论文

超硬材料 $bc-B_nCN(n=1, 2, 4)$ 的弹性、硬度及其各向异性

胡萌, 陈志谦*, 李春梅, 李凤, 王军朋, 焦丽娜

西南大学材料与能源学部, 重庆 400715

*联系人, E-mail: chen_zq@swu.edu.cn

收稿日期: 2015-08-25; 接受日期: 2015-09-29; 网络出版日期: 2016-04-25

国家重点基础研究发展规划(编号: 2009CB724100)和国家自然科学基金(批准号: 11221062, 11452002)资助项目

摘要 本文基于密度泛函理论的第一性原理, 分别运用平面波超软赝势和模守恒赝势, 选用局域密度近似(LDA)和广义梯度近似(GGA)势场计算了所选 3 种结构 $bc-B_nCN$ ($n=1, 2, 4$) 的弹性和硬度, 并分析了它们的弹性各向异性和塑性各向异性各自的差异. 结果表明, 3 种结构在热学和力学上均稳定. 能量计算结果显示, B 含量最低的 $bc-BCN$ 形成焓和结合能绝对值最大, 结构最稳定, 起因于它含有较多能量相对较低的 B—N, B—C, C—N 键及最少的 B—B 键. 该 3 种晶体的弹性模量和硬度分析表明, 随着 B 原子数的增多, 弹性模量和硬度逐渐减小. 根据对普适弹性各向异性指数 A^U , 弹性模量各向异性分数比 A_B, A_G , 以及剪切模量各向异性因子 A_1, A_2 和 A_3 的计算, 分析了 3 种结构的弹性各向异性, 结果表明 $bc-BCN$ 具有优于 $c-BN$ 的各向异性性能. 通过对这 3 种结构进行拉伸和剪切模拟得到理想应力-应变曲线, 发现其形变过程也呈现出各向异性, 指明了不同结构的易屈服面及滑移方向且 $bc-BCN$ 是 3 种 $bc-B_nCN$ ($n=1, 2, 4$) 中最易合成和最适合应用的超硬材料.

关键词 第一性原理, 弹性, 硬度, 各向异性**PACS:** 71.15.Mb, 46.25.Cc, 62.20.Qp, 62.20.de

1 引言

近年来, 三元 B-C-N 化合物受到了国内外研究学者的广泛关注^[1-11]. 众所周知, 金刚石是自然界中最坚硬的固体物质, 其硬度可达到 96 GPa. 人工合成的 $c-BN$ 是硬度仅低于金刚石的超硬材料(63 GPa)^[12]. 它们具有相似的物理性质, 如高硬度、高熔点、高耐

磨性等等, 并且已在机械加工、汽车、航空航天等领域得到广泛应用.

合成超硬材料往往需要高压高温(High Pressure and High Temperature, HPHT)的环境. 高压下物质原子间距发生变化, Gibbs 自由能亦随之而变, 原子结构会在另一形式下趋于稳定而形成新的相. 超高压下物质原子间化学键会发生改变, 并会导致其常规

引用格式: 胡萌, 陈志谦, 李春梅, 等. 超硬材料 $bc-B_nCN(n=1, 2, 4)$ 的弹性、硬度及其各向异性. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2016, 46: 064601
Hu M, Chen Z Q, Li C M, et al. Elasticity, hardness and anisotropies of $bc-B_nCN$ ($n=1, 2, 4$) (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2016, 46: 064601, doi: 10.1360/SSPMA2015-00315

条件下的物理性能,如金属性、超导性、半导体性、聚合作用、硬度等发生变化. 1981 年, Badzian^[13]在 HPHT(14 GPa, 3300 K)条件下用金刚石和 c-BN 合成了石墨状的 $B_xC_yN_z$ 材料. Solozhenko 等人^[14]也是在 HPHT(18 GPa, 2200 K)的条件下合成了 c-BC₂N, 硬度达 76 GPa, 高于 c-BN 的硬度. Sasaki 等人^[15]用催化剂 Co 合成 B-C-N 化合物, 在 5.5 GPa, 1400–1600 K 下, 于熔融的 Co 催化的 B-C-N 化合物中观察了金刚石和 c-BN 的瞬时结晶行为. Yao 等人^[16]通过退火的无定型状态 B-C-N 粉末, 在 4 GPa, 880 K 条件下, 制备了一种新的四方 B-C-N 晶体. 但在超高压的极端条件下, 有些试验价格较高且难以实现, 不利于普遍应用. 因而, 电子、原子以及分子层次的力学理论模拟计算分析是研究极端条件下物质微观物理、力学行为的有力手段, 具有明显的优势. 为了研究金刚石结构 B-C-N 化合物的电子结构和弹性性质, 研究人员运用第一性原理计算了 B-C-N 化合物的多种模型. Zhao 等人^[17]提出了一种 c-BC₂N 无规固溶体模型, 其中金刚石和 BN 相的含量基本相当, 改变金刚石和 BN 的比例时, 计算出的理论硬度在 65–75 GPa 之间变化. Sun 等人^[18]研究了 8 原子闪锌矿结构的 c-BC₂N, 其中 420 种不同的结构中只有 7 种结构是拓扑不等价的. 而 Guo 等人^[19]对这 7 种 c-BC₂N 结构进行计算发现有四种结构的硬度在 70–72 GPa 之间, 仅次于金刚石. Zhuang^[20]研究了 c-BC_yN 材料的结构稳定性、力学性质、电子结构等等, 发现和 BC₂N 相比, 随着 C(y>2)含量的升高它有更稳定的结构以及更高的弹性模量. Komatsu 等人^[21]利用冲击压缩法制备了 c-BC_yN(y=1, 2, 7–11), 这些合成的 c-BC_yN 都具有与 c-BN 相近的硬度.

从当前的研究现状来看, 我们不难发现, 在理论和实验中, BC_yN 化合物(特别是 y=2–5 时)研究较为成熟, 而对于 B_nCN 的研究较少, 直到近几年才有人关注 B₂CN 材料. He 等人^[22]在 5.5 GPa 高压和 1600°C 下合成了正交 β -B₂CN(B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}), 这种材料和金刚石比起来密度较小且具有良好的发光性能. Li 等人^[23]对 5 类金刚石结构的 B₂CN 进行理论计算, 发现它们有较大的体弹模量(333 GPa)和硬度(56–58 GPa), 并且呈现出超导特性. 当 C 原子的比例改变时, 研究学者们发现材料的性能有意想不到的变化, 但 B 含量对于材料整体性能的影响鲜有系统研究. 因此, 我

们根据 C₂₄ 构造了 3 类结构. 与原超硬材料结构相比, 它们呈现出独特的原子分布, 晶胞中所有原子都可呈现于晶胞表面, 即原子会形成蜂巢状的排布^[24,25]. 这种有望实现高比强度的超硬材料表现出的特有性质是我们进行研究的目的. 本文采用基于密度泛函的第一性原理平面波超软赝势和模守恒赝势, 运用局域密度近似(LDA)和广义梯度近似(GGA)势场进行计算, 分析了 3 种正交结构的弹性、硬度及各向异性特征, 为得到综合性能更加优越的新型超硬材料和实现非 HPHT 合成提供理论依据.

2 计算参数与理论

2.1 计算模型

本文所研究的 3 种 bc-BCN, bc-B₂CN, bc-B₄CN 正交晶系结构模型源自 C₂₄ 模型. 将其{100}, {010}和{001}方向上的 C 原子分别移至(100), (010)和(001)面上, 再分别由 B 原子和 N 原子替代, 如图 1 所示, 空间群为 *Pmm2*(Space group No.25). Luo 等人^[24]和 Ribeiro 等人^[25]先后搭建了空间群为 *Im-3m*(Space group No.229)的 bc6-C 体心立方结构, 并且利用该结构构建了图 1 所示的类似结构. 首先我们搭建了不同拓扑结构的 bc-B_nCN (n=1, 2, 4), 然后对相同元素比例含量、不同占位的 bc-B_nCN 进行结构优化, 确定不同占位的体系能量. 并进一步选定 *n* 在不同取值下的体系能量较低的和各向异性较小的结构, 如图 1 所示. 本文计算单元为一个原胞, 每个晶胞均含有 12 个原子.

2.2 计算公式

体系的总能量可以表示为对微小应变 δ 的泰勒级数展开形式

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left[\sum_i \tau_i \delta_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \tau_{ij} \varepsilon_{ij} \delta_{ij} \right], \quad (1)$$

其中, $E(V_0, 0)$ 和 V_0 是未施加应变时体系的总能量和体积, τ_i 是应力张量元, 而 ε_i 是 Voigt 因子.

弹性常数 C_{ij} 可表示为系统总能量对应变的二阶导数

$$C_{ij} = \frac{dE}{d\delta}. \quad (2)$$

对于正交晶系, 共有 9 个独立的不为零的矩阵元

图 1 (网络版彩图) 3 种 $bc-B_nCN$ ($n=1, 2, 4$) 晶体结构示意图: (a) $bc-BCN$; (b) $bc-B_2CN$; (c) $bc-B_4CN$. $\bullet$ B 原子, $\bullet$ C 原子, $\bullet$ N 原子

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of $bc-B_nCN$ ($n=1, 2, 4$) crystal structure: (a) $bc-BCN$; (b) $bc-B_2CN$; (c) $bc-B_4CN$. $\bullet$ B atom, $\bullet$ C atom, $\bullet$ N atom.

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}, \quad (3)$$

与之相对应的顺度矩阵为

$$S_{ij} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & 0 & 0 & 0 \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66} \end{bmatrix}, \quad (4)$$

对于多晶系, Hill^[26]证明 VRH (Voigt-Reuss-Hill) 与实验结果更为接近

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R), \quad (5)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R), \quad (6)$$

式中 B_V , G_V 分别为 Voigt 模型体弹模量和剪切模量, B_R , G_R 分别为 Reuss 模型体弹模量和剪切模量, 其公式^[27,28]如下:

$$B_V = \frac{1}{9}[(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})], \quad (7)$$

$$G_V = \frac{1}{15}[(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + (C_{44} + C_{55} + C_{66})], \quad (8)$$

$$B_R = \frac{1}{[(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})]}, \quad (9)$$

$$G_R = \frac{15}{[4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})]}. \quad (10)$$

通过计算体弹模量和剪切模量的 Hill 值, 我们进一步得到了多晶体系下各材料的杨氏模量和泊松比

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad (11)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}. \quad (12)$$

材料的德拜温度由下式计算求得^[29]

$$\Theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m, \quad (13)$$

式中 v_m 代表平均声学波波速, v_m ^[30] 的公式为

$$v_m = \frac{1}{3} \left[\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right]^{-1/3}, \quad (14)$$

v_t 和 v_l 表示平均声学横波和声学纵波波速, 其公式分别如下

$$v_t = \sqrt{G/\rho}, \quad (15)$$

$$v_l = \sqrt{(B + 4G/3)/\rho}. \quad (16)$$

2.3 计算参数

本文计算采用基于密度泛函理论(DFT)^[31]的第一性原理方法, 由 CASTEP^[32]程序完成. 计算过程采用周期性边界条件, 对交换关联势能采用了局域密度近似(LDA)下的 CA-PZ 方法^[33]和广义梯度近似

(GGA)下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)方法^[34], 晶体波函数由平面波基矢展开, 并由超软赝势 (Ultrasoft Pseudopotential, USPP) 和模守恒赝势 (Norm-Conserving Pseudopotential, NCPP)^[35]来实现离子实与价电子间的相互作用势. 局域密度近似 (LDA)假定了体系中的原子核间距较远, 电子在其晶格背景中的运动可以近似认为是均匀场中的行为, 适用于各种体系基态性质的计算, 而且在对一些体系的弹性性质、状态方程以及在高温高压下的相变等方面进行计算时都取得很好的结果. 广义梯度近似 (GGA)引入了电荷梯度来修正电荷密度的局域变化, 并较大幅度地修正了少电荷密度区域的指数形式, 在结构、总能量、带隙等的计算中和实验结果符合较好. 超软赝势 (USPP)引入了广义的正交归一化条件, 使得波函数变得更平滑, 所需的平面波基底函数更少, 仅需要非常小的截断能. 模守恒赝势 (NCPP)的准确性要求较高的截断能量, 能产生正确的电荷密度, 适合作自洽计算^[36].

原子赝势计算考虑的外层电子组态为: B 为 $2s^2 2p^1$, C 为 $2s^2 2p^2$, N 为 $2s^2 2p^3$. 根据收敛性测试, 我们选择波矢 K 空间中 bc-BCN, bc-B₂CN, bc-B₄CN 的平面波截断能 780 eV. 根据收敛性测试, 其布里渊区积分计算分别为 $6 \times 6 \times 6$, $10 \times 10 \times 10$, $10 \times 10 \times 10$ 的 Monkors-Park^[37]特殊 K 点对全布里渊区求和. 当系统总能量变化稳定在 5×10^{-6} eV 以内, 并使得优化后作用在晶胞中每个原子上的力小于 0.01 eV/Å, 晶胞剩余应力低于 0.02 GPa, 公差偏移小于 5×10^{-4} Å, 认为达到收敛. 结构优化计算所使用的晶格常数为实验值, 运用 BFGS 算法^[38-41]先后对晶体模型结构及晶格原子的位置进行优化, 以找出能量最低的结构, 并在此基础上进一步计算其弹性性质、硬度及各向异性.

3 计算结果与讨论

3.1 晶体结构的稳定性分析

为了获得 bc-B_nCN 的基态晶格参量, 确定晶格常数 a , b 和 c , 本文先对晶胞进行结构优化, 获得基态下的能量. 晶胞的体积优化采用非自旋极化方式, 以确定基态能量, 进而获得基态的体积 (晶格常数) 和体积模量 B . 体积模量 B 定义为

$$B = -\frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}, \quad (17)$$

式中 E 为基态的总能量, P 和 V 为压强和体积. 体积优化是计算 bc-B_nCN 不同体积时的总能量. 根据下列 Brich-Mumaghan^[42]状态方程可确定体积与总能量之间的关系

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\langle \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\rangle, \quad (18)$$

式中 E_0 为基态总能量, V_0 为基态体积, B_0 和 B'_0 分别是体积模量和零压下的体积模量对压强的导数.

计算优化得到的晶格参数、体积、密度、单原子能 E_a 以及键的个数、形成焓 ΔH 和结合能 ΔE_{coh} 如表 1 所示. 其中, 形成焓和结合能的公式如下所示^[43]: 形成焓

$$\Delta H = \frac{1}{n+2} (E_{\text{tot}} - nE_{\text{solid}}^{\text{B}} - E_{\text{solid}}^{\text{C}} - E_{\text{solid}}^{\text{N}}), \quad (19)$$

结合能

$$\Delta E_{\text{coh}} = \frac{1}{n+2} (E_{\text{tot}} - nE_{\text{atom}}^{\text{B}} - E_{\text{atom}}^{\text{C}} - E_{\text{atom}}^{\text{N}}), \quad (20)$$

形成焓公式中 E_{tot} , $E_{\text{solid}}^{\text{B}}$, $E_{\text{solid}}^{\text{C}}$ 和 $E_{\text{solid}}^{\text{N}}$ 分别代表本文计算所得 bc-B_nCN 的计算单元总能量以及单质 B, C, N 结构晶胞中单个原子的能量; 结合能公式中 $E_{\text{atom}}^{\text{B}}$, $E_{\text{atom}}^{\text{C}}$, $E_{\text{atom}}^{\text{N}}$ 则分别代表 B, C 和 N 原子的单原子能量.

我们从表 1 中可以看出, bc-B_nCN ($n=1, 2, 4$) 的结合能都为负数, 并且它们的能量按 $n=1, 2, 4$ 的顺序逐渐增大, 可以确定 3 种结构中 bc-BCN 最稳定. 由表 1 中原子键的成键数量可以看出, bc-BCN 中所含的 B—N 键较多, 降低了系统的总能量, 而 bc-B₂CN 虽然和 bc-BCN 中所含 B—C 键数目相同, 但是其含有 B—B 键替代了较低能量的键, 使得体系总能量上升. bc-B₄CN 中含有最多的 B—B 键和较少的 B—N, B—C, C—N 键, 对应最高的体系总能量. 形成焓是不同类原子从其单质状态生成化合物所释放或吸收的能量, 它表示化合物生成的难易程度, 当形成焓为负时, 其绝对值越大, 化合物越容易形成; 晶体的结合能是自由原子结合为晶体所释放的能量, 晶体的强度、结构稳定性与其结合能密切相关, 绝对值越大, 晶体就越稳定^[43]. 我们计算所得的形成焓和结合能

同为负数, 这说明 bc-B_nCN ($n=1, 2, 4$) 的 3 种结构模型在热学上都是稳定的, 其中 bc-BCN 最容易合成且结构最为稳定.

表 2 所示为 bc-B_nCN ($n=1, 2, 4$) 的弹性常数, 弹

性常数表征了晶格在弹性限度内对外应力作用的反应. 由表 1 和 2 数据可知, 利用 LDA 势场优化所得的晶格常数较小, 对应的弹性常数较大, 而 GGA 势场所产生的结论正好相反; 超软赝势和模守恒赝势

表 1 bc-B_nCN($n=1, 2, 4$) 3 种结构模型的晶格参数、体积、密度、单原子能 E_a (eV/atom)、形成热 ΔH (eV)、结合能 ΔE_{coh} (eV) 和键的个数. 表中①代表超软赝势; ②代表模数守恒势

Table 1 Lattice constants a, b, c (Å), volume V (Å³), density ρ (g·cm⁻³), E_a (eV/atom), ΔH (eV), ΔE_{coh} (eV) and bond number of bc-B_nCN($n=1, 2, 4$). ①: Ultrasoft; ②: norm-conserving

		BCN		B ₂ CN		B ₄ CN	
		LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
a	①	4.386	4.444	4.590	4.639	3.930	4.031
	②	4.401	4.460	4.607	4.658	3.944	4.041
b	①	4.385	4.443	4.024	4.110	4.567	4.604
	②	4.401	4.460	4.032	4.116	4.574	4.617
c	①	4.365	4.427	4.701	4.748	5.071	5.124
	②	4.387	4.448	4.711	4.758	5.080	5.132
V	①	83.948	87.411	86.823	90.514	91.013	95.092
	②	84.954	88.467	87.511	91.216	91.628	95.727
ρ	①	2.931	2.814	2.749	2.637	2.542	2.433
E_a	①	-168.174	-167.672	-145.590	-145.094	-122.762	-122.278
ΔH	①	-1.069	-0.758	-0.844	-0.618	-0.375	-2.240
ΔE_{coh}	①	-8.984	-8.036	-8.651	-7.753	-8.075	-7.753
B—N bond		8		8		6	
B—C bond		8		8		6	
C—N bond		8		4		2	
B—B bond		—		4		10	

表 2 bc-B_nCN ($n=1, 2, 4$) 3 种结构模型的弹性刚度矩阵常数(GPa). 表中①代表超软赝势; ②代表模数守恒势

Table 2 Elastic stiffness constants (GPa) of the three bc-B_nCN ($n=1, 2, 4$). ①: Ultrasoft; ②: norm-conserving

		BCN		B ₂ CN		B ₄ CN	
		LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
C_{11}	①	655	608	590	541	267	242
	②	643	597	585	536	264	240
C_{22}	①	655	608	322	310	376	353
	②	643	597	330	309	372	349
C_{33}	①	730	705	877	834	774	728
	②	722	696	868	816	763	717
C_{44}	①	220	209	142	137	120	116
	②	214	203	138	134	110	114
C_{55}	①	220	209	195	187	50	64
	②	217	203	193	185	53	52
C_{66}	①	211	195	151	151	107	110
	②	205	189	151	151	109	111
C_{12}	①	140	122	184	174	202	187
	②	132	115	176	166	196	182
C_{13}	①	91	68	84	71	48	44
	②	84	62	79	66	46	42
C_{23}	①	92	68	82	72	116	93
	②	84	62	79	70	107	88
C_{44}/C_{66}	①	1.043	1.072	0.940	0.907	1.121	1.055
	②	1.044	1.074	0.914	0.887	1.009	1.027
C_{55}/C_{66}	①	1.043	1.072	1.291	1.238	0.467	0.582
	②	1.058	1.074	1.261	1.225	0.486	0.468

计算也具有一致的规律, 利用超软赝势所得参数要大于模守恒赝势计算所得的. 然而不论利用哪一种势场或赝势来优化晶胞, 其计算数据所具有的趋势一致, 故以后只列出超软赝势下 LDA 算法给出的数据.

对于正交晶系, 其力学稳定性判据为^[44]

$$\begin{aligned} C_{ii}>0, (i, j=1-6), [C_{11}+C_{22}+C_{33}+2(C_{12}+C_{13}+C_{23})]>0, \\ (C_{11}+C_{22}-2C_{12})>0, (C_{11}+C_{33}-2C_{13})>0, \\ (C_{22}+C_{33}-2C_{23})>0, \end{aligned} \quad (21)$$

将表 2 数据代入可知, bc-B_nCN (*n*=1, 2, 4)的弹性常数都满足该稳定性判据, 说明了这 3 种结构在力学上的稳定性.

3.2 弹性

表 2 数据显示, 对于 bc-BCN, 有 $C_{33}>C_{11}\approx C_{22}$, 这表明{001}平面内最邻近原子的结合强度最大, 而{100}和{010}平面内最邻近原子的结合强度较小, 并且这两者的结合强度相差不大; 在 bc-B₂CN 中, 有 $C_{33}>C_{11}>C_{22}$, 可知{001}平面内最邻近原子的结合强度最大, {010}的结合强度最小; 而在 bc-B₄CN 中, $C_{33}>C_{22}>C_{11}$, {001}的结合强度最大, {100}的结合强度最小. 这 3 种材料都是在{001}平面有最大的邻近原子结合强度.

一般而言, 高硬度的材料具有较高的体弹模量, 但剪切模量与材料的硬度更具关联性. 表 3 列出了由 LDA 势场计算得到的 3 种 bc-B_nCN 结构的弹性模量、泊松比以及 G/B , B/C_{44} 和 Θ_D 的值. 体弹模量 B 、剪切模量 G 由 VRH 方法, 即公式(5)和(6)计算得到. 而 $E[100]$, $E[010]$ 和 $E[001]$ 为单晶化合物在[100], [010]和[001]方向的杨氏模量, 它们可由 Castep 软件包直接计算出来. 多晶体系下的杨氏模量 E 和泊松比 ν 分别为(11)和(12)式的计算结果, Θ_D 的值则由公式(13)–(16)计算得到. bc-BCN 结构具有最大的剪切模量(主要来自 C_{66} 和 C_{13} 的贡献)和最大的 G/B . 共价键材料, 如金刚石, 通常具有高剪切模量. 一般地, 共价键材料的泊松比大约为 0.1, 而金属材料的泊松比大约为 0.33^[45]. 如果材料含有高度定向共价键, 则剪切模量增加而泊松比会减小; 如果材料中的共价键相对较短, 导致塑性变形过程中原子错位在该材料中发生的可能性比具有非局域化长键材料的小很多. 如果包含太多非局域化键, 则它很可能是软材料. 由文献[45]可以估计这 3 种结构的熔点分别为: bc-BCN

表 3 bc-B_nCN (*n*=1, 2, 4)3 种结构模型的弹性模量 E (GPa)、体弹模量(GPa)、剪切模量 G (GPa)、泊松比 ν 和 G/B 的值
Table 3 Theelastic modulus (GPa), bulk modulus (GPa), shear modulus (GPa), Poisson's ratio ν and Pugh modules ratio G/B of bc-B_nCN (*n*=1, 2, 4)

	BCN	B ₂ CN	B ₄ CN
E	572	442	273
$E[100]$	618	487	158
$E[010]$	618	271	215
$E[001]$	709	864	737
B	298	264	225
G	242	181	105
ν	0.181	0.221	0.298
G/B	0.811	0.686	0.468
B/C_{44}	1.355	1.859	1.875
$\Theta_D(K)$	1560	1383	1089

(5540°C), bc-B₂CN(4610°C), bc-B₄CN(3650°C). 与同是共价键超硬材料金刚石的预测熔点 9230°C 和 c-BN 的 6390°C 相比, 本文 3 种材料的熔点已经低了很多, 表明在实验室合成时更容易实现.

bc-BCN, bc-B₂CN 和 bc-B₄CN3 种晶体的泊松比 ν 的大小顺序为 bc-BCN(0.181)<bc-B₂CN(0.221)<bc-B₄CN (0.298), 这说明材料 bc-BCN 的不可压缩性最大. 体弹模量代表材料化合键强度的平均值, 而剪切模量体现材料受到外力作用时抵抗化合键改变的能力. 因此, G/B 的大小反映材料中键合定向性的程度. 根据 Pugh 判据^[46], $G/B>0.57$ 的材料整体显脆性; $G/B<0.57$ 的材料整体显韧性. 本文中, G/B 值的顺序是: bc-BCN(0.811)>bc-B₂CN(0.686)>0.57>bc-B₄CN (0.468), 表明 bc-B₄CN 结构中化合键的定向性最低, 而 bc-BCN 结构中键的定向性最高, 并且 bc-BCN 和 bc-B₂CN 的 G/B 都大于 0.57, 因此它们都显脆性; 而 bc-B₄CN 的 G/B 值小于 0.57, 显韧性. 泊松比反映了材料在单轴形变情况下体积变化的大小, 当泊松比等于 0.25 和 0.5 时分别代表中心力固体的上限和下限, 当等于 0.5 时表示弹性形变中体积不发生变化. 由表 3 所列的泊松比可以看出 bc-BCN 和 bc-B₂CN 原子间的结合力都不是中心力, bc-B₄CN 的泊松比为 0.25<0.298<0.5, 其结合力属于中心力. 本文中 bc-BCN 和 bc-B₂CN 的泊松比都小于 0.25, 这说明形变时体积将发生较大的变化; 而 bc-B₄CN 相较而言具有最大的泊松比, 形变时体积变化较小. 同时, 略小的泊松比表明材料抵抗剪切应变的过程中具有较好的稳定性.

3.3 硬度

硬度代表了固体材料抵抗弹性变形、塑性变形或者破坏的能力,它是表征材料力学性能重要的物理量.材料硬度的计算可根据晶体原子间不同的键合作用方式,采用不同的公式进行推算.对大多数陶瓷或合金^[47,48],利用 Pugh 模量比(G/B)可较好地估计其硬度.而对于共价键晶体硬度的计算,公式(22)^[49]是目前研究学者广泛采用^[19,50,51]且最为精准的计算方法.根据本文研究的晶体特性,选用式(22)进行硬度计算.

$$H_V = \left[\prod \left(H_V^{x-y} \right) n^{x-y} \right]^{1/\sum n^{x-y}}, \quad (22)$$

式中

$$H_V = 350 \left(N_e^{x-y} \right)^{2/3} e^{-1.191 f_i^{x-y} / (d^{x-y})^{2.5}},$$

$$f_i^{1.36} = 1 - e^{-|P_c - P|/P},$$

其中 H_V^{x-y} , n^{x-y} , d^{x-y} , f_i^{x-y} 和 P 分别代表晶体由纯 $x-y$ 型键搭建时的硬度、键数、键长、Phillips 离子性和键布居数.本文中的 $P_c=0.75$, N_e^{x-y} 为单位 $\text{\AA}^3$ 中 $x-y$ 型键中价电子的数目. $\text{bc-B}_n\text{CN}$ ($n=1, 2, 4$) 的硬度、键的个数、各原子间电子云重叠布居以及各原子键长列于表 4 中.

由表 4 的计算结果可得,本文所研究的 3 种化合物都是超硬材料.由于 bc-BCN , $\text{bc-B}_2\text{CN}$ 和 $\text{bc-B}_4\text{CN}$ 的硬度逐渐减小,表明硬度随着 B 原子比例的增多而变小.观察每种结构中所含键的种类我们不难发现, bc-BCN 结构中不含 B—B 键,而且每个晶胞含有相同数量的 B—N, B—C, C—N 键; $\text{bc-B}_2\text{CN}$ 中 C—N 和 B—B 键较少,具有和 bc-BCN 结构数量相同的 B—N 和 B—C 键;而 $\text{bc-B}_4\text{CN}$ 中的 B—B 键含量最多, B—N 和 B—C 两种键的数目都少于 bc-BCN 和 $\text{bc-B}_2\text{CN}$. 键的种类和数目也决定了材料硬度的高低,这解释了本文中 $\text{bc-BCN}(61\text{GPa}) > \text{bc-B}_2\text{CN}(56\text{GPa}) > \text{bc-B}_4\text{CN}(48\text{GPa})$ 的原因.由于 B—B 键的硬度较小, B—N, B—C, C—N 键硬度相对较高,因此当 B—B 键的比例增加,而 B—N, B—C, C—N 键的数量减少时,就会出现硬度降低的情况.表 4 中在每种模型硬度的右方给出了对应的硬弹比(硬度比弹性模量),它的大小表征材料的耐磨性.数据表明, bc-BCN , $\text{bc-B}_2\text{CN}$ 和 $\text{bc-B}_4\text{CN}$ 的耐磨性逐渐增大.尽管 $\text{bc-B}_4\text{CN}$ 的硬度在三者中最小,但其耐磨性最好.

3.4 各向异性

3.4.1 弹性各向异性

当研究材料的力学性质时,我们通常会考虑微裂纹和晶格畸变对材料力学性能的影响,而弹性性质的各向异性通常是微裂纹和晶格畸变产生的决定因素.对超硬材料而言,其各向异性越小更利于实际应用.因而对其弹性性质的各向异性研究有重要意义.为了定量研究单晶的各向异性, Ranganathan 等人^[52]引入了适用于所有晶相的普适弹性各向异性指数 A^U

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6. \quad (23)$$

bc-BCN , $\text{bc-B}_2\text{CN}$ 和 $\text{bc-B}_4\text{CN}$ 3 种结构模型的各向异性指数如表 5 所示.表 5 中同时列出了金刚石和立方氮化硼的数据,以便对比. $A^U=0$ 即说明单晶呈各向同性, A^U 的值对 0 的偏离越大,材料的各向异性程度也越大.表 5 中所示 bc-BCN , $\text{bc-B}_2\text{CN}$ 和 $\text{bc-B}_4\text{CN}$ 的 A^U 的值分别为 0.1114, 0.948, 2.551 均大于 0,说明这 3 种材料弹性都呈现各向异性.且 A^U 的值以 bc-BCN , $\text{bc-B}_2\text{CN}$, $\text{bc-B}_4\text{CN}$ 的顺序依次增大,因此,其各向异性程度随 B 原子的增加而增大.

另外, Chung 和 Buessem^[53]提出了各向异性分数比的概念,其表达式如下:

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R}, \quad (24)$$

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R}. \quad (25)$$

A_G 和 A_B 通常用来判断材料剪切模量和体弹模量的各向异性程度.当 A_G 和 A_B 的值为 0 时,材料的性质表现为各向同性;而当 A_G 和 A_B 的值为 1 时,材料的各向异性程度最大.从表 5 中可看出 3 种 $\text{bc-B}_n\text{CN}$ 结构 A_G 和 A_B 的值都不为 0,说明它们都表现为各向异性,而且它们的值以 $n=4, 2, 1$ 的顺序逐渐减小,所以剪切模量和体弹模量的各向异性程度也随之减小.这与上述分析的普适弹性各向异性指数 A^U 的变化一致.另外, A_G 和 A_B 分别被用于判断材料的剪切模量和体弹模量的各向异性程度,它们的值都不为零,表明 bc-BCN , $\text{bc-B}_2\text{CN}$ 和 $\text{bc-B}_4\text{CN}$ 的剪切模量和体弹模量的各向异性程度也以 $n=4, 2, 1$ 的顺序逐渐减小.

为了定量地研究单晶的各向异性,我们计算了描述单晶弹性各项异性因子 Zener 因子^[30]

表 4 bc-B_nCN (*n*=1, 2, 4)键的个数 *n_i*、各原子间电子云重叠布居 *P^{B-N}* 及各原子键长 *d^{B-N}* (Å)**Table 4** Bond type, bond number *n_i*, bond population *P^{B-N}* and bond length *d^{B-N}* (Å) of bc-B_nCN (*n*=1, 2, 4)

	Hardness	<i>H_v</i> / <i>E</i>	B—N bond			B—C bond			C—N bond			B—B bond		
			<i>n_i</i>	<i>P^{B-N}</i>	<i>d^{B-N}</i>	<i>n_i</i>	<i>P^{B-N}</i>	<i>d^{B-N}</i>	<i>n_i</i>	<i>P^{B-N}</i>	<i>d^{B-N}</i>	<i>n_i</i>	<i>P^{B-N}</i>	<i>d^{B-N}</i>
BCN	61	0.11	4		1.59760	4		1.54711	4		1.50074	—	—	—
			4	0.55	1.59769	4	0.80	1.54720	4	0.72	1.50077	—	—	—
			2	0.68	1.49478	2	0.86	1.51064	2	0.68	1.51088	4	0.59	1.70792
B ₂ CN	56	0.13	2	0.66	1.51401	2	0.80	1.54853	2	0.70	1.51454	—	—	—
			4	0.62	1.59566	2	0.79	1.61878	—	—	—	—	—	—
			—	—	—	2	0.74	1.61814	—	—	—	—	—	—
B ₄ CN	48	0.18	2	0.74	1.46526	2	0.90	1.59794	2	0.68	1.50249	2	0.79	1.64618
			2	0.67	1.49828	4	0.69	1.60789	—	—	—	2	0.65	1.68099
			2	0.68	1.55479	—	—	—	—	—	—	4	0.57	1.75513
			—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	0.58	1.80687

表 5 普适弹性各向异性指数 *A^U* 和各向异性分数比 *A_B*, *A_G* 以及剪切各向异性因子 *A₁*, *A₂* 和 *A₃***Table 5** Universal elastic anisotropic index *A^U*, percent elastic anisotropy *A_B* and *A_G*, shear anisotropic factors *A₁*, *A₂* and *A₃* of bc-B_nCN (*n*=1, 2, 4), Diamond and c-BN

	BCN	B ₂ CN	B ₄ CN	Diamond	c-BN
<i>A^U</i>	0.1114	0.948	2.551	0.0549	0.1912
<i>A_G</i>	0.0110	0.077	0.195	0.0055	0.0188
<i>A_B</i>	0.0001	0.056	0.062	0	0
<i>A₁</i>	0.7325	0.435	0.508	1.2380	1.4867
<i>A₂</i>	0.7322	0.738	0.219	1.2380	1.4867
<i>A₃</i>	0.8193	1.092	1.793	1.2380	1.4867

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}}, \quad (26)$$

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}}, \quad (27)$$

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}}, \quad (28)$$

式中 C_{ij} 是弹性常数. A_1 表示{100}剪切面沿<011>和晶向<010>的剪切模量之比, A_2 表示{010}剪切面沿<101>和晶向<001>的剪切模量之比, A_3 表示的是{001}剪切面沿<110>和晶向<010>的剪切模量之比. Zener 因子的值都为 1 时说明晶体弹性性质呈各向同性, 当其中有一个不为 1 时说明这种晶体是各向异性的. 表 5 中给出的 A_1 , A_2 和 A_3 的值都不为 1, 说明这 3 种晶体都是各向异性的. bc-BCN, bc-B₂CN 和 bc-B₄CN 这 3 种晶体在{100}, {010}和{001}三个面的剪切各向异性由小到大的顺序为 bc-BCN: {001}, {100}, {010}, bc-B₂CN: {001}, {010}, {100}, bc-B₄CN: {100}, {001}, {010}, 而且 bc-BCN 中的 {100} 和 {010} 两个平面的各向异性程度相差不大,

甚至可以说各向异性程度相同. 与 Diamond 对比发现(见表 5), bc-B_nCN 这 3 种材料的普适弹性各向异性指数 A^U 、分数比各向异性 A_B 、 A_G 的值都比 Diamond 大, 说明 bc-B_nCN(*n*=1, 2, 4)的各向异性比 Diamond 严重; 与 c-BN 的各向异性判断参数对比(见表 5), bc-BCN 的各向异性要比 c-BN 小, 而 bc-B₂CN 和 bc-B₄CN 的各向异性都大于 c-BN, 表明了 bc-BCN 比 c-BN 的各向异性程度小, 因此 bc-BCN 相对于 c-BN 在变形过程中更不容易形成微裂纹, 更适合在有外应力环境中的应用, 而 bc-B₂CN 和 bc-B₄CN 在某些方向上的各向异性程度甚至小于 Diamond, 值得在各向异性的应用上进一步研究.

为了能更直观地体现 bc-B_nCN(*n*=1, 2, 4)的弹性各向异性, 图 2 给出了 bc-BCN, bc-B₂CN 和 bc-B₄CN 的杨氏模量在空间中的三维分布. 对于杨氏模量, 由于其应力与受力面具有相同的方向, 因此可以借助图形直观地判断不同方向承受外加应力的能力. 三维立体杨氏模量的计算公式^[54]如下:

$$\frac{1}{E} = S'_{1111} = \sum_{n=1}^3 \sum_{m=1}^3 \sum_{p=1}^3 \sum_{q=1}^3 S_{nmpq} l_{1n} l_{1m} l_{1p} l_{1q}, \quad (29)$$

式中 S_{nmpq} 为弹性顺度系数 ($S_{nmpq} = C_{ijkl}^{-1}$), l_{1n} , l_{1m} , l_{1p} , l_{1q} 代表方向余弦. 图像与标准球形的偏差程度代表了其各向异性的程度.

从图中我们可以看出杨氏模量的三维立体图都呈不规则的球状, 表现为各向异性. 图 2 中, bc-BCN 在[100], [010], [001]三个方向上的杨氏模量较其他高指数晶向更大; bc-B₂CN 结构在[110]和[1 $\bar{1}$ 0]方向上的杨氏模量形状都呈凸起状, 在[010]方向上也有外凸的趋势, 但[100]方向上的杨氏模量图却呈现略

图 2 (网络版彩图) 杨氏模量的三维立体图 (a) bc-BCN; (b) bc-B₂CN; (c) bc-B₄CN

Figure 2 (Color online) Three-dimensional stereo grams of the Young's modulus (GPa) of bc-B_nCN ($n=1, 2, 4$). (a) bc-BCN; (b) bc-B₂CN; (c) bc-B₄CN.

微向内凹陷的状态, 并且在[001]方向上具有最大的杨氏模量值, 表现为沿[001]方向最难发生形变; bc-B₄CN 在[110]和[1 $\bar{1}$ 0]方向上同样出现形状外凸的现象, 但[010]和[100]方向上的图形凹凸情况却与 bc-B₂CN 结构刚好相反, 并且 bc-B₄CN 结构的杨氏模量在(001)平面的投影显示, bc-B₄CN 的投影图形状和 bc-B₂CN 在此平面上的投影图旋转 90°的形状类似, 表明 bc-B₂CN 和 bc-B₄CN 在[100]和[010]方向承受外加应力产生形变的方向几乎正交. 结合表 3 可知, bc-BCN, bc-B₂CN 和 bc-B₄CN 在[001]方向上的杨氏模量都是最大的, 而且杨氏模量最大值和最小值相差最大的是 bc-B₄CN. 由此可知, B 原子比例的增加, 改变了 bc-B_nCN 结构中键的种类以及分布情况, 最终导致了弹性模量的各向异性有不同程度的增大.

综上所述, 3 种材料中 bc-BCN 的各向异性最弱, 且小于 c-BN. 如能实现合成, 其工业应用将比 c-BN 更广.

3.4.2 应力应变曲线及塑性各向异性

为了分析 bc-B_nCN 的力学形变机制, 我们通过对原胞在不同方向上的拉伸和剪切, 得到理想应力-应变曲线. 如图 3 通过逐步增加应变逐步弛豫的方法, 计算得到材料在不同应变下的应力, 这种应力变化所体现的是材料从弹性区域变到不稳定区域直至最终崩溃的过程. 而曲线的转折点是由于施加到一定程度的应变时, 原子挣脱近邻原子的束缚, 自发地从初始的晶格点阵位置滑移到一个新的点阵位置上以达到能量最低状态的原子变化引起的.

从图 3 可以看出当对 bc-BCN, bc-B₂CN, bc-B₄CN 施加拉伸形变时, 晶体的应力应变曲线呈现出明显

的各向异性. 这是由于晶胞在沿不同晶向拉伸时参与形变的键不同, 以及形变过程中应力与键合初始方向的夹角不同导致的. 刚开始施加形变时, 应力和应变成线性变化. bc-BCN 结构拉伸时在[100]和[010]方向上曲线是重合的, 其他方向上的曲线则没有出现该现象, 这与图 2 所呈现的 3 种结构的杨氏模量各向异性特征一致. 从图 3 我们可以看出, 在[100]晶向上, bc-BCN 和 bc-B₂CN 的有效区域是应变都在 20% 以内, 其中拉伸强度最大的是 bc-BCN, 强度为 76.1 GPa, bc-B₄CN 在该方向上的应力-应变曲线一直呈现上升趋势, 说明其在[100]方向没有出现理想应力, 并且 bc-B₄CN 的应力应变曲线一直处于 bc-BCN 和 bc-B₂CN 曲线的下方, 这也是由于 B—B 键能量最低而在 bc-B₄CN 结构中含有最多的 B—B 键所致. 在[010]晶向上, 拉伸强度最大的仍然是 bc-BCN, 强度为 76.1 GPa, 而 bc-B₂CN 在[010]方向上应力应变曲线一直呈现上升趋势. 在[001]晶向上, bc-B₂CN 的应力应变曲线的有效区域相对较短, 应变达到 16%后就进入断裂阶段, 具有最大的应力 72.3 GPa, 而且 bc-BCN, bc-B₂CN 和 bc-B₄CN 在[001]晶向上都具有最大的理想强度, 与杨氏模量的三维立体图(图 2)分析得到的结果一致. 这 3 种结构拉伸强度的各向异性程度为 bc-BCN: $\sigma_{[100]}$ (76 GPa): $\sigma_{[010]}$ (76 GPa): $\sigma_{[001]}$ (107 GPa) $\approx 1:1:1.41$; bc-B₂CN: $\sigma_{[100]}$ (70 GPa): $\sigma_{[010]}$ (58 GPa): $\sigma_{[001]}$ (106 GPa) $\approx 1:0.83:1.51$; bc-B₄CN: $\sigma_{[100]}$ (44 GPa): $\sigma_{[010]}$ (65 GPa): $\sigma_{[001]}$ (72 GPa) $\approx 1:1.49:1.65$. 由此可知 bc-BCN, bc-B₂CN, bc-B₄CN 在[001]方向上拉伸的各向异性最大, 并且各向异性的程度随着 B 原子比例的增加而增大.

对于剪切曲线的线性部分(应变小于 2%时), 我

图 3 (网络版彩图) bc-BCN, bc-B₂CN 和 bc-B₄CN 在不同方向上的拉伸以及剪切应力-应变曲线

Figure 3 (Color online) The tensile and shear stress-strain curves of bc-B_nCN ($n=1, 2, 4$) along different directions.

们可以推测出这 3 种晶体在不同方向上的剪切模量: bc-BCN ($G_{(100)[0\bar{1}0]}=330$ GPa, $G_{(010)[00\bar{1}]}=332$ GPa, $G_{(001)[0\bar{1}0]}=318$ GPa), bc-B₂CN ($G_{(100)[0\bar{1}0]}=216$ GPa, $G_{(010)[00\bar{1}]}=305$ GPa, $G_{(100)[0\bar{1}0]}=238$ GPa), bc-B₄CN ($G_{(100)[0\bar{1}0]}=154$ GPa, $G_{(010)[00\bar{1}]}=61$ GPa, $G_{(100)[0\bar{1}0]}=174$ GPa). C_{44} 表示晶格对于(100)面上沿[010]晶向剪切应变的抵抗能力, C_{55} 表示(010)剪切面沿[001]晶向对剪切应变的抵抗能力, C_{66} 则表示(001)剪切面沿[100]晶向剪切应变的抵抗能力. 如表 2 所示, bc-BCN: $C_{44}=220$ GPa, $C_{55}=220$ GPa, $C_{66}=211$ GPa), bc-B₂CN: $C_{44}=142$ GPa, $C_{55}=195$ GPa, $C_{66}=151$ GPa), bc-B₄CN: $C_{44}=120$ GPa, $C_{55}=50$ GPa, $C_{66}=107$ GPa), 对比发现计算结果与上述推测所得剪切模量大小的规律相符合, 这主要是由于剪切时抵抗不同种类键的形变能力不同所导致. 由表 3 可知剪切模量的理论值分别为 bc-BCN(238 GPa), bc-B₂CN(161 GPa), bc-B₄CN(114 GPa), 这进一步表明了剪切模量是各项异性的, 与表 5 中 A_G 显示出的各向异性规律一致. 剪切时, 随着剪切应变的增大, 在应力达到最大值前的线性变化区间内, 3 种结构在(001)[0 $\bar{1}$ 0], (100)[00 $\bar{1}$], (010)[$\bar{1}$ 00]方向上的应力变化趋势都是一致的, 其中上升最快的都是 bc-BCN, 斜率最小的都为 bc-B₄CN, 而且 bc-BCN 最先达到解离状态. 在(100)[0 $\bar{1}$ 0]方向上 bc-BCN 和 bc-B₄CN 的应力-应变曲线崩溃较快, 说明 bc-BCN 和 bc-B₄CN 在这一方向上不如其他两个方向稳定, 而 bc-B₂CN 在这三个方向上都是在应变达到 24% 才进入断裂阶段. 剪切时 bc-BCN, bc-B₂CN,

bc-B₄CN 在三个方向上的最大剪切强度中的最小的强度分别为: bc-BCN ($G_{(100)[0\bar{1}0]}=44$ GPa), bc-B₂CN ($G_{(100)[0\bar{1}0]}=41$ GPa), bc-B₄CN ($G_{(100)[0\bar{1}0]}=16$ GPa), 它们都在计算所得的硬度范围内 bc-BCN(62 GPa), bc-B₂CN(56 GPa), bc-B₄CN(46 GPa). 另外, bc-BCN 的应力应变曲线呈现出一个独特的特点, (001)[$\bar{1}$ 00]和(100)[0 $\bar{1}$ 0]的剪切曲线形状基本上是完全重合的, 并且它们和(010)[00 $\bar{1}$]方向上的剪切曲线在崩溃之前的形状也大体上一致, 这起因于 bc-BCN 具有较弱的各向异性. 由表 2 可知, bc-BCN 结构中的 C_{44}/C_{66} 和 C_{55}/C_{66} 的值都接近 1, 这表明它的剪切刚度是近似各项同性的; 相反地, 对于 bc-B₂CN 和 bc-B₄CN 这两种结构而言, 它们的剪切刚度则是各向异性的, 而且 bc-B₄CN 的 C_{44}/C_{66} 和 C_{55}/C_{66} 的值较 bc-B₂CN 而言偏离 1 较多, 因此它们的剪切刚度也随着 B 原子含量的增加而增大.

4 结论

我们采用基于密度泛函理论的第一性原理方法计算分析了 3 种 bc-B_nCN ($n=1, 2, 4$) 晶体的弹性、硬度及各向异性. 本文所研究的 3 种结构中, bc-BCN 具有绝对值最大的形成焓和结合能, 决定了 bc-BCN 超硬材料的最易合成性和最佳的稳定性. 基于键能和键硬度计算分析得到, B—B 键相对于 B—N, B—C, C—N 键具有较弱的结合强度, 从而指出 bc-BCN 结构的相对稳定性起因于其含有较多较强作用的 B—N,

B—C, C—N 键, 而不含弱作用的 B—B 键. bc-B_nCN ($n=1, 2, 4$) 的弹性模量、硬度的计算结果与熔点呈现出一致的变化规律: bc-BCN>bc-B₂CN>bc-B₄CN. 静态和动态的弹性性能及其各向异性计算分析表明,

bc-BCN 在 3 种结构中呈现出最大的硬度和弹性模量, 并具有最优的弹性各向异性和塑性各向异性. bc-BCN 结构的易形成性和优良的力学综合性能决定了它具有更广泛的应用前景.

参考文献

- 1 Sun J, Wang H T, Ming N, et al. Optical properties of heterodiamond B₂CN using first-principles calculations. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 4544–4546
- 2 Zhang Y, Sun H, Chen C F. Superhard cubic BC₂N compared to diamond. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 195504
- 3 Zhao Y, He D W, Daemen L L, et al. Superhard B-C-N materials synthesized in nanostructured bulks. *J Mater Res*, 2002, 17: 3139–3145
- 4 Zhou X F, Sun J, Fan Y X, et al. Most likely phase of superhard BC₂N by *ab initio* calculations. *Phys Rev B*, 2007, 76: 100101
- 5 Tateyama Y, Ogitsu T, Kusakabe K, et al. Proposed synthesis path for heterodiamond BC₂N. *Phys Rev B*, 1997, 55: R10161
- 6 Ray S C, Tsai H M, Bao C W, et al. Electronic and bonding structures of BCN thin films investigated by X ray absorption and photoemission. *J Appl Phys*, 2004, 96: 208–211
- 7 Kim E, Pang T, Utsumi W, et al. Cubic phases of BC₂N: A first-principles study. *Phys Rev B*, 2007, 75: 184115
- 8 Luo X G, Guo X J, Liu Z Y, et al. First-principles study of wurtzite BC₂N. *Phys Rev B*, 2007, 76: 092107
- 9 He J L, Guo L C, Wu E, et al. First-principles study of B₂CN crystals deduced from the diamond structure. *J Phys Condens Mater*, 2004, 16: 8131–8138
- 10 Vel L, Demazeau G, Etourneau J. Cubic boron-nitride-synthesis, physicochemical properties and applications. *Mater Sci Eng B*, 1991, 10: 149–164
- 11 Singh B P. Characterization of cubic boron-nitride composites. *Mater Res Bull*, 1986, 21: 85–92
- 12 Andrievski R A. Superhard materials based on nanostructured high-melting point compounds: Achievements and perspectives. *Int J Refract Met H*, 2001, 19: 447–452
- 13 Badzian A R. Cubic boron-nitride-diamond mixed-crystals. *Mater Res Bull*, 1981, 16: 1385–1393
- 14 Solozhenko V L, Andrault D, Fiquet G, et al. Synthesis of superhard cubic BC₂N. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 1385–1387
- 15 Sasaki T, Akaishi M, Yamaoka S, et al. Simultaneous crystallization of diamond and cubic boron nitride from the graphite relative boron carbide nitride (BC₂N) under high pressure/high temperature conditions. *Chem Mater*, 1993, 5: 695–699
- 16 Yao B, Liu L, Su W H. Formation, characterization, and properties of a new boron-carbon-nitrogen crystal. *J Appl Phys*, 1999, 86: 2464–2467
- 17 Zhao J J, Zhuan C Q, Jiang X. Structure and mechanical properties of cubic BC₂N crystals within a random solid solution mode. *Diam Relat Mater*, 2010, 19: 1419–1422
- 18 Sun H, Jhi S H, Roundy D, et al. Structural forms of cubic BC₂N. *Phys Rev B*, 2001, 64: 094108
- 19 Guo X J, Liu Z Y, Luo X G, et al. Theoretical hardness of the cubic BC₂N. *Diam Relat Mater*, 2007, 16: 526–530
- 20 Zhuang C Q, Zhao J J, Jiang X, et al. Structural stability, mechanical and electronic properties of cubic BC_xN crystals within a random solid solution model. *J Phys Condens Mat*, 2009, 21: 405401
- 21 Komatsu T, Nomura M, Kakudate Y, et al. Synthesis and characterization of a shock-synthesized cubic B–C–N solid solution of composition BC_{2.5}N. *J Mater Chem*, 1996, 6: 1799–1803
- 22 He J L, Tian Y J, Yu D L, et al. Orthorhombic B₂CN crystal synthesized by high pressure and temperature. *Chem Phys Lett*, 2001, 340: 431–436
- 23 Li Q, Zhou D, Wang H, et al. Crystal and electronic structures of superhard B₂CN: An *ab initio* study. *Solid State Commun*, 2012, 152: 71–75
- 24 Luo X G, Guo X J, Xu B, et al. Body-centered superhard BC₂N phases from first principles. *Phys Rev B*, 2007, 76: 3398–3407
- 25 Ribeiro F J, Tangney P, Louie S G, et al. Hypothetical hard structures of carbon with cubic symmetry. *Phys Rev B*, 2006, 74: 3840–3845
- 26 Hill R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *P Phys Soc Lond A*, 1952, 65: 349–354
- 27 Voigt W. *Lehrbuch der Kristallphysik*: Teubner-Leipzig. New York: Macmillan, 1928
- 28 Reuss A. *Angew Z*. Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals. *Z Angew Math Mech*, 1929, 9: 49–58

- 29 Bouhemadou A. First-principles study of structural, electronic and elastic properties of Nb_4AlC_3 . *Braz J Phys*, 2010, 40: 52–57
- 30 Ravindran P, Fast L, Kozhaxyi P A, et al. Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi_2 . *J Appl Phys*, 1998, 84: 4891–4904
- 31 Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev*, 1964, 136: 864–871
- 32 Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code. *J Phys Condens Mat*, 2002, 14: 2717
- 33 Ceperley D M, Alder B J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys Rev Lett*, 1980, 45: 566–569
- 34 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865–3868
- 35 Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys Rev B*, 1990, 41: 7892–7895
- 36 Feng L. Electronic Structure and Martensitic Transformation of Heusler Alloy (in Chinese). Beijing: National Defence Industry Press, 2014 [冯琳. Heusler 型磁性合金的电子结构和马氏体相变研究. 北京: 国防工业出版社, 2014]
- 37 Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B*, 1976, 13: 5188–5192
- 38 Broyden C G. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms. 1. General considerations. *IMA J Appl Math*, 1970, 6: 76–90
- 39 Fletcher R. A new approach to variable metric algorithms. *Comput J*, 1970, 13: 317–322
- 40 Goldfarb D. A family of variable-metric methods derived by variational means. *Math Comput*, 1970, 24: 23–26
- 41 Shanno D F. Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization. *Math Comput*, 1970, 24: 647–656
- 42 Oikawa K, Wulff L, Iijima T, et al. Promising ferromagnetic Ni–Co–Al shape memory alloy system. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 3290–3292
- 43 Zhang C L, Li J N, Han P D, et al. Study on alloying effects of Ni_3Al with Cr Based on the pseudopotential plane-wave method (in Chinese). *Rare Metal Mater Eng*, 2008, 37: 1705–1709 [张彩丽, 李晋敏, 韩培德, 等. Cr 对 Ni_3Al 合金化效应的赝势平面波方法. 稀有金属材料与工程, 2008, 37: 1705–1709]
- 44 Wu Z J, Zhao E J, Xiang H P, et al. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN_2 and IrN_3 from first principles. *Phys Rev B*, 2007, 76: 054115
- 45 Levine J B, Tolbert S H, Kaner R B. Advancements in the search for superhard ultra-incompressible metal borides. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 3519–3533
- 46 Pugh S F. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Philos Mag*, 1954, 45: 823–843
- 47 Tian Y, Xu B, Zhao Z. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals. *Int J Refract Met H*, 2012, 33: 93–106
- 48 Chen X Q, Niu H, Li D, et al. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 2011, 19: 1275–1281
- 49 Gao F M, He J L, Wu E D, et al. Hardness of covalent crystals. *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 015502
- 50 Li F, Man Y H, Li C M, et al. Mechanical properties, minimum thermal conductivity, and anisotropy in bc-structure superhard materials. *Comp Mater Sci*, 2015, 102: 327–337
- 51 Wang J P, Li F, Ao J, et al. Investigation of elastic properties, hardness and thermal conductivity of new superhard material z- BC_2N (in Chinese). *J Inorganic Mater*, 2015, 30: 467–473 [王军朋, 李凤, 敖靖, 等. 新型超硬材料 z- BC_2N 的弹性, 硬度与热导率研究. 无机材料学报, 2015, 30: 467–473]
- 52 Ranganathan S I, Starzewski M O. Universal elastic anisotropy index. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 055504
- 53 Chung D H, Buessem W R. The elastic anisotropy of crystal. *J Appl Phys*, 1967, 38: 2010–2012
- 54 Zhang Y H, Franke P, Seifert H J, et al. Polymorphism of M_3AlX Phases ($\text{M}=\text{Ti, Zr, Hf}$; $\text{X}=\text{C, N}$) and Thermomechanical Properties of Ti_3AlN Polymorphs. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98: 2570–2578

Elasticity, hardness and anisotropies of bc-B_nCN (*n*=1, 2, 4)

HU Meng, CHEN ZhiQian^{*}, LI ChunMei, LI Feng, WANG JunPeng & JIAO LiNa

Faculty of Materials and Energy, Southwest University, Chongqing 400715, China

Based on the first-principles density functional theory with plane wave ultrasoft and norm-conserving pseudo-potential methods, the elasticity and hardness of the three selected bc-B_nCN (*n*=1, 2, 4) are investigated in details using LDA and GGA potential field. In addition, we pay close attention to their otherness of elastic and plastic anisotropies. The calculated results prove that these three kinds of structures are all stable in thermodynamics. Among these three structures, bc-BCN, which has the maximum absolute values of formation enthalpy and cohesive energy, is the most stable one with the lowest rate of atom B. And the reason why bc-BCN is the most resisting structure and has the largest absolute value of energy is that it owns large number of relatively low energy bonds such as B—N, B—C, C—N bonds and the fewest of B—B bond. The analysis of elasticity and hardness results shows that the values of elastic modulus and hardness decrease accordingly with the increasing ratio of atom B in the system. Then in line with the universal elastic anisotropic index A^U , percent elastic anisotropy A_B and A_G , and shear anisotropic factors A_1 , A_2 and A_3 of bc-B_nCN (*n*=1, 2, 4), it is revealed that all of the three structures show different extent of anisotropy. Among these, bc-BCN displays better anisotropic property than c-BN as a whole. Finally, the ideal stress-strain curves of bc-B_nCN (*n*=1, 2, 4) are fitted through the simulation of stepped tensile and shear deformation, and it indicates the anisotropy during deformation process. What's more, the matched curves reveal their respective yield surfaces, which are the easiest to slide. Additionally, the most effortless slip directions of different structures are deduced explicitly. In general, bc-BCN is the most easily to synthesize and most suitable for applications among these three compounds.

first-principles, elasticity, hardness, anisotropy

PACS: 71.15.Mb, 46.25.Cc, 62.20.Qp, 62.20.de

doi: 10.1360/SSPMA2015-00315