第 54 卷第 1 期
2026 年 1 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 1
January，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250621

分步断裂机制的新型金属硼碳氮超硬结构：第一性原理计算

高 琦[1]，朱 莉[2]，任 超[1]，陈芷萱[2]，何巨龙[2]，于栋利[2]

(1. 山西工学院材料工程学院，山西 朔州 036000；2. 燕山大学材料科学与工程学院，亚稳材料全国重点实验室，河北 秦皇岛 066004)

摘 要：具有超硬性和导电性的材料在极端条件下具有广阔的应用前景，尤其是在多功能器件领域。本工作设计了 2 种新型 BCN 结构——*P*2/*m*-BCN 和 *Pm*-BCN。这 2 种结构在常压下可作为亚稳相存在，并具备优异的弹性与动力学稳定性，其维氏硬度分别为 43.7 GPa 和 49.9 GPa。2 种结构均呈现超硬材料中较为罕见的金属性。拉伸计算结果显示：*P*2/*m*-BCN 在[100]张应力方向表现出少见的双峰应力–应变特征。电子局域函数分析表明，该异常行为源于分步断裂机制：首先[100]方向上的 B—N 键发生断裂，载荷随后转移至 C—C 共价网络，直至最终完全失效。这一研究成果不仅丰富了 BCN 化合物的结构多样性，还为设计具有可调各向异性性能的超硬导电材料提供了理论依据。

关键词：第一性原理计算；超硬；硼碳氮；抗拉强度；断裂机制
中图分类号：O6-04；TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)01–0207–09
网络出版时间：2025–12–18

超硬材料，常被誉为材料科学领域的瑰宝，其硬度超过 40 GPa，展现出无与伦比的机械性能[1–2]，包括卓越的耐磨性和抗压强度，这些性能显著优于传统硬材料。自二十世纪中叶以来，粉末冶金和高压合成等技术的迅速发展，催生了超硬材料作为一个独立的研究领域，从而推动了材料科学的发展[3–4]。金刚石和立方氮化硼(cBN)是典型的超硬材料，广泛应用于资源开采、精密零件加工、电子、航空航天和科学研究等多个行业。这些材料虽然具有显著性能，但仍存在限制其应用的局限性[5]。尽管金刚石具有极高的硬度，但其初始氧化温度相对较低，且易与含铁金属反应，因此，不适合作为钢材加工工具。而 cBN 虽然以其化学稳定性和加工铁系金属的有效性著称，但其硬度仅为金刚石的一半左右，限制了其在超硬材料精密加工中的使用。因此，开发兼具金刚石和 cBN 优异属性的超硬材料，是一个重要的研究方向，有望拓展这些材料在高端应用中的用途和范围。

B-C-N 化合物，由硼、碳和氮原子组成，这些元素在周期表中彼此相邻[6–9]。这种紧密排列促进了化合物内强共价键的形成，赋予其优异的化学稳定性和机械强度。由此形成的晶格结构，因其强共价相互作用，显著提升了材料的耐久性和韧性，使其在需要高稳定性和强度的众多应用中极具吸引力。近年来，研究人员对 B-C-N 材料进行了大量的实验研究和理论模拟。Nakano 等[10]利用具有无序石墨结构的 BC_2N 作为起始材料，在 7.7 GPa 压力和 2000~2400 ℃高温下，成功合成了几种立方 BCN 相，当温度超过 2150 ℃时，BCN 相开始相分离，最终在超过 2400 ℃时完全转变为 cBN 和金刚石的混合晶体材料。Komatsu 等[11]在约 50 GPa 和 3000~10 000 ℃的极端条件下，利用冲击法合成了蓝黑色 $cBC_{2.5}N$ 粉末，该材料平均粒径仅为 10 nm，显示出高纳米特性。$cBC_{2.5}N$ 具有极小的热膨胀系数和高达 401 GPa 的体模量，超过了 cBN。随后，高压技术的发展推动了实验的进步，2001 年，Solozhenko 等[9]利用金刚石压砧技术在 18 GPa 压力和 2200 K 温度下合成了立方 BC_2N 块体。测试结果显示，该块体具有 76 GPa 的高硬度，超过 cBN。利用 X 射线衍射(XRD)技术确认立方相块体的空间群为 *Fd*3*m* 或 *F*43*m*，但具体原子坐标尚未确定。

收稿日期：2025–08–24。　修订日期：2025–10–01。
基金项目：山西省基础研究发展计划(202403021222357)；山西省高校科技创新计划(2023L427)。
第一作者：高 琦(1992—)，男，博士，讲师。

Received date: 2025–08–24.　**Revised date:** 2025–10–01.
First author: GAO Qi (1992–), male, Ph.D., Lecturer.
E-mail: gaoqi@sxct.edu.cn

随着计算机技术的迅猛发展，基于密度泛函理论的第一性原理计算方法在材料设计和开发中获得了显著进展。通过在金刚石结构中用 B 和 N 原子替代 C 原子，可以获得一系列具有金刚石类似结构的 BCN 化合物。Mattesini 等[12]首次提出了 2 种类似金刚石的正交 BC_2N 结构(o-BC_2N)，即 I-BC_2N 和 II-BC_2N。这 2 种结构均为直接带隙半导体，带隙值分别为 2.04 eV 和 1.69 eV。通过计算体模量和剪切模量，确定这些结构具有作为超硬材料的潜力。随后，基于金刚石结构，Sun 等[13]预测了 420 种拓扑结构中可能稳定或亚稳定的 7 种闪锌矿结构的 BC_2N(zb-BC_2N)。其中，zb-BC_2N-1 至 zb-BC_2N-4 为直接带隙半导体，zb-BC_2N-7 为间接带隙半导体，zb-BC_2N-5 和 zb-BC_2N-6 为半金属。这些发现为研究 BCN 材料的电子性质提供了新视角。Gao 等[14]提出了 3 种具有混合 sp^2-sp^3杂化的新型 BC_6N 结构。通过带结构和电子轨道的分析，他们发现这 3 种结构在相邻层间均具有一维导电性，是潜在的超硬材料。这些研究不仅丰富了 BCN 材料的结构类型，也为未来材料设计和应用提供了新思路。

本工作进一步提出了 2 种创新的 BCN 结构。通过第一性原理计算，发现这 2 种结构在常压下可以稳定存在于亚稳态形式。值得注意的是，这些结构不仅展现出超硬的机械性能，还具有良好的导电性。这一发现为金属超硬材料的研究提供了新方向，并为未来材料科学的发展提供了重要的理论基础和潜在应用前景。

1 计算模型与方法

本工作的结构模型在 Materials Studio 的 Materials Visualizer 模块中构建。2 种不同结构的性质计算基于密度泛函理论，使用 CASTEP 软件包进行。计算采用了超软赝势[15–16]，交换-相关泛函(GGA)[17]选择为广义梯度近似(GGA)中的 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)[18]形式。经过一系列收敛性测试，平面波截断能量设置为 630 eV；所有结构的第 1 个布里渊区使用 Monkhorst-Pack 方法[19]进行网格划分，K 点网格间距[20]设置为 $2\pi \times 0.04$ $Å^{-1}$。结构弛豫过程的收敛标准为：结构总能量、最大离子位移、最大内应力和离子 Hellmann–Feynman 力的变化分别小于每原子 5.0×10^{-6} eV、5.0×10^{-4} Å、0.02 GPa 和 0.01 eV/Å。结构的弹性常数和电子能带结构使用原胞进行计算。2 种结构的声子谱采用有限位移法计算。

2 结果与讨论

2 种 BCN 结构 *P*2/*m*-BCN 和 *Pm*-BCN 是基于金刚石和 cBN 的结构特性构建，其各自的空间群分别为 *P*2/*m*(10)和 *Pm*(6)。在常压下，*P*2/*m*-BCN 的晶格参数为 $a = 4.25$ Å，$b = 2.58$ Å，$c = 5.74$ Å，$\alpha = \gamma = 90.0°$，$\beta = 90.1°$，其中硼原子占据 2n(0.683, 0.500, 0.364)位置；3 种不同的碳原子分别占据 2m(0.821, 0, 0.235)、2m(0.821, 0, 0.773)和 2m(0.337, 0, 0.996)位置；氮原子占据 2n(0.689, 0.500, 0.644)位置。

Pm-BCN 在常压下的晶格参数为 $a = 5.786$ Å，$b = 2.569$ Å，$c = 4.265$ Å，$\alpha = \gamma = 90.0°$，$\beta = 89.1°$，其中碳原子的 Wyckoff 位置为 1b(0.437, 0.500, 0.174)、1b(0.438, 0.500, 0.809)、1a(0.059, 0, 0.822)、1a(0.308, 0, 0.684)、1a(0.065, 0, 0.178)和 1a(0.311, 0, 0.310)；氮原子的位置为 1b(0.944, 0.500, 0.312)和 1b(0.665, 0.500, 0.668)；硼原子的位置为 1b(0.931, 0.500, 0.696)和 1b(0.677, 0.500, 0.346)。

图 1a~图 1c 为 *P*2/*m*-BCN 结构的侧视图、正视图和俯视图，其中棕色、绿色和灰色球体分别代表碳、硼和氮原子。从正视图可以看出，该结构由碳原子组成的六边形环，硼和氮原子组成的正方形环，以及由硼、碳和氮原子形成的不规则六边形和八边形环组成。侧视图显示，由硼、碳和氮原子组成的六边形环通过碳原子连接，这些碳原子为 sp^2 杂化，并且可以观察到 sp^2 杂化的碳原子将赋予结构特殊的电子性质。其余的硼、碳和氮原子为 sp^3 杂化，使得结构中存在大量强共价键，从而确保其优异的机械性能。图 1e 和图 1f 为 *Pm*-BCN 结构的正视图和俯视图。类似于 *P*2/*m*-BCN 结构，*Pm*-BCN 结构同样由碳原子的六边形环，硼和氮原子的四边形环，以及由硼、碳和氮原子构成的不规则六边形和八边形环组成。在 *Pm*-BCN 结构中，八边形环的独特之处在于包含 1 个 sp^2 杂化的硼原子和 1 个 sp^2杂化的氮原子，这一特征可能赋予材料特殊的电子特性。此外，结构中剩余的 sp^3 杂化硼、碳和氮原子形成了强共价键，为 *Pm*-BCN 结构提供了卓越的机械性能。

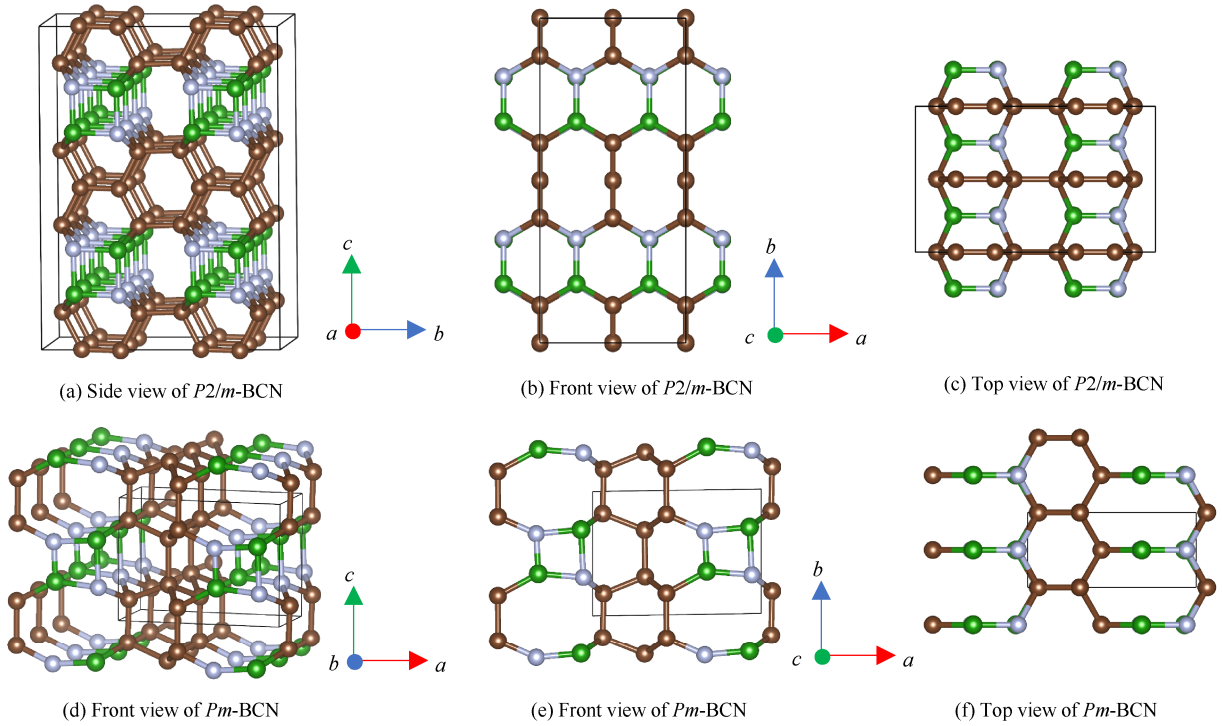
2.1 结构稳定性

*P*2/*m*-BCN 和 *Pm*-BCN 结构的弹性稳定性和动力学稳定性通过计算其弹性常数和声子谱得到验证。表 1 列出了 2 种结构在线性弹性应变范围内的弹性常数。*P*2/*m*-BCN 和 *Pm*-BCN 晶体结构均属于单斜晶系。因此，它们的弹性稳定性判据[21–23]由以

下公式给出：

$C_{11}>0$, $C_{22}>0$, $C_{33}>0$, $C_{44}>0$, $C_{55}>0$, $C_{66}>0$, $[C_{11}+C_{22}+C_{33}+2(C_{12}+C_{13}+C_{23})]>0$, $(C_{33}C_{55}-C_{35}^2)>0$, $C_{44}C_{66}-C_{46}^2>0$, $(C_{22}+C_{33}-2C_{23})>0$, $[C_{22}(C_{33}C_{55}-C_{35}^2)+2C_{23}C_{25}C_{35}-C_{35}^2C_{55}-C_{35}^2C_{33}]>0$, $\{2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12}-C_{13}C_{23})+C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13}-C_{12}C_{23})+C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23}-C_{12}C_{13})]-[C_{15}^2(C_{22}C_{33}-C_{23}^2)+C_{25}^2(C_{11}C_{33}-C_{13}^2)+C_{35}^2(C_{11}C_{22}-C_{12}^2)]+C_{55}g\}>0$ (1)

$$g=C_{11}C_{22}C_{33}-C_{11}C_{23}^2-C_{22}C_{13}^2-C_{33}C_{12}^2+2C_{12}C_{13}C_{23} \quad (2)$$



(a) Side view of *P*2/*m*-BCN　(b) Front view of *P*2/*m*-BCN　(c) Top view of *P*2/*m*-BCN

(d) Front view of *Pm*-BCN　(e) Front view of *Pm*-BCN　(f) Top view of *Pm*-BCN

图 1　2 种 BCN 晶体结构示意图，银色，褐色和绿色的球体分别代表硼、碳和氮原子

Fig. 1　Schematic crystal structures of two BCN phases, the silver, brown, and green spheres represent B, C, and N atoms, respectively

表 1　*P*2/*m*-BCN 和 *Pm*-BCN 结构在常压条件下的弹性常数 C_{ij}、体积模量 *B* 及剪切模量 *G*

Table 1　Elastic constants C_{ij}, bulk modulus *B*, and shear modulus *G* for *P*2/*m*-BCN and *Pm*-BCN structures at ambient pressure conditions

Sample	C_{11}/GPa	C_{22}/GPa	C_{33}/GPa	C_{44}/GPa	C_{55}/GPa	C_{66}/GPa	C_{12}/GPa	C_{13}/GPa	C_{23}/GPa	*B*/GPa	*G*/GPa
*P*2/*m*-BCN	1005.4	502.2	910.6	246.8	291.6	243.6	92.4	81.1	133.6	324.3	286.0
Pm-BCN	968.7	763.1	901.7	268.1	324.3	220.4	68.9	127.4	18.8	336.7	314.4
Diamond	1 027.4			545.5			99.2			408.6	511.3
cBN	775.5			440.1			162.0			366.5	380.8

将表 1 中 *P*2/*m*-BCN 和 *Pm*-BCN 结构的弹性常数代入上述稳定性判据中，所有条件均得到满足，表明这 2 种结构在弹性范围内是稳定的。为了进一步确认结构的动态稳定性，分析了它们的声子谱。图 3 为 *P*2/*m*-BCN 和 *Pm*-BCN 结构的声子谱，在第一布里渊区内没有出现虚频，这表明这 2 种结构都具有动力学稳定性。

热力学稳定性是证明这2种BCN结构的存在和可合成性的先决条件。通过计算 *P*2/*m*-BCN 和 *Pm*-BCN 结构在不同压力下的形成焓，研究了它们的热力学稳定性。结果如图 2 所示，形成焓的计算所使用的公式为

$$\Delta H_f=[H(B_2C_6N_2)-H(C)-H(BN)]/10 \quad (3)$$

其中：$H(B_2C_6N_2)$表示不同压力下 *P*2/*m*-BCN 和 *Pm*-BCN 的焓值；*H*(C)表示不同压力下石墨的焓值；*H*(BN)表示不同压力下六方氮化硼(hBN)的焓值。图 3 中每个压力点所示的形成焓是通过从石墨的焓值(代表碳的最低能量状态)和 hBN 的焓值(代表氮化硼的最低能量状态)中减去该压力下 *P*2/*m*-BCN 和 *Pm*-BCN 结构的焓值而获得的。

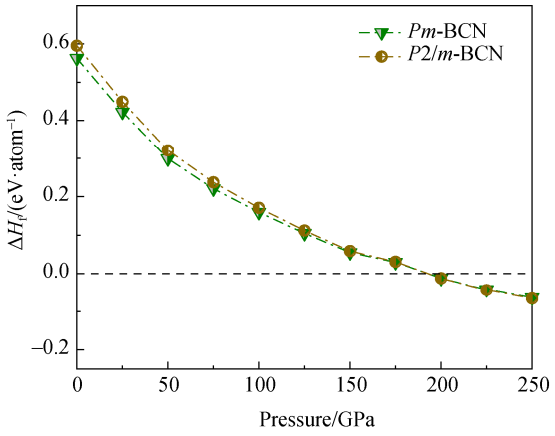


图 2 2 种 BCN 结构在不同压力下相对于石墨和 hBN 的形成焓变化关系

Fig. 2 Formation enthalpy of the two BCN structure relative to that of graphite and hBN as a function of pressure

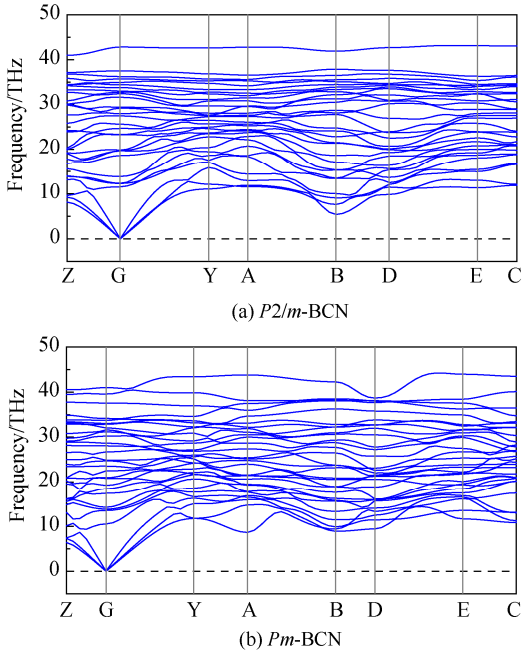


图 3 2 种 BCN 结构的声子谱

Fig. 3 Phonon spectra of the two BCN structures

在常压下，这 2 种结构的形成焓均大于零，表明它们的能量高于石墨和 hBN，这意味着它们在没有外部驱动力(如高压、高温或添加催化剂)的情况下不能自发形成。当施加的压力超过临界阈值(约 190 GPa)时，形成焓由正值转变为负值，表明这 2 种 BCN 结构在热力学上成了稳定相。基于此分析，提出了一种可行的 BCN 材料合成方法：以石墨和 hBN 作为初始前驱体，在冷压条件下施加超过 190 GPa 的压力，即可成功合成目标结构。并且，可以通过引入热力学手段(如升高温度)显著降低合成所需的外加压力，从而在实际制备过程中提供更大的操作灵活性和可行性。

2.2 电子性质

使用 HSE06 混合泛函方法[24]进一步研究了 *P*2/*m*-BCN 和 *Pm*-BCN 晶体结构的电子性质，以精确计算它们在常压条件下的电子能带结构。图 4 为这些结构的能带图及电子局域函数图。由图 4a 可见，*Pm*-BCN 结构的价带穿过费米能级，表明该结构具有一定的导电性。

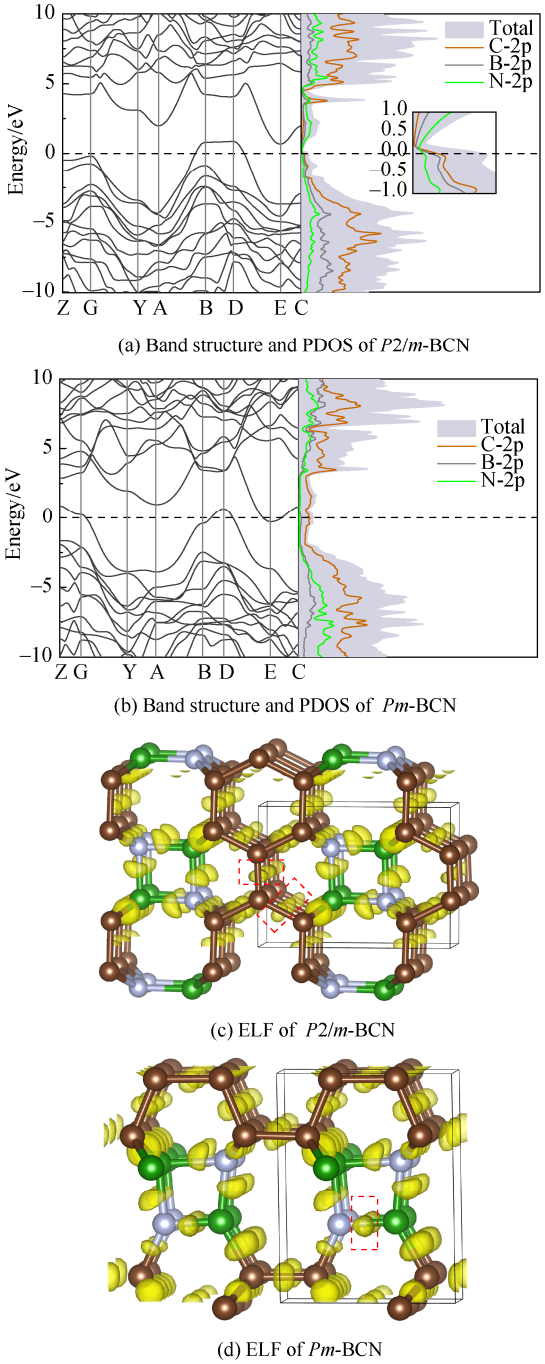


图 4 2 种 BCN 结构的能带结构以及 ELF 图

Fig. 4 Band structure and electron localization function of two BCN structures

为了进一步探索这种导电性背后的原子轨道贡献，计算了该结构的投影态密度(PDOS)。结果显示，费米能级附近的电子态密度主要来源于碳原子的 2p 轨道和硼原子的 2p 轨道。这一发现表明，碳原子和硼原子的轨道杂化在 *Pm*-BCN 结构的导电性中起着至关重要的作用。

对于 *P*2/*m*-BCN 结构，图 4b 显示，除了价带外，一个导带也穿过费米能级，表明该结构同样表现出导电性。对 *P*2/*m*-BCN 结构的 PDOS 分析表明，费米能级附近的电子态密度主要来源于碳原子的 2p 轨道，这一发现进一步证实了碳原子在该结构导电性中的重要作用。为了深入探究结构的金属性与共价键网络之间的耦合关系，计算了这两种结构的电子局域函数(ELF)。如图 4c 所示，结构中的 sp^3 杂化键区域呈现出显著的电子局域化特征，这表明这些区域的电子紧密束缚在原子周围，为材料提供了稳定的共价键网络。相比之下，红色虚框内所示的 sp^2 杂化的 C—C 键区域，其电子局域程度明显较低，表现出显著的离域特性，这一特性使得结构具备一定的导电性。同理，在图 4d 中，sp^2 杂化的 B—N 键上的电子局域程度也显著低于周围 sp^3 杂化键的局域程度，这同样提供了游离电子的可能性，使结构的具有导电性。结合 ELF 的分析，能够更清晰地揭示金属性与共价键网络在结构中的协同作用机制，从而为理解材料的综合性能提供重要依据。

2.3　力学性质

B-C-N 三元化合物通常被认为是潜在的超硬材料。因此，对 2 种 BCN 结构的力学性质进行了深入研究。体积模量和剪切模量是表征材料抗断裂性、抗塑性变形和刚性的重要参数，对于理解材料的固态性质具有重要意义。利用计算得到的弹性常数，通过 Voigt-Reuss-Hill 近似方法[25–28]估算了 2 种 BCN 晶体结构的体积模量及剪切模量，其计算公式如下所示：

$$B_V = (1/9)\,[2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}] \tag{4}$$

$$B_R = c^2/M \tag{5}$$

$$G_V = (1/30)\,(M + 12C_{44} + 12C_{66}) \tag{6}$$

$$G_R = (5/2)\,(C^2C_{44}C_{66})/(3B_VC_{44}C_{66} + C^2\,(C_{44}+C_{66}) \tag{7}$$

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \tag{8}$$

$$c^2 = (C_{11} + C_{12})\,C_{33} - 2\,C_{13}^2 \tag{9}$$

$$B = (B_V + B_R)/2 \tag{10}$$

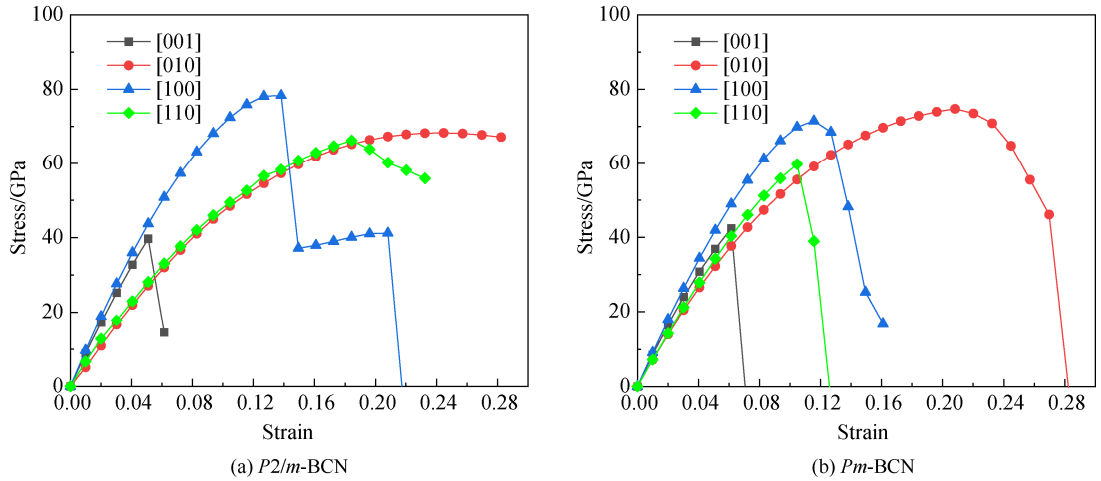
$$G = (G_V + G_R)/2 \tag{11}$$

其中：B_V 和 B_R 分别为 2 种 BCN 结构的体积模量 B 的最大值和最小值；G_V 和 G_R 分别为剪切模量 G 的最大值和最小值。将结果列于表 1 中。计算结果表明，*P*2/*m*-BCN 和 *Pm*-BCN 晶体结构的体积模量和剪切模量略低于 cBN，表明它们的机械性质接近 cBN，具有高不可压缩性和剪切阻力。此外，利用宏观硬度公式[29–30]计算了这 2 种结构的维氏硬度。将 *P*2/*m*-BCN 和 *Pm*-BCN 结构的 B 和 G 值代入公式

$$Hv = 0.92\,k^{1.137}G^{0.708} \tag{12}$$

其中：$k = G/B$。得到 *P*2/*m*-BCN 结构和 *Pm*-BCN 结构的理论硬度分别为 43.7 GPa 和 49.9 GPa，表明这 2 种结构都是潜在的超硬材料。

为了更深入地了解这 2 种结构的力学行为，我们计算了沿不同晶体学方向的应力–应变关系。如图 5a 和图 5b 所示，*P*2/*m*-BCN 和 *Pm*-BCN 沿[001]方向的抗拉强度最低，分别为 39.7 GPa 和 42.4 GPa。这表明 2 种结构在(001)晶面上具有较高的解理倾向，容易沿此方向发生脆性断裂。值得注意的是，这些抗拉强度低于经验硬度模型预测的值，这种差异在开放式框架结构中是常见的，因为基于键参数



(a) *P*2/*m*-BCN　　(b) *Pm*-BCN

图 5　2 种 BCN 结构在不同晶向拉伸条件下的应力–应变曲线

Fig. 5　Stress–strain curves of two types of BCN structures under tensile conditions along different crystal orientations

的硬度公式通常高估了这些材料的机械强度。有趣的是，*P*2/*m*-BCN 沿[100]方向的拉伸行为展现了一种独特的应力–应变曲线：在首次达到应力峰值后，进一步的拉伸并未立即引发结构崩溃，也没有出现单调的应力下降；相反，应力在短暂下降后再次上升，形成了明显的双峰现象。

为了揭示这一现象背后的机制，对拉伸过程中不同阶段的电子局域函数进行了分析，结果如图 6 所示。在应变 $\varepsilon = 0.13$ 时，[100]方向上的 B—N 键之间仍有显著的电子局域，表明这些键大部分保持完好。然而，当应变达到 $\varepsilon = 0.14$ 时，该区域的电子局域迅速消失，标志着 B—N 键的断裂。尽管如此，[100]方向上的 C—C 键并未断裂，晶体框架依旧保持相对完整。随着拉伸继续进行至 $\varepsilon = 0.22$ 时，C—C 键之间的电子局域完全消失，表明这些键的断裂以及结构的最终失效和解离。为了对比这种特殊的断裂机制，进一步计算了 *P*2/*m*-BCN 沿[001]方向(即最低强度方向)的拉伸过程的关键位置的 ELF 图。由图 6b 可见，当应变达到 0.05 时，B—N 键的电子局域化程度已显著降低，表明该键开始弱化。当应变进一步增至 0.06 时，B 原子和 N 原子之间的电子局域化完全消失，B—N 键断裂。这一现象表明，在[001]方向上，B—N 键作为唯一的较弱键，其断裂过程较为直接和迅速。与[100]方向拉伸过程中同一面上存在 2 种不同类型的键(C—C 键和 B—N 键)不同，在[001]方向上仅存在 B—N 键这一种较弱的键。这种键类型的单一性导致在[001]方向拉伸时不存在分步断裂的机制，从而使材料在该方向上直接发生断裂。在这些观察结果表明，*P*2/*m*-BCN 在特定晶体学方向的拉伸加载下

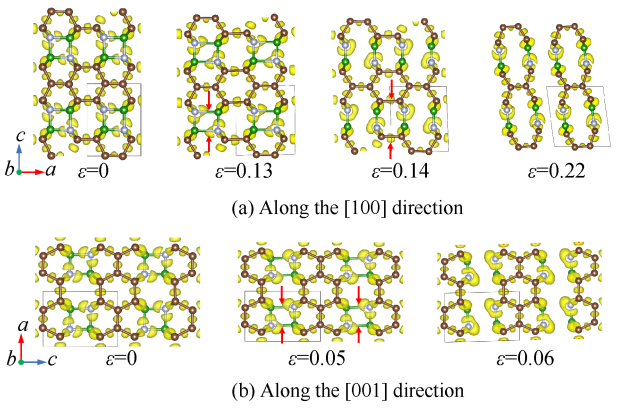


图 6 *P*2/*m*-BCN 结构在拉伸过程中的电子局域函数(等值面值= 0.8)分布

Fig. 6 Distribution of the ELF (isovalue = 0.8) of the *P*2/*m*-BCN structure at tensile deformation

可能会经历一个分阶段的断裂过程：首先，部分键的选择性断裂伴随着应力的部分释放；然后，剩余的刚性网络承担起施加的载荷；最终，在更高的应变下，结构经历了完全的断键过程。这种分阶段的失效行为对理解结构的机械稳定性和断裂韧性提供了宝贵的见解。

为了确保计算结果对后续实验具有更强的指导作用，进一步模拟了这 2 种 BCN 结构的 XRD 谱。如图 7 所示，展示了 2 种结构的 XRD 谱，并在图 7 中分别标注了各自的特征峰及其对应的晶面。这一模拟结果不仅为实验研究者提供了清晰的特征峰位置和晶面信息，还为未来实验制备的材料提供了重要的结构对比依据。

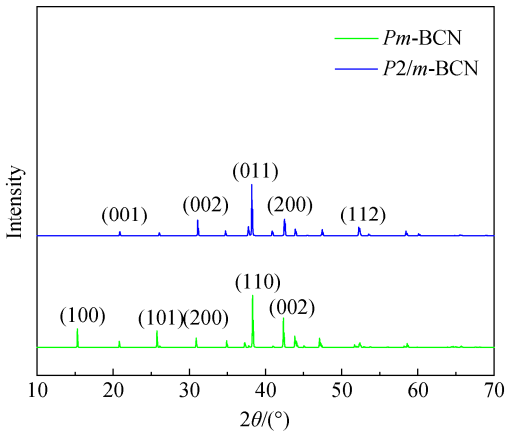


图 7 2 种 BCN 结构的 XRD 模拟谱

Fig. 7 Simulated XRD patterns of the two BCN structures

3 结论

设计了 2 种新型 BCN 结构——*P*2/*m*-BCN 和 *Pm*-BCN。它们均展现出良好的弹性和动力学稳定性，能够在常压下亚稳存在，结构与性质的计算结果表明：

1) *P*2/*m*-BCN 和 *Pm*-BCN 2 种 BCN 结构中均同时包含了 sp^2 和 sp^3 的碳原子和硼–氮单元。这种键合杂化模式为 2 种结构带来了独特的电子结构和金属性质。能带结构和 PDOS 的计算进一步验证了这 2 种结构的电子特性与金属性质。通过 ELF 的分析明确了金属性与共价键网络之间的耦合关系。

2) 力学性能的计算结果显示，这 2 种结构均具备高强度和结构刚性，在[001]方向的抗拉强度最低(*P*2/*m*-BCN 为 39.7 GPa，*Pm*-BCN 为 42.4 GPa)，表明沿(001)面存在明显的解理倾向。特别值得注意的是，*P*2/*m*-BCN 在[100]方向的拉伸加载下呈现出非典型的双峰应力–应变行为。通过 ELF 分析，发现

这一特征是由分步断裂机制造成的：首先，较弱的 B—N 键断裂导致部分应力释放，随后载荷转移到剩余的 C—C 共价网络，最终在更高的应变下失效。这一发现阐明了异质键合网络在承载过程中的瞬时增强作用。

3) 模拟 2 种 BCN 结构的 XRD 谱，为未来实验制备该材料提供了重要的结构对比依据。

本工作所提出的亚稳金属 BCN 结构不仅丰富了超硬材料的结构多样性，而且还具有高强度、金属性和可调各向异性断裂行为这一罕见的特性组合。这些发现为设计新型超硬多功能材料提供了新的理论指导，并为它们在切削、耐磨和极端环境等领域的应用开辟了新的可能性。

参考文献:

[1] WANG P, HE D W, WANG L P, et al. Diamond-*c*BN alloy: A universal cutting material[J]. Appl Phys Lett, 2015, 107(10): 101901.

[2] CAZORLA C, GOULD T. Polymorphism of bulk boron nitride[J]. Sci Adv, 2019, 5(1): eaau5832.

[3] DUBROVINSKAIA N, DUBROVINSKY L, CRICHTON W, et al. Aggregated diamond nanorods, the densest and least compressible form of carbon[J]. Appl Phys Lett, 2005, 87(8): 083106.

[4] CHUNG H Y, WEINBERGER M B, LEVINE J B, et al. Synthesis of ultra-incompressible superhard rhenium diboride at ambient pressure[J]. Science, 2007, 316(5823): 436–439.

[5] DUBROVINSKAIA N, DUB S, DUBROVINSKY L. Superior wear resistance of aggregated diamond nanorods[J]. Nano Lett, 2006, 6(4): 824–826.

[6] ZHAO Y, HE D W, DAEMEN L L, et al. Superhard B–C–N materials synthesized in nanostructured bulks[J]. J Mater Res, 2002, 17(12): 3139–3145.

[7] LUO X G, GUO X J, XU B, et al. Body-centered superhard BC_2N phases from first principles[J]. Phys Rev B, 2007, 76(9): 94103.

[8] LIU L L, ZHAO Z Y, YU T, et al. Hexagonal BC_2N with remarkably high hardness[J]. J Phys Chem C, 2018, 122(12): 6801–6807.

[9] SOLOZHENKO V L, ANDRAULT D, FIQUET G, et al. Synthesis of superhard cubic BC_2N[J]. Appl Phys Lett, 2001, 78(10): 1385–1387.

[10] NAKANO S, AKAISHI M, SASAKI T, et al. Segregative crystallization of several diamond-like phases from the graphitic BC_2N without an additive at 7.7 GPa[J]. Chem Mater, 1994, 6(12): 2246–2251.

[11] KOMATSU T, NOMURA M, KAKUDATE Y, et al. Synthesis and characterization of a shock-synthesized cubic B–C–N solid solution of composition $BC_{2.5}N$[J]. J Mater Chem, 1996, 6(11): 1799–1803.

[12] MATTESINI M, MATAR S F. Search for ultra-hard materials: Theoretical characterisation of novel orthorhombic BC_2N crystals[J]. Int J Inorg Mater, 2001, 3(7): 943–957.

[13] SUN J, ZHOU X F, CHEN J, et al. Infrared and Raman spectra of β-BC_2N from first principles calculations[J]. Phys Rev B, 2006, 74(19): 193101.

[14] GAO Y F, WU Y J, HUANG Q, et al. First principles studies of superhard BC_6N phases with unexpected 1D metallicity[J]. Comput Mater Sci, 2018, 148: 157–164.

[15] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. Phys Rev B, 1990, 41(11): 7892–7895.

[16] LAASONEN K, CAR R, LEE C, et al. Implementation of ultrasoft pseudopotentials in *ab initio* molecular dynamics[J]. Phys Rev B, 1991, 43(8): 6796–6799.

[17] PERDEW J, CHEVARY J, VOSKO S, et al. Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. Phys Rev B, 1993, 48(7): 4978.

[18] PERDEW J, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys Rev Lett, 1996, 77(18): 3865–3868.

[19] CHADI D J. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Phys Rev B, 1977, 16(4): 1746–1747.

[20] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Phys Rev B, 1976, 13(12): 5188–5192.

[21] BORN M. On the stability of crystal lattices. I[J]. Math Proc Camb Phil Soc, 1940, 36(2): 160–172.

[22] BORN M, HUANG K, LAX M. Dynamical theory of crystal lattices[J]. Am J Phys, 1955, 23(7): 474.

[23] MOUHAT F, COUDERT F X. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems[J]. Phys Rev B, 2014, 90(22): 224104.

[24] KRUKAU A V, VYDROV O A, IZMAYLOV A F, et al. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals[J]. J Chem Phys, 2006, 125(22): 224106.

[25] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP[J]. J Phys Condens Matter, 2002, 14(11): 2717.

[26] HILL R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate[J]. Proc Phys Soc Sect A, 1952, 65(5): 349.

[27] WU Z J, ZHAO E J, XIANG H P, *et al*. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN_2 and IrN_3 from first principles[J]. Phys Rev B, 2007, 76: 1–15.

[28] TORCHE A, MAURI F, CHARLIER J C, et al. First-principles determination of the Raman fingerprint of rhombohedral graphite[J]. Phys Rev Mater, 2017, 1(4): 041001.

[29] TIAN Y J, XU B, ZHAO Z S. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals[J]. Int J Refract Met Hard Mater, 2012, 33: 93–106.

[30] CHEN X Q, NIU H Y, LI D Z, et al. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses[J]. Intermetallics, 2011, 19(9): 1275–1281.

Stepwise Fracture Mechanism of A Novel Metal-Boron-Carbon-Nitrogen Superhard Structure: A First-Principles Calculation

GAO Qi[1], *ZHU Li*[2], *REN Chao*[1], *CHEN Zhixuan*[2], *HE Julong*[2], *YU Dongli*[2]

(1. School of Materials Engineering, Shanxi College of Technology, Shuozhou 036002, Shanxi, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Yanshan University, National Key Laboratory of Metastable Materials, Qinhuangdao 066004, Hebei, China)

Extended Abstract

Introduction Ultra-hard materials, characterized by a hardness exceeding 40 GPa, showcase remarkable mechanical properties such as superior wear resistance and compressive strength, outperforming traditional hard materials. The mid-20th-century breakthroughs in techniques like powder metallurgy and high-pressure synthesis have established ultra-hard materials as a distinct and advancing field within materials science. Among these materials, diamond and cubic boron nitride (cBN) stand out as prime examples, finding extensive application across various industries including resource extraction, precision processing, electronics, aerospace, and scientific research. Despite their exceptional properties, diamonds are limited by their low oxidation temperature and reactivity with iron, while cBN, although chemically stable and effective for processing ferrous metals, has a lower hardness compared to diamond. These limitations highlight the need for the development of new ultra-hard materials that can combine the strengths of both diamond and cBN. B-C-N compounds, composed of boron, carbon, and nitrogen, benefit from the strong covalent bonds formed due to their close proximity in the periodic table, endowing them with exceptional chemical stability and mechanical strength. Their robust lattice structures contribute to their durability and toughness, making them highly suitable for applications that demand high stability and strength. Recent research has delved into various B-C-N materials: Nakano *et al*. (1994) synthesized cubic BCN phases under high-pressure and high-temperature conditions, Komatsu *et al.* (1996) produced $cBC_{2.5}N$ with notable nano-scale characteristics and a bulk modulus greater than that of cBN, and Solozhenko *et al.* (2001) synthesized cubic BC_2N blocks with a remarkable hardness of 76 GPa, surpassing cBN. The advent of advanced computer technology has seen first-principles calculations based on density functional theory play a significant role in materials design. Researchers have proposed various BCN structures, such as orthogonal BC_2N (Mattesini *et al*., 2001) and zinc blende BC_2N (Sun *et al*.), which have shown potential as ultra-hard materials. Gao *et al*. (2018) introduced BC_6N structures with mixed hybridization, demonstrating one-dimensional conductive properties.This study presents two novel BCN structures that are stable under ambient pressure and possess both ultra-hard properties and excellent conductivity. This represents a significant advancement in the research of metallic ultra-hard materials and provides essential theoretical foundations for their future practical applications in materials science.

Methods The structural models were constructed in the Materials Visualizer module of Materials Studio. The property calculations for the two different structures were performed using the CASTEP software package on the basis of density functional theory. The calculations employed ultrasoft pseudopotentials, and the exchange-correlation functional (GGA) was chosen to be the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) form of the generalized gradient approximation. After a series of convergence tests, the plane wave cutoff energy was set to 630 eV; the first Brillouin zones of all structures were meshed using the Monkhorst-Pack method, with the spacing of the K-point grid set to $2\pi \times 0.04$ Å^{-1}. The convergence criteria for the structural relaxation process were for the total energy of the structure, the maximum ionic displacement, the maximum internal stress, and the change in the Hellmann–Feynman force for the ions to be less than 5.0×10^{-6} eV/atom, 5.0×10^{-4} Å, 0.02 GPa, and 0.01 eV/Å, respectively. The elastic constants and electronic band structures of the structures were calculated using the primitive cell. The phonon spectra of the two structures were calculated using the finite displacement method.

Results and discussion The results show that both *P*2/*m*-BCN and *Pm*-BCN structures are elastic and dynamically stable. Their thermodynamic stability was assessed by calculating formation enthalpies at various pressures. Both structures have positive formation enthalpies, indicating higher energy than graphite and hBN, necessitating external forces like high pressure or catalysts for formation. Beyond a critical pressure, the enthalpy becomes negative, suggesting these BCN structures can be synthesized from graphite and hBN.

Using the HSE06 mixed functional method, we studied their electronic properties under atmospheric pressure, revealing a certain degree of conductivity. Projected density of states (PDOS) calculations indicate that the conductivity is primarily due to the 2p orbitals of carbon and boron atoms, highlighting the role of orbital hybridization.

Mechanical property analysis shows that *P*2/*m*-BCN and *Pm*-BCN have bulk and shear moduli slightly lower than cBN, indicating high incompressibility and shear resistance. Vickers hardness calculations yield 43.7 GPa and 49.9 GPa for *P*2/*m*-BCN and *Pm*-BCN, respectively, confirming their potential as superhard materials.

Stress-strain studies reveal a high tendency for cleavage on the (001) plane, suggesting brittle fracture along this direction. Notably, *P*2/*m*-BCN exhibits a unique bimodal stress–strain curve along the [100] direction, indicating a staged fracture process: initial selective bond breaking, partial stress release, and subsequent network failure under higher strain. This provides insights into the mechanical stability and fracture toughness of these structures.

Conclusions　This study successfully designs two novel BCN structures, *P*2/*m*-BCN and *Pm*-BCN, *via* first-principles calculations. These structures exhibit exceptional elastic and dynamical stability as metastable phases at ambient pressure, establishing a theoretical basis for potential applications. Structural analysis indicates that *P*2/*m*-BCN has sp^2-hybridized carbon atoms, while *Pm*-BCN contains boron–nitrogen units, endowing them with unique electronic structures and metallic properties. Mechanical assessments reveal high strength and rigidity, with the lowest tensile strengths along the [001] direction (39.7 GPa for *P*2/*m*-BCN and 42.4 GPa for *Pm*-BCN), suggesting a strong cleavage tendency on the (001) plane. Notably, *P*2/*m*-BCN exhibits a distinctive double-peak stress–strain behavior along the [100] direction. Electron localization function (ELF) analysis reveals a stepwise fracture mechanism: initial B–N bond rupture leads to partial stress release, followed by load transfer to the C–C network, which fails at higher strain. This highlights the transient load-bearing capacity of heterogeneous bonding networks. Overall, these metastable metallic BCN phases enhance the structural diversity of superhard materials, combining high mechanical strength, metallicity, and tunable anisotropic fracture behavior. These findings offer new theoretical insights for designing superhard multifunctional materials, with promising applications in cutting, wear resistance, and extreme environments.

Keywords　first-principles calculations; superhard; boron carbon nitrogen; tensile strength; fracture mechanism