

文章编号: 1004-4353(2019)01-0031-05

高压下 BeP_2 晶体结构与物性的理论研究

高文泉, 李鑫, 马雪姣, 刘艳辉*

(延边大学 理学院, 吉林 延吉 133002)

摘要: 将密度泛函理论第一性原理的计算方法与晶体结构预测 CALYPSO 软件相结合, 在 0~100 GPa 下对 BeP_2 的结构进行预测, 研究了其在高压下的结构与物性. 预测结果表明: 在常压下, $\alpha\text{-BeP}_2$ 相为立方结构, 其空间群为 $I4_1/amd$, 该结果与实验所得结构一致. 当压强为 30.1 GPa 时, $\alpha\text{-BeP}_2$ 相发生结构相变, 由 $\alpha\text{-BeP}_2$ 相转变为 $\beta\text{-BeP}_2$ 相, 其结构转变为四方结构, 空间群为 $P4_32_12$. 当压强为 35.4 GPa 时, $\beta\text{-BeP}_2$ 相发生结构相变, 由 $\beta\text{-BeP}_2$ 相转变为 $\gamma\text{-BeP}_2$ 相, 其结构转变为正交结构, 空间群为 $Imma$. 在相变过程中, 晶体结构体积发生坍塌, 坍塌率分别为 7.1% 和 10.9%, 属于一级相变. 电子性质计算表明: 在 0 GPa 下, $\alpha\text{-BeP}_2$ 结构的带隙为 0.457 eV; 在 30.1 GPa 下, $\beta\text{-BeP}_2$ 结构的带隙为 0.957 eV, 为窄带隙半导体; 在 35.4 GPa 下, $\gamma\text{-BeP}_2$ 结构在费米面处其导带与价带发生交叠, 具有金属性.

关键词: 高压; 第一性原理; BeP_2 ; 半导体

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

Structure and properties of BeP_2 under high pressure

GAO Wenquan, LI Xin, MA Xuejiao, LIU Yanhui*

(College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China)

Abstract: At the pressure range from 0-100 GPa, the crystals of BeP_2 are predicted by using the CALYPSO structure exploration technique combined with based on the first-principles of density functional theory and the structure and physical properties under high pressure are systematically studied. The prediction results show that the calculated results are all in good agreement with experimental in the literature, which indicated that the predicted $\alpha\text{-BeP}_2$ phase has a tetragonal structure with $I4_1/amd$ with space group at ambient pressure. When the pressure is 30.1 GPa, structural transformations are unraveled from $\alpha\text{-BeP}_2$ phase to $\beta\text{-BeP}_2$ phase, the structure changes to tetragonal structure, and the space group is $P4_32_12$. When the pressure is 35.4 GPa, structural transformations are unraveled from $\beta\text{-BeP}_2$ phase to $\gamma\text{-BeP}_2$ phase, the structure changes to orthogon structure, and its space group is $Imma$. Due to the structure transition, the volume of the crystal structure collapsed and the collapse rates were 7.1% and 10.9%, respectively. So that the phase transition belonged to the first-order phase transition. The calculation of electronic properties shows that the band gap of $\alpha\text{-BeP}_2$ structure is 0.457 eV at 0 GPa, and the band gap of $\beta\text{-BeP}_2$ phase band structure is 0.957 eV at 30.1 GPa which are all narrow band gap semiconductors. At 35.4 GPa, the $\gamma\text{-BeP}_2$ structure overlaps the valence band at the Fermi surface and is metallic.

Keywords: high pressure; first-principles; BeP_2 ; semiconductors

近年来,二元化合物在高压下因表现出不同寻常的物理性质,引起了研究者的注意. 在二元化

合物中,碱土金属磷化物通常有着较大的激子半径和窄带隙,使其在光电子、探测器、红外传感器、

收稿日期: 2019-01-14

* 通信作者: 刘艳辉(1971—),女,博士,教授,研究方向为材料第一性原理计算.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11764043, 11474125, 51202084); 吉林省科技厅自然科学基金面上项目(20180101226JC)

太阳能电池、超声波倍增器和霍尔发生器中得到应用^[1-6]. 铍元素由于质量轻、弹性模量高和热稳定性好, 目前已成为重要的战略金属材料^[7]. 但是, 由于铍元素的化学性质较为活泼, 且铍化物毒性较强, 这给实验上的研究带来了很大的难度.

1935 年, Stackelberg 等首次研究了铍磷体系, 经过测定一种方铁锰矿结构的晶格参数确定了该物质的结构为 Be_3P_2 ^[8]. 1975 年, El-Maslout 等对该体系进行研究时发现其有两种化合物存在, 即 Be_3P_2 和 BeP_2 ^[9-10]. 1976 年, L'Haridon 等^[11]制备了 BeP_2 单晶, 并使用单晶衍射方法研究了其晶体结构, 其晶格参数为 $a=3.546 \text{ \AA}$, $b=3.546 \text{ \AA}$, $c=15.010 \text{ \AA}$, 配位数为 4, 空间群为 $I4_1/amd$. 2006 年, Cheng 等对 p -GaP 薄膜进行快速热退火 (500°C) 时发现了一种新型的磷化铍 (BeP) 离子化合物^[12]. 2018 年, Li 等预测了二维 BeP_2 单层, 结果表明其具有压缩诱导的狄拉克半金属材料性质^[13]. 目前为止, 学者们通过实验已经得到了 BeP_2 稳定的常压相结构, 但对其高压下的结构还未见相关文献的报道; 基于此, 本文采用第一性原理的计算方法, 结合 CALYPSO 软件, 对高压下的 BeP_2 体系结构进行理论预测和研究.

1 计算方法

使用基于粒子群优化算法的 CALYPSO 软件包^[14], 对 $0\sim 100 \text{ GPa}$ 压强范围内的 BeP_2 晶体结构进行随机搜索. 搜索模拟所采用的晶胞数为 2 倍胞和 4 倍胞. 结构优化采用基于密度泛函理论的 VASP 软件包^[15], 电子间的交换关联势函数采用广义梯度近似 Generalized Gradient Approximation (GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerh (PBE) 交换关联泛函, 赝势采用全电子投影缀加平面波赝势^[16], Be 原子的价电子是 $2s^2$, P 原子的价电子是 $3s^2 3p^3$. 为了确保体系能量收敛的精度小于 1 meV/atom , 需要对体系能量的收敛进行测试, 测得平面波的截断能为 600 eV . 布里渊区的 k 点网格采用 Monkhorst-Pack 取点方式, 网格间距为 0.2 nm^{-1} , 选取 10^{-5} eV 作为自洽能量收敛最小值, 将优化应力收敛值设置为 0.001 eV/\AA . 采用直接超晶胞的方法, 应用 PHONOPY 软件, 计算声子色散关系.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构的预测

对预测得到的晶体结构进行优化, 计算时温度取 0°C . $G=H-TS$, 因此可以用体系焓值的变化来代替自由能. 绘制体系的焓差值随压强变化的曲线, 得 BeP_2 晶体结构的热力学稳定区间, 如图 1 所示. 从图 1 可以得出: 在常压时, 空间群为 $I4_1/amd$ 的四方结构, 焓值最低, 记为 $\alpha\text{-BeP}_2$ 相. 当压强增大到 30.1 GPa 时, BeP_2 的晶体结构发生第 1 次相变, 由空间群为 $I4_1/amd$ 的 $\alpha\text{-BeP}_2$ 四方结构相变为空间群为 $P4_32_12$ 的四方结构相, 记为 $\beta\text{-BeP}_2$ 相, 其稳定存在的压力区间为 $30.1\sim 35.4 \text{ GPa}$. 当压强增大到 35.4 GPa 时, BeP_2 的晶体结构发生第 2 次相变, 由空间群为 $P4_32_12$ 的四方结构相变为空间群为 $Imma$ 的正交结构相, 且此结构稳定存在到 100 GPa , 将该结构记为 $\gamma\text{-BeP}_2$ 相. 图 1 插图(a)中绘制了 $\alpha\text{-BeP}_2$ 相、 $\beta\text{-BeP}_2$ 相和 $\gamma\text{-BeP}_2$ 相的体积随压强的变化曲线. 观察曲线发现, 在 3 相存在的稳定热力学区间内, 晶体的体积随压强的增大而减小, 其变化呈线性变化趋势. 在 BeP_2 相变的过程中, 在 30.1 GPa 和 35.4 GPa 时伴有体积的塌缩, 其塌缩率分别为 7.1% 和 10.9% , 这种结构相变属于一级相变.

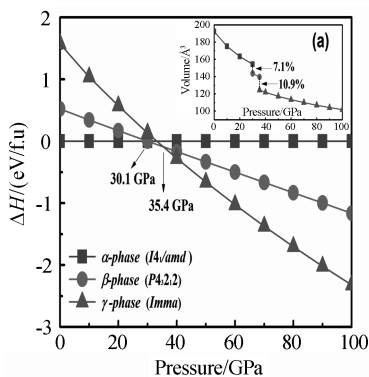


图 1 BeP_2 的热力学焓差图 (插图为体积随压强的变化曲线图)

预测得到的 $\alpha\text{-BeP}_2$ 相、 $\beta\text{-BeP}_2$ 相和 $\gamma\text{-BeP}_2$ 相的晶体结构如图 2 所示, 优化后的 BeP_2 平衡态晶格常数和原子位置如表 1 所示. 图 2(a) 为在压强为 0 GPa 时预测得出的 $\alpha\text{-BeP}_2$ 四方相的晶体结构, 其空间群为 $I4_1/amd$. 该结构内部每个 Be 原子被 4 个 P 原子包围, 组成四面体, 且每个 P 原

子有 2 个 Be 和 2 个 P 相邻. Be—P 的键长为 2.137 Å, P—P 的键长为 2.283 Å. 晶格常数为 $a=b=3.582\text{ Å}$, $c=14.994\text{ Å}$, $\alpha=\beta=\gamma=90.0^\circ$, 其中 Be 原子的 Wyckoff 占位为 4a(0.500, -0.500, 0.500), P 原子的 Wyckoff 占位为 8e(1.000, 0.000, 0.672). 本文预测得到的常压相结构与文献[11]得到的 BeP₂ 结构一致, 这表明本文所采用的晶体结构预测方法以及计算参数的选择是准确可靠的. 图 2(b)所示为在压强 30.1 GPa 下预测得到的 β -BeP₂ 四方相的晶体结构, 其空间群为 $P4_32_12$. 该结构中每个 Be 原子和最近邻的 4 个 P 原子组成四面体. 晶格参数为 $a=b=4.997\text{ Å}$, $c=5.748\text{ Å}$, $\alpha=\beta=\gamma=90.0^\circ$, 其中 Be 原子的 Wyckoff 占位为 4a(0.074, 0.074, 0.000), P 原子的 Wyckoff 占位为 8b(0.647, 0.831, 0.249). 图 2(c)所示为在压强 35.4 GPa 下预测得到的 γ -BeP₂ 正

交相的晶体结构, 其空间群为 $Imma$. 该结构中每个 Be 原子和最近邻的 6 个 P 原子组成八面体结构. 晶格参数为 $a=4.301\text{ Å}$, $b=3.937\text{ Å}$, $c=7.348\text{ Å}$, $\alpha=\beta=\gamma=90.0^\circ$, 其中 Be 原子的 Wyckoff 占位为 4e(0.000, 0.250, 0.927), P1 原子的 Wyckoff 占位为 4e(0.500, 0.750, 0.718), P2 原子的 Wyckoff 占位为 4e(0.500, 0.250, 0.895).

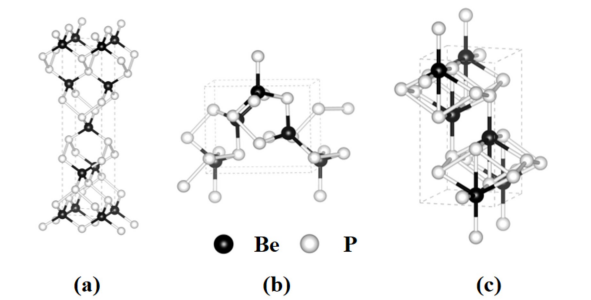


图 2 α -BeP₂相、 β -BeP₂相和 γ -BeP₂相的晶体结构

表 1 α -BeP₂相、 β -BeP₂相和 γ -BeP₂相的晶格参数和原子位置

Phase	Lattice parameters/Å		Wyckoff position				
			Atoms	Site	x	y	z
α -phase 0 GPa $I4_1/amd$	$a=3.582$	$\alpha=90.0^\circ$	Be1	4a	0.500	-0.500	0.500
	$b=3.582$	$\beta=90.0^\circ$	P1	8e	1.000	0.000	0.672
	$c=14.994$	$\gamma=90.0^\circ$					
β -phase 30.1 GPa $P4_32_12$	$a=4.997$	$\alpha=90.0^\circ$	Be1	4a	0.074	0.074	0.000
	$b=4.997$	$\beta=90.0^\circ$	P1	8b	0.647	0.831	0.249
	$c=5.748$	$\gamma=90.0^\circ$					
γ -phase 35.4 GPa $Imma$	$a=4.301$	$\alpha=90.0^\circ$	Be1	4e	0.000	0.250	0.927
	$b=3.937$	$\beta=90.0^\circ$	P1	4e	0.500	0.750	0.718
	$c=7.348$	$\gamma=90.0^\circ$	P2	4e	0.500	0.250	0.895

2.2 晶体结构的热力学和动力学稳定性

材料结构的稳定性是判定高压结构的重要理论依据. 本文通过形成焓的计算公式(1)计算 α -BeP₂相、 β -BeP₂相和 γ -BeP₂相(3相)结构在压强 0 GPa、30.1 GPa 和 35.4 GPa 下的形成焓.

$$\Delta H = (H_{\text{BeP}_2} - H_{\text{Be}} - 2H_{\text{P}})/3. \tag{1}$$

公式(1)中, H_{BeP_2} 表示 3 相结构在稳定压强区间内的形成焓, H_{Be} 和 H_{P} 表示相应压强下的 Be 原子和 P 原子的焓值. 若计算得出的焓值 $\Delta H < 0$, 则说明结构是热力学稳定的. 经计算, 得预测结构的焓值分别为 -0.425、-0.239 eV/atom 和 -0.145 eV/atom, 这说明 α -BeP₂ 相、 β -BeP₂ 相和 γ -BeP₂ 相具有热力学稳定性.

为了进一步确定 BeP₂ 晶体结构的动力学稳

定性, 分别计算 3 相结构的声子色散关系. 晶格结构稳定的条件是简正声子频率都应是有限的实值^[17], 若为虚值, 则表明材料在布里渊区发生了声子软化现象, 晶格结构不稳定. 3 相在相应稳定热力学区间内的声子色散关系和声子态密度(PHDOS)如图 3 所示. 绘制声子谱并进行分析表明, 3 相结构在整个布里渊区高对称点处的所有简正声子频率都是正值, 没有出现虚频现象, 由此表明 BeP₂ 高压相结构具有动力学稳定性. 通过分析 3 相结构的声子态密度发现, 在高频区域主要是由 Be 原子贡献, 在低频区域主要是由 P 原子贡献.

2.3 晶体结构的电子性质

为了更好地分析 BeP₂ 基态结构的电子性

质,计算 BeP_2 各相的能带结构,结果如图 4 所示(图中虚线代表通过密度泛函理论画出的能带,实线代表通过 HSE 杂化泛函修正后的能带).由于采用密度泛函理论的方法计算带隙会有误差^[18](通常会低估结构的带隙),因此本文采用 HSE 杂化泛函^[19]的方法对 PBE-GGA 进行计算.

常压下, α 相修正后的能带图如图 4(a)所示. α - BeP_2 相的带隙在布里渊区 G 高对称方向发生明显打开,显现出半导体特性.经计算,导带底和价带顶间有 0.457 eV 的直接带隙,这表明 α - BeP_2

是一种窄带隙半导体.在压强为 30.1 GPa 下, β - BeP_2 相的能带结构如图 4(b)所示. β - BeP_2 相的带隙打开程度变大,带隙为 0.975 eV,表明 β - BeP_2 相也是一种窄带隙半导体.在压强为 35.4 GPa 下, γ - BeP_2 相的能带结构如图 4(c)所示. γ - BeP_2 相的导带与价带依然相互相叠,在费米能级处出现了电子填充,由此表明 γ - BeP_2 相具有金属性.总体看, α - BeP_2 相与 β - BeP_2 相为半导体, γ - BeP_2 相为金属,即 BeP_2 体系发生了从半导体到金属性质的转变.

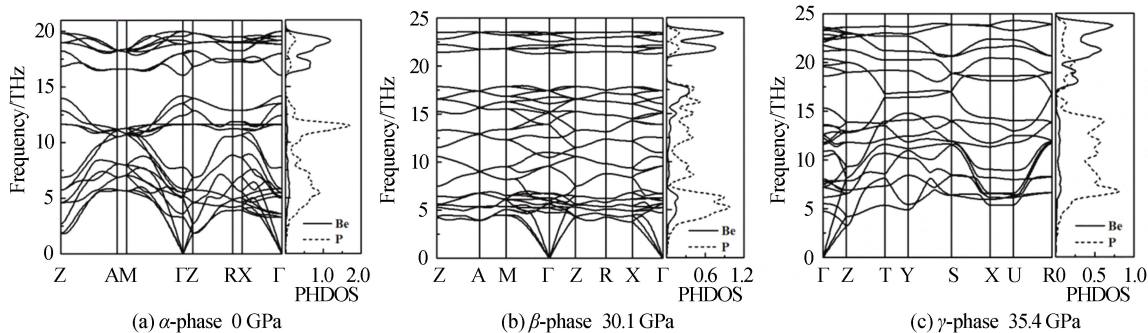


图 3 α - BeP_2 相、 β - BeP_2 相和 γ - BeP_2 相的声子色散关系与投影态密度

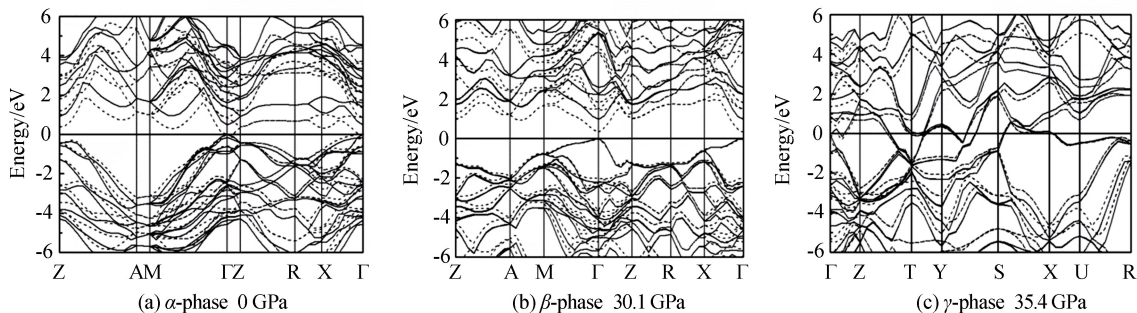


图 4 α - BeP_2 相(0 GPa 下)、 β - BeP_2 相(30.1 GPa 下)和 γ - BeP_2 相(35.4 GPa 下)的 PBE 能带图和 HSE 修正后的能带图

为了确定 BeP_2 晶体的成键类型,计算 BeP_2 晶体结构的电子局域函数(ELF),等值面选取的数值为 0.87.图 5 分别为 3 相的电子局域函数图.观察图 5 可知,在 Be 原子和 P 原子之间有着明显的电子局域现象,电子云集中分布在 P 原子周围,并偏向于 P 原子,且 P 原子和 P 原子周围也存在电子,这表明 Be 原子与 P 原子之间、P 原子与 P 原子之间存在着共价键.为了更清晰地描述原子间的电子特点,计算 BeP_2 的 Bader 电荷转移^[20]和各相中 P 原子到 Be 原子转移的电荷,结果见表 2.从表 2 可知,Be 原子是受主,P 原子是施主,3 相的结构均发生了 P 原子向 Be 原子转移

的现象. α 相中 P 原子的 0.07 e 电子转移到 Be 原子, β 相中 P 原子的 0.12 e 电子转移到 Be 原子, γ 相中 P 原子的 0.25 e 电子转移到 Be 原子.

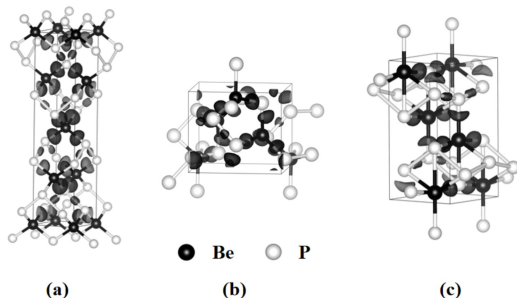


图 5 α - BeP_2 相、 β - BeP_2 相和 γ - BeP_2 相的电子局域函数

表 2 α -BeP₂ 相、 β -BeP₂ 相和 γ -BeP₂ 相的 Bader 电荷转移

Phase	Pressure/ GPa	Atom	Number	Charge value/e	δ/e
α -phase	10	Be	4	2.07	-0.07
		P	8	4.96	+0.04
β -phase	30.1	Be	4	2.12	-0.12
		P	8	4.94	+0.06
γ -phase	35.4	Be	4	2.25	-0.25
		P	4	4.87	+0.13
		P	4	4.88	+0.12

3 结论

本文应用密度泛函理论和第一性原理赝势平面波方法,预测了高压下 BeP₂ 晶体的结构及其物理性质. 预测结果表明:在常压下, α -BeP₂ 相为立方结构,其空间群为 $I4_1/amd$. 当压强为 30.1 GPa 时, α -BeP₂ 相发生结构相变,由 α -BeP₂ 相转变为 β -BeP₂ 相,其结构转变为四方结构,空间群为 $P4_32_12$. 当压强为 35.4 GPa 时, β -BeP₂ 相发生结构相变,由 β -BeP₂ 相转变为 γ -BeP₂ 相,其结构转变为正交结构,空间群为 $Imma$. 在上述预测结果中,常压相结构与实验结构完全吻合,高压相结构未被实验证实. 电子性质计算发现, α -BeP₂ 相和 β -BeP₂ 相的结构为窄带隙半导体, γ -BeP₂ 相具有金属性质,这一结果为设计新型半导体材料提供了参考. 计算高压下 BeP₂ 结构的电子局域函数和 Bader 电荷转移结果表明, P 原子与 P 原子之间存在着共价键.

参考文献:

[1] ZDANOWICZ W, ZDANOWICZ L. Semiconducting compounds of the AII BV group[J]. Annual Review of Materials Research, 2003,5(1):301-328.

[2] NAYEB-HASHEMI A A, CLARK J B. The Mg-P (Magnesium-Phosphorus) system[J]. Bulletin of Alloy Phae Diagrams, 1985,6(3):244-245.

[3] VURGAFTMAN I, MEYER J R, RAM-MOHAN L R, et al. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys[J]. Journal of Applied Physics, 2001,89(11):5815-5875.

[4] MOKHTARI A. Density functional study of the group II phosphide semiconductor compounds under hydrostatic pressure[J]. Journal of Physics Condensed Matter, 2008,20(13):135224.

[5] IMAI Y, WATANABE A. Electronic structures of Mg₃Pn₂ (Pn=N, P, As, Sb and Bi) and Ca₃N₂ calculated by a first-principle pseudopotential method

[J]. J Mater Sci, 2006,41(8):2435-2441.

[6] JIAO Z Y, MA S H, GUO Y L. Simulation of optical function for phosphide crystals following the DFT band structure calculations[J]. Computational & Theoretical Chemistry, 2011,970(1):79-84.

[7] 许德美,秦高梧. 国内外铍及含铍材料的研究进展[J]. 中国有色金属学报,2014(5):1212-1223.

[8] STACKELBERG M V, PAULUS R. The crystal structure of nitrides and phosphides of bivalent metals[J]. Z Phys Chem Abt B, 1935,22:305.

[9] EL MASLOUT A, MOTTE J P, COURTOIS A, et al. Structure cristalline de Be₃P₂ [J]. J Solid State Chem, 1975,15(3):223-228.

[10] JEAN-FRANÇIS B, RENÉ G, ZANNE M, et al. Preparation et proprietes du diphosphure de beryllium: BeP₂ [J]. Materials Research Bulletin, 1975,10(11):1237-1241.

[11] L'HARIDON P, DAVID J, LANG J, et al. BeP₂: A tetrahedral structure of type order-disorder which obeys a coordination rule for short-range order[J]. J Solid State Chem, 1976,19(3):287-297.

[12] CHENG C W, LIN L H. Formation of new beryllium phosphide in Au(Be)/GaP thin-film system [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2006,45(11):8556-8560.

[13] LI X, WANG Q. Prediction of a BeP₂ monolayer with a compression-induced Dirac semimetal state [J]. Physical Review B, 2018,97(8):085418.

[14] WANG Y, LYU J, ZHU L, et al. CALYPSO: A method for crystal structure prediction[J]. Computer Physics Communications, 2012,183(10):2063-2070.

[15] MONKHORST H J. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. Physical Review B Condensed Matter, 1976,16(4):1748-1749.

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

[17] BORN M, HUANG K. Dynamical theory of crystal lattices[J]. Am J Phys, 1954,39(2):113-127.

[18] JANESKO B G, HENDERSON T M, SCUSE-RIA G E, et al. Screened hybrid density functionals for solid-state chemistry and physics[J]. Phys Chem Chem Phys, 2009,11(3):443-454.

[19] BECHSTEDT F, FUCHS F, KRESSE G, et al. Ab-initio theory of semiconductor band structures: new developments and progress[J]. Physica Status Solidi (B), 2009,246(8):16-19.

[20] JI J, SONG X, LIU J, et al. Two-dimensional antimonene single crystals grown by van der Waals epitaxy[J]. Nat Commun, 2016,7:13352.