

文章编号: 1004-4353(2020)03-0210-05

高压下 BaN_2 晶体结构的物理性质

程宇衡, 崔慢爱, 刘思远, 马雪姣, 刘涵, 刘艳辉*

(延边大学 理学院, 吉林 延吉 133002)

摘要: 基于第一性原理的卡里普索(CALYPSO)晶体结构预测方法,在 0~100 GPa 压力下研究了 BaN_2 晶体的相变行为及其物理性质.研究发现:在常压下 BaN_2 晶体为 $\alpha\text{-BaN}_2$ 相结构,其空间群为 $C2/c$; 压力为 31 GPa 时,晶体结构由 $\alpha\text{-BaN}_2$ 相转变为 $\beta\text{-BaN}_2$ 相,其空间群为 $P2_1/c$. 计算 $\alpha\text{-BaN}_2$ 相和 $\beta\text{-BaN}_2$ 相的能带结构显示, $\alpha\text{-BaN}_2$ 相具有金属特征, $\beta\text{-BaN}_2$ 相具有半导体性质. 计算 Bader 电荷转移显示,电荷从 Ba 原子向 N 原子转移,其中 N 原子是受主, Ba 原子是施主.

关键词: 第一性原理; 晶体结构; BaN_2

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

Physical properties of BaN_2 crystal structure under high pressure

CHENG Yuheng, CUI Manai, LIU Siyuan, MA Xuejiao, LIU Han, LIU Yanhui*

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

Abstract: Based on the first-principle CALYPSO crystal structure prediction method, the phase transition behavior and physical properties of BaN_2 crystals were studied at a pressure of 0-100 GPa. The study found that BaN_2 crystals have an $\alpha\text{-BaN}_2$ phase structure with a space group of $C2/c$ under normal pressure; when the pressure is 31 GPa, the crystal structure changes from $\alpha\text{-BaN}_2$ phase to $\beta\text{-BaN}_2$ phase with a space group of $P2_1/c$. Calculation of the energy band structure of $\alpha\text{-BaN}_2$ phase and $\beta\text{-BaN}_2$ phase shows that $\alpha\text{-BaN}_2$ phase has metallic characteristics and $\beta\text{-BaN}_2$ phase has semiconductor properties. Calculating Bader charge transfer shows that the charge transfer from Ba atom to N atom, where N atom is the acceptor and Ba atom is the donor.

Keywords: first-principles; crystal structure; BaN_2

0 引言

研究显示,在压力的作用下物质结构的体积、原子间距以及原子之间的电子轨道会发生变化,甚至原子的排列也会出现改变,进而使得物质的晶体结构发生相变^[1-3]. 近年来,因碱金属聚氮化物具有潜在的高能量密度性能被学者们广泛关注. 例如:金属氮化物 MgN_3 和 MgN_4 在压力大于 10 GPa 时其晶体结构变得稳定,并且分别具有 2.83 kJ/g 和 2.01 kJ/g 的能量密度^[4]. 研究显示,聚氮化钙的 4 种富氮化合物(Ca_2N_3 、 CaN_3 、 CaN_4 和 CaN_5)的化学计量比在压力高于 8 GPa 时其晶体结构也变得非常稳定^[5], 且其结构中存在 N6 链. 目前,学者们对 Ba-N 体系中的 Ba_2N 、 BaN_2 和 BaN_6 晶体虽进行了一些相关研究^[6-8],但在高压下对 BaN_2 晶体的物理性质研究得较少,如文献[7]仅报道了 BaN_2 在 10 GPa 处存在机械不稳定性. 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 BaN_2 体系结

收稿日期: 2020-04-21

* 通信作者: 刘艳辉(1971—),女,博士,教授,研究方向为高压下的材料计算.

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

构进行理论预测和计算.

1 预测和计算方法

运用 CALYPSO 软件^[9],在 0~100 GPa 的压强范围内对 BaN₂ 晶体进行结构预测.模拟晶胞使用 2 倍胞和 4 倍胞.结构优化使用基于密度泛函理论的 VASP 软件包^[10],赝势采用全电子投影缀加平面波,电子之间的交换关联势能采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerh(PBE)交换关联泛函^[12].为使能量收敛于 1 meV/atom,经能量收敛测试得到平面波的截断能为 600 eV.在第一布里渊区,积分采用 Monkhorst-Pack 网格方法^[13],网格间距为 0.2 nm⁻¹.在空间群不变的情况下优化晶胞参数和原子位置,自洽能量的收敛设置为 0.001 eV/Å.应用 Materials Studio 软件包^[11]中的 CASTEP 模块计算 BaN₂ 晶体的能带及其电子结构.应用 PHONOPY 软件计算声子色散关系.

2 结构与讨论

2.1 压力作用下的晶体结构

为了得到精确的晶格参数和原子位置,在 0~100 GPa 压力范围内,对预测的 BaN₂ 晶体结构进行优化,优化时温度按 0 K 设置.根据公式 $G = H - TS$ (其中 G 为吉布斯自由能, H 为焓, T 为温度, S 为熵)知,可以用焓值来代替自由能.焓差值随压强变化的曲线如图 1 所示.由图 1 可以看出,在常压下空间群为 $C2/c$ 的晶体结构的焓值最低(α -BaN₂ 相);当压力超过 31 GPa 时, $P2_1/c$ 结构的能量低于 $C2/c$ 结构,空间群由 $C2/c$ 结构变到更稳定的 $P2_1/c$ 结构(β -BaN₂ 相).

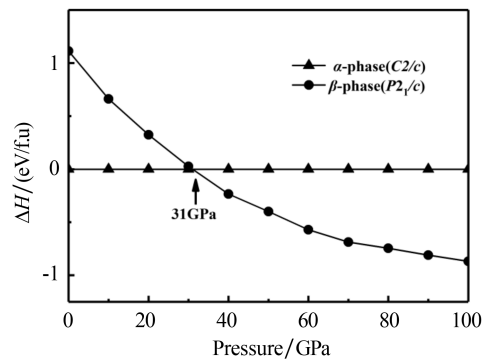
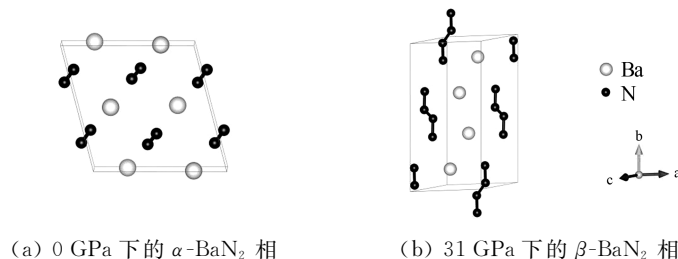


图1 BaN₂ 晶体结构的焓差曲线

表 1 列出了优化后的 BaN₂ 晶体的 α -BaN₂ 相和 β -BaN₂ 相的平衡态晶格参数和原子位置. α -BaN₂ 相和 β -BaN₂ 相的晶体结构如图 2 所示.由图 2 可以看出,在 α -BaN₂ 相结构中,氮原子的排列方式为孤立的哑铃状氮对,优化后的晶格参数为 $a = 7.211 \text{ \AA}$, $b = 4.441 \text{ \AA}$, $c = 7.410 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90.0^\circ$, $\beta = 104.7^\circ$. Ba 原子的 Wyckoff 占位是 $4e(0.000, 0.205, 0.250)$, N 原子的 Wyckoff 占位是 $8f(0.296, 0.146, 0.045)$. Ba 原子与最近邻的 N 原子间的距离为 2.675 \AA , N 原子与 N 原子之间的键长为 1.234 \AA .在 β -BaN₂ 相结构中,氮原子的排列方式为 4 个氮原子连接成的氮链,优化后的晶格常数为 $a = 5.351 \text{ \AA}$, $b = 11.007 \text{ \AA}$, $c = 4.258 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90.0^\circ$, $\beta = 142.3^\circ$. Ba 原子的 Wyckoff 占位是 $4e(0.528, 1.140, 0.928)$, N 原子的 Wyckoff 占位有两种,分别为 $4e(-0.012, 0.463, 0.356)$ 和 $4e(0.025, 0.343, 0.443)$. Ba 原子与最近邻的 N 原子之间的距离为 2.622 \AA , N 原子与 N 原子之间的键长为 1.342 \AA .

表 1 α -BaN₂ 相和 β -BaN₂ 相的晶格参数和原子位置

晶相	压强/GPa	空间群	晶格参数/Å			Wyckoff 占位	
						原子	位置
α -BaN ₂	0 GPa	$C2/c$	$a = 7.211$	$b = 4.441$	$c = 7.410$	Ba1	$4e(0.000, 0.205, 0.250)$
			$\alpha = 90.0^\circ$	$\beta = 104.7^\circ$	$\gamma = 90^\circ$	N1	$8f(0.296, 0.146, 0.045)$
						Ba1	$4e(0.528, 1.140, 0.928)$
β -BaN ₂	31 GPa	$P2_1/c$	$a = 5.351$	$b = 11.007$	$c = 4.258$	N1	$4e(-0.012, 0.463, 0.356)$
			$\alpha = 90.0^\circ$	$\beta = 142.3^\circ$	$\gamma = 90.0^\circ$	N2	$4e(0.025, 0.343, 0.443)$

图 2 α - BaN_2 相和 β - BaN_2 相的晶体结构

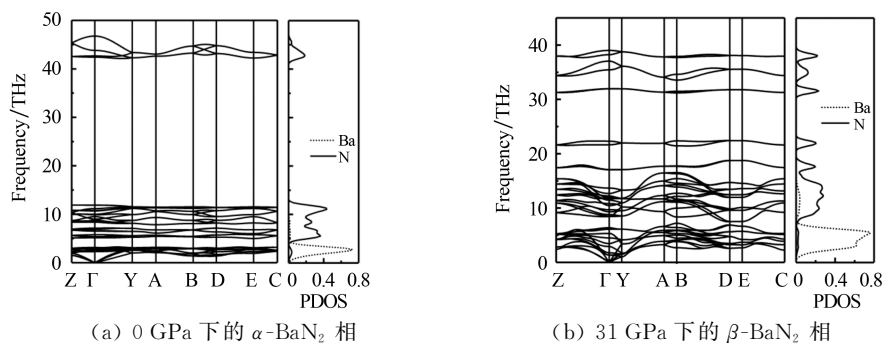
2.2 压力作用下晶体结构的稳定性

晶格结构的稳定性可由晶格结构的热力学和动力学来描述. 晶格结构动力学稳定的条件是所有简正声子频率都是有限的实值^[14], 若为虚值则表明晶体结构不具有动力学稳定性^[15]. 为了预测 BaN_2 晶体结构的动力学稳定性, 分别计算 α - BaN_2 相和 β - BaN_2 相的声子谱, 如图 3 所示. 由图 3 可以看出, 在各自的 Brillouin 区内, 两个相均未出现虚频, 表明两个相具有动力学稳定性. α - BaN_2 相在常压下的最大光学支频率为 46 THz, β - BaN_2 相在 31 GPa 下的最大光学支频率为 38 THz. 两相结构的低频区域主要是由 BaN 贡献, 高频区域主要由 N 原子贡献.

为了计算晶格结构的热力学稳定性, 利用形成焓计算公式(1)分别计算 α - BaN_2 相、 β - BaN_2 相在常压和 31 GPa 压力下的形成焓(ΔH). 若 $\Delta H < 0$, 说明晶体结构具有热力学稳定性.

$$\Delta H_m(\text{BaN}_2) = \frac{H_{\text{tot}}(\text{BaN}_2) - H_{\text{bin}}(\text{Ba}) - 2H_{\text{bin}}(\text{N})}{3}. \quad (1)$$

式中: $\Delta H_m(\text{BaN}_2)$ 为 α - BaN_2 相和 β - BaN_2 相的形成焓, $H_{\text{tot}}(\text{BaN}_2)$ 为 α - BaN_2 相和 β - BaN_2 相结构稳定时的相应焓值, $H_{\text{bin}}(\text{Ba})$ 和 $H_{\text{bin}}(\text{N})$ 表示相应压强下 Ba 原子和 N 原子的焓值. 经计算, α - BaN_2 相的形成焓为 -0.149 eV/atom, β - BaN_2 相的形成焓为 -5.404 eV/atom. 该结果说明, 常压下的 α - BaN_2 相和 31 GPa 压力下的 β - BaN_2 相均具有热力学稳定性.

图 3 α - BaN_2 相和 β - BaN_2 相的声子色散关系与投影态密度

2.3 晶体结构的电子性质

为了研究 BaN_2 的电子结构随压强的变化, 计算 α - BaN_2 相和 β - BaN_2 相的能带结构和电子态密度. 绘制 α - BaN_2 相和 β - BaN_2 相晶体结构的电子能带结构图, 如图 4 所示. 由图 4 可以看出, α - BaN_2 相结构的导带和价带在费米面附近发生交叠, 且穿越费米面, 表明该结构具有金属特征. β - BaN_2 相结构的导带和价带之间有 1 条 0.318 eV 的带隙, 说明 β - BaN_2 相结构属于半导体结构. 在电子态密度图中可以看出, 费米能级处的态密度主要是由 Ba 原子的 d 轨道和 N 原子的 p 轨道产生. 在 β - BaN_2 相中, 价带深处的态密度主要是由 N 原子的 s 轨道、 p 轨道和 Ba 原子的 p 轨道、 s 轨道贡献.

电子局域函数(electronic location finder, ELF)是确定晶体结构化学成键的重要依据. 为此, 本文计算 α - BaN_2 相和 β - BaN_2 相的电子局域函数, 计算时等值面分别选取 0.8 和 0.85, 结果如图 5 所示. 由图

5(a)和图 5(b)可以看出, α -BaN₂ 相和 β -BaN₂ 相结构中 N 原子周围都存在明显的电子局域,表明氮原子间以共价键形式存在.

为了探究 α -BaN₂ 相和 β -BaN₂ 相的电子转移情况,计算 BaN₂ 的 Bader 电荷转移^[16],结果如表 2 所示. 由表 2 可知: N 原子的电负性(3.04)强于 Ba 原子的电负性(0.89),其中 N 原子是受主, Ba 原子是施主, Ba 原子和 N 原子之间的电荷积累是由于共价键的作用. α -BaN₂ 相中 Ba 原子向 N 原子转移的电荷量为 0.88 e, β -BaN₂ 相中 Ba 原子向 N 原子转移的电荷量为 0.93 e.

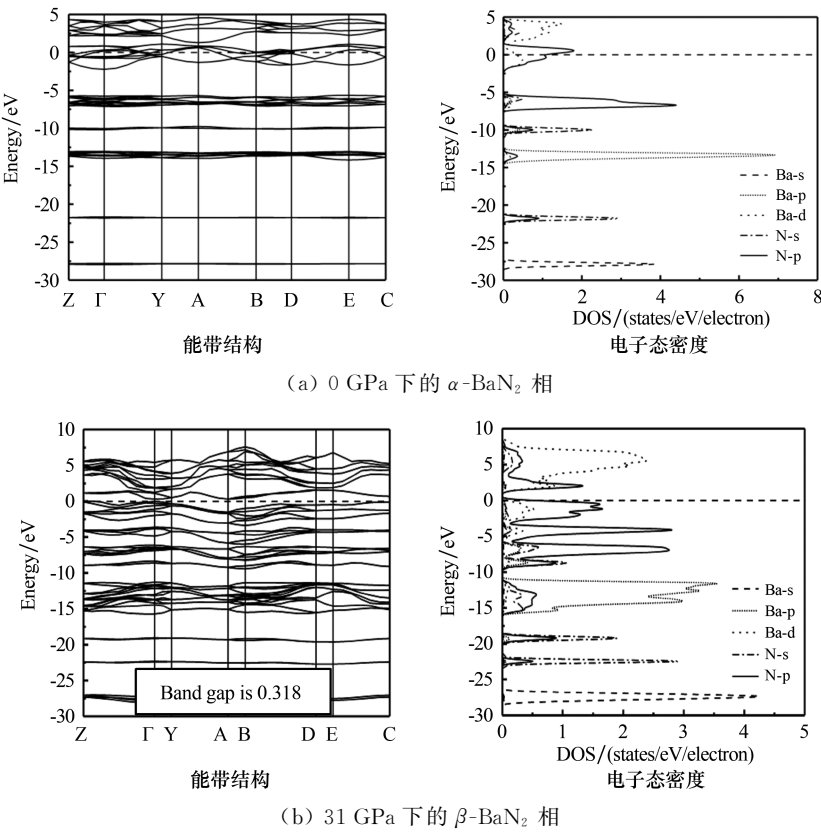


图 4 α -BaN₂ 相和 β -BaN₂ 相的能带结构和电子态密度

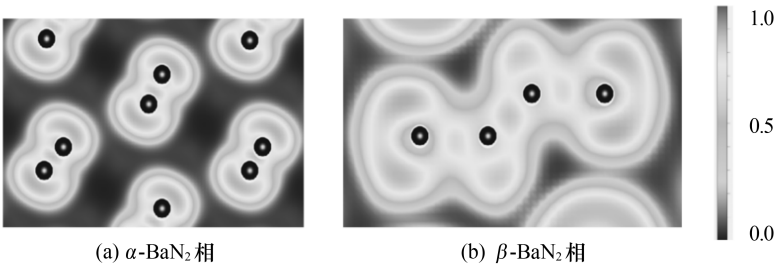


图 5 α -BaN₂ 相和 β -BaN₂ 相的电子局域函数

表 2 α -BaN₂ 相和 β -BaN₂ 相的 Bader 电荷转移

晶相	压强/GPa	空间群	原子	数量	电荷量/e	δ/e
α -BaN ₂	0 GPa	$C2/c$	Ba	2	9.12	0.88
			N	4	5.44	-0.44
β -BaN ₂	16.4 GPa	$P2_1/c$	Ba	4	9.07	0.93
			N	4	5.28	-0.28
			N	4	5.65	-0.65

3 结论

在 0~100 GPa 范围内,本文运用 CALYPSO 软件对 BaN_2 晶体进行结构预测显示:常压时 BaN_2 晶体为 $\alpha\text{-BaN}_2$ 相,其空间群为 $C2/c$;当压强达到 31 GPa 时, BaN_2 发生了结构相变,由 $\alpha\text{-BaN}_2$ 相变为 $\beta\text{-BaN}_2$ 相,其空间群由 $C2/c$ 相变为 $P2_1/c$.对 $\alpha\text{-BaN}_2$ 相和 $\beta\text{-BaN}_2$ 相的稳定性和电子结构进行研究表明, $\alpha\text{-BaN}_2$ 相和 $\beta\text{-BaN}_2$ 相均具有动力学稳定性和热力学稳定性.对 BaN_2 晶体的能带结构进行计算表明,常压下 $\alpha\text{-BaN}_2$ 相呈金属性,31 GPa 压力下 $\beta\text{-BaN}_2$ 相呈非金属性.对 BaN_2 晶体的电子态密度进行计算表明,费米能级处的态密度主要由 Ba 原子的 d 轨道和 N 原子的 p 轨道贡献.对 BaN_2 晶体的电子局域函数进行计算表明,电子局域围绕在 N 原子周围,说明 N 原子和 N 原子之间所产生的共价键是非极性共价键.对 BaN_2 晶体的 Bader 布局进行分析表明, N 原子具有较强的电负性,电荷从 Ba 原子向 N 原子转移.本文研究结果可为进一步研究 BaN_2 的电子性质、晶格动力学性质和声子-电子之间的作用提供理论参考.

参考文献:

- [1] HEMLEY R J. Effects of high pressure on molecules[J]. Annual Review of Physical Chemistry, 2000,51(1):763-800.
- [2] SCHTTION V, BINI R. Molecules under extreme conditions:chemical reactions at high pressure[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2003,5(10):1951-1965.
- [3] GROCCHALA W, HOFFMANN R, FENG J, et al. The chemical imagination at work in very tight places[J]. Cheminform, 2007,46(20):3620-3642.
- [4] WEI S, LI D, LIU Z, et al. Alkaline-earth metal (Mg) polynitrides at high pressure as possible high-energy materials[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017,19(13):9246-9252.
- [5] ZHU S, PENG F, LIU H, et al. Stable calcium nitrides at ambient and high pressures[J]. Inorganic Chemistry, 2016,55(15):7550-7555.
- [6] VAJENINE G V, GRZECHNIK A, SYASSEN K, et al. Interplay of metallic and ionic bonding in layered subnitrides AE_2N ($\text{AE} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{or Ba}$) under high pressure[J]. Comptes Rendus Chimie, 2005,8(11/12):1897-1905.
- [7] ZHANG L Q, CHENG Y, NIU Z W, et al. Theoretical calculations of mechanical, electronic, and chemical bonding in CaN_2 , SrN_2 , and BaN_2 [J]. Zeitschrift für Naturforschung A, 2014,69(12):619-628.
- [8] KULKARNI A, SCHÖN J C, DOLL K, et al. Structure prediction of binary pernitride MN_2 compounds ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}, \text{and Ti}$)[J]. Chemistry: An Asian Journal, 2013,8(4):743-754.
- [9] WANG Y, LV J, ZHU L, et al. Crystal structure prediction via particle swarm optimization[J]. Physics, 2010,82(9):7174-7182.
- [10] KRESSE G, HAFNER J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium[J]. Physical Review B, 1994,49(20):14251-14269.
- [11] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996,77(18):3865-3868.
- [12] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Physical Review B, 1976,16(4):1746-1747.
- [13] KRESSE G, HAFNER J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals[J]. Physical Review B, 1993,47(1):558-561.
- [14] BORN M, HUANG K, LAX M. Dynamical theory of crystal lattices[J]. American Journal of Physics, 1956,23(7):474-483.
- [15] XU L F, ZHAO Z S, WANG L M, et al. Prediction of a three-dimensional conductive superhard material: diamond-like BC_2 [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010,114(51):22688-22690.
- [16] BADER R F. Atoms in molecules[J]. Accounts of Chemical Research, 1985,18(1):9-15.