

TiB₂ 和 TiB 弹性性质的理论计算

姚 强, 邢 辉, 孟丽君, 孙 坚

(上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘 要: 采用基于密度函数理论的赝势平面波方法和广义梯度近似对 TiB₂ 和 TiB 化合物的弹性性质和电子结构进行了理论计算, 并用 Voigt-Reuss-Hill 方法计算得到多晶体的弹性模量和切变模量。结果表明: TiB₂ 和 TiB 的弹性模量分别为 599 GPa 和 443 GPa, 切变模量分别为 268.5 GPa 和 193.5 GPa, Pugh 定律和泊松比等经验判据表明 TiB₂ 比 TiB 脆性更大; 并从这两种化合物的电子结构对其弹性性质的差异进行了讨论。

关键词: 弹性性质; 电子结构; 第一性原理

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Theoretical calculation of elastic properties of TiB₂ and TiB

YAO Qiang, XING Hui, MENG Li-jun, SUN Jian

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: First-principles calculations were carried out to investigate the elastic properties and electronic structure of TiB₂ and TiB, using the method of ultrasoft pseudopotential within the generalized gradient approximation based on density functional theory. The moduli of the polycrystals for TiB₂ and TiB were calculated from the theoretical elastic constants by Voigt-Reuss-Hill averaging scheme. The calculated results of elastic properties agree well with the experimental values and those calculated in the literature. Based on several empirical criterions of Pugh rule and Poisson's ratio ν , TiB₂ and TiB are brittle in nature, and the brittleness of TiB₂ is higher than that of TiB. The difference in elastic properties between TiB₂ and TiB is discussed with their electronic structures.

Key words: elastic properties; electronic structure; first-principles

硼化物具有许多优良的物理及力学特性, 近年来一直备受人们的关注, 钛硼化物就是其中的一种^[1-3]。TiB₂ 具有熔点高、弹性模量和硬度高等特点, 作为硬质材料或复合材料增强体已经得到广泛应用^[4]; TiB 可以在钛基复合材料中作为增强体使用而受重视^[5]。TiB₂ 和 TiB 化合物都可以作为增强体材料使用, 主要是因为其高弹性模量特性。一般材料的弹性模量可以通过实验方法测得, 但对于难以测试的块体材料(如 TiB)或材料中析出相的弹性模量存在一定困难。近年来, 由于第一性原理对材料弹性性质的理论计算结果

与实验值有很好的一致性, 已成为研究材料弹性性质的重要手段^[6-12]。目前基于密度函数理论的第一性原理计算方法主要有赝势平面波(PPW)和全势线性级加平面波(FLAPW)两种, 因为赝势平面波方法的计算量明显小于全势线性级加平面波方法, 所以在计算案例不涉及到原子近核区域性质时, 可采用赝势平面波方法以节省计算时间, 同时可获得足够精确的计算结果。本文作者采用赝势平面波方法和广义梯度近似条件对 TiB₂ 和 TiB 的弹性性质进行系统的研究, 并从电子结构对这二种化合物弹性性质的差异进行分析和讨论。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50571063); 上海市重点基础资助项目(04JC14054)

收稿日期: 2007-01-10; 修订日期: 2007-05-22

通讯作者: 孙 坚, 教授; 电话: 021-54745593; E-mail: jsun@sjtu.edu.cn

1 计算方法

采用基于密度函数理论(DFT)的赝势平面波方法^[13], 并采用广义梯度近似(GGA)来处理交换关联能, 交换关联势取 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)形式^[14]。采用超软赝势, 分别将 Ti 的 $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ 和 B 的 $2s^2 2p^1$ 当作价电子, 其它轨道的电子则视为芯电子。平面波截断能取 400 eV, 倒空间中 k 点间的距离选为 0.4 nm^{-1} 。采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 方法对晶胞的晶格常数和晶胞内各原子所占据的具体位置进行了充分的驰豫优化计算^[15]。自洽循环计算的收敛值设为 $1 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$, 各原子间相互作用力低于 0.02 eV/nm 。TiB₂ 属于六方结构, 其空间群为 P6/mmm, 单胞中含有 3 个原子^[16]; 而 TiB 属于正交结构, 空间群为 Pnma, 单胞中含有 8 个原子^[17]。TiB₂ 和 TiB 的晶体结构模型如图 1 和 2 所示。

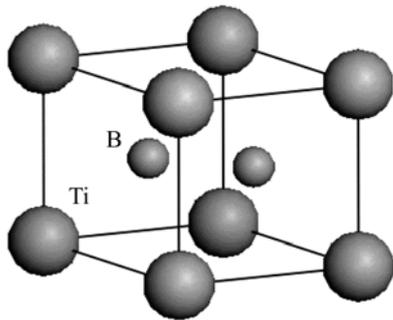


图 1 TiB₂ 的晶体结构

Fig.1 Crystal structure of TiB₂

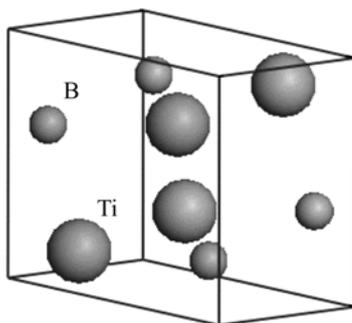


图 2 TiB 的晶体结构

Fig.2 Crystal structure of TiB

不同晶系的晶体具有不同数量的独立弹性常数。六方晶系的 TiB₂ 具有 5 个独立的弹性常数(C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} 和 C_{44}), 而正交晶系的 TiB 则具有 9 个独立的弹性常数(C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{12} , C_{13} , C_{23} , C_{44} , C_{55}

和 C_{66})。为了计算晶体的弹性常数, 可先对晶胞进行不同的弹性变形, 然后算出变形后的能量, 并通过此能量与未变形晶胞的能量差, 求出弹性应变能, 进而利用弹性常数与应变能的关系计算得到弹性常数。弹性应变能计算式为

$$U = \Delta E / V_0 = 1/2 \sum_i \sum_j C_{ij} e_i e_j \quad (1)$$

其中 ΔE 为变形前后晶胞的能量差值; V_0 为原始晶胞的体积; C_{ij} 为弹性常数; e_i 和 e_j 为应变。对 TiB₂ 而言, 可采用如下两种变形模式: 1) $e_3 = x$; 2) $e_1 = e_4 = x$ 。而求 TiB 的弹性常数, 则要采用以下 3 种变形模式: 1) $e_1 = e_4 = x$; 2) $e_2 = e_5 = x$; 3) $e_3 = e_6 = x$ 。

2 计算结果与讨论

2.1 弹性性质

首先对 TiB₂ 和 TiB 晶胞进行晶格常数和原子位置优化, 优化后得到的平衡晶格常数见表 1。从表 1 可以看出, TiB₂ 的平衡晶格常数为 $a=0.3006 \text{ nm}$, $c=0.3211 \text{ nm}$, 与实验值相近; 同样 TiB 的平衡晶格常数也与实验值吻合。

采用优化后的 TiB₂ 和 TiB 晶胞计算其弹性常数, 计算结果列于表 2 和表 3。采用计算得到的弹性常数可以计算出 TiB₂ 和 TiB 的体模量 K 、弹性模量 E 、切变模量 G 和泊松比 ν 等弹性性质参数。在多晶材料弹

表 1 TiB₂ 和 TiB 晶胞的平衡晶格常数

Table 1 Equilibrium and experimental lattice constants for TiB₂ and TiB(nm)

Compound	a	b	c
TiB ₂	0.3006	0.3006	0.3211
	0.3030 ^[18]	0.3030 ^[18]	0.3232 ^[18]
TiB	0.6088	0.3035	0.4554
	0.6120 ^[19]	0.3060 ^[19]	0.4560 ^[19]

表 2 TiB₂ 晶体的弹性常数

Table 2 Calculated elastic constants for TiB₂(GPa)

Method	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
Present calculation	673	65	101	473	267	304
FLAPW ^[20]	650	79	100	443	256	285
Experimental ^[21]	660	48	93	432	260	306

表 3 TiB 晶体的弹性常数

Table 3 Calculated elastic constants for TiB(GPa)

Method	C ₁₁	C ₂₂	C ₃₃	C ₁₂	C ₁₃
Present calculation	425	529	409	86	106
FLAPW ^[19]	411	524	410	91	107
Method	C ₂₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆	
Present calculation	61	201	182	224	
FLAPW ^[19]	61	189	186	193	

性模量的理论估算方面, Hill 通过极值原理证明, Voigt 和 Reuss 模型的计算结果是弹性常数的上下限。Hill 模型则将 Voigt 和 Reuss 模型的计算结果取一个简单的算术平均即 VRH 平均, 其结果和实际测定值更为一致^[22]。Hill 模型即 VRH 平均法计算多晶体材料体模量 K 和切变模量 G 的计算式为

$$K_H = \frac{1}{2}(K_R + K_V) \quad (2)$$

$$G_H = \frac{1}{2}(G_R + G_V) \quad (3)$$

对六方晶系的晶体, 采用 Voigt 和 Reuss 模型计算 K 和 G 的计算式为

$$K_V = \frac{1}{2}[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] \quad (4)$$

$$K_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (5)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{33} - 2C_{13} + 6C_{44} + 5C_{66}) \quad (6)$$

$$G_R = \frac{5}{2} \times \frac{((C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2)^2 C_{44} C_{66}}{3K_V C_{44} C_{66} + ((C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2)^2 (C_{44} + C_{66})} \quad (7)$$

采用 Voigt 和 Reuss 模型计算正交晶系晶体的 K 和 G 的计算为

$$K_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + C_{23} + C_{13}) \quad (8)$$

$$K_R = \frac{1}{(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{23} + S_{13})} \quad (9)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{1}{15}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) + \frac{1}{5}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (10)$$

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

式中 S_{ij} 为 C_{ij} 的逆矩阵。弹性模量 E 和泊松比 ν 的计算式为

$$E = \frac{9KG}{(3K + G)} \quad (12)$$

$$\nu = \frac{(3K - E)}{6K} \quad (13)$$

采用上述公式计算出的 TiB₂ 和 TiB 材料的弹性模量、切变模量、体模量和泊松比见表 4。

从表 2 可以看出, 本文采用基于密度函数理论 (DFT) 的赝势平面波方法关于 TiB₂ 弹性常数的计算结果与实验值基本吻合。从表 4 可以看出, TiB₂ 的切变模量、体模量和弹性模量都明显大于 TiB 材料。TiB 的弹性模量虽比 TiB₂ 低, 但相对于一般金属材料而言其模量仍是很高的, 如纯钛的弹性模量仅在 120 GPa 左右。TiB₂ 材料的弹性模量、切变模量和体模量的计算值均略大于实验值。Ormeci 等^[23]在其它晶体材料的计算中也发现有类似的结果, 并认为目前第一性原理的计算方法会高估原子的结合强度, 从而导致计算得到的晶胞平衡体积比实验值小^[23]; 而且由于第一性原理计算所得结果均是在 0 K 基态条件下的, 所以弹性模量的计算值通常大于实验值。目前虽还没有 TiB 材料弹性模量的实验测量结果, 但是有学者通过测量不

表 4 TiB₂ 和 TiB 材料的体模量、切变模量、弹性模量和泊松比Table 4 Bulk moduli, shear moduli, elastic moduli(Gpa) and Poisson's ratio for TiB₂ and TiB

Compound	Method	K _V	K _R	K _H	G _V	G _R	G _H	E	G/K	ν
TiB ₂	Present Calculation	261	257	259	271	266	268.5	599	1.04	0.11
	FLAPW ^[20]			251				585		0.12
	Experimental ^[21]			240			259	569	1.08	0.11
TiB	Present Calculation	208	206	207	195	192	193.5	443	0.93	0.14
	FLAPW ^[19]	207	206	206.5	186	183	184.5	427	0.89	0.15

同含量 TiB 的钛基复合材料的弹性模量来近似推算 TiB 的模量, TiB 多晶材料的弹性模量和切变模量估算值分别为 371 GPa 和 169 GPa^[19], 均低于本文理论计算值。应该指出关于 TiB 的弹性模量和切变模量的第一性原理计算结果具有更高的正确性。上述计算结果还表明本文采用赝势平面波方法计算得到的 TiB₂ 和 TiB 的弹性常数和弹性性质与 Panda 等人采用全势线性级加平面波方法计算得到的结果相近。

2.2 电子结构

为了揭示 TiB 和 TiB₂ 具有不同弹性性质的物理本质, 本文计算了 TiB 和 TiB₂ 的总态密度(DOS)和分态密度分布(PDOS)。图 3 和图 4 所示分别为 TiB 和 TiB₂ 的态密度分布计算结果, 其中能量值在 0 eV 位置处的垂直实线表示 Fermi 能的位置。从图 3 和图 4 可以清楚地看出存在着一个能区分出 DOS 中的高能反键态和低能成键态区域的峰谷, 并且在 TiB₂ 的 DOS 图中此峰谷更加明显。由图 3 可知, TiB 的总态密度主要由 Ti 原子的 3d 态和 B 原子的 2p 态杂化而成; 并且在 DOS 靠近 Fermi 面的低能区域, Ti 原子的 3d 态的贡献占主导地位。但由图 4 可以看出, 虽然 TiB₂ 的总态密度也主要由 Ti 原子的 3d 态和 B 原子的 2p 态杂化而形成, 但在 DOS 靠近 Fermi 面的低能成键区域, B 原子的 2p 态的贡献占主导地位。这是因为 B 原子的电负性高于 Ti 原子, 在 TiB₂ 中 Ti—B 离子键的键合能力比 B—B 共价键的键合能力弱, Panda 等^[19-20]在研究中也得出类似的结论^[19-20]。另外, 结合图 3 和图 4 还可以看出, 在 TiB₂ 中 Ti 原子的 3d 态和 B 原子的 2p 态的杂化程度比 TiB 高。由于上述电子结构的差异, 决定了 TiB₂ 的弹性模量比 TiB 的高。

Pugh^[24]曾提出过一个预测材料的延/脆性的经验判据, 即通过切变模量 G 与体模量 K 的比值来判断

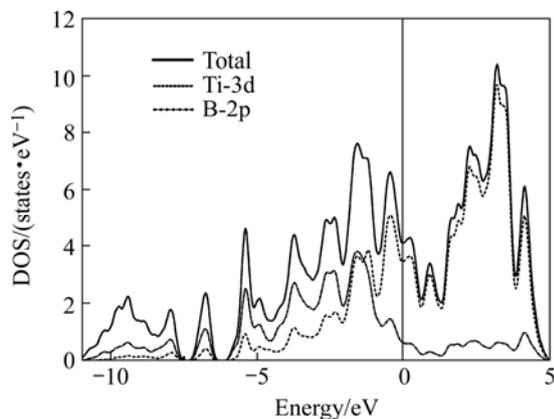


图 3 TiB 的态密度计算结果

Fig.3 Density of states of TiB

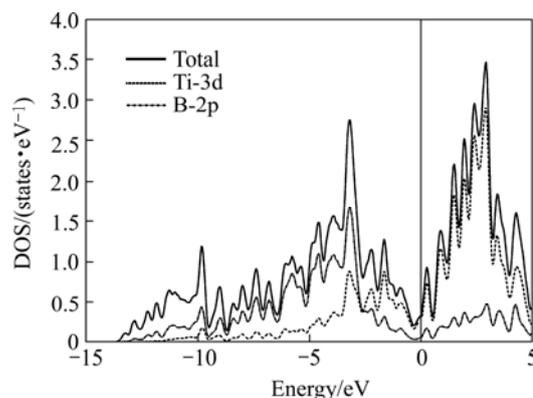


图 4 TiB₂ 的态密度计算结果

Fig.4 Density of states of TiB₂

金属材料的延性或脆性。如果这一比值 $G/K < 0.5$, 材料呈延性; 反之, 材料则呈脆性。这一判据已被广泛应用于分析金属间化合物和类金属间化合物的延性或脆性。从表 4 可以看出, TiB₂ 和 TiB 的 G/K 值都远大于 0.5, 说明它们都是具有很大脆性的化合物, 比较而言, TiB₂ 的脆性更高一些。另外, 泊松比 ν 的大小也可用来衡量金属和金属间化合物的脆性。对延性材料而言, 泊松比 ν 一般为 1/3; 而脆性材料的泊松比 ν 一般小于 1/3。由表 4 可知, 材料 TiB₂ 和 TiB 的泊松比 ν 远小于 1/3, 所以再次说明 TiB₂ 和 TiB 都是具有很大脆性的化合物材料。

3 结论

1) TiB₂ 的弹性模量和切变模量分别为 599 GPa 和 268.5 GPa, TiB 的弹性模量和切变模量分别为 443 GPa 和 193.5 GPa, 该计算结果与已报道的实验结果基本吻合; Pugh 定律和泊松比等经验判据还表明 TiB₂ 比 TiB 脆性更大。

2) TiB₂ 和 TiB 的总态密度均主要由 Ti 原子的 3d 态和 B 原子的 2p 态杂化而形成; 但在 Fermi 能附近低能区域, TiB₂ 是 B 原子的 2p 态占主导地位; 而 TiB 则是 Ti 原子的 3d 态占主导地位。另外 TiB₂ 中 Ti 原子的 3d 态和 B 原子的 2p 态的杂化程度比 TiB 的高。上述电子结构的差异导致 TiB₂ 的弹性模量比 TiB 的高。

REFERENCES

- [1] Han Y F, Dai Y B, Shu D, et al. First-principles study of TiB₂(0001) surfaces[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2006, 18(17): 4197-4205.
- [2] Yeh C L, Teng G S. Use of BN as a reactant in combustion

- synthesis of TiN-TiB₂ composites under nitrogen pressure [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 417(1/2): 109–115.
- [3] Qin Y, Zhang D, Lu W J, et al. Oxidation behavior of in situ synthesized (TiB+TiC)/Ti-Al composites[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(19): 2339–2345.
- [4] 宋文杰, 钟 晖. TiB₂制备方法及其研究新进展[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2005, 33(2): 47–52.
SONG Wen-Jie, ZHONG Hui. Preparation and the New Development of TiB₂[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2005, 33(2): 47–52.
- [5] Feng H B, Zhou Y, Jia D C, et al. Growth mechanism of in situ TiB whiskers in spark plasma sintered TiB/Ti metal matrix composites[J]. *Crystal Growth & Design*, 2006, 6(7): 1626–1630.
- [6] Hong S, Fu C L, Yoo M H. Elastic properties and stacking fault energies of Cr₂Ta[J]. *Intermetallics*, 1999, 7(10): 1169–1172.
- [7] 孙 坚, 姚 强. ZrCr₂ Laves 相弹性性质和堆垛层错能的第一性原理计算[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(7): 1166–1170.
SUN Jian, YAO Qiang. First-principles study of elastic properties and stacking fault energies of ZrCr₂ Laves phase[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(7): 1166–1170.
- [8] 张立云, 彭永进, 金庆华, 等. 单壁纳米管的弹性性质[J]. *物理学报*, 2006, 55(8): 4193–4196.
ZHANG Li-yuan, PENG Yong-jing, JIN Qing-hua, et al. Elastic properties of single-wall nanotubes[J]. *Acta physica Sinica*, 2006, 55(8): 4193–4196.
- [9] Chan K S, Lee Y D, Pan Y M. First-principles computations of mechanical properties of Ni₂Cr and Ni₂Mo[J]. *Metall Mater Trans A*, 2006, 37(3): 523–537.
- [10] Shang S L, Wang Y, Liu Z K. First-principles elastic constants of α - and θ -Al₂O₃[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(10): 101–909.
- [11] Louail L, Maouche D, Roumili A, et al. Calculation of elastic constants of 4d transition metals[J]. *Materials Letters*, 2004, 58: 2975–2978.
- [12] Louail L, Maouche D, Roumili A, et al. Pressure effect on elastic constants of some transition metals[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 91: 17–20.
- [13] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. *Physical Review B*, 1990, 41(11): 7892–7895.
- [14] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [15] Fischer T H, Almlof J. General methods for geometry and wave-function optimization[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96: 9768–9774.
- [16] Donnay J D H, Ondik H M. Crystal data determinative tables II: Inorganic compounds[M]. Washington: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1973: 116.
- [17] Decker B F, Kasper J S. The crystal structure of TiB[J]. *Acta Crystallographica*, 1954, 7: 77–80.
- [18] Post B, Glaser F W, Moskowitz D. Transition metal diborides[J]. *Acta Metallurgica*, 1954, 2: 20–25.
- [19] Panda K B, Ravi Chandran K S. First principles determination of elastic constants and chemical bonding of titanium boride (TiB) on the basis of density functional theory[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54: 1641–1657.
- [20] Panda K B, Ravi Chandran K S. Determination of elastic constants of titanium diboride (TiB₂) from first principles using FLAPW implementation of the density functional theory[J]. *Computational Materials Science*, 2006, 35: 134–150.
- [21] Spoor P S, Maynard J D, Pan M J, et al. Elastic constants and crystal anisotropy of titanium diboride[J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 70(15): 1959–1961.
- [22] Anderson O L. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants[J]. *The Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1963, 24: 909–917.
- [23] Ormeci A, Chu F, Wills J M, et al. Total-energy study of electronic structure and mechanical behavior of C15 Laves phase compounds: NbCr₂ and HfV₂[J]. *Physical Review B*, 1996, 54: 12753–12762.
- [24] Pugh S F. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals[J]. *Philosophical Magazine*, 1954, 45: 823–843.

(编辑 陈爱华)