



过渡金属硼碳化物 TM_3B_3C 和 $TM_4B_3C_2$ 稳定性和性能的理论计算

胡前库 侯一鸣 吴庆华 秦双红 王李波 周爱国

Theoretical calculations of stabilities and properties of transition metal borocarbides TM_3B_3C and $TM_4B_3C_2$ compound

Hu Qian-Ku Hou Yi-Ming Wu Qing-Hua Qin Shuang-Hong Wang Li-Bo Zhou Ai-Guo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 096201 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190158

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190158>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氢化二维过渡金属硫化物的稳定性和电子特性: 第一性原理研究

Stability and electronic structure of hydrogenated two-dimensional transition metal dichalcogenides: First-principles study

物理学报. 2019, 68(3): 037102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181597>

双层h-BN/Graphene结构稳定性及其掺杂特性的第一性原理研究

First-principles study on the structure stability and doping performance of double layer h-BN/Graphene

物理学报. 2016, 65(13): 136101 <https://doi.org/10.7498/aps.65.136101>

N₂H₄在NiFe(111)合金表面吸附稳定性和电子结构的第一性原理研究

First-principles study of stability and electronic structure of N₂H₄ adsorption on NiFe(111) alloy surface

物理学报. 2015, 64(20): 203101 <https://doi.org/10.7498/aps.64.203101>

Mg-Y-Zn合金三元金属间化合物的电子结构及其相稳定性的第一性原理研究

First-principles study of electronic structures and phase stabilities of ternary intermetallic compounds in the Mg-Y-Zn alloys

物理学报. 2015, 64(18): 187102 <https://doi.org/10.7498/aps.64.187102>

C, N, O原子在金属V中扩散行为的第一性原理计算

First-principles calculations of the diffusion behaviors of C, N and O atoms in V metal

物理学报. 2015, 64(2): 026602 <https://doi.org/10.7498/aps.64.026602>

石墨炔衍生物结构稳定性和电子结构的第一性原理研究

First-principle study of structure stability and electronic structures of graphyne derivatives

物理学报. 2017, 66(10): 107102 <https://doi.org/10.7498/aps.66.107102>

过渡金属硼碳化物 TM_3B_3C 和 $TM_4B_3C_2$ 稳定性和性能的理论计算*

胡前库^{1)2)†} 侯一鸣¹⁾ 吴庆华¹⁾ 秦双红¹⁾ 王李波¹⁾ 周爱国¹⁾

1) (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)

2) (燕山大学, 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004)

(2019年1月27日收到; 2019年3月5日收到修改稿)

在过渡金属轻元素化合物中, 寻找新的硬质或者超硬材料是当前研究的一个热点. 目前寻找范围多集中在过渡金属硼化物、碳化物和氮化物等二元体系, 三元相的研究则相对较少. 本文以已知 Nb_3B_3C 和 $Nb_4B_3C_2$ 结构为模板, 采用元素替代法构建了 29 种 TM_3B_3C (TM 为过渡金属元素) 结构和 29 种 $TM_4B_3C_2$ 结构, 采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 成功找到了热力学、动力学以及力学都稳定的 Ta_3B_3C 和 $Ta_4B_3C_2$ 两种新相. 结构搜索计算确认了这两相为全局能量最优结构. 能带结构和态密度的计算显示这两相均为导体, 导电性主要源于 Ta 原子的 d 电子. 这两种新相的硬度大约为 26 GPa, 说明 Ta_3B_3C 和 $Ta_4B_3C_2$ 属于高硬度材料, 但不是超硬材料.

关键词: 硬质材料, 第一性原理计算, 稳定性, 硬度

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

DOI: 10.7498/aps.68.20190158

1 引言

硬质或者超硬材料 (维氏硬度大于 40 GPa) 因其具有高的硬度和强度、良好的抗摩擦磨损能力以及优异的化学稳定性等特点, 在地质勘探、航空航天、机械加工等领域发挥着重要的作用^[1]. 传统超硬材料存在于轻元素 B, C, N, O 结合所形成的强共价键化合物, 比如早期发现的金刚石和立方 BN, 以及后期预测或实验合成的 $c\text{-BC}_2\text{N}$, $c\text{-BC}_5$, B_6O , C_3N_4 等^[2-4]. 该体系内除了涌现的这些新型超硬材料以外, 已有的金刚石和立方 BN 的研究最近又有了很大进展^[5-7]. 燕山大学田永君课题组^[5-7] 以洋葱结构纳米颗粒为前驱物, 成功地合成了纳米孪晶的金刚石和立方 BN, 使得两者硬度均有了较

大幅度的提高. 上述传统超硬材料优势是具有很高的硬度, 但是缺点在于合成条件 (温度和压力) 往往比较苛刻.

寻找合成条件温和的新型硬质或者超硬材料, 是材料研究领域的一个热点. 基于材料硬度测试方法, 可知超硬材料应具有较强的抵抗弹性变形和塑性变形的能力. 过渡金属具有较高的价电子密度从而具有较高的弹性模量, 比如金属钨的体弹模量和金刚石的相当, 具有极强的抗压缩变形能力, 但是其硬度仅有 4 GPa, 远低于金刚石的硬度. 这源于过渡金属单质中, 原子间为金属键, 缺乏化学键的方向性, 不能有效阻止位错的产生和移动 (塑性变形). 如能在过渡金属结构中引入轻质非金属元素 (B, C, N 等), 则可以在保持高价电子密度的同时, 形成短而强的方向性共价键, 从而可以抵抗塑性变

* 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) 和河南省自然科学基金 (批准号: 182300410228, 182300410275) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hqk@hpu.edu.cn

形, 进而提高材料硬度. 这正是第二类硬质 (超硬) 材料——过渡金属轻元素化合物的设计思路^[8].

过渡金属轻元素化合物的研究主要集中于硼化物、碳化物和氮化物. 过渡金属硼化物体系中, 2005年 Cumberland等^[9]成功合成了硬质材料 OsB_2 , 其硬度超过 20 GPa. 2007年 Chung等^[10]采用电弧熔炼的方法成功得到了 ReB_2 . 需要特别指出的是, 上述两种过渡金属硼化物都是在常压条件下就可以获得. 最近 W-B 体系内的稳定化合物也得到了充分研究和预测^[11,12]. 过渡金属碳化物体系中, 比较常见的化合物有 TiC , ZrC , HfC , VC , NbC , TaC 等. 过渡金属氮化物体系中, 2004年著名高压科学家毛河光课题组^[13]采用高温高压方法成功合成了 PtN_2 . 随后不久过渡金属氮化物 OsN_2 和 IrN_2 也被成功合成^[14], 这些过渡金属氮化物均为极难压缩材料. 关于过渡金属轻元素化合物的更多信息, 可参阅综述文献^[2, 15, 16].

从以上文献可以看出, 过渡金属轻元素化合物的研究主要集中于二元相, 三元相的研究则相对少见. 鉴于 B, C, N 三种元素在周期表中位置相邻、原子大小相似、核外电子排布相近, 因此过渡金属轻元素三元化合物的存在是完全可能并且合理的. 相对二元相, 三元相成分的复杂性决定了其结构和性能的多样性和可调性. 2001年, Hillebrecht和Gebhardt^[17]以 Nb, B 和 C 作为原料, 以 Al-Cu 合金作为助溶剂, 成功得到了 $\text{Nb}_3\text{B}_3\text{C}$ 和 $\text{Nb}_4\text{B}_3\text{C}_2$ 晶体. 考虑到不同过渡金属元素的价电子排布相似、原子大小相近, 因此有理由相信, 具有和 $\text{Nb}_3\text{B}_3\text{C}$ 和 $\text{Nb}_4\text{B}_3\text{C}_2$ 化合物相同结构的其他过渡金属 $\text{TM}_3\text{B}_3\text{C}$ 和 $\text{TM}_4\text{B}_3\text{C}_2$ ($\text{TM} = \text{transition metals}$) 化合物应该存在, 这样的稳定化合物期待我们去探索发现.

随着计算理论的不断优化与完善, 通过计算预测稳定相来指导实验合成, 取得了很多成功的先例. 结构预测的方法可以大致分为两种: 1) 以已知结构为基础, 以化学成分相近的元素进行替代的方式, 产生新结构, 结构优化之后, 获得最低能量的最优结构. 这种方法的优点在于构建结构模型简单, 计算量小. 但缺点是依赖于已知结构, 有可能会漏掉能量更低的全局最优结构. 2) 基于最新发展的遗传算法^[18]和粒子群优化算法^[19]结合第一性原理计算来预测结构. 该类方法在寻找某种成分的全局最优结构方面, 已经有了很多成功的例子,

发表了多篇高水平论文. 但缺点在于计算量很大, 在不确定某种成分是否存在新稳定结构的前提下, 盲目进行结构搜索, 很多情况下往往会无功而返.

本文将上述两种结构预测方法结合使用. 这是因为周期表中相近元素具有相同结构的可能性大 (类质同晶现象), 因此首先采用第一种方法, 以 $\text{Nb}_3\text{B}_3\text{C}$ 和 $\text{Nb}_4\text{B}_3\text{C}_2$ 结构为基础, 用其他过渡金属原子 TM 替代结构中的 Nb 原子, 构建多种成分的 $\text{TM}_3\text{B}_3\text{C}$ 和 $\text{TM}_4\text{B}_3\text{C}_2$ 结构模型. 采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 通过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, 初步筛选出稳定的 $\text{TM}_3\text{B}_3\text{C}$ 和 $\text{TM}_4\text{B}_3\text{C}_2$ 化合物. 对这些初步确定为稳定的化学组分 $\text{TM}_3\text{B}_3\text{C}$ 和 $\text{TM}_4\text{B}_3\text{C}_2$, 采用第二种结构预测方法, 寻找该组分的全局最优结构, 确认第一种方法找到的稳定结构拥有全局能量最小值.

2 计算方法

本文第一性原理计算采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法, 具体计算由 VASP (Vienna *ab-initio* simulation package) 软件包^[20]来完成. 交换关联采用广义梯度近似 (GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函进行处理. Nb, Ta, B, C 原子的 $4p^64d^45s$, $5p^65d^36s^2$, $2s^22p$, $2s^22p^2$ 电子作为价电子处理. 平面波截断能设为 600 eV. 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 $2\pi \times 0.03 \text{ \AA}^{-1}$. 在结构优化过程中, 未做任何限制, 即晶胞参数和原子位置均可被优化. 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^[21]. 声子谱的计算采用有限位移法, 由 VASP 软件和 PHONOPY 软件^[22]结合计算完成.

3 计算结果与讨论

3.1 结构搜索及热力学稳定性

$\text{Nb}_3\text{B}_3\text{C}$ 和 $\text{Nb}_4\text{B}_3\text{C}_2$ 同属正交晶系, 空间群皆为 $Cmcm$ (No. 63). 表 1 列出了优化之后 $\text{Nb}_3\text{B}_3\text{C}$ 和 $\text{Nb}_4\text{B}_3\text{C}_2$ 的结构参数. 可以看出计算的晶格参数比文献中实验值稍大, 这也是 GGA 泛函的一贯问题, 但误差在 1% 以内, 说明了本文计算方法的可靠性以及计算结果的可信性.

表 1 Nb₃B₃C, Nb₄B₃C₂, Ta₃B₃C 和 Ta₄B₃C₂ 晶体的结构参数
Table 1. Structural parameters of the Nb₃B₃C, Nb₄B₃C₂, Ta₃B₃C and Ta₄B₃C₂ configurations.

模型	晶系和空间群	晶格参数(Å, degree)	原子坐标
Nb ₃ B ₃ C	Orthorhombic <i>Cmcm</i>	$a = 3.284, 3.265^a, b = 28.877, 28.710^a, c = 3.144, 3.129^a, \alpha = \beta = \gamma = 90$	Nb1 (4c) (0, 0.2128, 0.25), Nb2 (4c) (0, 0.3620, 0.25), Nb3 (4c) (0, 0.4532, 0.25), B1 (4c) (0, 0.1120, 0.25), B2 (4c) (0, 0.0155, 0.25), B3 (4c) (0, 0.0790, 0.25), C (4c) (0, 0.2878, 0.25)
Nb ₄ B ₃ C ₂	Orthorhombic <i>Cmcm</i>	$a = 3.257, 3.229^a, b = 37.874, 37.544^a, c = 3.153, 3.133^a, \alpha = \beta = \gamma = 90$	Nb1 (4c) (0, 0.1621, 0.75), Nb2 (4c) (0, 0.2805, 0.75), Nb3 (4c) (0, 0.3946, 0.75), Nb4 (4c) (0, 0.4642, 0.25), B1 (4c) (0, 0.0854, 0.75), B2 (4c) (0, 0.0118, 0.25), B3 (4c) (0, 0.0602, 0.25), C1 (4c) (0, 0.2202, 0.75), C2 (4c) (0, 0.3383, 0.75)
Ta ₃ B ₃ C	Orthorhombic <i>Cmcm</i>	$a = 3.267, b = 28.688, c = 3.133, \alpha = \beta = \gamma = 90$	Ta1 (4c) (0, 0.2121, 0.25), Ta2 (4c) (0, 0.3619, 0.25), Ta3 (4c) (0, 0.4531, 0.25), B1 (4c) (0, 0.1130, 0.25), B2 (4c) (0, 0.0155, 0.25), B3 (4c) (0, 0.0791, 0.25), C (4c) (0, 0.2874, 0.25)
Ta ₄ B ₃ C ₂	Orthorhombic <i>Cmcm</i>	$a = 3.243, b = 37.609, c = 3.141, \alpha = \beta = \gamma = 90$	Ta1 (4c) (0, 0.1615, 0.75), Nb2 (4c) (0, 0.2806, 0.75), Nb3 (4c) (0, 0.3945, 0.75), Nb4 (4c) (0, 0.4641, 0.25), B1 (4c) (0, 0.0861, 0.75), B2 (4c) (0, 0.0118, 0.25), B3 (4c) (0, 0.0602, 0.25), C1 (4c) (0, 0.2202, 0.75), C2 (4c) (0, 0.3380, 0.75)

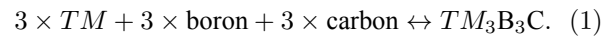
注: ^a文献[17]中的实验值.

Nb₃B₃C 晶体结构如图 1(a) 和图 1(b) 所示. 从图中可以看出, 该结构晶胞可以划分为两类区域: Nb-C 区和 Nb-B 区. 在 Nb-C 区中, Nb 原子和 C 原子形成岩盐矿 NaCl 型结构, C 原子位于 Nb 原子所形成的八面体中心, 每个 C 原子配位数为 6, 形成 6 个 Nb—C 键, 键长范围在 2.142—2.273 Å 之间, 与二元化合物 Nb₂C 中 Nb—C 键长 (2.191—2.218 Å) 相当. 在 Nb-B 区中, Nb 原子和 B 原子形成 AlB₂ 型结构, B 原子位于 6 个 Nb 原子所形成的三棱柱中心, Nb—B 键长范围在 2.394—2.456 Å 之间, 与二元化合物中 NbB₂ 中

Nb—B 键长 2.428 Å 相当. B 原子的排列类似石墨中碳原子分布方式, 呈蜂窝状, 每个 B 原子除了与三棱柱顶角的 6 个 Nb 原子成键以外, 还与相邻的 3 个 B 原子成键, 因此 B 原子的配位数为 9.

如图 1(c) 和图 1(d) 所示, Nb₄B₃C₂ 结构中原子排列方式和 Nb₃B₃C 结构中相似, 基本组成单元相同, 区别在于 Nb-C 区中八面体层数的不同. 由于这种结构的相似性, 使得两种结构中键长相近, 从而造成两种结构晶格参数 *a* 和 *c* 数值也相近.

本文选择元素周期表第 III, IV, V 周期中除 La 系以外的所有过渡金属 (*TM* = Sc—Zn, Y—Cd, Hf—Hg) 作为替代元素, 替代 Nb₃B₃C 和 Nb₄B₃C₂ 结构中 Nb 原子, 形成 29 种 *TM*₃B₃C 和 29 种 *TM*₄B₃C₂. 首先讨论这 29 种 *TM*₃B₃C 化合物的热力学稳定性. 对于一个热力学稳定的三元化合物来说, 不能分解成相应单质、二元相以及其他三元相的任意组合. 但是分解产物的组合方式往往有很多种, 计算判断比较繁琐复杂. 因此首先通过判断 *TM*₃B₃C 化合物相对于三种单质材料的稳定性, 从而先排除一部分不稳定的 *TM*₃B₃C 相. 三种单质材料生成三元 *TM*₃B₃C 相的化学反应方程式如下:



对于该化学反应, 可以通过下式来判断化学反应的方向:

$$\Delta H_{\text{elements}} = (7 \times H_{TM_3B_3C} - 3 \times H_{TM} - 3 \times H_{\text{boron}} - H_{\text{carbon}}) / 7, \quad (2)$$

式中, $\Delta H_{\text{elements}}$ 是三种单质生成 *TM*₃B₃C 化合物的形成焓; $H_{TM_3B_3C}$, H_{TM} , H_{boron} 和 H_{carbon} 分别是三元 *TM*₃B₃C、单质 *TM*、单质硼以及石墨的焓值

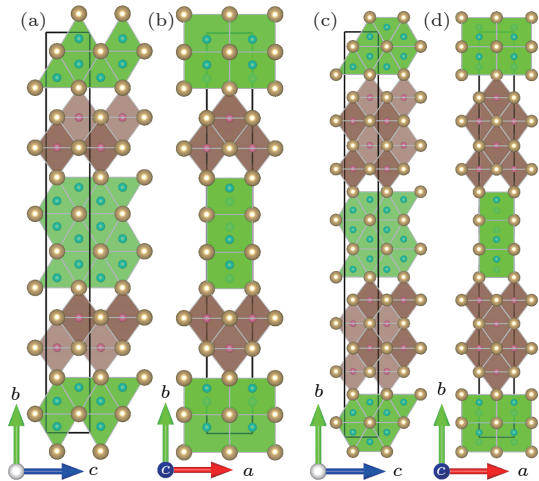


图 1 (a), (b) Nb₃B₃C 和 (c), (d) Nb₄B₃C₂ 的晶体结构 (棕球, Nb 原子; 蓝球, B 原子; 粉球, C 原子; Nb₆B 三棱柱和 Nb₆C 八面体分别用绿色和褐色表示)

Fig. 1. Crystal structures of the (a), (b) Nb₃B₃C and (c), (d) Nb₄B₃C₂. The light brown, blue and pink spheres represent Nb, B and C atoms, respectively. The Nb₆B trigonal prisms and Nb₆C octahedrons are painted green and dark brown.

(单位: eV/atom). 如果 $\Delta H_{\text{elements}} > 0$, 则意味着化学反应向左进行, 三元相 TM_3B_3C 是不稳定的, 意味着容易相分离; 否则就说明化学反应可以向右进行, 三元 TM_3B_3C 相对其三种单质材料来说是稳定的. 形成焓的计算结果列于表 2 中, 相对于单质而言, 有 16 种 TM_3B_3C 相是不稳定的, 首先被排除. 剩下的 13 种 TM_3B_3C 相倾向于不分解, 集中于第 IIIB—VIIB 族 (Re 除外) 过渡金属元素. 但是这 13 种相对单质的稳定相, 还可能分解为单质、二元相以及三元相的任意组合. 因此对每种 TM -B-C 组分, 通过在无机晶体结构数据库 (ICSD) 和美国材料基因组计划所建的材料数据库

(materials project 网站)^[23] 搜索其相应的各种单质、二元相和三元相, 任意组合形成 TM_3B_3C 组分. 在各种任意组合中, 焓值总和最低的那一组称之为 TM_3B_3C 相的最稳定竞争组合. 采用如下公式计算这 13 种相对单质稳定 TM_3B_3C 相的热力学稳定性:

$$\Delta H_{\text{comp}} = H_{TM_3B_3C} - H_{\text{comp}}, \quad (3)$$

式中, ΔH_{comp} 是最稳定竞争组合生成 TM_3B_3C 化合物的形成焓, H_{comp} 是最稳定竞争组合的焓值 (单位: eV/atom). 如果 $\Delta H_{\text{comp}} > 0$, 则意味着三元相 TM_3B_3C 是不稳定的, 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

表 2 不同成分 TM_3B_3C 和 $TM_4B_3C_2$ 的形成焓 (eV/atom)
Table 2. Calculated formation enthalpies of different TM_3B_3C and $TM_4B_3C_2$ phases (eV/atom).

<i>TM</i>	TM_3B_3C			$TM_4B_3C_2$		
	$\Delta H_{\text{elements}}$	ΔH_{comp}	最稳定竞争组合	$\Delta H_{\text{elements}}$	ΔH_{comp}	最稳定竞争组合
Sc	-0.637	0.071	6ScB ₂ + Sc ₄ C ₃ + Sc ₂ C = 4Sc ₃ B ₃ C	-0.520	0.144	10ScB ₂ + 4Sc ₄ C ₃ + Sc ₂ BC ₂ = 7Sc ₄ B ₃ C ₂
Ti	-0.896	0.019	9TiB ₂ + TiC + Ti ₈ C ₅ = 6Ti ₃ B ₃ C	-0.863	0.018	9TiB ₂ + 7TiC + Ti ₈ C ₅ = 6Ti ₄ B ₃ C ₂
V	-0.687	0.101	3VB + C = V ₃ B ₃ C	-0.628	0.092	18VB + 7C + V ₆ C ₅ = 6V ₄ B ₃ C ₂
Cr	-0.294	0.159	3CrB + C = Cr ₃ B ₃ C	-0.194	0.178	9CrB + 4C + Cr ₃ C ₂ = 3Cr ₄ B ₃ C ₂
Mn	-0.100	0.195	3MnB + C = Mn ₃ B ₃ C	0.024		
Fe	0.002			0.139		
Co	0.094			0.255		
Ni	0.296			0.456		
Cu	0.738			0.959		
Zn	0.713			0.929		
Y	-0.385	0.089	9YB ₂ + 5Y ₂ C + Y ₂ B ₃ C ₂ = 7Y ₃ B ₃ C	-0.283	0.160	6YB ₂ + 8Y ₂ C + 3Y ₂ B ₃ C ₂ = 7Y ₄ B ₃ C ₂
Zr	-0.851	0.019	3ZrB ₂ + 2ZrC + Zr = 2Zr ₃ B ₃ C	-0.838	0.020	3ZrB ₂ + 4ZrC + Zr = 2Zr ₄ B ₃ C ₂
Nb	-0.698	-0.023	3NbB + C = Nb ₃ B ₃ C	-0.661	-0.002	C + 6Nb ₃ B ₃ C + Nb ₆ C ₅ = 6Nb ₄ B ₃ C ₂
Mo	-0.257	0.175	3MoB + C = Mo ₃ B ₃ C	-0.155	0.202	3MoB + C + MoC = Mo ₄ B ₃ C ₂
Tc	-0.005	0.326	12TcB ₂ + 11C + 3Tc ₇ B ₃ = 11Tc ₃ B ₃ C	0.138		
Ru	0.211			-0.369		
Rh	0.230			-0.406		
Pd	0.552			0.744		
Ag	1.027			1.295		
Cd	0.846			1.112		
Hf	-0.920	0.016	3HfB ₂ + 2HfC + Hf = 2Hf ₃ B ₃ C	-0.922	0.018	3HfB ₂ + 4HfC + Hf = 2Hf ₄ B ₃ C ₂
Ta	-0.704	0.003	3Ta ₃ B ₄ + C + 3TaC = 4Ta ₃ B ₃ C	-0.691	-0.010	3Ta ₃ B ₄ + C + 7TaC = 4Ta ₄ B ₃ C ₂
W	-0.094	0.227	3WB + C = W ₃ B ₃ C	-0.007	0.273	3WB + C + WC = W ₄ B ₃ C ₂
Re	0.281			0.425		
Os	0.590			0.755		
Ir	0.604			0.758		
Pt	0.708			0.855		
Au	1.096			1.310		
Hg	1.186			1.333		

TM_3B_3C 化合物都能稳定存在. 形成焓 ΔH_{comp} 计算结果列于表 2 中, 每种成分 TM_3B_3C 的最稳定竞争组合也列于表 2 中. 从表 2 可以看出, 热力学稳定的 TM_3B_3C 相只有 Nb_3B_3C 一种, 这和实验上已经合成了 Nb_3B_3C 相^[17]的结果是一致的, 也说明了本文计算结果的准确性和可靠性. 但同时注意到, Ta_3B_3C 相的形成焓 ΔH_{comp} 虽为正值, 但和最稳定竞争组合的焓差只有 0.003 eV/atom. 密度泛函理论第一性原理只能计算绝对零度下材料的结构和性能, 因此如果考虑温度因素, 形成能完全有可能变成负值. 采用准谐近似方法^[22,24] 计算了 0—2000 K 下 Ta_3B_3C 相及其最稳定竞争组合相的自由能, 如图 2 所示. 当温度超过约 250 K 后, Ta_3B_3C 相的自由能开始低于其最稳定竞争组合相, 因此采用现代材料合成方法, Ta_3B_3C 相是完全可以高温下合成得到.

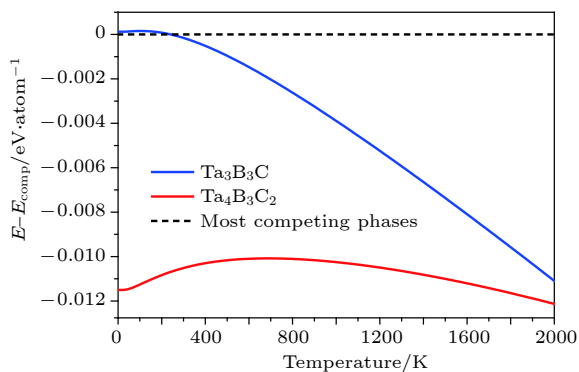


图 2 不同温度下 Ta_3B_3C , $Ta_4B_3C_2$ 相分别和其相应最稳定竞争组合相的自由能之差

Fig. 2. Energy differences of Ta_3B_3C and $Ta_4B_3C_2$ phases with respect to their most competing phases as a function of temperature.

采用上述类似方法, 也计算了 29 种 $TM_4B_3C_2$ 相的形成焓, 结果见表 2. 相对于单质, 有 18 种 $TM_4B_3C_2$ 相倾向于分解, 只有 11 种 $TM_4B_3C_2$ 相对于单质可以稳定存在, 集中于第 IIIB—VIB 族过渡金属元素. 但相对于最稳定竞争组合, 只有 $Nb_4B_3C_2$ 和 $Ta_4B_3C_2$ 是热力学稳定的. 图 2 显示 $Ta_4B_3C_2$ 相在整个高温区间 (0—2000 K) 都可以稳定存在. 相对 Ta_3B_3C 相来说, $Ta_4B_3C_2$ 相与其相应最稳定竞争组合的焓差更大, 因此意味着 $Ta_4B_3C_2$ 相要比 Ta_3B_3C 相具有更好的稳定性.

通过以上计算, 本文成功预测了 Ta_3B_3C 和 $Ta_4B_3C_2$ 两相可以热力学稳定存在. 本文的预测是基于 Nb_3B_3C 和 $Nb_4B_3C_2$ 结构进行的, 因此所得

的 Ta_3B_3C 和 $Ta_4B_3C_2$ 两相均为这两种结构. 对于 Ta_3B_3C 和 $Ta_4B_3C_2$ 组分而言, 有可能会存在能量更低的更稳定结构. 基于遗传算法的 USPEX 软件^[18]和基于粒子群优化算法的 CALYPSO 软件^[19]是当前流行的结构预测软件, 在结构预测领域已经有了很多成功的先例. 为了确保结果的可靠性, 采用这两种预测软件搜索全局最稳定结构. 采用 USPEX 和 CALYPSO 建立候选结构, 每一代生成 50 个结构, 结构优化由 VASP 软件来完成, 如果每一代能量最低结构连续 20 代保持不变, 则认为结构搜索收敛, 找到了全局能量最低结构. 两种软件的计算搜索结果都显示基于 Nb_3B_3C 和 $Nb_4B_3C_2$ 的 Ta_3B_3C 和 $Ta_4B_3C_2$ 结构均为能量最低结构, 从而确定了 Nb_3B_3C 和 $Nb_4B_3C_2$ 型结构为 Ta_3B_3C 和 $Ta_4B_3C_2$ 组分的基态结构. 其结构信息列于表 1 中, 由于 Ta—B 和 Ta—C 的键长分别稍短于 Nb—B 和 Nb—C 的键长, 使得 Ta_3B_3C 和 $Ta_4B_3C_2$ 的晶格参数稍小于相应的 Nb_3B_3C 和 $Nb_4B_3C_2$ 的数值.

3.2 动力学和力学稳定性

为了验证 Ta_3B_3C 和 $Ta_4B_3C_2$ 结构的动力学稳定性, 计算了其声子色散曲线, 绘制于图 3 中. 在整个布里渊区范围内均未见任何虚频, 这表明这两个结构在动力学上是稳定的.

力学稳定性是材料存在的另一个必要条件. 力学稳定性意味着晶体在发生形变时, 应变能为正值. 力学稳定性可以通过检验弹性常数是否满足特定的条件来判断^[25]. 对于 Ta_3B_3C 和 $Ta_4B_3C_2$ 所属的正交晶系, 稳定结构的 9 个独立弹性常数需满足如下条件: $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{55} > 0$, $C_{66} > 0$, $C_{11}C_{22} > C_{12}^2$, $C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 > 0$. 计算的 Ta_3B_3C 和 $Ta_4B_3C_2$ 结构弹性常数列于表 3 中, 可见都符合上述条件, 因此 Ta_3B_3C 和 $Ta_4B_3C_2$ 结构都是力学稳定的.

3.3 力学性能

多晶材料的弹性模量可以由单晶体的弹性常数计算得到. 体弹模量 B 和剪切模量 G 可分别由以下公式得到^[26]:

$$B = (1/2)(B_V + B_R), G = (1/2)(G_V + G_R), \quad (4)$$

其中, 下标 V 和 R 分别代表 Voigt 和 Reuss 方法.

B_V , B_R , G_V 和 G_R 可由以下公式得到:

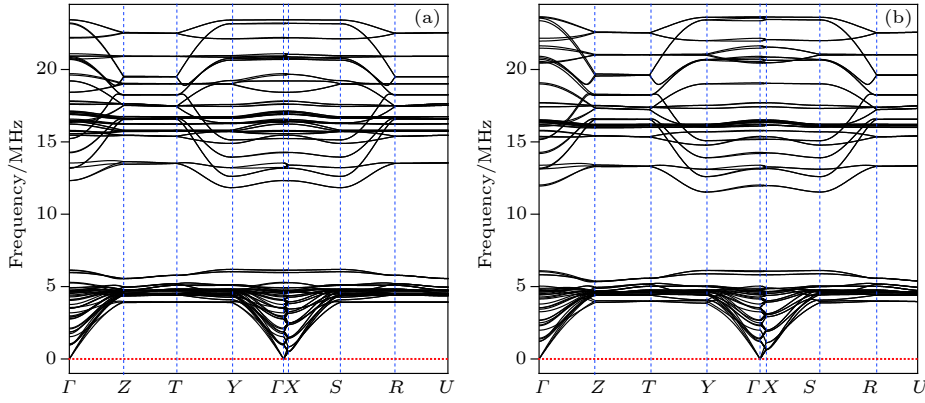

 图 3 (a) $\text{Ta}_3\text{B}_3\text{C}$ 和 (b) $\text{Ta}_4\text{B}_3\text{C}_2$ 结构的声子色散曲线

 Fig. 3. Phonon dispersion curves of (a) $\text{Ta}_3\text{B}_3\text{C}$ and (b) $\text{Ta}_4\text{B}_3\text{C}_2$ structures.

 表 3 $\text{Ta}_3\text{B}_3\text{C}$, $\text{Ta}_4\text{B}_3\text{C}_2$ 结构的弹性常数、体弹模量、剪切模量和维氏硬度 (GPa)

 Table 3. Calculated elastic constants C_{ij} , bulk modulus B , shear modulus G , Vickers hardness H_V of $\text{Ta}_3\text{B}_3\text{C}$ and $\text{Ta}_4\text{B}_3\text{C}_2$ configurations (GPa).

结构	弹性常数									力学性能 ^a			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_{Chen}	H_{Tian}
$\text{Ta}_3\text{B}_3\text{C}$	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
$\text{Ta}_4\text{B}_3\text{C}_2$	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
$\text{Nb}_3\text{B}_3\text{C}$	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
$\text{Nb}_4\text{B}_3\text{C}_2$	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
TaB_2										302	200	1.51	24.4	24.5
NbB_2										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_2O_3										232	147	1.58	18.7	18.7
TiN										259	180	1.44	24.3	24.0

注: ^a二元相力学性能数据来自Materials Project网站.

$$B_V = (1/9)[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})],$$

$$G_V = (1/15)[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23})],$$

$$B_R = [C_{11}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) + C_{22}(C_{33} - 2C_{13}) - 2C_{33}C_{12} + C_{12}(2C_{23} - C_{12}) + C_{13}(2C_{12} - C_{13}) + C_{23}(2C_{13} - C_{23})]^{-1} \times [C_{13}(C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}) + C_{23}(C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11}) + C_{33}(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)],$$

$$B_R = [C_{11}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) + C_{22}(C_{33} - 2C_{13}) - 2C_{33}C_{12} + C_{12}(2C_{23} - C_{12}) + C_{13}(2C_{12} - C_{13}) + C_{23}(2C_{13} - C_{23})]^{-1} \times \Delta,$$

$$G_R = 15\{4[C_{11}(C_{22} + C_{33} + C_{23}) + C_{22}(C_{33} + C_{13}) + C_{33}C_{12} - C_{12}(C_{23} + C_{12}) - C_{13}(C_{12} + C_{13}) - C_{23}(C_{13} + C_{23})]/\Delta + 3[(1/C_{44}) + (1/C_{55}) + (1/C_{66})]\}^{-1}, \quad (5)$$

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

$\text{Ta}_3\text{B}_3\text{C}$ 和 $\text{Ta}_4\text{B}_3\text{C}_2$ 结构的体弹模量 B 和剪切模量 G 见表 3. 为了比较, $\text{Nb}_3\text{B}_3\text{C}$ 和 $\text{Nb}_4\text{B}_3\text{C}_2$ 结构的计算数据也一并给出. 对同一成分来说, $\text{TM}_4\text{B}_3\text{C}_2$ 结构的 B 和 G 值均稍大于 $\text{TM}_3\text{B}_3\text{C}$ 结

构; 对不同成分来说, $\text{Ta}_3\text{B}_3\text{C}$ ($\text{Ta}_4\text{B}_3\text{C}_2$) 结构的 B 和 G 值均稍大于 $\text{Nb}_3\text{B}_3\text{C}$ ($\text{Nb}_4\text{B}_3\text{C}_2$) 结构, 这源于 Ta-B-C 中稍短的键长, 这说明新发现的 Ta-B-C 相抵抗弹性变形的能力要强于相应的已知 Nb-B-C 相. 根据 Pugh 经验判据^[27], B/G 的比值可以用来判断一个材料是脆性还是韧性. 若 $B/G > 1.75$,

表明材料是韧性的;反之表明材料是脆性的. 根据这个判据可知, Ta_3B_3C , $Ta_4B_3C_2$ 结构和已知的超硬或者硬质材料相同, 属于脆性材料.

为了探索 Ta_3B_3C 和 $Ta_4B_3C_2$ 相作为硬质材料的可行性, 计算了其硬度. 计算方法采用中国科学院金属研究所陈星秋公式^[28]和燕山大学田永君公式^[1]:

$$H_{Chen} = 2(k^2G)^{0.585} - 3, \quad (6)$$

$$H_{Tian} = 0.92k^{1.137}G^{0.708}, \quad (7)$$

(6) 和 (7) 式中, H_{Chen} 和 H_{Tian} 是分别根据陈星秋和田永君硬度公式计算得到的维氏硬度, k 为剪切

模量 G 和体弹模量 B 的比值.

计算的 Ta_3B_3C , $Ta_4B_3C_2$, Nb_3B_3C , $Nb_4B_3C_2$ 结构以及一些已知二元相的硬度值列于表 3 中. 两种硬度计算方法的结果很相近, 都显示本文新发现的 Ta-B-C 三元相硬度约为 26 GPa, 稍高于已知 Nb-B-C 三元相. 26 GPa 的硬度值表明 Ta_3B_3C 和 $Ta_4B_3C_2$ 相都不是超硬材料, 但也属于高硬度材料. 其硬度值和相应的二元相 TaB_2 , TaC 相近, 高于 Al_2O_3 和 TiN 材料, 但低于 SiC 材料.

3.4 电学性能

图 4 给出了 Ta_3B_3C 和 $Ta_4B_3C_2$ 结构的能带

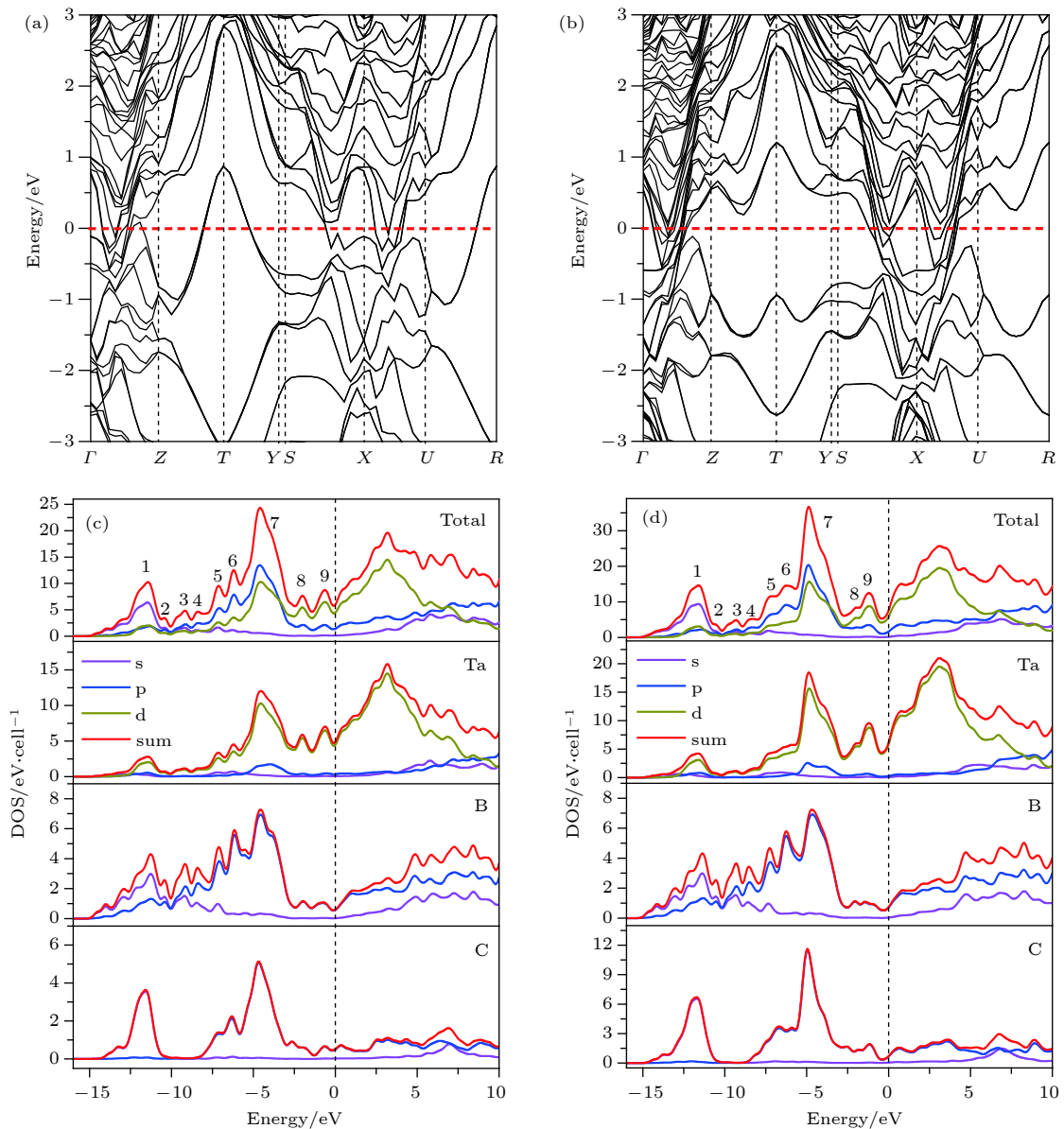


图 4 (a), (c) Ta_3B_3C 和 (b), (d) $Ta_4B_3C_2$ 结构的能带结构和态密度图

Fig. 4. Band structures and density of states of (a), (c) Ta_3B_3C and (b), (d) $Ta_4B_3C_2$ structures.

结构和态密度 (DOS) 图. 能带结构图中, 费米面横穿过能带, 导带和价带互相交叠, 这说明两相均为导体. 从 DOS 图可以看出, 费米面上的电子态主要是 Ta 原子的 d 电子, 因此其导电性主要源于 Ta 原子的 d 电子. 由于这两相具有类似的结构, 因此其态密度图很相似. 其价带部分可以看成由 9 个电子态峰组成, 除了峰 2 和峰 3 为 Ta 原子和 B 原子的电子贡献以外, 其他 7 个电子态峰均含有三种原子的电子. 对 B 原子和 C 原子来说, 从 -14 eV 到 -10 eV 的峰 1, 主要来源于 2s 轨道上的电子, 而 -10 eV 到费米能级的能带区域则主要来源于 2p 电子. 从 -10 eV 到费米能级的能带区域看, Ta 原子的 d 电子与 B 原子的 p 电子, 以及 Ta 原子的 d 电子与 C 原子的 p 电子之间均发生了较强的杂化, 这说明 Ta 和 B 以及 Ta 和 C 之间是很强的共价结合.

4 结 论

本文基于密度泛函理论第一性原理计算方法, 以 Nb_3B_3C 和 $Nb_4B_3C_2$ 结构为模板, 采用元素替代法和结构搜索法相结合, 成功预测了两种稳定的 Ta_3B_3C 和 $Ta_4B_3C_2$ 新相. 其中 Ta_3B_3C 结构虽不是绝对零度下的基态稳定相, 但高温下可以稳定存在. Ta_3B_3C 和 $Ta_4B_3C_2$ 新相的维氏硬度大约为 26 GPa, 表明这两相虽没有达到超硬材料的标准, 但也属于高硬度材料. 这两相还是导电的脆性材料. 另外其他诸如光学、热学等性能期待后续的挖掘和研究. 相对二元相, 三元相具有更大范围的成分以及性能可调性, 因此我们期待 Ta_3B_3C 和 $Ta_4B_3C_2$ 相是新型可调多功能硬质材料. 同时本文的研究思路和计算方法, 后续可以扩展到更多已知材料体系, 从而可以预测甚至合成更多的稳定新相.

参考文献

[1] Tian Y J, Xu B, Zhao Z S 2012 *Int. J. Refract. Met. Hard*

- Mat.* **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] Dong H F, Oganov A R, Wang Q G, Wang S N, Wang Z H, Zhang J, Esfahani M M D, Zhou X F, Wu F G, Zhu Q 2016 *Sci. Rep.* **6** 31288
- [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] Kaner R B, Gilman J J, Tolbert S H 2005 *Science* **308** 1268
- [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] Li Q, Zhou D, Zheng W T, Ma Y M, Chen C F 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 136403
- [12] Zhao C M, Duan Y F, Gao J, Liu W J, Dong H M, Dong H F, Zhang D K, Oganov A R 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 24665
- [13] Gregoryanz E, Sanloup C, Somayazulu M, Badro J, Fiquet G, Mao H K, Hemley R J 2004 *Nat. Mater.* **3** 294
- [14] Young A F, Sanloup C, Gregoryanz E, Scandolo S, Hemley R J, Mao H K 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 155501
- [15] Ivanovskii A L 2012 *Prog. Mater. Sci.* **57** 184
- [16] 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]
- [17] Hillebrecht H, Gebhardt K 2001 *Angewandte Chemie (Int. Ed. in English)* **40** 1445
- [18] Oganov A R, Glass C W 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 244704
- [19] Wang Y C, Lü J A, Zhu L, Ma Y M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 094116
- [20] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [21] Le Page Y, Saxe P 2002 *Phys. Rev. B* **65** 104104
- [22] Togo A, Tanaka I 2015 *Scr. Mater.* **108** 1
- [23] Jain A, Ong S P, Hautier G, Chen W, Richards W D, Dacek S, Cholia S, Gunter D, Skinner D, Ceder G, Persson K A 2013 *APL Mater.* **1** 011002
- [24] Togo A, Chaput L, Tanaka I, Hug G 2010 *Phys. Rev. B* **81** 174301
- [25] Mouhat F, Coudert F X 2014 *Phys. Rev. B* **90** 224104
- [26] Wu Z J, Zhao E J, Xiang H P, Hao X F, Liu X J, Meng J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 054115
- [27] Pugh S F 1954 *Philos. Mag.* **45** 823
- [28] Chen X Q, Niu H Y, Li D Z, Li Y Y 2011 *Intermetallics* **19** 1275

Theoretical calculations of stabilities and properties of transition metal borocarbides TM_3B_3C and $TM_4B_3C_2$ compound*

Hu Qian-Ku^{1)2)†} Hou Yi-Ming¹⁾ Wu Qing-Hua¹⁾ Qin Shuang-Hong¹⁾
Wang Li-Bo¹⁾ Zhou Ai-Guo¹⁾

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

2) (*State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China*)
(Received 27 January 2019; revised manuscript received 5 March 2019)

Abstract

To search new hard or superhard materials in transition-metal light-element compounds is a current research focus. Most of the past researches focused on binary phases such as transition metal borides, carbides and nitrides, while the researches on ternary phases were relatively rare. The single crystals Nb_3B_3C and $Nb_4B_3C_2$ were synthesized recently by using Al-Cu alloys as auxiliary metals and their structures were determined by Hillebrecht and Gebhardt. In the present paper, 29 TM_3B_3C and 29 $TM_4B_3C_2$ configurations are constructed by TM atoms ($TM = Sc$ to Zn , Y to Cd , Hf to Hg) replacing Nb atoms in the known Nb_3B_3C and $Nb_4B_3C_2$ configuration. By calculating the formation energy from first-principles density functional theories, only 13 TM_3B_3C and 11 $TM_4B_3C_2$ phases are stable compared with the three elemental substances of TM , boron and carbon. However compared with the most competing phases, only Ta_3B_3C , Nb_3B_3C and $Nb_4B_3C_2$ phases are stable thermodynamically. The metastable $Ta_4B_3C_2$ phase at 0 K becomes stable when temperature is higher than 250 K. Thus two new phases of Ta_3B_3C and $Ta_4B_3C_2$ are uncovered to be stable thermodynamically. Global structure searches conducted by the popular USPEX and CALYPSO softwares prove the Ta_3B_3C and $Ta_4B_3C_2$ phases to be the most favorable energetically. By calculating the phonon dispersion curves of the Ta_3B_3C and $Ta_4B_3C_2$ phase, no imaginary phonon frequencies are observed in the whole Brillouin zone, which demonstrates the dynamical stability of the Ta_3B_3C and $Ta_4B_3C_2$ phase. The calculated elastic constant of the Ta_3B_3C and $Ta_4B_3C_2$ phases satisfy the criteria of mechanical stability, showing that the Ta_3B_3C and $Ta_4B_3C_2$ phase are stable mechanically. The calculations of band structure and density of state show that the Ta_3B_3C and $Ta_4B_3C_2$ phases are both conducting, which mainly arises from the d electrons of Ta atoms. The calculated bulk modulus and shear modulus of the Ta_3B_3C and $Ta_4B_3C_2$ phases show their brittle nature. The hardness of Ta_3B_3C and $Ta_4B_3C_2$ phase are nearly the same and calculated to be about 26 GPa by Chen's and Tian's models, which illuminates that the two phases are hard but not superhard.

Keywords: hard materials, first-principles calculations, stability, hardness

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

DOI: 10.7498/aps.68.20190158

* 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 Natural Science Foundation of Henan Province, China (Grant Nos. 182300410228, 182300410275).

† Corresponding author. E-mail: hqk@hpu.edu.cn