

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2019.06.018

第一性原理研究高温高压下 TiB_2 的物理性质

朱会珍¹, 郝彦军¹, 张林², 朱俊¹

(1. 四川大学物理学院, 成都 610065; 2. 中国工程物理研究院, 绵阳 621900)

摘要: 采用第一原理方法计算 TiB_2 在高温高压下的物理性质. 对结构参数、弹性常数、体积模量、能带结构、声子色散、热力学性质等进行了密度泛函理论计算. 计算结果与其他实验和理论计算值吻合较好. 通过对 $E-V$ 曲线、声子色散曲线和态密度(DOS)的分析, 证明 TiB_2 是机械稳定的. 用 B/G 和泊松比的两种方法判断 TiB_2 为脆性材料. 在准谐振德拜模型的基础上, 计算分析了德拜温度 Θ 和热膨胀系数对温度和压强的依赖. 并从不同压强下定容比热容随温度变化的曲线图中得出, 在 $T=1300$ K 以后, c_V 无限靠近 Dulong-Petit 极限. 通过分析电子态密度, 发现 TiB_2 具有金属性, 并且随着压强的增大费米能级处峰值降低, 赝能隙变宽, 非局域化加大, 共价键作用增强, 从而也证明了晶体结构的稳定性.

关键词: 密度泛函理论; 高压; 弹性常数; 热力学性质

中图分类号: O469

文献标识码: A

文章编号: 0490-6756(2019)06-1105-08

First-principles study on the physical properties of TiB_2 under high temperature and high pressure

ZHU Hui-Zhen¹, HAO Yan-Jun¹, ZHANG Lin², ZHU Jun¹

(1. College of Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: This work reports the calculations of the physical properties of TiB_2 under high temperature and high pressure using the first-principles method. The calculations include the structural parameter, elastic constants, bulk modulus, band structure, phonon dispersion, thermodynamic properties. These results are in agree well with other experimental and theoretical calculated values. By analyzing the $E-V$ curves, the phonon dispersion curve, and the density of states (DOS), we prove that TiB_2 is mechanically stable. From the results of B/G ratio and Poisson's ratio, the brittleness behavior of TiB_2 is obtained. On the basis of the quasi-harmonic Debye model, we calculate the Debye temperature Θ and analyze the temperature and pressure dependences of the thermal expansion. The volumetric specific heat is very close to the Dulong-Petit limit at 1300 K. By analyzing the electron state density, it is found that TiB_2 has metallic properties, the peak at Fermi level decreases, the pseudo gap widens, non-localization increases and covalent bond is enhanced as the pressure increases. All these results have proved that the crystal structure of TiB_2 is stable.

Keywords: Density functional theory; High pressures; Elastic constants; Thermodynamic properties

收稿日期: 2018-05-22

作者简介: 朱会珍(1990-), 女, 河南周口人, 硕士生, 主要从事半导体器件研究. E-mail: 18202889064@163.com

通讯作者: 朱俊. E-mail: zhujun@scu.edu.cn

1 引言

随着时代的发展,陶瓷材料在生产生活中的地位越来越高,它不仅具有装饰功用,也适用于电子、通讯、交通以及宇宙探索等领域. 基于以上原因,设计和制造新型陶瓷材料已经成为 21 世纪物理学领域研究的热点课题之一. 众所周知钛硼化物是一种高熔点、高硬度、高强度、低密度、良好的抗热震性、化学惰性、优良的耐磨性和高弹性模量的耐火金属间化合物^[1-2]. 这些特性使它适用于许多应用,如制造耐磨部件、弹道装甲、阴极和热电偶鞘、熔化金属的坩埚、金属蒸发船和切割工具以及摩擦学应用^[3-4]. 因此,人们对其进行了越来越多的实验和理论研究.

实验方面,1967 年, Wiley 等人^[5]获得通过声波共振技术研究了 TiB₂ 在 298~1300 K 范围内的弹性性质. Mcleod 等人^[6]研究了单晶和多晶 TiB₂ 的电阻率. 理论方面, Watanabe 等^[7-10]研究了 TiB₂ 复合材料的制备. Milman 等^[11]和 Kumar 等^[12]利用伪平面波法研究了 TiB₂ 的弹性性质和电子结构. Han 等^[13]计算了 TiB₂ 的结构和电子性质,结果表明, TiB₂ 的计算晶格常数和生成热与实验结果吻合较好. Peng 等^[14]计算了 TiB₂ 在高压下的热力学性质. 迄今为止,只有少数几个理论方法被应用于计算 TiB₂ 的高压特性. 然而,有关 TiB₂ 的高压弹性性质的理论研究至今还未见报道.

本文研究了 TiB₂ 在不同温度和压强下的弹性特性和热力学特性. 文章分为四个部分: 第 1 部分为引言,第 2 部分对计算方法做了简要的介绍. 第 3 部分为结果讨论,并与之前的实验和理论结果进行比较. 第 4 部分对计算结果进行了总结.

2 理论方法

本文的计算方法是基于密度泛函理论的 VASP 程序^[17]中的投影缀加平面波(PAW)^[18-19]. 交换相关选择了广义梯度近似(GGA)^[15-16]的 Perdew - Burke - Ernzerhof(PBE)形式. 在 PAW 方法中. 用于计算原子赝势的电子组态为: Ti 3d²4s², B 2s²2p¹, 截断能选取为 550 eV. Monkhorst-Pack^[20] K 点网格大小选取为 19×19×17. 计算过程中对总能量进行了精确的 Blöchl 修正^[21],其收敛精度为 1×10⁻⁶ eV /atom. 在计算声子性质时,用到了 Phonopy 软件^[22-23],超胞为 3×

3×3 网格. 所有以上参数都经过了仔细测试,保证总能量收敛,足以进行弹性常数计算.

2.1 弹性常数

对有限应变变量的弹性常数 C_{ijkl} 定义为^[24-26]:

$$C_{ij} = \left(\frac{\partial \delta_{ij}(X)}{\partial \ell_{kl}} \right)_x \quad (1)$$

其中, δ_{ij} 为施加的应力; ℓ_{kl} 为欧拉应变张量, X 和 x 变形前后的坐标.

对于各向同性应力,有^[26-27]

$$C_{ijkl} = c_{ijkl} + \frac{p}{2} (2\delta_{ij}\delta_{kl} - \delta_{il}\delta_{jk} - \delta_{ik}\delta_{jl}) \quad (2)$$

$$c_{ijkl} = \left(\frac{1}{V(x)} \frac{\partial^2 E(x)}{\partial \ell_{ij} \partial \ell_{kl}} \right) \quad (3)$$

其中 C_{ijkl} 表示对无穷小应变(欧拉)的二阶导数. 四阶矩阵张量 C 一般有 21 个独立分量,然而,当考虑到晶体的对称性时,则会大大减少. 对于六方晶系,它只有 5 个独立分量,即 C_{11} 、 C_{33} 、 C_{44} 、 C_{12} 和 C_{13} . 应变与弹性常数的关系见表 1.

表 1 用于计算六方结构 TiB₂ 的弹性常数的应变
Tab. 1 The strains used to calculate the elastic constants of hexagonal TiB₂

Strains	Distortion	$\rho_1 \frac{\partial E(\rho_1, \gamma)}{\partial \gamma^2} \Big _{\gamma=0}$
1	$\epsilon_{11} = \epsilon_{33} = \gamma$	$C_{11} + 2C_{13} + C_{33} - 2p$
2	$\epsilon_{11} = -\epsilon_{22} = \gamma$	$2(C_{11} - C_{12} - p)$
3	$\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \gamma$	$2(C_{11} + C_{12} - p)$
4	$\epsilon_{13} = \epsilon_{31} = \gamma$	$4C_{44} - 2p$
5	$\epsilon_{33} = \gamma$	$C_{33} - p$

2.2 热力学性质

本文研究了准谐波德拜模型^[28]下的热力学性质. 物质非平衡吉布斯函数 $G^*(V; p, T)$ 形式如下:

$$G^*(V; p, T) = E(V) + pV + F_{\text{vib}}(V; T) \quad (4)$$

其中 $E(V)$ 代表每一个原胞的总能量, p 、 V 分别代表压强、体积, F_{vib} 是表示振动的 Helmholtz 自由能. 参考准谐近似并根据声子态密度德拜模型, F_{vib} 可以表示为^[29-30]:

$$F_{\text{vib}} = \int_0^{\infty} \left[\frac{\omega}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-\omega/k_B T}) \right] g(\omega) d\omega \quad (5)$$

$g(\omega)$ 表示声子态密度. 非平衡态吉布斯函数 $G(V; p, T)$ 为非平衡态吉布斯函数,它对体积的一阶偏导

$$\left(\frac{\partial G^*}{\partial V}\right)_{p,T} = 0 \quad (6)$$

一旦已知平衡体积, 则平衡熵(S)、亥姆霍兹自由能(F)、吉布斯自由能(G)、内能(U)、恒容热容(c_V)和等温体积模量(B_T)都可以由以下公式推导:

$$F = E + F_{\text{vib}} \quad (7)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (8)$$

$$U = F + TS \quad (9)$$

$$G = U + pV - TS \quad (10)$$

$$B_T = V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T \quad (11)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (12)$$

也可以用 $-TS$ 的体积导数来计算格林艾森常数:

$$\gamma = -\frac{V}{C_V T} \left(\frac{\partial(-TS)}{\partial V}\right)_T \quad (13)$$

最后得到热膨胀系数:

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{VB_T} \quad (14)$$

3 结果与讨论

3.1 结构分析

TiB₂ 是位于空间群 P6/mmm 的 AlB₂ 型晶体. 每个原胞中包含有三个原子. 晶体结构可以由两个晶格参数 a 和 c 来定义. 实验中得到的晶胞参数为 $a = 3.0236 \text{ \AA}$ 和 $c = 3.2204 \text{ \AA}$. 因为 TiB₂ 的原胞体积 V 是关于 a 与 c 的函数, 所以本文优化晶格常数的步骤为: 第一步, 确定一个任意体积 V , 算出不同的 c/a 下, 体积与能量的对应关系. 从而算出该体积下最优的 c/a 值, 即该体积下

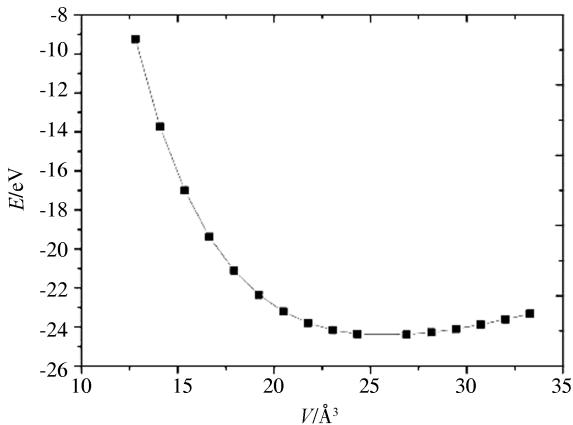


图1 零压下 TiB₂ 的 E - V 曲线

Fig. 1 E - V relationship of TiB₂ at $p=0$

的能量最小值. 第二步, 选取 N 个不同的体积, 重复第一步, 得到 N 个最小能量值, 将这 N 个体积和它所对应的最低能量值进行 EOS 曲线拟合, 得到一条 E - V 曲线. 由这条曲线就可以得到 TiB₂ 的最优体积以及该体积下的最优 c/a . 图 1 为 TiB₂ 的 E - V 曲线. 计算的 E - V 数据通过 Birch-Murnaghan 三阶方程^[31]拟合, 可以确定 a 、 c 、 V_0 、 B_0 和 B_0' . 这些数据与其他理论值和实验数据一起列在表 2 中. 对比表明, 本文的计算值与以前的数据符合得很好. 图 2 是 TiB₂ 在零压和高压下的声子色散对比图. 由图可知 TiB₂ 具有力学稳定性.

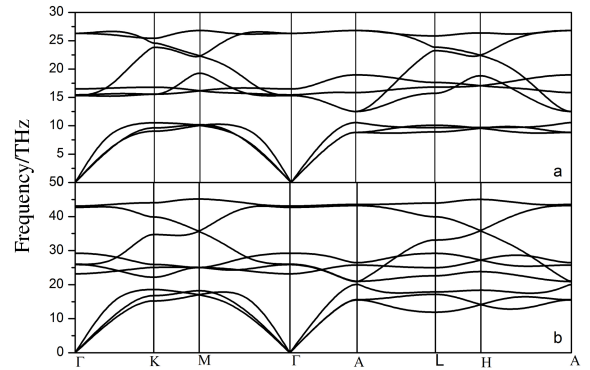


图2 零温下 TiB₂ 在 $p=0 \text{ GPa}$ (a), 250 GPa (b)下的声子色散图

Fig. 2 Calculated phonon dispersion curves for TiB₂ at $T=0 \text{ K}$ and $p=0 \text{ GPa}$ (a), 250 GPa (b)

表2 晶格参数 a 和 c (\AA), 原胞体积 V_0 (\AA^3), 体弹模量 B_0 (GPa) 及其压力的一阶导数 B_0' 在 $p=0 \text{ GPa}$ 和 $T=0 \text{ K}$ 与其他理论和实验结果

Tab. 2 Calculated lattice parameters a and c (\AA), cell volume per formula unit V_0 (\AA^3), the bulk modulus B_0 (GPa) and its first pressure derivative B_0' of TiB₂ at $p=0 \text{ GPa}$ and $T=0 \text{ K}$, together with other theoretical and experimental results

	a	c	V_0	B_0	B_0'
Theor.					
Present work	3.040	3.240	25.78	250	3.83
Ref. [14]	3.015	3.222	25.4	245	3.88
Ref. [11]	3.0291	3.2195	25.66	250.6	3.86
Ref. [2]	3.028	3.222		250.8	3.85
Expt.					
Ref. [32]	3.023	3.220	25.5	247	1.9

3.2 弹性性质

本文着重研究了二硼化钛在大多数应用中具有的弹性性能. 通常来说物质的弹性性质与材料的

其他许多性质都是相关联的,比如,德拜温度、延展性、脆性等. 在计算弹性常数的过程中,对于六角晶系的 TiB_2 来说它有 6 个不同的弹性系数(C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{33} 、 C_{44} 和 C_{66}),但只有五个是独立的,其中 $C_{66} = 1/2(C_{11} - C_{12})$. 本文计算了二硼化钛在零温零压下的弹性常数、剪切模量、体弹模量、杨氏模量等. 本文的计算结果与其他理论^[12, 14, 33]及实验值^[34-35]列于表 3 中. 对于六方晶系晶体的力学稳定性条件如下^[36]:

$$C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, (C_{11} + 2C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2 \quad (15)$$

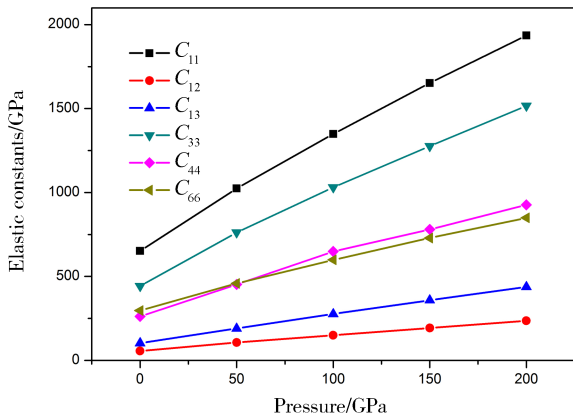


图 3 $T=0$ K 条件下, TiB_2 的弹性常数随压强的变化关系
Fig. 3 Predicted elastic constants C_{ij} versus pressure p for TiB_2 $T=0$ K

根据表 3 的数据可知,常温常压下 TiB_2 具有力学稳定性. 图 3 给出了不同压强下的弹性常数. 很明显,随着压强的增加,所有的弹性常数都单调增加,特别是 C_{11} 和 C_{33} 增长趋势显著. 原因是 C_{11} 和 C_{33} 对压强更敏感. 弹性常数 C_{11} 、 C_{33} 、 C_{44} 和 C_{66}

分别表示长度的弹性,与纵向应变有关. 弹性常数 C_{12} 和 C_{13} 表示形状的弹性,这与横向应变有关.

对于六方晶系我们可以通过 B_V , B_R , G_B , G_V 来计算得到 B , G , E 和 σ ^[37]:

$$B = \frac{1}{2}(B_R + B_V) \quad (16)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_B + G_V) \quad (17)$$

$$B_V = \frac{1}{9}[2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}] \quad (18)$$

$$G_V = \frac{1}{30}(M + 12C_{44} + 12C_{66}) \quad (19)$$

$$B_R = C^2/M \quad (20)$$

$$G_R = [C^2 C_{44} C_{66}] / [3B_V C_{44} C_{66} + C^2(C_{44} + C_{66})] \quad (21)$$

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (22)$$

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \quad (23)$$

$$C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (24)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (25)$$

$$\sigma = \frac{3B - 2G}{6B + 2G} \quad (26)$$

表 3 给出了二硼化钛在零温零压下的弹性常数、剪切模量、体弹模量、杨氏模量等. 结果中体弹模量为 250 GPa 和 Okamoto^[34-35]的实验结果 250 GPa 相符合. 而弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{33} 、 C_{44} 和 C_{66} 也与其他实验结果符合. 图 4 画出了二硼化钛的体弹模量,杨氏模量,剪切模量等随着压强的变化关系. 从图中可以清晰地看到二硼化钛的体弹模量,杨氏模量,剪切模量随着压强的增加而单调递增.

表 3 零温零压下得到的 TiB_2 的弹性常数 C_{ij} (GPa),体弹模量 B (GPa)、剪切模量 G (GPa),杨氏模量 E (GPa). 以及其他的理论值和实验值.

Tab. 3 The elastic constants C_{ij} (GPa), bulk modulus B (GPa), shear modulus G (GPa), Yong's modulus E (GPa) of TiB_2 at $T = 0$ K and $p = 0$ GPa, together with the experimental values and other theoretical results

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	B	G	E
Theor.									
This work	652	57	102	443	262	297	250	259	578
Ref. [14]	626	68	102	444	240	279	245		
Ref. [12]	650.6	68.5	102.1	461.3	291.1		256.4	262.3	586.8
Ref. [33]	652	76	115	461	259	288	262	256	579
Expt.									
Ref. [34]	660	48	93	432	260	306	240	259	569
Ref. [35]	654.5	56.5	98.4	454.5	263.2	299	250	262.6	583.5

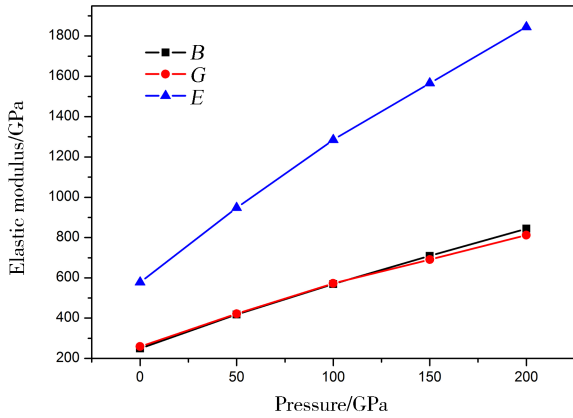


图 4 在高压下 TiB₂ 的体弹模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 等随压强的变化
Fig. 4 Pressure dependences of B , G and E of TiB₂ at $T=0$ K

韧性是材料力学性能的重要特性之一。在 1954 年时, Pugh^[38] 提出预测材料的韧性或脆性可根据体弹模量与剪切模量 (B/G) 的比值来判断。高的 B/G 值对应于韧性, 而较低的比值则与脆性有关。当 B/G 值达到 1.75 时, 则是脆性与韧性的过渡临界值。当 $B/G < 1.75$ 时, 材料性质是脆性的, 否则, 材料表现出韧性。本文计算零温零压下得到的 B/G 为 0.963, 它表明 TiB₂ 在该条件下是脆性的。此外, 可以通过泊松比 σ 来判断晶体的韧性^[39], 当 σ 小于 1/3 时, 表现为脆性, 反之为韧性。因此, 本文得到的泊松比为 0.114, 再次证明了 TiB₂ 材料的脆性行为。

3.3 能带和态密度

为了阐明 TiB₂ 的力学性能, 本文计算了 TiB₂ 的能量带(图 5)和态密度(图 6)。如图 5 所示, 在整个布里渊区, 能带不是平滑的, 而是分散的, 只有少数几个能带穿越费米能级。而能带的交叉证实了电子迁移的存在, 显示了金属的特性。

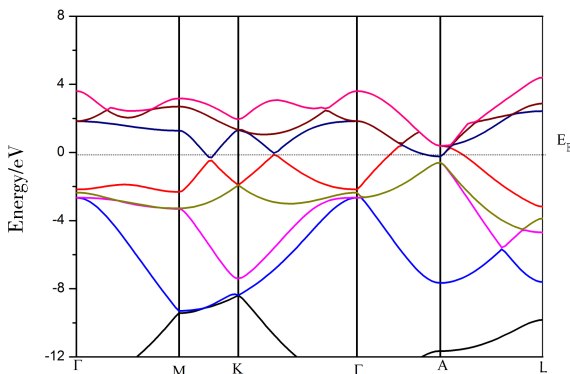


图 5 TiB₂ 的能带图
Fig. 5 The energy bands of TiB₂

我们还发现, 在这些化合物中, 准杂化电子态的存在主要是在 K 和 Γ 对称线附近。结果与以往的理论数据吻合较好, TiB₂ 在费米能级上具有明显的金属行为, 而费米能级周围的强杂化主要来源于 Ti-3d 和 B-2p 轨道。图 6 给出的是 TiB₂ 的总态密度(TDOS)和部分态密度(PDOS)在零压和高压下的情况。随着压强的增加, 态密度的峰值减小, 并逐步远离费米能级, 这说明了在加压的过程中共价键增强了, 也证明了晶体结构的稳定性。

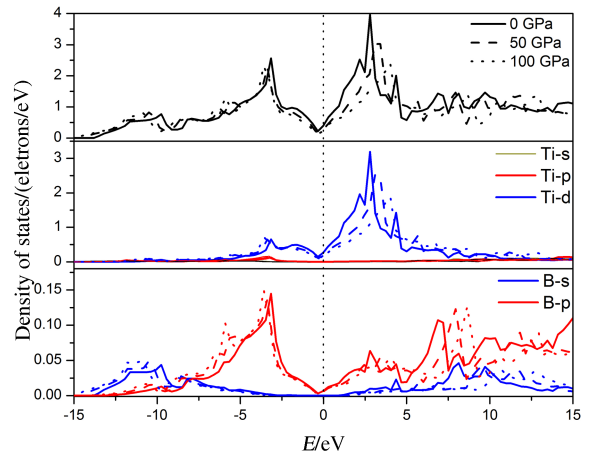


图 6 零压以及高压条件下 TiB₂ 的总态密度和分波态密度图
Fig. 6 Partial and total densities of states for TiB₂ at $p=0, 50, 100$ GPa and $T=0$ K

3.4 热力学性质

热力学性质是晶体的一个重要性质, 包括相对体积、德拜温度、比热容、热膨胀系数等。本文在准

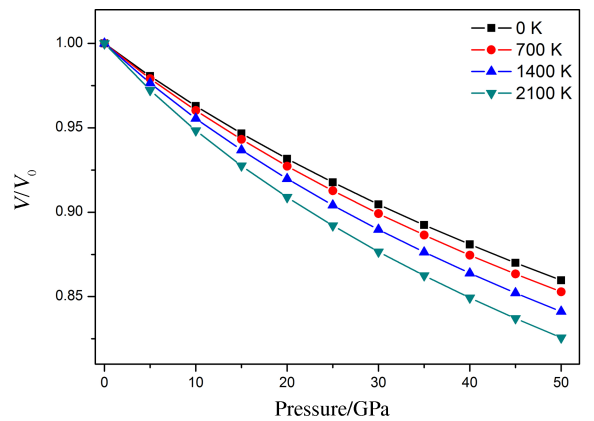


图 7 TiB₂ 在不同温度下, 相对体积 V/V_0 随压强的变化关系
Fig. 7 The normalized volume V/V_0 as a function of pressure

谐德拜模型下研究了 TiB₂ 的热力学性质。图 7 给出了不同温度下相对体积 V/V_0 随压强的变化关

系,其中 V_0 为零压下的平衡体积.从图7中可以看出,在温度一定时, V/V_0 随着压强的增大而减小,而当压强不变时,也随着温度的增大而减小,但温度对它的影响更大.图8给出了体积模量对温度和压强的依赖关系,可以看出,在给定温度下,体积模量随压强的增大而增大,随温度的增大而减小,这与相对体积的变化趋势是一致的.考虑到平衡单元体积随压强的变化,可以得出这样的结论:剧烈的体积变化导致等温体积模量的快速减小.

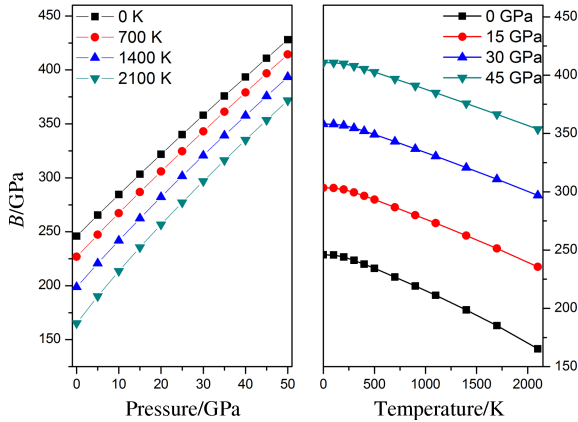


图8 TiB_2 的体变模量随压强和温度的变化关系
Fig. 8 The bulk modulus as a function of temperature and pressure

图9展示了温度和压强对 TiB_2 的热膨胀系数的影响.从图9中可以看到,在给定的压强下,热膨胀系数在低温下快速增加,在较高的温度下逐渐趋于线性增长.在恒定温度下,热膨胀系数随压力

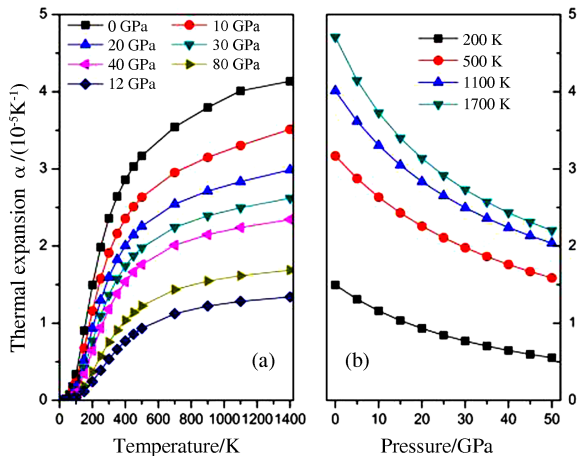


图9 热膨胀系数与温度(a)和压强(b)的变化关系
Fig. 9 The thermal expansion as a function of temperature (a) and pressure (b)

的增大而减小.当 $T=1100$ 和 1700 K时,热膨胀系数的变化曲线几乎与压强的增加一致,这表明在高温高压下,温度和压强对热膨胀系数影响不大.

本文还计算了热容和德拜温度随温度和压强的变化.从图10和图11可以看出,德拜温度随温度的增加而减小,热容随着温度的增加而增加.压强越大,温度对德拜温度和热容的影响减小,这表明增大压强,可以减少温度对热容影响.当 $T < 1300$ K时,由于非调和效应的影响,随着温度和压强其中一项的增加热容呈指数性增长.然而,随着温度的持续升高,对热容的非调和效应被抑制,其值接近于Dulong-Petit的极限(约为 $74.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).这也是高温区所有固体材料存在的一个共性.

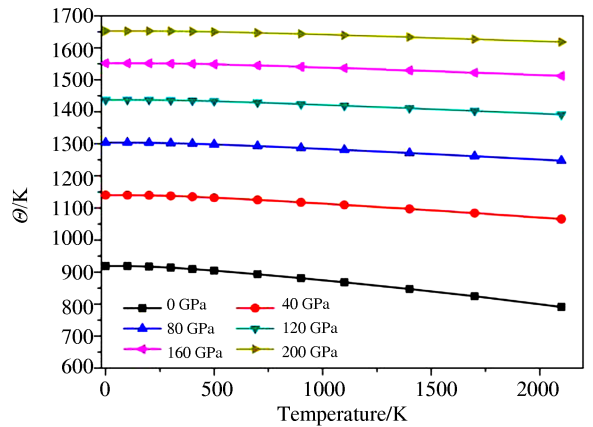


图10 TiB_2 的德拜温度在一定压强下随温度的变化关系
Fig. 10 Temperature dependence of the Debye temperature at different pressures

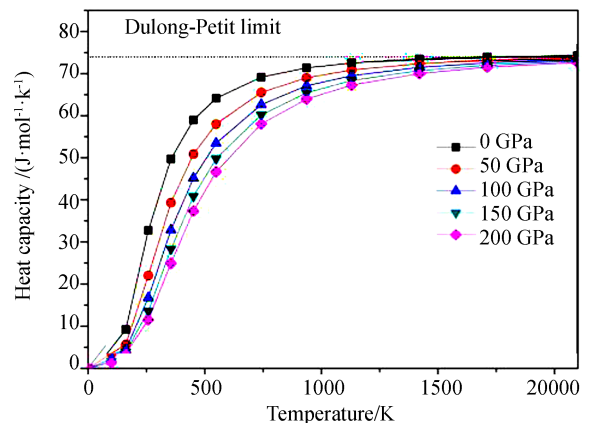


图11 TiB_2 的比热容在一定的压强下随温度的变化关系
Fig. 11 Temperature dependence of the heat capacity at different pressures

4 结论

综上所述,本文运用第一性原理的密度泛函理论对 TiB_2 的结构、电子结构性质、弹性性质和热力学性质进行了初步的计算.计算的基本性质参数、

体积模量和能带结构与其他的理论计算和实验结果一致。根据弹性稳定准则和声子色散分析, TiB_2 是机械稳定的, 弹性稳定性标准也显示了与 B/G 有关的脆性。随之计算 TiB_2 的高压弹性常数, 并观察到, 由此得到的体模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 、压缩和剪切声速及德拜温度 Θ 等一系列的弹性性质都随压强呈现出不同幅度的增大趋势。通过准谐德拜模型, 讨论了德拜温度、比热容和热膨胀系数等对压强和温度依赖性。紧接着, 分析了 TiB_2 热膨胀系数与温度、压强三者间的变化关系, 并从不同压强下定容比热容随温度变化的曲线图中得出, 当温度大于 1300 K, c_V 无限靠近 Dulong-Petit 极限。最后, 通过分析它的电子态密度, 发现 TiB_2 具有金属性, 并且随着压强的增大费米能级处峰值降低, 赝能隙变宽, 非局域化加大, 共价键作用增强, 从而也证明了晶体结构的稳定性。

参考文献:

- [1] Fahrenholtz W G, Hilmas G E, Talmy I G, *et al.* Refractory diborides of zirconium and hafnium [J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90: 1347.
- [2] Wang M L. The investigation of dependences of mechanical and electronic properties of TiB_2 on pressure using the first-principles method [J]. *Phys Scr*, 2014, 89: 115702.
- [3] Cutler R A. Engineering properties of borides [M]// Cutler R A, Schneider S J. *Ceramics and glasses, engineered materials handbook*. Materials Park, OH: 4ASM International, 1991, 4: 787.
- [4] Hagen A P. Formation of the bonds to group-III6 (By Al, Ga, In, Ti) elements [J]. *Inorg Reac Meth*, 1991, 1: 84.
- [5] Wiley D E, Manning W R, Hunter O. Elastic properties of polycrystalline TiB_2 , ZrB_2 and HfB_2 from room temperature to 1300 K [J]. *J Less Common Met*, 1969, 18: 149.
- [6] Mcleod A D, Haggerty J S, Sadoway D R. Electrical resistivities of monocrystalline and polycrystalline TiB_2 [J]. *J Am Ceram Soc*, 1984, 67: 705.
- [7] Jongin J. Method for preparing sintered body of the titanium boride and apparatus therefor: US5061662 [P]. 1991-10-29.
- [8] Zdaniewski W A. Stereoscopic fractography of crack propagation phenomena in a TiB_2 -AlN composite [J]. *J Am Ceram Soc*, 2005, 72: 116.
- [9] Watanabe T, Shoubu K. Mechanical properties of hot pressed TiB_2 - ZrO_2 composites [J]. *J Am Ceram Soc*, 1985, 68: 34.
- [10] Muraoka Y, Yoshinaka M, Hirota K, *et al.* Hot isostatic pressing of (2 mol% Y_2O_3) composite powders [J]. *Mater Res Bull*, 1996, 31: 787.
- [11] Milman V, Warren M C. Elastic properties of TiB_2 and MgB_2 [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2001, 13: 5585.
- [12] Kumar R, Mishra M C, Sharma B K, *et al.* Electronic structure and elastic properties of TiB_2 and ZrB_2 [J]. *Comp Mater Sci*, 2012, 61: 150.
- [13] Han Y F, Dai Y B, Shu D, *et al.* Electronic and bonding properties of TiB_2 [J]. *J Alloy Compd*, 2007, 438: 327.
- [14] Peng F, Fu H Z, Cheng X L. First-principles calculations of thermodynamic properties of TiB_2 at high pressure [J]. *Physica B*, 2007, 400: 83.
- [15] Perdew J, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865.
- [16] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, *et al.* Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. *Phys Rev B*, 1992, 46: 6671.
- [17] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Phys Rev B*, 1996, 54: 11169.
- [18] Blöchl P E. Projector augmented-wave method [J]. *Phys Rev B*, 1994, 50: 17953.
- [19] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. *Phys Rev B*, 1999, 59: 1758.
- [20] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Phys Rev B*, 1976, 13: 5188.
- [21] Blöchl P E, Jepsen O, Andersen O. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations [J]. *Phys Rev B*, 1994, 49: 16223.
- [22] Alfe D, Price G D, Gillan J D. Thermodynamics of hexagonal-close-packed iron under Earth's core conditions [J]. *Phys Rev B*, 2001, 64: 045123.
- [23] Kresse G, Furthmüller J, Hafner J. *Ab initio* force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite [J]. *Europhys Lett*, 1995, 32: 729.
- [24] Vinet P, Smith J R, Ferrante J, *et al.* Temperature effects on the universal equation of state of solids

- [J]. Phys Rev B, 1987, 35: 1945.
- [25] Wallace D C. Thermodynamics of crystals [J]. New York: Wiley, 1972.
- [26] Wang J, Li J, Yip S, *et al.* Mechanical instabilities of homogeneous crystals [J]. Phys Rev B, 1995, 52: 12627.
- [27] Barron T H K, Klein M L. Second-order elastic constants of a solid under stress [J]. Proc Phys Soc, 1965, 85: 523.
- [28] Blanco M A, Francisco E, Luaña V. GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model [J]. Comput Phys Commun, 2004, 158: 57.
- [29] Flórez M, Recio J M, Francisco E, *et al.* First-principles study of the rocksalt: cesium chloride relative phase stability in alkali halides [J]. Phys Rev B, 2002, 66: 144112.
- [30] Blanco M A, Pendás M A, Francisco E, *et al.* Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF_2 and Al_2O_3 [J]. J Mol Struct, 1996, 368: 245.
- [31] Birch F. Finite elastic strain of cubic crystals [J]. Phys Rev, 1947, 71: 809.
- [32] Munro R G. Material properties of titanium diboride [J]. J Res Natl Inst Stand Technol, 2000, 105: 709.
- [33] Zhang M, Wang H, Zhang X, *et al.* First-principles prediction on the high-pressure structures of transition metal diborides (TMB_2 , $TM=Sc, Ti, Y, Zr$) [J]. Inorg Chem, 2010, 49: 6859.
- [34] Spoor P S, Maynard J D, Pan M J. Elastic constants and crystal anisotropy of titanium diboride [J]. Appl Phys Lett, 1997, 70: 1959.
- [35] Norihiko L O, Misato K, Katsushi T, *et al.* Anisotropic elastic constants and thermal expansivities in monocystal CrB_2 , TiB_2 , and ZrB_2 [J]. Acta Mater, 2010, 58: 76.
- [36] Nye J F. Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices [M]. Oxford: Oxford University Press, 1985.
- [37] Wu Z, Zhao E, Xiang H, *et al.* Crystal structures and elastic properties of superhard IrN_2 and IrN_3 from first principles [J]. Phys Rev B, 2007, 76: 054115.
- [38] Pugh S F. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals [J]. Philos Mag, 2009, 45: 823.
- [39] Frantsevich I N, Voronov F F, Bokuta S A. Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators handbook [M]. Kiev: Naukova Dumka, 1983.

引用本文格式:

中文: 朱会珍, 郝彦军, 张林, 等. 第一性原理研究高温高压下 TiB_2 的物理性质[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2019, 56: 1105.

英文: Zhu H Z, Hao Y J, Zhang L, *et al.* First-principles study on the physical properties of TiB_2 under high temperature and high pressure [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2019, 56: 1105.