

# The Most Probable Path of $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ Transforming to $\beta$ - $\text{C}_3\text{N}_4$ and the Comparison of Their Elasticity and Hardness

Yu Huang, Tingting Yuan, Zhiqian Chen\*

Faculty of Material and Energy of Southwest University, Chongqing  
Email: 982516743@qq.com, \*chen\_zq@swu.edu.cn

Received: Apr. 26<sup>th</sup>, 2017; accepted: May 16<sup>th</sup>, 2017; published: May 19<sup>th</sup>, 2017

## Abstract

Based on the first-principles of density functional theory with plane wave ultrasoft pseudopotential method and the generalized gradient approximation (GGA) potential field, we calculated the system energy of each structure in the process of replacing the Si atoms in  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  structure with C atoms in order to find the most likely path of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  converting into  $\beta$ - $\text{C}_3\text{N}_4$ . The elasticity and hardness of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\beta$ - $\text{C}_3\text{N}_4$  were also calculated and compared. The results show that the elastic modulus  $E$ , bulk modulus  $B$ , shear modulus  $G$  and hardness of  $\beta$ - $\text{C}_3\text{N}_4$  are larger than that of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . The reason is that the strength of the C-N bond in  $\beta$ - $\text{C}_3\text{N}_4$  is higher than the strength of the Si-N bond in  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , as a result, the binding force between  $\beta$ - $\text{C}_3\text{N}_4$  atoms is greater. The excellent stability and mechanical properties of  $\beta$ - $\text{C}_3\text{N}_4$  determine a wide range of its applications.

## Keywords

First-Principles, Transition Path, Elasticity, Hardness

## $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 转变为 $\beta$ - $\text{C}_3\text{N}_4$ 的最可能路径以及两者弹性、硬度的对比研究

黄宇, 袁婷婷, 陈志谦\*

西南大学 材料与能源学部, 重庆  
Email: 982516743@qq.com, \*chen\_zq@swu.edu.cn

收稿日期: 2017年4月26日; 录用日期: 2017年5月16日; 发布日期: 2017年5月19日

\*通讯作者。

文章引用: 黄宇, 袁婷婷, 陈志谦.  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  转变为  $\beta$ - $\text{C}_3\text{N}_4$  的最可能路径以及两者弹性、硬度的对比研究[J]. 材料科学, 2017, 7(3): 266-274. <https://doi.org/10.12677/ms.2017.73037>

## 摘要

本文基于密度泛函理论的第一性原理,运用平面波超软赝势和广义梯度近似(GGA)势场计算了C原子替换 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 中Si原子过程中各结构的体系能量,以此来寻找 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 转变为 $\beta$ - $\text{C}_3\text{N}_4$ 的最可能路径。另外计算和对比了 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 和 $\beta$ - $\text{C}_3\text{N}_4$ 的弹性和硬度。结果显示, $\beta$ - $\text{C}_3\text{N}_4$ 的弹性模量 $E$ 、体弹模量 $B$ 、剪切模量 $G$ 和硬度都比 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 大,原因在于 $\beta$ - $\text{C}_3\text{N}_4$ 中的C-N键比 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 中的Si-N键强度更高,因此 $\beta$ - $\text{C}_3\text{N}_4$ 原子间的结合力更大。 $\beta$ - $\text{C}_3\text{N}_4$ 良好的稳定性以及优异的力学性能决定了其将具有广泛的应用。

## 关键词

第一性原理, 转变路径, 弹性, 硬度

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

近年来,人们在超硬材料的研究方面取得了明显的进展。除人工合成了金刚石以外,还成功地合成了立方氮化硼,另外,作为新兴超硬材料的 $\text{C}_3\text{N}_4$ ,近年来的研究也炙手可热。

众所周知,自然界存在的材料中金刚石的硬度最高。所以往往以金刚石设定硬度标准的上限,来衡量其他物质的硬度。然而随着科学研究的深入,这个概念已经从理论上受到严重的挑战。1989年,Liu和Cohen [1]根据 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的晶体结构,用C原子替换Si原子,在局域态密度近似下采用第一性赝势能带法从理论上预言了 $\beta$ - $\text{C}_3\text{N}_4$ 的硬度可以与金刚石媲美。这是人类第一次从理论上预言一种具有超硬性能的新材料。1996年,Teter等[2]通过计算认为 $\text{C}_3\text{N}_4$ 可能具有5种结构,即 $\alpha$ 相、 $\beta$ 相、立方相、准立方相以及类石墨相,并给出了它们的结构参数、体弹性模量、能量等参数。计算结果表明,这5种 $\text{C}_3\text{N}_4$ 当中,除了类石墨相以外,其它4种相的硬度都接近或超过了金刚石硬度。

在理论的预言下,人们采用各种手段试图在实验室合成这种新型超硬材料。其合成方法现在已经有化学气相沉积法[3] [4] [5]、物理气相沉积法[6] [7]、高温高压合成法[8] [9]等。由于 $\text{C}_3\text{N}_4$ 的化学惰性以及表征的困难,给其合成亦带来了极大的困难。如碳氮薄膜的制备大多情况下获得的是非晶态薄膜,难以获得单一晶相的薄膜;高温高压法中由于氮含量损失严重,通常难以获得理想的碳氮化学计量比;脉冲放电和高速冲击可以有效抑制氮含量的降低,但实验方法目前还处于探索阶段[10]。由于以上实验方法的各种缺陷,故对于 $\text{C}_3\text{N}_4$ 性质的探索更倾向于计算模拟。

Duan等[11]采用基于密度泛函理论的LMTO-ASA能带计算方法对 $\beta$ - $\text{C}_3\text{N}_4$ 的能带结构进行了计算。马秋花等[12]采用第一性原理的密度泛函理论平面波赝势法,通过广义梯度近似对立方 $\text{C}_3\text{N}_4$ 进行了研究,得出了立方 $\text{C}_3\text{N}_4$ 具有较高的硬度、良好的化学稳定性、较强的红外线穿透性的结论。阮林伟等[10]采用第一性原理的密度泛函理论平面波赝势法,利用LDA和GGA泛函研究了 $\alpha$ 相、 $\beta$ 相、立方相、准立方相以及类石墨相 $\text{C}_3\text{N}_4$ 的能带结构及电学和光学性质。

从当前的研究现状来看,有不少学者对 $\text{C}_3\text{N}_4$ 进行了理论研究,但大多集中于研究其能带结构、电学、光学、力学性质等,而对 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 转变为 $\beta$ - $\text{C}_3\text{N}_4$ 的过程中C原子替换Si原子的最可能路径以及两者弹性、

硬度的对比等鲜有研究。因此，我们在  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  结构的基础上，用 C 原子不断替换 Si 原子，并寻找一个能量最低的替换路径，以得到最稳定的结构，基于密度泛函的第一性原理平面波超软赝势，运用广义梯度近似(GGA)势场进行计算，分析和比较了  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  和  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  弹性、硬度的差异。

## 2. 计算参数与理论

### 2.1. 计算模型

本文所研究的  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  的模型由 C 原子逐个替换  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  中的 Si 原子所得到。计算单元为一个原胞，每个原胞含有 14 个原子，其中 6 个原子为 C 原子或 Si 原子或它们的组合，8 个原子为 N 原子。首先搭建  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  的模型，将模型中每个 Si 原子进行编号，如图 1 所示。任意选定第一个占位的 Si 原子(假设选 1 号 Si 原子)，用 C 原子将其替换，优化结构，计算体系能量；然后用 C 原子替换余下 5 个 Si 原子中的一个，共有 5 种可能，分别对所产生的 5 种  $(\text{C}, \text{Si})_3\text{N}_4$  进行结构优化，计算体系能量；选择体系能量最低的一种组合，再用 C 原子替换余下 4 个 Si 原子中的一个，此时有 4 种可能，对这 4 种结构进行优化，计算体系能量，选择能量最低的一种组合……以此类推，直到将所有的 Si 原子都替换成 C 原子，以此来确定替换过程中体系能量最低的路径。 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  的结构相似，C 原子和 N 原子均为  $\text{SP}^3$  杂化，每个 C 原子和 3 个 N 原子相连，每个 N 原子和 3 个 C 原子相连。 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  都为六方晶体，空间群为  $\text{P}\bar{3}$ 。

### 2.2. 计算公式

体系的总能量可以表示为对微小应变  $\delta$  的泰勒级数展开形式

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left[ \sum_i \tau_i \delta_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \tau_{ij} \varepsilon_{ij} \delta_{ij} \right], \quad (1)$$

其中， $E(V_0, 0)$  和  $V_0$  是未施加应变时体系的总能量和体积， $\tau_i$  是应力张量元，而  $\varepsilon_i$  是 Voigt 因子。

弹性常数  $C_{ij}$  可表示为系统总能量对应变的二阶导数  $C_{ij} = \frac{d^2 E}{d\delta^2}$ 。

对于多晶系，Hill [13]证明 VRH (Voigt-Reuss-Hill)与实验结果更接近

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R), \quad (2)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R), \quad (3)$$

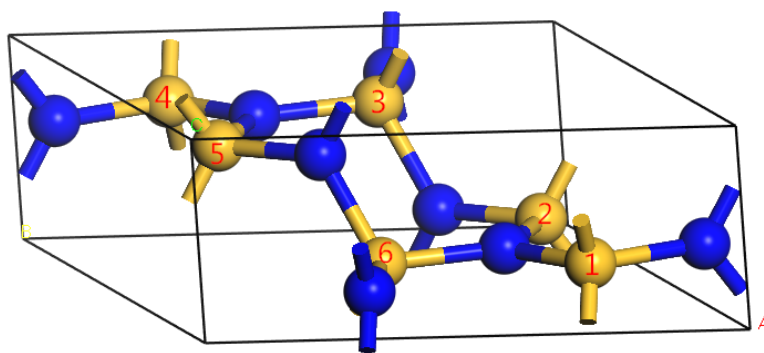


Figure 1. Structural diagram of  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$   
图 1.  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  的结构示意图(●N, ●Si)

式中  $B_V$ ,  $G_V$  分别为 Voigt 模型体弹模量和剪切模量,  $B_R$ ,  $G_R$  分别为 Reuss 模型体弹模量和剪切模量, 可根据文献中相应的公式[14] [15]求得。

通过计算体弹模量和剪切模量的 Hill 值, 我们进一步得到了多晶体系下各材料的杨氏模量和泊松比

$$E = \frac{9BG}{3B+G}, \quad (4)$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)}. \quad (5)$$

材料的德拜温度由下式计算求得[16]

$$\Theta_D = \frac{h}{k} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} \nu_m, \quad (6)$$

式中  $\nu_m$  代表平均声学波波速,  $\nu_m$  的公式[17]为

$$\nu_m = \frac{1}{3} \left[ \frac{2}{\nu_t^3} + \frac{1}{\nu_l^3} \right]^{-1/3}, \quad (7)$$

$\nu_t$  和  $\nu_l$  表示平均声学横波和声学纵波波速, 其公式分别如下

$$\nu_t = \sqrt{G/\rho}, \quad (8)$$

$$\nu_l = \sqrt{(B+4G/3)/\rho}. \quad (9)$$

### 2.3. 计算参数

本文计算采用基于密度泛函理论(DFT) [18]的第一性原理方法, 由 CASTEP [19]程序完成。计算过程采用周期性边界条件, 对交换关联势能采用了广义梯度近似(GGA)下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)方法[20], 晶体波函数由平面波基矢展开, 并由超软赝势(Ultrasoft Pseudopotential, USPP) [21]来实现离子实与价电子间的相互作用势。广义梯度近似(GGA)引入了电荷梯度来修正电荷密度的局域变化, 并较大幅度地修正了少电荷密度区域的指数形式, 在结构、总能、带隙等的计算中和实验结果符合较好。超软赝势(USPP)引入了广义的正交归一化条件, 使得波函数变得更平滑, 所需的平面波基底函数更少, 仅需要非常小的截断能。

原子赝势计算考虑的外层电子组态为: C 为  $2s^2 2p^2$ , N 为  $2s^2 2p^3$ , Si 为  $3s^2 3p^2$ 。根据收敛性测试, 我们选择波矢  $\mathbf{K}$  空间中  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的平面波截断能 780eV。根据收敛性测试, 其布里渊区积分计算都为  $6 \times 13 \times 6$  的 Monkhorst-Pack [22]特殊  $\mathbf{K}$  点对全布里渊区求和。当系统总能量变化稳定在  $1 \times 10^{-5}$  eV 以内, 并使得优化后作用在晶胞中每个原子上的力小于  $0.03$  eV/Å, 晶胞剩余应力低于  $0.05$  GPa, 公差偏移小于  $0.001$  Å, 认为达到收敛。结构优化计算所使用的晶格常数为实验值, 运用 BFGS 算法[23] [24] [25] [26] 先后对晶体模型结构及晶格原子的位置进行优化, 以找出能量最低的结构, 并在此基础上进一步计算其弹性和硬度。

## 3. 计算结果与讨论

### 3.1. 能量最低路径的探索

为了找到  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 转变为  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的过程中 C 原子替换 Si 原子的最可能路径, 即转变过程中能量最低的路径, 本文先对晶胞进行结构优化, 获得基态下的能量, 再根据原子总数计算出单原子能, 进一步比

较替换过程中能量的高低。晶胞的体积优化采用非自旋极化方式。

经结构优化和计算，C 原子替换 Si 原子过程中各种结构的单原子能量如图 2 所示。

根据图 2，替换 1 号 Si 原子时，体系单原子能为  $-205.00$  eV，替换第二个原子的 5 种可能中，替换 4 号 Si 原子时体系的单原子能最低，为  $-208.069$  eV，替换第三个原子的 4 种可能中，替换 2 号 Si 原子时体系的单原子能最低，为  $-211.12040$  eV，替换第四个原子的 3 种可能中，替换 5 号 Si 原子时体系的单原子能最低，为  $-214.285$  eV，替换第五个原子的 2 种可能中，替换 6 号 Si 原子时体系的单原子能最低，为  $-217.38146$  eV，最后替换仅剩的 3 号 Si 原子，此时体系单原子能为  $-220.643$  eV。体系总能量的大小关系与单原子能大小关系相同，由此可见，当 C 原子按照图 1 中 Si 原子编号  $1 \rightarrow 4 \rightarrow 2 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 3$  的顺序依次进行替换时，体系在替换过程中的每一步都处于能量最低的状态。而能量最低时，体系在热力学上最稳定，此时替换最容易发生。故体系能量最低的路径就是  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  转变为  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  的过程中 C 原子替换 Si 原子的最可能路径。

表 1 列出了结构转变过程中最可能替换路径(即路径  $1 \rightarrow 4 \rightarrow 2 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 3$ )的各结构的晶格参数、体积、密度以及键的个数。

从表 1 中可以看出，随着 C 原子替换 Si 原子的数目增多，晶胞体积逐渐减小。这主要是由于，C 的原子半径小于 Si 的原子半径，C-N 键的键长小于 Si-N 键的键长。随着 C 原子数目增多和 Si 原子数目减少，C-N 键的数目增多而 Si-N 键的数目减少，因而晶胞体积呈减小趋势。

另外，在 C 原子取代 Si 原子的过程中，体系能量逐渐降低，表明体系在热力学上逐渐趋于稳定， $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  的体系能量最低，因此最稳定。

综上， $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  转变为  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  的过程中 C 原子替换 Si 原子的最可能路径为沿着图 1 中编号  $1 \rightarrow 4 \rightarrow 2 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 3$  依次进行替换。另外，随着 C 原子替换 Si 原子的数目增多，晶胞体积逐渐减小，体系能量逐渐降低，体系在热力学上逐渐趋于稳定。

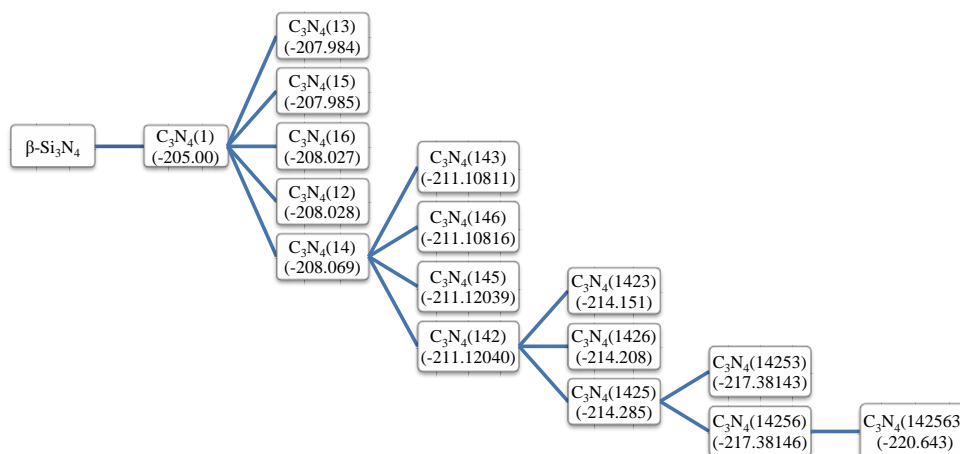
### 3.2. 弹性对比

表 2 是  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  的弹性刚度矩阵常数。前已述及， $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  都是六方晶体。由广义胡克定律[27] [28] [29]可知，在弹性范围内，由于晶体结构本身的对称性，六方晶体的独立弹性常数为 5 个，分别为  $C_{11}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{13}$ 、 $C_{33}$  和  $C_{44}$ ，其中  $C_{22} = C_{11}$ ， $C_{55} = C_{44}$ ， $C_{23} = C_{13}$ ， $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$ 。根据六方结构晶体的弹性稳定性准则[30]

$$C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|, C_{33}(C_{11} + C_{12}) > 2C_{13}^2, \quad (10)$$

可以看出， $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  的弹性常数值均能满足以上三个条件，说明  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  的晶体结构都是稳定的。

一般而言，高硬度的材料具有较高的体弹模量，但剪切模量与材料的硬度更具关联性。表 3 列出了由 GGA 势场计算得到的  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  的弹性模量  $E$ 、体弹模量  $B$ 、剪切模量  $G$ 、泊松比  $\nu$  以及  $G/B$  和德拜温度  $\Theta_D$  的值。体弹模量  $B$ 、剪切模量  $G$  由 VRH 方法，即公式(2)和(3)计算得到。多晶体系下的杨氏模量  $E$  和泊松比  $\nu$  分别为(4)和(5)式的计算结果， $\Theta_D$  的值则由公式(6)~(9)计算得到。由表 3 可以看出，相比于  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ， $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  的  $E$ 、 $B$  和  $G$  都增大了一倍左右，这是由于 C-N 键的键长比 Si-N 键的键长更短，原子间结合力更强，随着 C 原子逐渐替代 Si 原子，C-N 键的数目增多而 Si-N 键的数目减少，因而  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  的弹性模量  $E$ 、体弹模量  $B$  和剪切模量  $G$  都比  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  大。共价键材料，如金刚石，通常具有高剪切模量。一般地，共价键材料的泊松比大约为 0.1，而金属材料的泊松比大约为 0.33 [31]。如果材料含有高度定向共价键，则剪切模量增加而泊松比会减小。



**Figure 2.** The single atom energy of various structures in the C atoms to replace the Si atom process  
**图 2.** C 原子替换 Si 原子过程中各种结构的单原子能(eV)

**Table 1.** Lattice constants  $a, b, c$  (Å),  $\alpha, \beta, \gamma$  ( $^\circ$ ), volume  $V$  (Å<sup>3</sup>), density  $\rho$  (g·cm<sup>-3</sup>), System energy (eV) and bond number of  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and (C,Si)<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

**表 1.**  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 (C,Si)<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的晶格参数  $a, b, c$  (Å)、 $\alpha, \beta, \gamma$  ( $^\circ$ )、体积(Å<sup>3</sup>)、密度(g·cm<sup>-3</sup>)、体系能量(eV)和键的个数

	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (1)	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (14)	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (142)	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (1425)	C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (14256)	$\beta$ -C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
$a$	7.670	7.385	7.233	6.989	6.902	6.694	6.467
$b$	7.670	7.534	2.779	2.695	2.596	2.511	6.467
$c$	2.930	2.943	7.303	7.110	6.967	6.773	2.430
$\alpha$	90.00	92.19	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
$\beta$	90.00	90.67	119.22	118.98	120.92	121.15	90.00
$\gamma$	120.00	119.45	90.00	90.00	90.00	90.00	120.00
$V$	149.295	142.403	128.128	117.138	107.069	97.441	88.008
$\rho$	3.138	3.102	3.238	3.312	3.373	3.431	3.494
C-N bond	0	3	6	9	12	15	18
Si-N bond	18	15	12	9	6	3	0

**Table 2.** Elastic stiffness constants (GPa) of  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

**表 2.**  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的弹性刚度矩阵常数(GPa)

	$C_{11}$	$C_{22}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{23}$
$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	443.6	443.6	542.4	129.6	129.6	145.9	151.8	104.4	104.4
$\beta$ -C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	894.3	894.3	1057.2	310.1	310.1	349.8	194.6	111.9	111.9

**Table 3.** Elastic modulus  $E$  (GPa), bulk modulus  $B$  (GPa), shear modulus  $G$  (GPa), Poisson's ratio  $\nu$ ,  $G/B$  and debye temperature  $\Theta_D$  (K) of  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

**表 3.**  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的弹性模量  $E$  (GPa)、体弹模量  $B$  (GPa)、剪切模量  $G$  (GPa)、泊松比  $\nu$  以及  $G/B$  和德拜温度  $\Theta_D$  (K)

	$E$ /GPa	$B$ /GPa	$G$ /GPa	$\nu$	$G/B$	$\Theta_D$ /K
$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	372	239	150	0.240	0.628	1034
$\beta$ -C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	821	409	352	0.165	0.861	1780



$\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  的泊松比  $\nu$  比  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  小, 这说明  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  的不可压缩性比  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  大。泊松比反映了材料在单轴形变情况下体积变化的大小, 当泊松比等于 0.25 和 0.5 时分别代表中心力固体的上限和下限, 当等于 0.5 时表示弹性形变中体积不发生变化。由表 3 所列的泊松比可以看出  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  ( $\nu = 0.165$ ) 和  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  ( $\nu = 0.240$ ) 原子间的结合力都不是中心力。 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  的泊松比都小于 0.25, 说明形变时体积将发生较大的变化, 且  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  较  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  形变时体积的变化更大。同时, 略小的泊松比表明材料抵抗剪切应变的过程中具有较好的稳定性。

体弹模量代表材料化合键强度的平均值, 而剪切模量体现材料受到外力作用时抵抗化合键改变的能力。因此,  $G/B$  的大小反映材料中键合定向性的程度。根据 Pugh 判据[32],  $G/B > 0.57$  的材料整体显脆性;  $G/B < 0.57$  的材料整体显韧性。由表 3 可以看出,  $G/B$  的值:  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  (0.861)  $>$   $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (0.628), 表明  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  结构中化合键的定向性比  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  高, 并且  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  的  $G/B$  都大于 0.57, 因此它们都显脆性。

### 3.3. 硬度对比

硬度代表了固体材料抵抗弹性变形、塑性变形或者破坏的能力, 它是表征材料力学性能的重要物理量。材料硬度的计算可根据晶体原子间不同的键合作用方式, 采用不同的公式进行推算。本文采用以下三种计算方法分别对  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  的硬度进行计算。

公式①

$$H_v = \left[ \prod_{x-y} \left( H_{v(x-y)} \right)^{n_{x-y}} \right]^{\frac{1}{\sum n_{x-y}}}, \quad (11)$$

式中,

$$H_{v(x-y)} = 740 \times P_{x-y} \times v_{x-y}^{-5/3}, \quad (12)$$

$$v_{x-y} = d_{x-y}^3 \times \frac{V_0}{\sum (n_{x-y} \times d_{x-y}^3)}, \quad (13)$$

其中  $H_{v(x-y)}$ ,  $n_{x-y}$ ,  $d_{x-y}$  和  $P_{x-y}$  分别代表晶体由纯  $x-y$  型键搭建时的硬度、原胞中  $x-y$  键的数目、 $x-y$  键的键长和键布居数,  $V_0$  代表晶胞体积。

公式②

$$H_v = 1.887 \times \left[ (G/B)^2 \times G \right]^{0.585}, \quad (14)$$

公式③

$$H_v = 0.92 \times (G/B)^{1.137} \times G^{0.708}, \quad (15)$$

公式②和公式③中,  $G$  为剪切模量,  $B$  为体弹模量。

由公式① ② ③计算的  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  和  $(\text{C,Si})_3\text{N}_4$  的硬度如表 4 所示。

**Table 4.** The hardness (GPa) of  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  and  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  calculated from the formula ① ② ③  
**表 4.** 由公式① ② ③计算的  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  的硬度(GPa)

	公式①/GPa	公式②/GPa	公式③/GPa	$H_v$ (①)/E
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	17.574	20.512	18.806	0.047
$\beta\text{-C}_3\text{N}_4$	48.581	48.948	49.333	0.059

由表 4 可以看出, 3 种方法分别算出来的硬度相差无几,  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  的硬度比  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  高 1.5 倍左右, 这也是由于  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  中的 C-N 键强度比  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  中 Si-N 键的强度更高所致。另外, 表 4 也给出了  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  的硬弹比(硬度/弹性模量), 它的大小表征材料的耐磨性, 材料的硬弹比越大, 则耐磨性越好。数据表明,  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  的耐磨性也比  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  更好。

#### 4. 结论

我们采用基于密度泛函理论的第一性原理方法探索了 C 原子替换 Si 原子过程中体系能量最低的路径, 即  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  转变为  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  的最可能路径。在 C 原子替换 Si 原子过程中, 晶胞体积逐渐减小, 体系能量逐渐降低, 体系在热力学上逐渐趋于稳定。另外, 我们计算和对比了  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  的弹性和硬度。根据六方结构晶体的弹性稳定性准则可以判定,  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  的晶体结构都是稳定的。此外,  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  的弹性模量  $E$ 、体弹模量  $B$  和剪切模量  $G$  相比于  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  增大了 1 倍左右, 硬度相比于  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  增大了 1.5 倍左右。而  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  的泊松比  $\nu$  比  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  小, 说明  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  的不可压缩性比  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  大。 $G/B$  的值  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  都大于 0.57, 且  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4 > \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , 表明  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  都显脆性, 但  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  比  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  脆性更大。综上所述,  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  具有稳定的晶体结构和较高的弹性和硬度, 这有利于实际应用, 但其脆性较大, 因此还需要进一步研究和改进。

#### 基金项目

国家自然科学基金资助(批准号: 51601153)。

#### 参考文献 (References)

- [1] Liu, A.Y. and Cohen, M.L. (1989) Prediction of New Low Compressibility Solids. *Science*, **245**, 841-842. <https://doi.org/10.1126/science.245.4920.841>
- [2] Teter, D.M. and Hemley, R.J. (1996) Low-Compressibility Carbon Nitrides. *Science*, **271**, 53-55. <https://doi.org/10.1126/science.271.5245.53>
- [3] Kundoo S, Banerjee A N, Saha P, et al. (2003) Synthesis of Crystalline Carbon Nitride Thin Films by Electrolysis of Methanol/urea Solution. *Materials Letters*, **57**, 2193-2197.
- [4] Wang, T.S., Yu, D.L., Tian, Y.J., et al. (2001) Cubic- $\text{C}_3\text{N}_4$  Nanoparticles Synthesized in  $\text{CN}_x/\text{TiN}_x$  Multilayer Films. *Chemical Physics Letters*, **334**, 7-11.
- [5] Yu, D.L., Xiao, F.R., Wang, T.S., et al. (2000) Synthesis of Graphite- $\text{C}_3\text{N}_4$  Crystal by Ion Beam Sputtering. *Journal of Materials Science Letters*, **19**, 553-556. <https://doi.org/10.1023/A:1006761724574>
- [6] Niu, C.M., Lu, Y.Z. and Lieber, C.M. (1993) Experimental Realization of the Covalent Solid Carbon Nitride. *Science*, **261**, 334-337. <https://doi.org/10.1126/science.261.5119.334>
- [7] Sharma, A.K., Ayyub, P., Multani, M.S., et al. (1996) Synthesis of Crystalline Carbon Nitride Thin Films by Laser Processing at a Liquid-Solid Interface. *Applied Physics Letters*, **69**, 3489-3491. <https://doi.org/10.1063/1.117261>
- [8] Montigaud, H., Tanguy, B., Demazeau, G., et al. (2000)  $\text{C}_3\text{N}_4$ : Dream or Reality? Solvothermal Synthesis as Macroscopic Samples of the  $\text{C}_3\text{N}_4$  Graphitic Form. *Journal of Materials Science*, **35**, 2547-2552. <https://doi.org/10.1023/A:1004798509417>
- [9] Martin-Gil, J., Martin-Gil, F.J., Sarikaya, M., et al. (1997) Evidence of a Low Compressibility Carbon Nitride with Defect-Zincblende Structure. *Journal of Applied Physics*, **81**, 2555-2559. <https://doi.org/10.1063/1.364301>
- [10] Ruan, L.W., Zhu, Y.J., Qiu, L.G., et al. (2013) The First-Principles Study of Basic Properties of  $\text{C}_3\text{N}_4$ . *Journal of Anhui University (Natural Science Edition)*, **37**, 78-88.
- [11] 段玉华, 张开明, 谢希德.  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  和  $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$  的能带结构. *物理学报*, 1996, **45**(3): 512-517.
- [12] Ma, Q.H., Tian, J.H., Wang, G.M., et al. (2011) First-Principles Study of Cubic  $\text{C}_3\text{N}_4$  Ceramic. *Journal of Ceramics*, **32**, 461-463.
- [13] Hill, R. (1952) The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, **65**, 349-354. <https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307>



- [14] Voigt, W. (1928) Lehrbuch der Kristallphysik: Teubner-Leipzig. Macmillan, New York.
- [15] Reuss, A. and Angew, Z. (1929) Calculation of the Flow Limits of Mixed Crystals on the Basis of the Plasticity of Monocrystals. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, **9**, 49-58.  
<https://doi.org/10.1002/zamm.19290090104>
- [16] Bouhemadou, A. (2010) First-Principles Study of Structural, Electronic and Elastic Properties of Nb<sub>4</sub>AlC<sub>3</sub>. *Brazilian Journal of Physics*, **40**, 52-57.
- [17] Ravindran, P., Fast, L., Korzhaxyi, P.A., *et al.* (1998) Density Functional Theory for Calculation of Elastic Properties of Orthorhombic Crystals: Application to TiSi<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, **84**, 4891-4904.  
<https://doi.org/10.1063/1.368733>
- [18] Honhenberg, P. and Kohn, W. (1964) Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, **136**, 864-871.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [19] Segall, M.D., Lindan, P.J.D., Probert, M.J., *et al.* (2002) First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP Code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14**, 2717. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/301>
- [20] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **77**, 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [21] Vanderbilt, D. (1990) Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism. *Physical Review B*, **41**, 7892-7895. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>
- [22] Monkhorst, H.J. and Pack, J.D. (1976) Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Physical Review B*, **13**, 5188-5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- [23] Broyden, C.G. (1970) The Convergence of a Class of Double-Rank Minimization Algorithms. 1. General Considerations. *IMA Journal of Applied Mathematics*, **6**, 76-90. <https://doi.org/10.1093/imamat/6.1.76>
- [24] Fletcher, R. (1970) A New Approach to Variable Metric Algorithms. *The Computer Journal*, **13**, 317-322.  
<https://doi.org/10.1093/comjnl/13.3.317>
- [25] Goldfarb, D. (1970) A Family of Variable-Metric Methods Derived by Variational Means. *Mathematics of Computation*, **24**, 23-26. <https://doi.org/10.1090/S0025-5718-1970-0258249-6>
- [26] Shanno, D.F. (1970) Conditioning of Quasi-Newton Methods for Function Minimization. *Mathematics of Computation*, **24**, 647-656. <https://doi.org/10.1090/S0025-5718-1970-0274029-X>
- [27] 陈洪荪. 金属的弹性各向异性[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996: 22-81.
- [28] 田蔚. 材料物理性能[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2004: 377-381.
- [29] 谢贻权, 林钟祥, 丁皓江. 弹性力学[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1988: 82-86.
- [30] Sin'ko, G.V. and Smirnov, N.A. (2002) *Ab Initio* Calculations of Elastic Constants and Thermodynamic Properties of bcc, fcc, and hcp Al Crystals under Pressure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14**, 6989-7005.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/29/301>
- [31] Levine, J.B., Tolbert, S.H. and Kaner, R.B. (2009) Advancements in the Search for Superhard Ultra-Incompressible Metal Borides. *Advanced Functional Materials*, **19**, 3519-3553. <https://doi.org/10.1002/adfm.200901257>
- [32] Pugh, S.F. (1954) Relations between the Elastic Moduli and the Plastic Properties of Polycrystalline Pure Metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **45**, 823-843.  
<https://doi.org/10.1080/14786440808520496>

**期刊投稿者将享受如下服务：**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)