

高硬度超导三元碳化物的高温高压合成^{*}

郜浩安^{1,2}, 马帅领¹, 包 括¹, 朱品文¹, 崔 田¹

(1. 吉林大学物理学院超硬材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012;

2. 东北师范大学附属中学, 吉林 长春 130021)

摘要:采用高温高压合成手段,以纯度均在 99.8% 以上的钼粉、钨粉和石墨粉作为合成原料,在压强 5.0 GPa、温度 2000 K、保温时间 60 min 的条件下成功制备出 MoWC₂ 样品。利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、显微硬度仪、综合物性测量系统和热重-差热分析仪对合成样品进行了物性表征。结果表明:合成的 MoWC₂ 晶体为六角结构,其空间群为 *P6-m2*;晶粒大小为 1~4 μm,结晶质量良好;MoWC₂ 的收敛硬度值为 15.3 GPa;氧化温度为 450 °C;温度低于 6.8 K 时体现超导电性。MoWC₂ 的轨道杂化很强,因而具有较高的硬度和抗氧化性。同时,MoWC₂ 费米面处态密度和德拜温度较高,使其成为一种超导材料。由此可知,MoWC₂ 是一种兼具超导性、耐热性和较高硬度的硬质超导多功能材料。

关键词:高温高压;过渡金属碳化物;超导电性;维氏硬度;抗氧化性

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

近年来,凭借优异的力学性质,良好的导电性、催化特性、超导性质和磁学性质以及较好的热稳定性和化学稳定性,由过渡金属和轻元素(B、C、N 等)组成的化合物日益受到材料科学、凝聚态物理等领域研究者的关注^[1]。由于过渡金属具备很高的价电子浓度,因此其体弹模量很高。然而,过渡金属中金属键方向性较弱,其剪切模量通常较低,使过渡金属单质的硬度相比于金刚石等超硬材料有很大差距。轻元素原子(如 B、C、N)可以形成方向性极强的共价键,提高材料中成键的方向性,进而提高材料的剪切模量和硬度,因此在过渡金属中引入轻元素可以得到具有较强抗压缩能力与抗剪切能力的化合物^[2]。由于过渡金属化合物中成键有共价键特性,所以其化学键的强度及键能较大,硬度一般高于过渡金属单质,同时其耐热性也较强^[3]。从微观角度讲,过渡金属化合物的内部成键方式复杂,包括共价键、离子键及金属键,并且其价电子数目较多,电子排布形式复杂,因此,该类材料是寻找具有超硬、超导、磁性、耐高温及催化等特性的多功能材料的富矿,其中不乏用途极为广泛并兼具多种优良特性的材料^[4-5]。例如,MoC、WB、YB₆、ZrB₁₂ 和 NbN 等具有超导特性^[6-9],Fe₃C、MnB 和 FeB 等表现出铁磁性^[10-12],MoC、WC 和 MoB₂ 等具有优异的催化性质^[13-15]。

在过渡金属化合物中,有关过渡金属碳化物的研究相对较少。其设计思路主要是通过过渡金属与碳原子之间的电子杂化形成强共价键。目前,过渡金属碳化物已经成为比较重要的研究方向^[1]。过渡金属碳化物具备很多优异性质,例如三元过渡金属碳化物 Ta₄HfC₅ 是熔点最高的物质^[16]。另外,过渡金属碳化物同时还具有高硬度(一般在 10 GPa 以上)以及优良的电导率、热导率、催化性质、耐腐蚀性、热稳定性及化学稳定性等优点,被广泛地应用于各种耐高温、耐腐蚀和耐摩擦的机械工程领域。在石油

^{*} 收稿日期: 2017-08-21; 修回日期: 2017-09-03

基金项目: 国家自然科学基金(51632002,11674122,51572108,11204100,11504127,11634004,11714121);教育部长江学者和创新团队发展计划(IRT_15R23);中学生科技创新后备人才培养计划(“英才计划”)

作者简介: 郜浩安(2000—),男,中国科协和教育部分中学生科技创新后备人才培养计划学员,主要从事凝聚态物理与材料科学研究. E-mail:3268007866@qq.com

通信作者: 包 括(1978—),男,博士,教授,主要从事新型高硬度多功能材料的设计与合成、高压下强关联体系研究. E-mail:baokuo@jlu.edu.cn

工程、降解毒害物质(一氧化碳、硫化氢)和燃料电池中,过渡金属碳化物具有与贵金属相比拟的催化活性和选择性^[17-18]。相比于二元过渡金属轻元素化合物,三元过渡金属轻元素化合物的性质更加优异。例如,WB₃的维氏硬度不到30 GPa,若将一部分W替换为Mo,可以将维氏硬度提高到30 GPa以上^[19]。由于不同的价电子浓度、不同的原子半径及复杂的电子杂化形式对成键特性的影响,三元过渡金属轻元素化合物具备很多新的优良性质,成为了材料学科研究中的热点问题^[20-21]。合成微观结构上高致密度的过渡金属轻元素化合物是该类材料研究中的核心问题,由于过渡金属化合物的扩散激活能较高,使得烧结高致密度的过渡金属化合物较为困难。传统的制备方法制备过渡金属化合物需要较长的烧结时间和较高的烧结温度,通常还需要加入黏结剂。因此,选择合适的合成方法对于合成高致密度的硬质多功能过渡金属化合物至关重要^[22-23]。

本工作根据过渡金属 *p*、*d* 电子与轻元素 *s*、*p* 电子的强杂化作用,应用分散增强机制,在物质内部形成共价键网络框架,增加键的强度,合成硬质多功能过渡金属化合物。选取 Mo-W-C 三元体系作为研究对象,应用高温高压方法合成高质量的 MoWC₂ 样品,并通过对合成样品的超导、硬度、耐热性等性质的表征发现,MoWC₂ 是一种兼具超导性、高硬度、耐高温的新型多功能过渡金属轻元素化合物,具备非常广阔的应用前景。

1 实验过程

1.1 MoWC₂ 高温高压合成

将纯度为99.9%的钼粉、99.95%的钨粉和99.8%的石墨粉作为合成原料(其质量比为1:1:2),在玛瑙研钵中研磨3 h,使原料混合均匀,有利于其在高温高压合成过程中充分反应。将混合好的实验原料冷压成直径为4.0 mm、高度为2.5 mm的圆柱形。利用SPD-6×600型六面顶压机进行高温高压合成。高压实验组装如图1所示。样品装于六角氮化硼腔内,阻止样品和其他物质反应。六角氮化硼置于石墨管中,利用氧化镁封装保温。石墨管通过电流产生热量加热样品。利用金属Bi、Ba的高压相变(Bi元素在2.55 GPa发生I-II相变,Ba元素在5.5 GPa发生I-II相变)得到油压与腔体中心压力的对应关系,由此对腔体中心的压力进行压力标定。同时,利用镍铬热电偶(其测量温度可达1500 K)进行温度标定,得到加热功率与腔体中心处温度的关系,并据此外推得到1500 K以上的温度值,其误差在±50 K范围内。实验时,首先升压至5.0 GPa,再升温至2000 K,保温保压60 min。在压强5.0 GPa、温度1500~2100 K、保温时间60 min的条件下制取样品,卸压后取出合成的样品,并对合成的样品进行一系列物性测量。

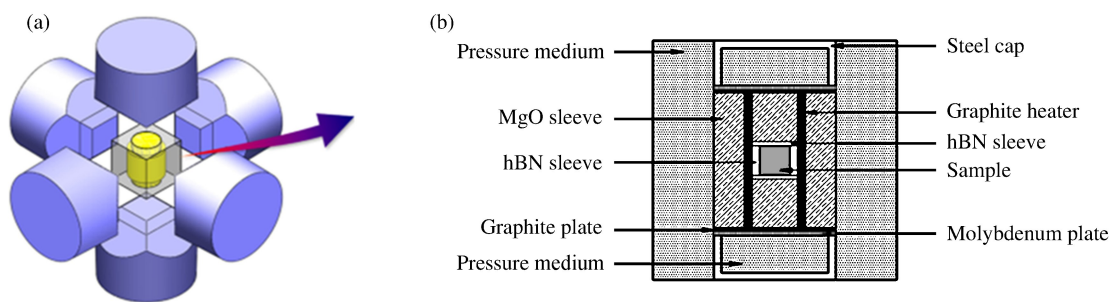


图1 高压合成实验的样品组装示意图

Fig. 1 Sample assembly for high pressure synthesis experiment

1.2 MoWC₂ 的表征

采用日本生产的12 kW X射线衍射仪对MoWC₂进行X射线衍射(XRD)测试,衍射靶为Cu靶,射线为K_α射线,步长0.02°,波长为0.15406 nm。利用GSAS软件处理X射线衍射数据确定晶体参数。本实验采用JSM-6480LV型扫描电子显微镜(SEM)和JEM-2200FS型透射电子显微镜(TEM)对样品

进行微观形貌分析。SEM 测试前先将样品表面反复打磨,去除表面可能存在的杂质,再观察样品的微观形貌。TEM 测试前,将样品机械粉碎成粉末,与酒精混合放置在离心管之中进行超声处理;然后利用毛细管将少量上层浊液滴在铜网上,利用 TEM 观察铜网上附着的样品。利用上海光学精密机械研究所制造的 HV-1000ZDT 型显微维克斯硬度计测量样品的硬度。为了进行硬度测试,首先需要对合成样品进行抛光处理,将样品固定在研磨盘上,使用棉布和金刚石研磨膏对样品的表面进行抛光处理,直至样品表面足够平整,以便确定压痕的长度,提高维氏硬度值测量的准确性。采用由德国 Linseis 公司生产的 STAPT 1750 热重-差热(TG-DTA)分析仪在空气气氛下对样品的耐高温和抗氧化性质进行表征,升温速率为 5 K/min。采用美国 Quantum Design 公司推出的 PPMS-16 综合物性测量系统(PPMS)对样品进行迈斯纳效应测试,测量磁化率随温度的变化曲线,测量温度区间为 5~300 K,磁场强度大小为 10 Oe。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

利用如图 1 所示的高温高压组装,对三元过渡金属碳化物 MoWC_2 进行高温高压合成,发现当温度低于 2000 K 时,合成的样品当中始终存在一定量的 Mo_2C 和 W_2C 杂质。在 5.0 GPa、2 000(50) K、60 min 的条件下制备出了单一相的 MoWC_2 。利用 X 射线衍射仪得到了 MoWC_2 多晶粉末的 X 射线衍射图谱,如图 2 所示。由图 2 可知,X 射线衍射峰尖锐,说明合成的样品具有良好的结晶性。同时,粉末衍射结果与粉末衍射标准联合委员会(JCPDS)的 65-8770 卡片符合非常好,不存在其他物质的杂峰。结构拟合结果表明:合成 MoWC_2 样品的晶体结构为六角结构,空间群为 $P6-m2$ 。 MoWC_2 晶胞参数为: $a=b=0.29010\text{ nm}$, $c=0.28424\text{ nm}$,晶胞体积为 0.020646 nm^3 。 MoWC_2 的晶体结构见图 3。由图 3 可知,三元化合物 MoWC_2 、 WC 和 $\gamma\text{-MoC}$ 具有相同的晶体结构, MoWC_2 由金属原子层和碳原子层相间排列而成,晶体结构中只存在过渡金属钼原子、钨原子与碳原子之间形成的化学键,碳原子与碳原子之间没有形成化学键。

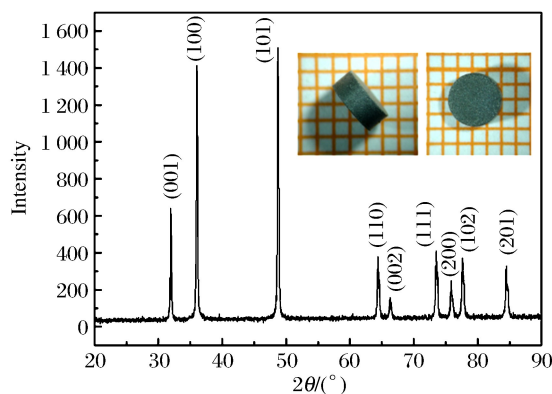


图 2 MoWC_2 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD Spectrum of the MoWC_2 sample

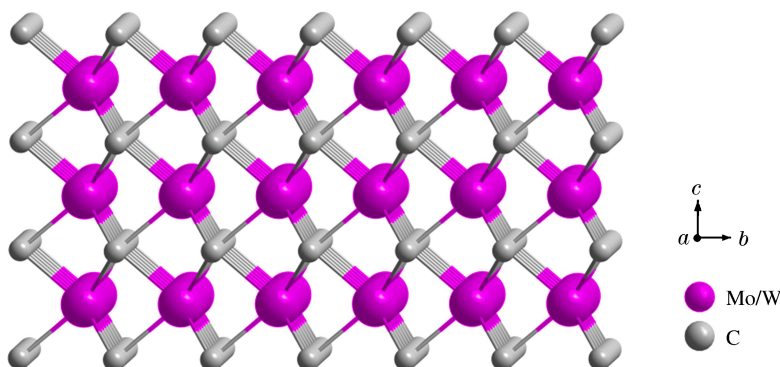


图 3 MoWC_2 的结构示意图

Fig. 3 Structural representation of MoWC_2

本研究利用高温高压方法确定了三元化合物 MoWC_2 的最佳合成条件,制备了高致密度的块体微米级多晶 MoWC_2 体材料,证明了高温高压合成技术是合成低扩散系数过渡金属碳化物的有效手段。与常压方法合成相比,高温高压合成法合成过渡金属碳化物具有反应快、样品致密度高、杂质少、不需要其他黏结剂、直接合成块材、合成产量高、原料简单等优点。

2.2 微观形貌分析

材料的导电性、力学性质等均与材料的致密度存在较大的关联^[24],因此,在研究材料的其他性质之前,有必要首先测定合成 MoWC_2 块体材料的微观形貌与致密度。利用 SEM、TEM 与密度仪测量了高温高压条件下烧结样品的致密度。图 4(a)和图 4(b)分别为在低倍和高倍下 MoWC_2 的 SEM 测试结果。由图 4(a)和图 4(b)可知: MoWC_2 晶体生长状态良好、晶粒规则;利用高温高压技术合成的样品晶体为微米级,晶粒大小大部分在 $1\sim 4\ \mu\text{m}$ 之间;样品当中几乎不存在气孔与裂纹,说明样品具有较高的致密度,与阿基米德密度测试结果相吻合。经过多次打磨,没有晶粒脱离,说明晶粒之间结合紧密,可以基于此研究具备更高强度、更耐磨的碳化物硬质材料。选区电子衍射(SAED)图像如图 4(c)所示,电子衍射斑排列呈现出空间点阵的特点,证明采用高温高压方法合成的样品内部结晶性良好。TEM 的高分辨率测试结果如图 4(d)所示,晶面间距测量结果与晶体(100)晶面的晶面间距匹配较好,晶格条纹清晰,说明材料内部结晶性良好。从 MoWC_2 的高分辨图像还可以看出,制取的样品晶体内部没有位错、原子缺失等缺陷,再次证明了合成的样品具有良好的结晶性。综合以上致密性与结晶性的测试结果可以发现,合成的样品具有较高的质量,适合进行硬度与导电性的研究。

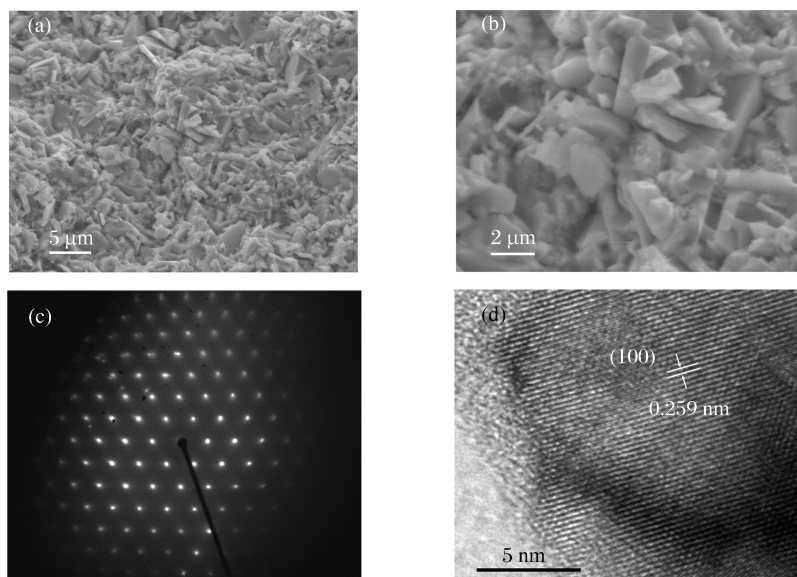


图4 合成 MoWC_2 样品的 SEM、SAED 和 TEM 图像

Fig. 4 SEM, SAED and TEM images of MoWC_2 sample

2.3 显微维氏硬度分析

硬度是检验过渡金属化合物力学性质的标准之一,维氏硬度是国内外科技工作者普遍应用的一种硬度测试标准。在硬度测试过程中,在相同载荷下需要至少进行 5 次压痕测试,数据取平均值,以最大限度减少样品内晶界及气孔等其他因素对维氏硬度测量结果的影响。在 4.9 N 载荷下得到压痕如图 5 所示,由此可以计算得到样品的硬度值为

$$H_v = 1.8544 \frac{F}{d^2} \quad (1)$$

式中: F 为施加力, d 为压痕对角线长度, H_v 为材料维氏硬度值。由(1)式计算可得: MoWC_2 的收敛硬度值为 15.3 GPa,比 MoC 的 12.1 GPa 提高了近 26.5%。由微观形貌分析结果可知,合成 MoWC_2 样品的晶粒尺寸为微米级,材料中不存在晶格失配等微观结构,因此不需要考虑非本征因素及纳米霍尔佩

奇效应对样品硬度的影响。W 原子与 Mo 原子的原子半径相似,由于镧系收缩效应,W 原子作为 5d 区过渡金属,其 *d* 轨道相对扩张,与 C 原子杂化时,W—C 键较 Mo—C 键强;另一方面,MoWC₂ 与 MoC 结构相似。因此,与 MoC 相比,MoWC₂ 具有更强的电子轨道杂化,其力学性质比 MoC 更加优异,证明了电子杂化增强导致硬度增强的推断。

虽然 MoWC₂ 具有很高的体弹模量^[25],但是由于 MoWC₂ 具有较强的金属性,导致其剪切模量较低,因此,MoWC₂ 只达到硬质材料的标准,没有达到超硬材料 40 GPa 的标准,是一种新型的硬质过渡金属轻元素化合物材料。

2.4 热重-差热分析

硬质材料作为切割、磨削工具使用时,由于摩擦会产生大量的热量,引起温度升高,如果材料不具备较高的氧化温度,则容易发生氧化,因此硬质材料需要具有较高的抗氧化温度。采用热重-差热测试分析进一步表征合成的 MoWC₂ 多晶材料的氧化温度。MoWC₂ 具有键强较强的 *s-p-d* 杂化的 Mo—C 键和 W—C 键,由此可以推测 MoWC₂ 具备优良的耐热性能。

图 6 给出了常温至 1000 °C 范围内样品的差热(TDA)和热重(TG)曲线,由图 6 中热重曲线可知,在 450 °C 以下,随着温度的升高,材料质量相对稳定。差热曲线变化情况也表明 MoWC₂ 在 450 °C 以下可以保持稳定。从 450 °C 左右开始,样品的质量出现大幅度增加的现象,与之相对,差热曲线在 450 °C 也出现了大范围放热现象,说明样品开始氧化。在 550 °C 时差热曲线出现放热峰,说明该温度附近样品发生了剧烈氧化。由于 MoO₃ 与 WO₃ 在温度低于熔点时也可以发生升华现象,MoO₃ 升华温度约为 550 °C^[26],推测其放热量减少是由于 MoO₃ 吸热升华所致。800 °C 之后,放热速度减慢,并在 875 °C 再次出现放热量急剧减少的现象。在 800 °C 以上,由于 WO₃ 也开始升华^[27],推测放热速度再次减慢的原因是 WO₃ 开始升华,质量减少的原因是固态氧化物升华与气态氧化物 CO₂ 散发到空气中。MoWC₂ 在 450 °C 以下可以保持性质稳定,MoWC₂ 的氧化温度大体上与 WC 及金刚石类材料接近,可以保证在大多数应用情况下材料性能不受影响。由此可见,MoWC₂ 是一种耐高温、耐氧化的硬质材料。

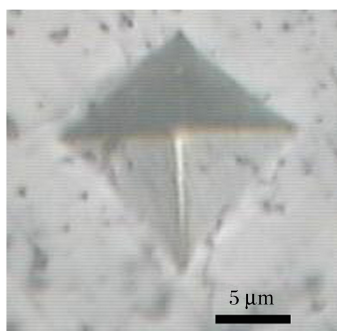


图 5 4.9 N 载荷下 MoWC₂ 样品压痕的光学显微照片

Fig. 5 Optical micrograph of MoWC₂ sample's indentation under load of 4.9 N

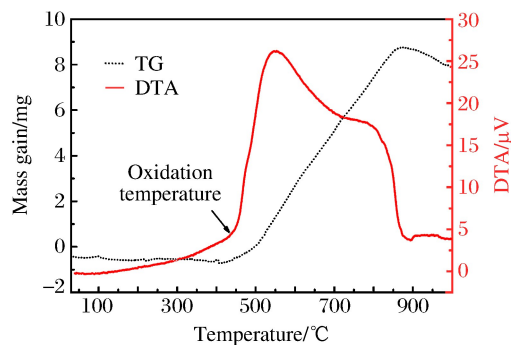


图 6 MoWC₂ 热重-差热分析

Fig. 6 TG and DTA analysis of synthesized MoWC₂ sample

2.5 超导电性分析

由于铁基、铜基超导材料和各种氧化物超导体的硬度较低、质地较脆,因此它们通常不易加工,使用寿命较短,使超导材料的大规模应用受到了限制,因此亟需寻找易加工并具有超导性与高硬度的材料。日本科学家发现掺硼金刚石具备超导性质,开启了硬质超导研究的序幕^[28-29]。但是掺硼金刚石中硼元素含量难以超过 5%,载流子浓度较低,因而其超导转变温度较低,难以进行大规模应用。过渡金属轻元素化合物费米面处态密度和德拜温度较高,符合高硬度超导材料的基本判据,因此被看作一种潜在的高温高硬度超导材料,具有非常广泛的应用前景。

由于过渡金属轻元素化合物通常具有丰富的最外层电子排布,过渡金属轻元素化合物常常会表现

出各种优异的物理化学性质,如超导电性^[30-31]。采用 Quantum Design 公司生产的 DynaCoolTMVSM 测量系统对样品进行迈斯纳效应测试,温度范围为 5~300 K,磁场强度为 10 Oe。图 7 给出了 MoWC₂ 样品磁化率(χ)随温度的变化曲线。由图 7 可知,当温度为 6.8 K 时,MoWC₂ 的磁化率突变为负值,即样品表现出抗磁性,由此可以确定 6.8 K 以下样品进入超导态,MoWC₂ 是一种具有超导电性的过渡金属轻元素化合物。与之相比,ZrB₁₂ 的超导转变温度为 6.4 K^[4],WB 的超导转变温度为 4.3 K^[6],WC 的超导转变温度为 1.28 K^[7]。MoWC₂ 的超导转变温度比三者都高,是过渡金属硼、碳、氮化合物中超导转变温度相对较高的一种物质。

由于过渡金属钼、钨原子的 *d* 轨道电子与碳原子的 *p* 轨道电子杂化,在过渡金属与碳原子之间形成了较强的化学键,较强的化学键会导致较高的硬度值,所以 MoWC₂ 的硬度值较高,是一种典型的硬质材料。另一方面,较强的化学键导致 MoWC₂ 样品的声子频率较高,有利于形成强的电声耦合作用,从而形成库伯对。同时,过渡金属碳化物费米面附近电子的态密度通常较高,也有利于库伯对的形成^[32]。本研究中,MoWC₂ 样品电阻率的测试结果为 $2.34 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$,较低的电阻率也说明 MoWC₂ 费米面处态密度较高,因此可以推断 MoWC₂ 的超导转变温度较高。综上所述,MoWC₂ 同时具有较高的硬度值与较高的超导转变温度,有利于扩大超导材料在极端条件下的应用。

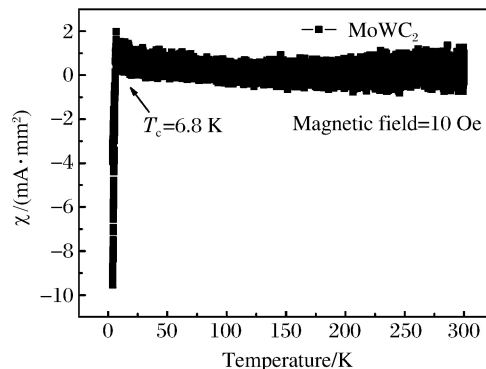


图7 MoWC₂ 的磁化率与温度的关系曲线
Fig. 7 Relationship of magnetic susceptibility of MoWC₂ sample and temperature

3 结 论

采用高温高压合成方法,在压强 5.0 GPa、温度 2000 K、保温时间 60 min 条件下成功制备出高致密度的 MoWC₂ 块体材料。由于过渡金属与碳原子之间的轨道杂化形成了较强的化学键,所以其硬度值较高;同时,较高的声子频率和费米面处态密度使 MoWC₂ 材料表现出较高的超导转变温度。因此,MoWC₂ 具备较高的硬度、较强的抗氧化性和超导电性,是一种优异的高硬度超导电性材料。

感谢中国科协和教育部中学生科技创新后备人才培养计划提供的培养机会,感谢刘波高级工程师在样品测试上提供的帮助!

参考文献:

- [1] 包括,马帅领,徐春红,等. 过渡金属轻元素化合物高硬度多功能材料的设计 [J]. 物理学报,2017,66(3):036104. BAO K, MA S L, XU C H, et al. Design of ultra-hard multifunctional transition metal compounds [J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(3): 036104.
- [2] 陶强. MoB₂ 和 WB₃ 的高温高压合成及其结构和硬度性质研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2015: 27-40, 61-63. TAO Q. Exploring the structures and hardness of MoB₂ and WB₃ synthesized by high pressure and high temperature [D]. Changchun: Jilin University, 2015: 27-40, 61-63.
- [3] QI Q, LIU Y, WANG L J, et al. One new route to optimize the oxidation resistance of TiC/hastelloy (Ni-based alloy) composites applied for intermediate temperature solid oxide fuel cell interconnect by increasing graphite particle size [J]. Journal of Power Sources, 2017, 362: 57-63.
- [4] MA T, LI H, ZHENG X, et al. Ultrastrong boron frameworks in ZrB₁₂: a highway for electron conducting [J]. Advanced Materials, 2017, 29(3): 1-6.

- [5] ZHANG G T,GAO R,ZHAO Y R,et al. First-principles investigation on crystal structure and physical properties of HfB_4 [J]. Journal of Alloys & Compounds,2017,723:802-810.
- [6] KAYHAN M,HILDEBERT E,FROTSCHER M,et al. Neutron diffraction and observation of superconductivity for tungsten borides, WB and W_2B_4 [J]. Solid State Sciences,2012,14(11/12):1656-1659.
- [7] GASPAROV V,SHEIKIN I,OTANI S. Electron transport and superconducting properties of ZrB_{12} , and YB_6 [J]. Physica C:Superconductivity & Its Applications,2007,460:623-625.
- [8] KAVITHA M,PRIYANGA G S,RAJESWARAPALANICHAMY R,et al. Structural stability,electronic,mechanical and superconducting properties of CrC and MoC [J]. Materials Chemistry & Physics,2016,169:71-81.
- [9] HWANG T J,KIM D H. Variation of superconducting transition temperature by proximity effect in NbN/FeN bilayers [J]. Physica C:Superconductivity & Its Applications,2017,540(15):16-19.
- [10] BOI F S,GUO J,XIANG G,et al. Cm-size free-standing self-organized buckypaper of bucky-onions filled with ferromagnetic Fe_3C [J]. RSC Advances,2017,7(2):845-850.
- [11] MA S L,BAO K,TAO Q,et al. Manganese mono-boride,an inexpensive room temperature ferromagnetic hard material [J]. Scientific Reports,2017,7:43759.
- [12] ZHDANOVA O V,LYAKHOVA M B,PASTUSHENKOV Y G. Magnetic properties and domain structure of FeB single crystals [J]. Metal Science & Heat Treatment,2013,55(1/2):68-72.
- [13] VAARMETS K,NERUT J,SEPP S,et al. Accelerated durability tests of molybdenum carbide derived carbon based Pt catalysts for PEMFC [J]. Journal of the Electrochemical Society,2017,164(4):338-346.
- [14] XU Y T,XIAO X,YE Z M,et al. Cage-confinement pyrolysis route to ultrasmall tungsten carbide nanoparticles for efficient electrocatalytic hydrogen evolution [J]. Journal of the American Chemical Society,2017,139(15):5285.
- [15] MAKOTA O,WOLF J,TRACH Y,et al. Epoxidation of cyclooctene with hydroperoxy sultams catalyzed by molybdenum boride [J]. Applied Catalysis A:General,2007,323(5):174-180.
- [16] SIMONENKO E P,IGNATOV N A,SIMONENKO N P,et al. Synthesis of highly dispersed super-refractory tantalum-zirconium carbide Ta_4ZrC_5 , and tantalum-hafnium carbide Ta_4HfC_5 , via sol-gel technology [J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry,2011,56(11):1681-1687.
- [17] SCANLON M D,BIAN X,VRUBEL H,et al. Low-cost industrially available molybdenum boride and carbide as “platinum-like” catalysts for the hydrogen evolution reaction in biphasic liquid systems [J]. Physical Chemistry Chemical Physics,2013,15(8):2847-2857.
- [18] HUNT S T,NIMMANWUDIPONG T,ROMAN-LESHKOV Y. Engineering non-sintered,metal-terminated tungsten carbide nanoparticles for catalysis [J]. Angewandte Chemie,2014,53(20):5131-5136.
- [19] MOHAMMADI R,TURNER C L,XIE M,et al. Enhancing the hardness of superhard transition-metal borides: molybdenum-doped tungsten tetraboride [J]. Chemistry of Materials,2016,28(2):632-637.
- [20] YEUNG M T,LEI J,MOHAMMADI R,et al. Superhard monoborides:hardness enhancement through alloying in $\text{W}_{1-x}\text{Ta}_x\text{B}$ [J]. Advanced Materials,2016,28(32):6993-6998.
- [21] EMAMIAN A,FARSHIDIANFAR M H,KHAJEPOUR A. Thermal monitoring of microstructure and carbide morphology in direct metal deposition of Fe-Ti-C metal matrix composites [J]. Journal of Alloys & Compounds,2017,710:20-28.
- [22] HU Y F,JIA G,MA S L,et al. Hydrogen evolution reaction of $\gamma\text{-Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$ achieved by high pressure high temperature synthesis [J]. Catalysts,2016,6(12):208-215.
- [23] 崔田,冯小康,朱品文,等. 氮化铬的高温高压制备方法:CN 106517111A [P]. 2017-03-22.
CUI T,FENG X K,ZHU P W,et al. Preparation of chromium nitride at high temperature and high pressure:CN 106517111A [P]. 2017-03-22.
- [24] KURLOV A S,GUSEV A I. Density and particle size of cubic niobium carbide NbC_y , nanocrystalline powders [J]. Physics of the Solid State,2017,59(1):184-190.
- [25] MA S L,BAO K,TAO Q,et al. An ultra-incompressible ternary transition metal carbide [J]. RSC Advances,2014,4(108):63544-63548.
- [26] KUMAR P,SINGH M,SHARMA R K,et al. Effect of plasma voltage on sulfurization of $\alpha\text{-MoO}_3$ nanostructured

- thin films [C]//International Conference on Condensed Matter & Applied Physics, AIP Publishing, 2016; 2320-2325.
- [27] YANG Y A, MA Y, YAO J N, et al. Simulation of the sublimation process in the preparation of photochromic WO_3 film by laser microprobe mass spectrometry [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 272(1): 71-74.
- [28] 李峰. 日本研制出新型超导材料——含硼金刚石薄膜 [J]. 功能材料信息, 2004, 1(3): 61.
LI F. Japan developed a new superconducting materials-boron-containing diamond film [J]. Functional Materials Information, 2004, 1(3): 61.
- [29] SHAKHOV F M, ABYZOV A M, KIDALOV S V, et al. Boron-doped diamond synthesized at high-pressure and high-temperature with metal catalyst [J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 2016, 103: 224-237.
- [30] GOU H, DUBROVINSKAIA N, BYKOVA E, et al. Discovery of a superhard iron tetraboride superconductor [J]. Physical Review Letters, 2013, 111(15): 157002.
- [31] WANG S, ANTONIO D, YU X, et al. The hardest superconducting metal nitride [J]. Scientific Reports, 2015, 5: 13733.
- [32] PADUANI C. Electronic structure and Fermi surfaces of transition metal carbides with rocksalt structure [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008, 20(22): 225014.

Synthesis of Hard Superconductive Ternary Transition Metal Carbide under High Pressure and High Temperature

GAO Hao'an^{1,2}, MA Shuailing¹, BAO Kuo¹, ZHU Pinwen¹, CUI Tian¹

(1. State Key Laboratory of Superhard Materials, College of Physics,
Jilin University, Changchun 130012, China;

2. High School Attached to Northeast Normal University, Changchun 130021, China)

Abstract: In the present work MoWC_2 was successfully fabricated under 5.0 GPa/2000 K with a holding time of 60 min using, as the synthetic raw material, molybdenum, tungsten and graphite powder (whose purity are more than 99.8%). Then the physical properties of the synthesized samples were characterized using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, micro-hardness test, physical property measurement system and thermo gravimetric-differential thermal analyzer (TG-DTA). The results show that the MoWC_2 crystal thus synthesized has a hexagonal structure with a space group of $P6-m2$. It is highly crystalline with an average grain size of 1-4 μm . Its convergence hardness value, oxidation temperature and the superconducting temperature are 15.3 GPa, 450 $^\circ\text{C}$ and 6.8 K, respectively. In addition, this MoWC_2 has a high hardness and oxidation resistance owing to its strong orbital hybridization. Furthermore, it is a superconducting material with a relatively high transition temperature since it has a higher density of states at the Fermi surface and Debye temperature, thereby making it a versatile material that is superconductive, highly heat-resistant, and superhard.

Keywords: high pressure and high temperature; transition metal carbide; superconductivity; Vickers hardness; oxidation resistance