

NbSi<sub>2</sub> 奇异高压相及其热力学性质的第一性原理研究

濮春英 王丽 吕林霞 于荣梅 何朝政 卢志文 周大伟

Pressure-induced structural transition and thermodynamic properties of NbSi<sub>2</sub> from first-principles calculations

Pu Chun-Ying Wang Li Lü Lin-Xia Yu Rong-Mei He Chao-Zheng Lu Zhi-Wen Zhou Da-Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 087103 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.087103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphys.ac.cn/CN/Y2015/V64/I8>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

二氧化铀电子结构和弹性性质的第一性原理研究

[Study on the electronic structure and elastic constants of uranium dioxide by first principles technique](#)

物理学报.2015, 64(9): 097101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097101>

Mg<sub>2</sub>Si 化合物在静水压下的电子输运性能研究

[Electron transport properties of Mg<sub>2</sub>Si under hydrostatic pressures](#)

物理学报.2015, 64(7): 077103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077103>

B, P 掺杂 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的电子结构和光学性质研究

[Electronic structures and optical properties of boron and phosphorus doped β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>](#)

物理学报.2015, 64(6): 067102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067102>

N/Cu 共掺杂锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 第一性原理研究

[First-principles study of N/Cu co-doped anatase TiO<sub>2</sub>](#)

物理学报.2015, 64(4): 047101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.047101>

MoSi<sub>2</sub> 薄膜电子性质的第一性原理研究

[First-principles study of electronic properties of MoSi<sub>2</sub> thin films](#)

物理学报.2015, 64(4): 047102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.047102>

# NbSi<sub>2</sub> 奇异高压相及其热力学性质的 第一性原理研究\*

濮春英 王丽 吕林霞 于荣梅 何朝政 卢志文 周大伟†

(南阳师范学院物理与电子工程学院, 南阳 473061)

(2014年10月22日收到; 2014年11月25日收到修改稿)

采用基于粒子群优化算法的结构预测程序 CALYPSO, 并结合第一性原理的 VASP 程序, 在 175 GPa 发现 NbSi<sub>2</sub> 的奇异立方高压相. 在此结构中, Nb 原子形成金刚石结构, 而 Si 原子则形成正四面体镶嵌在金刚石结构中. 声子谱计算结果表明该结构是动力学稳定的. 电子结构分析表明, 六角相和立方相 NbSi<sub>2</sub> 均为金属, 对金属性贡献较大的是 Nb 原子, 而且 Nb 和 Si 原子之间存在明显的 p-d 杂化现象, 电荷更多地聚集在 Si 四面体中. 利用“应力应变”方法, 计算了 NbSi<sub>2</sub> 的弹性常数, 分析了其体积模量、剪切模量、杨氏模量和德拜温度等热力学性质随压力的变化并进行了详细的讨论. 根据剪切模量和体积模量的比值分析了 NbSi<sub>2</sub> 两种相结构的脆性和延展性, 发现压力会导致六角相 NbSi<sub>2</sub> 的延展性增加, 但对立方相结构的延展性影响较小; 采用经验算法计算了 NbSi<sub>2</sub> 两种相结构硬度变化情况, 结合这一比值进行了详细的分析. 弹性各向异性计算结果表明, 随着压力增加, 六角结构的各向异性增强, 而立方结构的各向异性减小.

**关键词:** 第一性原理, 结构相变, 热力学性质

**PACS:** 71.15.Mb, 71.20.Be, 62.20.-x

**DOI:** 10.7498/aps.64.087103

## 1 引言

由于运输、能源、航空航天发动机的发展, 尤其是航空航天飞行器对发动机性能要求的不断提高, 使得高温结构材料在高性能结构材料中占据重要地位. 目前广泛应用的高温结构材料主要是镍基、钴基等合金材料及金属铝化物, 其使用温度基本都在 1100 °C 以下. 而过渡金属硅化物的熔点大多数在 2000 °C 左右, 因此硅化物已成为目前高温结构材料研究的重点. 在高温结构材料中, 铌硅系因具有较高的熔点和较低的密度而备受研究者关注<sup>[1-3]</sup>. 与其他高温材料对比发现, 铌硅合金比镍基、钼基合金具有更高的比强度, 尤其是在 1200—1500 °C 的范围, NbSi<sub>2</sub>/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 NbSi<sub>2</sub>/MoSi<sub>2</sub> 复合材料性能更为优异.

根据 Nb-Si 二元系相图, Nb-Si 系包含三种化合物<sup>[4,5]</sup>, 分别为 Nb<sub>3</sub>Si, Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, NbSi<sub>2</sub>. 其中 Nb<sub>3</sub>Si 是亚稳相结构, 能够稳定存在的温度为 2038 K. Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的熔点很高, 可以高达 2208 K, 具有优异的高温性能, 因而引起了人们的普遍关注. Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 包含了两种同素异构体  $\alpha$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和  $\beta$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, 其中  $\alpha$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相在温度达到一定程度就会向  $\beta$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相转变.  $\beta$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 在冷却过程或热处理过程中会发生  $\beta$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>  $\rightarrow$  Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + NbSi<sub>2</sub> 反应. NbSi<sub>2</sub> 具有高达 2236 K 的熔点和 5.68 g/cm<sup>3</sup> 低密度等优点<sup>[6]</sup>, 是 Nb-Si 二元合金中硅含量最高的一种金属间化合物. 研究表明, Nb-Si 系化合物中硅含量越高, 其抗氧化性越好. 因此, NbSi<sub>2</sub> 的氧化性能比 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 好得多, 是新一代高温结构材料中重要的候选材料之一.

NbSi<sub>2</sub> 的晶体结构式是 C40, 虽然这种结构的

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11247222, 51374132)、国家自然科学基金-河南人才培养联合基金 (批准号: U1304612, U1404608, U1404216) 和南阳师范学院科学基金 (批准号: ZX2013017) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhoudawei@nynu.edu.cn

NbSi<sub>2</sub> 因具有高弹性模量和低密度等特点而受到关注, 但是其室温韧性较差, 低温抗氧化性能差, 严重制约其广泛应用. 一般来说, 材料所反映出来的性质取决于物质的结构, 压力是改变物质结构改善物质性质的一种重要手段<sup>[7,8]</sup>, 目前, 我们还没有找到关于 NbSi<sub>2</sub> 的高压相结构及其相关性质的报道. 为此, 本文选择 NbSi<sub>2</sub> 作为研究对象, 采用第一性原理的方法通过改变 NbSi<sub>2</sub> 中原胞的分子式进行高压下的结构搜索, 通过形成焓的计算找到结构的相变压力并结合声子谱的计算研究该结构是否是动力学稳定的. 同时, 本文还研究了 NbSi<sub>2</sub> 室温和高压两种相结构弹性力学相关性质与压力的关系, 希望从理论上探索 NbSi<sub>2</sub> 的高压结构特点及其物性, 为其实际应用提供一定的理论基础.

## 2 计算方法

压力下 NbSi<sub>2</sub> 的晶体结构预测采用的是由吉林大学马琰铭小组开发的基于粒子群算法的 CALYPSO 软件包<sup>[9,10]</sup>. 该方法已经成功预测了很多高压相结构并得到实验的验证<sup>[11,12]</sup>. 本文中的第一性原理计算采用的是 VASP 软件包<sup>[13]</sup>. 电子和电子之间的交换关联势采用广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函进行处理<sup>[14]</sup>. 计算过程中 Nb 的 4s, 4p, 4d, 5s 和 Si 的 3s, 3p 电子均被看作价电子处理, 价电子和芯电子之间的相互作用采用投影缀加平面波描述<sup>[15]</sup>. 对 NbSi<sub>2</sub> 的两种相结构平面波的截断能量均取 450 eV, 其中六角相 *K* 点为  $8 \times 8 \times 6$ , 立方相 *K* 点为  $10 \times 10 \times 10$ . 经过对截断能和 *K* 点的测试, 发现进一步增加平面波的截断能和 *K* 点数目对最后的计算结果的影响可以被忽略. 由于要对 NbSi<sub>2</sub> 的高压相进行结构优化, 因此, 当作用在每个原子上的力小于 0.01 eV, 系统总能量变化稳定在  $1.0 \times 10^{-4}$  eV 时, 电子结构自洽计算停止并且认为收敛, 优化过程结束. 声子谱的计算采用基于第一性原理的 Phonopy 程序<sup>[16]</sup>.

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 NbSi<sub>2</sub> 的结构相变及动力学稳定性

结构预测过程中, NbSi<sub>2</sub> 的高压相结构采用原胞中 1—8 个分子式的变胞方法在压力为 0—270 GPa 范围内进行搜索. 在 0 GPa 下, 成功

地预测了实验发现的六角相结构, 空间群是  $P6_222$ , 结构图如图 1(a) 所示, 每个原胞中含有 3 个 Nb 原子和 6 个 Si 原子, 总共有 3 个分子式, 晶格参数分别为  $a = 4.809 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.614 \text{ \AA}$ . 与实验结构参数  $a = 4.819 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.592 \text{ \AA}$  相符<sup>[17]</sup>, 说明我们的计算是合理的. 压力为 200 GPa 时, 即使采用不同分子式进行预测, 都预测得到同一个立方相结构, 其空间群为  $Fd\bar{3}m$ , 原胞和单胞结构图如图 1(b) 和图 1(c) 所示. 该结构的原胞中有 2 个 Nb 原子和 4 个 Si 原子, 其中 Nb 原子形成金刚石结构, 而 4 个 Si 原子形成了 Si 的正四面体结构镶嵌在其内部. 该压力下的结构参数为  $4.169 \text{ \AA}$ , Si—Si 键长为  $2.084 \text{ \AA}$ . 原子占据情况是 Si 原子分布在  $8a$  和  $8b$  格点上, Nb 原子分布在  $32e$  和  $16d$  格点上, Si 原子和 Nb 原子对应的 Wyckoff 位置坐标分别为 Si1  $8a$  (0.125, 0.125, 0.125), Si2  $8b$  (0.125, 0.125, 0.625), Si3  $8b$  (0.625, 0.125, 0.125), Si4  $8b$  (0.125, 0.625, 0.125), Nb1  $32e$  (0.75, 0.75, 0.75), Nb2  $16d$  (0.5, 0.5, 0.5). 为了进一步研究 NbSi<sub>2</sub> 的结构相变, 计算得到 NbSi<sub>2</sub> 的两种相结构形成焓, 如图 2 所示. 根据形成焓曲线可以得到 NbSi<sub>2</sub> 的六角相到立方相结构的相变压力为 175 GPa, 相变的过程伴随着体积下降了 4.1%, 表明其一级相变的本质.

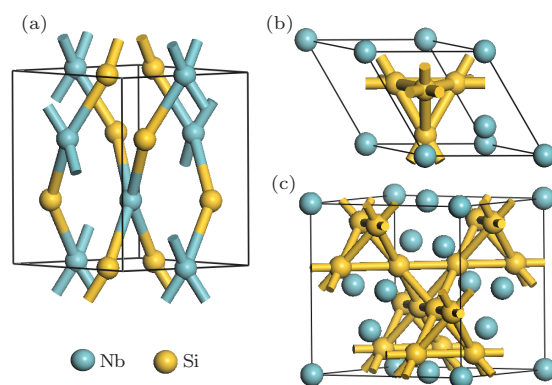


图 1 (网刊彩色) NbSi<sub>2</sub> 合金结构图 (a) 六角相结构图; (b) 立方相原胞结构图; (c) 立方相单胞结构图  
Fig. 1. (color online) Crystal structure of NbSi<sub>2</sub>: (a) hexagonal structure; (b) cubic primitive cell; (c) cubic unit cell.

为了检验预测得到 NbSi<sub>2</sub> 的高压相结构的动力学稳定性, 计算了 NbSi<sub>2</sub> 的立方相结构在 180 GPa 压力下的声子谱和声子态密度 (总态密度和分态密度), 如图 3 所示. 不难发现, 在声子谱中, 没有虚频存在, 这表明预测得到的结构在动力学上是稳定的. 从分原子声子态密度可以看出, 由

于Nb和Si原子质量的不同, 低频区域主要是来自Nb原子的贡献, 而高频11 THz以上, 主要是来自Si原子的贡献.

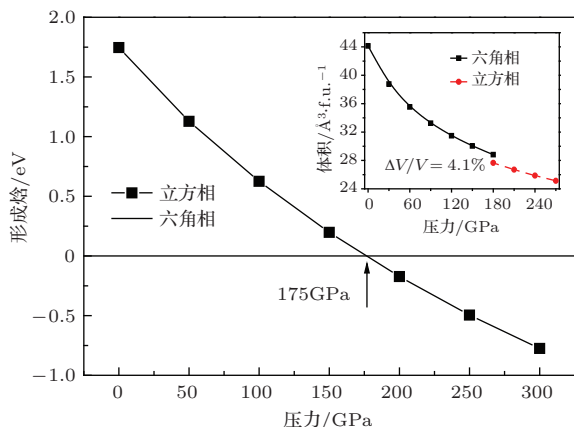


图2 NbSi<sub>2</sub>的六角相和立方相形成焓及其体积随压力的变化(六角相作为参考相)

Fig. 2. The formation enthalpy and volume of hexagonal and cubic structures of NbSi<sub>2</sub> as a function of pressure (hexagonal structure is taken as reference phase).

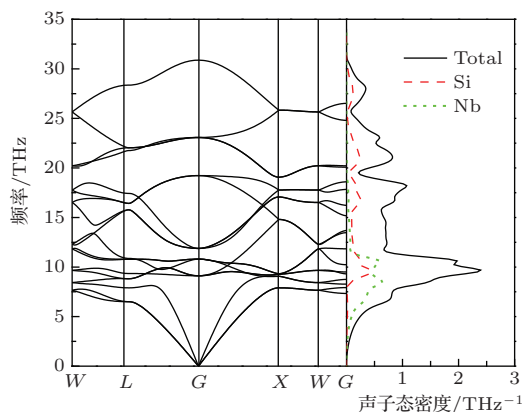


图3 (网刊彩色) NbSi<sub>2</sub>的立方相在180 GPa的声子谱和声子态密度

Fig. 3. (color online) Calculated phonon dispersion curves and vibrational density of state for the cubic structure of NbSi<sub>2</sub> at 180 GPa, along with partial phonon density of states from Si (dashed line) and Nb (dotted line).

为了进一步研究NbSi<sub>2</sub>的两种结构稳定情况下的成键特点, 计算了NbSi<sub>2</sub>的六角相在0 GPa和立方相在180 GPa下的总态密度和分态密度分布情况, 如图4所示. 由于六角相和立方相NbSi<sub>2</sub>在费米面附近的态密度均不为0, 表明此两种结构均为金属. 并且注意到六角相中, 其金属性主要是由于Nb-d电子占据; 对于立方相, 其金属性除了来自Nb-d电子贡献外, Nb-p电子也起到主要作用. 同时, 在两种结构中, Si的p电子也具有相当

的贡献. Nb和Si原子之间存在明显的p-d杂化现象. 而且Nb的d态在六角相的费米能级附近区间(-5—5 eV)有三个峰值, 显示出较强的局域性, 在立方相结构中分裂出五个主要的峰值, 并且都分布在费米能级两侧, 态密度宽度增加.

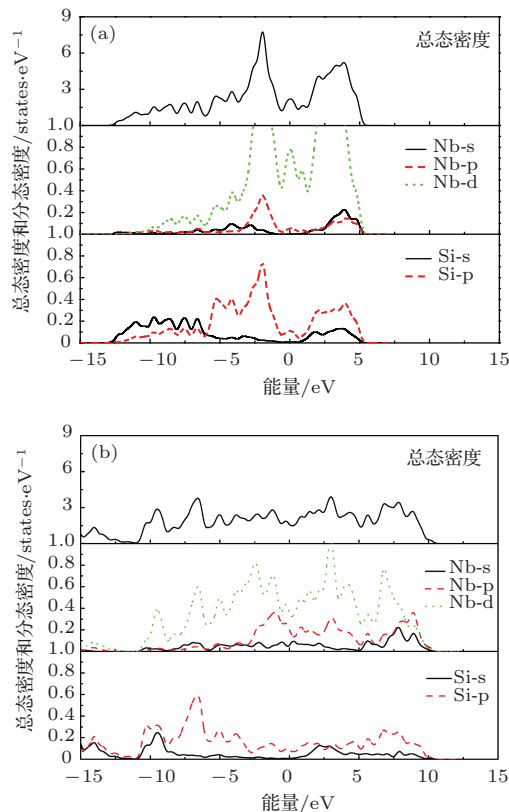


图4 (网刊彩色) (a) NbSi<sub>2</sub>的六角相在0 GPa的总态密度和分态密度; (b) NbSi<sub>2</sub>的立方相在180 GPa的总态密度和分态密度

Fig. 4. (color online) (a) Total and partial density of states for the hexagonal phase of NbSi<sub>2</sub> at 180 GPa; (b) total and partial density of states for the cubic phase of NbSi<sub>2</sub> at 180 GPa.

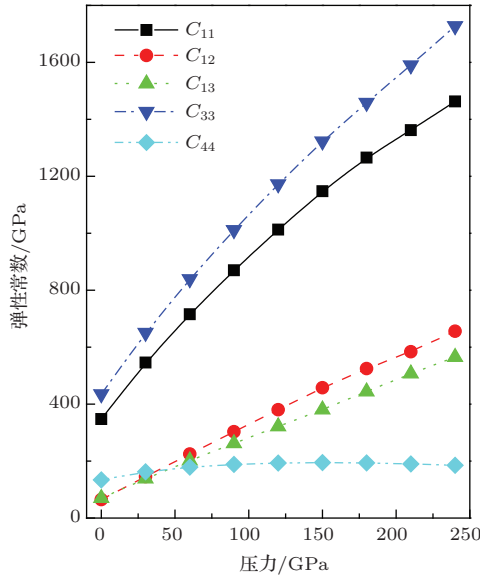
### 3.2 NbSi<sub>2</sub>的弹性常数与压力关系

基于第一性原理总能计算, 利用应力应变关系, 可以准确地计算弹性常数. 表1列出了NbSi<sub>2</sub>的六角相在0 GPa下的弹性常数以及其他理论计算值<sup>[18]</sup>和实验值<sup>[19]</sup>, 本文的计算结果与实验结果和其他理论计算结果误差非常小, 说明本文的计算具有可靠性. 对于六角晶系和立方晶系, 独立的弹性模量分别有5个和3个. 力学稳定性条件分别满足<sup>[20]</sup>:

$$\text{六角相: } C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|, (C_{11} + 2C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2;$$

立方相:  $C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|, (C_{11} + 2C_{12}) > 0$ .

图5为NbSi<sub>2</sub>的六角相和立方相的独立弹性常数与压力的关系. 从图5可以看出,  $C_{11}, C_{33}, C_{12}, C_{13}$ 均随着压力的升高而增加, 且 $C_{12}, C_{13}$ 呈线性增加, 只有 $C_{44}$ 随着压力的升高基本保持不变. 一般来说,  $C_{11}$ 和 $C_{33}$ 是非常重要的两个弹性常量, 它们与原子键和变形行为有关,  $C_{33} > C_{11}$ 说明{001}面上的原子键强于{100}面上的原子键. 在压力研究范围内, 该相均满足弹性力学稳定性条件. 对于



立方相,  $C_{11}$ 随压力变化比 $C_{12}$ 和 $C_{44}$ 快, 并且该相满足力学稳定性的条件是压力大于25 GPa时.

表1 NbSi<sub>2</sub>六角相在0 GPa的弹性常数与实验值和其他理论计算值的比较

Table 1. Comparison of calculated elastic constants of the hexagonal phase of NbSi<sub>2</sub> at 0 GPa with other experimental and theoretical values.

		$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$
NbSi <sub>2</sub> (六角)	本文结果	347.8	64.9	69.8	435.1	134.1
	理论结果 [18]	341.6	66.3	78	427	130.1
	实验值 [19]	380.2	75.9	88.3	468	145.3

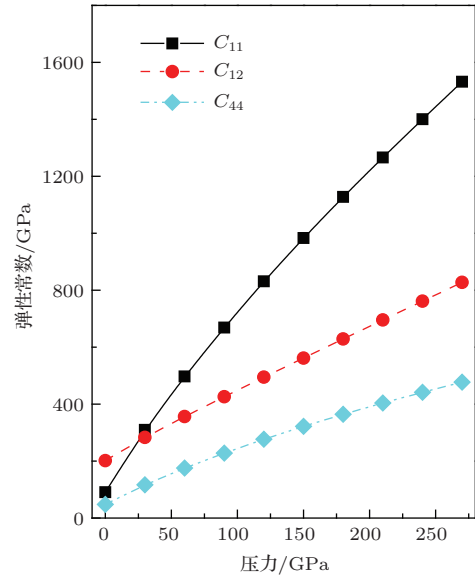


图5 NbSi<sub>2</sub>的六角相和立方相结构的弹性常数随压力的变化

Fig. 5. Calculated elastic constants of NbSi<sub>2</sub> in hexagonal and cubic structures versus pressure.

根据弹性常数, 可以计算出体积模量 $B$ 、剪切模量 $G$ 、杨氏模量 $E$ . 体积模量和剪切模量计算过程中, 有两种不同的理论, 分别是Reuss和Voigt理论 [11-22], 通常情况下用 $B_V$ 和 $B_R$ ,  $G_V$ 和 $G_R$ 分别表示Reuss和Voigt理论下的体积模量和剪切模量.

$$B_V = B_R = (C_{11} + 2C_{12})/3, \quad (1)$$

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5, \quad (2)$$

$$G_R = \frac{5[(C_{11} - C_{12})C_{44}]}{4[C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]}. \quad (3)$$

Hill [23]总结了这两种理论给出了一个平均结果, 称为Voigte-Reuss-Hill近似, 在此近似下,

$$B = (B_V + B_R)/2, \quad G = (G_V + G_R)/2. \quad (4)$$

对于各向同性材料, 杨氏模量可以写为

$$E = 9BG/(3B + G). \quad (5)$$

从弹性常数中还可以估算晶体的德拜温度 $\Theta_D$  [24], 德拜温度作为重要的物理参数, 决定很多物理性质, 比如比热容、热膨胀系数和熔点. 首先, 由弹性常数计算出晶体的纵向弹性波速( $v_l$ )和横向弹性波速( $v_s$ ),

$$v_l = [(B + 4/3G)/\rho]^{1/2}, \quad (6)$$

$$v_s = (G/\rho)^{1/2}.$$

因此可以计算出平均弹性波速( $v_m$ ),

$$v_m = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_s^3} \right)^{-1/3}, \quad (7)$$

进而, 根据如下公式

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \sqrt[3]{\frac{3nN_A\rho}{4\pi M}} v_m \quad (8)$$

计算出德拜温度. 其中,  $h$ 是普朗克常数,  $k_B$ 是玻尔兹曼常数,  $n$ 是原胞中的原子数量,  $N_A$ 是阿伏伽

德罗常数,  $M$  是每个原胞中分子的质量.  $\text{NbSi}_2$  的体积模量、剪切模量、杨氏模量和德拜温度与压力关系如图 6 所示. 对  $\text{NbSi}_2$  的两种相结构, 体积模量随压力均呈线性增加, 而杨氏模量的变化趋势与剪切模量变化趋势一致, 依赖于剪切模量的变化. 值得指出的是, 立方相结构中, 德拜温度随压力上升呈现线性增加趋势, 并且大于六角相结构中呈抛物线型变化的值.

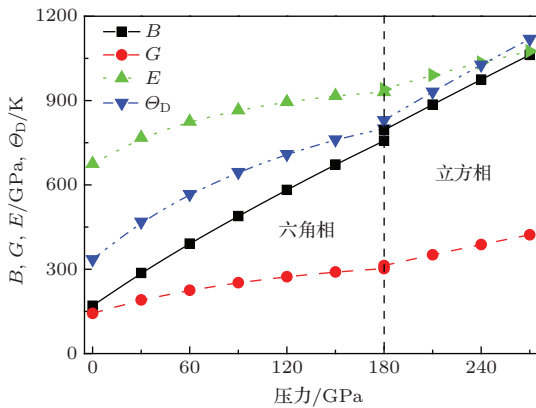


图 6  $\text{NbSi}_2$  的六角和立方结构的体积模量、剪切模量、杨氏模量和德拜温度随压力的变化  
Fig. 6. Pressure dependence of bulk modulus  $B$ , shear modulus  $G$ , Young's modulus  $E$  and Debye temperature  $\Theta_D$  of  $\text{NbSi}_2$  in hexagonal and cubic structures.

### 3.3 $\text{NbSi}_2$ 的延展性和脆性及硬度

剪切模量和体积模量决定材料的抗塑性形变能力, Pugh<sup>[25]</sup> 基于弹性常数提出一种判断晶体材料延展性和脆性的经验表达式:  $R = G/B$ . 如果  $R > 0.57$ , 材料表现为脆性; 反之具有较好的延展性. 图 7(a) 是  $\text{NbSi}_2$  的六角和立方结构的剪切模量与体积模量比值和压力的关系. 从图 7(a) 可以看出, 随着压力的增加, 六角相  $\text{NbSi}_2$  的  $R$  值逐渐减小, 并且在压力为 65 GPa 时由脆性变成延展性, 说明压力有助于  $\text{NbSi}_2$  表现出优异的延展性. 这可能是由于随着压力的增大, Nb-Si 间相互作用的价电子增多, Nb-Si 键进一步增强所致. 而立方相  $\text{NbSi}_2$  的  $R$  在 180 GPa 以上基本保持不变, 一直表现为良好的延展性. 基于  $G$  和  $B$  的值, 利用经验公式  $H_v = 2(G^3/B^2)^{0.575} - 3$  对  $\text{NbSi}_2$  的硬度做了详细的计算<sup>[26]</sup>, 如图 7(b) 所示. 计算结果表明, 六角相结构的硬度随着压力下降, 立方相结构硬度随压力是增加的. 从硬度公式可以看出硬度主要是由  $G$  和  $G/B$  共同决定的. 根据前面对剪切模量的计算, 我们知道剪切模量在两个相中均是随压力的增加

而增加, 对于六角相, 剪切模量增加得比较缓慢, 而  $G/B$  是呈 e 指数规律下降, 且下降得比较快, 因此硬度呈现下降趋势; 对于立方相结构, 由于  $G/B$  的值基本不变, 硬度增加的主要原因主要取决于剪切模量的增加.

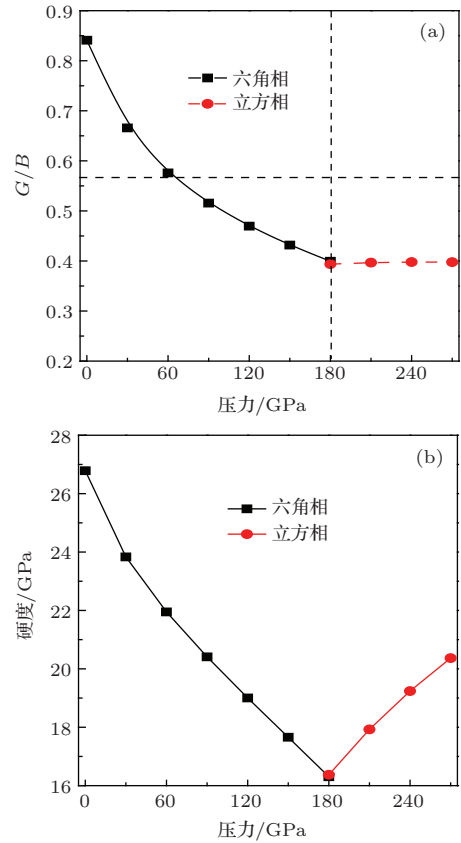


图 7  $\text{NbSi}_2$  的六角和立方结构的剪切模量与体积模量比值和硬度与压力的关系  
Fig. 7. Pressure dependence of  $G/B$  ratio and hardness of  $\text{NbSi}_2$  in hexagonal and cubic structures.

### 3.4 $\text{NbSi}_2$ 的各向异性与压力的关系

为了更好地理解  $\text{NbSi}_2$  的各向异性, 我们引入了由 Chung 和 Buessem<sup>[27]</sup> 提出的弹性各向异性百分比 ( $A_B$  和  $A_G$ ) 来描述压缩和剪切的弹性百分比的各项因子; 另外, 由 Ranganathan 和 Starzewski<sup>[28]</sup> 引入了普适的弹性各向异性因子  $A^U$  来描述晶体的各向异性特征. 其定义分别为

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R}, \quad A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R}, \quad (9)$$

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \geq 0. \quad (10)$$

$A_B = A_G = 0$  表示各向同性,  $A_B = A_G = 1$  表示弹性各向异性.  $A^U = 0$  表示各向同性, 偏离 0 表示各向异性的程度. 图 8 给出了  $\text{NbSi}_2$  的六角和立方

结构的各向异性随压力的变化. 随着压力的增加, 对于六角结构,  $A_G$  的各向异性增加, 而  $A_B$  的值逐渐趋于0, 压缩方向表现出趋于各向同性; 对于立方结构,  $A_G$  和  $A_B$  趋于不变,  $A_B = 0$ , 压缩方向是完全各向同性, 而剪切模量略微大于0, 体现较小的各向异性. 计算得到的  $A^U$  值在六角相中随压力增加呈加速上升趋势且逐渐偏离0, 说明六角结构的 NbSi<sub>2</sub> 的弹性各向异性随压力的增加而增大, 而在立方相中呈缓慢下降趋势且逐渐趋于0, 说明立方结构的 NbSi<sub>2</sub> 具有较小的弹性各向异性.

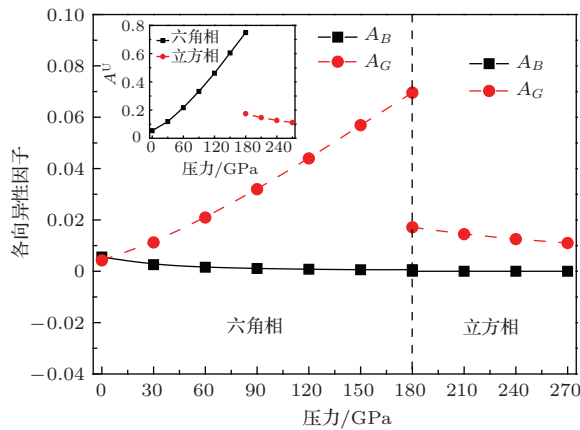


图8 NbSi<sub>2</sub> 的六角和立方结构的各向异性随压力的变化  
Fig. 8. Pressure dependence of percent anisotropy  $A_B$ ,  $A_G$  and the universal anisotropic index  $A^U$  (inset) for NbSi<sub>2</sub> alloy in hexagonal and cubic structures.

## 4 结 论

采用基于粒子群算法的 CALYPSO 程序预测得到了 NbSi<sub>2</sub> 的高压奇异相结构并且分析该结构的特点, 对 NbSi<sub>2</sub> 的两种相结构做了具体的相关性质的第一性原理计算, 具体结果如下.

1) NbSi<sub>2</sub> 从六角相到立方相的结构相变值为 175 GPa, 声子谱和声子态密度计算结果表明该结构在 180 GPa 是动力学稳定的, 低频区由 Nb 原子贡献, 而高频区主要来自 Si 原子贡献. 电子态密度计算结果表明 NbSi<sub>2</sub> 两种相结构均为金属性, 其金属性主要是由 Nb-d 电子贡献, 并且 Nb 和 Si 原子之间存在明显的 p-d 杂化现象.

2) 计算得到了 NbSi<sub>2</sub> 的六角和立方相结构的弹性常数、体积模量、剪切模量、杨氏模量和德拜温度随压力变化情况. 结果表明, 六角相在压力研究范围内均满足弹性力学稳定性条件, 而立方相满足力学稳定性的条件是在压力大于 25 GPa, 杨氏模量的变化依赖于剪切模量的变化.

3) 根据  $G/B$  的值分析了两种相结构的脆性和延展性以及硬度变化情况, 计算结果表明: 压力有助于六角相 NbSi<sub>2</sub> 的延展性增加, 且  $G/B$  呈现指数规律的下降导致了硬度随压力的增加而减小; 而立方相结构始终表现为延展性且延展性保持不变, 即  $G/B$  基本不变, 剪切模量的增加导致了硬度随压力增加.

4) NbSi<sub>2</sub> 的各向异性计算结果表明: 随着压力的增加, 六角结构中剪切模量各向异性增加, 而体积模量趋于各向同性; 对于立方相结构, 剪切各向异性大于体积模量各向异性.

## 参考文献

- [1] Shah D M, Anton D L, Pope D P, Chin S 1995 *Mater. Sci. Eng. A* **192-193** 658
- [2] Subramanian P R, Mendiratta M G, Dimiduk D M, Stucke M A 1997 *Mater. Sci. Eng. A* **239-240** 1
- [3] Zhang D Y 2001 *Rare Metal Lett.* **3** 17 (in Chinese) [张德尧 2001 稀有金属快报 **3** 17]
- [4] Schlesinger M E, Okamoto H, Gokhale A B, Abbaschian G J 1993 *J. Phase Equilibria* **14** 502
- [5] Geng T, Li C R, Du Z M, Guo C P, Zhao X Q, Xu H B 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 3080
- [6] Fernandes P B, Coelho G C, Ferreira F, Nunes C A, Sundman B 2002 *Intermetallics* **10** 993
- [7] Meng X X, Fan J, Bao K, Li F F, Huang X L, Li Y, Tian F B, Duan D F, Jin X L, Zhu P W, He Z, Zhou Q, Gao C X, Liu B B, Cui T 2014 *Chin. Phys. B* **23** 016012
- [8] San X J, He Z, Ma Y M, Cui T, Liu B B, Zou G T 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2222
- [9] Wang Y C, Lü J, Zhu L, Ma Y M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 094116
- [10] Wang Y, Lü J, Zhu L, Ma Y 2012 *Comput. Phys. Commun.* **183** 2063
- [11] Lü J, Wang Y C, Zhu L, Ma Y M 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 015503
- [12] Wang H B, Li Q, Wang H, Liu H Y, Cui T, Ma Y M 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 8609
- [13] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [14] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [15] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [16] Togo A, Oba F, Tanaka I 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134106
- [17] Kubiak R, Horyn R, Broda H, Lukaszewicz K 1972 *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.* **20** 429
- [18] Papadimitriou I, Utton C, Scott A, Tsakiroopoulos P 2014 *Intermetallics* **54** 125
- [19] Schubert K 1964 *Kristallstrukturen Zweikomponentiger Phasen* (Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag)
- [20] Nye J F 1985 *Physical Properties of Crystal* (Oxford: Oxford University Press)
- [21] Voigt W 1928 *Lehrburch der Kristallphysik* (Leipzig: Teubner Press)
- [22] Reuss A, Angew Z 1929 *Math. Mech.* **9** 49

- [23] Hill R 1952 *Proc. Phys. Soc.* **65** 350  
 [24] Anderson O L 1963 *J. Phys. Chem. Solids* **24** 909  
 [25] Pugh S F 1954 *Philos. Mag.* **45** 823  
 [26] Niu H Y, Wei P Y, Sun Y, Chen X Q, Franchini C, Li D Z, Li Y Y 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 031901  
 [27] Chung D H, Buessem W R 1968 *Anisotropy in Single-crystal Refractory Compounds: Proceedings* (New York: Plenum Press)  
 [28] Ranganathan S I, Starzewski M O 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 055504

## Pressure-induced structural transition and thermodynamic properties of NbSi<sub>2</sub> from first-principles calculations\*

Pu Chun-Ying Wang Li Lü Lin-Xia Yu Rong-Mei He Chao-Zheng  
Lu Zhi-Wen Zhou Da-Wei<sup>†</sup>

(College of Physics and Electronic Engineering, Nanyang Normal University, Nanyang 473061, China)

( Received 22 October 2014; revised manuscript received 25 November 2014 )

### Abstract

Applying the particle swarm optimization algorithm to the crystal structure prediction, we first predict a novel high pressure phase of NbSi<sub>2</sub> with Si tetrahedron embedded diamond structure of Nb. NbSi<sub>2</sub> alloy undergoes a first-order phase transition from hexagonal phase to cubic phase at about 175 GPa with a volume collapse of 4.1%, indicating the first-order transition. New predicted NbSi<sub>2</sub> phase is dynamically stable in the absence of any imaginary phonon frequency in the whole Brillouin zone of phonon spectrum. The calculations of total and partial density of states indicate that the NbSi<sub>2</sub> is in hexagonal phase at 0 GPa and it is in cubic structure at 180 GPa, both of which exhibit metal behaviors, which is dominated by Nb atom. There exists obviously the p-d hybridization between Nb and Si, and more charges accumulate in Si tetrahedron. Based on the “stress-strain” method, elastic constants, bulk modulus, shear modulus, Young’s modulus, and Debye temperature of NbSi<sub>2</sub> in two phases under pressure are systematically investigated using first principles calculations combined with the quasi-harmonic Debye model. To evaluate the ductile and brittle characteristics of NbSi<sub>2</sub> alloy, pressure dependence of G/B ratio is investigated. Furthermore, the values of hardness and percent anisotropy  $A_B$  and  $A_G$  and the universal anisotropic index  $A^U$  (inset) for NbSi<sub>2</sub> alloy in hexagonal and cubic structures are also calculated. Our results show that external pressure has different effects on the values of ductility and hardness and anisotropy of the two phases. External pressure can improve the ductility of hexagonal phase, while it has a negligible effect on that of cubic phase. The hardness values of two phases of NbSi<sub>2</sub> are analyzed in detail by using the G/B ratio. As pressure increases, the elastic anisotropy of hexagonal phase increases rapidly, while that of cubic phase remains unchanged.

**Keywords:** first-principles calculations, phase transition, thermodynamic properties

**PACS:** 71.15.Mb, 71.20.Be, 62.20.-x

**DOI:** 10.7498/aps.64.087103

\* Projected Supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11247222, 51374132), the Henan Joint Funds of the Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U1304612, U1404608, U1404216), and the Science Fund of Nanyang Normal University, China (Grant No. ZX2013017).

† Corresponding author. E-mail: [zhoudawei@nynu.edu.cn](mailto:zhoudawei@nynu.edu.cn)