

DOI: 10.11858/gywlxb.20261181

高压下 TaB₄ 的结构相变及物性研究*

史丽敏^{1,2}, 尹超逸², 陈欣²

(1. 菏泽市牡丹区文苑学校, 山东 菏泽 274009;

2. 曲阜师范大学, 山东省极端条件量子材料重点实验室, 山东 济宁 273165)

摘 要: 采用基于粒子群优化算法的晶体结构搜索方法结合第一性原理计算, 对富硼过渡金属硼化物 TaB₄ 在高压下的晶体结构、稳定性、电子性质、力学性质及超导电性进行了系统研究, 并探讨其结构与超导电性之间的内在关联。研究表明, 常压下稳定的 C2/m-I 相在约 2.5 GPa 发生结构转变, 形成一种新的单斜 C2/m-II 相。声子谱计算表明, 该新相卸压至常压后仍保持动力学稳定性, 说明其有望以亚稳相形式在常压下保留。电子结构计算表明, C2/m-II-TaB₄ 具有金属导电特征, 其常压超导转变温度 T_c 可达 13.5 K, 超导电性主要源于 Ta 原子低频振动与 B 原子相关振动模式共同贡献的电子-声子耦合作用。此外, 力学性质计算表明, 该新相的理论维氏硬度约为 14.5 GPa, 表现出一定的抗塑性变形能力。本研究丰富了 Ta-B 体系富硼化合物的晶体结构类型, 并为深入理解过渡金属硼化物中晶体结构、晶格振动与超导电性之间的内在联系提供了理论参考。

关键词: 高压; 过渡金属硼化物; 第一性原理计算; 超导电性

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

超导材料因具有零电阻和完全抗磁性等特性, 在能源电力、交通运输、医疗健康、基础科学领域具有重要的应用前景。提高超导转变温度 (T_c) 并探索新型高温超导材料一直是凝聚态物理和材料科学领域的重要研究方向。根据 Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS)理论^[1], 常规超导电性来源于电子-声子相互作用, 而轻元素通常具有较高的特征声子频率, 因此富含轻元素的化合物成为探索高温超导电性的重要材料体系之一。

硼元素是一种典型的轻质元素, 具有丰富的成键方式和较强的共价成键能力^[2-4], 能够与金属元素形成结构类型多样的硼化物, 为探索新型超导材料提供了广阔的研究空间。MgB₂ 是金属硼化物超导体的典型代表, 其常压超导转变温度达到 39 K^[5, 6]。研究表明, MgB₂ 的超导电性主要与费米能级附近 B- p 电子态及相关声子模式之间较强的电子-声子耦合作用有关^[7, 8]。课题组前期理论研究还发现, 部分富硼化合物中存在具有较高超导转变温度的硼笼结构^[9], 例如, 碱土金属硼化物

(AMB₇) 中, 硼原子构成稳定的 B₂₃ 笼形结构, 其中 MgB₇ 和 KB₇ 分别具有 29.3 K 和 26.2 K 的超导转变温度。这些研究表明, 硼原子形成的特殊结构单元及其与金属原子之间的电子相互作用能够显著影响硼化物的电子结构和超导性质。

近年来, 过渡金属硼化物的高压超导性质受到广泛关注。2023 年, 齐彦鹏教授等人通过高压实验在 MoB₂ 中发现了较高温度的超导电性, 其在 100 GPa 下的超导转变温度达到 32 K^[10], 研究发现, MoB₂ 较高的超导电性主要源于费米能级附近 Mo- d 电子轨道与 Mo 原子的面外振动产生的强耦合作用。这一结果表明, 除 B 原子相关的高频声子振动外, 过渡金属较为局域的 d 电子态及其晶格振动对于硼化物的超导电性具有关键作用, 为探索新型过渡金属硼化物超导体提供了新的研究思路。

*收稿日期: 2026-10-09; 修回日期: 2026-10-25

基金项目: 国家自然科学基金 (12474017); 山东省自然科学基金 (2026CXPT132)

作者简介: 史丽敏 (1999—), 女, 硕士, 主要从事高压下材料结构探索与物性计算研究. E-mail:

lemon_2022@163.com

通信作者: 陈欣 (1984—), 女, 博士, 教授, 主要从事计算凝聚态物理研究. E-mail: chenxin@qfnu.edu.cn

Ta 是典型的第六周期过渡金属, 其单质在常压下具有约 4.48 K 的超导转变温度^[11], Ta 与轻元素 B 结合能够形成多种不同化学计量比和晶体结构的硼化物。目前, TaB、Ta₂B、TaB₂、Ta₃B₄^[12-14]等化合物的常压结构已经得到实验研究和报道。其中, TaB₂ 具有良好的热导率和电导率^[15], 理论研究表明, TaB 具有力学稳定的 *Cmcm* 晶格结构和较高的硬度值 (28.6 GPa)^[16]。然而, 已有研究主要集中于硼含量相对较低的 Ta-B 化合物, 对于富硼 Ta-B 体系在高压条件下的结构演化及其电子和超导性质仍缺乏系统研究。对于富硼化合物 TaB₄, 已有理论研究报道了单斜 *C2/m* 和正交 *Amm2* 结构^[15, 17], 并主要关注其结构稳定性和力学性质, 高压条件下 TaB₄ 是否存在其他稳定结构, 以及这些结构是否具有超导电性, 仍有待进一步研究。高压不仅能够有效调控材料的原子间距和化学键合, 还可能诱导新的晶体结构和电子态, 为发现常压条件下难以形成的新型过渡金属硼化物提供重要途径^[18, 19], 因此, 系统研究 TaB₄ 的高压结构演化、电子结构及电子-声子耦合性质, 对于认识富硼过渡金属硼化物的结构与超导电性之间的关系具有重要意义。

基于此, 本研究采用基于粒子群优化算法的 CALYPSO 晶体结构搜索方法, 并结合第一性原理计算, 系统研究 0–200 GPa 压力范围内 TaB₄ 的晶体结构及物性。计算发现, TaB₄ 随压力升高依次经历 *C2/m*-I、*C2/m*-II 和 *Amm2* 结构, 其中在 2.5~50 GPa 范围内稳定的 *C2/m*-II 相为本研究预测的新结构。进一步通过电子结构、晶格动力学及电子-声子耦合计算研究该新相的超导性质及压力效应, 并分析不同原子振动对电子-声子耦合的贡献。结果表明, 该相具有常规声子介导超导电性, 并可在卸压后保持动力学稳定, 为研究富硼过渡金属化合物中的压力调控超导电性提供了新的候选体系。

1 计算方法

本文中, 使用基于粒子群优化算法的晶体结构预测软件 CALYPSO (Crystal structure Analysis by Particle Swarm Optimization)^[20, 21]搜索了 TaB₄ 在 0–200 GPa 的压力范围内的晶体结构, 通过比较结构的形成焓筛选出不同压力条件下能量最低、最稳定的结构。不同压力条件下 TaB₄ 化合物相对于单质的形成焓 (ΔH) 按照下列公式计算:

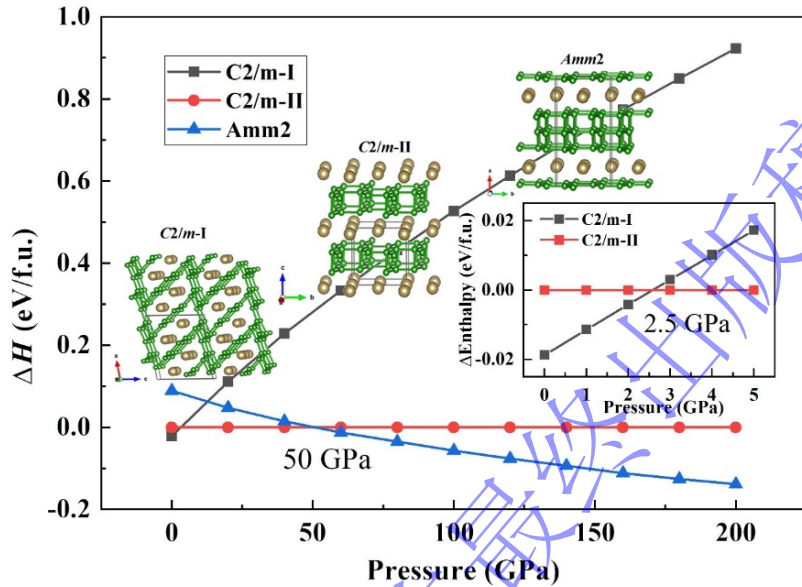
$$\Delta H (\text{Ta}_x\text{B}_y) = \frac{H(\text{Ta}_x\text{B}_y) - xH(\text{Ta}) - yH(\text{B})}{x + y} \#$$

式中 H 表示每种组分的焓值, 其表达式为 $H=U+PV$, U 代表内能, P 代表压强, V 代表体积。采用第一性原理计算方法, 系统研究了 TaB₄ 在高压下的结构稳定性、力学性质、电子结构及超导特性。相关计算基于密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 框架, 其中结构优化与电子结构计算采用 Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) 软件包^[22]完成。电子交换关联作用采用 Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) 形式的广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA) 泛函^[23]进行描述, 原子核与价电子之间的相互作用采用投影缀加波 (Projector Augmented-Wave, PAW) 方法^[24]处理。其中, B 和 Ta 原子的价电子组态分别为 $2s^22p^1$ 和 $5d^26s^3$ 。为确保计算结果的准确性与收敛性, 平面波基组的截断能设置为 500 eV, 采用 Monkhorst–Pack 方法^[25]生成布里渊区 k 点网格, 网格间距设置为 $2\pi \times 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ 。结构优化过程中, 能量收敛精度控制在 1 meV/atom 以内, 原子间作用力收敛阈值设置为 $1 \times 10^{-3} \text{ eV/\AA}$ 。晶格动力学性质通过 Phonopy 程序包^[26]结合有限位移法计算声子色散关系, 以评估晶体结构的动力学稳定性。对于超导电性, 采用 Quantum ESPRESSO 软件包^[27], 基于密度泛函微扰理论 (Density Functional Perturbation Theory, DFPT) 计算声子性质及电子-声子耦合参数。计算中采用模守恒赝势 (Norm-Conserving Pseudopotential), 平面波截断能设置为 90 Ry, 并利用 Allen–Dynes 修正的 McMillan 公式^[28]估算超导转变温度 T_c 。

2 结果与讨论

2.1 TaB₄ 在高压下的结构相变及新相

我们采用 CALYPSO 晶体结构预测方法对 TaB₄ 在 0–200 GPa 压力范围内的稳定结构进行了系统搜索。不同结构的相对焓值随压力的变化关系如图 1 所示。计算结果表明, 随着压力升高, TaB₄ 依次经历 $C2/m-I \rightarrow C2/m-II \rightarrow Amm2$ 结构转变。其中, $C2/m-I$ 相在低压区间稳定; 约 2.5 GPa 时转变为具有相同空间群但不同原子构型的 $C2/m-II$ 相; 随着压力升高, 体系倾向于通过结构重排形成更加致密的晶体构型。压力驱动的晶格压缩引起 Ta–B 局域配位环境的调整及 B 原子骨架的



重构, 从而优化原子堆积方式并降低体系的焓值, 促使 TaB₄ 向 $C2/m-II$ 单斜相转变。当压力进一步升高至约 50 GPa 时, $C2/m-II$ 相转变为正交 $Amm2$ 相, 并在计算的压力范围内稳定至 200 GPa。本研究预测得到的 $C2/m-I$ 和 $Amm2$ 结构的晶格参数列于表 1, 与已有理论结果^[15, 17]符合较好, 验证了本工作结构搜索和计算方法的可靠性。值得注意的是, 本研究通过晶体结构搜索预测了一种新的单斜 $C2/m-II$ -TaB₄ 相, 该结构在约 2.5~50 GPa 的压力范围内保持稳定, 进一步丰富了 TaB₄ 在高压下的晶体结构类型。不同压力条件下 TaB₄ 的稳定晶体结构如图 1 中插图所示, 其主要晶格参数列于表 1。

图 1 TaB₄ 不同结构相对于 $C2/m-II$ 相的焓差随压力变化曲线。

Fig.1 Enthalpy differences of various TaB₄ phases relative to the $C2/m-II$ phase as a function of pressure.

表 1 TaB₄ 的 $C2/m-I$ 相、 $C2/m-II$ 相和 $Amm2$ 相在不同压力点下的晶格参数信息。

Table 1 Structural parameters of the $C2/m-I$, $C2/m-II$ and $Amm2$ phases of TaB₄ at different pressures.

Phases	Pressure (GPa)	Lattice parameters (Å, °)	Wyckoff position (fractional)			
			Atoms	x	y	z
$C2/m-I$	0	a = 8.412	Ta(4i)	0.87238	0.50000	0.65741
		b = 3.026	B(4i)	0.84703	0.50000	0.28370
		c = 6.776	B(4i)	0.10152	0.50000	0.98266
		$\alpha = \gamma = 90$	B(4i)	0.19852	-0.00000	0.08029
		$\beta = 99.190$	B(4i)	0.08028	0.00000	0.60435
$C2/m-II$	0	a=3.072				
		b=5.285	Ta(2a)	0.00000	0.00000	0.00000

		$c = 5.131$	B(8j)	0.07684	0.32990	0.33232
		$\alpha = \gamma = 90$				
		$\beta = 96.435$				
<i>C2/m-II</i>	40	$a = 2.968$				
		$b = 5.078$	Ta(2a)	0.00000	0.00000	0.00000
		$c = 4.941$	B(8j)	0.08531	0.32998	0.33576
		$\alpha = \gamma = 90$				
		$\beta = 97.299$				
<i>Amm2</i>	100	$a = 9.258$	B(8f)	0.65853	0.17009	0.90990
		$b = 4.901$	B(4d)	-0.00000	0.16674	0.91985
		$c = 2.889$	B(4e)	0.50000	0.83264	0.19928
		$\alpha = \beta = \gamma = 90$	Ta(4c)	0.16853	-0.00000	0.42010

由图 1 可见，三个 TaB_4 结构具有明显不同的 B 原子排列方式。*C2/m-I* 结构主要由平面和褶皱的 B 层共同形成通道状结构；*Amm2* 结构则表现出明显的层状特征，可视为位于 Ta 层两侧的单层类石墨烯 B 层与 Ta 层之间的多层 B 结构交替排列。与上述两种结构不同，新预测的 *C2/m-II* 相具有独特的双层 B 网络。如图 2(a) 所示，该结构主要由双层六元 B 环构成的 B 层以及分布于相邻 B 层之间的 Ta 原子组成。为进一步分析 *C2/m-II* 相的化学成键特征，我们计算了其电子局域函数 (ELF)，结果如图 2(b) 所示。B—B 键间区域具有明显的电子局域特征，部分区域 ELF 值大于 0.75，表明 B 原子之间存在较强的共价相互作用。相比之下，Ta 与邻近 B 原子之间的电子局域程度较弱，表明 Ta—B 相互作用具有不同于 B—B 键的成键特征。由 Bader 电荷分析可知，每个 Ta 原子向周围 B 原子网络转移电子约 1.32 e，表明 Ta—B 相互作用具有一定的离子性特征。因此，*C2/m-II* 相 TaB_4 呈现出 B—B 共价键与 Ta—B 离子性相互作用共存的混合成键特征。Ta 向 B 原子层的电荷转移有效调节了体系的电子分布，并在一定程度上有助于维持硼网络及整体结构的稳定性。

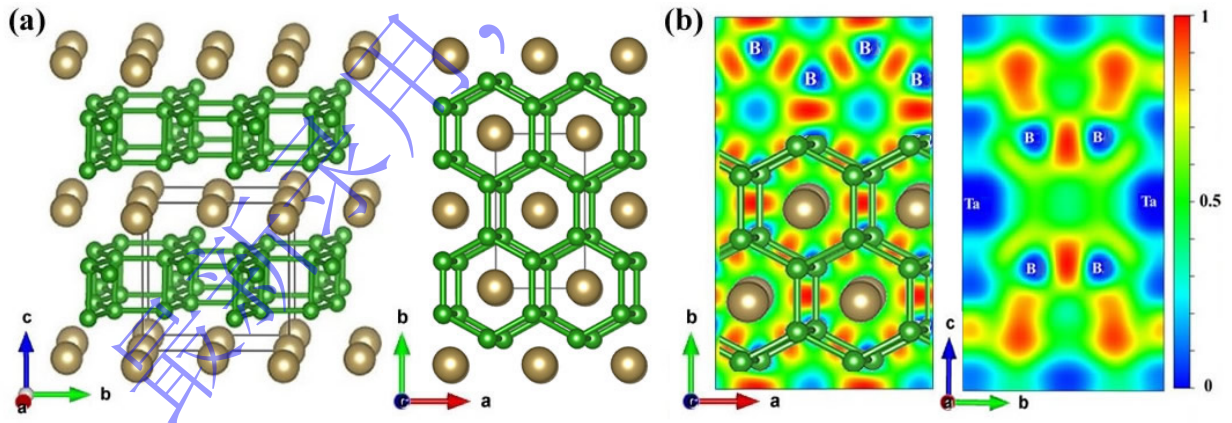


图 2 (a) TaB_4 *C2/m-II* 相晶体结构图，(b) 40 GPa 压力条件下，*C2/m-II* 相 TaB_4 在(001)面及最邻近 Ta 和 B 所在平面的电子局域函数 (ELF)。

Fig.2 (a) Crystal structure of TaB_4 *C2/m-II* phase, (b) Electron localization function (ELF) on the (001) plane and the plane containing the nearest-neighbor Ta-B pair at 40 GPa.

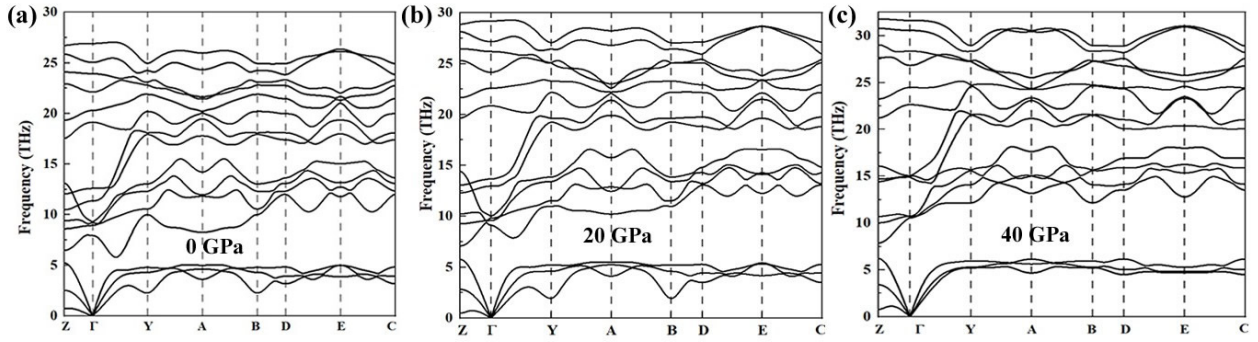


图3 $C2/m-II$ 相 TaB_4 在 (a) 0 GPa、(b) 20 GPa 和 (c) 40 GPa 下的声子谱。

Fig.3 Phonon spectra of $C2/m-II$ TaB_4 at (a) 0 GPa, (b) 20 GPa, and (c) 40 GPa.

进一步计算了 $C2/m-II$ 相在不同压力下的声子色散关系。如图 3 所示，该结构在其热力学稳定压力范围内的整个布里渊区均未出现虚频，表明其具有动力学稳定性。将该结构卸压至 0 GPa 并充分弛豫后，其声子谱中同样未出现虚频，说明其有望以亚稳相形式在常压下保留。

在此基础上，进一步研究了 $C2/m-II$ 相的力学性质，计算得到的弹性常数 (C_{ij})、剪切模量 (G)、体弹模量 (B)、杨氏模量 (E)、泊松比 (ν) 和 Pugh 比 (B/G) 如表 2 所示。计算所得弹性常数满足相应晶系的 Born-Huang 力学稳定性判据，表明该结构具有力学稳定性。Pugh 比值为 1.90，说明该相表现出韧性特征，这与多数过渡金属硼化物的脆性特性相异。其较高的体弹模量源于晶体内部强 B-B 共价键网络结构，赋予结构优异的抗压缩能力；而 Ta-B 之间金属性相互作用使体系具有一定塑性变形能力，这与 ELF 结果呈现出的“B 原子间强共价作用、Ta-B 间电子离域”的复合成键特征相互印证。采用 Chen 等提出的硬度计算模型^[29]，计算得到其维氏硬度值为 14.5 GPa，与典型过渡金属硼化物 $\alpha-MoB_2$ (15.2 GPa)^[30]、 CrB_2 (16.0 GPa)^[31]以及 ZrB_2 (约 14.5 GPa)^[32]的实验硬度处于相近水平，表明该相具有一定的抗塑性变形能力，主要依赖于 $C2/m-II$ - TaB_4 结构中层状共价成键的硼骨架构型。

表 2 $C2/m-I$ 相 TaB_4 在常压下的力学常数。除泊松比 ν 和 Pugh 比 B/G 外，其余力学参数的单位均为 GPa。

Table 2 Mechanical constants of $C2/m-I$ - TaB_4 under ambient pressure. All mechanical parameters are expressed in GPa, except for Poisson's ratio (ν) and Pugh's ratio (B/G), which are dimensionless.

C_{11}	695	C_{12}	107	G	149
C_{22}	605	C_{13}	107	B	282
C_{33}	581	C_{23}	129	E	379
C_{44}	29	C_{15}	-12	ν	0.28
C_{55}	200	C_{25}	-58	B/G	1.90
C_{66}	251	C_{35}	-20	H_v	14.5
		C_{46}	4		

2.2 TaB_4 的超导电性分析

声子谱计算表明， $C2/m-II$ - TaB_4 不仅具有良好的动力学稳定性，而且在低压条件下部分声子振动模式表现出较明显的软化特征。考虑到低频声子模式可能对电子-声子耦合产生重要贡献，进一步研究了该结构的电子性质和电子-声子耦合特性。图 4(a)展示了 $C2/m-II$ 相 TaB_4 在 40 GPa 下的电子能带和投影态密度的计算结果。从能带结构图中可以看出，多条能带沿布里渊区的不同高对称方向穿越费米能级，表明 $C2/m-II$ 相 TaB_4 具有明显的金属特征。为进一步揭示这些费米能级附近电子态在动量空间中的分布，计算了 40 GPa 下的费米面，如图 4(b)所示。穿越费米能级的多条能带在布里渊区内形成多个费米面片，呈现出明显的多带费米面特征，与能带结构结果相一致。结合投

影态密度可知, 费米能级附近的电子态主要来源于 Ta-*d* 电子轨道, 同时伴有 B-*p* 电子轨道贡献, 表明 Ta-*d* 与 B-*p* 轨道之间存在一定程度的轨道杂化。

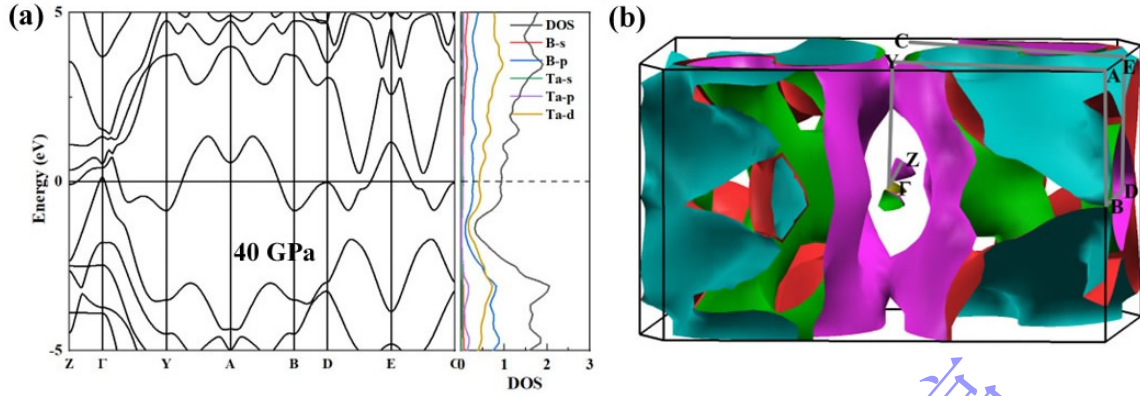


图 4 40 GPa 下 $C2/m-II$ 相 TaB_4 的(a)电子能带、态密度及(b)费米面。

Fig.4 (a) The electronic band structure, density of states and (b) Fermi surface of TaB_4 $C2/m-II$ phase at 40 GPa.

为确定该结构是否具有声子介导的超导电性, 进一步计算了电子-声子耦合性质。图 5 展示了 40 GPa 下 $C2/m-II-TaB_4$ 的声子色散关系、声子态密度 (PHDOS)、Eliashberg 谱函数 $\alpha^2F(\omega)$ 以及电子-声子耦合常数 $\lambda(\omega)$ 。采用库仑赝势 μ^* 为 0.1, 计算得到 40 GPa 下的超导转变温度 T_c 为 9.7 K。

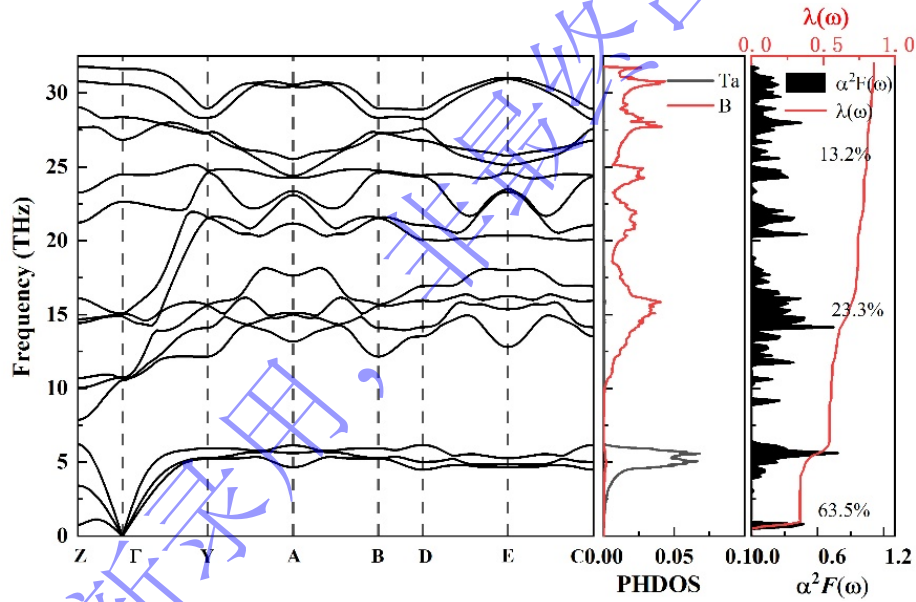


图 5 $C2/m-II$ 相 TaB_4 在 40 GPa 时的声子谱、声子态密度和 Eliashberg 谱函数。

Fig.5 Phonon spectrum, phonon density of states (PHDOS), Eliashberg spectral function for $C2/m-II-TaB_4$ at 40 GPa.

由图 5 可知, 根据不同频率范围内声子振动模式对电子-声子耦合常数 λ 的贡献, 可将声子谱划分为低频、中频和高频三个区域。其中, 低于 6.5 THz 的低频声子模式对总电子-声子耦合常数 λ 的贡献约为 63.5%, 主要来源于质量较大的 Ta 原子振动, 是体系电子-声子耦合的主要贡献来源。费米能级附近 Ta-*d* 与 B-*p* 轨道的杂化有利于增强电子态与晶格振动之间的相互作用, 使 Ta 原子的低频振动能够有效调制费米能级附近的电子态, 从而产生较强的电子-声子耦合。这与高压 MoB_2 ^[10] 中过渡金属 *d* 电子与低频声子强耦合的超导机制具有一定相似性。相比之下, 以 B 原子振动为主的中频和高频声子模式分别贡献约 23.3% 和 13.2%。由于较强的 B-B 共价相互作用, B 原子相关振动主要分布于中高频区域, 其对总电子-声子耦合的贡献达到 36.5%, 表明 B 原子振动对于电声耦合和超导特性同样具有不可忽略的作用。

2.3 压力对 TaB₄ 超导电性的影响

C2/*m*-II 相 TaB₄ 的热力学稳定压力范围约为 2.5~50 GPa，而声子计算表明该结构卸压至 0 GPa 后仍可以保持动力学稳定性。为进一步研究压力对其超导电性的影响，分别计算了 0、20 和 40 GPa 下的电子结构、声子性质及电子-声子耦合参数。图 4 (a) 和图 6 展示了不同压力下的能带结构和电子态密度。由图可知，在选取的三个压力点下，TaB₄ 均保持金属导电性，同时费米能级附近的电子态随压力改变发生了明显变化。其中，0 GPa 下费米能级处态密度 $N(E_f)$ 高于 20 和 40 GPa 下的相应值，表明压力能够显著调控费米能级附近的电子态。

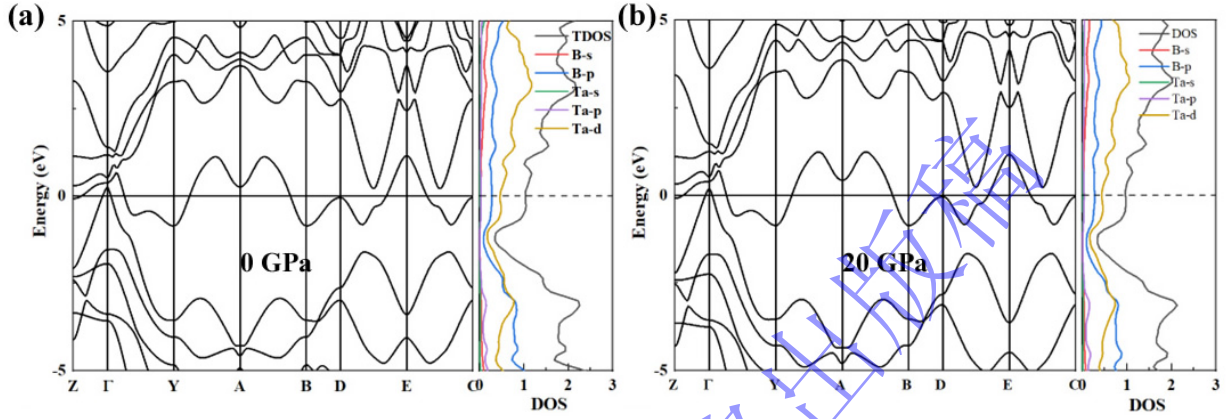


图 6 C2/*m*-II 相 TaB₄ 在(a) 0 GPa 和(b) 20 GPa 下的电子能带结构和电子态密度

Fig.6 Electronic band structure and density of states (DOS) of C2/*m*-II-TaB₄ at (a) 0 GPa and (b) 20 GPa.

进一步计算了 0、20 和 40 GPa 下的电子-声子耦合常数 λ 、对数平均声子频率 $\omega_{\log}$ 及超导转变温度 T_c ，结果如图 7 所示。随着压力升高， T_c 呈现先降低后升高的非单调变化，在 0 GPa 下达到所研究压力点中的最大超导转变温度为 13.5 K。电子-声子耦合常数 λ 与 T_c 表现出相似的压力依赖关系，即随压力升高先降低后升高；相比之下， $\omega_{\log}$ 表现出相反的变化趋势。

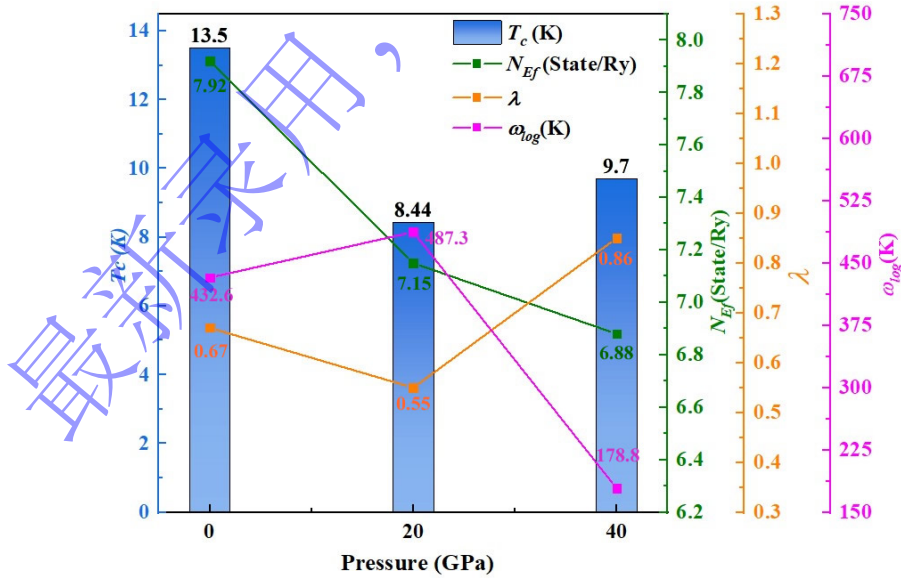


图 7 0-40 GPa 压力范围内 C2/*m*-II 相 TaB₄ 的电声耦合常数 λ (橙色线)、对数平均声子频率 $\omega_{\log}$ (紫色线)、费米能级处电子态密度 N_{Ef} (绿色线) 及超导转变温度 T_c (蓝色柱) 随压力的变化。

Fig.7 Pressure dependence of the electron-phonon coupling constant λ (orange line), logarithmic average phonon frequency $\omega_{\log}$ (purple line), electronic density of states at the Fermi level N_{Ef} (green line), and superconducting transition temperature T_c (blue bars) for C2/*m*-II-TaB₄ from 0 to 40 GPa.

上述结果表明,在所研究的压力范围内, $C2/m-II$ 相 TaB_4 超导转变温度的压力演化与电子-声子耦合常数 λ 的变化密切相关,而非简单由声子特征频率决定。同时,电子态密度与 λ 和 T_c 的变化表现出一定的相关性,说明压力引起的费米能级附近电子结构变化可能是影响电子-声子耦合强度的重要因素之一。因此,压力通过共同调控体系的电子结构和晶格动力学性质,进一步影响电子-声子耦合并最终改变其超导转变温度。

3 结论

采用 CALYPSO 晶体结构搜索方法结合第一性原理计算,系统研究了 TaB_4 在 0~200 GPa 压力范围内的结构演化、稳定性、电子结构及超导性质。计算结果表明, TaB_4 随压力升高依次经历 $C2/m-I \rightarrow C2/m-II \rightarrow Amm2$ 结构转变。其中,本研究新预测的 $C2/m-II$ 相结构由双层 B 网络和层间 Ta 原子构成, B 原子之间存在较强的共价键。声子谱和弹性性质计算表明, $C2/m-II$ 相在其稳定压力范围内 (2.5~50 GPa) 同时具有动力学和力学稳定性,且可以稳定至常压条件,其维氏硬度值约为 14.5 GPa。电子-声子耦合计算表明, $C2/m-II$ 相 TaB_4 具有声子介导的超导电性,在 40 GPa 下的超导转变温度为 9.7 K,在常压下可提高到 13.5 K。其超导电性主要来源于 Ta 原子的低频声子振动模式与 Ta- d 及 B- p 电子态的耦合作用。本工作丰富了对富硼过渡金属化合物高压结构与超导电性的理解,并为探索新型硼基超导材料提供了理论依据。

参考文献

- [1] COOPER L N J S. Microscopic quantum interference in the theory of superconductivity [J]. 1973, 181(4103): 908-16.
- [2] OGANOV A R. Boron under Pressure: Phase Diagram and Novel High-Pressure Phase, Dordrecht, F, 2011 [C]. Springer Netherlands.
- [3] PANCHARATNA P D, DAR S H, CHOWDHURY U D, et al. Anatomy of Classical Boron-Boron Bonding: Overlap and sp Dissonance [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2022, 126(20): 3219-28.
- [4] SUN D, LIU H, LIANG H, et al. Unravelling the Mechanical and Superconducting Properties in Borophene with Multicentered Bonds [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2025, 16(2): 494-502.
- [5] NAGAMATSU J, NAKAGAWA N, MURANAKA T, et al. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride [J]. 2001, 410(6824): 63.
- [6] MURANAKA T, MARGADONNA S, MAURIN I, et al. Vibrational spectroscopy of superconducting MgB₂ by neutron inelastic scattering [J]. 2001, 70(6): 1480-2.
- [7] AN J, PICKETT W J P R L. Superconductivity of MgB₂: covalent bonds driven metallic [J]. 2001, 86(19): 4366.
- [8] BOERI L, KORTUS J, ANDERSEN O J P R L. Three-dimensional MgB₂-type superconductivity in hole-doped diamond [J]. 2004, 93(23): 237002.
- [9] HAN S, YU L, LIU Y, et al. Clathrate-Like Alkali and Alkaline-Earth Metal Borides: A New Family of Superconductors with Superior Hardness [J]. 2023, 33(14): 2213377.
- [10] PEI C, ZHANG J, WANG Q, et al. Pressure-induced superconductivity at 32 K in MoB₂ [J]. National Science Review, 2023, 10(5).
- [11] COHEN R W, ABELES B J P R. Superconductivity in granular aluminum films [J]. 1968, 168(2): 444.
- [12] ZHAO W J, WANG Y X J J O S S C. Structural, mechanical, and electronic properties of TaB₂, TaB, IrB₂, and IrB: First-principle calculations [J]. 2009, 182(10): 2880-6.

- [13] HAVINGA E, DAMSMA H, HOKKELING P J J O T L C M. Compounds and pseudo-binary alloys with the CuAl₂ (C16)-type structure I. Preparation and X-ray results [J]. 1972, 27(2): 169-86.
- [14] LIU C, GU X, ZHANG K, et al. Superhard metallic compound TaB₂ via crystal orientation resolved strain stiffening [J]. Physical Review B, 2022, 105(2).
- [15] CHU B, LI D, BAO K, et al. Ultrahard boron-rich tantalum boride: Monoclinic TaB₄ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 617: 660-4.
- [16] CHEN H-H, BI Y, CHENG Y, et al. Elastic stability and electronic structure of tantalum boride investigated via first-principles density functional calculations [J]. 2012, 73(10): 1197-202.
- [17] WEI S, LI D, LV Y, et al. Ground state structures of tantalum tetraboride and triboride: an ab initio study [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(27): 18074-80.
- [18] LONG H, GUAN S, ZHANG Z, et al. Mechanical, Thermal Properties, and Extreme Phase Stability of High-Entropy Diborides (V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}W_{0.2})B₂ [J]. Inorganic Chemistry, 2024, 63(28): 12721-9.
- [19] PETERMÜLLER B, NEUN C, WURST K, et al. High-Pressure Synthesis of β -Ir₄B₅ and Determination of the Compressibility of Various Iridium Borides [J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57(16): 10341-51.
- [20] WANG Y, LV J, ZHU L, et al. CALYPSO: A method for crystal structure prediction [J]. 2012, 183(10): 2063-70.
- [21] WANG Y, LV J, ZHU L, et al. Crystal structure prediction via particle-swarm optimization [J]. 2010, 82(9): 094116.
- [22] KRESSE G, FURTHMÜLLER J J P R B. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. 1996, 54(16): 11169.
- [23] PERDEW J P J P R L. Generalized gradient approximation made simple [J]. 1997, 77: 3868.
- [24] KRESSE G, JOUBERT D J P R B. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. 1999, 59(3): 1758.
- [25] MONKHORST H J, PACK J D J P R B. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. 1976, 13(12): 5188.
- [26] TOGO A, OBA F, TANAKA I J P R B C M, et al. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl₂-type SiO₂ at high pressures [J]. 2008, 78(13): 134106.
- [27] GIANNOZZI P, BARONI S, BONINI N, et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials [J]. 2009, 21(39): 395502.
- [28] ALLEN P B, DYNES R J P R B. Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed [J]. 1975, 12(3): 905.
- [29] CHEN X-Q, NIU H, LI D, et al. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses [J]. 2011, 19(9): 1275-81.
- [30] TAO Q, ZHAO X, CHEN Y, et al. Enhanced Vickers hardness by quasi-3D boron network in MoB₂ [J]. RSC Advances, 2013, 3(40).
- [31] WANG S, YU X, ZHANG J, et al. Crystal structures, elastic properties, and hardness of high-pressure synthesized CrB₂ and CrB₄ [J]. Journal of Superhard Materials, 2014, 36(4): 279-87.
- [32] CHAMBERLAIN A L, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Pressureless Sintering of Zirconium Diboride [J]. 2006, 89(2): 450-6.

Structural Phase Transitions and Physical Properties of TaB₄ under High Pressure

SHI Limin¹, YIN Chaoyi², CHEN Xin²

(1. Wenyuan School, No.21 Middle School Education Group, Mudan District, Heze 274009, Shandong, China;

2. Key Laboratory of Quantum Materials under Extreme Conditions in Shandong Province, Qufu Normal University, Qufu 273165, Shandong, China)

Abstract: Crystal structure searches based on the particle swarm optimization algorithm combined with first-principles calculations were performed to systematically investigate the crystal structures, stability, electronic properties, mechanical properties, and superconductivity of the boron-rich transition-metal boride TaB₄ under high pressure, with particular emphasis on the intrinsic relationship between crystal structure and superconductivity. The results show that the *C2/m*-I phase, which is stable at ambient pressure, undergoes a structural phase transition at approximately 2.5 GPa, giving rise to a new monoclinic *C2/m*-II phase. Phonon calculations reveal that this new phase remains dynamically stable after decompression to ambient pressure, suggesting the possibility of its metastable existence under ambient conditions. Electronic structure calculations indicate that *C2/m*-II-TaB₄ exhibits metallic behavior. Electron-phonon coupling calculations further demonstrate that this phase exhibits phonon-mediated superconductivity, with a superconducting transition temperature (*T_c*) of up to 13.5 K at ambient pressure. The electron-phonon coupling is mainly associated with low-frequency phonon modes involving Ta atoms. Mechanical property calculations show that *C2/m*-II-TaB₄ has a Vickers hardness of approximately 14.5 GPa, indicating a moderate hardness. These results expand our understanding of the structural diversity of boron-rich compounds in the Ta-B system and provide a theoretical basis for elucidating the intrinsic relationships among crystal structure, lattice vibrations, and superconductivity in transition-metal borides.

Keywords: high pressure; transition-metal borides; first-principles calculations; superconductivity