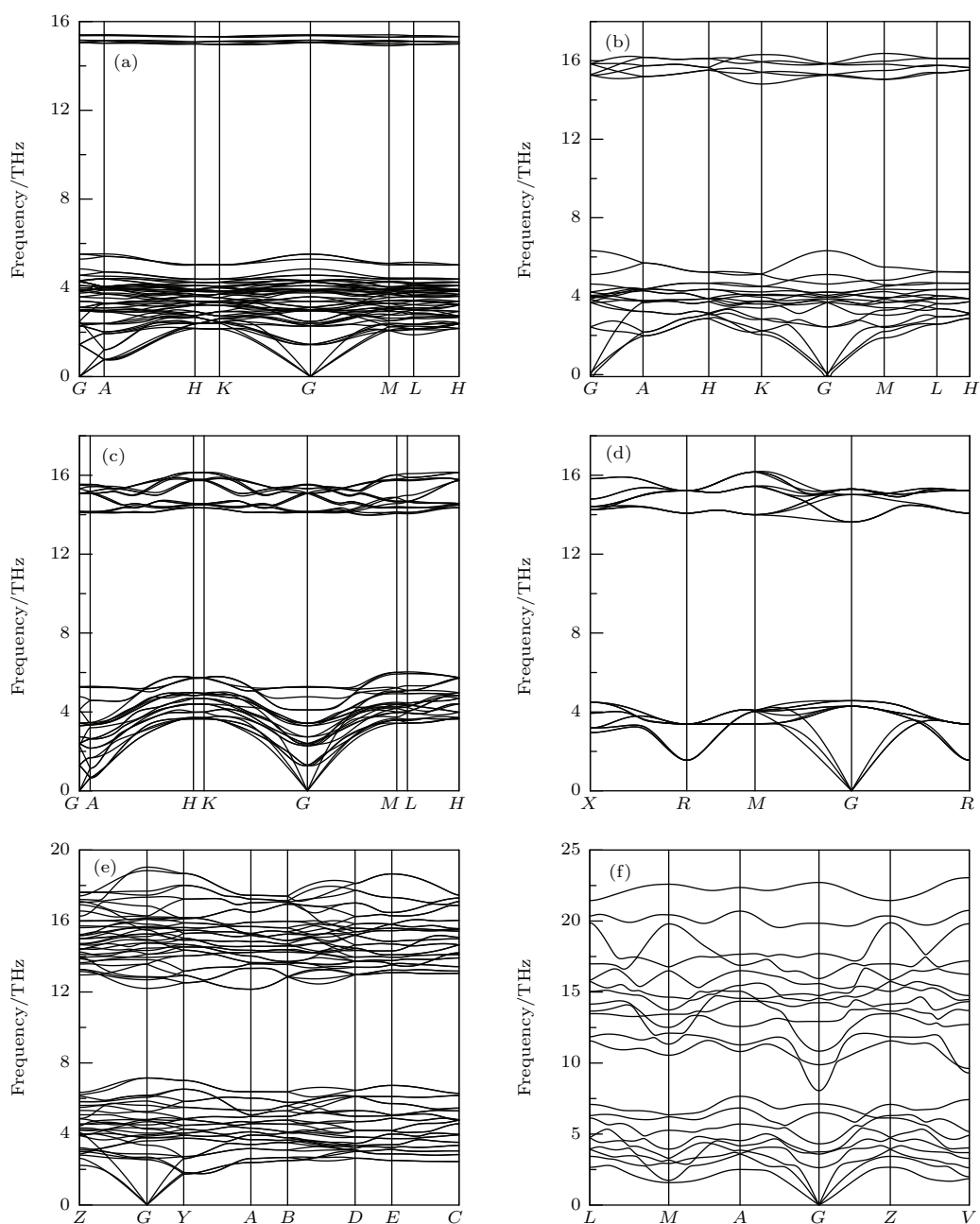


图2 稳定结构的声子谱曲线 (a)  $R-3$   $\text{Hf}_6\text{N}$ ; (b)  $P6_322$   $\text{Hf}_3\text{N}$ ; (c)  $R-3m$   $\text{Hf}_3\text{N}_2$ ; (d)  $Fm-3m$   $\text{HfN}$ ; (e)  $C2/m$   $\text{Hf}_5\text{N}_6$ ; (f)  $C2/m$   $\text{Hf}_3\text{N}_4$

Fig. 2. Phonon dispersion of stable structures: (a)  $R-3$   $\text{Hf}_6\text{N}$ ; (b)  $P6_322$   $\text{Hf}_3\text{N}$ ; (c)  $R-3m$   $\text{Hf}_3\text{N}_2$ ; (d)  $Fm-3m$   $\text{HfN}$ ; (e)  $C2/m$   $\text{Hf}_5\text{N}_6$ ; (f)  $C2/m$   $\text{Hf}_3\text{N}_4$ .

的热力学稳定结构。研究热力学稳定相有： $\text{Hf}_6\text{N}(R-3)$ ， $\text{Hf}_3\text{N}(P6_322)$ ， $\text{Hf}_3\text{N}_2(R-3m)$ ， $\text{HfN}(Fm-3m)$ ， $\text{Hf}_5\text{N}_6(C2/m)$ 和 $\text{Hf}_3\text{N}_4(C2/m)$ 。除此之外，还标出了一些生成焓接近凸包曲线且结构对称性较高的亚稳态相，如图中绿色方框所示。这些亚稳态相有： $\text{Hf}_2\text{N}(P4_2/mmm)$ ， $\text{Hf}_4\text{N}_3(C2/m)$ ， $\text{Hf}_6\text{N}_5(C2/m)$ ， $\text{Hf}_4\text{N}_5(I4/m)$ ， $\text{Hf}_3\text{N}_4(I-43d)$ 和 $\text{Hf}_3\text{N}_4(Pnma)$ 。

计算结果显示，面心立方结构的 $\text{HfN}$ 是钪氮

体系最稳定的化合物(形成能最低)，其每原子形成能为 $-10.921$  eV/atom。从晶格参数来看(如表1所列)，实验上测得 $Fm-3m$   $\text{HfN}$ 单胞的参数为 $a = 4.525$  Å<sup>[46]</sup>，本文的计算结果为 $a = 4.532$  Å，相差很小。对于 $I-43d$   $\text{Hf}_3\text{N}_4$ 的晶体结构，实验上测得数据为 $a = 6.679$  Å<sup>[27]</sup>，本文的计算结果为 $a = 6.696$  Å，也很接近。由此可见，本文的计算结果和已知结构的实验结果数据符合。因此，本次结构搜索的准确性得到了验证，所得的结果具

有参考价值. 需要指出的是, 对于  $\text{Hf}_3\text{N}_4$  相, 本研究的结果显示  $C2/m$  结构为最稳定相, 其形成能为  $-10.721$  eV/atom, 其次是  $Pnma$  结构, 形成能为  $-10.707$  eV/atom,  $I-43d$  结构的能量最高, 为  $-10.656$  eV/atom.

为了验证所得稳定相的动力学稳定性, 并考虑零点振动能和温度对于 Hf-N 体系化合物的热力学稳定性的影响, 我们使用基于准简谐近似原理的热力学性质计算软件 PHONOPY<sup>[47]</sup> 计算所得稳定结构的声子谱, 以及在不同温度条件下的吉布斯自由能, 如图 2 和图 3 所示. 声子谱图表明, 六种热力学稳定结构在整个布里渊区中都不存在虚频, 从而验证其晶格动力学稳定性. 从自由能随温度变化的关系图(图 3)中可以得出: 1)  $\text{Hf}_6\text{N}$ ,  $\text{Hf}_3\text{N}$ ,  $\text{Hf}_3\text{N}_2$  和  $\text{HfN}$  这四种相在 0—2000 K 的温度范围内都是稳定存在的; 2)  $\text{Hf}_5\text{N}_6$  在 1500 K 之后自由能脱离能量凸包图, 进入亚稳态; 3)  $C2/m$  结构的  $\text{Hf}_3\text{N}_4$  在 1500 K 以下是该组分最稳定的结构, 其吉布斯自由能要低于  $Pnma$  结构的  $\text{Hf}_3\text{N}_4$ , 但是在升温过程中, 两者自由能的差距在缩小, 至 2000 K 时,  $C2/m$  结构的  $\text{Hf}_3\text{N}_4$  转变为亚稳态. 我们推测, 在温度高于 2000 K 后, 会发生一个相变过程, 即:  $C2/m$   $\text{Hf}_3\text{N}_4$  转变为  $Pnma$   $\text{Hf}_3\text{N}_4$ . 对于立方尖晶石结构 ( $I-43d$ ) 的  $\text{Hf}_3\text{N}_4$ , 其自由能与前两种结构相差较大, 仅仅依靠升高温度难以形成, 应该有较高压力的参与下才能生成.

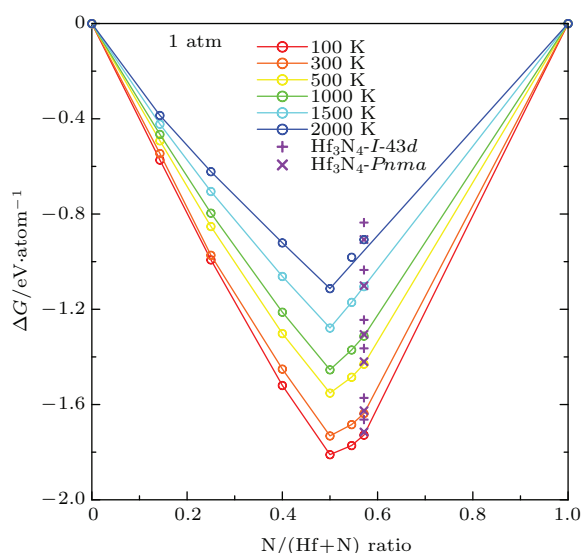


图 3 (网刊彩色) Hf-N 体系稳定结构在不同温度下形成时的吉布斯自由能

Fig. 3. (color online) Gibbs free energy of formation for Hf-N compounds at 1 atm and different temperature.

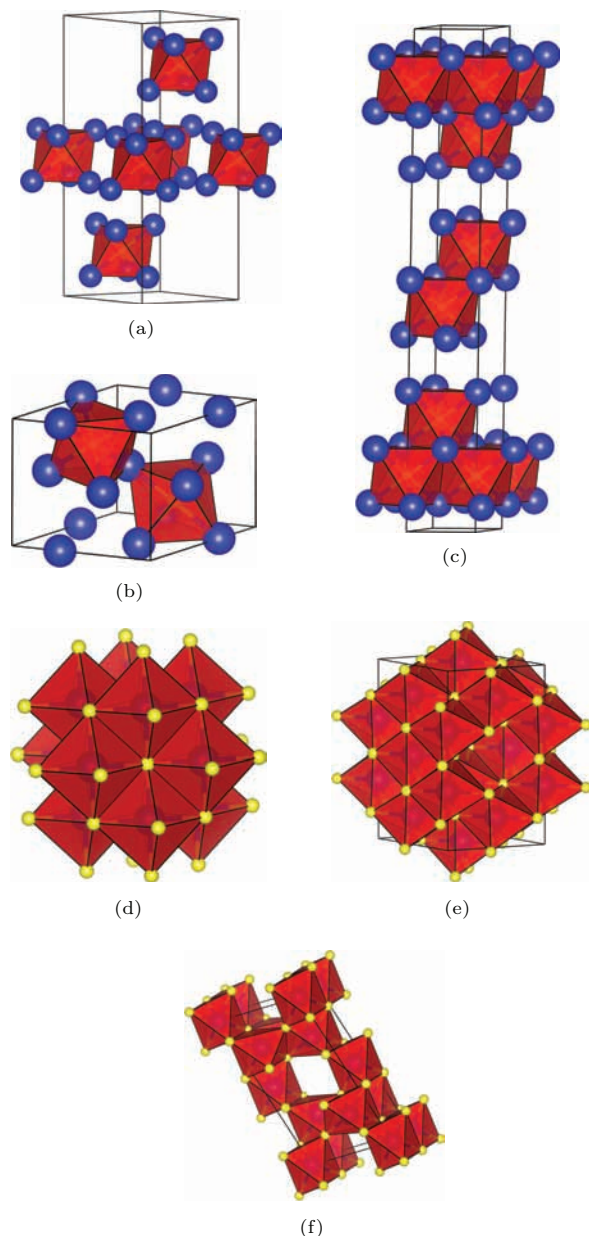


图 4 (网刊彩色) Hf-N 体系稳定化合物的晶体结构 (a)  $R-3\text{Hf}_6\text{N}$ ; (b)  $P6_322$   $\text{Hf}_3\text{N}$ ; (c)  $R-3m$   $\text{Hf}_3\text{N}_2$ ; (d)  $Fm-3m$   $\text{HfN}$ ; (e)  $C2/m$   $\text{Hf}_5\text{N}_6$ ; (f)  $C2/m$   $\text{Hf}_3\text{N}_4$ ; 其中蓝色原子为 Hf 原子, 黄色原子为 N 原子

Fig. 4. (color online) Crystal structures for Hf-N stable compounds: (a)  $R-3$   $\text{Hf}_6\text{N}$ ; (b)  $P6_322$   $\text{Hf}_3\text{N}$ ; (c)  $R-3m$   $\text{Hf}_3\text{N}_2$ ; (d)  $Fm-3m$   $\text{HfN}$ ; (e)  $C2/m$   $\text{Hf}_5\text{N}_6$ ; (f)  $C2/m$   $\text{Hf}_3\text{N}_4$ . The blue sphere represents Hf atom while the yellow sphere represents N atom.

Hf-N 体系的六种稳定相的晶体结构如图 4 所示, 晶体学数据如表 1 所列. 亚稳态相的结构数据列于附录中(图 A1 和表 A1). 这六种稳定相结构可以分为三类: 1) 岩盐结构的  $\text{HfN}$ , 如图 4(d) 所示, 其具有完美的晶体结构, Hf 和 N 分别完全填满彼此形成的八面体间隙位置; 2) 六方结构的  $R-3\text{Hf}_6\text{N}$ ,  $P6_322$   $\text{Hf}_3\text{N}$  和  $R-3m$   $\text{Hf}_3\text{N}_2$ , 如图 4(a)–(c)

所示, 它们的形成是基于类似的原则, 即在密排六方 Hf 晶格的基础上, N 原子填充 Hf 晶格的间隙, N 原子处在 Hf 原子形成的八面体中心, N 原子的配位数为 6; 3) 单斜结构的  $C2/m$   $Hf_5N_6$ ,  $C2/m$   $Hf_3N_4$ , 如图 4(e) 和图 4(f) 所示, 与富 Hf 的三种结构相反, Hf 原子处在 N 原子形成的八面体间隙. 另外, 从形成空位的角度来看, 除 HfN 相之外的五种结构又可以看作是完美岩盐结构因缺失不同种原子而形成的, 其中  $Hf_6N$ ,  $Hf_3N$  和  $Hf_3N_2$  是含有 N 空位的结构,  $Hf_5N_6$ ,  $Hf_3N_4$  是含有 Hf 空位的结构. 完美岩盐结构是由两种不同元素形成的面心立方晶格点阵互嵌而成. 任意一种元素的缺失会形成带缺陷的岩盐结构, 但在整体上几乎不改变晶胞的体积. 例如, 相比于 HfN(每 Hf 原子体积  $23.280 \text{ \AA}^3$ , 每 N 原子体积  $23.280 \text{ \AA}^3$ ),  $Hf_6N$ ,  $Hf_3N$  和  $Hf_3N_2$  的平均每 Hf 原子的体积分别为  $22.798$ ,  $23.227$  和  $23.176 \text{ \AA}^3$ ;  $Hf_5N_6$  和  $Hf_3N_4$  的平均每 N 原子体积分别为  $22.804$ ,  $23.130 \text{ \AA}^3$ .

### 3.2 Hf-N 体系的力学性质

本文计算了所得稳定相  $Hf_6N$ ,  $Hf_3N$ ,  $Hf_3N_2$ ,  $HfN$ ,  $Hf_5N_6$ ,  $Hf_3N_4$  的弹性常数矩阵并列于表 2 中. 从弹性常数矩阵可以验证所得的热力学稳定结构同时也是满足力学稳定判据的 [54-56]. 而对于亚稳态的结构, 经验证除  $Hf_2N$  不是力学稳定之外, 其余亚稳态结构都满足力学稳定判据, 其弹性常数矩阵和力学性能参数列于附录中 (表 A2). 多晶材料的体模量 ( $B$ ), 剪切模量 ( $G$ ), 杨氏模量 ( $E$ ) 和泊松比 ( $\nu$ ) 可以由其单晶的弹性常数矩阵推导出. 本文采用 VRH 方法求解这些性质.

基于 Voigt-Reuss 近似, 多晶体的体模量以及剪切模量为

$$9B_V = (C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{23} + C_{31}), \quad (1)$$

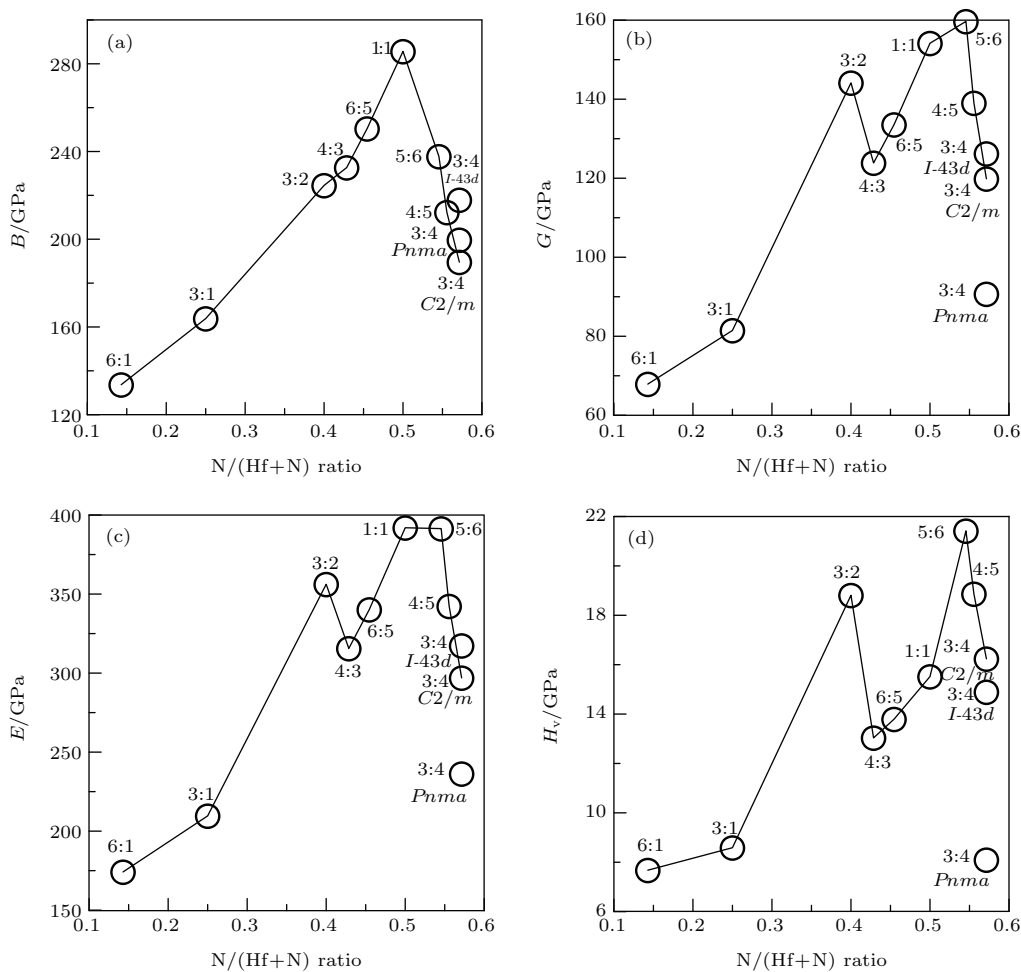


图 5 Hf-N 体系稳态结构与亚稳态结构的力学性质随 N 含量的变化

Fig. 5. Calculated mechanical properties for Hf-N stable compounds and meta-stable compounds as a function of N content.

$$15G_V = (C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{23} + C_{31}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}), \quad (2)$$

$$\frac{1}{B_R} = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{23} + S_{31}), \quad (3)$$

$$\frac{15}{G_R} = 4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{23} + S_{31}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66}), \quad (4)$$

其中  $C$  为单晶的弹性刚度矩阵,  $S$  为单晶的柔度矩阵, 且  $S = C^{-1}$ .

根据 Hill 近似, 体模量  $B$  以及剪切模量  $G$  定义为 Voigt 和 Reuss 的平均值:

$$B_H = \frac{(B_R + B_V)}{2},$$

$$G_H = \frac{(G_R + G_V)}{2}. \quad (5)$$

进一步, 可以得到晶体杨氏模量  $E$  和泊松比  $\nu$ :

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad (6)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}. \quad (7)$$

关于硬度的计算可以采用陈氏模型, 这是一种预测多晶材料硬度简单而有效的理论方法. 其理论维氏硬度计算公式为

$$H_V = 2(\kappa^2 G)^{0.585} - 3, \quad (8)$$

其中  $\kappa$  是 Pugh 比:  $\kappa = G/B$ .

表 2 Hf-N 化合物的弹性常数  $C_{ij}$ (GPa), 体模量  $B$ (GPa), 剪切模量  $G$ (GPa), 杨氏模量  $E$ (GPa), 泊松比  $\nu$  和维氏硬度  $H_V$ (GPa) 计算值 (1 个标准大气压)

Table 2. Calculated elastic constants  $C_{ij}$  (GPa), bulk modulus  $B$ (GPa), shear modulus  $G$ (GPa), Young's modulus  $E$ (GPa), Poisson's ratio  $\nu$  and hardness  $H_V$ (GPa) of Hf-N compounds.

	HfN(Fm3m)		Hf <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (I-43d)		Hf <sub>6</sub> N	Hf <sub>3</sub> N	Hf <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Hf <sub>5</sub> N <sub>6</sub>	Hf <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
	计算值	参考值	计算值	参考值	R-3	P6 <sub>3</sub> 22	R-3m	C2/m	C2/m
$C_{11}$	600	Exp: 679 <sup>a</sup> GGA: 597 <sup>b</sup>	399	LDA: 521 <sup>g</sup>	217	266	431	442	328
$C_{12}$	128	Exp: 119 <sup>a</sup> GGA: 121 <sup>b</sup>	128	LDA: 174 <sup>g</sup>	99	120	106	130	67
$C_{13}$	128		128		83	101	136	135	133
$C_{16}$					5			13	-9
$C_{22}$	600		399		217	266	431	454	441
$C_{23}$	128		128		83	101	136	138	79
$C_{26}$					-5			-21	-7
$C_{33}$	600		399		240	297	403	437	386
$C_{36}$								-4	1
$C_{44}$	115	Exp: 150 <sup>a</sup> GGA: 118 <sup>b</sup>	120	LDA: 163 <sup>g</sup>	59	73	163	156	90
$C_{45}$					-5			-20	20
$C_{46}$					4		-30		
$C_{55}$	115		120		74	83	138	163	116
$C_{66}$	115		120		74	83	138	175	123
$B$	286	Exp: 306 <sup>a</sup> GGA: 280 <sup>b</sup>	218	GGA: 215 <sup>g</sup> LDA: 283 <sup>g</sup>	134	164	225	238	190
$G$	154	Exp: 174 <sup>c</sup> GGA: 155 <sup>d</sup>	126	LDA: 167 <sup>g</sup>	68	81	144	160	120
$E$	392	Exp: 411 <sup>c</sup> GGA: 390 <sup>d</sup>	317	LDA: 420 <sup>g</sup>	174	210	356	391	297
$\nu$	0.27	Exp: 0.15 <sup>a</sup>	0.26	LDA: 0.26 <sup>g</sup>	0.28	0.29	0.24	0.23	0.24
$H_V$	16	Exp: 16 <sup>e</sup> GGA: 15 <sup>f</sup>	15	LDA: 18 <sup>g</sup>	8	9	19	21	16

<sup>a</sup> Ref.[20], <sup>b</sup> Ref.[50], <sup>c</sup> Ref.[57], <sup>d</sup> Ref.[58], <sup>e</sup> Ref.[59] <sup>f</sup> Ref.[60], <sup>g</sup> Ref.[53].



表 2 列出了所有稳定 Hf-N 化合物和亚稳态结构  $\text{Hf}_3\text{N}_4(I-43d)$  的力学性质. 作为对比, 本文也给出了面心立方结构 HfN 和立方尖晶石结构的  $\text{Hf}_3\text{N}_4$  的实验值及其他理论计算值. 可以看出, 本文的计算结果同实验结果相比是比较接近的, 与其他理论计算值也符合得很好. 这就为其他搜索出的 Hf-N 化合物的弹性性质计算的可靠性提供了支持.

同时, 为了进一步分析比较这些稳定结构的弹性性质, 我们建立了材料的力学性质随氮含量变化的关系图, 如图 5 所示.

在这些 Hf-N 化合物中, HfN 的体模量明显高于其他结构, 为 286 GPa. 体模量的最小值出现在  $\text{Hf}_6\text{N}$  这点上, 为 134 GPa. 剪切模量表征材料对切应变的抵抗能力, 并且它与硬度之间的关系也比体模量更紧密 [56]. 由图 5 可知,  $\text{Hf}_5\text{N}_6$  有最大的剪切模量, 为 160 GPa, 意味着  $\text{Hf}_5\text{N}_6$  可能是这些结构中最硬的. 杨氏模量用于衡量材料抵抗塑性变形能力的大小, 计算结果显示, 杨氏模量在 HfN 处取得最大值, 为 392 GPa, 但是  $\text{Hf}_5\text{N}_6$  的杨氏模量与 HfN 非常接近, 为 391 GPa. 计算得到的材料硬度在  $\text{Hf}_5\text{N}_6$  这一点达到最大值, 为 21 GPa. 剪切模量, 杨氏模量和硬度都呈现出相似的双峰趋势 (图 5 (b)—(d)): 随着 N 比例的提高, 各个力学量先增加, 在化学计量比为 3 : 2 这一点出现一个峰值, 随后在 4 : 3 这一点各物理量有一个明显的下降, 然后随着 N 比例的提高, 各物理量又开始增加, 至 1 : 1 或者 5 : 6 时出现全局的峰值, 之后各物理量开始下降.

从结构角度分析, 对于存在 N 空位的岩盐结构, 随着 N 比例的增加, N 原子逐渐填满 Hf 晶格八面体空位, 由此造成 Hf 与 N 形成的共价键数量增加而 Hf-Hf 之间的金属键数量减少, 至化学计量比为 1 : 1 附近时, 力学性能应是最好. 在下一部分我们会基于电子结构和化学键对这些稳定相的力学性能做进一步的研究.

### 3.3 铪氮体系的电子结构

材料的力学性质和稳定性往往与其电子结构存在直接联系. 我们计算了所有 Hf-N 体系相的电子态密度 (DOS) 和晶体轨道汉密尔顿分布 (COHP) [61]. Hf-N 体系稳定相处在基态时总的态密度和分波态密度投影如图 6 所示. 晶体轨道 COHP 使用 LOBSTER 软件 [62] 计算, 如图 7 所示. 该理论计算出的成对轨道之间的相互作用可作

化学键强度的量化参考. 在 COHP 图中, 正的和负的分布分别对应成键态和反键态. 附录中给出了亚稳态结构的 DOS 图 (图 A2) 和 COHP 图 (图 A3).

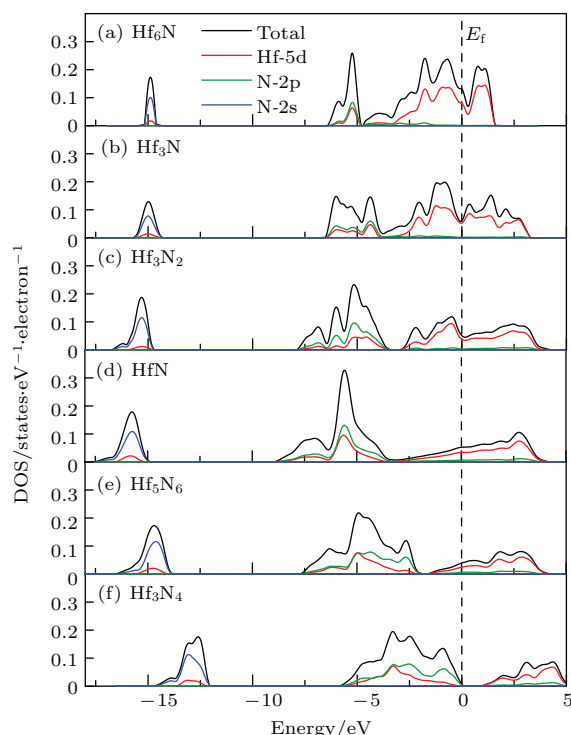


图 6 (网刊彩色) Hf-N 体系稳定结构总 DOS 和分 DOS 图, 垂直的虚线表示费米能级

Fig. 6. (color online) Total density of state and projected density of state for Hf-N stable compounds. The vertical line represents Fermi level.

对于  $\text{Hf}_x\text{N}_y$  结构, 其总 DOS 图从左到右主要由三部分组成: 1) 处在最低能级部分的价带,  $S_N$ ; 2) Hf-5d 轨道与 N-2p 轨道杂化的能带部分,  $d_{\text{MPN}}$ ; 3) 完全由 Hf-5d 轨道贡献的能带部分,  $d_M$ . 其中  $S_N$  带主要是 N 原子的 2s 轨道电子, 但是这部分对于体系成键的贡献很小. 往上部分的价带  $d_{\text{MPN}}$  是 Hf 原子中的 5d 轨道电子和氮原子中的 2p 轨道电子形成的杂化轨道, 是 Hf-N 体系共价键的主要来源. 最上面部分的  $d_M$  带, 主要来源于 Hf 原子的 5d 轨道电子, 其在费米能级处非零的态密度值显示了化合物的金属性, 可见, 除  $C2/m$   $\text{Hf}_3\text{N}_4$  外的 5 种稳定结构均具有金属性. 注意到, 随着 N 原子所占比例的增加 (从  $\text{Hf}_6\text{N}$  到  $C2/m$   $\text{Hf}_3\text{N}_4$ ), Hf-5d/N-2p 杂化区域在逐渐扩展, 这意味着 Hf-5d 轨道与 N-2p 轨道的杂化在加强, Hf 与 N 所成共价键的强度在增加. 从 DOS 图中也可以观察到在费米能级处 Hf-5d 轨道电子态密度随 N 比例逐渐降低, 说明这些化合物的金属性在逐渐降低. 这些变化规律也可从 Hf-

N之间的COHP图上看出:在杂化区所在的能量范围内,  $Hf_xN_y$  结构都处于成键态, 并且, 同DOS的规律相似, 随着N原子所占比例的增加, 成键区域在逐渐扩展, 反映出Hf-N共价键的键强在增加. 从Hf-Hf之间的COHP图上可以看到金属原子间的相互作用随着N比例的增加在逐渐减弱.

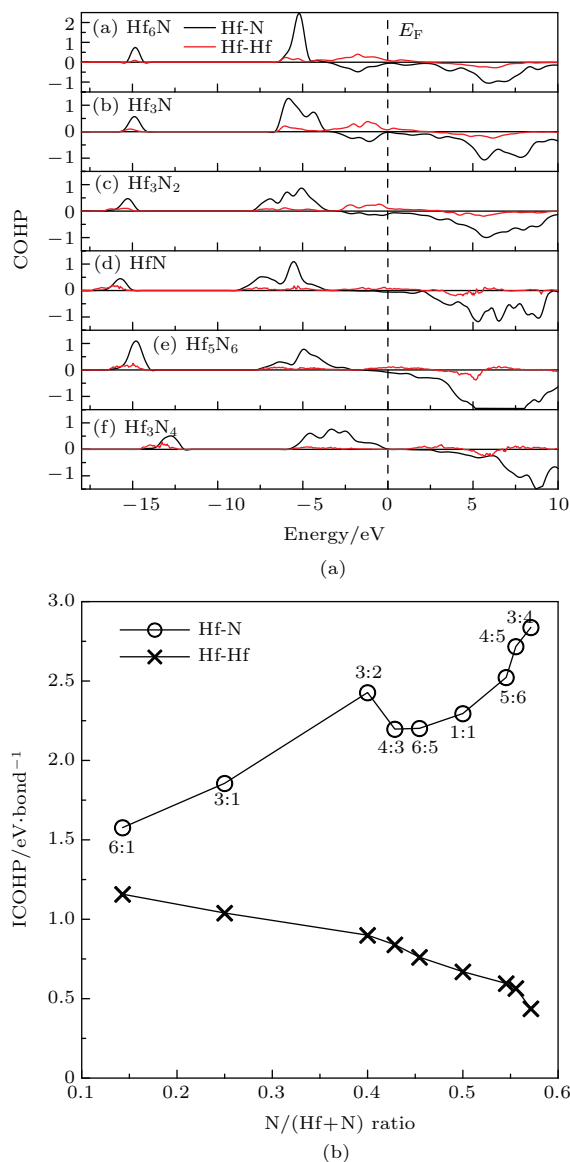


图7 (网刊彩色) (a) Hf-N体系稳定结构晶体轨道汉密尔顿分布(COHP), 垂直的虚线表示费米能级; (b) Hf-N体系结构晶体轨道汉密尔顿分布积分值(ICOHP)

Fig. 7.(color online) (a) Crystal orbital hamilton populations (COHP) for Hf-N stable compounds, the vertical line represents Fermi level; (b) integrated crystal orbital hamilton populations (ICOHP) for Hf-N compounds.

Hf-N体系材料的力学性能(如剪切模量, 硬度)主要受两个因素的影响: 1) Hf-N共价键的强度; 2) 晶体结构的空位率. 由于COHP的积分可

以反映化学键的强度, 我们将所有Hf-N体系相的ICOHP值标出, 以分析其与力学性能之间的关系, 如图7(b)所示. HfN结构之前的相都属于缺N相, N空位率依次为5/6, 2/3, 1/3, 1/4, 1/6. 从ICOHP图上可以看到, 这些相的ICOHP值的变化趋势大致与剪切模量和硬度的变化趋势相符. 一方面, 随着N比例的增加, Hf-N键的强度呈上升趋势; 另一方面, 晶体结构的空位率越低, Hf-N键的数目增多, 因而其力学性质在该阶段总体呈上升趋势. 而ICOHP在 $Hf_3N_2$ 这一点有一个局部的峰值, 即存在反常增强的Hf-N共价键, 揭示了 $Hf_3N_2$ 具有较好力学性能的原因. HfN结构之后的相属于缺Hf相, Hf空位率依次为1/6, 1/5, 1/4. 这些相的ICOHP反映的是上升的趋势,  $C2/m$   $Hf_3N_4$ 的ICOHP值是所有相中最高的, 但在力学性质分析中, 其力学性能是富N相中最差的. 我们分析是因为在HfN之后, Hf与N之间的成键已经趋于饱和, 每个Hf原子都与其周围六个N原子成键, 同时富N相之间键的强度差别较小( $Hf_5N_6$  ICOHP值为2.5 eV,  $Hf_3N_4$  ICOHP值为2.8 eV), 此时影响力学性质的主要是键的数目, 即结构的空位率, Hf空位率越大, 晶体结构破缺越为严重, 所以导致力学性能大幅下降. 在 $Hf_5N_6$ 这一点取得力学性能的全局峰值, 是键强和结构空位率共同作用的结果.

## 4 结论

本文使用第一性原理进化算法结构搜索软件USPEX搜索了Hf-N体系在1个标准大气压下热力学稳定的晶体结构. 除了实验已知的化合物HfN( $Fm-3m$ )外, 本文还发现了 $Hf_6N(R-3)$ ,  $Hf_3N(P6_322)$ ,  $Hf_3N_2(R-3m)$ ,  $Hf_5N_6(C2/m)$ 和 $Hf_3N_4(C2/m)$ 这五种新化合物. 所有这些化合物在常温常压条件下都是热力学稳定、动力学稳定和力学稳定的. 本文计算出的弹性常数 $C_{ij}$ 与可获得的实验数据符合得较好, 由弹性常数推导出的其他力学性质如体模量、剪切模量、杨氏模量也与实验值较符合. 力学性质计算结果表明, 在Hf-N体系稳定化合物中,  $Hf_5N_6$ 拥有比HfN更高的硬度, 为21 GPa, 其次是 $Hf_3N_2$ , 为19 GPa. 结合这些稳定化合物的电子结构, 我们分析并解释了 $Hf_5N_6$ 和 $Hf_3N_2$ 优异力学性能的原因, 发现Hf-N体系结构的力学性能如硬度主要受化学键的强度和结构空位率的控制. 化学键强度越大, 结构空位率越低,

结构的力学性能越好. 本文的结果可以为超高温材料和新型表面超硬涂层的制备提供理论上的指导.

计算机中心提供的计算资源.

感谢西北工业大学材料基因国际合作中心的谢聪伟师兄对本文写作思路提供的建议, 感谢西北工业大学高性能

附录 A: 亚稳态结构数据

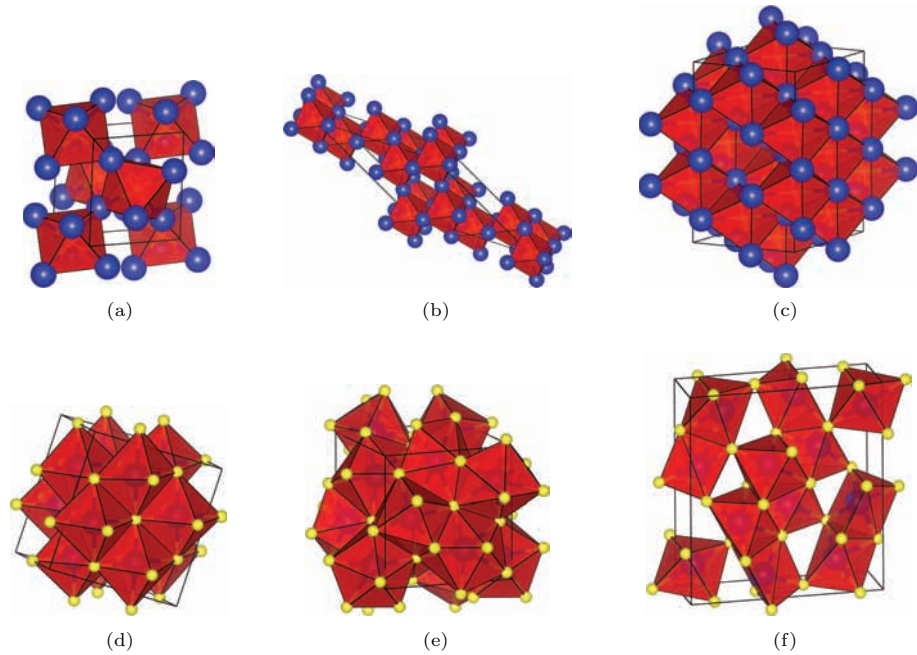


图 A1 (网刊彩色) HfN 体系亚稳态化合物的晶体结构 (a)  $P4_2/mnm$   $Hf_2N$ ; (b)  $C2/m$   $Hf_4N_3$ ; (c)  $C2/m$   $Hf_6N_5$ ; (d)  $I4/m$   $Hf_4N_5$ ; (e)  $I-43d$   $Hf_3N_4$ ; (f)  $Pnma$   $Hf_3N_4$

Fig. 8. (color online) Crystal structures for Hf-N meta-stable compounds (a)  $P4_2/mnm$   $Hf_2N$ ; (b)  $C2/m$   $Hf_4N_3$ ; (c)  $C2/m$   $Hf_6N_5$ ; (d)  $I4/m$   $Hf_4N_5$ ; (e)  $I-43d$   $Hf_3N_4$ ; (f)  $Pnma$   $Hf_3N_4$ . The blue sphere represents Hf atom while the yellow sphere represents N atom.

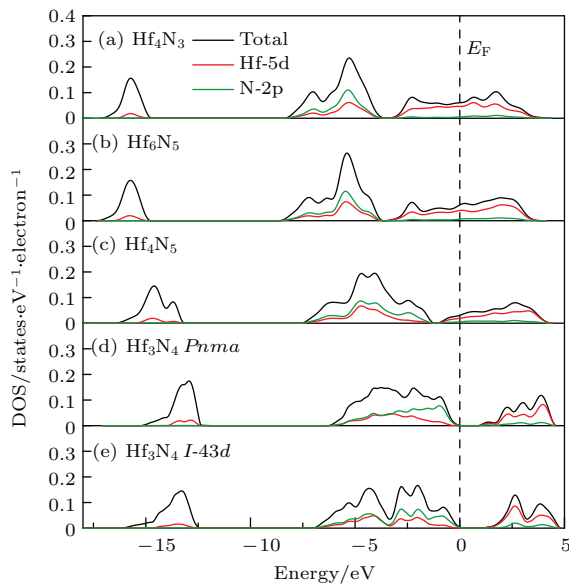
表 A1 HfN 亚稳态化合物的晶体学数据  
Table A1. Cell parameters for Hf-N meta-stable compounds.

化合物	空间群	晶格常数/Å		原子位置	$x$	$y$	$z$
		计算值	参考值				
$Hf_2N$	$P4_2/mnm$	$a = 5.339$		Hf1 4g	0.295	0.295	0.500
		$c = 3.251$		N1 2b	0	0	0.500
$Hf_4N_3$	$C2/m$	$A = 10.645$		Hf1 4i	0.240	0	0.370
		$B = 3.216$		Hf5 4i	0.747	0	0.122
		$C = 11.045$		N1 4i	0.504	0	0.754
		$\beta = 150^\circ$		N5 2a	0	0	0
$Hf_6N_5$	$C2/m$	$a = 5.558$		Hf1 8j	0.253	0.171	-0.748
		$b = 9.607$		Hf9 4i	-0.744	0	-0.255
		$c = 5.548$		N1 4h	0.500	0.333	-0.500
		$\beta = 109^\circ$		N5 4g	-0.500	0.165	0
$Hf_4N_5$	$I4/m$	$a = 7.153$		Hf1 8h	0.897	0.290	0.500
		$c = 4.431$		N1 8h	0.108	0.684	0
				N9 2b	0	0	0.500
$Hf_3N_4$	$I-43d$	$a = 6.696$		Hf1 12a	0.125	0	0.750
				N1 16c	0.819	0.819	0.819
$Hf_3N_4$	$Pnma$	$a = 9.808$		Hf1 4c	-0.070	0.750	0.876
		$b = 3.244$		N1 4c	-0.008	0.750	0.225
		$c = 10.725$					

表A2 HfN亚稳态化合物的弹性常数 $C_{ij}$ , 体模量 $B$ (GPa)剪切模量 $G$ (GPa), 杨氏模量 $E$ (GPa), 泊松比 $\nu$ 和维氏硬度 $H_v$ (GPa) 计算值(1个标准大气压)

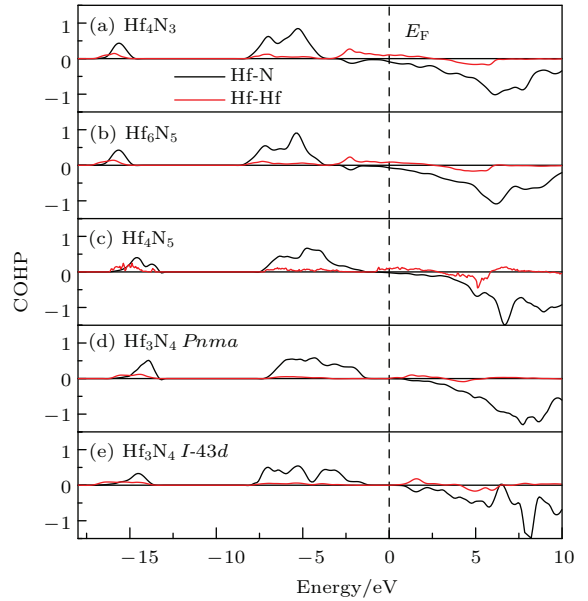
Table A2. Calculated elastic constants  $C_{ij}$ (GPa), bulk modulus  $B$ (GPa), shear modulus  $G$ (GPa), Young's modulus  $E$ (GPa), Poisson's ratio  $\nu$  and hardness  $H_v$ (GPa) of Hf-N meta-stable compounds.

	Hf <sub>4</sub> N <sub>3</sub>	Hf <sub>6</sub> N <sub>5</sub>	Hf <sub>4</sub> N <sub>5</sub>	Hf <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ( <i>Pnma</i> )
$C_{11}$	385	420	389	243
$C_{12}$	149	149	146	128
$C_{13}$	161	179	87	127
$C_{16}$	-14	-28	13	
$C_{22}$	404	424	423	427
$C_{23}$	138	175	140	112
$C_{26}$	1	26	1	
$C_{33}$	413	404	378	458
$C_{36}$	-9	1	-13	
$C_{44}$	127	130	131	106
$C_{45}$	6	19	4	
$C_{46}$			-6	
$C_{55}$	127	142	142	39
$C_{66}$	118	158	158	107
$B$	232	250	212	200
$G$	124	133	139	91
$E$	316	340	342	236
$\nu$	0.27	0.27	0.23	0.30
$H_v$	13	14	19	8



图A2 (网刊彩色) HfN体系亚稳态相总DOS和分DOS图, 垂直的虚线表示费米能级

Fig. A2. (color online) Total density of state and projected density of state for Hf-N meta-stable compounds. The vertical line represents Fermi level.



图A3 (网刊彩色) HfN体系亚稳态相晶体轨道哈密顿分布(COHP), 垂直的虚线表示费米能级

Fig. A3. (color online) Crystal orbital hamilton populations (COHP) for Hf-N meta-stable compounds. The vertical line represents Fermi level.

### 参考文献

- [1] Zhang L L, Fu Q G, Li H J 2015 *Mater. Chin.* **34** 675 (in Chinese) [张磊磊, 付前刚, 李贺军 2015 中国材料进展 **34** 675]
- [2] Xie Y, Cheng L, Li L, Mei H, Zhang L 2013 *J. Eur. Ceram. Soc.* **33** 1701
- [3] Li H, Zhang L, Cheng L, Wang Y, Yu Z, Huang M, Tu H, Xia H 2008 *J. Mater. Sci.* **43** 2806
- [4] Huang S H, Liu J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 058105
- [5] Wang C L, Yu B H, Huo H L, Chen D, Sun H B 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1248
- [6] Zhao L K, Zhao E J, Wu Z J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 046201 (in Chinese) [赵立凯, 赵二俊, 武志坚 2013 物理学报 **62** 046201]
- [7] Zhang G T, Bai T T, Yan H Y, Zhao Y R 2015 *Chin. Phys. B* **24** 106104
- [8] Peng J H, Zeng Q F, Xie C W, Zhu K J, Tan J H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 236102 (in Chinese) [彭军辉, 曾庆丰, 谢聪伟, 朱开金, 谭俊华 2015 物理学报 **64** 236102]
- [9] Zhang M G, Yan H Y, Zhang G T, Wang H 2012 *Chin. Phys. B* **21** 076103
- [10] 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
- [11] Li X F, Zhai H C, Fu H Z, Liu Z L, Ji G F 2011 *Chin. Phys. B* **20** 093101
- [12] Zhao W J, Wang Y X 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3934
- [13] 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]

- [14] Xun X C 2008 *M. S. Dissertation* (Changchun: Jilin University) (in Chinese) [荀显超 2008 硕士学位论文 (长春: 吉林大学)]
- [15] Santecchia E, Hamouda A, Musharavati F, Zalnezhad E, Cabibbo M, Spigarelli S 2015 *Ceram. Int.* **41** 10349
- [16] Patsalas P, Kalfagiannis N, Kassavetis S 2015 *Materials* **8** 3128
- [17] Sue J, Chang T 1995 *Surf. Coat. Technol.* **76** 61
- [18] Bringans R D, Höchst H 1984 *Phys. Rev. B* **30** 5416
- [19] Benia H M, Guemmaz M, Schmerber G, Mosser A, Parlebas J C 2002 *Appl. Surf. Sci.* **200** 231
- [20] Chen X J, Struzhkin V V, Wu Z, Somayazulu M, Qian J, Kung S, Christensen A N, Zhao Y, Cohen R E, Mao H K 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **102** 3198
- [21] Zhao E, Wu Z 2008 *J. Solid State Chem.* **181** 2814
- [22] Reza M, Lech A T, Miao X, Weaver B E, Yeung M T, Tolbert S H, Kaner R B 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **108** 10958
- [23] Yamanaka S, Hotehama K I, Kawaji H 1998 *Nature* **392** 580
- [24] Gasch M, Ellerby D, Irby E, Beckman S, Gusman M, Johnson S 2004 *J. Mater. Sci.* **39** 5925
- [25] Johansson B O, Sundgren J E, Helmersson U, Hibbs M K 1984 *Appl. Phys. Lett.* **44** 670
- [26] Seo H S, Lee T Y, Wen J G, Petrov I, Greene J E, Gall D 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 878
- [27] Zerr A, Gerhard M, Ralf R 2003 *Nat. Mater.* **2** 185
- [28] Bazhanov D I, Knizhnik A A, Safonov A A, Bagatur'yants A A, Stoker M W, Korkin A A 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 044108
- [29] Lyakhov A O, Oganov A R, Valle M 2010 *Comput. Phys. Commun.* **181** 1623
- [30] Oganov A R, Glass C W 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 244704
- [31] Oganov A R, Lyakhov A O, Mario V 2011 *Acc. Chem. Res.* **44** 227
- [32] Oganov, Artem R 2011 *Modern Methods of Crystal Structure Prediction* (New York: Wiley-VCH) p147
- [33] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** 864
- [34] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** 1133
- [35] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [36] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [37] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [38] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [39] Wang S Q, Ye H Q 2003 *J. Phys. Condens. Mat.* **15** 5307
- [40] Hill R 1952 *Proc. Phys. Soc. London, Sect. A* **65** 349
- [41] Voigt W 1910 *Lehrbuch der Kristallphysik* (Leipzig: B.G. Teubner) p100
- [42] Reuss A 1929 *Z. Angew. Math. Mech.* **9** 49
- [43] Chen X Q, Niu H, Li D, Li Y 2011 *Intermetallics* **19** 1275
- [44] Ohodnicki Jr P, Cates N, Laughlin D, Mchenry M, Widom M 2008 *Phys. Rev. B* **78** 144414
- [45] Morris A J, Grey C P, Needs R J, Pickard C J 2012 *Phys. Rev. B* **84** 1894
- [46] Christensen A 1990 *Acta Chem. Scand.* **44** 851
- [47] Togo A, Oba F, Tanaka I 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134106
- [48] Shankar A R, Mudali U K, Chawla V, Chandra R 2013 *Ceram. Int.* **39** 5175
- [49] Zaoui A, Bouhafis B, Ruterana P 2005 *Mater. Chem. Phys.* **91** 108
- [50] Nagao S, Nordlund K, Nowak R 2006 *Phys. Rev. B* **73** 144113
- [51] Patil S K R, Mangale N S, Khare S V, Marsillac S 2008 *Thin Solid Films* **517** 824
- [52] Chen Z Q, Wang J, Li C M 2013 *J. Alloys Compd.* **575** 137
- [53] Peter K 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 125501
- [54] Cowley R 1976 *Phys. Rev. B* **13** 4877
- [55] Liu A Y, Wentzcovitch R M 1994 *Phys. Rev. B* **50** 10362
- [56] Karki B B, Ackland G J, Crain J 1997 *J. Phys. Condens. Mat.* **9** 8579
- [57] Yang Q, Lengauer W, Koch T, Scheerer M, Smid I 2000 *J. Alloys Compd.* **309** L5
- [58] Gupta D C, Chauhan M, Bhat I H 2014 *J. Appl. Phys.* **159** 136
- [59] Chung H Y, Weinberger M B, Yang J M, Tolbert S H, Kaner R B 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 261904
- [60] Jacobson B E, Nimmagadda R, Bunshah R F 1979 *Thin Solid Films* **63** 333
- [61] Deringer V L, Tchougréeff A L, Richard D 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 5461
- [62] Dronskowski R, Bloechl P E 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 8617

# Novel compounds in the hafnium nitride system: first principle study of their crystal structures and mechanical properties\*

Fan Tao<sup>1)2)</sup> Zeng Qing-Feng<sup>1)2)†</sup> Yu Shu-Yin<sup>2)</sup>

1) (The International Center of Materials Design, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

2) (Science and Technology on Thermostructural Composite Materials Laboratory, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

( Received 24 January 2016; revised manuscript received 8 March 2016 )

## Abstract

Motivated by exploring new high temperature ceramics which have excellent mechanical properties, we systematically search for all the stable compounds and their crystal structures in the binary Hf-N system by combining the evolutionary algorithm with first principle calculation. In addition to the well-known rock-salt HfN, we find five other novel compounds, i.e., Hf<sub>6</sub>N(*R-3*), Hf<sub>3</sub>N(*P6<sub>3</sub>22*), Hf<sub>3</sub>N<sub>2</sub>(*R-3m*), Hf<sub>5</sub>N<sub>6</sub>(*C2/m*), and Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(*C2/m*). Then, their phonon frequencies are calculated so that the dynamical stabilities are known. Their high temperature thermodynamic stabilities are further confirmed and the Gibbs free energies are calculated in the quasi-harmonic approximation. All of these structures are thermodynamic stable when the temperature is lower than 1500 K. However, as temperature increases, the structures Hf<sub>5</sub>N<sub>6</sub>(*C2/m*) and Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(*C2/m*) become meta-stable. Meanwhile, some meta-stable structures, including Hf<sub>2</sub>N (*P4<sub>2</sub>/mnm*), Hf<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (*C2/m*), Hf<sub>6</sub>N<sub>5</sub>(*C2/m*), Hf<sub>4</sub>N<sub>5</sub>(*I4/m*), Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (*I-43d*), and Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (*Pnma*), each of which has higher symmetry and lower formation enthalpy, are all listed. At the same time, our results of Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub> testify that *C2/m* structure is stabler than *Pnma* and *I-43d* structures when the temperature is lower than 2000 K, which is different from the conclusion given by Bazhanov [Bazhanov D I, Knizhnik A A, Safonov A A, Bagatur'yants A A, Stoker M W, Korin A A 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 044108]. The results also show that the difference in Gibbs free energy between *C2/m* and *Pnma* Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub> structure decreases with temperature increasing. Thus, we speculate that the *C2/m* Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub> transforms into *Pnma* Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub> when the temperature is above 2000 K. The mechanical properties, including the elastic constant, bulk modulus, shear modulus, Young's modulus and hardness, are systematically investigated. The hardness first increases, reaching a maximum at Hf<sub>5</sub>N<sub>6</sub> (21 GPa), and then decreases with increasing nitrogen content. Besides, Hf<sub>3</sub>N<sub>2</sub> and Hf<sub>4</sub>N<sub>5</sub> both exhibit relatively high hardness value of 19 GPa, while the hardness of HfN is 15 GPa. Finally, the electron densities of states and crystal orbital Hamilton populations are calculated so that the mechanic origins can be analyzed from the electronic structures of these phases. The crystal orbital Hamilton populations show that the strength of Hf-N covalent bonding increases with increasing nitrogen content, however, it has an exceptional peak for Hf<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, which can be used to explain the relatively high hardness of this structure. Beside covalent bonding strength, structural vacancy can also affect their mechanical properties. It is concluded that the strong covalent bonding and low structural vacancy both can explain the good mechanical performance of Hf<sub>5</sub>N<sub>6</sub>.

**Keywords:** high temperature ceramic, first principle, crystal structure prediction, mechanical properties

**PACS:** 81.05.Je, 63.20.dk, 61.50.Ah, 62.20.D-

**DOI:** 10.7498/aps.65.118102

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51372203, 51332004) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 3102015BJ(II) JGZ005).

† Corresponding author. E-mail: [qfzeng@nwpu.edu.cn](mailto:qfzeng@nwpu.edu.cn)