

高温高压下立方氮化硼和六方氮化硼的结构、力学、热力学、电学以及光学性质的第一性原理研究

吕常伟 王臣菊 顾建兵

First-principles study of structural, elastic, thermodynamic, electronic and optical properties of cubic boron nitride and hexagonal boron nitride at high temperature and high pressure

Lü Chang-Wei Wang Chen-Ju Gu Jian-Bing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 077102 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20182030

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182030>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

石墨烯-六方氮化硼面内异质结构的扫描隧道显微学研究

Scanning tunneling microscopy study of in-plane graphene-hexagonal boron nitride heterostructures

物理学报. 2015, 72(7): 078101 <https://doi.org/10.7498/aps.64.078101>

半氢化石墨烯与单层氮化硼复合体系的电子结构和磁性的调控

Tuning the electronic and magnetic property of semihydrogenated graphene and monolayer boron nitride heterostructure

物理学报. 2018, 75(16): 167101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180538>

过渡金属掺杂的扶手椅型氮化硼纳米带的磁电子学特性及力-磁耦合效应

Magneto-electronic properties and mechano-magnetic coupling effects in transition metal-doped armchair boron nitride nanoribbons

物理学报. 2017, 74(23): 238501 <https://doi.org/10.7498/aps.66.238501>

基于六角氮化硼二维薄膜的忆阻器

Two-dimensional hexagonal boron nitride based memristor

物理学报. 2017, 74(21): 217304 <https://doi.org/10.7498/aps.66.217304>

氮化硼纳米带功能化碳纳米管的热自旋输运性质

Thermal spin transport properties in a hybrid structure of single-walled carbon nanotubes and zigzag-edge boron nitride nanoribbons

物理学报. 2019, 68(5): 057301-1 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181968>

高温高压下立方氮化硼和六方氮化硼的结构、力学、热力学、电学以及光学性质的第一性原理研究*

吕常伟¹⁾²⁾ 王臣菊¹⁾ 顾建兵^{1)†}

1) (中原工学院材料与化工学院, 郑州 451191)

2) (河南理工大学计算机科学与技术学院, 焦作 454000)

(2018年11月15日收到; 2019年1月21日收到修改稿)

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势和局域密度近似方法, 优化了立方和六方氮化硼的几何结构, 系统地研究了零温高压下立方和六方氮化硼的几何结构、力学、电学以及光学性质. 结构与力学性质研究表明: 立方氮化硼的结构更加稳定, 两种结构的氮化硼均表现出一定的脆性, 而六方氮化硼的热稳定性则相对较差; 电学性质研究表明: 立方氮化硼和六方氮化硼均为间接带隙半导体, 且立方氮化硼比六方氮化硼局域性更强; 光学性质结果显示: 立方氮化硼和六方氮化硼对入射光的通过性都很好, 在高压区立方氮化硼对入射光的表现更加敏感. 此外, 还研究了高温高压下立方氮化硼的热力学性质, 并得到其热膨胀系数、热容、德拜温度和格林艾森系数随温度和压力的变化关系. 本文的理论研究阐述了高压下立方氮化硼和六方氮化硼的相关性质, 为今后的实验研究提供了比较可靠的理论依据.

关键词: 氮化硼, 电子结构, 弹性性质, 光学性质**PACS:** 71.15.Mb, 71.15.Dx, 78.20.Ci, 71.20.-b**DOI:** 10.7498/aps.68.20182030

1 引言

III-V族材料的氮化硼 (Boron Nitride, BN), 有着优良的性能. 立方氮化硼 (cubic Boron Nitride, c-BN) 的硬度、弹性模量仅次于金刚石, 石墨化温度、对铁族元素的化学稳定性远远优于金刚石^[1-4], 这使它在机械加工、高温深井、地热等钻探方面有着无可比拟的优势. 从紫外光到红外光的波长范围内, c-BN 的透过率都很好^[3,5], 可用作光学窗口的保护涂层材料. c-BN 通过掺入不同的杂质元素^[2,3,6,7], 可以制作成不同类型的半导体, 在高温、高功率和高频电子设备方面具有很大的应用潜力^[8,9]; c-BN

也可以制成在紫外范围内工作的紫外 (ultraviolet, UV) 探测器和 UV 发光二极管^[3,4]. c-BN 的热导率比较高, 与 GaAs, Si 等半导体材料的热膨胀系数相近, 可用作散热封装材料^[10]. 六方氮化硼 (hexagonal Boron Nitride, h-BN) 是最轻、离子型最强的 III-V 族材料. h-BN 的熔点高^[11]、耐腐蚀^[12], 是优良的高温耐火材料. 二维的 h-BN 纳米片有很好的导热率, 在热封装材料方面有着潜在的应用价值^[13,14]. h-BN 在室温下是宽带隙半导体^[15,16], 经过掺杂的 h-BN 在微电子和光电子^[17-21]等方面有着广泛的应用. 另外, h-BN 的纳米结构可用作高导热和电绝缘的聚合复合材料的填料^[22]. 因此, c-BN 和 h-BN 的研究引起了人们的极大兴趣和广泛关注.

* 国家自然科学基金 (批准号: 11747062, 11747110)、河南省教育厅科技攻关项目 (批准号: 172102210072) 和河南省高等院校重点科研项目 (批准号: 17A140014) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jianbinggu08@163.com

目前,理论计算的准确性和可靠性都得到了极大提高,计算结果在研究领域也得到了广泛的认可和接受,很多研究者对 BN 也进行了一系列的理论研究.如:2012年,李宇波等^[23]采用密度泛函理论(density functional theory, DFT)下的平面波赝势方法,详细分析了 c-BN 不同空位的能带结构、电子态密度.2016年,王帅^[24]采用第一性原理平面波超软赝势的方法,计算了 c-BN 及其掺杂体系的电子结构、形成能和磁性性质.2017年,Lu 等^[25]采用包含色散力校正的 DFT 方法,研究了气体分子在 Co 掺杂单层 BN 表面的吸附情况.2018年,张宁超和任娟^[26]采用第一性原理方法,研究了稀土金属 La 吸附掺杂对 BN 纳米管储氢性能的影响.2006年,贾建峰和武海顺^[27]采用第一性原理计算创造性地研究了 h-BN 纳米管内含有 C 纳米管的结构与电学性质.2007年,Azevedo 等^[28]采用数值原子轨道展开价电子波函数,研究了 h-BN 不同缺陷的稳定性和形成能.2009年,Azevedo 等^[29]给出了 h-BN 电子结构和磁性性质等.2016年,颜平兰和李金^[30]采用 DFT 方法,研究了不同应变状态单原子层 h-BN 的光学性质.2017年,卢浩^[31]利用第一原理计算,得到 h-BN/Sb 在应力作用下,其间接带隙可转变成直接带隙.

综上所述,现有的研究主要涉及 BN 的结构、力学、电学等方面,很少有文献报道其热学和光学方面的内容.为此,本文采用基于 DFT 的第一性原理方法系统地计算 c-BN 和 h-BN 的结构、力学、光学、热力学和电子结构方面的性质,并与已有的计算结果和实验数据进行比较.

2 理论模型与计算方法

本文计算是在 Material Studio 软件中的 CASTEP 模块中完成的.计算时分别选用局域密

度近似(local density approximation, LDA)近似下的 CA-PZ 方法描述电子间的交互关联能,超软赝势(ultrasoft pseudopotential, USPP)描述原子核与价电子之间的相互作用,用平面波基组的方法展开电子波函数.赝势计算考虑的原子核外层电子组态为: B: $2s^2 2p^1$ 和 N: $2s^2 2p^3$.经收敛性测试,最终确定 c-BN 和 h-BN 的平面波截断能 $E_{\text{cutoff}} = 600 \text{ eV}$, K 点分别取 $11 \times 11 \times 11$ (c-BN) 和 $11 \times 11 \times 4$ (h-BN),使用自洽循环求解 Kohn-Sham 方程的能量收敛值设为 $5 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$,最大应力控制在 $2 \times 10^{-3} \text{ eV}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 以内.计算时,采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shenno(BFGS) 最小算法先对 BN 单胞中原子位置进行结构优化,使结构达到最稳定的状态,并在此基础上分别计算 c-BN 和 h-BN 的力学性质、光学性质、电子结构以及 c-BN 的热力学性质.最后,值得说明的是,本文选用模守恒赝势(norm-conserving pseudopotentials, NCPP) 和较大截断能 ($E_{\text{cutoff}} = 900 \text{ eV}$) 计算声子谱.

3 计算结果与讨论

3.1 结构性质

计算时,首先对 c-BN 和 h-BN 的晶胞进行结构优化,以寻找最稳定的结构状态,经过优化的晶格常数如表 1 所列.

由表 1 可以看出,计算结果与实验值符合较好,说明本研究可靠性比较高.为了获得表 1 中列出的理论平衡体积 V_0 ,首先计算得到 0 K 时的 $E-V$ 数据,然后用三阶 Birch-Murnaghan 状态方程拟合得到 V_0 ,相应的图形如图 1 所示.

从图 1 中可以清楚地看出, c-BN 和 h-BN 的总能量 E 都随着其体积 V 的增加,呈现出先减小后增加的趋势.在 $E-V$ 图中,当 c-BN 的体积 $V = 22.865 \text{ \AA}^3$ 时,其能量达到最小值 $E = -703.621 \text{ eV}$;

表 1 c-BN 和 h-BN 晶胞晶格常数的计算值和实验值^[6,32-39]

Table 1. Calculated and experimental value of lattice constants for c-BN and h-BN cells^[6,32-39].

结构	晶格常数/ \AA	a	c
c-BN	实验值	3.615	
	本文计算值	3.576	
	其他计算值	3.583 ^[6] , 3.627 ^[32] , 3.589 ^[33] , 3.581 ^[34] , 3.576 ^[35] , 3.583 ^[36]	
h-BN	实验值	2.504 ^[37]	6.661 ^[37]
	本文计算值	2.485	6.610
	其他计算值	2.485 ^[32] , 2.489 ^[33] , 2.489 ^[36] , 2.496 ^[38] , 2.489 ^[39] 6.491 ^[32] , 6.561 ^[33] , 6.501 ^[36] , 6.490 ^[38] , 6.501 ^[39]	

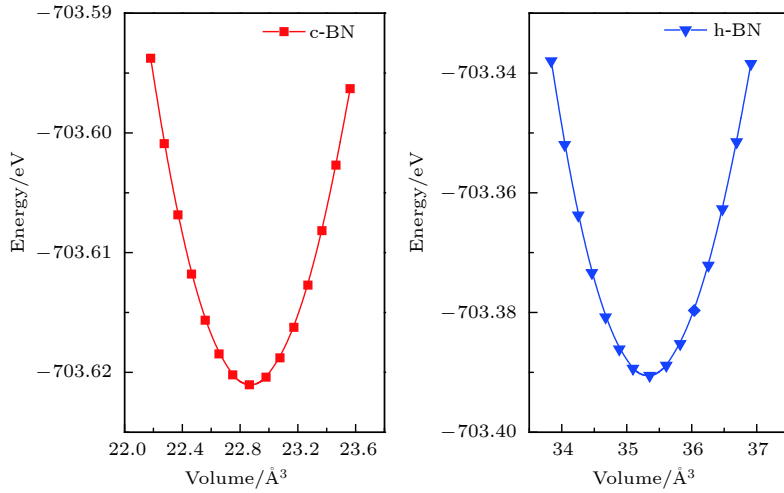


图 1 0 GPa 和 0 K 下 c-BN 和 h-BN 的总能量与晶胞体积关系

Fig. 1. Relationship between total energy and cell volume of c-BN and h-BN at 0 GPa and 0 K.

h-BN 的体积 $V = 35.352 \text{ \AA}^3$ 时, 其能量达到最小 $E = -703.391 \text{ eV}$.

3.2 力学性质

3.2.1 弹性常数

本文采用 VRH 平均算法计算晶体的弹性常数, 立方晶系和六方晶系中的体积模量 B 和剪切模量 G 分别表示为 $B = (B_V + B_R)/2$ 和 $G = (G_V + G_R)/2$, 其中的 B_V , B_R , G_V , G_R 分别为:

立方晶系

$$B_V = B_R = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}, \quad (1)$$

$$G_R = \frac{5[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]^2 C_{44} C_{66}}{6B_V C_{44} C_{66} + 2[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]^2 (C_{44} + C_{66})}. \quad (7)$$

杨氏模量 E 和泊松比 ν 由下式计算:

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad (8)$$

$$\nu = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right). \quad (9)$$

德拜温度 Θ_D 与平均声速 V_m 的关系表达式为

$$\Theta_D = \frac{h}{K} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \nu}{M} \right) \right]^{1/3} V_m \quad (10)$$

其中 h 表示普朗克常数 ($h = 6.626\ 068\ 96 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), K 表示玻尔兹曼常数 ($K = 1.380\ 650\ 5 \times 10^{-23} \text{ J/K}$), N_A 表示阿伏伽德罗常数 ($N_A = 6.022\ 140\ 82 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), n 表示每单位的原子数, M 表示每单

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}, \quad (2)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}, \quad (3)$$

六方晶系

$$B_V = \frac{2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}}{9}, \quad (4)$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} + 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}}, \quad (5)$$

$$G_V = \frac{7C_{11} + 5C_{12} + 12C_{44} + 2C_{33} - 4C_{13}}{30}, \quad (6)$$

位的质量, ρ 表示物质密度. 平均声速 V_m 的表达式为

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_s^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}}, \quad (11)$$

其中 V_s 表示横波声速, V_l 表示纵波声速, 二者又可从 Navier 方程中计算得到, 表达式为:

$$V_s = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad (12)$$

$$V_l = \sqrt{\frac{B + 4G/3}{\rho}}. \quad (13)$$

通过以上公式,得到了表 2 所列的 c-BN 和 h-BN 的弹性常数 C_{ij} 、德拜温度 Θ_D 、平均声速 V_m 、体积模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 和泊松比

ν 等相关参数,并与实验数据和现有理论值进行了比较.结果显示:两种结构的计算结果均与现有实验值和理论值符合得较好.

表 2 0 K 和 0 GPa 时, c-BN 和 h-BN 的弹性常数 C_{ij} 、德拜温度 Θ_D 和平均声速 V_m [35,36,40-46]
Table 2. Elastic constants, Debye temperature and average sound velocity of c-BN and h-BN at 0 K and 0 GPa [35,36,40-46].

方法	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{13}/GPa	C_{33}/GPa	C_{44}/GPa	Θ_D/K	$V_m/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	B	G	E	B/G	ν	
c-BN	实验值	820 ^[40]	190 ^[40]		480 ^[40]			389—407 ^[40]					
	本文计值	824.43	186.37		479.76	1929.94	11590.90	399.06	407.38	911.85	0.98	0.12	
	其他计算	823 ^[35]	185 ^[35]		479 ^[35]	1765 ^[35]	10783 ^[35]		407 ^[35]	910 ^[35]	0.975 ^[35]	0.12 ^[35]	
		824 ^[36]	193 ^[36]		476 ^[36]				403 ^[36]	404 ^[36]	0.998 ^[36]	0.12 ^[36]	
		820 ^[41]	194 ^[41]		477 ^[41]			375.923 ^[41]	409 ^[41]	854.81 ^[41]	0.97 ^[41]	0.12 ^[41]	
		815 ^[42]	194 ^[42]		494 ^[42]	1790 ^[42]		381 ^[42]	398 ^[42]		0.957 ^[42]		
		820 ^[43]	194 ^[43]		477 ^[43]								
实验值	811 ^[40]	169 ^[40]	0 ^[40]	32 ^[40]	7 ^[40]			26—335					
h-BN	811 ^[44]	169 ^[44]	0 ^[44]	27 ^[44]	8 ^[44]								
	本文计值	925.98	212.04	2.26	29.83	5.95	424.94	2928.86	142.88	98.85	240.98	1.45	0.22
	其他计算	927 ^[36]	223 ^[36]	1 ^[36]	32 ^[36]	7 ^[36]			145 ^[36]	100 ^[36]		1.45 ^[36]	0.22 ^[36]
		930 ^[42]	218 ^[42]	1 ^[42]	29 ^[42]	7 ^[42]			158 ^[42]	104 ^[42]		1.519 ^[42]	
							141 ^[45]	98 ^[45]	239 ^[45]	1.44 ^[45]	0.22 ^[45]		
	923.48 ^[46]	212.23 ^[46]	2.56 ^[46]	28.08 ^[46]	4.06 ^[46]								

利用弹性常数,可以判断具有一定空间结构的晶体的力学稳定性,根据玻恩稳定性判据,对于立方晶系有:

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0; \quad (14)$$

对于六方晶系有:

$$C_{11} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0$$

$$(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0. \quad (15)$$

通过表 2 的数据可知, c-BN 和 h-BN 都符合玻恩稳定性判据,说明二者都具有一定的力学稳定性. 维氏硬度 (H_V) 与 B, G 之间的关系为

$$H_V = 2 \left(\frac{G^3}{B^2} \right)^{0.585}. \quad (16)$$

计算得 h-BN 的维氏硬度仅为 19.094 GPa, c-BN 的维氏硬度为 68.923 GPa,与现有实验值 65 GPa 相差不大. 材料的脆性可以用 B/G 的大小粗略估算,比值大于 1.75^[47] 时认为是韧性材料,否则认为是脆性材料,由表 2 可知 c-BN 和 h-BN 均为脆性材料. 同时,泊松比 ν 的值也可以估算材料的脆性,当 $\nu < 1/3$ 时可认为是脆性材料,由表 2 可知 c-BN 和 h-BN 都是脆性材料,这与 B/G 的判断结果一致.

压力 P 在影响材料的物理性质方面起着重要的作用^[48,49],另外还计算了零温下 c-BN 和 h-BN

的弹性常数随 P 的变化关系,并将其展示在表 3 中.从表 3 可以看出,0—50 GPa 的范围内, c-BN 和 h-BN 都符合玻恩稳定性判据,说明二者都具有一定的力学稳定性. 对于可粗略判断材料脆性的 B/G ,我们发现 c-BN 和 h-BN 的 B/G 都在一直增加,即二者的韧性越来越好. c-BN 的 B/G 由 0.980 (0 GPa) 增加到 1.181 (50 GPa),而 h-BN 则由 1.445 (0 GPa) 增加到 1.729 (50 GPa). 另外, c-BN 和 h-BN 的泊松比 ν 一直递增的变化也证明了这一点.

如图 2 所示,随着 P 的增加, c-BN 和 h-BN 的弹性常数 C_{ij} 都随着 P 的增加而单调增大,这表明 c-BN 和 h-BN 的可压缩性随 P 的升高而变得越来越差. 无论是 c-BN 还是 h-BN,随着 P 的变化 C_{11} 的变化都是最明显的,这说明 C_{11} 对 P 最为敏感.

3.2.2 声子谱

晶格动力学规定,若结构给定,那么所有该结构的简正振动模的频率都为有限实值^[50],也就是说不应该出现虚频. 对于 Brillouin 区的任一波矢,若声子频率出现虚数,则说明该结构在此条件下属于亚稳态,将最终被能量更低的稳定结构取代. 计算得到 c-BN 和 h-BN 结构的声子谱如图 3 所示,

表 3 0 K 时, 压力 P 对 c-BN 和 h-BN 的弹性常数 C_{ij} , B , G 的影响
Table 3. Effect of pressure on the elastic constants of c-BN and h-BN at 0 K.

	P/GPa	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{13}/GPa	C_{33}/GPa	C_{44}/GPa	B/GPa	G/GPa	ν
c-BN	0	824.43	186.374			479.76	399.06	407.38	0.119
	5	830.11	185.83			493.23	400.59	415.80	0.124
	10	889.09	226.27			527.81	447.21	437.96	0.130
	15	911.61	241.91			540.63	465.15	446.14	0.137
	20	932.97	257.00			552.40	482.33	453.61	0.142
	25	954.49	272.25			563.79	499.66	460.89	0.147
	30	975.51	287.24			574.81	516.66	467.91	0.152
	35	996.42	302.42			585.82	533.75	474.82	0.157
	40	1017.22	596.23			317.36	550.65	481.48	0.161
	45	1037.37	332.13			606.51	567.21	487.92	0.166
h-BN	0	925.98	212.04	2.26	29.8	5.95	142.88	98.85	0.219
	5	1031.35	249.81	5.35	63.99	8.14	176.61	112.09	0.228
	10	1148.41	283.48	26.06	132.72	26.16	231.48	145.44	0.240
	15	1200.62	306.01	39.36	160.84	34.24	256.67	158.80	0.244
	20	1246.22	327.55	53.25	187.08	42.77	280.31	171.49	0.246
	25	1287.16	348.45	67.73	211.76	51.53	302.83	183.49	0.248
	30	1320.57	372.62	82.18	236.37	60.42	324.77	194.15	0.251
	35	1353.78	393.22	96.91	259.96	69.28	345.92	204.72	0.253
	40	1385.71	412.37	111.71	283.31	78.45	366.65	215.30	0.254
	45	1414.63	431.89	126.68	306.37	87.53	386.99	225.13	0.256
50	1445.81	447.45	141.74	328.44	96.53	406.75	235.27	0.258	

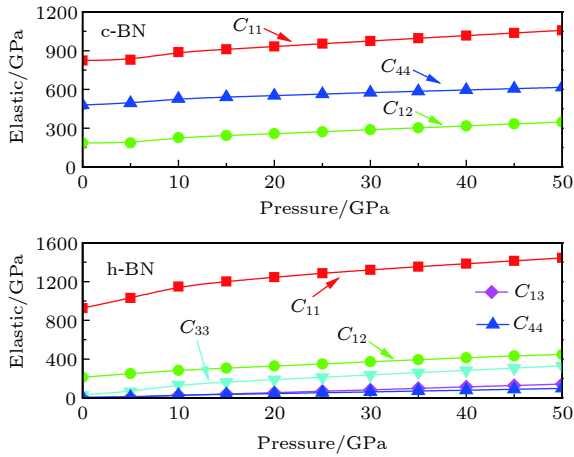


图 2 0 K 时, 压力对 c-BN 和 h-BN 的弹性常数的影响
Fig. 2. Effect of pressure on the elastic constants of c-BN and h-BN at 0 K.

在 c-BN 结构的 Brillouin 区中任一波矢的声子频率都没有出现虚数, 这说明其具有声子稳定性. 反观 h-BN 结构, 在 Brillouin 区的 K 点到 M 点区域内, 有虚频声子出现, 这说明 h-BN 声子不稳定, 可知 h-BN 在零温零压时处于亚稳态.

3.3 热力学

热力学性质在材料研究方面具有潜在的意义, 晶体的热力学性质受外界温度 T 和压力 P 的影响很大 [51]. 利用德拜模型 [52] 计算 c-BN 的热膨胀系数 α 、晶格体积的变化 V/V_0 、比热容 C_V 、德拜温度 Θ_D 、格林艾森系数 γ 等参数. 当考虑声子效应时, 非平衡条件下的吉布斯函数 $G^*(V, P, T)$ 可以表示为

$$G^*(V, P, T) = E(V) + pV + A[\Theta_D(V), T], \quad (17)$$

其中 $E(V)$ 表示每个单胞的总能量, pV 表示恒静压条件, Θ_D 表示德拜温度, A 表示亥姆霍兹自由能, 由下式给出:

$$A(\Theta_D, T) = nKT \left[\frac{9\Theta_D}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\Theta_D/T} \right) - D(\Theta_D/T) \right], \quad (18)$$

其中 $D(\Theta_D/T)$ 表示德拜积分, n 表示每单位中的

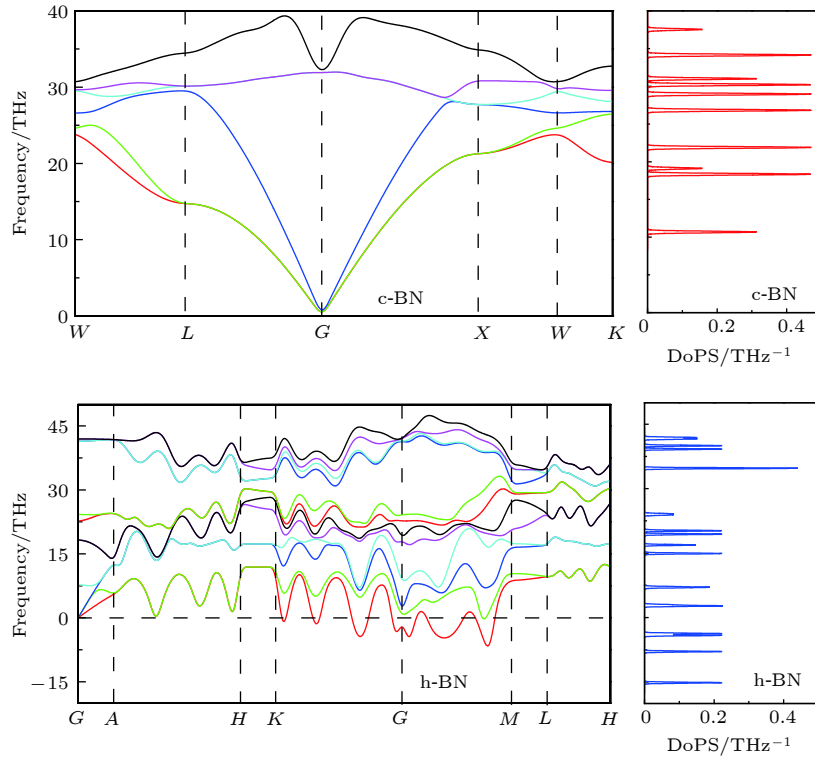


图3 0K和0GPa时c-BN和h-BN的声子谱和声子色散

Fig. 3. Phonon spectrum and density of phonon states of c-BN and h-BN at 0 K and 0 GPa.

原子数, K 表示玻尔兹曼常数. 若 B_S 表示静态压缩绝热近似的体积模量, 则有

$$B_S \approx B(V) = V \left[\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right]. \quad (19)$$

而关于体积 V 的非平衡吉布斯函数 $G^*(V, P, T)$ 可以表示为

$$\left[\frac{\partial G^*(V, p, T)}{\partial V} \right]_{p, T} = 0. \quad (20)$$

通过求解方程 (20), 可以得到热力学状态方程. 等温体积弹性模量 B_T 、热容 C_V 和热膨胀系数 α 的计算方程式为:

$$B_T(p, T) = V \left[\frac{\partial^2 G^*(V, p, T)}{\partial V^2} \right]_{p, T}, \quad (21)$$

$$C_V = 3nk \left[4D(\Theta_D/T) + \frac{3(\Theta_D/T)}{1 - e^{\Theta_D/T}} \right], \quad (22)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V}, \quad (23)$$

其中 γ 为

$$\gamma = \frac{d \ln \Theta_D(V)}{d \ln V}. \quad (24)$$

c-BN 标准元胞体积 V/V_0 随温度和压力的变化如图 4 所示. 由图 4(a) 可以看出, 压力 P 一定时,

0 GPa 时 V/V_0 的值不随温度 T 发生改变; 大于 0 GPa 时, V/V_0 的值随 T 的升高而减小. 从图 4(b) 中可以看出, V/V_0 对 P 的变化更敏感, 并且 P 越大、 T 越高 (0 GPa 除外), V/V_0 的变化越明显, 也就是说 c-BN 正变得越来越难以被压缩, 这与弹性常数分析得到的结果是一致的.

热容 C_V 是晶体的关键物理参数, 它提供晶体振动和传热过程的一些重要信息. 如图 5(a) 所示, 在温度不变时, 除 0 K 不发生变化外, C_V 随着 P 的增大而减小, 但减小量很小. 从图 5(b) 可以清楚地看出, 随着温度的增加, C_V 的增加量逐渐变小, 这可以从 C_V 关于 T 的斜率逐渐减小看出. 这是由于在较高温度区域, C_V 的非谐波效应受到抑制. 具体来说, 当 T 小于 800 K 时, C_V 很大程度上取决于 T , 这是使用德拜模型的结果, 在较高温度区域, C_V 的非谐波效应受到抑制, C_V 的增加量逐渐减小, 并最终趋于零. 也就是说, 随着 T 的持续增长, C_V 遵循德拜定律, 并接近 Dulong-Petit 极限.

固体的热膨胀反映了晶体结合的非谐波效应, 对于非立方对称性晶体, 其热膨胀通常是各向异性的 [53]. 由图 6(a) 可以看出, T 恒定时, c-BN 的热膨胀系数 α 随着 P 的增加, 除了 0 GPa 一直为 0 外,

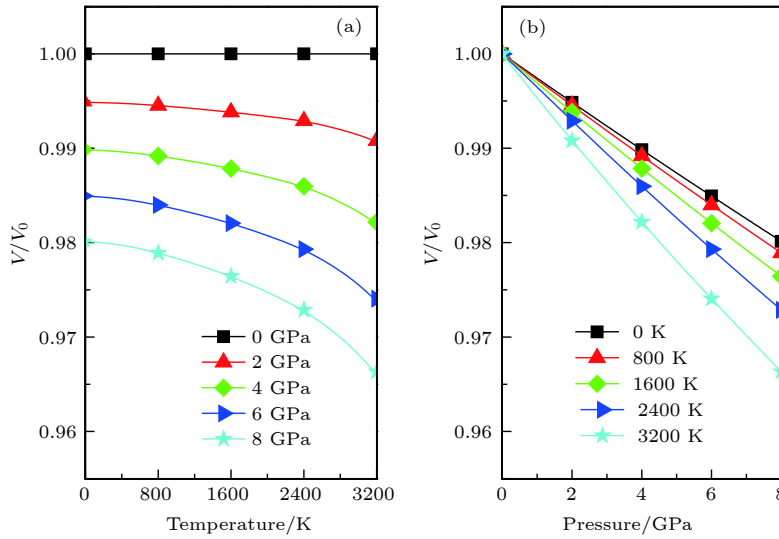


图 4 温度 (a) 和压力 (b) 对 c-BN 标准元胞体积 V/V_0 的影响

Fig. 4. The normalized primitive cell volume V/V_0 versus temperature (a) and pressure for the c-BN.

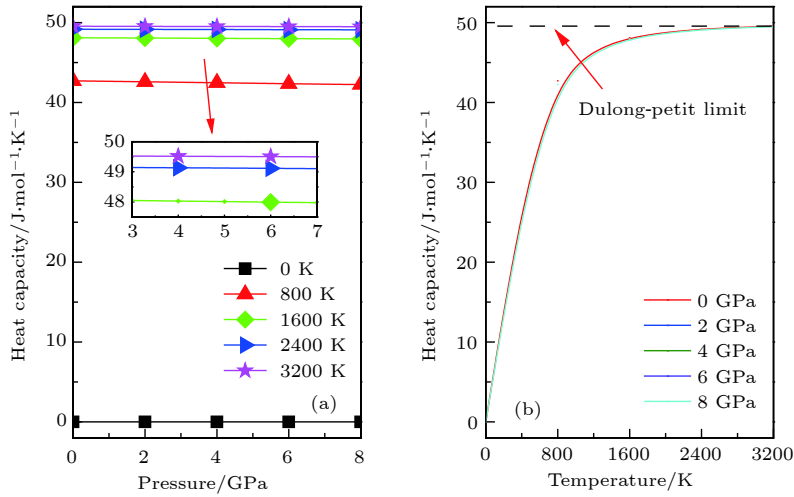


图 5 c-BN 比热容 C_V 与压力 (a) 和温度 (b) 之间的关系

Fig. 5. The heat capacity C_V versus temperature and pressure for the c-BN.

其他都逐渐减小, 且变化越来越缓和; 这是由于非谐波效应随压力升高而变弱导致的. 如图 6(b) 所示, 低温区的 α 随温度 T 几乎呈指数的上升趋势, 而随着 T 的升高, 这种上升趋势逐渐缓和, 直到趋近于线性关系, 这也是非谐波效应随温度升高而变弱导致的. 图 6 也揭示了 T 对 α 的影响远大于 P , 这表明 T 对晶格非谐波效应影响较大.

德拜温度 Θ_D 是材料的基本参数, 与许多物理性质密切相关, 当温度低于 Θ_D 时, 晶格的振动激发主要来自于声子振动. 本文计算的 Θ_D 在 0 K 和 0 GPa 时为 1464.2 K, 从图 7(a) 可以看出, 在 T 一定时, c-BN 的德拜温度 Θ_D 随着 P 的增加几乎呈线性增大, 这意味着声子振动激发的频率随

P 的增加而增大. 如图 7(b) 所示, 在 P 一定的情况下, Θ_D 随着 T 的增加而减小, 且在相同的压力间隔下减小速度加快, 且二次函数能够很好地拟合 Θ_D 与 T 的关系.

格林艾森系数 γ 反映晶格的非谐波效应程度, 从图 8(a) 可以看出, 在 T 一定的情况下, c-BN 的 γ 随 P 的增加逐渐减小, 即非谐波效应降低, 且在高温区域比低温区域减小得更快. 从图 8(b) 可以看出, 在 P 一定的情况下, c-BN 的 γ 随 T 的增加而增大, 即非谐波效应升高. 图 8 也说明 P 对非谐波效应的影响程度大于 T . γ 越高, 原子间作用力越大, 换言之, 晶胞的体积也就越小, 这可以从 V/V_0 (图 4) 关于 T 的变化以及弹性常数的计算分

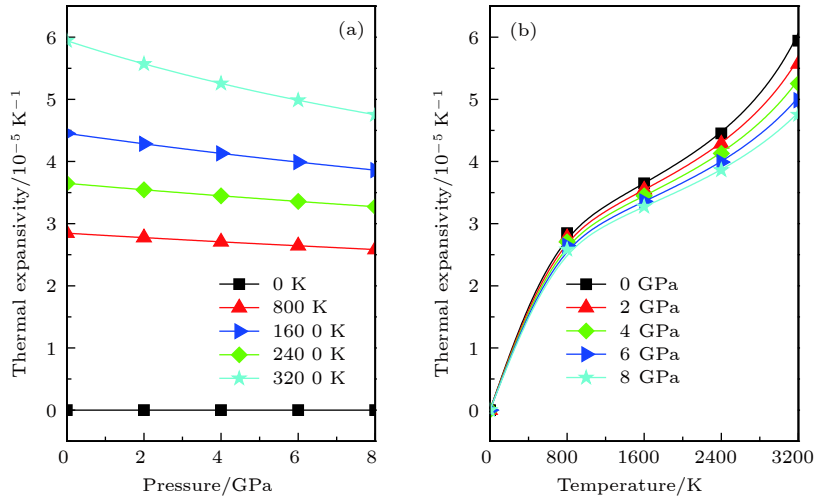


图 6 c-BN 的热力学膨胀系数 α 与压力 (a) 和温度 (b) 的关系

Fig. 6. The thermodynamic expansivity α versus pressure (a) and temperature (b) for the c-BN.

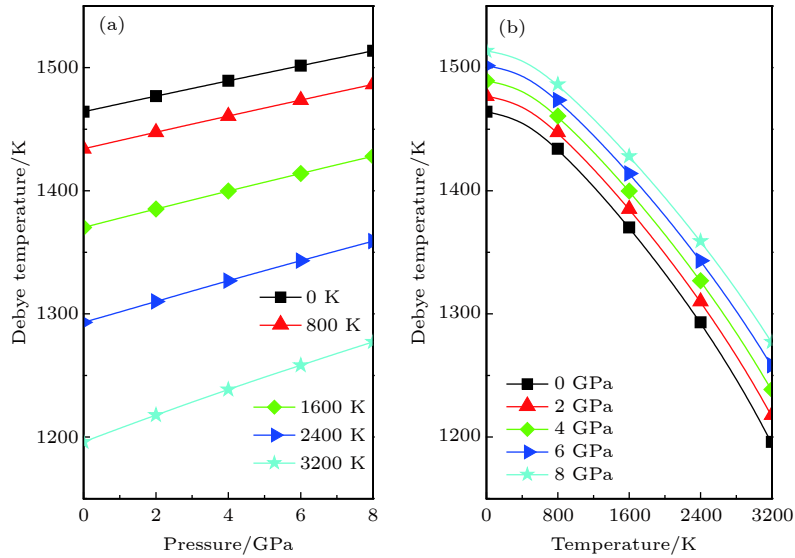


图 7 c-BN 的德拜温度 θ_D 与压力 (a) 和温度 (b) 的关系

Fig. 7. The Debye temperature θ_D versus pressure (a) and temperature (b) for the c-BN.

析中得知.

3.4 电子结构

能带结构和态密度 (density of states, DOS) 对于分析材料的物理性质至关重要 [54,55]. 如图 9 所示, 本文计算了零温零压时 c-BN 和 h-BN 沿 Brillouin 区高对称点方向的能带结构. 在 c-BN 和 h-BN 能带结构的计算中, 选取了费米能级 E_F 附近 $-25 \sim 25$ eV 的能带结构 (E_F 为 0 eV, 在图 9 中用黑色实线标出), 计算的带隙宽度如表 4 所列.

如图 9 所示, c-BN 价带的顶点在 G 点, 而导带的底点在 X 点, 即价带的最高点与导带最低点不在同一点, 故 c-BN 属于间接带隙; 同样, h-BN

价带的最高点在 K 点附近, 而导带的最低点在 M 点附近, h-BN 也属于间接带隙. 在 c-BN 能带结构中, 有价带在 G 点附近穿过 E_F 进入导带, 这说明 E_F 附近存在自由电子, 使得 c-BN 表现出一定的金属性质; 同样, h-BN 的能带结构中, 在 H, K 两点附近也有价带穿过 E_F 进入导带, h-BN 也表现出一定的金属性质. 结合表 4 中的计算结果可知: c-BN 和 h-BN 的带隙宽度分别为 4.391 和 4.071 eV, 均大于 2.2 eV, 故 c-BN 和 h-BN 都可归为宽带隙半导体. 同时, 由表 4 可以看出, 本文的计算结果与现有理论值和实验值之间的差异均在 30% 左右, 这是由于 DFT 计算的是基态近似的结果, 而在真实体系中的能隙属于激发态, 这在计算

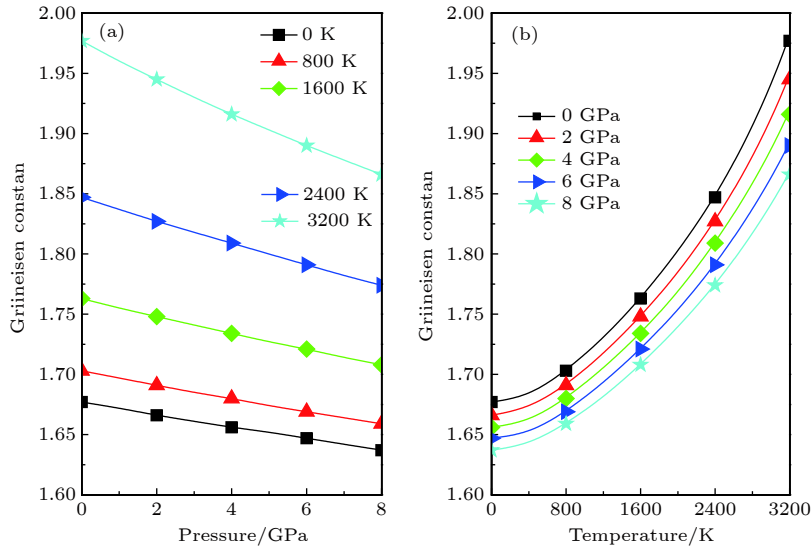


图 8 c-BN 的格林艾森系数 γ 与压力 (a) 和温度 (b) 的关系

Fig. 8. The Grüneisen parameter γ versus pressure (a) temperature and (b) for the c-BN.

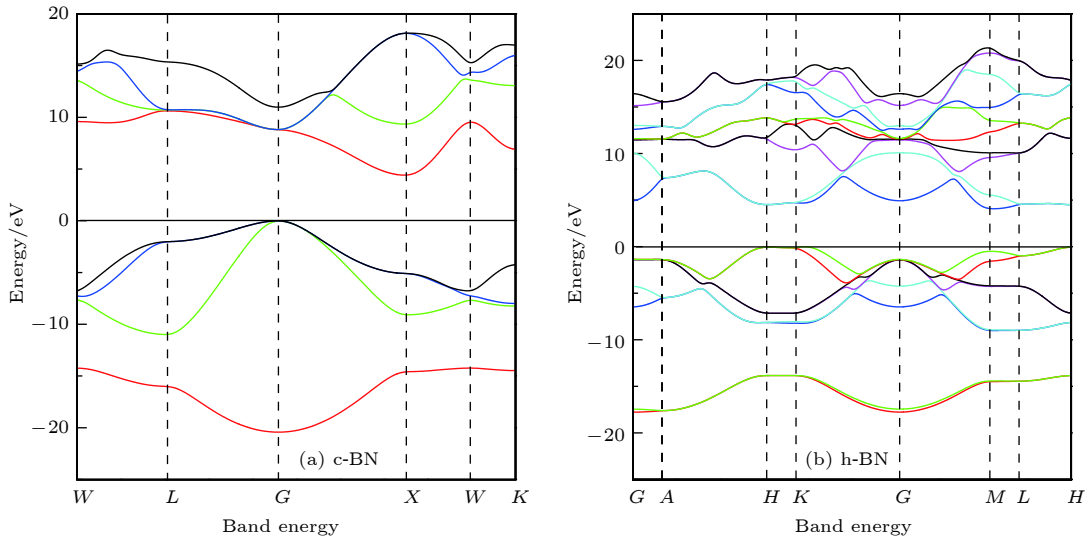


图 9 0 GPa 和 0 K 下 c-BN (a) 和 h-BN (b) 的能带结构

Fig. 9. Band structures for c-BN (a) and h-BN (b) at 0 GPa and 0 K.

表 4 c-BN 和 h-BN 的带隙宽度 [33,50–57]

Table 4. Bandgap of c-BN and h-BN [33,50–57].

E_g/eV	c-BN			h-BN		
	实验	本文计算	其他计算	实验	本文计算	其他计算
	5.38 [56]	4.391	4.11 [57]	5.955 [58]	4.071	3.378–4.194 [59]
			4.81 [33]			4.01 [33]
			4.24 [60]			4.07 [62]
			4.67 [61]			4.95 [63]

材料界是普遍存在的现象,并不影响人们对 c-BN 和 h-BN 电子结构的分析和研究.

态密度是用来描述固体中电子能级的物理量, DOS 峰值的尖锐程度反映了该区域相互作用的强

弱 [51,54,64]. 为了进一步了解 c-BN 和 h-BN 的电子结构特性,计算了零温零压时的总 DOS 和分波态密度 (partial density of states, PDOS).

如图 10(a) 所示, c-BN 由 B 的 2s2p 和 N 的

2s2p 轨道杂化而成, B 和 N 对 c-BN 的总 DOS 几乎同时开始贡献. c-BN 的 DOS 中, B 的 2s 轨道和 N 的 2p 轨道在相同能量处存在多个能量重合, 可以明显看出 B 和最近的 N 之间形成的是 sp^3 杂化的共价键. c-BN 有 3 个连续区域, 分别对应着能带图 9(a) 中的 3 个带隙. c-BN 的 3 个连续区域分别是: 价带底的 $-20.781 \sim -13.912$ eV, 对应于能带图中价带的最下面一条, 主要来源于 B 的 2s 和 N 的 2p 轨道; 价带上部的 $-11.161 \sim 0.215$ eV, 对应于能带图中价带的其他三条, 主要来源于 B 的 2p 和 N 的 2p 轨道, 可以看出 B 的 2p 轨道贡献最大, 其局域性也最强; 导带的 $4.809 \sim 18.273$ eV, 对应于能带图中的导带, 主要来源于 B 的 2p 和 N 的 2s2p 轨道. 同样地, 从图 10(b) 中可以看出, h-BN 的总 DOS 也由 B 的 2s2p 和 N 的 2s2p 轨道杂化而成, 且几乎同时开始贡献, B 和最近的 N 之间形成的则是 sp^2 杂化的共价键. h-BN 也同样存在与图 9(b) 相对应的 3 个连续区域, 分别是: 价带底的 $-18.118 \sim -13.377$ eV, 对应于能带图中价带的最下面两条, 主要来源于 N 的 2s 和 B 的 2p 轨道; 价带上部的 $-9.451 \sim 0.451$ eV, 主要来源于 B 的 2p 和 N 的 2p 轨道, 对应于能带图中价带的其他能带, 可以看出 N 的 2p 贡献最大, 其局域性也最强; 导带的 $3.726 \sim 21.302$ eV, 对应于能带图中的导带, 主要来源于 B 的 2s2p 轨道. E_F 位于峰和谷之间的位置, 可以定性地表明材料的稳定性和导电性. 在 E_F 处, c-BN 和 h-BN 的总 DOS 均不为零, 因

此, 两者的成键类型主要为共价键, 但其中还有一些离子成分参与, 说明均有一定的金属性质.

比较 c-BN 和 h-BN 的总 DOS 可以发现: c-BN 的价带较宽而导带较窄, h-BN 的导带较宽而价带较窄. c-BN 的每个连续区域的 DOS 的峰值都比较尖锐, 说明局域性较强, B, N 之间的相互作用较强; sp^3 轨道杂化的空间结构和较强的共价键, 使得 c-BN 在硬度、化学惰性和热稳定性等方面有着优良的性能. h-BN 在价带的局域性较强, 而在导带的 DOS 峰带隙较宽, 趋势相对比较平滑, B, N 之间的相互作用较弱; 相对于 c-BN 稳定性较差, 在外部环境发生变化时, 其结构会发生相应的改变; sp^2 轨道杂化的空间平面结构使得其沿 c 轴方向强度较差, 这和前面所述一致.

3.5 光学性质

当光照到物体表面时, 随着入射光频率 ω 的变化, 其光学性质会发生一定的变化, 主要表现在对光的折射率 n 、反射率 R 、干涉、衍射以及对光的吸收 I 、色散等. 光具有波粒二象性, 当光在介质中传播时, 光子的电场扰动使介质中的电子发生跃迁, 这需要用复介电函数进行描述:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (25)$$

其中 ω 表示入射光的频率, $i\varepsilon_2(\omega)$ 表示复介电函数的虚部, i 表示虚数单位, $\varepsilon_1(\omega)$ 表示复介电函数的实部, 可以利用 Kramers-Kronig 方程求解:

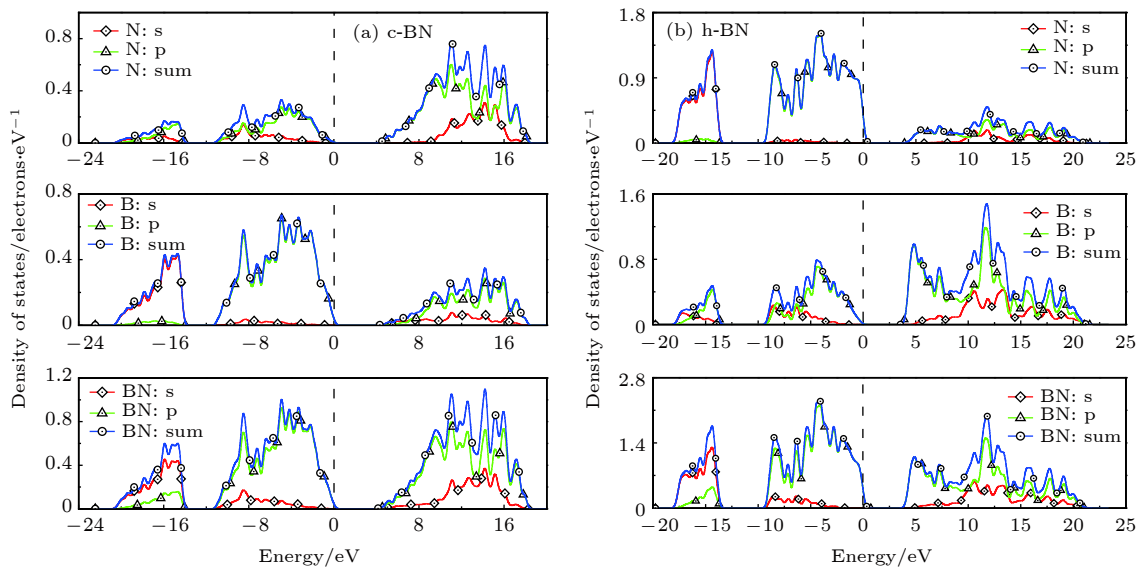


图 10 0 GPa 和 0 K 下 c-BN 和 h-BN 的态密度

Fig. 10. Density of states for c-BN and h-BN at 0 GPa and 0 K.

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2}{m^2\omega^2} \sum_{V, C_{BZ}} \int d^3K \frac{|e \cdot M_{CV}(K)|^2}{\pi} \times \delta[E_C(K) - E_V(K) - \hbar\omega], \quad (26)$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{m^2} \frac{\sum_{V, C_{BZ}} \int d^3K \frac{|e \cdot M_{CV}(K)|^2}{\pi [E_C(K) - E_V(K)]^2} \times h^3}{[E_C(K) - E_V(K)]^2 - \hbar^2\omega^2}, \quad (27)$$

其中 m 表示自由电子的质量, e 表示自由电子的电荷量 ($e = 1.602\ 177\ 33 \times 10^{-19}$ C), C 表示物质组成的导带, V 表示物质组成的价带, $E_C(K)$ 表示导带上的本征能级, $E_V(K)$ 表示价带上的本征能级, BZ 代表第一布里渊区, K 表示倒格子, \hbar 表示普朗克常数, $|e \cdot M_{CV}(K)|$ 表示动量跃迁矩阵元, 有了复介电函数便可以计算出其他光学性质.

光从一种介质进入另一种介质时, 会在介质的表面发生反射和折射, 光的折射率与复介电函数之间存在以下关系:

$$\varepsilon_1 = n^2(\omega) - k^2(\omega), \quad (28)$$

$$\varepsilon_2 = 2n(\omega)k(\omega), \quad (29)$$

其中 $n(\omega)$ 表示折射率, $k(\omega)$ 表示消光系数. 在光的反射过程中, 介质表面反射光的能量与接受光能量的比值, 可以用光的反射率 R 描述:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} + 1} \right|^2. \quad (30)$$

光在介质中传播时, 能量会发生变化, 光在介质中传播的光强度减弱的百分比可以用吸收系数 I 来表示:

$$I(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}. \quad (31)$$

光电子在均匀介质中会以某一恒定速度 v 传播, 其能量会发生改变, 造成一定损失, 可以用损失函数 L 来表示其损失量:

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}. \quad (32)$$

当光照射到材料表面时, 会引起材料电导率的改变, 这种由光照引起的电导率称为光电导, 其与介电函数的关系式为

$$\sigma(\omega) = -i \frac{\omega}{4\pi} [\varepsilon(\omega) - 1]. \quad (33)$$

复介电函数是描述固体的能带结构和光学线性响应关系的函数, 它在晶体电子结构和能带间跃迁之间起着连接桥梁的作用, 它可以解释一些材料的光学现象. c -BN 和 h -BN 结构的复介电函数实部和虚部随入射光能量 E_{in} 的变化如图 11 所示.

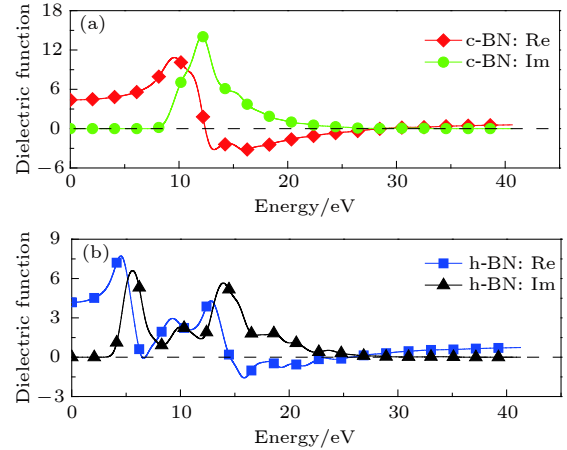


图 11 0 K 和 0 GPa 时 c -BN 和 h -BN 的复介电函数

Fig. 11. Complex dielectric functions of c -BN and h -BN at 0 K and 0 GPa.

由图 11 可知, 入射光能量 $E_{in} = 0$ 时, c -BN 和 h -BN 的介电常数 ε_0 (单位: $C^2 \cdot N^{-1} \cdot m^{-2}$) 分别是 4.385 和 4.180, 因此 c -BN 和 h -BN 的屏蔽性都比较强. 在低能区域, c -BN 的复介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ (图 11(a) 中的 Im) 在 E_{in} 达到 6.942 eV 时开始上升, 即 c -BN 的吸收边界为 6.942 eV, 这是由价带穿越费米能级 E_F 导致的, 说明 c -BN 具有一定的导电性, 这和前面电子结构的分析结果相同. h -BN 的复介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ (图 11(b) 中的 Im) 和 c -BN 类似, 在低能区一直趋于 0, h -BN 的吸收边界为 2.797 eV, 同样也具有一定的金属特性.

吸收系数 I 和复介电函数的虚部 ε_2 密切相关, 如图 12 所示. 可以看出, c -BN 的吸收峰要明显高于 h -BN 的吸收峰. 吸收峰的较高能量主要源自于带间电子跃迁, c -BN 和 h -BN 有如此高的吸收系数, 主要是由电子从价带向导带跃迁导致的.

c -BN 和 h -BN 的反射率 R 如图 13 所示, 入射光能量 $E_{in} = 27.083$ eV 时, c -BN 的反射率达到最大值 $R = 0.859$. 显然, c -BN 的反射能力明显优于 h -BN, 在 40 eV 以上的高能区, c -BN 和 h -BN 的反射率 R 均几乎为 0. c -BN 的 R 在 29.5 eV 左右

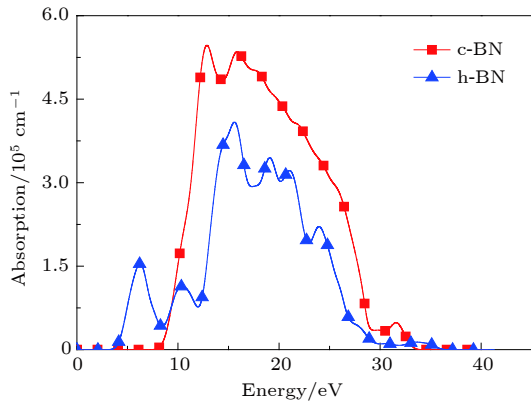


图 12 0 K 和 0 GPa 时 c-BN 和 h-BN 的吸收系数
Fig. 12. Absorption coefficients of c-BN and h-BN at 0 K and 0 GPa.

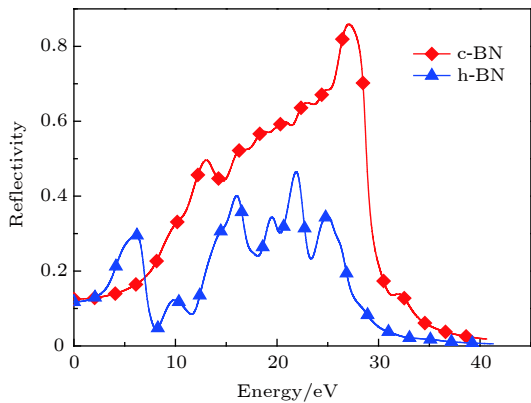


图 13 0 K 和 0 GPa 时 c-BN 和 h-BN 的反射率
Fig. 13. Reflectivity of c-BN and h-BN at 0 K and 0 GPa.

急剧下降, 说明对于不同频率的入射光, 材料的响应性能变化较大.

c-BN 和 h-BN 的光折射率 n 和消光系数 k 随入射光能量 E_{in} 的变化关系如图 14 所示, 可以看出与对应的复介电函数变化趋势几乎相同. $E_{in} = 0$ 时, c-BN 和 h-BN 的静态折射率 $n(0)$ 分别是 2.094 和 2.045, h-BN 的 $n(0)$ 略小于 c-BN, 这与静态介电常数类似. 由复介电函数和折射率、消光系数的关系 (28) 式和 (29) 式可知, $\epsilon_1(\omega)$ 和 $\epsilon_2(\omega)$ 在上升和下降过程中斜率最大的地方分别对应着 $n(\omega)$ 和 $k(\omega)$ 的峰和谷.

c-BN 在 $E_{in} = 12.415$ eV 时, n, k 相等, 约为 2.6, 此时的 $\epsilon_1 = 0$; 当 $\epsilon_1 < 0$, 即 $n < k$ 时, 通过对比图 13 中的 c-BN 的反射率 R 可知此时 R 比较大, 说明在此频率范围内光几乎不能在固体中传播; 当 n 随着 E_{in} 的增加而增大时, c-BN 表现为正常色散特性, 反之则表现为反常色散特性. 对于 h-BN 则比较复杂, 可以看出其 n 和 k 曲线有 4 次交

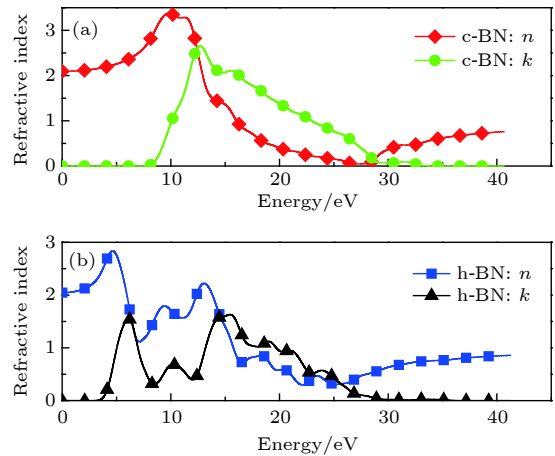


图 14 0 K 和 0 GPa 时 c-BN 和 h-BN 的折射率和消光系数
Fig. 14. Refractive index and extinction coefficient of c-BN and h-BN at 0 K and 0 GPa.

又, 这和 h-BN 有 4 次 $\epsilon_1 = 0$ 相符合; 在较高能量段, 当 $\epsilon_1 < 0$, 即 $n < k$ 时, 其 R 也比较大, 光也很难在其内部通过. 无论是 c-BN 还是 h-BN, 在高频能量范围内 ($E_{in} > 30$ eV), k 几乎为 0, 这说明光在其内部传播不会衰减, 也就是说能量不会减小, 此时 c-BN 和 h-BN 在高频区内很难吸收光.

损失函数 L 描述的是光电子在均匀电介质中穿过时的能量损失情况, c-BN 和 h-BN 的损失函数 L 如图 15 所示, c-BN 和 h-BN 都有明显的能量损失峰, 分别出现在 $E_{in} = 28.648$ eV 和 $E_{in} = 26.232$ eV 处, 对应的 L 分别为 30.112 和 5.662. 值得注意的是, c-BN 的峰值明显大于 h-BN, 且更加尖锐, 这说明 c-BN 在峰值处随 E_{in} 变化更加敏感. 结合图 13 和图 14 的变化曲线可以看出, 在该峰处对应的反射率 R 迅速下降. L 的变化比较大是由于带间的相互作用比较强; 反之, 则带间相互作用

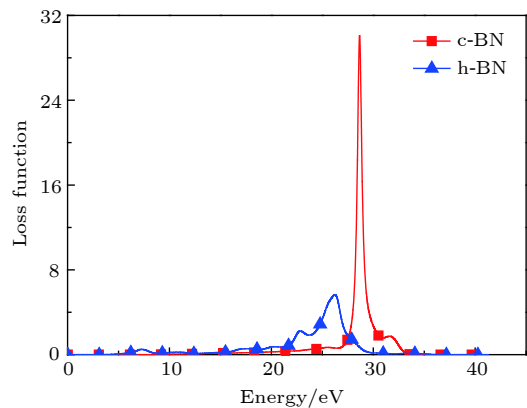


图 15 0 K 和 0 GPa 时 c-BN 和 h-BN 的损失函数
Fig. 15. Loss function of c-BN and h-BN at 0 K and 0 GPa.

较弱。

通过前面能带的分析可以知道, c-BN 和 h-BN 均为间接带隙半导体, 在半导体的光吸收过程中, 电子的跃迁会产生光电导现象. c-BN 和 h-BN 的光电导率 σ 如图 16 所示, c-BN 和 h-BN 的光电导实部 (Re) 在低能区 (c-BN: $E_{\text{in}} < 6.961$ eV, h-BN: $E_{\text{in}} < 2.942$ eV) 和高能区 (c-BN: $E_{\text{in}} > 34.075$ eV, h-BN: $E_{\text{in}} > 36.679$ eV) 趋近于 0. c-BN 和 h-BN 分别在 $E_{\text{in}} = 12.185$ eV 和 $E_{\text{in}} = 14.029$ eV 处达到峰值 20.697 和 9.567 fs^{-1} , c-BN 的峰值明显大于 h-BN, 而 h-BN 有两个较明显的峰. c-BN 的虚部可以分为两部分, 在 $E_{\text{in}} < 12.286$ eV 时为负, $E_{\text{in}} > 12.286$ eV 时为正; h-BN 相对复杂, 但基本上是在 $E_{\text{in}} < 14.133$ eV 时为负, $E_{\text{in}} > 14.133$ eV 时为正. c-BN 和 h-BN 在正负分界处附近的变化都十分明显。

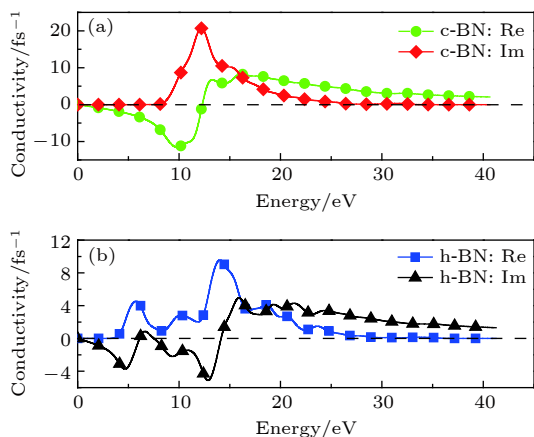


图 16 0 K 和 0 GPa 时 c-BN 和 h-BN 的光电导率
Fig. 16. Conductivity of c-BN and h-BN at 0 K and 0 GPa.

4 结 论

本文采用基于 DFT 第一性原理和 LDA 近似方法, 对 c-BN 和 h-BN 的结构进行了几何优化, 得到了其能量最低结构, 并计算了两种结构的相关性质, 得到以下结论: 1) 经过几何优化, c-BN 和 h-BN 得到稳定结构的晶格常数分别为 3.576 和 2.504, 6.610 Å; 2) 通过研究零压下的力学性质可知: c-BN 和 h-BN 的弹性常数均满足玻恩稳定性判据, 而 h-BN 的声子图谱出现了虚频, 说明零温零压下 c-BN 为稳定结构, 而 h-BN 为亚稳定结构; 通过对弹性模量和泊松比的分析, 得到了 c-BN 和 h-BN 均为脆性材料且 c-BN 的硬度要大于

h-BN; 3) 通过研究 c-BN 在不同温度、不同压力下的热力学性质可知: c-BN 的晶胞体积随着温度和压力的增大越来越难被压缩; 热熔在高温时符合德拜定律并接近 Dulong—Petit 极限; 4) 通过对电子结构的研究可知: c-BN 和 h-BN 均为间接带隙半导体, 带隙宽度分别是 4.391 和 4.071 eV; 再结合态密度可以看出, c-BN 和 h-BN 均表现出部分金属性质; c-BN 局域性要强于 h-BN, 即 c-BN 的稳定性更好; 5) 通过对光学性质的研究可知: c-BN 的反射率和吸收系数在很大频率范围内都大于 h-BN, 且对入射光响应性能变化较大; 同时, 由折射率、消光系数、损失函数和光电导性得知: c-BN 和 h-BN 在高压区内很难吸收光, c-BN 和 h-BN 在很大的频率范围内, 对入射光的通过性都很好。

感谢中原工学院材料模拟与计算中心实验室, 对本文相关计算资源的帮助和支持。

参考文献

- [1] Xu B, Shi Y P, Lv M Z, Guo Q H 2016 *J. Synthetic Cryst.* **45** 2198 (in Chinese) [许斌, 时永鹏, 吕美哲, 郭全海 2016 *人工晶体学报* **45** 2198]
- [2] Pallas A, Larsson K 2014 *Mol. Plant-Microbe Interact.* **13** 1034
- [3] Bello I, Chong Y M, Ye Q, Yang Y, He B, Kutsay O, Wang H E, Yan C, Jha S K, Zapfen J A, Zhang W J 2012 *Vacuum* **86** 575
- [4] Bello I, Chan C Y, Zhang W J, Chong Y M, Leung K M, Lee S T, Lifshitz Y 2005 *Diamond Relat. Mater.* **14** 1154
- [5] Yin H, Zhao Y 2015 *Superhard Mater. Eng.* **27** 49 (in Chinese) [殷红, 赵艳 2015 *超硬材料工程* **27** 49]
- [6] Nose K, Yang H S, Yoshida T 2005 *Diamond Relat. Mater.* **14** 1297
- [7] Ying J, Zhang X W, Yin Z G, Tan H R, Zhang S G, Fan Y M 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 312
- [8] Tian Y J, Xu B, Yu D L, Ma Y M, Wang Y B, Jiang Y B, Hu W T, Tang C C, Gao Y F, Luo K, Zhao Z S, Wang L M, Wen B, He J L, Liu Z Y 2013 *Nature* **493** 385
- [9] Gong H R, Wang Q, Chen L, Xiong L 2017 *J. Phys. Chem. Solids* **104** 276
- [10] Era K, Mishima O, Wada Y, Tanaka J, Yamaoka S 1988 *Appl. Phys. Lett.* **53** 962
- [11] Duan X M, Yang Z H, Chen L, Tian Z, Cai D L, Wang Y J, Jia D C, Zhou Y 2016 *J. Eur. Ceram. Soc.* **36** 3725
- [12] Gao S T, Li B, Li D, Zhang C R, Liu R J, Wang S Q 2018 *Bull. Chin. Ceramic Soc.* **37** 1929 (in Chinese) [高世涛, 李斌, 李端, 张长瑞, 刘荣军, 王思青 2018 *硅酸盐通报* **37** 1929]
- [13] Ouyang T, Chen Y P, Xie Y E, Yang K K, Bao Z G, Zhong J X 2010 *Nanotechnology* **21** 245701
- [14] Lin Z, McNamara A, Liu Y, Moon K, Wong C P 2014 *Compos. Sci. Technol.* **90** 123
- [15] Haubner R, Wilhelm M, Weissenbacher R, Lux B 2002 *Struct. Bond.* **6** 1539

- [16] Liu J, Hu R, Fan Z Q, Zhang Z H 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 238501 (in Chinese) [刘娟, 胡锐, 范志强, 张振华 2017 物理学报 **66** 238501]
- [17] Gao B L, Dang C, Wang Y, Wang B 2018 *Chin. J. Lumin.* **39** 1252
- [18] Weng Q H, Wang X B, Wang X, Bando Y, Golberg D 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 3989
- [19] Shayeganfar F, Shahsavari R 2016 *Carbon* **99** 523
- [20] Zhou J, Wang Q, Sun Q, Jena P 2010 *Phys. Rev. B* **81** 085442
- [21] Hou G H, Jiang Q L 2014 *J. Jilin Univ.: Inf. Sci. Ed.* **32** 284 (in Chinese) [侯国华, 姜麟麟 2014 吉林大学学报(信息科学版) **32** 284]
- [22] Zheng H, Liu M X, Yan H, Yan W, Chu Z D, Bai K K, Dou R F, Zhang Y F, Liu Z F, Nie J C, He L 2013 *Phys. Rev. B* **87** 205405
- [23] Li Y B, Wang X, Dai T G, Yuan G Z, Yang H S 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 074201 (in Chinese) [李宇波, 王骁, 戴庭舸, 袁广中, 杨杭生 2013 物理学报 **62** 074201]
- [24] Wang S 2016 *Ph. D. Dissertation* (Lanzhou: Lanzhou University of Technology) (in Chinese) [王帅 2016 博士学位论文(兰州: 兰州理工大学)]
- [25] Lu Z S, Liang Y L, Lv P, Cheng Y J, Yang X W 2017 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34** 522
- [26] Zhang N C, Ren J 2018 *J. Sichuan Univ.: Nat. Sci. Ed.* **55** 105 (in Chinese) [张宁超, 任娟 2018 四川大学学报(自然科学版) **55** 105]
- [27] Jia J F, Wu H S 2006 *Acta Phys. Chim. Sin.* **22** 1520 (in Chinese) [贾建峰, 武海顺 2006 物理化学学报 **22** 1520]
- [28] Azevedo S, Kaschny J R, Castilho C M C, Mota F B 2007 *Nanotechnology* **18** 495707
- [29] Azevedo S, Kaschny J R, Castilho C M C, Mota F B 2009 *Eur. Phys. J. B* **67** 507
- [30] Yan P L, Li J 2016 *Nat. Sci. J. Xiangtan Univ.* **38** 15 (in Chinese) [颜平兰, 李金 2016 湘潭大学自然科学学报 **38** 15]
- [31] Lu H 2017 *M. S. Thesis* (Beijing: Beijing University of Chemical Technology) (in Chinese) [卢浩 2017 硕士学位论文(北京: 北京化工大学)]
- [32] Wang N, Dong L, Li D J 2014 *J. Tianjin Nor. Univ.: Nat. Sci. Ed.* **34** 34 (in Chinese) [王宁, 董磊, 李德军 2014 天津师范大学学报 **34** 34]
- [33] Wen B, Zhao J J, Melnik R, Tian Y 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 14565
- [34] Jiang X, Zhao J J, Ahuja R 2013 *J. Phys. Condens. Matter* **25** 122204
- [35] Fan Q Y, Wei Q, Yan H Y, Zhang M G, Zhang Z X, Zhang J Q, Zhang D Y 2014 *Comput. Mater. Sci.* **85** 80
- [36] Ren X Y, Zhao C X, Niu C Y, Wang J Q, Jia Y, Cho J H 2016 *Phys. Lett. A* **380** 3891
- [37] Bosak A, Serrano J, Krisch M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 041402
- [38] Los J H, Kroes J M H, Albe K, Gordillo R M, Katsnelson M I, Fasolino A 2017 *Phys. Rev. B* **96** 184108
- [39] Niu C Y, Wang J T 2014 *Phys. Lett. A* **378** 2303
- [40] Grimsditch M, Zouboulisa E S, Polian A 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 832
- [41] Zhang M 2014 *J. Jilin Inst. Chem. Technol.* **11** 90 (in Chinese) [张森 2014 吉林化工学院学报 **11** 90]
- [42] Fu Z F, Ma J L, Wei Q, Liu P, Zhou J P, Li X C, Wang B 2018 *Chin. J. Phys.* **56** 423
- [43] Zhang Z G, Lu M C, Zhu L, Zhu L L, Li Y D, Zhang M, Li Q 2014 *Phys. Lett. A* **378** 741
- [44] Paine R T, Narula C K 1990 *Chem. Rev.* **90** 73
- [45] Zhang S H 2011 *J. Chongqing Technol. Business Univ.: Nat. Sci. Ed.* **28** 301 (in Chinese) [张淑华 2011 重庆工商大学学报 **28** 301]
- [46] Xiao L 2010 *M. S. Thesis* (Shandong: Ocean University of China) (in Chinese) [肖柳 2010 硕士学位论文(青岛: 中国海洋大学)]
- [47] Tiede S, Kloepper J E, Whiting D A, Paus R 1974 *Mater. Res. Bull.* **9** 755
- [48] Yang Z J, Tang L, Guo A M, Cheng X L, Zhu Z H, Yang X D 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 083506
- [49] Yang Z J, Li J, Linghu R F, Gao H, Xiong H N, Xu Z J, Tang L, Jia G Z 2017 *Comput. Mater. Sci.* **127** 251
- [50] Korozlu N, Colakoglu K, Deligoz E 2010 *Phys. Status Solidi B* **247** 1214
- [51] Gu J B, Wang C J, Cheng Y, Zhang L, Cai L C, Ji G F 2015 *Comput. Mater. Sci.* **96** 72
- [52] Blanco M A, Francisco E, Luana V 2004 *Comput. Phys. Commun.* **158** 57
- [53] Yang Z J, Li J, Linghu R F, Cheng X L, Yang X D 2013 *J. Alloys Compd.* **551** 435
- [54] Gao Q He, Xu Z J, Tang L, Zuo X J, Jia G Z, Du A, Linghu R F, Guo Y D, Yang Z J 2016 *Comput. Mater. Sci.* **118** 77
- [55] Yang Z J, Li J, Linghu R F, Song X S, Cheng X L, Zhu Z H, Yang X D 2013 *Eur. Phys. J. B* **86** 208
- [56] Zhang J J 2011 *M. S. Thesis* (Huhehot: Inner Mongolia University) (in Chinese) [张娟娟 2011 硕士学位论文(呼和浩特: 内蒙古大学)]
- [57] Zhang Y N, Yun J N, Wang K Y, Chen X H, Yang Z, Zhang Y Y, Yan J F, Zhao W 2017 *Comput. Mater. Sci.* **136** 12
- [58] Cassabois G, Valvin P, Gil B 2016 *Nat. Photonics* **11** 5274
- [59] Yin J L 2011 *M. S. Thesis* (Xiangtan: Xiangtan University) (in Chinese) [尹建龙 2011 硕士学位论文(湘潭: 湘潭大学)]
- [60] Zaoui A, Ferhat M 2001 *Phys. Status Solidi B* **225** 15
- [61] Zaoui A, Hassan F E H 2001 *J. Phys. Condens. Matter* **13** 253
- [62] Xu Y N, Ching W Y 1991 *Phys. Rev. B* **44** 7787
- [63] Beiranvand R, Valedbagi S 2015 *Optik* **127** 1553
- [64] Yang Z J, Li J, Linghu R F, Cheng X L, Yang X D 2013 *J. Alloys Compd.* **574** 573

First-principles study of structural, elastic, thermodynamic, electronic and optical properties of cubic boron nitride and hexagonal boron nitride at high temperature and high pressure*

Lü Chang-Wei¹⁾²⁾ Wang Chen-Ju¹⁾ Gu Jian-Bing^{1)†}

1) (*School of Materials and Chemical Engineering, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 451191, China*)

2) (*School of Computer Science and Technology, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China*)

(Received 15 November 2018; revised manuscript received 21 January 2019)

Abstract

On the basis of the density functional theory of the first-principles, we employ the plane wave pseudopotential method and local density approximation to optimize the geometrical structure of cubic boron nitride and hexagonal boron nitride; then we study their mechanical properties, electronic structures and optical properties at zero temperature and zero pressure, and the thermodynamic properties at different temperatures and different pressures. By means of geometry optimization, we systematically investigate the elastic constant, bulk modulus, shear modulus, hardness and phonon spectrum for each of cubic boron nitride and hexagonal boron nitride. The results show that both cubic boron nitride and hexagonal boron nitride are structurally stable and brittle materials. Besides, cubic boron nitride is more stable than hexagonal boron nitride and it can be used as a superhard material. However, the thermal stability of hexagonal boron nitride is poor. The research results of electrical properties show that both cubic boron nitride and hexagonal boron nitride are indirect bandgap semiconductors, and the localization of cubic boron nitride is stronger than hexagonal boron nitride. The optical studies show that both cubic boron nitride and hexagonal boron nitride have good passivity to incident light. The c-BN is more sensitive to the incident light in high energy region. Last but not least, the thermodynamic properties of cubic boron nitride at high temperature and high pressure are also investigated. The relationships of thermodynamic expansivity, heat capacity, Debye temperature and Grüneisen parameter of c-BN with temperature and pressure are obtained. And the heat capacity of cubic boron nitride is found to be close to the Dulong-Petit limit at high temperatures. In this paper the relevant properties of cubic boron nitride and hexagonal boron nitride under high pressure are described theoretically, and a relatively reliable theoretical basis is provided for relevant experimental research.

Keywords: boron nitride, electronic properties, elastic property, optical properties

PACS: 71.15.Mb, 71.15.Dx, 78.20.Ci, 71.20.-b

DOI: 10.7498/aps.68.20182030

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11747062, 11747110), the Science and Technology Research Project of the Education Department of Henan Province, China (Grant No. 172102210072), and the Key Research Project of Higher Education Institutions of Henan Province, China (Grant No. 17A140014).

† Corresponding author. E-mail: jianbinggu08@163.com