

文章编号: 1004-4353(2021)01-0036-06

## 高压下 $\text{Mg}_3\text{P}_2$ 晶体结构的相变与物性研究

刘涵, 张奥, 刘思远, 程宇衡, 刘艳辉\*

( 延边大学 理学院, 吉林 延吉 133002 )

**摘要:** 基于第一性原理并结合卡利普索(CALYPSO)晶体结构预测方法,在压强为 0~100 GPa 的范围内,对  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  晶体的结构、相变行为和物理性质进行了研究. 研究结果显示:在常压下,空间群为  $Ia-3$  的立方结构的能量最低,结构最为稳定,且其结构与实验所得结构一致;在压强为 2.5 GPa 时,  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  发生结构相变,由立方的  $Ia-3$  结构转变为空间群为  $P-3m1$  的单斜结构;在压强为 19.9 GPa 时,晶体结构相变为空间群为  $C2/m$  的单斜结构;在 48.2 GPa 时,晶体结构相变为空间群为  $Cmc2_1$  的单斜结构. 对晶体结构的声子色散关系进行分析显示,预测得出的 4 个结构在各自的布里渊区里均没有出现虚频,表明这 4 个结构均具有动力学稳定性. 对晶体结构的电子性质进行计算显示,预测得出的  $Ia-3$  相、 $P-3m1$  相、 $C2/m$  相和  $Cmc2_1$  相中的导带和价带在费米面附近均未发生交叠,表明这 4 个结构均呈非金属性质. 晶体结构的电子局域函数计算显示,在 4 个相结构中, Mg 和 P 原子之间均存在极性共价键. 对晶体结构的 Bader 电荷转移进行计算显示, P 原子是受主, Mg 原子是施主,电荷从 Mg 原子向 P 原子转移.

**关键词:**  $\text{Mg}_3\text{P}_2$ ; 晶体结构; 第一性原理; 高压; 相变行为

**中图分类号:** O521.2

**文献标识码:** A

## Phase transition and properties of $\text{Mg}_3\text{P}_2$ crystal structure under high pressure

LIU Han, ZHANG Ao, LIU Siyuan, CHENG Yuheng, LIU Yanhui\*

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

**Abstract:** Based on the first principles and CALYPSO crystal structure prediction method, the structure, phase transition behavior and physical properties of  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  crystal were studied in the pressure range of 0~100 GPa. The results show that under normal pressure, the space group of  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  crystal is  $Ia-3$  cubic structure, with the lowest energy and the most stable structure, which is consistent with the experimental structure; At the pressure of 2.5 GPa, the crystal structure of  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  changes into monoclinic structure with space group  $P-3m1$ . When the pressure is 19.9 GPa, the phase of the crystal structure changes to monoclinic structure with  $C2/m$  space group. At 48.2 GPa, the phase of the crystal structure changes to  $Cmc2_1$  phase. The phonon dispersion relation of crystal structures is analyzed and shown that the four phases have no imaginary frequency in their Brillouin zone. The four phases have dynamic stability. The electronic properties of crystal structures are calculated, and the results show that the conduction band and valence band in the predicted  $Ia-3$  phase,  $P-3m1$  phase,  $C2/m$  phase and  $Cmc2_1$  phase do not overlap near the Fermi surface, indicating that the structure is non-metallic. The electron localization function of crystal structures revealed that there is a polar covalent bond between Mg and P atoms in the  $Ia-3$ ,  $P-3m1$ ,  $C2/m$  and  $Cmc2_1$  phases. Bader charge transfer calculations show that the P atom is the acceptor, the Mg atom is the donor, and the charge is transferred from the Mg atom to the P atom.

**Keywords:**  $\text{Mg}_3\text{P}_2$ ; crystal structure; first-principles; high pressure; phase transition behavior

收稿日期: 2020-10-20

\* 通信作者: 刘艳辉(1971—),女,教授,研究方向为高压下计算材料科学.

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

## 0 引言

由于第Ⅱ主族碱土金属元素与第Ⅴ主族元素形成的  $\text{A}_3\text{B}_2$  型化合物具有较宽的带隙,因此该型化合物成为制备电子和光电子器件的良好材料<sup>[1]</sup>.近年来,因  $\text{Mg}_3\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) 具有良好的热电性质<sup>[2]</sup>和拓扑性<sup>[3]</sup>而受到研究者的广泛关注.氮化镁( $\text{Mg}_3\text{N}_2$ )粉末是一种常用的固体催化剂,目前被广泛应用于合金、陶瓷和储氢材料等合成方面,以及催化聚合物的交联反应中<sup>[4-7]</sup>.2012年, Song 等<sup>[8]</sup>研究显示,金属 Mg 与 P 直接反应可生成一种新型的三维  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  树突结构,同时 Song 等还对一种具有可调形状的  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  微结构的生长机理进行了阐述. Xia 等<sup>[9-10]</sup>的研究表明  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  具有良好的热电性质,且静水压力能够提高 n 型和 p 型  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  的热电性能.另外,研究还显示离子掺杂剂<sup>[11-12]</sup>和双轴应变工程<sup>[13-16]</sup>等对 n 型  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  的热电性能具有良好的改善作用. Kazuki 等<sup>[17]</sup>研究表明,消除晶界电阻可使晶体的 ZT 值在室温下提高两倍以上.由于  $\text{A}_3\text{B}_2$  型化合物在常压下的各种优异性能,其在高压下的性质也引起了研究者的关注.2009年, Rebecca 等<sup>[18]</sup>对  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  的高压行为进行预测显示,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  在 0~100 GPa 压力范围内发生了两次相变,相变序列为  $Ia-3$  (0 GPa)  $\rightarrow$   $C2/m$  (22 GPa)  $\rightarrow$   $P-3m1$  (65 GPa),且这 3 相均为直接带隙半导体,带隙分别为 1.65 eV (0 GPa)、2.35 eV (25 GPa) 和 3.45 eV (70 GPa),即带隙随着压强的增大而增大.2019年, Yang 等<sup>[1]</sup>对  $\text{Mg}_3\text{As}_2$  的高压行为进行预测显示,  $\text{Mg}_3\text{As}_2$  的相变序列为  $Ia-3$  (0 GPa)  $\rightarrow$   $P-3m1$  (1.3 GPa)  $\rightarrow$   $C2/m$  (12 GPa)  $\rightarrow$   $P-1$  (30 GPa),其中  $Ia-3$  和  $P-3m1$  相为直接带隙半导体,而  $C2/m$  和  $P-1$  相则转变为间接带隙半导体.该研究结果与文献<sup>[18]</sup>的结果有所不同的是,在高压下  $\text{Mg}_3\text{As}_2$  相的带隙随着压强的增大而减小.目前,关于  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  在高压下的性质研究得较少,为此本文基于密度泛函理论的第一性原理并结合晶体结构预测技术,在 0~100 GPa 压力范围内,研究了  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  的相变序列,并且对其电子性质和成键行为进行了研究.

## 1 计算方法

使用基于粒子群优化算法的 CALYPSO 软件<sup>[19]</sup>预测晶体结构,预测的压力范围为 0~100 GPa,其中模拟晶胞为 2 倍胞和 4 倍胞.运用 VASP 软件包<sup>[20]</sup>对所预测的结构进行优化,并计算其能带及其电子结构.在计算参数设置上,描述电子之间的交换关联势采用广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerh (PBE) 交换关联泛函<sup>[21]</sup>. Mg 和 P 原子的价电子分别为  $2p^6 3s^2$  和  $3s^2 3p^3$ .为使  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  的能量收敛于 1 meV/atom,对  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  平面波的截断能进行了能量收敛测试,为 700 eV.采用 Monkhorst-Pack 网格方法计算第一布里渊区内的积分<sup>[22]</sup>,网格间距为  $0.25 \text{ nm}^{-1}$ .在空间群不改变的情况下,优化晶胞参数和原子位置,自洽能量收敛设置为  $0.001 \text{ eV}/\text{\AA}$ .应用 PHONOPY 软件计算声子色散关系<sup>[23]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 高压下预测晶体结构的相变

在 0~100 GPa 压力范围内,应用 CALYPSO 晶体结构搜索技术得到了  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  晶体结构的相变序列.对预测的  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  晶体结构进行优化时,由于本文在计算时不考虑温度,即  $T=0 \text{ K}$ ,因此根据公式  $G=H-TS$  (其中  $G$  为吉布斯自由能,  $H$  为焓,  $T$  为温度,  $S$  为熵)可知,可以用焓代替自由能.晶体结构优化结果如图 1 所示.由图 1 可以看出:在 0~100 GPa 范围内,  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  晶体的相变序列为  $Ia-3 \rightarrow P-3m1 \rightarrow C2/m \rightarrow Cmc 2_1$ .常压下,空间群为  $Ia-3$  的  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  晶体结构的焓值最低,该结果与文献<sup>[24]</sup>的结果一致;当压力达到 2.5 GPa 时,  $Ia-3$  结构转变为  $P-3m1$  结构;当压力为 19.9 GPa 时,  $P-3m1$  结构转变为  $C2/m$  结构;当压力为 48.2 GPa 时,  $C2/m$  结构转变为  $Cmc 2_1$  结构.在文献<sup>[24]</sup>中,作者还报道了在 0~100 GPa 压力范围内,  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  晶体结构还存在  $C2/c$  结构和  $P6_3/mmc$  结构,但这两项结构并未出现在本文的预测结果中.为了进一步确定  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  晶体在高压下能够稳定存在的结构,本文在图 1 中用虚线给出了文献<sup>[24]</sup>报道的这两个结

构. 由图 1 中的虚线可以看出, 这两个结构在焓差曲线图中具有较高的能量, 由此可知这两个结构在高压下不能稳定存在. 对  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  晶体的体积与压力的关系进行计算显示: 当压力达到 19.9 GPa 时,  $P\text{-}3m1$  相转变为  $C2/m$  相的体积坍塌率为 4.67%; 当压力达到 48.2 GPa 时,  $C2/m$  相转变为  $Cmc2_1$  相的坍塌率为 1.96%, 均属于一级相变.

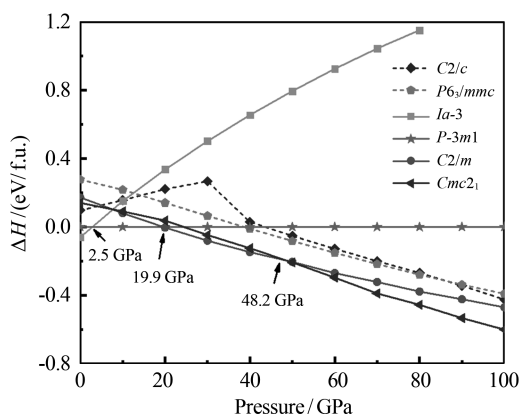


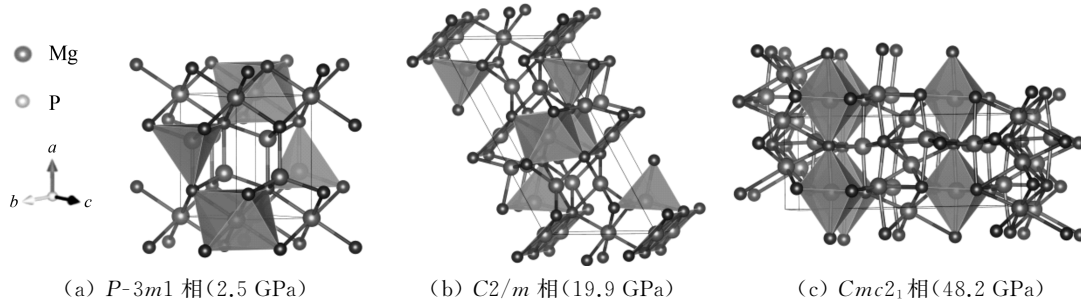
图 1 预测得出的  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  晶体结构的焓差曲线

表 1 给出了  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  高压结构的平衡态晶格常数和原子位置, 预测得出的 3 个高压相的晶体结构如图 2 所示. 在  $P\text{-}3m1$  相中, 优化的晶格常数是  $a = b = 4.163 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.581 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90.000^\circ$ ,  $\gamma = 120.000^\circ$ . Mg 原子的 Wyckoff 占位是  $2d(-0.667, 0.667, 0.644)$  和  $1a(0.000, 0.000, 0.000)$ , P 原子的 Wyckoff 占位是  $2d(-0.667, 0.667, 0.235)$ . Mg 原子与最近邻的 P 原子之间的

距离为  $2.532 \text{ \AA}$ . Mg 原子与 P 原子存在 2 种结合方式, 分别是 1 个 Mg 原子与 6 个 P 原子连接形成八面体结构以及 1 个 Mg 原子与 4 个 P 原子连接形成三棱锥的四面体结构. 在  $C2/m$  相中, 优化的晶格常数是  $a = 13.308 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.742 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.896 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90.000^\circ$ ,  $\beta = 117.842^\circ$ . Mg 原子的 Wyckoff 占位是  $2a(0.000, 0.000, 0.000)$ ,  $2d(0.000, 0.500, 0.500)$ ,  $4i(0.843, 0.500, 0.020)$  和  $4i(0.250, 0.500, 0.662)$ , P 原子的 Wyckoff 占位是  $4i(0.895, 0.500, 0.727)$  和  $4i(0.133, 0.000, 0.746)$ . Mg 原子与最近邻的 P 原子之间的距离为  $2.393 \text{ \AA}$ . Mg 原子与 P 原子存在 3 种结合方式, 分别是 1 个 Mg 原子与 6 个 P 原子连接形成八面体结构, 1 个 Mg 原子与 4 个 P 原子连接形成三棱锥的四面体结构以及 1 个 Mg 原子与 4 个 P 原子连接形成平面结构. 在  $Cmc2_1$  相中, 优化的晶格常数是  $a = 3.852 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.120 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.988 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90.000^\circ$ . Mg 原子的 Wyckoff 占位是  $4a(0.000, 0.803, 0.676)$ ,  $4a(0.000, 0.993, 0.965)$  和  $4a(0.500, 0.897, 0.233)$ , P 原子的 Wyckoff 占位是  $4a(0.000, 0.188, 0.679)$  和  $4a(0.500, 0.921, 0.716)$ . Mg 原子与最近邻的 P 原子之间的距离为  $2.246 \text{ \AA}$ . Mg 原子与 P 原子存在 2 种结合方式, 分别是 1 个 Mg 原子与 6 个 P 原子连接形成八面体结构以及 1 个 Mg 原子与 5 个 P 原子连接形成六面体结构.

表 1  $P\text{-}3m1$  相、 $C2/m$  相和  $Cmc2_1$  相的晶格参数和原子位置

结构	晶格参数/ $\text{\AA}$		原子	原子占位	$x$	$y$	$z$
$P\text{-}3m1$ 2.5 GPa	$a = 4.163$	$\alpha = 90.000^\circ$	Mg1	$2d$	$-0.667$	$0.667$	$0.644$
	$b = 4.163$	$\beta = 90.000^\circ$	Mg2	$1a$	$0.000$	$0.000$	$0.000$
	$c = 6.581$	$\gamma = 120.000^\circ$	P1	$2d$	$-0.667$	$0.667$	$0.235$
$C2/m$ 19.7 GPa	$a = 13.308$	$\alpha = 90.000^\circ$	Mg1	$2a$	$0.000$	$0.000$	$0.000$
	$b = 3.742$	$\beta = 117.842^\circ$	Mg2	$2d$	$0.000$	$0.500$	$0.500$
	$c = 6.896$	$\gamma = 90.000^\circ$	Mg3	$4i$	$0.843$	$0.500$	$0.020$
			Mg4	$4i$	$0.250$	$0.500$	$0.662$
			P1	$4i$	$0.895$	$0.500$	$0.727$
			P2	$4i$	$0.133$	$0.000$	$0.746$
$Cmc2_1$ 48.2 GPa	$a = 3.852$	$\alpha = 90.000^\circ$	Mg1	$4a$	$0.000$	$0.803$	$0.676$
	$b = 13.120$	$\beta = 90.000^\circ$	Mg2	$4a$	$0.000$	$0.993$	$0.965$
			Mg3	$4a$	$0.500$	$0.897$	$0.233$
	$c = 4.988$	$\gamma = 90.000^\circ$	P1	$4a$	$0.000$	$0.188$	$0.679$
			P2	$4a$	$0.500$	$0.921$	$0.716$

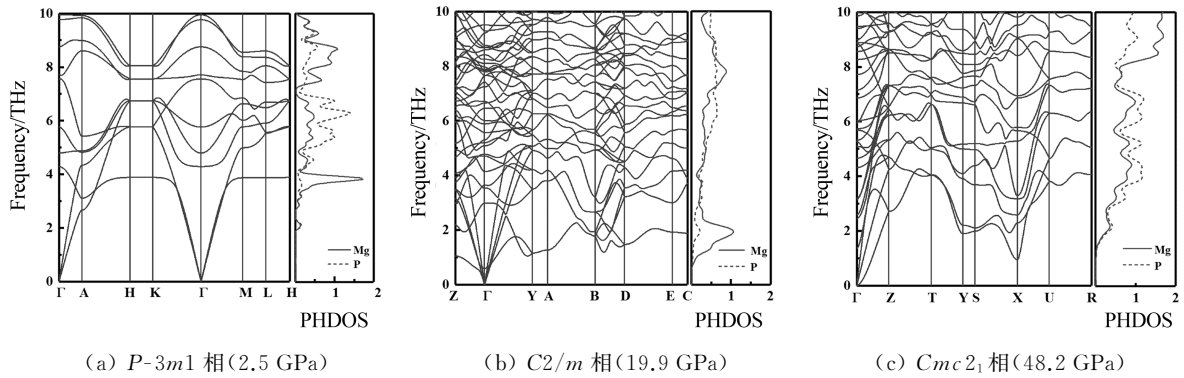
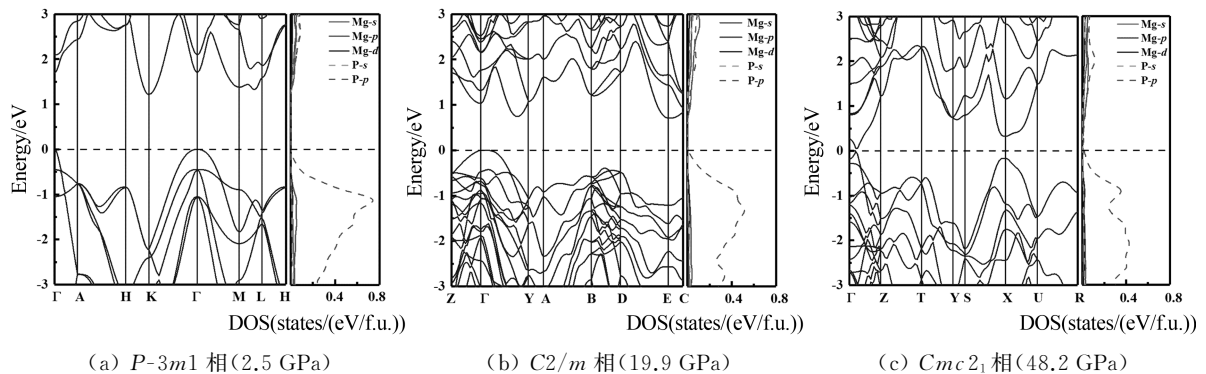
图 2 高压下  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  的 3 种晶体结构

## 2.2 高压下 $\text{Mg}_3\text{P}_2$ 晶体结构的稳定性

研究表明,晶体结构若具有动力学稳定性,其在布里渊区内所有的声子振动频率应为正值<sup>[25-26]</sup>. 为了确定预测得到的  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  晶体高压结构是否具有动力学稳定性,分别计算了 3 个高压相的声子谱,结果如图 3 所示. 图 3(a)、图 3(b)和图 3(c)分别为  $P-3m1$  相在 2.5 GPa 时、 $C2/m$  相在 19.9 GPa 时和  $Cmc2_1$  相在 48.2 GPa 时的声子色散关系和声子态密度(PHDOS). 通过声子谱分析可以发现,在各自的布里渊区内,3 个相均未出现虚频,由此表明本文预测的高压相均具有动力学稳定性.

## 2.3 高压下 $\text{Mg}_3\text{P}_2$ 晶体结构的电子性质

为了研究各高压相的电子性质,计算了  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  高压相的能带结构和电子态密度. 图 4(a)、图 4(b)和图 4(c)分别为  $P-3m1$  相、 $C2/m$  相和  $Cmc2_1$  相晶体结构的电子能带结构和态密度图. 由图 4 可以看出,3 个相的导带底部和价带顶部都没有穿越费米面,其带隙分别为 1.22 eV、0.74 eV 和 0.04 eV,其中  $P-3m1$  相和  $C2/m$  相为间接带隙半导体, $Cmc2_1$  相为直接带隙半导体. 对各相的电子态密度进行分析表明,费米面附近的态密度主要由 P 原子的  $p$  轨道贡献.

图 3  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  高压结构中各相的声子色散关系与投影态密度图 4  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  高压结构中各相的能带结构和电子态密度

为确定  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  高压相晶体结构的化学键,计算了  $P-3m1$  相、 $C2/m$  相和  $Cmc2_1$  相的电子局域函数,并绘制了二维的电子局域函数图,如图 5 所示.图 5 中 3 个相的等值面分别选取的是 0.8、0.8 和 0.85.由图 5 可以看出,电子局域明显存在于 P 原子周围,且每个 P 原子周围存在 Mg 原子贡献的局域电子.该结果表明,高压下 Mg 和 P 原子均以极性共价键存在.

为了了解  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  晶体结构的电子特性,对其

Bader 电荷转移<sup>[27-28]</sup>进行了计算,结果如表 2 所示.表 2 中的数据显示:P 原子的电负性强于 Mg 原子,P 原子是受主,Mg 原子是施主;在  $P-3m1$  相中平均每个 Mg 原子失去 0.82 e,每个 P 原子得到 1.23 e;在  $C2/m$  相中平均每个 Mg 原子失去 0.77 e,每个 P 原子得到 1.15 e;在  $Cmc2_1$  相中平均每个 Mg 原子失去 0.77 e,每个 P 原子得到 1.16 e.上述结果表明,随着压力的增加 Mg 失去电子的能力逐渐减弱.

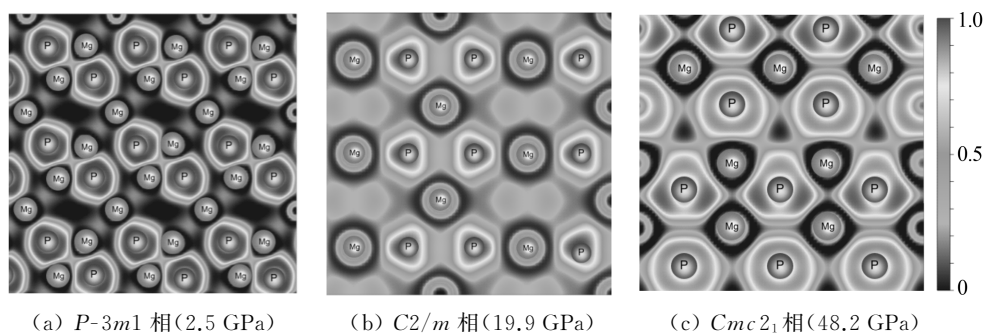


图 5 高压下  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  结构中各相的电子局域函数

表 2  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  高压结构中各相的 Bader 电荷转移

结构	压强/GPa	原子	数量	电荷/e	$\delta$ /e
$P-3m1$	2.5	Mg1	2	7.19	0.81
		Mg2	1	7.16	0.84
		P1	2	6.23	-1.23
$C2/m$	19.9	Mg1	1	7.18	0.82
		Mg2	1	7.00	1.00
		Mg3	2	7.31	0.69
		Mg4	2	7.30	0.70
		P1	2	6.18	-1.18
		P2	2	6.12	-1.12
$Cmc2_1$	48.2	Mg1	1	7.04	0.96
		Mg2	1	7.62	0.38
		Mg3	1	7.02	0.98
		P1	1	6.17	-1.17
		P2	1	6.15	-1.15

### 3 结论

本文基于第一性原理并结合卡利普索晶体结构预测方法在 0~100 GPa 范围内对  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  晶体的相变行为进行预测显示,  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  晶体结构相变序列为  $Ia-3 \rightarrow P-3m1 \rightarrow C2/m \rightarrow Cmc2_1$ . 对  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  晶体的声子色散关系进行分析显示, 3 个高压相具有动力学稳定性. 对  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  晶体的能带结构进

行计算显示, 3 个高压相均呈现半导体性质, 其中  $P-3m1$  相与  $C2/m$  相为间接带隙半导体,  $Cmc2_1$  相为直接带隙半导体. 对  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  晶体的电子态密度进行计算显示, 费米面附近的态密度主要由 P 原子的  $p$  轨道贡献. 对  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  晶体的电子局域函数进行计算显示, 电子局域围绕在 P 原子周围, 说明 Mg 原子和 P 原子之间形成的是极性共价键. 对  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  晶体的 Bader 电荷转移进行计算显示, P 原子具有较强的电负性, 且电荷在压力作用下由 Mg 原子向 P 原子转移. 本文研究结果可为研究  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  的物性提供理论参考.

### 参考文献:

- [1] YANG K, SHI J, SU R, et al. Prediction of pressure-induced phase transformations in  $\text{Mg}_3\text{As}_2$  [J]. RSC Advances, 2019, 9(59): 34401-34405.
- [2] KAJIKAWA T, KIMURA N, YOKOYAMA T. Thermoelectric properties of intermetallic compounds:  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  and  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  for medium temperature range thermoelectric elements [C]//22nd International Conference on Thermoelectrics. Montpellier: IEEE, 2003: 305-308.
- [3] TESHOME T, DATTA A. Topological phase transition in  $\text{Sb}_2\text{Mg}_3$  assisted by strain [J]. ACS Omega, 2019, 4(5): 8701-8706.

- [4] WOOLF H, BROWN I, BOWDEN M. Light metal hydrides-Potential hydrogen storage materials[J]. *Current Applied Physics*, 2008, 8(3):459-462.
- [5] JAIN I P, JAIN P, JAIN A. Novel hydrogen storage materials; a review of lightweight complex hydrides[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 503(2):303-339.
- [6] RECKEWEG O, MOLSTAD J C, DISALVO F J. Magnesium nitride chemistry[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 315(1/2):134-142.
- [7] PASZKOWICZ W, KNAPP M, DOMAGALA J Z, et al. Low-temperature thermal expansion of  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 328(1/2):272-275.
- [8] SONG L, ZHANG S, WU X, et al. Direct synthesis and growth mechanism of 3D dendritic  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  microstructures[J]. *Materials Letters*, 2013, 92(1):1-3.
- [9] XIA C, CUI J, CHEN Y. Modulation of band alignment and electron-phonon scattering in  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  via pressure[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2020, 2(9):2745-2749.
- [10] SEDIGHI M, NIA B A, ZARRINGHALAM H. First principles investigation of magnesium antimonite semiconductor compound in two different phases under hydrostatic pressure[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2011, 406(17):3149-3153.
- [11] SUN X, LI X, YANG J. Achieving band convergence by tuning the bonding ionicity in n-type  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2019, 40(18):1693-1700.
- [12] ZHANG J, SONG L, IVERSEN B B. Probing efficient n-type lanthanide dopants for  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  thermoelectrics[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(24):2002867.
- [13] LI J, ZHANG S, WANG B, et al. Designing high-performance n-type  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ -based thermoelectric materials through forming solid solutions and biaxial strain[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(41):20454-20462.
- [14] ZHANG J W, SONG L R, MADSEN G K H, et al. Designing high-performance layered thermoelectric materials through orbital engineering[J]. *Nature Communications*, 2016, 7:10892.
- [15] BALOUT H, BOULET B, RECORD M C. Effect of biaxial strain on electronic and thermoelectric properties of  $\text{Mg}_2\text{Si}$  [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2013, 42:3458-3466.
- [16] GUO S D. Biaxial strain tuned thermoelectric properties in monolayer  $\text{PtSe}_2$  [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(39):9366-9374.
- [17] IMASATO K, FU C, PAN Y, et al. Metallic n-type  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  single crystals demonstrate the absence of ionized impurity scattering and enhanced thermoelectric performance[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(16):1908218.
- [18] RÖMER S R, DÖRFLER T, KROLL P. Group II element nitrides  $\text{M}_3\text{N}_2$  under pressure: a comparative density functional study[J]. *Physica Status Solidi B*, 2009, 246(7):1604-1613.
- [19] WANG Y, LV J, ZHU L, et al. Crystal structure prediction via particle swarm optimization [J]. *Physics*, 2010, 82(9):7174-7182.
- [20] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18):3865-3868.
- [21] MONKHOREST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. *Physical Review B*, 1976, 16(4):1746-1747.
- [22] THIRUMALAI D, HALL R W, BERNE B. A path integral Monte Carlo study of liquid neon and the quantum effective pair potential[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 81(6):2523-2527.
- [23] BORN M, HUANG K, LAX M. Dynamical theory of crystal lattices [J]. *American Journal of Physics*, 1954, 39(2):113-127.
- [24] LIU B B, HAO J, TANG X, et al. Pressure-induced phase transformations in  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  from first-principles calculations[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 720(5):207-211.
- [25] WANG Y C, LV J, MA Y M, et al. Superconductivity of  $\text{MgB}_2$  under ultrahigh pressure: a first-principles study[J]. *Physical Review B*, 2009, 80(9):092505.
- [26] XU L F, ZHAO Z S, WANG L M, et al. Prediction of a three-dimensional conductive superhard material: diamond-like  $\text{BC}_2$  [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(51):22688-22690.
- [27] BADER R F. Atoms in molecules[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1985, 18(1):9-15.
- [28] OGANOV A R, CHEN J, GATTI C, et al. Ionic high-pressure form of elemental boron [J]. *Nature*, 2009, 460(7252):863-868.