

高压物理学报

典型碱金属卤化物高压相变的第一性原理研究

刘雨诗 章龙 李文广 刘其军 刘正堂 刘福生

First-Principles Investigation of the High-Pressure Phase Transition in Representative Alkali Metal Halides

LIU Yushi, ZHANG Long, LI Wenguang, LIU Qijun, LIU Zhengtang, LIU Fusheng

引用本文:

刘雨诗, 章龙, 李文广, 等. 典型碱金属卤化物高压相变的第一性原理研究[J]. 高压物理学报, 2025, 39(2):022201. DOI: 10.11858/gywlb.20240864

LIU Yushi, ZHANG Long, LI Wenguang, et al. First-Principles Investigation of the High-Pressure Phase Transition in Representative Alkali Metal Halides[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2025, 39(2):022201. DOI: 10.11858/gywlb.20240864

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11858/gywlb.20240864>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

硝酸铷高压相变和物理性质的第一性原理研究

First-Principles Study of the High-Pressure Phase Transition and Physical Properties of Rubidium Nitrate

高压物理学报. 2024, 38(4): 040103 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20240776>

基于第一性原理计算IrSb压力相变

Pressure-Induced Phase Transformations of IrSb from First-Principles Calculations

高压物理学报. 2019, 33(5): 052203 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20190716>

高压下面心立方CeH₉和CeH₁₀动力学性质的第一性原理研究

First-Principles Study of the Dynamics in Face-Centered Cubic CeH₉ and CeH₁₀ under High Pressure

高压物理学报. 2024, 38(2): 020109 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20230771>

压力诱导下CsGeBr₃的结构相变

Pressure-Induced Structural Phase Transition in Halide Perovskite CsGeBr₃

高压物理学报. 2024, 38(5): 050102 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20230769>

高压下硝酸肼结构演化的中远红外光谱和第一性原理计算研究

Mid- and Far-Infrared Spectroscopic and First-Principles Computational Study of the Structural Evolution of Hydrazine Nitrate under High Pressure

高压物理学报. 2024, 38(3): 030110 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20230804>

7大晶系的力学稳定性判据及其应用: 以SiO₂为例

Criteria of Mechanical Stability of Seven Crystal Systems and Its Application: Taking Silica as an Example

高压物理学报. 2022, 36(5): 051101 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20220575>

典型碱金属卤化物高压相变的第一性原理研究

刘雨诗¹, 章 龙¹, 李文广¹, 刘其军¹, 刘正堂², 刘福生¹

(1. 西南交通大学物理科学与技术学院, 四川 成都 610031;

2. 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘要: 基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 研究了 NaCl、KCl 和 KBr 晶体在不同压力下相 I 和相 II 构型的几何、电子和力学性质, 探讨了这些性质与相变点之间的关系, 利用吉布斯自由能法对 NaCl、KCl 与 KBr 晶体的相变点进行判断。结果显示, 对于 NaCl 的相 I 结构, 在 0~30 GPa 压力范围内, 随着压力的升高, 带隙不断增大; 在 30~50 GPa 压力范围内, 带隙随着压力的升高而下降, 30 GPa 正位于 NaCl 相 I 结构的相变点。这表明根据电子结构判断金属卤化物在压力作用下的相变点具有一定的可行性。由高压下的晶体结构、声子谱以及力学稳定性无法对碱金属卤化物的相变点进行判断。通过吉布斯自由能法计算出了 NaCl、KCl 和 KBr 的相变点, 分别为 22.26、3.47 和 3.11 GPa。

关键词: 碱金属卤化物; 相变; 第一性原理; 高压; 带隙; 吉布斯自由能

中图分类号: O521.2

文献标志码: A

碱金属卤化物是由卤族元素和碱金属元素形成的离子化合物。如图 1 所示, 它有 2 种基本结构: 一种是面心立方结构, 以 NaCl 为代表; 另一种则是体心立方结构, 以 CsCl 为代表。在标准大气压条件下, 仅 CsCl、CsBr 和 CsI 这 3 种碱金属卤化物为 CsCl 型结构, 其他成员皆为 NaCl 型结构。然而, 在压力作用下, 碱金属卤化物普遍会发生由 NaCl 结构到 CsCl 结构的转变。碱金属卤化物具有较宽的能量带隙、较低的熔点、高离子性、易形成稳定的离子晶体等物理化学特性, 被广泛应用于电池材料、电解质、光电器件、催化剂以及核反应堆冷却剂等领域^[1]。随着科技进步和全球可持续发展的不断推进, 对碱金属卤化物的研究也朝着更深入的微观结构理解、更广泛的创新应用方向发展。例如: 张程祥等^[2]通过晶格动力学方法讨论了 NaCl、KCl 和 NaF 晶体的相 I、相 II 结构的相变点及吉布斯函数, 发现次近邻离子对之间存在较强的短程吸引作用, 对上述晶体的高压结构相变起关键作用; 孙力等^[3]在 2000 年对 Eu²⁺离子掺杂的 KCl 荧光粉的光存储性能进行了首次探索性研究, 拓展了碱金属卤化物的研究路径; 崔守鑫等^[4]采用分子动力学方法探究了 NaCl 晶体在高温高压环境下的热物理特

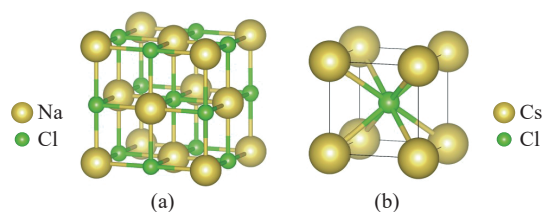


图 1 (a) NaCl 型结构, (b) CsCl 型结构

Fig. 1 (a) NaCl-type structure; (b) CsCl-type structure

* 收稿日期: 2024-08-05; 修回日期: 2024-09-03

基金项目: 国家自然科学基金(12072299); 中央高校基本科研业务费专项资金(2682024GF019)

作者简介: 刘雨诗(2000—), 女, 硕士研究生, 主要从事高压下凝聚态物质结构与物性的理论研究。

E-mail: 3295107084@qq.com

通信作者: 李文广(1998—), 男, 博士研究生, 主要从事高压下凝聚态物质结构与物性的理论研究。

E-mail: wenguangli1@163.com

刘福生(1966—), 男, 博士, 教授, 主要从事高温高压下凝聚态物质结构与物性研究。

E-mail: fusheng_l@163.com

性。近年来,碱金属卤化物在新型储能技术、光电子学以及清洁能源技术等方面取得了显著进展。例如:郑东阳等^[5]制备的 KBr 单晶展现出优越的光学性能;Jiang 等^[6]发现 NaCl 纳米晶作为癌症治疗药物成分,在有效摧毁癌细胞的过程中还展示出提升机体免疫力的额外优势,拓展了碱金属卤化物的医疗应用;Bangaru 等^[7-9]探究了 3 种碱金属卤化物(KCl、KBr 和 KI)在稀土元素(Tb、Ce)掺杂条件下的热释发光特性和光致发光特性,发现这类稀土掺杂的卤化物晶体适合作为高级辐射检测材料;Okada 等^[10]对 Sm 掺杂的 KBr 晶体中热释发光的动力学过程和光致发光现象进行了深入研究。可见,碱金属卤化物一直是众多科学领域的重要研究对象,而在诸多碱金属卤化物中,NaCl、KCl、KBr 是最常见的研究对象。此外,深入研究碱金属卤化物的晶体结构、热力学性质、动力学行为有助于提高其性能,为设计更环保、更高效的产品提供帮助。相变能够改变物质的物理性质、结构和能量状态,研究碱金属卤化物的高压相变不仅能够阐明离子晶体相变的微观机制,还有助于优化功能材料属性。因此,本研究针对 NaCl、KCl、KBr 这 3 种最常见的碱金属卤化物,探究它们在高压相变过程中的晶体结构、力学性质以及电子性质的变化,判断其高压相变点,以期深入理解碱金属卤化物的高压相变的微观机理,同时探讨不同诊断方法对相变点判断的敏感性,为碱金属卤化物的系统研究提供理论依据。

1 计算方法

基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)的第一性原理方法,采用 CASTEP 代码^[11]中的模守恒赝势,选用广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)^[12]中的 Perdew-Burke-Ernzerh (PBE)泛函^[13]进行计算。此外,引入 Grimme 的 DFT-D 方法来校正分子间的范德华力^[14]。为了获得精确结果并保证计算的收敛性,NaCl 和 KCl 的平面波截断能设为 830 eV, KBr 的截断能设为 440 eV。对于 NaCl 的相 I 和相 II、KCl 的相 II 和 KBr 的相 II,布里渊区 k 点网格设置为 $4 \times 4 \times 4$;对于 KCl 的相 I 和 KBr 的相 I,布里渊区 k 点网格设置为 $2 \times 2 \times 2$ 。随后,进行迭代计算和结构优化,直到总能量收敛精度达到 5.0×10^{-6} eV/atom,作用在每个原子上的力不超过 0.1 eV/nm,最大应力不超过 0.02 GPa,原子最大位移在 5×10^{-4} Å 以内。同时,采用 CASTP 代码对 NaCl、KCl、KBr 的相 I 和相 II 分别施加压力。因为 NaCl、KCl、KBr 从相 I (NaCl 构型)转变到相 II (CsCl 构型)的压强分别为 30 GPa^[15]、2.0 GPa^[16]、2.2 GPa^[17],所以对 NaCl 晶体施加的压力区间为 0~50 GPa,压力间隔为 5 GPa,对 KCl 和 KBr 晶体施加的压力区间为 0~5 GPa,压力间隔为 0.5 GPa。

2 结果与讨论

2.1 NaCl、KCl、KBr 两相的晶体结构与稳定性

NaCl、KCl、KBr 在高压下会发生从相 I (NaCl 构型)至相 II (CsCl 构型)的转变,为此,计算了 3 个碱金属卤化物的 2 种相在稳定压力区间内的晶体结构,即 NaCl 相 I 在零压下及相 II 在 30.6 GPa 下、KCl 相 I 在零压下及相 II 在 2.12 GPa 下、KBr 相 I 在零压下及相 II 在 2.20 GPa 下的晶格常数和原胞体积,并与实验值^[15, 18-22]进行对比,结果如表 1 所示,其中: p 为压强, a 为晶格常数, V_0 为原胞体积。由表 1 可知,计算的 NaCl、KCl、KBr 的相 I、相 II 的晶格常数 a 和原胞体积 V_0 与实验值符合得较好,说明本研究所用的计算方法和模拟的结构较为精确。

为了进一步验证所模拟结构的稳定性,计算了 6 种结构在稳定压力区间内的声子谱和弹性常数,结果如图 2 和表 2 所示。由图 2 可知,这 6 种结构的声子谱均未出现虚频,表明材料在所选压力区间内都是动力学稳定的,进一步说明了计算方法和模拟结构的准确性。此外,表 2 还列出了 6 种结构的独立弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44} 。依据立方晶系在压力下的力学稳定性判据^[23-24]

$$C_{44} - p > 0, \quad C_{11} - C_{12} - 2p > 0, \quad C_{11} + 2C_{12} + p > 0 \quad (1)$$

可知,NaCl、KCl、KBr 的相 I 和相 II 在稳定压力区间内也是力学稳定的。

表 1 NaCl、KCl、KBr 的相 I 和相 II 结构的晶格常数和原胞体积

Table 1 Lattice constant and cell volumes for phase I and phase II structures of NaCl, KCl and KBr

Material	Phase	Space group	p/GPa	$a/\text{\AA}$	$V_0/\text{\AA}^3$	Method
NaCl	I	$Fm\bar{3}m$	0	5.672	45.637	This work
			0	5.640	44.830	Experiment ^[18]
NaCl	II	$Pm\bar{3}m$	30.6	3.043	28.186	This work
			30.6	3.010	27.271	Experiment ^[15]
KCl	I	$Fm\bar{3}m$	0	6.325	63.274	This work
			0	6.294	62.333	Experiment ^[19]
KCl	II	$Pm\bar{3}m$	2.12	3.681	49.864	This work
			2.12	3.670	49.431	Experiment ^[20]
KBr	I	$Fm\bar{3}m$	0	6.598	71.826	This work
			0	6.586	71.418	Experiment ^[21]
KBr	II	$Pm\bar{3}m$	2.20	3.833	56.293	This work
			2.20	3.740	52.314	Experiment ^[22]

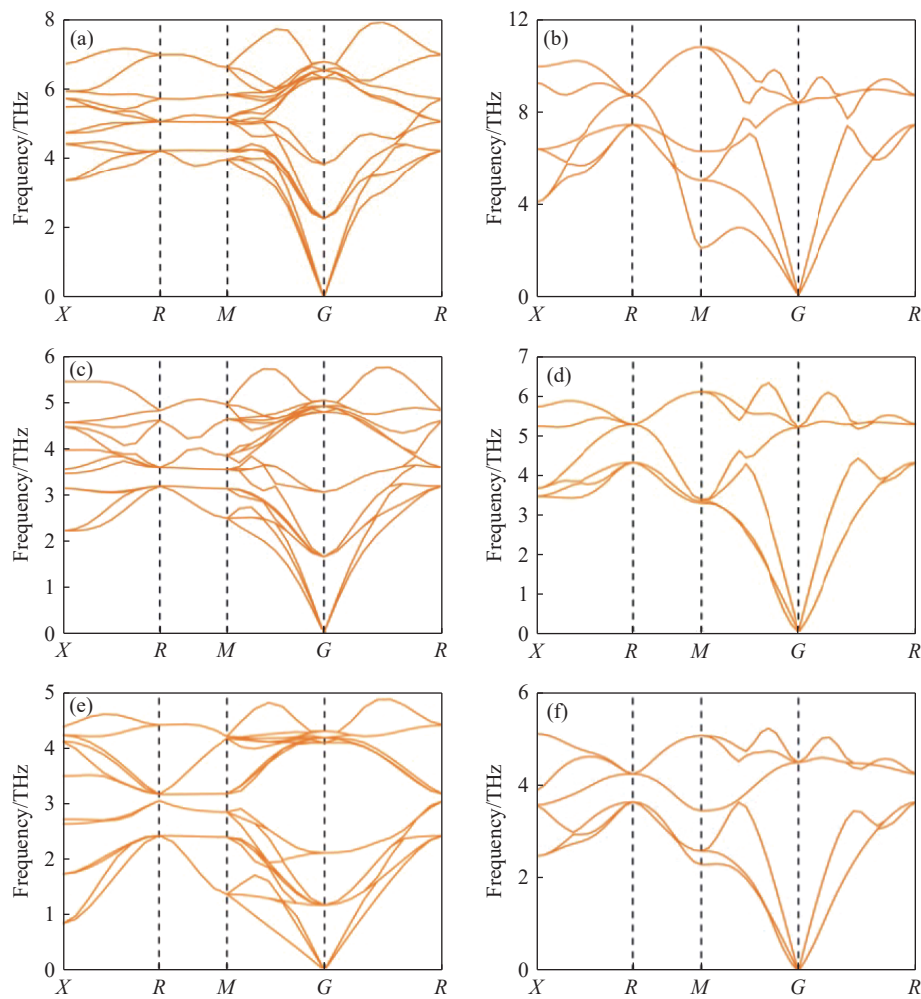


图 2 6 种结构在稳定压力区间的声子谱: (a) 零压下 NaCl 相 I, (b) 30.6 GPa 下 NaCl 相 II, (c) 零压下 KCl 相 I, (d) 2.12 GPa 下 KCl 相 II, (e) 零压下 KBr 相 I, (f) 2.20 GPa 下 KBr 相 II

Fig. 2 Phonon spectra for six structures in the stable pressure range: (a) NaCl phase I at zero pressure; (b) NaCl phase II at 30.6 GPa; (c) KCl phase I at zero pressure; (d) KCl phase II at 2.12 GPa; (e) KBr phase I at zero pressure; (f) KBr phase II at 2.20 GPa

表 2 NaCl, KCl, KBr 的相 I (零压) 和相 II (稳定压力) 结构的独立弹性常数
Table 2 Independent elastic constants for phase I (at zero pressure)
and phase II (at steady pressure) of NaCl, KCl and KBr

Material	Phase	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa
NaCl	I	78.642	9.548	10.509
	II	230.431	79.373	31.849
KCl	I	51.087	5.107	5.587
	II	67.763	21.993	19.573
KBr	I	49.338	3.959	4.636
	II	65.451	22.265	19.708

2.2 压力对 6 种构型的晶体结构及物理性质的影响

相变过程会引起材料物理性质、结构和能量状态发生改变。通过对 NaCl、KCl 以及 KBr 的相 I 和相 II 分别加压, 探究加压过程中材料的晶体结构、力学性能、电子性能、稳定性的变化, 分析不同物理性质与相变点的相关性。

首先, 讨论晶格常数与相变点的相关性。高压下 6 种结构的晶格常数变化如图 3 所示。由图 3 可知, 对于 NaCl、KCl、KBr 晶体的相 I 和相 II, 随着压力的升高, 晶格常数均减小, 说明通过晶格常数不足以判断碱金属卤化物的相变点。不同构型的晶格常数对压力的响应程度存在一定的差异, 其中: NaCl 相 I 的晶格常数压缩率为 16.94%, 相 II 为 14.80%; KCl 相 I 的晶格常数压缩率为 5.83%, 相 II 为 4.31%; KBr 相 I 的晶格常数压缩率为 6.24%, 相 II 为 4.38%。由此可知, 碱金属卤化物晶体相 I 构型的晶格常数对压力的响应更敏感。

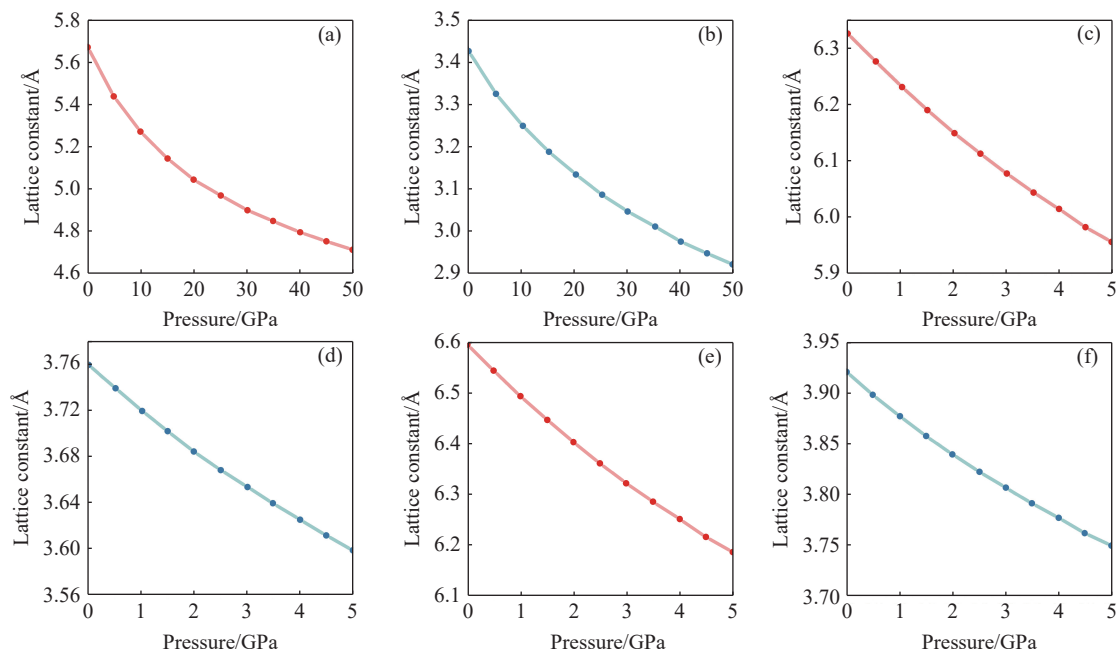


图 3 压力下 6 种结构的晶格常数 a 的变化: (a) 0~50 GPa 下 NaCl 的相 I,

(b) 0~50 GPa 下 NaCl 的相 II, (c) 0~5 GPa 下 KCl 的相 I, (d) 0~5 GPa 下

KCl 的相 II, (e) 0~5 GPa 下 KBr 的相 I, (f) 0~5 GPa 下 KBr 的相 II

Fig. 3 Lattice parameter a changes for six structures under pressure: (a) NaCl phase I at 0~50 GPa;

(b) NaCl phase II at 0~50 GPa; (c) KCl phase I at 0~5 GPa; (d) KCl phase II at 0~5 GPa;

(e) KBr phase I at 0~5 GPa; (f) KBr phase II at 0~5 GPa

其次, 讨论晶体稳定性与相变点的相关性。压力作用下 6 种结构的独立弹性常数变化如图 4 所示。根据立方晶系在压力下的力学稳定性判据^[24], NaCl 的相 I 和相 II 在 0~50 GPa 内的力学性能表现为稳定, KCl 和 KBr 的相 I、相 II 在 0~5 GPa 内的力学性能也表现为稳定。随着压力的升高, NaCl、KCl 和 KBr 晶体的相 I 和相 II 的 C_{11} 均呈上升趋势, 表明 6 种结构的抗压缩性能随着压力升高而增强;

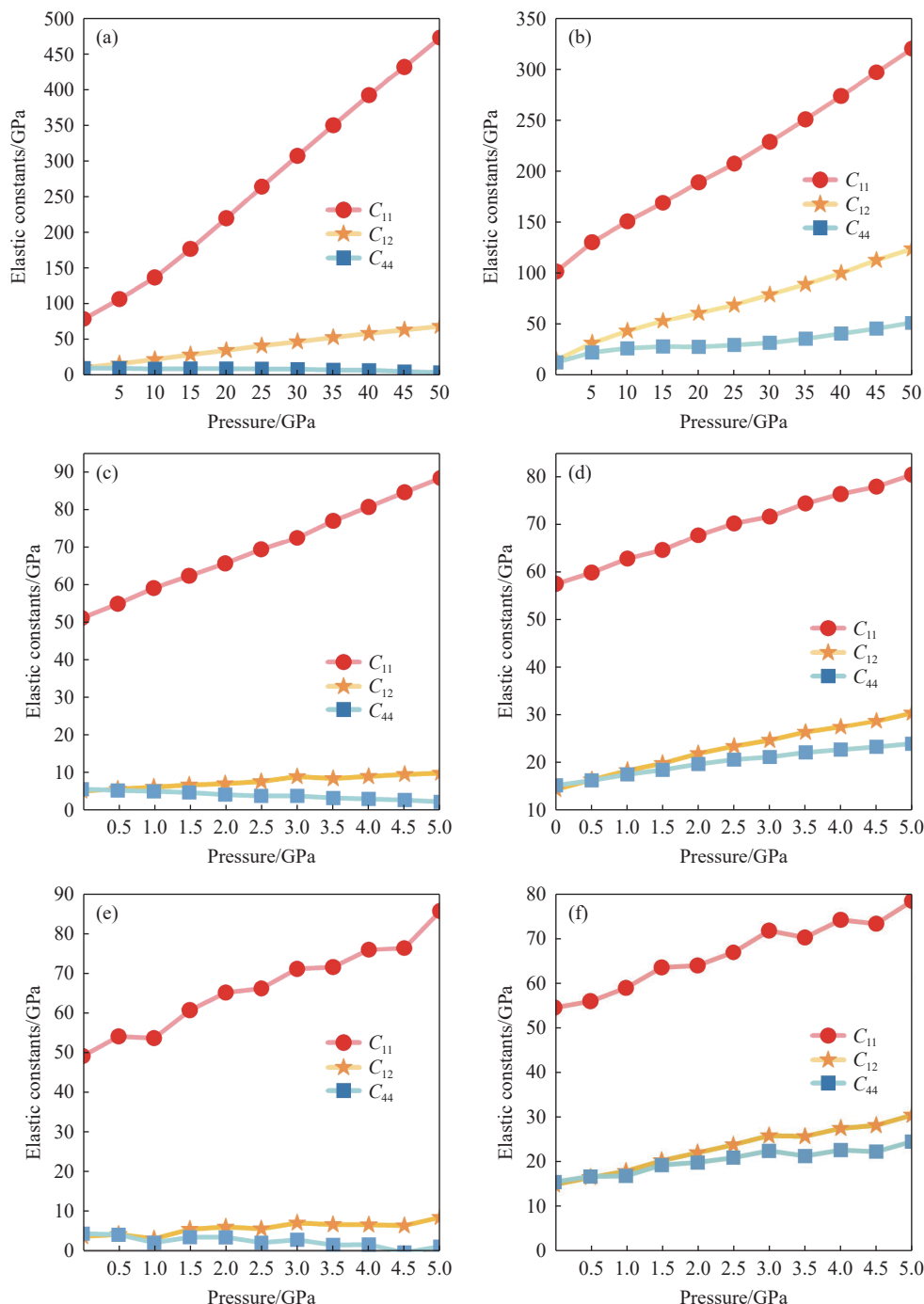


图 4 压力下 6 种结构的独立弹性常数: (a) 0~50 GPa 下 NaCl 的相 I, (b) 0~50 GPa 下 NaCl 的相 II, (c) 0~5 GPa 下 KCl 的相 I, (d) 0~5 GPa 下 KCl 的相 II, (e) 0~5 GPa 下 KBr 的相 I, (f) 0~5 GPa 下 KBr 的相 II

Fig. 4 Independent elastic constants for six structures under pressure: (a) NaCl phase I at 0~50 GPa; (b) NaCl phase II at 0~50 GPa; (c) KCl phase I at 0~5 GPa; (d) KCl phase II at 0~5 GPa; (e) KBr phase I at 0~5 GPa; (f) KBr phase II at 0~5 GPa

同时, 观察到 C_{44} 随压力的变化幅度较小, 说明压力对这 6 种晶体结构的抗剪切能力的影响较小。虽然 6 种结构的弹性常数随压力的变化有细微的差异, 但是总体变化趋势相同, 上述结果表明, 在所研究的压力范围内, 6 种碱金属卤化物结构都是力学稳定的。因此, 无法仅仅通过力学稳定性来确定相变点。为了进一步研究晶体在不同压力下的动力学稳定性, 计算了 6 种结构在不同压力下的声子谱, 观察其是否出现虚频, 统计结果如表 3 所示。由表 3 可知, NaCl 的相 I 在 0~10 GPa 压力区间未出现虚频, 为动力学稳定状态, 而在 10~50 GPa 区间出现虚频, 为动力学不稳定状态。其他 5 种结构在所研究的压力区间都呈现出动力学稳定状态。

表 3 NaCl、KCl、KBr 的相 I 和相 II 结构的声子谱虚频统计

Table 3 Statistics of imaginary frequencies in the phase I and phase II phonon spectra for NaCl, KCl and KBr

Pressure/GPa	Imaginary frequency					
	NaCl (Phase I)	NaCl (Phase II)	KCl (Phase I)	KCl (Phase II)	KBr (Phase I)	KBr (Phase II)
0	F	F	F	F	F	F
0.5	F	F	F	F	F	F
1.0	T	F	F	F	F	F
1.5	T	F	F	F	F	F
2.0	T	F	F	F	F	F
2.5	T	F	F	F	F	F
3.0	T	F	F	F	F	F
3.5	T	F	F	F	F	F
4.0	T	F	F	F	F	F
4.5	T	F	F	F	F	F
5.0	T	F	F	F	F	F

Note: "T" is imaginary frequency, while "F" is not imaginary frequency.

最后, 讨论电子结构与相变点的相关性。压力下 6 种结构的带隙变化如图 5 所示。对于 NaCl 的相 I 结构: 在 0~30 GPa 压力区间, 随着压力的升高, 带隙不断增大, 但是在 30~50 GPa 区间, 带隙反而下降, 30 GPa 正位于 NaCl 相 I 结构的相变点。对于 NaCl 的相 II 结构: 在 0~15 GPa 范围内, 带隙随压力的升高而迅速增大; 至 15~20 GPa, 带隙增长速度减缓; 在 20~50 GPa 范围内, 带隙快速减小。对于 KCl 和 KBr 的相 I 及相 II 结构, 在 0~5 GPa 压力区间, 带隙均随着压力的升高而不断增大。由 NaCl 相 I 结构的带隙随压力的变化可知, 根据电子结构对碱金属卤化物的相变点进行判断存在一定的可行性。

2.3 吉布斯自由能法推断 3 种碱金属卤化物的相变点

受外界条件的影响, 物质总是朝着吉布斯自由能更小的方向转变。因此, 可通过比较不同压力下两相的吉布斯自由能大小来确定两相的相变点。在准简谐近似下, 吉布斯自由能为

$$G = E + pV + F_{\text{el}} + F_{\text{vib}} \quad (2)$$

式中: G 为体系的吉布斯自由能, E 、 V 分别为体系基态的总能量和体积, F_{el} 和 F_{vib} 分别为电子热激发和原子振动对吉布斯自由能的贡献。由于所选化合物由相 I 到相 II 都是高压相变, 且温度对吉布斯自由能的贡献主要体现在电子热激发 F_{el} 和原子振动 F_{vib} 两方面, 只有在相对较高的温度下原子振动对吉布斯自由能的贡献才会更明显; 同时, 所研究的材料均为宽带隙半导体, 需要很高的温度才会激发电子, 因此, 电子热激发对吉布斯自由能的影响很小。综上, 暂不考虑温度对相变点的影响, 则式 (2) 可改写为

$$G = E + pV + E_{\text{ZPE}} \quad (3)$$

式中: E_{ZPE} 为晶体的零点振动能量。

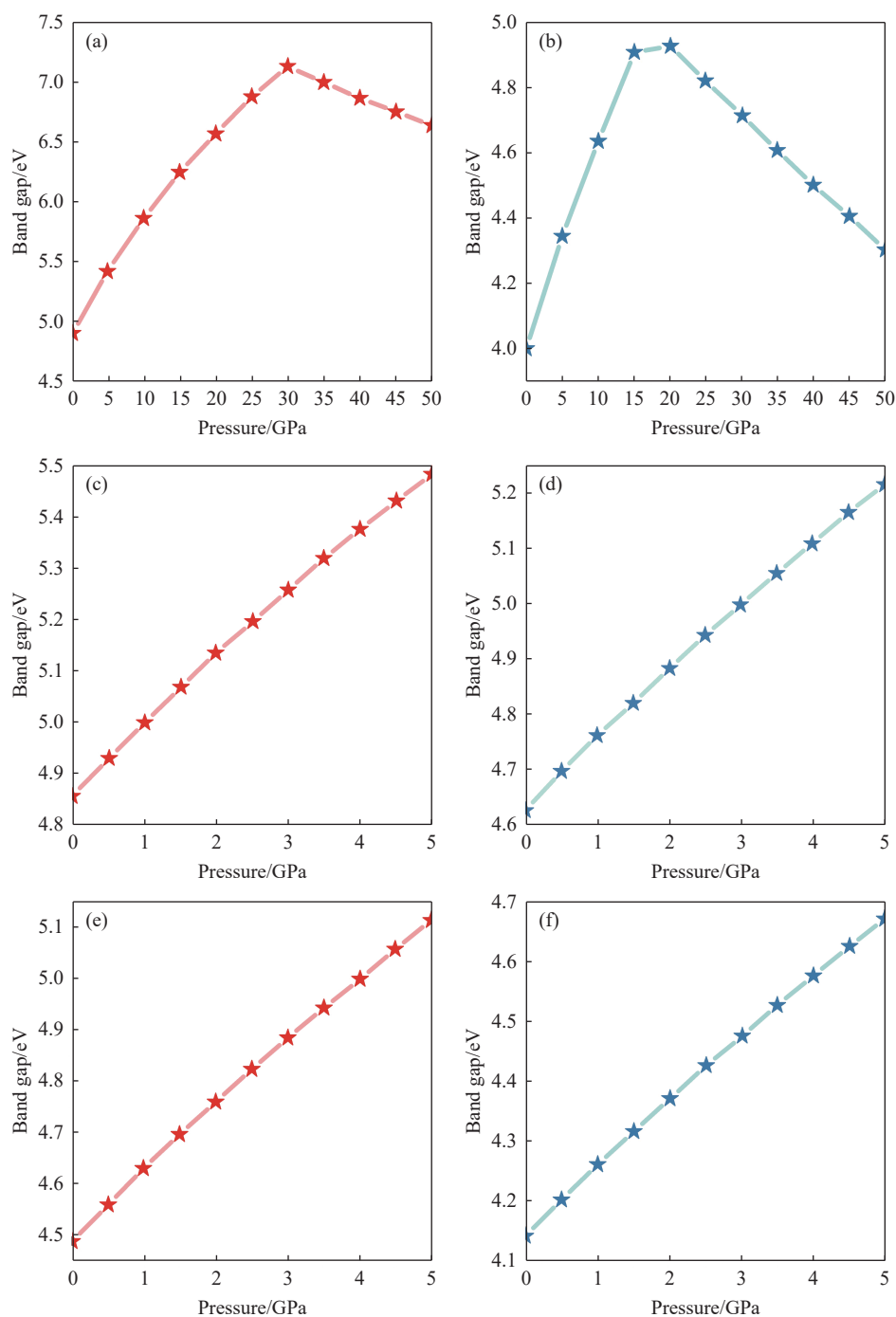


图 5 压力下 6 种结构的能带带隙: (a) NaCl 相 I, (b) NaCl 相 II, (c) KCl 相 I, (d) KCl 相 II, (e) KBr 相 I, (f) KBr 相 II

Fig. 5 Band gaps of six structures under pressure: (a) NaCl phase I; (b) NaCl phase II; (c) KCl phase I; (d) KCl phase II; (e) KBr phase I; (f) KBr phase II

计算得到的 NaCl、KCl、KBr 晶体的相 I 与相 II 结构的吉布斯自由能之差 (ΔG) 随压力的变化如图 6 所示。 $\Delta G < 0$ eV 表示相 I 的吉布斯自由能更低, 此时相 I 的结构更稳定; $\Delta G > 0$ eV 则表示相 II 结构的吉布斯自由能更低, 此时相 II 的结构更稳定; $\Delta G = 0$ 对应的压力为相 I 与相 II 的平衡点, 也可看作相变点。从图 6 可以看出, 根据吉布斯自由能, 推断 NaCl、KCl、KBr 的相变点分别为 22.26、3.47 和 3.11 GPa。

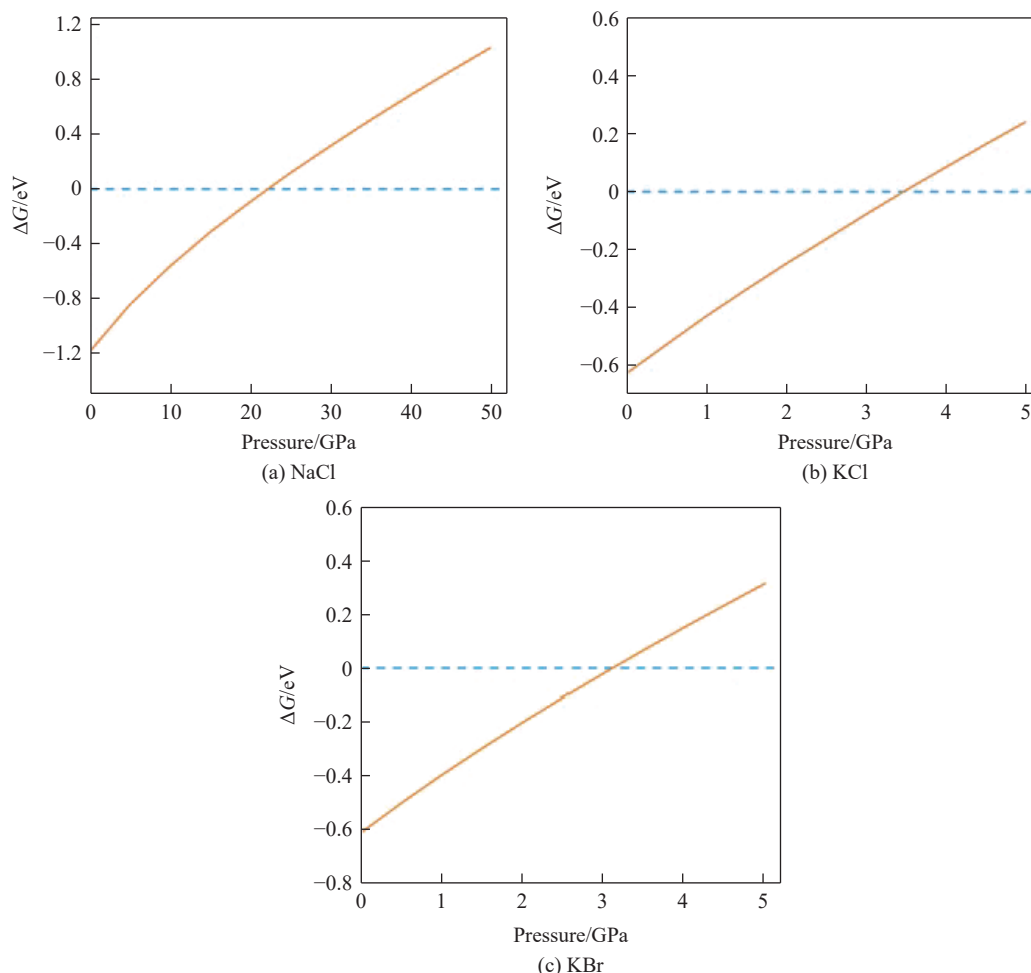


图 6 NaCl、KCl 和 KBr 的相 I 与相 II 的吉布斯自由能之差随压力的变化
Fig. 6 Variations of Gibbs free energy difference of phase I and phase II structures of NaCl, KCl and KBr with pressure

3 结 论

采用基于 DFT 的第一性原理计算方法, 对 3 种典型碱金属卤化物 NaCl、KCl 和 KBr 进行了研究, 通过计算不同压力范围内 3 种物质的相 I 和相 II 的晶体结构、电子结构以及力学性质, 探讨了压力下这些性质的变化与相变点之间的关系, 根据吉布斯自由能法对相变点进行推断, 得到以下主要结论。

(1) 在晶体结构方面, 随着压力的升高, 6 种结构的晶格常数均减小, 但对压力的响应程度存在一定的差异, 整体而言, 相 I 的晶格常数对压力的敏感程度大于相 II。通过晶体结构变化不足以判断碱金属卤化物的相变点。

(2) 在电子结构方面, NaCl 相 I 的带隙随着压力的升高先增大后减小, 30 GPa 为 NaCl 相 I 结构的相变点, 说明通过电子结构判断金属卤化物的高压相变点存在一定的可行性。

(3) 在稳定性方面, 随着压力的升高, NaCl、KCl、KBr 的相 I 和相 II 的力学性能均保持稳定, 抗压能力逐渐增强, 但抗剪切能力的变化幅度较小。此外, NaCl 的相 I 结构在 10~50 GPa 压力区间的声子谱出现虚频, 说明在此压力区间其动力学不稳定。采用吉布斯自由能法计算出 NaCl、KCl、KBr 的相变点分别为 22.26、3.47、3.11 GPa, 计算结果所呈现的变化规律与实验结果较为符合。因此, 利用吉布斯自由能法或压力下的电子结构判断金属卤化物的相变点具有一定的可行性。

参考文献:

- [1] NATTLAND D, HEYER H, FREYLAND W. Metal-nonmetal transition in liquid alkali metal-alkali halide melts: electrical conductivity and optical reflectivity study [J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1986, 149(1): 1–15.
- [2] 张程祥, 吴绍曾, 吴姝妍, 等. NaCl、KCl 和 NaF 晶体高压结构相变点的计算 [J]. *高压物理学报*, 1993, 7(3): 233–237.
ZHANG C X, WU S Z, WU S Y, et al. Calculations of the high pressure phase transition point of NaCl, KCl and NaF crystals [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 1993, 7(3): 233–237.
- [3] 孙力, 王永生, 何志谊, 等. 电子俘获材料 KCl: Eu²⁺ 的光存储特性研究 [J]. *激光与红外*, 2000, 30(2): 117–118, 120.
SUN L, WANG Y S, HE Z Y, et al. Optical storage properties of electron trapping material KCl: Eu²⁺ [J]. *Laser & Infrared*, 2000, 30(2): 117–118, 120.
- [4] 崔守鑫, 蔡灵仓, 胡海泉, 等. 氯化钠晶体在高温高压下热物理参数的分子动力学计算 [J]. *物理学报*, 2005, 54(6): 2826–2831.
CUI S X, CAI L C, HU H Q, et al. Molecular dynamics simulation for thermophysical parameters of sodium chloride solids at high temperature and high pressure [J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54(6): 2826–2831.
- [5] 郑东阳, 刘贺, 李春, 等. 大截面溴化钾晶体生长工艺研究 [J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(1): 60–64.
ZHENG D Y, LIU H, LI C, et al. Growth process of large section crystal of potassium bromide [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2015, 43(1): 60–64.
- [6] JIANG W, YIN L, CHEN H M, et al. NaCl nanoparticles as a cancer therapeutic [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(46): 1904058.
- [7] BANGARU S, MURALIDHARAN G, BRAHMANANDHAN G M. Thermoluminescence and optical studies on X-irradiated terbium-doped potassium bromide crystals [J]. *Journal of Luminescence*, 2010, 130(4): 618–622.
- [8] BANGARU S, RAVI D, SARADHA K. Comparison of luminescence property of gamma-ray irradiated Tb³⁺-doped and Ce³⁺ Co-doped potassium halide single crystals [J]. *Luminescence*, 2017, 32(3): 358–363.
- [9] BANGARU S, SARADHA K, MURALIDHARAN G. Thermoluminescence and photoluminescence studies on γ -ray-irradiated Ce³⁺, Tb³⁺-doped potassium chloride single crystals [J]. *Luminescence*, 2016, 31(3): 649–653.
- [10] OKADA G, FUJIMOTO Y, TANAKA H, et al. Dynamics of radio-photoluminescence and thermally-stimulated luminescence in KBr: Sm [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(21): 15980–15986.
- [11] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [12] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, et al. Erratum: atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. *Physical Review B*, 1993, 48(7): 4978.
- [13] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)] [J]. *Physical Review Letters*, 1997, 78(7): 1396.
- [14] GRIMME S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2006, 27(15): 1787–1799.
- [15] LIU L G, BASSETT W A. Compression of Ag and phase transformation of NaCl [J]. *Journal of Applied Physics*, 1973, 44(4): 1475–1479.
- [16] PRABHAKAR N V K, SINGH R K, GAUR N K, et al. High-pressure phase transitions in some alkali halides [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1990, 2(15): 3445–3449.
- [17] RAMOLA Y, LOUIS C N, AMALRAJ A. Electronic band structure, density of states, phase transitions, metallization and superconducting transition of KBr under high pressure [J]. *Orbital: the Electronic Journal of Chemistry*, 2020, 12(2): 69–75.
- [18] BASSETT W A, TAKAHASHI T, MAO H K, et al. Pressure-induced phase transformation in NaCl [J]. *Journal of Applied Physics*, 1968, 39(1): 319–325.
- [19] COHEN A J, GORDON R G. Theory of the lattice energy, equilibrium structure, elastic constants, and pressure-induced phase transitions in alkali-halide crystals [J]. *Physical Review B*, 1975, 12(8): 3228–3241.
- [20] LIVSHITS L D, RYABININ Y N, LARIONOV L V. Phase transitions of potassium chloride and its alloys with rubidium chloride at high pressures [J]. *Soviet Physics Technical Physics*, 1969, 14: 837.
- [21] LEIBSLE H. Die piezooptischen eigenschaften einiger alkalihalogenide des steinsalz-typus [J]. *Zeitschrift für Kristallographie: Crystalline Materials*, 1960, 114(1): 457–467.

- [22] WEIR C E, PIERMARINI G J. Lattice parameters and lattice energies of high-pressure polymorphs of some alkali halides [J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards A*, 1964, 68A(1): 105–111.
- [23] 高娟, 刘其军, 蒋城露, 等. 7 大晶系的力学稳定性判据及其应用: 以 SiO_2 为例 [J]. *高压物理学报*, 2022, 36(5): 051101.
GAO J, LIU Q J, JIANG C L, et al. Criteria of mechanical stability of seven crystal systems and its application: taking silica as an example [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2022, 36(5): 051101.
- [24] GAO J, LIU Q J, TANG B. Elastic stability criteria of seven crystal systems and their application under pressure: taking carbon as an example [J]. *Journal of Applied Physics*, 2023, 133(13): 135901.

First-Principles Investigation of the High-Pressure Phase Transition in Representative Alkali Metal Halides

LIU Yushi¹, ZHANG Long¹, LI Wenguang¹, LIU Qijun¹, LIU Zhengtang², LIU Fusheng¹

(1. *School of Physical Science and Technology, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, Sichuan, China;*

2. *State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, Shaanxi, China*)

Abstract: Utilizing first-principles calculations based on density functional theory, this study investigates the geometric, electronic, and mechanical properties of NaCl, KCl, and KBr crystals in phase I and phase II structures under varying pressures. The relationships between these properties and the phase transition points are explored. Additionally, the Gibbs free energy method was employed to judge the phase transition points of NaCl, KCl, and KBr crystals. The results show that in the phase I structure of NaCl, the band gap value increases with pressure from 0 to 30 GPa. However, in the range of 30–50 GPa, the band gap value decreases, indicating that 30 GPa is the phase transition point for NaCl phase I. This suggests that pressure-induced changes in electronic structure can be indicative of metal halide phase transition points to some extent. However, pressure-induced alterations in crystal structure, phonon spectrum, and mechanical stability cannot reliably indicate alkali metal halide phase transition points. Furthermore, the phase transition points for NaCl, KCl and KBr calculated by Gibbs free energy method are 22.26, 3.47 and 3.11 GPa, respectively.

Keywords: alkali halide; phase transition; first-principles; high pressure; band gap; Gibbs free energy