

高压下新型非金刚石等电子 B-C-O 亚稳相： B_2CO_5 和 B_3CO_3 *

刘丹^{1,2}, 高朋越¹

(1. 吉林大学物理学院物质模拟方法与软件教育部重点实验室, 吉林 长春 130012;

2. 吉林大学物理学院高压与超硬材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012)

摘要: 由于 B、C 和 O 等轻元素之间易形成较强的共价键, B-C-O 化合物被认为是探索和设计新型超硬材料的理想体系之一。采用 CALYPSO 结构预测方法, 结合第一性原理计算, 系统探究了高压下 B-C-O 三元体系的稳定性, 发现了 2 个新型亚稳态化合物 B_2CO_5 和 B_3CO_3 。其中, B_2CO_5 的形成能距热力学凸包仅 6 meV/atom。 B_2CO_5 和 B_3CO_3 属于非金刚石等电子化合物, 并具有新型成键方式: B_2CO_5 晶体结构由 sp^2 杂化的 CO_3 平面三角单元和 sp^3 杂化的 BO_4 四面体通过 O 原子共享的方式构成; 而 B_3CO_3 晶体结构中包含 sp^3 杂化的 BCO_3 四面体。力学性能分析表明, B_2CO_5 在不同晶面内表现出明显的弹性各向异性, 而 B_3CO_3 则在(001)面保持弹性各向同性。硬度计算结果显示, 在 0 GPa 压强下, B_3CO_3 的维氏硬度约为 36.4 GPa, 具有潜在的超硬材料应用价值。电子结构计算表明, 在 25 GPa 压强下, B_2CO_5 和 B_3CO_3 均表现出宽带隙半导体特征, PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 泛函计算得到的带隙分别为 4.49 和 5.46 eV (HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof 2006) 杂化泛函结果分别为 6.77 和 7.07 eV)。本研究丰富了 B-C-O 化合物的成键类型, 并为高压条件下设计新型超硬材料提供了理论数据。

关键词: B-C-O 体系; CALYPSO; 结构预测; 高压

中图分类号: O469; O521.2

文献标识码: A

* 收稿日期: 2026-08-19; 修回日期: 2026-10-20

基金项目: 科技部重点研发计划 (2022YFA1405500, 2023YFA1406200); 国家自然科学基金 (U22A2098)

第一作者: 刘丹 (2001-), 女, 硕士研究生, 主要从事晶体结构预测方法发展及其在高温高压领域的应用。

E-mail: liudan24@mails.jlu.edu.cn

通讯作者: 高朋越 (1989-), 男, 博士, 副教授, 主要从事晶体结构预测方法发展及其在高温高压领域的应用。E-mail: gpy@calypso.cn

追求性能优异的新型超硬材料（维氏硬度超过 40 GPa 的材料^{[1][1]}）始终是凝聚态物理和材料科学领域的重要研究方向。这类材料凭借高硬度、高热稳定性及优异的抗氧化性，在有色金属切削、深钻、采矿以及航空航天精密制造等工业领域具有巨大的应用价值和市场前景^{[2][5][2][5]}。轻元素（B、C、N、O）易形成强共价键^{[6][10][10]}，其构成的化合物是超硬材料的重要候选体系。例如，三元 B-C-N 体系中的 BC₂N 维氏硬度约为 76 GPa^{[1][14][11][14][14]}，已被证实是硬度仅次于金刚石的第二硬材料，其高硬度主要来源于 sp³ 杂化的 B/C-C/N 共价键。O 与 N 同属于第二周期，具有相似的原子半径和较强的化学活性，B-C-O 体系也被认为可形成由 sp³ 杂化的 B-O 键构成的硬质或超硬相。1997 年，Gladkaya 等^[15]在 5.0~7.5 GPa 和 1 900 K 条件下成功合成 B₆C_{1.1}O_{0.33}、B₆C_{1.28}O_{0.31} 等含氧硼碳间隙相^[15]；随后于 2001 年，Bolotina 等^[16]在 5.5 GPa 和 1 400 K 条件下，通过 B₄C 与 B₂O₃ 反应制备了 B(CO)_{0.155} 间隙相^[16]。同年，Gladkaya 等^[17]在 3~7 GPa、1500~2000 K 条件下，采用 B₄C 与 B₂O₃（摩尔比 1:1）反应，制备了硼碳氧间隙相 B(C₂O)_{0.16} 化合物。

随着晶体结构搜索算法和第一性原理计算方法的发展，B-C-O 体系的理论研究取得了较大进展。B₂CO 化合物因与金刚石互为等电子体，成为 B-C-O 体系中备受关注的研究热点。Li 等^{[18][18]}预测出 *t*P4-B₂CO 和 *t*I16-B₂CO 2 种结构，其 sp³ 杂化形成的 B-C 和 B-O 共价键赋予材料较高的理论硬度，理论硬度约为 50 GPa。随后，Liu 等^{[19][19]}预测了具有类六方金刚石特征的 *o*P8-B₂CO，计算结果表明 sp³ 杂化的 B-C 和 B-O 共价键赋予其约为 47.70 GPa 的维氏硬度。进一步研究还发现了 *o*P16-B₂CO、*o*C16-B₂CO、*o*I16-B₂CO、*t*I16-B₂CO、*t*P16-B₂CO、*o*P8-B₂CO、*t*P4-B₂CO、*o*P8'-B₂CO 和 *m*P16-B₂CO 等多种结构^{[10][20]-[23][10][20][23]}。这些结构存在多种成键方式：大部分 B₂CO 相主要由 sp³ 杂化构成类金刚石三维网络，且计算硬度超过 40 GPa。简单单斜晶系 *m*P16-B₂CO 是由纯 sp³ 杂化结构构成，且 C 和 O 不直接成键。Zhang 等^{[24][24]}对 B₂C_xO 体系进行了系统研究，发现 B₂C₂O、B₂C₃O 和 B₂C₅O 等系列富碳金刚石等电子相，*Cmm*2-B₂C₅O 相理论预测硬度为 66.1 GPa。研究表明，碳比例的增加会诱导形成 sp³ 杂化的 C-C 共价键，从而提高该类化合物的弹性模量和硬度。

近年来，研究者的目光逐渐从传统的金刚石等电子体系，拓展至非等电子的 B-C-O 化合物。例如，Wang 等^{[25][25]}发现了体心四方相 B₄CO₄，该结构在大于 23 GPa 的高压下热力学稳定，以及亚稳态的 B₂CO₂ 和 B₆C₂O₅，其中 B₄CO₄ 的维氏硬度可达 38~41 GPa。随后，对 B₄CO₄、B₂CO₂、B₆C₂O₅、B₄C₆O₄ 等化合物的进一步研究表明，B-C-O 体系中不同化学计量比和不同局域成键方式会影响材料的硬度、带隙和力学各向异性^{[26][30][26][30]}。Xing 等^[31]报道的单斜相 *m*-BC₂O 理论硬度高达 50.4 GPa，是 B-C-O 体系中性能突出的潜在超硬直接带隙半导体。随后，Liu 等^{[32][32]}预测了四方相 *t*I12-B₆C₄O₂，其硬度约为 21.9 GPa。Liu 等^[33]预测了 *t*I16-B₈C₆O₂ 和 *m*P16-B₈C₅O₃ 化合物，其中 *t*I16-B₈C₆O₂ 结构全部由 sp³ 杂化构成，*m*P16-B₈C₅O₃ 呈现 sp²-sp³ 杂化共存特征。此外，Mukherjee 等^{[34][33]}结合机器学习方法和第一性原理计算，发现了 4 种潜在的超硬 B-C-O 相（BC₁₀O、B₄C₈O₄、B₂C₉O 和 B₂C₈O₂），超过 300 种 B-C-O 组合物为潜在超硬物质，预计硬度超过 35 GPa。尽管针对 B-C-O 化合物的研究已较为深入，但该体系不同氧/碳含量（特别是富氧区间）下的成键演化规律仍有待进一步探索。

本研究采用基于粒子群优化算法的 CALYPSO 程序，在 25 GPa 下发现 2 个非金刚石等电子的新型亚稳态 B-C-O 化合物 B₂CO₅ 和 B₃CO₃。与已报道 B₂CO 及 B₂C_xO 等化合物的成键方式不同，B₂CO₅ 结构由 sp² 杂化的 CO₃ 平面三角单元和 sp³ 杂化的 BO₄ 四面体单元构成，而 B₃CO₃ 结构中则包含由 B-C-O 三种元素共同构成的 sp³ 杂化的四面体单元。本文进一步基于密度泛函理论，系统研究这 2 个新相的动力学稳定性、力学稳定性、硬度、电子结构以及力学各向异性，以期为实验合成新型 B-C-O 硬质材料提供理论参考。

1. 计算方法

采用基于粒子群优化算法的 CALYPSO 晶体结构预测软件^{[35][36]}开展结构搜索研究^{[35][36]}：首先，对 B_{1.6}C_{1.6}O_{1.6} 三元体系在 50 GPa 下进行了变组分结构搜索，搜索覆盖了 1 和 2 倍原始晶胞，单胞内最大原子数限制为 28 个，每代种群结构数为 400，最少搜索 35 代；在此基础上，针对搜寻到的潜在稳定相 B₂CO₅、B₃CO₃、B₆C₂O₅ 和 B₂CO 分别在 15、25、30、50 和 100 GPa 压强下，对 1、2 和 4 倍胞开展固定化学组分的结构搜索，其中每代种群结构数为 30，搜索 50 代。结构搜索过程中均未施加对称性限制。CALYPSO 方法已成功应用于不同体系的结构预测中，并在新材料设计领域取得了诸多重要成果^{[37][40][37][40]}。所有结构的几何优化和总能计算均在密度泛函理论

[41]Error! Reference source not found. 框架下采用 VASP 软件完成^{[42][43][42][43]}。离子实与价电子之间的相互作用采用投影缀加波方法^{[44][41]}描述，电子间的交换关联能则采用广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函处理^[45]。B、C 和 O 原子的价电子分别为 $2s^22p^1$ 、 $2s^22p^2$ 和 $2s^22p^4$ 。平面波截断能设置为 520 eV，布里渊区积分采用密度不低于 $0.25 \text{ \AA}^{-1}$ 的 k 点网格进行采样。结构弛豫的能量和原子受力收敛标准分别为 $1 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ 和 $0.01 \text{ eV/\AA}$ 。基于 $2 \times 2 \times 2$ 超胞，利用有限位移法结合 PHONOPY 软件^{[46][46]}计算声子色散关系。弹性常数根据应力-应变关系^[47]计算^[47]，施加的应变为 1.5%。根据 Voigt-Reuss-Hill 近似^{[48][50]} [48]，计算体积模量、剪切模量和杨氏模量，并利用 Tian 模型评估材料的维氏硬度^{[51][51]}。

2. 结果和讨论

2.1 热力学稳定性和结构特性

基于文献报道的 B-C-O 化合物，B-C、B-O、C-O 二元相及 B、C、O 单质、结合 CALYPSO 软件搜索到的三元化合物，构建了 B-C-O 三元体系热力学凸包（如图 1 所示），成功确定了 2 个新型亚稳态化合物 B_2CO_5 和 B_3CO_3 ，其形成能在 25 GPa 条件下距离热力学凸包分别约为 6 和 68 meV/atom。值得注意的是，2 种化合物展现出截然不同的局域配位环境和化学成键方式。 B_2CO_5 的晶体结构属于单斜晶系，其对应的空间群为 $P2_1$ ，晶胞晶格参数为： $a=4.635 \text{ \AA}$ ， $b=4.069 \text{ \AA}$ ， $c=5.958 \text{ \AA}$ ， $\alpha=\gamma=90^\circ$ ， $\beta=102.156^\circ$ 。晶胞中包含 16 个原子，占据 8 个晶体学不等价位点，其中 2 个 B、1 个 C 和 5 个 O，均占据 Wyckoff 2a 位点，坐标分别为：B1(0.9051, 0.9682, 0.8901)、B2(0.1552, 0.7195, 0.5421)、C1(0.5331, 0.3598, 0.7243)、O1(0.8827, 0.6495, 0.9619)、O2(0.6015, 0.1107, 0.8499)、O3(0.0255, 0.4672, 0.3691)、O4(0.6928, 0.0328, 0.2602)和 O5(0.3413, 0.9311, 0.4424)。B-O、C-O 键长分别约为 1.502、1.318 $\text{\AA}$ 。图 1(b)展示了 B_2CO_5 在 25 GPa 下的晶体结构及其局域成键方式。 B_2CO_5 呈现出一种不同于已报道 B-C-O 体系的新型成键模式， B_2CO_5 中不存在 B-C 键或 C-C 键，其基本结构单元为 sp^2 杂化的 CO_3 平面三角构型和 sp^3 杂化的 BO_4 四面体：每个 C 原子与 3 个 O 原子成键，形成 CO_3 平面三角构型；每个 B 原子则与 4 个 O 原子配位形成 BO_4 四面体。由于化合物中 O 含量的增加， B_2CO_5 的原子成键方式明显不同于前期报道的 B_2CO 及 B_2C_xO 化合物的 B-C、B-O 以及部分 C-C 共价键构成的三维网络成键方式： $tP4$ - B_2CO 、 $tI16$ - B_2CO 和 $oP8$ - B_2CO 结构中包含由 B-C 和 B-O 共价键构成的 sp^3 杂化的四面体 B 原子与两个 C 和 O 原子成键^{[10][11]}； $oI16$ - B_2CO 、 $tP16$ - B_2CO ^{[21][22]}则表现出 sp^2 - sp^3 杂化共存特征， $oI16$ - B_2CO 结构中一部分 B 原子与 2 个 C 原子、1 个氧原子形成 sp^2 杂化的平面三角构型，另一部分 B 原子与 2 个 C 和 O 原子成键，形成 sp^3 杂化的四面体，2 类 B 原子均与 C、O 原子成键^[21]； $oP8$ - B_2CO 表现出 sp^2 - sp^3 杂化共存特征^{[23][23]}：一部分 B 与 3 个 C 原子进行 sp^2 杂化，形成平面三角构型；一部分 B 与 3 个 O 原子和 1 个 C 原子形成 sp^3 杂化，构成四面体构型。 $mP16$ - B_2CO 中所有原子均为四配位^[23]，通过 B-C 和 B-O 键构筑三维共价骨架。 B_4CO_4 为纯 sp^3 共价三维骨架，B、C 原子均采取四面体构型，结构中仅存在 B-C 和 B-O 共价键，无平面三角配位原子^{[27][25]}。图 1(c)展示了 B_3CO_3 在 25 GPa 下的晶体结构及其局域成键特征。该结构属于三方晶系，其空间群为 $R3$ ，晶胞晶格参数为： $a=b=8.0579 \text{ \AA}$ ， $c=4.5785 \text{ \AA}$ ， $\alpha=\beta=90^\circ$ ， $\gamma=120^\circ$ 。该晶胞包含共 42 个原子，其中 2 个不等价的 B 原子和 2 个不等价的 O 原子分别占据 Wyckoff 9b 位点，2 个不等价的 C 原子占据特殊 Wyckoff 3a 位点。其原子分别为 B1(0.1275, 0.6236, 0.8500)、B2(0.1661, 0.9579, 0.6956)、C1(0.0000, 0.0000, 0.7462)、C2(0.0000, 0.0000, 0.0984)、O1(0.4503, 0.9738, 0.0876)和 O2(0.8635, 0.6557, 0.2540)。结构中 B-C 和 B-O 的键长分别约为 1.564 和 1.492 $\text{\AA}$ 。如图 1(c)所示， B_3CO_3 结构中不存在 C-O 直接成键，B 原子与 3 个 O 及 1 个 C 共同形成 sp^3 杂化的 CBO_3 四面体。

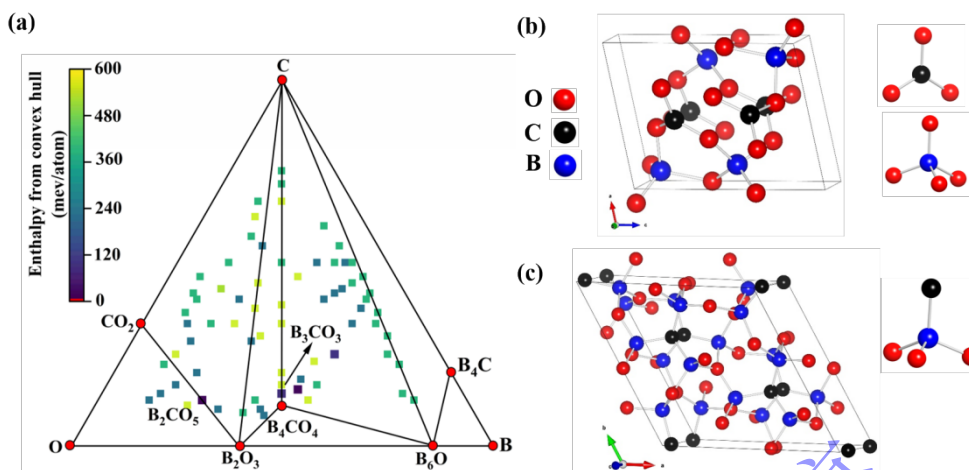


图 1 B-C-O 体系在 25GPa 下的相图及晶体结构示意图: (a) 25 GPa 下 B-C-O 体系的三元相图 (其中, 单质为 $Pnnm$ -B^{[52][53][52][52]}、 $Fd-3m$ -C^[54]、 $C2/m$ -O^{[55][55]}; 二元化合物为 $R-3m$ -B₆O^{[56][57]}、 $Cmc2_1$ -B₂O₃^{[16][16]}、 $P2_1/m$ -B₄C^[57]、 $I-42d$ -CO₂^{[58][59]} [58][59], (b) B₂CO₅ 和(c) B₃CO₃ 在 25 GPa 下的晶体结构及结构单元 (蓝色、黑色和红色的球分别为硼、碳和氧原子)

Fig.1 Phase diagram and crystal structure schematics of the B-C-O system at 25 GPa: (a) ternary phase diagram of the B-C-O system at 25 GPa (The elemental substances are $Pnnm$ -B^{[52][53][52][52]}, $Fd-3m$ -C^[54] and $C2/m$ -O^{[55][55]}; the binary compounds are $R-3m$ -B₆O^{[56][57]}, $Cmc2_1$ -B₂O₃^{[16][16]}, $P2_1/m$ -B₄C^[57], and $I-42d$ -CO₂^{[58][59]}.) [58][59]; crystal structures and structural units of (b) B₂CO₅ and (c) B₃CO₃ (Blue, black, and red spheres represent boron, carbon, and oxygen atoms, respectively.)

2.2 动力学稳定性

为了评估 B₂CO₅ 和 B₃CO₃ 结构的动力学稳定性, 计算了 B₂CO₅ 和 B₃CO₃ 在 0 和 25 GPa 的声子色散曲线。如图 2 所示, 在整个布里渊区内未观察到虚频, 说明 B₂CO₅ 和 B₃CO₃ 在 0 和 25 GPa 下均表现出动力学稳定性。为了进一步检验其力学稳定性, 计算了 B₂CO₅ 和 B₃CO₃ 在不同压力下的独立弹性常数矩阵。晶体的力学稳定性要求弹性刚度矩阵为正定矩阵, 即在任意非零微小应变下, 体系的弹性能均为正值。对于低对称性的单斜 B₂CO₅, 采用一般化的 Born 力学稳定性判据, 计算结果表明, 0 和 25 GPa 下弹性刚度矩阵的全部本征值均为正, 表明 B₂CO₅ 在相应压力下均满足力学稳定性条件。对于三方晶系 B₃CO₃, 其力学稳定性需要满足 $C_{11} > |C_{12}|$ 、 $C_{44} > 0$ 、 $(C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2$, 以及 $(C_{11} - C_{12})C_{44} > 2(C_{14}^2 + C_{15}^2)$ 等条件。如表 1 和表 2 所示, B₂CO₅ 和 B₃CO₃ 在高压下的弹性常数 C_{ij} 均满足 Born 稳定性的判定标准。这说明, 在所研究的压力范围内, 2 个结构均表现出力学稳定性。在此基础上, 进一步计算了 2 种结构的体积模量 B 、剪切模量 G 和杨氏模量 E , 以评价其宏观力学响应。随着压力升高, 2 种结构的 B 、 G 和 E 均有所增加, 提高了体系的抗压缩、抗剪切及抗弹性变形能力。

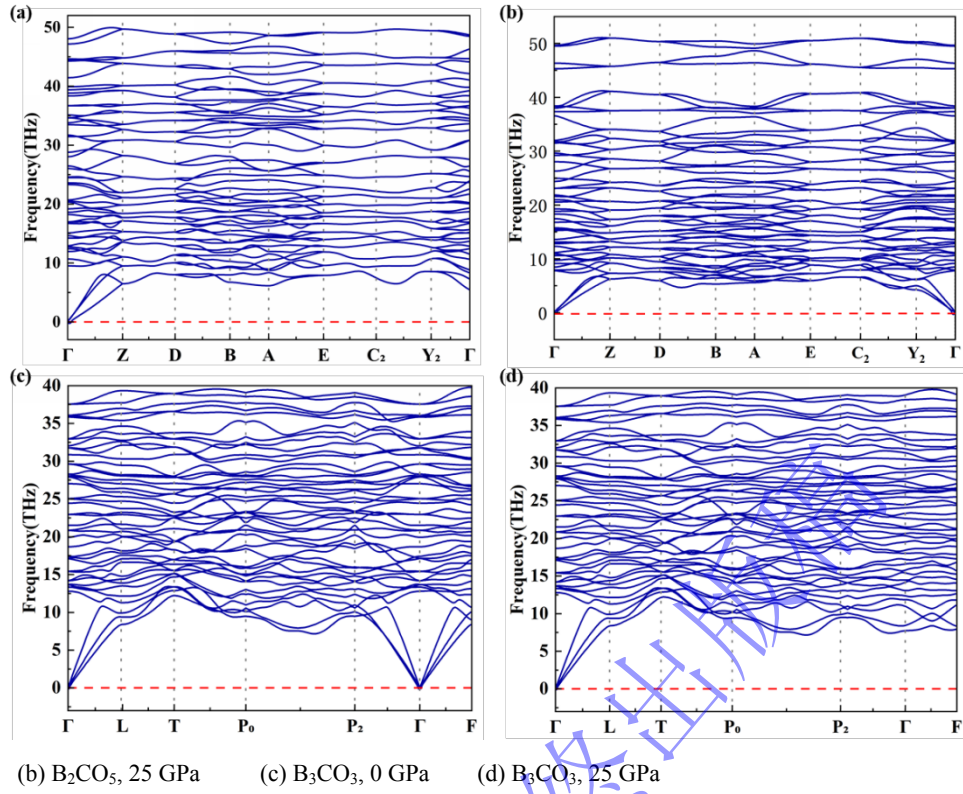


图2 B_2CO_5 以及 B_3CO_3 在 0 和 25 GPa 的声子色散关系（横坐标表示沿布里渊区高对称点路径的波矢）

Fig. 2 Phonon dispersion relations of B_2CO_5 and B_3CO_3 at 0 and 25 GPa (The horizontal axis represents wave vectors along high-symmetry paths in the Brillouin zone.)

表1 0 和 25 GPa 下 B_2CO_5 的弹性常数 C_{ij} 、体积模量 B 、剪切模量 G 和杨氏模量 E

Table 1 Elastic constants C_{ij} , bulk modulus B , shear modulus G , and Young's modulus E of B_2CO_5 at 0 and 25 GPa

p														GPa		
	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{15}	C_{25}	C_{35}	C_{46}	B	G	E
0	137	237	66	68	18	-0.7	42	52	98	18	20	2	35	57	53	122
25	327	441	420	158	97	90	188	147	219	-35	50	-22	63	206	155	372

表2 0 和 25 GPa 下 B_3CO_3 的弹性常数 C_{ij} 、体积模量 B 、剪切模量 G 和杨氏模量 E

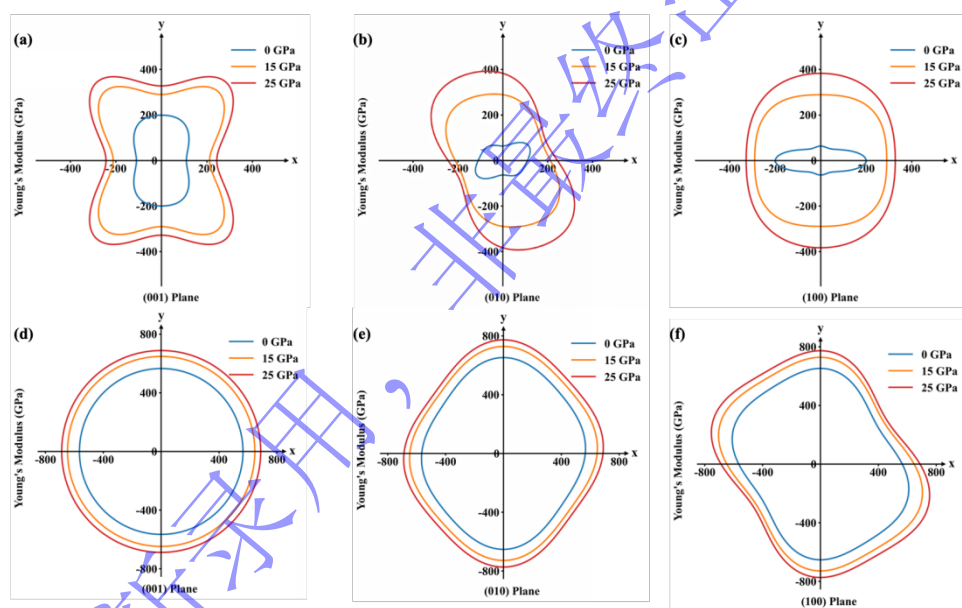
Table 2 Elastic constants C_{ij} , bulk modulus B , shear modulus G , and Young's modulus E of B_3CO_3 at 0 and 25 GPa

p											GPa		
	C_{11}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{44}	C_{66}	C_{14}	C_{15}	B	G	E		
0	618	692	118	121	235	250	51	9	294	244	572		
25	772	827	176	160	276	298	68	12	373	287	686		

2.3 力学性能和弹性各向异性

为了系统研究 B_2CO_5 和 B_3CO_3 的弹性各向异性，基于弹性常数进一步计算了杨氏模量，并绘制了不同晶面内杨氏模量的二维方向投影，如图 3 所示。对于理想各向同性材料，其杨氏模量在二维平面内的投影应为标准圆形；偏离圆形的程度越大，说明材料在该平面内的弹性各向异性越显著^[50]。从整体趋势来看，随着外加压强从 0 GPa

增加至 25 GPa, B_2CO_5 和 B_3CO_3 在 3 个晶面上的杨氏模量曲线均呈现出明显的向外扩张趋势。静水压的增大显著提高了这 2 种材料的弹性刚度, 增强了其抵抗形变的能力。这主要是由于压力压缩了晶胞体积, 缩短了原子间的键长, 从而增强了原子间的相互作用力和化学键的强度。 B_2CO_5 (如图 3(a)~图 3(c)所示) 在 3 个晶面上均表现出明显的弹性各向异性。(001)晶面内, 0 GPa 时杨氏模量呈椭圆形分布, [010]方向的杨氏模量明显高于[100]方向。随压力升高, 杨氏模量整体增大, 曲线整体外扩, 同时其各向异性特征得以保留, 并逐渐呈现四叶状分布。在 0 GPa 时, (010)晶面内, [001]方向的杨氏模量高于[100]方向; (100)晶面内, [010]方向的杨氏模量则高于[001]方向。相比于 0 GPa, 压力导致 B_2CO_5 的(010)和(100)晶面内各向异性方向发生了反转。如图 3(d)~图 3(f)所示, B_3CO_3 展现出了与 B_2CO_5 截然不同的弹性特征。 B_3CO_3 的(001)晶面上的杨氏模量投影曲线接近圆形, 表明该晶面内不同方向的弹性响应较为均匀。随着压强增加至 25 GPa, B_3CO_3 的杨氏模量整体均匀增加 (从约 500 GPa 提升至约 700 GPa 以上), 且轮廓依然保持圆形。相比之下, (010)和(100)晶面上的投影曲线呈现明显的非圆形特征, 表现出一定的方向依赖性。随着压力增加, 各晶面上的杨氏模量整体增大, 但其投影曲线的形状未发生明显改变, 说明压力主要增强了 B_3CO_3 的弹性刚度, 对其弹性各向异性的影响相对有限。 B_3CO_3 的杨氏模量整体高于 B_2CO_5 , 展现更高的整体弹性刚度。计算表明, 在 0 GPa 下, B_2CO_5 和 B_3CO_3 的维氏硬度^[51]分别为 14.1 和 36.4 GPa (在 25 GPa 下维氏硬度分别为 23.0 和 37.5 GPa)。 B_2CO_5 硬度显著低于 B_3CO_3 的原因可能为: B_2CO_5 结构中由 sp^2 杂化的平面三角形单元导致晶体结构中出现了一定的原子未占据的间隙区域 (图 1(b)), 该结构特征可能有利于剪切应力作用下的局部结构畸变, 从而造成硬度下降。



(a) B_2CO_5 , (001) (b) B_2CO_5 , (010) (c) B_2CO_5 , (100) (d) B_3CO_3 , (001) (e) B_3CO_3 , (010) (f) B_3CO_3 , (100)

图 3 B_2CO_5 和 B_3CO_3 在不同压强下的杨氏模量二维投影图 (蓝色、橙色和红色曲线分别表示 0、15 和 25 GPa 下杨氏模量二维投影图)

Fig. 3 Two-dimensional (2D) projections of Young's modulus for B_2CO_5 and B_3CO_3 under different pressures (Blue, orange, and red curves represent the 2D projections of Young's modulus at 0, 15, and 25 GPa, respectively.)

2.4 电子性质

B_2CO_5 和 B_3CO_3 的电子能带结构和态密度如图 4 所示。从图中可以看出, 2 种结构均表现出明显的半导体特征。在 25 GPa 压强下, PBE 泛函计算出 B_2CO_5 和 B_3CO_3 的带隙分别约为 4.49 和 5.46 eV, 均表现出宽带隙半导体特征 (HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof 2006) 杂化泛函的结果分别为 6.77 和 7.07 eV; 带隙绝对值显著增大, 但能带形状特征与轨道贡献基本保持不变)。 B_2CO_5 导带最小值 (conduction band minimum, CBM) 和价带最大值 (valence band maximum, VBM) 位于不同高对称点, 为间接带隙半导体; 其价带顶部主要由 O-2p 轨道贡献, 而

B-2p 轨道贡献相对较弱；导带底部则主要由 C-2p 和 O-2p 轨道组成，导带底具有明显的 C-O 轨道杂化特征。相比于 0 GPa 压强下， B_2CO_5 的带隙变化较小（PBE 带隙由 4.65 eV 减少至 4.49 eV）， B_3CO_3 表现为间接带隙特征，其价带主要由 O-2p、C-2p 和 B-2p 态构成，导带则主要来源于 B-2p 态。与 B_2CO_5 不同， B_3CO_3 中不存在 C-O 直接成键，中心 B 原子与 1 个 C 原子及 3 个 O 原子共同形成的 BCO_3 四面体结构，其价电子贡献可能与其 B-C 和 B-O 键形成的共价网络及 sp^3 型局域配位结构相关。随压力由 0 GPa 升高至 25 GPa， B_3CO_3 的 PBE 带隙由 5.33 eV 增大至 5.46 eV。

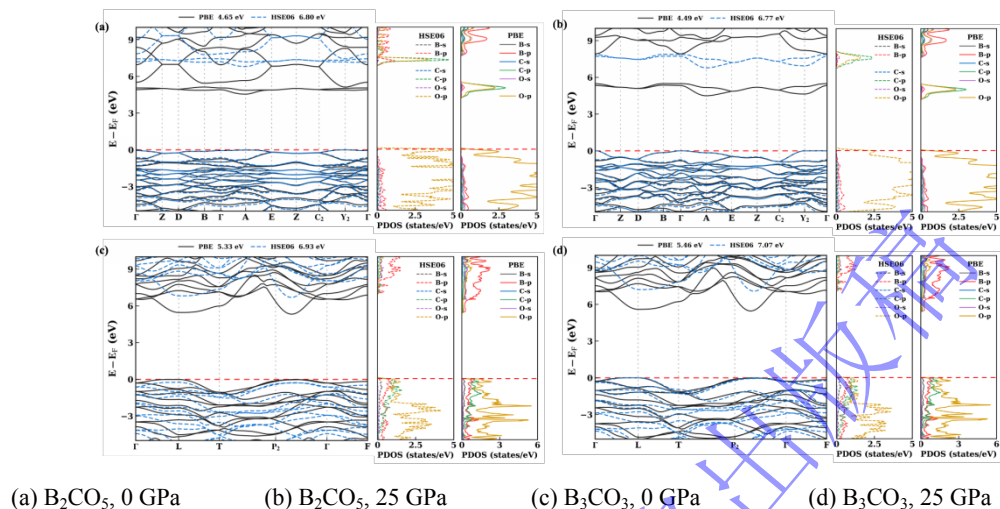


图 4 B_2CO_5 和 B_3CO_3 在 0 和 25 GPa 下的能带结构与分波态密度
Fig. 4 Band structures and partial density of states (PDOS) of B_2CO_5 and B_3CO_3 at 0 and 25 GPa

3. 结 论

采用 CALYPSO 结构预测方法，结合第一性原理计算，在 25 GPa 下系统研究了 B-C-O 三元体系，发现了 2 个新的亚稳态化合物 B_2CO_5 和 B_3CO_3 。其中， B_2CO_5 的形成能在 25 GPa 下距热力学凸包仅约 6 meV/atom。与已报道的 B_2CO 及富碳 B_2C_xO 等相不同， B_2CO_5 和 B_3CO_3 具有新奇的成键方式： B_2CO_5 结构中不存在直接 B-C 或 C-C 键，由 sp^2 杂化的 CO_3 平面三角单元和 sp^3 杂化的 BO_4 四面体单元通过 O 原子共享的方式构成。 B_3CO_3 则不存在 C 与 O 原子的直接成键，B 原子通过 B-C 和 B-O 键形成 sp^3 杂化的 BCO_3 四面体。声子谱计算表明， B_2CO_5 和 B_3CO_3 在 0 和 25 GPa 下的整个布里渊区内均不存在虚频，具有动力学稳定性。电子结构计算表明， B_2CO_5 和 B_3CO_3 均为宽带隙半导体材料，在 25 GPa 压强下，PBE 泛函计算得到的带隙分别为 4.49 和 5.46 eV（HSE06 杂化泛函结果分别为 6.77 和 7.07 eV）。杨氏模量计算表明， B_2CO_5 在高压下表现出更明显的方向依赖性和较强各向异性；而 B_3CO_3 在 (001) 面内始终保持较高的各向同性特征。硬度计算表明， B_3CO_3 的硬度在 25 GPa 下约为 36.4 GPa，接近超硬材料硬度阈值 40 GPa，展现出潜在的超硬材料特征。本研究为深入理解高压下 B-C-O 体系的成键机制提供了理论依据，并为探索新型硬质宽带隙材料提供了理论参考。

致谢：部分计算工作在吉林大学高性能计算中心完成。

参考文献

- [1] VEPŘEK S. The search for novel, superhard materials [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1999, 17(5): 2401-2420. DOI: 10.1116/1.581977.
- [2] ZHAO Z S, XU B, TIAN Y J. Recent advances in superhard materials [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2016, 46: 383-406. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070115-031649.
- [3] YEUNG M T, MOHAMMADI R, KANER R B. Ultraincompressible, superhard materials [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2016, 46: 465-485. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070115-032148.
- [4] KVASHNIN A G, ALLAHYARI Z, OGANOV A R. Computational discovery of hard and superhard materials [J]. *Journal of Applied Physics*, 2019, 126(4): 040901. DOI: 10.1063/1.5109782.
- [5] LE GODEC Y, COURAC A, SOLOZHENKO V L. High-pressure synthesis of superhard and ultrahard materials [J]. *Journal of Applied Physics*, 2019, 126(15): 151102. DOI: 10.1063/1.5111321.
- [6] ROBINSON P J, LIU G X, CIBOROWSKI S, et al. Mystery of three borides: differential metal-boron bonding governing superhard structures [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(23): 9892-9896. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b04378.
- [7] MA T, LI H, ZHENG X, et al. Ultrastrong boron frameworks in ZrB_{12} : a highway for electron conducting [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(3): 1604003. DOI: 10.1002/adma.201604003.
- [8] SAMSONOV G V. Boron: its compounds and alloys [M]. Washington: Office of Technical Services, Department of Commerce, 1962.
- [9] KURAKEVYCH O O. Superhard phases of simple substances and binary compounds of the B-C-N-O system: from diamond to the latest results (a review) [J]. *Journal of Superhard Materials*, 2009, 31(3): 139-157. DOI: 10.3103/S1063457609030010.
- [10] LIU C, CHEN M W, HE J L, et al. Superhard B_2CO phases derived from carbon allotropes [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(82): 52192-52199. DOI: 10.1039/c7ra09277f.
- [11] SOLOZHENKO V L, DUB S N, NOVIKOV N V. Mechanical properties of cubic BC_2N , a new superhard phase [J]. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10(12): 2228-2231. DOI: 10.1016/S0925-9635(01)00513-1.
- [12] SOLOZHENKO V L, ANDRAULT D, FIQUET G, et al. Synthesis of superhard cubic BC_2N [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(10): 1385-1387. DOI: 10.1063/1.1337623.
- [13] ZHAO Y, HE D W, DAEMEN L L, et al. Superhard B-C-N materials synthesized in nanostructured bulks [J]. *Journal of Materials Research*, 2002, 17(12): 3139-3145. DOI: 10.1557/JMR.2002.0454.
- [14] LIU L L, ZHAO Z Y, YU T, et al. Hexagonal BC_2N with remarkably high hardness [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(12): 6801-6807. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b00252.
- [15] GARVIE L A J, HUBERT H, PETUSKEY W T, et al. High-pressure, high-temperature syntheses in the B-C-N-O system [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1997, 133(2): 365-371. DOI: 10.1006/jssc.1997.7583.
- [16] BOLOTINA N B, DYUZHEVA T I, BENDELIANI N A. Atomic structure of boron suboxycarbide $\text{B}(\text{C},\text{O})_{0.155}$ [J]. *Crystallography Reports*, 2001, 46(5): 734-740. DOI: 10.1134/1.1405858.
- [17] GLADKAYA I S, DYUZHEVA T I, EKIMOV E A, et al. Crystal growth at high pressure and the problem of characterization of the interstitial phases in the B-C-O system [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 329: 153-156.
- [18] LI Y W, LI Q, MA Y M. B_2CO : a potential superhard material in the B-C-O system [J]. *Europhysics Letters*, 2011, 95(6): 66006. DOI: 10.1209/0295-5075/95/66006.
- [19] LIU C, ZHAO Z S, LUO K, et al. Superhard orthorhombic phase of B_2CO compound [J]. *Diamond and Related Materials*, 2017, 73: 87-92. DOI: 10.1016/j.diamond.2016.07.010.
- [20] QIAO L P, JIN Z, YAN G Y, et al. Density-functional-studying of oP8-, tI16-, and tP4- B_2CO physical properties under pressure [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 270: 642-650. DOI: 10.1016/j.jssc.2018.12.012.
- [21] YAN H Y, ZHANG M G, WEI Q, et al. A new orthorhombic ground-state phase and mechanical strengths of ternary B_2CO compound [J]. *Chemical Physics Letters*, 2018, 701: 86-92. DOI: 10.1016/j.cplett.2018.04.041.

- [22] CHEN M W, LIU C, LIU M L, et al. Exploring the electronic, mechanical, and anisotropy properties of novel tetragonal B_2CO phase [J]. Journal of Materials Research, 2019, 34(21): 3617-3626. DOI: 10.1557/jmr.2019.271.
- [23] LIU C, LIU L Y, YING P. Stability, deformation, physical properties of novel hard B_2CO phases [J]. Journal of Materials Science, 2022, 57(20): 9231-9245. DOI: 10.1007/s10853-022-07242-4.
- [24] ZHANG M G, YAN H Y, ZHENG B B, et al. Influences of carbon concentration on crystal structures and ideal strengths of B_2C_xO compounds in the B-C-O system [J]. Scientific Reports, 2015, 5(1): 15481. DOI: 10.1038/srep15481.
- [25] WANG S N, OGANOV A R, QIAN G R, et al. Novel superhard B-C-O phases predicted from first principles [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(3): 1859-1863. DOI: 10.1039/c5cp05367f.
- [26] NURUZZAMAN M, ALAM M A, SHAH M A H, et al. Investigation of thermodynamic stability, mechanical and electronic properties of superhard tetragonal B_4CO_4 compound: *ab initio* calculations [J]. Computational Condensed Matter, 2017, 12: 1-8. DOI: 10.1016/j.cocom.2017.05.005.
- [27] ZHENG B B, ZHANG M G, WANG C J. Exploring the mechanical anisotropy and ideal strengths of tetragonal B_4CO_4 [J]. Materials, 2017, 10(2): 128. DOI: 10.3390/ma10020128.
- [28] QIAO L P, JIN Z. Two B-C-O compounds: structural, mechanical anisotropy and electronic properties under pressure [J]. Materials, 2017, 10(12): 1413. DOI: 10.3390/ma10121413.
- [29] 刘超, 应盼. 压力和碳含量调控 BC_xO 化合物物理性质的机理研究 [J]. 高压物理学报, 2021, 35(6): 061101. DOI: 10.11858/gywlxb.20210792.
- LIU C, YING P. Mechanism of pressure and carbon content regulating physical properties of BC_xO compounds [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2021, 35(6): 061101. DOI: 10.11858/gywlxb.20210792.
- [30] 刘超, 陈明伟, 梁彤祥. B-C-O 化合物硬质结构的理论设计与性质研究 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2020.
- LIU C, CHEN M W, LIANG T X. Theoretical design and properties of hard structures of B-C-O compounds [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2020.
- [31] XING M J, LI X Z. BC_2O in $C2/m$ phase: light element compound with direct band gaps [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2021, 304: 122590. DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122590.
- [32] LIU C, CHEN M W, YANG Y, et al. Theoretical exploring the mechanical and electrical properties of $tI12-B_6C_4O_2$ [J]. Computational Materials Science, 2018, 150: 259-264. DOI: 10.1016/j.commatsci.2018.04.020.
- [33] LIU C, YING P. Theoretical study of novel B-C-O compounds with non-diamond isoelectronic [J]. Chinese Physics B, 2022, 31(2): 026201. DOI: 10.1088/1674-1056/ac0cd2.
- [34] MUKHERJEE M, SAHU H, LOSEGO M D, et al. Informatics-driven design of superhard B-C-O compounds [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(8): 10372-10379. DOI: 10.1021/acsami.3c18105.
- [35] WANG Y C, LV J, ZHU L, et al. Crystal structure prediction via particle-swarm optimization [J]. Physical Review B, 2010, 82(9): 094116. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.094116.
- [36] WANG Y C, LV J, ZHU L, et al. CALYPSO: a method for crystal structure prediction [J]. Computer Physics Communications, 2012, 183(10): 2063-2070. DOI: 10.1016/j.cpc.2012.05.008.
- [37] ZHANG X H, WANG S, BERGARA A, et al. Li-F polarity-driven stabilization of-VII oxidation state of gold at high pressure [J]. Nature Communications, 2025, 16(1): 11566. DOI: 10.1038/s41467-025-67973-1.
- [38] SUN Y B, LU Y H, LI Z M, et al. Automatic hydrogen clathrate recognition neural networks for high-pressure superconductor prediction [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2026, 14(15): 6232-6239. DOI: 10.1039/d5tc04470g.
- [39] MA C H, MA Y, WANG H, et al. Hydrogen-vacancy-induced stable superconducting niobium hydride at high pressure [J]. Journal of the American Chemical Society, 2025, 147(13): 11028-11035. DOI: 10.1021/jacs.4c15868.
- [40] ZHANG Z S, LIU Y B, LIU J D, et al. Electronegativity informed graph neural networks for superconducting temperature prediction with generative crystal validation [J]. Inorganic Chemistry, 2026, 65(17): 9625-9632. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6c01169.
- [41] HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous electron gas [J]. Physical Review, 1964, 136(3B): B864-B871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.

- [42] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11169-11186. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169.
- [43] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set [J]. Computational Materials Science, 1996, 6(1): 15-50. DOI: 10.1016/0927-0256(96)00008-0.
- [44] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method [J]. Physical Review B, 1994, 50(24): 17953-17979. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
- [45] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865-3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [46] TOGO A, OBA F, TANAKA I. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl_2 -type SiO_2 at high pressures [J]. Physical Review B, 2008, 78(13): 134106. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.134106.
- [47] LE PAGE Y, SAXE P. Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from *ab initio* calculations of stress [J]. Physical Review B, 2002, 65(10): 104104. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.104104.
- [48] VOIGT W. Lehrbuch der kristallphysik [M]. Leipzig: Teubner Verlag, 1928.
- [49] REUSS A. Berechnung der Fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle [J]. Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, 1929, 9(1): 49-58. DOI: 10.1002/zamm.19290090104.
- [50] HILL R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate [J]. Proceedings of the Physical Society. Section A, 1952, 65(5): 349-354. DOI: 10.1088/0370-1298/65/5/307.
- [51] TIAN Y, XU B, ZHAO Z. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, 33: 93-106. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2012.02.021.
- [52] OGANOV A R. Discovery of $\gamma\text{-B}_{28}$, a novel boron allotrope with partially ionic bonding [J]. MRS Online Proceedings Library, 2011, 1307(1): 201. DOI: 10.1557/opl.2011.501.
- [53] OGANOV A R, CHEN J H, GATTI C, et al. Ionic high-pressure form of elemental boron [J]. Nature, 2009, 457(7231): 863-867. DOI: 10.1038/nature07736.
- [54] JAIN A, ONG S P, HAUTIER G, et al. Commentary: the materials project: a materials genome approach to accelerating materials innovation [J]. APL Materials, 2013, 1(1): 011002. DOI: 10.1063/1.4812323.
- [55] DATCHI F, WECK G. X-ray crystallography of simple molecular solids up to megabar pressures: application to solid oxygen and carbon dioxide [J]. Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, 2014, 229(2): 135-157. DOI: 10.1515/zkri-2013-1669.
- [56] BADZIAN A R. Superhard material comparable in hardness to diamond [J]. Applied Physics Letters, 1988, 53(25): 2495-2497. DOI: 10.1063/1.100528.
- [57] HE D W, ZHAO Y S, DAEMEN L, et al. Boron suboxide: as hard as cubic boron nitride [J]. Applied Physics Letters, 2002, 81(4): 643-645. DOI: 10.1063/1.1494860.
- [58] DATCHI F, MALLICK B, SALAMAT A, et al. Structure of polymeric carbon dioxide $\text{CO}_2\text{-V}$ [J]. Physical Review Letters, 2012, 108(12): 125701. DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.125701.
- [59] YOO C S, KIM M, MORGENROTH W, et al. Transformation and structure of silicatelike $\text{CO}_2\text{-V}$ [J]. Physical Review B, 2013, 87(21): 214103. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.214103.

Novel Non-Diamond-like Isoelectronic B-C-O Metastable Phases under High Pressure:

B_2CO_5 and B_3CO_3

LIU Dan ^{1,2}, GAO Pengyue ¹

刘丹^{1,2}, 高朋越¹

(1. *State Key Laboratory of High Pressure and Superhard Materials, College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, Jilin, China*

2. *Key Laboratory of Material Simulation Methods and Software of the Ministry of Education, College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, Jilin, China*)

Abstract: B-C-O compounds are considered one of the ideal systems for exploring and designing novel superhard materials due to the readily formed strong covalent bonds among the light elements B, C, and O. In this work, the CALYPSO structure prediction method, combined with first-principles calculations, was employed to systematically investigate the stability of ternary B-C-O compounds under high pressure. Two novel metastable compounds, B_2CO_5 and B_3CO_3 , were identified. Among them, the formation energy of B_2CO_5 is only 6 meV/atom above the thermodynamic convex hull. Both B_2CO_5 and B_3CO_3 are non-diamond isoelectronic compounds and exhibit novel bonding configurations. The crystal structure of B_2CO_5 consists of sp^2 -hybridized planar triangular CO_3 units and sp^3 -hybridized BO_4 tetrahedra, which are interconnected through shared O atoms. In contrast, the crystal structure of B_3CO_3 contains sp^3 -hybridized BCO_3 tetrahedral units. Mechanical property analysis reveals that B_2CO_5 exhibits pronounced elastic anisotropy along different crystallographic planes, whereas B_3CO_3 maintains elastic isotropy on the (001) plane. Hardness calculations indicate that B_3CO_3 has a Vickers hardness of approximately 36.4 GPa at 0 GPa, suggesting its potential for applications as a superhard material. Electronic structure calculations show that both B_2CO_5 and B_3CO_3 exhibit wide-band-gap semiconducting characteristics at 25 GPa, with PBE-calculated band gaps of 4.49 and 5.46 eV, respectively, while the corresponding values obtained using the HSE06 hybrid functional are 6.77 and 7.07 eV. This study enriches the diversity of bonding configurations in B-C-O compounds and provides theoretical insights and data for the design of novel superhard materials under high-pressure conditions.

Keywords: B-C-O system; CALYPSO; structure prediction; high pressure