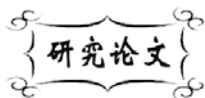


中图分类号: O469  
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2020) 01-0105-08  
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2020.01.003



# 氮掺杂 ZrC 和 TaC 结构和电子性质的 第一性原理研究

刘 尚, 刘士余, 张硕鑫, 严达利, 余 浅, 任海涛, 于 彬, 李德军  
天津师范大学 物理与材料科学学院, 天津 300387

**摘 要:** 为了研究氮 (N) 掺杂对难熔金属碳化物 ZrC 和 TaC 的影响, 本文运用第一性原理超原胞方法 (SC) 和虚晶近似方法 (VCA) 进行了研究。计算了掺杂不同浓度 N 原子的  $ZrC_{1-x}N_x$  和  $TaC_{1-x}N_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 难熔金属碳氮化物的形成能、晶格常数、体积以及电子态密度。形成能计算结果表明  $ZrC_{1-x}N_x$  和  $TaC_{1-x}N_x$  的稳定性随氮浓度的增大而增强; 晶格常数和体积随氮浓度的增大而减小, 结构也越来越稳定; 氮掺杂导致的电子态密度在深能级处的新峰随着氮浓度的增大而变高, 也表明结构更稳定。此外, 比较相同 N 浓度下的  $ZrC_{1-x}N_x$  和  $TaC_{1-x}N_x$ , 发现  $ZrC_{1-x}N_x$  的形成能更低, 因此掺杂相同浓度的 N 时  $ZrC_{1-x}N_x$  更稳定。

**关键词:** 金属碳氮化物; 第一性原理; 杂质形成能; 电子结构

## First-Principles Study on the Structure and Electronic Properties of Nitrogen-Doped ZrC and TaC

LIU Shang, LIU Shi-Yu, ZHANG Shuo-Xin, YAN Da-Li, YU Qian,  
REN Hai-Tao, YU Bin, LI De-Jun

*School of Physics and Materials Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China*

**Abstract:** To investigate the influence of impurity of nitrogen (N) in the cubic ZrC and TaC, first-principle calculations with supercell (SC) method and virtual crystal approximation (VCA) method were performed in the present study. The formation energy, lattice constant, volume and electronic density of states of  $ZrC_{1-x}N_x$  and  $TaC_{1-x}N_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) compounds doped with different concentrations of nitrogen atoms were calculated respectively. The formation energy shows that the stability of  $ZrC_{1-x}N_x$  and  $TaC_{1-x}N_x$  increases with the increase of nitrogen concentration. The lattice

收稿日期: 2019-11-07

收到修改稿日期: 2020-03-02

基金项目: 国家自然科学基金 (61601327; 51772209; 11604244); 天津市自然科学基金 (17JCQNJC01000); 天津师范大学创新基金(52XC1504)。

第一作者: 刘 尚 (1992-), 男, 天津北辰人, 硕士研究生。E-mail: 1029287116@qq.com。

通讯作者: 刘士余 (1981-), 男, 辽宁沈阳人, 副教授。E-mail: llssyy5201314@163.com。

constant and volume decrease with the increase of nitrogen concentration, which indicate the structure becomes more and more stable. The new peak of density of state (DOS) at the deep energy level becomes higher with the increase of nitrogen, which also suggests that the structure is more stable with the increase of nitrogen. In addition, comparing the stability of  $ZrC_{1-x}N_x$  and  $TaC_{1-x}N_x$  at the same N concentration, it was found that the impurity formation energy of  $ZrC_{1-x}N_x$  was lower than that of  $TaC_{1-x}N_x$ , so the  $ZrC_{1-x}N_x$  was more stable.

**Key words:** Metal carbonitrides; First-principles; Impurity formation energy; Electronic structure

难熔金属碳化物和氮化物具有高硬度、脆性、高熔点、良好的电导率和导热性、较高的腐蚀稳定性、高温塑性和低温超导性等性能<sup>[1-5]</sup>, 并且还具有致密的间隙结构和低电阻率等特性。难熔金属碳化物和氮化物由于其良好的性能而持续受到关注, 特别是最近其被广泛应用于极端环境中<sup>[6-8]</sup>。例如, 温度在 1000 K 到 1200 K 的极端摩擦学环境中使用的切削工具就需要具有优异的机械性能和高温耐久性。另一个例子是第四代气冷快堆, 其运行温度在 1300 K 至 1800 K 之间<sup>[9,10]</sup>, 只有基于锆的金属碳化物具有这种应用所必需的高温耐久性和化学稳定性<sup>[9,11,12]</sup>。立方氮化钽材料被发现具有一些潜在的技术应用, 例如工具上的硬质耐磨涂层、X 射线光刻的掩模保护层、薄膜电阻、电子发射器、热电子变压器的阴极材料、生物医学人造心脏瓣膜以及先进陶瓷的研发等<sup>[13-19]</sup>。对于难熔金属碳化物和氮化物已有大量实验研究。Yang 等人<sup>[20]</sup>通过纳米压痕测试和超声技术测量得到了  $ZrC_{1-x}N_x$  的纳米硬度和弹性性质实验结果。Avakyan 等人<sup>[21]</sup>率先采用自扩散高温合成方法得到连续立方 TaC-TaN 固溶体。化学计量立方  $TaC_{1-x}N_x$  首先由 Gololobov 等人<sup>[22]</sup>采用高温高压方式合成。Du 等人<sup>[23]</sup>通过改变氮气和氩气的流速, 溅射 TaC 靶材制备了 C/N 比或 N 含量不同的固溶  $TaC_xN_y$  薄膜, 并分析了其硬度和摩擦学性能对 N 含量的依赖性。

然而, 由于实验的不同以及高温稳定性引起的实验困难, 关于难熔金属碳氮化物的结构稳定性和电子性质的微观本质还不清楚<sup>[24-27]</sup>。因此, 本文运用第一性原理系统地研究了不同浓度下 N 掺杂 ZrC 和 TaC 体系的形成能、晶格常数、体积以及电子态密度的变化, 以确定 N 掺杂 ZrC 和 TaC 体系的稳定性。

## 1 计算方法和模型

本文计算采用基于密度泛函理论 (Density Function Theory, DFT) 框架的超原胞方法 (Supercell, SC) 和虚晶近似方法 (Virtual Crystal Approximation, VCA) 的第一性原理 CASTEP 软件进行<sup>[28-29]</sup>。交接关联势采用了广义梯度近似 (General Gradient Approximation, GGA) 的 PBE 泛函来处理<sup>[30]</sup>。超原胞计算模型是用 N 原子取代 ZrC、TaC 晶胞的 C 原子, 从而获得  $ZrC_{1-x}N_x$  和  $TaC_{1-x}N_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ )。图 1 为掺杂 N 原子浓度为 0、0.25、0.5、0.75 和 1 的  $ZrC_{1-x}N_x$  和  $TaC_{1-x}N_x$  超原胞晶体结构图。而对于虚晶近似方法, 立方相  $ZrC_{1-x}N_x$  和  $TaC_{1-x}N_x$  的 C 原子和 N 原子以原子混合比例为  $(1-x) : x$  占据同一位置<sup>[31-38]</sup>。计算时选取  $15 \times 15 \times 15$  的  $k$  点网格, 以获得良好的收敛结果。在迭代过程中各原子的受力小于 0.01 eV/Å 时, 计算结果收敛。

为了判断非金属 N 原子掺杂金属碳化物的结构是否稳定, 分别计算了掺入不同浓度 N 时  $ZrC_{1-x}N_x$  和  $TaC_{1-x}N_x$  的形成能和杂质形成能。计算公式如下<sup>[39-41]</sup>。

形成能公式:

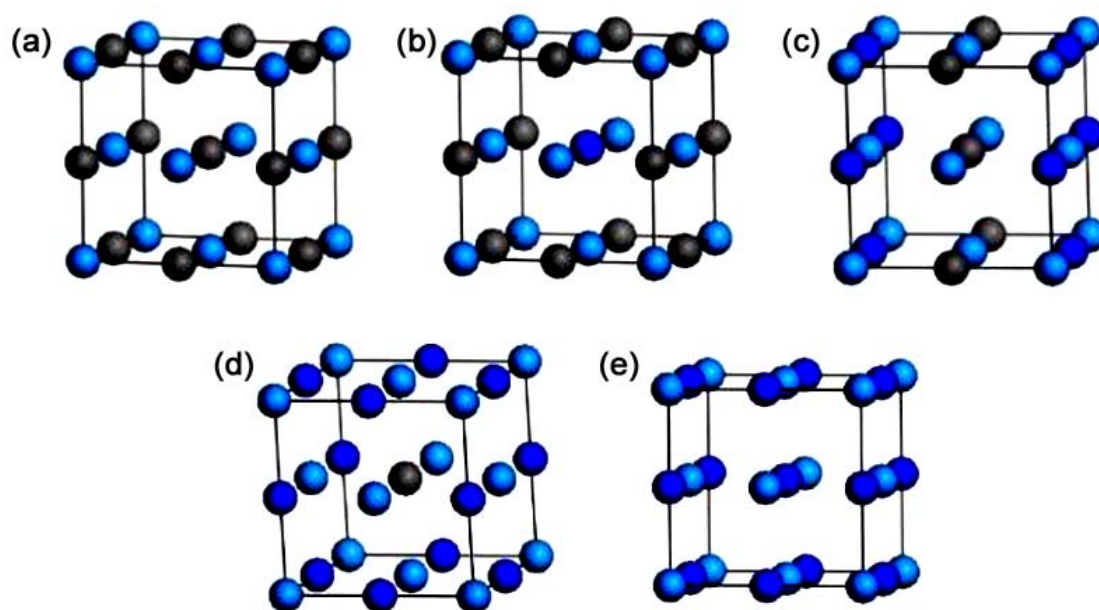


图 1 (a) 纯 ZrC、TaC 和掺杂浓度为 (b)  $x = 0.25$ , (c)  $x = 0.5$ , (d)  $x = 0.75$ , (e)  $x = 1$  的  $ZrC_{1-x}N_x$  和  $TaC_{1-x}N_x$  晶体结构图, 其中浅蓝色表示 Zr (或 Ta), 灰色表示 C, 蓝色表示 N

Figure 1 Crystal structures of (a) pure ZrC and TaC and the super-cells of  $ZrC_{1-x}N_x$  and  $TaC_{1-x}N_x$  for (b)  $x = 0.25$ , (c)  $x = 0.5$ , (d)  $x = 0.75$  and (e)  $x = 1$ , respectively. Zr (or Ta), C and N atoms are represented by light blue, gray, blue spheres, respectively

$$E_{\text{form}} = \frac{E_{\text{tot}}(\text{RM}_x\text{C}_y\text{N}_z) - xE_{\text{tot}}(\text{RM}) - yE_{\text{tot}}(\text{C}) - zE_{\text{tot}}(\text{N})}{x + y + z} \quad (1)$$

杂质形成能公式:

$$E_{\text{imp}} = E_{\text{tot}}(\text{RMC}_{1-x}\text{N}_x) - E_{\text{tot}}(\text{RMC}) + xE_{\text{tot}}(\text{C}) - \frac{x}{2}E_{\text{tot}}(\text{N}_2) \quad (2)$$

式中,  $E_{\text{form}}$  代表形成能;  $E_{\text{imp}}$  代表杂质形成能;  $E_{\text{tot}}(\text{RMC}_{1-x}\text{N}_x)$  代表掺杂 N 原子后整个体系的总能量; RM 代表难熔金属 Zr、Ta;  $E_{\text{tot}}(\text{Zr})$ 、 $E_{\text{tot}}(\text{Ta})$ 、 $E_{\text{tot}}(\text{C})$  分别代表体态 Zr、Ta、C 的原子能量;  $E_{\text{tot}}(\text{N}_2)$  代表一个  $\text{N}_2$  分子的能量。

## 2 计算结果和分析

### 2.1 杂质形成能

为了分析 N 在 ZrC 和 TaC 体系中掺杂的难易程度及掺杂体系的稳定性, 本文运用式 (1) 和式 (2) 分别计算了不同浓度 N 原子掺杂 ZrC 和 TaC 的形成能以及杂质形成能, 结果如图 2 所示。可以看出,  $ZrC_{1-x}N_x$  和  $TaC_{1-x}N_x$  的形成能和杂质形成能均为负值, 这说明 N 掺杂  $ZrC_{1-x}N_x$  和  $TaC_{1-x}N_x$  化合物的生成是容易的。从图 2 曲线的变化趋势也可看出,  $ZrC_{1-x}N_x$  和  $TaC_{1-x}N_x$  的形成能和杂质形成能随着氮浓度  $x$  的增大而不断降低, 因此  $ZrC_{1-x}N_x$  和  $TaC_{1-x}N_x$  的稳定性是随着氮浓度  $x$  的增大而增强的。此外, 通过比较相同 N 浓度下的  $ZrC_{1-x}N_x$  和  $TaC_{1-x}N_x$  形成能及杂质形成能, 可以发现  $ZrC_{1-x}N_x$  的形成能与杂质形成能更低, 因此 ZrC 和 TaC 掺杂相同浓度 N 原子时  $ZrC_{1-x}N_x$  更稳定。

### 2.2 原子结构

采用第一性原理超原胞方法 (SC) 和虚晶近似方法 (VCA) 分别进行了几何结构优化计算。图 3 给出了  $ZrC_{1-x}N_x$  和  $TaC_{1-x}N_x$  两种体系的晶格常数 ( $a$ 、 $b$ 、 $c$ ) 和晶格体积 ( $V$ ) 随着 N 浓度的变化情况。从图 3 可见, 超原胞方法和虚晶近似方法计算结果基本一致, 并且计算得到的晶格常数与可用的实验值也吻合良好 [42-46]。

图 3 整体上可以看出,  $ZrC_{1-x}N_x$  和  $TaC_{1-x}N_x$  体系的晶格常数和体积都是随着氮浓度  $x$  的增大而减小的, 体积和晶格常数逐渐减小, 原子之间的结合会更加紧密, 它们的键长会变短, 因此  $ZrC_{1-x}N_x$  和  $TaC_{1-x}N_x$  体系会更加稳定。这与前面的能量分析得到的结论是一致的。

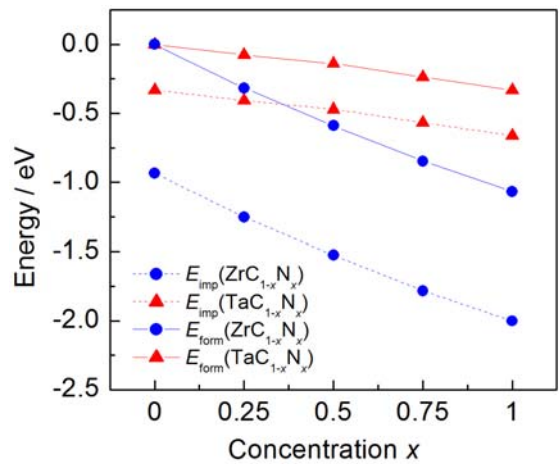


图 2 掺杂不同浓度 N 原子的  $ZrC_{1-x}N_x$  和  $TaC_{1-x}N_x$  形成能 ( $E_{form}$ ) 和杂质形成能 ( $E_{imp}$ )  
Figure 2 Formation energy ( $E_{form}$ ) and impurity formation energy ( $E_{imp}$ ) of  $ZrC_{1-x}N_x$  and  $TaC_{1-x}N_x$  as a function of N content

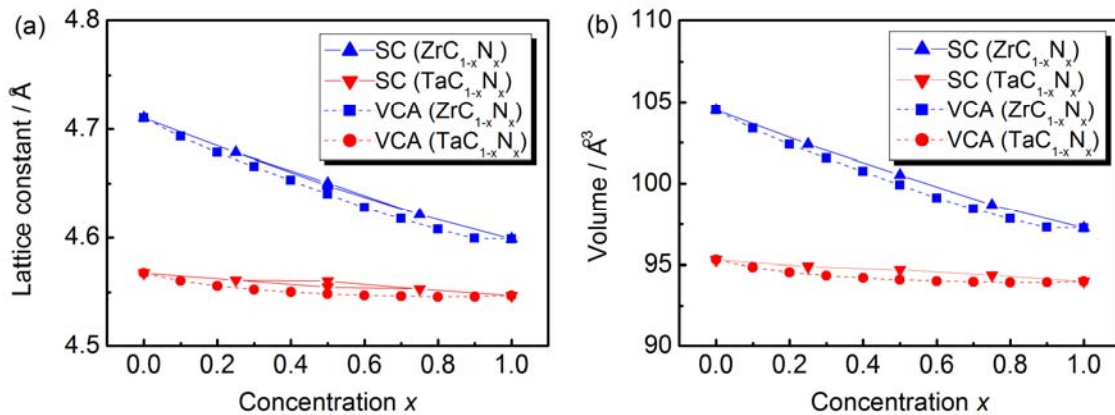


图 3 超原胞 (SC) 和虚晶近似 (VCA) 模型计算得到的掺杂不同 N 浓度  $ZrC_{1-x}N_x$  和  $TaC_{1-x}N_x$  的  
(a) 晶格常数和 (b) 体积

Figure 3 (a) Lattice constants and (b) volumes of  $ZrC_{1-x}N_x$  and  $TaC_{1-x}N_x$  as a function of N content within the super-cell (SC) and virtual crystal approximation (VCA) models

### 2.3 电子态密度

为了进一步探究 N 掺杂对难熔金属碳化物结构稳定性的影响, 我们计算了不同浓度 N 掺杂 ZrC 和 TaC 电子结构的态密度 (Density of States, DOS)。图 4 (a) ~ (e) 分别给出了 ZrC、 $ZrC_{0.75}N_{0.25}$ 、 $ZrC_{0.5}N_{0.5}$ 、 $ZrC_{0.25}N_{0.75}$  和 ZrN 的电子态密度, 图 4 (f) ~ (j) 分别给出了 TaC、 $TaC_{0.75}N_{0.25}$ 、 $TaC_{0.5}N_{0.5}$ 、 $TaC_{0.25}N_{0.75}$  和 TaN 的电子态密度。

通过对比图 4 (a) 和 (b) 可以看出, 在费米能级以下,  $ZrC_{0.75}N_{0.25}$  相对于 ZrC 在  $-14$  eV 处出现了一个新峰, 这个新峰是 N 原子掺杂导致的。由于  $ZrC_{0.75}N_{0.25}$  在深能级处出现了这个新峰, 因此  $ZrC_{0.75}N_{0.25}$  相比于 ZrC 更加稳定。通过对比图 4 (b)、(c)、(d)、(e) 可以看出, 在  $-14$  eV 处的峰值随着 N 浓度的增加而增大, 因此, 氮浓度大的  $ZrC_{1-x}N_x$  总是比浓度小的  $ZrC_{1-x}N_x$  更加稳定。

比较图 4 (f) 和 (g) 可以看出, 在费米能级以下,  $TaC_{0.75}N_{0.25}$  相对于 TaC 在  $-16.3$  eV 处出现了

一个 N 原子掺杂导致的新峰。同理, 由于  $\text{TaC}_{0.75}\text{N}_{0.25}$  在深能级处出现了这个新峰, 因此  $\text{TaC}_{0.75}\text{N}_{0.25}$  相比于  $\text{TaC}$  更加稳定。通过比较图 4 (g)、(h)、(i)、(j) 可以看出, 在  $-16.3 \text{ eV}$  处的峰值随着 N 浓度的增加而增高, 因此, 氮浓度大的  $\text{TaC}_{1-x}\text{N}_x$  总是比浓度小的  $\text{TaC}_{1-x}\text{N}_x$  更加稳定。

综上所述, 随着 N 原子掺杂浓度的增加,  $\text{ZrC}_{1-x}\text{N}_x$  和  $\text{TaC}_{1-x}\text{N}_x$  的结构越来越稳定, 这与前文能量分析的结果相一致。

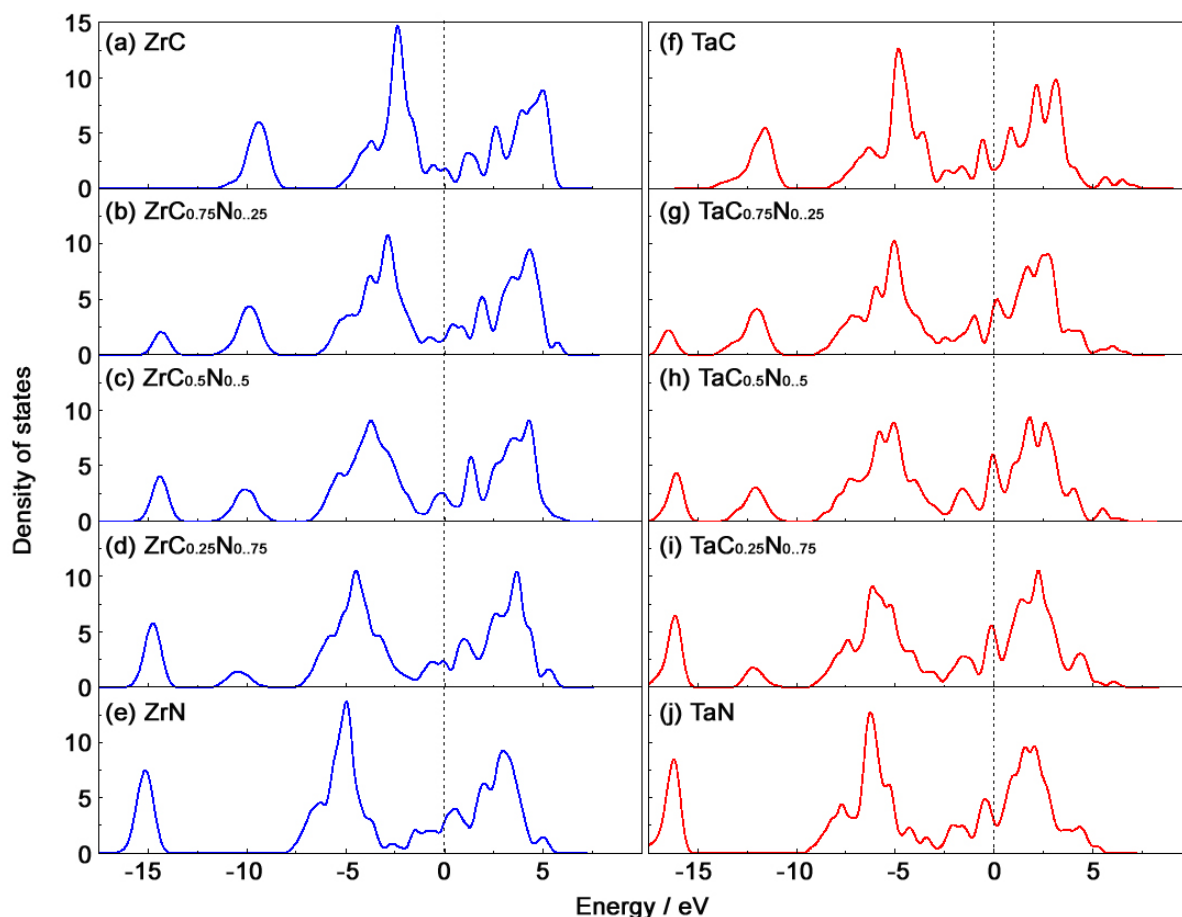


图 4 掺杂不同浓度 N 原子的  $\text{ZrC}_{1-x}\text{N}_x$  和  $\text{TaC}_{1-x}\text{N}_x$  电子态密度图

Figure 4 Density of states (DOS) of  $\text{ZrC}_{1-x}\text{N}_x$  and  $\text{TaC}_{1-x}\text{N}_x$  with different N concentrations: (a, f)  $x = 0$ ; (b, g)  $x = 0.25$ ; (c, h)  $x = 0.5$ ; (d, i)  $x = 0.75$ ; (e, j)  $x = 1$

### 3 结论

本文采用了第一性原理超原胞和虚晶近似方法, 研究了难熔金属碳氮化物中氮浓度对体系稳定性的影响, 计算了  $\text{ZrC}_{1-x}\text{N}_x$  和  $\text{TaC}_{1-x}\text{N}_x$  化合物的形成能, 晶格常数和态密度。结果表明:  $\text{ZrC}_{1-x}\text{N}_x$  和  $\text{TaC}_{1-x}\text{N}_x$  的杂质形成能随着氮浓度  $x$  的增大而减小, 说明  $\text{ZrC}_{1-x}\text{N}_x$  和  $\text{TaC}_{1-x}\text{N}_x$  的稳定性随着氮浓度  $x$  的增大而增强。通过比较杂质形成能还可发现当 N 掺杂浓度相同时,  $\text{ZrC}_{1-x}\text{N}_x$  比  $\text{TaC}_{1-x}\text{N}_x$  的杂质形成能更低, 因此  $\text{ZrC}_{1-x}\text{N}_x$  结构更稳定。 $\text{ZrC}_{1-x}\text{N}_x$  和  $\text{TaC}_{1-x}\text{N}_x$  体系的晶格常数和体积随着氮浓度  $x$  的增大而减小, 因此  $\text{ZrC}_{1-x}\text{N}_x$  和  $\text{TaC}_{1-x}\text{N}_x$  体系也会越来越稳定。氮掺杂导致的电子态密度在深能级处的新峰随着氮浓度的增大而变高, 这也表明结构更稳定。总之, 三种分析的结果都一致地表明  $\text{ZrC}_{1-x}\text{N}_x$  和  $\text{TaC}_{1-x}\text{N}_x$  会随着氮浓度  $x$  的增大而变得越来越稳定, 这可以为金属碳氮化物的实验研究提供一定的理论基础。

## 参考文献

- [1] YEON SH, AHN W, SHIN KH, et al. Carbide-derived carbon/sulfur composite cathode for multi-layer separator assembled Li-S battery [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2015, 32 (5): 867–873.
- [2] UPADHYAYA GS. Materials science of cemented carbides: an overview [J]. *Materials & Design*, 2011, 22 (6): 483–489.
- [3] GENDRE M, MAITRE A, TROLLIARD G. Synthesis of zirconium oxycarbide ( $ZrC_xO_y$ ) powders: influence of stoichiometry on densification kinetics during spark plasma sintering and on mechanical properties [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31 (13): 2377–2385.
- [4] KIM DW, LEE DK, IHM SK. Preparation of mo nitride catalysts and their applications to the hydrotreating of indole and benzothiophene [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2002, 19 (4): 587–592.
- [5] CHOI JG. X-ray photoelectron spectroscopic characterization of molybdenum nitride thin films [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2011, 28 (4): 1133–1138.
- [6] CARDINAL S, MALCHERE A, GARNIER V, et al. Microstructure and mechanical properties of TiC-TiN based cermets for tools application [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009, 27 (3): 521–527.
- [7] KIM J, KANG S. Microstructure evolution and mechanical properties of  $(Ti_{0.93}W_{0.07})C-xWC-20Ni$  cermets [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528 (7): 3090–3095.
- [8] KIM J, SEO M, KANG S. Microstructure and mechanical properties of Ti-based solid-solution cermets [J]. *Materials Science and Engineering*, 2011, 528 (6): 2517–2521.
- [9] MEYER MK, FIELDING R, GAN J. Fuel development for gas-cooled fast reactors [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, 371 (1): 281–287.
- [10] HARRISON R, RAPAUD O, PRADEILLES N, et al. On the fabrication of  $ZrC_xN_y$  from  $ZrO_2$  via two-step carbothermic reduction–nitridation [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35 (5): 1413–1421.
- [11] BURGHARTS M, LEDERGERBER G, HEIN H, et al. Some aspects of the use of ZrN as an inert matrix for actinide fuels [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2001, 288 (2): 233–236.
- [12] HARRISON RW, LEE WE. Processing and properties of ZrC, ZrN and ZrCN ceramics: a review [J]. *Advances in Applied Ceramics*, 2016, 115 (5): 294–307.
- [13] SHIN CS, GALL D, DESJARDINS P, et al. Growth and physical properties of epitaxial metastable cubic TaN(001) [J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 75 (24): 3808–3812.
- [14] IGNATENKO P, KIYAKHINAL N, BADEKIN M. Structure and properties of metal nitride films produced by ion implantation [J]. *Inorganic Materials*, 2005, 41 (1): 36–41.
- [15] LI JP, HAN JC, MENG SH, et al. Optical properties of monoclinic  $HfO_2$  studied by first-principles local density approximation +U approach [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2017, 6 (1): 43–49.
- [16] HONG WH, GUI KX, HU P, et al. Preparation and characterization of  $ZrB_2-SiC-Cf$  composites sintered at 1450 °C [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2017, 6 (2): 110–119.
- [17] GUI KX, LIU FY, WANG G, et al. Microstructural evolution and performance of carbon fiber-toughened  $ZrB_2$  ceramics with SiC or  $ZrSi_2$  additive [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2018, 7 (4): 343–351.
- [18] XUE CQ, ZHOU H, HU J, et al. Fabrication and microstructure of  $ZrB_2-ZrC-SiC$  coatings on C/C composites by reactive melt infiltration using  $ZrSi_2$  alloy [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2018, 7 (1): 64–71.
- [19] 陈进峰, 胡前库, 周爱国. 二维碳化物与石墨烯相互作用的第一性原理研究[J]. *现代技术陶瓷*, 2017, 38 (1): 57–63.
- [20] YANG Q, LENGAUER W, KOCH T, et al. Hardness and elastic properties of  $Ti(C_xN_{1-x})$ ,  $Zr(C_xN_{1-x})$  and  $Hf(C_xN_{1-x})$  [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 309 (1): 5–9.
- [21] AVAKYAN AB, BAGRAMYAN AR, BOROVINSKAYA IP, et al. Synthesis of carbonitrides of transition metals [J]. *Institute of Chemical Physics of the USSR*, 1975, 98–113.
- [22] GOLOLOBOV EM, SHIPILO VB, SEDRENOK NI, et al. The method of synthesis of metallic

- carbonitrides; 苏联 USSR722341[P]. 1979-11-21.
- [23] DU SX, ZHANG K, MENG QN, et al. N dependent tribochemistry: achieving superhard wear-resistant low-friction TaC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films [J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 328 (15): 378-389.
- [24] BINDER S, LENGAURE W, ETTMAYER P, et al. Phase equilibria in the systems TiCN, ZrCN and HfCN [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1995, 217 (1): 128-136.
- [25] AZHARI I E, BARRIRERO J, GARCIA JS, et al. Atom probe tomography investigations on grain boundary segregation in polycrystalline Ti(C,N) and Zr(C,N) CVD coatings [J]. Scripta Materialia, 2019, 162 (15): 335-340.
- [26] AZHARI IE, GARCIA J, ZAMANZADE M, et al. Investigations on micro-mechanical properties of polycrystalline Ti(C,N) and Zr(C,N) coatings [J]. Acta Materialia, 2018, 149 (1): 364-376.
- [27] SILVA E, FIGUEIREOR MRD, FRANZ R, et al. Structure-property relations in ZrCN coatings for tribological applications [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205 (7): 2134-2141.
- [28] SEGALL MD, LINDAN PLD, PROBERT MJ, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP Code [J]. Journal of Physics: Condensed Matters, 2002, 14 (8): 2717-2744.
- [29] MILMAN V, WINKLER B, WHITE JA, et al. Electronic structure, properties, and phase stability of inorganic crystals: a pseudopotential plane-wave study [J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2000, 77 (5): 895-910.
- [30] VANDERBUILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. Physical Review B, 1990, 41 (11): 7892-7895.
- [31] LIU SY, LIU S, LI DJ, et al. Structure, phase transition, and electronic properties of K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> solid solutions from first-principles theory [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97 (12): 4019-4023.
- [32] LIU SY, ZHANG E, LIU S, et al. Composition- and pressure-induced relaxor ferroelectrics: first-principles calculations and Landau-Devonshire theory [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99 (10): 3336-3342.
- [33] LIU SY, MENG Y, LIU S, et al. Phase stability, electronic structures, and superconductivity properties of the BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> and Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub> perovskites [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100 (3): 1221-1230.
- [34] LIU SY, MENG Y, LIU S, et al. Compositional phase diagram and microscopic mechanism of Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub> relaxor ferroelectrics [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19 (33): 22190-22196.
- [35] LIU SY, CHEN QY, LIU S, et al. Electronic structures and transition temperatures of high-T<sub>c</sub> cuprate superconductors from first-principles calculations and Landau theory [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 764 (5): 869-880.
- [36] LIU SY, YU DS, LV YK, et al. Ab initio study of magnetoelectric coupling in La<sub>0.66</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>/PbZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> multiferroic heterostructures [J]. Chinese Physics B, 2012, 22 (5): No. 017702.
- [37] 邵庆生, 刘士余, 赵辉, 等. 三方和四方相 PbZr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> 的结构稳定性和电子结构的第一性原理研究 [J]. 物理学报, 2012, 61 (4): No. 047103.
- [38] 刘士余, 余大书, 吕跃凯, 等. 四方和正交以及单斜相 K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> 的结构稳定性和电子结构的第一性原理研究 [J]. 物理学报, 2013, 62 (17): No. 177102.
- [39] LIU SY, SHANG JX, WANG FH, et al. Surface segregation of Si and its effect on oxygen adsorption on a  $\gamma$ -TiAl(111) surface from first principles [J]. Journal of Physics: Condensed Matters, 2009, 21 (22): No. 225005.
- [40] 尚家香, 喻显扬. 3d 过渡金属在 NiAl 中的占位及对键合性质的影响[J]. 物理学报, 2008, 57 (4): 2380-2385.
- [41] 尚家香, 于潭波. NiAl 和 Cr 材料中 H 原子间隙的第一性原理计算[J]. 物理学报, 2009, 58 (2): 1179-1784.
- [42] LAWSON A, BUTT D, RICHARDSON J, et al. Thermal expansion and atomic vibrations of zirconium carbide to 1600 K [J]. Philosophical Magazine, 2007, 87 (17): 2507-2519.

- [43] CHANG R, GRAHAM LJ. Low-temperature elastic properties of ZrC and TiC [J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 37: 3778–3780.
- [44] CHEN XJ, STRUZHUKIN VV, WU Z, et al. Hard superconducting nitrides [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of American*, 2005, 102 (9): 3198–3201.
- [45] BOWMAN AL. The variation of lattice parameter with carbon of tantalum carbide [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1961, 65 (21): 1596–1598.
- [46] NIE HB, XU SY, WANG SJ, et al. Structural and electrical properties of tantalum nitride thin films fabricated by using reactive radio-frequency magnetron sputtering [J]. *Applied Physics A*, 2001, 73 (2): 229–236.