

高压下 ReN_2 的弹性性质

雷慧茹, 张立宏

(山西工程技术学院基础部, 山西 阳泉 045000)

摘要: 超硬材料在工业上具有广泛的应用前景, 如切割器具、研磨材料及耐磨涂层等。作为 $5d$ 过渡金属双氮化合物之一的 ReN_2 由共价键、离子键及金属键混合而成, 因而具有诸多如高硬度、高熔点、耐腐蚀等优异的物理性质, 进而具有潜在的研究价值。采用密度泛函理论中的平面波赝势法计算了零温零压下 $C2/m\text{-ReN}_2$ 的结构性质, 并首次研究了高压下 $C2/m\text{-ReN}_2$ 的力学结构稳定性及弹性性质。研究得出了 $C2/m\text{-ReN}_2$ 的弹性常数、弹性模量、德拜温度、声速随压强的变化关系, 除个别弹性常数, 这些物理量皆随压强的增加而增加。还预测了 $C2/m\text{-ReN}_2$ 的韧性, 并估算了 $C2/m\text{-ReN}_2$ 的维氏硬度。

关键词: ReN_2 ; 力学结构; 弹性性质; 硬度

中图分类号: O521.21

文献标识码: A

过渡金属双氮化合物具有诸多优异的物理性质, 如较高的热力学及化学稳定性、超高硬度及高电导率等^[1-3], 因此激发了众多学者的研究兴趣。 $5d$ 过渡金属 (尤其是 Re、Os、Ir 等) 具有相当大的体模量^[4], 但其中的金属键又使其剪切模量很低^[5]。实验上, 利用高压技术将 N 原子嵌入过渡金属中可以形成局域而定向的共价键, 进而极大地增加了材料的硬度。近年来, 实验上 PtN_2 、 OsN_2 、 IrN_2 等^[6-8] 过渡金属双氮化合物相继被合成, 但到目前为止, 关于 ReN_2 的实验报道还很少。为了给 ReN_2 的实验合成提供技术支持, 很多学者进行了相关理论研究。

2008 年, Zhao 等^[9] 基于 ReN_2 相关化合物的研究成果, 在密度泛函理论的基础上, 采用第一性原理计算方法中的超软赝势平面波法计算了 ReN_2 的 $Fm-3m$ 、 $Pa-3$ 、 $P4_2/mnm$ 、 $Pmmn$ 4 种晶体结构在零温零压下的平衡结构参数, 并通过能量-体积曲线得出: $P4_2/mnm\text{-ReN}_2$ 结构在零温零压下最稳定; 2009 年, Li 等^[10] 提出 ReN_2 可能存在一种新的正交晶系结构 $Pbcn\text{-ReN}_2$, 并由焓差-压强图得出 $Pbcn\text{-ReN}_2$ 结构在常温常压下最稳定; 2010 年, Du 等^[11] 调研发现 $P4/mmm\text{-ReB}_2$ 结构具有非常大的体模量与剪切模量, 因此通过维也纳从头算模拟程序包 VASP 的全电子投影缀加平面波 (PAW) 方法对 ReN_2 的类 ReB_2 晶体结构 $P4/mmm$ 进行了计算; 2012 年, Kawamura 等^[12] 通过 ReCl_3 、 Li_3N 、 NaCl 在高压下的复分解反应, 实验上得到了 ReN_2 的 MoS_2 结构; 2013 年, Wang 等^[13] 从弹性、热力学、X 射线衍射 (XRD) 谱及化学键等方面研究得出: $\text{MoS}_2\text{-ReN}_2$ 结构并不稳定, 并利用 CALYPSO (Crystal Structure Analysis by PSO Code)^[14] 程序对 ReN_2 的最稳定结构进行了预测, 结果发现 ReN_2 的最稳定结构为 $C2/m$ 结构, 并预估当压强高于 130 GPa 时, $C2/m$ 结构可能会相变为 $P4/mbm$ 结构。

另外, 弹性常数是晶体非常重要的一个物理量。通过弹性常数可以得知晶体材料的诸多热力学参数, 如热膨胀系数、比热容、德拜温度、热-弹性应力、声速及断裂韧性等, 弹性常数还能够解释原子间成键、晶体声子谱等固态现象^[15-16]。然而, 关于 ReN_2 在高压下的弹性常数至今还没有人研究。因此, 本工作将着重研究 $C2/m\text{-ReN}_2$ 在高压下的弹性性质。

* 收稿日期: 2018-10-08; 修回日期: 2018-11-16

基金项目: 山西工程技术学院科研启动项目 (201706002)

作者简介: 雷慧茹 (1988—), 女, 硕士, 讲师, 主要从事高硬度材料及半导体器件材料研究。

E-mail: 207274060@163.com

1 理论方法

1.1 电子结构总能计算

采用基于密度泛函理论的 Materials Studio 软件包中的 CASTEP 模块^[17] 计算电子结构的总能量。其中计算方法为 Vanderbilt 超软赝势平面波法^[18], 交换相关势为 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 形式的广义梯度近似 (General Gradient Approximate, GGA)^[19-20]。原子赝势的电子组态为: Re $5d^56s^2$, N $2s^22p^3$, 几何优化为 Brodyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 算法^[21]。为增加计算精确度, 平面波基函数的截断能设置为 500 eV, 根据 Monkhorst-Pack 方法^[22] 测试得出的布里渊空间的 k 点取样值设置为 $11 \times 11 \times 9$, 总能自洽收敛精度设置为 1 $\mu\text{eV}/\text{cell}$, 应变前后的总能差值设置为小于 10 μeV , 离子最大 Hellmanne-Feynman 力设置为小于 0.3 eV/nm, 离子位移最大值设置为小于 0.1 pm, 应力最大值设置为小于 50 MPa。以上参数相对不同体积都能得到完全自洽的总能, 并经过测试后给出了相对精确的结果。

1.2 弹性常数

弹性常数的计算采用了同时适用于声速计算的非体积守恒张力法。有限张力变量 C_{ijkl} , 即弹性常数, 定义为^[23-24]

$$C_{ij} = \left(\frac{\partial \sigma_{ij}(X)}{\partial e_{kl}} \right)_x \quad (1)$$

式中: σ_{ij} 、 e_{kl} 分别指施加的压力张量、欧拉应变张量。 X 、 x 则代表发生应变前后的坐标。各向同性压力相关公式为^[24-25]

$$C_{ijkl} = c_{ijkl} + \frac{p}{2} (2\delta_{ij}\delta_{kl} - \delta_{il}\delta_{jk} - \delta_{ik}\delta_{jl}) \quad (2)$$

$$c_{ijkl} = \left(\frac{1}{V(x)} \frac{\partial^2 E(x)}{\partial e_{ij} \partial e_{kl}} \right)_x \quad (3)$$

式中: c_{ijkl} 表示对无穷小欧拉应变张力的二阶导数。21 个独立组元才能构成四阶张量, 但由于晶体具有对称性, 因此一般晶体的独立组元 (即弹性常数的个数) 常小于 21 个。单斜晶系有 13 个独立组元, 分别为 C_{11} 、 C_{22} 、 C_{33} 、 C_{44} 、 C_{55} 、 C_{66} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{15} 、 C_{23} 、 C_{25} 、 C_{35} 和 C_{46} 。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构参数

寻找零温零压下晶体的平衡结构并了解其结构参数对于探索晶体原子间的相互作用具有重要意义。本研究先对 ReN_2 的单斜晶系结构 $C2/m$ 进行加压几何优化, 从 0~80 GPa 每间隔 5 GPa 优化一次, 优化过程中晶体结构的原子坐标、键长、键角等结构参数会发生弛豫, 由此得到不同原胞体积下的总能量。然后将优化得到的各 E - V 数据输入 Birch-Murnaghan 状态方程^[26], 进而拟合得到 $C2/m$ - ReN_2 在平衡状态下的各个晶格参数 (a 、 b 、 c 及 β)、平衡体积 V_0 、体模量 B_0 以及体模量对压强的一阶导数 B'_0 。表 1 列出了计算得到的结果及其他理论计算值^[13, 27]。对比发现, 计算结果与其他理论参考值符合得很好。

表 1 在 $p=0$ GPa 和 $T=0$ K 下的平衡晶格参数 a 、 b 、 c 及 β , 平衡体积 V_0 , 体模量 B_0 , 体模量对压强的一阶导数 B'_0 及其他理论值^[13, 27]

Table 1 Equilibrium lattice parameters a , b , c and β , equilibrium volume V_0 , bulk modulus B_0 , and its pressure derivation B'_0 at $p=0$ GPa and $T=0$ K, together with other theoretical results^[13, 27]

Method	a/nm	b/nm	c/nm	$\beta/(\circ)$	V_0/nm^3	B_0/GPa	B'_0/GPa
This work	0.682	0.282	0.939	142.38	0.027 59	361	4.78
Ref. [13]	0.682	0.284	0.936	142.30	0.027 60		
Ref. [27]	0.683	0.284	0.939		0.027 77		

2.2 高压弹性

晶体结构的弹性性质与晶体的力学、动力学性质及热力学性质等息息相关, 了解高压下晶体的弹性性质对于晶体基础性质的研究及探索其工业应用具有重要价值。将零温零压下计算得到的弹性常数代入单斜晶系结构的力学稳定性判定条件

$$\begin{cases} C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0 \\ C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) > 0 \\ (C_{33}C_{55} - C_{35}^2) > 0, (C_{44}C_{66} - C_{46}^2) > 0, (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0 \\ C_{22}(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) + 2C_{23}C_{25}C_{35} - C_{23}^2C_{55} - C_{25}^2C_{33} > 0 \\ \left\{ 2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) \right. \\ \quad + C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13})] - [C_{15}^2(C_{22}C_{33} - C_{23}^2) \\ \quad + C_{25}^2(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + C_{35}^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)] + C_{55}g \Big\} > 0 \end{cases} \quad (4)$$

通过验证发现 $C2/m\text{-ReN}_2$ 满足力学稳定性条件。另外, 高压下的理论值 C_{ij} 也符合上面所有条件, 进而也保证了 $C2/m\text{-ReN}_2$ 的高压力学稳定性。图 1 为 $C2/m\text{-ReN}_2$ 的各个弹性常数随压强 p 的变化关系。由图可知: 随着压强的增大, C_{11} 、 C_{22} 、 C_{33} 、 C_{44} 、 C_{55} 、 C_{66} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{23} 和 C_{46} 单调递增, 其中 C_{11} 、 C_{22} 和 C_{33} 的增长最显著, C_{12} 、 C_{13} 和 C_{23} 增长相对缓慢, C_{44} 、 C_{55} 、 C_{66} 和 C_{46} 增长不太明显, C_{15} 、 C_{25} 和 C_{35} 则随压强的增加而缓慢单调递减。

将各个 C_{ij} 代入 Watt^[28] 给出的计算 B_V 、 B_R 以及 G_V 、 G_R 的方程, 再结合 Voigt-Reuss-Hill 均值方法^[29], 便可计算得到 $C2/m\text{-ReN}_2$ 的体模量 B 和剪切模量 G , 相关公式为

$$\begin{cases} B_V = (1/9)[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \\ G_V = (1/15)[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23})] \\ B_R = \Omega[a(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) + b(2C_{12} - 2C_{11} - C_{23}) + c(C_{15} - 2C_{25}) + \\ \quad d(2C_{12} + 2C_{23} - C_{13} - 2C_{22}) + 2e(C_{25} - C_{15}) + f]^{-1} \\ G_R = 15\left\{ 4[a(C_{11} + C_{22} + C_{12}) + b(C_{11} - C_{12} - C_{23}) + c(C_{15} + C_{25}) + d(C_{22} - C_{12} - C_{23} - C_{13}) + \right. \\ \quad \left. e(C_{15} - C_{25}) + f]/\Omega + 3[g/\Omega + (C_{44} + C_{66})/(C_{44}C_{66} - C_{46}^2)] \right\}^{-1} \end{cases} \quad (5)$$

式中: $a = C_{33}C_{55} - C_{35}^2$, $b = C_{23}C_{55} - C_{25}C_{35}$, $c = C_{13}C_{35} - C_{15}C_{33}$, $d = C_{13}C_{55} - C_{15}C_{35}$, $e = C_{13}C_{25} - C_{15}C_{23}$, $f = C_{11}(C_{22}C_{55} - C_{25}^2) - C_{12}(C_{12}C_{55} - C_{15}C_{25}) + C_{15}(C_{12}C_{25} - C_{15}C_{22}) + C_{25}(C_{23}C_{35} - C_{25}C_{33})$, $g = C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 + 2C_{12}C_{13}C_{23}$, $\Omega = 2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) + C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13})] - [C_{15}^2(C_{22}C_{33} - C_{23}^2) + C_{25}^2(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + C_{35}^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)] + gC_{55}$ 。

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

$$B = \frac{1}{2}(B_R + B_V) \quad (7)$$

将计算得到的体模量 B 和剪切模量 G 代入杨氏模量 E 及泊松比 σ 的定义式

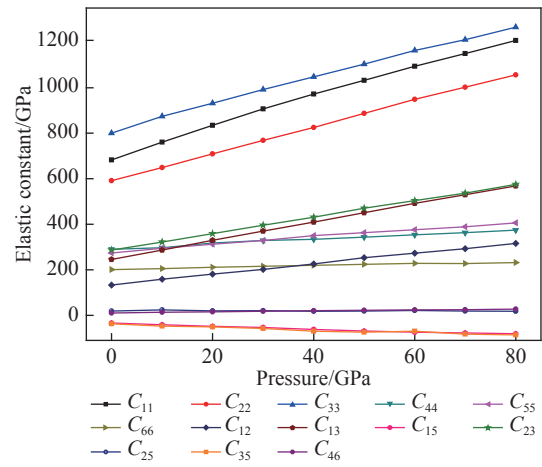


图 1 0 K 条件下 $C2/m\text{-ReN}_2$ 的弹性常数与压强 p 的变化关系

Fig. 1 Relationship between the elastic constants and the pressure p at 0 K

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (8)$$

$$\sigma = \frac{3B-2G}{6B+2G} \quad (9)$$

计算得到零温零压下 $C2/m\text{-ReN}_2$ 结构的体模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 及泊松比 σ , 见表 2, 对比发现, 与其他理论值^[13, 27] 相吻合。

表 2 在 $p=0$ GPa 和 $T=0$ K 下的体模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 、泊松比 σ 、维氏硬度 H_V 及其他理论值^[13, 27]

Table 2 Bulk modulus B , shear modulus G , Young's modulus E , Poisson's ratio σ and Vickers hardness H_V at $p=0$ GPa and $T=0$ K, together with other theoretical results^[13, 27]

Method	B/GPa	G/GPa	E/GPa	σ	H_V/GPa
This work	370	242	596	0.23	27.66
Ref. [13]	369	217			
Ref. [27]	376	210	531	0.26	

图 2 给出了高压下 $C2/m\text{-ReN}_2$ 的体模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 随压强 p 的变化关系。由图 2 可知, 这 3 个物理量在高压 $0\sim 80$ GPa 范围内均呈线性增长趋势。

据 Pugh^[30] 的理论研究, B/G 可作为鉴别晶体韧脆性的标准: 当 B/G 小于 1.75 时, 晶体材料表现为脆性; 当 B/G 超过 1.75 时, 晶体材料表现为韧性。零温零压下计算得到 $C2/m\text{-ReN}_2$ 的 B/G 约为 1.53, 因此零温零压下 $C2/m\text{-ReN}_2$ 表现为脆性。另外, Frantsevich 等^[31] 提出利用泊松比 σ 亦可辨别材料的韧脆性: 当 $\sigma < 1/3$ 时, 材料为脆性; 当 $\sigma > 1/3$ 时为韧性。由计算得到的泊松比为 0.23 可知, 这两种方法对 $C2/m\text{-ReN}_2$ 在零温零压下的韧脆性预测一致, 并且 $C2/m\text{-ReN}_2$ 在 $0\sim 80$ GPa 范围内仍表现为脆性(见图 3)。

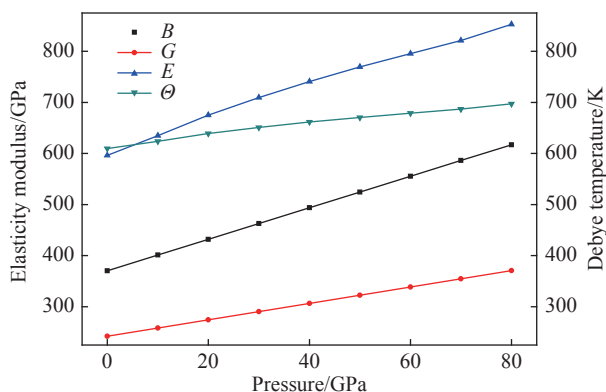


图 2 0 K 条件下 $C2/m\text{-ReN}_2$ 的弹性模量 (B 、 E 、 G) 及德拜温度 Θ 与压强 p 的变化关系

Fig. 2 Pressure dependence of the bulk modulus B , Young's modulus E , shear modulus G and Debye temperature Θ for $C2/m\text{-ReN}_2$ at 0 K

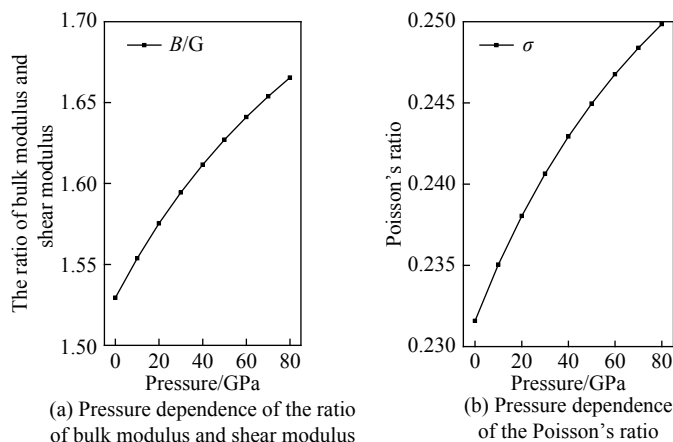


图 3 0 K 条件下 $C2/m\text{-ReN}_2$ 的韧脆性与压强 p 的变化关系

Fig. 3 Pressure dependence of the toughness and brittleness for $C2/m\text{-ReN}_2$ at 0 K

另外, 还可以得到 $\text{C2}/m\text{-ReN}_2$ 的压缩波声速 v_p 、剪切波声速 v_s 及平均声速 v_m , 所用公式为

$$v_p = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \quad (10)$$

$$v_s = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (11)$$

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_s^3} + \frac{1}{v_p^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (12)$$

图 4 为 0 K 条件下 $\text{C2}/m\text{-ReN}_2$ 的各个声速 (v_p 、 v_s 、 v_m) 与压强 p 的变化关系。由图 4 可知, v_p 、 v_s 和 v_m 都随压强的增加单调递增。

根据德拜温度 Θ 可以得知固体的比热容、热膨胀系数、电导率、热导率等诸多物理性质。将计算得到的平均声速 v_m 代入

$$\Theta = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (13)$$

式中: h 为普朗克常数, k_B 为玻尔兹曼常数, n 为原子数, N_A 为阿伏加德罗常数, ρ 为密度, M 为相对分子质量。由图 2 可知, 德拜温度 Θ 随压强的增长缓慢递增。

2.3 硬 度

硬度是判断晶体材料抵抗渗透、磨损、变形程度的物理量, 与晶体的弹性模量密切相关^[32]。由零温零压下 $\text{C2}/m\text{-ReN}_2$ 的剪切模量 (242 GPa) 可估测其具有较大的硬度值。2012 年, Tian 等^[33] 得到了修正后的维氏硬度公式

$$H_V = 0.92 k^{1.137} G^{0.708} \quad (14)$$

式中: $k = G/B$ 。根据 (14) 式, 计算得到 $\text{C2}/m\text{-ReN}_2$ 的硬度值为 27.66 GPa (见表 2), 由此可预见 $\text{C2}/m\text{-ReN}_2$ 的超硬不可压缩性。

3 结 论

应用第一性原理计算方法, 理论上计算并分析了零温零压下晶体 $\text{C2}/m\text{-ReN}_2$ 的结构性质, 并首次研究了高压下 $\text{C2}/m\text{-ReN}_2$ 的力学稳定性及弹性性质。其中, 具体分析了 $\text{C2}/m\text{-ReN}_2$ 的弹性常数 C_{ij} 、弹性模量 (B 、 G 、 E)、德拜温度 Θ 、声速 (v_p 、 v_s 、 v_m) 随压强的变化关系。研究发现, 除个别弹性常数外, 这些物理量都随压强的增加而增加。此外, 还根据比值 B/G 及泊松比 σ 估测了 $\text{C2}/m\text{-ReN}_2$ 的脆脆性, 并理论计算了 $\text{C2}/m\text{-ReN}_2$ 的维氏硬度。

参考文献:

- [1] OYAMA S T. Crystal structure and chemical reactivity of transition metal carbides and nitrides [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1992, 96(2): 442–445.
- [2] LÉVY F, HONES P, SCHMID P E, et al. Electronic states and mechanical properties in transition metal nitrides [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 120/121: 284–290.
- [3] IVANOVSKII A L. Platinum group metal nitrides and carbides: synthesis, properties and simulation [J]. *Russian Chemical*

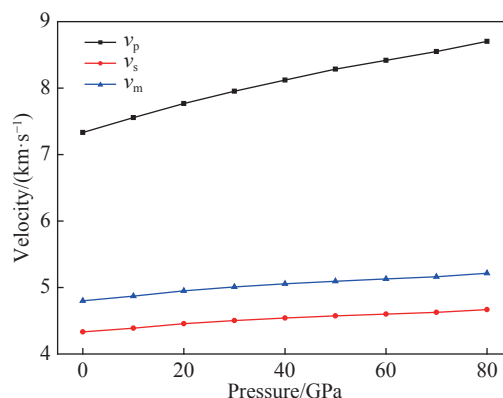


图 4 0 K 条件下 $\text{C2}/m\text{-ReN}_2$ 的各个声速 (v_p 、 v_s 、 v_m) 与压强 p 的变化关系

Fig. 4 The compressional wave velocity, shear wave velocity and averaged wave velocity for $\text{C2}/m\text{-ReN}_2$ as a function of pressure at 0 K

- Reviews, 2009, 78(4): 303–318.
- [4] GILMAN J J, CUMBERLAND R W, KANER R B. Design of hard crystals [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2006, 24(1/2): 1–5.
- [5] HAINES J, LEGER J M, BOCQUILLON G. Synthesis and design of superhard materials [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2001, 31(1): 1–23.
- [6] CROWHURST J C, GONCHAROV A F, SADIGH B, et al. Synthesis and characterization of the nitrides of platinum and iridium [J]. *Science*, 2006, 311(5765): 1275–1278.
- [7] GREGORYANZ E, SANLOUP C, SOMAYAZULU M, et al. Synthesis and characterization of a binary noble metal nitride [J]. *Nature Materials*, 2004, 3(5): 294–297.
- [8] YOUNG A F, SANLOUP C, GREGORYANZ E, et al. Synthesis of novel transition metal nitrides IrN_2 and OsN_2 [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 96(15): 155501.
- [9] ZHAO E, WU Z. Structural, electronic and mechanical properties of ReN_2 from first principles [J]. *Computational Materials Science*, 2008, 44(2): 531–535.
- [10] LI Y, ZENG Z. New potential super-incompressible phase of ReN_2 [J]. *Chemical Physics Letters*, 2009, 474(1/2/3): 93–96.
- [11] DU X P, WANG Y X, LO V C. Investigation of tetragonal ReN_2 and WN_2 with high shear moduli from first-principles calculations [J]. *Physics Letters A*, 2010, 374(25): 2569–2574.
- [12] KAWAMURA F, YUSA H, TANIGUCHI T. Synthesis of rhenium nitride crystals with MoS_2 structure [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(25): 251910.
- [13] WANG Y, YAO T, YAO J L, et al. Does the real ReN_2 have the MoS_2 structure? [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(1): 183–187.
- [14] WANG Y, LV J, ZHU L, et al. Crystal structure prediction via particle-swarm optimization [J]. *Physical Review B*, 2010, 82(9): 094116.
- [15] BOUHEMADOU A, KHENATA R. Pseudo-potential calculations of structural and elastic properties of spinel oxides ZnX_2O_4 ($\text{X} = \text{Al, Ga, In}$) under pressure effect [J]. *Physics Letters A*, 2006, 360(2): 339–343.
- [16] LOUAIL L, MAOUCHE D, ROUMILI A, et al. Calculation of elastic constants of 4d transition metals [J]. *Materials Letters*, 2004, 58(24): 2975–2978.
- [17] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14(11): 2717–2744.
- [18] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. *Physical Review B*, 1990, 41(11): 7892–7895.
- [19] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [20] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. *Physical Review B*, 1992, 46(11): 6671–6687.
- [21] PFROMMER B G, COTE M, LOUIE S G, et al. Relaxation of crystals with the quasi-Newton method [J]. *Journal of Computational Physics*, 1997, 131(1): 233–240.
- [22] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Physical Review B*, 1976, 13(12): 5188–5192.
- [23] WALLACE D C. Thermodynamics of crystals [M]. New York: Wiley, 1972: 582.
- [24] WANG J, LI J, YIP S, et al. Mechanical instabilities of homogeneous crystals [J]. *Physical Review B*, 1995, 52(17): 12627–12635.
- [25] BARRON T H K, KLEIN M L. Second-order elastic constants of a solid under stress [J]. *Proceedings of the Physical Society*, 1965, 85(3): 523–532.
- [26] BIRCH F. Finite elastic strain of cubic crystals [J]. *Physical Review*, 1947, 71(11): 809–824.
- [27] ZHAO Z L, BAO K, LI D, et al. Nitrogen concentration driving the hardness of rhenium nitrides [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 4797.
- [28] WATT J P. Hashin-Shtrikman bounds on the effective elastic moduli of polycrystals with orthorhombic symmetry [J]. *Journal of Applied Physics*, 1979, 50(10): 6290–6295.

- [29] HILL R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate [J]. [Proceedings of the Physical Society, Section A](#), 1952, 65(5): 349.
- [30] PUGH S F. XCII Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals [J]. [The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science](#), 1954, 45(367): 823–843.
- [31] FRANTSEVICH I N, VORONOV F F, BOKUTA S A. Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators [M]. Kiev: Naukova Dumka, 1983: 60–180.
- [32] IVANOVSKII A L. Microhardness of compounds of rhenium with boron, carbon, and nitrogen [J]. [Journal of Superhard Materials](#), 2012, 34(2): 75–80.
- [33] TIAN Y J, XU B, ZHAO Z S. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals [J]. [International Journal of Refractory Metals and Hard Materials](#), 2012, 33: 93–106.

Elastic Properties of ReN_2 under High Pressure

LEI Huiru, ZHANG Lihong

(*Department of Basic, Shanxi Institute of Technology, Yangquan 045000, China*)

Abstract: Super hard materials have wide applications in industry, such as cutting tools, abrasive materials, wear resistant coatings. As one of the $5d$ transition metals double nitrogen compound, ReN_2 contains both covalent bond, ionic bond and metallic bonding. In view of its many excellent physical properties, such as high hardness, high melting point and corrosion resistance, ReN_2 earns much research interests. This article has calculated the structural properties of $C2/m\text{-ReN}_2$ under zero temperature and zero pressure using the plane wave pseudo-potential method of density functional theory, and has studied the mechanical structure stability and elastic properties of $C2/m\text{-ReN}_2$ under high pressure for the first time. The relations of the elastic constants, various modulus of elasticity, Debye temperature and the sound speed of $C2/m\text{-ReN}_2$ with the pressure have obtained. In addition to the individual elastic constants, these quantities increase with the increase in pressure. In addition, we have also predicted the toughness and brittleness of $C2/m\text{-ReN}_2$, and have estimated the Vickers hardness of $C2/m\text{-ReN}_2$.

Keywords: ReN_2 ; mechanical structure; elastic property; hardness