

共价晶体硬度计算的价电子理论模型

罗晓光, 李金平, 胡平, 董善亮

哈尔滨工业大学航天学院复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150001

E-mail: luoxg@hit.edu.cn

2009-12-12 收稿, 2010-02-08 接受

国家杰出青年科学基金(10725207)和国家自然科学基金创新研究群体科学基金(10821201)资助项目

摘要 共价电子分布对无机共价晶体的本征硬度具有决定性的作用. 以鲍林的共价键距公式及价电子理论为基础, 构建了计算共价晶体硬度的新模型. 比较实验值及其他理论计算结果表明, 该模型可以有效地预测无机共价晶体的硬度. 经极化修正后的共价键能可以作为联系晶体电子结构和宏观硬度的一个内在标度. 对键能的简单数学处理就可将该模型拓展到多组元/多键络体系. 研究还发现共价键的空间分布对无机晶体的硬度具有较大影响.

关键词

经验电子理论(EET)

价电子结构(VES)

硬度

化学键

共价晶体

由于超硬材料(维氏硬度 >40 GPa)在现代工业上的广泛应用以及其所反应出的基础物理学问题, 寻找和设计新型超硬材料一直是材料及物理学家所关注的研究热点. 实验上一般以单位压痕面积所能承受的载荷来表征材料的硬度, 实际上, 被测试样表面在压头作用下的形变与破坏是一个包含弹塑性变形的复杂过程. 因此, 要建立一个合适的理论模型来描述这种复杂的过程并据此预测材料的硬度存在着相当大的困难.

研究者很早就认识到材料的硬度和原子之间的化学键密切相关. Liu 等人^[1]对具有闪锌矿结构材料的硬度研究表明, 该类材料的体积模量可以很好地用来表征其硬度, 并可根据原子键的键长及离子性简单估算. 然而, 对于非闪锌矿结构的晶体, 材料的体积模量和其硬度之间并不存在直接的联系^[2]. 直到最近, Gao 等人^[3]揭示了化学键键长、电荷密度与材料硬度之间存在的内在联系. 他们所建立的半经验模型基于这样的认识: 晶体的硬度即破坏晶格中单位面积不可忽略化学键所需的最大抗力. 在采用 Phillips 电负性修正后, 该模型所计算的共价(极化)晶体硬度值与实验测量值能很好地吻合, 从而开创

了硬度理论预测工作的先河. 随后, Gao 等人^[4]又用 Mulliken 布居数来表征化学键的强度, 所建立的模型可以有效地预测单质材料、氧化物、碳化物以及氮化物的硬度. 由于 Mulliken 布居数对基组的选择非常敏感, 因此, 使用 Mulliken 布居数预测材料的硬度存在一定程度的不确定性. 最近, Šimůnek 等人^[5]基于第一性原理的计算结果提出了可以预测共价及离子晶体硬度的统一模型, 该模型使用价电子的分布半径及键长来表征化学键强度, 并发现材料的硬度和键强度、晶胞体积之间存在简单的线性关系. 为了修正原子间电负性差(极性键)对硬度造成影响, 他们提出了一个唯象的表达式来量化原子键中的离子性成分, 计算结果表明该处理方法对于 NaCl 和 KCl 等典型离子晶体具有很好的适用性.

实际上, 上述所有硬度模型的物理意义在于建立起化学键强度与晶胞体积之间的科学联系. Šimůnek 等人的模型虽然借助了第一性原理计算结果, 但本质上仍然是一个半经验模型. 在随后的研究中, Šimůnek 等人^[6]简单地根据原子半径也能粗略地估算出材料的硬度值也说明了该模型的半经验本质. 最近, Li 等人^[7]提出用一套新的电负性标度来预测材料

的硬度,类似地,他们将原子的抓电子能作为键强度表征,加上离子性标度后该模型所预测的材料理论硬度同样令人满意.关于硬度的影响因素,其他研究者也有讨论,如Guo等人^[8]就讨论了d轨道价电子及化学键中的金属键成分对材料硬度的影响.分析以上的理论硬度计算模型可以发现,建立一个合理的硬度模型需要考虑以下几个因素:(i)找到具有一定物理意义且可以有效表征化学键强度的表达式;(ii)建立起化学键强度与其几何分布之间的关系,如单位面积上的键数目,晶胞体积及配位数等;(iii)引入适当的离子性修正以消除极性键中被高估的化学键强度.

1 理论基础

材料的本征硬度一般由具有极强定域性及方向性的共价键决定,而共价键的强度则通常取决于化学键的键数(键级)及键长^[9].Pauling^[10]曾提出基于原子的共价单键键距来计算原子实验键距的著名经验公式:

$$D(n) = D(1) - A \lg n, \quad (1)$$

式中 $D(n)$ 是分子中某一化学键的键距; $D(1)$ 等于两原子形成共价单键时的平衡键距; n 是化学键的键数,也即共价电子对数;显然, $n=1, 2, 3$ 时分别对应单键、双键和三键, $n<1$ 时表示分数共价键; A 为常数.Pauling等人^[11]根据实验所测原子键距,同时考虑分数键及共振能对键长影响,系统地建立了原子的单键共价键距表.式(1)能够根据共价键的键数准确地计算出共价键键长,而键数和键长又可以作为化学键强度的有效度量,因此,有望基于式(1)建立简单而物理意义清晰的硬度预测模型.

余瑞煌先生^[12]所创立的经验电子理论(EET)正是基于Pauling的键距公式,其所发明的键距差方法(BLD)可以巧妙而快速地计算出分子和晶体中共价键的理论键距及键数.EET所需要的已知条件仅为分子或晶体中原子间的实验键距及配位数,根据由大量实验数据所确立的原子杂化表,联合BLD方法,即可计算出分子或晶体的价电子结构.EET理论的有效性已经在合金设计、金属间化合物及陶瓷的价电子结构计算中得到了广泛的证实^[13-15].本文尝试在找出共价晶体中价电子分布与宏观硬度之间内在联系的基础上,构建出新的硬度计算理论模型.

一般来说,无机晶体的硬度主要取决于共价电子的分布,因此在构建模型时可以忽略离子键及金

属键对硬度的影响.晶体中共价键的键距及键数可以由BLD方法方便地计算出^[12].考虑到具有本征脆性的共价键晶体在发生形变时往往伴随着共价键的断裂,因此,可以自然引入共价键的键能作为键强度的度量.共用电子对数、键距、核电荷的屏蔽作用、电子间的库仑及交换关联效应以及位于不同杂化轨道电子的成键能力都对共价键的键能有不可忽略的影响.基于上述考虑,徐万东等人^[16]提出了共价键键能的计算公式:

$$E_b^{ij} = \sqrt{b_i b_j} \cdot \frac{n_{ij}}{d_{ij}} \cdot \frac{f_i + f_j}{2}, \quad (2)$$

式中 b_i, b_j 是考虑原子 i 和原子 j 的核电荷屏蔽作用、电子间库仑及交换关联作用的总效应后确定的经验系数,关于不同原子的 b 值,可以参见文献^[17]; n_{ij} 为共价键的键数; d_{ij} 为共价键的键距; f_i, f_j 代表原子 i 和原子 j 的成键能力.由式(2)计算所得的晶体结合能数值与实验值的相符程度在一定程度上甚至优于第一性原理的计算结果^[16,18].

我们首先根据式(2)计算了C, Si, Ge和Sn四种具有A4结构的典型共价键晶体中的最强键键能.如图1所示,上述四种材料的维氏硬度与单位晶胞体积内最强键的键能、配位数乘积呈简单的线性关系.因此,可以将单质共价晶体的硬度公式定义为

$$H = a \frac{N_{ij} E_{ij}^b}{V} + b, \quad (3)$$

式中 H 代表理论硬度值; E_{ij}^b 为最强键的键能; N_{ij} 表示晶体中主要共价键的配位数; V 为晶胞体积; a, b 为常数项.通过拟合C, Si, Ge, Sn四种晶体的维氏硬度实验值,可以确定 a, b 的值分别为1.934和-7.603.式(3)的物理意义在于,键强度、配位数以及晶胞体积是共价晶体硬度的共同决定因素.

另一方面,如果两原子之间存在一个极性共价键,共价电子的分布将不可避免地偏向某一方并最终削弱共价键的强度.因此,如果要将式(3)推广到化合物的硬度计算,必须引入一个适当的参数来体现极性共价键的特点.在此假设原子 i 和原子 j 分别具有共价电子数 n_i 和 n_j ,可以定义共价键极化指数 p_{ij} 为

$$p_{ij} = \left(\frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} \right)^2. \quad (4)$$

这一表达式类似于Šimůnek所定义的键强度弱化效

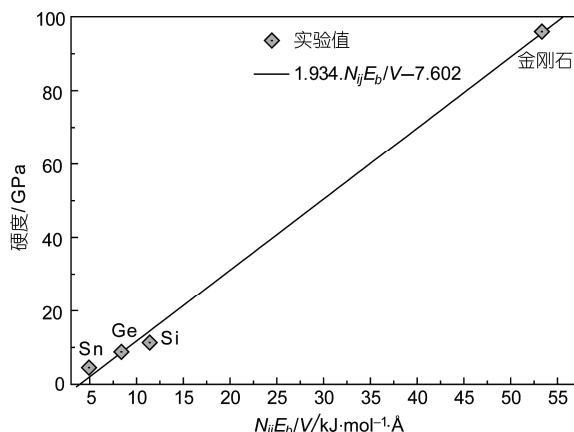


图1 C(金刚石), Si, Ge 和 Sn 的维氏硬度与 $N_{ij} \cdot E_b/V$ 的函数关系
黑色实线为线性拟合直线

应表达式^[5], 两式的主要区别在于 Šimůnek 以价电子总数来定义极性, 而本模型中只考虑共价电子的作用. 严格说来, 晶格电子或自由电子为晶格所共有, 本身不存在极性分布, 因此, 本模型没有采用以价电

子总数来定义化学键极性的做法. 再者, 考虑到共价电子在硬度预测中的核心作用, 以共价电子分布来定义共价键极性似乎更为合理. 综合考虑共价键的强度随极性的增强呈指数衰减^[3,5,7], 因此, 具有极性共价键化合物的硬度计算公式可以定义为

$$H = a \frac{N_{ij} E_{ij}^b}{V} e^{-cp_{ij}} - b \quad (5)$$

式中, c 为衰减指数; 其他符号的意义同式(3). 为了得到常数 c 的值, 我们以典型极性共价键化合物立方 BN 的硬度实验值为根据, 拟合得到衰减指数 c 的值为 2.67, 这一数值和 Li 等人根据电负性标度推导所得的衰减系数 2.7 较为接近.

2 结果与讨论

为了检验上述模型的可靠性, 首先根据式(5)计算了具有 B1(NaCl 型)和 B3(SiC 型)结构的二元极性共价键化合物的理论硬度, 连同实验值与其他模型预测值列于表 1. 从表 1 可以看出, 采用 BLD 方法计

表 1 典型共价单质及共价化合物的硬度理论值及计算相关参数^{a)}

Crystal	$V/\text{\AA}^3$	$d_{\text{exp}}/\text{\AA}$	$d_{\text{theor}}/\text{\AA}$	$E_b/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	n_{ij}	n_i	n_j	p_i	H_{theor}	H_{Gao}	H_{Sim}	$H_{\text{exp}}/\text{GPa}$
dia	45.377	1.545	1.571	151.278	0.863	4.000	4.000	0.000	95.6	93.6	95.4	96.0
Si	160.165	2.352	2.348	114.232	0.974	4.000	4.000	0.000	14.5	13.6	11.3	11.3
Ge	181.067	2.450	2.453	94.931	0.979	4.000	4.000	0.000	8.6	11.7	9.7	8.8
Sn	273.511	2.811	2.801	84.080	0.990	4.000	4.000	0.000	1.9	4.4*	—	4.5*
SiC	82.199	1.883	1.976	112.918	0.847	3.664	3.664	0.000	34.9	30.3	31.1	31.0
c-BN	47.277	1.566	1.570	127.685	0.925	3.000	5.000	0.063	63.1	64.5	63.2	63.1
BP	93.453	1.965	1.928	119.334	0.952	3.000	5.000	0.063	25.8	31.2	26.0	33.0
BAs	108.941	2.068	2.067	126.037	0.890	2.530	5.000	0.108	19.2	26.0	19.9	19.0
AlN	81.860	1.880	2.023	97.169	0.873	2.530	5.000	0.108	19.9	21.7	17.6	18.0
GaN	88.717	1.931	2.039	72.365	0.924	3.352	5.000	0.039	15.1	18.1	18.5	15.1
GaP	153.827	2.320	2.356	97.614	1.014	3.352	5.000	0.039	10.1	8.9	8.7	9.5
AlP	159.308	2.347	2.341	104.539	0.973	3.000	5.000	0.063	9.6	9.6	7.9	9.4
InN	119.969	2.136	2.155	73.831	0.872	3.352	5.000	0.039	9.6	10.4	8.2	9.0
GaAs	177.817	2.435	2.461	116.586	1.221	5.000	5.000	0.000	10.0	8.0	7.4	7.5
InP	199.894	2.532	2.517	86.561	1.088	3.920	5.000	0.015	5.3	6.0	5.1	5.4
AlAs	179.311	2.442	2.455	121.280	0.921	2.530	5.000	0.108	8.1	8.5	6.8	5.0
GaSb	226.201	2.625	2.541	102.062	1.097	3.920	5.000	0.015	3.5	6.0	5.6	4.5
AlSb	229.896	2.653	2.551	130.520	0.984	3.000	5.000	0.063	2.2	4.9	4.9	4.0
InAs	221.226	2.619	2.611	81.024	1.096	3.920	5.000	0.015	3.3	5.7	4.5	3.8
InSb	271.871	2.805	2.831	102.779	1.033	3.352	5.000	0.039	2.9	4.3	3.6	2.2
ZnS	157.552	2.339	2.375	49.798	0.617	3.000	2.000	0.040	1.2	6.8	2.7	1.8
ZnSe	177.315	2.433	2.471	53.080	0.619	3.000	2.000	0.040	0.7	5.5	2.6	1.4
VC	71.991	2.080	2.036	78.916	0.476	4.410	2.096	0.127	28.7	—	27.2	29.0
TiC	81.037	2.164	2.186	60.178	0.392	3.162	2.336	0.023	24.8	—	18.8	24.7
TiN	76.225	2.120	2.162	58.907	0.478	2.552	5.000	0.105	19.5	—	18.7	17.7
NbC	89.327	2.235	2.222	68.354	0.451	4.371	2.096	0.124	17.9	—	18.3	18.0

a) d_{exp} 是实验键距, d_{theor} 是 EET 经计算所得的理论键距; 作为比较表中同时列出了 Gao 和 Šimůnek 等人的理论计算结果及实验测量值. * 引自文献[4]; 若无特殊说明, H_{Gao} 和 H_{Sim} 分别摘自文献[3]和文献[5], 所有实验值均摘自文献[5]所列值

算所得的理论键距值和实验键距值能很好地吻合 (SiC 和 AlN 存在较大误差), 这也证明了式(1)及键距差方法的有效性. 对 $A^{\text{III}}-B^{\text{V}}$ 型共价化合物, 本模型的预测值与 Gao 等人、Šimůnek 等人以及实验值均较为吻合. 值得注意的是, 本模型中的指数衰减参数 c 仅仅根据立方 BN 的实验硬度值拟合得到, 在预测其他共价晶体的硬度值时未作任何优化. 这也证明了将共价电子分布、键距和共价键极性视为影响硬度值的主要因素是合理和有效的. 对于 ZnS, ZnSe 等化合物, 该模型甚至获得较其他模型更为准确的计算结果. 这并非说明本模型要优于其他理论模型, 原因在于经验电子理论不能处理类似于 NaCl 和 KCl 等典型的离子键晶体, 这也是我们没有采用 NaCl 或 KCl 来拟合衰减指数 c 的主要原因.

为了考察氮化物及碳化物中共价电子对硬度的贡献, 我们计算了具有 B1 结构的典型碳化物和氮化物的理论值, 结果列于表 1, 计算值与其他理论预测值、实验值同样符合得很好. 这也说明碳化物和氮化物的高硬度来源于非金属 C 和 N 元素与金属原子间的强共价键作用.

在对称性较高的简单化合物中, 如 B1 和 B3 等结构, 通常只有最近邻原子之间的共价键对硬度有贡献, 但是, 对于复杂键络或多组元晶体, 次近邻甚至更远近邻的共价键都会影响到晶体的硬度. 因此, 将模型拓展至多键络/多组元晶体系统, 必须对式(5)进行适当的改进. 首先, 对于多类型共价键结合的晶体, 将所有共价键键能的几何平均值视为晶体的平均键强度; 其次, 对多组元晶体, 极化键衰减系数也做类似的处理. 对于一个由 k 种组元构成的共价晶体, 且共有 n 种类型的共价键对硬度值有贡献, 其硬度计算的公式可以表示为

$$H = \frac{a}{V} \left(\sum_{i,j=1}^n N_{ij} \right) \cdot \left[\prod_{i,j=1}^n (E_{ij}^b)^{N_{ij}} \right]^{1/\sum_{i,j=1}^n N_{ij}} \cdot e^{-cp_{ij}} - b, \\ e^{-cp_{ij}} = \left[\prod_{p=1}^k e^{-c \left(\frac{n_i^p - n_j^p}{n_i^p + n_j^p} \right)^2} \right]^{1/k}, \quad (6)$$

式中, k 表示晶体中组元的数目, 应注意处于不同晶体学位置的同一元素也应视为独立组元. 以具有尖晶石结构的 C_3N_4 , Si_3N_4 和 Ge_3N_4 为例, 我们检验了修正式(6)的可靠性. 文献[5]详细分析了该类化合物的

结构特点, 根据式(6), 其计算表达式可以表示为

$$H = \frac{a}{V} \cdot (8+16) \cdot \left[(E_b^{A_I-N})^8 \cdot (E_b^{A_{II}-N})^{16} \right]^{1/(8+16)} \cdot e^{-cp_{ij}} - b, \\ e^{-cp_{ij}} = \left[e^{-c \left(\frac{n_{A_I} - n_N}{n_{A_I} + n_N} \right)^2} \cdot e^{-c \left(\frac{n_{A_{II}} - n_N}{n_{A_{II}} + n_N} \right)^2} \right]^{1/2}, \quad (7)$$

式中 A 分别代表 C, Si 和 Ge 原子. A_I 和 A_{II} 分别位于 A-N 四面体和 A-N 八面体的中心. 从表 2 的计算结果可以看出, 该模型的预测理论硬度值和其他理论计算结果非常吻合. 为了进一步验证上述处理方法的可靠性, 我们又进一步计算了三元相超硬材料 β - BC_2N 的理论硬度. 在 β - BC_2N 晶格中, 所有的原子均呈四面体结构键合, 形成 C-N 及 C-B 四面体的 C 原子分别标记为 C_I 和 C_{II} . 具有 $BC_1C_{II}N$ 化学成分的 β - BC_2N 原胞体积为 $23.076 \text{ \AA}^3$, 因此有

$$H = \frac{a}{V} \cdot (2+2+2+2) \cdot \left[(E_b^{C_I-C_{II}})^2 \cdot (E_b^{C_{II}-B})^2 \cdot (E_b^{C_I-N})^2 \cdot (E_b^{B-N})^2 \right]^{1/(2+2+2+2)} \cdot e^{-cp_{ij}} - b, \\ e^{-cp_{ij}} = \left[e^{-c \left(\frac{n_{C_I} - n_{C_{II}}}{n_{C_I} + n_{C_{II}}} \right)^2} \cdot e^{-c \left(\frac{n_{C_{II}} - n_B}{n_{C_{II}} + n_B} \right)^2} \cdot e^{-c \left(\frac{n_{C_I} - n_N}{n_{C_I} + n_N} \right)^2} \cdot e^{-c \left(\frac{n_B - n_N}{n_B + n_N} \right)^2} \right]^{1/4}. \quad (8)$$

计算所得 β - BC_2N 的理论硬度为 78.1 GPa, 和其他理论模型的计算值吻合得很好, 详细电子结构信息可见表 2. 从表 2 我们还可以看出, C_I-C_{II} 和 $B-C_{II}$ 共价键强度要强于 C_I-B 和 $B-N$ 共价键强度, 也暗示了 C_I-N 和 $B-N$ 四面体具有较弱的晶格结构刚度.

一些层状无机非金属材料, 如石墨和六方 BN, 通常具有极低的硬度. 实际上, 该类化合物的面内最强共价键的键能甚至高于一些超硬材料共价键中的键能. 如表 2 所示, 石墨面内最强共价键的键能就高于金刚石中四面体结构 C—C 共价键的键能. 为了验证该模型是否适用于一些层状化合物, 我们计算了第 IVB 过渡金属(Me)二硼化物(空间群: P6/mmm)的理论硬度, 如表 2 所示, 计算结果也令人满意. 分析二硼化物的电子结构可知, 其面内的 B—B 键强度远低于石墨中的最近邻 C—C 键强度. 然而, 具有较强共价作用和较多配位数(B—Me 键 12)的 B—Me 键有效地强化了层间作用, 从而使得该类化合物的硬度

表 2 多组元/多键络共价化合物的理论硬度及相关计算参数

Crystal	Bond	$d_{\text{exp}}/\text{\AA}$	$d_{\text{theor}}/\text{\AA}$	$E_p/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	n_{ij}	n_i	n_j	p_i	H_{theor}	H_{Gao}	H_{Sim}	H_{Li}	$H_{\text{exp}}/\text{GPa}$
$\beta\text{-BC}_2\text{N}$	C _I -C _{II}	1.515	1.556	198.636	0.907	2.336	4.000	0.069	78.1	78.0	76.5		76 $\pm$ 4 ^{b)}
	B-N	1.562	1.603	134.829	0.712	3.000	5.000	0.063					
	C _I -N	1.564	1.604	112.430	0.632	2.336	5.000	0.132					
	B-C _{II}	1.574	1.615	189.089	0.841	3.000	4.000	0.020					
Spinel-C ₃ N ₄	C _I -N	1.524	1.512	182.839	1.008	3.904	5.000	0.015	64.4	56.7 ^{b)}	70.1	71.1	62.3 ^{c)}
	C _{II} -N	1.641	1.630	116.748	0.688	2.000	5.000	0.184					
Spinel-Si ₃ N ₄	Si _I -N	1.728	1.875	158.067	0.985	2.000	5.000	0.184	29.5	30.9 ^{b)}	27.4	29.1	
	Si _{II} -N	1.862	2.008	95.509	0.639	3.664	5.000	0.024					
Spinel-Ge ₃ N ₄	Ge _I -N	1.860	1.896	150.734	1.090	3.664	5.000	0.024	23.9	24.3 ^{b)}	19.1	22.2	
	Ge _{II} -N	2.004	2.040	88.721	0.684	2.000	5.000	0.184					
TiB ₂	B-B	1.748	1.797	74.059	0.462	2.530	2.530	0.000	34.2		31.6 ^{d)}		33.7 ^{e)}
	Ti-B	2.379	2.428	30.810	0.195	2.989	2.530	0.007					
ZrB ₂	B-B	1.830	1.872	53.345	0.347	2.530	2.530	0.000	24.4				19-34 ^{e)}
	Zr-B	2.542	2.584	30.028	0.203	2.989	2.530	0.007					
HfB ₂	B-B	1.812	1.848	59.169	0.380	2.530	2.530	0.000	27.3				29.0 ^{e)}
	Hf-B	2.510	2.546	31.496	0.206	3.162	2.530	0.012					
Graphite	C-C	1.420	1.470	230.190	1.202	3.904	3.904	0.000					
	C-C	3.400	3.449	0.157	0.002	3.904	3.904	0.000					

a) 引自文献[20]; b) 引自文献[21]; c) 引自文献[23]; d) 引自文献[6]; e) 引自文献[22]. 若无特殊说明, H_{Gao} , H_{Sim} 和 H_{Li} 分别摘自文献[3], [5]和[7]

超过了 20 GPa. 尽管石墨拥有很高的面内结构刚度, 但其层间没有共价键的支撑作用, 因此硬度极低. 由此可见, 共价键的空间分布对于材料的硬度也有举足轻重的影响. 需要指出的是, 由于 EET 理论无法处理诸如范德华力这样的弱相互作用, 本文所计算的石墨价电子结构只是为了说明键分布的重要性, 该模型不能用于对石墨硬度的预测.

综上所述, 共价晶体若要具有极高的硬度至少应满足以下 3 个条件: (1) 晶格中存在较强的共价键, 即较多的共价电子数和较短的键长; (2) 共价键在空间均匀分布, 避免存在类似石墨结构的面内分布; (3) 共价键的极性应较弱. 目前, 设计超硬材料时关于共价键配位数的作用还存在一定争议, 传统观点认为高配位数有利于材料硬度的提高^[19], 而 Šimůnek 等人^[5]则持相反观点. 实际上, 如果原子的共价电子数一定, 低配位数则意味着共价键键数更高, 而高配位数则意味着更多的等同键. 单方面来看, 两者都对材料的硬度都有积极的一面, 而配位数和键强度对硬度的影响其实并不独立(n_{ij} 和 N_{ij} 不独立变化), 因此, 不能将两者割裂起来讨论. 我们对金刚石(低配位)和二硼化物(高配位)的硬度计算也表明, 共价键的空间分布对材料硬度有很大的影响. 共价键的空间分布主要影响晶胞体积的大小, 分析式(3)可知, 其对共

价键的影响权重很高. 最近, 在寻找新型超硬材料体系时, 一些过渡金属氮化物、碳化物甚至是氧化物都显示出令人关注的结果. 然而, 对于设计硬度超过 40 GPa 的目标材料, 可选的体系仍然集中在 B, C 和 N 所组成的二元或三元体系, 这主要是由于 B, C 和 N 较短的键长和较弱的极性, 而 Me 与 B, C 和 N 之间虽然也具有较强的共价作用, 但键长和极性作用的不利因素使得它们的硬度很难达到超硬等级. 然而, 过渡金属与 B, C 和 N 之间的共价键具有较强的抗压缩性, 这也使得该类新型化合物(如 ReB₂ 等^[24])成为高抗压缩材料的重要候选体系.

3 结论

基于经验电子理论构建了适用于计算共价化合物(包括多元复杂极性共价化合物)硬度的新模型. 采用共价电子数及原子键距来表征共价键强度, 同时修正共价键极性对晶体硬度的影响. 该模型对共价化合物理论硬度的预测值与其他理论计算结果、实验值均能很好地吻合. 由于共价键的空间分布直接影响晶胞体积, 其对材料的本征硬度具有较为重要的影响. 鉴于经验电子理论所提供的丰富电子结构信息, 如果能建立适当的物理模型描述晶格电子及哑对电子对硬度的影响, 有望建立起能够预测合金硬度的新理论模型.

参考文献

- 1 Liu A, Cohen M L. Prediction of new low compressibility solids. *Science*, 1989, 245: 841—842
- 2 Ribeiro F J, Tangney P, Louie S G, et al. Hypothetical hard structures of carbon with cubic symmetry. *Phys Rev B*, 2006, 74: 172101
- 3 Gao F, He J, Wu E, et al. Hardness of covalent crystals. *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 015502
- 4 Gao F M. Theoretical model of intrinsic hardness. *Phys Rev B*, 2006, 73: 132104
- 5 Šimůnek A, Vackar J. Hardness of covalent and ionic crystals: First-principle calculations. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 085501
- 6 Šimůnek A. Correlation between core-level shift and bulk modulus in transition-metal carbides and nitrides. *Phys Rev B*, 2007, 75: 172108
- 7 Li K Y, Wang X T, Zhang F F, et al. Electronegativity identification of novel superhard materials. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 235504
- 8 Guo X J, Li L, Liu Z Y, et al. Hardness of covalent compounds: Roles of metallic component and d valence electrons. *J Appl Phys*, 2008, 104: 023503
- 9 Guo X J, Wang L M, Xu B, et al. Unbinding force of chemical bonds and tensile strength in strong crystals. *J Phys: Condens Matter*, 2009, 21: 485405
- 10 Pauling L. Atomic radii and interatomic distances in metals. *J Am Chem Soc*, 1947, 69: 542—553
- 11 Pauling L, Kamb B. A revised set of values of single-bond radii derived from the observed interatomic distances in metals by correction for bond number and resonance energy. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1986, 83: 3569—3571
- 12 余瑞璜. 固体与分子经验电子理论. *科学通报*, 1978, 23: 217—224
- 13 Guo Y Q, Yu R H, Zhang R L, et al. Calculation of magnetic properties and analysis of valence electronic structures of $\text{LaTi}_{13-x}\text{Al}_x$ ($T=\text{Fe, Co}$) compounds. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 9—16
- 14 Zhi W, Li W, Gupta H. Influence of interstitial impurities on the valence electron structures and phase transformation behavior in intermediate Ti-Al alloys. *J Mater Sci*, 2007, 42: 8139—8143
- 15 Li Z, Xu H, Gong S. Texture formation mechanism of vapor-deposited fcc thin film on polycrystal or amorphous substrate. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 15165—15171
- 16 徐万东, 张瑞林, 余瑞璜. 过渡金属化合物晶体结合能计算. *中国科学 A 辑*, 1988, 18: 323—330
- 17 张瑞林. 固体与分子经验电子理论. 长春: 吉林科学技术出版社, 1993. 231—240
- 18 陈舜麟, 顾强, 王天民. Co_3Ti 与 CoTi 的晶体结构与结合能的计算及其脆性. *物理学报*, 1995, 44: 936—942
- 19 Sung C M, Sung M. Carbon nitride and other speculative superhard materials. *Mater Chem Phys*, 1996, 43: 1—18
- 20 Solozhenko V L, Andrault D, Fiquet G, et al. Synthesis of superhard cubic BC_2N . *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 1385—1387
- 21 Gao F, Xu R, Liu K. Origin of hardness in nitride spinel materials. *Phys Rev B*, 2005, 71: 052103
- 22 Martienssen W, Warlimont H. *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. New York: Springer, 2005
- 23 He J L, Guo L C, Guo X J, et al. Predicting hardness of dense C_3N_4 polymorphs. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 101906
- 24 Chung H Y, Weinberger M B, Levine J B, et al. Synthesis of ultra-incompressible superhard rhenium diboride at ambient pressure. *Science*, 2007, 316: 436—439