

第一性原理研究 hcp-C3 碳体环材料的力学性质*

李青坤^{1)†} 孙毅²⁾ 周玉¹⁾ 曾凡林²⁾

1) (哈尔滨工业大学特种陶瓷研究所, 哈尔滨 150001)

2) (哈尔滨工业大学航天科学与力学系, 哈尔滨 150001)

(2011年4月26日收到; 2011年6月13日收到修改稿)

为探索新型高强度材料, 使用第一性原理方法研究了 hcp-C3 碳体环材料的晶体结构、电子性质与力学性质. 结构计算与电子性质分析表明, 基于特殊的分子结构, 碳体环结构中出现了变形的 sp^3 杂化形式. 这使得 hcp-C3 碳体环结构中力学特性具有明显的方向依赖性. 力学性质计算表明, 沿着 [0001] 晶向, 碳体环结构的弹性模量达到 1033 GPa, 抗拉强度达到 124.17 GPa, 抗压强度达到 381.83 GPa, 沿 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 晶向的抗压强度达到了 458.34 GPa, 从而显示了 hcp-C3 碳体环材料优秀的力学性质. hcp-C3 碳体环材料可作为新型的高强度材料而使用.

关键词: 第一性原理, 力学性质, hcp-C3 碳体环

PACS: 31.15.es, 62.20.de, 62.20.D-

1 引言

多年以来, 碳同素异形体由于具有十分优秀的力学性质而得到了广泛的研究. 由于碳元素特殊的原子轨道排布, 碳同素异形体中能够出现 sp , sp^2 , sp^3 等轨道杂化形式^[1], 使碳同素异形体能够展示优秀的力学特性, 并使得多数具有极限力学性质的材料都集中于碳同素异形体中. 在纳米材料领域, 碳纳米管具有 75—135 GPa 的抗拉强度^[2,3], 石墨烯材料具有 130 GPa 的拉伸强度和超过 1000 GPa 的杨氏模量^[4,5], 是太空电梯等设想的主要候选材料. 在体材料领域, 碳同素异形体同样显示其优异的力学特性. 金刚石作为人们所熟知的碳同素异形体, 具有 420—490 GPa 的抗压强度^[6,7], 220 GPa 的抗拉强度^[7-10], 100 GPa 以上的硬度等力学性质^[8,11,12], 因而被视为高强及高硬材料的标志. 六方碳材料具有 727 GPa 的抗压强度^[13], 130 GPa 的抗拉强度^[8,13], 以及 152 GPa 的硬度性质^[8], 其诸多力学性质接近甚至超过金刚石. 碳以 bct-C4 结构存在时, 其体模量达到与金刚石类似的 428 GPa^[14], 显示其与金刚石相接近的优秀硬度特性. 以 $C2/m$ 空间群存在的 M 型碳同样具有 428—431 GPa 的体模

量^[14,15], 并展示其出色的力学特性.

尽管这样, 研究人员仍然在寻找具有优秀力学性质的新型碳同素异形体材料. 这里, 为了进一步分析碳同素异形体的力学特性, 我们分析了一种新型的碳同素异形体——碳体环结构的晶体结构与力学性质. 体环材料是一种具有六角形 hcp-C3 结构的碳材料^[16], 目前这种材料学性质的研究十分稀少. 我们将使用第一性原理, 分析体环材料的晶体结构及电子结构, 并在此基础上分析体环的弹性性质与强度性质. 本文工作将促进新型碳同素异形体的研究, 并为高强度材料领域相关研究提供一种新的候选材料.

2 计算方法

我们使用 CASTEP 与 VASP 两种软件计算了 hcp-C3 体环材料的晶体结构与电子性质. 计算中, 采用如图 1(a) 与 (b) 所示 12 原子长方体晶胞. 当使用 CASTEP 软件时, 采用模守恒赝势^[17,18], 使用广义梯度近似方法 (GGA) 与 PBE 密度函数表示交换相关能^[19], 并在布里渊区围绕 Gamma 点设置 $7 \times 7 \times 10$ K 点^[20] 进行计算, 设置能量截断值为 600 eV, 结构优化到最大能量误差小

* 国家自然科学基金 (批准号: 11072067) 资助的课题.

† E-mail: liqingkun@hit.edu.cn

于 10^{-5} eV 为止. 相对于 CASTEP 软件包, VASP 软件包更容易计算材料的分波态密度等性质. 在使用 VASP 软件包来计算体环结构的电子性质时, 采用投影缀加平面波 PAW 方法, 使用广义梯度近

似方法与 PBE 密度函数表示交换相关能, 在布里渊区围绕 Gamma 点设置 $16 \times 16 \times 12$ K 点进行计算, 设置能量截断值为 500 eV, 结构优化到最大能量误差小于 10^{-5} eV 为止.

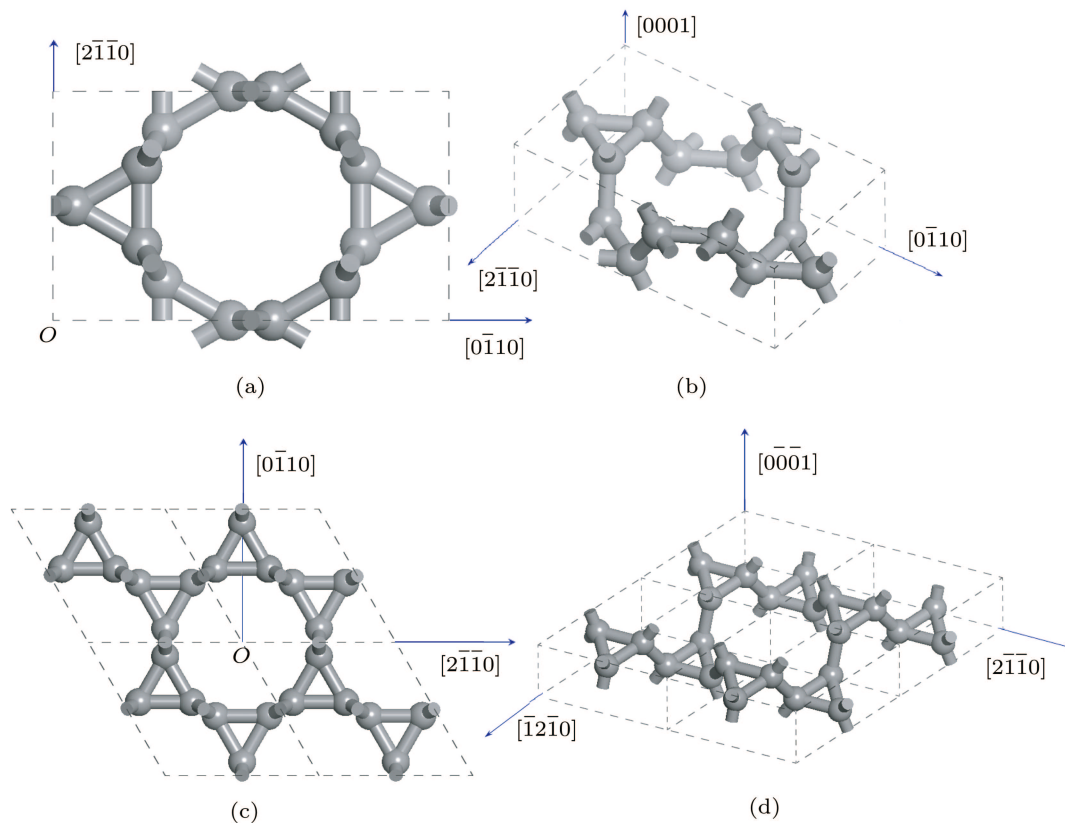


图 1 hcp-C3 碳体环材料的结构图, 计算时采用的包含 12 个原子长方体晶胞, 其俯视图为 (a), 立体图为 (b). hcp-C3 碳体环也可由六方晶格表示 (c) 俯视图 (d) 立体图, 最简单元包括 6 个原子

进一步的, 使用 CASTEP 软件包计算 hcp-C3 体环材料的力学性质. 计算材料的弹性矩阵时, 改变理想晶格的晶格常数, 使其分别产生应变矩阵中 6 个独立应变分量. 固定晶格常数, 并弛豫晶胞内的原子, 进行自洽计算, 获得每一种应变下晶胞内所产生各个方向上的应力分量, 利用公式 $C_{ij} = \Delta\sigma_{ik}/\Delta\varepsilon_{kj}$, $i, j, k = 1, 6$, 求解材料的刚度矩阵. 这种方法也被用于计算过度金属氮化物等材料的弹性性质^[21]. 材料的杨氏模量使用公式 $E_i = \frac{\sigma_{ii}}{\varepsilon_{ii}} = \sum_{i,j=1}^6 \frac{C_{ij}S_{ij}}{S_{ii}}$, $i, j = 1-6$ ^[22] 直接从刚度矩阵求解得到.

计算材料的强度时, 利用第一性原理方法计算材料的应力应变曲线^[8,10,12], 并从应力应变关系曲线中提取极值点, 作为材料的抗拉或者抗压强度. 具体的计算方法为: 沿着设定的方向, 如碳体环结构的 [0001] 晶向逐渐增加晶格常数, 使其产生一定的沿着 [0001] 晶向的应变, 同时完全弛豫其他方

向的晶格常数、形状与所有原子的位置, 直到垂直于 [0001] 晶向上的应力以及原子所承受的应力都小于 0.1 GPa 时停止计算. 然后, 提出 [0001] 晶向上的应力, 以及对应的应变, 绘制应力应变曲线, 判定材料的抗拉或者抗压强度.

3 计算结果与讨论

首先, 我们分析体环材料的晶体结构. 在图 1 中给出了体环材料结构示意图. 可以看出, hcp-C3 体环结构具有 $P6_3/mmc$ 空间对称性, 以图 1(c) 与 (d) 所示六方坐标系表示时, 晶格常数为 $a = b = 4.405 \text{ \AA}$, $c = 2.501 \text{ \AA}$, 最简晶胞内的 6 个原子可以由位置 (0.552, 0.104, 0.250) 通过空间对称关系变换获得. 从图 1 中可以看出, 这种碳同素异形体具有十分特殊的空间结构, 碳原子骨架以类似于六角星形的形式排列, 中间出现空

隙结构,因此,这种结构的密度相对较低,其密度为 2.8488 g/cm^3 , 低于金刚石 20%左右. 体系中,所有原子都与周围的碳原子形成了 4 个化学键,这些化学键分为两组,一组化学键沿 $[0001]$ 晶向拓展,其键长为 1.513 \AA , 略小于金刚石中 sp^3 键键长 1.554 \AA [23] 或 1.526 [7], 以及 bct-C4 中短碳碳键的键长 1.562 \AA [14], 另一组在 (0001) 平面内拓展,键长为 1.4899 \AA , 其键长略小于 bct-C4 中键长稍短的碳碳键的键长 1.506 \AA [14], 并明显小于金刚石中的碳碳键长. 同时,沿 $[0001]$ 晶向相邻排列的三个碳原子之间的碳碳键角为 114.95° , 略高于金刚石中 sp^3 键的键角 109° , 而在 (0001) 平面内的键角为 60° , 区别于其他碳同素异形体.

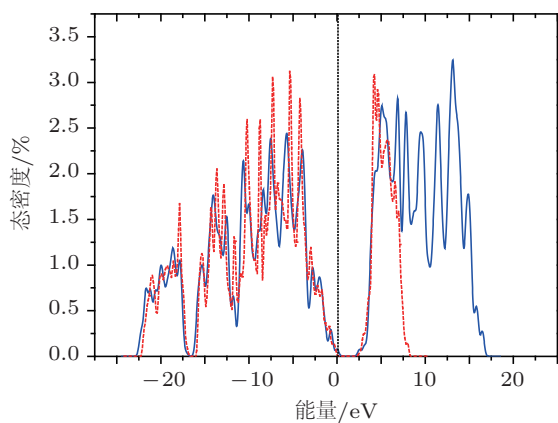


图 2 hcp-C3 体环结构的总态密度图 (虚线为使用 VASP 软件包计算的结果,实线为使用 CASTEP 软件包计算的结果)

然后,我们计算了 hcp-C3 体环结构的态密度,并表示在图 2 与图 3 中,图 2 给出的是使用 CASTEP 和 VASP 两种软件计算得到的 hcp-C3 体环结构的总态密度图,可以看出,使用两种软件计算的态密度图,在费米能级之下很好的重合. 计算得到的 hcp-C3 体环的带隙为 2.3 eV , 显示绝缘体特性. 在费米能级以下,态密度主要分布在 $-25 \sim -16.7 \text{ eV}$, $-16.2 \sim 0 \text{ eV}$ 两个能量范围内. 由图 3 中使用 VASP 软件包计算得分波态密度图可以看出,在较低的能量范围上,碳的 s 轨道的电子有着较多的分布,而 p 轨道分布较少. 能量较高的范围, C 的 s 电子分布较少,而 p 轨道分布明显较多. 整体上, hcp-C3 体环中的电子显示 sp^3 杂化,但是这种杂化形式也区别于金刚石与 bct-C4 体环结构中的轨道杂化方式 [14], 为一种变型的 sp^3 杂化.

进一步的,我们分析了 hcp-C3 结构的力学性质. 首先,我们计算了体环结构的刚度矩阵,为 $C_{11} = 587.63 \text{ GPa}$, $C_{12} = 192.78 \text{ GPa}$, $C_{13} = 64.01 \text{ GPa}$, $C_{22} = 579.23 \text{ GPa}$, $C_{23} = 66.52 \text{ GPa}$,

$C_{33} = 1030.46 \text{ GPa}$, $C_{44} = C_{55} = 374.59 \text{ GPa}$, $C_{66} = 195.44 \text{ GPa}$, 这里的 1 方向对应于 $[0\bar{1}10]$ 晶向, 2 方向对应于 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向, 3 方向对应于 $[0001]$ 方向. 可以看出,体环结构的 C_{11} , C_{22} 均为 600 以内,不是十分突出. 但是其 C_{33} 为 1033 GPa , 接近金刚石 1212.47 GPa 的最大刚度系数 [13], 大于立方氮化硼的 $811 \sim 920 \text{ GPa}$ 的最大刚度系数 [24]. 而通过刚度矩阵求解的体环结构的杨氏模量为 $E_1 = 521.75 \text{ GPa}$, $E_2 = 513.96 \text{ GPa}$, $E_3 = 1019.47 \text{ GPa}$, 其最高杨氏模量同样高于立方氮化硼 $847 \sim 923 \text{ GPa}$ 的相应数值 [24]. 这说明 hcp-C3 体环结构具有优秀的弹性性质,但这种性质具有明显的方向依赖性.

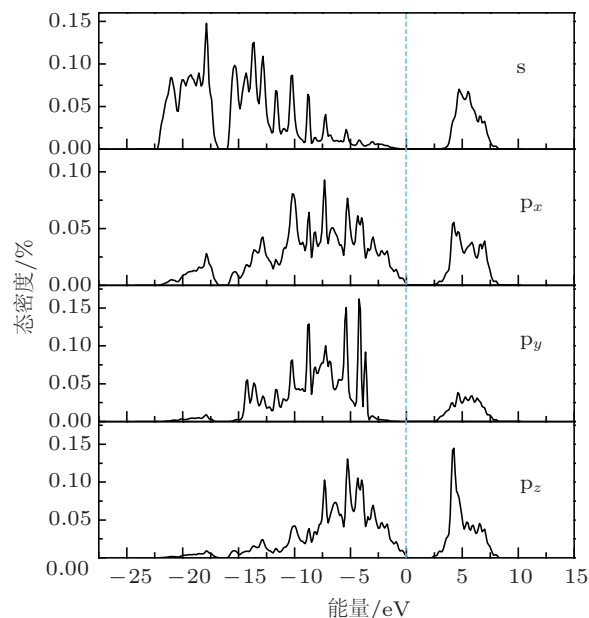


图 3 hcp-C3 体环结构的分波态密度图 (可以看出碳原子中 s 轨道的电子趋向于在低能量范围分布, p 轨道电子趋向于在高能量范围分布. 同时,可以看出碳原子中 s 轨道的电子与 3 个 p 轨道的电子发生杂化)

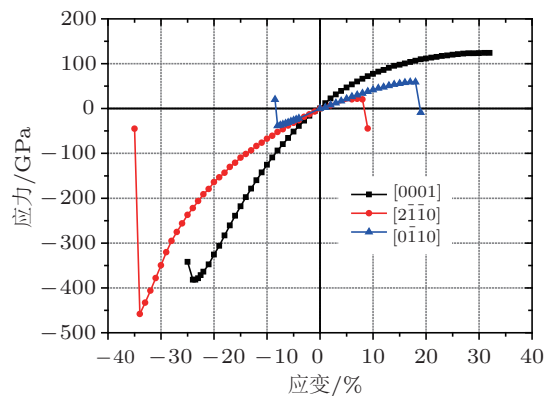


图 4 hcp-C3 体环材料的在单轴载荷下的应力应变曲线,沿 $[0001]$ 晶向体环材料的抗压强度为 122 GPa , 抗压强度为 381.83 GPa , 沿 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 晶向的抗压强度为 458.34 GPa , 显示良好的力学特性

图 4 给出了体环材料沿 $[0\bar{1}10]$, $[2\bar{1}\bar{1}0]$, $[0001]$ 晶向拉伸及单轴压缩过程的应力应变曲线. 由此应力应变曲线可以看出, 体环材料的强度性质同样具有明显的方向依赖性. 沿着 $[0001]$ 晶向, 体环的抗拉强度达到了 124.17 GPa, 与纳米管的抗拉强度相接近; 抗压强度达到了 381.83 GPa, 同样为少数抗压强度高于 300 GPa 的高强度材料. 一个特殊的现象是沿着 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 晶向, 体环材料的抗压强度达到了 458.34 GPa, 与理论预报的金刚石的抗压强度 420—545 GPa^[6,7,13] 十分接近. 显示了体环材料优秀的强度性质.

4 结论

总之, hcp-C3 体环材料是一种高强度的碳同素异形体材料, 其具有三方空间群, 在碳原子内产生变化的 sp^3 杂化. 这使得 hcp-C3 体环材料具有优秀的力学性质, 包括最大刚度系数为 $C_{33} = 1033$ GPa, 杨氏模量 $E_3 = 1030$ GPa, 最大抗拉强度为 124.17 GPa, 以及最大压缩强度为 458.34 GPa. hcp-C3 体环材料可以作为新型高强度材料而广泛应用.

- [1] Hirsch A 2010 *Nat. Mater.* **9** 868
 [2] Wang M S, Golberg D, Bando Y 2010 *Adv. Mater.* **22** 4071
 [3] Ogata S, Shibutani Y 2003 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **68** 165409
 [4] Lee C, Wei X D, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385
 [5] van den Brink J 2007 *Nat. Nanotechnol.* **2** 199
 [6] David A, Nelson J, Ruoff A L 1979 *J. Appl. Phys.* **50** 2763
 [7] Luo X G, Liu Z Y, Xu B, Yu D L, Tian Y J, Wang H T, He J L 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 17851
 [8] Pan Z C, Sun H, Zhang Y, Chen C F 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 055503
 [9] Zhang Y, Sun H, Chen C F 2006 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **73** 144115
 [10] Telling R H, Pickard C J, Payne M C, Field J E 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5160
 [11] Itzhaki L, Altus E, Basch H, Hoz S 2005 *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** 7432
 [12] Zhang Y, Sun H, Hen C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 145505
 [13] Li Q K, Sun Y, Li Z Y, Zhou Y 2011 *Scr. Mater.* **65** 229
 [14] Umamoto K, Wentzovitch R M, Saito S, Miyake T 2009 *Phys. Rev. Lett.* **104** 125504
 [15] Li Q, Ma Y M, Oganov A R, Wang H B, Wang H, Xu Y, Cui T, Mao H K, Zou G T 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 175506
 [16] Schultz P A, Leung K, Stechel E B 1999 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **59** 733
 [17] Hamann D R, Schluter M, Chiang C 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1494
 [18] Lin J S, Qteish A, Payne M C, Heine V 1993 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **47** 4174
 [19] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
 [20] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **13** 5188
 [21] Xu H B, Wang Y X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5645 (in Chinese) [许红斌, 王渊旭 2009 物理学报 **58** 5645]
 [22] Hebbache M 1999 *Solid State Commun.* **110** 559
 [23] Chacham H, Kleinman L 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 4904
 [24] Guo Y D, Song X S, Li X-B, Yang X D 2007 *Solid State Commun.* **141** 577

First principles study on the structure and mechanical properties of hcp-C3 carbon bulk ring*

Li Qing-Kun^{1)†} Sun Yi²⁾ Zhou Yu¹⁾ Zeng Fan-Lin²⁾

1) (*Institute for Advanced Ceramics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*)

2) (*The Department of Astronautics Science and Mechanics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*)

(Received 26 April 2011; revised manuscript received 13 June 2011)

Abstract

For developing novel high strength materials, we study the crystal structures, electronic properties and mechanical properties of hcp-C3 carbon bulk rings based on the first principles method. Electronic structure analysis shows that the viable sp^3 hybridization appears in this carbon allotrope. It caused the mechanical properties of the carbon bulk ring to exhibit strong orientation dependence. Along the [0001] orientation, the carbon bulk ring demonstrates an elastic modulus of 1033 GPa, a Tensile strength of 124.17 GPa, and a compressive strength of 381.83 GPa. Furthermore, along the $[2\bar{1}10]$ orientation, the compressive strength reaches 458.34 GPa, which shows the excellent mechanical properties of hcp-C3 carbon bulk rings.

Keywords: first-principles, mechanical properties, hcp-C3 carbon bulk ring

PACS: 31.15.es, 62.20.de, 62.20.D–

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 11072067).

† E-mail: liqingkun@hit.edu.cn