

Hf-C 体系的高压结构预测及电子性质第一性原理模拟

彭军辉 曾庆丰 谢聪伟 朱开金 谭俊华

High-pressure structure prediction of Hf-C system and first-principle simulation of their electronic properties

Peng Jun-Hui Zeng Qing-Feng Xie Cong-Wei Zhu Kai-Jin Tan Jun-Hua

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 236102 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.236102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.236102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I23>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[La³⁺ 存在形式对白云鄂博稀选尾矿微晶玻璃性能的影响](#)

[Effect of existence form of La³⁺ on the properties of the Bayan Obo Mine tailing glass ceramics](#)

物理学报.2015, 64(19): 196201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.196201>

[铁钛共掺强韧化蓝宝石晶体的研究](#)

[A method to strengthen and toughen Sapphire by codoping of Fe/Ti ions](#)

物理学报.2013, 62(6): 066201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.066201>

[<100> LiF 的低压冲击响应和 1550 nm 波长下的窗口速度修正](#)

[Elastic-plastic response of shocked <100> LiF and its window correction at 1550 nm wavelength](#)

物理学报.2012, 61(15): 156202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.156202>

[高压下金属 Ba 的结构稳定性以及热动力学的第一原理研究](#)

[First principles investigations of the structural stability and thermal dynamical properties of metal Ba under high pressure](#)

物理学报.2012, 61(14): 146301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.146301>

Hf-C体系的高压结构预测及电子性质 第一性原理模拟*

彭军辉^{1)2)†} 曾庆丰²⁾ 谢聪伟²⁾ 朱开金¹⁾ 谭俊华¹⁾

1) (太原工业学院材料工程系, 太原 030008)

2) (西北工业大学超高温结构复合材料重点实验室, 西安 710072)

(2015年6月2日收到; 2015年8月25日收到修改稿)

本论文中, 采用晶体结构预测软件USPEX结合第一性原理方法全面地搜索了Hf-C体系在高压下的晶体结构, 预测得到了两种新的化合物及HfC在高压下的相变路径. 压力低于100 GPa时, 除了常压下的结构HfC, Hf₃C₂, Hf₆C₅, 并没有得到新的热力学稳定结构. 在200 GPa时, 预测得到了一种新化合物——Hf₂C, 空间群为 $I4/m$; 且HfC的结构发生了相变, 空间群由 $Fm\bar{3}m$ 变为 $C2/m$. 在300 GPa时, 预测得到了另一种新化合物——HfC₂, 空间群为 $Immm$. 而在400 GPa时, HfC的结构再次发生相变, 空间群为 $Pnma$. 通过能量计算, 得到了Hf-C体系的组分-压力相图: 在压力分别低于15.5 GPa和37.7 GPa时, Hf₃C₂和Hf₆C₅是稳定的; 压力分别大于102.5 GPa和215.5 GPa时, Hf₂C和HfC₂变成稳定化合物; HfC的相变路径为 $Fm\bar{3}m \rightarrow C2/m \rightarrow Pnma$, 相变压力分别为185.5 GPa和322 GPa. 经结构优化后, 得到了这四种高压新结构的晶体学数据, 如晶格常数、原子位置等, 并分析了其结构特点. 对于Hf-C体系中的高压热力学稳定结构, 分别计算了其弹性性质和声子谱曲线, 证明是力学稳定和晶格动力学稳定的. 采用第一性原理软件VASP模拟高压结构的能带结构、态密度、电子局域函数和Bader电荷分析, 发现HfC($C2/m$, $Pnma$ 结构), Hf₂C和HfC₂中Hf-C键具有强共价性、弱金属性和离子性, 且C-C间存在共价作用.

关键词: Hf-C体系, 晶体结构预测, 电子性质, 第一性原理模拟

PACS: 61.50.-f, 62.20.-x, 63.20.D-, 71.20.-b

DOI: 10.7498/aps.64.236102

1 引言

超高温陶瓷碳化钨具有许多优良的性质, 如非常高的熔点和强度、高的热导率和电导率、化学稳定性等, 使其成为一种极具潜力的超高温材料^[1,2]. 近年来, 研究人员^[3,4]从实验上研究了碳化钨的微观结构-制备工艺-性能之间的关系. Wuchina等^[3]测定了HfC_x在高温服役环境下的力学和热学性能. Silvestroni等^[4]采用超细粉体制备HfC, 并研究了MoSi₂添加量对其晶粒大小、致密度、硬度、抗折强度等微观结构和性质的影响. 然而, 目前仍存在一些基本问题没有得到完全解决, 比如碳化钨的

结构及其本征性质, 根据性能要求进行材料组分、结构的选择和设计等.

如果已知材料的晶体结构, 采用第一性原理方法可以对其电子、力学、声子、热学等本征性质进行计算, 同时也可以对其在特殊状态如高压^[5]和掺杂后^[6]的性质进行研究. 因此, 探究材料的晶体结构是研究其性质的前提. Li等^[7,8]采用第一性原理方法全面地计算了面心立方HfC(空间群为 $Fm\bar{3}m$)的电子性质、声子谱曲线和弹性性质, 与实验结果^[9,10]符合地很好. Zeng等^[11]采用晶体结构预测软件USPEX变成分进化算法对Hf-C体系在常压下的晶体结构进行了搜索, 除了面心立方HfC, 还得到了两种新化合物Hf₃C₂和Hf₆C₅, 空间群均

* 国家自然科学基金(批准号: 51372203, 51332004)和西北工业大学基础研究基金(批准号: JCY20130114)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: pjh1989@yeah.net

为 $C2/m$, 并对其力学性质、电子性质等随 Hf/C 比的变化规律进行了研究, 为材料的选择、设计提供了依据. 然而, 在高压下, Zhao 等^[12] 只是对过渡金属碳化物 TMC (TM = Ti, Zr, Hf, V, Nb 和 Ta) 的结构进行了搜索, 并没有考虑到过渡金属碳化物体系中还可能存在其他化学计量比化合物. 因此, 对 Hf-C 体系在高压下的晶体结构和性质研究并不全面, 有待作进一步研究.

在本论文中, 我们采用晶体结构预测软件 USPEX 变成分进化算法全面地搜索了 Hf-C 体系在高压下 (20, 100, 200, 300, 400, 500 GPa) 的晶体结构, 得到了四种热力学稳定结构: 两种 HfC 高压结构和两种新化合物 Hf₂C, HfC₂, 并对高压结构的力学稳定性、晶格动力学稳定性、结构特点、电子性质等进行了分析、讨论.

2 晶体结构预测软件 USPEX

如果已知某一物质的晶体结构, 基于第一性原理等理论可以计算得到其许多性质, 如弹性、电子、力学、热学等. 因此, 如果研究人员能够在材料被合成之前从理论上预测得到其结构, 将显著地加速新材料的发现. 一直到 20 世纪 80—90 年代, 大部分研究人员还坚持认为晶体结构就像地震一样是不可预测的^[13–16]. Maddox^[13] 在论文中写道: “在物理学中, 一个持续的难题是仍然无法从物质的化学组成预测即使是最简单物质的晶体结构”.

然而, 随着理论方法和计算技术的发展与完善, 晶体结构被证明是可以预测的, 并逐步发展了许许多多晶体结构预测的方法. 在该领域, Oganov 等开发的晶体结构预测软件 USPEX^[17–19] 拥有诸多优势. 该软件基于第一性原理和进化算法, 仅需提供材料的化学组分就可以根据材料的能量、体积、硬度、介电常数、能带宽度和磁矩等性质预测晶体结构. 目前, 使用 USPEX 软件已经预测了比金刚石还致密的碳^[20]、超硬离子高压相 γ -B₂₈^[21] 和透明金属钠等^[22]. 晶体结构预测的一个无偏见测试结果表明, USPEX 在计算效率和可靠性方面都优于其他方法^[23].

采用 USPEX 预测结构时, 根据给定的化学元素, 随机产生第一代晶体结构, 即在搜索空间中产生满足约束条件的一系列结构, 并进行结构优化. 使用适应函数决定群中每个成员的质量, 从当前代中选择“最好”的结构作为母代; 从这些“母代”结

构中, 进化算法使用特别设计的操作 (遗传、晶格变异、软模变异和原子置换, 以及针对变成分算法的元素变异) 产生新一代结构. 评估新一代中每个结构的适应度, 再次选择“最好”的结构产生下一代. 重复这一过程, 直至满足停止条件. 停止条件一般为最好的结构保持 n 代 (设定的值) 不变, 或者计算了足够的代数 (确保能够得到正确的结果). USPEX 中可以用作适应函数的有能量 (或焓值)、体积、硬度、介电常数、结构有序度等.

3 计算参数设置

采用 USPEX 变成分进化算法搜索 Hf-C 体系在高压下的晶体结构时, 适应函数为焓值. 对进化过程中产生的结构, 采用 VASP 进行结构优化, 交换关联作用采用广义梯度近似 (GGA) 的 Perdew-Burke-Emzerhof (PBE)^[24] 形式. 结构优化采用全电子的投影缀加波方法 (PAW)^[25], 结构优化分为四步, 并逐步提高优化的精度, 倒易空间 k 点网格分辨率分别为 $0.16 \times 2\pi$, $0.12 \times 2\pi$, $0.09 \times 2\pi$ 和 $0.07 \times 2\pi \text{ \AA}^{-1}$, 最后一步优化采用的平面波截断能为 900 eV. 这样的参数设置可以保证能量、应力张量和结构参数等很好的收敛.

采用 VASP 计算 Hf-C 体系中各结构在不同压力下的能量和性质, 首先进行结构优化, 交换关联作用采用广义梯度近似 (GGA) 的 Perdew-Burke-Emzerhof (PBE)^[24] 形式, 结构优化采用全电子的投影缀加波方法 (PAW)^[25], 倒易空间 k 点网格分辨率为 $0.04 \times 2\pi \text{ \AA}^{-1}$, 平面波截断能为 700 eV, 能量偏差为 $1.0 \times 10^{-7} \text{ eV/atom}$. 这样的参数设置可以保证能量、应力张量和结构参数等很好的收敛. 然后采用 VASP 对其弹性性质、能带结构、态密度、电子局域函数和 Bader 电荷分析等进行模拟. 而声子谱曲线和声子态密度采用 VASP 结合 Phonopy 软件^[26] 进行计算, 使用 $2 \times 2 \times 2$ 的超胞结构.

4 结果分析

4.1 高压结构预测

采用 USPEX 变成分进化算法搜索 Hf-C 体系在高压下 (最高达 500 GPa) 的晶体结构, 适应函数为焓值. 基于“凸包结构”原理, 即如果某结构分解成任何其他的化合物或单质时, 焓值变化为正, 则该结构为热力学稳定结构, 可以得到 Hf-C 体系中

热力学稳定结构及化学计量比. 主要参数设置如下: 单胞中原子数最多30个, 最少2个; 随机产生第一代结构, 结构总数目为50个, 总共有25种不同的化学计量比化合物或单质; 以后各子代结构数为40个, 其中50%的结构由遗传产生, 而由软模变异、元素变异、随机产生的结构分别占20%, 10%, 20%.

Hf-C体系在高压下(20, 100, 200, 300, 400,

500 GPa)的晶体结构预测结果如图1所示. 图1为Hf-C体系在高压下的凸包图, 坐标轴两端表示Hf, C单质结构, 假定最稳定单质结构的焓值为0, 则圆圈表示某一结构的形成焓, 即相对于组成该结构最稳定单质的焓值. 基于“凸包结构”原理, 图1中凸包线上点所代表的结构就是该压力下的热力学稳定结构.

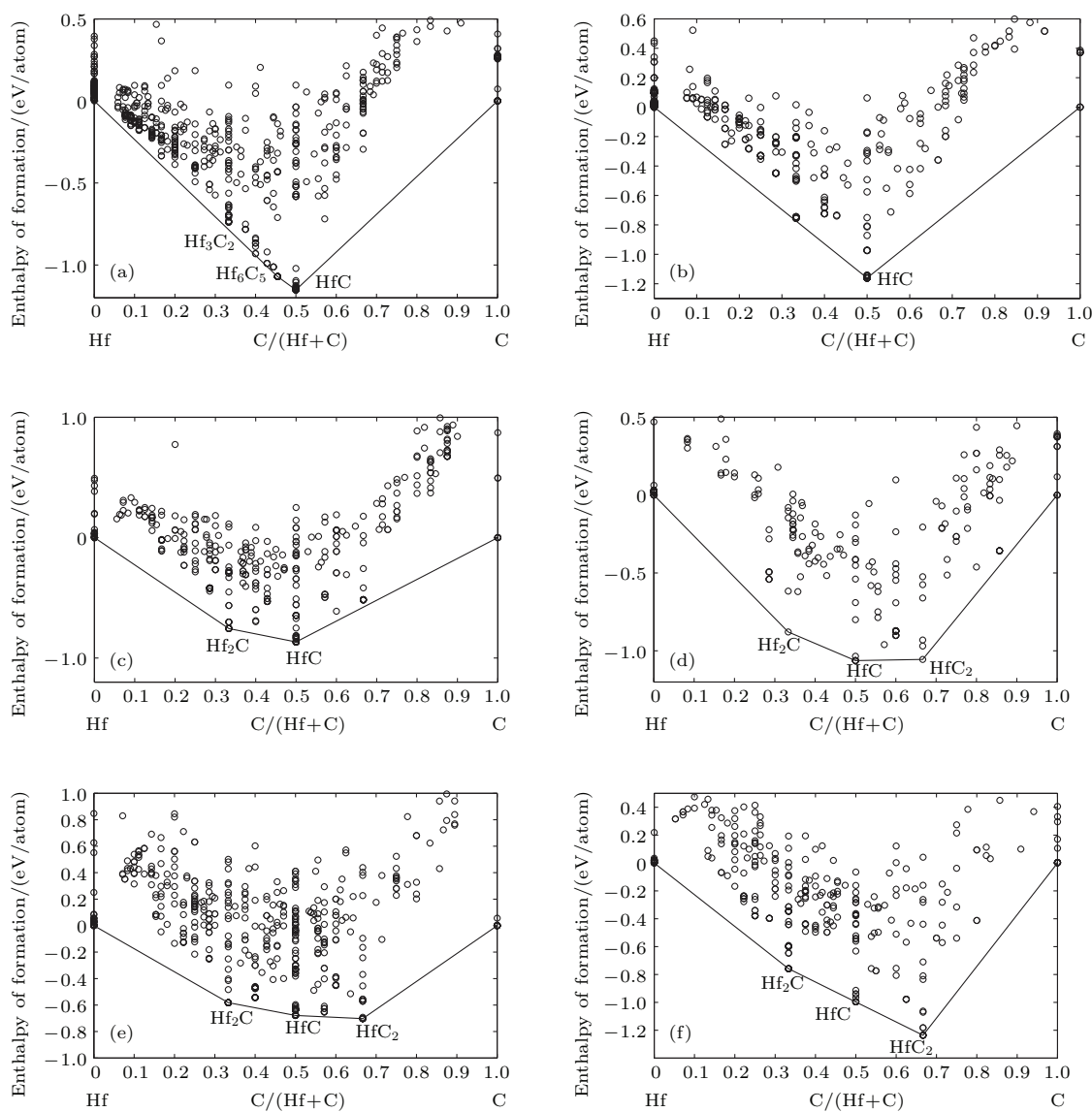


图1 Hf-C体系在高压下的凸包图 (a) 20 GPa; (b) 100 GPa; (c) 200 GPa; (d) 300 GPa; (e) 400 GPa; (f) 500 GPa
 Fig. 1. Convex-hulls of Hf-C system at high pressures: (a) 20 GPa; (b) 100 GPa; (c) 200 GPa; (d) 300 GPa; (e) 400 GPa; (f) 500 GPa.

在20 GPa时, 如图1(a)所示, 热力学稳定结构为HfC, Hf₆C₅, 空间群分别为 $Fm\bar{3}m$, $C2/m$; 在100 GPa时, 凸包结构如图1(b)所示, 稳定结构为HfC, 空间群为 $Fm\bar{3}m$; 与常压时^[11]相比无新结构形成. 说明在低于100 GPa时, 没有新的化合物或结构形成, 且Hf₃C₂和Hf₆C₅随着压力

升高逐渐转变成亚稳态结构. 在200 GPa时, 热力学稳定结构为Hf₂C, HfC, 空间群分别为 $I4/m$ 和 $C2/m$; 说明在200 GPa时, 形成了一种新的化合物Hf₂C, 且HfC的稳定结构发生了变化, 由 $Fm\bar{3}m$ 转变为 $C2/m$. 在300 GPa时, 又预测得到一种新的化合物HfC₂; 此时, 热力学稳定结构为

Hf₂C, HfC 和 HfC₂, 空间群分别为 *I4/m*, *C2/m* 和 *Immm*. 在 400 GPa 时, HfC 的结构又发生了相变, 由 *C2/m* 转变为 *Pnma*; 此时, 热力学稳定结构为 Hf₂C, HfC 和 HfC₂, 空间群分别为 *I4/m*, *Pnma* 和 *Immm*. 在 500 GPa 时, Hf-C 体系中热力学稳定结构与 400 GPa 时相同, 无新的结构形成.

因此, 相比于常压结构 [11], Hf-C 体系在高压下形成了四种新的热力学稳定结构: 两种 HfC 高压结构, 空间群分别为 *C2/m*, *Pnma*; 两种新化合物 Hf₂C 和 HfC₂, 空间群分别为 *I4/m* 和 *Immm*.

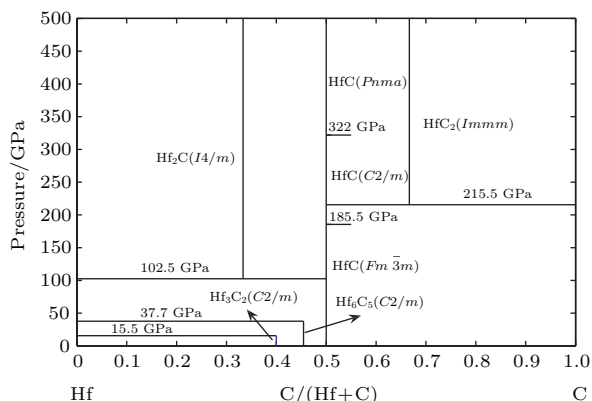


图2 Hf-C 体系的组分-压力相图

Fig. 2. Composition-pressure phase diagram of Hf-C system.

对于 Hf-C 体系中的稳定结构, 如图 1 所示, 并不是在所有压力范围内都是稳定的. 因此, 需要确定各个结构稳定存在的压力范围. 采用 VASP 计算各个结构在不同压力下的能量, 根据“能量最小, 结构最稳定”和“凸包结构”原理, 得到 Hf-C 体系的组分-压力相图, 如图 2 所示, 竖直线表示结构及其稳定存在的压力范围, 横直线表示相应的最高或最低压力值. 在压力分别低于 15.5 GPa 和 37.7 GPa 时, Hf₃C₂ 和 Hf₆C₅ 是稳定的; 压力分别大于 102.5

GPa 和 215.5 GPa 时, Hf₂C 和 HfC₂ 是结构稳定的; 在压力作用下, HfC 的结构发生相变, 相变路径为 *Fm3m* → *C2/m* → *Pnma*, 相变压力分别为 185.5 GPa 和 322 GPa.

4.2 高压结构特点

采用 USPEX 预测得到了 Hf-C 体系在高压下的四种新结构, 其晶体结构如图 3 (b), (c) 和图 4 所示, 晶体学数据如表 1 所示.

如图 3 所示, HfC 存在三种晶体结构, 空间群分别为 *Fm3m*, *C2/m*, *Pnma*. 随着压力升高, HfC 的相变路径为 *Fm3m* → *C2/m* → *Pnma*, 与 Zhao 等 [12] 所得结论有所不同. Zhao 等预测了过渡金属碳化物 TMC 在高压下的结构, 并具体分析了 TiC 的结构, 认为其可能存在两种相变路径, 分别为 *Fm3m* → *C2/m* → *Cmcm* 或者 *Fm3m* → *P21/c* → *Pnma*. 因此, 我们计算并比较了 HfC 的以上 5 种结构 (*Fm3m*, *C2/m*, *Cmcm*, *P21/c*, *Pnma*) 在不同压力下的能量, 相变路径与我们的预测结果相同. Zhao 等只是对 TiC 进行了具体的研究, 至于其他过渡金属碳化物如 HfC 等, 结果可能有所不同. 因此, 把对 TiC 的研究结果直接应用于其他过渡金属碳化物是不恰当的. HfC 的三种稳定结构特点分别在文献 [11] 和 [12] 中进行了详细介绍, 在此不再赘述.

Hf₂C, HfC₂ 的晶体结构如图 4 所示, 在 300 GPa 下进行结构优化后的晶体学数据如表 1. Hf₂C 的空间群为 *I4/m*(No. 87), 单胞中含有 12 个原子. Hf₂C 中 Hf, C 都只有一种原子位置, 对应的 Wyckoff 字符及原子位置分别为 Hf(8h) (0.348 0.180 0.500) 和 C(4e)(0.000 0.000 0.688). 分析 Hf,

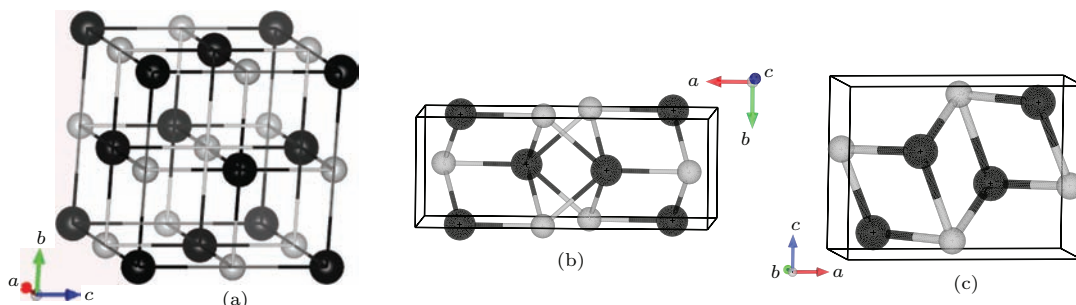


图3 (网刊彩色) HfC 的三种晶体结构, 空间群分别为 (a) *Fm3m*; (b) *C2/m*; (c) *Pnma*(黑色球表示 Hf 原子, 灰色球表示 C 原子)

Fig. 3. (color online) Crystal structures of HfC. The space group is (a) *Fm3m*, (b) *C2/m*, (c) *Pnma*, respectively. The black ball represents Hf atom and the gray is C atom.

C原子的配位环境, 碳原子与8个铪原子连接, 这8个Hf原子形成十面体, C原子处于十面体中心, Hf₂C的结构由铪十面体共面连接形成. 两个铪十面体中心碳原子之间的距离很短, C—C键长仅有1.491 Å(介于C—C单键和双键之间), 说明C—C键具有很强的共价作用.

HfC₂的空间群为 $Immm$ (No. 71), 单胞中有12个原子, 如图4(b)所示, HfC₂是间隙型类石墨结构^[27]. 在HfC₂结构中, 碳原子形成类石墨层结构, 同一层中相邻六个碳原子形成六元环, 六元环

相互连接形成类石墨层, 铪原子处于两层类石墨层之间. 与石墨结构不同的是, 在类石墨层之间存在铪原子, 间隙铪原子与碳原子之间存在相互作用; 因此, 类石墨层中六元环边长并不完全相等, 在300 GPa时, 同一层中两近邻碳原子之间最大距离为2.261 Å, 比六元环内其他两相邻碳原子间距(1.386 Å和1.408 Å)大得多. 这种特殊的类石墨层结构将造成HfC₂特殊的电子性质, 如同一层间C—C键具有很强的共价作用.

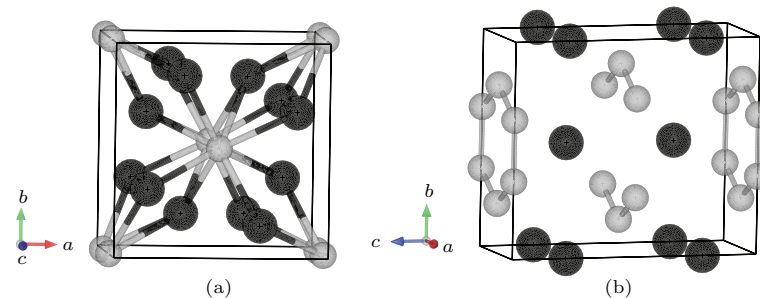


图4 (网刊彩色) 高压下新化合物的晶体结构 (a) Hf₂C; (b) HfC₂(空间群分别为 $I4/m$, $Immm$. 黑色球表示Hf原子, 灰色球表示C原子)

Fig. 4. (color online) Crystal structures of (a) Hf₂C, and (b) HfC₂. The space group is $I4/m$ and $Immm$, respectively. The black ball represents Hf atom and the gray is C atom.

表1 HfC($C2/m$), Hf₂C, HfC₂ 在300 GPa和HfC($Pnma$) 在400 GPa时的晶体学数据

Table 1. Crystallographic data of HfC ($C2/m$), Hf₂C, HfC₂ at 300 GPa and HfC ($Pnma$) at 400 GPa.

| 化合物 | 晶体学数据 | | | |
|-------------------|--------------------|---------------------------|--------------------|---------------------------|
| | 空间群 (No.) | 体积/(Å ³ /f.u.) | 晶格常数/Å | 原子位置 (Wyckoff lett.) |
| HfC | $C2/m$ (No. 12) | 14.449 | $a = 7.346$ | Hf(4i)(0.644 0.500 0.729) |
| | | | $b = 2.807$ | C(4i)(0.430 0.000 0.807) |
| | | | $c = 2.813$ | |
| | | | $\beta = 95^\circ$ | |
| HfC | $Pnma$ (No. 62) | 13.199 | $a = 5.335$ | Hf(4c)(0.673 0.750 0.391) |
| | | | $b = 2.512$ | C(4c)(0.031 0.750 0.592) |
| | | | $c = 3.937$ | |
| | | | | |
| Hf ₂ C | $I4/m$ (No. 87) | 24.574 | $a = 4.909$ | Hf(8h)(0.348 0.180 0.500) |
| | | | $b = 4.909$ | C(4e)(0.000 0.000 0.688) |
| | | | $c = 4.079$ | |
| | | | | |
| HfC ₂ | $Immm$ (No. 71) | 17.648 | $a = 2.442$ | Hf(4g)(0.500 0.780 0.500) |
| | | | $b = 4.969$ | C(4j)(0.000 0.500 0.642) |
| | | | $c = 5.817$ | C(4i)(0.000 0.000 0.273) |
| | | | | |

4.3 高压结构的稳定性判断

为了判断高压下新结构的晶格动力学稳定性, 采用VASP结合Phonopy计算HfC($C2/m$), Hf₂C, HfC₂在300 GPa和HfC($Pnma$)在400 GPa时的声子谱曲线. 如图5所示, 在整个布里渊区中都不存在虚频, 证明这四个结构是晶格动力学稳定

的. 由于铪原子的质量大于碳原子, 铪原子的振动频率较低, 如图5中声子态密度所示.

材料的弹性常数除了表示对外加应力的响应外, 还可以用于判断晶体结构的力学稳定性. 因此, 采用VASP计算Hf-C体系高压结构的弹性常数, 判断其力学稳定性. 对于不同的晶系, 判断力学稳定性的条件^[28]不同.

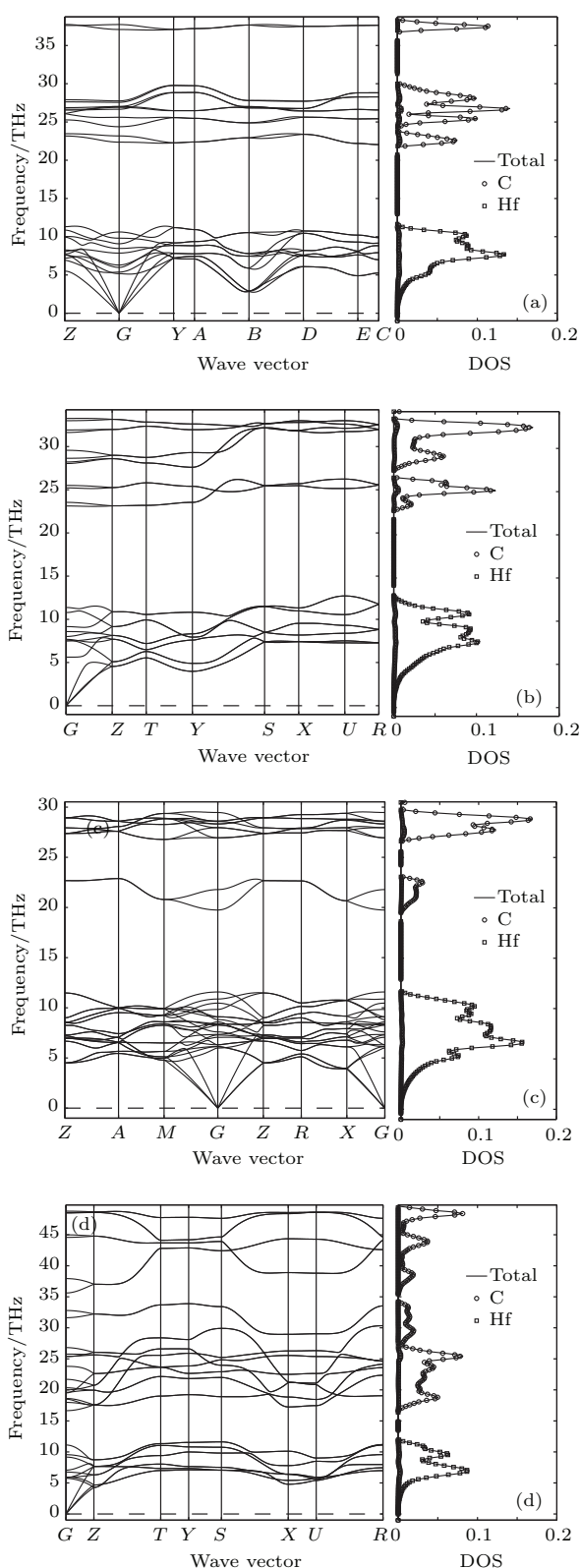


图5 声子谱曲线和声子态密度 (a) HfC($C2/m$), 300 GPa; (b) HfC($Pnma$), 400 GPa; (c) Hf₂C($I4/m$), 300 GPa; (d) HfC₂($Immm$), 300 GPa

Fig. 5. Phonon dispersion and phonon density of state curve of (a) HfC ($C2/m$) at 300 GPa, (b) HfC ($Pnma$) at 400 GPa, (c) Hf₂C ($I4/m$) at 300 GPa, (d) HfC₂ ($Immm$) at 300 GPa.

对于正交相 (HfC₂($Immm$), HfC($Pnma$)), 判断力学稳定性的条件^[28]为

$$K_1 = \det |C_{ij}|, \quad i, j \leq 3.$$

对于单斜相 (HfC($C2/m$)), 判断力学稳定性的条件^[28]为

$$K_2 = \det |C_{ij}|, \quad i, j \leq 5, \quad K_2 > 0, \\ C_{44}C_{66} - C_{46}^2 > 0.$$

对于四方相 (Hf₂C($I4/m$)), 力学稳定性的条件^[28]为

$$(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0, \\ (C_{11} - C_{12})C_{66} - 2C_{16}^2 > 0, \quad C_{44} > 0,$$

式中, C_{ij} 表示弹性常数, $\det |C_{ij}|$ 表示对弹性常数矩阵求行列式值.

表2 HfC($C2/m$, $Pnma$ 结构), Hf₂C, HfC₂ 的弹性常数、体模量和剪切模量计算值 (单位为 GPa)

Table 2. Calculated elastic constants C_{ij} , the bulk modulus B and shear modulus G (GPa) of HfC ($C2/m$, $Pnma$), Hf₂C, HfC₂.

| 弹性性质 | 化合物 | | | |
|----------|---------------------------------|--------------------------------|----------------|----------------|
| | Hf ₂ C ($I4/m$) | HfC ₂ ($Immm$) | HfC ($C2/m$) | HfC ($Pnma$) |
| C_{11} | 841 | 1956 | 1450 | 919 |
| C_{22} | 841 | 1549 | 1323 | 1161 |
| C_{33} | 1068 | 1734 | 1178 | 1724 |
| C_{44} | 169 | 793 | 300 | 560 |
| C_{55} | 417 | 811 | 781 | 221 |
| C_{66} | 417 | 707 | 272 | 370 |
| C_{12} | 369 | 561 | 613 | 578 |
| C_{13} | 562 | 653 | 535 | 929 |
| C_{14} | 20 | | | |
| C_{16} | | | -7.2 | |
| C_{23} | 562 | 797 | 851 | 616 |
| C_{24} | -20 | | | |
| C_{26} | | | -59 | |
| C_{36} | | | 73 | |
| C_{45} | | | -90 | |
| B_R | 602 | 1023 | 875 | 793 |
| B_V | 637 | 1029 | 883 | 894 |
| B_H | 619 | 1026 | 880 | 844 |
| G_R | 240 | 640 | 303 | 265 |
| G_V | 284 | 678 | 401 | 342 |
| G_H | 262 | 659 | 352 | 303 |

注: B_R , B_V , B_H , G_R , G_V , G_H 分别表示根据 Reuss^[29], Voigt^[30] 和 Hill^[31] 公式计算得到的体模量和剪切模量.

HfC($C2/m$, $Pnma$ 结构), Hf₂C 和 HfC₂ 的弹性常数计算值如表 2 所示, 代入上述公式, 显然

满足力学稳定性条件. $\text{HfC}(C2/m, Pnma$ 结构), Hf_2C 和 HfC_2 的体模量和剪切模量由弹性常数计算得到^[29–31], 如表 2 所示, $B_R, B_V, B_H, G_R, G_V, G_H$ 分别表示根据文献^[29–31]中公式计算得到的体模量和剪切模量. 在高压下, $\text{HfC}(C2/m, Pnma$ 结构), Hf_2C 和 HfC_2 都具有较大的体模量和剪切模量, 其中 HfC_2 的体模量和剪切模量显著地比其他 3 种结构大.

4.4 高压结构的电子性质

能带结构和态密度对于材料的成键特性研究具有非常重要的作用, $\text{HfC}(C2/m, Pnma$ 结构), Hf_2C 和 HfC_2 的能带结构和归一化态密度如图 6 所示. 根据能带结构和态密度分析其成键特性, 这四种结构的能带结构中都不存在带隙, 电子态密度在 Fermi 面处大于零, 且 Fermi 面处的电子密度很小, 证明其具有金属键特点, 且为弱金属性. 从态密度和分态密度图, 如图 6 中右半部分所示, 能量在 -10 eV 至 -5 eV 的范围内, Hf 原子的 d 轨道与

C 原子的 p 轨道重叠, Hf 与 C 原子具有共价键特性.

电子局域函数 (ELF) 对于理解材料中键的特性和价电子分布的信息具有重要作用^[32]. 图 7 是 $\text{HfC}(C2/m, Pnma$ 结构), Hf_2C 和 HfC_2 的电子局域函数, 碳原子附近的 ELF 值大约为 0.9, 而铪原子的只有 0.5 左右, 铪原子的部分价电子转移给了 C 原子, Hf—C 键具有离子性. 另外 Bader 电荷分析结果显示: 对于 Hf_2C , Hf 原子转移到 C 原子的电子数为 0.552 e/atom, C 原子得到的电子数为 1.104 e/atom; 对于 HfC_2 , Hf 原子转移到 C 原子的电子数为 1.166 e/atom, C 原子得到 0.583 e/atom; 对于空间群为 $C2/m$ 和 $Pnma$ 的 HfC, Hf 原子转移到 C 原子的电子数分别为 1.014 e/atom 和 0.860 e/atom. 说明在这四种高压结构中, 价电子从 Hf 原子转移到 C 原子, 且转移数小于 4 e/atom, 定量地说明 Hf—C 键具有离子性且并不强. 结合 DOS 分析可知: Hf—C 键在这些结构中主要显示共价性. 从图 7 中, 还可以看到 $\text{HfC}(C2/m, Pnma$ 结构), Hf_2C 和 HfC_2 中相邻 C 原子之间存在共用电子, C—C 之间存在共价作用.

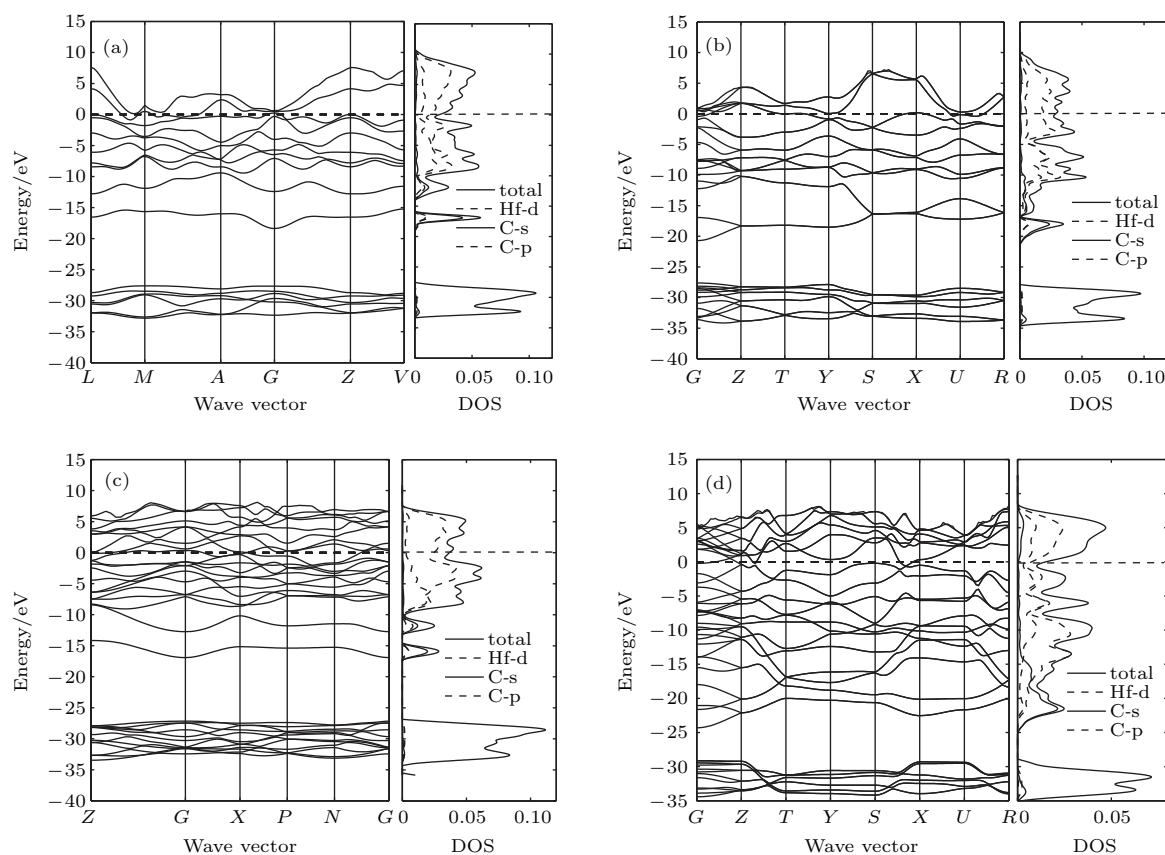


图 6 能带结构和态密度图 (a) $\text{HfC}(C2/m)$, 300 GPa; (b) $\text{HfC}(Pnma)$, 400 GPa; (c) Hf_2C , 300 GPa; (d) HfC_2 at 300 GPa
 Fig. 6. The band structure and density of state of (a) $\text{HfC}(C2/m)$ at 300 GPa, (b) $\text{HfC}(Pnma)$ at 400 GPa, (c) Hf_2C at 300 GPa, (d) HfC_2 at 300 GPa.

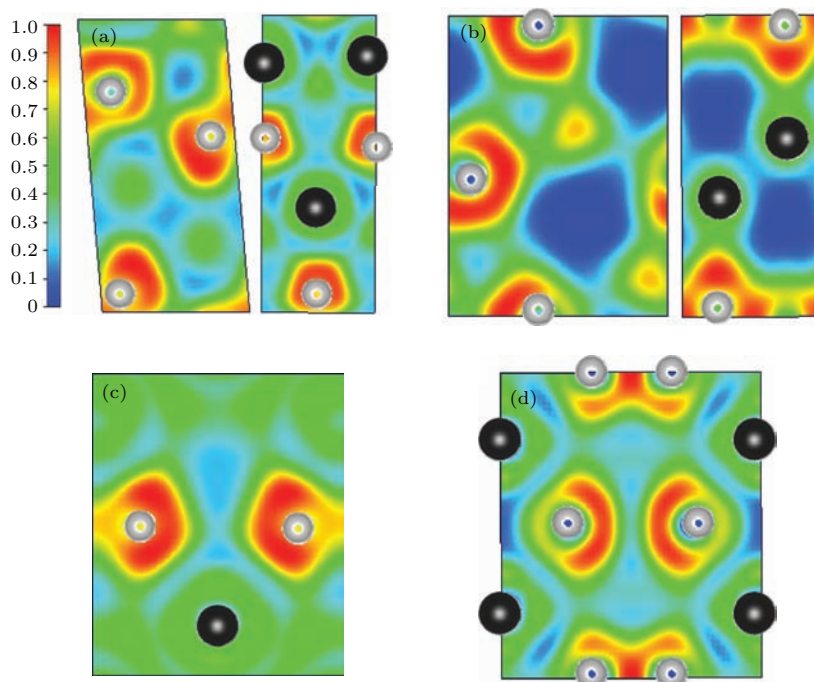


图7 (网刊彩色) 电子局域函数 (a) $\text{HfC}(C2/m)$, (1 2 0) 和 (0 0 1) 晶面; (b) $\text{HfC}(Pnma)$, (0 1 0) 和 (0 0 1) 晶面; (c) Hf_2C , (1 0 0) 晶面; (d) HfC_2 , (1 0 0) 晶面 (黑色球为 Hf 原子, 灰色球为 C 原子)
 Fig. 7. (color online) Electron localization functions of (a) (1 2 0) and (0 0 1) planes for $\text{HfC}(C2/m)$, (b) (0 1 0) and (0 0 1) planes for $\text{HfC}(Pnma)$, (c) (1 0 0) plane for Hf_2C , (d) (1 0 0) plane for HfC_2 . The black ball is Hf atom and the gray is C atom.

综上所述, 通过对能带结构、态密度、电子局域函数和Bader电荷的分析, $\text{HfC}(C2/m, Pnma)$ 结构), Hf_2C 和 HfC_2 结构中 Hf-C 键有强的共价性、弱的金属性和离子性, 且相邻碳原子之间存在共价作用.

5 结 论

本文采用 USPEX 变成分进化算法全面地搜索了 Hf-C 体系在高压下 (高达 500 GPa) 的晶体结构. 除了常压下的三种结构 HfC , Hf_3C_2 , Hf_6C_5 , 还发现了四种高压热力学稳定结构: 两种 HfC 高压结构、两种新化合物 Hf_2C 和 HfC_2 , 空间群分别为 $C2/m$, $Pnma$, $I4/m$ 和 $Immm$. 同时, 给出了其晶体学数据, 及稳定存在的压力范围即组分-压力相图. 通过声子谱曲线和弹性常数计算, 证明这四种高压结构是晶格动力学和力学稳定的. 分析其态密度、能带结构、电子局域函数和Bader电荷分析, 可以看出这四种高压结构中 Hf-C 键具有强的共价性、弱的金属性和离子性, 且 C-C 间存在共价作用.

感谢西北工业大学高性能计算中心、国家超级计算深圳中心分配的计算资源, 本论文中的绝大部分计算都是依

靠这些资源完成的.

参考文献

- [1] Levine S R, Opila E J, Halbig M C, Kiser J D, Singh M, Salem J A 2002 *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** 2757
- [2] Savino R, Fumo M D S, Paterna D, Sperpico M 2005 *Aerosp. Sci. Technol.* **9** 151
- [3] Wuchina E, Opeka M, Causey S, Buesking K, Spain J, Cull A, Routbort J, Guitierrez-Mora F 2004 *J. Mater. Sci.* **39** 5939
- [4] Silvestroni L, Bellosi A, Melandri C, Sciti D, Liu J X, Zhang G J 2011 *J. Eur. Ceram. Soc.* **31** 619
- [5] Wu C G, Wu W Y, Gong Y C, Dai B F, He S H, Huang Y H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 114213 (in Chinese) [吴成国, 武文远, 龚艳春, 戴斌飞, 何苏红, 黄雁华 2015 物理学报 **64** 114213]
- [6] Shi Y, Bai Y, Mou L F, Xiang Q T, Huang Y L, Cao J L 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 116301 (in Chinese) [石瑜, 白洋, 莫丽珍, 向青云, 黄亚丽, 曹江利 2015 物理学报 **64** 116301]
- [7] Li H, Zhang L, Zeng Q, Guan K, Li K, Ren H, Liu S, Cheng L 2011 *Solid State Commun.* **151** 602
- [8] Li H, Zhang L, Zeng Q, Ren H, Guan K, Liu Q, Cheng L 2011 *Solid State Commun.* **151** 61
- [9] Brown H L, Armstrong P E, Kempter C P 1966 *J. Chem. Phys.* **45** 547
- [10] Smith H G, Gläser W 1970 *Phys. Rev. Lett.* **25** 1611

- [11] Zeng Q, Peng J, Oganov A R, Zhu Q, Xie C, Zhang X, Dong D, Zhang L, Cheng L 2013 *Phys. Rev. B* **88** 214107
- [12] Zhao Z, Zhou X F, Wang L M, Xu B, He J, Liu Z, Wang H T, Tian Y 2011 *Inorg. Chem.* **50** 9266
- [13] Maddox J 1988 *Nature* **335** 201
- [14] Hawthorne F C 1990 *Nature* **345** 297
- [15] Gavezzotti A 1994 *Accounts Chem. Res.* **27** 309
- [16] Ball P 1996 *Nature* **381** 648
- [17] Oganov A R, Ma Y, Lyakhov A O, Valle M, Gatti C 2010 *Rev. Mineral. Geochem.* **71** 271
- [18] Oganov A R, Glass C W 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 244704
- [19] Lyakhov A O, Oganov A R, Stokes H T, Zhu Q 2013 *Comput. Phys. Commun.* **184** 1172
- [20] Zhu Q, Oganov A R, Salvadó M A, Pertierra P, Lyakhov A O 2011 *Phys. Rev. B* **83** 193410
- [21] Oganov A R, Chen J, Gatti C, Ma Y, Glass C W, Liu Z, Yu T., Kurakevych O O, Solozhenko V L 2009 *Nature* **457** 863
- [22] Ma Y, Eremets M, Oganov A R, Xie Y, Trojan I, Medvedev S, Lyakhov A O, Valle M, Prakapenka V 2009 *Nature* **458** 182
- [23] Oganov A R 2010 *Modern methods of crystal prediction* (New York: Wiley-VCR) pp148-164
- [24] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [25] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [26] Parlinski K, Li Z Q, Kawazoe Y 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4063
- [27] Li Y L, Luo W, Zeng Z, Kin H Q, Mao H K, Ahuja R 2013 *PNAS* **110** 9289
- [28] Cowley R A 1976 *Phys. Rev. B* **13** 4877
- [29] Reuss A 1929 *Z. Angew. Math. Mech.* **9** 49
- [30] Voigt W 1928 *Lehrbuch der Kristallphysik* (Leipzig, Germany: B G. Teubner)
- [31] Hill R 1952 *Proc. Phys. Soc. A* **65** 349
- [32] Becke A D, Edgecombe K E 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 5397

High-pressure structure prediction of Hf-C system and first-principle simulation of their electronic properties*

Peng Jun-Hui^{1)2)†} Zeng Qing-Feng²⁾ Xie Cong-Wei²⁾ Zhu Kai-Jin¹⁾ Tan Jun-Hua¹⁾

1) (Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

2) (Science and Technology on Thermostructural Composite Materials Laboratory, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 2 June 2015; revised manuscript received 25 August 2015)

Abstract

Hafnium carbides (Hf-C system), known as ultra-high temperature ceramics, have attracted growing attention because of their unique features. In this paper, we carry out researches on the stable crystal structures in the Hf-C system at high pressures, using a variable-composition ab initio evolutionary algorithm implemented in the USPEX code. In addition to the ambient-pressure structures HfC ($Fm\bar{3}m$), there are two new compounds Hf₃C₂ and Hf₆C₅ and two high-pressure structures of HfC. When pressures are lower than 100 GPa, no new structures are found other than those at ambient pressure, and Hf₃C₂ and Hf₆C₅ become metastable at 20 GPa and 100 GPa, respectively. At 200 GPa, a new compound Hf₂C is found, and the stable structure HfC has changed from $Fm\bar{3}m$ to $C2/m$. At 300 GPa, another new compound HfC₂ is found. At 400 GPa, the stable structure of HfC has changed again to the space group $Pnma$. And at 500 GPa, the stable structures are Hf₂C, HfC₂ and HfC ($Pnma$), no new structures are found except those at 400 GPa. The composition-pressure phase diagram that shows the pressure range of stable structures in Hf-C system is simulated by calculation of their enthalpies. When the pressures are lower than 15.5 GPa and 37.7 GPa, Hf₃C₂ and Hf₆C₅ are stable, respectively, and their space groups are both of $C2/m$. And Hf₂C and HfC₂, with space group $I4/m$ and $Immm$, respectively become stable structures when the pressure is higher than 102.5 GPa and 215.5 GPa, respectively. The phase-transition route of HfC is $Fm\bar{3}m \rightarrow C2/m \rightarrow Pnma$, and the two phase-transition pressures are 185.5 GPa and 322 GPa, respectively, which are different from the conclusion of Zhao. Then we will show and discuss the newly predicted high-pressure structures and their crystallographic data, such as volume, lattice constants and atom positions. The crystal structures of HfC are described in the literature. The structure of Hf₂C contains 12 atoms in the conventional cell, and carbon atoms lie at the center of decahedron consisting of 8 hafnium atoms. In the structure of HfC₂, carbon atoms form the quasi-graphite sheets and hafnium atoms lie between the two sheets. The dynamical and mechanical stabilities of the high-pressure structures have been verified by calculations of their phonon dispersion curves and elastic constants. And the bulk modulus and shear modulus of HfC₂ are larger than those of the other three high-pressure structures. Finally we will study their electronic properties, band structures, density of states (DOS), electron localization functions (ELFs), and the Bader charge analyses of these structures are simulated based on the first-principle. The band structure and density of states show that these four high-pressure structures have weak metallic and strong Hf-C covalent bond. The Bader charge analysis further proves the strong Hf-C covalent bond and weak ionic bond. And ELF shows the existence of C—C covalent bond. In summary, the Hf—C bond shows strong covalence, weak metallicity and ionicity, and the C—C bond is covalent.

Keywords: Hf-C system, crystal structure prediction, electronic properties, first-principle simulation

PACS: 61.50.-f, 62.20.-x, 63.20.D-, 71.20.-b

DOI: 10.7498/aps.64.236102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51372203, 51332004) and the Basic Research Foundation of NWP (Grant No. JCY20130114).

† Corresponding author. E-mail: pjh1989@yeah.net