

# 三元 Nb 系和 Ta 系硼碳化物稳定性和物理性能的第一性原理研究\*

胡前库 秦双红 吴庆华 李丹丹 张斌 袁文凤 王李波 周爱国†

(河南理工大学材料科学与工程学院, 河南省深地材料科学与技术重点实验室, 焦作 454000)

(2020 年 2 月 18 日收到; 2020 年 4 月 1 日收到修改稿)

过渡金属轻元素化合物是高硬度材料的潜在候选. 以往研究多集中在二元过渡金属硼化物、碳化物和氮化物, 三元相的研究则相对较少. 本文通过提炼和堆垛已知相  $\text{Nb}_3\text{B}_3\text{C}$  ( $\text{Ta}_3\text{B}_3\text{C}$ ) 和  $\text{Nb}_4\text{B}_3\text{C}_2$  ( $\text{Ta}_4\text{B}_3\text{C}_2$ ) 的结构基元, 构建不同组分的 Nb-B-C 和 Ta-B-C 三元相结构模型, 采用第一性原理计算方法, 计算所建结构的形成焓、声子谱和弹性常数, 通过判断其热力学、动力学和力学稳定性, 绘出了三元 Nb-B-C 和 Ta-B-C 相图, 成功预测了五种 Nb-B-C 和六种 Ta-B-C 三元稳定相. 力学和电学性能计算结果显示 Nb-B-C 和 Ta-B-C 三元稳定相均为高硬度导电材料, 硬度大约为 25 GPa.

**关键词:** 硬质材料, 相图, 第一性原理计算, 稳定性, 物理性能

**PACS:** 62.20.Qp, 71.15.Nc, 31.15.A-, 61.50.Ah

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200234

## 1 引言

硬质材料拥有高硬度、抗高压、耐摩擦磨损等优异的力学性能, 同时又具有良好的电学、光学和热学性能, 在众多工业领域都发挥着重要的作用<sup>[1]</sup>. 高硬度材料通常可以分为两类: 第一类材料是轻元素 B, C, N, O 结合所形成的强共价键化合物, 比如金刚石、立方 BN、立方  $\text{BC}_2\text{N}$ 、立方  $\text{BC}_5$ 、 $\text{B}_6\text{O}$ 、不同成分 C-N 材料等<sup>[2-8]</sup>. 这一类材料往往是超硬材料 (维氏硬度  $H_v > 40$  GPa), 硬度比较高, 但是合成条件比较苛刻, 一般需要高温高压才能合成. 另一类高硬度材料存在于过渡金属 (transition metals, TM) 的轻元素化合物, 比如硼化物、碳化物和氮化物. 过渡金属硼化物体系的研究主要集中在  $\text{TMB}_2$  组分, 比如 2005 年  $H_v$  超过 20 GPa 的  $\text{OsB}_2$  被成功制备<sup>[9]</sup>, 2007 年 Chung 等<sup>[10]</sup> 采用电

弧方法成功合成出了  $\text{RuB}_2$  和  $\text{ReB}_2$ . 过渡金属碳化物体系的研究较多集中在 TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC 等 TMC 组分, 这些化合物往往通过常压合成方法均可制备得到. 在过渡金属氮化物体系中,  $\text{OsN}_2$ ,  $\text{IrN}_2$  和  $\text{PtN}_2$  化合物采用对顶砧高压技术被成功合成<sup>[11,12]</sup>, 这些材料均为极难压缩材料, 但合成条件比较苛刻, 合成所需压力很高. 关于过渡金属硼化物、碳化物和氮化物的研究现状, 可参阅综述文献<sup>[2,13,14]</sup>.

过渡金属轻元素化合物的研究主要集中于二元过渡金属硼化物、碳化物和氮化物, 三元相的研究则相对较少. 由于硼、碳、氮三种元素在元素周期表中毗邻, 三种元素原子大小差不多, 其核外电子排布也相近, 因此可推理, 三元过渡金属轻元素化合物的存在是完全有可能的. 2001 年德国科学家 Hillebrecht 和 Gebhardt<sup>[15]</sup> 以 Nb, B 和 C 三种单质作为反应原料, 以 Al-Cu 金属合金作为助熔

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51472075, 51772077)、河南省高校科技创新团队 (批准号: 19IRTSTHN027) 和河南省高校基本科研业务费专项资金 (批准号: NSFRF180308) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhouag@hpu.edu.cn

剂, 成功制备了  $\text{Nb}_3\text{B}_3\text{C}$  和  $\text{Nb}_4\text{B}_3\text{C}_2$  晶体, 并给出了其晶体结构. 考虑到类质同晶效应, 我们以  $\text{Nb}_3\text{B}_3\text{C}$  和  $\text{Nb}_4\text{B}_3\text{C}_2$  晶体结构为模板, 用 28 种其他过渡金属元素分别替代两种结构中 Nb 原子位置, 理论计算了这些新构建化合物的结构稳定性, 找到了  $\text{Ta}_3\text{B}_3\text{C}$  和  $\text{Ta}_4\text{B}_3\text{C}_2$  两种稳定新相<sup>[16]</sup>. 由于 Hillebrecht 和 Gebhardt 所合成的晶体尺寸较小, 所以实验未能测得其性能<sup>[15]</sup>. 采用第一性原理计算了实验合成的  $\text{Nb}_3\text{B}_3\text{C}$  和  $\text{Nb}_4\text{B}_3\text{C}_2$  相、以及理论预测稳定的  $\text{Ta}_3\text{B}_3\text{C}$  和  $\text{Ta}_4\text{B}_3\text{C}_2$  相的力学和电学性能, 显示这四种化合物都是导电的高硬度材料<sup>[16]</sup>.

根据材料基因组学, 晶体材料最基本的结构基元是中心原子与周围原子所组成的配位多面体. 结构基元按照一定的空间排列方式进行周期排列, 从而构成晶体. 结构基元内的成键方式决定了晶体材料的本征物理化学性质, 因此从这个角度说, 结构基元就是材料的基因. 例如, Wang 等<sup>[17]</sup> 和 Xiao 等<sup>[18]</sup> 以“无机类苯环”或“无机类苯环芳香性”作为功能结构基元, 设计了一系列锂电池正极材料.

本文通过分析  $\text{Nb}_3\text{B}_3\text{C}$  和  $\text{Nb}_4\text{B}_3\text{C}_2$  ( $\text{Ta}_3\text{B}_3\text{C}$  和  $\text{Ta}_4\text{B}_3\text{C}_2$ ) 结构, 得出其结构基元, 通过裁剪和堆垛结构基元, 构建不同组分的 Nb-B-C 和 Ta-B-C 结构模型, 采用第一性原理计算方法, 计算所建结构的形成焓、声子谱和弹性常数, 判断其热力学、动力学和力学稳定性, 基于所得 Nb-B-C 和 Ta-B-C 三元相图, 得出稳定的 Nb-B-C 和 Ta-B-C 化合物, 并研究稳定相的力学和电学性能.

## 2 计算方法

计算采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法, 由 VASP 软件包<sup>[19]</sup> 完成. 结构优化过程中, 采用全优化方式, 即原子位置和晶格常数未做任何限制. 电子间交换关联能采用广义梯度近似下的 PBE 泛函. 平面波截断能  $E_{\text{cut}}$  设置为 600 eV. 赝势采用全电子投影缀加平面波方法<sup>[20]</sup>. Nb 原子的价电子为  $4p^6 4d^4 5s^1$ , Ta 原子的价电子为  $5p^6 5d^3 6s^2$ , B 原子的价电子为  $2s^2 2p^1$ , C 原子的价电子为  $2s^2 2p^2$ . 第一布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 形式的特殊  $K$  点方法,  $K$  点精度设置为  $2\pi \times 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ . 优化过程中能量迭代收敛标准为  $1 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$ . 弹性常数的计算采用应

力应变方法<sup>[21]</sup>. 声子谱的计算采用有限位移法, 由 PHONOPY 软件<sup>[22]</sup> 计算完成.

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 构建结构

由于  $\text{Nb}_3\text{B}_3\text{C}$  和  $\text{Ta}_3\text{B}_3\text{C}$ ,  $\text{Nb}_4\text{B}_3\text{C}_2$  和  $\text{Ta}_4\text{B}_3\text{C}_2$  结构相同, 所以在以下讨论中以  $\text{Ta}_3\text{B}_3\text{C}$  和  $\text{Ta}_4\text{B}_3\text{C}_2$  为例进行说明. 图 1 给出了  $\text{Ta}_3\text{B}_3\text{C}$  和  $\text{Ta}_4\text{B}_3\text{C}_2$  的晶体结构. 可以看出  $\text{Ta}_3\text{B}_3\text{C}$  和  $\text{Ta}_4\text{B}_3\text{C}_2$  都具有层状的堆垛方式, 堆垛的单元为 Ta-C 区和 Ta-B 区. 在 Ta-C 区中, C 原子 (Ta 原子) 处于周围 6 个 Ta 原子 (C 原子) 所形成的八面体的中心, 组成岩盐矿型晶体结构, 所以 Ta 原子和 C 原子的配位数均为 6. 在 Ta-B 区中, Ta 原子和 B 原子形成  $\text{AlB}_2$  型结构, B 原子位于 6 个 Ta 原子所形成的三棱柱中心. 每个 B 原子除了与这 6 个 Ta 原子成键以外, 还与相邻的 3 个 B 原子成键, 因此其配位数为 9. 通过分析结构, 可以得知  $\text{Ta}_6\text{C}$  八面体和  $\text{Ta}_6\text{B}$  三棱柱就是这两个结构的结构基元.  $\text{Ta}_3\text{B}_3\text{C}$  和  $\text{Ta}_4\text{B}_3\text{C}_2$  两相的区别就在于具有不同的结构基元层数.

通过调整  $\text{Ta}_6\text{C}$  八面体和  $\text{Ta}_6\text{B}$  三棱柱的数量, 可以构造一系列以  $\text{Ta}_6\text{C}$  八面体和  $\text{Ta}_6\text{B}$  三棱柱为结构基元的三元 Ta-B-C 化合物. 通过分析图 1 中所示  $\text{Ta}_3\text{B}_3\text{C}$  和  $\text{Ta}_4\text{B}_3\text{C}_2$  结构, 可以得出该系列 Ta-B-C 化合物结构式为  $\text{TaB}(\text{TaB}_2)_m\text{TaB}(\text{TaC})_n$ , 化学式为  $\text{Ta}_{(m+n+2)}\text{B}_{(2m+2)}\text{C}_n$ . 对于  $\text{Ta}_3\text{B}_3\text{C}$  相来说,  $m = 2, n = 2$ ; 对于  $\text{Ta}_4\text{B}_3\text{C}_2$  相来说,  $m = 2, n = 4$ . 在本文中限定  $m$  取值范围为  $0 \leq m \leq 4, n$  取值范围为  $1 \leq n \leq 4$ . 因此通过  $m$  和  $n$  数值的排列组合, 可以分别构建 20 种三元 Nb-B-C 化合物和 20 种三元 Ta-B-C 化合物, 如表 1 中所示. 部分 Ta-B-C 化合物晶体结构见图 1 中所示.

表 1 给出了构建的 20 种三元 Nb-B-C 化合物和 20 种三元 Ta-B-C 化合物的空间群及其结构优化后的晶格参数. 全部结构均为正交晶系. 当  $m$  为偶数、 $n$  为奇数时, 对称性为  $Cmmm$ ;  $m$  为偶数、 $n$  为偶数时, 对称性为  $Cmcm$ ;  $m$  为奇数、 $n$  为奇数时, 对称性为  $Pmmm$ ;  $m$  为奇数、 $n$  为偶数时, 对称性为  $Immm$ . 各个结构在  $a$  和  $c$  轴方向排布相同, 只是沿  $b$  轴层数不同, 所以各个结构的晶格参

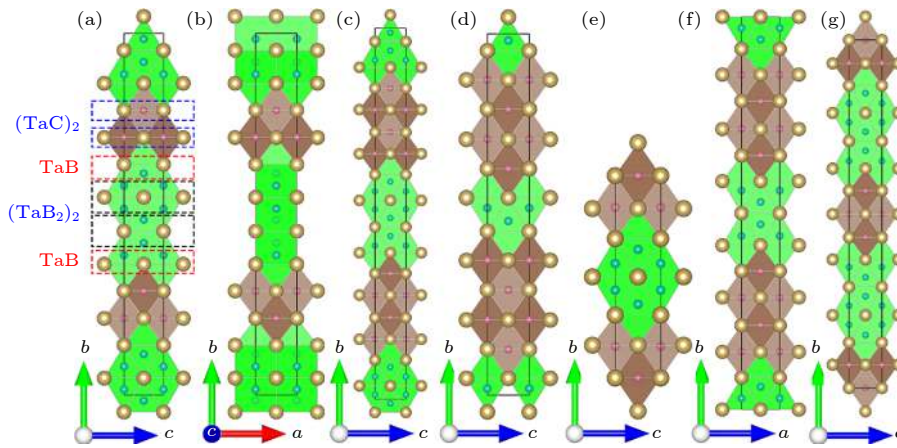


图 1 (a), (b)  $Ta_3B_3C$ ; (c)  $Ta_4B_3C_2$ ; (d)  $Ta_3BC_2$ ; (e)  $Ta_6B_4C_3$ ; (f)  $Ta_7B_4C_4$ ; (g)  $Ta_7B_6C_3$  的晶体结构. 棕球: Ta 原子; 蓝球: B 原子; 粉球: C 原子.  $Ta_6B$  三棱柱和  $Ta_6C$  八面体分别用绿色和褐色表示

Fig. 1. The crystal structures of (a), (b)  $Ta_3B_3C$ ; (c)  $Ta_4B_3C_2$ ; (d)  $Ta_3BC_2$ ; (e)  $Ta_6B_4C_3$ ; (f)  $Ta_7B_4C_4$ ; (g)  $Ta_7B_6C_3$ . The light brown, blue and pink spheres represent Ta, B, and C atoms, respectively. The  $Ta_6B$  triangular prisms and  $Ta_6C$  octahedrons are painted green and dark brown.

表 1 不同成分  $Nb_{(m+n+2)}B_{(2m+2)}C_n$  和  $Ta_{(m+n+2)}B_{(2m+2)}C_n$  晶体的结构参数  
Table 1. Structural parameters of  $Nb_{(m+n+2)}B_{(2m+2)}C_n$  and  $Ta_{(m+n+2)}B_{(2m+2)}C_n$  crystals.

$m$	$n$	空间群	模型	晶格参数/Å			模型	晶格参数/Å		
				$a$	$b$	$c$		$a$	$b$	$c$
0	1	$Cmcm$	$Nb_3B_2C$	3.254	13.808	3.141	$Ta_3B_2C$	3.240	13.697	3.127
0	2	$Cmcm$	$Nb_2BC$	3.235	18.330	3.153	$Ta_2BC$	3.220	18.165	3.140
0	3	$Cmcm$	$Nb_5B_2C_3$	3.225	22.903	3.153	$Ta_5B_2C_3$	3.199	22.659	3.138
0	4	$Cmcm$	$Nb_3BC_2$	3.214	27.376	3.156	$Ta_3BC_2$	3.198	27.132	3.150
1	1	$Pmmm$	$Nb_4B_4C$	3.290	18.994	3.145	$Ta_4B_4C$	3.277	18.878	3.127
1	2	$Immm$	$Nb_5B_4C_2$	3.267	23.600	3.150	$Ta_5B_4C_2$	3.248	23.377	3.138
1	3	$Pmmm$	$Nb_6B_4C_3$	3.243	28.028	3.154	$Ta_6B_4C_3$	3.225	27.872	3.141
1	4	$Immm$	$Nb_7B_4C_4$	3.242	32.545	3.158	$Ta_7B_4C_4$	3.224	32.315	3.147
2	1	$Cmcm$	$Nb_5B_6C$	3.302	24.414	3.134	$Ta_5B_6C$	3.289	24.208	3.122
2	2	$Cmcm$	$Nb_3B_3C$	3.284	28.877	3.144	$Ta_3B_3C$	3.267	28.688	3.133
2	3	$Cmcm$	$Nb_7B_6C_3$	3.264	33.364	3.148	$Ta_7B_6C_3$	3.246	33.164	3.136
2	4	$Cmcm$	$Nb_4B_3C_2$	3.257	37.874	3.153	$Ta_4B_3C_2$	3.243	37.609	3.141
3	1	$Pmmm$	$Nb_6B_8C$	3.309	14.889	3.137	$Ta_6B_8C$	3.298	14.788	3.122
3	2	$Immm$	$Nb_7B_8C_2$	3.290	34.247	3.144	$Ta_7B_8C_2$	3.276	34.007	3.131
3	3	$Pmmm$	$Nb_8B_8C_3$	3.276	19.350	3.148	$Ta_8B_8C_3$	3.258	19.235	3.135
3	4	$Immm$	$Nb_9B_8C_4$	3.268	43.255	3.151	$Ta_9B_8C_4$	3.252	42.977	3.138
4	1	$Cmcm$	$Nb_7B_{10}C$	3.312	35.192	3.131	$Ta_7B_{10}C$	3.299	34.990	3.116
4	2	$Cmcm$	$Nb_4B_5C$	3.296	39.694	3.139	$Ta_4B_5C$	3.280	39.441	3.125
4	3	$Cmcm$	$Nb_9B_{10}C_3$	3.281	44.206	3.142	$Ta_9B_{10}C_3$	3.263	43.924	3.130
4	4	$Cmcm$	$Nb_5B_5C_2$	3.273	48.729	3.145	$Ta_5B_5C_2$	3.257	48.400	3.134

数  $a$  和  $c$  大小很接近.

### 3.2 热力学稳定性

鉴于  $Nb_3B_3C$ ,  $Nb_4B_3C_2$ ,  $Ta_3B_3C$  和  $Ta_4B_3C_2$  皆为稳定相 [16], 因此构造的其他组分三元 Nb-B-

C 和 Ta-B-C 体系中也可能存在稳定结构. 一个热力学稳定的三元化合物, 意味着其不能分解成单质、二元相以及其它三元相的任意组合, 也就是其能量要小于相应单质、二元相以及其他三元相的任意组合. 首先判断所构建的三元 Nb-B-C 化合物和

三元 Ta-B-C 化合物相对于单质的稳定性, 计算公式如下:

$$\Delta H_{\text{elements}} = [(x + y + z) \times H_{\text{TM}_x\text{B}_y\text{C}_z} - x \times H_{\text{TM}} - y \times H_{\text{B}} - z \times H_{\text{C}}] / (x + y + z). \quad (1)$$

式中  $\Delta H_{\text{elements}}$  表示  $\text{TM}_x\text{B}_y\text{C}_z$  (TM=Ta 或 Nb) 相对其三种单质的形成焓 (eV/atom),  $H_{\text{TM}_x\text{B}_y\text{C}_z}$ ,  $H_{\text{TM}}$ ,  $H_{\text{B}}$  和  $H_{\text{C}}$  分别是三元  $\text{TM}_x\text{B}_y\text{C}_z$  相、单质 TM、单质硼以及石墨的焓值 (eV/atom). 如果  $\Delta H_{\text{elements}} > 0$ , 则意味着三元相是不稳定的; 否则就说明三元相相对其三种单质材料来说是稳定的. 三元 Nb-B-C 化合物和三元 Ta-B-C 化合物相对单质的形成焓列于表 2 中. 可见所有化合物相对单

质的形成焓均为负值, 这说明相对单质, 所构建的 Nb-B-C 化合物和 Ta-B-C 化合物都是稳定的.

但是除了单质, 三元相还有可能分解成单质、二元相和其他三元相的任意组合. 在所有各种可能任意组合中, 焓值总和最低的那一组组合定义为该三元相的最稳定竞争组合. 对 Nb-B-C 和 Ta-B-C 来说, 通过在 ICSD 数据库搜索其各种单质、二元相和三元相结构, 计算其焓值. 三元相相对最稳定竞争组合的热力学稳定性可用下列公式进行计算:

$$\Delta H_{\text{comp}} = H_{\text{TM}_x\text{B}_y\text{C}_z} - H_{\text{comp}}. \quad (2)$$

式中  $\Delta H_{\text{comp}}$  是  $\text{TM}_x\text{B}_y\text{C}_z$  (TM = Ta 或 Nb) 相对最稳定竞争组合的形成焓 (eV/atom),  $H_{\text{TM}_x\text{B}_y\text{C}_z}$  和  $H_{\text{comp}}$  分别是三元相  $\text{TM}_x\text{B}_y\text{C}_z$  和最稳定竞争组合

表 2 不同成分 Nb-B-C 相和 Ta-B-C 相的形成焓 (单位: eV/atom)  $\Delta H_{\text{elements}}$  表示单质为反应物,  $\Delta H_{\text{comp}}$  表示最稳定竞争组合为反应物

Table 2. Calculated formation enthalpies of different Nb-B-C and Ta-B-C phases (in eV/atom).

Phases	$\Delta H_{\text{elements}}$	$\Delta H_{\text{comp}}$	最稳定竞争组合	Phases	$\Delta H_{\text{elements}}$	$\Delta H_{\text{comp}}$	最稳定竞争组合
Nb <sub>3</sub> B <sub>2</sub> C	-0.620	0.070	Nb <sub>3</sub> B <sub>4</sub> + 6NbB + Nb <sub>6</sub> C <sub>5</sub> = 5Nb <sub>3</sub> B <sub>2</sub> C	Ta <sub>3</sub> B <sub>2</sub> C	-0.651	0.086	Ta <sub>3</sub> BC <sub>2</sub> + 3TaB = 2Ta <sub>3</sub> B <sub>2</sub> C
Nb <sub>2</sub> BC	-0.619	0.029	Nb <sub>3</sub> B <sub>4</sub> + NbB + Nb <sub>6</sub> C <sub>5</sub> = 5Nb <sub>2</sub> BC	Ta <sub>2</sub> BC	-0.664	0.035	Ta <sub>3</sub> BC <sub>2</sub> + TaB = 2Ta <sub>2</sub> BC
Nb <sub>5</sub> B <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	-0.586	0.036	3Nb <sub>3</sub> B <sub>4</sub> + Nb <sub>7</sub> B <sub>4</sub> C <sub>4</sub> + 4Nb <sub>6</sub> C <sub>5</sub> = 8Nb <sub>5</sub> B <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	Ta <sub>5</sub> B <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	-0.655	0.021	3Ta <sub>3</sub> BC <sub>2</sub> + TaB = 2Ta <sub>5</sub> B <sub>2</sub> C <sub>3</sub>
Nb <sub>3</sub> BC <sub>2</sub>	-0.586	0.019	Nb <sub>3</sub> B <sub>4</sub> + 3Nb <sub>7</sub> B <sub>4</sub> C <sub>4</sub> + 4Nb <sub>6</sub> C <sub>5</sub> = 16Nb <sub>3</sub> BC <sub>2</sub>	Ta <sub>3</sub> BC <sub>2</sub>	-0.660	-0.002	TaB + 2TaC = Ta <sub>3</sub> BC <sub>2</sub>
Nb <sub>4</sub> B <sub>4</sub> C	-0.679	0.030	3Nb <sub>3</sub> B <sub>4</sub> + Nb <sub>7</sub> B <sub>4</sub> C <sub>4</sub> = 4Nb <sub>4</sub> B <sub>4</sub> C	Ta <sub>4</sub> B <sub>4</sub> C	-0.691	0.044	Ta <sub>7</sub> B <sub>4</sub> C <sub>4</sub> + 3Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub> = 4Ta <sub>4</sub> B <sub>4</sub> C
Nb <sub>5</sub> B <sub>4</sub> C <sub>2</sub>	-0.668	0.006	Nb <sub>3</sub> B <sub>4</sub> + Nb <sub>7</sub> B <sub>4</sub> C <sub>4</sub> = 2Nb <sub>5</sub> B <sub>4</sub> C <sub>2</sub>	Ta <sub>5</sub> B <sub>4</sub> C <sub>2</sub>	-0.694	0.019	Ta <sub>7</sub> B <sub>4</sub> C <sub>4</sub> + Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub> = 2Ta <sub>5</sub> B <sub>4</sub> C <sub>2</sub>
Nb <sub>6</sub> B <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	-0.645	0.005	Nb <sub>3</sub> B <sub>4</sub> + 3Nb <sub>7</sub> B <sub>4</sub> C <sub>4</sub> = 4Nb <sub>6</sub> B <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	Ta <sub>6</sub> B <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	-0.693	0.004	3Ta <sub>7</sub> B <sub>4</sub> C <sub>4</sub> + Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub> = 4Ta <sub>6</sub> B <sub>4</sub> C <sub>3</sub>
Nb <sub>7</sub> B <sub>4</sub> C <sub>4</sub>	-0.632	-0.006	3Nb <sub>3</sub> B <sub>4</sub> + 2C + 2Nb <sub>6</sub> C <sub>5</sub> = 3Nb <sub>7</sub> B <sub>4</sub> C <sub>4</sub>	Ta <sub>7</sub> B <sub>4</sub> C <sub>4</sub>	-0.685	-0.017	3Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub> + 4TaC = Ta <sub>7</sub> B <sub>4</sub> C <sub>4</sub>
Nb <sub>5</sub> B <sub>6</sub> C	-0.697	0.015	3Nb <sub>3</sub> B <sub>4</sub> + C + 2Nb <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C = 3Nb <sub>5</sub> B <sub>6</sub> C	Ta <sub>5</sub> B <sub>6</sub> C	-0.697	0.024	C + Ta <sub>5</sub> B <sub>6</sub> = Ta <sub>5</sub> B <sub>6</sub> C
Nb <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C	-0.685	-0.001	3Nb <sub>3</sub> B <sub>4</sub> + C + 3Nb <sub>4</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub> = 7Nb <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C	Ta <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C	-0.699	0.010	3Ta <sub>7</sub> B <sub>4</sub> C <sub>4</sub> + 9Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub> + 4C = 16Ta <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C
Nb <sub>7</sub> B <sub>6</sub> C <sub>3</sub>	-0.664	0.0005	Nb <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C + Nb <sub>4</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub> = Nb <sub>7</sub> B <sub>6</sub> C <sub>3</sub>	Ta <sub>7</sub> B <sub>6</sub> C <sub>3</sub>	-0.695	0.0008	5Ta <sub>7</sub> B <sub>4</sub> C <sub>4</sub> + 7Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub> + 4C = 8Ta <sub>7</sub> B <sub>6</sub> C <sub>3</sub>
Nb <sub>4</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	-0.648	-0.001	5Nb <sub>3</sub> B <sub>4</sub> + 4C + 7Nb <sub>7</sub> B <sub>4</sub> C <sub>4</sub> = 16Nb <sub>4</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Ta <sub>4</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	-0.684	0.002	7Ta <sub>7</sub> B <sub>4</sub> C <sub>4</sub> + 5Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub> + 4C = 16Ta <sub>4</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub>
Nb <sub>6</sub> B <sub>8</sub> C	-0.695	0.019	2Nb <sub>3</sub> B <sub>4</sub> + C = Nb <sub>6</sub> B <sub>8</sub> C	Ta <sub>6</sub> B <sub>8</sub> C	-0.685	0.034	2Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub> + C = Ta <sub>6</sub> B <sub>8</sub> C
Nb <sub>7</sub> B <sub>8</sub> C <sub>2</sub>	-0.683	0.008	3Nb <sub>3</sub> B <sub>4</sub> + 2C + 4Nb <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C = 3Nb <sub>7</sub> B <sub>8</sub> C <sub>2</sub>	Ta <sub>7</sub> B <sub>8</sub> C <sub>2</sub>	-0.686	0.020	Ta <sub>7</sub> B <sub>4</sub> C <sub>4</sub> + 7Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub> + 4C = 4Ta <sub>7</sub> B <sub>8</sub> C <sub>2</sub>
Nb <sub>8</sub> B <sub>8</sub> C <sub>3</sub>	-0.665	0.008	C + 8Nb <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C = 3Nb <sub>8</sub> B <sub>8</sub> C <sub>3</sub>	Ta <sub>8</sub> B <sub>8</sub> C <sub>3</sub>	-0.684	0.012	Ta <sub>7</sub> B <sub>4</sub> C <sub>4</sub> + 3Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub> + 2C = 2Ta <sub>8</sub> B <sub>8</sub> C <sub>3</sub>
Nb <sub>9</sub> B <sub>8</sub> C <sub>4</sub>	-0.651	0.008	C + 5Nb <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C + 3Nb <sub>4</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub> = 3Nb <sub>9</sub> B <sub>8</sub> C <sub>4</sub>	Ta <sub>9</sub> B <sub>8</sub> C <sub>4</sub>	-0.675	0.013	3Ta <sub>7</sub> B <sub>4</sub> C <sub>4</sub> + 5Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub> + 4C = 4Ta <sub>9</sub> B <sub>8</sub> C <sub>4</sub>
Nb <sub>7</sub> B <sub>10</sub> C	-0.693	0.021	C + 2Nb <sub>2</sub> B <sub>3</sub> + Nb <sub>3</sub> B <sub>4</sub> = Nb <sub>7</sub> B <sub>10</sub> C	Ta <sub>7</sub> B <sub>10</sub> C	-0.677	0.030	TaB <sub>2</sub> + 2Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub> + C = Ta <sub>7</sub> B <sub>10</sub> C
Nb <sub>4</sub> B <sub>5</sub> C	-0.684	0.011	2C + Nb <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C + 3Nb <sub>3</sub> B <sub>4</sub> = 3Nb <sub>4</sub> B <sub>5</sub> C	Ta <sub>4</sub> B <sub>5</sub> C	-0.679	0.026	Ta <sub>7</sub> B <sub>4</sub> C <sub>4</sub> + 19Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub> + 12C = 16Ta <sub>4</sub> B <sub>5</sub> C
Nb <sub>9</sub> B <sub>10</sub> C <sub>3</sub>	-0.668	0.012	C + 2Nb <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C + Nb <sub>3</sub> B <sub>4</sub> = Nb <sub>9</sub> B <sub>10</sub> C <sub>3</sub>	Ta <sub>9</sub> B <sub>10</sub> C <sub>3</sub>	-0.677	0.019	3Ta <sub>7</sub> B <sub>4</sub> C <sub>4</sub> + 17Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub> + 12C = 8Ta <sub>9</sub> B <sub>10</sub> C <sub>3</sub>
Nb <sub>5</sub> B <sub>5</sub> C <sub>2</sub>	-0.655	0.011	C + 5Nb <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C = 3Nb <sub>5</sub> B <sub>5</sub> C <sub>2</sub>	Ta <sub>5</sub> B <sub>5</sub> C <sub>2</sub>	-0.670	0.018	5Ta <sub>7</sub> B <sub>4</sub> C <sub>4</sub> + 15Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub> + 12C = 16Ta <sub>5</sub> B <sub>5</sub> C <sub>2</sub>

的焓值 (eV/atom). 如果  $\Delta H_{\text{comp}} > 0$ , 则意味着三元相  $\text{TM}_x\text{B}_y\text{C}_z$  会分解成最稳定竞争组合; 否则就说明相对所有可能分解产物, 三元  $\text{TM}_x\text{B}_y\text{C}_z$  化合物都能稳定存在.

基于 Nb-B-C 和 Ta-B-C 体系中二元相和三元相相对单质的形成焓, 分别绘出了 Nb-B-C 和 Ta-B-C 的三元成分相图, 如图 2 所示. 表 2 列出了三元 Nb-B-C 相和三元 Ta-B-C 相的形成焓及其最稳定竞争组合. 从图 2 和表 2 中, 可以清楚地看出各相的稳定性. 相对最稳定竞争组合来说, Nb 系三元相中有  $\text{Nb}_3\text{B}_3\text{C}$ ,  $\text{Nb}_4\text{B}_3\text{C}_2$  和  $\text{Nb}_7\text{B}_4\text{C}_4$  是稳定的, 这与这三相已被成功合成的实验结果<sup>[15]</sup>是一致的, 这也证明了计算结果的可靠性. Ta 系中有  $\text{Ta}_3\text{BC}_2$  和  $\text{Ta}_7\text{B}_4\text{C}_4$  两相是稳定的. 之前计算文献<sup>[16]</sup>报道  $\text{Ta}_3\text{B}_3\text{C}$  和  $\text{Ta}_4\text{B}_3\text{C}_2$  两相是稳定的,

是因为没有考虑  $\text{Ta}_3\text{BC}_2$  和  $\text{Ta}_7\text{B}_4\text{C}_4$  的原因, 这一点从  $\text{Ta}_3\text{B}_3\text{C}$  和  $\text{Ta}_4\text{B}_3\text{C}_2$  最稳定竞争组合中均包括  $\text{Ta}_7\text{B}_4\text{C}_4$  相可看出.

除了上述 4 种稳定相以外, 表 2 中还有一些化合物的形成焓虽为正值, 但却很接近零值. 把  $0 < \Delta H_{\text{comp}} \leq 0.005$  eV/atom 的化合物定义为亚稳相. 基于此标准, Nb-B-C 体系中的  $\text{Nb}_6\text{B}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Nb}_7\text{B}_6\text{C}_3$  和 Ta-B-C 体系中的  $\text{Ta}_6\text{B}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Ta}_7\text{B}_6\text{C}_3$ ,  $\text{Ta}_3\text{B}_3\text{C}$  和  $\text{Ta}_4\text{B}_3\text{C}_2$  皆为亚稳相. 第一性原理计算所得能量为绝对零度下物质的基态能量, 因此如果加以考虑温度作用, 亚稳相的形成能是有可能变成负值的. 采用准谐近似方法<sup>[22,23]</sup>计算了 Nb-B-C 和 Ta-B-C 体系中三元稳定相和三元亚稳相及其最稳定竞争组合相在 0—2000 K 下的自由能, 计算结果如图 3 所示. 在 Nb-B-C 体系中, 考虑零

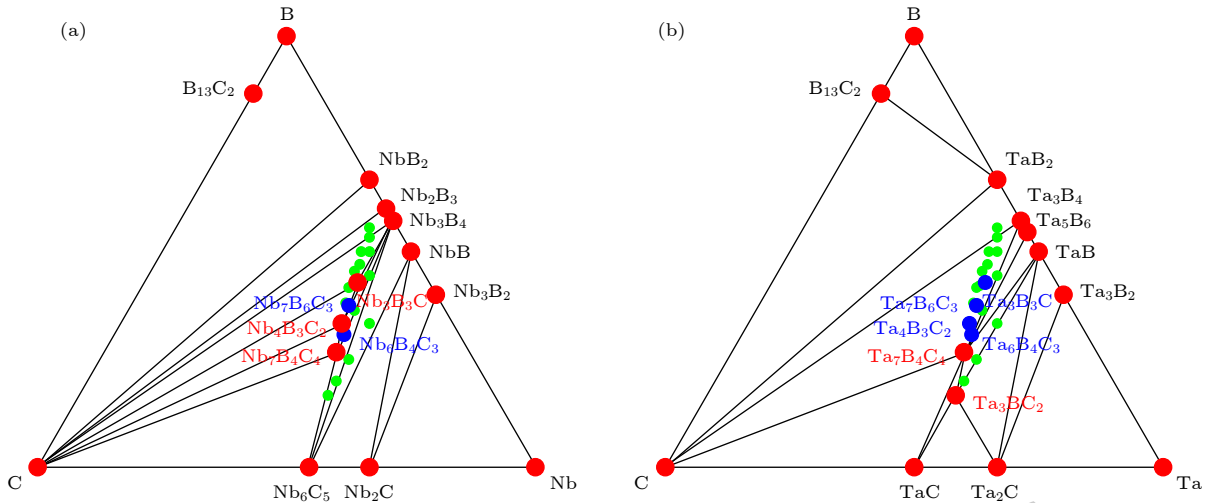


图 2 (a) Nb-B-C 和 (b) Ta-B-C 三元相图. 红色: 稳定相; 蓝色: 亚稳相; 绿色: 不稳定相

Fig. 2. Ternary phase diagrams of (a) Nb-B-C and (b) Ta-B-C. Red: stable, Blue: metastable, Green: unstable.

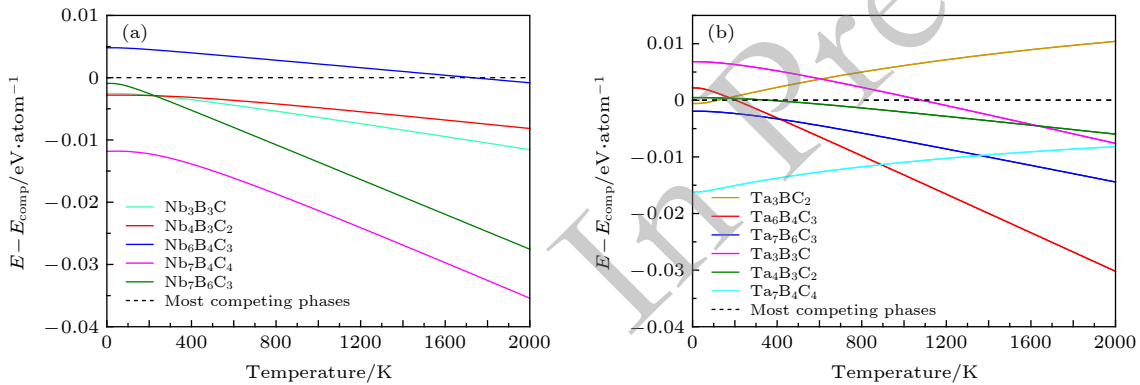


图 3 不同温度下 (a) Nb-B-C 和 (b) Ta-B-C 三元相分别和其相应最稳定竞争组合相的自由能之差

Fig. 3. Energy differences of (a) Nb-B-C and (b) Ta-B-C ternary phases with respect to their most competing phases as a function of temperature.

点振动能之后, 亚稳相  $\text{Nb}_7\text{B}_6\text{C}_3$  变成了稳定相, 这与之之前实验合成得到该相的结果<sup>[15]</sup>相一致. 在 1730 K, 亚稳相  $\text{Nb}_6\text{B}_4\text{C}_3$  形成能由正转负, 意味着该相变成了稳定相. 在 Ta-B-C 体系中, 考虑零点振动能之后, 亚稳相  $\text{Ta}_7\text{B}_6\text{C}_3$  变成了稳定相. 亚稳相  $\text{Ta}_6\text{B}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Ta}_4\text{B}_3\text{C}_2$  和  $\text{Ta}_3\text{B}_3\text{C}$  分别在 210, 360 和 1100 K 转变成了稳定相. 但同时注意到, 基态稳定相  $\text{Ta}_3\text{BC}_2$  在 130 K 转变成了不稳定相. 综上所述, 在温度高于室温条件下, 在 Nb-B-C 和 Ta-B-C 体系中存在  $\text{Nb}_3\text{B}_3\text{C}$ ,  $\text{Nb}_4\text{B}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Nb}_6\text{B}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Nb}_7\text{B}_4\text{C}_4$ ,  $\text{Nb}_7\text{B}_6\text{C}_3$  和  $\text{Ta}_3\text{B}_3\text{C}$ ,  $\text{Ta}_4\text{B}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Ta}_6\text{B}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Ta}_7\text{B}_4\text{C}_4$ ,  $\text{Ta}_7\text{B}_6\text{C}_3$  十种稳定相. 除此之外, 还预测了一种基态稳定相  $\text{Ta}_3\text{BC}_2$ . 目前除了  $\text{Nb}_3\text{B}_3\text{C}$ ,  $\text{Nb}_4\text{B}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Nb}_7\text{B}_4\text{C}_4$ ,  $\text{Nb}_7\text{B}_6\text{C}_3$  已经在实验上合成以外, 我们期待其它新相在未来可以实验合成.

### 3.3 动力学和力学稳定性

通过计算声子谱可以判断一个结构的动力学稳定性. 图 4 给出了本文预测的 Nb-B-C 和 Ta-B-C 体系中三元稳定相的声子谱. 可以看出所有结构

都没有声子虚频存在, 从而表明这些结构在动力学上是稳定的.

材料结构的力学稳定性可以通过检验其弹性常数是否满足“波恩-黄”稳定判据<sup>[24]</sup>来判断. 所预测的热力学稳定相都属于正交晶系. 对于正交晶系晶体来说, 其稳定结构的 9 个独立弹性常数需满足如下条件<sup>[24]</sup>:  $C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0, C_{11}C_{22} > C_{12}^2, C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 > 0$ . 预测的 Nb-B-C 和 Ta-B-C 体系中三元稳定相的弹性常数列于表 3 中. 经过计算, 表 3 中所列结构的弹性常数都满足上述判据, 说明这些相都是力学上的稳定相.

### 3.4 力学和电学性能

多晶材料的体模量  $B$  和剪切模量  $G$  可以通过以下公式<sup>[25]</sup>计算:

$$B = 1/2 (B_V + B_R), G = 1/2 (G_V + G_R), \quad (3)$$

其中下标 V 和 R 分别代表 Voigt 和 Reuss 方法.

正交晶系晶体的  $B_V, B_R, G_V$  和  $G_R$  可由弹性常数通过以下公式计算得出:

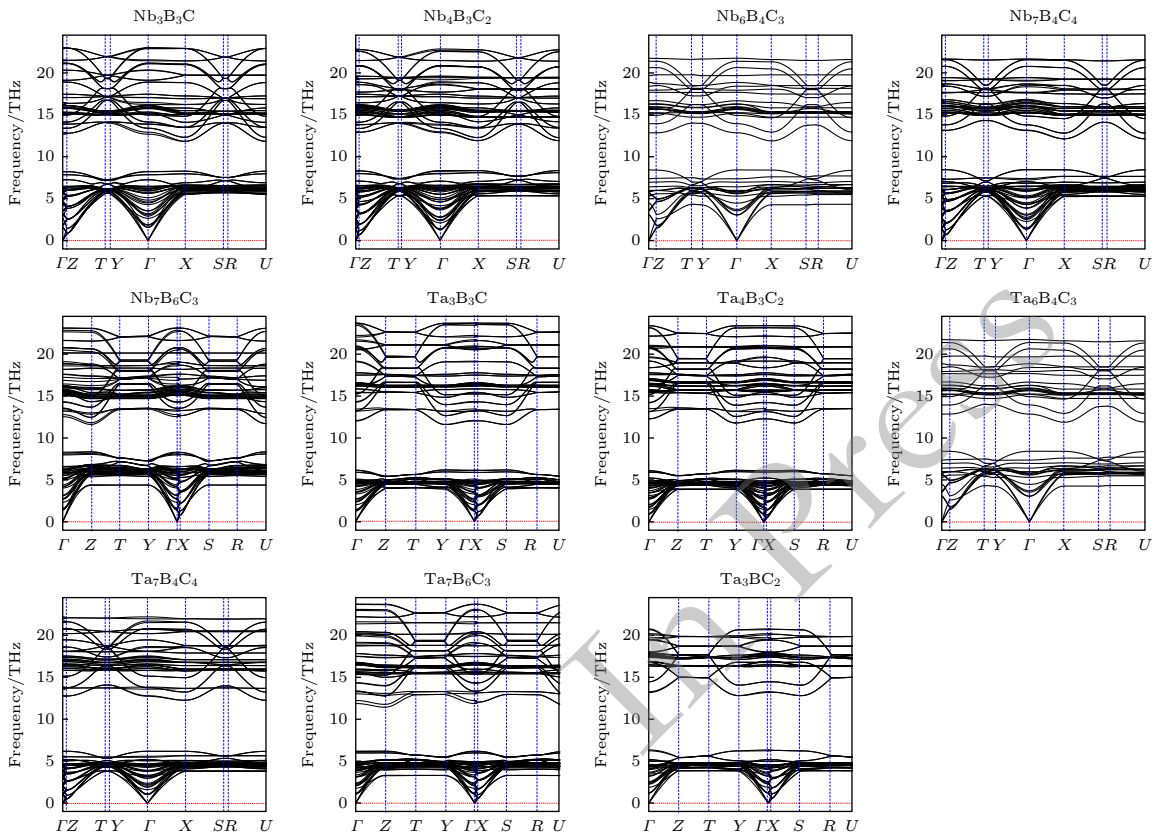


图 4 Nb-B-C 和 Ta-B-C 三元相的声子色散曲线

Fig. 4. Phonon dispersion curves of Nb-B-C and Ta-B-C ternary phases.

表 3 Nb-B-C 和 Ta-B-C 三元相的弹性常数、体模量、剪切模量和维氏硬度 (单位: GPa)

Table 3. Elastic constants  $C_{ij}$ , bulk modulus  $B$ , shear modulus  $G$ , Vickers hardness  $H_v$  of Nb-B-C and Ta-B-C ternary phases (in GPa).

结构	弹性常数									力学性能 <sup>a</sup>			硬度	
	$C_{11}$	$C_{22}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{23}$	$B$	$G$	$B/G$	$H_{\text{Chen}}$	$H_{\text{Tian}}$
Nb <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C	544.3	479.8	522.8	181.5	171.9	245.3	170.9	132.9	162.2	275.3	189.7	1.45	24.8	24.7
Nb <sub>4</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	551.5	499.2	548.5	184.0	175.1	257.1	183.2	132.7	157.8	282.9	195.8	1.44	25.5	25.4
Nb <sub>6</sub> B <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	533.3	493.8	548.1	174.9	161.3	255.2	175.4	138.9	151.7	278.5	189.5	1.47	24.4	24.3
Nb <sub>7</sub> B <sub>4</sub> C <sub>4</sub>	535.9	505.9	526.4	172.2	161.3	259.1	184.0	142.8	152.6	280.6	188.3	1.49	23.9	23.8
Nb <sub>7</sub> B <sub>6</sub> C <sub>3</sub>	553.1	494.5	563.2	188.7	179.6	255.6	176.4	132.1	157.7	282.5	198.9	1.42	26.3	26.2
Ta <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C	569.6	514.4	563.5	194.1	180.0	261.8	187.1	147.3	173.9	295.9	200.8	1.47	25.3	25.3
Ta <sub>4</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	581.1	535.3	602.1	197.3	185.1	275.8	200.3	146.0	170.2	305.7	209.0	1.46	26.2	26.2
Ta <sub>3</sub> BC <sub>2</sub>	550.0	547.7	550.0	159.8	159.5	292.1	216.7	160.0	149.2	299.6	191.8	1.56	22.7	22.9
Ta <sub>6</sub> B <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	584.7	539.6	614.2	203.0	189.9	279.9	195.5	168.0	144.1	305.9	213.9	1.43	27.4	27.3
Ta <sub>7</sub> B <sub>4</sub> C <sub>4</sub>	563.1	547.5	571.5	183.6	170.4	281.4	200.2	162.0	164.3	303.9	200.8	1.51	24.4	24.5
Ta <sub>7</sub> B <sub>6</sub> C <sub>3</sub>	584.7	540.0	614.2	203.0	190.0	280.0	195.5	168.0	144.1	305.9	213.9	1.43	27.4	27.3
TaB <sub>2</sub>										302	200	1.51	24.4	24.5
NbB <sub>2</sub>										287	195	1.47	24.8	24.8
TaC										324	215	1.51	25.6	25.9
NbC										239	161	1.48	21.6	21.4
SiC										213	187	1.14	33.6	32.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>										232	147	1.58	18.7	18.7
TiN										259	180	1.44	24.3	24.0

注: <sup>a</sup>二元相力学性能数据来自Materials Project网站.

$$\begin{aligned}
 B_V &= 1/9 [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})], \\
 G_V &= 1/15 [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} \\
 &\quad + C_{66}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23})], \\
 B_R &= [C_{11}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) + C_{22}(C_{33} - 2C_{13}) \\
 &\quad - 2C_{33}C_{12} + C_{12}(2C_{23} - C_{12}) + C_{13}(2C_{12} - C_{13}) \\
 &\quad + C_{23}(2C_{13} - C_{23})]^{-1} \times [C_{13}(C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}) \\
 &\quad + C_{23}(C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11}) + C_{33}(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)], \\
 B_R &= [C_{11}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) + C_{22}(C_{33} - 2C_{13}) \\
 &\quad - 2C_{33}C_{12} + C_{12}(2C_{23} - C_{12}) + C_{13}(2C_{12} - C_{13}) \\
 &\quad + C_{23}(2C_{13} - C_{23})]^{-1} \times \Delta, \\
 G_R &= 15\{4[C_{11}(C_{22} + C_{33} + C_{23}) + C_{22}(C_{33} + C_{13}) \\
 &\quad + C_{33}C_{12} - C_{12}(C_{23} + C_{12}) - C_{13}(C_{12} + C_{13}) \\
 &\quad - C_{23}(C_{13} + C_{23})]/\Delta + 3[(1/C_{44}) \\
 &\quad + (1/C_{55}) + (1/C_{66})]\}^{-1}. \quad (4)
 \end{aligned}$$

其中  $\Delta = C_{13}(C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}) + C_{23}(C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11}) + C_{33}(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)$ .

计算的 Nb-B-C 和 Ta-B-C 体系中三元稳定相的体模量  $B$  和剪切模量  $G$  列于表 3 中. 所得三

元相体模量  $B$  位于 275—306 GPa 的狭小数值范围内, 剪切模量  $G$  位于 190—214 GPa 的狭小数值范围内. 这说明无论是 Nb-B-C 三元相, 还是 Ta-B-C 三元相, 它们的力学性能很相似, 这与它们具有相同的结构基元有关. Ta-B-C 化合物的  $B$  和  $G$  值均稍大于同一成分的 Nb-B-C 相, 这是因为 Ta 原子半径稍小于 Nb 原子, Ta—B 和 Ta—C 键长要比 Nb—B 和 Nb—C 键长稍短. 这一点也可以从表 1 中所列两体系的晶格常数看出来.

体模量和剪切模量的比值可以用来判断一个材料是脆性还是韧性. 根据 Pugh 经验判据<sup>[26]</sup>, 如果  $B/G > 1.75$ , 则该材料属于韧性; 反之则为脆性. 根据表 3 中  $B/G$  比值, 可知 Nb-B-C 和 Ta-B-C 体系中所有三元相均为脆性材料.

硬度是本文所计算材料的重要性能. 硬度计算采用陈星秋公式<sup>[27]</sup> 和田永君公式<sup>[28]</sup>:

$$H_{\text{Chen}} = 2(k^2G)^{0.585} - 3, \quad (5)$$

$$H_{\text{Tian}} = 0.92k^{1.137}G^{0.708}. \quad (6)$$

(5) 式和 (6) 式中,  $H_{\text{Chen}}$  和  $H_{\text{Tian}}$  是维氏硬度,

$k$  为  $G/B$  的比值.

Nb-B-C 和 Ta-B-C 体系中三元稳定相的硬度数值列于表 3 中. 可看出, 两种计算公式所得硬度数值很接近, 误差小于 0.2 GPa. Ta-B-C 三元相的硬度稍高于 Nb-B-C 三元相. 所有三元相的硬度值很接近, 位于 23.8—27.4 GPa 范围内, 均小于 40 GPa, 这说明均不是超硬材料, 但也属于高硬度材料. 这些三元相和已知常见的二元相硬质材料硬度相当, 因此未来可被作为硬质材料来使用.

为了探索 Nb-B-C 和 Ta-B-C 体系中三元稳定相的电学性能, 计算了其态密度, 结果如图 5 所示. 由于结构的相似性, 各个结构的态密度也很相似. 为了表示更加清楚, 把  $Ta_3BC_2$  相的态密度图放大加以显示. 所示态密度图中, 虚线所示费米面处没有带隙存在, 电子态不为零, 这说明这些三元相均为导体. 通过图中所示不同电子的部分态密度可知, 费米面处的电子态主要来源于 d 电子, 这说明这些三元相的导电性主要来源于结构中过渡金属原子的 d 电子, 这和之前文献 [16] 中对  $Ta_3B_3C$  和  $Ta_4B_3C_2$  态密度的分析结果是一致的.

## 4 结 论

本文通过分析实验合成的  $Nb_3B_3C$  和  $Nb_4B_3C_2$  结构, 得出其结构基元为  $Nb_6C$  八面体和  $Nb_6B$  三棱柱. 通过调整  $Nb_6C$  ( $Ta_6C$ ) 八面体和  $Nb_6B$  ( $Ta_6B$ ) 三棱柱的数量, 构建了 20 种三元  $Nb_{(m+n+2)}B_{(2m+2)}C_n$  化合物和 20 种三元  $Ta_{(m+n+2)}B_{(2m+2)}C_n$  化合物, 采用基于密度泛函理论第一性原理计算方法, 通过分析这些化合物的热力学、动力学和力学稳定性, 成功预测了  $Nb_3B_3C$ ,  $Nb_4B_3C_2$ ,  $Nb_6B_4C_3$ ,  $Nb_7B_4C_4$ ,  $Nb_7B_6C_3$ ,  $Ta_3B_3C$ ,  $Ta_4B_3C_2$ ,  $Ta_6B_4C_3$ ,  $Ta_7B_4C_4$ ,  $Ta_7B_6C_3$ ,  $Ta_3BC_2$  等 11 种三元稳定相. 其中  $Nb_6B_4C_3$ ,  $Ta_6B_4C_3$ ,  $Ta_4B_3C_2$  和  $Ta_3B_3C$  分别在 1730, 210, 360 和 1100 K 温度以上才能稳定存在. 而  $Ta_3BC_2$  相只能在 130 K 温度以下才能稳定存在. 这 11 种稳定相皆为导电的脆性硬质材料, 其硬度值位于 23.8—27.4 GPa 范围内. 目前除了  $Nb_3B_3C$ ,  $Nb_4B_3C_2$ ,  $Nb_7B_4C_4$ ,  $Nb_7B_6C_3$  已经在实验上合成以外, 我们期待其他 7 种新相在未来的实验合成.

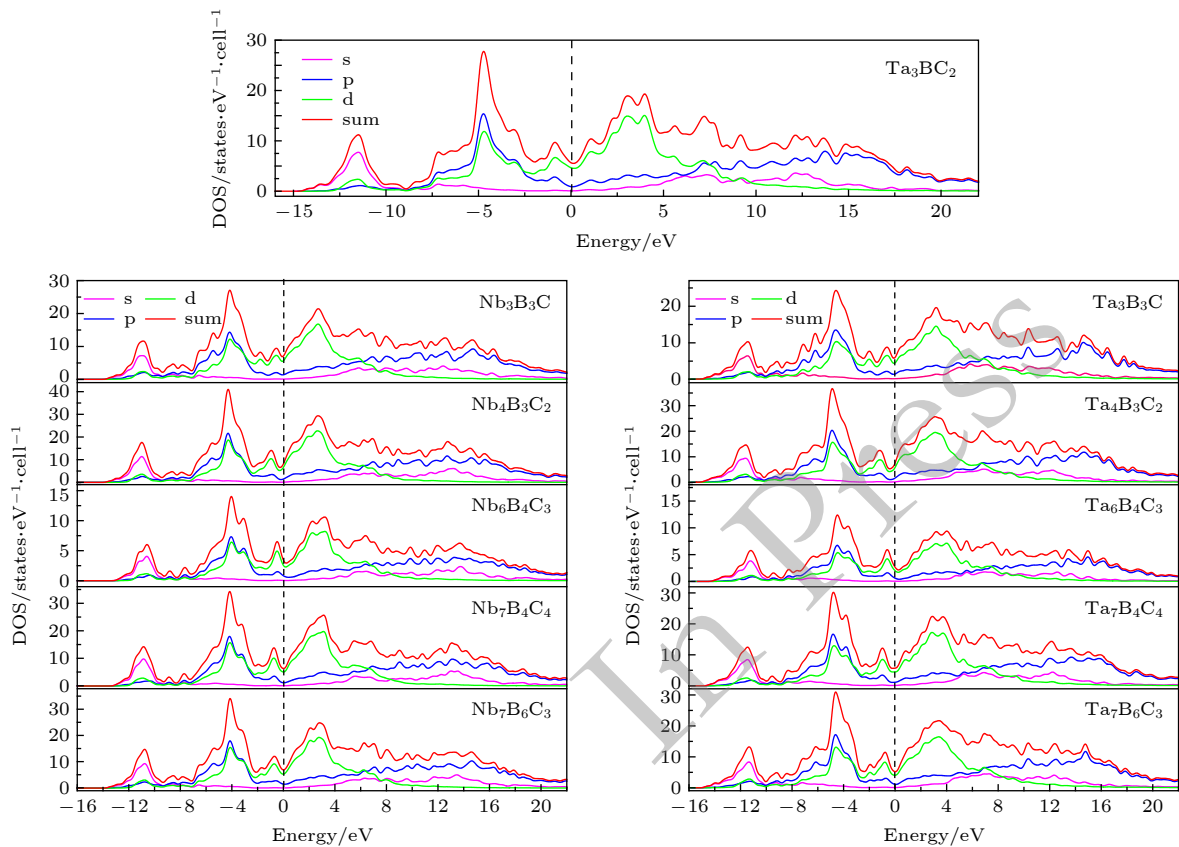


图 5 Nb-B-C 和 Ta-B-C 三元相的态密度图

Fig. 5. Density of states of Nb-B-C and Ta-B-C ternary phases.



## 参考文献

- [1] Tian Y J, Xu B, Zhao Z S 2012 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **33** 93
- [2] Bao K, Ma S L, Xu C H, Cui T 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 036104 (in Chinese) [包括, 马帅领, 徐春红, 崔田 2017 物理学报 **66** 036104]
- [3] Zhou X F, Sun J, Fan Y X, Chen J, Wang H T, Guo X J, He J L, Tian Y J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 100101
- [4] Wu Q H, Hu Q K, Hou Y M, Wang H Y, Zhou A G, Wang L B 2018 *J. Phys. Condens. Matter* **30** 385402
- [5] Tian Y J, Xu B, Yu D L, Ma Y M, Wang Y B, Jiang Y B, Hu W T, Tang C C, Gao Y F, Luo K, Zhao Z S, Wang L M, Wen B, He J L, Liu Z Y 2013 *Nature* **493** 385
- [6] Huang Q, Yu D L, Xu B, Hu W T, Ma Y M, Wang Y B, Zhao Z S, Wen B, He J L, Liu Z Y, Tian Y J 2014 *Nature* **510** 250
- [7] Xu B, Tian Y J 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 036201 (in Chinese) [徐波, 田永君 2017 物理学报 **66** 036201]
- [8] Wu Q H, Hu Q K, Hou Y M, Wang H Y, Zhou A G, Wang L B, Cao G H 2018 *Mater. Des.* **140** 45
- [9] Cumberland R W, Weinberger M B, Gilman J J, Clark S M, Tolbert S H, Kaner R B 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 7264
- [10] Chung H Y, Weinberger M B, Levine J B, Kavner A, Yang J M, Tolbert S H, Kaner R B 2007 *Science* **316** 436
- [11] Gregoryanz E, Sanloup C, Somayazulu M, Badro J, Fiquet G, Mao H K, Hemley R J 2004 *Nat. Mater.* **3** 294
- [12] Young A F, Sanloup C, Gregoryanz E, Scandolo S, Hemley R J, Mao H K 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 155501
- [13] Ivanovskii A L 2012 *Prog. Mater. Sci.* **57** 184
- [14] Tao Q, Ma S L, Cui T, Zhu P W 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 036103 (in Chinese) [陶强, 马帅领, 崔田, 朱品文 2017 物理学报 **66** 036103]
- [15] Hillebrecht H, Gebhardt K 2001 *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** 1445
- [16] Hu Q K, Hou Y M, Wu Q H, Qin S H, Wang L B, Zhou A G 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 096201 (in Chinese) [胡前库, 侯一鸣, 吴庆华, 秦双红, 王李波, 周爱国 2019 物理学报 **68** 096201]
- [17] Wang P F, Weng M Y, Xiao Y, Hu Z X, Li Q H, Li M, Wang Y D, Chen X, Yang X N, Wen Y R, Yin Y X, Yu X Q, Xiao Y G, Zheng J X, Wan L J, Pan F, Guo Y G 2019 *Adv. Mater.* **31** 1903483
- [18] Xiao W J, Xin C, Li S B, Jie J S, Gu Y, Zheng J X, Pan F 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 9893
- [19] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [20] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [21] Le Page Y, Saxe P 2002 *Phys. Rev. B* **65** 104104
- [22] Togo A, Tanaka I 2015 *Scr. Mater.* **108** 1
- [23] Togo A, Chaput L, Tanaka I, Hug G 2010 *Phys. Rev. B* **81** 174301
- [24] Mouhat F, Coudert F X 2014 *Phys. Rev. B* **90** 224104
- [25] Wu Z J, Zhao E J, Xiang H P, Hao X F, Liu X J, Meng J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 054115
- [26] Pugh S F 1954 *Philos. Mag.* **45** 823
- [27] Chen X Q, Niu H Y, Li D Z, Li Y Y 2011 *Intermetallics* **19** 1275
- [28] Tian Y, Xu B, Zhao Z 2012 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **33** 93

# First-principles calculations of stabilities and physical properties of ternary niobium borocarbides and tantalum borocarbides\*

Hu Qian-Ku    Qin Shuang-Hong    Wu Qing-Hua    Li Dan-Dan    Zhang Bin  
 Yuan Wen-Feng    Wang Li-Bo    Zhou Ai-Guo<sup>†</sup>

(Henan Key Laboratory of Materials on Deep-Earth Engineering, School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

( Received 18 February 2020; revised manuscript received 1 April 2020 )

## Abstract

Transition-metal light-element compounds are potential candidates for hard materials. In the past, most of studies focused on the binary transition metal borides, carbides and nitrides, while the researches of ternary phases are relatively rare. In this paper, the structure units of the known  $\text{Nb}_3\text{B}_3\text{C}$  and  $\text{Nb}_4\text{B}_3\text{C}_2$  phases are first analyzed to be  $\text{Nb}_6\text{C}$  octahedron and  $\text{Nb}_6\text{B}$  triangular prism, respectively. By stacking the  $\text{Nb}_6\text{C}$  octahedron and  $\text{Nb}_6\text{B}$  triangular prism, twenty ternary Nb-B-C and twenty ternary Ta-B-C configurations with different compositions are constructed. The chemical formula of these Nb-B-C and Ta-B-C configurations can be defined to be  $\text{Nb}_{(m+n+2)}\text{B}_{(2m+2)}\text{C}_n$  and  $\text{Ta}_{(m+n+2)}\text{B}_{(2m+2)}\text{C}_n$ , respectively. Using first-principles density functional calculations, thermodynamical, dynamical and mechanical stabilities of the constructed ternary Nb-B-C and Ta-B-C configurations are investigated through calculating their enthalpies of formation, phonon dispersions and elastic constants. Five Nb-B-C ( $\text{Nb}_3\text{B}_3\text{C}$ ,  $\text{Nb}_4\text{B}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Nb}_6\text{B}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Nb}_7\text{B}_4\text{C}_4$  and  $\text{Nb}_7\text{B}_6\text{C}_3$ ) phases and six Ta-B-C ( $\text{Ta}_3\text{B}_3\text{C}$ ,  $\text{Ta}_4\text{B}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Ta}_6\text{B}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Ta}_7\text{B}_4\text{C}_4$ ,  $\text{Ta}_7\text{B}_6\text{C}_3$  and  $\text{Ta}_3\text{BC}_2$ ) phases are predicted to be stable by analyzing the constructed ternary Nb-B-C and Ta-B-C phase diagrams, in which the seven phases ( $\text{Nb}_6\text{B}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Ta}_3\text{B}_3\text{C}$ ,  $\text{Ta}_4\text{B}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Ta}_6\text{B}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Ta}_7\text{B}_4\text{C}_4$ ,  $\text{Ta}_7\text{B}_6\text{C}_3$  and  $\text{Ta}_3\text{BC}_2$ ) are first predicted to be stable. The  $\text{Nb}_6\text{B}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Ta}_6\text{B}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Ta}_4\text{B}_3\text{C}_2$  and  $\text{Ta}_3\text{B}_3\text{C}$  phases are stable when temperature is higher than 1730, 210, 360 and 1100 K, respectively. And the  $\text{Ta}_3\text{BC}_2$  phase is stable only when temperature is lower than 130 K. The calculated results about mechanical and electric properties show that these Nb-B-C and Ta-B-C phases are conductive materials with a high hardness in a range of 23.8–27.4 GPa.

**Keywords:** hard materials, phase diagram, First-principles calculations, stability, physical properties

**PACS:** 62.20.Qp, 71.15.Nc, 31.15.A-, 61.50.Ah

**DOI:** [10.7498/aps.69.20200234](https://doi.org/10.7498/aps.69.20200234)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51472075, 51772077), the Program for Innovative Research Team (in Science and Technology) in the University of Henan Province, China (Grant No. 19IRTSTHN027), and the Fundamental Research Funds for the Universities of Henan Province, China (Grant No. NSFRF180308).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [zhouag@hpu.edu.cn](mailto:zhouag@hpu.edu.cn)