

硫族 MAX 相硼化物的物相稳定性和性能预测

张宇晨¹, 陆知遥¹, 赫晓东¹, 宋广平¹,
朱春城², 郑永挺¹, 柏跃磊¹

(1. 哈尔滨工业大学 特种环境复合材料技术国家级重点实验室/复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150080; 2. 哈尔滨师范大学 化学与化工学院, 哈尔滨 150025)

摘要: Zr_2SB 、 Hf_2SB 、 Zr_2SeB 、 Hf_2SeB 、 Hf_2TeB 都是近期发现的硫族 MAX 相硼化物, 与典型 MAX 相相比, 具有明显不同的性质, 因此备受人们关注。本文采用第一性原理并结合“线性优化法”、键刚度模型和准简谐近似研究了 MAX 相硼化物($M = Zr, Hf$; $A = S, Se, Te$)的物相稳定性、力学性能和热性能。理论分析结果与目前可用的实验结果一致。经热力学和本征稳定性分析后发现, 只有 M_2AB 可以稳定存在。较短的 $M-A$ 键与 $M-B$ 键长使 Hf 系化合物的键刚度高于 Zr 系化合物, 这也同样导致 Hf 系化合物的硬度高于 Zr 系。随着 A 元素由 S 到 Se 再到 Te, $M-B$ 与 $M-A$ 键长逐渐增加, 键刚度减小导致弹性模量降低。而且, 这些化合物的体积模量取决于其平均化学键刚度。更加重要的是, 最弱键和最强键的刚度比(k_{min}/k_{max})较高, 显示这些 MAX 相硼化物不同于传统 MAX 相, 均呈本征脆性。考虑晶格振动(声子)和电子激发的贡献后计算得到 M_2AB 等压热容及热膨胀系数(TEC), 均在 300 K 以下随温度升高先快速上升后上升速率逐渐降低, 这与其它 MAX 相类似。较低的键刚度导致 Zr 系 MAX 相硼化物的平均线热膨胀系数整体上高于 Hf 系, 而且在 300~1300 K 区间与大部分 MAX 和 MAB 相一致。

关键词: 第一性原理; MAX 相硼化物; 物相稳定性; 力学行为; 热学性能

中图分类号: TQ134 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)02-0225-08

Predictions of Phase Stability and Properties of S-group Elements Containing MAX Borides

ZHANG Yuchen¹, LU Zhiyao¹, HE Xiaodong¹, SONG Guangping¹,
ZHU Chuncheng², ZHENG Yongting¹, BAI Yuelei¹

(1. National Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Composites in Special Environments/Center for Composite Materials and Structures, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Normal University, Harbin 150025, China)

Abstract: Zr_2SB , Hf_2SB , Zr_2SeB , Hf_2SeB , and Hf_2TeB are all recently discovered S-group elements containing MAX-phase borides, which attract much attention since the MAX phase borides are significantly unlike the typical MAX phases. Here, the phase stability, mechanical properties and thermal properties of MAX phase borides ($M = Zr, Hf$, $A = S, Se, Te$) were studied by using first principles and "linear optimization method", bond stiffness model and

收稿日期: 2023-04-14; 收到修改稿日期: 2023-07-07; 网络出版日期: 2023-08-21

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51972080); 特种环境复合材料技术国家级重点实验室基金(JCKYS2022603C028)
National Natural Science Foundation of China (51972080); National Key Laboratory Fund of Special Environmental Composites Technology (JCKYS2022603C028)

作者简介: 张宇晨(2001-), 男, 本科生. E-mail: 1696409105@qq.com

ZHANG Yuchen(2001-), male, undergraduate student. E-mail: 1696409105@qq.com

通信作者: 柏跃磊, 教授. E-mail: baiyl@hit.edu.cn

BAI Yuelei, professor. E-mail: baiyl@hit.edu.cn

quasi-simple harmonic approximation. The results of the theoretical analysis were consistent with the currently available experimental results. Only M_2AB was found to be stable after thermodynamic and intrinsic stability analysis. The shorter M–A bond and M–B bond lengths cause bond stiffness of Hf lineage higher than that of Zr, which also leads to the higher hardness of Hf lineage compound than that of Zr. the A site element goes from S to Se and to Te, the bond lengths of M–B and M–A are gradually increased, which lead to decrease in the elastic modulus. Moreover, the bulk modulus of these compounds is determined by their average chemical bond stiffness. Importantly, the high k_{\min}/k_{\max} (stiffness ratio of the weakest and the strongest bonds) shows that these MAX phases are inherently brittle, different from conventional MAX phase. Including the contribution of lattice vibration (phonon) and electron excitation, the isobaric heat capacity and heat expansion coefficient of M_2AB increase rapidly with increasing the temperature below 300 K and then the rise rate gradually decreases, similar to other MAX phases. Lower bond stiffness results in an overall higher TEC of MAX phase borides in the Zr lineage than in the Hf lineage. The TEC values of these compounds in the 300–1300 K interval are consistent with most of the MAX and MAB phases.

Key words: first-principle; MAX phase boride; phase stability; mechanical property; thermal property

以二元碳化物、氮化物以及硼化物为代表的超高温陶瓷(Ultra-High Temperature Ceramics, UHTCs)具有高熔点、高硬度、耐烧蚀^[1-2]和耐磨损等突出优点,已经成为高超音速飞行器热结构部件的理想候选材料^[3]。其本征脆性和较差的高温抗氧化性能^[4]是实现工程应用的主要障碍,因此迫切需要对这类材料进行改性以满足日益增长的工程需求。

一类新型三元层状过渡金属碳化物和氮化物 $M_{n+1}AX_n$ 相(简称 MAX 相, 其中 M 为过渡金属元素, A 是 IIIA 到 VIA 主族元素, X 是 C 或 N, $n=1\sim3$)的高断裂韧性^[5]和高损伤容限^[6]提供了一种原子尺度的增韧方法,即在二元碳化物或氮化物的晶格中引入一层主族元素原子,形成具有弱结合的纳米层状结构,可以显著提高裂纹扩展所需能量。2019 年, Nb_2SB ^[7]的成功合成使人们认识到 MAX 相硼化物的存在。接下来, Zr_2SB ^[8]、 Hf_2SB ^[8]、 Zr_2SeB ^[9]、 Hf_2SeB ^[9]和 Hf_2TeB ^[10]等陆续被发现。

尽管已发现的 MAX 相硼化物具有典型的六方 MAX 相晶体结构(空间群为 P63/mmc),但是它们的性能与典型 MAX 相明显不同,特别是在硬度、断裂韧性和损伤容限方面。 Nb_2SB ^[11]与 Zr_2SB ^[12]的实验结果显示, MAX 相硼化物的维氏硬度在 9~12 GPa 范围,超过典型 MAX 相(2~8 GPa)^[13];维氏压痕中压痕角处出现宏观主裂纹也表明其本征脆性,类似于传统陶瓷而不同于典型 MAX 相化合物^[14]。除此之外,其断裂韧性测量值($3\sim5\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)也明显低于典型 MAX 相($6\sim9\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)^[13]。然而, MAX 相硼化物是否都具备相对高硬度和低韧性的特性以及上述异常性能尚待研究。

基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)的第一性原理方法可以克服传统实验需要借助经验并耗费大量人力、物力和时间的不足,而且可以精确计算材料的性质,它已经被广泛应用于材料设计和性能预测^[15],在 MAX 相研究中也发挥了重要作用^[16]。例如,利用晶格动力学^[17]并考虑所有竞争相的热力学稳定性^[18]可以精确预测化合物的物相稳定性;采用准谐波近似(QHA)可精确预测热膨胀和热容等热学性能^[19]。最近,利用键刚度模型^[6, 20]能很好地揭示出 MAX 相的断裂韧性和损伤容限决定于最弱键和最强键的刚度比(k_{\min}/k_{\max})^[21]:当 $k_{\min}/k_{\max}\leq 1/2$ 时,维氏压痕角处不会出现明显的压痕裂纹,表现出高断裂韧性,如 Ti_2AlC 等典型的 MAX 相;当 $k_{\min}/k_{\max}> 1/2$ 时,维氏压痕角处会出现宏观裂纹,断裂韧性也显著降低。最近的研究进一步显示,三元层状陶瓷的断裂韧度随 k_{\min}/k_{\max} 的增加而降低^[22]。

本工作采用密度泛函理论(DFT)首先研究了含硫族元素(S, Se, Te)MAX 相硼化物的物相稳定性,然后结合键刚度模型和 QHA 预测了稳定相的弹性性能、本征脆性和热学性能。这些理论分析结果与现有的实验数据一致,将有助于更好地理解 MAX 相硼化物,激发对其开展更多的理论和实验研究。

1 计算理论和参数设置

1.1 DFT 设置

本研究所有的第一性原理计算采用基于赝势平

面波方法的 VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package) 软件包完成^[23]。电子和离子之间的作用采用投影缀加平面波方法(PAW)^[24]处理, 其中截断能设为 450 eV。而交换关联能使用 PBE^[25]形式的广义梯度近似(GGA)^[26]表示。布里渊区的 \mathbf{k} 点积分采样采用 Monkhorst-Pack 方法, 网格设为 $10 \times 10 \times 3$ 。收敛性测试表明, 该设置使总能量变化 $< 1 \times 10^{-3}$ eV/atom。结构优化时采用的收敛准则为: 离子弛豫过程的总能量变化 $< 1 \times 10^{-3}$ eV/atom, 电子弛豫过程总能量变化 $< 1 \times 10^{-6}$ eV/atom, 作用于原子上的 Hellmann-Feynman 力 < 0.01 eV/Å。

本文利用 PHONOPY 软件包基于有限位移法计算声子^[27]。在所构建的 $3 \times 3 \times 1$ 超胞中采用 $3 \times 3 \times 3$ 的 \mathbf{k} 点网格, 最大位移设为 0.01 Å。使用直接法计算作用于原子上的 Hellmann-Feynman 力, 进而得出力常数矩阵。采用 6 个高对称点计算声子色散曲线, 路径为 $\Gamma(0\ 0\ 0)$, $A(0\ 0\ 0.5)$, $H(1/3\ 1/3\ 0.5)$, $K(1/3\ 1/3\ 0)$, $\Gamma(0\ 0\ 0)$, $M(0.5\ 0\ 0)$, $L(0.5\ 0\ 0.5)$, $H(1/3\ 1/3\ 0.5)$ 。采用 VASP 计算总能, 收敛条件设为总能量变化 $< 10^{-8}$ eV。

1.2 物相稳定性

本文主要从热力学稳定性和本征稳定性角度研究 211 型、312 型及 413 型 MAX 相硼化物($M = \text{Zr, Hf}$; $A = \text{S, Se, Te}$)的稳定性。热力学稳定性是指目标相比体系中其它所有竞争相及其组合具有更低的能量。采用 Dahlqvist 等^[18]提出的“线性优化法”确定具有给定化学组成(b^M, b^A 和 b^X)MAX 相的最具竞争相组合(体系能量最低), 即:

$$\min E_{\text{comp}}(b^M, b^A, b^X) = \sum_{i=1}^n x_i E_i \quad (1)$$

其中, E_{comp} 是竞争相组合的能量, x_i 和 E_i 分别是竞争相 i 的数量和对应的能量。该方程受到质量守恒的约束, 即:

$$x_i \geq 0, b^M = \sum_{i=1}^n x_i^M, b^A = \sum_{i=1}^n x_i^A, b^X = \sum_{i=1}^n x_i^X \quad (2)$$

例如, 对于 211 相, $b^M = 2, b^A = 1, b^X = 1$ 。因此, 任一 MAX 相相对最稳定竞争相组合的形成焓 ΔE_{comp} 可根据下式计算:

$$\Delta H_{\text{comp}} = E_{\text{MAX}} - \min E_{\text{comp}}(b^M, b^A, b^X) \quad (3)$$

其中, E_{MAX} 为目标 MAX 相的总能量。根据 ΔH_{comp} 的大小判断热力学稳定性。

本征稳定性指的是晶体结构在发生小变形时, 吉布斯自由能处于能量极小值。这是任何一个化合物或结构稳定存在的必要条件。在实际研究中, 通常通过考察晶格动力学(声子)行为来确定: 若某一

化合物(结构)稳定, 则该化合物(结构)中不应出现负频率的声子, 即出现负频率声子意味着该结构不处于局域能量最小值。

1.3 键刚度模型

该模型采用化学键在静水压力(P)作用下的变形抗力(即刚度)表征化学键的强度。具体地, 根据结构优化后的晶格参数与原子内坐标可以方便地得到原子间距离(键长) d 与 P 之间的函数关系, 然后采用二阶多项式函数拟合 P 与 d/d_0 (d_0 为静水压力为 0 时的键长), 可用下式表示^[6]:

$$d/d_0 = C_0 + C_1 P + C_2 P^2 \quad (4)$$

$$k = \left| \frac{d(d/d_0)}{dP} \right|^{-1} = [C_1 + 2C_2 P]^{-1} \quad (5)$$

其中, C_i ($i = 0, 1, 2$) 是二阶多项式的拟合系数, k 为键刚度。

1.4 二阶弹性常数与弹性模量

二阶弹性常数 c_{ij} ^[23]通过对 MAX 相晶格进行有限变形后计算所产生的应力, 再根据应力应变关系拟合来确定。位移步长设为 0.015 Å, 对于每个应变分量分别施加两个正(0.015 Å, 0.03 Å)和两个负(-0.015 Å, -0.03 Å)位移。收敛标准为总能量变化小于 10^{-6} eV/atom。获得 c_{ij} 后, 根据 Voigt-Reuss^[28]近似确定材料的工程弹性模量, 包括体积模量(B)、剪切模量(G)、泊松比(μ)和杨氏模量(E)。

1.5 热学性能

计算热学性质的关键是如何准确计算亥姆霍兹自由能 $F(V, T)$ 。一旦获得 $F(V, T)$, 等压热容 C_p 可由下式获得:

$$C_p = -T \frac{\partial^2 F(V, T)}{\partial T^2}, \quad \frac{\partial F(V, T)}{\partial V} = 0 \quad (6)$$

其中, V 与 T 分别代表体积和温度。

本文采用 QHA 计算 $F(V, T)$ ^[16], 即假设声子频率在某一温度下只与体积相关: $\omega_i = \omega_i(V)$ 。将 $F(V, T)$ 表示为以下各项的和:

$$F(V, T) = E_{\text{tot}}(V) + F_{\text{el}}(V, T) + F_{\text{qha}}(V, T) \quad (7)$$

其中, $E_{\text{tot}}(V)$ 为 0 K 时的总能, $F_{\text{el}}(V, T)$ 是电子激发生成的自由能, $F_{\text{qha}}(V, T)$ 为声子自由能。每个温度下的真实体积必须通过该温度下的最小自由能计算。声子自由能可表示为:

$$F_{\text{qha}}(V, T) = \sum_i \left[\frac{1}{2} \hbar \omega_i + k_B T \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}} \right) \right] \quad (8)$$

其中, \hbar 为约化普朗克常数, k_B 是玻尔兹曼常数。 $F_{\text{el}}(V, T)$ 可以表示为^[29]:

$$F_{el}(V,T) = E_{el}(V,T) - TS_{el}(V,T) \tag{9}$$

其中, $E_{el}(V,T)$ 为自由电子激发产生的能量, $S_{el}(V,T)$ 为电子熵, 其表达式为:

$$S_{el}(V,T) = -gk_B \sum_i \left[f_i(V,T) \ln f_i(V,T) + (1 - f_i(V,T)) \ln(1 - f_i(V,T)) \right] \tag{10}$$

当体系为共线自旋极化系统时, $g = 1$; 当处于非自旋极化系统时, $g = 2$ 。而 $f_i(V,T)$ 为费米-狄拉克统计分布函数^[29]:

$$f_i(V,T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_i(V) - \mu(V)}{T}\right)} \tag{11}$$

其中, $\varepsilon_i(V)$ 可以通过对态密度积分得到。最后, $E_{el}(V,T)$ 由下式给出^[29]:

$$E_{el}(V,T) = g \sum_i f_i(V,T) \varepsilon_i(V) \tag{12}$$

2 结果与讨论

2.1 物相稳定性

M_2AB 、 M_3AB_2 和 M_4AB_3 ($M = \text{Zr, Hf}$; $A = \text{S, Se, Te}$)的 ΔH_{comp} 如表 S1 所示。可以发现, M_3AB_2 和 M_4AB_3 的 $\Delta H_{\text{comp}} > 0 \text{ eV/atom}$, 说明它们具有热力学非稳定性。而 M_2AB 中 Zr_2SB 、 Hf_2SB 、 Zr_2SeB 、 Hf_2SeB 和 Hf_2TeB 的 $\Delta H_{\text{comp}} < 0 \text{ eV/atom}$, 表明它们具有热力学稳定性, 表 1 给出了这些稳定相的晶格常数并与实验值进行了对比。并且, 这些化合物的声子色散曲线(图 S2)中没有出现虚频, 因此也是本征稳定的。该理论分析结果与实验一致: 在该体系中只有这五种化合物在实验中被发现。需要指出的是, 由于高温下的振动熵^[30]和硼空位熵效应^[31]的影响, ΔH_{comp} 在 $0 \sim 0.036 \text{ eV/atom}$ 之间的相也有可能出现在实验中^[32], 因此本文也在后续部分对 $\Delta H_{\text{comp}} = 0.0305 \text{ eV/atom}$ 的 Zr_2TeB 也开展了进一步研究。

表 1 列出了 6 种 MAX 相硼化物的晶格常数。在通常情况下, 较软的 PBE 泛函低估原子间的结合强度, 会导致计算的晶格常数 a 、 c 和体积 V 略高于实验结果。本文的计算结果也基本符合这一规律, 但 Zr_2SeB 的 a 是个例外。除 Zr_2SeB 的 a 值外, 所有情况下晶格常数的计算误差均小于 1%。另外, Zr 系化合物的晶格常数均大于 Hf 系化合物, 且 Zr、Hf 系的晶格常数会随着 A 原子周期数增大而增大。

原子的声子频率主要取决于原子质量和化学键刚度, 以双原子体系为例, 声子频率可以表示为:

$$\omega = \sqrt{k_F \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \tag{13}$$

其中, k_F 为表征原子间作用力的刚度, m_1 , m_2 为原子的质量。不难看出, 声子频率与化学键刚度成正比, 与原子质量负相关。因此, 14 THz 以上的高频声子态主要是由 B 原子振动引起, 这归因于 B 原子的强键合和低质量。另一方面, 由于 M 原子具有较大的原子质量, A 原子质量较大且化学键较弱, 因此 9 THz 以下的声子态主要对应 M 原子和 A 原子振动。同时, 随着 A 原子质量增大, 它的声子频率逐渐降低, 且 Zr 原子(图 S2(a, c, e))的声子频率明显高于更重的 Hf 原子(图 S2(b, d, f))。

2.2 力学性能

表 2 列出了 6 种 MAX 相硼化物的二阶弹性常数和工程弹性模量, 还列出了其它典型 MAX 相碳化物的相应结果作为对比。首先, 本文计算的所有 MAX 相硼化物均满足六方晶体的力学稳定性标准^[33]: $c_{66} = (c_{11} - c_{12})/2 > 0$, $c_{44} > 0$, $(c_{11} + c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2 > 0$, 显示以上 MAX 相硼化物均是力学稳定的。不同于绝大部分典型 MAX 相化合物(如 Ti_3SiC_2 , Hf_2InC 等), 本文所研究的 MAX 相硼化物均有 $c_{33} > c_{11}$, 表明其沿 c 轴方向抵抗正应力的能力强于 a 轴方向。其次, 随着 A 原子周期增加(从 S, Se 到 Te), G 、 B 、 E 均呈现

表 1 M_2AB ($M = \text{Zr, Hf}$; $A = \text{S, Se, Te}$)中形成焓 $\Delta H_{\text{comp}} < 0$ 的化合物

Table 1 M_2AB ($M = \text{Zr, Hf}$; $A = \text{S, Se, Te}$) of which formation enthalpy $\Delta H_{\text{comp}} < 0$

Compound	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	Most competing phases	$\Delta H_{\text{comp}}/(\text{eV} \cdot \text{atom}^{-1})$
Zr_2SB	3.521	12.302	132.12	0.6 Zr_2S + 0.1 Zr_3S_4 + 0.5 ZrB_2	−0.0749
Exp. ^[8]	3.500	12.271	130.19		
Hf_2SB	3.484	12.122	127.40	0.5 Hf_2S + 0.5 HfS + 0.5 HfB_2	−0.0512
Exp. ^[8]	3.467	12.105	126.01		
Zr_2SeB	3.573	12.733	140.78	0.5 Zr_2Se + 0.5 ZrSe + 0.5 ZrB_2	−0.0259
Exp. ^[9]	3.644	12.632	145.27		
Hf_2SeB	3.538	12.544	136.01	0.0185 $\text{Hf}_{23}\text{Se}_{25}$ + 0.5370 Hf_2Se + 0.5 HfB_2	−0.0838
Exp. ^[9]	3.523	12.478	134.11		
Hf_2TeB	3.619	13.239	150.14	0.5 Hf_3Te_2 + 0.5 HfB_2	−0.0100
Exp. ^[10]	3.605	13.127	147.72		

表 2 M_2AB ($M = \text{Zr, Hf}$; $A = \text{S, Se, Te}$)与几种典型 MAX 相的二阶弹性常数与工程弹性模量
Table 2 Second-order elastic constants and engineering elastic moduli of M_2AB ($M = \text{Zr, Hf}$; $A = \text{S, Se, Te}$) and several typical MAX phases

Compound	c_{11}/GPa	c_{12}/GPa	c_{13}/GPa	c_{33}/GPa	c_{44}/GPa	G/GPa	B/GPa	E/GPa	μ	G/B	Ref.
Zr ₂ SB	264	76	91	298	135	108	148	262	0.206	0.730	This work
Hf ₂ SB	296	74	97	318	147	122	160	292	0.196	0.763	This work
Zr ₂ SeB	252	64	83	277	125	105	137	250	0.197	0.766	This work
Hf ₂ SeB	275	66	90	292	134	113	148	270	0.195	0.764	This work
Zr ₂ TeB	198	67	78	225	104	79	118	194	0.226	0.669	This work
Hf ₂ TeB	225	61	88	257	119	93	130	225	0.211	0.715	This work
Ti ₃ SiC ₂	366	94	100	352	153	142	187	339	0.192	0.759	[16]
Ti ₃ GeC ₂	357	94	97	333	143	142	182	340	0.196	0.780	[16]
Hf ₂ InC	309	81	80	273	98	105	152	256	0.21	0.691	[37]
Hf ₂ SnC	251	71	107	238	101	87	145	218	0.25	0.600	[37]

出减小的趋势,这归因于原子间距离变大导致化学键减弱。最后,它们的 G/B 值介于 0.669~0.766 之间,与大部分的 MAX 相基本一致^[34]。值得注意的是,Pugh 等^[35]将 G/B 比用于描述材料的延展性或脆性,即 G/B 比大于临界值 0.57 时,属于脆性材料。但该准则并不适用于 MAX 相和 MAB 相,例如 MoAlB 的 G/B 值为 0.66,仍具有较高的断裂韧性和损伤容限^[36]。

6 种 MAX 相硼化物的 M-A 和 M-B 键长随静水压力的变化如图 S3 所示。在静水压力作用下,键长均逐步减小,但减小速率变小,更小的键长使这些化学键不断变强,这与二阶多项式拟合后的负 C_2 一致。

根据二阶多项式拟合参数(图 S3),采用式(4)和(5)计算出 0 GPa 时的化学键刚度和 k_{\min}/k_{\max} (表 3)。可见,较短的 M-A 键与 M-B 键长使 Hf 系化合物的键刚度高于 Zr 系化合物,与电子结构的分析结果一致^[8, 38]。随着 A 元素由 S 到 Se 再到 Te, M-B 与 M-A 键长逐渐增加,键刚度下降会降低弹性模量(表 2)。但是, M-B 键刚度的变化比 M-A 键更加显著,因此 k_{\min}/k_{\max} 随着 A 元素周期增加,从 0.7241~0.7490 增大到 0.8489~0.8880。显然,如此高的 k_{\min}/k_{\max} 值表明这些 MAX 相硼化物均呈本征脆性,即低断裂韧性和损伤容限。有意思的是,这一预测结果与目前观察到的 MAX 相硼化物实验结果一致:在 Zr₂SB^[12]的维氏压痕对角线处出现了宏观主裂纹。

根据计算出的弹性性能(表 2),本文采用 Chen 和 Gao^[40]的硬度模型计算出这些化合物的微观硬度 H_{micro} ^[39]和宏观硬度 H_{macro} (表 3):

$$H_{\text{micro}} = \frac{(1-2\mu)E}{6(1+\mu)}, H_{\text{macro}} = 2 \left(\left(\frac{G}{B} \right)^2 G \right)^{0.585} - 3 \quad (14)$$

值得注意的是,采用两种模型的计算值(18.40~21.29 GPa)均远高于实验值(9~12 GPa,表 3),说明两种模型对 MAX 硬度的预测精度有待提高,这应该归因于其特有的层状结构和弱结合面^[41]。但是,这些模型仍然可以提供具有相同结构的晶体硬度随元素的变化趋势,即 Hf 系 MAX 相硼化物的硬度在整体上要高于 Zr 系。该变化趋势亦与 Hf 系键刚度较高的结果吻合。

B 与 k 类似的变化趋势说明它们之间存在某种关系。定义平均键刚度 \bar{k} 为 MAX 相硼化物中所有键刚度的平均值,即:

$$\bar{k} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n k_i \quad (15)$$

式中, n 是化学键的数量, k_i 是第 i 个键的刚度。线性拟合后相关系数 R^2 高达 0.97,说明 B 与 \bar{k} 之间存在显著的线性关系(图 1)。由此可以得出结论: MAX 相硼化物的 B 由 \bar{k} 决定。M-B 键刚度较大,对 M_2AB 模量的贡献较多。Miao 等^[38]认为 Hf₂BiB, Hf₂PbB 等 211 相的 M-B 键具有较强的共价键组分,本研究的结果与其相一致。

2.3 热容与热膨胀

图 2(a)是 MAX 相硼化物的等压热容随温度的变化曲线。在 300 K 以下的低温范围内,电子激发对热容的影响可以忽略不计^[21],而随着温度升高会逐渐变得显著,最终使热容高于 Dulong-Petit 值(99.76 J/(mol·K))。虽然这些化合物的成分不同,但是热容随温度的变化趋势相差不大。Barsoum 等^[5]研究指出, MAX 相与其对应的二元 MX ($X = \text{C, N}$)的热容存在如下关系:

$$C_p(M_{n+1}AX_n) = (n+1) \times C_p(MX) \quad (16)$$

结合近期对 ZrB₂ 与 HfB₂ 热容的研究^[42],不难发现 Zr₂AB 和 Hf₂AB 的热容均分别约为 ZrB₂ 与 HfB₂

表 3 M_2AB ($M = \text{Zr, Hf}$; $A = \text{S, Se, Te}$)的键长、键刚度和 k_{\min}/k_{\max}

Table 3 Bond length, bond stiffness and k_{\min}/k_{\max} in M_2AB ($M = \text{Zr, Hf}$; $A = \text{S, Se, Te}$)

Compound	M-A bond		M-B bond		k_{\min}/k_{\max}	$H_{\text{micro}}/\text{GPa}$	$H_{\text{macro}}/\text{GPa}$
	d/nm	k/GPa	d/nm	k/GPa			
Zr ₂ SB	0.26997	458.93	0.24124	612.75	0.7490	21.29	18.40
Exp. ^[8]	0.26844		0.24032			9–12 ^[12]	
Hf ₂ SB	0.26800	472.37	0.23722	652.32	0.7241	24.74	21.20
Exp. ^[8]	0.26643		0.23688				
Zr ₂ SeB	0.28062	442.87	0.24282	560.54	0.7901	21.09	19.30
Exp. ^[9]	0.28071		0.24729				
Hf ₂ SeB	0.27869	455.17	0.23899	595.24	0.7647	22.97	20.17
Exp. ^[9]	0.27735		0.23789				
Zr ₂ TeB	0.29743	432.53	0.24526	487.09	0.8880	14.45	13.12
Hf ₂ TeB	0.29604	439.17	0.24156	517.33	0.8489	17.90	16.16

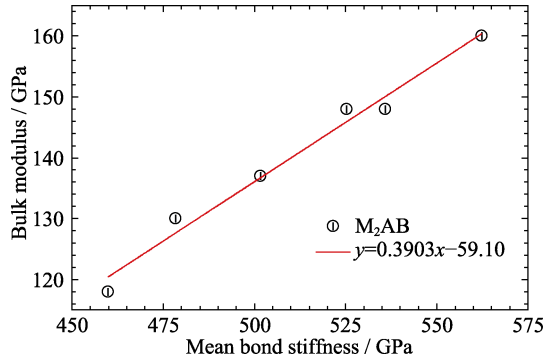


图 1 M_2AB ($M = \text{Zr, Hf}$; $A = \text{S, Se, Te}$)的体积模量与平均化学键刚度之间的关系

Fig. 1 Bulk moduli against mean bond stiffness for M_2AB ($M = \text{Zr, Hf}$; $A = \text{S, Se, Te}$)

热容的 1.4~1.5 倍, 也满足式(16)。采用函数 $C_p = aT + b + cT^2$ 拟合高于常温(300 K)的 C_p - T 曲线(图 2(a)), 结果如表 S2 所示。

MAX 相硼化物的线热膨胀系数(α_l)随温度的变化曲线如图 2(b)所示, 随温度升高, 这些化合物的 α_l 在低于 300 K 范围迅速增大, 但温度继续升高时

其增大速率减小。有意思的是, 该变化趋势与 C_p - T 曲线(图 2(a))类似, 尤其在低于 300 K 的温度区间。实际上, α_l 和 C_p 的表达式可由下式给出^[43]:

$$\alpha_l = \frac{\gamma C_V}{3B_T v_m} \tag{17}$$

$$C_p = C_V (1 + \alpha \gamma T) \tag{18}$$

式中, C_V 为等容热容, γ 为格律乃森常数, B_T 是温度 T 时的体积模量, v_m 是平均声速。由于 γ 、 B_T 和 v_m 受温度影响较小, C_V 和 C_p 的差别在高温时才变得显著, 因此 α_l 和 C_p 表现出类似的变化趋势。

本文还计算了 300~1300 K 温度区间内 M_2AB ($M = \text{Zr, Hf}$; $A = \text{S, Se, Te}$)的平均线热膨胀系数(TEC, 表 S2)。它们的 TEC 在 $9.66 \times 10^{-6} \sim 12.63 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 范围, 与大部分 MAX 和 MAB 相一致($5 \times 10^{-6} \sim 15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[13]。在这些化合物中, Zr 系 MAX 相硼化物的 TEC 整体上要高于 Hf 系。一般来说, 键越强, 其相应的 TEC 越小, 而键刚度分析表明, Zr₂AB 比 Hf₂AB 的化学键刚度更低(表 3)。

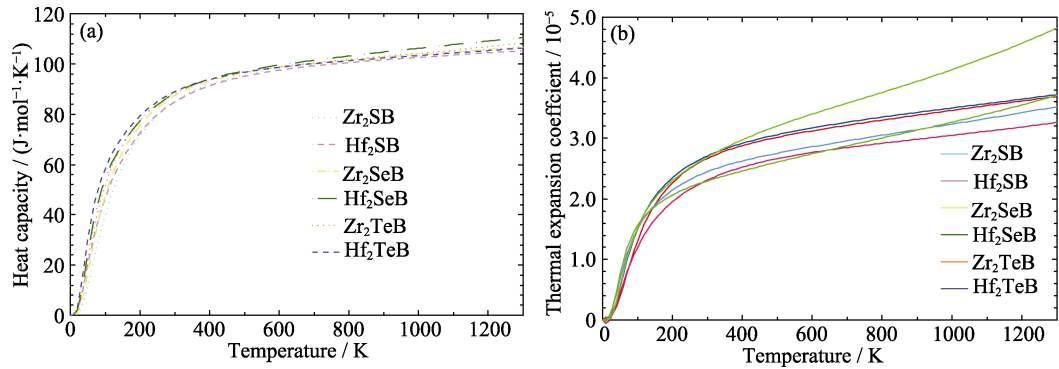


图 2 M_2AB ($M = \text{Zr, Hf}$; $A = \text{S, Se, Te}$)的(a)热容和(b)线热膨胀系数随温度的变化曲线

Fig. 2 Temperature dependence of (a) C_p and (b) α_l of M_2AB ($M = \text{Zr, Hf}$; $A = \text{S, Se, Te}$)

Colorful figures are available on website

3 结论

采用“线性优化法”和晶格动力学分析了硫族 MAX 相硼化物的稳定性, 筛选出的稳定 211 相硼化物(Zr_2SB 、 Hf_2SB 、 Zr_2SeB 、 Hf_2SeB 和 Hf_2TeB)与实验结果一致。

利用“有限位移法”计算出 M_2AB 的二阶弹性常数与工程弹性模量。不同于典型的 MAX 相, $c_{33} > c_{11}$ 表明 M_2AB 在 c 方向上抵抗正应力的能力要强于 a 方向。

采用“键刚度”模型定量分析了 M_2AB 的化学键强度。随着 A 元素从 S, Se 到 Te, M-B 和 M-A 键刚度均降低, 但前者变化更大。更重要的是, k_{\min}/k_{\max} 如此高, 表明这些 MAX 相硼化物均呈本征脆性, 这也与实验结果一致。

利用密度泛函理论与准简谐近似计算出 M_2AB 的等压热容和热膨胀系数。电子激发对热容的贡献随温度升高而逐渐变得显著, 最终使热容高于 Dulong-Petit 值 [$99.76 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$]。 M_2AB 在 300~1300 K 温度区间的平均线性热膨胀系数在 $9.66 \times 10^{-6} \sim 12.63 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 区间, 与大部分 MAX 和 MAB 相一致。

补充材料:

与本文相关的补充材料请登录 <https://doi.org/10.15541/jim20230188> 查阅。

参考文献:

- [1] OPEKA M M, TALMY I G, WUCHINA E J, *et al.* Mechanical, thermal, and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds. *Journal of the European ceramic Society*, 1999, **19**(13/14): 2405.
- [2] ZHOU H J, ZHANG X Y, GAO L, *et al.* Ablation properties of ZrB_2 -SiC ultra-high temperature ceramic coatings. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(3): 256.
- [3] WILEY D, MANNING W, HUNTER JR O. Elastic properties of polycrystalline TiB_2 , ZrB_2 and HfB_2 from room temperature to 1300 K. *Journal of the Less Common Metals*, 1969, **18**(2): 149.
- [4] GAO Dong, ZHANG Y, XU C L, *et al.* Formation mechanism of zircon phase in ZrB_2 -SiC ceramic composites during oxidation. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(4): 433.
- [5] BARSOUM M W. The $\text{M}_{N+1}\text{AX}_N$ phases: a new class of solids: thermodynamically stable nanolaminates. *Progress in Solid State Chemistry*, 2000, **28**(1-4): 201.
- [6] BAI Y, HE X, SUN Y, *et al.* Chemical bonding and elastic properties of Ti_3AC_2 phases (A= Si, Ge, and Sn): a first-principle study. *Solid State Sciences*, 2010, **12**(7): 1220.
- [7] RACKL T, EISENBURGER L, NIKLAUS R, *et al.* Syntheses and physical properties of the MAX phase boride Nb_2SB and the solid solutions $\text{Nb}_2\text{SB}_x\text{C}_{1-x}$ ($x= 0-1$). *Physical Review Materials*, 2019, **3**(5): 054001.
- [8] RACKL T, JOHRENDT D. The MAX phase borides Zr_2SB and Hf_2SB . *Solid State Sciences*, 2020, **106**: 106316.
- [9] ZHANG Q, ZHOU Y, SAN X, *et al.* Zr_2SeB and Hf_2SeB : two new MAB phase compounds with the Cr_2AlC -type MAX phase (211 phase) crystal structures. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, **11**(11): 1764.
- [10] ZHANG Q, ZHOU Y, SAN X, *et al.* Thermal explosion synthesis of first Te-containing layered ternary Hf_2TeB MAX phase. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43**(1): 173.
- [11] QIN Y, ZHOU Y, FAN L, *et al.* Synthesis and characterization of ternary layered Nb_2SB ceramics fabricated by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **878**: 160344.
- [12] ZHANG Q, FU S, WAN D, *et al.* Synthesis and property characterization of ternary laminar Zr_2SB ceramic. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, **11**(5): 825.
- [13] BARSOUM M W. MAX phases: properties of machinable ternary carbides and nitrides. John Wiley & Sons, 2013.
- [14] BARSOUM M, ZHEN T, KALIDINDI S, *et al.* Fully reversible, dislocation-based compressive deformation of Ti_3SiC_2 to 1 GPa. *Nature Materials*, 2003, **2**(2): 107.
- [15] LIU Y, COOPER V R, WANG B, *et al.* Discovery of ABO_3 perovskites as thermal barrier coatings through high-throughput first principles calculations. *Materials Research Letters*, 2019, **7**(4): 145.
- [16] TOGO A, CHAPUT L, TANAKA I, *et al.* First-principles phonon calculations of thermal expansion in Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , and Ti_3GeC_2 . *Physical Review B*, 2010, **81**(17): 174301.
- [17] BAI Y, HE X, WANG R. Lattice dynamics of Al-containing MAX-phase carbides: a first-principle study. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2015, **46**(9): 784.
- [18] DAHLQVIST M, ALLING B, ROS N J. Stability trends of MAX phases from first principles. *Physical Review B*, 2010, **81**(22): 220102.
- [19] SHEN Y, SAUNDERS C N, BERNAL C M, *et al.* Anharmonic origin of the giant thermal expansion of NaBr. *Physical Review Letters*, 2020, **125**(8): 085504.
- [20] QI X X, SONG G P, YIN W L, *et al.* Analysis on phase stability and mechanical property of newly-discovered ternary layered boride Cr_4AlB_4 . *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**(1): 53.
- [21] QI X, YIN W, JIN S, *et al.* Density-functional-theory predictions of mechanical behaviour and thermal properties as well as experimental hardness of the Ga-bilayer $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, **11**: 273.
- [22] QI X, HE X, YIN W, *et al.* Stability trend, weak bonding, and magnetic properties of the Al- and Si-containing ternary-layered borides MAB phases. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, **106**(2): 1513.
- [23] KRESSE G, FURTHM L LER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 1996, **54**(16): 11169.
- [24] POPOOLA A, OLUYAMO S. Physical properties of some noble metal compounds from PAW-DFT calculations. *Journal of Science and Technology (Ghana)*, 2014, **34**(3): 47.
- [25] ZECCA L, GORI-GIORGI P, MORONI S, *et al.* Local density functional for the short-range part of the electron-electron interaction. *Physical Review B*, 2004, **70**(20): 205127.
- [26] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, **77**(18): 3865.
- [27] TOGO A, OBA F, TANAKA I. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl_2 -type SiO_2 at high pressures. *Physical Review B*, 2008, **78**(13): 134106.

- [28] HILL R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society Section A*, 1952, **65**(5): 349.
- [29] WOLVERTON C, ZUNGER A. First-principles theory of short-range order, electronic excitations, and spin polarization in Ni-V and Pd-V alloys. *Physical Review B*, 1995, **52**(12): 8813.
- [30] WANG J, YE T N, GONG Y, *et al.* Discovery of hexagonal ternary phase Ti_2InB_2 and its evolution to layered boride TiB. *Nature Communications*, 2019, **10**: 2284.
- [31] SAKAMAKI K, WADA H, NOZAKI H, *et al.* Carbosulfide superconductor. *Solid State Communications*, 1999, **112**(6): 323.
- [32] KHAZAEI M, WANG J, ESTILI M, *et al.* Novel MAB phases and insights into their exfoliation into 2D MBenes. *Nanoscale*, 2019, **11**(23): 11305.
- [33] BORN M, HUANG K, LAX M. Dynamical theory of crystal lattices. *American Journal of Physics*, 1955, **23**(7): 474.
- [34] BARSOU M W, RADOVIC M. Elastic and mechanical properties of the MAX phases. *Annual Review of Materials Research*, 2011, **41**: 195.
- [35] PUGH S. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1954, **45**(367): 823.
- [36] BAI Y, QI X, DUFF A, *et al.* Density functional theory insights into ternary layered boride MoAlB . *Acta Materialia*, 2017, **132**: 69.
- [37] ALI M, HOSSAIN M, UDDIN M, *et al.* DFT insights into new B-containing 212 MAX phases: Hf_2AB_2 (A= In, Sn). *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **860**: 158408.
- [38] MIAO N, WANG J, GONG Y, *et al.* Computational prediction of boron-based MAX phases and MXene derivatives. *Chemistry of Materials*, 2020, **32**(16): 6947.
- [39] BOUHEMADOU A. First-principles study of structural, electronic and elastic properties of Nb_4AlC_3 . *Brazilian Journal of Physics*, 2010, **40**: 52.
- [40] CHEN XQ, NIU H, LI D, *et al.* Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 2011, **19**(9): 1275.
- [41] GUO X, LI L, LIU Z, *et al.* Hardness of covalent compounds: roles of metallic component and d valence electrons. *Journal of Applied Physics*, 2008, **104**(2): 023503.
- [42] XIANG H, FENG Z, LI Z, *et al.* First-principles investigations on elevated temperature elastic and thermodynamic properties of ZrB_2 and HfB_2 . *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, **100**(8): 3662.
- [43] BLANCO M, FRANCISCO E, LUANA V. GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model. *Computer Physics Communications*, 2004, **158**(1): 57.

补充材料:

硫族 MAX 相硼化物的物相稳定性和性能预测

张宇晨¹, 陆知遥¹, 赫晓东¹, 宋广平¹,
朱春城², 郑永挺¹, 柏跃磊¹

(1. 哈尔滨工业大学 特种环境复合材料技术国家级重点实验室/复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150080; 2. 哈尔滨师范大学 化学与化工学院, 哈尔滨 150025)

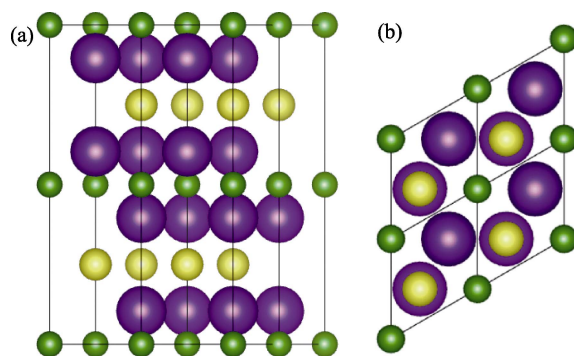
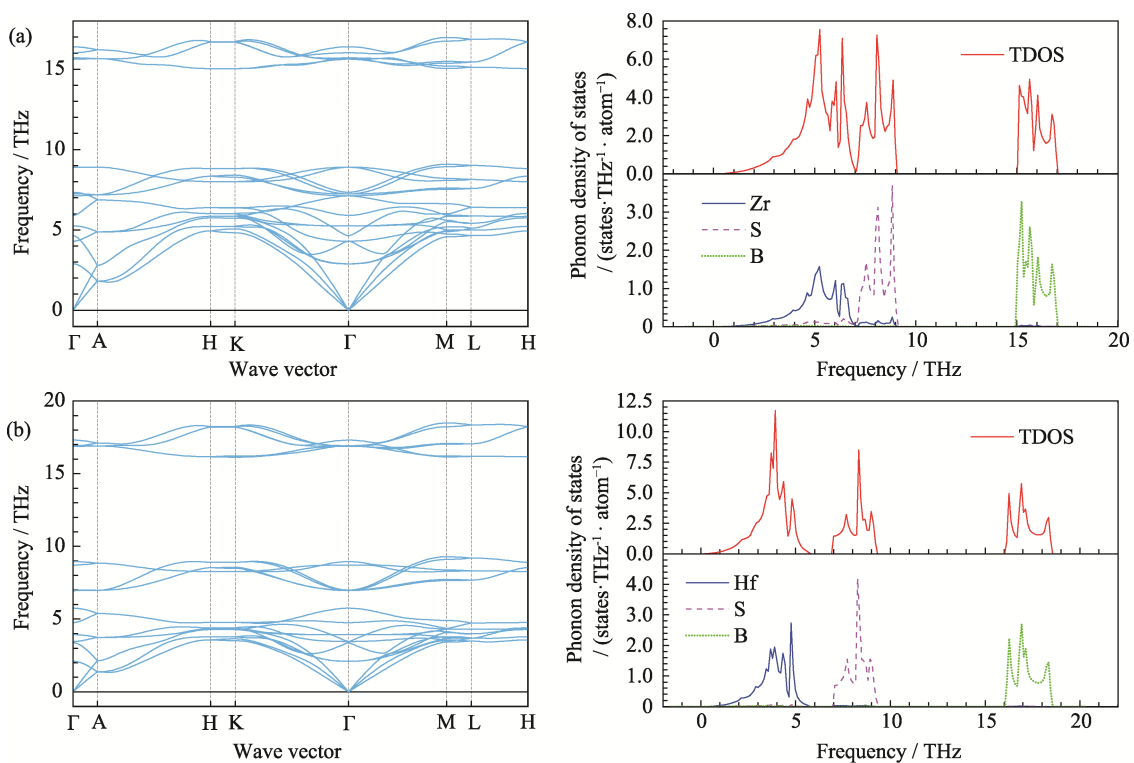


图 S1 211 型 MAX 相侧向图(a)和俯视图(b)

Fig. S1 (a) Side and (b) top views of 211 type MAX phase



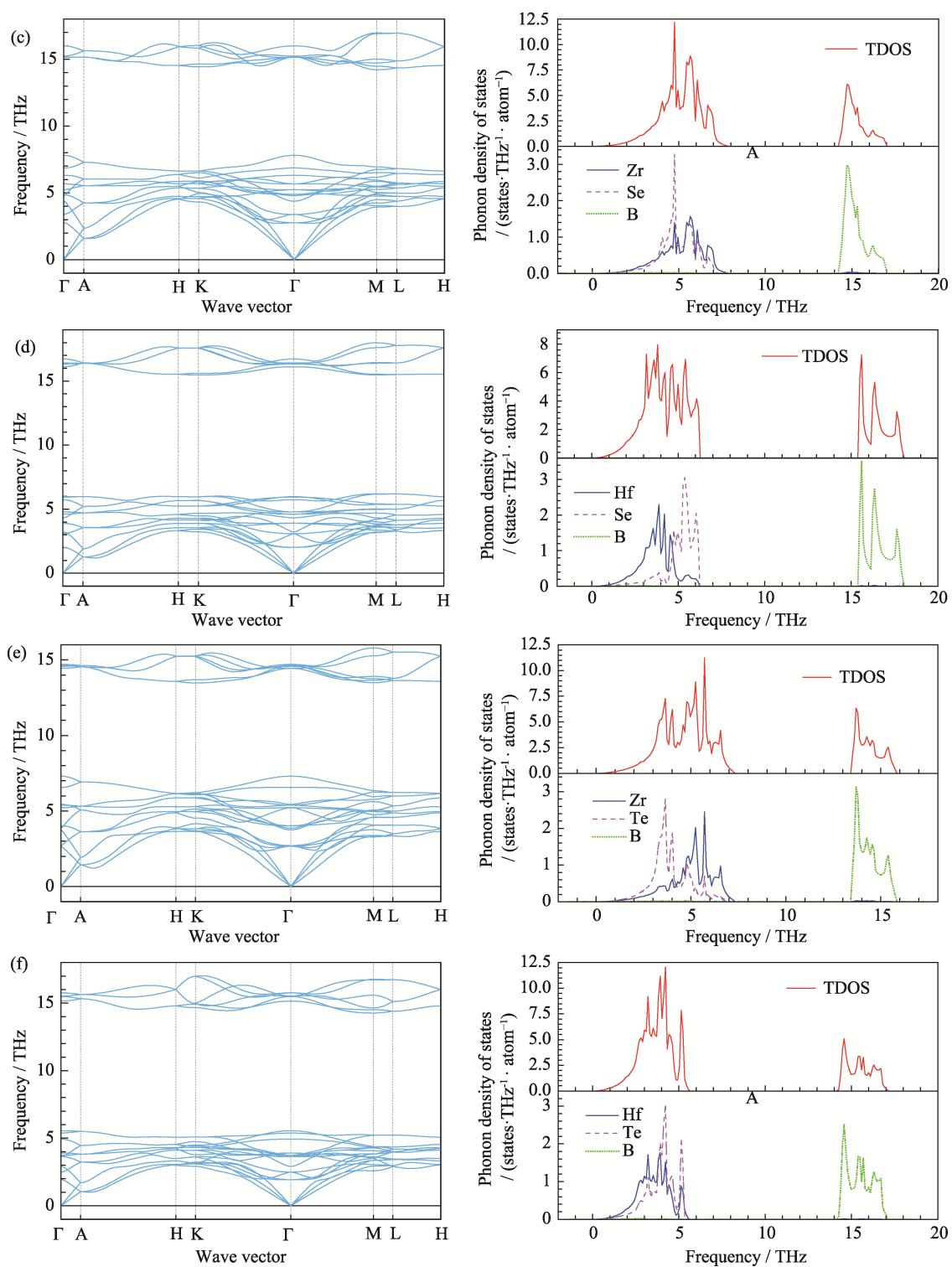
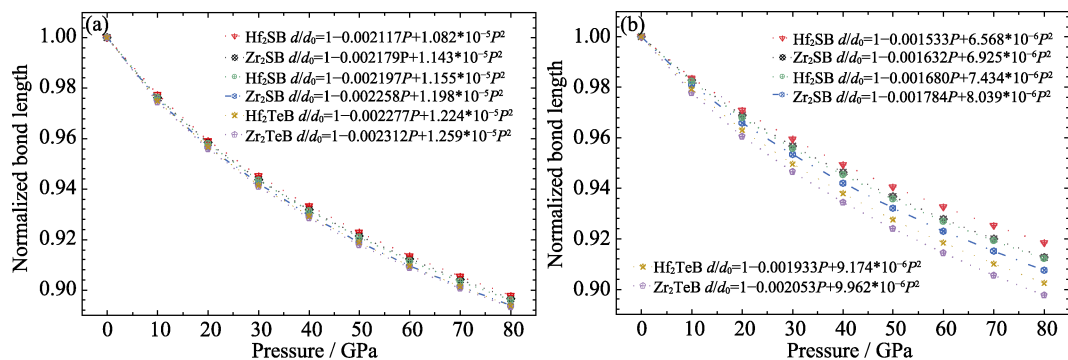


图 S2 (a) Zr_2SB 、(b) Hf_2SB 、(c) Zr_2SeB 、(d) Hf_2SeB 、(e) Zr_2TeB 和 (f) Hf_2TeB 沿高对称点方向的声子色散曲线(左)和态密度(右)

Fig. S2 Phonon dispersions (left) and density of states (right) of (a) Zr_2SB , (b) Hf_2SB , (c) Zr_2SeB , (d) Hf_2SeB , (e) Zr_2TeB , and (f) Hf_2TeB along the high symmetry directions

图 S3 压力对 M_2AB ($M = \text{Zr, Hf}$; $A = \text{S, Se, Te}$) 中 (a) M-A 和 (b) M-B 键归一化键长 d/d_0 的影响Fig. S3 Pressure dependence of normalized bond length d/d_0 of (a) M-A and (b) M-B bonds in M_2AB ($M = \text{Zr, Hf}$; $A = \text{S, Se, Te}$)表 S1 M_2AB 、 M_3AB_2 和 M_4AB_3 ($M = \text{Zr, Hf}$; $A = \text{S, Se, Te}$) 的形成焓 ΔH_{comp} Table S1 Formation enthalpy ΔH_{comp} of M_2AB , M_3AB_2 and M_4AB_3 ($M = \text{Zr, Hf}$; $A = \text{S, Se, Te}$)

Compound	Included phase	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	Most competing phases	$\Delta H_{\text{comp}}/(\text{eV} \cdot \text{atom}^{-1})$
Zr₂SB		3.521	12.302	132.12		
Exp. ^[8]	Zr, S, B, Zr ₂ S, Zr ₃ S ₄ , Zr ₉ S ₂ , ZrS, ZrS ₂ , ZrS ₃ , ZrB ₂ , B ₂ S ₃ , BS ₂	3.500	12.271	130.19	0.6Zr ₂ S + 0.1Zr ₃ S ₄ + 0.5ZrB ₂	-0.0749
Zr ₃ SB ₂					0.0833Zr ₉ S ₂ + 0.5833ZrB ₂ + 0.8333Zr ₂ SB	0.0919
Zr ₄ SB ₃					0.1667Zr ₉ S ₂ + 1.1667ZrB ₂ + 0.6667Zr ₂ SB	0.1588
Hf₂SB		3.484	12.122	127.40		
Exp. ^[8]	Hf, S, B, Hf ₂ S, HfS, HfS ₂ , HfS ₃ , HfB ₂ , B ₂ S ₃ , BS ₂	3.467	12.105	126.01	0.5Hf ₂ S + 0.5HfS + 0.5HfB ₂	-0.0512
Hf ₃ SB ₂					0.5Hf + 0.5HfB ₂ + Hf ₂ SB	0.0807
Hf ₄ SB ₃					Hf + HfB ₂ + Hf ₂ SB	0.1422
Zr₂SeB		3.573	12.733	140.78		
Exp. ^[9]	Zr, Se, B, Zr ₂ Se, Zr ₂ Se ₃ , ZrSe, ZrSe ₂ , ZrSe ₃ , ZrB ₂ , BSe ₂	3.644	12.632	145.27	0.5Zr ₂ Se + 0.5ZrSe + 0.5ZrB ₂	-0.0259
Zr ₃ SeB ₂					0.5Zr + 0.5ZrB ₂ + Zr ₂ SeB	0.1649
Zr ₄ SeB ₃					Zr + ZrB ₂ + Zr ₂ SeB	0.1559
Hf₂SeB		3.538	12.544	136.01		
Exp. ^[9]	Hf, Se, B, Hf ₂ Se, Hf ₂ Se ₃ , HfSe ₂ , HfSe ₃ , Hf ₂₃ Se ₂₅ , HfB ₂ , BSe ₂	3.523	12.478	134.11	0.0185Hf ₂₃ Se ₂₅ + 0.5370Hf ₂ Se + 0.5HfB ₂	-0.0838
Hf ₃ SeB ₂					0.5Hf + 0.5HfB ₂ + Hf ₂ SeB	0.0836
Hf ₄ SeB ₃					Hf + HfB ₂ + Hf ₂ SeB	0.1457
Zr₂TeB		3.650	13.415	154.77		
Exp. ^[10]	Zr, Te, B, Zr ₂ Te ₃ , Zr ₃ Te, Zr ₅ Te ₄ , ZrTe, ZrTe ₂ , ZrTe ₃ , ZrTe ₅ , ZrB ₂	3.605	13.127	147.72	0.2143Zr ₅ Te ₄ + 0.1429Zr ₃ Te + 0.5ZrB ₂	0.0305
Zr ₃ TeB ₂					0.1429Zr ₅ Te ₄ + 0.4286Zr ₃ Te + ZrB ₂	0.1321
Zr ₄ TeB ₃					0.0174Zr ₅ Te ₄ + 0.7143Zr ₃ Te + 1.5ZrB ₂	0.1960
Hf₂TeB		3.619	13.239	150.14		
Exp. ^[10]	Hf, Te, B, Hf ₃ Te ₂ , Hf ₅ Te ₄ , HfTe ₂ , HfTe ₅ , HfB ₂	3.605	13.127	147.72	0.5Hf ₃ Te ₂ + 0.5HfB ₂	-0.0100
Hf ₃ TeB ₂					0.5Hf + 0.5HfB ₂ + Hf ₂ TeB	0.0994
Hf ₄ TeB ₃					Hf + HfB ₂ + Hf ₂ TeB	0.1613

"Exp." refers to experimental results

表 S2 M_2AB ($M = \text{Zr, Hf}$; $A = \text{S, Se, Te}$) 在 300~1300 K 温度区间的等压热容 C_p 拟合式和平均线膨胀系数Table S2 Heat capacity at constant pressure and the average linear thermal expansion coefficient of M_2AB ($M = \text{Zr, Hf}$; $A = \text{S, Se, Te}$) in the temperature range of 300–1300 K

Compound	Curve fitting equation (300–1300 K)	TEC (300–1300 K)/K ⁻¹
Zr ₂ SB	$C_p = 0.83 \times 10^{-2}T + 96.9 - 1.28 \times 10^6 T^{-2}$	$10.97 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Hf ₂ SB	$C_p = 0.74 \times 10^{-2}T + 96.6 - 1.25 \times 10^6 T^{-2}$	$9.66 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Zr ₂ SeB	$C_p = 0.82 \times 10^{-2}T + 96.7 - 1.06 \times 10^6 T^{-2}$	$11.11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Hf ₂ SeB	$C_p = 1.28 \times 10^{-2}T + 94.4 - 0.89 \times 10^6 T^{-2}$	$10.17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Zr ₂ TeB	$C_p = 1.07 \times 10^{-2}T + 94.7 - 0.84 \times 10^6 T^{-2}$	$12.63 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Hf ₂ TeB	$C_p = 0.83 \times 10^{-2}T + 96.1 - 0.87 \times 10^6 T^{-2}$	$10.07 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$