

六方 HfB_2 晶体的弹性和热力学性质的第一性原理计算*

柳福提, 孙金标, 曾 伟

(宜宾学院 物理与电子工程学院, 四川 宜宾 644007)

摘要:【目的】研究六方二硼化铪(HfB_2)晶体的弹性和热力学性质。【方法】基于密度泛函理论,运用广义梯度近似超软赝势平面波方法,对六方 HfB_2 晶体的结构进行了几何优化。在压强 0~200 GPa 范围内,对六方 HfB_2 的弹性常数、体弹模量、剪切模量、杨氏模量随压强的关系进行了第一性原理计算。在零压下,运用模守恒赝势下的有限位移理论计算了六方 HfB_2 晶体的声子色散关系。根据准谐德拜近似,由声子态密度计算六方 HfB_2 的焓、熵、自由能和等容热容随温度的变化关系。【结果】当压强为 0 时, $C_{11}=606.70$ GPa, $C_{12}=100.29$ GPa, $C_{13}=141.72$ GPa, $C_{33}=480.01$ GPa, $C_{44}=272.40$ GPa, $B_H=272.70$ GPa, $G_H=244.09$ GPa, $E_H=564.00$ GPa, $\nu_H=0.115$, 且所有弹性常量随着外加压强的增大而增大。【结论】0~200 GPa 范围内晶体结构稳定,无相变发生。在零压下,由声子色散关系得到的带隙为 3.36×10^{12} Hz;焓与熵随温度升高而增大,自由能随温度增加而减小;等容热容随温度的升高而增大,逐渐趋近经典极限值。

关键词: HfB_2 ; 第一性原理; 弹性性质; 热力学性质

中图分类号: O469

文献标志码: A

文章编号: 1672-6693(2017)04-0084-05

二硼化铪(HfB_2)作为一种典型的高温陶瓷材料,具有高熔点(3 380 °C)、高硬度(29 GPa)、高热导率、高电导率、高弹性模量、抗氧化性等许多优点。它能够在高温反应环境下保持稳定的物理、化学性能,是目前比较理想的高温耐火材料。在切削工具、耐火材料、耐磨涂层、熔融金属坩埚等高温方面有重要应用;在人造卫星、飞船、导弹等推进系统与热保护装置中将会有广泛应用前景^[1-3]。 HfB_2 材料各种性能激起了人们的研究兴趣,有学者对 HfB_2 及相关复合材料的制备方法、各种性能改善等进行了很多实验上的研究,如:将 HfB_2 与颗粒混杂,采用热压法可以成功制备增韧 HfB_2 复合材料,可以提高压缩性能^[4];以 HfO_2 凝胶与 B_2O_3 为原料,以活性碳代替碳纤维为还原剂可制备细小均匀的 HfB_2 颗粒^[5];在真空条件下,过量的 B_4C 与 HfO_2 在 1 300 °C 的温度下进行反应,可以提高 HfB_2 的结晶度^[6];以 HfCl_4 、 H_3BO_3 和酚醛树脂通过溶胶-凝胶结合碳热还原法制备 HfB_2 粉体,如果处理温度为 1 800 °C 且 H_3BO_3 含量高于生成 HfB_2 计量比时,产物的颗粒均匀、纯度高、高温氧化性能好^[7];通过向 HfB_2 晶体添加其他物质可以增加它的致密性^[8-11];用纳米压入法对 HfB_2/Si 和 $\text{HfB}_2/\text{石英}$ 等结构进行测量,得到 HfB_2 涂层的弹性模量为 188.78 GPa^[12]。理论工作者也对 HfB_2 的各种性质进行了理论计算,如几何结构、弹性、硬度、光学性质、杨氏模量、热力学性质等^[13-16],得知 HfB_2 晶体属于六方晶系,化学键融合了共价、离子和金属键,具有较大的杨氏模量和较小的泊松比,在(1 0 0)和(0 0 1)方向上具有光学各向异性,预测了焓、自由能等热力学函数随温度变化的关系。这些结果为 HfB_2 材料的设计与应用提供了重要的理论参考。鉴于目前对 HfB_2 晶体在高压下的弹性与热力学性质的研究报道很少,为进一步了解 HfB_2 晶体材料的弹性和热力学行为,本研究基于密度泛函理论对 HfB_2 晶体的热力学性质和高压下的弹性进行了理论模拟计算。

1 计算方法与参数设置

在密度泛函理论框架下,采用超软赝势平面波方法,先对晶体结构进行几何优化,然后计算弹性,最后采用模守恒赝势下的有限位移理论计算声子色散关系,根据准谐德拜近似,得到 HfB_2 晶体的热力学性质。Hf 的价电子为 $4f^{14}5d^26s^2$, B 的价电子 $2s^22p^1$,波函数用平面波基组展开,电子间的相互交换和关联势选用广义梯度近似^[17](GGA)中的 PBESOL 泛函,价电子与离子实之间的相互作用利用超软赝势^[18]来描述。计算中的具体参数

* 收稿日期:2016-04-30 修回日期:2017-04-28 网络出版时间:2017-05-16 11:26

资助项目:四川省大学生创新创业训练计划项目(No.201510641033);四川省高等学校重点实验室基金(No.JSWL2015KF02);宜宾学院科研基金(No.2015QD14)

第一作者简介:柳福提,男,教授,博士,研究方向为原子与分子物理,E-mail: futiliu@163.com

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20170516.1126.062.html>

设置为:在结构优化时采用 BFGS 算法,平面波截断能量值为 290 eV,自洽计算收敛指标为原子间连续两个循环的能量差小于 5×10^{-6} eV,作用在每个原子上的力低于 $0.1 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$,内应力不超过 0.02 GPa,最大位移偏差小于 5.0×10^{-5} nm。在倒易空间布里渊中 K 点的设置使用 Monkhorst-Pack^[19]法,密度为选取 $9 \times 9 \times 8$ 。在弹性计算中,平面波截断能量值选为 450 eV,采用 Hill^[20]模型计算体积模量与剪切模量,进而求出杨氏模量和泊松比。在利用声子谱计算 HfB₂ 晶体的热力学性质中,赝势选取 Hamann 提出的模守恒赝势(Norm-conserving),平面波截断能量值选为 540 eV,自洽计算收敛指标为原子间连续两个循环的能量差小于 5×10^{-7} eV。本研究中所有的计算是运用 MS 5.5 中的量子力学模块 CASTEP^[21]来完成的。

2 计算结果

2.1 几何优化

HfB₂ 晶体为六方结构,空间群为 P6/MMM,国际群号为 191,晶格参数 $a = 0.3139 \text{ nm}$, $c = 0.3473 \text{ nm}$ ^[22]。根据实验晶格常数建立起 HfB₂ 晶体的几何结构,通过多种不同近似与参数设置,对 HfB₂ 晶体结构进行了几何优化,通过比较,结果表明在广义梯度近似超软赝势平面波方法下得到的晶格参数 $a = 0.3136 \text{ nm}$, $c = 0.3482 \text{ nm}$,与实验值符合得最好,误差分别为 0.1%和 0.3%,都小于 1%。这说明本研究的参数设置和计算方法对于六方 HfB₂ 晶体来说是合理的,后面各种性质的计算结果是可靠的。HfB₂ 晶体优化后的结构如图 1 所示。

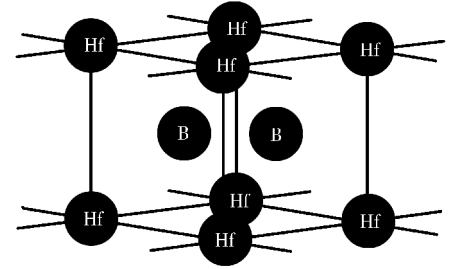


图 1 二硼化铪的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of the hexagonal HfB₂

2.2 弹性性质

HfB₂ 晶体材料的弹性对热容等热力学性质有着直接的影响,笔者对它的弹性进行了计算,并讨论它们随外界压强的变化关系。HfB₂ 为六方晶系,有 5 个独立的弹性常量,分别用 $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$ 表示。当压强为 0 时,进行结构优化后,先对六方 HfB₂ 晶体的弹性常量进行计算,得到 $C_{11} = 606.70 \text{ GPa}$, $C_{12} = 100.29 \text{ GPa}$, $C_{13} = 141.72 \text{ GPa}$, $C_{33} = 480.01 \text{ GPa}$, $C_{44} = 272.40 \text{ GPa}$ 。计算结果与文献[14]的结果符合得较好。根据弹性常量 C_{ij} 由以下公式可以计算晶体的体弹性模量 B :

$$B_R = [2(C_{11} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{13})]^{-1}, B_V = \left[(2C_{11} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + 2C_{13}) \right], B_H = \frac{1}{2}(B_R + B_V)。$$

根据弹性常量 C_{ij} 由以下关系式可以计算晶体的剪切模量的为:

$$G_R = 15[4(2C_{11} + C_{33}) - 4(C_{12} + 2C_{13}) + 6(C_{44} + C_{11} - C_{12})]^{-1}, \\ G_V = \frac{1}{15}(2C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) + \frac{1}{5}\left(2C_{44} + \frac{C_{11} - C_{12}}{2}\right), G_H = \frac{1}{2}(G_R + G_V)。$$

根据 B_H 和 G_H 可以求得 HfB₂ 的杨氏模量和泊松比分别为:

$$E_H = \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H}, \nu_H = \frac{1}{2} \left(\frac{B_H - \frac{2}{3}G_H}{B_H + \frac{1}{3}G_H} \right)。$$

计算得到六方 HfB₂ 晶体的体积模量 $B_H = 272.70 \text{ GPa}$, 剪切模量 $G_H = 100.29 \text{ GPa}$, 杨氏模量 $E_H = 564.00 \text{ GPa}$, 泊松比 $\nu_H = 0.115$ 。考虑到六方 HfB₂ 晶体在高压下的稳定性,在 0~200 GPa 的压强范围内,对它在不同压强下的弹性常量进行了计算,并按照六方结构晶体的弹性稳定性判断准则^[23] ($C_{44} > 0, C_{11} > C_{12}, C_{33}(C_{11} + C_{12}) > 2C_{13}$)进行了结构稳定性分析。结果表明在 0~200 GPa 的压强范围内 HfB₂ 的六方结构是稳定的,晶体没有发生相变。随着外界压强的增大, $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$ 都在增大,但变化关系不完全一致。 C_{11} 与 C_{33} 随压强变化较快, C_{12} 与 C_{44} 随压强增大得比较缓慢,说明晶体表现出弹性的各向异性。不同压强下的弹性常量随压强变化的具体关系如图 2 所示。

笔者还计算了六方 HfB₂ 晶体在不同压强下的 B_H, G_H, E_H, ν_H 。随着外压强的增加,弹性常量增大;故杨氏模量 E_H 、体积模量 B_H 与剪切模量 G_H 均增大,但 G_H 增加比 E_H 与 B_H 缓慢。泊松比 ν_H 随着压强增加而增大,但压强越大, ν_H 增加的越缓慢。 B_H, G_H, E_H, ν_H 随外界压强变化的具体关系如图 3 所示。

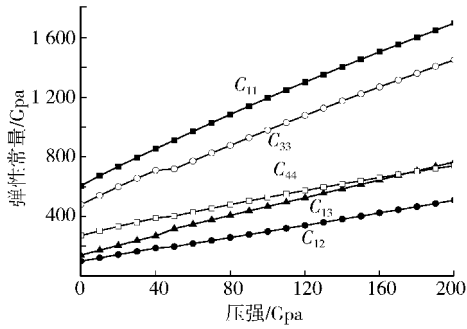


图 2 弹性常量随压强变化关系

Fig. 2 The elastic constant of HfB₂ under different pressure

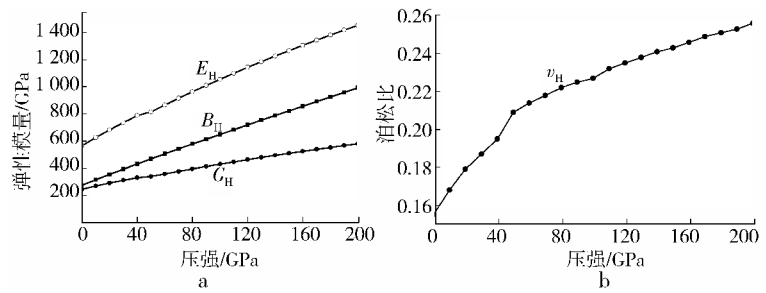
图 3 HfB₂ 的 B_H, G_H, E_H, ν_H 随压强的变化关系

Fig. 3 Elastic modulus, shear modulus, Young's modulus and Poisson's ratio of HfB₂ under different pressure

2.3 热力学性质

为了进一步研究 HfB₂ 材料的热容、熵、焓、自由能等热力学量随温度的变化关系,运用有限位移方法对六方 HfB₂ 晶体的色散谱与声子态密度进行了计算。在 HfB₂ 晶体的原胞中有 1 个 Hf 原子和 2 个 B 原子,声子色散谱中共有 3 支声学波与 6 支光学波,计算得到色散谱如图 4a 所示。从图中可以看出,当波矢趋于 0 时,有 3 支晶格振动波的频率趋于 0。这 3 支晶格振动波为声学波,另外 6 支晶格振动波为光学波。2 支长光学纵波在 G 点的频率为 28.43×10^{12} Hz,其他长光学横波在 G 点的频率为 9.77×10^{12} Hz, 12.70×10^{12} Hz, 16.00×10^{12} Hz, HfB₂ 声学波的最高频率为 6.41×10^{12} Hz,光学波的最低频率为 9.77×10^{12} Hz,所以它的带隙宽度为 3.36×10^{12} Hz。计算得到声子的态密度如图 4b 所示,从图中容易看出声学支的态密度较大,频率较集中,而光学支频率范围较宽,在声学支与光学支之间没有态密度分布,及对应为带隙,与色散谱有对应一致关系。

在准谐德拜近似下, HfB₂ 晶体的声子态密度可以用来探讨该晶体的热力学性质,如等容热容可以按照下列公式^[24]进行计算:

$$G_v(T) = k_B \int \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} g(\omega) d\omega, \quad (1)$$

$$C_v(T/\Theta_D) = 9R \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi. \quad (2)$$

式中 $\xi = \hbar\omega/k_B T$, Θ_D 为德拜温度。根据(1)式和(2)式算出 HfB₂ 晶体在不同温度下的等容热容,在 0~1 000 K 范围内的等容热容随温度的变化关系如图 5 所示。

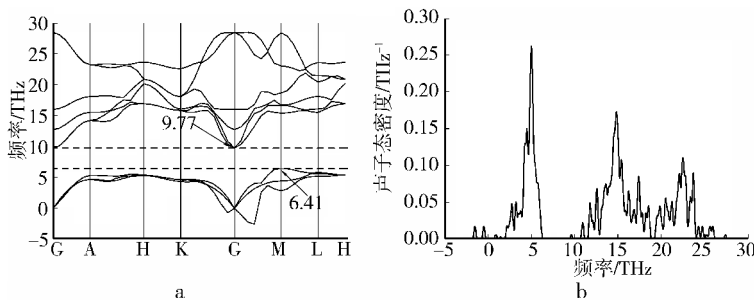
图 4 HfB₂ 的声子色散谱与声子态密度

Fig. 4 The phonon dispersion spectrum and density of states of HfB₂ crystal

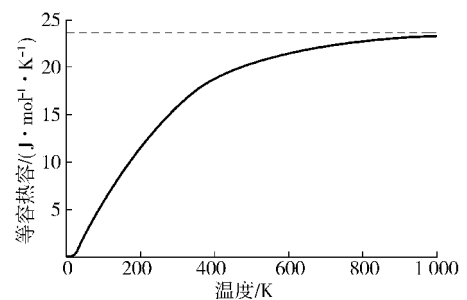
图 5 HfB₂ 的等容热容随温度变化关系

Fig. 5 Heat capacity at constant volume of HfB₂ under different temperature

从图中可以看出,随着温度增加,热容逐渐增大,增长速率逐渐减慢,最后趋于一个常数 $23.69 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,接近极限经典值 $3R = 24.93 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,符合 Dulong-Petit 定律。

另外还对 HfB₂ 晶体在不同温度下的焓、自由能、熵函数进行了计算,结果如图 6 所示。其中为方便比较,将熵值乘以温度,并把它与焓、自由能随温度的变化关系放在同一个图中。从图中可以看出,当温度趋近于 0 K 时,熵(S)、焓(H)和自由能(F)函数都趋近于 0,符合热力学第三定律。随着温度 T 的升高,晶格中热运动加

剧, U 增大, S 增大, $H(H=U+pV)$ 也将增大,而 $F(F=U-TS)$ 将减小,具体变化趋势如图 6 所示。

3 结论

本研究在密度泛函理论框架下,运用广义梯度近似超软赝势平面波方法,对六方 HfB₂ 晶体结构进行了几何优化,得到晶格参数 $a=0.3136\text{ nm}$, $c=0.3482\text{ nm}$,与实验值相比误差分别为 0.1% 和 0.3% ,都小于 1% ;对六方 HfB₂ 晶体的弹性常量进行计算,得到弹性常量 $C_{11}=606.70\text{ GPa}$, $C_{12}=100.29\text{ GPa}$, $C_{13}=141.72\text{ GPa}$, $C_{33}=480.01\text{ GPa}$, $C_{44}=272.40\text{ GPa}$,采用 Hill 模型计算得到体积模量 $B_H=272.70\text{ GPa}$,剪切模量 $G_H=244.09\text{ GPa}$,杨氏模量 $E_H=564.00\text{ GPa}$,泊松比 $\nu_H=0.115$;并在 $0\sim 200\text{ GPa}$ 的压强下,分析了 HfB₂ 晶体的弹性性质,结果表明在 $0\sim 200\text{ GPa}$ 压强下 HfB₂ 晶体结构稳定,没有发生相变,且随着压强的增大,各弹性常量都随之增大;在零压下,运用模守恒赝势下的有限位移理论计算了六方 HfB₂ 晶体的声子色散关系,得到带隙为 $3.36\times 10^{12}\text{ Hz}$;根据准谐德拜近似,由声子态密度计算得到 HfB₂ 的焓与熵随温度升高而增大,自由能随温度增加而减小;等容热容随温度的升高而增大,逐渐趋近经典极限值,与 Dulong-Petit 定律一致。本研究的创新之处在于对不同压强下的弹性性质进行了分析和对晶体的热力学性质进行了更进一步的研究,期望本研究的计算结果能为 HfB₂ 晶体材料的应用提供有益参考。

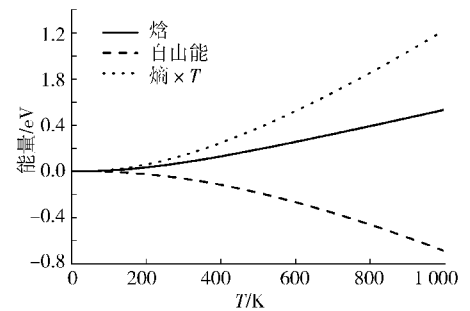


图 6 HfB₂ 的焓、自由能、熵 $\times T$ 随 T 变化关系

Fig. 6 Enthalpy, free energy and entropy of HfB₂ under different temperature

参考文献:

- [1] 蒋丹宇. 钨化合物在先进陶瓷中的应用[J]. 稀有金属快报, 2007, 26(1): 22-27.
JIANG D Y. The brief introduction of the application of Hafnium compounds in fine ceramics[J]. Rare Metals Letters, 2007, 26(1): 22-27.
- [2] ZHANG G J, GUO W M, NI D W, et al. Ultra high temperature ceramics (UHTCs) based on ZrB₂ and HfB₂ systems: powder synthesis, densification and mechanical properties [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2009, 176(1): 012041.
- [3] HAYAMI W, AIZAWA T, TANAKA T, et al. Theoretical study of the electronic structures of HfB₂(0001)-X(X=Li-Ne) surfaces [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(39): 15233-15237.
- [4] 李金平, 韩杰才, 李庆芬, 等. 双相颗粒混杂增韧 HfB₂ 陶瓷复合材料的研究[J]. 材料工程, 2006(1): 24-26.
LI J P, HAN J C, LI Q F, et al. Study of two phase particle softening HfB₂ composites [J]. Journal of Materials Engineering, 2006(1): 24-26.
- [5] 魏春城, 田贵山, 孟凡涛, 等. 硼化钨粉体的制备与表征[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(1): 98-101.
WEI C C, TIAN G S, MENG F T, et al. Preparation and characterization of HfB₂ powder [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2009, 28(1): 98-101.
- [6] 张颖, 宋胜东, 许珂洲, 等. 还原反应制备硼化钨粉体的研究 [J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(2): 436-439.
ZHANG Y, SONG S D, XU K Z, et al. Investigation on synthesis of hafnium diboride powder by reductive reaction [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(2): 436-439.
- [7] 姚栋嘉, 李贺军, 刘磊, 等. 溶胶-凝胶法制备 HfB₂ 粉体及其氧化行为 [J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(12): 2594-2597.
YAO D J, LI H J, LIU L, et al. HfB₂ prepared by Sol-Gel method and its oxidation behavior [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(12): 2594-2597.
- [8] 郭朝邦. HfB₂ 材料研究进展 [J]. 战术导弹技术, 2010(4): 32-35.
GUO C B. Recent development in HfB₂ materials [J]. Tactical Missile Technology, 2010(4): 32-35.
- [9] 翁凌, 张幸红, 韩文波. 烧结助剂对 HfB₂-SiC 基超高温陶瓷组织和性能的影响研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(A02): 16-19.
WENG L, ZHANG X H, HAN W B. The effect of sintering aids on microstructure and mechanical properties of HfB₂-SiC composites [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(A02): 16-19.
- [10] 杨晴晴, 唐竹兴. 注凝成型制备 HfB₂-SiC 复合陶瓷 [J]. 现代技术陶瓷, 2008(4): 7-9.
YANG Q Q, TANG Z X. Study on Gel-Casting processing of HfB₂-SiC composites [J]. Advanced Ceramics, 2008(4): 7-9.
- [11] 唐竹兴, 杨晴晴, 杨赞中. MoSi₂ 对注凝成型 HfB₂ 超高温陶瓷材料性能的影响 [J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(5): 930-934.
TANG Z X, YANG Q Q, YANG Z Z. Effects of MoSi₂ additive on the properties of HfB₂ ultra high temperature ce-

- ramics produced by Gel-gasting[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2009, 28(5): 930-934.
- [12] 赵则祥, 胡勇, 王海容, 等. 用纳米压入法测量硼化铪涂层的弹性模量[J]. 机械强度, 2003, 25(5): 587-590.
ZHAO Z X, HU Y, WANG H R, et al. Measuring the elastic modulus of HfB_2 coating using nanoindentation[J]. Journal of Mechanical Strength, 2003, 25(5): 587-590.
- [13] ZHANG X, LUO X, HAN J, et al. Electronic structure, elasticity and hardness of diborides of zirconium and hafnium: first principles calculations[J]. Computational Materials Science, 2008, 44(2): 411-421.
- [14] 刘其军, 刘正堂, 冯丽萍. 六方 HfB_2 弹性性质、电子结构和光学性质的第一性原理计算[J]. 三峡大学学报(自然科学版), 2010, 32(5): 65-70.
LIU Q J, LIU Z T, FENG L P. First-principles calculation of elastic properties, structure and optical properties of hexagonal HfB_2 [J]. Journal of China Three Gorges University (Natural Sciences), 2010, 32(5): 65-70.
- [15] 赵立凯, 赵二俊, 武志坚. 5d 过渡金属二硼化物的结构和热、力学性质的第一性原理计算[J]. 物理学报, 2013, 62(4): 046201.
ZHAO L K, ZHAO E J, WU Z J. First-principles calculations of structural thermodynamic and mechanical properties of 5d transitional metal diborides[J]. Acta Phys Sin, 2013, 62(4): 046201.
- [16] DELIGOZ E, COLAKOGLU K, CIFTCI Y O. Lattice dynamical and thermodynamical properties of HfB_2 and TaB_2 compounds[J]. Computational Materials Science, 2010, 47(4): 875-880.
- [17] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. Physical Review B, 1999, 59(3): 1758-1775.
- [18] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. Physical Review B, 1990, 41(11): 7892-7895.
- [19] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Physical Review B, 1976, 13(12): 5188-5192.
- [20] HILL R. The elastic behavior of a crystalline aggregate[J]. Proceedings of the Physical Society Section A, 1952, 65(5): 349-354.
- [21] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. Journal of Physical: Condensed Matter, 2002, 14(11): 2717-2744.
- [22] KUGAI L N. Chemical stability of borides of transition metals of groups IV-VI in alkaline solutions[J]. Inst of Problems in Materials Science, Kiev, 1972, 8: 669-670.
- [23] SINKO G V, SMIRNOV N A. Abinitio calculations of elastic constants and thermodynamic properties of bcc, fcc, and hcp Al crystals under pressure[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14(29): 6989-7005.
- [24] 黄昆, 韩汝琦. 固体物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988.
HUANG K, HAN R Q. Solid state physics[M]. Beijing: Higher Education Press, 1988.

First-principles Calculation of Elastic Properties and Thermodynamic Properties of Hexagonal HfB_2

LIU Futi, SUN Jinbiao, ZENG Wei

(College of Physics and Electronic Engineering, Yibin University, Yibin Sichuan 644000, China)

Abstract: [Purposes] To investigate elastic properties and thermodynamic properties of hexagonal HfB_2 . [Methods] Based on the density functional theory, the optimized structure and elastic constants of hexagonal HfB_2 were calculated by using the plane wave ultrasoft pseudo potential method. In the range of 0~200 GPa pressure, the elastic constants, elastic modulus, shear modulus and young's modulus were calculated under different pressure. The phonon dispersion spectrum and phonon density of states of hexagonal HfB_2 were calculated by using norm-conserving pseudopotential the finite displacement theory. According to the quasi harmonic approximation, the enthalpy, entropy, free energy, and heat capacity with the change of temperature from phonon density of states were calculated. [Findings] When the pressure is zero, $C_{11} = 606.70$ GPa, $C_{12} = 100.29$ GPa, $C_{13} = 141.72$ GPa, $C_{33} = 480.01$ GPa, $C_{44} = 272.40$ GPa, $B_H = 272.70$ GPa, $G_H = 244.09$ GPa, $E_H = 564.00$ GPa, $v_H = 0.115$. The elastic constants, elastic modulus, shear modulus and young's modulus of hexagonal HfB_2 increases with the increase of the pressure. [Conclusions] The crystal structure is stable in the range of 0~200 GPa pressure, there is not a phase transition. The band gap is 3.36×10^{12} Hz under zero pressure; the enthalpy and entropy increases with temperature increasing, free energy decreases with temperature increasing; heat capacity at constant volume increases with the rise of temperature, and gradually approaching the classical limit.

Keywords: hexagonal HfB_2 ; first-principles; elastic properties; thermodynamic properties

(责任编辑 许 甲)