超硬材料 BC_2N 的一种新亚稳结构及其高压物性预测

李伟源¹, 孙小伟^{1*}, 宋婷¹, 田俊红¹, 万桂新¹, 刘子江^{1,2}

1. 兰州交通大学数理学院, 兰州 730070;

2. 兰州城市学院物理系, 兰州 730070

*联系人, E-mail: sunxw_lzjtu@yeah.net

收稿日期: 2018-10-27; 接受日期: 2019-01-29; 网络出版日期: 2019-04-03

国家自然科学基金(编号: 51562021, 11464027)、兰州交通大学优秀科研团队(编号: 201803)和兰州交通大学“百名青年优秀人才培养计划”资助

摘要 硼(B)、碳(C)、氮(N)轻元素因具有较小的原子半径和极强的相互键合能力, 其形成的化合物极易形成强共价键和高原子密度的三维网状致密结构, 从而成为寻找制备超硬材料的备选体系. 本文基于最新研究的机械性能优异的体心四方碳结构模型, 构造了一种具有四方对称结构、空间群为 $I4/mmm$ 的 BC_2N 潜在超硬化合物新结构. 利用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 系统地研究了该化合物四方相新结构的热力学、力学和动力学稳定性, 表明该四方相 BC_2N 至少在0–60 GPa的压力范围内是力学和动力学稳定的; 热力学计算结果显示该结构结合能稍高于 BC_2N 化合物中最稳定的纤锌矿结构, 表明新构造的四方结构是 BC_2N 化合物的一个亚稳结构, 且其不可压缩性大于其他的硼-碳-氮类化合物如 B_2CN , BC_4N 等. 在结构稳定性研究的基础上, 本文计算了该四方相 BC_2N 化合物在0–60 GPa压力范围内的电子结构, 发现其在零压下具有2.16 eV的带宽, 为半导体, 且随着压力的增加, 带隙逐渐加宽; 高压弹性特性研究表明 BC_2N 化合物四方结构的体弹性模量、剪切模量、杨氏模量、泊松比、德拜温度、最小热导率和弹性波速均随压力增加呈现出不同的增加趋势且属脆性体质, 其弹性各向异性在高压下变得更加明显; 同时, 大的体弹性模量、大的剪切模量及高维氏硬度表明所构造的空间群为 $I4/mmm$ 的四方结构是 BC_2N 化合物的一种潜在超硬新结构.

关键词 BC_2N , 亚稳结构, 各向异性, 弹性常数, 高压

PACS: 62.50.-p, 31.15.ae, 63.20.dk, 62.20.de

1 引言

超硬材料(维氏硬度 $H_V > 40$ GPa)是典型的高压相

材料, 具有耐高温、抗磨损、化学性质稳定等特性, 可作为切削、打磨、抛光等加工工具的材料和机械部件上的抗磨损涂层材料, 工业用途十分广泛; 同时, 超硬

引用格式: 李伟源, 孙小伟, 宋婷, 等. 超硬材料 BC_2N 的一种新亚稳结构及其高压物性预测. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2019, 49: 078201
Li W Y, Sun X W, Song T, et al. Prediction on the high-pressure physical properties of a new metastable structure for BC_2N compound (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2019, 49: 078201, doi: [10.1360/SSPMA2018-00359](https://doi.org/10.1360/SSPMA2018-00359)

材料具有良好的导热性及优异的电学、光学特性, 可应用于特殊工作环境^[1]. 合成具有优异性能的新型超硬材料一直是高压科学和技术领域最重要的课题之一. 金刚石是目前自然界中发现的最硬的材料, 但其在高温下易与含铁合金发生化学反应, 使其应用受到了一定的限制^[2,3]; 立方氮化硼(*c*-BN)的硬度仅次于金刚石, 它不但具有金刚石的许多优良特性, 而且有更高的热稳定性和对铁族金属及其合金的化学惰性, 尽管作为一种具有发展前景的功能材料而在一系列高科技领域得到应用, 但是由于合成仍然需要高温高压条件, 导致成本偏高, 而且难以合成出大的块体^[4,5], 同时, 其硬度值与金刚石相比, 仍有较大差距. 因此, 为满足工业需求, 探索可替代*c*-BN和金刚石的新型超硬材料一直是该领域研究的热点.

金刚石和立方氮化硼有许多相似的性质, 如高熔点、大的体弹性模量、高比热、相近的热膨胀系数等, 主要原因是其组成元素硼(B)、碳(C)、氮(N)具有较小的原子半径和极强的相互键合能力, 其形成的化合物极易形成强共价键和高原子密度的三维网状致密结构, 这也使得B-C-N体系成为寻找制备超硬材料的备选体系^[1,6]. 在过去二十几年中, 实验上采用高温高压方法合成了一系列B-C-N体系的新型超硬材料^[7-12]. 2001年, Solozhenko等人^[12]在18 GPa的压力和2200 K的温度下, 由类石墨结构的BC₂N合成了立方BC₂N(*c*-BC₂N), 理论研究表明*c*-BC₂N的硬度接近于金刚石, 且具有比金刚石更好的热稳定性. 随后, 各种BC₂N的结构被提出^[13-21], 其中具有纤锌矿结构的BC₂N(*w*-BC₂N)总能量最低、密度最高、体弹性模量和剪切模量最大、带隙最宽, 且维氏硬度最大^[14]; 黄铜矿结构的BC₂N(*cp*-BC₂N)为直接带隙半导体, 带隙宽度为3.3 eV, 硬度接近实验值^[15]; Zhou等人^[16,17]先后提出了BC₂N化合物的两种正方结构(*z*-BC₂N和*t*-BC₂N), 认为它们的原子排列方式等更接近*c*-BC₂N实验合成结果; sp³键BC₂N化合物的其他结构, 如β-BC₂N, *bc*6-BC₂N等也受到了大家的关注^[18-21]. Li等人^[22]利用基于粒子群优化算法的结构搜索技术预测了几种类金刚石结构的B₂CN, 发现这几种结构的B₂CN同时具有超硬和超导特性, 并确定出*Pmma*-B₂CN具有最低的总能量, 且在能量上远远优于早期报道的其他B₂CN结构; Zhang等人^[23]利用同样的结构搜索技术对BCN可能的结构进行了预测, 认为*P3m1*-BCN是BCN超硬材料中最稳定

的结构; Li等人^[24]构造了*bc*-BCN, *bc*-BC₂N, *bc*-BC₄N和*bc*-B₂CN共4种正交结构超硬材料, 其中*bc*-BC₄N是这4个模型中最硬的, 并且具有最高的弹性模量和理想强度, 且热导率最高; Wang等人^[25]通过用B和N原子替换金刚石超胞中C原子的方式建立了C₈B₂N₂的一种新结构三元化合物(*t*-C₈B₂N₂), 具有与*c*-BN相当的硬度. 尽管理论上提出了多种BC₂N及其他配分比的B-C-N三元化合物晶体新结构, 但探索BC₂N化合物的超硬新结构对于拓展B-C-N系列化合物超硬材料的物性研究仍是值得继续关注的热点课题, 它将为该类材料的合成与应用提供更为宽广的备选结构信息.

由于BC₂N化合物在形式上是碳和氮化硼的理想化合物, 而且碳和氮化硼具有很多相同类型的多晶型, 如六方晶系(石墨和*h*-BN)和立方晶系(金刚石和*c*-BN), 所以在B-C-N三元化合物中对BC₂N的研究相对较多^[26,27], 所报道的*c*-BC₂N具有高硬度和优异的稳定性, 被认为是金刚石的潜在替代品^[12,13]; 然而, 其晶体结构迄今尚未明确确定. 最近, Zhang等人^[28]利用第一性原理方法研究了机械性能优异的体心四方碳结构的力学、电子性质及原子变形机制, 大的体弹性模量、大的剪切模量和理想的机械强度表明体心四方碳是具有低压缩性的本征超硬材料. 受该体心四方碳结构的启发, 本文构造了一种具有四方对称结构的BC₂N化合物新结构, 空间群为*I4/mmm*. 研究结果表明*I4/mmm*-BC₂N至少在0–60 GPa的压力范围内是力学、动力学稳定的; 同时, 大的体弹性模量和剪切模量以及理论计算的维氏硬度均表明该结构是BC₂N化合物的一种潜在的超硬新结构.

2 计算方法

本文采用精确的第一性原理计算, 应用CASTEP软件包来预测*I4/mmm*-BC₂N体系的相关性质^[29]. CASTEP以密度泛函理论为基础, 以广义梯度近似或局域密度近似处理电子与电子之间的交换关联作用, 采用赝势平面波基组(可选用模守恒赝势或超软赝势)展开电子波函数. 这里电子与电子之间的交换关联能采用Perdew-Burke-Ernzerhof形式的广义梯度近似方法^[30], 离子实与价电子间的相互作用势由超软赝势^[31]实现, 其中BC₂N化合物原子赝势计算考虑的B, C, N价电子分别为2s²2p¹, 2s²2p², 2s²2p³; 布里渊区积分采用Mon-

khors-Pack 撒点^[32]. 为了确定计算收敛性, 文中对平面波截断能和 k 点采样进行了收敛性测试. 在零压和 60 GPa 压力下, 截断能从 250 eV 以 100 eV 的增量变化到 950 eV, k 点网格划分从 $2 \times 2 \times 3$ 到 $10 \times 10 \times 12$, 如图 1(a) 和 (b) 所示. 当 k 格点为 $5 \times 5 \times 6$, 截断能超过 550 eV 时, 总能量的变化在 1 meV 范围内; 当截断能为 550 eV, k 点网格划分超过 $5 \times 5 \times 6$ 时, 总能量的变化在 0.1 meV 范围内. 所以, 本文计算, 截断能取 550 eV, 采用 $5 \times 5 \times 6$ 的 k 点网格, 就能保证收敛精度. 零压和不同外压条件下的 $I4/mmm$ -BC₂N 晶体结构和原子位置优化采用 Broyden, Fletcher, Goldfarb 和 Shanno 提出并发展起来的几何算法^[33]. 迭代过程中系统能量收敛标准为 5×10^{-6} eV/atom, 优化后作用在晶胞中每个原子上的力小于 0.01 eV/Å, 晶胞应力偏差低于 0.02 GPa, 公差偏移小于 5×10^{-4} Å. 声子谱的计算采用线性响应方法^[34].

通过求解 $I4/mmm$ -BC₂N 的弹性常数 C_{ij} , 继而求解体弹性模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 、泊松比 ν 、普适弹性各向异性指数 A^U 、平均波速 V_m 、纵波速 V_p 、剪切波速 V_s 和德拜温度 Θ_D 来全面探索其弹性性

质. 弹性常数由应力-应变方法在静水压力下计算获得, 取非体积守恒的对称性应变. 弹性常数 C_{ijkl} 定义如下^[35]:

$$C_{ijkl} = \left(\frac{\partial \sigma_{ij}(x)}{\partial e_{kl}} \right)_X, \quad (1)$$

式中, σ_{ij} 和 e_{kl} 是施加的应力和欧拉应变张量, X 和 x 是变形前后的坐标. 在静水压力 P 下有:

$$C_{ijkl} = c_{ijkl} + \frac{P}{2} (2\delta_{ij}\delta_{kl} - \delta_{il}\delta_{jk} - \delta_{ik}\delta_{jl}), \quad (2)$$

$$c_{ijkl} = \left(\frac{1}{V(x)} \frac{\partial^2 E(x)}{\partial e_{ij} \partial e_{kl}} \right)_X, \quad (3)$$

式中, c_{ijkl} 表示无穷小应变的二阶导数, δ 是有限应变变量. 由于应力和应变张量是对称的, 所以弹性刚度张量只有 21 个非零独立分量. 对于四方晶体, 有 6 个独立的弹性常数, 即 C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} 和 C_{66} . 计算中最大应变振幅设置为 0.003, 每个应变循环 6 步, 即产生 6 个扭曲结构. 计算得到弹性常数后, 可利用 Voigt-Reuss-Hill 近似方法^[36] 获得 $I4/mmm$ -BC₂N 化合物的剪切模量 G 和体弹性模量 B , 然后可计算得到杨氏模量 E 和泊松比 ν .

3 分析和讨论

3.1 结构稳定性分析

3.1.1 热力学稳定性分析

本文基于 Zhang 等人^[28] 最新研究的机械性能优异的体心四方碳结构, 构造了一种空间群为 $I4/mmm$ 的、具有 32 个原子的四方结构 BC₂N 晶胞, 晶体结构如图 2 所示; 其优化晶格常数 $a=b=6.252$ Å、 $c=5.121$ Å, B, C, N 原子的占位分别为 8i(0.323, 0, 0), 16n(0, 0.178, 0.258), 8j(0.5, 0.189, 0). 表 1 列出了计算得到的零压下 $I4/mmm$ -BC₂N 的晶格参数、密度及平均原子总能, 并与前文提到的 w -BC₂N, cp -BC₂N, $Pmma$ -B₂CN, $P3m1$ -BCN, bc -BC₄N 和 t -C₈B₂N₂ 的结构参数进行了比较^[14,22,24,25,37]. BC₂N 的形成焓可表示为

$$H_f = [H_{BC_2N} - (H_B + 2H_C + H_N)] / 4^{[15]},$$

式中 H_{BC_2N} , H_B , H_C , H_N 分别表示 $I4/mmm$ -BC₂N, α -B (0–19 GPa) 和 γ -B (19–60 GPa)^[38]、石墨 (0–19.6 GPa) 和金刚石 (19.6–60 GPa)^[39] 及 α -N₂ (0–11 GPa), ε -N₂ ((16.3 ± 0.5)–47 GPa) 和 cg -N₂ (47–60 GPa)^[40–42] 的每个分子式

图 1 (网络版彩图) $I4/mmm$ -BC₂N 在 0 和 60 GPa 下的相对总能量收敛性测试. (a) k 点网格取 $5 \times 5 \times 6$ 时的相对总能随截断能的变化; (b) 截断能取 550 eV 时的相对总能随 k 点网格数的变化

Figure 1 (Color online) Convergence tests of the relative total energy for $I4/mmm$ -BC₂N corresponding to different computational parameters at 0 and 60 GPa. (a) Relative total energy versus the cutoff energy for the k -point sampling of $5 \times 5 \times 6$; (b) relative total energy versus the k -point sampling for the cutoff energy of 550 eV.

图 2 (网络版彩图) $I4/mmm$ - BC_2N 的晶体结构图(B, C, N原子分别用绿色、棕色和银白色表示)

Figure 2 (Color online) The crystal structure of $I4/mmm$ - BC_2N (B, C, and N atoms are denoted in green, brown, and silver spheres).

表 1 零压下 $I4/mmm$ - BC_2N , w - BC_2N , cp - BC_2N , $Pmma$ - B_2CN , $P3m1$ - BCN , bc - BC_4N 和 t - $C_8B_2N_2$ 的晶格常数 a 和 c 、密度 ρ 、平均原子能量 E_t 的比较

Table 1 The lattice constants a and c , density ρ , and average energy per atom E_t of $I4/mmm$ - BC_2N , w - BC_2N , $Pmma$ - B_2CN , bc - BC_4N , $P3m1$ - BCN , t - $C_8B_2N_2$, and cp - BC_2N under zero pressure

结构	空间群	a (Å)	b (Å)	c (Å)	ρ (g cm $^{-3}$)	E_t (eV)
$I4/mmm$ - BC_2N	$I4/mmm$	6.252	—	5.121	3.242	-164.62
w - BC_2N	$P3m1$	2.527, 2.501 ^[14]	—	4.243, 4.205 ^[14]	3.455, 3.561 ^[14]	-164.97, -165.38 ^[14]
cp - BC_2N	$I-42d$	3.649, 3.613 ^[14]	—	7.219, 7.146 ^[14]	3.376, 3.477 ^[14]	-164.34, -164.72 ^[14]
$Pmma$ - B_2CN	$Pmma$	2.520, 2.510 ^[22]	2.568, 2.510 ^[22]	7.924, 7.898 ^[22]	3.087	-145.38
bc - BC_4N	$Pmmm$	4.427, 4.440 ^[24]	4.416, 4.428 ^[24]	4.381, 4.492 ^[24]	2.825, 2.818 ^[24]	-161.14
t - $C_8B_2N_2$	$I-4m2$	2.547, 2.547 ^[25]	—	10.946, 10.947 ^[25]	3.407, 3.407 ^[25]	-161.11, -160.6 ^[25]
$P3m1$ - BCN	$P3m1$	2.546, 2.546 ^[37]	—	6.293, 6.294 ^[37]	3.461	-168.43

的形成焓。 $I4/mmm$ - BC_2N , w - BC_2N , cp - BC_2N , β - BC_2N , t - BC_2N , z - BC_2N 和 $bc6$ - BC_2N 的形成焓随压力的变化如图3所示。从图3可以看出, 零压下 $I4/mmm$ - BC_2N 的平均原子形成焓高于 BC_2N 化合物中最稳定的纤锌矿结构(w - BC_2N)、正方结构(t - BC_2N)及 β - BC_2N , 而低于黄铜矿结构(cp - BC_2N)、 $bc6$ - BC_2N 和另一正方结构(z - BC_2N), 表明新构造的四方结构是 BC_2N 化合物的一个亚稳结构。

3.1.2 力学稳定性

弹性常数是反映固体对弹性形变的抵抗能力的物理量, 通过弹性常数可以了解晶体的脆性破坏、屈服、弹性波的传播及德拜温度等方面的信息, 也可以判断晶体结构的稳定性。表2给出了计算得到的零压下 $I4/mmm$ - BC_2N 化合物的弹性常数 C_{ij} 、体弹性模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 、泊松比 ν 及维氏硬度 H_v , 并与文献给出的 cp - BC_2N , w - BC_2N , $Pmma$ - B_2CN , $P3m1$ - BCN , bc - BC_4N 和 t - $C_8B_2N_2$ 化合物弹性常数、维氏硬度及其他弹性模量做了比较^[14,15,22,24,25,37]。不同压

力下 $I4/mmm$ - BC_2N 的弹性常数如图4所示。从图4可以看出, 四方结构 BC_2N 的弹性常数均随压力的增加逐渐增加, 且 C_{33} 增加的速度最快; 另外, C_{33} 大于 C_{11} , 说明沿

图 3 (网络版彩图) $I4/mmm$ -, w -, cp -, β -, t -, z -和 $bc6$ - BC_2N 的形成焓随压力的变化

Figure 3 (Color online) Pressure dependence of the average formation enthalpies per atom of $I4/mmm$ -, w -, cp -, β -, t -, z - and $bc6$ - BC_2N compounds.

表 2 零压下计算得到的 $I4/mmm\text{-BC}_2\text{N}$, $cp\text{-BC}_2\text{N}$, $w\text{-BC}_2\text{N}$, $Pmma\text{-B}_2\text{CN}$, $P3m1\text{-BCN}$, $bc\text{-BC}_4\text{N}$ 和 $t\text{-C}_8\text{B}_2\text{N}_2$ 的弹性常数 C_{ij} 、体弹性模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 、泊松比 ν 和维氏硬度 H_V

Table 2 The calculated elastic constant C_{ij} , bulk modulus B , shear modulus G , Young's modulus E , Poisson's ratio ν , and Vickers hardness H_V of $I4/mmm\text{-BC}_2\text{N}$, $cp\text{-BC}_2\text{N}$, $w\text{-BC}_2\text{N}$, $Pmma\text{-B}_2\text{CN}$, $P3m1\text{-BCN}$, $bc\text{-BC}_4\text{N}$, and $t\text{-C}_8\text{B}_2\text{N}_2$ at zero pressure

参数	$I4/mmm\text{-BC}_2\text{N}$	$w\text{-BC}_2\text{N}$	$cp\text{-BC}_2\text{N}$	$Pmma\text{-B}_2\text{CN}$	$bc\text{-BC}_4\text{N}$	$t\text{-C}_8\text{B}_2\text{N}_2$	$P3m1\text{-BCN}$
C_{11}	736	1093.0 ^[14]	883.9 ^[15]	—	784 ^[24]	965.63 ^[25]	982 ^[37]
C_{12}	201	113.4 ^[14]	123.2 ^[15]	—	63 ^[24]	40.83 ^[25]	106 ^[37]
C_{13}	59	26.4 ^[14]	100.2 ^[15]	—	89 ^[24]	141.33 ^[25]	64 ^[37]
C_{22}	—	—	—	—	748 ^[24]	—	55 ^[37]
C_{23}	—	—	—	—	84 ^[24]	—	—
C_{33}	1016	1149.4 ^[14]	868.7 ^[15]	—	614 ^[24]	871.98 ^[25]	1003 ^[37]
C_{44}	370	393.2 ^[14]	—	—	237 ^[24]	381.78 ^[25]	385 ^[37]
C_{55}	—	—	468.8 ^[15]	—	253 ^[24]	—	—
C_{66}	318	—	—	—	281 ^[24]	335.44 ^[25]	438 ^[37]
B (GPa)	346	407.5 ^[14]	364.7 ^[15]	328 ^[22]	289 ^[24]	383.4 ^[25]	381 ^[37]
G (GPa)	351	466.5 ^[14]	—	—	279 ^[24]	383.0 ^[25]	419 ^[37]
E (GPa)	786	—	—	—	633 ^[24]	861.9 ^[25]	920 ^[37]
ν	0.122	—	—	—	0.136 ^[24]	0.125 ^[25]	0.10 ^[37]
H_V (GPa)	59.5	82.3, 76.8 ^[14] 76.8 ^[16] , 776.8 ^[16]	—	56 ^[22]	48.7, 65.0 ^[24]	61.8, 63.2 ^[25]	73.4

图 4 (网络版彩图) $I4/mmm\text{-BC}_2\text{N}$ 化合物的弹性常数随压力的变化

Figure 4 (Color online) Pressure dependence of the elastic constants C_{ij} for $I4/mmm\text{-BC}_2\text{N}$.

着 c 轴方向比沿着 a 轴方向更不容易压缩。因为弹性应变能要求为正值，因而对稳定晶体结构的弹性常数有一些限定，比如对于本文研究的四方晶系 BC_2N 化合物，其力学稳定性判据要求弹性常数满足以下条件^[43]：

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, \\ C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0, [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0. \end{aligned} \quad (4)$$

在本文研究的压力范围内，弹性常数均满足以上力学稳定性判据，这说明构造的 BC_2N 化合物的四方结构在 0–60 GPa 的压力范围内是力学稳定的。

3.1.3 动力学稳定性

声子谱，即格波的角频率与波矢量的关系曲线。通过对晶体材料声子谱研究可以明确材料是否具有动力学稳定性特征；同时，根据声子谱中谱线重叠以及各原子声子态密度峰的位置可反映出原子间是否存在相似或相同的振动状态，从而能够推断出原子间是否存在相互作用以及作用力的强弱。为了检验本文构造的 BC_2N 化合物四方结构在高压下的动力学稳定性，我们在密度泛函理论框架下采用线性响应方法^[34]分别计算了其在零压及 20, 40 和 60 GPa 高压下的声子谱，如图 5 所示。可以看到，该结构的 BC_2N 化合物在检测的不同压力下，整个布里渊区均没有虚频出现，这意味着它们至少在 0–60 GPa 的压力范围内是动力学稳定的。

3.2 高压物性预测

3.2.1 电子结构

在从微观角度分析材料的物理性质方面，电子结

图 5 (网络版彩图)计算得到的 $I4/mmm$ - BC_2N 化合物在(a) 0 GPa, (b) 20 GPa, (c) 40 GPa和(d) 60 GPa压力下的声子谱
Figure 5 (Color online) Phonon spectrum of $I4/mmm$ - BC_2N at (a) 0 GPa, (b) 20 GPa, (c) 40 GPa and (d) 60 GPa.

构起着重要作用. $I4/mmm$ - BC_2N 在零压和60 GPa下的电子能带结构如图6(a)和(b)所示. 从图6可以看出, $I4/mmm$ - BC_2N 的价带在费米能级之下, 导带在费米能级之上, 价带顶和导带底都在G点处, 表明 $I4/mmm$ - BC_2N 为直接带隙半导体; 随着压力的增加, 带隙宽度从零压下的2.19 eV增加到60 GPa下的2.44 eV, 这表明即使压力高达60 GPa, 该结构的 BC_2N 仍呈现半导体性质. 由于密度泛函理论在计算带隙值时普遍存在不可避免的误差, 广义梯度近似往往会低估带隙值, 但是它依然能够较为准确地预测带隙随压力的变化.

图7(a)和(b)分别给出了 $I4/mmm$ - BC_2N 化合物在零压和60 GPa压力下的总态密度和分波态密度. 从图7可以看出, 在相同的能量区间, B, C, N的电子能态密度分布具有相似性, 这说明B, C, N形成了很强的电子杂化, 进而形成了强的化学成键. 分波态密度显示B, C, N的s电子的能态密度都较低, 证明大量s轨道的电子向p电子轨道转移, 从而形成了 sp^3 杂化. 当压力增加至60 GPa时, 态密度曲线的形状没有发生明显的变化,

表明 $I4/mmm$ - BC_2N 化合物的结构保持稳定, 在所考虑的压力范围内没有结构相变发生; 同时, $I4/mmm$ - BC_2N 化合物价带随着压力的增加趋于扩大并向低能区域转移, 而导带则向高能区域转移.

3.2.2 弹性特性及不可压缩性分析

$I4/mmm$ - BC_2N 的晶格常数比 a/a_0 , c/c_0 和体积比 V/V_0 与压力的关系如图8(a)和(b)所示, 其中 a_0 , c_0 和 V_0 分别表示 BC_2N 零压下的平衡晶格常数和体积. 同时, 本文补充计算了 w - BC_2N , $Pmma$ - B_2CN , bc - BC_4N , $P3m1$ - BCN , t - $C_8B_2N_2$ 等化合物的体积比以作比较. 从图8(a)可以看出, 在特定压力下, $I4/mmm$ - BC_2N 的 a/a_0 小于 c/c_0 , 说明和沿着 a 轴方向的不可压缩性相比, 该四方对称结构的 BC_2N 沿着 c 轴方向的不可压缩性要大. 从图8(b)可以看出, $I4/mmm$ - BC_2N 的不可压缩性大于 bc - BC_4N 和 $Pmma$ - B_2CN 的不可压缩性而小于 t - $C_8B_2N_2$, $P3m1$ - BCN 和 w - BC_2N 的不可压缩性.

材料的力学属性和其弹性模量有着密切联系, 大

图 6 (网络版彩图) 零压(a)和60 GPa (b)压力下的 $I4/mmm$ - BC_2N 化合物的电子能带结构

Figure 6 (Color online) The electronic band structures of $I4/mmm$ - BC_2N at (a) 0 GPa and (b) 60 GPa.

图 7 (网络版彩图) 零压(a)和60 GPa (b)压力下的 $I4/mmm$ - BC_2N 化合物的总态密度和分波态密度(图中虚线部分表示费米能级)

Figure 7 (Color online) The total and partial density of states for $I4/mmm$ - BC_2N at (a) 0 GPa and (b) 60 GPa (the dotted line in the figure shows the Fermi level).

的体弹性模量表征材料的抗压缩性能比较好, 大的剪切模量表征材料具有很好的抗剪切行为, 大的杨氏模量表征材料有很强的抗弹性变形能力. 本文计算的 $I4/mmm$ - BC_2N 化合物的体弹性模量、剪切模量、杨氏模量在零压下的值已在表2中给出, 分别为346, 351和786 GPa, 在60 GPa压力下的体弹性模量为554 GPa, 剪切模量为418 GPa, 杨氏模量为1002 GPa. $I4/mmm$ - BC_2N 在零压下的体弹性模量和剪切模量大于 $Pmma$ - B_2CN 和 bc - BC_4N 的值, 大的体弹性模量和剪切模量说明 $I4/mmm$ - BC_2N 是潜在超硬材料. 高压下, 体弹性模量 B 和杨氏模量 E 几乎呈线性增加趋势, 而剪切模量 G 的增加

图 8 (网络版彩图) $I4/mmm$ - BC_2N 的晶格常数比 a/a_0 , c/c_0 和体积比 V/V_0 与压力的关系. (a) 不同压力下 $I4/mmm$ - BC_2N 的晶格常数比 a/a_0 和 c/c_0 ; (b) 不同压力下 $I4/mmm$ - BC_2N , w - BC_2N , $Pmma$ - B_2CN , bc - BC_4N , $P3m1$ - BCN 和 t - $C_8B_2N_2$ 的晶胞体积比 V/V_0

Figure 8 (Color online) The lattice constants a/a_0 , c/c_0 and the volume V/V_0 of $I4/mmm$ - BC_2N under different pressures. (a) The lattice constants a/a_0 and c/c_0 of $I4/mmm$ - BC_2N ; (b) the volume V/V_0 of $I4/mmm$ - BC_2N , w - BC_2N , $Pmma$ - B_2CN , bc - BC_4N , $P3m1$ - BCN and t - $C_8B_2N_2$ under different pressures.

速率较小, 如图9所示. 泊松比 ν 是材料在简单拉伸或压缩下的横向与轴向变形的量度, 并且与杨氏模量一起用于描述材料的线性弹性行为: $\nu=0.5$ 说明在弹性形变过程中体积没有改变; 若 ν 在0.25–0.5的范围内, 则说明材料的原子间结合力为中心力^[44]. 如图10所示, 在研究的压力范围内, 泊松比 ν 值随着压力的增加从零压下的0.122增加到了60 GPa压力下的0.198, 这表明 $I4/mmm$ - BC_2N 中的原子间力是非中心力.

Pugh^[45]提出体弹性模量与剪切模量的比值(B/G)

图 9 (网络版彩图) $I4/mmm$ - BC_2N 的弹性模量(体弹模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E)随压力的变化关系

Figure 9 (Color online) Pressure dependence of the aggregate elastic moduli (bulk, shear, and Young's moduli B , G , and E) for $I4/mmm$ - BC_2N .

图 10 $I4/mmm$ - BC_2N 的泊松比 ν 随压力的变化关系

Figure 10 Pressure dependence of the Poisson's ratio ν for $I4/mmm$ - BC_2N .

可作为判断材料延性与脆性特征的指标, 即 B/G 的值越高, 表示材料的延展性越好, B/G 的值越低, 则表示材料越脆. 当 $B/G > 1.75$ 时, 材料表现为延展性, 否则材料表现为脆性^[46]. 在零压下, $I4/mmm$ - BC_2N 化合物的 B/G 计算值为 0.99, 这表明 $I4/mmm$ - BC_2N 呈脆性性质. 从图 11 可以看出, 当施加的压力逐渐增加到 60 GPa 时, B/G 值从零压下的 0.99 增加到了 1.33, 也就是说, 随着压力的增加, $I4/mmm$ - BC_2N 化合物的脆性会变弱, 而延展性增强.

晶体的弹性各向异性与各向异性塑性变形、微裂行为、弹性不稳定性等相关, 因此, 有必要清楚地了解材料的各向异性性质. 四方相 BC_2N 的图形模量表示

图 11 $I4/mmm$ - BC_2N 化合物的 B/G 随压力的变化关系

Figure 11 Pressure dependence of B/G for $I4/mmm$ - BC_2N .

为^[47]

$$E^{-1} = S_{11}(R_1^4 + R_2^4) + S_{33}R_3^4 + (2S_{13} + S_{44})(R_2^2R_3^2 + R_1^2R_3^2) + R_1^2R_2^2(2S_{12} + S_{66}), \quad (5)$$

$$B^{-1} = 3(S_{11} + S_{12} + S_{13})(R_1^2 + R_2^2) + (6S_{13} + 3S_{33})R_3^2, \quad (6)$$

式中, S_{ij} 表示弹性柔顺系数, R_1, R_2, R_3 为方向余弦, 在球坐标下可表示为 $R_1 = \sin\theta\cos\varphi$, $R_2 = \sin\theta\sin\varphi$, $R_3 = \cos\theta$. 球坐标变换化简后得

$$E^{-1} = S_{11}\sin^4\theta(\cos^4\varphi + \sin^4\varphi) + S_{33}\cos^4\theta + (2S_{13} + S_{44})\sin^2\theta\cos^2\theta + (2S_{12} + S_{66})\sin^4\theta\cos^2\varphi\sin^2\varphi, \quad (7)$$

$$B^{-1} = 3(S_{11} + S_{12} + S_{13})\sin^2\theta + (6S_{13} + 3S_{33})\cos^2\theta. \quad (8)$$

图 12(a) 和 (b) 分别绘制了 $I4/mmm$ - BC_2N 化合物杨氏模量和体弹性模量的三维表面图. 对于各向同性晶体, 弹性各向异性三维图呈球形, 而偏离球形的程度可以直接反映晶体中弹性各向异性程度的大小. 从这两幅图可以看出, 杨氏模量由于与球形的偏差较大而表现出高度的弹性各向异性, 而体弹性模量与球形的偏差较小, 所以几乎是各向同性的. 图 12(c) 和 (d) 分别绘制了 $I4/mmm$ - BC_2N 化合物杨氏模量和体弹性模量在 ab 和 ac 平面上的投影, 以做比较. 可以看出, ab 平面内的各向异性不是很突出, 而 ac 平面内各向异性很明显, 所以整体呈各向异性, 主要原因为计算得到的弹性常

图 12 (网络版彩图) $I4/mmm$ - BC_2N 化合物的体弹性模量和杨氏模量三维图. (a) 杨氏模量; (b) 体弹性模量; (c) 杨氏模量平面投影; (d) 体弹性模量平面投影

Figure 12 (Color online) Three-dimension view of elastic moduli for $I4/mmm$ - BC_2N . (a) The Young's modulus; (b) the bulk modulus; (c) the plane projections of Young's modulus; (d) the plane projections of bulk modulus.

数 C_{33} 显著大于 C_{11} .

为了了解压力对弹性各向异性的影响, 本文引入 Ranganathan 和 Ostoja-Starzewski^[48] 提出的普适弹性各向异性指数 A^U , 如下等式:

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6, \quad (9)$$

式中的 G_V , B_V , G_R , B_R 分别表示 Voigt, Reuss 模型下的剪切模量和体弹性模量. 对于完全各向同性材料, 普适弹性各向异性指数 A^U 等于 0, A^U 大于 0 则表示各向异性. $I4/mmm$ - BC_2N 化合物的弹性各向异性指数与压力的关系如图 13 所示. 从图中可以看出, 在所研究的 0–60 GPa 压力范围内, 弹性各向异性指数均大于 0, 说明 $I4/mmm$ - BC_2N 呈各向异性, 这之前从弹性各向异性

三维图中分析的结果一致. 而且, 随着压力的增加, $I4/mmm$ - BC_2N 化合物的弹性各向异性变得越来越明显.

3.2.3 德拜温度、最小热导率和弹性波速

德拜温度是材料的基本参数之一, 与弹性常数和熔化温度等许多物理量相关, 德拜温度 Θ_D 可由平均声速 v_m 估算得到. 热导率是物质导热能力的量度, 反映物质热传导能力的大小. 德拜温度和最小热导率计算公式如下所示^[49,50]:

$$\Theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m, \quad (10)$$

$$k_{\min} = \frac{k}{2.48} P^{2/3} (v_p + 2v_s), \quad (11)$$

图 13 $I4/mmm$ - BC_2N 化合物的普适弹性各项异性指数 A^U 随压力的变化

Figure 13 Pressure dependence of universal elastic anisotropy index A^U for $I4/mmm$ - BC_2N .

式中, h 是普朗克常数, k 为玻尔兹曼常数, N_A 为阿伏加德罗常数, n 是分子中的原子数, M 是相对分子质量, ρ 表示密度, p 为单位体积内的原子数.

压力对材料弹性波传播的影响对理解材料原子间的相互作用、力学稳定性、相变机制、材料强度和内部结构有重要意义. 在得到弹性常数之后, 考虑体弹性模量和剪切模量的Voigt-Reuss-Hill方案^[36], 我们就能够计算得到 $I4/mmm$ - BC_2N 化合物的各向同性的弹性波速. 平均波速 v_m 可从下式得到^[51]:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_p^3} + \frac{1}{v_s^3} \right) \right]^{-1/3}, \quad (12)$$

式中, v_p 和 v_s 分别表示纵波波速和横波波速, 它们与弹性模量的关系如下^[52]:

$$v_s = \sqrt{G/\rho}, \quad (13)$$

$$v_p = \sqrt{(B + 4G/3)/\rho}. \quad (14)$$

图 14 和 15 分别给出了德拜温度 θ_D 和平均波速 v_m 、纵波波速 v_p 、横波波速 v_s 以及最小热导率 k_{min} 随压力的变化关系. 从图 14 可以看出, $I4/mmm$ - BC_2N 的德拜温度随压力的增加而增加, 压力越高, 德拜温度增加的幅度越小. 最小热导率从零压下的 $6.008 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 随压力的增大呈上升趋势, 如图 15 所示. 压力对弹性波传播的影响对于理解其原子间的相互作用、机械稳定性、相变机理、强度和内部结构是必不可少的^[44], 因此我们也分析了 0–60 GPa 压力下的弹性波的传播速度. 计算得到的 $I4/mmm$ - BC_2N 在零压下的横波速度

图 14 $I4/mmm$ - BC_2N 化合物的德拜温度 θ_D 随压力的变化

Figure 14 Pressure dependence of Debye temperature θ_D for $I4/mmm$ - BC_2N .

图 15 (网络版彩图) $I4/mmm$ - BC_2N 化合物的平均波速 v_m 、纵波波速 v_p 、横波波速 v_s 和最小热导率 k_{min} 随压力的变化

Figure 15 (Color online) Pressure dependence of the average (v_m), compressional (v_p), shear (v_s) waves velocities and minimum thermal conductivity k_{min} for $I4/mmm$ - BC_2N .

v_s 、纵波速度 v_p 和平均声波速度 v_m 分别为 10.398, 15.845 和 11.390 m/s. 从图 15 可以看出, 纵波速度 v_p 随着压力的增加单调递增, 而横波速度 v_s 和平均波速 v_m 变化趋势并不明显. 通过拟合纵波速度 v_p 、横波速度 v_s 和平均声波速度 v_m , 可以得到以下二次函数关系:

$$v_p = -9 \times 10^{-5} p^2 + 0.0293p + 15.867, \quad (15)$$

$$v_s = -4 \times 10^{-5} p^2 + 0.0057p + 10.408, \quad (16)$$

$$v_m = -5 \times 10^{-5} p^2 + 0.008p + 11.402. \quad (17)$$

3.2.4 硬度

为了确定 $I4/mmm$ - BC_2N 化合物是否为超硬材料,

本文采用Chen等人^[53]提出的硬度模型对其硬度进行计算. 作为比较, 本文利用已有数据, 对 $w\text{-BC}_2\text{N}$, $P3m1\text{-BCN}$, $bc\text{-BC}_4\text{N}$ 和 $t\text{-C}_8\text{B}_2\text{N}_2$ 的硬度也进行了计算. 维氏硬度计算公式如下:

$$H_V = 2(G^3/B^2)^{0.585} - 3. \quad (18)$$

通过计算, 我们发现 $I4/mmm\text{-BC}_2\text{N}$ 的维氏硬度可达到59.2 GPa, 大于 $Pmma\text{-B}_2\text{CN}$ 的硬度(56 GPa)和 $bc\text{-BC}_4\text{N}$ 的硬度(48.7 GPa), 接近 $t\text{-C}_8\text{B}_2\text{N}_2$ 的硬度(61.8 GPa), 这与我们之前的分析一致, 这进一步说明了 $I4/mmm\text{-BC}_2\text{N}$ 化合物为潜在的超硬材料.

另外, 我们也研究了 $I4/mmm\text{-BC}_2\text{N}$ 化合物在高压下的硬度, 如图16所示. 从图示可以看出, 随着压力的增加, $I4/mmm\text{-BC}_2\text{N}$ 化合物的硬度逐渐降低, 即使压力达到60 GPa, $I4/mmm\text{-BC}_2\text{N}$ 硬度仍达46.1 GPa, 说明该四方结构的 BC_2N 三元化合物在高压下仍属于超硬材料.

4 结论

本文利用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 详细研究了具有四方对称结构的 BC_2N 超硬化合物($I4/mmm\text{-BC}_2\text{N}$)压力达60 GPa下的结构稳定性及高压物性. 零压下计算的 $I4/mmm\text{-BC}_2\text{N}$ 的平均原子总能和形成焓均高于 BC_2N 化合物中最稳定的纤锌矿结构($w\text{-BC}_2\text{N}$)、正方结构($t\text{-BC}_2\text{N}$)及 $\beta\text{-BC}_2\text{N}$, 而低于黄铜矿结构($cp\text{-BC}_2\text{N}$)、 $bc6\text{-BC}_2\text{N}$ 和另一正方结构($z\text{-BC}_2\text{N}$), 表明新构造的四方结构是 BC_2N 化合物的一个亚稳结构, 且抗压缩性沿着 c 轴方向大于沿着 a 轴方向; 本文接着对含32个原子的 BC_2N 晶胞几何优化后的四方构型施加特定的变形, 计算应力矩阵获得一系列应力-应变数据后, 用最小二乘法拟合得到了弹性常数, 并用得到的弹性常数结合力学稳定性条件预测了 $I4/mmm\text{-BC}_2\text{N}$

图 16 $I4/mmm\text{-BC}_2\text{N}$ 化合物的维氏硬度随压力的变化

Figure 16 Pressure dependence of the Vickers hardness for $I4/mmm\text{-BC}_2\text{N}$.

在所研究的压力范围内的结构稳定性, 表明 $I4/mmm\text{-BC}_2\text{N}$ 是力学稳定的; 最后在密度泛函理论框架下采用线性响应方法计算了 $I4/mmm\text{-BC}_2\text{N}$ 的声子谱, 在整个布里渊区均没有发现虚频, 证明了它的动力学稳定性.

在弹性常数计算的基础上, 本文重点预测了 $I4/mmm\text{-BC}_2\text{N}$ 的体弹性模量、切变模量、杨氏模量、泊松比、德拜温度、最小热导率、各向异性力学行为, 并计算了其硬度. 结果表明: $I4/mmm\text{-BC}_2\text{N}$ 化合物属脆性体质, 其弹性模量、最小热导率和弹性波速随着压力的增加几乎呈线性增加, 但是压力对剪切模量、平均波速和横波波速的影响较小, 对于德拜温度和泊松比, 压力越大, 增加速度越小, 弹性各向异性在高压下变得更加明显; 在研究的压力范围内, 泊松比 ν 在0.122和0.198之间, 表明 $I4/mmm\text{-BC}_2\text{N}$ 中的原子间力是非中心力; 大的体弹性模量(346 GPa)和剪切模量(351 GPa)以及理论计算的维氏硬度(59.2 GPa)均表明 $I4/mmm\text{-BC}_2\text{N}$ 化合物是一种潜在的超硬材料. 本工作可为 BC_2N 超硬化合物的合成与应用提供更为广泛的备选结构信息.

参考文献

- 1 Bao K, Ma S L, Xu C H, et al. Design of ultra-hard multifunctional transition metal compounds (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2017, 66: 36104 [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. *物理学报*, 2017, 66: 36104]
- 2 Liang Y, Li C, Guo W, et al. First-principles investigation of technetium carbides and nitrides. *Phys Rev B*, 2009, 79: 024111
- 3 Nassau K, Nassau J. The history and present status of synthetic diamond. *J Cryst Growth*, 1979, 46: 157–172
- 4 Gao F, He J, Wu E, et al. Hardness of covalent crystals. *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 015502
- 5 Xu B, Tian Y J. High pressure synthesis of nanotwinned ultrahard materials (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2016, 66: 36201 [徐波, 田永君. 纳米李

晶超硬材料的高压合成. 物理学报, 2016, 66: 36201]

- 6 Liu Y J, He D W, Wang P, et al. Syntheses and studies of superhard composites under high pressure (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2017, 66: 38103 [刘银娟, 贺端威, 王培, 等. 复合超硬材料的高压合成与研究. 物理学报, 2017, 66: 38103]
- 7 Nakano S, Akaishi M, Sasaki T, et al. Segregative crystallization of several diamond-like phases from the graphitic BC_2N without an additive at 7.7 GPa. *Chem Mater*, 1994, 6: 2246–2251
- 8 Knittle E, Kaner R B, Jeanloz R, et al. High-pressure synthesis, characterization, and equation of state of cubic C-BN solid solutions. *Phys Rev B*, 1995, 51: 12149–12156
- 9 Komatsu T, Nomura M, Kakudate Y, et al. Synthesis and characterization of a shock-synthesized cubic B-C-N solid solution of composition $\text{BC}_{2.5}\text{N}$. *J Mater Chem*, 1996, 6: 1799–1803
- 10 He J L, Tian Y J, Yu D L, et al. Orthorhombic B_2CN crystal synthesized by high pressure and temperature. *Chem Phys Lett*, 2001, 340: 431–436
- 11 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
- 12 Solozhenko V L, Andrault D, Fiquet G, et al. Synthesis of superhard cubic BC_2N . *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 1385–1387
- 13 Zang C P, Sun H. Chemical anisotropy in diamondlike BC_2N : First-principles calculations. *Phys Rev B*, 2010, 81: 012106
- 14 Luo X, Guo X, Liu Z, et al. First-principles study of wurtzite BC_2N . *Phys Rev B*, 2007, 76: 092107
- 15 Sun J, Zhou X F, Qian G R, et al. Chalcopyrite polymorph for superhard BC_2N . *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 151911
- 16 Zhou X F, Sun J, Fan Y X, et al. Most likely phase of superhard BC_2N by *ab initio* calculations. *Phys Rev B*, 2007, 76: 100101
- 17 Zhou X F, Sun J, Qian Q R, et al. A tetragonal phase of superhard BC_2N . *J Appl Phys*, 2009, 105: 093521
- 18 Chen Z Q, Li C M, Wang J, et al. Theoretical study of mechanical properties and electronic structures of several BC_2N superhard materials (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2013, 43: 142–151 [陈志谦, 李春梅, 王璠, 等. 几种 BC_2N 超硬材料力学性能与电子结构的理论研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2013, 43: 142–151]
- 19 Qin Y, Shi L, Zhang S, et al. Effects of biaxial strains on the structural, electronic, elastic and lattice vibrational properties in *t*- BC_2N and *z*- BC_2N . *J Alloys Compd*, 2016, 686: 914–922
- 20 Lu J, Gao S P. Theoretical ELNES fingerprints of BC_2N polytypes. *Comput Mater Sci*, 2013, 68: 335–341
- 21 Ao J, Li C M, Wang J, et al. Investigations of elastic and anisotropic of new superhard material *R3m*- BC_2N (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2013, 43: 1065–1073 [敖靖, 李春梅, 王璠, 等. 新型超硬材料 $R3m$ - BC_2N 的弹性及其各向异性的研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2013, 43: 1065–1073]
- 22 Li Q, Zhou D, Wang H, et al. Crystal and electronic structures of superhard B_2CN : An *ab initio* study. *Solid State Commun*, 2012, 152: 71–75
- 23 Zhang X, Wang Y, Lv J, et al. First-principles structural design of superhard materials. *J Chem Phys*, 2013, 138: 114101
- 24 Li F, Man Y H, Li C M, et al. Mechanical properties, minimum thermal conductivity, and anisotropy in *bc*-structure superhard materials. *Comput Mater Sci*, 2015, 102: 327–337
- 25 Wang D, Shi R, Gan L H. *t*- $\text{C}_3\text{B}_2\text{N}_2$: A potential superhard material. *Chem Phys Lett*, 2017, 669: 80–84
- 26 BasalaeV Y M, Kopytov A V, Pavlova T Y, et al. *Ab initio* and phenomenological modeling of the phonon spectrum of superhard *cp*- BC_2N . *Russ Phys J*, 2015, 58: 978–986
- 27 Fan Q, Wei Q, Chai C, et al. Elastic and electronic properties of *Imm2*- and *I4m2*-BCN. *Comput Mater Sci*, 2015, 97: 6–13
- 28 Zhang R F, Lin Z J, Veprek S. Anisotropic ideal strengths of superhard monoclinic and tetragonal carbon and their electronic origin. *Phys Rev B*, 2011, 83: 155452
- 29 Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code. *J Phys-Condens Matter*, 2002, 14: 2717–2744
- 30 Perdew J P, Ruzsinszky A, Csonka G I, et al. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 136406, arXiv: 0707.2088
- 31 Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys Rev B*, 1990, 41: 7892–7895
- 32 Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B*, 1976, 13: 5188–5192
- 33 Fischer T H, Almlof J. General methods for geometry and wave function optimization. *J Phys Chem*, 1992, 96: 9768–9774
- 34 Gonze X, Lee C. Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. *Phys Rev B*, 1997, 55: 10355–10368
- 35 Karki B B, Ackland G J, Crain J. Elastic instabilities in crystals from *ab initio* stress-strain relations. *J Phys-Condens Matter*, 1997, 9: 8579–8589

- 36 Hill R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. [Proc Phys Soc A](#), 1952, 65: 349–354
- 37 Fan Q, Wei Q, Chai C, et al. Structural, mechanical, and electronic properties of $P3m1$ -BCN. [J Phys Chem Solids](#), 2015, 79: 89–96
- 38 Oganov A R, Chen J, Gatti C, et al. Ionic high-pressure form of elemental boron. [Nature](#), 2009, 457: 863–867, arXiv: [0911.3192](#)
- 39 Yamada K, Tanabe Y. Shock-induced phase transition of oriented pyrolytic graphite to diamond at pressures up to 15 GPa. [Carbon](#), 2002, 40: 261–269
- 40 Pickard C J, Needs R J. High-pressure phases of nitrogen. [Phys Rev Lett](#), 2009, 102: 125702
- 41 Olijnyk H. High pressure X-ray diffraction studies on solid N_2 up to 43.9 GPa. [J Chem Phys](#), 1990, 93: 8968–8972
- 42 Wang X, Tian F, Wang L, et al. Structural stability of polymeric nitrogen: A first-principles investigation. [J Chem Phys](#), 2010, 132: 024502
- 43 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
- 44 Sun X W, Bioud N, Fu Z J, et al. High-pressure elastic properties of cubic $Ir2P$ from *ab initio* calculations. [Phys Lett A](#), 2016, 380: 3672–3677
- 45 Pugh S F. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. [London Edinburgh Dublin Philos Mag J Sci](#), 1954, 45: 823–843
- 46 Feng W, Cui S, Hu H, et al. First-principles study on electronic structure and elastic properties of hexagonal Zr_2Sc . [Phys B-Cond Matter](#), 2010, 405: 4294–4298
- 47 Zhang G, Zhao Y, Bai T, et al. A new hard phase and physical properties of Tc_2C predicted from first principles. [RSC Adv](#), 2016, 6: 66066–66073
- 48 Ranganathan S I, Ostoja-Starzewski M. Universal elastic anisotropy index. [Phys Rev Lett](#), 2008, 101: 055504
- 49 Ahmed R, Fazal-e-Aleem R, Hashemifar S J, et al. First principles study of structural and electronic properties of different phases of boron nitride. [Phys B-Cond Matter](#), 2007, 400: 297–306
- 50 Cahill D G, Watson S K, Pohl R O. Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals. [Phys Rev B](#), 1992, 46: 6131–6140
- 51 Anderson O L. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants. [J Phys Chem Solids](#), 1963, 24: 909–917
- 52 Panda K B, Chandran K S R. Determination of elastic constants of titanium diboride (TiB_2) from first principles using FLAPW implementation of the density functional theory. [Comput Mater Sci](#), 2006, 35: 134–150
- 53 Chen X Q, Niu H, Li D, et al. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses. [Intermetallics](#), 2011, 19: 1275–1281

Prediction on the high-pressure physical properties of a new metastable structure for BC_2N compound

LI WeiYuan¹, SUN XiaoWei^{1*}, SONG Ting¹, TIAN JunHong¹,
WAN GuiXin¹ & LIU ZiJiang^{1,2}

¹ School of Mathematics and Physics, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China;

² Department of Physics, Lanzhou City University, Lanzhou 730070, China

Light elements boron (B), carbon (C) and nitrogen (N) have small atomic radius and strong bonding ability, and the formed compounds are easy to form strong covalent bonds and high atomic density three-dimensional networks structures, makes it an alternative system for the preparation of superhard materials. Based on the newly studied body-centered tetragonal carbon structure model with excellent mechanical properties, a new structure of BC_2N potential superhard compound with tetragonal symmetry structure and space group of $I4/mmm$ was constructed in this paper. Using the first-principles calculation method based on density functional theory, the thermodynamic, mechanical and dynamic stability of the new tetragonal phase structure of the compound was systematically studied. It is shown that the tetragonal phase BC_2N is stable in mechanics and dynamics at least in the pressure range of 0–60 GPa. The thermodynamic calculation results show that the structural formation energy is slightly higher than the most stable wurtzite structure in the BC_2N compound, indicating that the newly constructed tetragonal structure is a metastable structure of the BC_2N compound, and its incompressibility is greater than other boron-carbon-nitrogen materials such as B_2CN and BC_4N . Based on the structural stability study, the electronic structure of the tetragonal BC_2N in the pressure range of 0–60 GPa is calculated. It is found to have a bandwidth of 2.16 eV at zero pressure, which is a semiconductor, and with the increase of pressure, The band gap is gradually widened; the high-pressure elastic properties show that the bulk modulus, shear modulus, Young's modulus, Poisson's ratio, Debye temperature, minimum thermal conductivity and elastic wave velocity of the tetragonal structure of BC_2N compound are all increased in different increasing tendency with pressure, it shows brittleness and its elastic anisotropy becomes more obvious under high pressure. At the same time, the large bulk modulus, large shear modulus and high Vickers hardness indicate that the constructed tetragonal structure with $I4/mmm$ space group is a potential superhard new structure of BC_2N compounds.

BC_2N , metastable structure, anisotropy, elastic constants, high pressure

PACS: 62.50.-p, 31.15.ae, 63.20.dk, 62.20.de

doi: [10.1360/SSPMA2018-00359](https://doi.org/10.1360/SSPMA2018-00359)