

过渡金属 Tc 及其氮化物 TcN, TcN₂, TcN₃ 与 TcN₄ 低压缩性的第一性原理计算研究*

许红斌 王渊旭†

(河南大学物理与电子学院计算材料科学研究所, 开封 475004)

(2008 年 12 月 11 日收到 2009 年 1 月 7 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法研究了 Tc 及其氮化物的弹性性质、电子结构、原子布局数等, 并分析和计算了它的氮化物的理论硬度. 结果表明随着 Tc 中氮的掺入量的渐增, 出现层状结构, 它们的弹性模量并非单调增加, 其中 TcN 的体弹模量最大而剪切模量最小, 层状结构的 TcN₃ 的剪切模量最大而体弹模量最小, TcN₄ 的理论计算硬度最大. 说明在 Tc 的氮化物中, 其体弹模量与材料的晶体结构、平均每个原子上的电荷密度和材料的质量密度有关, 化学键的共价性结构和氮元素的含量对理论计算硬度有正作用, 而剪切模量的极大值则与其层状结构及体系中一定量的方向基本一致的 N—N 键相关.

关键词: 第一性原理, 弹性性质, 电子结构

PACC: 7115M, 6220D, 7280G

1. 引 言

由于超硬材料在工业方面的广泛应用, 如切割、抛光、涂层和磨料磨具等, 使其在基础研究和技术研究方面均具有重要的地位. 将轻元素 B, C, N, O 等掺入过渡金属中形成相应的硼化物、碳化物、氮化物、氧化物等, 因其可能形成有方向性的共价键, 从而具有较高的弹性模量, 并极大地提高它们的硬度^[1]. 这使其更成为当前研究的一大热点. 在高温高压条件下成功地合成出了具有高体弹模量的 5d 过渡金属氮化物和硼化物, 如 PtN₂^[2], IrN₂^[3], OsN₂^[4], ReB₂^[5], OsB₂^[6]. 第一性原理被成功地用于过渡金属化合物和 B, C, N 化合物(如 PtN^[7], TiO₂^[8], c-BN^[9]等)的弹性性质计算. 文献 [10, 11] 提出了关于化合物硬度的半经验计算公式. 这些工作使人们在探寻超硬材料道路上积累了越来越丰富的实验知识和理论依据.

顾等^[12]通过对 OsB, Os₂B₃, OsB₂, RuB, RuB₂, WB₂ 和 WB₄ 等硼化物的对比研究发现, 在同种过渡金属的硼化物中随 B 含量的增加, 使主要依赖于电

荷密度的体弹模量因电荷密度的减小而减小; 而主要依赖于化学键结构的体系硬度却因 B 含量的增加而增加. 为了研究过渡金属氮化物的体弹模量、剪切模量等弹性性质随 N 含量增加的变化情况, 我们系统地计算了过渡金属 Tc 及其氮化物 TcN, TcN₂, TcN₃, TcN₄ 的弹性性质, 并给出了其弹性随 N 含量的变化曲线. 同时, 也分析和计算了 Tc 的氮化物的理论硬度.

2. 计算方法

本文的计算主要采用基于密度泛函理论 (DFT)^[13] 结合投影缀加波^[14-16] 方法的 VASP 软件包^[17]. 电子和电子之间的交换关联势采用局域密度近似 (LDA)^[18] 进行处理. 平面波的截断能量为 500 eV, 对 Tc, TcN, TcN₂, TcN₃ 和 TcN₄ 全布里渊区的求和分别使用 17 × 17 × 10, 14 × 14 × 12, 11 × 11 × 11, 4 × 18 × 12 和 7 × 5 × 4 的 Monkhorst-Pack 型三维 K 点网格^[19, 20]. 测试计算表明, 进一步增加平面波截断能量和 K 点数目对计算结果的影响可以忽略.

* 河南高校科技创新人才支持计划 (批准号 2009HASTHT003), 河南大学自然科学基金 (批准号 07ZRZD005) 和河南省科技厅基础前沿计划 (批准号 082300410010) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: wangyx@henu.edu.cn

当系统总能量变化稳定在 1.0×10^{-8} eV 以内时, 电子结构的自洽场 (self-consistent field, SCF) 计算停止并认为达到收敛. 进行结构弛豫时, 当每个原子上的作用力小于 0.02 eV/Å ($1 \text{ nm} = 10 \text{ Å}$) 时弛豫结束. 此外, 在计算的过程中 N ($2s, 2p$) 和 Tc ($4p, 5s, 4d$) 电子被看作价电子处理. 其中 Tc 的氮化物的布居分析是在 CASTEP 软件包下完成的. 为比较两程序对体系的计算差别, 我们把在 CASTEP 计算下的体积在表 1 中对应的括号给出. 实验^[21]测得 Tc 的晶格常数 $a = 2.74 \text{ Å}$, $c = 4.40 \text{ Å}$, 体积为 28.61 Å^3 . 比较发现两种程序计算的材料晶胞体积差别都很小 (其中 TcN_2 最大值为 1.76%).

3. 结果与讨论

3.1. 晶体结构

几何优化后的晶体结构如图 1 所示. 人们已知金属 Tc 为六角晶系, 对称群为 $P6_3/mmc$. TcN 为六角晶系的 WC 类型结构, 对称群为 $P\bar{6}m2$. 我们计算

了立方晶系的 NaCl 和 ZnS 结构, 基态能量分别为 -20.05 和 -20.76 eV, 但它们的弹性常数矩阵的本征值均出现负值, 说明该结构是弹性不稳定的. TcN_2 为立方晶系的黄铁矿 (pyrite) 结构, 对称群为 $Pa\bar{3}$. 我们计算了单斜晶系的 InN_2 结构、立方晶系的 fluorite 结构和六角晶系的 AlB_2 , ReB_2 结构, 基态能量分别为 -26.77 , -27.80 eV 和 -28.65 , -27.65 eV, 但发现它们的弹性常数的本征值也出现了负值, 说明它们的弹性不稳定性. TcN_3 为 TcP_3 类型的正交结构, 对称群为 $Pnma$. TcN_4 为 ReP_4 类型的正交结构, 对称群为 $Pbca$. 从结构图可以看出 TcN 和 TcN_2 为立体结构, N 原子之间距离较大相互作用很弱, 随 N 含量的增加到 TcN_3 和 TcN_4 出现层状结构, 并且 N—N 作用十分明显, 出现了 N 的簇二聚体. 其优化后的晶格常数、质量密度、电荷密度及单个化学单元的几何体积、自由能在表 1 中列出, 从表中可以看出, 我们计算出的 Tc 的晶格常数和优化体积与文献 [21] 给出的实验值符合的很好 (考虑到 LDA 计算值本身略小于实际值).

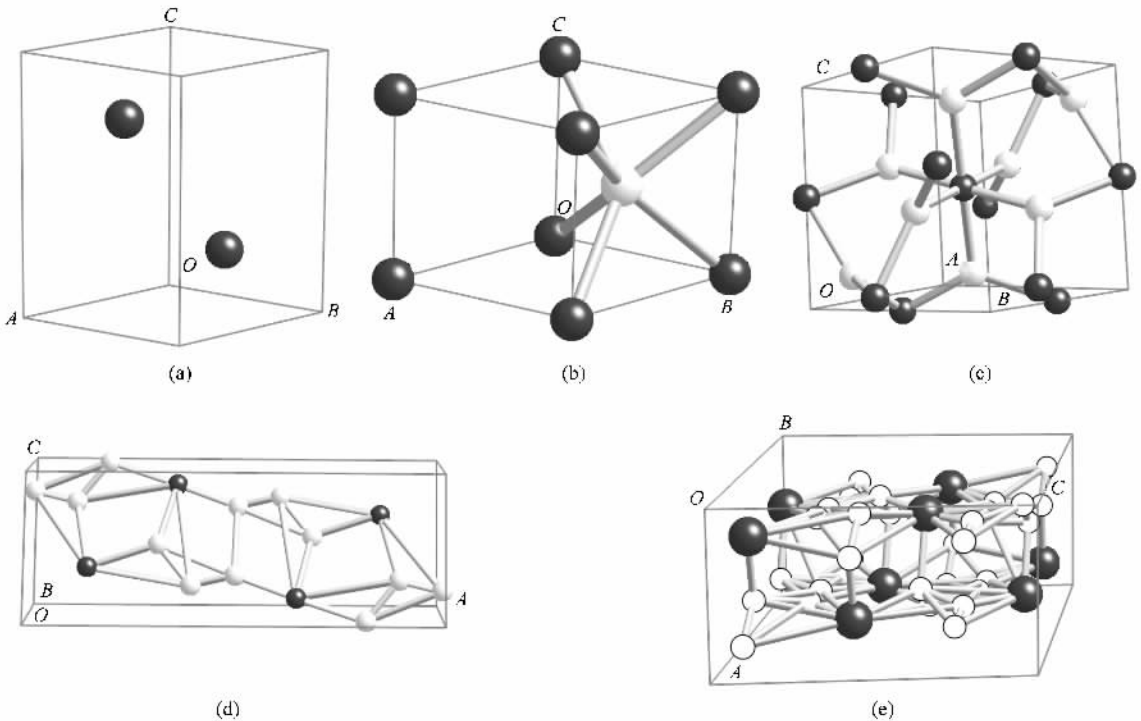


图 1 Tc 及其氮化物的晶体结构, 其中深色为 Tc 原子, 浅色为 N 原子 (a) Tc, (b) TcN, (c) TcN₂, (d) TcN₃, (e) TcN₄

3.2. 弹性性质

表 2 列出了计算所得的 Tc 及其氮化物的弹性

常数 C_{ij} 、体弹模量 B 、剪切模量 G 、体弹模量和剪切模量的比率 G/B , 并将其主要参数画在图 2 中. 其中弹性常数的计算采用应变-应力方法^[22], 体弹模量

表 1 Tc 及其氮化物的优化参数、质量密度、电荷密度及自由能

材料	晶格常数/Å	体积/Å ³	质量密度/g·cm ⁻³	单位原子上的电荷密度/eÅ ⁻³	自由能/eV
Tc	$a = 2.72, c = 4.34$	27.70	11.86	0.51	-23.4
TcN	$a = 2.79, c = 2.84$	19.12 (18.79)	9.81	0.31	-20.53
TcN ₂	$a = 4.87$	28.94 (28.33)	7.28	0.20	-27.76
TcN ₃	$a = 11.89, b = 2.77, c = 4.18$	34.36 (33.85)	6.81	0.16	-37.58
TcN ₄	$a = 5.09, b = 7.29, c = 8.87$	41.10 (40.85)	6.10	0.13	-45.82

和剪切模量采用 Voigt-Reuss-Hill 近似方法^[23-25] 即

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + C_{13} + C_{23}), \quad (1)$$

$$B_R = \frac{1}{(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})}, \quad (2)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23}) + \frac{1}{5}(C_{44} + C_{55} + C_{66}), \quad (3)$$

$$G_R = \frac{15}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})}, \quad (4)$$

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R), \quad (5)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R), \quad (6)$$

其中 C_{ij} 为弹性劲度常数, S_{ij} 为弹性顺度常数。

表 2 Tc 及其氮化物的弹性性质

弹性模量	Tc	TcN	TcN ₂	TcN ₃	TcN ₄
C_{11} /GPa	569	545	508	1031	420
C_{12} /GPa	246	219	247	75	137
C_{13} /GPa	222	383		127	114
C_{22} /GPa				491	605
C_{23} /GPa				209	290
C_{33} /GPa	618	623		511	847
C_{44} /GPa	156	18	46	284	434
C_{55} /GPa				138	56
C_{66} /GPa	162	167		119	66
B /GPa	348	399	334	308.5	309.1
G /GPa	184	65	79	219	172
G/B	0.53	0.16	0.24	0.72	0.56

从表 2 可以看出由 Tc 到 TcN 除体弹模量 B 明显增加并达到极大值外, 而质量密度、平均每个原子上的电荷密度、剪切模量 G 和 G/B 都明显减小, 说明在过渡金属中掺入 N 对其结构和弹性性质确有

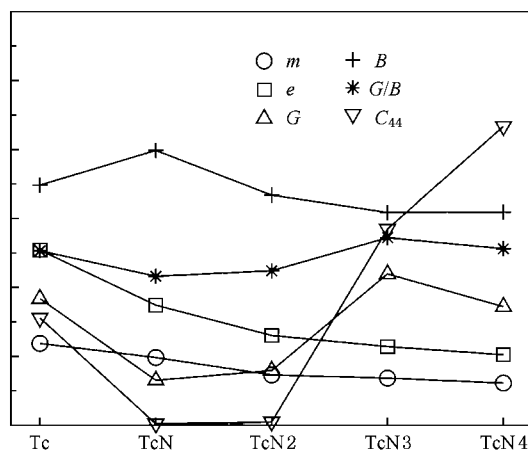


图 2 Tc 及其氮化物的弹性曲线 (其纵轴仅有相对意义)

较大影响. 单从 Tc 的氮化物来看, 随着 N 原子数目的增加, 质量密度、电荷密度继续减小, 体弹模量 B 也开始减小, 而剪切模量 G 和 G/B 在增大的同时, 当 $n = 3$ (TcN₃) 时出现了极大值, 这一方面可以从计算出的各材料的弹性常数 C_{ij} 及体弹模量和剪切模量所采用的 Voigt-Reuss-Hill 近似方法^[23-25] 得到解

释:在四种 Tc 的氮化物中 TcN_3 的 C_{11} 最大(1031 GPa)而 C_{12} 最小(75 GPa),结果造成由(3)和(6)式计算出的各向同性的剪切模量最大.另一方面从 TcN_3 的多面体结构示意图(图3)也可以看出,N二聚体中的 N—N 键方向主要沿着 x 方向而且 TcN_3 八面体沿 x 方向由 N 二聚体相连,这使得 TcN_3 抵抗 x 方向上的正应变的能力得到极大地提高,故其弹性常数 C_{11} 的比 TcN , TcN_2 , TcN_4 大得多;而 TcN_4 中虽具有更多的 N 二聚体,但方向相对杂乱,所以

TcN_4 没有表现出很大的剪切模量.这说明在对剪切模量的贡献上,一定量的方向基本一致的 N—N 键胜于其方向杂乱的单纯数量的增加.同时 TcN_3 和 TcN_4 层状结构的出现,使得与“层面”垂直方向上的易压缩性增强,导致它们的体弹模量较小,而层状结构出现的本身又使材料抵抗与“层面”平行方向上的剪切形变增强.这类似于力学中横梁的抗弯曲设计时横梁高度的增加.这些都说明材料的力学性质与晶体结构的变化有着十分紧密的关系.

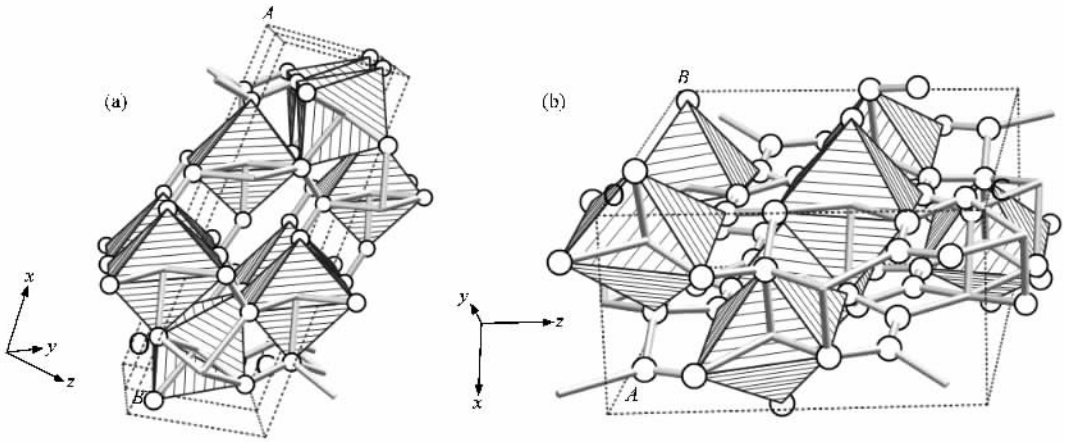


图3 TcN_3 和 TcN_4 的多面体结构示意图(白色圆球代表 N 原子) (a) TcN_3 (b) TcN_4

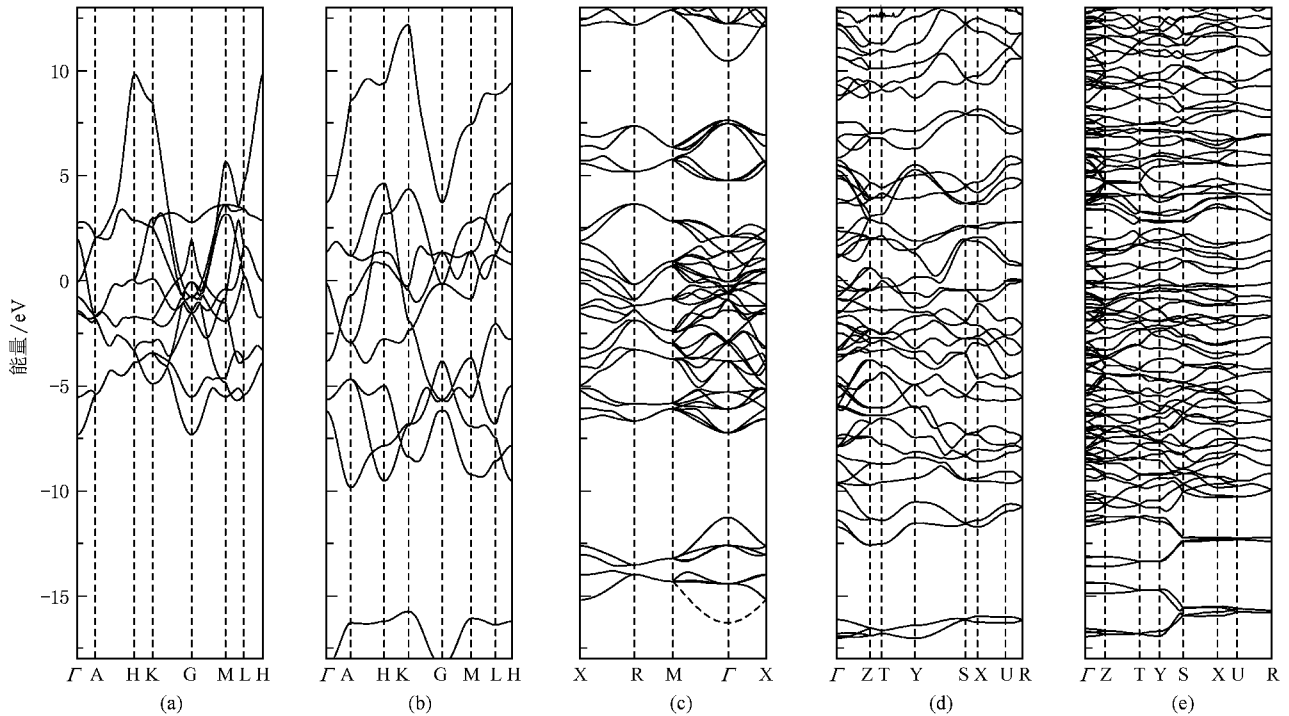


图4 Tc 及其氮化物的能带结构图 (a)Tc (b)TcN (c)TcN₂ (d)TcN₃ (e)TcN₄

综上所述在 Tc 的氮化物中,随 N 元素成分的增加,材料出现层状结构,质量密度和电荷密度减小,体弹模量 B 也相应减小.这些结果和顾^[8]在过渡金属硼化物中发现的规律相一致.但剪切模量 G 和 G/B 却并未随 N 含量的增加单调增加,而在 $n=3$ 出现 N 的脞二聚体,同时体系中的 N—N 键具有较好的方向一致性时,出现了极大值;当 N 成分继续增加到 TcN_4 时,虽有更多的 N 二聚体出现,但方向却趋于杂乱,使剪切模量 G 和 G/B 反而开始减小.从细致分析来看,当 $n=1$ 时 B 极大而 G 极小;当 $n=3$ 时 G 极大而 B 极小,说明体弹模量和剪切模量的影响机制不同.由此得出当 Tc—N 作用比较大,几乎无 N—N 作用,出现 B 极大而 G 就极小;反之,一旦出现 N 的二聚体时,体系的结构就变为层状结构,方向一致的 N 二聚体有利于剪切模量的提高,而此时的 B 变小;当 N 含量继续增加, N 二聚体的方向杂乱时,剪切模量减小.所以,要得到较好弹性性质的 Tc 的氮化物, N 元素的选量应有一定的要求.另外,为确定几种氮化物的弹性稳定性,我们还计算了它们的弹性常数矩阵的本征值,发现均为正值.这说明它们都是弹性稳定的.

3.3. 电子结构性质

Tc 及其氮化物的能带结构如图 4 所示.从图中可以看出随着结构中 N 原子数目的增加,能级的分裂愈为突出;并且 Tc 的这几种氮化物均为金属性体系.结合它们的态密度图,可求在费米面处的态密度 D_F 分别为:1.84, 7.80, 8.20, 3.70 eV^{-1} , 故 TcN 和 TcN_4 的态密度较低,具有更好的稳定性.文献^[7]提到关于简单结构化合物金属性的判断因子为

$$f_m = \frac{n_m}{n_e} = \frac{k_B T D_F}{n_e} = \frac{0.026 D_F}{n_e},$$

其中, n_e 为材料的电荷密度, n_m 为“热激发”的电荷数, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为环境温度.在室温条件下 $k_B T = 0.026$ eV.从中可计算 Tc 的这几种氮化物的金属性判断因子分别为 0.08, 0.34, 0.33, 0.15, 其金属性强弱顺序依次为 TcN_2 , TcN_3 , TcN_4 , TcN.

Tc 及其氮化物的态密度如图 5 所示.从图中可以看出,在 Tc 的几种氮化物中的 Tc 的 4d 轨道和 N 的 2p 轨道发生了强烈的杂化,并从 TcN_2 开始态密度在费米面附近有明显减小,出现一条脞隙,这表明共价相互作用有明显加强,并增强了体系的稳定性.从 TcN_2 开始, Tc 的 d 电子和 N 的 p 电子的态密度的大

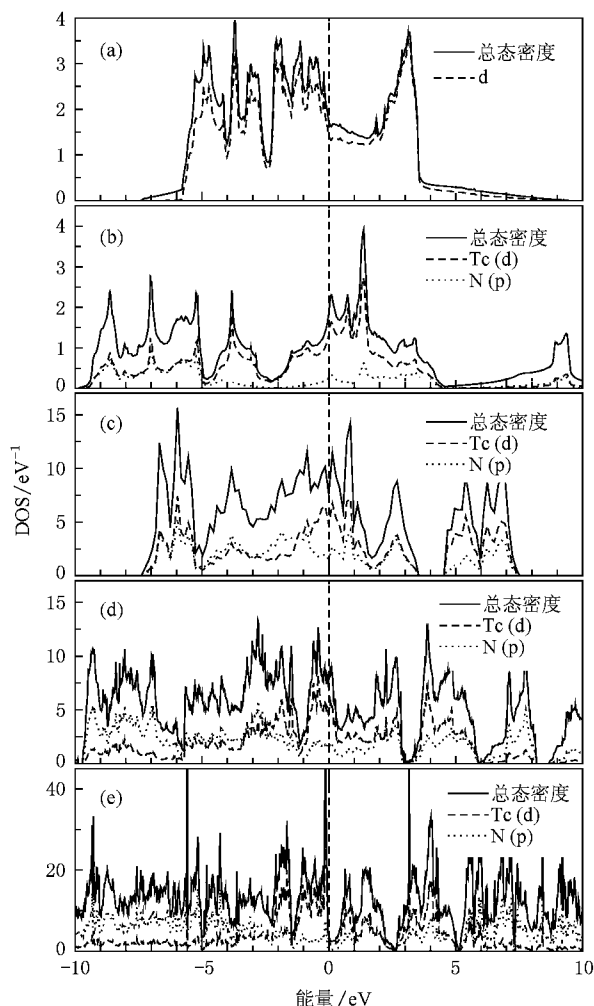


图 5 Tc 及其氮化物的态密度 (a) Tc (b) TcN (c) TcN₂, (d) TcN₃ (e) TcN₄

小和形状都非常近似,其轨道杂化加强.到 TcN_3 , TcN_4 随 Tc 原子周围的 N 原子对称性渐趋降低,能级分裂逐步复杂,并出现了 N—N 直接成键,形成 N 脞二聚体(图 6),并使 TcN_3 的剪切模量达到了极大值,说明在氮化物中一定成分的 N—N 键有利于剪切模量的提高.

Tc 及其氮化物的电荷密度如图 6 所示.在形成共价键时电子会向化学键的中心转移^[26].比较图 5 中的(b)和(c)可以看出 Tc—N 键的中心区域电荷密度较大,形成了很强的共价相互作用;而 TcN_3 和 TcN_4 中除了 Tc—N 共价作用外, N 原子之间形成了脞二聚体从而也具有强烈的共价相互作用,增强了其化学键的方向性,并随晶胞中 N 原子数目的增多,共价型的 N—N 键的密度增加.

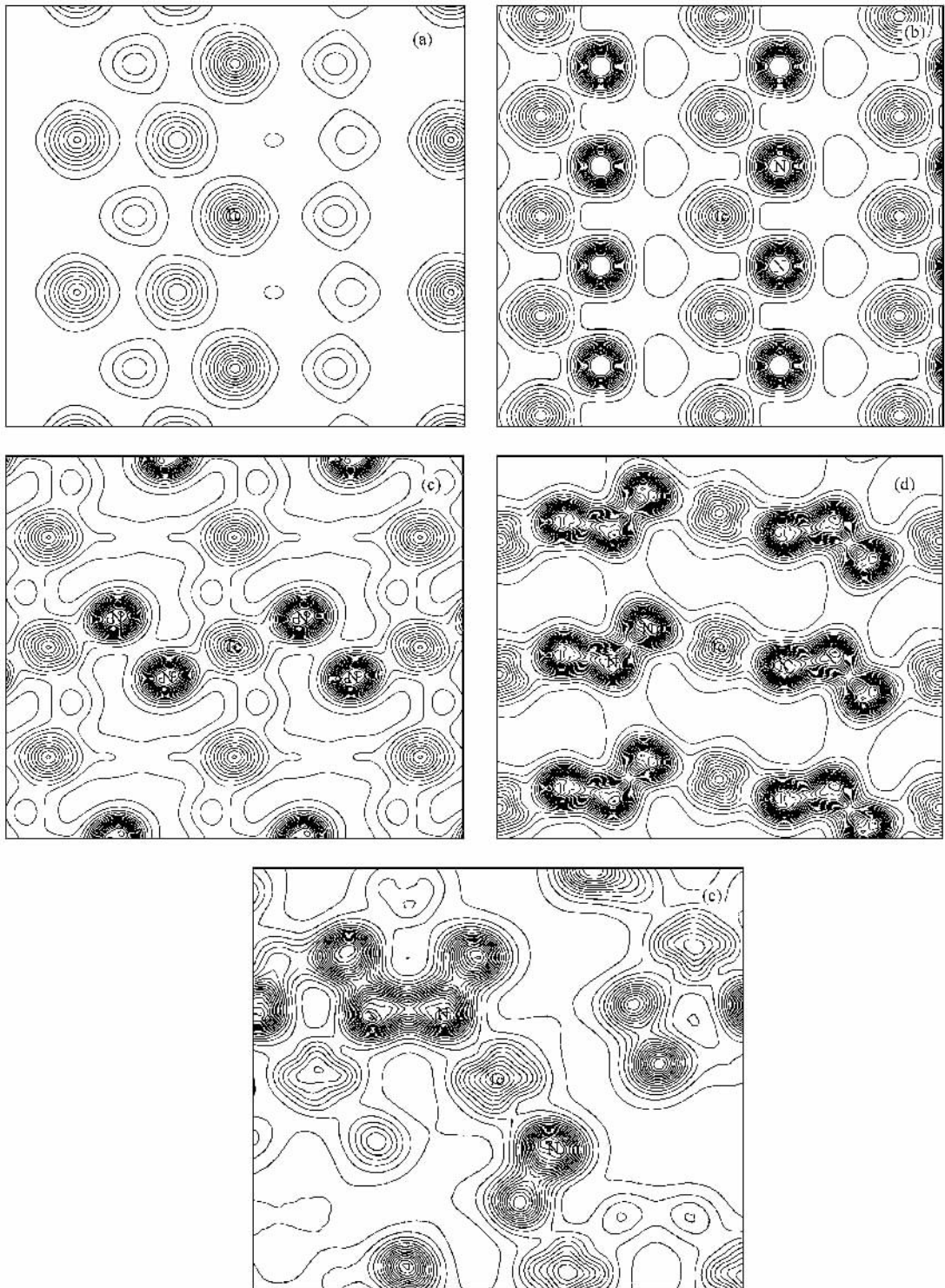


图 6 Tc 及其氮化物的电荷密度 (a) Tc (b) TcN (c) TcN₂ (d) TcN₃ (e) TcN₄

3.4. 布局分析和硬度

表 3 中列出了 Tc 的几种氮化物中 Tc 与 N 间电荷转移情况. 可以看出从 TcN 到 TcN₄ 平均每个 N 原子得到的净电荷数由 0.53 逐渐减小到 0.21, 说明了

其 Tc—N 键中离子性逐渐减弱, 共价键成份相对增强. 再结合前面分析(TcN₃ 和 TcN₄ 出现的 N—N 键等), 可知在 Tc 的氮化物中随氮原子数目的增加, 其化学键中离子性成份减弱, 而化学键中总的共价键成份增强.

表 3 Tc 的氮化物中各原子布居数

材料	原子	s	p	d	spd 总布居数	电荷/e
TcN	N	1.65	3.87	0	5.53	-0.53
TcN	Tc	2.31	6.43	5.74	14.47	0.53
TcN ₂	N(1,2)	1.72	3.76	0	5.48	-0.48
TcN ₂	Tc	2.37	6.27	5.40	14.04	0.96
TcN ₃	N1	1.59	3.63	0	5.23	-0.23
TcN ₃	N2	1.52	3.70	0	5.22	-0.22
TcN ₃	N3	1.64	3.80	0	5.43	-0.43
TcN ₃	N	1.58	3.71	0	5.29	-0.29
TcN ₃	Tc	2.31	6.15	5.66	14.12	0.88
TcN ₄	N1	1.50	3.68	0	5.18	-0.18
TcN ₄	N2	1.52	3.62	0	5.14	-0.14
TcN ₄	N3	1.56	3.69	0	5.25	-0.25
TcN ₄	N4	1.58	3.69	0	5.27	-0.27
TcN ₄	N	1.54	3.67	0	5.21	-0.21
TcN ₄	Tc	2.30	6.04	5.81	14.16	0.84

根据硬度计算的半经验公式^[10]

$$H^i (\text{GPa}) = AP^i (v^i)^{-5/3},$$

$$v^i = (d^i)^3 / \sum_i [(d^i)^3 N^i],$$

并采用几何平均法^[11]计算材料的硬度

$$H = \left[\prod_i (H^i)^{n^i} \right]^{1/\sum n^i},$$

其中 V 代表晶胞的体积, d^i 代表第 i 种键的长度, n^i 代表第 i 种键的数目, v^i 代表第 i 种键的体积, P^i 代表第 i 种键的布居数, $A = 740$ (比例常数), H^i 代表第 i 种键的理论硬度, H 代表材料的平均硬度. 我们在此也计算了 Tc 的几种氮化物的半经验理论硬度, 并将计算的主要参数在表 4 中列出 (Tc 的氮化物的半经验理论硬度, 似乎与它的弹性常数 C_{44} 间并没有一致的变化趋势). 从中可以看出 TcN_4 的理论硬度最大, 说明该理论硬度与材料化学键中共价键的含量有一定的关系.

表 4 Tc 的氮化物的理论硬度计算与分析

材料	$V/\text{\AA}^3$	键的类型	n^i	$d^i/\text{\AA}$	$v^i/\text{\AA}^3$	P^i	H^i/GPa	H/GPa			
TcN	18.79	N—Tc	1	2.134	4.387	1.43	15.17	15.17			
TcN ₂	113.30	N—Tc	24	1.989	1.667	0.47	26.18	26.18			
TcN ₃	135.41	N—N	4	1.321	1.771	0.88	251.17	27.35			
		N—N	4	1.460	2.391	0.51	145.56				
		N—Tc	4	1.829	4.701	0.78	43.75				
		N—Tc	4	2.056	6.677	0.35	5.47				
		N—Tc	4	2.087	6.984	0.41	11.89				
		N—Tc	4	2.134	7.467	0.31	4.02				
		TcN ₄	326.52	N—N	8	1.314	1.748		0.96	280.21	33.18
				N—N	8	1.442	2.310		0.60	110.03	
N—N	8			1.445	2.324	0.60	108.89				
N—N	8			1.467	2.432	0.56	94.24				
N—Tc	8			1.938	5.606	0.53	22.17				
N—Tc	8			1.994	6.107	0.47	17.05				
N—Tc	8			2.005	6.208	0.42	7.41				
N—Tc	8			2.090	7.032	0.42	12.04				
		N—Tc	8	2.092	7.052	0.16	4.57				

4. 结 论

通过对 Tc 及其氮化物弹性性质的计算, 并对其化学键中离子性、共价性、金属性的比较, 及对它们理论硬度的计算与分析, 说明 Tc 的氮化物材料中随 N 元素比重的增加, 出现层状结构, 其化学键的离子性和质量密度、平均每个原子上的电荷密度减小, 相

应的体弹模量逐渐减小, 适量的并具有较好方向性的 N—N 键和层状晶体结构有利于剪切模量的提高, 而化学键中共价键比重越大理论硬度也越大. 故在过渡金属 Tc 中掺入轻元素 N 形成氮化物以改善弹性和硬度时, N 的掺入量不同引起的结构、性质变化也不同, 其中 TcN 的体弹模量最大; 层状结构的 TcN₃ 的剪切模量最大, TcN₄ 的理论硬度最大.

- [1] Liang Y C , Guo W L , Fang Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4847 (in Chinese) [梁拥成、郭万林、方 忠 2007 物理学报 **56** 4847]
- [2] Gregoryanz E , Sanloup M , Badro J , Fiquet G , Mao H K , Hemley R J 2004 *Nat. Mater.* **3** 294
- [3] Crowhurst J C , Goncharov A F , Sadigh B , Evans C L , Morrall P G , Ferreira J L , Nelson A J 2006 *Science* **311** 1275
- [4] Young A F , Sanloup C , Gregoryanz E , Scandolo S , Hemley R J , Mao H K 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 155501
- [5] Chung H Y , Weinberger M B , Levine J B , Kavner A , Yang J M , Tolbert S H , Kander R B 2007 *Science* **316** 436
- [6] 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
- [7] Wang S Y , Duan G Y , Qiu J H , Jia Y , Chen L Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1979 (in Chinese) [王松有、段国玉、邱建红、贾 瑜、陈良尧 2006 物理学报 **55** 1979]
- [8] Zhu J , Yu J X , Wang Y J , Chen X R , Jiang F Q 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2216
- [9] Hao Y J , Cheng Y , Wang Y J , Chen X R 2007 *Chin. Phys.* **16** 0217
- [10] Gao F M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 132104
- [11] Guo X J , Li L , Liu Z Y , He J L , Liu R P , Xu B , Tian Y J , Wang H T 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 023503
- [12] Gu Q F , Krauss G , Steurer W 2008 *Adv. Mater.* **20** 3620
- [13] Hohenberg P , Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **36** 864
- [14] Kresse G , Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **9** 1758
- [15] Adolph B , Furthmuller J , Bechstedt F 2001 *Phys. Rev. B* **63** 125108
- [16] Bloch P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [17] Kresse G , Furthmuller J 1996 *Comp. Mater. Sci.* **6** 15
- [18] Ceperley D M , Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [19] Monkhorst H J , Park J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [20] Pack J D , Monkhorst H J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1748
- [21] Marples J A C , Koch C C 1972 *Phys. Lett. A* **41** 307
- [22] Wang Y X 2008 *Phys. Stat. Sol.* **2** 126
- [23] Voigt W 1928 *Lehrbuch der Kristallphysik* (Leipzig :Taubner)
- [24] Reuss A , Angew Z 1929 *Math. Mech.* **9** 55
- [25] Hill R 1952 *Proc. Phys. Soc. London* **65** 349
- [26] Yu X , Luo X G , Chen G F , Sheng J , Li Y X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5366 (in Chinese) [宇 宵、罗晓光、陈贵锋、沈 俊、李养贤 2007 物理学报 **56** 5366]

First-principles study of low-compressibility of transition-metal Tc and its nitrides TcN , TcN₂ , TcN₃ and TcN₄ *

Xu Hong-Bin Wang Yuan-Xu[†]

(Institute of Computational Materials Science , School of Physics and Electronic , Henan University , Kaifeng 475004 , China)

(Received 11 December 2008 ; revised manuscript received 7 January 2009)

Abstract

Tc and its nitrides TcN , TcN₂ , TcN₃ and TcN₄ are studied using the projector augmented wave method based on the density functional theory. The elastic properties , electronic structure and atomic populations , theoretical hardness of Tc nitrides are calculated and analyzed. The calculation results show that with increasing N content by incorporated into transition-metal Tc , the solid structures of the material change into laminar , and its elastic moduli do not monotonically increase. It reveals that TcN with solid structure has the largest bulk modulus and the smallest shear modulus , while TcN₃ with layered structure has the largest shear modulus and the smallest bulk modulus , and TcN₄ is found to have the largest theoretical hardness by means of chemical bonding analysis. It can be seen that the bulk modulus depends mainly on electrons per atomic volume and mass density , while covalent structure of chemical bonding and N content make more contribution to theoretical hardness , and appropriate content N—N covalent bonding in the same direction tends to increase the shear modulus of nitrides.

Keywords : first-principles , elastic constants , electronic structure

PACC : 7115M , 6220D , 7280G

* Project supported by the Program for Science and Technology Innovation Talents in Universities of Henan Province , China (Grant No. 2009HASTIT003) , the Natural Science Foundation of Henan University , China (Gant No. 07ZRZD005) and the Foundation of Science and Technology Department of Henan Province , China (Grant No. 082300410010).

[†] Corresponding author. E-mail : wangyx@henu.edu.cn