



## 论文

新型超硬材料 R3m-BC<sub>2</sub>N 的弹性及其各向异性的研究

敖靖, 李春梅, 王璿, 李凤, 丁艾玲, 陈志谦\*

西南大学材料科学与工程学院, 重庆 400715

\*联系人, E-mail: chen\_zq@swu.edu.cn

收稿日期: 2013-03-15; 接受日期: 2013-05-15

国家自然科学基金资助项目(批准号: 11102169, 51101130)

**摘要** 本文运用基于密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法首先计算了 R3m-BC<sub>2</sub>N 的弹性普适各向异性指数  $A^U$  及各向异性分数比  $A_B$ ,  $A_G$ , 表明 R3m-BC<sub>2</sub>N 是弹性各向异性材料. 然后研究了不同晶向上的拉伸与剪切的应力应变曲线. 由于其各向异性, 在[1000]和[0001]晶向上 R3m-BC<sub>2</sub>N 显脆性, 而在(0001)[0010]晶向上材料具有较强的韧性. 接着利用声学波速计算得到传播方向为[0001], (0001)上的热导率, 显示了此材料的热导率各向异性. 最后计算其电子结构, 得到其禁带宽度为 3.756 eV. 综上, 所有研究都为实验合成 R3m-BC<sub>2</sub>N 提供了一定的理论基础.

**关键词** 第一性原理, 弹性, 热导率, 电子结构

**PACS:** 71.15.Mb, 62.20.Dc, 74.25.Fy, 71.22.+i

**doi:** 10.1360/132013-121

超硬材料具有不可压缩性、高体弹模量、高硬度和高耐磨性等特点<sup>[1]</sup>, 已被广泛地应用在机械加工、石材加工、建材、航空航天、新材料加工、汽车等领域. 自 1957 年立方氮化硼(c-BN)被合成<sup>[2]</sup>以来, c-BN 长期被认为是硬度仅次于金刚石的超硬物质. 可是, c-BN 的硬度远不如金刚石, 不到金刚石硬度的 2/3<sup>[2,3]</sup>. 因而为了寻找新型超硬材料, 近年来国内外研究学者对 B-C-N 系列做了大量实验研究, 选择了不同的反应物来探索合成 B-C-N 化合物<sup>[3–6]</sup>, 并对其物理性质作了分析. Solozhenko 等人<sup>[4]</sup>通过实验合成的 c-BC<sub>2</sub>N 的体弹模量是 282 GPa, 小于 c-BN, 却具

有 76 GPa 的硬度. Zhou 等人<sup>[7]</sup>通过第一性原理计算 z-BC<sub>2</sub>N 的维氏硬度和体弹模量分别是 75.9 GPa 和 402.7 GPa. Nakano 等人<sup>[5]</sup>在高压(7.7 GPa)和高温(2000–2400 K)条件下研究了石墨状 BC<sub>2</sub>N(g-BC<sub>2</sub>N)转化为 c-BCN 的过程, 结果表明 c-BC<sub>2</sub>N 的硬度趋于金刚石和 c-BN 之间. 以上研究表明 BC<sub>2</sub>N 是一种新的超硬材料, 可能取代昂贵的金刚石, 具有潜在的应用前景.

最近有人<sup>[8]</sup>基于结构预测基因算法<sup>[9–11]</sup>和粒子群优化算法(CALYPSO)<sup>[12]</sup>, 对 BC<sub>2</sub>N 在 30 GPa 和 100 GPa 的致密环境下, 进行了结构预测, 得到一种具有 R3m 空间群的 BC<sub>2</sub>N. 这种 R3m-BC<sub>2</sub>N 被认为是最理

引用格式: 敖靖, 李春梅, 王璿, 等. 新型超硬材料 R3m-BC<sub>2</sub>N 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

Ao J, Li C M, Wang J, et al. Investigations of elastic and anisotropic of new superhard material R3m-BC<sub>2</sub>N (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2013, 43: 1065–1073, doi: 10.1360/132013-121

想超硬材料的候选结构之一, 其硬度和体弹模量分别是 62 GPa 和 396 GPa<sup>[8]</sup>, 并对此结构的电子和晶格动力学性质进行了研究. 然而, 对于 R3m-BC<sub>2</sub>N 材料的其他物理性质还没有相关报道. 因此本文采用了基于密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法, 利用 CASTEP 程序包<sup>[13,14]</sup> 计算并分析了 R3m-BC<sub>2</sub>N<sup>[8]</sup> 的弹性以及热导率的各向异性. 计算与分析的目的是要为实验和应用提供一定的理论基础.

## 1 计算参数与理论

### 1.1 计算模型

R3m-BC<sub>2</sub>N 是六方晶系, 其空间群为 R3M, 国际序号为 160. 晶格常数分别为  $a=b=0.2545$  nm,  $c=2.5068$  nm,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ . 在一个 R3m-BC<sub>2</sub>N 晶胞内部含有 8 个 C 原子, 其结构如图 1 所示, 计算是在一个原胞内进行.

### 1.2 计算参数

本文利用基于密度泛函理论(DFT)<sup>[15]</sup>的第一性原理计算方法, 由 CASTEP 程序计算完成. 计算过程中采用周期性边界条件, 电子间交换关联能选用了局域密度近似(LDA)下的 CA-PZ 方法<sup>[16]</sup>和广义梯度近似(GGA)下的 PBE 方法<sup>[17]</sup>, 并由超软赝势(USPP)<sup>[18]</sup>来实现离子实与价电子间的相互作用势, 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  $2s^2 2p^3$ . 波矢 K 空间中, 平面波截断能为 770 eV, 布里渊区积分计算为

$11 \times 11 \times 1$  的 Monkors-Park<sup>[19]</sup>特殊 K 点对全布里渊区求和. 当系统总能量变化稳定在  $5 \times 10^{-6}$  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  $5 \times 10^{-4}$  Å 时, 表明达到收敛. 结构优化计算所使用的晶格常数为实验值, 运用 BFGS 算法<sup>[20-23]</sup>先后对晶体模型结构及晶格原子的位置进行优化, 以找出最稳定的结构, 并在此基础上进一步计算分析其弹性性质, 热导率及其各向异性.

### 1.3 结构性质

通过对晶体结构各自由度上进行几何优化, 得到的晶格参数与实验值吻合较好, 并在此基础上, 利用线性拟合应力应变的方法, 我们计算了各晶体基态下的弹性常数和弹性模量. 我们分别考虑了 Voigt<sup>[24]</sup>和 Reuss 等人<sup>[25]</sup>模型下的体弹模量和剪切模量, 对于六方晶系, 它有 5 个独立常数( $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{12}$  和  $C_{13}$ )公式如下<sup>[26]</sup>:

$$B_V = [2(C_{11} + C_{12})C_{33} + 4C_{13}]/9, \quad (1)$$

$$G_V = (7C_{11} - 5C_{12} + 12C_{44} + 2C_{33} - 4C_{13})/30, \quad (2)$$

$$B_R = [(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]/(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}), \quad (3)$$

$$G_R = [5(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2]C_{44}C_{66}/[6B_V C_{44}C_{66} + ((C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2)(C_{44} + C_{66})]. \quad (4)$$

Hill<sup>[27]</sup>通过极值原理证明了 Voigt 和 Reuss 模型分别为弹性常数的上下限, 二者的算术平均值 VRH(Voigt-Reuss-Hill)则与实验结果更为接近

$$B = (B_V + B_R)/2, \quad (5)$$

$$G = (G_V + G_R)/2. \quad (6)$$

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

$$E = 9BG/(3B + G), \quad (7)$$

$$\nu = (3B - 2G)/[2(3B + G)]. \quad (8)$$

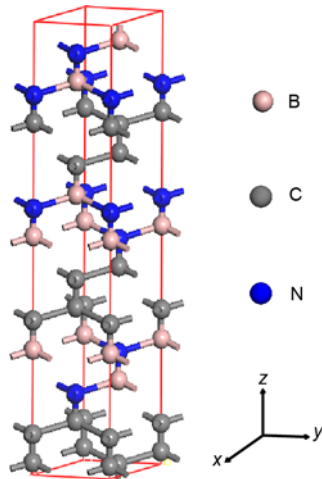


图 1 (网络版彩图) R3m-BC<sub>2</sub>N 晶体结构示意图

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of R3m-BC<sub>2</sub>N crystal structure.

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体的弹性及各向异性

弹性常数表征了晶格在弹性限度内对外应力作用的反应. 表 1 列出了 R3m-BC<sub>2</sub>N 分别由 LDA 和 GGA 方法计算得到的晶格常数, 弹性常数和弹性模量. 可以明显看出在一定程度上, LDA 计算低估了晶

格常数, 高估了弹性常数; 而 GGA 计算优化后得到的晶格常数非常接近文献[8]的值, 其误差为 0.1%, 但低估了弹性常数. 六方晶系存在 5 个独立的弹性常数  $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{12}$  和  $C_{13}$ , 其力学稳定性判据为<sup>[26]</sup>:  $C_{44} > 0$ ,  $C_{11} > |C_{12}|$ ,  $(C_{11} + 2C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2$ , 表 1 中所列出的弹性常数均满足这一判据, 说明 R3m-BC<sub>2</sub>N 结构是力学稳定的. 体弹模量  $B$ , 剪切模量  $G$  由 VRH(Voigt-Reuss-Hill)方法计算得到. 根据 Pugh 判据<sup>[28]</sup>,  $G/B > 0.5$  的材料整体显脆性;  $G/B < 0.5$  的材料整体显韧性. 可以看出, R3m-BC<sub>2</sub>N 材料为脆性材料. 表 2 中多晶体系下的杨氏模量  $E$  和泊松比  $\nu$  分别为公式(7)和(8)的计算结果.

材料的力学性质研究通常要考虑微裂纹和晶格畸变对其力学性能的影响, 而弹性性质的各向异性通常是二者产生的必要条件. 因而对弹性的各向异性研究对于提高材料的力学耐久性有着重要意义. R3m-BC<sub>2</sub>N 是六方晶系, 原子间的键合排布具有高度的方向性. 由此可以推测, 晶体在坐标基矢以及不同晶向上的弹性性质将存在较大差距. 为了定量地研究单晶的各向异性, Ranganathan 等人<sup>[29]</sup>引入了适用于所有晶相的普适弹性各向异性指数  $A^U$ :

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \geq 0. \quad (9)$$

式中,  $B_V$ ,  $B_R$  分别为 Voigt 和 Reuss 模型体弹模量,  $G_V$ ,  $G_R$  分别为 Voigt 和 Reuss 模型剪切模量.  $A^U = 0$  即说明单晶呈各向同性,  $A^U$  对 0 的偏离越大, 材料的各向异性程度也越大. 我们计算了 R3m-BC<sub>2</sub>N 的各向异性指数, 列于表 2 中. 计算结果表明 R3m-BC<sub>2</sub>N 单晶的各向异性指数  $A^U$  大于 0, 弹性性质呈现各向异性.

另外, Chung 和 Buessem<sup>[30]</sup>提出了各向异性分数比的概念, 其定义如下:

$$\begin{aligned} A_B &= (B_V - B_R) / (B_V + B_R), \\ A_G &= (G_V - G_R) / (G_V + G_R). \end{aligned} \quad (10)$$

它们分别被用于判断材料的体弹模量和剪切模量

的各向异性程度. 对于弹性各向同性的材料,  $A_B$  和  $A_G$  的值都为 0; 而  $A_B$ ,  $A_G$  为 1 表示最大可能的弹性各向异性. 从表 2 可知  $A_B$  为 0,  $A_G$  不为 0, 说明 R3m-BC<sub>2</sub>N 的体弹模量呈现各向同性, 而剪切模量呈现各向异性. 但由于  $A_B$ ,  $A_G$  不同时等于 0, 也说明 R3m-BC<sub>2</sub>N 是弹性各向异性的. 我们还计算了一些不同方向的杨氏模量列于表 3 中, 也显示了其杨氏模量的各向异性.

为了能更清晰地体现 R3m-BC<sub>2</sub>N 的弹性各向异性, 我们试图绘出 R3m-BC<sub>2</sub>N 弹性模量在空间中的三维图型, 如图 2 所示. 对于杨氏模量和体弹模量, 由于其应力与受力面具有相同的方向, 因此在空间中可以直接用图形表示出来. 而剪切模量涉及两个因素, 不仅有剪切面, 同时还有剪切的方向, 因此不能在空间中直接用图形表示出来. 但我们可以用扭转模量来表示各个面剪切模量的平均效果, 它是某个面上剪切模量在各个可能方向的平均值. 对于六方晶系其图形模量的计算公式如<sup>[31,32]</sup>:

体弹模量

$$B^{-1} = \left[ (s_{11} + s_{12} + s_{13}) - (s_{11} + s_{12} - s_{13} - s_{33}) \right] R_3^2,$$

杨氏模量

$$E^{-1} = s_{11} (1 - R_3^2)^2 + s_{33} R_3^4 + (2s_{13} + s_{44}) R_3^2 (1 - R_3^2),$$

扭转模量

$$T^{-1} = s_{44} + [(s_{11} - s_{12}) - (s_{44}/2)] (1 - R_3^2) + 2(s_{11} + s_{33} - 2s_{13} - s_{44}) R_3^2 (1 - R_3^2).$$

式中  $s_{ij}$  为弹性柔顺系数,  $R_3$  为指定方向对坐标的方向余弦. 对于六方晶系的各向异性图像是绕[0001]方向回转对称的, 所以杨氏模量和剪切模量的表达式只含有一个方向余弦  $R_3$ , 而不含其他两个方向余弦, 沿[0001]方向为轴的圆锥面母线方向, 杨氏模量、体弹模量和扭转模量都具有相等的量值. 显然它们的(0001)面为各向同性面(图 2(d)-(f)中红色实线), 而其他面都具有不同程度

表 1 R3m-BC<sub>2</sub>N 的晶格常数  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (Å), 弹性常数  $C_{ij}$  (GPa), 体弹模量  $B$  (GPa), 剪切模量  $G$  (GPa)

Table 1 Lattice constant  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (Å), elastic coefficient  $C_{ij}$  (GPa), bulk modulus  $B$  (GPa) and shear modulus  $G$  (GPa) of R3m-BC<sub>2</sub>N

|      | $a, b$ | $c$    | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{13}$ | $C_{14}$ | $C_{33}$ | $C_{44}$ | $C_{66}$ | $B$                 | $G$    | $G/B$ |
|------|--------|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------------------|--------|-------|
| LDA  | 2.511  | 24.737 | 1081.19  | 112.76   | 71.56    | 60.21    | 1133.84  | 427.08   | 484.21   | 423.10              | 465.38 | 1.100 |
| GGA  | 2.542  | 25.036 | 1010.81  | 98.51    | 62.69    | 50.98    | 1061.84  | 405.75   | 456.15   | 392.35              | 440.27 | 1.122 |
| Expt | —      | —      | —        | —        | —        | —        | —        | —        | —        | 395.0 <sup>a)</sup> | —      | —     |

a) 参见文献[8]

表 2 Voigt 和 Reuss 模型体弹模量  $B_V, B_R$  (GPa), Voigt 和 Reuss 模型剪切模量  $G_V, G_R$  (GPa), 多晶杨氏模量  $E$  (GPa), 泊松比  $\nu$ , 分数比各向异性  $A_B, A_G$  以及普适弹性各向异性指数  $A^U$

|     | $B_R$  | $B_V$  | $G_R$  | $G_V$  | $E$     | $\nu$ | $A_B$ | $A_G$ | $A^U$ |
|-----|--------|--------|--------|--------|---------|-------|-------|-------|-------|
| LDA | 423.10 | 423.10 | 460.39 | 470.36 | 1021.58 | 0.098 | 0     | 0.011 | 0.108 |
| GGA | 392.35 | 392.36 | 436.36 | 444.17 | 931.26  | 0.092 | 0     | 0.009 | 0.090 |

表 3 不同方向的杨氏模量  $E$  (GPa)

| 方向        | (10 $\bar{1}6$ ) | (10 $\bar{1}5$ ) | (10 $\bar{1}4$ ) | (1012)  | (202 $\bar{3}$ ) | (10 $\bar{1}1$ ) | (202 $\bar{1}$ ) | (10 $\bar{1}0$ ) | (0001)  |
|-----------|------------------|------------------|------------------|---------|------------------|------------------|------------------|------------------|---------|
| $E$ (LDA) | 1040.10          | 1044.46          | 1048.23          | 1053.55 | 1054.36          | 1055.16          | 1055.29          | 1055.41          | 1125.24 |
| $E$ (GGA) | 977.30           | 981.05           | 984.30           | 988.89  | 989.59           | 990.27           | 990.39           | 990.27           | 1054.74 |

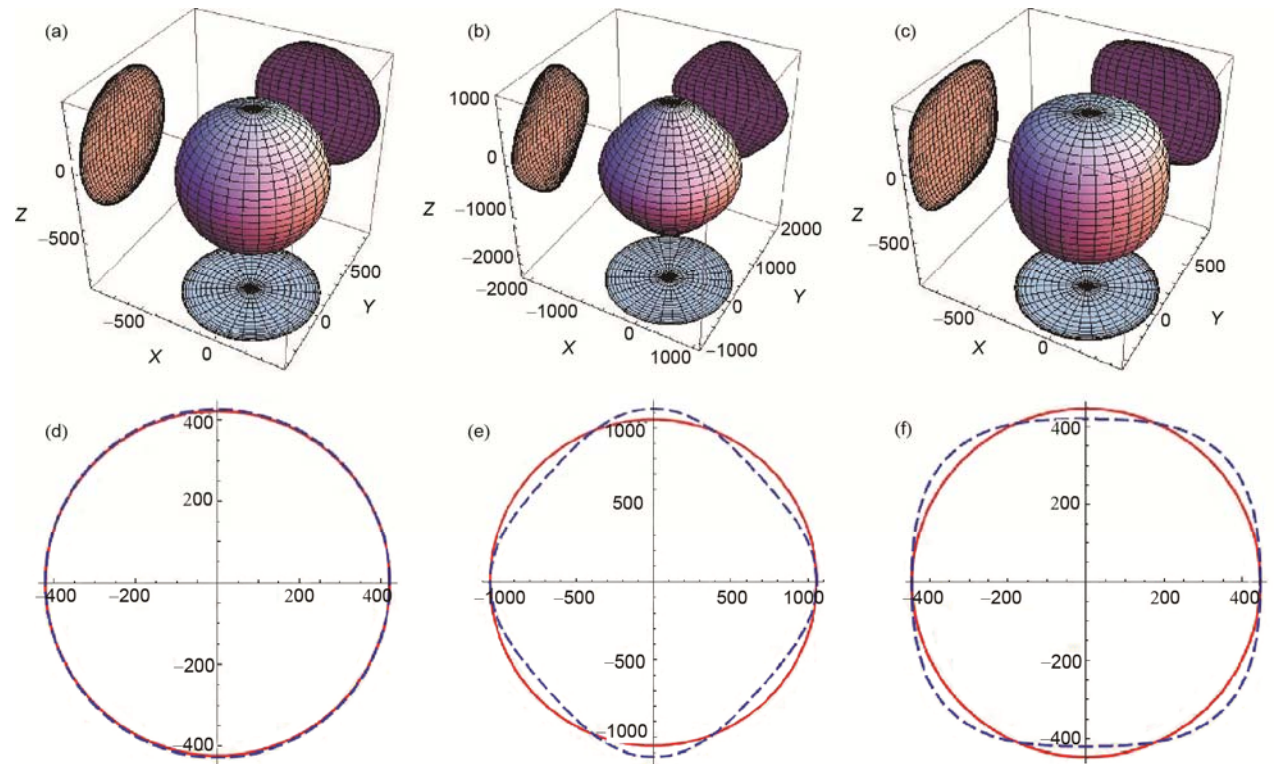


图 2 (a)–(f)分别是体弹模量, 杨氏模量以及扭转模量(单位均为 GPa)的三维立体图和各平面投影图

(a)–(c)三维立体图, (d)–(f)各平面投影图(红色实线是  $Z=0$  即  $XY$  平面; 蓝色和绿色虚线是  $X=0$  即  $YZ$  平面和  $Y=0$  即  $XZ$  平面, 由于其蓝色和绿色重合, 故在图(d)–(f)中只存在一条虚线) (计算方法为 LDA)

Figure 2 From left to right, they are three-dimensional and every planar projected pictures of bulk modulus, Yong's modulus and torsional modulus, respectively (a)–(c) three-dimensional pictures, (d)–(f) every planar projected pictures (the red solid line is  $Z=0$  plane; the blue and green dashed line is  $X=0$  plane and  $Y=0$  plane, there is only a dashed line because the blue and green dashed line is overlapping in the Figure (d)–(f))(the calculation method is LDA).

的各向异性. 从图 2 中可以很明显的看出: 体弹模量是各向同性的, 而杨氏模量和扭转模量都是各向异性的, 这与上面各向异性分数比得出的结论相同.

## 2.2 理想应力-应变曲线

为了仔细分析 R3m-BC<sub>2</sub>N 的力学形变机制, 我们分别计算了原胞在[1000]和[0001]晶向上拉伸和在

(0001)[0100], (0001)[1000] 和 (0001)[0010] 方向上的剪切. 并绘出了如图 3 所示的应力应变曲线, 即通过施加应变得到材料从弹性区域变到不稳定的区域最后崩溃的应力变化. 拉伸和剪切曲线的转折点起因于大变形(拉伸或剪切)下, 系统总是趋于达到最低的总能量, 原子会挣脱原近邻原子的束缚, 自发地从原来的晶格点阵位置滑移到一个新的点阵位置<sup>[33]</sup>. 如图 3 所示, 当施加拉伸形变时, 可以看到晶胞在沿不同晶向拉伸时由于参与拉伸形变的键不同, 以及形变过程中其拉伸应力与键合的初始方向的夹角不同, 导致了晶体的拉伸应力应变曲线呈现出明显的各向异性. 在[1000]和[0001]晶向上的最大拉伸强度分别是 85 GPa 和 70 GPa, 且在初始应变范围内, 各曲线呈线性变化, 斜率皆与表 2 中的杨氏模量数据相吻合. 在曲线中弹性形变阶段和断裂阶段之间并没有明显的塑性形变阶段, 材料显脆性, 与根据  $G/B$  的值得出的结论一致; 当施加剪切应变时, 三个方向的 Hellmann-Feynman 应力-应变理想曲线都有最大的应力  $\tau$  (理想剪切强度), 分别是 62 GPa, 159 GPa, 83 GPa. 说明 R3m-BC<sub>2</sub>N 的理想强度为 62 GPa. (0001)[0010]方向上曲线具有较长塑性形变阶段, 该阶段切应力的变化并不明显, 材料呈现出良好的韧性曲线形状.

## 2.3 硬度

硬度是表征材料力学性能的物理量, 它表征了

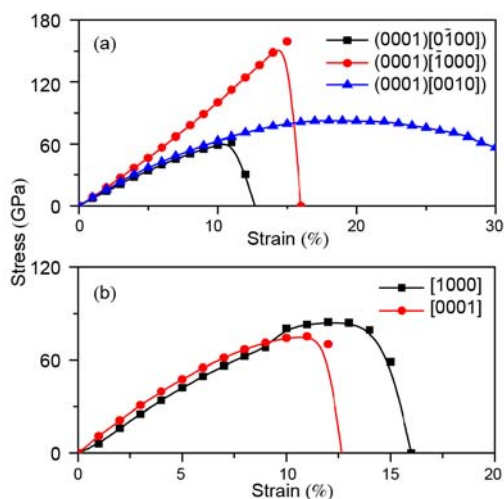


图 3 (网络版彩图)R3m-BC<sub>2</sub>N 在不同晶向上剪切和拉伸的应力应变曲线(a)剪切(b)拉伸(LDA)

Figure 3 (Color online) The tensile and shear stress-strain curves of R3m-BC<sub>2</sub>N in different directions (a) shear (b) tensile (LDA).

固体材料抵抗弹性和塑性变形的能力. R3m-BC<sub>2</sub>N, c-BN 和金刚石晶体中各原子轨道电子占据数、键长、各原子的静电荷以及各原子间电子云重叠布居列于表 4<sup>[4,8,34]</sup>. 基于原子布居和键布居, 根据下式<sup>[7]</sup>可求得三种结构的维氏硬度:

$$H_v = \left[ \prod_{x-y} (H_v^{x-y})^{n^{x-y}} \right]^{\frac{1}{\sum n^{x-y}}} \quad (11)$$

式中

$$H_v^{x-y} = 350 \left( N_e^{x-y} \right)^{2/3} e^{\frac{-1.191 f_i^{x-y}}{(d^{x-y})^{2.5}}} \quad (12)$$

其中

$$f_i^{1.36} = 1 - e^{-|P_c - P|/P} \quad (13)$$

以上  $H_v^{x-y}$ ,  $n^{x-y}$ ,  $d^{x-y}$ ,  $f_i^{x-y}$  分别表示晶体由纯  $x-y$  型键搭建时的硬度, 键数, 键长和 Phillips 离子性. 式 (13)中  $P$  为键布居数, 为纯共价晶体的键布居, 本文取  $P_c=0.75$ .  $N_e^{x-y}$  为单位  $\text{\AA}^3$  中  $x-y$  型键中价电子的数目:

$$N_e^{x-y} = \left[ \frac{Z_x}{N_x} + \frac{Z_y}{N_y} \right] \frac{\sum n^{x-y} (d^{x-y})^3}{(d^{x-y})^3 V} \quad (14)$$

$Z_x$  为  $x-y$  型键中  $x$  原子的价电子数,  $N_x$  为  $x$  原子的配位数,  $V$  为计算单元的体积. 计算所得到的不同结构的维氏硬度值见表 4. 显然, R3m-BC<sub>2</sub>N 的维氏硬度值在 c-BN 和金刚石之间.

## 2.4 热导率的各向异性

目前用于切削加工的超硬薄膜材料主要有立方氮化硼与类金刚石, 而切削加工的材料需要有优异的硬度和较低的摩擦系数. 其中较低的摩擦系数可以保证在切削加工过程中产生较低的热量, 而材料本身的热导率决定了其升温速率, 高温条件会影响薄膜材料与基体的结合力. 根据研究, 金刚石的硬度优于立方氮化硼, 但在高温下易氧化不稳定<sup>[35]</sup>. 因此, 对于新型 R3m-BC<sub>2</sub>N 超硬材料其热导率的研究具有重要意义.

众所周知, 晶体的宏观热力学性质由晶格振动决定. 晶格振动可由声子系统体现, 声学波波速作为其中一重要物理量对材料的热导性能研究意义重大. R3m-BC<sub>2</sub>N 属于六方晶系, 本文计算了传播方向为 [0001], (0001)上的横声学波与纵声学波的波速, 结果如表 5 所示, 计算公式如下<sup>[36]</sup>. 传播方向为 [0001] 时振动方向为 [0001], 即为纵波  $v_l = \sqrt{C_{33}/\rho}$ ; 振动

方向为(0001), 即为横波  $v_2 = \sqrt{C_{44}/\rho}$ ; 而传播方向为(0001)时振动方向为平行传播方向, 即为纵波  $v_1 = \sqrt{C_{11}/\rho}$ ; 振动方向为[0001]或者为(0001)面内垂直于传播方向, 其横波分别为

$$v_2 = \sqrt{C_{44}/\rho}, v_3 = \sqrt{(C_{11} - C_{12})/2\rho}.$$

式中  $C_{ij}$  为弹性常数,  $\rho$  为密度.

声学波波速与材料的热导率紧密相关. 由于在高温条件下, 热导率伴随温度的升高而降低<sup>[37]</sup>, 因而其最小值对于探索材料在高温条件下的应用有重要的意义. 本文中 R3m-BC<sub>2</sub>N 多晶体系下热导率的计算分别基于 Clark 模型<sup>[37]</sup>和 Cahill 模型<sup>[38]</sup>.

$$\text{Clark 模型 } \kappa_{\min} = 0.87k_B M_a^{-2/3} E^{1/2} \rho^{1/6},$$

$$\text{Cahill 模型 } \kappa_{\min} = (k_B/2.48)p^{2/3}(v_1 + 2v_2).$$

式中  $E$  为杨氏模量、 $\rho$  为密度、 $k_B$  为波尔兹曼常数,  $M_a = [M/(nN_A)]$  是晶格中原子的平均质量,  $M$  为分子摩尔质量、 $n$  为分子中的原子数、 $N_A$  为阿伏伽德罗常数,  $p$  是单位体积内的原子数,  $v_1$  和  $v_2$  分别为声学横波和声学纵波的平均波, 公式为

$$v_1 = \sqrt{G/\rho}, v_2 = \sqrt{(B+4G/3)/\rho},$$

并通过利用材料的质量密度, 计算得到了材料的德拜温度<sup>[39]</sup>:

$$\Theta_D = \frac{h}{k} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m, v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_1^3} + \frac{1}{v_2^3} \right) \right]^{-1/3}.$$

以上两种模型均可计算得到晶格热导率的下限, 从表 6<sup>[40,41]</sup>中可以看出两种模型计算热导率的下限值比较接近, 同时可以看出, R3m-BC<sub>2</sub>N 的  $\kappa_{\min}$  值大于 c-BN 的, 但小于金刚石的. 并且德拜温度  $\Theta_D$  的值也存在如此关系.

与 Clark 模型不同, Cahill 模型的热导率计算基于晶格振动声学波的波速, 因而式中  $v_1$  和  $v_2$  可对应晶向上的声学波, 进而计算得到晶格不同晶向上的热导率. 此时公式转变为<sup>[42]</sup>

$$\kappa_{\min} = \frac{k_B}{2.48} p^{2/3} (v_1 + v_2 + v_3).$$

我们计算了 R3m-BC<sub>2</sub>N 晶格在方向为[0001], (0001)上的热导率, 具体数据列于表 6 中. 从表 6 中可以知道方向沿(0001)上的热导率趋近 Cahill 模型的热导率, 而[0001]晶向上的热导率低于 Cahill 模型的热导率值. 综上可知 R3m-BC<sub>2</sub>N 热导率呈现各向异性.

表 4 R3m-BC<sub>2</sub>N, c-BN 和金刚石晶体中各原子轨道电子占据数、键长、各原子的静电荷、各原子间电子云重叠布居以及硬度(GPa) (计算方法为 LDA)

Table 4 Atomic orbital populations, bond lengths, atomic charges, bond populations and hardness of R3m-BC<sub>2</sub>N, c-BN and diamond (the calculation method is LDA)

|                       | Atom | s    | p    | Total | Charge | Bond  | Population | Bond length | Hv                                      |
|-----------------------|------|------|------|-------|--------|-------|------------|-------------|-----------------------------------------|
| R3m-BC <sub>2</sub> N | B1   | 0.61 | 1.76 | 2.37  | 0.63   | C2—N2 | 0.47       | 1.49962     |                                         |
|                       | B2   | 0.63 | 1.83 | 2.46  | 0.54   | B1—N1 | 0.52       | 1.50861     |                                         |
|                       | C1   | 1.10 | 3.05 | 4.15  | -0.15  | C2—C4 | 2.54       | 1.53283     |                                         |
|                       | C2   | 1.08 | 2.84 | 3.92  | 0.08   | C1—C3 | 2.53       | 1.53340     | 69.6                                    |
|                       | C3   | 1.08 | 2.92 | 4.01  | -0.01  | C3—C4 | 0.48       | 1.53802     | 62 <sup>a)</sup>                        |
|                       | C4   | 1.07 | 2.94 | 4.01  | -0.01  | B1—N2 | 2.10       | 1.54885     |                                         |
|                       | N1   | 1.48 | 4.12 | 5.50  | -0.60  | B2—N1 | 2.10       | 1.55041     |                                         |
|                       | N2   | 1.48 | 4.02 | 5.60  | -0.50  | B2—C1 | 0.46       | 1.60572     |                                         |
| C-BN                  | B    | 0.63 | 1.77 | 2.40  | 0.60   | B—N   | 0.65       | 1.62059     | 60.4                                    |
|                       | N    | 1.49 | 4.12 | 5.60  | -0.60  | —     | —          | —           | 62 <sup>b)</sup> , 63±5 <sup>c)</sup>   |
| Diamond               | C    | 1.07 | 2.93 | 4.00  | 0      | C—C   | 0.756      | 1.52782     | 98.2                                    |
|                       |      |      |      |       |        |       |            |             | 92.1 <sup>a)</sup> , 96±5 <sup>c)</sup> |

a), b)和 c)分别参见文献[8], [4]和[34]

表 5 R3m-BC<sub>2</sub>N 各向异性的声学波波速 (km s<sup>-1</sup>)

Table 5 The anisotropic sound velocities of R3m-BC<sub>2</sub>N, and the unit of velocity is km s<sup>-1</sup>

| Method | 传播方向为[0001] |        | 传播方向为(0001) |        |        |
|--------|-------------|--------|-------------|--------|--------|
|        | $v_1$       | $v_2$  | $v_1$       | $v_2$  | $v_3$  |
| LDA    | 17.742      | 10.889 | 17.325      | 10.889 | 11.594 |
| GGA    | 17.488      | 10.810 | 17.063      | 10.810 | 11.462 |

## 2.5 电子结构

零温零压下 R3m-2u 结构 BC<sub>2</sub>N 的能带结构、态密度如图 4 所示, 计算中 B 原子的 2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup>, C 原子的 2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup> 及 N 原子的 2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup> 为价电子, 取费米能级为坐标能量零点. 图 4 能带结构中价带的最高点和导带的最低点不是同一点, 由此可知 R3m-BC<sub>2</sub>N 是间接带隙半导体, 其禁带宽度为 3.756 eV, 与文献[8]的 3.8 eV 接近. 由于密度泛函理论常常低估半导体/绝缘体带隙的宽度以及计算理论本身的缺陷, 所以 R3m-BC<sub>2</sub>N

的真实带隙要更宽一些, 这与文献[4,5]中理论一致.

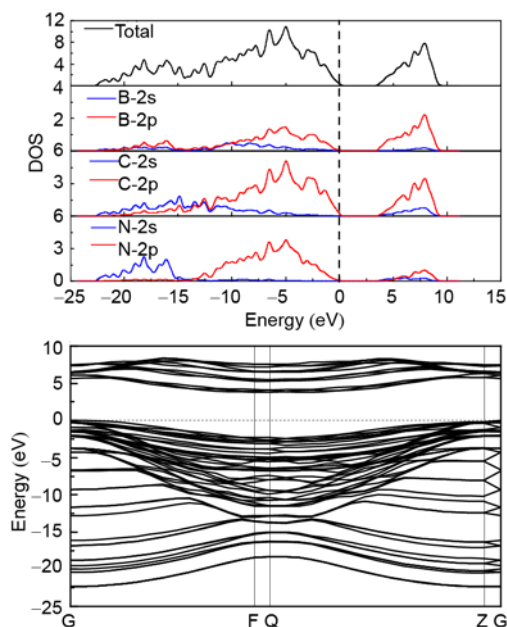
图 4 中计算得到的 R3m-BC<sub>2</sub>N 的总态密度 (DOS) 及分波态密度 (PDOS), 显示了能带结构中电子态的具体构成. 我们发现价带能量在 -23~ -15 eV 范围内主要是由 N 原子的 2s 轨道电子贡献, 且伴随着 C 原子 2s 轨道电子的微小贡献; -15~0 eV 范围内由 B, C 和 N 原子的 2p 轨道电子贡献, 以上表明由于 sp<sup>3</sup> 杂化, 电子从 2s 轨道转移到了 2p 轨道. 导带主要是 B, C 原子的 2p 轨道电子主导.

**表 6** R3m-BC<sub>2</sub>N, c-BN 和金刚石多晶体系下原子平均质量  $M_a$  (g), 声学横波  $v_t$  和纵波波速  $v_l$  (km s<sup>-1</sup>), 单位体积原子数  $\rho$ , 及高温最小热导  $\kappa_{\min}$  (W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), 德拜温度  $\Theta_D$  (K)

**Table 6** The average mass per atom  $M_a$  (g), the transverse and longitudinal sound velocities  $v_t$ ,  $v_l$  (km s<sup>-1</sup>), the density of number of atom per volume  $\rho$ , the lower of the thermal conductivity at high temperature  $\kappa_{\min}$  (W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), Debye temperature  $\Theta_D$  (K) of R3m-BC<sub>2</sub>N, c-BN and diamond

|                       |     | Clark                 |                 |        | Cahill |                       |                 |                       | $\Theta_D$         |
|-----------------------|-----|-----------------------|-----------------|--------|--------|-----------------------|-----------------|-----------------------|--------------------|
|                       |     | $M_a \times 10^{-23}$ | $\kappa_{\min}$ | $v_t$  | $v_l$  | $\rho \times 10^{28}$ | $\kappa_{\min}$ | $\kappa_{\min}[0001]$ |                    |
| R3m-BC <sub>2</sub> N | LDA | 2.028                 | 6.389           | 11.362 | 17.017 | 17.771                | 6.993           | 6.785                 | 2080               |
|                       | GGA | 2.028                 | 6.159           | 11.261 | 16.795 | 17.134                | 6.752           | 6.445                 | 2035               |
|                       | LDA | 2.061                 | 5.932           | 10.605 | 16.072 | 17.422                | 6.474           | —                     | 1931               |
| c-BN                  | GGA | 2.061                 | 5.705           | 10.486 | 15.834 | 16.767                | 6.230           | —                     | 1888               |
|                       | —   | —                     | —               | —      | —      | —                     | —               | —                     | 1650 <sup>a)</sup> |
|                       | LDA | 1.995                 | 6.911           | 12.240 | 18.001 | 18.213                | 7.599           | —                     | 2253               |
| Diamond               | GGA | 1.995                 | 6.695           | 12.161 | 17.821 | 17.608                | 7.370           | —                     | 2212               |
|                       | —   | —                     | —               | —      | —      | —                     | —               | —                     | 2240 <sup>b)</sup> |

a) 和 b) 参见文献[40]和[41]



**图 4** R3m-BC<sub>2</sub>N 的能带结构和态密度 (LDA)

**Figure 4** Band structure and density of states of R3m-BC<sub>2</sub>N (LDA).

## 3 结论

本文运用基于密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法计算了 R3m-BC<sub>2</sub>N 晶相的普适弹性各向异性指数  $A^U$  以及各向异性分数比  $A_B$ ,  $A_G$ , 体现了典型的弹性性质各向异性, 这将导致实验研究在制备材料时不可避免的产生晶格畸变与微裂纹. 由于其各向异性的存在, R3m-BC<sub>2</sub>N 在 [1000] 和 [0001] 晶向上的拉伸应力应变曲线没有明显的塑性形变阶段, 材料显脆性, 且出现较高的拉伸理想强度; 而在 (0001)[0010] 方向上的剪切应力应变曲线具有较长塑性形变阶段, 该阶段切应力的变化并不明显, 材料呈现出良好的韧性曲线形状. 利用声学波速计算了 R3m-BC<sub>2</sub>N 传播方向为 [0001], (0001) 晶向上的热导率, 显示了此材料的热导率各向同性. 同时可以看到 R3m-BC<sub>2</sub>N 硬度高于 c-BN, 而其高温极限热导率低于金刚石, 这为切削加工超硬材料的选择提供了

新的思路. 最后计算了 R3m-BC<sub>2</sub>N 的电子结构, 其禁带宽度为 3.756 eV. 通过对 R3m-BC<sub>2</sub>N 的弹性以及各向异性, 电子结构的研究, 为以后实验研究制备该材料也提供了一定的理论基础.

## 参考文献

- 1 Chang J, Cheng Y, Fu M. First-principles calculations of thermodynamic properties of superhard orthorhombic  $\beta$ -BC<sub>2</sub>N. *J At Mol Sci*, 2010, 1: 243–252
- 2 Wentorf R H Jr. Cubic form of boron nitride. *J Chem Phys*, 1957, 26: 956–957
- 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 Solozhenko V L, Andraut D, Fiquet G, et al. Synthesis of superhard cubic BC<sub>2</sub>N. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 1385–1387
- 5 Nakano S, Akaishi M, Sasaki T, et al. Segregative crystallization of several diamond-like phases from the graphitic BC<sub>2</sub>N without an additive at 7.7 GPa. *Chem Mater*, 1994, 6: 2246–2251
- 6 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
- 7 Zhou X F, Sun J, Fan Y X, et al. Most likely phase of superhard BC<sub>2</sub>N by ab initio calculations. *Phys Rev B*, 2007, 76: 100101
- 8 Li Q, Wang M, Oganov A R, et al. Rhombohedral superhard structure of BC<sub>2</sub>N. *J Appl Phys*, 2009, 105: 053514
- 9 Tsai H M, Jan J C, Chiou J W, et al. Electronic and bonding structures of amorphous Si-C-N thin films by X ray absorption spectroscopy. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 2393–2395
- 10 Tateyama Y, Ogitsu T, Kusakabe K, et al. Proposed synthesis path for heterodiamond BC<sub>2</sub>N. *Phys Rev B*, 1997, 55: R10161
- 11 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
- 12 Wang Y C, Lv J, Zhu L, et al. Crystal structure prediction via particle-swarm optimization. *Phys Rev B*, 2010, 82: 094116
- 13 Payne M C, Teter M P, Allen D C. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev Mod Phys*, 1992, 64: 1045–1097
- 14 Milman V, Winkler B, White J A. Electronic structure, properties, and phase stability of inorganic crystals: A pseudopotential plane-wave study. *Int J Quant Chem*, 2000, 77: 895–910
- 15 Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev*, 1964, 136: 864–871
- 16 Ceperley D M, Alder B J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys Rev Lett*, 1980, 45: 566–569
- 17 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865–3868
- 18 Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys Rev B*, 1990, 41: 7892–7895
- 19 Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations *Phys Rev B*, 1976, 13: 5188–5192
- 20 Broyden C G. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms 1. General considerations. *J Inst Math Appl*, 1970, 6: 76–90
- 21 Fletcher R. A new approach to variable metric algorithms. *Comput J*, 1970, 13: 317–322
- 22 Goldfarb D. A family of variable-metric methods derived by variational means. *Math Comput*, 1970, 24: 23–26
- 23 Shanno D F. Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization. *Math Comput*, 1970, 24: 647–656
- 24 Voigt W. *Lehrbuch der Kristallphysik*. Leipzig: Teubne B G, 1928. 960
- 25 Reuss A, *Angew Z*. Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals. *Math Mech*, 1929, 9: 49–58
- 26 Wu Z J, Zhao E J, Xiang H P, et al. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN<sub>2</sub> and IrN<sub>3</sub> from first principles. *Phys Rev B*, 2007, 76: 054115
- 27 Hill R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proc Phys Soc A*, 1952, 65: 349–354
- 28 Pugh S F. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Philos Mag*, 1954, 45: 823–843
- 29 Ranganathan S I, Starzewski M O. Universal elastic anisotropy index. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 055504
- 30 Chung D H, Buessem W R. The elastic anisotropy of crystal. *J Appl Phys*, 1967, 38: 2010–2012
- 31 Herman R F S. *An Introduction to Applied Anisotropic Elasticity*. Oxford: Oxford University Press, 1961
- 32 Nye J F. *Physical Properties of Crystals*. Oxford: Clarendon Press, 1964
- 33 Teter D M, Hemley R J. Low-compressibility carbon nitrides. *Science*, 1996, 271(5245): 53–55
- 34 Andrievski R A. Superhard materials based on nanostructured high-melting point compounds: Achievements and perspectives. *Int J Refract*

- Met Hard Mater, 2001, 19: 447–452
- 35 De Theije F K, Roy O, van Der Laag N J, et al. Oxidative etching of diamond. *Diamond Related Mater*, 2000, 9(3): 929–934
- 36 Grimvall G. *Thermophysical Properties of Materials*. North-Holland: Virginia University Press, 1986
- 37 Clarke D R. Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings. *Surf Coat Technol*, 2003, 163: 67–74
- 38 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
- 39 Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*. New York: John Wiley & Sons, 1997
- 40 Tohei T, Kuwabara A, Oba F, et al. Debye temperature and stiffness of carbon and boron nitride polymorphs from first principles calculations. *Phys Rev B*, 2006, 73: 064304
- 41 Gscheidner Jr K A. Physical properties and interrelationships of metallic and semimetallic elements. *Solid State Phys*, 1964, 16: 275–426
- 42 Wong J, Krisch M, Farber D L, et al. Crystal dynamics of  $\delta$  fcc Pu-Ga alloy by high-resolution inelastic X ray scattering. *Phys Rev B*, 2005, 72: 064115

## Investigations of elastic and anisotropic of new superhard material R3m-BC<sub>2</sub>N

AO Jing, LI ChunMei, WANG Jin, LI Feng, DING AiLing & CHEN ZhiQian\*

*School of Materials Science and Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China*

Firstly, based on the first-principles density functional theory with plane wave pseudopotential methods, the elastic universal anisotropic index  $A^U$ , percent anisotropy  $A_B$  and  $A_G$  of R3m-BC<sub>2</sub>N are calculated. It is found that R3m-BC<sub>2</sub>N is elastic anisotropic materials. Secondly, due to its anisotropic, R3m-BC<sub>2</sub>N is brittle in the [1000] and [0001] direction, whereas it has strong toughness in the (0001)[0001] direction. Next, we obtain the thermal conductivity in the [0001] and (0001) direction by using the acoustic velocities, it shows that R3m-BC<sub>2</sub>N appear the thermal conductivity anisotropic. In the last, we calculate electronic structure of R3m-BC<sub>2</sub>N, and band gap is 3.756 eV. In summary, the studies of R3m-BC<sub>2</sub>N provide a theoretical basis for experimental synthesis R3m-BC<sub>2</sub>N.

**first-principles, elasticity, thermal conductivity, electronic structures**

**PACS:** 71.15.Mb, 62.20.Dc, 74.25.Fy, 71.22.+i

**doi:** 10.1360/132013-121