

# 第一性原理研究 bct-C4 碳材料的强度性质\*

李青坤<sup>1)2)3)†</sup> 孙毅<sup>4)</sup> 周玉<sup>1)2)</sup> 曾凡林<sup>4)</sup>

1) (哈尔滨工业大学材料科学与工程流动站, 哈尔滨 150001)

2) (哈尔滨工业大学材料学院特种陶瓷研究所, 哈尔滨 150001)

3) (黑龙江大学电子工程学院, 哈尔滨 150080)

4) (哈尔滨工业大学航天科学与力学系, 哈尔滨 150001)

(2011 年 8 月 4 日收到; 2011 年 9 月 26 日收到修改稿)

本文采用第一性原理方法, 分析了 bct-C4 碳材料的力学性质, 尤其是抗压强度性质, 并在研究中分析了在压缩过程中 bct-C4 碳的键长随压缩应变的变化规律. 计算结果表明, bct-C4 碳材料不仅具有优秀的弹性性质和硬度性质, 也具有优秀的强度特性, 其沿 [100] 晶向的抗压强度高于金刚石 6.9%. 本文的工作表明, bct-C4 碳是一种高强度的碳同素异形体, 可以用于压缩包括金刚石在内的各种物质, 并可用于研究物质在高压下的结构变化以及力、电学等性质. 同时, 作为一范例, 本文研究同样可以为寻找力学性质超越金刚石的物质提供参照.

**关键词:** 第一性原理, 力学性质, bct-C4 碳

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

## 1 引言

近年来, bct-C4 (body-centered tetragonal) 碳材料由于其  $sp^3$  键相互作用和优秀的力学性质得到了广泛的关注. 1998 年, Peter 等人使用第一性原理方法预报了 bct-C4 碳的存在, 并分析了这种碳同素异形体的结构与电子性质<sup>[1]</sup>. 2005 年, Omata 等使用分子动力学方法研究发现在 (10, 10) 纳米管上施加 20 GPa 的应力能够使其转变为 bct-C4 碳材料<sup>[2]</sup>, 但对这种新型的材料性质并没有给予关注. 直到 2010 年, Umemoto 等人基于第一性原理研究发现, bct-C4 碳在较宽的压力范围 (0—95 GPa) 下动力学稳定, 并且在 18.6 GPa 下比石墨更加稳定<sup>[3]</sup>. 该研究同时发现, bct-C4 材料的体模量达到 428.7 GPa<sup>[3]</sup>, 十分接近于金刚石的体模量 446—468 GPa. 这在一定程度上说明了 bct-C4 材料的硬度性质接近于目前认为最硬的天然物质——金刚石. 后来的研究发现, bct-C4 材料

的硬度约为 88 GPa<sup>[4]</sup>, 已经接近于金刚石 97 GPa 的硬度<sup>[5]</sup>. 同时, 研究中也发现, bct-C4 碳材料的最大弹性常数为  $C_{33}$  为 1161 到 1189.6 GPa<sup>[4,6]</sup>, 接近于金刚石 1208 GPa 的数值<sup>[7]</sup>. 其最大拉伸强度达到 130.4 GPa<sup>[4]</sup>, 与六方碳材料 130 GPa 的抗拉强度十分接近<sup>[7]</sup>. bct-C4 碳的最大剪切强度为 108.6 GPa, 高于金刚石的剪切强度 92.5 GPa 约 17%. 这说明了 bct-C4 碳具有优秀的力学性质.

同时, 我们也注意到, 类似于 M-碳<sup>[8]</sup>, W-碳<sup>[9]</sup> 等新型碳同素异形体, bct-C4 碳同样可以在冷压条件下由石墨转变而成<sup>[3]</sup>. 因此, bct-C4 碳的力学性质的研究, 对于 M-碳<sup>[8]</sup>, W-碳<sup>[9]</sup> 等冷压条件下存在的碳同素异形体的性质研究, 以及对于分析高压下物质的力学性质具有重要意义. 比如, 周向锋等人的研究就表明, 高剪切强度 bct-C4 相的存在可能是冷压石墨能够划刻金刚石的原因. 这是冷压条件下高压相力学性质在实践中的一个重要应用. 在这里, 我们进一步采用第一性原理方法研究 bct-C4 碳

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10972066) 资助的课题.

† E-mail: liqingkun@hit.edu.cn

的单轴压缩性质, 并分析单轴抗压强度的来源. 本文研究有助于深入理解碳同素异形体的力学行为, 并为寻找更强的物质提供理论支持.

## 2 计算方法

我们使用 CASTEP 量子化学软件包计算了 bct-C4 碳材料的晶体结构、电子性质与力学性质. 在计算中, 采用如图 1 所示包含有 8 个原子的四方体晶胞. 采用超软恒势来描述体系中的势能相互作用, 并采用 PBE 密度函数及广义梯度近似方法 (GGA) 表示体系中的交换相关能 [10]. 在最简布里渊区, 采用 Monkhorst-Pack 方法设置  $6 \times 6 \times 10$   $K$  点 [11] 计算体系的能量. 计算中选用了较高的收敛设置, 其中设置波函数的能量截断值为 600 eV, 体系的结构优化到最大能量误差小于  $10^{-5}$  eV 为止.

bct-C4 碳材料的弹性矩阵的计算方法是, 在小范围内改变理想 bct-C4 碳材料理想晶格的晶格常数, 使晶格分别产生对应于产生三个正应变和三个剪切应变的变形. 锁定这种变形

结构, 完全弛豫晶格内的原子位置, 直到原子上残余的应力小于  $0.05\text{eV}/\text{原子}$  时停止计算并提取晶格的应力张量, 整理后即可获得体系的刚度矩阵. 这种方法也可于计算过度金属氮化物等材料的弹性性质 [12]. 利用刚度矩阵, 通过公式  $E_i = \sigma_{ii}/\varepsilon_{ii} = \sum_{j=1}^6 C_{ij}S_{ij}/S_{ii}, i, j = 1-6$  [7] 即可直接从刚度矩阵求解 bct-C4 碳材料的杨氏模量.

bct-C4 碳的强度性质也可以通过计算应力应变曲线的方式由第一性原理方法计算得到, 具体的计算方法为 [5,13,14]: 1) 选定一个拉伸或者压缩晶向, 逐渐调整该方向上的晶格常数, 使理想晶格获得一系列沿着该方向的应变. 2) 通过固定沿着该方向的晶格常数锁定该应变数值, 然后完全弛豫其他的晶格常数, 晶格角度, 以及晶格内的原子位置. 3) 直到结构优化过程中除应变方向外, 其他晶格方向上的残余应力小于  $0.1\text{ GPa}$ , 并且晶格内所有原子所承受的应力小于  $0.1\text{ GPa}$  时, 停止结构优化. 4) 提取计算设置的应变信息和计算获得应力结果, 绘制沿不同晶向的应力 - 应变曲线, 进而分析整理 bct-C4 材料的强度特性.

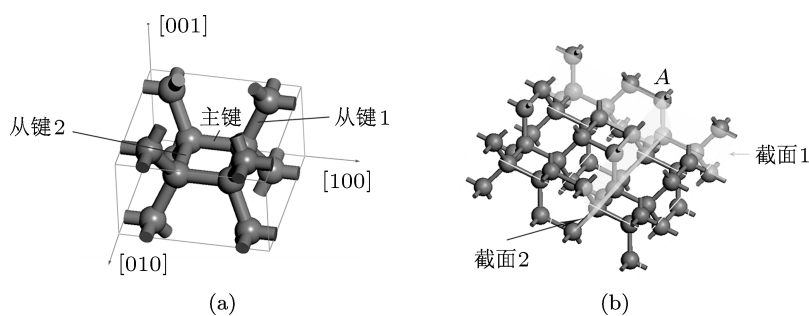


图 1 bct-C4 的晶体结构图 (a) 计算时采用的包含 8 个原子长方体晶胞 (在分析 bct-C4 碳沿着 [100] 方向的抗压性质时, 将沿着 [100] 方向的化学键设定为主键, 在 (110) 平面内的化学键为从键 1, 沿着 [010] 晶向的化学键为从键 2); (b) bct-C4 的晶体中两个相互垂直的截面 (在每个截面上, 碳原子的排列形式类似于变形的石墨烯)

## 3 计算结果与讨论

首先, 我们计算了 bct-C4 碳材料的晶体结构. 如图 1(a) 所示, bct-C4 碳材料属于  $I4/MMM$  空间群, 我们计算得到 bct-C4 碳材料的晶格常数为  $a = b = 4.3899\text{ \AA}$ ,  $c = 2.515933\text{ \AA}$ , Wyckoff 原子位置为  $8h(0.1804, 0.1804, 0)$ , 这个结果与第一性原理方法计算的数据 [3,6,15] 十分符合. 我们分析 bct-

C4 碳的晶体结构, 在图 1(b) 中我们看到, bct-C4 碳相当于石墨烯结构少量变形后垂直的交叉在一起组成的晶体结构 [16]. 鉴于石墨烯极为优秀的强度和硬度性质, 这种特殊结构可能会使 bct-C4 具有优秀的强度和硬度性质.

为此, 我们分析 bct-C4 碳的力学性质, 首先, 我们计算了 bct-C4 碳材料的弹性矩阵, 其数值为  $C_{11} = C_{22} = 903.9\text{ GPa}$ ,  $C_{33} = 1149.7\text{ GPa}$ ,

$C_{12} = 151.4 \text{ GPa}$ ,  $C_{13} = 40.82 \text{ GPa}$ , 通过刚度矩阵计算得到的杨氏模量为  $E_1 = E_2 = 877.5 \text{ GPa}$ ,  $E_3 = 1146.58 \text{ GPa}$ , 这些数值, 与文献中的数据十分接近 [4,6]. 我们看到, bct-C4 碳的最大杨氏模量  $E_3 = 1146.58 \text{ GPa}$ , 高于 hcp-C3 碳的弹性模量  $1019.47 \text{ GPa}$  [17], 以及 I 型碳的杨氏模量  $920.38 \text{ GPa}$  [18], 十分接近于金刚石的最大杨氏模量  $1208 \text{ GPa}$  [7], 该结果也同时说明了 bct-C4 材料具有优秀的弹性特性.

进一步的, 我们也采用第一性原理方法计算了 bct-C4 材料的硬度. 计算方法参照文献 [19] 的方法进行, 由于 bct-C4 材料中具有两种碳碳键长, 晶胞内两种化学键数量比例为 1 : 2 的晶体, 因此, 需要使用多键长晶体硬度计算公式来进行计算:

$$H_v = [(H_{v,bond1})(H_{v,bond2})^2]^{1/3}, \quad (1)$$

其中,  $H_{v,bondi}$  是完全由键长为  $1.583 \text{ \AA}$  的化学键, 或者由键长为  $1.524 \text{ \AA}$  的化学键构成的物质的硬度, 其数值可以使用公式

$$H_{v,bondi}(\text{GPa}) = 350 \frac{N_{e,bondi}^{2/3} e^{-1.191f_i}}{d^{2.5}} \quad (2)$$

计算得出. 式中,  $N_{e,bondi}$  指的是每种化学键对应的价电子密度, 由文献 [19], 可以通过公式

$$N_{e,bond1} = (Z_{bond1}/N_{bond1} + Z_{bond2}/N_{bond2}) \times [4(d_{bond1})^3 + 8(d_{bond2})^3] / [V \times (d_{bond1})^3], \quad (3)$$

$$N_{e,bond2} = (Z_{bond1}/N_{bond1} + Z_{bond2}/N_{bond2}) \times [4(d_{bond1})^3 + 8(d_{bond2})^3] / [V \times (d_{bond2})^3]$$

计算得到.

这里  $Z_{bond1}$  和  $Z_{bond2}$  分别对应组成键长为  $1.583 \text{ \AA}$  的化学键, 以及键长为  $1.524 \text{ \AA}$  的化学键的碳原子的价电子数,  $N_{bond1}$  和  $N_{bond2}$  分别对应组成键长为  $1.524 \text{ \AA}$  的化学键, 以及键长为  $1.583 \text{ \AA}$  的化学键的碳原子的配位数.

化学键的离子化系数为

$$f_i = 1 - E_h^2/E_g^2, \quad (4)$$

其中  $E_h$  为 Phillips 带隙

$$E_h = 39.74/d^{2.5}. \quad (5)$$

表 1 bct-C4 碳硬度计算结果

$d/\text{\AA}$	$E_h/\text{eV}$	$E_g/\text{eV}$	$f_i$	$V$	$N_{eu}$	$H_{vi}/\text{GPa}$	$H_v/\text{GPa}$
1.583	12.6045	13.2	0.088192	44.93486	0.495759	62.60858	81.62567
1.524	13.8601	13.2	-0.10251	44.93486	0.555595	93.20156	

利用金刚石的成键 - 反键带隙  $E_g = 13.2 \text{ eV}$ , 代入到上述硬度计算公式, 即可获得 bct-C4 碳的硬度性质. 具体的计算数据和硬度计算结果在表 1 中示出. 可以看出, 我们计算得到的 bct-C4 碳的硬度为  $81.62567 \text{ GPa}$ , 接近于文献 [4] 计算的数据. 该数据已经十分接近金刚石  $95\text{--}97 \text{ GPa}$  的硬度数值 [5], 验证了 bct-C4 碳优秀的硬度特性. 为了更仔细地分析 bct-C4 碳材料的力学性质, 我们计算了 bct-C4 材料在拉伸和压缩情况下的应力应变曲线, 如图 2 所示. 作为对比, 金刚石沿着最高抗压强度晶向 [111] 晶向的应力应变曲线同样示于图 2. 可以看出, 在平衡晶格常数附近, 晶体沿着 [001] 晶向具有最大的斜率, 这与前面计算得到的弹性模量数据相符合. 晶体受到沿着 [001] 晶向

的拉伸时, 展示出很好的拉伸特性, 其最大拉伸应变出现在 24% 位置, 为  $131.69 \text{ GPa}$ . 该数值与 Xu [4], 以及周向锋等人 [16] 计算的结果十分接近, 也与六方碳材料  $130.23 \text{ GPa}$  的最大抗拉强度基本相同 [7]. 同时, 沿着 [110] 晶向, bct-C4 材料的抗拉强度同样也能够达到  $130.9 \text{ GPa}$ , 与 [001] 晶向的数值基本相同, 这说明了 bct-C4 材料在多个晶向上同时具有很高的抗拉强度, 显示了其优秀的力学性质.

我们继续分析 bct-C4 材料在压缩情况下的应力应变关系. 可以看出, 在平衡晶格常数附近, bct-C4 在压缩时, 应力应变曲线斜率从大到小的顺序依次是为 [001], [100], [110] 晶向. 这结果与弹性模量的计算结果相符合. 沿着 [001] 晶向压

缩时, 晶体很快就发生破坏, 破坏的极限应变仅仅达到 22% 左右. 这就导致了尽管在 bct-C4 碳材料的 [001] 晶向上具有晶体的最高弹性模量和最高抗拉强度, 但并没有同时出现晶体的最高抗压强度. 反观 [100] 晶向, 沿着该晶向, bct-C4 碳材料的杨氏模量为 877.5 GPa, 不及 [001] 晶向的 1149.74 GPa, 但随着压缩应变的不断增大, 应力应变曲线的斜率不断增加. 同时, 沿着 [100] 晶向, bct-C4 碳的压缩极限也达到了 28%. 在这二个因素综合作用下, bct-C4 碳沿着 [100] 晶向的抗压强度达到了 524.3 GPa, 高于使用同样方法计算得到的金刚石的抗压强度 490.0 GPa<sup>[20]</sup>, 约 6.9%. 这一数值, 在目前已经报告的数据中, 仅低于六方碳的最高单轴抗压强度 723 GPa<sup>[7]</sup>, 而高于其他已知物质的单轴抗压强度. 这说明 bct-C4 相的碳同素异形体可以压缩包括金刚石在内的其他物质, 从而研究物质在高压下的结构变化, 以及由极高单轴压力而导致的材料力学、电学、光等各种物理性质变化. 同时, bct-C4 碳作为一种具有极高单轴抗压强度的碳同素异形体, 可以为寻找力学性质超越金刚石的物质提供参照, 因此具有重要的理论意义与应用价值. 另一方面, 由于 bct-C4 碳可以在 20 GPa 冷压下由石墨转变而成, 本文工作也暗示了石墨在冷压之后, 可以作为高耐压材料使用.

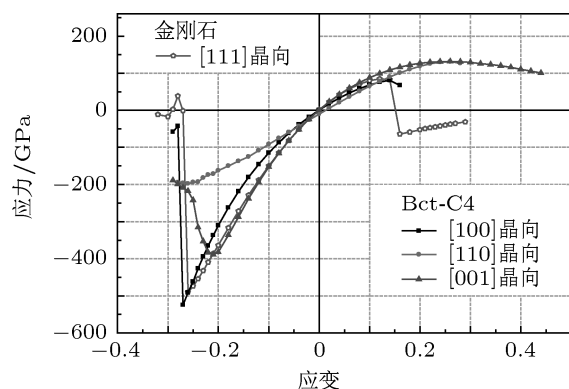


图2 bct-C4 的在单轴拉伸和压缩条件载荷下的应力应变曲线 (Bct-C4 碳的最高抗压强度出现在 [100] 晶向, 为 524.3 GPa, 高于金刚石最大抗压强度 6.9%)

此外, 我们也注意到, 文献 [16] 中采用第一性原理方法计算, 得到了 bct-C4 的剪切强度比金刚石高 17% 的计算结果. 综合分析以上采用第一性原理方法计算得到的 bct-C4 碳的弹性、硬度、强度, 以

及文献上关于 bct-C4 碳剪切强度计算的结果, 我们可以看到 bct-C4 碳的力学性质十分优异, 其最大弹性模量、硬度十分接近金刚石, 最大抗压强度和剪切强度超过金刚石. 这进一步说明了 bct-C4 碳作为一种在 0 压力下稳定结构<sup>[3]</sup>, 同时也是一种少见的综合力学性质能够匹敌于金刚石的物质.

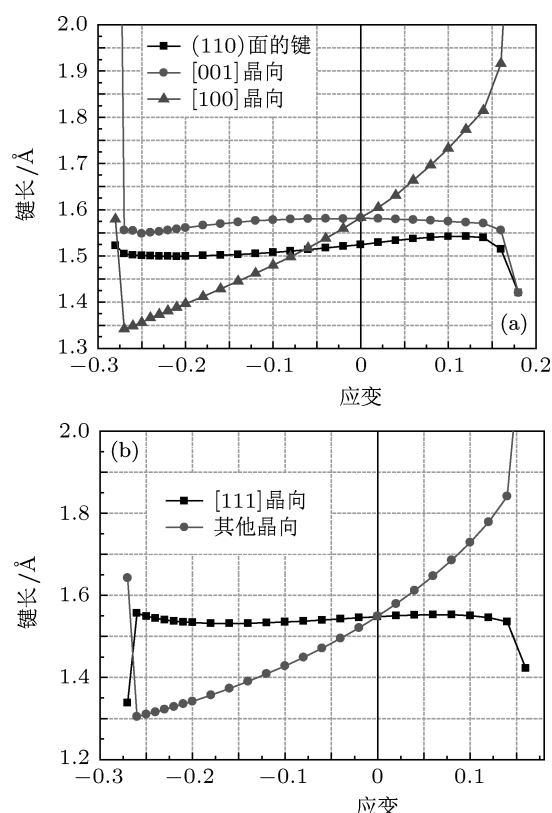


图3 bct-C4 及金刚石在最大压缩方向上, 键长随应变变化的曲线. Bct-C4 的从键在压缩过程中最大的压缩率高于金刚石从键的最大压缩率, 是导致 bct-C4 具有比金刚石更高的单轴抗压强度的主要原因 (a) bct-C4; (b) 金刚石

为分析 bct-C4 碳具有高抗压强度的原因, 图 3 给出了沿着 [100] 晶向压缩时体系内化学键键长变化的情况. 为了方便区分, 在 bct-C4 碳材料中, 我们假定沿着 [100] 晶向的化学键为主键, 在 (110) 平面内的化学键为从键 1, 沿着 [010] 晶向的化学键为从键 2. 可以看出, 在 bct-C4 结构中, bct-C4 碳的主键得到了极大的压缩, 是承受载荷的主要化学键. 该化学键从原始的键长 1.583 Å, 压缩到了 1.305 Å, 压缩程度达到了 15.2%. 这个压缩率已经十分接近金刚石的沿 [111] 晶向上破坏时的压缩率 15.77% (如图 3(b) 所示). 可见, 沿压缩方向的压缩率来讲, bct-

C4 与金刚石的化学键压缩程度基本相同. bct-C4 获得更高抗压缩能力的原因, 可能源于其他方向上的化学键. 从图 3(a) 中可以看出, 从键 1 在压缩过程中键长从 1.524 Å 压缩到了 1.499 Å, 最大的压缩程度为 1.653%; 从键 2 在压缩过程中键长从 1.583 Å 压缩到了 1.548 Å, 最大的压缩率为 2.13%. 这两种化学键的压缩率略高于金刚石中 [111] 晶向压缩时非承载方向化学键的最大压缩率 1.07%. 可见, 从键更高的压缩程度是导致 bct-C4 具有比金刚石更高的抗压强度的主要原因. 这种高强度的来源与在六方碳具有比金刚石高 33.4% 的抗压强度的原因——六方碳的从键的比金刚石能够承受更大压缩<sup>[7]</sup>的机理十分相似.

## 4 结论

总之, 作为一种新型的碳同素异型体, bct-C4 不仅具有较高的杨氏模量 (1146.58 GPa)、硬度 (81.62 GPa) 和抗拉强度 (131.69 GPa), 也具有极高的抗压强度 (524.3 GPa), 是少有的综合力学性能与金刚石十分接近的物质. 在我们的计算中, bct-C4 碳的最高抗压强度达到 524.3 GPa, 高于金刚石 6.9%. 基于这种强度性质, bct-C4 相的碳同素异形体可以压缩其他物质, 甚至是金刚石, 从而研究物质在高压下的结构及物理性质的变化. 同时, 本文的研究同样能够为寻找力学性质超越金刚石的物质提供重要借鉴.

- [1] Schultz P A, Leung K, Stechel E B 1999 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **59** 733
- [2] Omata Y, Yamagami Y 2005 *Physica E* **29** 454
- [3] Umemoto K, Wentzcovitch R M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 125504
- [4] Xu Y H, Gao F M, Hao X F 2010 *Phys. Status Solidi-Rapid Res. Lett.* **4** 200
- [5] Pan Z C, Sun H 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 055503
- [6] Wei P Y, Sun Y 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 061910
- [7] Qingkun L, Yi S 2011 *Scr. Mater.* **65** 229
- [8] Li Q, Ma Y M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 175506
- [9] Wang J T, Chen C, Kawazoe Y 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 075501
- [10] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [11] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **13** 5188
- [12] 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]
- [13] Zhang Y, Sun H, Chen C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 145505
- [14] Telling R H, Pickard C J 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5160
- [15] Lue Z L, You J H 2011 *Commun. Theor. Phys.* **55** 513
- [16] Zhou X F, Qian G R 2010 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **82** 134126
- [17] Qingkun L, Yi S *Acta Phys. Sin.* (in Chinese) [李青坤, 孙毅, 周玉, 曾凡林 物理学报] (已接受)
- [18] Qingkun L, Yi S 2011 *Phys. Status Solidi-Rapid Res. Lett.* submitted
- [19] Gao F M, He J L 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 015502
- [20] Luo X G, Liu Z Y 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 17851

# First principles study of the uniaxial compressive strength of bct-C4 carbon allotrope\*

Li Qing-Kun<sup>1)2)3)†</sup> Sun Yi<sup>4)</sup> Zhou Yu<sup>1)2)</sup> Zeng Fan-Lin<sup>4)</sup>

1) (*Postdoc Station of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*)

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

3) (*School of Physics and Electronic Engineering Heilongjiang University, Harbin 150080, China*)

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

(Received 4 August 2011; revised manuscript received 26 September 2011)

## Abstract

bct-C4 carbon allotrope has been attracted great interest because its excellent mechanical properties. In this paper, we study the elastic properties and the strength properties of bct-C4 carbon by first-principles method. Our results show that bct-C4 presents a super uniaxial compressive strength of 524.3GPa, which is 6.9% more than the corresponding value of diamond. The high compressive strength originates from the high compressive rate of chemical bond deviating from compressive direction. Our work suggests that bct-C4 carbon can be widely used in the area of high pressure research.

**Keywords:** first-principles, mechanical properties, bct-C4 carbon

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

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10972066).

† E-mail: liqingkun@hit.edu.cn