

一硼化铪的晶体结构预测与构效关系基因

魏晓婷^{1,2} 曾庆丰^{*,1,2} 张 琪^{1,2} 冯钦颢^{1,2}

(¹ 西北工业大学材料学院材料基因组国际合作研究中心, 西安 710072)

(² 西北工业大学材料学院超高温结构复合材料重点实验室, 西安 710072)

摘要: 利用基于进化算法的晶体结构预测软件 USPEX, 并结合第一性原理方法对 HfB 的稳定晶体结构进行全局搜索。在基态条件下, 新发现 2 个 HfB 晶体结构(空间群: $P\bar{6}m2$ 和 $R\bar{3}m$)。其中, $P\bar{6}m2$ 结构比已报道的 HfB 晶体结构(空间群: $Pnma$ 、 $Cmcm$ 、 $I4_1/amd$ 和 $Fm\bar{3}m$)具有最低的基态能量。这些结构中, B 原子分别以二维类石墨烯($P\bar{6}m2$ 和 $R\bar{3}m$ 结构), zig-zag 链($Pnma$ 、 $Cmcm$ 和 $I4_1/amd$ 结构)和孤立原子($Fm\bar{3}m$ 结构)3 种形式存在, 从而导致它们具有显著的化学键合特征、高温稳定性和强韧特性差异。

关键词: 材料基因组; 晶体结构预测; 第一性原理; 一硼化铪; 高温稳定性

中国分类号: TB321; O613.8+1; O614.41+3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)03-0427-09

DOI: 10.11862/CJIC.2018.080

Crystal Structural Prediction and the Genes of Structure-Property Relationship for Hafnium Monoboride

WEI Xiao-Ting^{1,2} ZENG Qing-Feng^{*,1,2} ZHANG Qi^{1,2} FENG Qin-Hao^{1,2}

(¹International Center for Materials Discovery, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

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

Abstract: Using the crystal structure prediction software USPEX based on the evolutionary algorithms, structural prediction were performed for searching the real ground state structure of HfB. Under the condition of ground state, two new HfB crystal structures were found ($P\bar{6}m2$ and $R\bar{3}m$), in which $P\bar{6}m2$ structure has the lowest energy than the reported HfB crystal structures ($Pnma$, $Cmcm$, $I4_1/amd$ and $Fm\bar{3}m$). In these structures, the B atoms represented three different forms, including two-dimensional grapheme ($P\bar{6}m2$ and $R\bar{3}m$), zig-zag chain ($Pnma$, $Cmcm$ and $I4_1/amd$) and isolated atoms ($Fm\bar{3}m$), respectively, resulting their significant chemical bonding characteristics, high temperature stability and toughness characteristics difference.

Keywords: materials genome; crystal structure prediction; first-principle; hafnium monoboride; high-temperature stability

最近 10 年, 材料晶体结构预测技术取得了重大突破^[1-3]。晶体结构预测技术可能使新材料发现的周期会大大缩短, 也成为材料基因组的重要技术之一^[4-6]。例如, 通过晶体结构预测, 研究人员已经发现

了一系列新型的超硬材料^[7-9]、超导材料^[10-11]、拓扑绝缘体^[12]等。除了辅助用于新材料的发现外, 晶体结构预测技术的另一应用是研究人员能够通过无偏见的理论预测来获得任意给定材料体系的潜在晶体

收稿日期: 2017-10-28。收修稿日期: 2017-12-26。

国家重点研发计划(No.2017YFB0703200, 2016YFB0700500), 国家自然科学基金(No.51372203, 51332004, 51571166)和中央高校基本科研业务费专项资金(No.3102015BJ(II)JGZ005)资助项目。

*通信联系人。E-mail: qfzeng@nwpu.edu.cn, Tel: +86-029-88495619

结构^[1]。这一重要应用有助于消除研究人员对某些材料晶体结构的不确定性,并进而对材料的合成和使用提供指导。近几年来,研究人员运用晶体结构理论预测技术针对过渡金属硼化物体系进行了很多研究^[13-16]。一方面,是因为过渡金属硼化物往往兼具十分优异的力学、热学和电学等性能,是一类应用广泛和具有重大研究价值的材料^[17-18];另一方面,则是因为过渡金属硼化物往往能够形成多种配比的稳定晶体结构,而仅依靠于实验研究并不能完全地发现和确定它们的晶体结构。晶体结构决定材料性质。因此,通过理论预测出不同配比过渡金属硼化物的晶体结构并进而研究它们的理论性质,无疑将对过渡金属硼化物的实验合成和实际应用起到十分重要的指导作用。

本研究采用晶体结构预测技术确定过渡金属硼化铪体系(HfB)的晶体结构。根据实验和理论研究报告^[19],硼化铪具有 2 种不同的化学计量比形式,一硼化铪(HfB)和二硼化铪(HfB₂)。HfB₂ 是一种常用的超高温陶瓷材料,具有十分优异的材料综合性能如高熔点、高硬度、高力学强度等^[20]。HfB₂ 具有 AlB₂ 型晶体结构,属六方晶系结构,空间群为 *P6₃/mmm*。相比于 HfB₂,HfB 的确切晶体结构和性质仍存在诸多疑问。研究人员仅仅猜测 HfB 可能具有 FeB 型^[19]、CrB 型^[21]、MoB 型^[22]或 NaCl 型^[23]晶体结构。基于这些 HfB 晶体结构进行的理论计算表明,FeB 型 HfB 晶体结构的基态能量最低,是基态下最稳定的晶体结构^[21-23]。然而,考虑到迄今为止并无直接证据表明 HfB 具有 FeB 型晶体结构,因而有必要利用晶体结构预测技术针对 HfB 的晶体结构进行全局搜索。特别要指出的是,研究人员通过晶体结构预测已成功纠正过很多过渡金属硼化物的晶体结构。在本研究中,通过晶体结构预测,发现了 2 个比 FeB 型结构具有更低基态能量的 HfB 晶体结构。通过第一性原理计算,系统地论证了这 2 个新发现结构的晶格动力学和力学稳定性。进一步地,基于新发现的 2 个和已报道的 4 个 HfB 晶体结构,运用密度泛函微扰理论研究了温度对 HfB 晶体结构稳定性的影响。作为补充,还通过第一性原理计算给出了这些 HfB 材料的力学性质和电子性质。研究结果可为 HfB 材料的后续实验和理论研究提供依据。

1 计算方法

采用基于进化算法开发的晶体结构预测软件

USPEX^[1-2]对 HfB 的晶体结构进行全局搜索。仅需指定化学元素种类、原子个数和目标性质等基本参数信息,并结合外部接口软件对目标性质进行计算,USPEX 软件便可以利用遗传和变异等进化操作手段发现该指定化学体系下具有预期优选性质的晶体结构。当用户选择能量最低作为优化条件时,USPEX 软件搜索得到的便是最稳定的晶体结构。在当前的晶体结构预测中,考虑每一晶胞可包含 1~4 倍化学计量比的 HfB。在密度泛函理论(DFT)^[24]的框架下,针对晶体结构预测过程中由 USPEX 软件产生的每一晶体结构,运用 VASP 软件包^[25]对其进行充分的几何结构优化和总能计算,具体参数设置如下:采用全电子投影缀加波(PAW)^[26]方法,广义梯度近似(GGA)Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)^[27]形式,平面波截断能设置为 500 eV,倒易空间 *k* 点网格分辨率为 $2\pi \times 0.6 \text{ nm}^{-1}$ 。以上这些参数设置既可以保证晶体结构的能量得到较好收敛又能确保 USPEX 软件进行结构预测的准确性和效率。对于预测发现的 2 个新型低能量 HfB 晶体结构,连同文献已报道的 4 个晶体结构一起,利用 VASP 软件并采用更小的倒易空间 *k* 点网格分辨率($2\pi \times 0.3 \text{ nm}^{-1}$)对它们的结构、力学和电子结构等性质进行计算。需要说明,考虑到某些 HfB 晶体结构能量间的微小差异,对以上相关计算参数的选取已进行了严格和全面的测试,测试结果表明选用的计算参数是合理的。为了验证新发现的 2 个 HfB 晶体结构的晶格动力学稳定性,采用 Phonopy 软件^[28]基于密度泛函微扰理论(DFT)^[29]计算了这些晶体结构的声子色散曲线。此外,采用 VESTA 软件^[30]对 HfB 晶体结构进行可视化展示。

2 研究结果

2.1 HfB 晶体结构的预测

为了探究 HfB 的确切晶体结构,研究人员已经提出过 4 种可能的晶体结构类型^[19,21-23]:FeB 型(空间群:*Pnma*)、CrB 型(空间群:*Cmcm*)、MoB 型(空间群:*I4₁/amd*)、以及 NaCl 型(*Fm $\bar{3}$ m*)。基于这 4 个 HfB 晶体结构进行的理论研究表明:*Pnma* 结构具有最低的基态能量,因而是基态下最稳定的 HfB 晶体结构。通过对 HfB 的基态晶体结构进行全面预测,发现了 2 个比 *Pnma* 结构具有更低基态能量的晶体结构:*P6 $\bar{3}$ m2* 和 *R $\bar{3}$ m*。在不考虑零点能的情况下,相比于 *Pnma* 结构,*P6 $\bar{3}$ m2* 结构的平均每原子能量相比 *Pnma* 结构要低 12 meV;*R $\bar{3}$ m* 结构的能量略低于

$Pnma$ 结构,二者能量相差不到 $2 \text{ meV} \cdot \text{atom}^{-1}$ 。

对新发现的 2 个以及已报道的 4 个 HfB 晶体结构进行了充分的几何结构优化,这些晶体结构优化后的几何结构信息列于表 1 中。对于已报道的

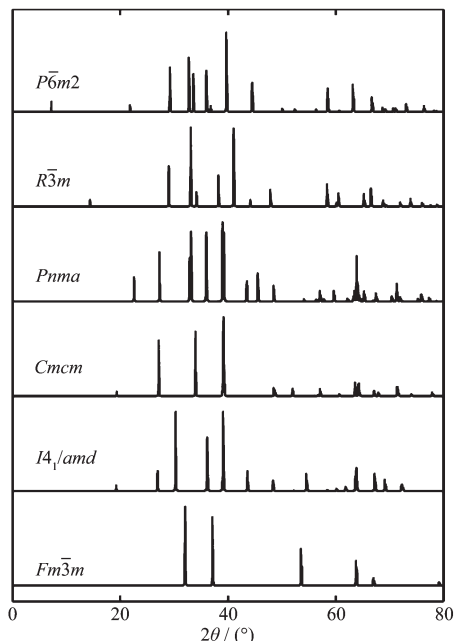


图 1 HfB 晶体结构的模拟 X 射线衍射图

Fig.1 Simulated X-ray diffraction patterns for HfB compounds

HfB 晶体结构,表 1 也列出了它们几何结构信息的文献报道值^[23]。通过对比发现,本次计算结果与前人的报道结果基本一致,表明了当前计算结果的正确性和可靠性。表 1 也列出了以上 6 个 HfB 晶体结构在基态下的每原子平均能量。在这 6 个 HfB 晶体结构中, $P\bar{6}m2$ 结构的能量最低, $R\bar{3}m$ 结构的能量次低,然后依次是 $Pnma$ 结构, $Cmcm$ 结构, $I4_1/amd$ 结构和 $Fm\bar{3}m$ 结构。如果仅从能量角度考虑不同结构间的稳定性差异,以上 6 个 HfB 晶体结构在基态下的稳定性由高到低的次序为: $P\bar{6}m2 \rightarrow R\bar{3}m \rightarrow Pnma \rightarrow Cmcm \rightarrow I4_1/amd \rightarrow Fm\bar{3}m$ 。需要指出的是,前 4 个 HfB 晶体结构($P\bar{6}m2$, $R\bar{3}m$, $Pnma$ 和 $Cmcm$ 结构)间的能量差异较小 ($\leq 20 \text{ meV} \cdot \text{atom}^{-1}$),意味着这 4 个 HfB 晶体结构实验存在的可能性较大并需要被重点关注。为了便于后续的实验验证,给出了这 6 个 HfB 晶体结构的模拟 X 射线衍射图,如图 1 所示。

2.2 HfB 晶体结构的稳定性

理论上,判断一个晶体结构在基态下的稳定性,除了需要考虑晶体结构的基态能量外,还需要考虑晶体结构的晶格动力学和力学稳定性。晶体结构的晶格动力学稳定性可以由其声子色散曲线反映出来,力学稳定性则可以通过验证其弹性常数是否符合 Born-Huang 稳定准则^[31]进行判断。

表 1 基态条件下 HfB 晶体结构的空群、晶格参数、原子 Wyckoff 位置和能量

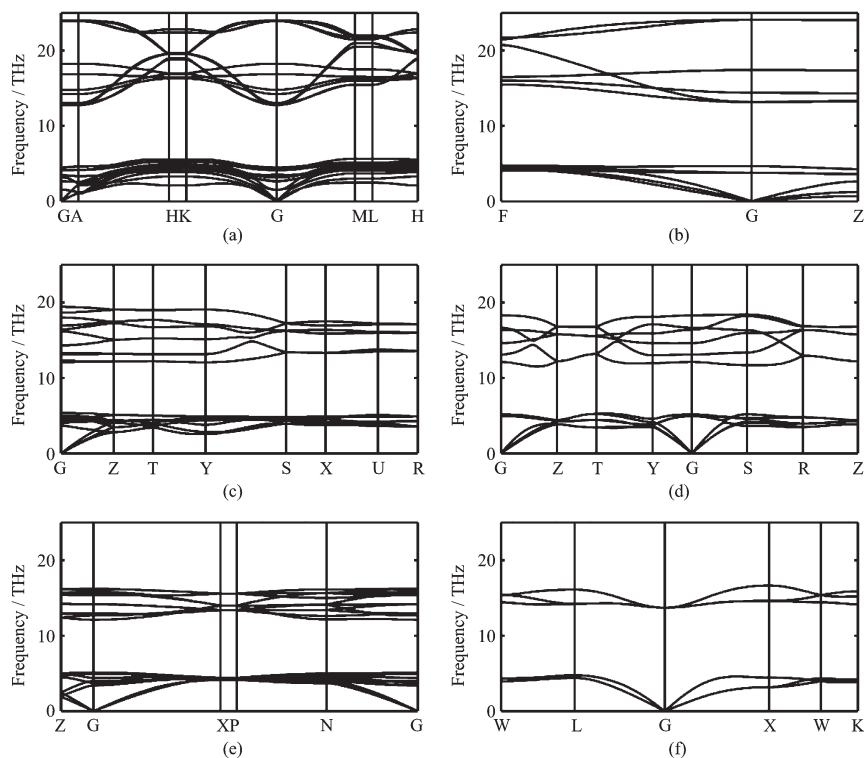
Table 1 Space group, lattice parameter, Wyckoff position, and energy of HfB compounds at 0 K

Space group	Lattice parameter / nm		Wyckoff position	Energy / ($\text{eV} \cdot \text{atom}^{-1}$)
	This Work	Reference ^[23]		
$P\bar{6}m2$ (Hexagonal)	$a=0.315\ 4$ $c=1.217\ 5$		Hf(1e)(0.666 7 0.333 3 0.000 0) Hf(2i)(0.666 7 0.333 3 0.285 0) Hf(1b)(0.000 0 0.000 0 0.500 0) B(2g)(0.000 0 0.000 0 0.143 8) B(2h)(0.333 3 0.666 7 0.855 9)	-9.077
$R\bar{3}m$ (Trigonal)	$a=0.315\ 5$ $c=1.847\ 5$		Hf(6c)(0.000 0 0.000 0 0.907 4) B(6c)(0.666 7 0.333 3 0.999 6)	-9.066
$Pnma$ (Orthorhombic)	$a=0.653\ 5$ $b=0.322\ 0$ $c=0.493\ 3$	$a=0.6496$ $b=0.3199$ $c=0.4840$	Hf(4c)(0.677 8 0.250 0 0.125 0) B(4c)(0.529 0 0.250 0 0.593 3) Hf(4c)(0.000 0 0.642 5 0.750 0)	-9.065
$Cmcm$ (Orthorhombic)	$a=0.351\ 6$ $b=0.915\ 3$ $c=0.322\ 4$	$a=0.3533$ $b=0.9223$ $c=0.3241$	B(4c)(0.500 0 0.444 3 0.750 0)	-9.052
$I4_1/amd$ (Tetragonal)	$a=0.336\ 1$ $c=1.840\ 1$		Hf(8e)(0.000 0 0.000 0 0.696 2) B(8e)(0.500 0 0.000 0 0.903 8)	-9.009
$Fm\bar{3}m$ (Cubic)	$a=0.483\ 5$	$a=0.4855$	Hf(4b)(0.500 0 0.000 0 0.000 0) B(4a)(0.500 0 0.500 0 0.000 0)	-8.731

对于新发现的 $P\bar{6}m2$ 和 $R\bar{3}m$ 结构,首先分别构建了 $3\times 3\times 1$ 和 $2\times 3\times 3$ 超胞结构,然后利用这 2 个超胞结构计算了它们的声子色散曲线。如图 2(a)、(b)所示,在整个第一布里渊区内, $P\bar{6}m2$ 和 $R\bar{3}m$ 结构的声子振动频率均无虚频,说明这 2 个新发现的 HfB 晶体结构在基态下均具有晶格动力学稳定性。本研究也补充验证了已报道的 4 个 HfB 晶体结构在基

态下的晶格动力学稳定性,如图 2(c)~(f)所示。

针对以上 6 个 HfB 晶体结构,进一步计算了它们的弹性常数并依据 Born-Huang 稳定准则对它们的力学稳定性进行了判断。通过判断,这 6 个 HfB 晶体结构在基态下均具有力学稳定性。通过计算获得的 HfB 晶体结构的独立弹性常数列于表 2 中。



(a) $P\bar{6}m2$; (b) $R\bar{3}m$; (c) $Pnma$; (d) Cmc ; (e) $I4_1/amd$; (f) $Fm\bar{3}m$

图 2 HfB 晶体结构在基态下的声子色散曲线

Fig.2 Calculated phonon dispersion curves for HfB compounds

表 2 基态条件下 HfB 晶体结构的独立弹性常数 C_{ij}

Table 2 Computed elastic constants C_{ij} for HfB compounds at 0 K

Space group	C_{ij} / GPa									
	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
$P\bar{6}m2$	409	79	95				312	101		
$R\bar{3}m$	423	64	80	22			325	70		
$Pnma$	407	104	117		464	99	348	180	161	202
Cmc	398	123	100		347	102	444	171	191	181
$I4_1/amd$	396	104	125				334	165		186
$Fm\bar{3}m$	402	70						44		

2.3 温度对 HfB 晶体结构能量的影响

上文中已经比较了不同 HfB 晶体结构在基态下的能量。这里进一步考虑温度对 HfB 晶体结构能量的影响。当不考虑非谐效应时,晶体结构在零压

强以及不同温度条件下的自由能可通过如下公式

进行计算: $F(T)=E_{\text{tot}}+E_{\text{vib}}+kT \int f(\omega)\ln[1-\exp(\frac{\hbar\omega}{kT})]d\omega$;

式中 $F(T)$ 即晶体结构在不同温度 T 下的自由能, E_{tot}

表3 HfB 晶体结构在不同温度下的自由能
Table 3 Computed temperature-dependent free energy for HfB compounds

Temperature / K	Energy / (eV · atom ⁻¹)					
	$P\bar{6}m2$	$R\bar{3}m$	$Pnma$	$Cmcm$	$I4_1/amd$	$Fm\bar{3}m$
0	-9.007	-8.997	-9.003	-8.992	-8.952	-8.673
200	-9.020	-9.010	-9.017	-9.005	-8.965	-8.688
400	-9.065	-9.054	-9.062	-9.051	-9.012	-8.736
600	-9.134	-9.119	-9.130	-9.120	-9.082	-8.807
800	-9.213	-9.201	-9.214	-9.205	-9.169	-8.894
1 000	-9.307	-9.295	-9.311	-9.303	-9.268	-8.994

是晶体结构在基态下的能量(表 1), E_{qpc} 是晶体结构的零点能($E_{\text{qpc}} = \int f(\omega) \hbar \omega d\omega$), k 为玻尔兹曼常数, h 为普朗克常数, $f(\omega)$ 是声子态密度, ω 是声子振动频率。基于密度泛函微扰理论, 通过计算得到了 6 个 HfB 晶体结构的声子态密度, 并由此获得了这些 HfB 晶体结构在不同温度下的自由能, 如表 3 所列。需要指出, 通过对声子态密度进行积分可以获得晶体结构的零点能 (常用于修正晶体结构在基态下的能量)。对比表 1 和表 3 可以发现, 考虑零点能修正后, 基态下 6 个 HfB 晶体结构间的能量大小次序会有所变化。具体是, 通过预测发现的 $R\bar{3}m$ 结构在 0 K 时的能量会高于已报道的 $Pnma$ 结构, 而其他结构的能量大小顺序没有改变。零点能修正的结果表明: 在不考虑零点能的情况下进行晶体结构预测时, 研究人员不能仅仅只关注能量最低的结构, 还需要关注其他一些能量较低的结构。

利用表 3 的数据, 以 $Pnma$ 结构的自由能作为零基准, 进一步获得了其它 5 个 HfB 晶体结构的自由能随温度的变化曲线, 如图 3 所示。由于 $Fm\bar{3}m$ 结构与 $Pnma$ 结构的能量相差过大 (>200 meV · atom⁻¹), 因此图 3 中并没有显示出 $Fm\bar{3}m$ 结构的信息。不难发现, 温度可以显著改变不同 HfB 晶体结构间的能量差异甚至是相对大小。例如, 在 0 K 下, 新发现的 $P\bar{6}m2$ 结构比 $Pnma$ 结构具有更低的能量。但是, 当 $T > 777$ K 后, $Pnma$ 结构的能量却比 $P\bar{6}m2$ 结构的能量低。类似的现象同样可见于 $R\bar{3}m$ 结构和 $Cmcm$ 结构: 当 $T < 585$ K 时, $R\bar{3}m$ 结构的能量比 $Cmcm$ 结构的能量小; 而当 $T > 585$ K 时, $Cmcm$ 结构比 $R\bar{3}m$ 结构具有更低的能量。

由图 3 可以发现在 0~1 000 K 范围内, 虽然 $P\bar{6}m2$ 、 $R\bar{3}m$ 、 $Pnma$ 和 $Cmcm$ 这 4 个 HfB 晶体结构间的能量大小次序发生了变化, 但是这些结构间的能

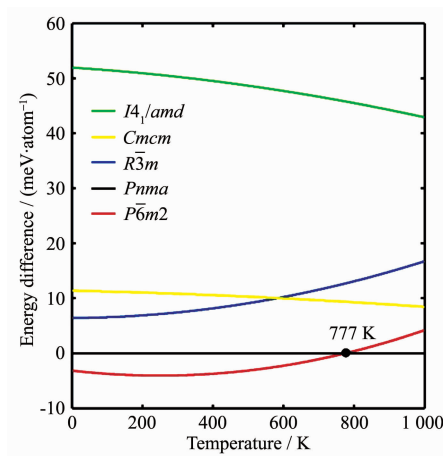


图3 HfB 晶体结构在 0~1 000 K 温度范围内的自由能 (以 $Pnma$ 结构作为零基准)

Fig.3 Computed free energy for HfB compounds at 0~1 000 K

量差异却始终维持在 20 meV · atom⁻¹ 以内。这说明, 即便在高温条件下, 这 4 个 HfB 晶体结构也均有较大可能被实验合成和发现。而对于 $I4_1/amd$ 和 $Fm\bar{3}m$ 结构来说, 由于它们具有相对较高能量, 推测它们实际存在的可能性要低得多。

2.4 HfB 晶体结构的结构特征

图 4 为 6 个 HfB 晶体结构的示意图。如图 4(a)、(b)所示, 在 $P\bar{6}m2$ 和 $R\bar{3}m$ 结构中, 每个 B 原子与 6 个 Hf 原子相连形成 Hf_6B 正三棱柱, 每 2 个 Hf_6B 三棱柱通过共面形成 Hf_8B_2 四棱柱, B 原子相互连接形成二维类石墨烯 B 层, B-B 键长约为 0.182 nm。如图 4(c)~(e)所示, 在 $Pnma$ 、 $Cmcm$ 和 $I4_1/amd$ 结构中, 每个 B 原子与 6 个 Hf 原子相连形成 Hf_6B 三棱柱 (近正三棱柱, 略有扭曲), 每 2 个 Hf_6B 三棱柱通过共面形成 Hf_8B_2 四棱柱 (近菱形四棱柱, 略有扭曲), B 原子相互连接形成 zig-zag 链而不组成二维类石墨烯 B 层, B-B 键长范围为 0.189~0.199 nm。在

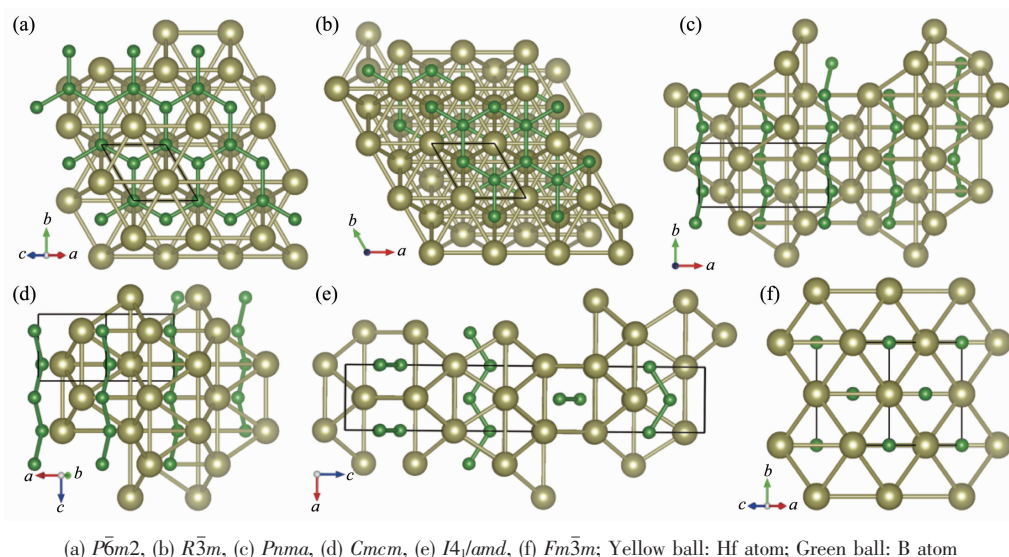


图 4 HfB 晶体结构的示意图

Fig.4 Crystal structures of HfB

$Fm\bar{3}m$ 结构中,每个 B 原子与 6 个 Hf 原子相连形成 Hf_6B 正八面体,B 原子之间不相邻,如图 4(f)所示。

依据 B 原子的分布形式,将这 6 个 HfB 晶体结构大致分为 3 大类;第 I 类:含二维类石墨烯 B 层结构($P\bar{6}m2$ 和 $R\bar{3}m$ 结构);第 II 类:含 zig-zag 形 B 链结构($Pnma$ 、 $Cmcm$ 和 $I4_1/amd$ 结构);第 III 类:孤立 B 原子结构($Fm\bar{3}m$ 结构)。

因为 B 原子的分布不同,这 3 种不同类型的 HfB 晶体结构的性质将大不一样。例如,这 3 类 HfB 晶体结构的基态能量有区别(见第 2.1 小节)。第 I 类 HfB 晶体结构的基态能量最低;第 II 类 HfB 晶体结构的基态能量稍高;第 III 类 HfB 晶体结构的基态能量最高。下面将进一步描述这 3 类 HfB 晶体结构力学性质和电子结构的差异。

2.5 HfB 的力学性质

HfB 材料的一大应用是作为结构陶瓷材料,因

而关注它的力学性质是十分必要的。利用计算的弹性常数,基于 Voigt-Reuss-Hill 近似^[32-34]首先估算了多晶 HfB 材料的体模量 B 和剪切模量 G 。基于估算的体模量 B 和剪切模量 G ,进一步获得了多晶 HfB 材料的杨氏模量 E 、泊松比 ν 、Pugh 比 k 以及维氏硬度 H_v 等。相关计算公式为^[35-36]: $E=9BG/(3B+G)$; $\nu=0.5(3B-2G)/(3B+G)$; $k=G/B$; $H_v=2(G^3/B^2)^{0.585}-3$ 。

表 4 所列为 6 种不同晶体结构类型 HfB 材料在基态下的力学性质。这 6 种 HfB 材料均具有较高的体模量(179~206 GPa),表明这些 HfB 材料具有良好的抗压缩性。在这 6 种 HfB 材料中,第 II 类 HfB 材料具有最高的体模量(203~206 GPa),第 I 类 HfB 材料和第 III 类 HfB 材料的体模量比第 II 类的略低大约 20 GPa。不同于体模量,这 3 类 HfB 材料的剪切模量存在着较大的差别。如表 4 所列,第 II 类 HfB 材料具有最大的剪切模量,达到 152~166 GPa;

表 4 基态条件下 HfB 材料的力学性质: 体模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 、Pugh 比 k 、泊松比 ν 和维氏硬度 H_v

Table 4 Computed bulk moduli B , shear moduli G , Young's moduli E , Pugh's ratio, Poisson's ratio, and Vickers hardness for HfB compounds at 0 K

Space group	Mechanical properties					
	B / GPa	G / GPa	E / GPa	k	ν	H_v / GPa
$P\bar{6}m2$	184	127	311	0.69	0.22	19.1
$R\bar{3}m$	179	115	283	0.64	0.24	16.1
$Pnma$	206	166	393	0.81	0.18	28.1
$Cmcm$	204	164	388	0.81	0.18	27.7
$I4_1/amd$	203	152	365	0.75	0.20	23.9
$Fm\bar{3}m$	181	77	202	0.43	0.31	6.4

第Ⅰ类 HfB 材料的剪切模量次高, 为 115~127 GPa; 第Ⅲ类 HfB 材料的剪切模量最低, 仅为 77 GPa。剪切模量间的明显差异造成这 6 种 HfB 材料在其它力学性质上的明显差异, 尤其是杨氏模量和维氏硬度。第Ⅱ类 HfB 材料的杨氏模量最高(365~393 GPa), 维氏硬度也最大(23.9~28.1 GPa); 第Ⅰ类 HfB 材料的杨氏模量较高(300 GPa 左右), 维氏硬度也较大(16.1~19.1 GPa); 第Ⅲ类 HfB 材料的杨氏模量最低(202 GPa), 维氏硬度也最小(6.4 GPa)。材料的 Pugh 比常用于衡量材料的脆韧性^[37]; 若 Pugh 比大于 0.57, 材料为脆性材料, 反之则为韧性材料。如表 4 所列, 第Ⅰ类和第Ⅱ类 HfB 材料的 Pugh 比均大于 0.57, 表明它们为脆性材料; 而第Ⅲ类 HfB 材料则为韧性材料。泊松比表示材料中共价键的方向性程度^[38]; 典型共价材料的泊松比要小于 0.1, 而金属材料的泊松比一般大于 0.33。以上 3 类 HfB 材料泊松比的相对大小次序为: 第Ⅱ类<第Ⅰ类<第Ⅲ类, 表明第Ⅱ类 HfB 材料中共价键的方向性最强, 因而力学强度也最高。

2.6 HfB 晶体结构的电子性质

材料的电子结构能够帮助研究人员更为充分地了解材料的性质。通过理论计算, 得到了 6 个 HfB 晶体结构的电子态密度 (包括总态密度和分波

态密度)。如图 5 所示, 所有这 6 个 HfB 晶体结构在费米面处均具有非零的电子态密度, 表明它们均具有金属性。从分波态密度图可以进一步得出费米面处的非零电子态主要来源于 Hf 的 5d 电子。由图 5 还可看到, 在费米面以下某些区间内, Hf 的 5d 电子与 B 的 2p 电子的态密度曲线具有类似的形状, 意味着 Hf 的 5d 电子轨道与 B 的 2p 电子轨道存在杂化。这说明在这 6 个 HfB 晶体结构中可能均存在较强的 Hf-B 共价键。

为了进一步了解 6 个 HfB 晶体结构中的化学键, 计算了它们的电子局域函数(ELF^[39])。ELF 取值 0~1, 其数值大小可用于区分金属键、共价键和离子键^[40]; ELF=1 表示纯共价键或孤对电子, ELF=0.5 则对应均匀的电子气。图 6 所示为 6 个 HfB 晶体结构在某些特定平面上的二维 ELF 图。在第Ⅰ类 HfB 晶体结构和第Ⅱ类 HfB 晶体结构中, B 原子间的区域均具有较大的 ELF 值, 表明在这些结构中具有强的 B-B 共价键。而在第Ⅲ类 HfB 晶体结构中, B 原子之间由于相距较远而不成键。在所有 3 类 HfB 晶体结构中, Hf 原子之间的电子局域分布表明 Hf 原子之间形成金属键。此外, 在这些 HfB 晶体结构中, Hf 原子和 B 原子之间具有较大的 ELF 值, 并且在偏向于 B 原子的区域显示最大的 ELF 值, 这意味着 Hf-

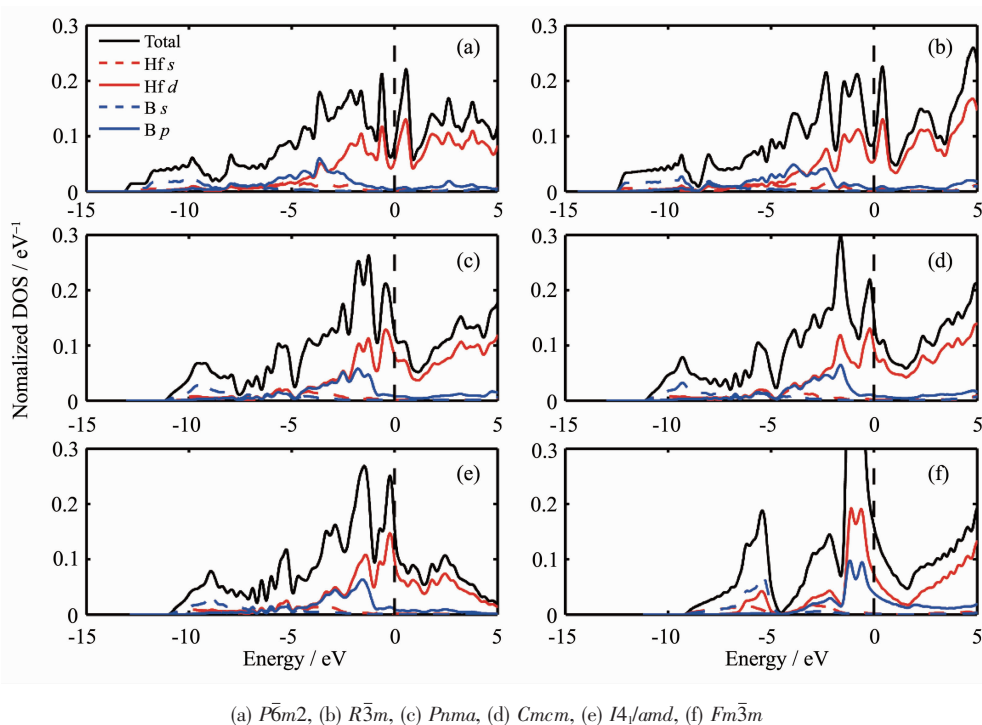


图 5 HfB 晶体结构的电子态密度图

Fig.5 Density of states of HfB compounds

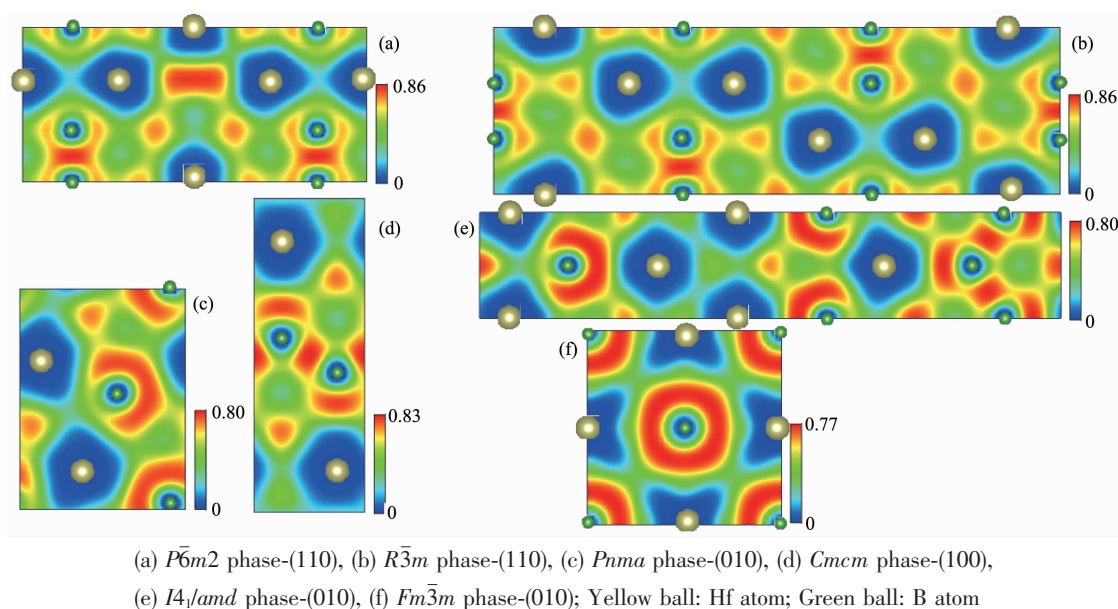


图 6 HfB 晶体结构的二维 ELF 图

Fig.6 Computed 2D ELF for HfB compounds

B 共价键具有一定的离子键特征。

正是由于晶体结构中具有强的 B-B 和 Hf-B 的共价键,第 I 类和第 II 类 HfB 材料具有高的弹性模量和维氏硬度。而由于缺少 B-B 共价键,相比于第 I 类和第 II 类 HfB 材料来说,第 III 类 HfB 材料弹性模量和维氏硬度明显偏低。

3 结 论

利用晶体结构预测软件 USPEX,系统搜索了 HfB 在基态下的稳定晶体结构。新发现 2 个 HfB 晶体结构(空间群: $P\bar{6}m2$ 和 $R\bar{3}m$)。相比于文献已报道的 4 个 HfB 晶体结构(空间群: $Pnma$ 、 $Cmcm$ 、 $I4_1/amd$ 和 $Fm\bar{3}m$), $P\bar{6}m2$ 结构具有最低的基态能量。计算了这 6 个 HfB 晶体结构在 0~1 000 K 温度范围内的自由能。计算结果表明:温度能够改变不同 HfB 晶体结构间能量的大小次序。特别地,当 $T>777$ K 时, $Pnma$ 结构会取代 $P\bar{6}m2$ 结构成为自由能最低的 HfB 晶体结构。这是由于 HfB 晶体结构中 B 原子连接方式的差异性所引起的。在 $P\bar{6}m2$ 结构中,B 原子间相互连接形成的二维类石墨烯 B 层造成高的声子振动频率,因而 $P\bar{6}m2$ 结构的自由能随温度升高而增加的量更多。而在 $Pnma$ 结构中,B 原子仅通过相互连接形成 zig-zag 形 B 链,因而 $Pnma$ 结构的声子振动频率较低,进而造成其自由能随温度升高而增加的量相对更少。基于 6 个不同的 HfB 晶体结构,计算了它们的力学性质。除具有 $Fm\bar{3}m$ 结构的

HfB 材料外,其它 5 种 HfB 材料均具有较好的力学强度。考虑到 $Fm\bar{3}m$ 结构稳定存在的可能性较低,预测实际的 HfB 材料极有可能具有良好的力学强度。进一步的电子结构分析表明:造成 HfB 材料具有良好力学强度的原因是由于其晶体结构中具有强的 B-B 和 Hf-B 的共价键。本研究是材料基因组技术用于材料发现与功能性质基因分析的典型案例,对加速新型功能材料的研发与应用具有重要的借鉴价值。

参考文献:

- [1] Oganov A R. *Modern Methods of Crystal Structure Prediction*. Berlin: Wiley-VCH, 2010.
- [2] Oganov A R, Lyakhov A O, Valle M. *Acc. Chem. Res.*, **2011**, **44**(3):227-237
- [3] Wang Y C, Lv J, Li Z, et al. *Comput. Phys. Commun.*, **2012**, **183**(10):2063-2070
- [4] Jain A, Ong S P, Hautier G, et al. *APL Mater.*, **2013**,**1**(1): 011002
- [5] WANG Hong(汪洪), XIANG Yong(向勇), XIANG Xiao-Dong(项晓东), et al. *Science and Technology Review*(科技导报), **2015**,**33**(10):13-19
- [6] YE Shao-Qing(王绍青), YE Heng-Qiang(叶恒强). *Chin. Sci. Bull.*(科学通报), **2013**,**58**(35):3623-3632
- [7] Oganov A R, Chen J H, Gatti C, et al. *Nature*, **2009**,**457**(7231): 863-867

- [8] Li Y W, Hao J, Liu H Y, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2015**,**115** (10):105502
- [9] Zhang M, Liu H Y, Li Q, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2015**,**114** (1):015502
- [10] Duan D F, Liu Y X, Tian F B, et al. *Sci. Rep.*, **2014**,**4**:6968
- [11] Errea I, Calandra M, Pickard C J, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2015**,**114**(15):157004
- [12] Li R H, Xie Q, Cheng X Y, et al. *Phys. Rev. B*, **2015**,**92** (20):205130
- [13] Zhang M G, Yan H Y, Wei Q, et al. *Comp. Mater. Sci.*, **2013**,**68**(2):371-378
- [14] Niu H Y, Chen X Q, Ren W J, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**,**16**(30):15866-15873
- [15] ZHAO Li-Ka(赵立凯), ZHAO Er-Jun(赵二俊), WU Zhi-Jian(武志坚). *Acta Phys. Sin.*(物理学报), **2013**,**62**(4):383-391
- [16] Ma T, Li H, Zheng X, et al. *Adv. Mater.*, **2017**,**29**(3):-
- [17] TAO Qiang(陶强), MA Shuai-Ling(马帅领), CUI Tian(崔田), et al. *Acta Phys. Sin.*(物理学报), **2017**,**66**(3):79-93
- [18] WU Chuan(吴川), WANG Xin(王鑫), WU Feng(吴锋), et al. *Modern Chemical Industry*(现代化工), **2007**,**27**(s1):155-158
- [19] Rogl P, Potter P E. *Calphad*, **1988**,**12**(2):191-204
- [20] ZOU Wu-Zhuang(邹武装). *Zirconium and Hafnium Handbook* (锆·铪手册). Beijing: Chemical Industry Press, **2012**.
- [21] Xu X W, Fu K, Li L L, et al. *Physica B*, **2013**,**419**:105-111
- [22] Failamani F, Gschl K, Reisinger G, et al. *J. Phase Equilib. Diff.*, **2015**,**36**(6):620-631
- [23] Huang B, Duan Y H, Hu W C, et al. *Ceram. Int.*, **2015**,**41** (5):6831-6843
- [24] Kohn W, Sham L J. *Phys. Rev.*, **1965**,**140**(4A):A1133
- [25] Kresse G, Furthmüller J. *Phys. Rev. B*, **1996**,**4**(16):11169-11186
- [26] Blöchl P E. *Phys. Rev. B*, **1994**,**50**(24):17953-17979
- [27] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, **77**(18):3865-3868
- [28] Togo A, Oba F, Tanaka I. *Phys. Rev. B*, **2008**,**78**(13):134106
- [29] Baroni S, de Gironcoli S, Dal Corso A, et al. *Rev. Mod. Phys.*, **2001**,**73**(2):515-562
- [30] Momma K, Izumi F. *J. Appl. Crystallogr.*, **2011**,**44**(6):1272-1276
- [31] Born M, Huang K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford: Oxford University Press, **1998**.
- [32] Voigt W. *Lehrbuch der Kristallphysik*. Germany Leipzig: Teubner, **1928**.
- [33] Reuss A. *Z. Angew. Math. Mech.*, **1929**,**9**(1):49-58
- [34] Hill R. *J. Mech. Phys. Solids*, **1963**,**11**(5):357-372
- [35] Hill R. *Proc. Phys. Soc. London, Sect. B*, **1952**,**65**(389):396
- [36] Chen X Q, Niu H Y, Li D Z, et al. *Intermetallics*, **2011**,**19** (9):1275-1281
- [37] Pugh S F. *Philos. Mag.*, **1954**,**45**(367):823-843
- [38] Haines J, Leger J M, Bocquillon G. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2001**,**31**(1):1-23
- [39] Becke A D, Edgecombe K E. *J. Chem. Phys.*, **1990**,**92**(9): 5397-5403
- [40] Silvi B, Savin A. *Nature*, **1994**,**371**(6499):683-686