

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2017.03.020

# 高压下 $ZrB_3$ 与 $NbB_3$ 力学性质的第一性原理研究

敖特根<sup>1</sup>, 迎春<sup>2</sup>, 赵二俊<sup>2</sup>, 侯清玉<sup>2</sup>

(1. 内蒙古化工职业学院, 呼和浩特 010070; 2. 内蒙古工业大学理学院物理系, 呼和浩特 010051)

**摘要:** 此文用密度泛函理论的赝势平面波方法的第一性原理研究了过渡金属化合物  $ZrB_3$  与  $NbB_3$  ( $m-AlB_2$ 、 $OsB_3$  和  $MoB_3$  结构) 在高压下的力学性质和电子结构特点, 获得了在常压下,  $m-AlB_2$  是最稳定的结构, 当压强升高到 40 GPa 时发生相变, 高压下最稳定是  $OsB_3$  结构.  $m-AlB_2-NbB_3$  具有最大的剪切模量 204 GPa, 最高的德拜温度 921 K 和最大的硬度值 27.3 GPa, 属于潜在的超不可压缩材料.  $MoB_3-NbB_3$ 、 $OsB_3-NbB_3$  和  $m-AlB_2-ZrB_3$  的硬度值分别达到了 24.9 GPa、22.6 GPa 和 19.8 GPa. 它们的电子态主要是由 M-4d 态和 B-2p 态杂化叠加形成的, 在费米能级处取值均不为零, 故这些化合物都具有金属性等有益结果.

**关键词:** 过渡金属化合物; 力学性质; 第一性原理

中图分类号: TN253 文献标识码: A 文章编号: 0490-6756(2017)03-0547-06

## First principles studies on mechanical properties of $ZrB_3$ and $NbB_3$ under high pressure

AO Te-Gen<sup>1</sup>, YING Chun<sup>2</sup>, ZHAO Er-Jun<sup>2</sup>, HOU Qing-Yu<sup>2</sup>

(1. Inner Mongolia Vocational College of Chemical Engineering, Hohhot 010070, China;

2. College of Science, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

**Abstract:** The mechanical properties and the electronic structures of transition metal compounds  $ZrB_3$  and  $NbB_3$  ( $m-AlB_2$ ,  $OsB_3$  and  $MoB_3$  structures) under high-pressure are studied by using the first-principles within density functional theory. It was found that  $m-AlB_2$  is the most stable structure under normal pressure. The pressure-induced phase transition occurs at the pressure of 40 GPa,  $OsB_3$  structure becomes the most stable one under high pressure.  $m-AlB_2-NbB_3$  has a maximum shear modulus of 204 GPa, the highest Debye temperature of 921 K, and the highest hardness of 27.3 GPa. The hardnesses are estimated to be 24.9 GPa, 22.6 GPa and 19.8 GPa for  $MoB_3-NbB_3$ ,  $OsB_3-NbB_3$  and  $m-AlB_2-ZrB_3$ , respectively. The calculated density of states (DOS) illustrated that the electronic structures of considered compounds are governed by the strong hybridization between M-4d and B-2p states. All compounds are metallic.

**Keywords:** Transition metal compounds; Mechanical properties; First-principles theory

收稿日期: 2015-09-10

基金项目: 国家自然科学基金(21261013, 61366008)

作者简介: 敖特根(1975-), 男, 讲师, 硕士, 主要从事超硬材料研究. E-mail: yyspring5131@163.com

通讯作者: 迎春. E-mail: yyspring5131@163.com

# 1 引言

由于过渡金属具有较高的价电子密度, 若将硼、碳、氮等轻元素掺入到过渡金属中, 几乎不改变其价电子浓度的同时可能形成有方向性较强的共价键, 从而提高它们的硬度<sup>[1]</sup>. 但是很多过渡金属碳化物、氧化物在常温常压下不稳定, 而过渡金属硼化物能够稳定存在于常温常压下, 因此过渡金属硼化物倍受研究人员的关注<sup>[2,3]</sup>. 近年来, 成功合成了 OsB<sub>2</sub>、ReB<sub>2</sub> 和 WB<sub>4</sub> 等过渡金属硼化合物. 根据 Cumbexland 等人对 OsB<sub>2</sub> 进行的高压状态方程测定与硬度划痕实验表明其体模量应该在 365—395 GPa 范围内, 硬度值至少在 19.6 GPa 以上<sup>[4,5]</sup>. 对 ReB<sub>2</sub> 的研究发现, ReB<sub>2</sub> 具有超不可压缩性和超硬性质<sup>[6]</sup>. Gou 等人成功合成出 WB<sub>4</sub><sup>[7]</sup>, 测量所得维氏硬度为 46.2 GPa<sup>[8]</sup>. 最近, 人们对 Zr-B 体系化合物进行了大量的实验和理论研究<sup>[9-16]</sup>, 比如 ZrB<sub>2</sub><sup>[9-14]</sup>、ZrB<sub>12</sub><sup>[15]</sup> 和 ZrB<sub>4</sub><sup>[16]</sup> 等. 发现 ZrB<sub>2</sub> 是超高温陶瓷, 它具有 29 GPa 的高硬度<sup>[14]</sup>. ZrB<sub>12</sub> 是超导材料并且转变温度较高, 它具有超硬性质<sup>[15]</sup>. ZrB<sub>4</sub> 是潜在的超硬材料<sup>[16]</sup>. 关于 Nb-B 体系化合物<sup>[12,17-20]</sup>, Li<sup>[17]</sup> 和 Islam 等人<sup>[18]</sup> 广义梯度近似下的平面波赝势方法分别研究了 NbB<sub>2</sub> 的结构参数、弹性常数和电子结构. Regalado 和 Escamilla 在广义梯度近似下利用基于密度泛函理论的平面波赝势法对 NbB<sub>2+x</sub> 的弹性常数进行了计算<sup>[19]</sup>. 对于以上两个过渡金属硼化物体系中, 关于 ZrB<sub>3</sub> 和 NbB<sub>3</sub> 力学性质和热力学稳定性的研究甚少, 所以我们对以上两个化合物进行了理论研究. 本文利用第一性原理赝势方法对 m-AlB<sub>2</sub>、OsB<sub>3</sub> 和 MoB<sub>3</sub> 三种结构下的 ZrB<sub>3</sub> 和 NbB<sub>3</sub> 化合物的弹性性质和电子结构进行了系统的研究.

## 2 计算方法与晶体结构

### 2.1 计算方法

本文计算均在基于密度泛函理论 (Density functional theory, DFT) 的 CASTEP (Cambridge serial total energy package)<sup>[21]</sup> 软件包下完成的. 文中价电子和离子核之间的相互作用是采用 Vanderbilt 型超软赝势 (USP)<sup>[22]</sup>. 表示的所有体系的平面波截断能均为 450 eV. 布里渊区的特殊点积分采用 Monkhorst-pake 方法<sup>[23]</sup>, 对 m-AlB<sub>2</sub>、OsB<sub>3</sub> 和 MoB<sub>3</sub> 三种结构 k 矢的选择分别为 7×7×10、13×13×7 和 7×7×5. 电子与电子之间相互作用

中交换关联函数采用局域密度近似 (LDA)<sup>[24]</sup>, 体模量 (B) 和剪切模量 (G) 的计算采用 Voigt-Reuss-Hill<sup>[25-27]</sup> 近似. 杨氏模量 (E) 和泊松比 (ν) 分别由公式  $Y = 9BG/(3B + G)$  和  $\nu = (3B - 2G)/[2(3B + G)]$  来计算. 生成焓 (ΔH) 用以下公式  $\Delta H = E(MB_3) - E(M) - 3E(B)$ . 硬度计算我们采用剪切模量相关的公式  $H = 0.79 + 0.10G + 1.47 \times 10^{-4}G^2$ , 因为研究发现其与实验值吻合较好<sup>[28]</sup>.

### 2.2 晶体结构

所考虑的晶体结构如图 1 所示, 其中 M 和 B 分别表示金属原子和硼原子: m-AlB<sub>2</sub> (p6<sub>3</sub>/mmm, No. 191) 结构单元包含两个原胞, M (金属原子) 位于  $6l(\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, 0)$ , B (硼原子) 占据  $6k(-0.327, -0.327, \frac{1}{2})$  格点位置. m-AlB<sub>2</sub> 结构是 AlB<sub>2</sub> 结构的扭曲结构, 是 AlB<sub>2</sub> 结构中三分之一 M 原子为空位, 每个 M 原子周围有 12 个 B 原子形成六边形配位<sup>[29]</sup>. 其中 B 层形成平面的六角结构, 金属原子落在六角形的中间, 如图 1(a). MoB<sub>3</sub> 结构 (p6<sub>3</sub>/mmc, No. 194) 单元有四个原胞组成, 金属原子 M 分别位于  $2b(0, 0, \frac{1}{4})$  和  $2c(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$  格点位置, B 原子位于  $12i(0.335, 0, 0)$  格点位置. 该结构中的 B 原子层与 M-B 键所形成的 zig-zag 三维原子链构成了三维刚性结构<sup>[30]</sup>, 如图 1(b) 所示. OsB<sub>3</sub> 结构 (P-6m2, No. 187) 单元包含一个原胞, M 原子位于  $1a(0, 0, 0)$ , B 原子分别占据  $2b(0, 0, \frac{1}{2})$  和  $2i(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0.327)$  格点位置, 其中一个 B 原子周围有三个 M 原子和五个 B 最近邻原子. 另一个 B 原子周围有 6 个 B 原子和两个 M 最近邻原子, 每个 M 原子周围有八个最近邻 B 原子. 该结构中三角双锥型 B 原子层与 M 层交叉分布, 其中沿 c-轴方向 B-B 键长较短<sup>[31]</sup>, 如图 1(c) 所示.

## 3 结果讨论

### 3.1 力学性质

不同结构下 MB<sub>3</sub> (M=Zr 和 Nb) 的生成焓, 晶格常数和原胞体积的计算结果如表 1 所示. 弹性常数, 体弹模量, 剪切模量, 杨氏模量, 硬度等计算结果如表格 2 所示 (其中 m-AlB<sub>2</sub>-ZrB<sub>3</sub> 表示

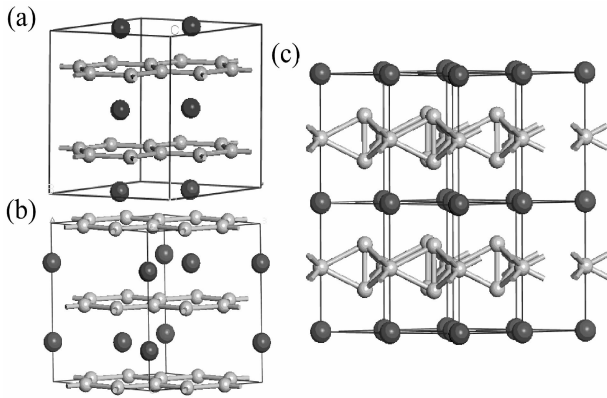


图 1  $MB_3$  ( $M = Zr$  和  $Nb$ ) 晶体结构, 大球和小球分别代表  $M$  (金属原子) 和  $B$  (硼原子): (a)  $m-AlB_2$  结构, (b)  $MoB_3$  结构和 (c)  $OsB_3$  结构

Fig. 1 crystal structures of  $MB_3$  ( $M = Zr$  and  $Nb$ ), large and small balls represent the  $M$  (metal atom) and the  $B$  (boron atom), respectively: (a)  $m-AlB_2$  structure, (b)  $MoB_3$  structure, and (c)  $OsB_3$  structure

$ZrB_3$  具有  $m-AlB_2$  结构, 之后类似). 态密度 (DOS) 由图 2 所示. 生成焓、原胞体积和体模量随压强的变化趋势如图 3, 4 所示. 从表 1 我们看到, 在常压下所有  $MB_3$  ( $M = Zr$  和  $Nb$ ) 的生成焓均小于零, 说明这些化合物更容易合成 (比如在常温,

常压条件). 在常压下,  $m-AlB_2-NbB_3$  的生成焓值最小为  $-1.73$  eV, 表明在所考虑的化合物当中,  $m-AlB_2-NbB_3$  热学性质最稳定.  $m-AlB_2-ZrB_3$  的生成焓值为  $-1.70$  eV, 接近  $m-AlB_2-NbB_3$  的生成焓值. 以上表明在所考虑的三种结构中,  $m-AlB_2$  是热学最稳定的结构.  $MoB_3-NbB_3$  的生成焓也相对比较小, 只有  $-1.64$  eV, 这也表示  $MoB_3-NbB_3$  在常压下也比较容易合成或表示热力学性质比较稳定. 从表 2 中, 我们看到所考虑的化合物它们均属于脆性材料, 因为计算出来的泊松比  $\nu$  都大于 1.75 (区别脆性材料和韧性材料的临界值)<sup>[32]</sup>. 三种结构下的  $ZrB_3$  的硬度值均小于 20 GPa, 显然它们都不属于超硬材料. 值得注意的是  $m-AlB_2-NbB_3$  具有最大的剪切模量 204 GPa, 最高的德拜温度 921 K, 和最大的硬度值 27.3 GPa (表 2),  $m-AlB_2-NbB_3$  属于潜在的硬材料或者是超硬材料.  $OsB_3-NbB_3$  的  $C_{33}$  值最大, 达到了 692 GPa (表 2), 说明  $OsB_3-NbB_3$  沿  $c$ -轴方向具有超不可压缩性.  $OsB_3-NbB_3$  也具有较大的剪切模量 174 GPa 和较高的德拜温度 847 K, 计算的硬度值达到了 22.6 GPa. 这说明  $OsB_3-NbB_3$  不是超硬材料, 但它属于潜在的不可压缩性材料或者硬材料.

表 1 不同结构的  $MB_3$  ( $M = Zr$  和  $Nb$ ) 的生成焓  $\Delta H$  (eV), 晶格常数  $a$  ( $\text{\AA}$ ) 和  $c$  ( $\text{\AA}$ ), 原胞体积  $V$  ( $\text{\AA}^3$ )

Tab. 1 Formation enthalpies  $\Delta H$  (eV), lattice constants  $a$  ( $\text{\AA}$ ) and  $c$  ( $\text{\AA}$ ), cell volumes  $V$  ( $\text{\AA}^3$ ) for  $MB_3$  ( $M = Zr$  and  $Nb$ ) in different structures

	$m-AlB_2-ZrB_3$	$OsB_3-ZrB_3$	$MoB_3-ZrB_3$	$m-AlB_2-NbB_3$	$OsB_3-NbB_3$	$MoB_3-NbB_3$
$\Delta H$	-1.70	-0.61	-1.47	-1.73	-1.10	-1.64
$a$	5.282	2.992	5.266	5.209	2.922	5.218
$c$	3.504	5.133	7.052	3.231	4.895	6.48
$V_0$	84.672	39.783	169.334	75.921	36.188	152.78

表 2 不同结构的  $MB_3$  ( $M = Zr$  和  $Nb$ ) 的弹性常数  $C_{ij}$  (GPa), 体模  $B$  (GPa), 剪切模量  $G$  (GPa), 杨氏模量  $E$  (GPa), 德拜温度  $\Theta_D$  (K), 泊松比和硬度  $H$  (GPa)

Tab. 2 Elastic constants  $C_{ij}$  (GPa), bulk moduli  $B$  (GPa), shear moduli  $G$  (GPa), Young's moduli  $E$  (GPa), Debye temperatures (K), Poisson's ratios and hardness  $H$  (GPa) of  $MB_3$  ( $M = Zr$  and  $Nb$ ) in different structures

	$C_{11}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$B$	$G$	$E$	$\nu$	$\Theta_D$	$B/G$	$H$
$m-AlB_2-ZrB_3$	422	363	171	131	100	207	155	372	0.199	818	1.34	19.8
$OsB_3-ZrB_3$	324	563	144	137	82	198	131	321	0.230	746	1.51	16.4
$MoB_3-ZrB_3$	438	356	128	93	110	207	145	353	0.214	786	1.43	18.4
$m-AlB_2-NbB_3$	553	444	206	121	124	253	204	481	0.182	921	1.24	27.3
$OsB_3-NbB_3$	413	692	234	198	115	261	174	427	0.227	847	1.50	22.6
$MoB_3-NbB_3$	543	366	208	93	175	258	189	454	0.206	889	1.37	24.9

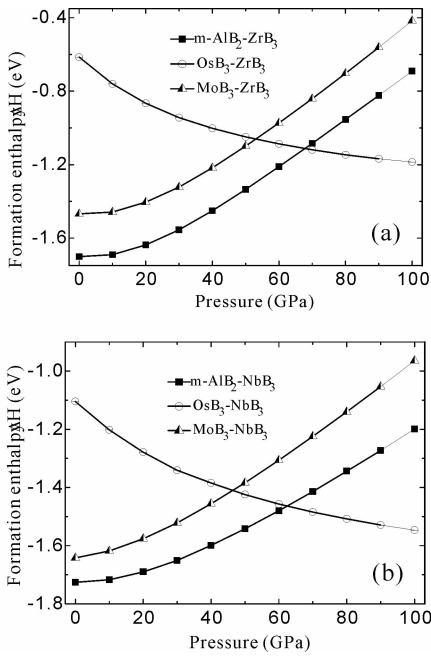


图 2 生成焓随压强的变化曲线

Fig. 2 Formation enthalpy-pressure diagrams

### 3.2 高压下的热力学特性

在高压下, Zr-B 和 Nb-B 体系的化合物生成焓随压强的变化趋势类似, 如图 2 所示. 根据图 2 (a), 发现 Zr-B 体系中, 在低压下  $m\text{-AlB}_2\text{-ZrB}_3$  是稳定的结构, 随着压强升高生成焓也随之缓慢升高. 但  $\text{OsB}_3\text{-NbB}_3$  的情况恰好相反, 随压强升高  $\text{OsB}_3\text{-ZrB}_3$  的生成焓逐渐降低. 在 49 GPa 压强处发生  $m\text{-AlB}_2\text{-ZrB}_3$  (和  $\text{MoB}_3\text{-ZrB}_3$ ) 向  $\text{OsB}_3\text{-ZrB}_3$  的相变. 当压强高于 49 GPa 之后,  $\text{OsB}_3\text{-NbB}_3$  变成最稳定的结构. 对 Nb-B 体系情况类似, 如图 2 (b) 所示. 以上结果说明  $\text{OsB}_3\text{-ZrB}_3$  和  $\text{OsB}_3\text{-NbB}_3$  属于高压相, 一般在特殊条件(高温, 高压)下才能获得. 在高压下体积随压强的变结果表明, Zr-B 体系化合物体积随压强被缓慢压缩, 其中在同一个压强下,  $\text{OsB}_3\text{-ZrB}_3$  的体积压缩程度明显的比其他两个化合物要大(图 3(a)). 对于 Nb-B 体系化合物体积随压强的改变曲线非常接近, 但压强超过 50 GPa 以后  $\text{OsB}_3\text{-NbB}_3$  的体积压缩程度要比该体系其它两个化合物明显, 如图 3(b) 所示. 根据计算结果, 在高压下  $\text{OsB}_3\text{-ZrB}_3$  沿  $c$ -轴方向表现出超不可压缩性, 如图 4(a) 所示. 对于 Zr-B 体系, 随着压强升高,  $m\text{-AlB}_2\text{-ZrB}_3$  也表现出沿  $a$ -轴方向的超不可压缩性, 接下来是  $\text{MoB}_3\text{-ZrB}_3$  沿  $a$ -轴方向的超不可压缩性也比较明显, 该体系其他化合物的轴向压缩性相对比较差, 如图 4(a) 所示. 以上分析与计算出来的弹性常数结果非常吻合. 对于 Nb-B 体系的

化合物,  $\text{OsB}_3\text{-NbB}_3$  沿  $c$ -轴方向具有超不可压缩性.  $\text{MoB}_3\text{-NbB}_3$  和  $m\text{-AlB}_2\text{-NbB}_3$  分别沿  $a$ -轴方向的不可压缩性排第二、第三位, 但是这两种化合物沿  $c$ -轴方向的不可压缩性比较差, 如图 4(b) 所示.

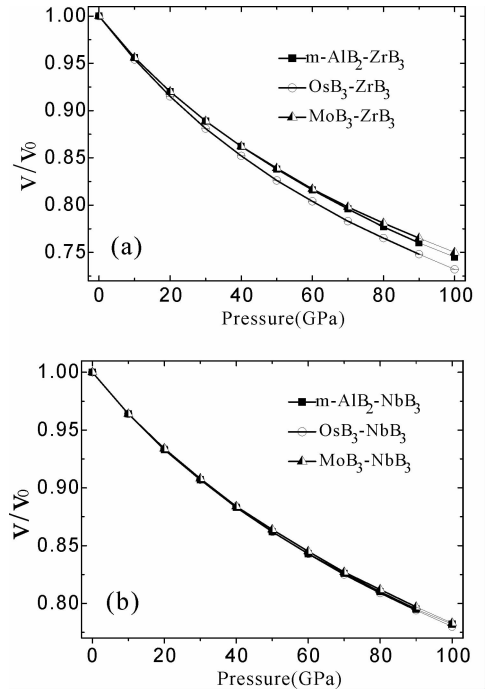
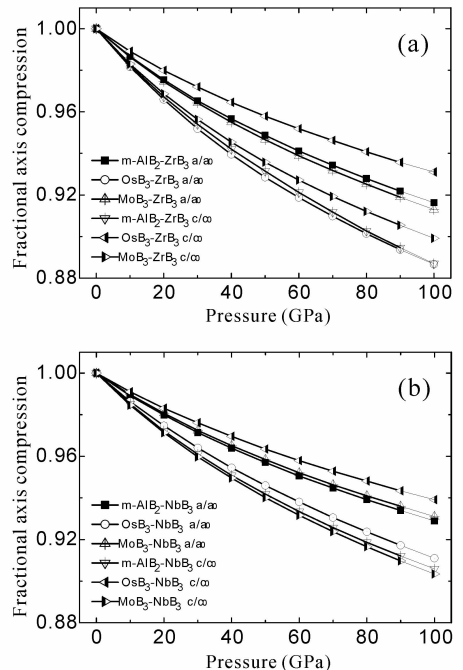
图 3  $V/V_0$  随压强的变化曲线Fig. 3  $V/V_0$ -pressure diagrams

图 4 轴向压缩性随压强的变化曲线

Fig. 4 Fractional axis compression-pressure diagrams

### 3.3 电子结构特性

为了明确化合物的成键特性, 我们分别画出它们在常压下的分波态密度图和总态密度图, 如图 5 所示. 这几种化合物的态密度主要是由 M-4d 态和 B-2p 态杂化叠加形成的, 在费米能级处取值均不为零, 说明这些化合物都具有金属性. 在费米能级附近, 总态密度图被分成明显的两个部分, 中间的能隙称作“赝隙”—它是成键态和反键态的分界区. 图 5(d)中我们发现,  $m-AlB_2-NbB_3$  的费

米能级位于“赝隙”中间, 说明  $m-AlB_2-NbB_3$  成键态被电子占满, 而反键态未被电子所占, 属于最稳定的结构, 这足以解释为什么  $m-AlB_2-NbB_3$  具有最小的生成焓、最高的德拜温度和最高的硬度值.  $OsB_3-NbB_3$  的态密度图类似于  $m-AlB_2-NbB_3$ .  $OsB_3-NbB_3$  是高压下最稳定的结构(图 5(e)).  $Zr-B$  体系三个化合物的态密度图中, 费米能级处的取值较高, 如图 5(a)-(c), 说明它们是不稳定的, 这与计算出来的其它参数的分析结果吻合.

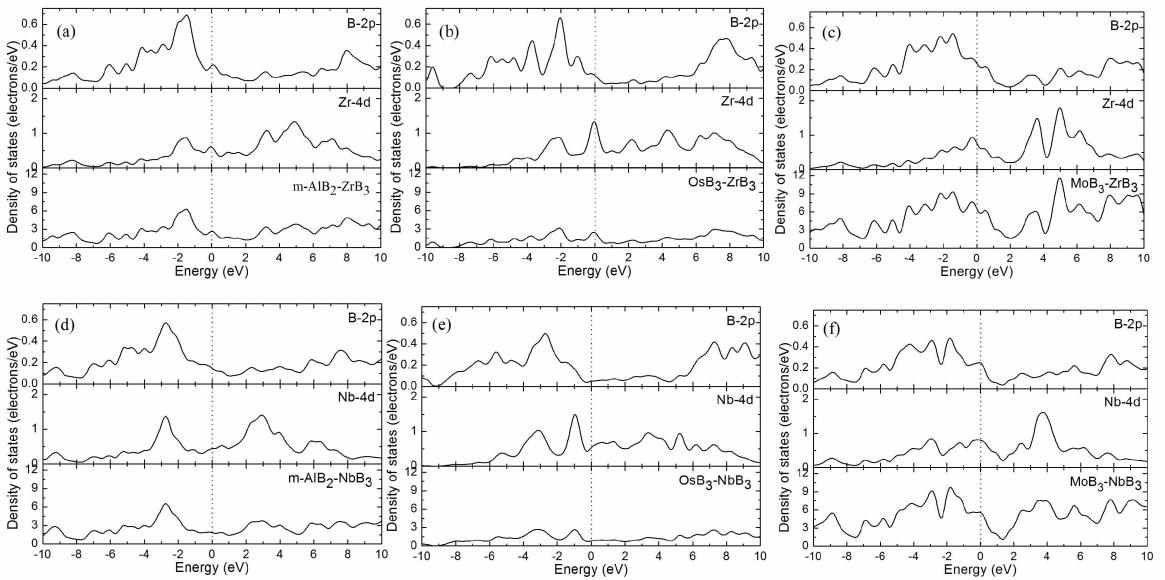


图 5 不同化合物的态密度(DOS), 0 eV 处虚线代表费米能级

Fig. 5 The partial and total density of states(DOS), the vertical dotted line at zero indicates the Fermi energy level.

## 4 结 论

利用基于密度泛函理论的第一性原理, 高压下对  $m-AlB_2-ZrB_3$ 、 $OsB_3-ZrB_3$ 、 $MoB_3-ZrB_3$ 、 $m-AlB_2-NbB_3$ 、 $OsB_3-NbB_3$  和  $MoB_3-NbB_3$  等化合物的力学性质和电子结构等进行了系统的研究. 结果发现,  $m-AlB_2-NbB_3$  具有最大的剪切模量 204 GPa, 最高的德拜温度 921 K, 和最大的硬度值 27.3 GPa.  $MoB_3-NbB_3$ 、 $OsB_3-NbB_3$  和  $m-AlB_2-ZrB_3$  的硬度值分别达到了 24.9 GPa、22.6 GPa 和 19.8 GPa. 表明  $m-AlB_2-NbB_3$  属于潜在的硬材料或者是超硬材料, 而  $MoB_3-NbB_3$ 、 $OsB_3-NbB_3$  和  $m-AlB_2-ZrB_3$  是潜在的硬材料.

### 参考文献:

[1] Kaner R B, Gilman J J, Tolbert S H. Designing superhard materials [J]. Science, 2005, 308

(5726): 1268.

[2] Oganov A R, Solozhenko V L. Boron: a hunt for superhard polymorphs [J]. J Superhard Mater, 2009, 31 (5): 285.

[3] Friedrich A, Winkler B, Juarez-Arellano E A, et al. Synthesis of binary transition metal nitrides, carbides and borides from the elements in the laser-heated diamond anvil cell and their structure-property relations [J]. Materials, 2011, 4 (10): 1648.

[4] Cumberland R W, Weinberger M B, Gilman J J, et al. Osmium diboride, an ultra-incompressible, hard material [J]. Am Chem Soc, 2005, 127 (20): 7264.

[5] Leger J M, Haines J, Schmidt M, et al. Discovery of hardest known oxide [J]. Nature, 1996, 383 (6599): 401.

[6] Chung H -Y, Weinberger M B, Levine J B, et al. Synthesis of ultra-incompressible superhard rhenium

- diboride at ambient pressure [J]. *Science*, 2007, 316 (5823): 436.
- [7] Gou H Y, Li Z P, Wang, L-M, *et al.* Peculiar structure and tensile strength of  $\text{WB}_i$ : nonstoichiometric origin [J]. *AIP Adv*, 2012, 2 (1): 3862.
- [8] Gu Q, Krauss G, Steurer W. Transition metal borides: superhard versus ultra-incompressible [J]. *Adv Mater*, 2008, 20 (19): 3620.
- [9] Huerta L, Duran A, Falconi R, *et al.* Comparative study of the core level photoemission of the  $\text{ZrB}_2$  and  $\text{ZrB}_{12}$ [J]. *Physica C*, 2010, 470: 456.
- [10] Ran S L, Omer V B, Vleugels J.  $\text{ZrB}_2$  Powders synthesis by borothermal reduction [J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93 (6): 1586.
- [11] Zhang X H, Luo X G, Han J C, *et al.* Electronic structure, elasticity and hardness of diborides of zirconium and hafnium: First principles calculations [J]. *Comput Mater Sci*, 2008, 44: 411.
- [12] Deligoz E, Colakoglu K, Ciftci Y O. Phonon dispersion and thermodynamical properties in  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{NbB}_2$ , and  $\text{MoB}_2$  [J]. *Solid State Commun*, 2010, 150: 405.
- [13] Ai B C, Luo X G, Yu J J, *et al.* Theoretical elastic stiffness and thermodynamic properties of zirconium dodecaboride from first principles calculation [J]. *Comput Mater Sci*, 2014, 82: 37.
- [14] Bsenko L, Lundstr? m T. The high-temperature hardness of  $\text{ZrB}_2$  and  $\text{HfB}_2$  [J]. *J Less Common Met*, 1974, 34: 273.
- [15] Paderno Y B, Adamovskii A A, Lyashchenko A B, *et al.* Zirconium dodecaboride-based cutting material [J]. *Powder Metall Met Ceram*, 2004, 43: 546.
- [16] Zhang X Y, Qin J Q, Sun X W, *et al.* First-principles structural design of superhard material of  $\text{ZrB}_i$  [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15 (11): 20894.
- [17] Li X F, Ji G F, Zhao F, *et al.* First-principles calculations of elastic and electronic properties of  $\text{NbB}$  (2) under pressure [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2009, 21 (2): 025505.
- [18] Islam A K M A, Sikder A S, Islam F N.  $\text{NbB}_2$ : a density functional study [J]. *Phys Lett A*, 2006, 350 (3-4): 288.
- [19] Regalado E, Escamilla R. Elastic properties of superconducting  $\text{NbB}_{2+x}$  obtained from first-principles calculations [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2007, 19 (37): 1501.
- [20] Mudgel M, Awana V P S, Kishan H, *et al.* Superconductivity of various borides; the role of stretched c-parameter [J]. *J Appl Phys*, 2009, 105: 07E313.
- [21] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, *et al.* First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2002, 14 (11): 2717.
- [22] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. *Phys Rev B*, 1990, 41 (11): 7892.
- [23] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Phys Rev B*, 1976, 13 (12): 5188.
- [24] Ceperley D M, Alder B J. Ground state of the electron gas by a stochastic method [J]. *Phys Rev Lett*, 1980, 45 (7): 566.
- [25] Voigt W. *Lehrbuch der Kristallphysik*, [M]. Teubner: Leipzig, 1928.
- [26] Reuss A. Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of mono-crystals [J]. *Z Angew Math Mech*, 1929, 9: 49.
- [27] Hill R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate [J]. *Proc Phys Soc, Sect A*, 1952, 65 (5): 349.
- [28] 赵二俊. 过渡金属 B/C/N/体系力学和电学性质的第一性原理研究[D]. 北京:中国科学院研究生院, 2010.
- [29] Liang Y C, Yuan X, Zhang W Q. Thermodynamic identification of tungsten borides [J]. *Phys Rev B*, 2011, 83 (22): 220102.
- [30] Liang Y C, Yuan X, Fu Z, *et al.* An unusual variation of stability and hardness in molybdenum borides [J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 101 (18): 181908.
- [31] Ji Z W, Hu C H, Wang D H, *et al.* Mechanical properties and chemical bonding of the Os-B system: A first-principles study [J]. *Acta Mater*, 2012, 60 (10), 4208.
- [32] Pugh S F. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals [J]. *Philos Mag*, 1954, 45 (367): 823.