



大连理工大学学术文库

# 碳基和类碳超硬材料的 第一性原理研究

*First-principle Studies of  
Carbon-based and  
Carbon-like Superhard Material*

蒋雪◇著



大连理工大学出版社 Dalian University of Technology Press

大连理工大学学术文库

# 碳基和类碳超硬材料的 第一性原理研究

Tanji he Leitan Chaoying Cailiao de  
Diyixing Yuanli Yanjiu

蒋



大连理工大学出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

碳基和类碳超硬材料的第一性原理研究 / 蒋雪著  
— 大连 : 大连理工大学出版社, 2018. 7  
ISBN 978-7-5685-1099-8

I. ①碳… II. ①蒋… III. ①超硬材料—研究 IV.  
①TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 265396 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市软件园路 80 号 邮政编码:116023

发行:0411-84708842 邮购:0411-84708943 传真:0411-84701466

E-mail:dutp@dutp.cn URL:<http://dutp.dlut.edu.cn>

大连金华光彩色印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

---

幅面尺寸:155mm×230mm 印张:15.75 字数:181 千字  
2018 年 7 月第 1 版 2018 年 7 月第 1 次印刷

---

责任编辑:遆东敏 赵 部 责任校对:吴媛媛  
封面设计:孙宝福

---

ISBN 978-7-5685-1099-8

定 价:45.00 元

本书如有印装质量问题,请与我社发行部联系更换。

本书由

大连市人民政府资助出版

**The published book is sponsored**

**by the Dalian Municipal Government**

Dalian University of Technology Academic Series

**Frist-principle Studies of Carbon-based  
and Carbon-like Superhard Material**

**Jiang Xue**

**Dalian University of Technology Press**

# 序

教育是国家和民族振兴发展的根本事业。决定中国未来发展的关键在人才,基础在教育。大学是培育创新人才的高地,是新知识、新思想、新科技诞生的摇篮,是人类生存与发展的精神家园。改革开放三十多年,我们国家积累了强大的发展力量,取得了举世瞩目的各项成就,教育也因此迎来了前所未有的发展机遇。国内很多高校都因此趁势而上,高等教育在全国呈现出欣欣向荣的发展态势。

在这大好形势下,我校本着“海纳百川、自强不息、厚德笃学、知行合一”的精神,长期以来在培养精英人才、促进科技进步、传承优秀文化等方面进行着孜孜不倦的追求。特别是在人才培养方面,学校上下同心协力,下足功夫,坚持不懈地认真抓好培养质量工作,营造创新型人才成长环境,全面提高学生的创新能力、创新意识和创新思维,一批批优秀人才脱颖而出,其成果令人欣慰。

优秀的学术成果需要传播。出版社作为文化生产者,一直肩负着“传播知识,传承文明”的历史使命,积极推进大学文化建设和大学学术文化传播是出版社的责任。我非常高兴地看到,我校出版社能够始终抱有这种高度的使命感,积极挖掘学校的学术出版资源,以充分展示学校的学术活力和学术实力。

在我校研究生院的积极支持和配合下,出版社精心策划和编辑出版的“大连理工大学学术文库”即将付梓面市,该套丛书也获得了大连市政府的重点资助。第一批出版的是获得“全国百优博士论文”称号的6篇博士论文。这6篇论文体现了化工、土木、计算力学等专业的学术培养成果,有学术创新,反映出我校近几年博士生培养的水平。

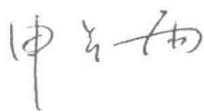
评选优秀学位论文是教育部贯彻落实《国家中长期教育改革

和发展规划纲要》、实施辽宁省“研究生教育创新计划”的重要内容,是提高研究生培养和学位授予质量,鼓励创新,促进高层次人才脱颖而出的重要举措。国务院学位办和省学位办从1999年开始首次评选,至今已开展14次。截至目前,我校已有7篇博士学位论文荣获全国优秀博士学位论文,30篇博士学位论文获全国优秀博士学位论文提名论文,82篇博士学位论文获辽宁省优秀博士学位论文。所有这些优秀博士学位论文都已经被列入“大连理工大学学术文库”出版工程之中,在不久的将来,这些优秀论文会陆续出版。我相信,这些优秀论文的出版在传播学术文化和展示研究生培养成果的同时,一定会在全校范围内营造出一个在学术上争先创优的良好氛围,为进一步提高学校的人才培养质量做出重要贡献。

博士生是我们国家学术发展最重要的力量,在某种程度上代表了国家学术发展的未来。因此,这套丛书的出版必然会有助于孵化我校未来的学术精英,有效推动我校学术队伍的快速成长,意义极其深远。

高等学校承担着人才培养、科学研究、服务社会、文化传承与创新四大职能任务,人才培养作为高等教育的根本使命一直是重中之重。2012年辽宁省又启动了“大连理工大学领军型大学建设工程”,明确要求我们要大力实施“顶尖学科建设计划”和“高端人才支撑计划”,这给我校的人才培养提供了新的机遇。我相信,在全校师生的共同努力下,立足于持续,立足于内涵,立足于创新,进一步凝心聚力,推动学校的内涵式发展;改革创新,攻坚克难,追求卓越,我校一定会迎来美好的学术明天。

中国科学院院士



2013年10月

# 前 言

超硬材料是指硬度可与金刚石相比拟的材料。目前使用的超硬材料主要是立方氮化硼与金刚石,还有许多新型超硬材料正在研发中,如碳化硼、孪晶金刚石以及一系列化合物。计算材料科学作为一门新兴学科,在设计和预言超硬材料中起到了越来越重要的作用。本书以碳基和类碳超硬材料为例,系统综述了如何应用计算材料科学来设计超硬材料。

B-C-N-O 近三元相图中存在着丰富的结构,它们的维度、尺寸、组分、密度和键的杂化形式对包括硬度在内的材料力学性能至关重要,对它们的深入研究有助于人们对超硬材料硬度起源的理解,并为合理地设计和预言潜在的、满足工业苛刻要求的超硬材料提供了可靠的依据。为了探讨这些条件与力学性能的关系,本书介绍了从第一性原理弹性模量到硬度的估算公式,并系统阐述了从自组装石墨烯聚合物,到类碳晶体 P-BN 新相和富硼的  $\text{AlMgB}_{14}$ ,再到非晶体系的玻璃碳(GC)、 $\text{CN}_x$  和 B-C-N 三元非晶,最后到低维度的纳米金刚石、金刚石纳米线及新的二维层状碳同素异形体不同轻质的碳基和类碳材料的结构、力学性能以及电子结构。

对于理想材料,硬度和原子间距离、最近邻原子数、成键形式、各向异性及晶体的刻压方向密切相关。在理论上,基于第一性原理的密度泛函理论(DFT)计算可以获得材料的晶格常数、成键以及弹性模量。通常情况下,这些结果能够很好地重复实验值。但是,标准的 DFT 计算目前还无法直接预测出固体的显微硬度。因此,利用 DFT 计算输出的模量或简单的原子结构参数估算硬度对于理解和从理论角度预测超硬材料至关重要。在第 2 章中,我们统计了常见共价晶体化合物的弹性模量与维氏硬度的实验值,并分别拟合了维氏硬度(HV)与体弹性模量( $B$ )、剪切模量( $G$ )和杨



氏模量( $E$ )的关系。利用第一性原理计算和上述  $E$ -HV、 $G$ -HV 关系,估算了目前被普遍认可的几种超硬材料的维氏硬度。我们拟合的经验  $G$ -HV 和  $E$ -HV 线性关系建立了从第一性原理的弹性常数到材料微观硬度之间的桥梁。

在第 3 章中,我们自组装了两类空隙尺寸、手性和成键比率可调节的,大比表面积的三维共价石墨烯聚合体,通过第一性原理计算证明它们拥有良好的稳定性以及优异的电子和力学性能。与二维石墨烯片层和三维石墨相比,本章提出的三维石墨烯聚合物表现出高的杨氏模量和理想强度以及可调节的电子能带结构,并由此提出了许多潜在的应用,如半导体器件、能量存储、分子筛、环境和生物领域等。除了高密度的 ZGM-12, *zigzag* 系列的网状结构还具有负的线性压缩率。也就是说,当体积压缩时,这些材料沿某个方向的晶格常数会发生膨胀,这主要是由于它们高的各向异性结构以及特殊的酒架型通道排布。这种负的压缩率材料首次在全碳体系中被发现,并期待在压力敏感器件、无线电通信以及光学材料方向有广泛应用。

通过第一性原理计算,第 4 章预言了一个新的正交 BN 相(P-BN, 空间群为  $Pmn21$ )。它的理论硬度和体弹性模量分别为 60.5 GPa 和 403 GPa,是 h-BN 和 w-BN 之间可能的超硬亚稳相。而对于三元硼化物  $AlMgB_{14}$  材料,我们从理论和实验上探讨了影响硬度的因素,并解释了硬度的来源。实验上通过纳米压痕表征所制备的薄膜样品发现,沿 Al-Mg 等含量线,Al-Mg-B 材料的硬度随 B 含量的增加而增加(13~32 GPa)。其中  $AlMgB_{14}$  附近成分点的硬度达到 25~32 GPa。同时,采用第一性原理计算,我们得到  $AlMgB_{14}$  晶体的维氏硬度为 27.6 GPa,与实验值接近。通过电子结构分析,发现它们共同具有的  $B_{12}$  二十面体骨架是决定硬度的主要因素。Al、Mg 等金属元素主要通过向  $B_{12}$  的电荷转移对材料硬度进行微调。这种材料在工具、模具、微机械及航空航天关键零部件制造等领域具有重要的应用价值。

在多种多样的无定形碳材料中,类金刚石薄膜是近来兴起的

一种以  $sp^3$  和  $sp^2$  键的形式结合生成的亚稳态材料,兼具金刚石和石墨的优良特性,具有高硬度、高电阻率、良好的光学性能以及优异的摩擦学特性。受高硬度和良好力学性能的无定形碳的启发,在第 5 章中我们主要研究了同时包含  $sp^2$  和  $sp^3$  杂化的一元无定形玻璃碳、二元  $CN_x$  非晶和三元 B-C-N 薄膜,它们自身或在特定条件下也拥有较高的硬度,并期待被应用到许多领域。对于 GC,我们提出了压力导致 GC 相变的理论图像,以及 GC 的力学性能与成键类型关系。在上述研究的基础上还预测了一个被命名为 R3 碳的新的晶体相,它可以被看作非晶玻璃碳的雏形,提供了除快速冷凝熔融液体或者气体外非晶化的新路径。对于非晶 CN 薄膜,应用第一性原理分子动力学模拟退火方法产生了四种不同化学计量比的超原胞,并表征了不同氮含量下的结构参数、键长和成键类型。我们发现通过调节碳原子的成键形式可以增强碳氮薄膜的硬度,但并没有发现硬度超过  $\beta-C_3N_4$  的化合物。基于 ta-C 结构模型和第一性原理计算,我们绘出了形成能、杨氏模量和韧性在 B-C-N 三元相图中的分布,并且预言原子百分比位于 B 15 at. %~30 at. %, C 50 at. %~60 at. %, N 20 at. %~30 at. % 范围的 B-C-N 化合物同时拥有优异的力学性能、良好的延展性以及高的形成能力,上述结果为实验制备超硬非晶薄膜提供了有价值的理论指导。

基于碳原子不同的  $sp^2$  和  $sp^3$  杂化形式,从零维的 C60 和纳米金刚石,到一维的碳纳米管和金刚石纳米线,再到二维的石墨烯,都在实验上被发现,它们优越的性能和巨大的应用潜力吸引了各个研究领域的密切关注和浓厚兴趣。因此,在第 6 章中主要介绍了维度、压力或者应变对几种常见金刚石和石墨同素异形体力学性能和电子结构的影响。我们发现纳米金刚石的杨氏模量随着颗粒尺寸的增大而增大,但仍然低于固体值。它们的杨氏模量和尺寸的关系被进一步拟合成经验的指数型函数,这提供了对实验上制备出的不同尺寸纳米金刚石的杨氏模量的估算公式。除此之外,金刚石纳米线的杨氏模量和理想强度随其截面积的减小而减小,并展现出很强的各向异性。金刚石纳米线的带隙也强烈依赖

于它的尺寸、晶体取向和拉伸应变,说明金刚石纳米线是具有可调能隙的半导体。最后,我们还构建了新的(4,8)石墨烯同素异形体,通过第一性原理总能计算和分子动力学模拟证明其在室温下是能够稳定存在的。这种(4,8)石墨烯同素异形体是小带隙的半导体,具有同石墨烯可比拟的杨氏模量和理想强度。

本书面向的读者主要是材料科学专业的研究生,对材料科学专业的高年级本科生和其他科研工作者了解计算材料科学解决问题的方法和思路同样有参考价值。

本书获得大连市人民政府资助出版,在此深表谢意!

由于本人学识水平有限,书中仍可能存在疏漏,敬请读者批评指正。

编 者

2018年6月

# 目 录

1 超硬材料 .....	1
1.1 超硬材料的现状 .....	2
1.2 B、C、N、O 元素组成的超硬材料 .....	6
1.3 碳基超硬材料 .....	8
1.3.1 金刚石 .....	8
1.3.2 非晶碳 .....	8
1.3.3 富勒烯和碳纳米管 .....	10
1.4 类碳超硬材料 .....	12
1.4.1 二元 B-N 体系: c-BN 和 $B_{13}N_2$ .....	12
1.4.2 二元 B-C 体系: $B_4C$ 和 c- $BC_5$ .....	13
1.4.3 二元 B-O 体系: $B_6O$ .....	14
1.4.4 二元 C-N 体系: $C_3N_4$ .....	15
1.4.5 三元 B-C-N 体系 .....	17
2 计算方法 .....	20
2.1 密度泛函理论 .....	20
2.2 固体弹性的计算方法 .....	25
2.2.1 弹性常数的计算方法 .....	25
2.2.2 弹性模量的计算方法 .....	27
2.3 硬度的计算方法 .....	28
2.3.1 研究背景 .....	28
2.3.2 模量与硬度之间的线性关系 .....	29
2.4 相关软件包简介 .....	36
3 碳材料新相: 可调的 $sp^3$ 连接石墨烯自组装聚合体 .....	39
3.1 结构模型和计算方法 .....	41
3.2 结果和讨论 .....	43
3.2.1 结构性能 .....	43
3.2.2 热力学稳定性 .....	47
3.2.3 电子结构 .....	51
3.2.4 力学性能 .....	54
3.2.5 全碳负线性压缩率材料 .....	56

<b>4</b>	<b>类碳晶体 P-BN 和 <math>\text{AlMgB}_{14}</math></b>	60
4.1	实验和计算方法	62
4.2	新型超硬 BN 同素异形体: P-BN	65
4.2.1	P-BN 的结构参数	66
4.2.2	P-BN 结构稳定性	69
4.2.3	P-BN 的力学性能和硬度	71
4.3	三元超硬硼化物的实验制备与理论研究	73
4.3.1	实验结果和分析	74
4.3.2	第一性原理计算	80
<b>5</b>	<b>碳和类碳非晶相</b>	94
5.1	计算方法	95
5.2	高压下的玻璃碳	99
5.2.1	玻璃碳的定义	99
5.2.2	碳在高压下成键类型的转化	100
5.2.3	碳的新相 R3 碳	101
5.2.4	测试计算	104
5.2.5	玻璃碳在压力下结构和力学性能的转变	106
5.2.6	从 R3 碳到非晶碳的相变	115
5.3	低密度碳氮非晶结构和力学性能的分子动力学模拟	118
5.3.1	CN 非晶构型	121
5.3.2	CN 非晶的力学性能	129
5.4	三元 B-C-N 非晶的形成能力与力学性能	131
5.4.1	三元 B-C-N 非晶的形成能力	132
5.4.2	三元 B-C-N 非晶的力学性能	135
<b>6</b>	<b>低维碳纳米材料: 纳米金刚石、金刚石纳米线、石墨烯同素异形体</b>	140
6.1	计算方法	143
6.2	单轴压缩下氢钝化的零维纳米金刚石的电子性能	146
6.3	一维金刚石纳米线	156
6.4	二维(4,8)石墨烯同素异形体	172
	<b>参考文献</b>	182
	<b>附录</b>	225
	附录 A 不同晶系的弹性模量矩阵	225
	附录 B 力学稳定性的判断标准	230

# Table of Contents

<b>1 Superhard Material</b> .....	1
1.1 The State-of-the-art Review of Superhard Material .....	2
1.2 B,C,N,O Element Formed Superhard Material .....	6
1.3 Carbon-based Superhard Materials .....	8
1.3.1 Diamond .....	8
1.3.2 Amorphous Carbon .....	8
1.3.3 Fullerenes and Carbon Nanotube .....	10
1.4 Carbon-like Superhard Materials .....	12
1.4.1 Binary B-N Phases: c-BN and $B_{13}N_2$ .....	12
1.4.2 Binary B-C Phases: $B_4C$ and c- $BC_5$ .....	13
1.4.3 Binary B-O Phases: $B_6O$ .....	14
1.4.4 Binary C-N Phases: $C_3N_4$ .....	15
1.4.5 Ternary B-C-N Phases .....	17
<b>2 Computational Methods</b> .....	20
2.1 Density Functional Theory .....	20
2.2 Computational Methods of Elastic Properties .....	25
2.2.1 Computational Methods of Elastic Constants .....	25
2.2.2 Computational Methods of Elastic Modulus .....	27
2.3 Computational Methods of Hardness .....	28
2.3.1 Research Background .....	28
2.3.2 Linear Correlation between Modulus and Hardness .....	29

2.4	The Softwares .....	36
<b>3</b>	<b>A New Carbon Allotrope: adjustable <math>sp^3</math> linked Graphene</b>	
	<b>Monolith</b> .....	39
3.1	Structural Model and Computational Methods .....	41
3.2	Results and Discussions .....	43
3.2.1	Structural Performance .....	43
3.2.2	Thermodynamic Stability .....	47
3.2.3	Electronic Structures .....	51
3.2.4	Mechanical Properties .....	54
3.2.5	Negative Linear Compressibility .....	56
<b>4</b>	<b>Carbon-Like Crystalline P-BN and <math>AlMgB_{14}</math></b> .....	60
4.1	Experimental and Theoretical Methods .....	62
4.2	Novel Superhard BN Allotropy; P-BN .....	65
4.2.1	Structural Parameters of P-BN .....	66
4.2.2	Structural Stability of P-BN .....	69
4.2.3	Mechanical Properties and Hardness of P-BN ..	71
4.3	Experimental Preparation and Theoretical Study on Ternary Superhard Borides .....	73
4.3.1	Experimental Results and Analysis .....	74
4.3.2	First Principle Calculations .....	80
<b>5</b>	<b>Carbon and Carbon-like Amorphous Phases</b> .....	94
5.1	Computation Methods .....	95
5.2	Glassy Carbon Under High Pressure .....	99
5.2.1	The Introduction of Glassy Carbon .....	99
5.2.2	The Transition of Bonding Type of Carbon .....	100
5.2.3	New Carbon Allotrope; R3 Carbon .....	101
5.2.4	Benchmark Works .....	104

Table of Contents

---

5.2.5	The Transition of Structural and Mechanical Properties of Glassy Carbon under Pressure	106
5.2.6	The Phase Transition From R3 Carbon to Amorphous Carbon	115
5.3	Mechanical Properties of Low Density CN Amorphous Phases	118
5.3.1	The Geometry of CN Amorphous Phases	121
5.3.2	Mechanical Properties of CN Amorphous Phases	129
5.4	Formation Ability and Mechanical Properties of B-C-N Ternary Amorphous Phases	131
5.4.1	Formation Ability of Ternary B-C-N Amorphous Phases	132
5.4.2	Mechanical Properties of Ternary B-C-N Amorphous Phases	135
<b>6</b>	<b>Low Dimensional Carbon Nanomaterials: Nanodiamond, Diamond Nanowire and Graphene Allotrope</b>	<b>140</b>
6.1	Computational Methods	143
6.2	Electronic Structure of 0-D Hydrogenated Nanodiamond under Uniaxial Compressions	146
6.3	1-D Diamond Nanowire	156
6.4	2-D (4,8)Graphene Allotrope	172
<b>References</b>		<b>182</b>
<b>Appendix</b>		<b>226</b>
Appendix A	Elastic Modulus Matrix of Crystals	226
Appendix B	Mechanical Stability Criteria	230



# 1 超硬材料

随着科学技术的发展,人们对材料的性能提出了越来越苛刻的要求。发展同时具有优异的力学、电学、光学和磁学性能的新型材料是材料科学研究中的重要课题。在材料的诸多性能中,硬度是最重要的性能指标之一。硬度是指固体表面局部对因外物压入或者刻划而引起的塑性变形的抵抗能力。硬度越高说明材料发生塑性变形越难。目前,实验上常用的硬度表征方法包括维氏硬度、莫氏硬度、布氏硬度、洛氏硬度、努氏硬度、肖氏硬度和洛氏硬度等。通常,将维氏硬度(HV)超过 40 GPa 的材料称为超硬材料<sup>[1]</sup>。具有超高硬度的材料不仅可切削加工已知材料,而且可以制成性能极端的功能性器件,或制作成可以进行表面增强和防护的超硬薄膜等,在诸多应用领域具有不可替代的作用。超硬材料及制品已广泛应用于军工、航空航天、电子、机械、汽车、医疗、建材、清洁能源、交通、石油与天然气钻井、地质勘探、煤炭及矿物采掘等国民生的各个领域,受到了人们的广泛关注<sup>[2-5]</sup>。