

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2017.04.019

# 高压下 $\text{XeF}_2$ 结构稳定性及电子结构性质的理论研究

王海燕<sup>1</sup>, 杨炳方<sup>1</sup>, 王彪<sup>2</sup>, 师瑞丽<sup>1</sup>

(1. 河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454003;

2. 上海出入境检验检疫局工业品与原材料检测技术中心, 上海 200135)

**摘要:** 采用平面波赝势密度泛函理论方法研究了惰性气体化合物  $\text{XeF}_2$  在 0~80 GPa 压力范围内的结构性质, 计算值与实验值相符合。根据我们计算得到的不同压力  $\text{XeF}_2$  的弹性常数, 结合力学稳定性判据, 证实  $\text{XeF}_2$  的 I4/mmm 结构在 80 GPa 压力范围内是稳定的。计算了不同压力下  $\text{XeF}_2$  的带隙, 发现带隙随着压力的增大而减小。当压力大于 10 GPa 时,  $\text{XeF}_2$  的带隙随压力的增大近似呈线性减小趋势。表明随着压力的增大  $\text{XeF}_2$  晶体由绝缘体向半导体转变, 且金属性越来越强。

**关键词:** 结构性质; 高压; 第一性原理; 能带结构

**中图分类号:** O521+.2      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0490-6756(2017)04-0781-04

## Theoretical research on structural stability and electronic structure of $\text{XeF}_2$ under high pressure

WANG Hai-Yan<sup>1</sup>, YANG Bing-Fang<sup>1</sup>, WANG Biao<sup>2</sup>, SHI Rui-Li<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China;

2. Technical Center for Industrial Product and Raw Material Inspection and Testing of SHCIQ, Shanghai 200135, China)

**Abstract:** The structural properties of  $\text{XeF}_2$  in the pressure range from 0 to 80 GPa are studied by plane-wave pseudopotential density functional theory method. The calculated values are in agreement with the experimental data. Based on the calculated elastic constants of  $\text{XeF}_2$  under different pressures, the I4/mmm structure of  $\text{XeF}_2$  is confirmed to be stable in the pressure range from 0 to 80 GPa. The band gaps of  $\text{XeF}_2$  at different pressure are calculated and the band gap is found to decrease with the increase of pressure. When the pressure is greater than 10 GPa the band gap of  $\text{XeF}_2$  increases linearly with the increase of pressure, which indicates that  $\text{XeF}_2$  transforms from the insulator to semiconductor and has more and more strong metallic with the increase of pressure.

**Keywords:** Structural properties; High pressure; First principle; Band structure

## 1 引言

自从 1962 年巴特列第一次制得含有化学键的稀有气体化合物氟铂酸氙 ( $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ ) 后, 打破了

人为划定的不存在“稀有气体元素”化合物的禁区。至今已经合成了数以百计的稀有气体化合物, 其中以氙的化合物最多, 例如氙的氟化物有  $\text{XeF}_2$ 、 $\text{XeF}_4$ 、 $\text{XeF}_6$  等。2016 年利用卡里普索 (CALYP-

收稿日期: 2017-05-10

基金项目: 国家自然科学基金(11404099); 河南理工大学杰出青年基金(J2014-05)

作者简介: 王海燕(1980-), 女, 博士研究生, 主要研究方向为新材料物性研究。

通讯作者: 杨炳方. E-mail: yangbingfang@htu.edu.cn

SO)结构预测方法,在 0~200 GPa 的压力范围内对 Xe 和 F 可能形成的化合物进行搜索,发现  $\text{Xe}_3\text{F}_2$  和  $\text{Xe}_2\text{F}$  在一定的压力下也可以稳定存在<sup>[1]</sup>. 其中有的并不需要精密的实验设备,如 Xe 和 F 的混合气体只需要放在日光下照射,即可生成  $\text{XeF}_2$ ,它是一种稳定的结晶化合物.

压力可以改变物质的原子和电子结构性质,高压下  $\text{XeF}_2$  晶体中原子之间距离变小,结构变得更加紧密,压缩产生的机械能以分子键中的化学能而存在. 因此  $\text{XeF}_2$  被认为是一种很好的含能材料. 早期的研究表明, $\text{XeF}_2$  在 50 GPa 的压力范围内结构稳定没有发生结构相变<sup>[2, 3]</sup>. 利用基于密度泛函理论的第一性原理计算发现在 105 GPa 的压力范围内, $\text{XeF}_2$  的常压结构 I4/mmm 可以稳定存在,高于此压力, $\text{XeF}_2$  从 I4/mmm 结构变为 Pnma 结构<sup>[4]</sup>. 然而,关于高压下  $\text{XeF}_2$  的 I4/mmm 结构性质,文献报道的较少<sup>[5]</sup>. 因此,本文利用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究高压下  $\text{XeF}_2$  的结构及电子结构性质.

## 2 计算方法

文中计算采用基于密度泛函理论的赝势平面波方法,平面波截断能为 330 eV,交换关联能采用广义梯度近似(GGA),交换关联势取 Perdew Burke Ernzerhof(PBE)<sup>[6]</sup>形式. 并采用超软赝

势<sup>[7]</sup>,分别把 Xe 原子的  $5s^2 5p^6$ ,F 原子  $2s^2 2p^5$  作为价电子,其他轨道电子视为芯电子. 布里渊区采用  $4 \times 4 \times 2$  Monkhorst-Pack<sup>[8]</sup>形式的特殊 K 点,自洽计算时总能量收敛设为  $1.0 \times 10^{-6}$  eV/atom.

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构性质

前人的工作<sup>[1, 4]</sup>证实在低于 80 GPa 的压力下  $\text{XeF}_2$  都可以稳定存在,并具有 I4/mmm 空间群结构,因此本文主要研究了 80 GPa 压力范围内  $\text{XeF}_2$  的结构,弹性及电子结构性质. 计算得到的零压下晶格常数  $a$  和  $c$  分别约为 4.21 和 7.35 Å,与实验值  $a=4.33$  和  $c=7.01$  Å<sup>[9]</sup>,以及实验值  $a=4.32$  和  $c=6.99$  Å<sup>[10]</sup> 比较接近. 图 1 是我们计算得到的晶格常数  $a$  和  $c$  与压强关系,以及不同压力下晶格常数比值  $c/a$ . 随着压强的增大,晶格常数  $a$  和  $c$  减小. 压力为 80 GPa 时晶格常数  $a$  和  $c$  分别减小了约 24.2% 和 12.2%,表明晶体在压力作用下表现出一定的压缩性质,沿着不同的晶向压缩率不同. 图 1(b) 是不同压力下晶格常数  $c/a$  的比率,从图中我们可以发现  $c/a$  值随着压力的增大而增大,说明随着压力的增大,晶格常数  $a$  减小的幅度要大于  $c$ . 并且当压力大于 30 GPa 左右时,晶格常数  $c/a$  的比率随着压力的增大呈线性增大趋势.

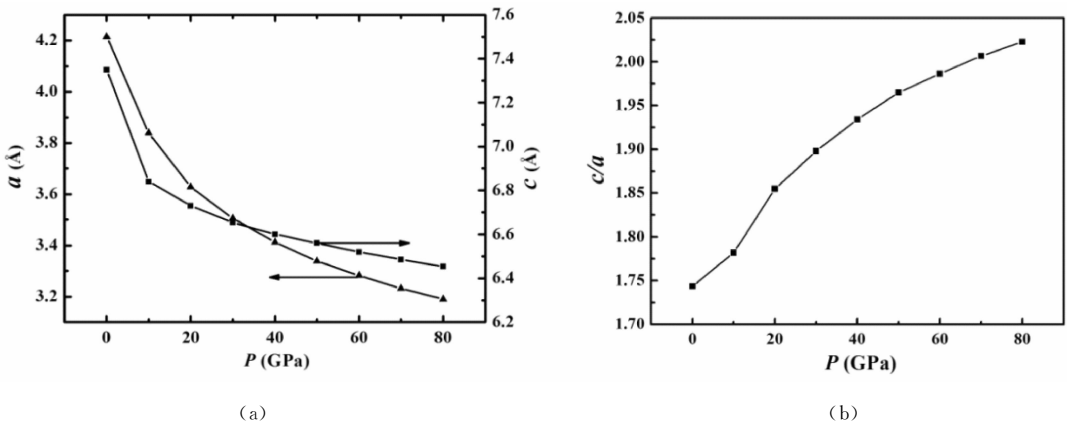


图 1 (a)晶格常数  $a$  和  $c$  与压强关系;(b)晶格常数  $c/a$  比值-压强关系

Fig. 1 The calculated relations (a) between lattice parameters  $a$ ,  $c$  and pressure and (b) between the ratio of  $c/a$  and pressure

### 3.2 结构稳定性

材料的弹性性质反映材料的刚度和结构的力学稳定性,描述了晶体对外加应变的响应,在应变很小的情况下,体系的内能与应变的大小存在二次线性关系,弹性常数就是描述这种二次线性关系,即二次线性项的系数. I4/mmm 结构的  $\text{XeF}_2$  属于

四方晶系,晶体的弹性常数有六个独立变量. 表 1 是我们计算得到的不同压力下  $\text{XeF}_2$  的弹性常数,从表中可以发现弹性常数随着压力的增大而近似呈线性增大,其中  $C_{33}$  和  $C_{11}$  增大较快; $C_{44}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$  和  $C_{13}$  的变化幅度相对小一些.

四方晶系的力学稳定性判据条件如下<sup>[11]</sup>:

$$C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0,$$

$$(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0.$$

结果表明, 压力在 0~80 GPa 范围内, 弹性常数均满足力学稳定性判据, 也就是说 XeF<sub>2</sub> 的 I4/mmm 结构是稳定的。

表 1 不同压力下 XeF<sub>2</sub> 的弹性常数(单位: GPa)

Tab. 1 The elastic constants of XeF<sub>2</sub> under different pressures (Unit: GPa)

P	C <sub>11</sub>	C <sub>33</sub>	C <sub>44</sub>	C <sub>66</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>
0	23.6	26.3	5.6	10	13.4	2.7
10	62.1	128.6	24	29.6	45.5	37.7
20	102.6	211.5	36.8	51.1	82.4	79.3
30	148.2	290.4	51.9	69.8	112.9	121.3
40	208.6	369.3	64.7	93.4	150.1	158.9
50	247.6	439.8	77.9	111.7	180.2	192.8
60	284	511.4	87.7	124.7	205.3	219
70	333.3	577	102.3	146.4	238.7	256.1
80	402.8	642.8	110.2	161.3	271.4	286.9

### 3.3 电子结构性质

图 2 是 XeF<sub>2</sub> 不同压力下的能带结构图. 价带的最高点和导带的最低点均在  $\Gamma$  点, 表明了 I4/mmm 结构的 XeF<sub>2</sub> 具有直接带隙. 零压下 XeF<sub>2</sub> 的带隙值约为 3.42 eV, 如图 2(a) 所示, 表明其为半导体. 为了研究能带结构在高压下的变化, 我们分别计算了不同压力下 XeF<sub>2</sub> 的能带结构, 图 2(b) 是压力为 80 GPa 时 XeF<sub>2</sub> 的能带结构, 带隙值约为 0.065 eV.

XeF<sub>2</sub> 的带隙随压力的变化关系如图 3 所示, 带隙随着压力的增大而减小. 当压力大于 10 GPa 时, XeF<sub>2</sub> 的带隙随压力的增大近似呈线性减小趋势. 表明随着压力的增大 XeF<sub>2</sub> 晶体由绝缘体向半导体转变, 且金属性越来越强.

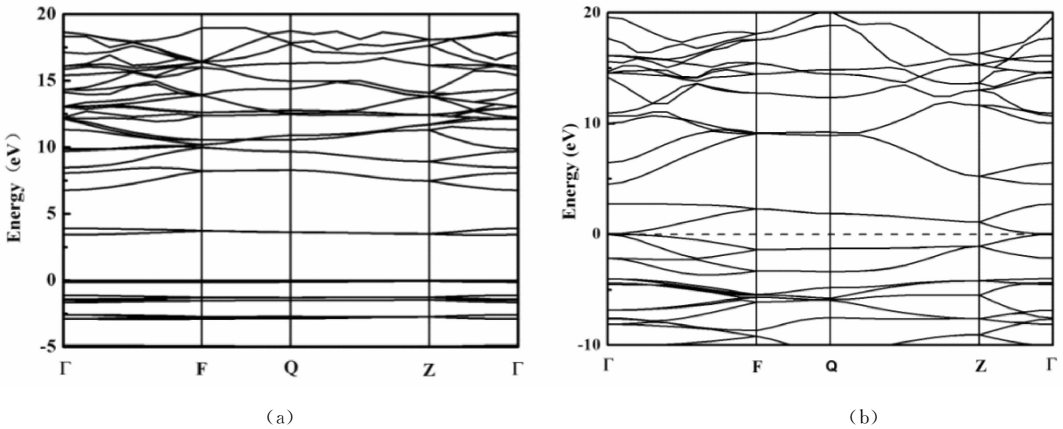


图 2 不同压力下 XeF<sub>2</sub> 的能带结构图(a)0 GPa; (b)80 GPa

Fig. 2 Calculated electronic band structures of XeF<sub>2</sub> under different pressures (a) 0 GPa; (b) 80 GPa

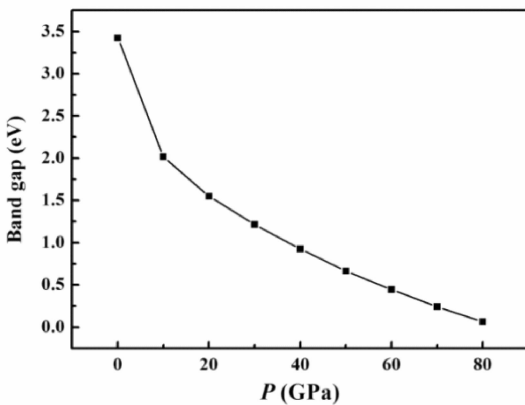


图 3 XeF<sub>2</sub> 的带隙随压力的变化关系

Fig. 3 The relation between the band gaps of XeF<sub>2</sub> and pressure

体化合物 XeF<sub>2</sub> 在 0~80 GPa 压力范围内的结构性质, 计算值与实验值相符合. 晶格常数  $a$  和  $c$  随着压力的增大而减小,  $c/a$  值随着压力的增大而增大, 说明随着压力的增大, 晶格常数  $a$  减小的幅度要大于  $c$ . 并且当压力大于 30 GPa 左右时, 晶格常数  $c/a$  的比率随着压力的增大呈线性增大趋势. 根据我们计算得到的不同压力 XeF<sub>2</sub> 的弹性常数, 结合力学稳定性判据, 证实 XeF<sub>2</sub> 的 I4/mmm 结构在 0~80 GPa 压力范围内是稳定的.

XeF<sub>2</sub> 零压下的带隙值约为 3.42 eV, 表明其为半导体; 压力为 80 GPa 时带隙值约为 0.065 eV, 表现出金属性. 并且发现带隙随着压力的增大而减小, 当压力大于 10 GPa 时, XeF<sub>2</sub> 的带隙随压力的增大近似呈线性减小趋势. 表明随着压力的增大 XeF<sub>2</sub> 晶体由绝缘体向半导体转变, 且金属性越来越强.

## 4 结 论

采用平面波赝势密度泛函理论研究了惰性气

## 参考文献:

- [1] Peng F, Botana J, Wang Y C, *et al.* Unexpected trend in stability of Xe-F compounds under pressure driven by Xe-Xe covalent bonds [J]. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7: 4562.
- [2] Räsänen M. Argon out of thin air [J]. *Nat Chem*, 2013, 6: 82.
- [3] Schwarz U, Syassen K. The behaviour of solid XeF<sub>2</sub> under pressure [J]. *High Pressure Res*, 1992, 9: 47.
- [4] Kurzydowski D, Zaleski-Ejgierd P, Grochala W, *et al.* Freezing in resonance structures for better packing: XeF<sub>2</sub> becomes (XeF<sup>+</sup>) (F<sup>-</sup>) at large compression [J]. *Inorg Chem*, 2011, 50: 3832.
- [5] 廖大麟, 李佐, 王朴, 程新路. 高压下 XeF<sub>2</sub> 结构和电子结构性质的第一性原理研究[J]. *四川师范大学学报: 自然科学版*, 2013, 36: 907.
- [6] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865.
- [7] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. *Phys Rev B*, 1990, 41: 7892.
- [8] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Phys Rev B*, 1976, 13: 5188.
- [9] Kim M S, Debessai M, Yoo C S. Two-and three-dimensional extended solids and metallization of compressed XeF<sub>2</sub> [J]. *Nature Chem*, 2010, 2: 784.
- [10] Levy H S, Agron P A. The crystal and molecular structure of Xenon Difluoride by neutron diffraction [J]. *J Am Chem Soc*, 1963, 85: 241.
- [11] Wu Z J, Zhao E J, Xiang H P, *et al.* Crystal structures and elastic properties of superhard IrN<sub>2</sub> and IrN<sub>3</sub> from first principles [J]. *Phys Rev B*, 2007, 76: 054115.