



BaF₂高压相变行为的第一性原理研究

田城 蓝剑雄 王苍龙 翟鹏飞 刘杰

First-principles study of phase transition of BaF₂ under high pressure

Tian Cheng Lan Jian-Xiong Wang Cang-Long Zhai Peng-Fei Liu Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 017102 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211163

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211163>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

BaF₂ 高压相变行为的第一性原理研究*

田城¹⁾²⁾ 蓝剑雄¹⁾²⁾ 王苍龙¹⁾²⁾ 翟鹏飞^{1)2)†} 刘杰¹⁾²⁾

1) (中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

2) (中国科学院大学核科学与技术学院, 北京 100049)

(2021年6月21日收到; 2021年9月29日收到修改稿)

通过理论计算研究了 BaF₂ 在高压下的晶体结构及物理性质. 结果表明, 在 3.5 和 18.3 GPa, BaF₂ 依次经历了 $Fm\bar{3}m$ - $Pnma$ - $P6_3/mmc$ 两次结构相变, 相变过程伴随着体积的塌缩, 均为一级相变. 约 15 GP 时, $Pnma$ 相晶轴压缩性出现异常, 表现为随压强增大, 晶轴 b_c 轻微增加, a_c 略微减小. 对其电子态密度进行分析发现, 在 16 GPa 以后, 由于 F1 原子的 $p_y + p_z$ 与 p_x 轨道电子离域, 导致其带隙随压强增加而降低. 在约 20 GPa 时, $Pnma$ 相完全转变为 $P6_3/mmc$ 相, 相变完成. 对 BaF₂ 的拉曼峰位随压强变化进行了计算, 为其高压拉曼光谱行为提供了相应的理论依据. 计算了 $P6_3/mmc$ 相在不同压强下的声子色散曲线, 揭示了其卸压过程中的滞后机制, 计算结果还预测该物相至少可以稳定到 80 GPa.

关键词: 第一性原理, BaF₂, 相变, 滞后现象**PACS:** 71.15.Mb, 61.50.Ah, 61.50.-f**DOI:** 10.7498/aps.71.20211163

1 引言

高压作为一种调控材料性质和发现物质新结构的重要手段, 被广泛应用于实验研究中. 例如, Snider 等^[1] 在 (267 ± 10) GPa 压强和 (287.7 ± 1.2) K 温度下实现了 C-S-H 材料的室温超导转变; Xia 等^[2] 利用高压手段对 WSe₂-MoSe₂ 二维异质结界间距和层间耦合作用进行了调控; 徐波和田永君^[3] 在高温高压条件下合成了纳米孪晶结构的立方氮化硼和金刚石块材超硬材料. 随着金刚石对顶砧 (DAC) 技术的不断发展, 材料在高压下的行为正受到越来越多的关注.

CaF₂, SrF₂, BaF₂ 是一类常见的碱土金属氟化物, 由于它们具有独特的光学和电学性质而受到了广泛的关注, 如 BaF₂ 具有优异的闪烁性能, 可

用于探测 γ 射线^[4]. 一方面, 该类材料结构简单, 常温常压下均为立方萤石结构, 它们在较窄的应力范围内有较大的应变, 对于发展高压状态方程很有帮助. 另一方面, 了解这些材料高压引起的相变也有助于理解地球深处的材料相变^[5]. 已有实验研究表明, 高压下它们会经历两次相变, 相变顺序均为 $Fm\bar{3}m$ (立方萤石结构)- $Pnma$ (α -PbCl₂ 型结构)- $P6_3/mmc$ (Ni₂In 结构) 相, 相应的阳离子配位数由 8 增加到 9 再增加到 11^[6-9]. 由于 BaF₂ 相变压强较低, 在实验上更容易实现, 是研究这类物质高压行为的范例, 其结果可为其他碱土金属氟化物的高压行为提供参考. 拉曼光谱^[10-12] 和 XRD^[6,9] 研究表明, BaF₂ 的 $Fm\bar{3}m$ - $Pnma$ - $P6_3/mmc$ 相变压强分别为约 2.3—3.0 GPa 和 14—15 GPa. 在第二次相变压强附近, $Pnma$ 相晶轴压缩性出现异常, 并且在卸压过程中两种高压相均存在滞后现象, 其

* 国家自然科学基金 (批准号: 12075290, 12035019)、中国科学院青年创新促进会 (批准号: 2020412) 和中国科学院硅器件技术重点实验室开放基金 (批准号: KLSDTJJ2019-06) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhaipengfei@impcas.ac.cn

中 $Pnma$ 相在卸压后可与 $Fm\bar{3}m$ 相共存.

理论计算可以不受实验技术及条件的限制, 在较大的压强范围内对材料的性质和结构做出合理的预测^[13,14]. 已有学者对 BaF_2 的高压相变行为进行了一定的理论计算研究. 计算结果表明, BaF_2 两次相变压强分别为 2.83—5.10 GPa, 11.2—15.0 GPa^[4,15–17]. 其中, Ayala^[4] 采用 shell-model 方法, 通过对 BaF_2 晶格常数、原子位置、介电常数以及高压相三棱柱倾角的计算, 得出 $Pnma$ - $P6_3/mmc$ 完全相变压强点为 17 GPa; Kanchana 等^[17] 利用紧束缚线性 muffin-tin 轨道法, 指出在 33 GPa 压强下, 电子从氟的 p 轨道转移到钡的 s 和 d 轨道, 从而导致 BaF_2 的 $P6_3/mmc$ 相发生金属化; 然而, Jiang 等^[16] 利用原子线性轨道方法, 引入半经验参数对带隙进行修正后, 指出在 50 GPa 压强下 BaF_2 仍不会发生金属化; Yang 等^[15] 基于密度泛函理论, 利用 CASTEP 软件对高压下 BaF_2 的结构稳定性、电子结构、弹性性质进行了理论研究, 他们的计算表明, 在高达 210 GPa 的压强下, 不会发生能带交叠的金属化现象. 目前, BaF_2 卸压过程中 $P6_3/mmc$ 相的滞后现象还缺少相应的理论解释. 此外, BaF_2 带隙随压强变化的行为还存有争议, 而且其高压拉曼光谱行为的研究也比较少. 因此, 本文利用第一性原理对 BaF_2 的拉曼峰位及其 $P6_3/mmc$ 相的声子色散曲线随压强的变化进行计算, 以期对其高压拉曼光谱行为和卸压过程中 $P6_3/mmc$ 相的滞后现象进行解释, 并结合晶格常数和带隙计算, 对其高压行为进行较为系统的理论研究.

2 计算方法

本文计算基于密度泛函理论 (DFT), 采用投影缀加波 (PAW) 方法^[18], 利用 VASP^[19] 软件进行计算. 交换关联势选用广义梯度近似 (GGA) 的 PBE 版本^[20]. 经过收敛性测试, 对于 BaF_2 的 3 种物相, 截断能均设为 600 eV, 能量和力的收敛标准分别为 10^{-8} eV 和 0.001 eV/Å. 布里渊区 K 点网格均采用 Gamma 取点方式, 对于 BaF_2 的 $Fm\bar{3}m$, $Pnma$ 和 $P6_3/mmc$ 相, 网格密度分别为 $7 \times 7 \times 7$, $7 \times 11 \times 6$, $11 \times 11 \times 9$.

由于理论计算是基于 $T(\text{温度}) = 0$ K 的, 故吉布斯自由能 (G) 等于焓 (H), 即 $G = H = E + PV$,

其中 E , P , V 分别为体系的内能、压强、体积. 所以在给定压强下, 焓值越低的结构越稳定. 于是, 可以由计算结果做出 BaF_2 3 种物相的焓 (H)-压强 (P) 关系图, 并由此推测相变压强^[15,21–25].

3 结果与讨论

3.1 BaF_2 的结构稳定性

为了判断相变压强, 在一系列给定压强下对 BaF_2 3 种物相进行结构优化, 其中, $Fm\bar{3}m$ 相在 0 GPa 下优化后的晶格常数为 $a_c = 6.281$ Å, 原子位置为 Ba(0, 0, 0), F(0.25, 0.25, 0.25); $Pnma$ 相在 12 GPa 下优化后的晶格常数分别为 $a_o = 6.284$ Å, $b_o = 3.926$ Å, $c_o = 7.791$ Å, 原子位置为 Ba(0.2452, 0.25, 0.3814), F1(0.0391, 0.25, 0.6820), F2(0.1496, 0.25, 0.0668); $P6_3/mmc$ 相在 32 GPa 下优化后的晶格常数为 $a_h = b_h = 4.183$ Å, $c_h = 5.260$ Å, 原子位置为 Ba(0.3333, 0.6667, 0.25), F1(0, 0, 0), F2(0.3333, 0.6667, 0.75). 以上晶格常数计算结果均与实验测量值^[10] 符合较好, 证明本工作的计算模型合理.

图 1 为 BaF_2 3 种物相相对焓差随压力的变化, 其中插图为 18—19 GPa 的局部放大图. 可以看出, $Fm\bar{3}m$ - $Pnma$ - $P6_3/mmc$ 的结构相变压强分别为约 3.5 和 18.3 GPa. 对于 $Pnma$ 和 $P6_3/mmc$ 相, 当压强达到 20.0 GPa 后, 两相焓值几乎相等, 表明 20 GPa 以后这两相可以共存^[26], 或者存在着连续交替相变^[4].

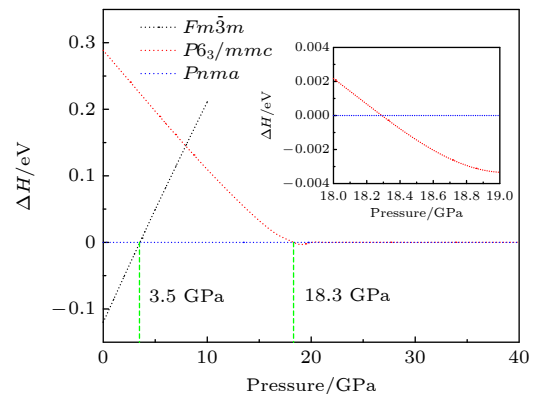


图 1 BaF_2 相对焓差随压强的变化

Fig. 1. Variation of enthalpy difference with pressure for BaF_2 .

图 2 为 BaF_2 相对体积随压强的变化. 可以看出, 当压强达到 3.5 GPa 时, 材料经历第一次相变

($Fm\bar{3}m$ - $Pnma$), 此时相对体积发生突变, 急剧塌缩约 8.68%; 而当压强达到第二次相变压强点时 (约 18.3 GPa), BaF_2 的相对体积变化较小, 仅仅塌缩约 1.35%. 两次相变过程均伴随着体积塌缩, 表明 $Fm\bar{3}m$ - $Pnma$ - $P6_3/mmc$ 均为一级相变.

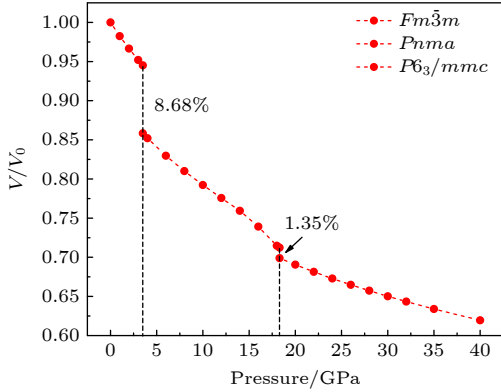


图 2 BaF_2 的相对体积随压强的变化

Fig. 2. Relative volume (V/V_0) variation of BaF_2 as a function of pressure.

由于 $P6_3/mmc(a_h, c_h)$ 可以视为 $Pnma(a_o, b_o, c_o)$ 的一个 supergroup [27], 当两相晶格常数满足 $a_o = c_h, b_o = a_h, c_o = \sqrt{3} a_h$, 并且 $Pnma$ 相中的原子移动到相应位置时, 可以认为 $Pnma$ 相完全变成了 $P6_3/mmc$ 相 [4,28], 由此可以推测完全相变压强点. 所以本文对 BaF_2 的 $Fm\bar{3}m(a_c), Pnma(a_o, b_o, c_o), P6_3/mmc(a_h, c_h)$ 相的晶格常数随压强变化进行了分析. 为了更好地比较晶格常数之间的关系, 利用上述等式关系对晶格常数做了一定的处理, 然后画出其随压强的变化图.

如图 3 所示, 一般情况下, $Fm\bar{3}m, Pnma, P6_3/mmc$ 相的晶格常数均表现出随压强增加而平稳减小的特征. 但是在对 $Pnma$ 相的晶格优化中发现, 当压强约为 15 GPa (接近相变压强 18.3 GPa 时), $Pnma$ 相开始向 $P6_3/mmc$ 相弛豫, 晶轴压缩性出现异常变化, 表现为随压强增加晶格常数 b_o 轻微增加, a_o 略微减小. Smith 等 [10] 在对 BaF_2 的高压实验中也发现了该现象, 他们将其称之为发生相变的前兆现象. Dorfman 等 [9] 在对 CaF_2, SrF_2, BaF_2 3 种材料的高压实验中也观察到它们的 $Pnma$ 相随着压强增加晶格会朝向 $P6_3/mmc$ 相扭曲.

当压强达到约 20 GPa 后, $a_o = c_h, b_o = a_h, c_o/\sqrt{3} = a_h$, 此时可以认为 $Pnma$ 完全弛豫为 $P6_3/$

mmc 相, 即发生了完全相变. 在对 CaF_2 [26], BaF_2 [4], CaH_2 [29], CeO_2 以及 ThO_2 [30] 等 $Pnma$ 相和 Li_2O [31], Mg_2Si [32], Li_2S, Na_2S, K_2S [28] 等反 $Pnma$ 相的计算中, 均发现晶轴压缩性随压强变化会出现这种类似现象. 也许对于 $Pnma$ - $P6_3/mmc$ 结构相变的材料, 这种行为并不是特例.

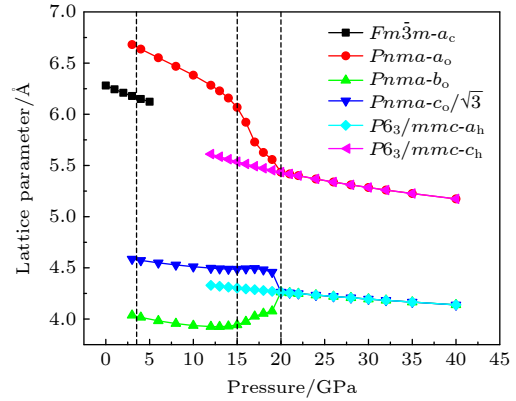


图 3 BaF_2 3 种物相晶格常数随压强的变化

Fig. 3. Evolution of the lattice constants of BaF_2 with three structures under pressure.

结合焓差和晶格常数随压强变化的关系图可知, $Fm\bar{3}m$ - $Pnma$ - $P6_3/mmc$ 结构相变压强分别为 3.5 和 18.3 GPa. 在约 15 GPa 时, $Pnma$ 相的晶轴压缩性出现异常 (前兆现象), 并且在约 20 GPa 时完全转变为 $P6_3/mmc$ 相. 相比于实验值 [6,9,10] (第一次相变压强 2.3—3 GPa, 第二次相变压强 14—15 GPa), 两次相变压强的计算结果均略高于实验. 通常广义梯度近似 (GGA) 会高估材料的晶格常数, 而局域梯度近似 (LDA) 则会低估, 导致实验结果位于两种近似的计算结果之间 [33]. 采用两种不同泛函对 CaF_2 [26,27] 计算也发现 LDA 泛函计算结果低于 GGA 泛函. 所以, 利用 GGA 泛函得出偏高的相变压强是可以理解的, 而对于 $Pnma$ - $P6_3/mmc$ 的相变, 计算的相变完全压强点 (20 GPa) 与开始相变压强点 (18.3 GPa) 的差值约为 1.7 GPa, 与实验给出的结果 (15 GPa 开始相变, 17 GPa 相变完成) 较为一致 [6].

3.2 BaF_2 的晶格动力学性质

为了分析 BaF_2 的高压拉曼光谱行为以及对其 $P6_3/mmc$ 相在卸压过程中的滞后现象进行理论解释, 本文基于密度泛函微扰理论 [34] (DFPT), 利用 VASP [19] 和 phonopy [35] 软件, 对 BaF_2 3 种物相

的拉曼峰位以及 $P6_3/mmc$ 相的声子色散曲线随压强的变化进行了计算。

利用计算得到的布里渊区中心 (Γ) 声子特征向量来推导声子模的对称标记, 由群理论^[36] 分析, BaF_2 3 种物相的拉曼振动可以分别表示为

$$\Gamma_{Fm\bar{3}m} = T_{2g},$$

$$\Gamma_{Pnma} = 6A_g + 3B_{1g} + 6B_{2g} + 3B_{3g},$$

$$\Gamma_{P6_3/mmc} = 2E_{2g}.$$

表1 给出了计算所得 BaF_2 的 $Pnma$ 相在 10 GPa 压强下的拉曼峰位, 其中 190.6—363.8 cm^{-1} 的波数范围与实验所测的 6 个拉曼峰 (约 210—380 cm^{-1}) 较为一致^[10]. 图 4(a) 和图 4(b) 分别为 $Fm\bar{3}m$ 相 T_{2g} 模和 $P6_3/mmc$ 相 $2E_{2g}$ 模拉曼峰随压强变化的关系图. 在 0 GPa 时, $Fm\bar{3}m$ 相 T_{2g} 峰位约为 235.8 cm^{-1} , 与实验值 (240—242 cm^{-1}) 较为符合^[10,11]. 相对于其他计算 (约 216 cm^{-1})^[37], 本文的计算结果更接近实验值. 随着压强增大, 峰位向高波数方向移动, 其斜率约为 6.36 cm^{-1}/GPa , 略低于实验值 7.6—8 cm^{-1}/GPa ^[10,11].

表 1 10 GPa 压强下 $Pnma$ 结构 BaF_2 拉曼峰位计算结果
Table 1. Calculated Raman shift of $Pnma$ structure BaF_2 under 10 GPa.

Mode	ω/cm^{-1}	Mode	ω/cm^{-1}	Mode	ω/cm^{-1}
A_g	81.2	A_g	190.6	B_{2g}	268.7
B_{3g}	81.4	B_{1g}	203.3	A_g	283.3
B_{1g}	90.2	A_g	211.2	B_{1g}	304.4
A_g	112.9	B_{3g}	218.7	B_{3g}	309.6
B_{2g}	151.5	B_{2g}	224.0	A_g	321.6
B_{2g}	174.7	B_{2g}	251.2	B_{2g}	363.8

图 4(b) 为 $P6_3/mmc$ 相的两个 E_{2g} 模随压强的变化. 在 14 GPa 时, 两个拉曼峰分别位于约 95.5 和 366.7 cm^{-1} ; 80 GPa 时, 分别位于约 123.0 和 537.8 cm^{-1} , 与实验 (14.1 GPa 时 95 和 325 cm^{-1} , 77.1 GPa 只有一个约 525 cm^{-1} 的高频模)^[10] 在相应压强下所得结果基本一致. 由图 4(b) 可知, 高波数的振动模对压强的变化更为敏感, 两个振动模随压强变化均表现出非线性: 压强越低, 非线性程度越小, 压强越高, 非线性程度越高. 所以实验上, 在较小的压强范围内对拉曼峰随压强的变化关系进行线性拟合是可行的, 但是当压强范围较大时, 进行线性拟合的做法似乎不太合适.

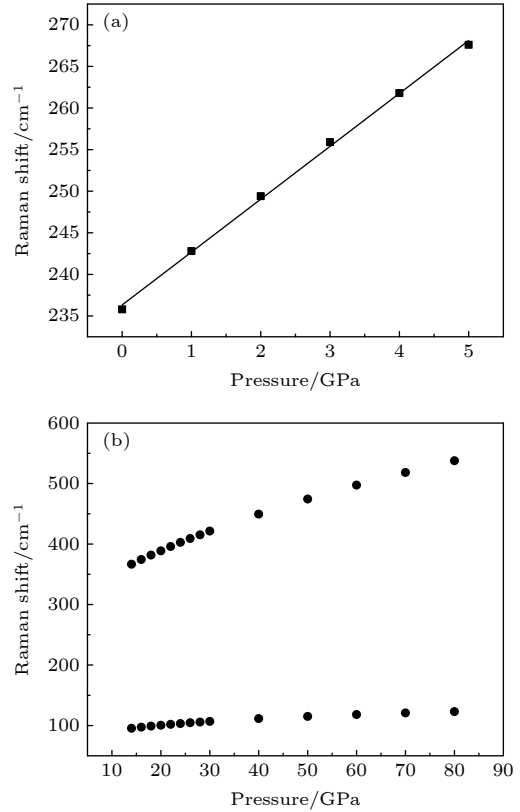


图 4 BaF_2 (a) $Fm\bar{3}m$ 结构 T_{2g} 模和 (b) $P6_3/mmc$ 结构 $2E_{2g}$ 模拉曼峰位随压强的变化

Fig. 4. Raman shift as a function of pressure for (a) T_{2g} of $Fm\bar{3}m$ and (b) $2E_{2g}$ of $P6_3/mmc$.

图 5 为不同压强下 $P6_3/mmc$ 相的声子色散曲线. 在 14 GPa 时, 整个布里渊区没有虚频, 表明结构此时是动力学稳定的, 但是 M 点 (0.5, 0.0, 0.0) 声学支声子有软化的迹象; 12 GPa 时, 在 M 点出现虚频, 表明此时结构是动力学不稳定的. 图 6 给出了 M 点声学声子频率随压强的变化. 可以看出, 声子频率软化至 0 THz 的压强约为 13.5 GPa. 这说明卸压过程中, $P6_3/mmc$ 相可以存在至 13.5 GPa, 由此可以解释卸压过程中, 该相存在滞后现象 (加压过程, 18.3 GPa 时才出现 $P6_3/mmc$ 相), 滞后约 4.8 GPa.

当压强为 80 GPa 时, 整个布里渊区不存在虚频, 表明 BaF_2 的 $P6_3/mmc$ 相至少可以稳定到 80 GPa, 与实验所得 77 GPa 的结论一致^[10]. 对比 40 GPa 时的声子色散曲线可以发现, 此时 M 点声子似乎又出现了软化迹象, 故预计超过 80 GPa 后, $P6_3/mmc$ 相开始不稳定, 可能会再经历一次相变, 例如转变为 BaH_2 的 AlB_2 结构^[38], 或 Luo 等^[39] 所预测的 $P-3m1$ 结构.

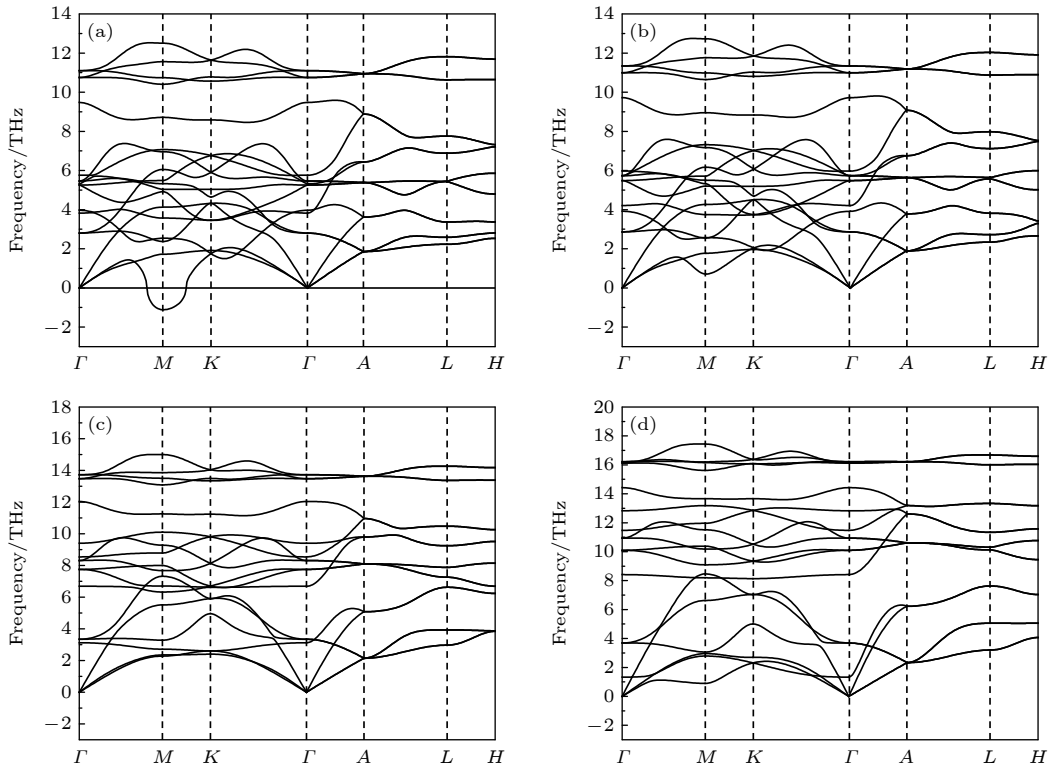


图 5 不同压强下 BaF₂ 的 $P6_3/mmc$ 相声子谱 (a) 12 GPa; (b) 14 GPa; (c) 40 GPa; (d) 80 GPa

Fig. 5. Phonon dispersion curves for $P6_3/mmc$ structure of BaF₂ at different pressures: (a) 12 GPa; (b) 14 GPa; (c) 40 GPa; (d) 80 GPa.

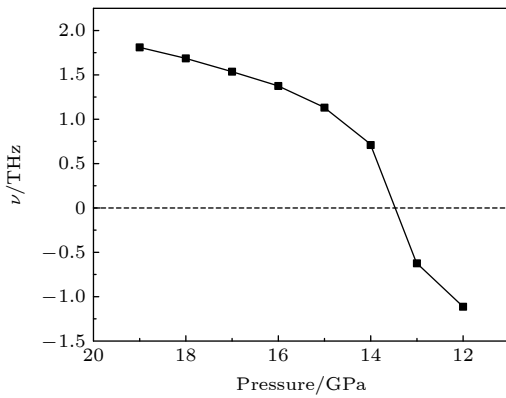


图 6 $P6_3/mmc$ 结构 M 点声学支声子振动频率随压强的变化
Fig. 6. Phonon frequencies at M point as a function of pressure for $P6_3/mmc$ structure.

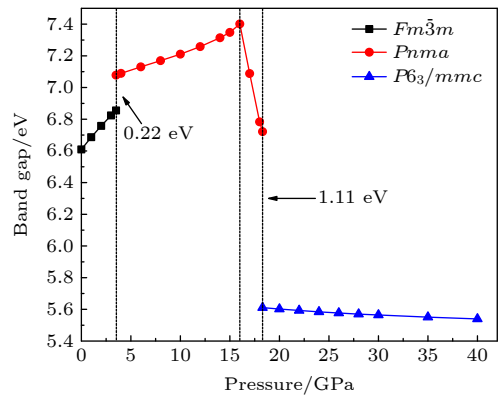


图 7 GGA 泛函计算 BaF₂ 3 种物相带隙随压强的变化
Fig. 7. Band gap as a function of pressure for three structures with GGA of BaF₂.

3.3 BaF₂ 的带隙随压强变化关系

本文还对 BaF₂ 3 种物相的带隙随压强的变化进行了计算, 结果如图 7 所示. 0 GPa 时, $Fm\bar{3}m$ 相带隙约为 6.61 eV, 低于实验值^[40]10 eV, 这可以被认为是密度泛函对带隙的计算误差. 当达到第一次相变压强时, 结构转变为 $Pnma$ 相, 带隙突然增加约 0.22 eV, 且带隙刚开始与压力呈正相关关系, 但当压强为约 16 GPa 时, 带隙开始减小. 在

18.3 GPa 时, $P6_3/mmc$ 相的带隙约为 5.61 eV, 相比于同压强下 $Pnma$ 相的带隙, 降低约 1.11 eV. BaF₂ 的这种带隙随压强的变化行为与其他碱土金属氟化物的行为一致^[26,41-43], 本文的结果也与 Kanchana 等^[17]的结论一致, 而在文献^[15]和文献^[44]中作者指出, BaF₂ 的 $Pnma$ 相的带隙随压强增加是一直增加的, 没有出现降低的情况, 但他们并没有给出相变点附近的带隙数据, 也没有对材

料的晶格常数随压强变化做出分析. 可能是由于带隙突变的压强范围较小, 所以导致其他学者忽略了这一点.

对于晶体材料而言, 随着压强增加, 原子间距离减小, 电子云重叠程度增加, 造成晶体材料中存在离子键向共价键转变的趋势, 从而导致带隙增加; 当压强足够大时, 电子不再属于单个原子或者某个键, 形成离域电子, 导致带隙减小 [26,45]. 为了进一步分析 *Pnma* 相带隙降低的原因, 本文对其电子态密度随压强的变化进行了计算, 结果如图 8 所示. 价带顶主要由 F 的 p 轨道电子贡献, 导带底主要由 Ba 的 d 轨道电子贡献, 压强增大时, 态密度所在区域能带宽度有所增加, 当压强由 5 GPa 增加到 16 GPa 时, 导带部分向高能量方向移动, 带隙变宽; 16—18 GPa 时, 导带部分又向低能量方向移动, 导致价带和导带靠近, 使带隙变窄. 图 9 为不同压强下 *Pnma* 相中 F1(位置见 3.1) 原子在 p_x 与 $p_y + p_z$ 轨道上的投影电子态密度, 16 GPa 以后, F1 原子的 p_x 和 $p_y + p_z$ 轨道电子在费米面附近出现了明显的分离, 在相变压强下, $P6_3/mmc$ 相 F 原子的 p_z 与 $p_x + p_y$ 轨道电子也出现了分离, 且更为明显, 与 CaF_2 [42] 的结果类似, 这也可以解释其带隙的减小.

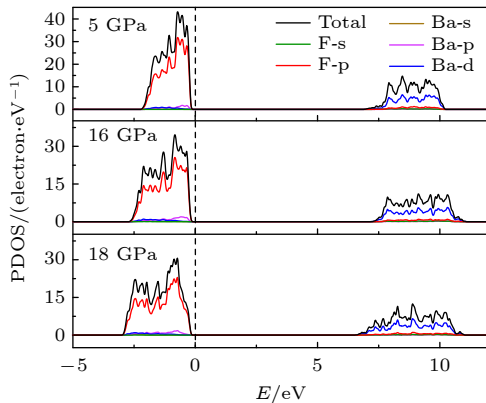


图 8 *Pnma* 相电子态密度随压强的变化
Fig. 8. DOS of BaF_2 for *Pnma* structure at different pressure.

根据已有的 CaF_2 [26,42], SrF_2 [43], Na_2S [28], ThO_2 和 CeO_2 [30] 等材料的计算结果, 可以发现这些材料 *Pnma* 相的带隙随着压强增加, 均为先增加再减小. 仔细观察文中给出的晶格常数以及带隙随压强变化的关系图后, 可知 *Pnma* 相带隙减小的位置处于相变前兆现象的压强范围内, 此时 *Pnma* 相开始向 $P6_3/mmc$ 相弛豫, 而 $P6_3/mmc$ 相的带隙比较小, 所以 *Pnma* 相的带隙减小也是可以理解的.

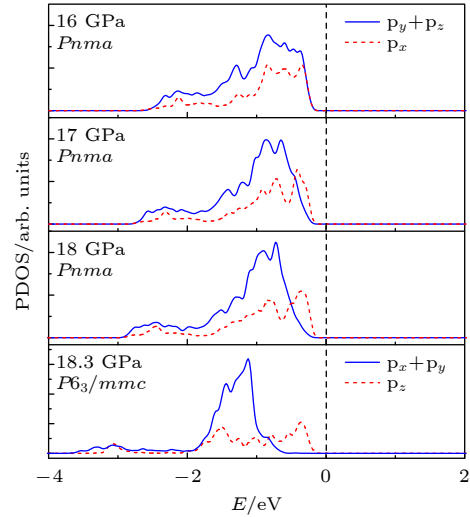


图 9 *Pnma* 相 F1 原子投影电子态密度 (PDOS) 随压强的变化
Fig. 9. Projected DOS onto $p_y + p_z$ and p_x orbitals of F1 atoms for *Pnma* and $P6_3/mmc$ structure.

对于 $P6_3/mmc$ 相, 其带隙随压强增加而降低, 对数据进行线性拟合, 得到斜率为 -0.0033 eV/GPa , 如果采用文献 [23] 中所提出的外推法推测其金属化压强, 则压强应达到约 1700 GPa 以上, 而结合声子谱分析, 可知 BaF_2 的 $P6_3/mmc$ 相在 80 GPa 以后可能是不稳定的, 所以采用外推法来寻找材料金属化压强点的做法还有待商榷.

4 结 论

第一性原理计算表明, BaF_2 在高压下会经历两次一级相变, 相变压强分别为 3.5 和 18.3 GPa. 对于 *Pnma* 相, 在压强约为 15 GPa 时, 晶轴压缩性出现异常, 随压强增加其晶轴 b_0 轻微增加, a_0 略微减小. 16 GPa 以后, 由于 F1 原子 p_x 与 $p_y + p_z$ 轨道电子离域而导致其带隙减小. 当压强约为 20 GPa 时, *Pnma* 相完全转变为 $P6_3/mmc$ 相. 另外还计算了 BaF_2 的拉曼峰位随压强的变化关系, 给出了 *Pnma* 相在 10 GPa 下的拉曼峰, 为实验上利用拉曼光谱指认该相提供了理论依据. 对于 $P6_3/mmc$ 相的两个 E_{2g} 模式, 其高波数拉曼峰对压强变化更敏感. 通过分析不同压强下的声子色散曲线, 指出卸压时 $P6_3/mmc$ 相存在滞后现象, 滞后约 4.8 GPa, 并且该物相至少可以稳定到 80 GPa.

参考文献

[1] Snider E, Dasenbrock-Gammon N, McBride R, Debessai M,

- Vindana H, Vencatasamy K, Lawler K V, Salamat A, Dias R P 2020 *Nature* **586** 373
- [2] Xia J, Yan J, Wang Z, He Y, Gong Y, Chen W, Sun T C, Liu Z, Ajayan P M, Shen Z 2021 *Nat. Phys.* **17** 92
- [3] Xu B, Tian Y J 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 036201 (in Chinese) [徐波, 田永君 2017 物理学报 **66** 036201]
- [4] Ayala A P 2001 *J. Phys. Condens. Matter* **13** 11741
- [5] Kavner A 2008 *Phys. Rev. B* **77** 224102
- [6] Leger J M, Haines J, Atouf A, Schulte O, Hull S 1995 *Phys. Rev. B* **52** 13247
- [7] Wang J S, Ma C L, Zhou D, Xu Y S, Zhang M Z, Gao W, Zhu H Y, Cui Q L 2012 *J. Solid State Chem.* **186** 231
- [8] Speziale S, Duffy T S 2002 *Phys. Chem. Miner.* **29** 465
- [9] Dorfman S M, Jiang F M, Mao Z, Kubo A, Meng Y, Prakapenka V B, Duffy T S 2010 *Phys. Rev. B* **81** 174121
- [10] Smith J S, Desgreniers S, Tse J S, Sun J, Klug D D, Ohishi Y 2009 *Phys. Rev. B* **79** 134101
- [11] Kourouklis G A, Anastassakis E 1989 *Phys. Status Solidi B* **152** 89
- [12] Kessler J R, Monberg E, Nicol M 1974 *J. Chem. Phys.* **60** 5057
- [13] Gao G Y, Oganov A R, Li P F, Li Z W, Wang H, Cui T, Ma Y M, Bergara A, Lyakhov A O, Itaka T, Zou G T 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **107** 1317
- [14] Jin X L, Meng X, He Z, Ma Y M, Liu B, Cui T A, Zou G T, Mao H K 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **107** 9969
- [15] Yang X C, Hao A M, Wang X M, Liu X, Zhu Y 2010 *Comput. Mater. Sci.* **49** 530
- [16] Jiang H T, Pandey R, Darrigan C, Rerat M 2003 *J. Phys. Condens. Matter* **15** 709
- [17] Kanchana V, Vaitheeswaran G, Rajagopalan M 2003 *J. Alloys Compd.* **359** 66
- [18] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [19] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [20] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [21] Dai J J, Feng Q G 2020 *Phys. Status Solidi B* **257** 1900726
- [22] Xiao H Y, Jiang X D, Duan G, Gao F, Zu X T, Weber W J 2010 *Comput. Mater. Sci.* **48** 768
- [23] Cui S X, Feng W X, Hua H Q, Feng Z B, Wang Y X 2009 *Comput. Mater. Sci.* **47** 41
- [24] Kessair S, Arbouche O, Amara K, Benallou Y, Azzaz Y, Zemouli M, Bekki M, Ameri M, Bouazza B S 2016 *Indian J. Phys.* **90** 1403
- [25] Boudjemline A, Louail L, Islam M M, Diawara B 2011 *Comput. Mater. Sci.* **50** 2280
- [26] Guo Y, Fang Y M, Li J 2021 *Chin. Phys. B* **30** 030502
- [27] Wu X, Qin S, Wu Z Y 2006 *Phys. Rev. B* **73** 134103
- [28] Verma A K, Modak P, Sharma S M 2017 *J. Alloys Compd.* **710** 460
- [29] Tse J S, Klug D D, Desgreniers S, Smith J S, Flacau R, Liu Z, Hu J, Chen N, Jiang D T 2007 *Phys. Rev. B* **75** 134108
- [30] Song H X, Liu L, Geng H Y, Wu Q 2013 *Phys. Rev. B* **87** 184103
- [31] Kunc K, Loa I, Syassen K 2008 *Phys. Rev. B* **77** 094110
- [32] Ji D P, Chong X Y, Ge Z H, Feng J 2019 *J. Alloys Compd.* **773** 988
- [33] Liu G, Wang H, Ma Y M, Ma Y M 2011 *Solid State Commun.* **151** 1899
- [34] Gonze X, Lee C 1997 *Phys. Rev. B* **55** 10355
- [35] Togo A, Oba F, Tanaka I 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134106
- [36] Kroumova E, Aroyo M I, Perez-Mato J M, Kirov A, Capillas C, Ivantchev S, Wondratschek H 2003 *Phase Transitions* **76** 155
- [37] Soni H R, Gupta S K, Talati M, Jha P K 2011 *J. Phys. Chem. Solids* **72** 934
- [38] Kinoshita K, Nishimura M, Akahama Y, Kawamura H 2007 *Solid State Commun.* **141** 69
- [39] Luo D B, Wang Y C, Yang G C, Ma Y M 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 12448
- [40] Rubloff G W 1972 *Phys. Rev. B* **5** 662
- [41] Kanchana V, Vaitheeswaran G, Rajagopalan M 2003 *Physica B* **328** 283
- [42] Shi H, Luo W, Johansson B, Alujia R 2009 *J. Phys. Condens. Matter* **21** 415501
- [43] Hao A M, Yang X C, Li J, Xin W, Zhang S H, Zhang X Y, Liu R P 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 077103
- [44] Zhu C Y, Liu H H, Liu Y H 2011 *J. Yanbian Univ. (Natural Science Edition)* **37** 19 (in Chinese) [朱春野, 刘欢欢, 刘艳辉 2011 延边大学学报(自然科学版) **37** 19]
- [45] Wu C G, Wu W Y, Gong Y C, Dai B F, He S H, Huang Y H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 114213 (in Chinese) [吴成国, 武文远, 龚艳春, 戴斌飞, 何苏红, 黄雁华 2015 物理学报 **64** 114213]

First-principles study of phase transition of BaF₂ under high pressure*

Tian Cheng¹⁾²⁾ Lan Jian-Xiong¹⁾²⁾ Wang Cang-Long¹⁾²⁾
Zhai Peng-Fei^{1)2)†} Liu Jie¹⁾²⁾

1) (*Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

2) (*School of Nuclear Science and Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 21 June 2021; revised manuscript received 29 September 2021)

Abstract

There have been some theoretical studies of high pressure phase transition behavior of BaF₂, while in most cases the attention is paid mainly to the optical and electrical properties of BaF₂ under increasing pressure. To date, there has been still a lack of theoretical explanation for the hysteresis phenomenon of high-pressure phase of BaF₂ when the pressure is released. In addition, the pressure-dependent behavior of the BaF₂ band gap is still under controversy, and there are few studies of its high-pressure Raman spectra. Therefore, first principle is used to make a supplementary calculation of the high pressure behavior of BaF₂. For a given pressure P and temperature T , the thermodynamic stable phase has the lowest Gibbs free energy. The calculations are performed at zero temperature and hence, the Gibbs free energy becomes equal to the enthalpy. Thus, the variation of enthalpy is calculated as a function of pressure to study the high-pressure phase stability of BaF₂ based on density functional theory as implemented in the Vienna ab initio simulation package (VASP). The results show that the BaF₂ undergoes two structural phase transitions from $Fm\bar{3}m$ (cubic) to $Pnma$ (orthorhombic) and then to $P6_3/mmc$ (hexagonal) with increasing pressure, and their corresponding transition pressures are 3.5 and 18.3 GPa, respectively. By calculating the evolution of lattice constant with pressure, it is found that at about 15 GPa (near the second phase transition pressure), the lattice constants of the $Pnma$ structure show abnormal behavior (a slight increase in b_0 and a slight decrease in a_0). We suggest that this behavior leads the band gap to decrease, indicated by analyzing the calculated results of $Pnma$ structure of other materials. The $Pnma$ structure completely transforms into $P6_3/mmc$ structure at about 20 GPa. By analyzing the phonon dispersion curves of BaF₂ as a function of pressure, the structural stability information of the material can also be obtained. Then the density functional perturbation theory (DFPT) is used to calculate the phonon dispersion curves of BaF₂ by VASP code and Phonopy code. The hysteresis phenomenon of the $P6_3/mmc$ structure, when the pressure is released, is explained by the kinetic stability. The results predict that the $P6_3/mmc$ structure can be stabilized at least to 80 GPa.

Keywords: first-principles, BaF₂, phase transition, hysteresis

PACS: 71.15.Mb, 61.50.Ah, 61.50.-f

DOI: 10.7498/aps.71.20211163

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12075290, 12035019), the Youth Innovation Promotion Association of Chinese Academy of Sciences (Grant No. 2020412), and the Opening Fund of Key Laboratory of Silicon Device and Technology, Chinese Academy of Sciences (Grant No. KLSDTJJ2019-06).

† Corresponding author. E-mail: zhaipengfei@impcas.ac.cn