

超硬立方 BC_2N 材料与金刚石的比较孙弘^{1,2} 张翼¹ 陈长风²

(1 上海交通大学物理系 上海 200030)

(2 内华达州立大学物理系高压科学工程中心 拉斯维加斯 内华达 89154 美国)

摘要 最近有实验称成功合成超硬立方 BC_2N 材料,其硬度仅次于金刚石.文章采用第一性原理计算方法,研究立方 BC_2N 晶体材料的理想强度.计算结果显示,虽然立方 BC_2N 晶体具有很大的弹性系数,但材料中化学成分的各向异性和原子键特性随外加应力变化的非线性性质限制了立方 BC_2N 晶体的强度.最硬的立方 BC_2N 晶体结构的硬度应低于立方 BN,后者为目前已知的第二硬材料.实验中观测到的立方 BC_2N 材料的超硬特性应源自材料中的纳米颗粒效应.制备立方 BC_2N 纳米复合材料将是合成新型超硬材料的新方法.

关键词 超硬材料,第一性原理计算, BC_2N

Superhard cubic BC_2N compared to diamondSUN Hong^{1,2} ZHANG Yi¹ CHEN Chang-Feng²

(1 Department of Physics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China)

(2 Department of Physics and High Pressure Science and Engineering Center, University of Nevada, Las Vegas, Nevada 89154, USA)

Abstract Recent experiments have claimed successful synthesis of cubic boron-carbonitride compounds BC_2N with an extreme hardness second only to diamond. In the present work, we examine the ideal strength of cubic BC_2N using first-principles calculations. Our results reveal that, despite the large elasticity parameters, the compositional anisotropy and strain dependent bonding character impose limitations on the strength. Consequently, the hardness of the optimal BC_2N structure is predicted to be lower than that of cubic BN, the second hardest material known. The measured extreme hardness of BC_2N nanocomposites is most likely due to the nanocrystalline size effect. These nanocomposites may point to a new method for the synthesis of new superhard materials.

Key words superhard materials, first-principles calculations, BC_2N

金刚石是目前已知最硬的材料,但在高温时易发生氧化.立方 BN 是已知的第二硬材料,但具有更好的高温抗氧化性.由于金刚石和立方 BN 物理特性及结构很相似,人们预测具有闪锌矿结构的立方 BCN 化合物可形成新的超硬材料,兼备金刚石的超硬和立方 BN 的高温抗氧化性质.近年来有许多关于立方 BCN 材料合成^[1-5]和理论计算^[6-10]的报道,其中两个小组分别报道了成功合成立方 BC_2N ,实验发现其硬度仅次于金刚石^[4,5].理论计算也预示立方 BC_2N 可具有比立方 BN 更高的体积和切变弹性模量^[10].一个新近提出的硬度宏观计算公式也预测立方 BC_2N 比立方 BN 更硬^[11].但仔细分析上述工作发现仍有以下问题不清楚:实验合成的样品是纳

米复合材料^[4,5],并未给出纯立方 BC_2N 晶体的硬度结果.理论计算中给出的体积和切变弹性模量并不能准确预测材料的硬度,因为弹性模量只反映材料平衡结构附近的性质,而硬度实验中材料的形变对应于远离平衡结构的应变,材料中原子键的性质可发生很大(非线性)的变化.大部分硬度宏观公式也都通过平衡结构的物理量(如原子键长、键的电离性、体积和切变弹性模量等)预测材料的硬度,有同样的不确定性.理论上更为直接的研究对象应是晶体材料的理想强度,即理想晶体达到结构不稳定的临界应力^[12,13].可通过计算材料的应变和应力之间

* 2004-12-06 收到

的关系,得出某一方向的应力峰值(见图1)。所有方向中最小的应力峰值称为材料的理想强度,它给出材料强度的上限。

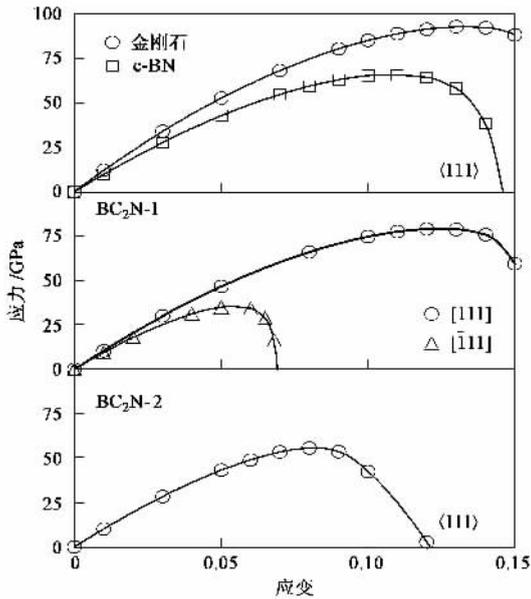


图1 金刚石、立方BN以及两种能量最低的 BC_2N 结构(BC_2N-1 和 BC_2N-2)中拉伸应变与应力关系曲线的计算结果(拉伸应变沿体对角方向 $[111]$ 。 BC_2N-1 和 BC_2N-2 的结构如图2所示。金刚石、立方BN和 BC_2N-2 在所有 $[111]$ 方向上各向同性,而 BC_2N-1 则显示很强的各向异性)

本文中我们报道了利用密度泛函第一性原理计算方法对立方 BC_2N 理想强度进行计算研究的结果。我们计算了不同晶体方向上拉伸和切向应变与应力之间的关系,以确定限制材料强度最弱的原子键。另外我们还计算了材料的声子谱,以确定材料在应力作用下结构不稳定之前没有发生由声子软化引起的动力学结构不稳定^[14-16]。计算结果显示,即使是最硬的立方 BC_2N 晶体结构,其理想强度也低于立方BN。我们的结果从原子尺度揭示了立方 BC_2N 晶体形变的机制及其对材料强度的限制。

为讨论不同原子键分布对 BC_2N 晶体硬度的影响,我们考虑以8个原子为原胞所有可能的立方 BC_2N 晶体结构。虽然原胞中的原子可有 $8!/(2!)^2 \cdot 4! = 420$ 种配置,但由于闪锌矿结构的高度对称性,只有7种结构是拓扑不等价的(图2给出前5种结构,关于7种结构的详细讨论可参阅文献[10])。我们对所有7种结构在不同的拉伸和切向应变下计算了结构中的应力。计算时结构的应变逐步增大,在每一步的计算中必须将所有与应变方向垂直的应力都弛豫到0.1GPa以下。详细的计算方

法请参阅文献[17,18]。这7种结构对应于多种不同的局域原子键分布,这些不同的原子键局域分布对立方 BC_2N 晶体结构的理想强度起着至关重要的作用。以下我们给出前5种立方 BC_2N 晶体结构的结果。结构6与结构5非常类似,结构7由于声子软化而不稳定^[19]。

已知金刚石结构破裂的主要模式是拉伸型的,而 $[111]$ 方向的拉伸最弱,决定了金刚石的理想强度^[20]。这一结果对立方 BC_2N 和BN也应该成立,因为这两种材料的结构和原子键与金刚石很类似。我们的计算结果证实了这一点:首先我们得到金刚石在 $[001]$ 、 $[011]$ 和 $[111]$ 方向的拉伸强度分别是223.3、126.3和92.8GPa,与前人的计算结果完全一致^[20]。对于立方BN和立方 BC_2N 结构II(BC_2N-2),以上三个方向的拉伸强度分别为:195.0、94.0和65.0GPa;153.3、80.1和55.7GPa(其他的 BC_2N 结构结果类似)。因此,以下我们将主要讨论与 $[111]$ 方向拉伸应变对应的理想强度。对切向理想强度的计算发现,在最弱的切向滑移面上,金刚石的理想切向强度为96.3GPa,与前人的数据完全相同^[21];立方BN的切向理想强度为70.5GPa; BC_2N-2 和 BC_2N-1 的结果分别是68.8GPa和42.1GPa。因为立方 BC_2N 结构中拉伸理想强度低于切向理想强度,在一般的应力下,结构的形变或破裂应是拉伸型的。此外,由于立方BN的拉伸和切向理想强度都大于立方 BC_2N 晶体,后者的硬度应低于前者,这与一般的预期正好相反(见本文第一段的讨论)。以下我们给出立方 BC_2N 晶体中原子键性质对材料理想强度影响的详细讨论。

图1给出金刚石、立方BN和两个能量最低的 BC_2N 结构中拉伸应变和应力关系的计算结果,从中可得出以下结论:(1)在 BC_2N-1 结构中,沿不同的对角线方向,应力显示强烈的各向异性。沿 $[111]$ (或 $[1\bar{1}1]$)方向的应力峰值与 $[\bar{1}11]$ (或 $[11\bar{1}]$)方向的应力峰值之比为 $79.1/35.0 = 2.26$ 。较低的拉伸理想强度(35.0GPa)意味着 BC_2N-1 结构不能成为超硬材料(超硬材料的硬度应大于40GPa)。而在此之前几乎所有的研究都认为 BC_2N-1 结构最有可能成为比立方BN更硬的新超硬材料^[6-10]。(2)在应变较小时(小于1%), BC_2N-1 结构中应变-应力曲线的初始斜率是各向同性的,并稍大于立方BN中应变-应力曲线的初始斜率。这与 BC_2N-1 弹性模量大于立方BN弹性模量的计算结果吻合^[10]。然

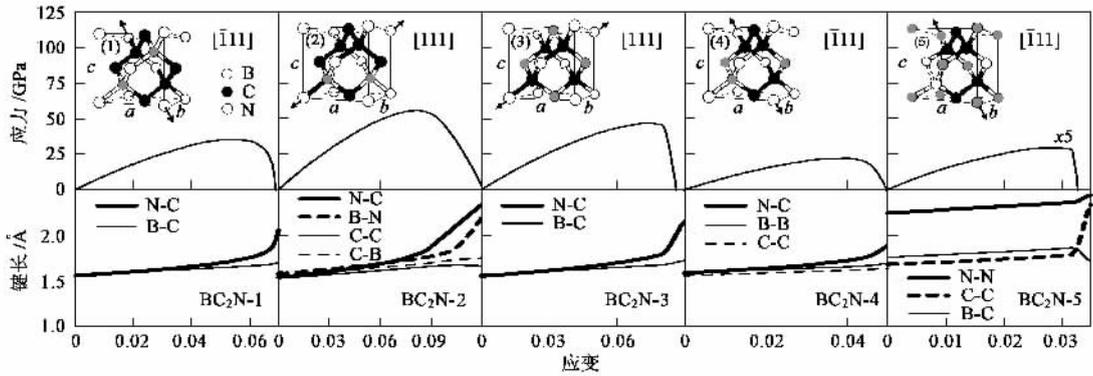


图2 五种不同 BC_2N 结构中沿最弱方向上拉伸应变与应力关系曲线的计算结果(每一种 BC_2N 结构的闪锌矿结构元胞如图所示,箭头表示应变的拉伸方向,图中同时给出拉伸方向上各原子键键长随应变的变化曲线)

而随应变增大 $[\bar{1}11]$ 方向的应力很快减弱,并在应变达到 6% 左右时应力最大,结构开始不稳定.原子键性质在应变较大时敏感的变化说明只利用平衡结构附近的物理量(如原子键长、键的电离性、体积和切变弹性模量等)预测材料的硬度,有很大的不确定性.(3)我们发现与 BC_2N-1 几乎能量简并的 BC_2N-2 结构(见图 2)具有更好的总体性质.虽然它的拉伸理想强度(55.7 GPa,沿 111 方向)低于 BC_2N-1 在 $[\bar{1}11]$ 方向上的应力峰值,但在所有 111 方向上都相等,并大于 BC_2N-1 的拉伸理想强度.以下的分析表明, BC_2N-2 是所有 BC_2N 晶体结构中最强的结构,它可能成为继金刚石和立方 BN 之后的第三硬材料.

为分析立方 BC_2N 形变的机制和趋势,在图 2 中我们给出了五种不同 BC_2N 结构中沿最弱方向的拉伸应变-应力和拉伸应变-键长的计算曲线.除 BC_2N-5 结构由于含有已断开的 N—N 键外^[10],在所有的结构中, N—C 键最弱,总是首先断开.在 BC_2N-1 结构中,沿 $[\bar{1}11]$ 或 111 方向的键为较弱的 N—C 和 B—C 键,而沿 111 或 $[\bar{1}11]$ 方向的为较强 C—C 和 N—B 键,这造成了 BC_2N-1 结构中强度很大的各向异性.而在 BC_2N-2 结构中不同的键在所有 111 方向均匀分布,导致强度各向同性. BC_2N-3 比较特别,其结构中所有 C 原子占据一个面心子格子,而 B、N 原子占据另一个面心子格子,结构中只含有 N—C 和 B—C 键.由于局部电荷分布不同于 BC_2N-1 ,虽然 C—N 键仍是最弱的键,但 BC_2N-3 的拉伸理想强度为 46.3 GPa.在 BC_2N-4 和 BC_2N-5 结构中,分别各自包含一根 B—B 键和 N—N 键.在 BC_2N-4 结构中, C—N 键依然是最弱的键,决定

着形变过程;由于沿相同 $[\bar{1}11]$ 方向尚有较弱的 B—B 键,使得该结构具有较低的拉伸理想强度值 21.9 GPa.在 BC_2N-5 结构中,断开的 N—N 键^[10]使 $[\bar{1}11]$ 方向上原子键的密度大大减少,从而使得这一方向的 C—C 键在应变为 3% 时即断开,拉伸理想强度值仅为 6 GPa.以上结果表明, BC_2N-2 晶体结构具有最强的总体强度,应该是所有立方 BC_2N 结构中最硬的结构相.

仔细分析立方 BC_2N 结构发现,原子键在断裂时总是形成一条宏观长链.在 BC_2N-1 中, N—C 键在 (101) 面上形成一条最弱的锯齿链; B—C 键形成另一条平行的锯齿链;在应力下, N—C 链首先断裂.在 BC_2N-2 中,较弱的 N—C 键和较强

B—N 键交替在 (101) 面上构成最弱的锯齿链.在应力作用下, N—C 键首先断裂,这使得 B—N 键变得脆弱,并开始拉伸,随之断裂;由于 B—N 键较强,这使得 BC_2N-2 的强度高于 BC_2N-1 .其他结构中的情形类似.特别在 BC_2N-5 结构中, N—N 键和 C—C 键在 (101) 面上形成最弱的 —N—N—C—C 链;由于 N—N 键在平衡结构时已断开^[10],这使得最强的 C—C 键在应力下很脆弱,甚至在较弱的 B—C 键断裂之前断裂.上述结果说明了立方 BC_2N 相中形变的机制,并为实验中观测到较高的 BC_2N 纳米复合材料的硬度(高于立方 BN)提出了解释.实验中合成的样品由尺度为几个纳米的 BC_2N 颗粒弥散在无序碳网格中形成^[5].在这样的结构中,较弱的键在任何方向上都不能超出几个键长的长度,从而使得宏观弱链无法形成.另外由于无序碳网格也具有非常高的强度,以及 BC_2N 纳米晶粒其他高强度方向(如 001 和 110 方向)

的随机取向平均,都将增大实验合成样品的强度.但是 B、C、N 原子在闪锌矿格子中随机分布的 BC₂N 结构将不具备上述强度增强,因为随机分布的原子将不可避免地形成 N—N 和 B—B 键,这些键具有较高的能量,并将导致共价键断裂和密度降低^[10],从而减弱材料的强度.总之,合成纳米复合材料而不是通常的晶体材料,可能是一种更有效的制备新型超硬材料的方法.

我们同时计算了 BC₂N-2 结构的声子谱,直至最大应力仍未发现(声学 and 光学)声子软化.在最大应力下没有声学声子软化是由于材料结构形变降低了结构的对称性.这一计算结果进一步证实了 BC₂N-2 结构是 BC₂N 晶体材料中最硬的结构.以 BC₂N-2 结构为晶粒核的纳米复合材料应该具有最佳的超硬性质.实验中合成的纳米复合材料^[5]到底包含的是 BC₂N-2 晶粒还是如以前预期的是 BC₂N-1 晶粒^[6-10],目前仍不清楚.另一个需解决的重要问题是如何设计更好的合成方法区分 BC₂N-1 和 BC₂N-2 结构.

综上所述,结论如下:我们采用第一性原理计算方法研究了立方 BC₂N 的理想强度,计算结果表明:(1)虽然具有立方格子,大部分立方 BC₂N 结构的理想强度沿不同的对角线方向具有很大的各向异性,这是由于结构中组分的变化引起;(2)原子键的性质在应变较大时可以和平衡结构时的性质有很大不同;(3)由较弱的原子键构成的宏观弱链确定了材料的最弱方向及其理想强度.上述原因解释了虽然立方 BC₂N 晶体具有较大的弹性系数,但却不如立方 BN 硬.最佳的 BC₂N 晶体结构的硬度应低于金刚

石和立方 BN. 实验中测得 BC₂N 较高的硬度(高于立方 BN)很可能是由于样品中纳米颗粒无序取向,以及与无序碳网格连键的效应.纳米复合材料结构对材料硬度的确切影响需进一步深入研究.

致谢 感谢与 Y. S. Zhao 教授讨论实验结果,感谢与 M. L. Cohen 教授和 S. G. Louie 教授讨论 BC₂N 的平衡结构,感谢上海交通大学高性能计算中心提供计算设备使用.

参 考 文 献

- [1] Nakano S *et al.* Chem. Mater., 1994, 6: 2246
- [2] Knittle E *et al.* Phys. Rev. B, 1995, 51: 12149
- [3] Komatsu T *et al.* J. Mater. Chem., 1996, 6: 1799
- [4] Solozhenko V L *et al.* Appl. Phys. Lett., 2001, 78: 1385
- [5] Zhao Y *et al.* J. Mater. Res., 2002, 17: 3139
- [6] Lambrecht W R L, Segall B. Phys. Rev. B, 1989, 40: 9909
- [7] Tateyama Y *et al.* Phys. Rev. B, 1997, 55: R10161
- [8] Zheng J C *et al.* J. Phys.: Condens. Matter, 1999, 11: 927
- [9] Zheng R Q *et al.* Appl. Phys. Lett., 1999, 75: 2259
- [10] Sun H *et al.* Phys. Rev. B, 2001, 64: 094108
- [11] Gao F *et al.* Phys. Rev. Lett., 2003, 91: 015502
- [12] Kelly A, Macmillan N H. Strong Solids, 3rd ed. Oxford: Clarendon Press, 1986, 1-56
- [13] Morris J W, Jr *et al.* Phase Transformations and Evolution in Materials. Ed. Turchi P E, Gonis A. TMS, Warrendale, PA, 2000. 187-207
- [14] Jhi S H *et al.* Phys. Rev. Lett., 2001, 87: 075503
- [15] Li J, Yip S. Comput. Model. Eng. Sci., 2002, 3: 219
- [16] Clatterbuck D M *et al.* Phys. Rev. Lett., 2003, 91: 135501
- [17] Roundy D *et al.* Philos. Mag. A, 2001, 81: 1725
- [18] Roundy D *et al.* Phys. Rev. Lett., 1999, 82: 2713
- [19] Pan Z C, Sun H, Chen C F. unpublished
- [20] Telling R H *et al.* Phys. Rev. Lett., 2000, 84: 5160
- [21] Chacham H, Kleinman L. Phys. Rev. Lett., 2000, 85: 4904

· 物理新闻和动态 ·

用碳纳米管作为琴弦弹奏

钢琴的键盘以 7 个白色键为周期,它们分别在 C、D、E、F、G、A、B. 在 7 个白键之间还插有 5 个黑键,从而构成所谓“十二平均律”.按照 12 平均律的规定,毗邻键(包括黑键)之间的基频频率之比等于 $2^{1/12}$. 两端固定的琴弦,当弦力相同,其基频与弦长成反比.这是因为,声速 = 频率 × 波长,并且声速与频率无关.结果,钢琴弦随音高的增加,逐次按照 $2^{1/12}$ 的比率变短.

碳纳米管极细且极轻,又能承受很强的张力,因此适于产生极高频率的机械振动.进而,在这类管中几乎不包含结构缺陷,所以它的振动内耗应很低.上述物理性质使得碳纳米管共振在计时、通信滤波器以及高频可调谐传感器等方面具有应用价值.近年来,许多研究小组致力于激发和探测碳纳米管中的机械振动,但收效甚微.

最近,美国康奈尔大学的 Sazonova V 等,借助于独特的新技术,终于实现了碳纳米管振动的调谐与探测.其中,频率的调整不是依赖于碳管长度的改变,而是依赖于固定长度的碳管其张力的不同.调谐的范围超出预期,大于一个倍频程,即音乐中的八度.碳管固定于两个金电极之间,当中另有一个门电极,用于调节张力并激发振动.实验表明,纳米管的振动频率,大大超出人们的听力上限.为了监听这一振动,Sazonova 等采用了“非线性响应”解调技术,通过测量位于门电极电场中的碳管电导的变化,实现了基音和泛音的识别.遗憾的是,整个装置的共振 Q 值比预想的低,其中的原因有待研究.展望未来,碳纳米管将是可演奏交响乐的多弦设备.

(戴闻 编译自 Nature 2004 431 251 284 Science 2004 305 348)