

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2018.02.013

# 高压下 $\gamma$ - $\text{Ca}_3\text{N}_2$ 晶体的结构, 电子和光学性质的第一性原理研究<sup>①</sup>

李 佐<sup>1</sup>, 廖大麟<sup>1</sup>, 王 朴<sup>1</sup>, 郭 峰<sup>2</sup>

1. 贵州工程应用技术学院 理学院, 贵州 毕节 551700;

2. 聊城大学 物理科学与信息技术学院, 山东 聊城 252000

**摘要:** 采用广义梯度近似(GGA)框架下平面波超软赝势第一性原理方法, 研究了  $\gamma$ - $\text{Ca}_3\text{N}_2$  晶体在 0~115 GPa 高压下的结构、电子和光学性质. 晶体中两种不同类型的 Ca—N 键长随压强的变化表明八面体的 Ca—N 键长比十二面体的键长有轻微的压缩. 随着压强增大, 价带向高能区移动, 而导带向低能扩展, 晶体的带隙变窄. 基于 Mulliken 布局分析,  $\gamma$ - $\text{Ca}_3\text{N}_2$  晶体随着压强增大, 共价性增强. 同时, 在高压下晶体的吸收光谱显示出红移的趋势.

**关键词:**  $\gamma$ - $\text{Ca}_3\text{N}_2$  晶体; 高压; 结构变化; 电子性质

**中图分类号:** O521+.21

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9868(2018)02-0078-07

静高压作为一种极端条件, 为材料研究提供了一种重要的途径<sup>[1]</sup>. 氮化金属材料的研究比较重要, 著名的 GaN 半导体材料是蓝光 LED 的主要发光材料<sup>[2]</sup>. 高压下第二主族元素氮化物  $\text{M}_3\text{N}_2$  ( $\text{M}=\text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 的性质研究是一个重要的研究领域. 2009 年 RÖMER 等人<sup>[3-4]</sup> 理论预测了几种未知的高压相  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  和  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ . 随后吉林大学郝健等人<sup>[5-6]</sup> 从实验和理论方面研究了两种氮化物的高压性质, 理论研究结果与 RÖMER 的结果是一致的. 文献<sup>[5-6]</sup> 中  $\gamma$  相的  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  没有被 XRD 实验观测到, 但是, 2011 年德国科学家 BRAUN 等人<sup>[7]</sup> 在实验中合成了新的高压相  $\gamma$ - $\text{Ca}_3\text{N}_2$ . 近年来, 人们对  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  的研究主要集中在用其作为发光薄膜材料上<sup>[8]</sup>, 而并未对  $\gamma$ - $\text{Ca}_3\text{N}_2$  晶体有深入的研究. 本文基于第一性原理方法, 研究了新的高压相  $\gamma$ - $\text{Ca}_3\text{N}_2$ . 主要计算了材料在常压下的晶体结构, 预测了高压下的电子结构和光学性质, 为进一步的研究提供参考.

## 1 计算方法和模型

对高压相  $\gamma$ - $\text{Ca}_3\text{N}_2$  晶体在 0~115 GPa 压力区间的性质进行了计算. 计算过程均采用周期性边界条件, 电子间的交换关联函数采用广义梯度近似(GGA)的 PBE<sup>[9]</sup> (Perdew-Burke-Ernzerhof)方法; 晶体中电子的波函数由平面波基组展开, 并由超软赝势实现离子实与价电子之间的相互作用势<sup>[10]</sup>; 结构弛豫使用

① 收稿日期: 2017-03-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(11504153); 贵州省科技厅联合基金项目(黔科合 LH[2014]7525); 贵州工程应用技术学院自然科学基金项目(20112025).

作者简介: 李 佐(1983-), 男, 陕西宝鸡人, 讲师, 主要从事高压下材料物性研究.

BFGS 算法<sup>[11]</sup>, 所有的计算都是在 CASTEP 软件包中完成<sup>[12]</sup>. 平面波截断能设置为 470 eV, 氮原子的  $2s^2 2p^3$  和钙原子的  $3s^2 3p^6 4s^2$  轨道电子波函数被使用. 布里渊区采用 Monkhorst-Pack 框架下的  $9 \times 9 \times 9$  k 点方案<sup>[13]</sup>. 这些设置可以使总能量的收敛标准达到 0.01% 以内. 在几何优化中, 体系总能量收敛标准小于每原子  $1.0 \times 10^{-6}$  eV, 作用力小于 0.02 eV/nm. 采用实验结构 ( $a=b=c=0.772$  1 nm) 作为理论计算的初始构型<sup>[7]</sup>. 晶体结构中包含两种 Ca—N 键类型, 氮原子处于 6 个钙原子构成的八面体中, 而钙原子处于 8 个氮原子构成的十二面体中(图 1). 理论计算晶体坐标和实验结果比较(表 1), 计算结果和实验符合得很好, 表明计算是精确的、可靠的.

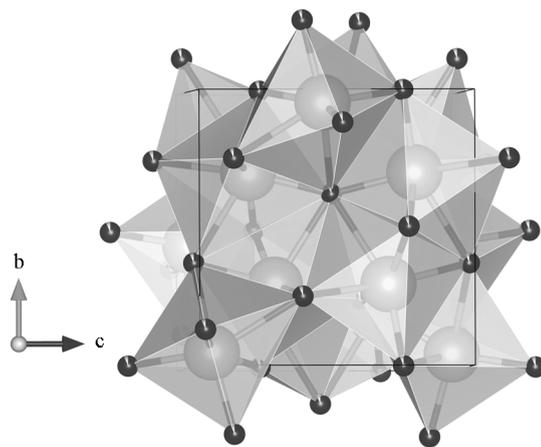
表 1  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 晶体理论和实验原子坐标

原子	Wyckoff 坐标	GGA-PBE	实验 <sup>[7]</sup>
Ca	16c	(0.049 90, 0.049 90, 0.049 90)	(0.047 62, 0.047 62, 0.047 62)
N	12a	(3/8, 0, 1/4)	(3/8, 0, 1/4)

## 2 结果与讨论

### 2.1 几何结构和弹性特征

采用 GGA 交换关联势的 BFGS 方法研究了不同压强下  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 晶体的性质. 为了确认晶体的稳定性和计算精度, 表 2 中给出了零压强下晶体的晶格参量、晶胞体积、键长和弹性模量, 并与实验数据和其他理论结果进行比较. 从表 2 中可以发现, 本文计算的晶格常数  $a$  与实验值的相对误差只有 0.8%, 晶胞体积误差为 2.4%, 十二面体中氮原子与钙原子之间的键长理论值与实验值的误差为 2%, 而八面体中误差只有 1.5%. 实验值中



大小球分别代表钙原子和氮原子.

图 1 高压相  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 晶体结构图

未给出  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 晶体的弹性模量, 但是与其他理论计算的类似结构的弹性模量相近. 这些结果进一步表明本文计算结果是可靠的.  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 晶体结构中两种不同类型的 Ca—N 化学键. 图 2 给出了在不同压强作用下, 这两种键长的变化情况. 可以发现, 在高的压强作用下, 键长都被压缩了. 同时, 随着压强的增大, 两种 Ca—N 键长之间的差别越来越小. 十二面体中的 Ca—N 键长在 0~50 GPa 的压强范围内, 变化相对比较陡峭, 当压强增加到 115 GPa 时, 键长减小了 23%. 而八面体中的 Ca—N 键长在压强作用下变化的比较缓慢, 键长减小了 10%. 因此, 这些结果表明八面体中的 Ca—N 键长比十二面体中的 Ca—N 键长有较小的压缩率.

表 2 零压强下  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 晶体理论和实验数据

空间群	$a/$ nm	$b/$ nm	$c/$ nm	$V/$ nm <sup>3</sup>	N—Ca 键长/nm (十二面体中)	N—Ca 键长/nm (八面体中)	$B_0/$ GPa
本文工作	I-43D	0.765 8		0.449 2	0.239 8	0.294 9	64.77
实验值 <sup>[7]</sup>	I-43D	0.772 1		0.460 3	0.240 3	0.299 4	
其他理论值 <sup>[6]</sup>	Pbcn	0.620 3	0.635 2	0.895 9	0.353 0		73

体弹模量  $B_0$  作为表征材料硬度的一个参量, 可以通过物态方程拟合获得. 利用(1)式 Birch-Murnaghan 关系拟合压强-体积曲线(图 3). (1)式中  $x$  等于  $V/V_0$ , 拟合  $B_0$  时, 设定  $B'_0$  等于 4.43. 表 2 中的

体弹模量数值即为拟合结果.

$$P = \frac{3}{2}B_0(x^{-7/3} - x^{-5/3}) \left[ 1 + \frac{3}{4}(B'_0 - 4)(x^{-2/3} - 1) \right] \quad (1)$$

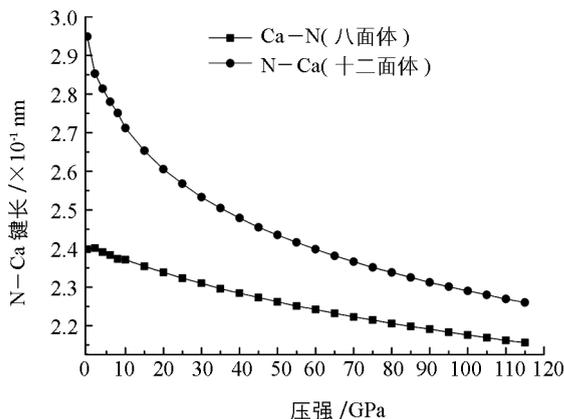


图 2 Ca—N 键长随压强的变化关系

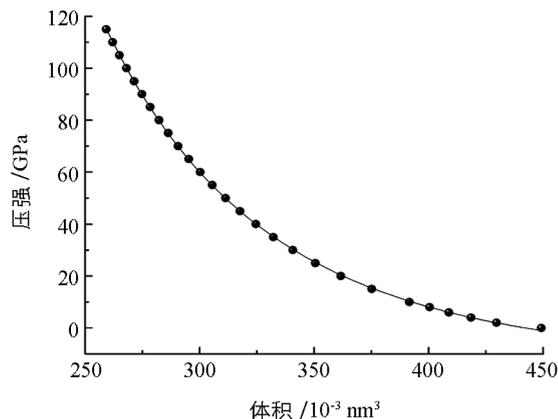


图 3  $\gamma$ - $\text{Ca}_3\text{N}_2$  晶胞体积和压强的变化关系

对于立方晶体的力学稳定性判据, 弹性系数  $C_{ij}$  满足

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, (C_{11}^2 - C_{12}^2) > 0, (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (2)$$

图 4 给出了弹性系数  $C_{ij}$  随压强的变化关系. 从图 4 中可以发现, 在 0~115 GPa 的压强范围内, 始终满足稳定性判据. 同时, 随着压强的增加, 弹性系数也在增大. 因此, 对于立方结构的  $\gamma$ - $\text{Ca}_3\text{N}_2$  晶体无论在低压下还是高压下都保持了力学稳定性.

## 2.2 电子结构和电荷分布

为了理解  $\gamma$ - $\text{Ca}_3\text{N}_2$  晶体态密度(DOS)随压强的变化关系, 首先分析了零压下的态密度(图 5). 对于  $\gamma$ - $\text{Ca}_3\text{N}_2$  晶体, 零压下存在一个 2.873 eV 的宽直接带隙(导带底最低点和价带顶最高点之间的能量差值). 费米能级被设置在能量为零的位置. 在价带的上部, 氮原子的 2p 电子对态密度贡献较多, 2s 轨道电子则较少. 钙原子的电子结构比较特别, 其 3d 空轨道也会影响自身的能带结构. 非占有的钙原子 3d 态和 4s 电子都对价带有贡献, 分别在 -0.273 和 -1.715 eV 能量位置出现两个峰. 在能带结构中, 导带也比较强. 也可以发现由非占有的钙原子 3d 态和 4s 电子贡献的导带区域. 同时, 零压下 N-2p 和 Ca-4s 态密度在 3.496 eV 和 4.735 eV 能量附近存在轨道杂化.

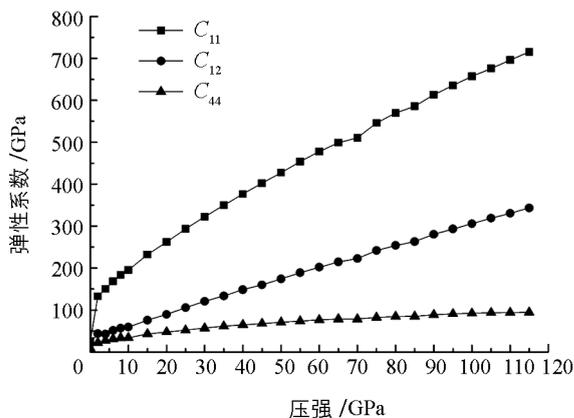
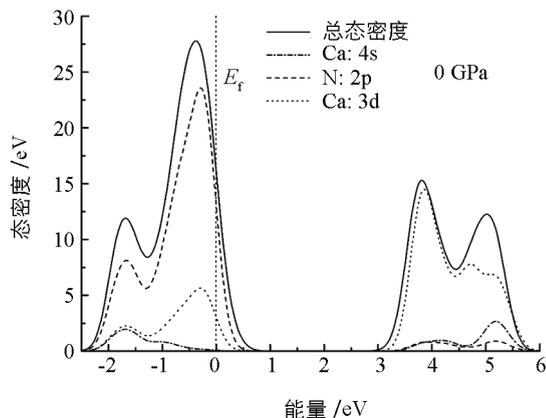


图 4 弹性系数随压强的变化关系



竖直线代表费米能级( $E_f$ ).

图 5 零压下  $\gamma$ - $\text{Ca}_3\text{N}_2$  晶体的态密度

进一步研究高压下的态密度分布,使用主自旋态之和,分别计算了钙原子 s,d 轨道和氮原子的 p 轨道的态密度分布(图 6).比较图 5 和图 6 可以发现,随着压强的增大,态密度分布强度减小,导带底向低能区域移动.在 80 GPa 的压强下,价带峰发生了分裂,同时, N-2p 和 Ca-4s 态的杂化程度,随压强增大而减小,说明化学键级也被改变.图 7 给出了 10 GPa 和 80 GPa 下的能带结构,从图 7 中可以发现带隙变化比较明显,结果和图 6 是一致的.图 8 为带隙随压强的变化关系,在高压下,材料的带隙明显减小.从图 5-7 中,也可以看出,费米能级进入到价带,表明  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 晶体材料为 p 型半导体材料.

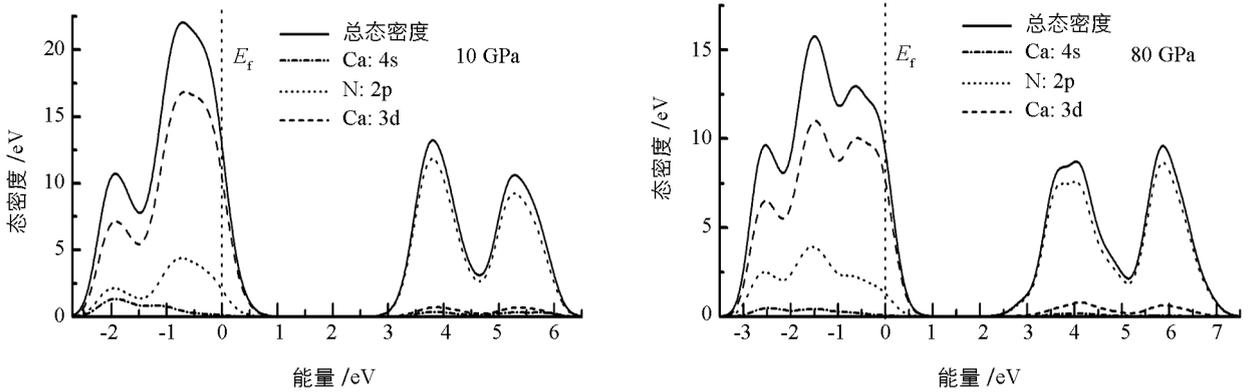


图 6 在 10 GPa 和 80 GPa 下  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 晶体的态密度分布

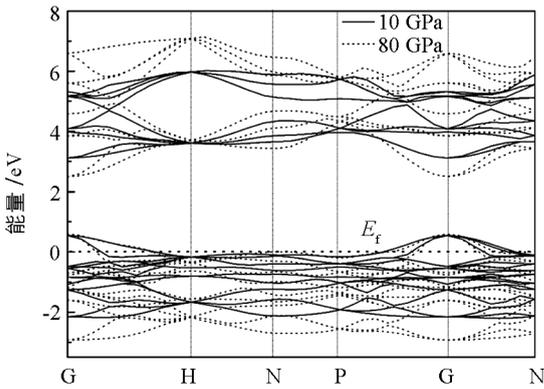


图 7 在 10 GPa 和 80 GPa 下  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 晶体的能带结构

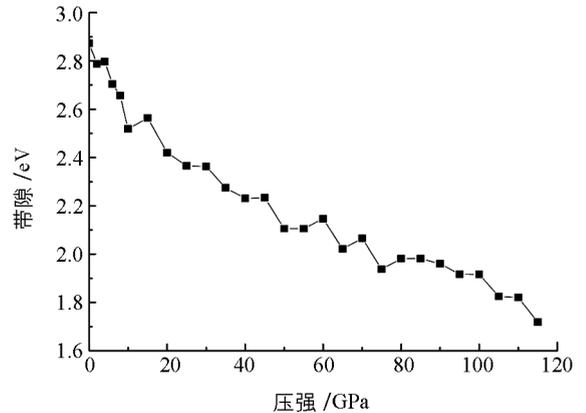


图 8  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 晶体带隙随压强的变化关系

Mulliken 布局分析常被用来讨论材料化学键的共价性和离子性<sup>[14]</sup>.利用 Mulliken 方法计算了共价轨道的轨道占据和电荷分布.  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 晶体在不同压强下的离子组态见表 3.零压下的离子组态为 Ca<sup>+0.83</sup> N<sup>-1.11</sup>,这里的“+”和“-”号分别代表失去和得到电荷.随着压强的增大,钙原子和氮原子之间有较小的电荷迁移.同时得到了不同压强下 N—Ca 键的键级布局分布(图 9).从图 9 中可以发现,八面体和十二面体中的 N—Ca 键布局分布的变化有着显著的不同.八面体中的 N—Ca 键的变化陡峭,而十二面体中的 N—Ca 键的变化平缓.当压强增加时,这种键级布局分布的差别逐渐减小.这些结果说明  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 晶体中键的共价性随着压强增大而增强.需要指出的是 Mulliken 分析数值与原子轨道线性组合基组的选取有关,分析成键具有局限性,但是对电荷的变化趋势分析是可靠的.

表 3 不同压强下的离子组态

压强/GPa	离子组态	压强/GPa	离子组态
0	$\text{Ca}^{+0.83} \text{N}^{-1.11}$	10	$\text{Ca}^{+0.81} \text{N}^{-1.08}$
15	$\text{Ca}^{+0.80} \text{N}^{-1.07}$	20	$\text{Ca}^{+0.79} \text{N}^{-1.06}$
25	$\text{Ca}^{+0.78} \text{N}^{-1.05}$	30	$\text{Ca}^{+0.78} \text{N}^{-1.04}$
40	$\text{Ca}^{+0.76} \text{N}^{-1.02}$	50	$\text{Ca}^{+0.75} \text{N}^{-1.00}$
60	$\text{Ca}^{+0.74} \text{N}^{-0.99}$	70	$\text{Ca}^{+0.73} \text{N}^{-0.97}$
80	$\text{Ca}^{+0.72} \text{N}^{-0.96}$	90	$\text{Ca}^{+0.71} \text{N}^{-0.95}$
100	$\text{Ca}^{+0.70} \text{N}^{-0.93}$	110	$\text{Ca}^{+0.69} \text{N}^{-0.92}$

### 2.3 光学性质

知道电子波函数和能量, 就可以计算出介电常数<sup>[15]</sup>  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ , 介电常数的虚部  $\epsilon_2(\omega)$  可以采用 Kubo-Greenwood 公式<sup>[16]</sup> 从直接内部带迁移中获得.

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{8\pi^2 e^2}{3m^2 \hbar \omega^2 \Omega} \sum_k \sum_{nl} |\langle \psi_{kn}(r) \rangle|^2 f_{kl} [1 - f_{kn}] \delta(\epsilon_{kn} - \epsilon_{kl} - \hbar\omega) \quad (3)$$

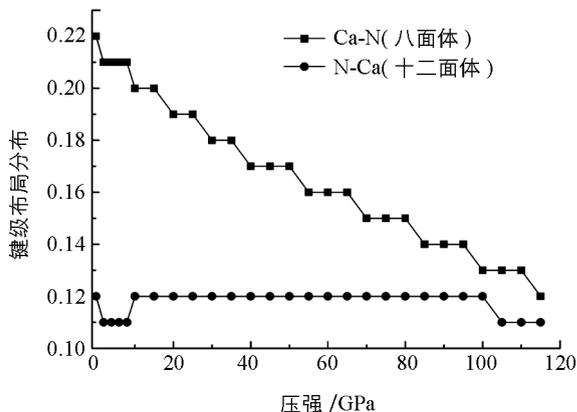
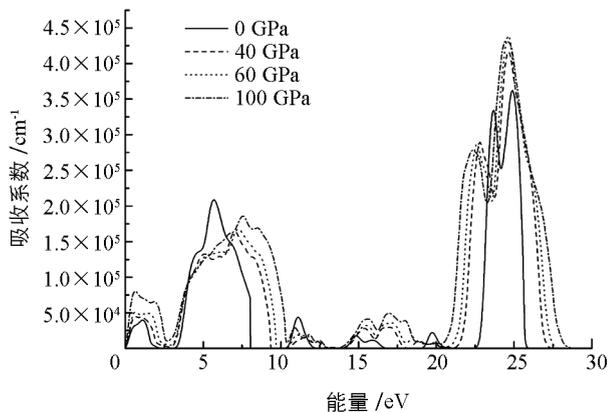
其中,  $\hbar\omega$  为声子能量,  $\Omega$  为晶胞体积,  $\psi_{kn}(r)$  和  $\psi_{kl}(r)$  分别为始末态波函数,  $f_{ki}$  和  $\epsilon_{ki}$  分别表示  $i_{th}$  态的费米配分函数和电子能量. 介电常数的实部  $\epsilon_1(\omega)$ , 可以通过 Kramers-Kronig(KK)关系获得<sup>[17]</sup>:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} M \int_0^\infty \frac{\epsilon_2(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (4)$$

其中  $M$  表示积分的初始值. 可以得出吸收系数  $\alpha(\omega)$  的表达式<sup>[18]</sup> 为

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \omega [\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega)]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

图 10 给出了不同压强下  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$  晶体的吸收系数. 吸收光谱的性质决定于  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$  晶体的结构, 因为  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$  晶体是各向同性的, 所以光谱也表现出各向同性. 计算所得光谱只包含直接内带跃迁. 零压下光谱中主要有 7 个吸收峰, 分别属于近红外光谱区、可见光谱区和紫外光谱区. 高压下吸收光谱主要集中在紫外光谱区. 随着压强的增大, 紫外光谱区有向低能区移动的趋势. 由于在压力的作用下, 价带向高能区移动, 而导带向低能区都扩展, 致使电子跃迁需要吸收的能量减小, 所以光谱有向低能(红移)方向移动的趋势. 光谱带隙逐渐变窄, 这一结果和直接带隙的变化趋势是一致的. 这些结果表明  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  晶体有可能作为高压下的光谱器件材料.

图 9  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$  晶体化学键布局分布随压强的变化关系图 10 不同压强下  $\gamma\text{-Ca}_3\text{N}_2$  晶体的吸收系数

### 3 结 论

基于密度泛函理论的第一性平面波赝势方法,研究了 0~115 GPa 高压下立方  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  晶体的几何结构,电子结构和光学性质. 常压下的晶体结构参数很好的符合了实验结果. 晶体中两种不同类型的 Ca—N 键长随压强的变化,说明八面体中的 Ca—N 键比十二面体中的 Ca—N 键有较小的压缩率. 立方  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  晶体拥有 2.873 eV 的宽带隙,随着压强的增大,带隙减小. 基于 Mulliken 布局分析,发现随着压强的增加, $\text{Ca}_3\text{N}_2$  晶体表现出较高的共价性. 同时,吸收光谱在高的压力下表现出红移的趋势. 本文的研究为更好地理解高压下  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  晶体性质提供了参考.

#### 参考文献:

- [1] 肖 芬, 姜姗姗, 胡发波, 等. 高压下硅烷的第一性原理研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2016, 38(9): 153—158.
- [2] 刘祥林. GaN 基材料的生长及蓝光 LED 的研制 [D]. 北京: 中国科学院半导体研究所, 1998.
- [3] RÖMER S R, SCHNICK W, KROLL P. Density Functional Study of Calcium Nitride: Refined Geometries and Prediction of High-Pressure Phases [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(7): 2943—2949.
- [4] RÖMER S R, DÖRFLER T, KROLL P, et al. Group II Element Nitrides  $\text{M}_3\text{N}_2$  Under Pressure: A Comparative Density Functional Study [J]. *Phys Stat Solidi B*, 2009, 246(7): 1604—1613.
- [5] HAO Jian, LI Yin-wei, ZHOU Qiang, et al. Structural Phase Transformations of  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  at High Pressure: Experimental and Theoretical Studies [J]. *Inorg Chem*, 2009, 48(20): 9737—9741.
- [6] HAO Jian, LI Yin-wei, Wang Jin-shen, et al. Experimental Determinations of the High-Pressure Crystal Structures of  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(39): 16750—16755.
- [7] BRAUN C, BÖRGER S L, BOYKO T D, et al.  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  and  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ : Unpredicted High-Pressure Behavior of Binary Nitrides [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(12): 4307—4315.
- [8] LI Shu-xing, LIU Xue-jian, MAO Rui-hua, et al. Red-Emission Enhancement of the  $\text{CaAlSiN}_3: \text{Eu}^{2+}$  Phosphor by Partial Substitution for  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  by  $\text{CaCO}_3$  and Excess Calcium Source Addition [J]. *RSC Adv*, 2015, 93(5): 76507—76515.
- [9] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865—3868.
- [10] VANDERBILT D. Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism [J]. *Phys Rev B*, 1990, 41(11): 7892—7895.
- [11] FISCHER T H, ALMLOF J. General Methods for Geometry and Wave Function Optimization [J]. *J Phys Chem*, 1992, 96(24): 9768—9774.
- [12] MILMAN V, WINKLER B, WHITE J A, et al. Electronic Structure, Properties, and Phase Stability of Inorganic Crystals: A Pseudopotential Plane-Wave Study [J]. *Inter J Quan Chem*, 2000, 77(5): 895—910.
- [13] CHADI D J. Special Points for Brillouin-Zone Integrations [J]. *Phys Rev B*, 1977, 16(4): 1746—1750.
- [14] MULLIKEN R S. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I [J]. *J Chem Phys*, 1955, 23(10): 1833—1840.
- [15] 马天慧.  $\text{LiNbO}_3$  光学性质与热力学性质的第一性原理计算 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2014, 39(5): 22—26.
- [16] BOCQUET A E, MIZOKAWA T, MORIKAWA K, et al. Electronic Structure of Early 3d-Transition-Metal Oxides by Analysis of the 2p Core-Level Photoemission Spectra [J]. *Phys Rev B*, 1996, 53(3): 1161—1170.

- [17] CHING Wai-yim, Theoretical Studies of the Electronic Properties of Ceramic Materials [J]. *J Am Cera Soc*, 1990, 73(11): 3135–3160.
- [18] SAHA S, SINHA T P, MOOKERJEE A. Structural and Optical Properties of Paraelectric SrTiO<sub>3</sub> [J]. *J Phys: Condensed Matter*, 2000, 12(14): 3325–3336.

## First Principles Study of the Structural, Electronic and Optical Properties of $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Crystal Under High Pressure

LI Zuo<sup>1</sup>, LIAO Da-lin<sup>1</sup>, WANG Pu<sup>1</sup>, GUO Feng<sup>2</sup>

1. School of Science, Guizhou University of Engineering Science, Bijie Guizhou 551700, China;

2. School of Physical Science and Information Technology, Liaocheng University, Liaocheng Shandong 252000, China

**Abstract:** A plane wave ultrasoft pseudopotential implementation of first principles in the framework of the generalized gradient approximation (GGA) is utilized to calculate the structural, electronic and optical properties of the  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> crystal under a hydrostatic pressure of 0–115 GPa. The change of bond lengths of two different types of Ca–N bond with pressure demonstrates that the octahedral Ca–N bond is slightly compressible compared to the dodecahedral Ca–N. As the pressure increases, the valence band moves toward the high energy region, while the conduction band extends toward the low energy region, and the band gap of the crystal becomes narrower. Based on the Mulliken population analysis, the crystal displays a much higher covalent character with increasing pressure. In addition, the absorption spectra of  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> crystal show a trend of red shift under high pressure.

**Key words:**  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> crystal; high pressure; structural alteration; electronic property

责任编辑 潘春燕

