



弹性软模决定材料硬度

于荣^{①*}, 张祺^①, 詹倩^②^① 清华大学材料学院, 北京电子显微镜中心及先进材料教育部重点实验室, 北京 100084;^② 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

* 联系人, E-mail: ryu@tsinghua.edu.cn

2013-04-21 收稿, 2013-06-25 接受, 2013-08-21 网络版发表

国家自然科学基金(51071092, 50971015)、国家重点基础研究发展计划(2011CB606406, 2009CB623701)、科技部创新方法项目(2010IM031300)、新世纪优秀人才支持计划和教育部留学回国人员启动基金资助

摘要 利用第一原理计算研究了共价晶体和离子晶体的单晶弹性常数及机械硬度. 结果表明, 对材料硬度起主导作用的是最软的弹性形变模式, 而非普遍认为弹性模量的平均值. 这体现了力学稳定性及各向异性在决定材料硬度时的重要作用. 以碳化钨为例展示了上述理念在材料设计中的应用. 通过氮或铌的合金化调节费米能级, 从而强化最软的弹性模式, 可以进一步提高这种硬质材料的硬度.

关键词

硬度

弹性常数

弹性本征模

各向异性

寻找超硬材料一直是科学界面临的挑战, 在实验与理论研究方面都备受关注^[1-7]. 可靠的硬度值评估对超硬材料的设计与合成至关重要. 一般来说, 硬度描述的是材料在力学负荷下抵抗变形的能力^[8]. 实验方面, 硬度的测量比较直接, 主要是各种压痕实验, 如 Vickers 测试与 Knoop 测试^[9]. 这也是硬度测试被广泛用于表征材料与矿物的原因^[1,8]. 然而在理论方面, 由于硬度测试涉及不同类型的形变过程, 包括弹性、塑性及断裂, 其理论机制很复杂^[8]. 因此, 硬度值的理论预测一直比较困难.

为了理解材料硬度的控制因素, 并建立搜索新型超硬材料的可靠指标, 人们致力于寻找材料硬度与其他性质间的关联^[10-16]. 最常用的指标与材料的弹性有关, 如体模量与剪切模量^[3,4,14,17]. 晶体弹性从本质上讲是各向异性的, 可以用四阶张量或 6×6 矩阵表示^[18]. Hooke 定律用 Voigt 符号可以写作^[18]:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{14} & c_{24} & c_{34} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{15} & c_{25} & c_{35} & c_{45} & c_{55} & c_{56} \\ c_{16} & c_{26} & c_{36} & c_{46} & c_{56} & c_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

其中 ε_i 为应变, σ_i 为应力, c_{ij} 为单晶弹性常数(刚度常数). 除了实验测量, 单晶弹性常数还可由第一性原理计算方便地得出^[19-21]. 单晶弹性常数包含许多信息, 如力学性能, 原子间相互作用, 还被用于相稳定性^[22]与相变^[23]的研究. 晶体的力学稳定性要求弹性常数矩阵是正定的. 力学稳定条件也常被称为 Born 稳定性判据^[24]. 此外, 力学稳定性也与本征值相关. 对于力学稳定的晶体, 其弹性常数矩阵的所有本征值必须为正值^[25].

超硬材料常以多晶形态合成与测试, 它们的力学性能通常被认为是各向同性的. 为了消除单晶的弹性各向异性, 硬度的估计一般需要对单晶弹性常数求取向平均. 体模量通常用于预测超硬质材料^[12,14,26,27], 这是因为硬度及体模量都与原子间力相关. 硬度与杨氏模量或剪切模量(平均值或者单一的弹性刚度常数 c_{44})间的相关性也是众所周知的^[4,8,17,28]. 实际上, 与体模量相比, 剪切模量与材料硬度的相关性更好^[4,17]. 大的体模量是指该材料难以压缩, 但却不一定是超硬材料^[4,17,29]. 关联硬度和能隙^[30]及键强^[31]的经验公式也被提出. 有人指出这些经验公式^[30,31]隐含着剪切模量的影响^[32].

尽管弹性常数中包含了丰富的信息, 在硬度与

引用格式: 于荣, 张祺, 詹倩. 弹性软模决定材料硬度. 科学通报, 2014, 59: 880-886**英文版见:** Yu R, Zhang Q, Zhan Q. Softest elastic mode governs materials hardness. Chin Sci Bull, 2014, 59, doi: 10.1007/s11434-013-0075-5

弹性的关联中,通常只考虑平均弹性模量或者弹性刚度常数 c_{44} ^[3,4,8].单晶弹性常数中的丰富信息并没有被很好地挖掘.比如,弹性常数矩阵的本征值描述了材料在每种独立弹性模式中抵抗形变的能力,负的本征值说明该材料连本身的点阵结构都无法维持,更不用说在力学负荷下的抗变形能力了.

本文通过系统地分析多种材料的单晶弹性常数,发现材料硬度与弹性常数矩阵的本征值紧密联系,即硬度主要受最小本征值控制,而非单晶弹性常数的取向平均值.结果表明了力学稳定性与弹性各向异性在决定材料硬度方面的重要性,体现了材料硬度的木桶效应,即最软弹性模式决定材料硬度的极限.以碳化钨为模型系统,展示了上述理念在硬质材料设计中的应用.

1 计算方法

我们需要材料的硬度与弹性数据来建立这两种性质间的关系.材料硬度的实验数据表现出明显的分散性,原因主要包括不同的测量方法、样品晶粒尺寸以及载荷的大小^[33].Gao 等人^[30]及 Šimunek 等人^[31]对共价晶体及离子晶体的硬度的实验数据进行了比较全面的汇总.实验的单晶弹性常数较不容易获得,特别是低对称性的晶体.此外,实验弹性常数也呈现数据分散.为了保持数据的一致性,本研究所有的单晶弹性常数都通过密度泛函理论计算得来.采用通用线性独立耦合应变方法(ULICS)^[21]进行计算,所需的应力张量是由基于密度泛函理论的投影缀加波方法(VASP 代码)计算得出^[34,35].对于交换关联泛函,使用 Perdew-Zunger 参数化的局域密度近似(LDA)^[36],并使用 Monkhorst-Pack 网格对布里渊区进行积分^[37].对布里渊区的 k 点取样及平面波截止能量进行了测试,以保证总能量收敛到 1 meV/原子.结构弛豫到力与应力分别降至 0.005 eV/Å 和 0.05 GPa.

基于单晶常数,通过 Voigt-Reuss-Hill 平均方案算出体模量、杨氏模量、以及剪切模量^[38].由于晶体中弹性形变是各向异性的,除了平均弹性模量外,我们还考虑了由单晶弹性常数导出的弹性本征模.一般来说,晶体的应变能 U 可以表示为^[18]

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^6 c_{ij} e_i e_j, \quad (2)$$

其中 c_{ij} 为弹性刚度,表示为 6×6 矩阵形式, e_i 为应变,表示为 6×1 矩阵. c_{ij} 矩阵为对称实数矩阵,可以对角

化.对角化后,上述方程可表示为

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \lambda_i \tilde{e}_i^2, \quad (3)$$

其中 λ_i 为矩阵 c_{ij} 的本征值, $\tilde{e}_i$ 为本征矢量.在对角化形式中,应变能是由本征应变模式来表示的.这些本征模是相互独立的,就好像晶格振动中各简正模式是相互独立的一样.通常弹性本征值是单晶弹性常数的组合.本征值描述了相应的弹性本征模在给定的力学载荷作用下抵抗变形的能力^[25].由于各种弹性本征模式是相互独立的,相较于平均弹性模量(如体模量、剪切模量等),本征模能更好地描述弹性各向异性.

2 结果与讨论

2.1 弹性-硬度间的联系

表 1 列出了一些共价化合物及离子化合物的平均弹性常数以及单晶弹性常数矩阵的本征值.硬度的实验数据取自 Gao 等人^[30]及 Šimunek 等人^[31]汇编的表格,主要是多晶数据.为了比较硬度及弹性性质间的联系,对计算结果及实验硬度值进行拟合,如图 1(a)~(d)所示.拟合参量及拟合质量列于表 2.

拟合优度表明剪切模量与硬度的关联性比体模量好,这与之前观察到的结果一致^[4,17].杨氏模量的相关性处于体模量与剪切模量之间,硬度与弹性常数矩阵的最小本征值 λ_1 的相关性最好.此最小本征值代表了固体的最软弹性模式,而非平均弹性模量.这是一种典型的“木桶效应”:不管木桶有多高,储水量总是受最短的那块木板决定.相似地,不管材料的平均弹性模量有多高,它的硬度总是被最软弹性模式限制.

材料硬度与弹性软模间极好的相关性表明了弹性各向异性在决定材料硬度时的重要作用.初看之下,弹性各向异性的重要性似乎很出乎意料,因为材料硬度通常在多晶体系测量,而多晶一般是力学各向同性的.另一个出乎意料的地方与弹性本身的定义有关.弹性常数是在小应变的基础上定义的,而硬度测量则主要涉及一些超出了弹性形变范围的大应变的形变过程.考虑到硬度测量中复杂的形变机制,对弹性与硬度关系的理解需要用到分子动力学或有限元的方法进行数值模拟.我们认为,弹性各向异性在硬度测量中的重要作用可以归因于应力集中^[39,40],

表 1 弹性常数矩阵本征值($\lambda_i, i=1-6$), 体模量(B), 杨氏模量(E), 剪切模量(G)以及实验硬度值(H)^{a)}

化合物	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6	B	G	E	H
Al ₂ O ₃	149	149	155	311	344	772	257	156	390	21
AlN	113	113	130	260	283	634	205	126	314	18
BeO	140	140	161	321	395	688	229	158	386	13
c-BN	467	467	467	625	625	1184	395	398	893	66
金钢石	586	586	586	935	935	1362	454	535	1152	90
RuO ₂	184	184	184	292	292	991	330	168	430	20
β -SiC	249	249	249	259	259	671	224	192	448	34
NaCl	7	7	7	56	56	71	24	13	33	0.3
斯石英	231	252	252	321	430	968	309	220	533	33
Si	76	76	76	96	96	281	94	63	155	11.3
TiC	170	170	170	464	464	890	297	192	475	24.7
WC	252	323	323	504	734	1285	433	308	748	30
AlAs	55	55	58	58	58	216	72	43	108	5
AlP	64	64	66	66	66	258	86	50	125	9.4
α -SiO ₂	27	40	62	63	85	90	24	41	78	8.2
AlSb	41	41	43	43	43	161	54	32	80	4
BAs	155	155	155	211	211	427	142	133	304	19
β -Si ₃ N ₄	99	99	113	227	409	745	247	122	313	21
BP	194	194	194	274	274	507	169	169	380	32
ZrO ₂	69	69	69	431	431	779	260	111	292	11.6
GaAs	63	63	65	65	65	207	69	49	118	7.5
GaN	96	96	115	230	306	584	195	113	285	15.1
GaP	77	77	77	78	78	254	85	59	143	9.5
GaSb	47	47	50	50	50	160	54	37	90	4.5
Ge	76	76	76	76	76	213	71	58	136	8.8
InAs	37	37	44	44	44	173	58	31	79	3.8
InN	49	49	55	110	157	428	143	57	150	9
InP	44	44	48	48	48	203	68	35	90	5.4
InSb	30	30	35	35	35	135	45	25	63	2.2
KCl	7	7	7	51	51	78	26	12	31	0.2
NbC	197	197	197	639	639	988	330	239	578	18
NbN	114	114	114	620	620	1008	336	172	441	17
TiN	191	191	191	493	493	947	316	211	518	17.7
VC	204	204	204	569	569	1034	345	234	572	29
Y ₂ O ₃	73	73	73	108	108	475	158	65	171	7.5
ZnS	46	46	54	54	54	251	84	38	99	1.8
ZnSe	38	38	45	45	45	199	66	32	83	1.4
ZnTe	34	34	38	38	38	159	53	28	71	1

a) 所有数值单位均为 GPa. 实验数据取自文献[30,31]及其中的参考文献

后者因材料的不均匀性与组成多晶的小晶体的各向异性形变相结合而造成. 大多数材料是不均匀的并且含有结构缺陷, 如晶界和第二相颗粒. 在应力作用下, 最软弹性模式比其他模式更易启动, 因而最软模式有更大的应变. 相应地, 当弹性形变在结构缺陷处

受到阻碍, 就会产生应力集中, 并在这些区域诱导塑性形变以及断裂. 这样, 最软弹性模式在硬度测量的整个形变过程中都会起着重要的作用, 不仅包括弹性, 还包括塑性和断裂.

上述过程表明, “木桶效应”在细晶粒材料中的作

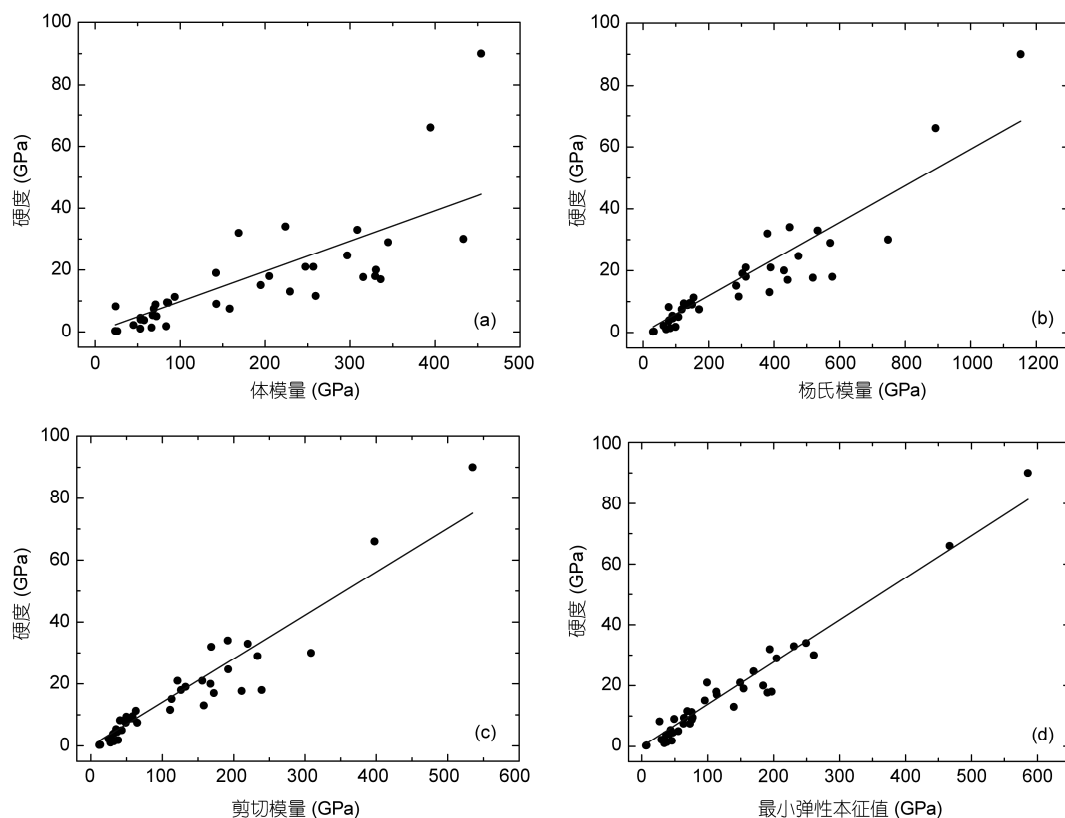


图 1 硬度测量值与晶体弹性间的联系

(a) 体模量; (b) 杨氏模量; (c) 剪切模量; (d) 最软弹性模式的模量(弹性常数矩阵的最低本征值 λ_1). 实线为拟合结果

表 2 实验测量硬度与固体的体模量、杨氏模量、剪切模量以及最软弹性模量之间的线性关系^{a)}

关系	斜率	拟合优度 (判定系数)
$B-H$	0.098 ± 0.008	0.779
$E-H$	0.059 ± 0.003	0.917
$G-H$	0.141 ± 0.006	0.941
λ_1-H	0.139 ± 0.004	0.974

a) 拟合过程中保持截距为零

用会好于粗晶粒材料. 多晶材料中各晶粒所受的分切应力取决于晶粒与外加负载的相对取向, 细晶粒材料中的晶粒更有可能出现适于最软弹性模式形变的取向. 另一方面, 考虑到多晶材料在变形过程中受到的复杂应力状态, 尽管最软的弹性模式对硬度起到决定性的作用, 但也不能完全排除其他弹性模式的影响, 比如次软的弹性模式. 它们在多大程度起作用, 需要进一步研究.

另外需要注意的是, 金属及合金不包括在此研

究中. 金属材料一般有较大的延展性, 且位错行为对金属材料的影响较共价及离子晶体更为显著. 由于加工硬化及 Hall-Petch 关系等与位错相关的现象^[41], 金属材料的实验硬度值一般有更大的离散性. 我们预期, 对于延性金属材料来说, 最软弹性模式确定了材料硬度的下界.

2.2 硬质合金的硬化

“木桶效应”除了在形变物理方面给出新的解释, 还可以应用于硬质材料的设计. 本文以碳化钨(WC)为例进行说明, 该材料在工业中经常被用于钢材切割、钻油井、以及采矿等^[1]. 人们尝试通过合金化进一步提高 WC 的硬度, 发现氮(N)可以提升 WC 的微观硬度及耐磨性^[42,43], 但是对硬化机制还没有清楚的理解. 这里我们尝试用弹性软模的概念解释这个问题. 除了氮, 我们还考虑硼(B)、铼(Re)、钽(Ta)作为置换型合金元素. 它们在周期表中与碳或钨相邻, 这些元素能比较容易地进入 WC 的晶格中. 根据刚

性能带模型, 此类合金元素对基体材料中化学键的改变较小, 否则合金系统会变得不稳定, 并出现相分离. 另一方面, 费米能级会随着合金元素相对其置换的原子的价电子的多少而变化. 典型的通过调节费米能级而调节硬度的例子是 TiC, 其最大硬度出现在 40%(原子百分比, 下同)的碳被氮置换时^[16,44]. 由于氮比碳多一个价电子, 随着氮含量升高, 材料的费米能级也相应地升高. Jhi 等人^[16]研究了 $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x$ 的剪切模量 c_{44} , 发现 c_{44} 的最大值出现在 $x=0.3\sim 0.5$ 时, 即费米能级升高到比纯 TiC 多 0.3~0.5 个价电子时, 由于应变而能量上升较快的能带被更大程度占据, 使变形更加困难. 然而, 更多的价电子将使由于应变而降低能量的能带也被占据, 从而软化材料. 对 $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x$ 来说, c_{44} 恰好是其最低弹性本征值.

本文模拟了合金含量为 25%, 50%, 75% 的 WC 合金, 采用 $2\times 2\times 2$ 的超单胞, 每个胞含 16 个原子, 如图 2(a)~(d)所示. 计算中未考虑 100% 置换的合金. 尽管 N, B, Re 和 Ta 在 WC 中的固溶度尚未精确测定, 但具有 WC 结构的 WN, WB, ReC, TaC 在实际中并不存在, 表明这些元素不能完全置换 WC 中 W 或 C. 这是 WC 合金与 $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x$ 系统不同的地方. 计算结果列于表 3. 所有这些合金都没有负的弹性本征值, 表明它们都是力学稳定的. 在 WC 合金中, 最小弹性本征值是 c_{66} , 或者 c_{44} , 分别代表 xy 平面与 yz 平面的剪切形变. $\text{WC}_{1-x}\text{B}_x$ 的最软模式总是 c_{66} . 对于其他 3 种合金, 最

软模式在高掺杂度时会由 c_{66} 变为 c_{44} .

最软弹性模式如图 3(a)~(d)所示. 对于含 B 和 Ta 的 WC 合金, c_{66} 和 c_{44} 随着合金元素含量上升而下降, 这表明 B 和 Ta 会软化材料. 而含有元素 N 和 Re 的合金则表现出有趣的现象, c_{66} 及 c_{44} 随着合金含量的升高有着不同的趋势. 随着 N 及 Re 含量的升高, c_{44} 值降低, 而 c_{66} 值则升高, 且最软本征值在 $x_{\text{N}}=0.3$ 和 $x_{\text{Re}}=0.4$ 时达到最大值, 意味着 WC 的硬度在相应的合金含量时会达到最大值. 由于 N 和 Re 分别比 C 和 W 多一个价电子, 表明 WC 合金的硬化效应是由费米能级

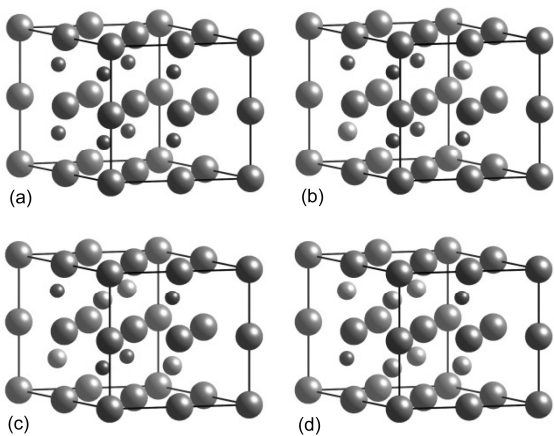


图 2 (a) WC 超晶胞; (b) $\text{WC}_{0.75}\text{N}_{0.25}$ 超晶胞; (c) $\text{WC}_{0.50}\text{N}_{0.50}$ 超晶胞; (d) $\text{WC}_{0.25}\text{N}_{0.75}$ 超晶胞

大球代表 W 原子, 中等球代表 N 原子, 最小球代表 C 原子

表 3 WC 合金的计算弹性常数以及相应的本征值(GPa)^{a)}

	c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{33}	c_{44}	c_{66}	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6
WC	761	257	195	1000	323	252	252	323	323	504	734	1285
$\text{WC}_{0.75}\text{B}_{0.25}$	663	271	203	863	288	196	196	288	288	392	609	1188
$\text{WC}_{0.50}\text{B}_{0.50}$	566	289	206	750	223	138	138	223	223	276	506	1099
$\text{WC}_{0.25}\text{B}_{0.75}$	495	273	234	619	188	111	111	188	188	222	354	1033
$\text{WC}_{0.75}\text{N}_{0.25}$	786	234	208	972	291	276	276	291	291	552	701	1291
$\text{WC}_{0.50}\text{N}_{0.50}$	800	219	205	968	229	291	229	229	291	581	703	1285
$\text{WC}_{0.25}\text{N}_{0.75}$	744	225	250	877	170	259	170	170	259	519	566	1280
$\text{W}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}\text{C}$	681	269	179	928	271	206	206	271	271	411	686	1192
$\text{W}_{0.50}\text{Ta}_{0.50}\text{C}$	638	249	164	851	199	195	195	199	199	389	636	1101
$\text{W}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{C}$	596	217	159	812	140	190	140	140	190	379	587	1038
$\text{W}_{0.75}\text{Re}_{0.25}\text{C}$	799	233	209	992	309	283	283	309	309	566	716	1309
$\text{W}_{0.50}\text{Re}_{0.50}\text{C}$	816	231	213	1022	281	292	281	281	292	585	732	1336
$\text{W}_{0.25}\text{Re}_{0.75}\text{C}$	818	249	210	1050	238	285	238	238	285	569	761	1356

a) 弹性常数中有 5 个是独立变量, c_{11} , c_{12} , c_{13} , c_{33} , c_{44} . $c_{66}=(c_{11}-c_{12})/2$

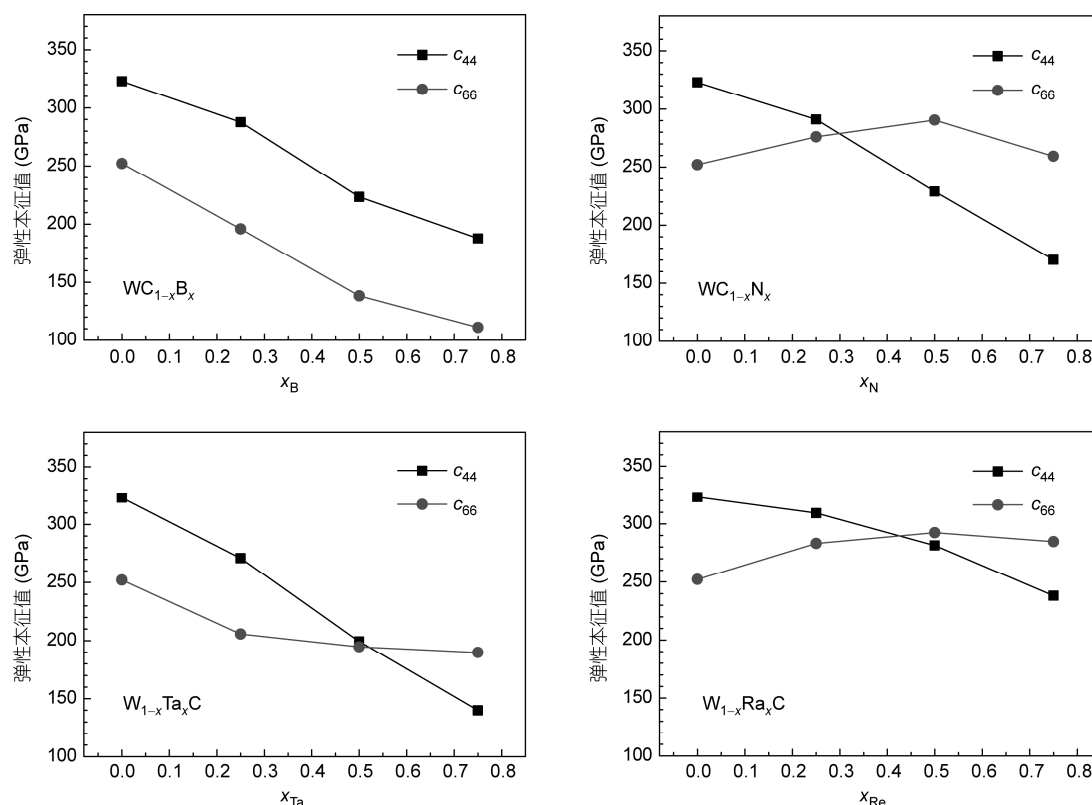


图3 含有合金元素的 WC 的最软弹性模式

添加合金元素 B 和 Ta 时, c_{66} 和 c_{44} 都随着合金元素含量的上升而下降; 而添加合金元素 N 和 Re 时, c_{66} 随着合金元素含量升高而升高. 最软本征值在 $x_N=0.3$ 和 $x_{Re}=0.4$ 时达到最大值, 表明此时 WC 合金的硬度最高

的调节实现的, 如同前面提到的 $TiC_{1-x}N_x$ 材料体系.

3 结论

通过计算材料的单晶弹性常数, 揭示了材料的硬度与最软弹性模式之间隐藏的联系. 结果表明, 即使

对于通常被认为是力学各向同性的多晶材料, 弹性各向异性对于硬度的影响也十分关键. 除了对形变物理的基本理解以外, 弹性软模还是通过计算来预测超硬材料的方便的指标. 作为一个实例, 发现合金元素氮及铼可以通过强化最软弹性模式使碳化钨更硬.

致谢 本研究使用了北京电子显微镜中心与上海超级计算中心的资源. 感谢与清华大学朱静教授的讨论.

参考文献

- 1 Riedel R. Handbook of Ceramic Hard Materials. Weinheim: Wiley-VCH, 2000
- 2 Ivanovskii A L. Mechanical and electronic properties of diborides of transition 3d–5d metals from first principles: Toward search of novel ultra-incompressible and superhard materials. Prog Mater Sci, 2012, 57: 184–228
- 3 Brazhkin V, Lyapin A, Hemley R J. Harder than diamond: Dreams and reality. Philos Mag A, 2002, 82: 231–253
- 4 Haines J, Leger J M, Bocquillon G. Synthesis and design of susperhard materials. Annu Rev Mate Res, 2001, 31: 1–23
- 5 Crowhurst J C, Goncharov A F, Sadigh B, et al. Synthesis and characterization of the nitrides of platinum and iridium. Science, 2006, 311: 1275–1278
- 6 Yu R, Zhan Q, Jonghe L C D. Crystal structures of and displacive transitions in OsN_2 , IrN_2 , RuN_2 , and RhN_2 . Angew Chem Int Ed, 2007, 46: 1136–1140

- 7 Yu R, Zhan Q, Zhang X F. Elastic stability and electronic structure of pyrite type PtN_2 : A hard semiconductor. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 051913
- 8 Gilman J J. *Chemistry and Physics of Mechanical Hardness*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009
- 9 Oliver W C, Pharr G M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J Mater Res*, 2004, 19: 3–20
- 10 Plendl J N, Gielisse P J. Hardness of nonmetallic solids on an atomic basis. *Phys Rev*, 1962, 125: 828–832
- 11 Gerk A P. The effect of work-hardening upon the hardness of solids: Minimum hardness. *J Mater Sci*, 1977, 12: 735–738
- 12 Goble R J, Scott S D. The relationship between mineral hardness and compressibility (or bulk modulus). *Can Mineral*, 1985, 23: 273–285
- 13 Yang W, Parr R G, Uytterhoeven L. New relation between hardness and compressibility of minerals. *Phys Chem Min*, 1987, 15: 191–195
- 14 Cohen M L. Theory of bulk moduli of hard solids. *Mater Sci Eng A-Struct Mater Prop Microstruct Process*, 1988, 105-106: 11–18
- 15 Clerc D G, Ledbetter H M. Mechanical hardness: A semiempirical theory based on screened electrostatics and elastic shear. *J Phys Chem Solids*, 1998, 59: 1071–1095
- 16 Jhi S H, Ihm J, Louie S G, et al. Electronic mechanism of hardness enhancement in transition-metal carbonitrides. *Nature*, 1999, 399: 132–134
- 17 Teter D M. Computational alchemy: The search for new superhard materials. *MRS Bull*, 1998, 23: 22–27
- 18 Nye J F. *Physical Properties of Crystals*. Oxford: Oxford University Press, 1985
- 19 Page Y L, Saxe P. Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from *ab initio* calculations of stress. *Phys Rev B*, 2002, 65: 104104
- 20 Perger W F, Criswell J, Civalleri B, et al. *Ab-initio* calculation of elastic constants of crystalline systems with the crystal code. *Comput Phys Commun*, 2009, 180: 1753–1759
- 21 Yu R, Zhu J, Ye H Q. Calculations of single-crystal elastic constants made simple. *Comput Phys Commun*, 2010, 181: 671–675
- 22 Mayrhofer P H, Music D, Reeswinkel T, et al. Structure, elastic properties and phase stability of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$. *Acta Mater*, 2008, 56: 2469–2475
- 23 Wagner M F X, Windl W. Lattice stability, elastic constants and macroscopic moduli of NiTi martensites from first principles. *Acta Mater*, 2008, 56: 6232–6245
- 24 Born M, Huang K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford: Oxford University Press, 1954
- 25 Wallace D C. *Thermodynamics of Crystals*. New York: Wiley, 1972
- 26 Sung C M, Sung M. Carbon nitride and other speculative superhard materials. *Mater Chem Phys*, 1996, 43: 1–18
- 27 Liu A Y, Cohen M L. Prediction of new low compressibility solids. *Science*, 1989, 245: 841–842
- 28 Chin G, Van U L G, Green M L, et al. Hardness, yield strength, and Young's modulus in halide crystals. *Scripta Metall*, 1972, 6: 475–479
- 29 Gu Q, Krauss G, Steurer W. Transition metal borides: Superhard versus ultra-incompressible. *Adv Mater*, 2008, 20: 3620–3626
- 30 Gao F, He J, Wu E, et al. Hardness of covalent crystals. *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 015502
- 31 Šimunek A, Vackar J. Hardness of covalent and ionic crystals: First-principle calculations. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 085501
- 32 Tse J S. Intrinsic hardness of crystalline solids. *J Superhard Mater*, 2010, 32: 177–191
- 33 Brazhkin V, Dubrovinskaia N, Nicol M, et al. From our readers: What does “harder than diamond” mean? *Nat Mater*, 2004, 3: 576–577
- 34 Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys Rev B*, 1999, 59: 1758–1775
- 35 Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B*, 1996, 54: 11169
- 36 Perdew J P, Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys Rev B*, 1981, 23: 5048–5079
- 37 Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B*, 1976, 13: 5188–5192
- 38 Hill R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proc Phys Soc Lond Sect A*, 1952, 65: 349–354
- 39 Lawn B R. *Fracture of Brittle Solids*. Cambridge: Cambridge University Press, 1993
- 40 Dieter G E, Bacon D. *Mechanical Metallurgy*. London: McGraw-Hill Book Company, 1988
- 41 Haasen P. *Physical Metallurgy*. Cambridge: Cambridge University Press, 1996
- 42 Dearnaley G, Minter F J, Rol P K, et al. Microhardness and nitrogen profiles in ion implanted tungsten carbide and steels. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B-Beam Interact Mater Atoms*, 1985, 7-8: 188–194
- 43 Fayeulle S, Treheux D, Guiraldenq P, et al. Nitrogen implantation in tungsten carbides. *J Mater Sci*, 1986, 21: 1814–1818
- 44 Toth L E. *Transition Metal Carbides and Nitrides*. New York: Academic Press, 1971