

# 5d 过渡金属二硼化物的结构和热、力学性质的第一性原理计算\*

赵立凯<sup>1)</sup> 赵二俊<sup>1)†</sup> 武志坚<sup>2)</sup>

1) (内蒙古工业大学理学院, 呼和浩特 010051)

2) (中国科学院长春应用化学研究所, 稀土资源利用国家重点实验室, 长春 130022)

(2012年7月15日收到; 2012年9月19日收到修改稿)

利用基于密度泛函理论的第一性原理系统地研究了 5d 过渡金属二硼化物  $TMB_2$  ( $TM = \text{Hf—Au}$ ) 的结构、热学、力学和电学性质. 我们考虑了三种结构, 分别为  $AlB_2$ ,  $ReB_2$  和  $WB_2$  结构. 计算得到的晶格常数与先前的理论和实验研究符合得很好. 通过计算生成焓预测了化合物的热力学稳定性; 从  $HfB_2$  到  $AuB_2$ , 生成焓的整体趋势是逐渐增加的. 在所考虑的结构中, 对  $HfB_2$  和  $TaB_2$ ,  $AlB_2$  结构是最稳定的; 对  $WB_2$ ,  $ReB_2$ ,  $OsB_2$ ,  $IrB_2$  和  $AuB_2$ ,  $ReB_2$  结构是最稳定的; 对  $PtB_2$ ,  $WB_2$  结构是最稳定的. 在所考虑的化合物中,  $ReB_2$  结构的  $ReB_2$  具有最大的剪切模量(295 GPa), 是最硬的化合物, 与先前的理论和实验结果相符. 计算得到的总态密度显示所有结构都具有金属特性. 讨论了系列化合物的变化趋势.

**关键词:** 弹性性质, 热力学性质, 第一性原理, 5d 过渡金属二硼化物

**PACS:** 62.20.de, 67.25.de, 71.15.Mb, 71.20.Be

**DOI:** 10.7498/aps.62.046201

## 1 引言

超硬材料指的是维氏硬度大于 40 GPa 的材料, 自然界中最硬的材料为金刚石, 它的硬度大约为 90 GPa<sup>[1]</sup>, 由于它具有良好的力学性质和光学性质而被广泛的应用于机电、光学、建筑、交通、冶金等领域. 但是金刚石在空气中加热到 600 °C 就会发生氧化, 且易与铁族金属发生氧化反应, 因而在钢铁加工中受到很大的限制<sup>[2,3]</sup>. 目前在实验室中成功地合成了 B-C-N 体系的超硬材料<sup>[4]</sup> 和  $c\text{-BC}_5$  材料<sup>[5]</sup>, 通过实验和理论研究, 发现不同构型的  $c\text{-BC}_2\text{N}$  的硬度大于 60 GPa<sup>[6,7]</sup>,  $c\text{-BC}_5$  的维氏硬度为 71 GPa<sup>[5,8]</sup>, 这两种材料的硬度都要比目前工业应用中的立方氮化硼 ( $c\text{-BN}$ ) 的硬度 (45—50 GPa) 要大<sup>[4-8]</sup>, 但这三种材料都需要在高温高压下合成, 生产费用非常昂贵. 随着工业发展的需求, 高硬度、

高强度、抗腐蚀性和耐高温的新型材料的制备显得十分迫切.

近年来, 研究人员主要从以下两条途径来设计合成新型超硬材料<sup>[9,10]</sup>: 第一, 将轻元素 B, C, N, O 等结合起来形成具有较短键长的共价化合物, 如  $c\text{-BC}_x\text{N}$ ,  $BC_2\text{N}$ ,  $B_6\text{O}$  等<sup>[9,10]</sup>; 第二, 将部分过渡金属与轻元素 B, C, N 等结合, 形成部分共价化合物, 如  $ReB_2$ ,  $OsB_2$  等<sup>[9,10]</sup>. 由于这些过渡金属具有较高的电子浓度, 使其具有很大的体模量以及抵抗弹性形变的能力, 但是因为金属原子间形成金属键不能有效地阻止位错的产生和运动, 所以这些过渡金属往往具有很低的硬度值, 但轻元素的掺入可以有效提高硬度. 比如, 钨由于硼的掺入使它的硬度由原来的 8.63 GPa 变为 13.73 GPa<sup>[11]</sup>. 2005 年, Cumberland 和 Weinberger<sup>[12]</sup> 在实验室通过两种不同的途径成功地合成了  $OsB_2$ . 据报道, 体模量大约为 365—395 GPa, 硬度至少大于 19.6 GPa, 从它的晶体

\* 国家自然科学基金 (批准号: 21261013)、内蒙古自治区自然科学基金 (批准号: 2011BS0104) 和内蒙古工业大学科学研究计划 (批准号: ZD201117) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: ejzhao@yahoo.com; ejzhao@imut.edu.cn

结构可以看出,在  $c$  方向上硼和钨几乎是线性排列的,由于电子间的静电排斥使这个方向上具有最大的不可压缩性. 2007 年, Chung 等<sup>[13]</sup> 在 *Science* 上报道通过电弧熔炼的方法在常压下成功合成了超硬材料  $\text{ReB}_2$ , 硬度在压力为 0.49 N 时为 48 GPa, 它的成功合成为科研人员提供了新思路, 而且由于其合成费用和合成条件较低, 使其具有很好的市场竞争力. 2008 年, Gu 等<sup>[14]</sup> 在实验室合成了硬度值为 46.2 GPa 的超硬材料  $\text{WB}_4$ . 由于 B 原子组成的三位框架中, 电子局域函数 (ELF) 具有最大值且大于 0.55, 证实了三位立体框架中共价键的存在, 这可能与  $\text{WB}_4$  的超高硬度有关系<sup>[14,15]</sup>. 随着  $\text{ReB}_2$  和  $\text{WB}_4$  的合成, 科研工作者对过渡金属硼化物产生了极大的兴趣, 并进行了大量的研究. 研究发现  $\text{ReB}_2$  的超硬性质不仅与 B—B 和 Re—B 之间的很强的共价键有关, 还与相互连接的共价键之间形成的局部褶皱结构有关系<sup>[16–18]</sup>. Chen 等<sup>[19]</sup> 采用第一性原理研究了  $\text{ReB}_2$  结构的  $\text{WB}_2$ , 据其剪切模量估算的硬度值与合成的  $\text{ReB}_2$  十分的接近. 因此硼化物的优良力学性质与电子结构密切相关.

基于以上想法, 本文主要采用第一性原理系统地研究 5d 过渡金属二硼化物从  $\text{HfB}_2$  到  $\text{AuB}_2$  的电子结构和物理性质. 我们考虑了三种在二硼化物中最常见的结构:  $\text{AlB}_2$ ,  $\text{ReB}_2$ ,  $\text{WB}_2$  结构, 并对一系列的 5d 过渡金属二硼化物的变化趋势进行了讨论, 希望能够对新型超硬材料的计算设计起到一定的指导作用.

## 2 计算方法和晶体结构

本文是采用基于密度泛函理论的 CASTEP<sup>[20]</sup> 软件包来完成的. 价电子和离子核之间的相互作用通过 Vanderbilt 型赝势表示<sup>[21]</sup>. 采用局域密度近似 (LDA)<sup>[22]</sup> 来处理交换相关项. 所考虑的化合物的平面波的截断能量均为 400 eV. 布里渊区的特殊点积分采用 Monkhorst-Pack 方法<sup>[23,24]</sup>, 其中对  $\text{AlB}_2$  采用  $10 \times 10 \times 6$ ,  $\text{ReB}_2$  采用  $10 \times 10 \times 4$ ,  $\text{WB}_2$  采用  $9 \times 9 \times 2$ . 几何优化通过 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)<sup>[25]</sup> 最小值法进行优化. 由于平面波截断能量和布里渊区的  $K$  点值对体系的收敛非常重要, 我们已经进行严格测试, 保证几何优化的收敛指标为原子间连续两个循环的能量差在  $5 \times 10^{-6}$  eV 之间, 最大的离子 Hellmann-Feynman 力小

于  $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$ , 同时离子的最大偏移量在  $5 \times 10^{-4} \text{\AA}$  之内, 体系的最大应力不大于 0.02 GPa.

体系的力学常数采用 Milman 等<sup>[26]</sup> 引入的对体系施加一个有限小的均匀的应变, 然后通过几何优化计算的应力来获得. 优化原子位置的收敛指标为连续两个循环的能量差在  $1 \times 10^{-6}$  eV 原子之间, 最大的离子 Hellmann-Feynman 力小于  $0.002 \text{ eV}/\text{\AA}$ , 同时离子的最大偏移量在  $1 \times 10^{-4} \text{\AA}$  之内. 采用五组不同的应变来得到六方晶系的五个相互独立的弹性力学常数. 施加五个正负不同幅度的应力, 最大振幅为 0.3%. 本文中的所有计算均没有考虑自旋极化和自旋轨道耦合效应.

## 3 结果与讨论

为了研究 5d 过渡金属二硼化物的结构、电学和力学性质, 我们选择  $\text{AlB}_2$ ,  $\text{ReB}_2$  和  $\text{WB}_2$  晶体结构作为这一系列化合物的初始晶体结构. 之所以选择这三个结构, 是因为这三个结构是过渡金属二硼化物中最常见的. 另外,  $\text{ReB}_2$  这个化合物在理论和实验上已被广泛研究, 并证实它为超硬材料. 我们用 5d 过渡金属 ( $TM = \text{Hf—Au}$ ) 分别替代  $\text{AlB}_2$ ,  $\text{ReB}_2$  和  $\text{WB}_2$  晶体结构中的金属 Al, Re 和 W, 保持空间群的对称性, 对所有的晶体结构进行优化. 所得的晶格常数以及晶胞体积列在表 1 中, 为了验证计算结果的可靠性, 我们把相应的实验结果也列在表 1 中.

### 3.1 $\text{AlB}_2$ 结构

从表 1 可看出,  $\text{HfB}_2$  的计算晶格常数  $a = 3.131 \text{\AA}$  和  $c = 3.438 \text{\AA}$ , 与实验测量的  $a = 3.139 \text{\AA}$  和  $c = 3.473 \text{\AA}$ <sup>[27]</sup> 非常接近, 偏差小于 1%.  $\text{TaB}_2$  的计算晶格常数  $a = 3.073 \text{\AA}$  和  $c = 3.203 \text{\AA}$ , 与实验测量的  $a = 3.098 \text{\AA}$  和  $c = 3.225 \text{\AA}$ <sup>[28]</sup> 相接近, 偏差也小于 1%.  $\text{WB}_2$  的计算晶格常数  $a = 2.990 \text{\AA}$  和  $c = 3.279 \text{\AA}$ , 与实验测量的  $a = 3.020 \text{\AA}$  和  $c = 3.050 \text{\AA}$ <sup>[29]</sup> 相接近, 偏差在 4% 左右.  $\text{AuB}_2$  的计算晶格常数  $a = 2.976 \text{\AA}$  和  $c = 4.088 \text{\AA}$ , 与实验测量的  $a = 3.140 \text{\AA}$  和  $c = 3.520 \text{\AA}$ <sup>[30]</sup> 相接近, 偏差在 9% 左右, 这可能是由于之前实验条件限制, 数据有一定的偏差. 另外, 最近的理论研究认为, 实验合成的  $\text{AlB}_2$  结构的  $\text{WB}_2$  实际上是  $\text{WB}_3$ <sup>[31]</sup>.

表 1 计算得到  $AIB_2$  结构的  $TMB_2$  ( $TM = \text{Hf—Au}$ ) 系列化合物的晶格常数  $a$  和  $c$ , 每个分子单元的生成焓  $\Delta H$  和体积  $V$ , 以及与之比较的实验数据

	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\Delta H/\text{eV}$	$V/\text{\AA}^3$
HfB <sub>2</sub>	3.131	3.438	-2.970	29.2
	3.139 <sup>[27]</sup>	3.473 <sup>[27]</sup>		
TaB <sub>2</sub>	3.073	3.203	-2.279	26.2
	3.098 <sup>[28]</sup>	3.225 <sup>[28]</sup>		
WB <sub>2</sub>	2.990	3.279	-0.403	25.4
	3.020 <sup>[29]</sup>	3.050 <sup>[29]</sup>		
ReB <sub>2</sub>	2.960	3.386	1.455	25.7
OsB <sub>2</sub>	2.940	3.370	1.594	25.2
IrB <sub>2</sub>	3.080	3.161	1.507	26.0
PtB <sub>2</sub>	2.998	3.653	1.776	28.4
AuB <sub>2</sub>	2.976	4.088	2.267	31.3
	3.140 <sup>[30]</sup>	3.520 <sup>[30]</sup>		

对  $AIB_2$  结构的 5d 过渡金属二硼化物, 我们计算了相应的生成焓. 生成焓的计算公式如下:

$$\Delta H^{TMB_2} = E_{\text{total}}^{TMB_2} - [E_{\text{solid}}^{TM} + 2E_{\text{solid}}^B], \quad (1)$$

其中,  $E_{\text{total}}^{TMB_2}$  为化合物的总能量, 则  $E_{\text{solid}}^{TM}$  是相应 5d 过渡金属晶格能量,  $E_{\text{solid}}^B$  是硼晶格能量. 如果  $\Delta H^{TMB_2}$  为负值, 表示 5d 过渡金属二硼化物容易合成, 反之, 如果  $\Delta H^{TMB_2}$  为正值, 则化合物相对于金属元素和单质硼在热力学上是不稳定的. 从表 1 中可以看出, HfB<sub>2</sub> 的生成焓为 -2.970 eV; TaB<sub>2</sub> 的生成焓为 -2.279 eV; WB<sub>2</sub> 的生成焓为 -0.403 eV, 表明它们在热力学上是稳定的, 同时也说明这三个化合物比较容易合成. 而且实验上已经合成了这些化合物, 证实了我们计算结果的可靠性. 其他化合物的生成焓为正值, 除 AuB<sub>2</sub> 外, 其他都没有被成功合成, 表明它们的合成可能需要比较苛刻的条件, 比

如可能需要高温或者高压来合成. 从表 1 得知, 随着原子序数的增大, 化合物在热力学上变得越来越不稳定.

晶体的力学稳定性意味着晶体在发生形变的情形下, 应变能为正值. 力学稳定性可以通过检验所有的弹性力学常数是否满足特定的限制来确定. 六方晶系力学稳定性仅需满足下面三个条件<sup>[32]</sup>:

$$C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|, (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2.$$

从表 2 可看出, OsB<sub>2</sub> 的  $C_{44}$  为 -101 GPa, IrB<sub>2</sub> 的  $C_{44}$  为 -67 GPa, PtB<sub>2</sub> 的  $C_{11}$  和  $C_{44}$  分别为 -1749 和 -87 GPa, AuB<sub>2</sub> 的  $C_{44}$  为 -126 GPa, 所以它们在力学上是不稳定的. ReB<sub>2</sub> 的  $C_{44}$  为 2 GPa, 非常小, 也认为它在力学上是不稳定的. 只有 HfB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub> 和 WB<sub>2</sub> 的弹性常数满足力学稳定性判据<sup>[32]</sup>, 表明它们在力学上是稳定的. 通常情况下, 温度效应一般来说会减小材料的弹性力学常数. 因此, 一般在室温测的数值应该比这些数值小. 因为体模量和剪切模量与硬度之间存在一种近似成立的直接关系<sup>[33]</sup>, 寻找硬材料就是简单地寻找具有高的体模量和剪切模量的物质. 此外, 对于过渡金属化合物, 剪切模量  $G$  比体模量  $B$  能够更好地来表征硬度的物理量<sup>[1]</sup>. 计算所得的 HfB<sub>2</sub> 的体模量为 325 GPa, 比 WB<sub>2</sub> (353 GPa) 和 TaB<sub>2</sub> (343 GPa) 都要小, 但 HfB<sub>2</sub> 的剪切模量 (242 GPa) 比 WB<sub>2</sub> (184 GPa) 和 TaB<sub>2</sub> (236 GPa) 都要大. 因此, HfB<sub>2</sub> 的硬度比 TaB<sub>2</sub>, WB<sub>2</sub> 的大. 众所周知, 杨氏模量和德拜温度越大, 通常硬度会越大; 还有泊松比越小, 共价性越强, 相应的硬度会越大. HfB<sub>2</sub> 具有最大的杨氏模量和最高的德拜温度, 以及最小的泊松比. 所以, 在  $AIB_2$  结构中, HfB<sub>2</sub> 是比 TaB<sub>2</sub>, WB<sub>2</sub> 更硬的化合物.

表 2  $AIB_2$  结构的  $TMB_2$  ( $TM = \text{Hf—Au}$ ) 系列化合物零压弹性力学常数  $C_{ij}$ , 体模量  $B = (B_V + B_R)/2$ , 剪切模量  $G = (G_V + G_R)/2$ , 杨氏模量  $Y$ , 泊松比  $\nu$  及德拜温度  $\Theta_D$

	$C_{11}/\text{GPa}$	$C_{33}/\text{GPa}$	$C_{44}/\text{GPa}$	$C_{12}/\text{GPa}$	$C_{13}/\text{GPa}$	$B/\text{GPa}$	$G/\text{GPa}$	$Y/\text{GPa}$	$\nu/\text{GPa}$	$\Theta_D/\text{K}$
HfB <sub>2</sub>	615	577	286	133	215	325	242	581	0.203	693
TaB <sub>2</sub>	694	531	241	155	217	343	236	576	0.221	686
WB <sub>2</sub>	673	469	164	162	263	353	184	471	0.278	602
ReB <sub>2</sub>	621	570	2	203	149	312	67	189	0.399	370
OsB <sub>2</sub>	475	478	-101	322	248	340	182			
IrB <sub>2</sub>	430	401	-67	326	283	337	114			
PtB <sub>2</sub>	-1749	310	-87	3209	145	348	-632			
AuB <sub>2</sub>	231	211	-126	310	123	188	-73			

### 3.2 ReB<sub>2</sub> 结构

从表 3 可知, ReB<sub>2</sub> 结构的 TMB<sub>2</sub> (TM = Hf—Au) 系列化合物, 只有 ReB<sub>2</sub> 有实验参考值. 计算所得的 ReB<sub>2</sub> 晶格常数  $a = 2.870 \text{ \AA}$  和  $c = 7.394 \text{ \AA}$ , 与实验值  $a = 2.900 \text{ \AA}$  和  $c = 7.478 \text{ \AA}$  [34] 相接近, 偏差小于 1%. 从 HfB<sub>2</sub> 到 IrB<sub>2</sub>, 计算得到的生成焓为负值, 说明它们在热力学上是稳定的. PtB<sub>2</sub> (0.418 eV) 和 AuB<sub>2</sub> (2.058 eV) 的生成焓为正值, 表明它们在热力学上是不稳定的, 合成比较困难, 需在比较苛刻的条件下才可能合成. 而且随着原子序数的增加, ReB<sub>2</sub> 结构的 TMB<sub>2</sub> (TM = Hf—Au) 系列化合物的

生成焓先减小后增大.

表 3 计算得到 ReB<sub>2</sub> 结构的 TMB<sub>2</sub> (TM = Hf—Au) 系列化合物的晶格常数  $a$  和  $c$ , 以及每个分子单元的生成焓  $\Delta H$ , 体积  $V$

	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\Delta H/\text{eV}$	$V/\text{\AA}^3$
HfB <sub>2</sub>	3.033	8.411	-0.302	33.5
TaB <sub>2</sub>	2.947	7.915	-0.872	29.8
WB <sub>2</sub>	2.888	7.655	-1.156	27.6
ReB <sub>2</sub>	2.870	7.394	-1.366	26.4
	2.900 <sup>[34]</sup>	7.478 <sup>[34]</sup>		
OsB <sub>2</sub>	2.888	7.257	-0.633	26.2
IrB <sub>2</sub>	3.058	6.862	-0.402	27.8
PtB <sub>2</sub>	3.084	7.055	0.418	29.1
AuB <sub>2</sub>	2.978	8.312	2.058	31.9

表 4 计算得到的 ReB<sub>2</sub> 结构的 TMB<sub>2</sub> (TM = Hf—Au) 系列化合物零压弹性力学常数  $C_{ij}$ , 体模量  $B = (B_V + B_R)/2$ , 剪切模量  $G = (G_V + G_R)/2$ , 杨氏模量  $Y$ , 泊松比  $\nu$  及德拜温度  $\Theta_D$

	$C_{11}/\text{GPa}$	$C_{33}/\text{GPa}$	$C_{44}/\text{GPa}$	$C_{12}/\text{GPa}$	$C_{13}/\text{GPa}$	$B/\text{GPa}$	$G/\text{GPa}$	$Y/\text{GPa}$	$\nu/\text{GPa}$	$\Theta_D/\text{K}$
HfB <sub>2</sub>	378	623	91	122	67	207	128	320	0.243	533
TaB <sub>2</sub>	240	705	173	389	128					
WB <sub>2</sub>	602	987	300	202	118	336	267	635	0.186	730
ReB <sub>2</sub>	677	1067	283	145	140	356	295	694	0.176	755
OsB <sub>2</sub>	521	959	233	191	232	354	210	525	0.252	635
IrB <sub>2</sub>	379	840	143	256	246	327	112	301	0.347	471
PtB <sub>2</sub>	37	648	32	514	224	282	17			
AuB <sub>2</sub>	-1728	230	5	968	1106					

从表 4 中还可以看出, 由计算所得的 ReB<sub>2</sub> 结构的 TMB<sub>2</sub> (TM = Hf—Au) 系列化合物零压弹性力学常数, TaB<sub>2</sub> 和 PtB<sub>2</sub> 的  $C_{11} < |C_{12}|$  以及 AuB<sub>2</sub> 的  $C_{11}$  为 -1728 GPa, 它们不满足力学稳定性判据, 表明它们在力学上是不稳定的. 对于 AuB<sub>2</sub>, 在计算弹性性质的过程中, 发现该化合物不收敛. 计算中的误差偏大, 可能原因是计算采用的 LDA 方法对于这个结构来说不太合理, 对于其他近似方法计算情况, 我们将在后续工作中进行. 从表 4 中看出, ReB<sub>2</sub> 结构中的 HfB<sub>2</sub>, WB<sub>2</sub>, ReB<sub>2</sub>, OsB<sub>2</sub> 和 IrB<sub>2</sub> 的弹性常数满足稳定性判据 [32], 因此, 它们在力学上是稳定的. ReB<sub>2</sub> 结构的 ReB<sub>2</sub> 具有最大的体模量  $B$  (356 GPa), 剪切模量  $G$  (295 GPa)、杨氏模量  $Y$  (694 GPa) 和德拜温度  $\Theta_D$  (755 K), 最小的泊松比  $\nu$  (0.176). 这表明 ReB<sub>2</sub> 是最硬的, 且实验发现它的硬度在压力 0.49 N 时为 48 GPa<sup>[13]</sup>, 是超硬材料. 对其余化合物, 虽然 OsB<sub>2</sub> 的体模量  $B$  (354 GPa) 大

于 WB<sub>2</sub> 的体模量  $B$  (336 GPa), 但是 OsB<sub>2</sub> 的剪切模量  $G$  (210 GPa) 却远小于 WB<sub>2</sub> 的剪切模量  $G$  (267 GPa), 所以认为 WB<sub>2</sub> 是比 OsB<sub>2</sub> 更硬的化合物. 之前的实验 [14] 和理论研究 [19] 均发现 WB<sub>2</sub> 的硬度与 ReB<sub>2</sub> 的硬度接近, 比 OsB<sub>2</sub> 的硬度约高 10 GPa.

### 3.3 WB<sub>2</sub> 结构

从表 5 可知, WB<sub>2</sub> 结构的 TMB<sub>2</sub> (TM = Hf—Au) 系列化合物, 只有 WB<sub>2</sub> 有实验参考值. 计算得到的 WB<sub>2</sub> 晶格常数  $a = 2.974 \text{ \AA}$  和  $c = 13.859 \text{ \AA}$ , 与实验测量的  $a = 2.983 \text{ \AA}$  和  $c = 13.879 \text{ \AA}$  [35] 相接近, 偏差也小于 1% (表 5). 综合考虑 AlB<sub>2</sub> 和 ReB<sub>2</sub> 结构中 与实验值的对比情况, 可知我们所得到的结果真实可信. 从 HfB<sub>2</sub> 到 ReB<sub>2</sub>, 计算得到的生成焓为负值, 表明它们在热力学上是稳定的. 其余化合物在热力学上是不稳定的.

从表 6 中可以看出, 由计算所得的 WB<sub>2</sub> 结构的

$TMB_2$  ( $TM = \text{Hf—Au}$ ) 系列化合物零压弹性力学参数,  $\text{OsB}_2$  的  $C_{11} < |C_{12}|$ ,  $\text{ReB}_2$ ,  $\text{IrB}_2$ ,  $\text{PtB}_2$ ,  $\text{AuB}_2$  的  $C_{44} < 0$  不满足力学稳定性判据, 表明它们在力学上是不稳定的. 对于  $\text{OsB}_2$  和  $\text{AuB}_2$ , 在计算弹性性质的过程中, 发现这两个化合物不收敛, 计算中的误差偏大. 可能原因是计算采用的赝势和 LDA 方法对  $\text{WB}_2$  结构的  $\text{OsB}_2$  和  $\text{AuB}_2$  来说不太合理, 后续工作我们将进一步进行研究.  $\text{WB}_2$  结构中的  $\text{HfB}_2$ ,  $\text{TaB}_2$  和  $\text{WB}_2$  的弹性常数满足稳定性判据 [32], 因此, 它们在力学上是稳定的. 从表 6 中可以看出,  $\text{ReB}_2$  具有最大的体模量  $B$  (355 GPa), 但它在力学上不稳定, 后面将不再详细讨论.  $\text{WB}_2$  具有第二大的体模量  $B$  (349 GPa), 比  $\text{TaB}_2$  的体模量  $B$  (318 GPa) 要大; 但  $\text{TaB}_2$  的剪切模量  $G$  (263 GPa) 比  $\text{WB}_2$  (243 GPa) 大. 另外,  $\text{TaB}_2$  具有最大的杨氏模量和德拜温度及最小的泊松比. 因此,  $\text{TaB}_2$  的硬度比  $\text{WB}_2$  的要大.

在所研究的化合物中,  $\text{ReB}_2$  结构的  $\text{ReB}_2$  具有最大的剪切模量 (295 GPa), 表明它的硬度是最大的, 与实验发现它是超硬材料 [13] 相符合.

表 5 计算得到  $\text{WB}_2$  结构的  $TMB_2$  ( $TM = \text{Hf—Au}$ ) 系列化合物的晶格常数  $a$  和  $c$ , 每个分子单元的生成焓  $\Delta H$  和体积  $V$

	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\Delta H/\text{eV}$	$V/\text{\AA}^3$
$\text{HfB}_2$	3.104	15.232	-1.706	31.8
$\text{TaB}_2$	3.008	14.298	-2.198	28.0
$\text{WB}_2$	2.974	13.859	-1.135	26.5
	2.983 <sup>[35]</sup>	13.879 <sup>[35]</sup>		
$\text{ReB}_2$	2.930	13.872	-0.202	25.8
$\text{OsB}_2$	2.880	14.604	0.508	26.2
$\text{IrB}_2$	2.937	14.740	0.428	27.5
$\text{PtB}_2$	3.084	14.030	0.406	28.9
$\text{AuB}_2$	2.9765	16.554	2.167	32.2

表 6 计算得到  $\text{WB}_2$  结构的  $TMB_2$  ( $TM = \text{Hf—Au}$ ) 系列化合物零压弹性力学常数  $C_{ij}$ , 体模量  $B = (B_V + B_R)/2$ , 剪切模量  $G = (G_V + G_R)/2$ , 杨氏模量  $Y$ , 泊松比  $\nu$  及德拜温度  $\Theta_D$

	$C_{11}/\text{GPa}$	$C_{33}/\text{GPa}$	$C_{44}/\text{GPa}$	$C_{12}/\text{GPa}$	$C_{13}/\text{GPa}$	$B/\text{GPa}$	$G/\text{GPa}$	$Y/\text{GPa}$	$\nu/\text{GPa}$	$\Theta_D/\text{K}$
$\text{HfB}_2$	714	1026	172	283	326	247	171	418	0.218	606
$\text{TaB}_2$	628	710	282	130	160	318	263	618	0.175	728
$\text{WB}_2$	628	760	256	173	199	349	243	593	0.217	693
$\text{ReB}_2$	616	684	-39	214	212	355	-12			
$\text{OsB}_2$	-1900	467	-1449	2284	65	164	25			
$\text{IrB}_2$	221	416	-149	429	149	256	-132			
$\text{PtB}_2$	234	315	-956	157	127	178	-135			
$\text{AuB}_2$	-1551	163	118	1338	297	149	-84			

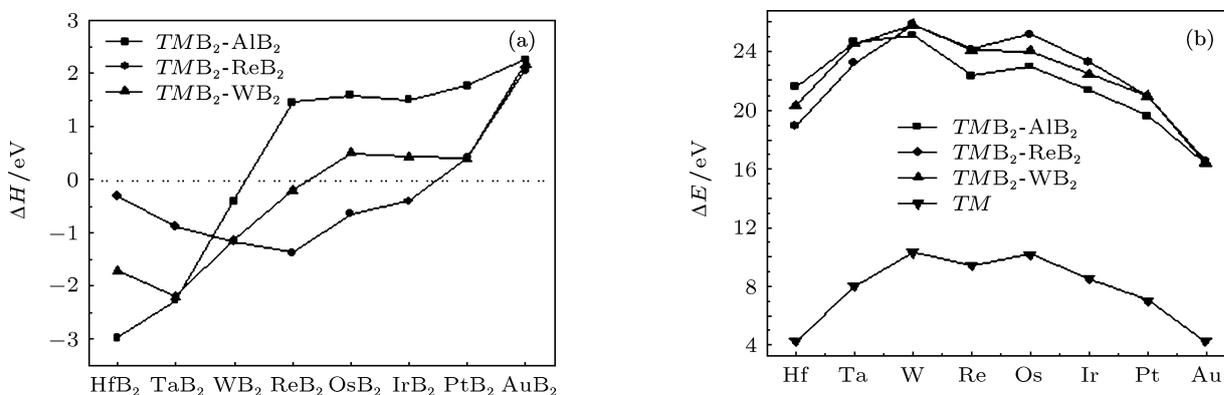


图 1 所考虑的  $\text{AlB}_2$ ,  $\text{ReB}_2$  和  $\text{WB}_2$  结构的 5d 过渡金属二硼化物 ( $\text{HfB}_2\text{—AuB}_2$ ) (a) 生成焓 ( $\Delta H$ ) 与原子序数的关系; (b) 结合能 ( $\Delta E$ ) 与原子序数的关系

### 3.4 成键性质的变化趋势

图 1 给出了所考虑晶体结构的生成焓和结合能随原子序数的变化情况. 从图 1(a) 中可以看出, 从  $\text{HfB}_2$  到  $\text{AuB}_2$  生成焓的总体变化趋势是增加的. 对  $\text{AlB}_2$  结构和  $\text{ReB}_2$  结构, 我们所计算的生成焓的变化趋势与先前有关 5d 金属二硼化物 (从  $\text{HfB}_2$  到  $\text{IrB}_2$ ) 的研究<sup>[19]</sup> 是一致的. 对  $\text{ReB}_2$  结构和  $\text{WB}_2$  结构, 生成焓是先减小后增大. 在所考虑的结构中, 对  $\text{HfB}_2$  和  $\text{TaB}_2$ ,  $\text{AlB}_2$  结构在能量上是最稳定的, 且这两个化合物已经被实验合成. 对  $\text{WB}_2$ ,  $\text{ReB}_2$  结构和  $\text{WB}_2$  结构的能量非常接近, 能量仅差 21 meV, 但  $\text{ReB}_2$  结构是最稳定的, 这与我们之前用 VASP 软件计算的结果一致<sup>[36]</sup>. 对  $\text{ReB}_2$ ,  $\text{OsB}_2$ ,  $\text{IrB}_2$  和  $\text{AuB}_2$ ,  $\text{ReB}_2$  结构是最稳定的. 对  $\text{PtB}_2$ ,  $\text{ReB}_2$  结构和  $\text{WB}_2$  结构的能量非常接近, 能量仅差 12 meV, 但  $\text{WB}_2$  结构是最稳定的.

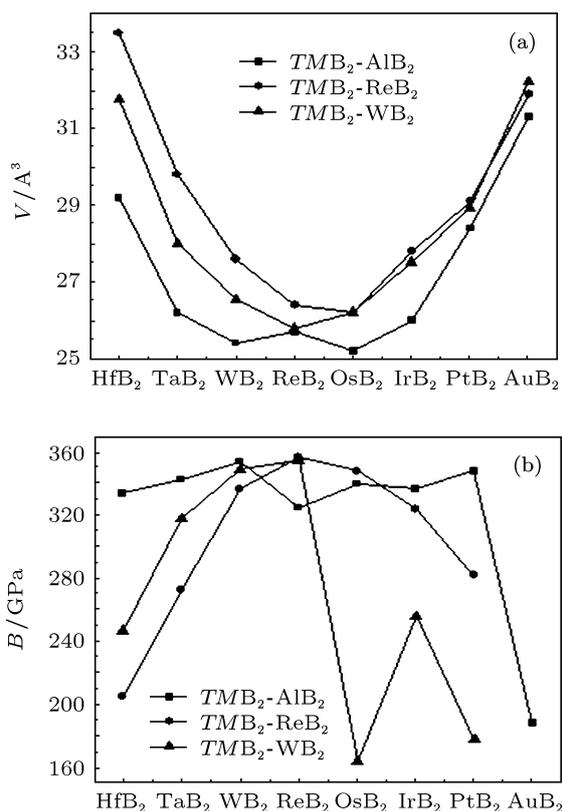


图 2 对所考虑的  $\text{AlB}_2$ ,  $\text{ReB}_2$  和  $\text{WB}_2$  结构的 5d 过渡金属二硼化物从  $\text{HfB}_2$  到  $\text{AuB}_2$  (a) 体积  $V$  随原子序数的变化情况; (b) 体模量  $B$  随原子序数的变化情况

众所周知, 结合能是另外一个用来表征原子之间的结合力强度和相对稳定性的重要的基础参数. 图 1(b) 给出了纯金属和相应二硼化物的结合能随原子序数的变化情况, 结合能可以通过以下公式计

算, 即

$$\Delta E_{\text{coh}}^{TM} = E_{\text{atom}}^{TM} - E_{\text{solid}}^{TM}, \quad (2)$$

$$\Delta E_{\text{coh}}^{TMB_2} = E_{\text{atom}}^{TM} + 2E_{\text{atom}}^B - E_{\text{total}}^{TMB_2}. \quad (3)$$

其中  $E_{\text{atom}}^{TM}$  和  $E_{\text{atom}}^B$  分别为自由金属原子和硼原子的总自旋极化能. 从图 1(b) 中可以看出, 与纯金属相比, 二硼化物具有更大的结合能. 这意味着硼原子插入金属晶格中, 在金属原子和硼原子之间形成共价键, 使得相应二硼化物的强度有了很大的提高.

图 2 给出了体积  $V$  和体模量  $B$  随原子序数的变化情况. 从图 2(a) 中可以看出, 随着原子序数的增加, 体积先减小, 在中间达到最小值, 而后增大. 这与我们之前关于 5d 过渡金属单氯化物的研究的变化趋势一致<sup>[37]</sup>. 正如我们所料, 图 2(b) 中的体模量显示了与原胞体积相反的变化趋势. 从  $\text{HfB}_2$  到  $\text{AuB}_2$ , 体模量先增大, 在  $\text{ReB}_2$  处达到最大值 ( $\text{AlB}_2$  结构, 在  $\text{WB}_2$  处达到最大值), 而后减小. 对于  $\text{WB}_2$  结构, 体模量的整体变化趋势与其他两种结构一样, 但在  $\text{OsB}_2$  处发生突变, 可能是由于该化合物在计算过程中不收敛造成的.

### 3.5 态密度

由于所考虑结构的总态密度和分波态密度的相似性, 图 3 只给出了  $\text{ReB}_2$  结构的  $TMB_2$  ( $TM = \text{Hf—Au}$ ) 系列化合物的态密度 (DOS) 曲线图. 该图主要由三部分组成: 第一部分, 硼原子的 2p 轨道的态密度; 第二部分, 过渡金属的 5d 轨道的态密度; 第三部分, 显示了  $\text{ReB}_2$  结构的化合物的总态密度. 从图中可以看出, 所考虑的结构  $TMB_2$  都具有金属性, 因为费米能级上都具有有限的态密度值. 这些化合物总态密度图的一个典型的特征为出现一个隙隙, 这一个隙隙通常被看作是成键和反键轨道的分界线, 并且在许多前过渡金属二硼化物中出现. 产生隙隙的原因普遍认为主要来源于 B—B (B—B 的键长很短, 相互作用最强) 之间的共价键杂化作用, 而  $TM\text{—}TM$  或者  $TM\text{—}B$  的共价键杂化作用不大<sup>[16–18]</sup>. 从  $\text{HfB}_2$  到  $\text{ReB}_2$ , 金属 5d 态与 B-2p 态的杂化作用变强, 且费米能级逐渐向隙隙迁移, 表明这些化合物随原子序数的增加越来越稳定, 这与生成焓随原子序数增加而越来越小和结合能越来越大的结果相一致. 从  $\text{OsB}_2$  到  $\text{AuB}_2$ , 电子逐渐占据反键轨道, 这点可以通过化合物的生成焓逐渐增加

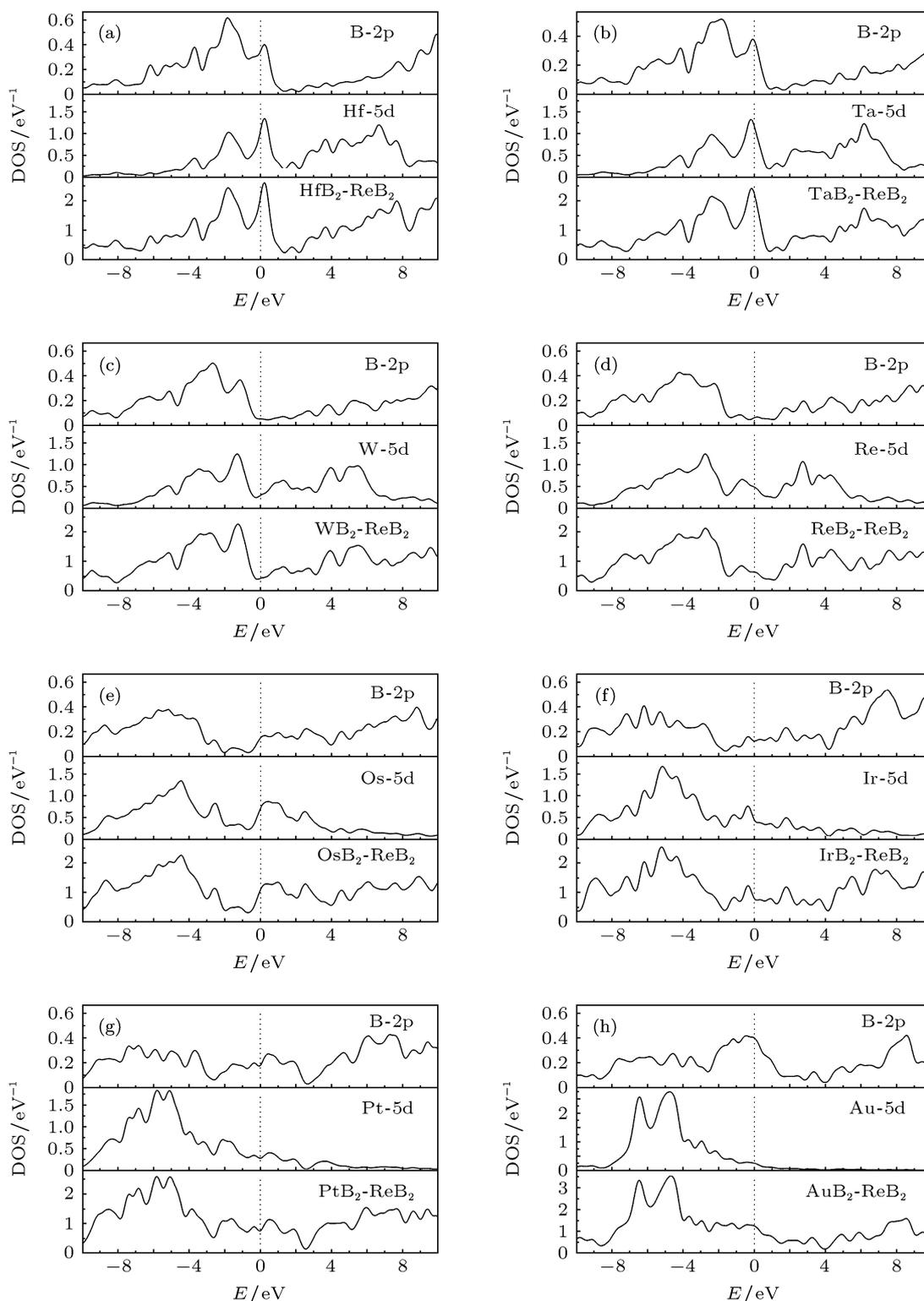


图3 在LDA近似下,计算所得 $\text{ReB}_2$ 结构的 $\text{TMReB}_2$  ( $\text{TM} = \text{Hf—Au}$ )系列化合物的总态密度和分波态密度,能量零点(0 eV)表示费米能级

和结合能越来越小,变得越来越不稳定来证明. 对 $\text{HfB}_2$ 和 $\text{TaB}_2$ ,从 $-8.0\text{—}0\text{ eV}$ ,态密度是由金属原子5d和B-2p态的贡献组成的,且它们具有强的杂化作用. 从 $\text{WB}_2$ 到 $\text{IrB}_2$ ,金属5d态和B-2p态都变得

非常弥散,从 $-10.0\text{—}0\text{ eV}$ ,金属5d态和B-2p态具有强的杂化作用. 从 $\text{HfB}_2$ 到 $\text{OsB}_2$ ,费米能级以上主要是未占据的金属5d态和B-2p态杂化而形成的反键轨道部分. 对 $\text{PtB}_2$ 和 $\text{AuB}_2$ ,金属5d态和B-2p

态变得定域,尤其是金属 5d 态;但从  $-10.0-0$  eV,金属 5d 态和 B-2p 态有杂化作用.从 IrB<sub>2</sub> 到 AuB<sub>2</sub>,费米能级以上贡献主要来源于未占据的 B-2p 态.对所考虑的结构,金属 5d 态和 B-2p 态具有强的杂化作用,表明 5d 金属原子与硼原子之间的成键主要是共价键.

## 4 结论

本文利用基于密度泛函理论的第一性原理系统地研究了 5d 过渡金属二硼化物  $TMB_2$  ( $TM = \text{Hf}-\text{Au}$ ) 的结构、热学、力学和电学性质.我们考虑了三种结构,分别为 AlB<sub>2</sub>, ReB<sub>2</sub> 和 WB<sub>2</sub> 结构.计算得到的晶格常数与先前的理论和实验值符合得

很好.从 HfB<sub>2</sub> 到 AuB<sub>2</sub>,生成焓的整体趋势是逐渐增加的.对 HfB<sub>2</sub> 和 TaB<sub>2</sub>, AlB<sub>2</sub> 结构是最稳定的;对 WB<sub>2</sub>, ReB<sub>2</sub>, OsB<sub>2</sub>, IrB<sub>2</sub> 和 AuB<sub>2</sub>, ReB<sub>2</sub> 结构是最稳定的;对 PtB<sub>2</sub>, WB<sub>2</sub> 结构是最稳定的.计算得到的总态密度显示,所有结构都具有金属特性.对所考虑的结构,金属 5d 态和 B-2p 态具有强的杂化作用,表明 5d 金属原子与硼原子之间的成键主要是共价键.在所考虑的化合物中,ReB<sub>2</sub> 结构的 ReB<sub>2</sub> 具有最大的体模量 (295 GPa),是最硬的化合物.希望本文对 5d 过渡金属二硼化物电学和力学性质的研究,以及相关物理量的总体变化趋势的讨论,能够对新型超硬材料的计算设计和实验合成起到一定的指导作用.

- [1] Teter D M 1998 *MRS Bull.* **23** 22
- [2] Song H, Zhang Y, Chen C F 2005 *Physics* **34** 414 (in Chinese) [孙弘, 张翼, 陈长风 2005 物理 **34** 414]
- [3] Jiang Y L, Zhang B, Pan H 2006 *Jiangsu Build. Mater.* **1** 35 (in Chinese) [姜亚林, 张斌, 潘虎 2006 江苏建材 **1** 35]
- [4] Zhao Y, He D W, Daemen L L, Shen T D, Schwarz R B, Zhu Y, Bish D L, Huang J, Zhang J, Shen G, Qian J, Zerda T W 2002 *J. Mater. Res.* **17** 3139
- [5] Solozhenko V L, Kurakevych O O, Andrault D, Godec Y L, Mezouar M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 015506
- [6] Solozhenko V L, Andrault D, Fiquet G, Mezouar M, David C R 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1385
- [7] Li Q, Wang M, Artem R O, Cui T, Ma Y M 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 053514
- [8] Li Q, Wang H, Tian Y J, Xia Y, Cui T 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 023507
- [9] Tian Y J, Xu B, Zhao Z S 2012 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **3** 93
- [10] Li Q, Wang H, Ma Y M 2009 *J. Superhard Mater.* **32** 192
- [11] Usta M, Ozbek I 2005 *Surf. Coat. Technol.* **194** 330
- [12] Cumberland R W, Weinberger M B 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 7264
- [13] Chung H Y, Weinberger M B, Levine J B, Kavner A, Yang J M, Tolbert S H, Kaner R B 2007 *Science* **316** 436
- [14] Gu Q, Krauss G, Steurer W 2008 *Adv. Mater.* **20** 3620
- [15] Wang M, Li Y W, Cui T, Ma Y M, Zou G T 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 101905
- [16] Wang Y X 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 101904
- [17] Liang Y, Zhang B 2007 *Phys. Rev. B* **76** 132101
- [18] Hao X, Xu Y, Wu Z, Zhou D, Liu X 2006 *Phys. Rev. B* **74** 224112
- [19] Chen X Q, Fu C L, Krčmar M, Painter G S 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 196403
- [20] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2717
- [21] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [22] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. B* **45** 566
- [23] Monkhorst H J, Pack J D 1977 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [24] Pack J D, Monkhorst H J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1748
- [25] Fischer T H, Almlof J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768
- [26] Milman V M P, Winkler D C Allen 1992 *Phys. Rev. Mod.* **64** 1045
- [27] Kugai L N 1972 *Inorg. Mater.* **8** 669
- [28] Lönnberg B 1988 *J. Less-Common. Metals* **141** 145
- [29] Woods H P, Wamner Jr F E, Fox B G 1966 *Science* **151** 75
- [30] Obrowski W 1961 *Naturwisse Nschaften* **48** 428
- [31] Liang Y C, Yuan X, Zhang W Q 2011 *Phys. Rev. B* **83** 220102
- [32] Wu Z J, Zhao E J, Xiang H P, Hao X F, Liu X J, Meng J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 054115
- [33] Hao X F 2008 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [郝险峰 2008 博士学位论文 (北京: 中国科学院研究生院)]
- [34] La Placa S J, Post B 1962 *Acta Crystallogr.* **15** 97
- [35] Lundstroem T 1968 *Ark. Kemi.* **30** 115
- [36] Zhao E J, Meng J, Ma Y M, Wu Z J 2010 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 13158
- [37] Zhao E J, Wu Z J 2008 *J. Solid State Chem.* **181** 2814

# First-principles calculations of structural thermodynamic and mechanical properties of 5d transitional metal diborides\*

Zhao Li-Kai<sup>1)</sup> Zhao Er-Jun<sup>1)†</sup> Wu Zhi-Jian<sup>2)</sup>

1) (College of Science, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

2) (State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

(Received 15 July 2012; revised manuscript received 19 September 2012)

## Abstract

The structural, thermodynamic, mechanical and electronic properties of 5d transitional metal diborides  $TMB_2$  ( $TM = \text{Hf-Au}$ ) are systematically investigated by first-principles within density functional theory. For each diboride, three structures are considered, i.e.,  $AIB_2$ ,  $ReB_2$  and  $WB_2$  structure. The calculated lattice parameters are in good agreement with previous theoretical and experimental results. From the calculated formation enthalpy, thermodynamic stability of compounds is predicted and the formation enthalpy increases from  $HfB_2$  to  $AuB_2$ . Among the considered structures,  $AIB_2$  structure is the most stable for  $HfB_2$  and  $TaB_2$ ;  $ReB_2$  structure is the most stable for  $WB_2$ ,  $ReB_2$ ,  $OsB_2$ ,  $IrB_2$  and  $AuB_2$ ;  $WB_2$  structure is the most stable for  $PtB_2$ . The  $ReB_2$  in  $ReB_2$  structure has the largest shear modulus (295 GPa), and is the hardest compound, which is in agreement with previous theoretical and experimental results. The calculated density of states shows that they are all metallic. Their variation trends are discussed.

**Keywords:** elastic property, thermodynamic property, first-principles, 5d transitional metal diborides

**PACS:** 62.20.de, 67.25.de, 71.15.Mb, 71.20.Be

**DOI:** 10.7498/aps.62.046201

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21261013), the Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant No. 2011BS0104), and the Key Science Research Project of Inner Mongolia University of Technology, China (Grant No. ZD201117).

† Corresponding author. E-mail: ejzhao@yahoo.com; ejzhao@imut.edu.cn