

过渡金属硼化物的结构与性质

陶强 马帅领 崔田 朱品文

Structures and properties of functional transition metal borides

Tao Qiang Ma Shuai-Ling Cui Tian Zhu Pin-Wen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 036103 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.036103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I3>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高压下准一维纳米结构的研究

[Studies of quasi one-dimensional nanostructures at high pressures](#)

物理学报.2017, 66(3): 039101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.039101>

基于拉曼频移的白宝石压腔无压标系统高温高压实验标定

[Raman spectra based pressure calibration of the non-gauge sapphire anvil cell at high temperature and high pressure](#)

物理学报.2015, 64(14): 149101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.149101>

下地幔压力条件下 ($\text{Mg}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}$)O 方镁铁矿的光学性质

[Optical properties of \(\$\text{Mg}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\$ \)O ferropericlase under the pressure of the Earth's lower mantle](#)

物理学报.2015, 64(11): 119101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.119101>

连铸低碳钢一次枝晶演变数值模拟及其受力分析

[Morphology simulation and mechanical analysis of primary dendrites for continuously cast low carbon steel](#)

物理学报.2016, 65(16): 166101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.166101>

MnTe 电子结构和磁性的第一性原理研究

[Electronic structure and magnetic properties of MnTe from first-principles calculations](#)

物理学报.2016, 65(6): 066101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.066101>

专题: 高压下物质的新结构与新性质研究进展

过渡金属硼化物的结构与性质*

陶强 马帅领 崔田 朱品文†

(吉林大学物理学院, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

(2016年10月18日收到; 2016年11月25日收到修改稿)

过渡金属硼化物(TMBs)是一类具有强耐磨性、抗腐蚀性、耐高温、高硬度的多功能材料. 过渡金属与硼原子间电荷转移量的多样性决定了过渡金属硼化物中化学键的成键方式和成键强弱, 最终导致过渡金属硼化物丰富的结构以及潜在的多功能特性. 过渡金属硼化物的制备、晶体结构和力学性能一直是该领域的研究热点. 硼原子间的强共价键决定了过渡金属硼化物的合成需要高能量; 晶体结构中化学键的强弱与过渡金属硼化物的硬度性质息息相关; 多种化学键成键方式使过渡金属硼化物展现出了丰富的多功能性质. 本文主要从过渡金属硼化物的合成、结构、硬度性质和多功能性质四个方面, 以不同硼原子亚结构单元为出发点, 总结和分析了过渡金属硼化物的研究现状. 我们认为, 利用高温高压制备TMBs, 诱导过渡金属与硼原子之间的电子转移, 构造(准)三维的化学键, 是设计制备新型多功能硬质过渡金属硼化物的有效方法.

关键词: 过渡金属硼化物, 高温高压, 结构, 硬度**PACS:** 61.50.Ah, 62.20.Qp, 91.60.Ed, 91.60.Gf**DOI:** 10.7498/aps.66.036103

1 引言

硬质或超硬材料($H_V > 40$ GPa)由于其硬度高、抗磨损能力强以及优异的化学稳定性等特点, 在切削、打磨等方面起着重要作用. 此类材料的发展关系到航空航天、地质勘探以及各种零部件的粗加工和精加工, 是一类国家工业发展的战略性材料^[1,2]. 传统的超硬材料大都为轻元素组成的共价晶体, 例如金刚石和立方氮化硼^[3-5], 其特点是具有三维(three-dimensional, 3D)空间共价键结构, 此类材料的硬度与共价键的强度和共价键的密度具有密切关系. 研究理想晶体(不考虑晶界和缺陷)的硬度只需要对其共价键展开研究, 例如文献^[5, 6]利用理论计算成功地模拟出了BC₂N的硬度, 与实验结果相符合. 2005年, Kaner等^[7]提出, 除了传统的共价晶体中存在超硬材料以外, 过渡金属轻元素(B, C, N)化合物体系有可能存在高硬度甚至是超硬材料. 原因在于过渡金属中存在高价电

子密度, 具有较高的抵抗体积压缩性; 轻元素之间的共价键具有较强的抗剪切能力, 此两类元素形成的化合物中有可能兼备两种元素的优势, 形成高硬度材料. 特别是具有3D轻元素结构且轻元素含量较高的化合物, 更有可能具备高硬度. 然而, 此类过渡金属轻元素化合物中, 不仅具备共价键, 同时也存在离子键和金属键, 其力学性质是三键共存化合物的复杂综合效应, 探究此类材料的力学性质较为复杂. 但是, 过渡金属轻元素化合物的复杂性也决定了其结构和性质的多样性, 使此类材料中存在着无限的可能.

硼元素作为一个“缺电子”的元素, 不仅可以形成多种共价键杂化形式(sp, sp², sp³), 还同时具备得失电子能力, 与过渡金属可以形成丰富多样的化合物. 相比于C, N化合物, 过渡金属硼化物(transition-metal borides, TMBs)具备更多的高硼结构. 硼原子与过渡金属的摩尔比可以大于2, 但是过渡金属碳/氮化合物极少有轻元素比含量超

* 国家自然科学基金(批准号: 51032001, 51172091, 41572357)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhupw@jlu.edu.cn

过2以上的结构. 因此在高轻元素含量化合物的研究中, TMBs具备独特的优势. 另外, 不同的硼含量造成TMBs中存在不同维度的硼原子亚单元结构, 在低硼含量的TMBs中, 硼原子可以以零维形式存在, 即相邻硼原子之间不成键, 每个硼原子只与过渡金属有相互作用, 例如 Mo_2B [8]. 在 MoB 中, 硼原子可以形成褶皱的一维 (one-dimensional, 1D) 链式结构 [9]; 同样在高硼相中硼原子可以形成二维 (two-dimensional, 2D) 类硼烯亚单元 [10] 以及褶皱的准三维 (quasi-3D) 类硼烯亚单元 [11]. 当硼含量高于4时可以形成以硼原子为骨架的3D TMBs, 硼原子之间的3D空间共价键可以减小材料的力学各向异性, 此类材料曾被认为是最有希望的潜在超硬材料. TMBs丰富的结构特性, 使此类材料不仅在力学方面备受关注, 同样在多功能性质方面也具有独特的优势, 例如低硼相 $\text{Ti}_3\text{Co}_5\text{B}_2$ 展现出了优异的磁性性质 [12], NbB_{2+x} 具备超导性质 [13], TiB_2 展现出了电催化性能 [14] 等. 这类多功能性质是由于硼原子的多价态结合方式以及过渡金属的高价电子密度可以使过渡金属和硼原子之间存在不同的电荷转移, 不仅可改变TMBs的力学性质, 同时对TMBs的热学、电学、磁学、化学活性起着重要作用. 因此TMBs是一类覆盖力、热、电、磁的多功能材料. 丰富的结构、电荷转移情况使TMBs成为了寻找硬质多功能材料的宝库, 随着研究的进一步开展, 更多的多功能TMBs将会被开发出来.

迄今为止, 在TMBs方面已经开展了大量的研究, 发现了丰富的结构, 并且大部分TMBs都为高硬度的材料. 同时在此基础上已经开展了部分新功能的探索, 对其多功能性有了初步的认识. 然而TMBs中依然存在一些问题需要解决.

一是TMBs的制备, 合成TMBs需要跨越高能量势垒, 一般需要极端条件 (高温、高压) 或长时间的固相烧结, 例如 WB_4 的合成需要在 1300°C , 72 h才能制备出来 [14]; 单一相制备困难, 由于部分TMBs单一相合成区间窄, 制备TMBs时, 容易制备出多相混合的样品. 并且部分TMBs为亚稳相, 其结构需要在极速降温淬火情况下才能保持住, 若缓慢降温容易造成分解, 形成多相混合; 体材料制备困难, 对于部分TMBs, 利用传统烧结方法形成致密体材料并不容易, 这也就限制了TMBs的部分物理性质的表征, 例如电阻率、硬度等, 限制了TMBs多功能性质的开发. 目前制备TMBs较为

有效的实验手段是高温高压法, 高温高压不仅有利于跨越TMBs的高能量势垒, 同时可以形成极速降温淬火, 保留亚稳相结构; 而且高压对提高材料的致密性、形成体材料具有独特的优势. 目前利用高温高压法已经制备出了大量的TMBs, 例如 WB_2 , TiB_2 , FeB_4 [15–17] 等.

二是TMBs中部分结构一直存在争议, 并且依然存在许多未知的新结构. 例如, 理论计算表明, WB_4 中由于硼-硼二聚体之间大量p电子局域, 消耗了硼层之间的电子, 高硼相 WB_4 不稳定, 其真正的结构应该为 WB_3 [18]. 然而实验上却得到许多不同的结果. 如Lech等 [19] 利用中子衍射认定结构为 $\text{WB}_{4.2}$; Cheng等 [20] 利用球差校正高分辨电子显微镜 (Ac-HRTEM) 测试报道的结构为 WB_{3+x} ; Zeiringer等 [21] 报道的结构为 W_{1-x}B_3 ; 此外, 具有 AlB_2 结构的 MoB_2 ($P6/mmm$) 被认为是动力学不稳定的, 然而实验上却可以制备出 MoB_2 [22,23]; 同样, 被认为应该具有高硬度的类 ReB_2 结构的 MnB_2 在实验上却一直未能合成出来 [24–26]. TMBs在结构上的问题主要是由于过渡金属原子与硼原子的原子半径差别较大, 致使硼原子在做X射线衍射 (XRD) 时, 其散射截面较小, 难以探测到硼原子. 因此进一步研究和确认TMBs的结构对理解TMBs的本质具有重要意义.

三是TMBs的硬度性质. 2007年, Chung等 [27] 合成出了 ReB_2 , 在0.49 N的载荷下获得了48 GPa的维氏硬度, 然而其高载荷 (4.9 N) 下的硬度值只达到了26.0–32.5 GPa, 并非超硬材料; WB_4 在低载荷 (0.49 N) 下同样表现出了43.3 GPa的高硬度, 但是其硬度收敛值却只有28.1 GPa (4.9 N) [14,28]. CrB_4 和 FeB_4 中硼原子具备3D空间骨架结构, 曾被认为是TMBs中最有希望成为超硬材料的候选材料, 理论预测 CrB_4 的硬度能达到48 GPa [29], 然而实验结果显示 CrB_4 的硬度收敛值为23.3 GPa [30]. 虽然 FeB_4 在20 N的载荷下可以测出部分硬度结果在43–70 GPa [17], 然而理论计算表明, 在压头剪切的作用下, B—B键和Fe—B键会由于结构的膨胀而变弱, 影响其硬度, 理论预测 FeB_4 的硬度只有17 GPa左右 [31]. 迄今为止, 在TMBs中并未发现超硬相, 但是大部分TMBs都已经达到了硬质合金的硬度, 具有一定的工业应用价值. 另一方面, TMBs作为三键 (共价键、离子键、金属键) 共存的化合物, 其硬度机理相对于共价晶体

或离子晶体较为复杂, 研究TMBs的硬度机理对进一步理解三种化学键对材料力学性质的协同作用具有重要意义, 也对进一步探究TMBs的本质具有重要意义.

四是TMBs的多功能性质的开发. 目前对TMBs的研究主要集中于结构和力学性质, 多功能性质方面的开发不足. 虽然在TMBs中已经发现了超导和磁性材料, 但是大量TMBs的多功能性质却是未知的, 急需开发TMBs的新性质. 出现此状况的原因在于制备单一相的TMBs体材料较为困难, 限制了对TMBs多功能性质的研究. 在TMBs中开发多功能硬质材料, 不仅具有实际应用价值, 而且对深入理解TMBs材料的本质具有重要的科学意义.

本文从TMBs的合成、结构、硬度以及多功能性质四个方面对TMBs开展介绍, 综述近十几年TMBs的研究状况, 简述TMBs的发展方向.

2 TMBs的制备

过渡金属和硼都具有非常高的熔点, 并且TMBs中具备强共价键, 形成TMBs需要跨越很高的能量势垒, 因此TMBs的制备需要高能量或极端条件. 例如, 从相图(图1)可以看出^[32], Mo-B

体系的化合物存在于温度高于1400 °C以上的范围. 在制备过渡金属硼化物的方法中, 电弧熔炼法可以产生极高的温度, 在制备TMBs方面是一种有效手段^[33,34]. 例如, Zhu等^[35]利用电弧熔炼法制备得了单一相的MnB; Simonson等^[36]同样利用电弧熔炼法制备出了高硼相MoB₄和WB₄, 并利用此方法将不同的元素掺杂入MoB₄形成超导材料 $M_x\text{Mo}_{1-x}\text{B}_4$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Re}$; $x = 0.05, 0.10, 0.15$); 具备顺磁和抗磁性的三元化合物 $TM_3TM'_3\text{B}_4$, $TM_7TM'_6\text{B}_8$ ($TM = \text{Nb, Ta}$; $TM' = \text{Ru, Rh, Ir}$) 也可以通过电弧熔炼法制备得到^[37]. 另一类具备高温的实验方法是浮区法, AlB₂结构的CrB₂, TiB₂, ZrB₂可以利用浮区法制备出来^[38]. 并且浮区法还可以制备出长度在4 cm左右的柱形ZrB₁₂大单晶(图2(a))^[39,40], 这也是由于此类方法能够产生极高的温度.

利用固相烧结的方法也能制备TMBs. 若烧结温度较高, 则可以在短时间(几个小时)内获得TMBs, 但是若烧结温度相对较低, 部分TMBs就需要长时间(几天)烧结来提供足够的能量. 例如利用B₄C和TiO₂制备TiB₂需要2000 °C^[41]. 若温度为1100 °C, 在氩气保护的条件下, 利用Mo粉和B粉制备Mo₂B₅就需要14天, 在1300 °C制备W₂B₅

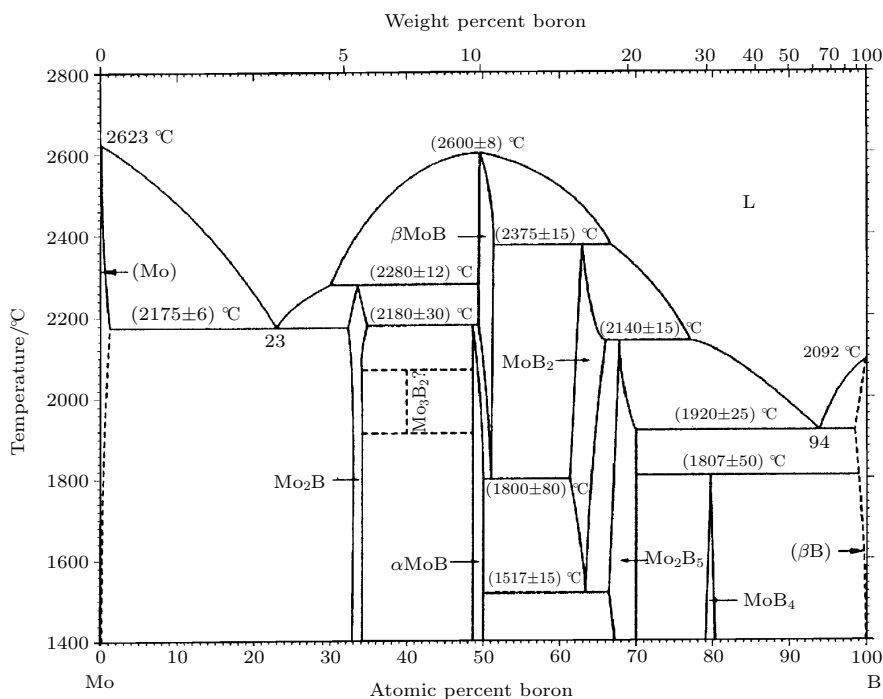


图1 Mo-B体系的相图^[32]

Fig. 1. Phase diagram of molybdenum borides^[32].

时, 需要保温3天^[42]; NbB_{2+x} 在 1000 °C 下保温 30 h 才能合成出来^[43]; 而具有空间硼原子 3D 结构的高硼相 MnB_4 若单在高温下制备需要在 1000 °C 下烧结 14—28 天^[44,45], 若烧结 28 天, 则可以获得粒径在 0.2 mm 左右的单晶(图 2(b))^[44]; 另外, 高硬度的 ReB_2 若在真空炉里 1000 °C 烧结, 则需要 5 天的时间^[27].

可以发现, 要利用固相烧结法在只有高温的情况下短时间(几个小时)内直接烧结合成 TMBs, 则需要温度在 1500 °C 以上. 若温度低于 1500 °C, 则

需要长时间的固相烧结, 时间往往需要几天. 为了降低温度和缩短合成时间, Kudaka 等^[46] 利用球磨先将样品源充分研磨混合, 再利用固相烧结的方法, 在 900—1200 °C, 2 h 将 Mo 粉和 B 粉烧结成了 MoB_2 , 此方法不仅降低了合成温度, 同时也缩短了烧结时间. TiB_2 也可以利用先球磨后烧结的方法在 1200—1800 °C, 3 h 就能合成出来(图 2(c))^[41]. 另外, 用加入 Al 作为助熔剂的方法, Okada 等^[47] 在 1000—1500 °C, 10 h 制备出了 MoB_2 单晶, 有效利用 Al 热剂降低了温度, 并缩短了时间.

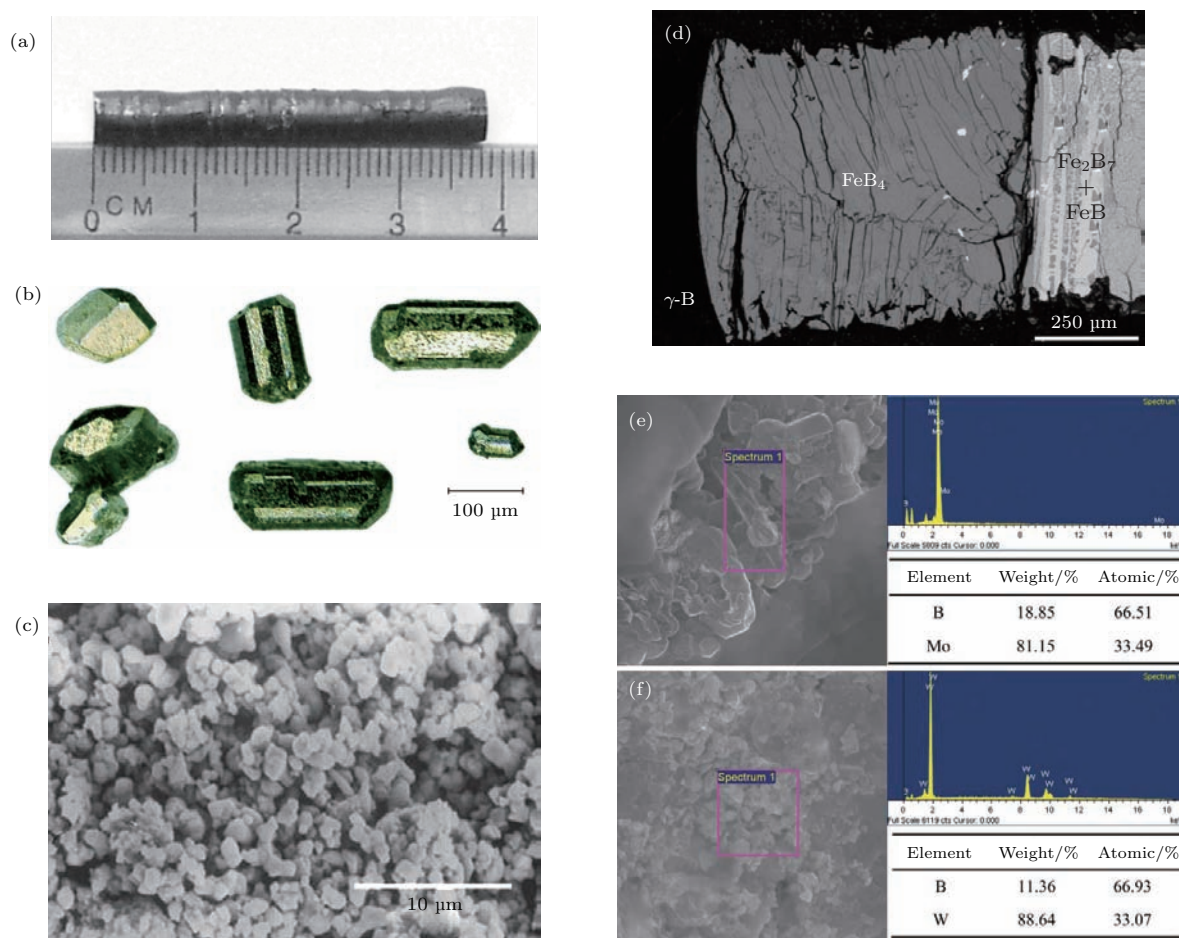


图2 TMBs 的合成样品 (a) 浮区法长出的 ZrB_{12} 单晶; (b) 高温烧结制备的 MnB_4 单晶; (c) 高温烧结制备的 TiB_2 粉末; (d), (e), (f) 分别是高温高压制备的 FeB_4 , MoB_2 和 WB_2 ^[15,17,39–41,44]

Fig. 2. Synthesized sample of TMBs: (a) Single crystal of ZrB_{12} ; (b) single crystal of MnB_4 ; (c) powder of TiB_2 ; panels (d), (e), (f) are FeB_4 , MoB_2 , and WB_2 respectively, which are synthesized by high pressure and high temperature ^[15,17,39–41,44].

制备 TMBs 最有效的方法就是引入极端条件, 特殊的极端条件往往是合成高温材料的有效合成方法, 并且是制备一些特殊的新物质、亚稳相的必备制备手段. 对于制备 TMBs 而言, 高温高压法展现了其独特的优势. 高温高压方法在合成高强度共价键的共价化合物方面一直是行之有效的办法,

例如金刚石和立方氮化硼的合成. 高压可以缩短原子间距, 增加电子云交叠, 更有利于强化学键的形成; 另外, 高温高压合成有利于制备出高致密性的体材料, 可以开展电学、力学等多功能性质的测试. TMBs 的制备需要高温, 若同时加入高压将极大地促进 TMBs 的合成. 首先在合成时间方面, 高

温高压方法可以极大地缩短合成时间,例如,可以在10—15 GPa、1500 °C以上、小于1 h的时间内合成出 FeB_4 (图2(d)). 此材料在低压力3 GPa时是很难制备得到的^[17]. 并且硼原子在此材料中是以3D空间网状结构存在,因此,高压在形成空间3D结构强共价键方面体现出了极强的优势. MnB_4 中的硼也具有3D空间网状结构,在低压力3 GPa、1080—1500 °C、需要4—240 h才能合成出 MnB_4 多晶样品,若在高压力10—12 GPa、1600 °C,只需要1 h就可制备出 MnB_4 单晶样品^[48]. 层状材料 MoB_2 和 WB_2 ,在5 GPa、1600 °C时,只需要1 h就可以制备得到(图2(e)和图2(f))^[15]. 同时利用高温高压方法,在温度小于1400 °C、4.8 GPa、短时间(1 h以内)内制备出了锰硼体系的一系列化合物^[49],可以发现高温高压适合制备各种结构的TMBs.

TMBs作为多功能硬质材料,将TMBs制备成薄膜具有重要的实际应用价值. Jiang等^[10]利用磁控溅射方法以304钢为基底,制备出了厚度为2.8 μm 的 WB_2 薄膜;磁控溅射还制备出了存在硼原子缺失的 MoB_{2-x} 薄膜^[50]. Mayrhofer等^[51]利用磁控溅射制备出了直径5 nm左右的 TiB_2 纳米柱薄膜,并认为是一种超硬薄膜.

除此之外,还有自蔓延烧结、化学水热等方法制备TMBs^[16,52]. 总体上来说,制备TMBs需要高能量. 虽然目前已经有许多种方法可以制备出TMBs,但是制备TMBs依然存在一些难点. 比如,由于部分TMBs的合成区间较窄,并且TMBs中存在亚稳相,单一相的TMBs不容易合成,例如合成 FeB_4 时总会伴有 FeB ^[17];部分高硼相难以以等化学计量的比例制备得出,例如制备 WB_3/WB_4 时,硼比例总需要过量^[33,34],过量的硼会对部分性质测试带来影响;高致密的体材料不容易制备,TMBs属于硬质合金,具备高硬度,对于部分多晶TMBs,致密的体材料是获得准确性质的关键,例如不同的致密性会影响 TiB_2 的电阻率和硬度性质^[53].

3 TMBs的结构

TMBs可以成为寻找硬质多功能材料的宝库的原因在于TMBs中存在大量的结构. 结构是决定TMBs性质的关键因素,也只有通过结构才能

进一步深入探究TMBs具有不同性质的根本原因. TMBs具备丰富结构的原因在于过渡金属与硼元素的结合. 过渡金属具备较高的价电子密度,可以形成丰富的多价态结构;硼原子在元素周期表的位置介于铍(金属)和碳(非金属)之间,其性质较为独特,单质总会以非晶的形式存在,并且既可以得电子,又可以失电子. 过渡金属与硼原子结合,可以将共价键、金属键、离子键三种结合方式存在于同一种化合物中. TMBs中可以存在自由电子、局域电子以及TM与B之间的电荷转移. 这样的性质也就造成了TMBs中可以存在大量的结构.

根据硼原子在TMBs中形成的结构不同可以大致分为1D, 2D, 3D结构(图3),低硼相主要可以形成1D的TMBs,例如, FeB 中硼原子可以形成1D链式结构^[54,55]. 过渡金属二硼化物(TMB_2)一般可以形成2D结构^[56],高硼含量下,硼原子可以形成3D空间结构^[57,58]. 以下主要介绍 TMB_2 和高硼相的结构.

3.1 TMB_2

大部分 TMB_2 中,硼原子可以形成2D的亚结构单元,例如类硼烯的结构(图3(d)). 硼原子最外层具备三个电子,形成硼烯结构时,三个电子与最近邻的硼原子形成 σ 键之后,没有多余的电子可以形成化学键,因此,只有通过过渡金属原子提供电子,才有可能与过渡金属成键. 另外,电荷转移量的差别可能会造成类硼烯层发生褶皱,形成quasi-3D的褶皱硼层(图3(d)和图3(e)). 这类材料中比较典型的的就是类 AlB_2 结构,硼原子形成类硼烯层,过渡金属原子形成密排层,过渡金属原子位于硼原子六圆环中心,硼原子层与过渡金属原子层交替堆垛排列而成. 具备 AlB_2 结构的 TMB_2 有 TiB_2 , CrB_2 , MnB_2 , $\alpha\text{-MoB}_2$, ZrB_2 , HfB_2 , VB_2 , NbB_2 , TaB_2 , WB_2 ^[59]. 通过理论计算发现,此类材料中部分结构是不稳定的. 例如,其中具有 AlB_2 结构的 MnB_2 是一个亚稳相,其最稳定结构是类 ReB_2 结构^[60]. 然而实验上只制备出了 AlB_2 结构的 MnB_2 ,并未发现 ReB_2 结构的 MnB_2 ^[49]. 由于 ReB_2 具有高硬度^[27],若能制备出类 ReB_2 的 MnB_2 ,则有可能发现另一种高硬度材料. 为了探究如何制备出 ReB_2 型的 MnB_2 ,Fan等^[26]通过理论计算分析了 MnB_2 两种结构的合成条件,发现类 ReB_2 的 MnB_2 需要

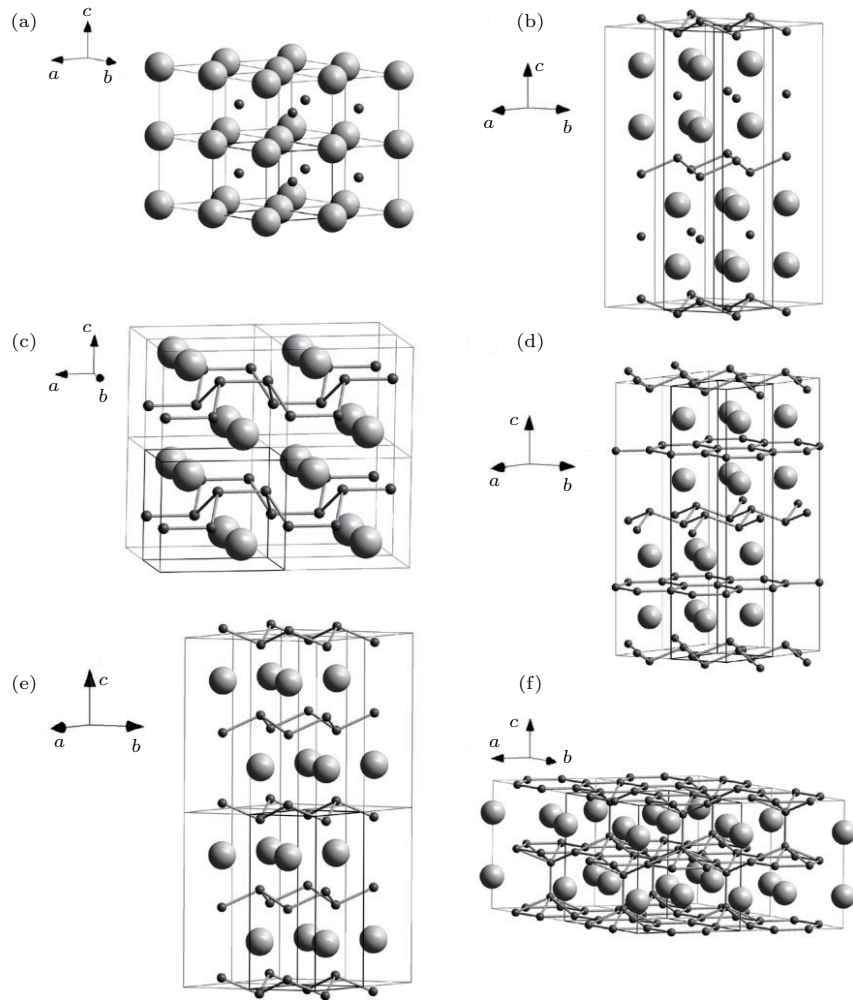


图3 TMBs 的结构图 (a) OsB, RuB; (b) Os_2B_3 ; (c) OsB_2 , RuB_2 ; (d) WB_2 ; (e) ReB_2 ; (f) WB_4 [14]

Fig. 3. Structure of TMBs: (a) OsB, RuB; (b) Os_2B_3 ; (c) OsB_2 , RuB_2 ; (d) WB_2 ; (e) ReB_2 ; (f) WB_4 [14].

在低于 800 °C 的常压状态下才能合成, 若合成压力达到 38 GPa 时, 只能合成出类 AlB_2 的 MnB_2 . 另外, 理论计算同时也分析了类 AlB_2 结构的 MnB_2 在实验上可以被制备出来的原因. Gou 等 [25] 分析了分别利用广义梯度近似 (GGA) 和广义梯度近似加排斥作用 (GGA+ U) 下的 MnB_2 的结构稳定性, 发现在 GGA+ U 下类 AlB_2 结构的 MnB_2 比类 ReB_2 的 MnB_2 能量更低, 其结构更为稳定. 另外两个不稳定结构是类 AlB_2 的 WB_2 和 MoB_2 . 关于 MoB_2 的结构一直存在争议, 最早报道的 MoB_2 为类 AlB_2 结构的 $\alpha\text{-MoB}_2$ [61], 然而理论计算表明 $\alpha\text{-MoB}_2$ 存在声子虚频, 动力学不稳定, 理论上认为此结构是不存在的 [23,62]. 由于合成 MoB_2 需要极高的温度, 在很长一段时间极少有关于 $\alpha\text{-MoB}_2$ 的实验报道, 都认为此结构不存在. 理论计算表明, 类 AlB_2 结构的 WB_2 中, 每个原子的焓值比基

态高了 0.286 eV, 并且声子计算表明存在虚频, 其结构动力学不稳定 [63]. 与 MnB_2 类似, 理论计算也表明 AlB_2 结构的 WB_2 在高压 100 GPa 下是稳定存在的 [64]. 然而, 在实验上却合成了 AlB_2 结构的 MoB_2 和 WB_2 [10,22]. 为了分析 AlB_2 结构的不稳定性问题, Liang 等 [65] 认为此类不稳定的 TMB₂ 应该是具备多形态的 TMB₃, 并且在理论上获得了与实验 XRD 相对应的结果. 理论计算也利用原子缺失对此争议的结构有所解释, 例如, 在类 AlB_2 结构中, 若过渡金属位于 V 和 VI 副族时, 产生硼原子缺失可以增强过渡金属与硼原子之间的化学键结合, 带有硼原子缺失的此类结构是稳定的. 然而对于 IV 副族, 若产生硼原子缺失, B—B 键的反键态将会增强, 此类结构就不稳定了 [66]. 也就表明若类 AlB_2 的 MoB_2 和 WB_2 中存在硼原子缺失, 那么结构是稳定的. Shein 和 Ivanovskii [67] 计算了类 AlB_2

结构中金属缺失的情况: $\text{Nb}_{1-x}\text{B}_2$ 和 $\text{Mo}_{1-x}\text{B}_2$, 发现金属原子缺失会造成结构的不稳定. Liang 等^[65] 认为类 AlB_2 的 TMB_2 结构不稳定的原因在于价电子浓度 (VEC), 此类结构的 VEC 达到 10 时才是稳定的, 若 VEC 小于 10, 则成键态是部分占据的, 结构不稳定; 若 VEC 大于 10, 则反键态的占据将会增加, 结构依然不稳定. WB_2 和 MoB_2 就属于 VEC 大于 10, 结构不稳定, 而 TiB_2 的 VEC 正好为 10, 所以其结构是稳定的. TiB_2 不仅在常压下是稳定的, 其结构稳定性一直可以保持到 215 GPa 才发生相变. 同样在高压下稳定的还有 ScB_2 和 YB_2 , 其结构分别在 208 GPa 和 163 GPa 下都保持稳定, ZrB_2 高压下的稳定性可以达到 300 GPa. 高压下结构的不稳定归结于高压造成 TM 向 B 的电荷转移增多^[68]. 类 AlB_2 结构的稳定性依然需要在实验上进一步研究, 由于此结构为层状结构, 电荷转移决定了层之间相互作用的强弱, 也就决定了其力学、电学以及表面性质. 研究 TM 与 B 之间的电荷转移具有重要意义.

另一类 2D 硼层亚单元, 是类硼烯结构发生褶皱, 形成褶皱的硼层. 硼层的褶皱与电荷转移量和 B—B 之间共价键的方向性有关. 例如, MoB_2 除了类 AlB_2 结构的 $\alpha\text{-MoB}_2$ 以外, 还存在 $\beta\text{-MoB}_2$. $\beta\text{-MoB}_2$ 中不只存在类硼烯层, 同时还存在褶皱的类硼烯层. 1947 年, 首次制备出 $\beta\text{-MoB}_2$ 时认为其以 Mo_2B_5 的形式存在^[61]. Mo_2B_5 中, 褶皱硼层的六圆环中心还存在一个 B_3 原子. 然而直到 2007 年, Frotscher 等^[42] 研究了 Mo_2B_5 和 W_2B_5 , 利用中子衍射实验证明了 Mo_2B_5 中 B_3 原子不存在, 其结构的原子比例应该是 1 : 2. 并且理论计算也发现 Mo_2B_5 的动力学不稳定, $\beta\text{-MoB}_2$ 是最稳定的结构^[23,62]. 理论预测 $\beta\text{-MoB}_2$ 可以在 68 GPa 稳定存在, 高于 68 GPa 时会转变成 $\alpha\text{-ThSi}_2$ 结构^[69]. 通过长时间的退火, $\alpha\text{-MoB}_2$ 会向 $\beta\text{-MoB}_2$ 转化, 即类硼烯的硼层可以转变为褶皱的类硼烯硼层并伴随着 Mo 层的平移^[22]. 另一种具备褶皱硼层的典型材料是 ReB_2 , ReB_2 是褶皱的硼层与铼原子层交替堆垛而成^[70]. ReB_2 是目前实验上发现的惟一个除了金属层之外只具备褶皱硼层的 TMBs 材料, 褶皱硼层的形成是由于 Re 的特殊电子结构形成了特殊的电子转移, 并且此类褶皱的硼层具备了准 3D 的结构, 对 ReB_2 的性质具有重要影响. 实验结果表明 ReB_2 的 a 轴比 c 轴更容易压缩, 其结构在

25 GPa 下依然稳定^[27].

3.2 高硼相

TMBs 中, 由于硼元素的多价态结合方式, 硼含量的摩尔比值可以大于 2, 形成高硼含量的 TMBs (图 4). 过渡金属碳化物或过渡金属氮化物中轻元素比例大于 2 的化合物极少. 硼含量的增加使部分 TMBs 中的硼不再以 2D 形式存在, 出现 3D 空间硼结构, 这种特殊的结构对材料的电学、力学和磁学都有影响.

WB_4/MoB_4 被认为是存在 3D 空间网状结构的高硼相^[28]. 类硼烯的硼原子层被贯穿于钨原子层的 B—B 二聚体连接, 使结构存在 3D 共价特性. B—B 二聚体具备极短的键长 (小于 1.7 Å). 然而理论计算发现 WB_4 和 MoB_4 具备正的形成能, 分别为 0.41 eV/atom 和 0.28 eV/atom, 表明其热力学不稳定; 并且存在声子虚频, 其动力学不稳定; 通过弹性常数的计算发现其力学也不稳定. 利用电荷局域分析发现, WB_4 不稳定的原因在于大量的电荷转移到了 B—B 二聚体之间形成了局域电荷, 降低了层之间的相互作用. 并且, 还预测出 $\text{WB}_3(P6_3/mmc-4u)$ 才是真正的稳定结构^[18]. Li 等^[63] 通过理论计算搜索了可能存在的钨硼体系的所有结构, 发现最稳定的高硼相应该是 $\text{WB}_4(P6_3/mmc-2u)$ 和 $\text{WB}_3(R-3m-6u)$, 然而迄今为止, 这两个结构在实验上却并未合成出来. 实验上制备出的 WB_4 更接近于 $P6_3/mmc-4u$, 结合理论结果, Cheng 等^[20] 发现了等化学计量比的 WB_3 的存在, 因为 B—B 二聚体在 Ac-HRTEM 实验结果中并没有出现, 因此 $\text{WB}_4(P6_3/mmc-4u)$ 的结构被排除. 同时利用 Ac-HRTEM 发现, 在 W 层中没有 B—B 二聚体的位置存在部分 B 原子占据, 形成 WB_{3+x} ($x < 0.5$), 并且 WB_{3+x} 可以解释晶格常数 c/a 在高压下出现不同的实验结果是由于部分占据的硼的含量在不同实验中是不同的^[20]. 然而在此报道之后, 对于 WB_{3+x} 却未见进一步的实验报道. 另一类分析此结构的方法是通过 XRD 或中子衍射进行精修, 利用 XRD 精修可以发现存在 W 原子缺失, 形成 W_{1-x}B_3 的结构, 在高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 结果中也可以发现大量的晶格缺陷^[21,71]. 然而硼原子具有较小的散射截面, 利用 X 射线检测部分硼原子的不完全占据状态是比较困难的. 中子在探测硼原子方面具有较强的能

力. 结合XRD结果, Lech等^[19]利用中子衍射发现原认为的WB₄/WB₃中存在扭曲的14面体的硼笼, 这些硼笼是由在W层中部分占据的硼原子三聚体连接而成, 因此, 此结构是WB_{4.2}. 然而在制备高

硼相时, 一般都存在过量的硼, 过量的硼对 neutron 衍射结果会产生一定的影响. 到目前为止, 对于高硼相WB₄/WB₃依然没有进一步的实验报道, 继续深入分析其结构和性质对理解高硼相具有重要意义.

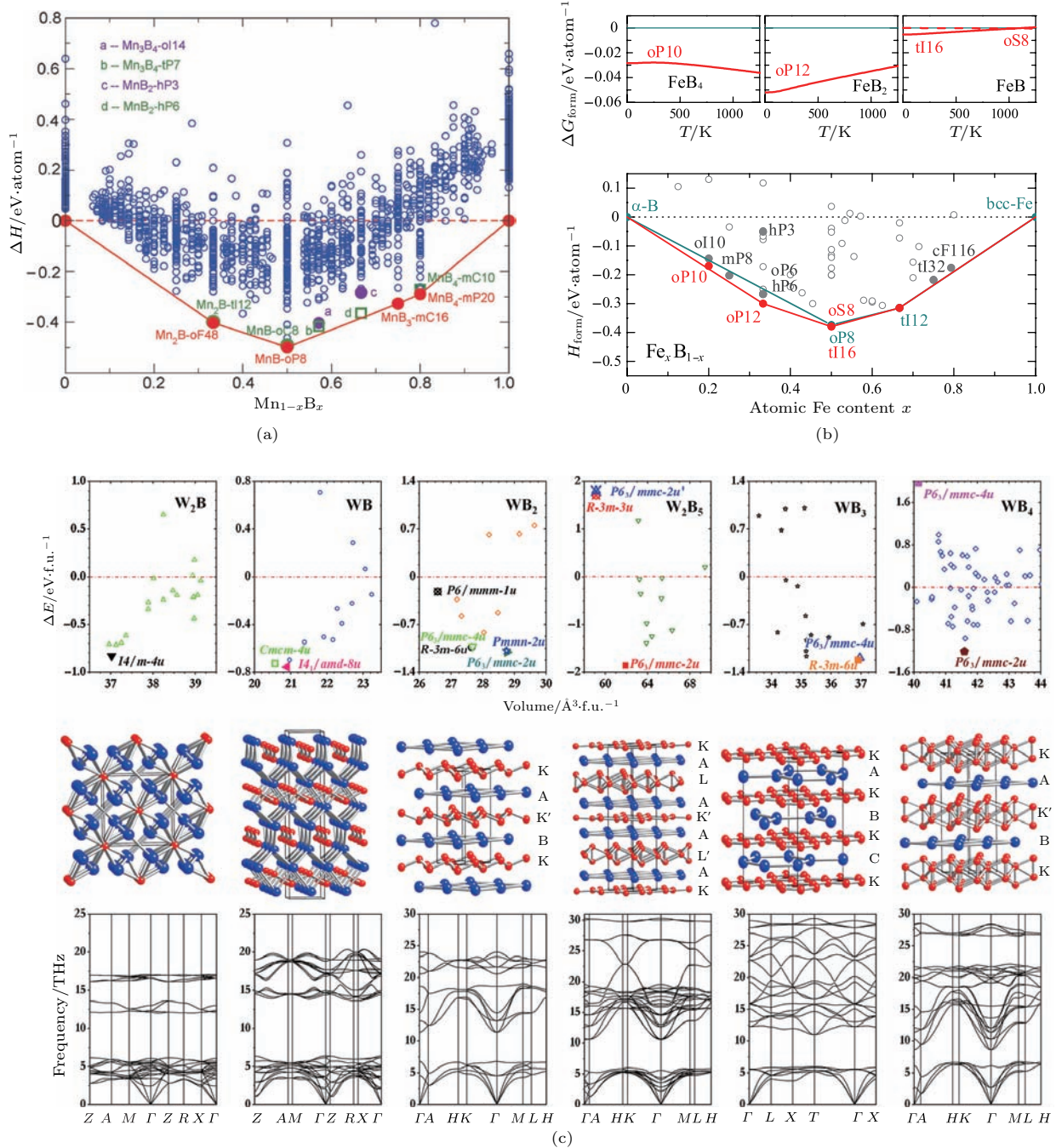


图4 (a) Mn-B体系凸包图; (b) Fe-B体系凸包图; (c) W-B体系各个结构的能量和声子谱^[54,60,63]

Fig. 4. (a) The enthalpies of formation in Mn-B system; (b) the enthalpies of formation in Fe-B system; (c) formation enthalpy of W-B system, and phonon band structures of W-B system^[54,60,63].

另外具有3D空间网状结构的是CrB₄, FeB₄和MnB₄, 此类结构中硼原子形成笼状结构, 笼状硼原子相互连接形成3D空间结构. 1968年, 利用XRD结果, CrB₄被定义为正交晶系 $Immm$ 结

构^[72]. Niu等^[29]利用电子衍射在CrB₄的 $[101]$ 晶向上发现了(010)和 (-111) 晶面, 并且利用XRD精修进一步证明CrB₄的结构为 $Pnnm$. 同时, 通过理论计算也发现 $Pnnm$ 比 $Immm$ 具有更低的

能量, 因此 $Pnnm$ 比 $Immm$ 更稳定. 为了进一步确认 CrB_4 的结构, Knappschneider 等^[30] 制备出了 CrB_4 单晶, 利用 XRD 探测了 CrB_4 单晶的结构, 再次证明 CrB_4 的结构是 $Pnnm$. 另一个与 CrB_4 类似的结构是 FeB_4 , FeB_4 中同样存在扭曲的 3D 空间硼结构. 通过理论计算可知 $Pnnm$ 是 FeB_4 最稳定的结构^[54,73]. 并且 FeB_4 能一直稳定到压力 100 GPa^[74]. 1970 年, 利用 XRD 测试发现 MnB_4 为 $C2/m$ 结构, 此结构是由 12 个硼原子组成扭曲的硼笼, 且金属原子处在硼笼中间组成的 MnB_{12} 亚单元, MnB_4 是由 MnB_{12} 亚单元堆叠而成^[75]. 理论计算曾认为 MnB_4 应该具有类似于 CrB_4 的 $Pnnm$ 结构^[29], 然而经过实验结果的进一步分析发现 MnB_4 的结构是 $P2_1/c$. 此类 TMB_4 都具有空间 3D 硼结构, 在 $TMBs$ 的高硼相中还存在硼含量更高的高硼相, 例如 ZrB_{12} , TiB_{12} ^[76,77] 等, 其中硼能形成 12 面体结构. 高硼相由于存在空间硼结构, 在力学、电学和磁学方面都具备独特的性质.

$TMBs$ 形成大量结构的关键原因之一在于过渡金属与硼原子之间的电荷转移, 不同的电荷转移对制备不同的结构具有重要影响. 因此选择适合的过渡金属元素形成合适的电荷转移是制备不同结构 $TMBs$ 的关键所在.

4 $TMBs$ 的硬度

$TMBs$ 备受关注的原因在于高硬度. 2005 年, Kaner 等^[7] 预测在轻元素与过渡金属的化合物具有高硬度, 甚至可能是超硬材料. 2007 年, Chung 等^[27] 制备出了 ReB_2 , 并且低载荷下其维氏硬度超过 40 GPa, 被称为超硬材料. ReB_2 表现出高硬度的原因被归结于其结构中存在褶皱的硼层. ReB_2 的出现激起了大量对 $TMBs$ 硬度的研究, 例如, Lazer 等^[70] 计算了 MB_2 ($M = Hf, Ta, W, Re, Os, Ir$) 的硬度; Zhang 等^[78] 计算了 ReB_2 的抗剪切情况; Aydin 和 Simsek^[79] 计算了类 ReB_2 结构的稳定性以及硬度等性质. 然而对于硬度而言, 低载荷和高载荷的硬度结果是不同的, 随着载荷的升高硬度结果会降低, 当载荷升高到一定值时不再降低的硬度值被称作硬度收敛值, 硬度收敛值才是材料实际硬度的体现, 不同材料中只有比较硬度收敛值才有意义. 因此真正的超硬材料应该是硬度收敛值大于 40 GPa 的材料. 对于 ReB_2 , 虽然在低

载荷 0.49 N 时其硬度能够达到 48 GPa, 但是 4.9 N 时 ReB_2 的硬度为 31 GPa^[27]. 然而也有报道显示 ReB_2 的收敛值只达到了 26.6 GPa^[14]. 因此 ReB_2 并非超硬材料. 虽然根据硬度收敛值显示 ReB_2 并非超硬材料, 但是其硬度高于 25 GPa, 在层状结构中也是少有的^[27]. 这主要归功于 ReB_2 沿着 (001) 晶面具有较强的抗压头剪切能力, 也表明 ReB_2 层之间具备较强的化学键.

根据之前的报道, 具有 3D 硼原子结构的 $TMBs$ 更有可能具备高硬度^[7,17,28,80]. ReB_2 能体现出高硬度的原因也在于其结构中存在褶皱的硼层, 体现出了准 3D 的效应. 那么是否具备 1D 和 2D 硼结构的 $TMBs$ 的硬度就会小于 3D 硼结构的 $TMBs$ 的硬度, 3D 空间硼结构的 $TMBs$ 是否会具有高硬度, 甚至是超硬材料? 另外, 高硼含量是否会带来高硬度? 对于低硼相, $TMBs$ 中只存在零维 (无 B—B 化学键) 或 1D 硼结构, 但是其硬度也在 20 GPa 左右, 例如, Mn_2B 和 MnB 的硬度分别为 17 GPa 和 18 GPa^[81]. CrB 的硬度也在 19.6 GPa^[82]. 在不同温度和压力下合成出的 WB 具备不同的硬度值, 其收敛值都在 20 GPa 以上, 最优合成条件下 4.9 N 时其硬度可达到 28.2 GPa^[83]. 因此低硼相中也存在高硬度的 $TMBs$.

对于硼含量相对较高的 TMB_2 , 从结构上可知, TMB_2 大部分都是层状结构材料, 然而此类 TMB_2 材料与传统层状材料不同^[84], 传统层状材料其层之间具有较弱的层间相互作用, 层与层之间容易相对滑移, 沿层方向力学性质较差. TMB_2 中硼原子之间形成强电子局域, 具有稳固的共价键, 过渡金属之间以金属键结合, 过渡金属与硼原子之间不仅存在电荷转移, 具备离子特性, 理论计算得出过渡金属的 d 轨道与硼原子的 p 轨道有杂化, 表明层之间可能还具有一定的共价性^[34]. 因此, 虽然 TMB_2 层状结构材料也具备力学性质的各向异性 (沿层方向较容易相对滑移)^[85], 但是其力学性质将会强于传统层状材料. MoB_2 的两个结构就是典型的层状材料, 由于 β - MoB_2 中存在褶皱的硼层, 而 α - MoB_2 中只有类石墨烯的硼层, 因此, 比较两种材料的硬度, 对探究准 3D 硼结构对硬度的影响具有重要意义. 实验结果显示, 在低载荷 (< 1.96 N) 下 α - MoB_2 和 β - MoB_2 的维氏硬度值相差小于 3 GPa, 但是当载荷提高到 4.9 N 时, α - MoB_2 和 β - MoB_2 的硬度值相差大约 7 GPa. 载荷在 4.9 N 时, α - MoB_2

的硬度为 15.2 GPa, 而 β -MoB₂ 的硬度值可达到 22.0 GPa^[22]. 因此, α -MoB₂ 和 β -MoB₂ 的硬度实际相差为 7 GPa. 可以发现具备褶皱硼层的 β -MoB₂ 具有更高的硬度. 根据理论计算, β -MoB₂ 具备高硬度的原因在于 β -MoB₂ 的抗剪切能力强于 α -MoB₂^[22], 由于 MoB₂ 为层状材料, 高剪切强度来源于层之间的强相互作用. 因此增强此类材料中层之间的电荷转移, 是提高其硬度的关键. 层状 TMB₂ 中, TiB₂ 的结构非常稳定, 其 VEC 为 10, 是最稳定的类 AlB₂ 结构. 结构稳定的原因在于其层之间具有稳固的化学结合. 因此, TiB₂ 是 TMBs 中

硬度较高的材料, 其硬度收敛值可达到 26 GPa^[53]. 对于多晶材料, 硬度不仅与材料的本征力学性质有关, 晶粒大小和材料的致密性对硬度也具有重要影响^[86]. 例如, TiB₂ 的硬度随着合成压力的增加而增加, 这归结于样品致密性的提高. 随着合成温度的提高和时间的延长, 硬度值出现先增大后减小的规律, 这是由于温度的提升和时间的延长使 TiB₂ 的致密性提高, 增强了硬度; 但是继续增加温度和时间使 TiB₂ 的致密性基本保持不变, 而晶粒增大, 晶界效应减弱, 材料的硬度反而降低 (图 5)^[53].

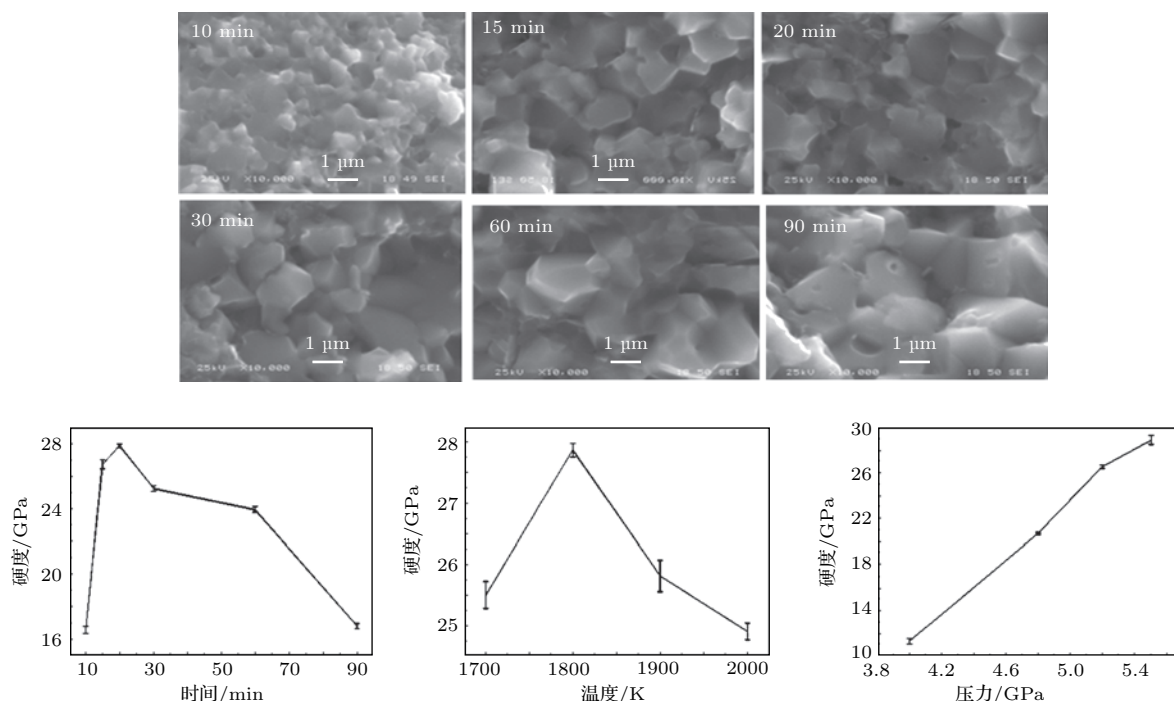


图5 高温高压制备的 TiB₂ 的扫描电子显微镜图以及 TiB₂ 硬度随合成时间、温度和压力的变化^[53]

Fig. 5. Scanning Electron microscope results of TiB₂ with different dwell time under high pressure and high temperature, and the hardness pattern of TiB₂ with different synthesized time, temperature, and pressure^[53].

高硼相的硬度是 TMBs 中最为关注的方面, 2011 年, Mohammadi 等^[28] 制备出 WB₄ 并称其在 0.49 N 时发现 WB₄ 的硬度超过 40 GPa, 为超硬材料, 引起了对 WB₄ 的大量研究, 但是在高载荷 4.9 N 时, WB₄ 的硬度却低于 30 GPa. Gu 等^[14] 也制备出 WB₄, 并获得其硬度收敛值为 26 GPa, 因此 WB₄ 并非超硬材料. 然而由于 WB₄ 的结构被理论否定, 因此, 以 WB₃ 的结构去分析其硬度更为可靠. 但是 WB₃ 为层状结构, 并且其结构中不存在褶皱的硼层, 因此, 接近 30 GPa 的硬度是难以理解的. 由于制备 WB₃ 时往往需要过量的硼, 过量的硼

会在高温下形成 β -B^[19], β -B 为高硬度材料, 其硬度值超过 30 GPa, 因此测试硬度时 β -B 可能会对 WB₃ 的硬度结果造成影响. 实验结果显示, 将硬度压痕只压在 WB₃ 上 (避免 β -B 对硬度的影响) 获得的 WB₃ 的硬度值为 25.5 GPa^[71]. 作为不具备褶皱硼层的层状 TMBs 材料, WB₃ 具备高于 25 GPa 的硬度, 表明了 WB₃ 层之间具备较强的电荷转移, 拥有相对较强的抗剪切能力. 理论计算结果显示, W 与 B 之间存在大量的电荷转移, 可以提高 WB₃ 的抗剪切能力, 但是硼层中存在扭曲的 sp² 杂化, 降低了 B—B 共价键的强度 (图 6)^[71].

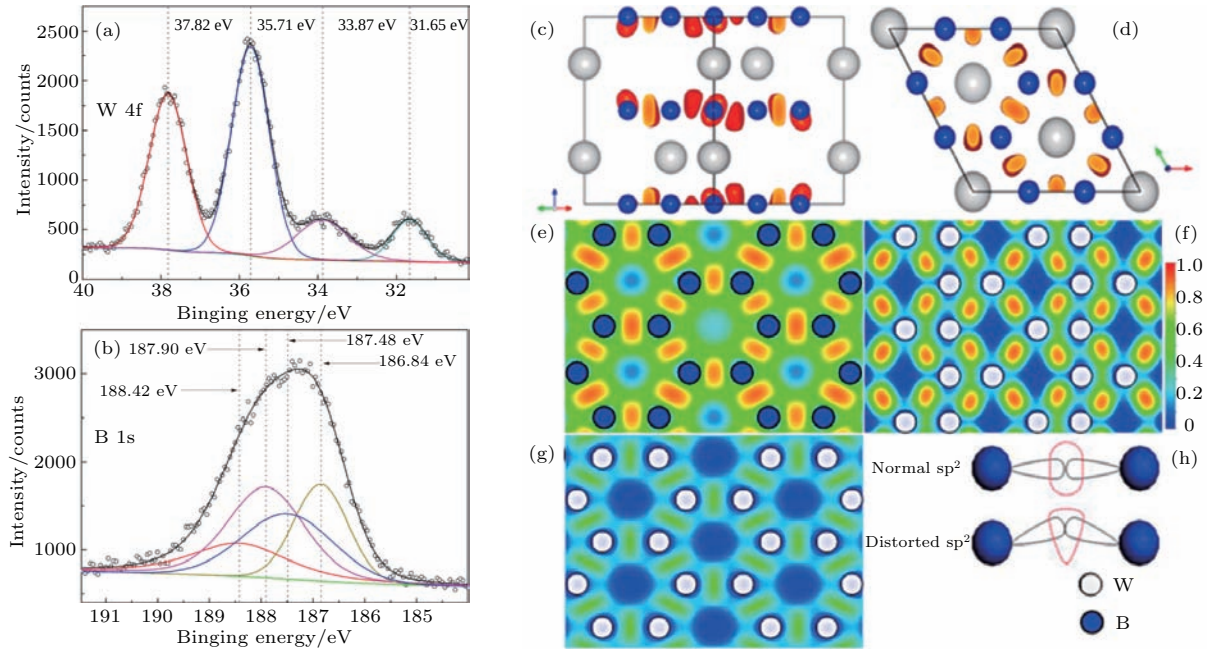

 图6 WB_3 的 X 射线光电子能谱结果以及具备扭曲硼原子共价键的电荷局域密度图 [71]

Fig. 6. X-ray photoelectron spectroscopy results of WB_3 and electron localization function of WB_3 with distorted B—B covalent bonds [71].

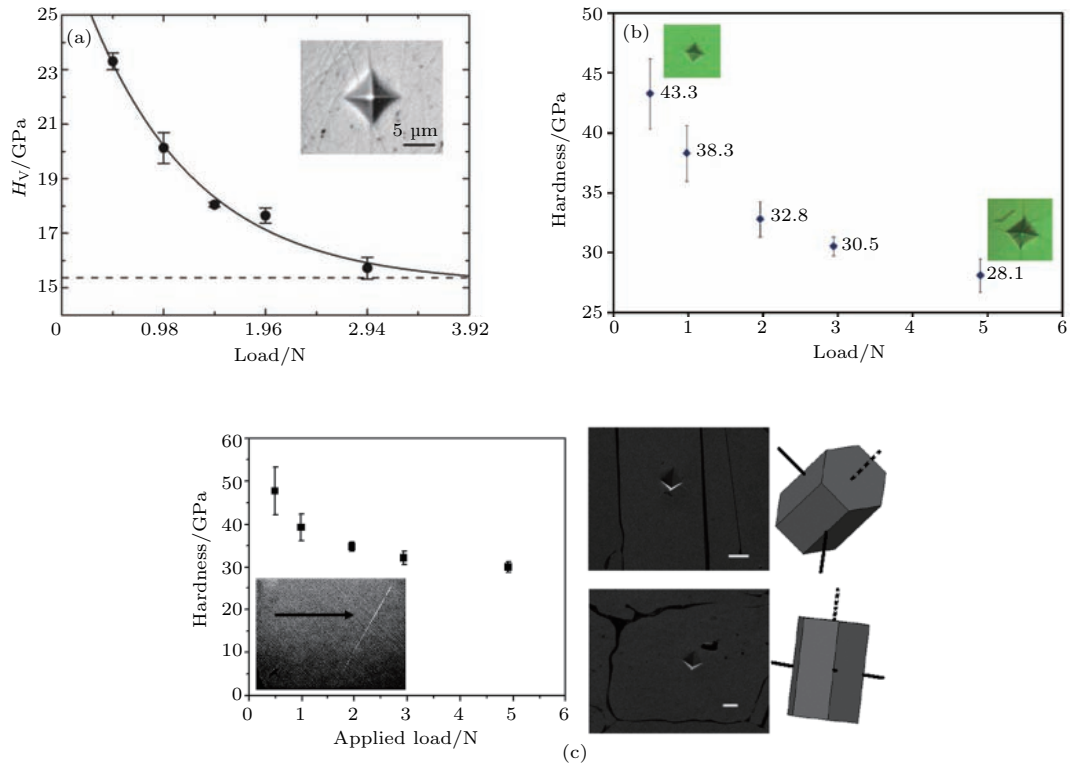

 图7 (a) FeB_4 的硬度结果; (b) WB_4 的硬度结果; (c) ReB_2 的硬度结果 [27,28,88]

Fig. 7. (a) The hardness of FeB_4 ; (b) the hardness of WB_4 ; (c) the hardness of ReB_2 [27,28,88].

由于 WB_4 的结构被理论否定, WB_3 只是一个层状材料, 所以, 潜在的超硬特性材料寄希望于 CrB_4 , FeB_4 和 MnB_4 上. 理论计算表明, 具备 3D 硼

原子空间结构的 CrB_4 和 MnB_4 , 由于可以形成类似于金刚石的 3D 空间共价键, 故此类材料中可能存在超硬材料. 然而, 实验结果却显示在 4.9 N 时,

CrB₄ 的硬度值为 23.3 GPa, 此结果与层状 TMBs 的硬度值相接近. CrB₄ 中 3D 空间硼原子共价键结构没有表现出超硬特性的原因在于在压头剪切的情况下, B—B 共价键发生了由两芯电子向三芯电子的转变, 减弱了 B—B 共价键的方向性, 因此降低了 B—B 共价键的强度; 另外, 压头造成的横向膨胀拉长了 B—B 共价键, 也降低了 B—B 共价键的强度^[87]. 虽然文献^[48]报道 MnB₄ 的硬度为 34.6 GPa, 但是之后的实验结果显示 MnB₄ 的硬度为 25.3 GPa^[45], 因此 MnB₄ 也不是超硬材料. 同样, 文献^[17]报道 FeB₄ 的硬度为 65 GPa, 进一步的实验结果显示其硬度只为 15.4 GPa (图 7(a))^[88]. FeB₄ 的低硬度源于 FeB₄ 具备较弱的铁硼键, 以及压头作用下 Fe—B 和 B—B 化学键被拉伸, 降低了化学键强度^[89].

TMBs 中低硼相的硬度并不低于高硼相, 硼含量的高低并不能决定 TMBs 的硬度(图 7)^[63]. 低硼相的硬度和过渡金属与硼原子之间的化学键结合的强弱有关, 即过渡金属与硼原子之间的电荷转移情况. 层状 TMBs 的硬度与层之间的化学键结合强弱有关, 也决定于过渡金属与硼原子之间的电荷转移情况. 高硼相、甚至具备 3D 硼结构的 TMBs 并不一定具备高硬度. 原因在于形成 3D 空间硼结构的部分 B—B 化学键的特殊性: 在 TMBs 中, 部分 B—B 共价键为扭曲的共价键, 即方向性不好的共价键, 此类共价键相对于传统方向性较好的共价键要弱, 在压头剪切的作用下, 此类共价键更容易发生断裂. 例如, Yu 等^[90]利用旋转压机发现了 Zr 的结构相变, 并且新相的剪切强度由于方向性化学键的存在而提高. 产生此类共价键的原因在于过渡金属与硼原子之间的电荷转移量不足, 使硼原子之间电子的局域性减弱. 因此调控好过渡金属与硼原子之间的电荷转移, 对形成稳定的结构、提高 B—B 键的强度(材料的硬度)具有重要作用.

5 TMBs 的多功能性质

TMBs 具备丰富的结构, 并且过渡金属与硼原子间可以形成不同的电荷转移量, 决定了 TMBs 具备丰富的多功能性质. 除了高硬度以外, 大部分 TMBs 为良好的导体, 甚至高硼相 ZrB₁₂ 还表现出了 $10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ 的电阻率, 为良导体, 此材料具备良好的导电性的原因在于结构中存在导电通道^[39]. 过

渡金属硼化物还展现出了超导性质, 例如等化学计量比的 NbB₂ 没有超导特性, 但是含有过量硼的 NbB_{2+x} 却展现出了 8.9—11 K 的超导特性^[91,92]; Mo₂B 也具有 5.6 K 的超导性质^[93]; 利用 4% 的 V 替换 ZrB₂ 中的 Zr 形成的 Zr_{0.96}V_{0.04}B₂ 展现出了 8.7 K 的超导电性^[94]; MoB₄ 中掺入 Nb 或 Ti, 可以表现出 7.9 K 的超导电性^[36]. 高硼相 FeB₄ 也展现出了 2.9 K 的超导电性^[17]. YB₆ 也具备 7.1 K 的超导性质, 并且 YB₆ 的超导转变温度随着压力的增加呈现出降低的规律^[95-99]. 在一些三元的 TMBs 中也存在超导性质, 例如 TaRuB 具有 4 K 的超导转变温度^[100]. 另外 TMBs 中还具备磁性材料, 例如纳米尺度的 α -FeB 展现出了铁磁性, 分析认为 FeB 中产生磁性的原因可能是由于堆垛层错钉扎住了磁畴^[101]. 另外在 TiB₂ 中还发现了电催化产氢的性质^[14]. TMBs 中还存在大量新结构, 蕴含着大量的新性质, 开发 TMBs 的新性质将会发现新型硬质多功能材料.

6 展 望

尽管已知的 TMBs 中未发现超硬相, 但是 TMBs 依然是寻找多功能硬质材料的宝库. 由于过渡金属与硼原子之间存在的多种电子转移方式, 因此在 TMBs 中依然存在大量的未知新结构、新性质. 另外, 对已知的 TMBs 性质的研究依然不足. 目前对 TMBs 性质研究工作主要集中于力学和抗氧化性等方面, 然而大部分 TMBs 都是良导体, 其潜在的多功能性质未被开发. 例如, TMBs 中存在超导材料、磁性材料、催化材料等. 此外, TMBs 可能是潜在的多功能 2D 新材料, 因为 TMBs 中存在大量的层状结构, 这些层状结构是 2D 材料的基础. 因此设计、制备新型 TMBs, 具有十分重要的意义. 在各种 TMBs 制备方法中, 高温高压制备方法可有效地诱导过渡金属与硼原子之间的电子转移, 构建更加丰富的晶体结构, 是设计制备硬质多功能新 TMBs 材料的有效途径.

参考文献

- [1] Solozhenko V L, Andrault D, Fiquet G, Mezouar M, Rubie D C 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1385
- [2] Haines J, Léger J M, Bocquillon G 2001 *Annu. Rev. Mater. Res.* **31** 1

- [3] Occelli F, Loubeyre P, Letoullec R 2003 *Nat. Mater.* **2** 151
- [4] Boyen H G, Deyneka N, Ziemann P, Banhart F 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 38
- [5] Gao F M, He J L, Wu E D, Liu S M, Yu D L, Li D C, Zhang S Y, Tian Y J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 015502
- [6] Aleksandrov I V, Goncharov A P, Makarenko I N, Zisman A N, Jakovenko E V, Stishov S M 1989 *High Pressure Res.* **1** 333
- [7] Kaner R B, Gilman J J, Tolbert S H 2005 *Science* **308** 1268
- [8] Zhou D, Wang J S, Cui Q L, Li Q 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 113504
- [9] Çamurlu Erdem Hasan 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 5431
- [10] Jiang C L, Pei Z L, Liu Y M, Xiao J Q, Gong J, Sun C 2013 *Phys. Status Solidi A* **210** 1221
- [11] Zang C P, Sun H, Tse J S, Chen C F 2012 *Phys. Rev. B* **86** 014108
- [12] Fokwa B P T 2010 *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010** 3075
- [13] Escamilla R, Huerta L 2006 *Supercond. Sci. Technol.* **19** 623
- [14] Gu Q F, Krauss G, Steurer W 2008 *Adv. Mater.* **20** 3620
- [15] Yin S, He D W, Xu C, Wang W D, Wang H K, Li L, Zhang L L, Liu F M, Liu P P, Wang Z G, Meng C M, Zhu W J 2013 *High Pressure Res.* **33** 409
- [16] Gu Y L, Qian Y T, Chen L Y, Zhou F 2003 *J. Alloys Compd.* **352** 325
- [17] Gou H Y, Dubrovinskaia N, Bykova E, Tsirlin A A, Kasiathan D, Schnelle W, Richter A, Merlini M, Hanfland M, Abakumov A M, Batuk D, Tendeloo G V, Nakajima Y, Kolmogorov A N, Dubrovinsky L 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 157002
- [18] Zhang R F, Legut D, Lin Z J, Zhao Y S, Mao H K, Veprek S 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 255502
- [19] Lech A T, Turner C L, Mohammadi R, Tolbert S H, Kaner R B 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112** 3223
- [20] Cheng X Y, Zhang W, Chen X Q, Niu H Y, Liu P T, Du K, Liu G, Li D Z, Cheng H M, Ye H Q, Li Y Y 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 171903
- [21] Zeiringer I, Rogl P, Grytsiv A, Polt J, Bauer E, Giester G 2014 *J. Phase Equilib. Diff.* **35** 384
- [22] Tao Q, Zhao X P, Chen Y L, Li J, Li Q, Ma Y M, Li J J, Cui T, Zhu P W, Wang X 2013 *RSC Adv.* **3** 18317
- [23] Zhang M G, Wang H, Wang H B, Cui T, Ma Y M 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 6722
- [24] Wang B, Li X, Wang Y X, Tu Y F 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 21429
- [25] Gou H Y, Steinle-Neumann G, Bykova E, Nakajima Y, Miyajima N, Li Y, Ovsyannikov S V, Dubrovinsky L S, Dubrovinskaia N 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 061906
- [26] Fan J, Bao K, Jin X L, Meng X X, Duan D F, Liu B B, Cui T 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 17630
- [27] Chung H Y, Weinberger M B, Levine J B, Kavner A, Yang J M, Tolbert S H, Kaner R B 2007 *Science* **316** 436
- [28] Mohammadi R, Lech A T, Xie M, Weaver B E, Yeung M T, Tolbert S H, Kaner R B 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108** 10958
- [29] Niu H Y, Wang J Q, Chen X Q, Li D Z, Li Y Y, Lazar P, Podlucky R, Kolmogorov A N 2012 *Phys. Rev. B* **85** 144116
- [30] Knappschneider A, Litterscheid C, Dzivenko D, Kurzman J A, Seshadri R, Wagner N, Beck J, Riedel R, Albert B 2013 *Inorg. Chem.* **52** 540
- [31] Li B, Sun H, Chen C F 2014 *Phys. Rev. B* **90** 014106
- [32] Yeh C L, Hsu W S 2008 *J. Alloys Compd.* **457** 191
- [33] Xie M, Mohammadi R, Mao Z, Armentrout M M, Kavner A, Kaner R B, Tolbert S H 2012 *Phys. Rev. B* **85** 064118
- [34] Mohammadi R, Xie M, Lech A T, Turner C L, Kavner A, Tolbert S H, Kaner R B 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 20660
- [35] Zhu H, Ni C Y, Zhang F M, Du Y W, Xiao J Q 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 10M512
- [36] Simonson J W, Wu D, Poon S J, Wolf S A 2010 *J. Supercond. Novel Magn.* **23** 417
- [37] Zheng Q, Kohout M, Gumeniuk R, Abramchuk N, Bormann H, Prots Y, Burkhardt U, Schnelle W, Akselrud L, Gu H, Andreas L J, Grin Y 2012 *Inorg. Chem.* **51** 7472
- [38] Okamoto N L, Kusakari M, Tanaka K, Inui H, Otani S 2010 *Acta Mater.* **58** 76
- [39] Ma T, Li H, Zheng X, Wang S M, Wang X C, Zhao H Z, Han S B, Liu J, Zhang R F, Zhu P W, Long Y W, Cheng J G, Ma Y M, Zhao Y S, Jin C Q, Yu X H 2017 *Adv. Mater.* **29** 1604003
- [40] Daghero D, Gonnelli R S, Ummerino G A, Calzolari A, Dellarocca V, Stepanov V A, Filippov V B, Paderno Y B 2004 *Supercond. Sci. Technol.* **17** S250
- [41] Subramanian C, Murthy T S R C, Suri A K 2007 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **25** 345
- [42] Frotscher M, Klein W, Bauer J, Fang C M, Halet J F O, Senyshyn A, Baetz C, Albert B 2007 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **633** 2626
- [43] Takagiwa H, Nishibori E, Okada N, Takata M, Sakata M, Akimitsu J 2006 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **7** 22
- [44] Knappschneider A, Litterscheid C, George N C, Brgoch J, Wagner N, Beck J, Kurzman J A, Seshadri R, Albert B 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 1684
- [45] Knappschneider A, Litterscheid C, Brgoch J, George N C, Henke S, Cheetham A K, Hu J G, Seshadri R, Albert B 2015 *Chem. Eur. J.* **21** 8177
- [46] Kudaka K, Iizumi K, Sasaki T, Okada S 2001 *J. Alloys Compd.* **315** 104
- [47] Okada S, Atoda T, Higashi I, Takahashi Y 1987 *J. Mater. Sci.* **22** 2993
- [48] Gou H Y, Tsirlin A A, Bykova E, Abakumov A M, Tendeloo G V, Richter A, Ovsyannikov S V, Kurnosov A V, Trots D M, Konôpková Z, Liermann H P, Dubrovinsky L, Dubrovinskaia N 2014 *Phys. Rev. B* **89** 064108
- [49] Meng X X, Bao K, Zhu P W, He Z, Tao Q, Li J J, Mao Z P, Cui T 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 112616
- [50] Malinovskis P, Palisaitis J, Persson P O Å, Lewin E, Jansson U 2016 *J. Vac. Sci. Technol. A* **34** 031511
- [51] Mayrhofer P H, Mitterer C, Wen J G, Greene J E, Petrov I 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 131909

- [52] Yeh C L, Wang H J 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 3257
- [53] Li J J, Zhao X P, Tao Q, Huang X Q, Zhu P W, Cui T, Wang X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 026202 (in Chinese) [黎建军, 赵学坪, 陶强, 黄晓庆, 朱品文, 崔田, 王欣 2013 物理学报 **62** 026202]
- [54] Kolmogorov A N, Shah S, Margine E R, Bialon A F, Hammerschmidt T, Drautz R 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 217003
- [55] Kapfenberger C, Albert B, Pöttgen R, Huppertz H 2006 *Z. Kristallogr.* **221** 477
- [56] Bauer A, Regnat A, Blum C G F, Schönmeier S G, Pedersen B, Meven M, Wurmehl S, Kuneš J, Pfeleiderer C 2014 *Phys. Rev. B* **90** 064414
- [57] Yang M, Wang Y C, Yao J L, Li Z P, Zhang J, Wu L L, Li H, Zhang J W, Gou H Y 2014 *J. Solid State Chem.* **213** 52
- [58] Zhao W J, Xu B 2012 *Comput. Mater. Sci.* **65** 372
- [59] Vajeeston P, Ravindran P, Ravi C, Asokamani R 2001 *Phys. Rev. B* **63** 045115
- [60] Niu H Y, Chen X Q, Ren W J, Zhu Q, Oganov A R, Li D Z, Li Y Y 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 15866
- [61] Kiessling R 1947 *Acta Chem. Scand.* **1** 893
- [62] Liang Y C, Yuan X, Fu Z, Li Y, Zhong Z 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 181908
- [63] Li Q, Zhou D, Zheng W T, Ma Y M, Chen C F 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 136403
- [64] Zhao E J, Meng J, Ma Y M, Wu Z J 2010 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 13158
- [65] Liang Y C, Wu Z B, Yuan X, Zhang W Q, Zhang P H 2016 *Nanoscale* **8** 1055
- [66] Dahlqvist M, Jansson U, Rosen J 2015 *J. Phys.: Condens. Matter* **27** 435702
- [67] Shein I R, Ivanovskii A L 2006 *Phys. Rev. B* **73** 144108
- [68] Zhang M G, Wang H, Wang H B, Zhang X X, Iitaka Toshiaki, Ma Y M 2010 *Inorg. Chem.* **49** 6859
- [69] Zhang M G, Yan H Y, Wei Q, Wang H 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 013522
- [70] Lazar P, Chen X Q, Podloucky R 2009 *Phys. Rev. B* **80** 012103
- [71] Tao Q, Zheng D F, Zhao X P, Chen Y L, Li Q, Li Q, Wang C C, Cui T, Ma Y M, Wang X, Zhu P W 2014 *Chem. Mater.* **26** 5297
- [72] Andersson S, Lundström T 1968 *Acta Chem. Scand.* **22** 3103
- [73] Ding L P, Kuang X Y, Shao P, Huang X F 2014 *Inorg. Chem.* **53** 3471
- [74] Zhang X Y, Qin J Q, Ning J L, Sun X W, Li X T, Ma M Z, Liu R P 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 183517
- [75] Andersson S, Carlsson J O 1970 *Acta Chem. Scand.* **24** 1791
- [76] Tsindlekht M I, Leviev G I, Asulin I, Sharoni A, Millo O, Felner I, Paderno Y B, Filippov V B, Belogolovskii M A 2004 *Phys. Rev. B* **69** 212508
- [77] Wang J F, Jia J F, Ma L J, Wu H S 2012 *Acta Chim. Sin.* **70** 1643 (in Chinese) [王剑锋, 贾建峰, 马丽娟, 武海顺 2012 化学学报 **70** 1643]
- [78] Zhang R F, Legut D, Niewa R, Argon A S, Veprek S 2010 *Phys. Rev. B* **82** 104104
- [79] Aydin S, Simsek M 2009 *Phys. Rev. B* **80** 134107
- [80] Gou H Y, Li Z P, Niu H, Gao F M, Zhang J W, Ewing R C, Lian J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 111907
- [81] Cely A, Tergenius L E, Lundstrom T 1978 *J. Less-Common. Metals* **61** 193
- [82] Han L, Wang S M, Zhu J L, Han S B, Li W M, Chen B J, Wang X C, Yu X H, Liu B C, Zhang R F, Long Y W, Cheng J G, Zhang J Z, Zhao Y S, Jin C Q 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 221902
- [83] Chen Y, He D W, Qin J Q, Kou Z L, Bi Y 2011 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater* **29** 329
- [84] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [85] Šimůnek A 2009 *Phys. Rev. B* **80** 060103
- [86] Lu K, Lu L, Chen J 2006 *Scr. Mater.* **54** 1913
- [87] Li B, Sun H, Zang C P, Chen C F 2013 *Phys. Rev. B* **87** 174106
- [88] Wang Q Q, He J L, Hu W T, Zhao Z S, Zhang C, Luo K, Lü Y F, Hao C X, Lü W M, Liu Z Y, Yu D L, Tian Y J, Xu B 2015 *J. Materiomics* **1** 45
- [89] Zhang M, Lu M C, Du Y H, Gao L L, Lu C, Liu H Y 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 174505
- [90] Yu X H, Zhang R F, Weldon D, Vogel C S, Zhang J Z, Brown W D, Wang Y B, Reiche M H, Wang S M, Du S Y, Jin C Q, Zhao Y S 2015 *Sci. Rep.* **5** 12552
- [91] Mudgel M, Awana P S V, Bhalla L G, Kishan H 2008 *Solid State Commun.* **147** 439
- [92] Escamilla R, Lovera O, Akachi T, Durán A, Falconi R, Morales F, Escudero R 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* **16** 5979
- [93] Escamilla R, Carvajal E, Cruz-Irisson M, Morales F, Huerta L, Verdin E 2016 *J. Mater. Sci.* **51** 6411
- [94] Jung S G, Vanacken J, Moshchalkov V V, Renosto S T, Santo A M C, Machado J S A, Fisk Z, Aguiar Albino J 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 133905
- [95] Otani S, Korsukova M M, Mitsunashi T, Kieda N 2000 *J. Cryst. Growth* **217** 378
- [96] Souma S, Komoda H, Iida Y, Sato T, Takahashi T, Kunii S 2005 *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **144** 503
- [97] Gasparov V, Sheikin L, Otani S 2007 *Physica C* **460** 623
- [98] Xu Y, Zhang L J, Cui T, Li Y, Xie Y, Yu W, Ma Y M, Zou G T 2007 *Phys. Rev. B* **76** 214103
- [99] Gabáni S, Takáčová I, Pristáš E, Gažo E, Flachbart K, Mori T, Braithwaite D, Míšek M, Kamenev V K, Hanfland M, Samuely P 2014 *Phys. Rev. B* **90** 045136
- [100] Zheng Q, Gumeniuk R, Rosner H, Schnelle W, Prots Y, Burkhardt U, Grin Y, Jasper L A 2015 *J. Phys.: Condens. Matter* **27** 415701
- [101] Rades S, Kraemer S, Seshadri R, Albert B 2014 *Chem. Mater.* **26** 1549

SPECIAL TOPIC — Recent advances in the structures and properties of materials under high-pressure

Structures and properties of functional transition metal borides*

Tao Qiang Ma Shuai-Ling Cui Tian Zhu Pin-Wen[†]

(State Key Laboratory of Superhard Materials, College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

(Received 18 October 2016; revised manuscript received 25 November 2016)

Abstract

Transition metal borides (TMBs) are hard or potential superhard materials due to abrasion resistant, corrosion preventive, oxidation resistance and high hardness. However, few TMBs are superhard materials, so, discussing the strength of TMBs to understand hardness mechanism is necessary. Moreover, there are superconductors, magnetic materials, and catalysts in TMBs. But uncovering more functions in TMBs is important for finding a new kind of functional hard or superhard material. While, high energy is necessary to synthesize TMBs due to strong B—B covalent bonds and high melting of transition metal. Thus high temperature or extreme condition is necessary for synthesizing single crystal or bulk sample with high density, which is important for testing physical properties. Various ways of hybridizing boron atoms and high content of valence electron of transition metal are used to induce a large number of structures and potential new properties in TMBs. Boron atoms can form different substructures with different content of boron in TMBs, such as one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional (3D) structures. These different boron atom substructures can affect the stability of structure and physical properties, especially hardness, because of the strong covalent bonds between boron atoms. Thus the structure and hardness of TMBs have always received much attention. The multiple electron transfer between transition metal and boron induces diverse chemical bonds in TMBs. All of covalent bonds, ionic bonds, and metal bonds in TMBs determine the mechanic performances, electric and magnetic properties, and chemical activity of TMBs. In this work, synthesis method, stability of structure, hardness, and functional properties of TMBs are discussed. The using of high pressure and high temperature is an effective method to prepare TMBs, because under high pressure and high temperature the electrons can transfer between transition-metal atoms and boron atoms in TMBs. There are not only stable TMBs which are even under very high pressure, but also many metastable structures in TMBs. Hardness values of TMBs are discussed by different content of boron, the high boron content or even 3D boron structure is not superhard material. Because insufficient electron transfer can form the distorted B—B covalent bond which is weaker than directional covalent bonds like C—C in diamond. Thus electron transfer is significant in TMBs for designing hard or even superhard materials. Besides high hardness, there are superconductor, magnetic material, and catalysts in TMBs, but there are many potential properties of TMBs which are unknown. Further study to uncover the new properties of TMBs is significant for finding a new kind of functional hard material.

Keywords: transition metal borides, high pressure and high temperature, structure, hardness**PACS:** 61.50.Ah, 62.20.Qp, 91.60.Ed, 91.60.Gf**DOI:** 10.7498/aps.66.036103

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51032001, 51172091, 41572357).

† Corresponding author. E-mail: zhupw@jlu.edu.cn