

层状氮化物 $BaMN_2$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) 各向异性物理性质的第一性原理研究*

虞健祥¹⁾ 梁华琳²⁾ 杨轶钧²⁾ 明星^{2)†}

1) (桂林理工大学材料科学与工程学院, 桂林 541004)

2) (桂林理工大学物理与电子信息工程学院, 桂林 541004)

(2024 年 11 月 29 日收到; 2025 年 1 月 3 日收到修改稿)

三元层状氮化物因其独特的电学、光学和光电性质而受到广泛关注, 有希望用于制造低成本、高效率的光电材料、太阳能电池材料和光催化剂. 三元层状氮化物 $BaZrN_2$ 和 $BaHfN_2$ 已经被固态实验合成, 但其光学性质和电输运性质尚未被系统地研究. 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算系统地研究了 $BaMN_2$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) 氮化物的力学、电子、光吸收、载流子传输和介电响应性质. 由于 $BaMN_2$ 氮化物由准二维 $[MN_2]^{2-}$ 板层排列组成独特的层状晶体结构, 且板层内的电子云重叠较多形成强共价键, 板层之间的成键作用较弱, 使得其物理性质表现出显著的各向异性. 首先, $BaMN_2$ 的体模量、剪切模量、杨氏模量和泊松比等力学性质表现出各向异性, 具有较低的模量、较高的泊松比和 Pugh 模量比, 表明其具有良好的塑性. 此外, $BaMN_2$ 具有处于可见光能量范围内的间接带隙值 (1.75—2.25 eV), 适宜用于太阳能电池吸收层, 且带边位置满足水分解光催化剂的要求. 由于其载流子在不同方向上的有效质量存在巨大差异, 使得它们还具有超高各向异性的载流子迁移率 ($10^3 \text{ cm}^2/(\text{s}\cdot\text{V})$ 数量级) 和较低的激子结合能. 同时, 沿平面内方向和面外方向的原子排列和成键作用存在显著差异, 导致在低能量区域沿平面内具有非常强的光吸收能力和较高的各向异性可见光吸收系数 (10^5 cm^{-1} 数量级); 而在较高的能量区域中, 电子从占据态到非占据态的跃迁概率增大, 导致对光的吸收情况变得更复杂, 各向异性相对减弱. 此外, 特殊的层状结构沿垂直于板层的方向具有较低极化率和较高振动频率, 使得 $BaMN_2$ 有较高的介电常数. 这些优异的各向异性的力学、光电和输运性质使得 $BaMN_2$ 层状氮化物可以作为光电子、光伏和光催化领域有前景的半导体材料.

关键词: 氮化物, 载流子迁移率, 各向异性, 第一性原理研究**PACS:** 71.15.Mb, 51.50.+v**DOI:** 10.7498/aps.74.20241665**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241665

1 引言

高载流子迁移率的半导体材料在现代电子器件的发展中扮演着至关重要的角色, 这些材料同时具有合适的带隙、长载流子寿命和高可见光吸收系数等优点, 为制造低成本、高效率的光电材料、太阳能电池材料和光催化剂提供了可能^[1-3]. 低维层

状半导体材料作为未来纳米电子和光电器件的一个重要组成部分, 具有传统三维块状半导体所不具备的特性, 如高速、高灵活性和低功耗, 正日益受到关注^[4,5]. 例如, 具有带状结构的 Sb_2Se_3 的载流子迁移率呈现出明显的各向异性, 其中沿着以较强的共价键连接的方向的载流子迁移率远高于以较弱的范德瓦耳斯力连接的另外两个方向^[6]. 二维层状结构的黑磷因其 x, y 方向分别呈扶手椅状和锯齿

* 国家自然科学基金 (批准号: 12264011) 和中国大学生创新项目 (批准号: 202410596471) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mingxing@glut.edu.cn

齿状, 从而形成各向异性的带状结构, 具有各向异性的光学、电学和热学特性^[7,8]. 而具有链状结构的准一维范德瓦耳斯层状材料 $\text{Nb}_4\text{P}_2\text{S}_{21}$ 表现出较强的各向异性光学、光电特性, 可以应用于新型光电探测器^[9].

近些年有研究表明, 三元氮化物在光伏和光电化学能源转换领域有很大的应用潜力^[10-17]. 很多具有化学计量比的三元氮化物 AMN_2 以准二维的层状结构结晶^[18,19]. 例如, SrHfN_2 和 SrZrN_2 具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型结构^[20,21] (空间群 $R\bar{3}m$), MgZrN_2 和 MgHfN_2 具有 $\gamma\text{-LiFeO}_2$ 型结构^[14] (空间群 $I4_1/amd$), BaCeN_2 ^[22] 具有 $\beta\text{-RbScO}_2$ 型结构 (空间群 $P6_3/mmc$), CaTiN_2 ^[23] 和 SrTiN_2 ^[24,25] 具有 KCoO_2 型结构. 其中, KCoO_2 型结构又分为正交和四方两种结构类型. 迄今为止, 实验仅仅报道了具有正交对称性 (空间群 $Pnmm$) 的 CaTiN_2 ^[23] 和 3 种具有四方对称性 (空间群 $P4/nmm$) 的 SrTiN_2 ^[24,25], BaZrN_2 和 BaHfN_2 化合物^[26-28]. 由于特殊的层状结构, 这些氮化物展现了丰富的各向异性的介电常数^[20,29]、热电输运性质^[30,31]、光电性质^[20].

近期, 我们采用第一性原理计算的方法研究了具有 KCoO_2 型层状结构的氮化物 ATiN_2 (A 为碱土金属元素 Ca , Sr 和 Ba) 的力学性质、电子结构、载流子输运性质和光学性质, 发现这些材料都具有合适的带隙和带边位置、超高各向异性的载流子迁移率、良好的可见光吸收能力和较低的激子结合能, 是光电子、光伏和光催化领域有前景的半导体材料^[32]. 尽管目前没有 BaTiN_2 的实验报道, 但三元层状氮化物 BaMN_2 ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) 已经被固态实验合成^[26-28], 并且在 (001) SrTiO_3 衬底上可以生长 BaMN_2 外延薄膜^[33]. BaMN_2 氮化物的电子结构^[17]、

介电常数^[34]、热电性质^[35] 已经被广泛研究, 特别是最近理论预测 BaMN_2 材料的超低热导率^[35] 和不同节点线声子的非平庸拓扑特征^[36] 吸引了研究者的兴趣, 但是其光学性质和电输运性质尚未被系统地研究. 考虑到 BaMN_2 氮化物独特的层状晶体结构和丰富的物理性质, 本文通过第一性原理计算和分析系统研究了 BaMN_2 (M 为同族的 Ti , Zr 和 Hf 元素) 氮化物的力学性质、电子结构、载流子迁移率、可见光吸收系数和介电性质. 研究结果为理解具有准二维层状结构的 BaMN_2 氮化物中各向异性物理性质提供了新的思路, 为这些氮化物材料在光电子、光伏和光催化领域中的进一步应用提供理论参考.

2 计算模型和方法

2.1 晶体结构模型

BaMN_2 氮化物具有四方对称性 (空间群 $P4/nmm$). 如图 1 所示, BaMN_2 氮化物中的 N^{3-} 与 M^{4+} 离子形成共边连接的金字塔结构基元, Ba^{2+} 离子位于金字塔顶端之间. BaMN_2 中具有两种不同的 N 位, 记为 N1 (位于 Ba 平面附近) 和 N2 (位于 M 平面附近), 所以 BaMN_2 的晶体结构由几乎共面的 $[\text{BaN1}]$ -层和波纹状的 $[\text{MN2}]^+$ -层组成, 且 M 离子交替的位于 N2 层的上、下方.

2.2 计算方法

本文理论计算使用基于投影增强波 (PAW) 势^[37,38] 的 VASP (Vienna *ab initio* simulation package)^[39,40] 计算软件包进行. 其中平面波截断能为 520 eV, 采用 Monkhorst-Pack 方法^[41] 对原胞

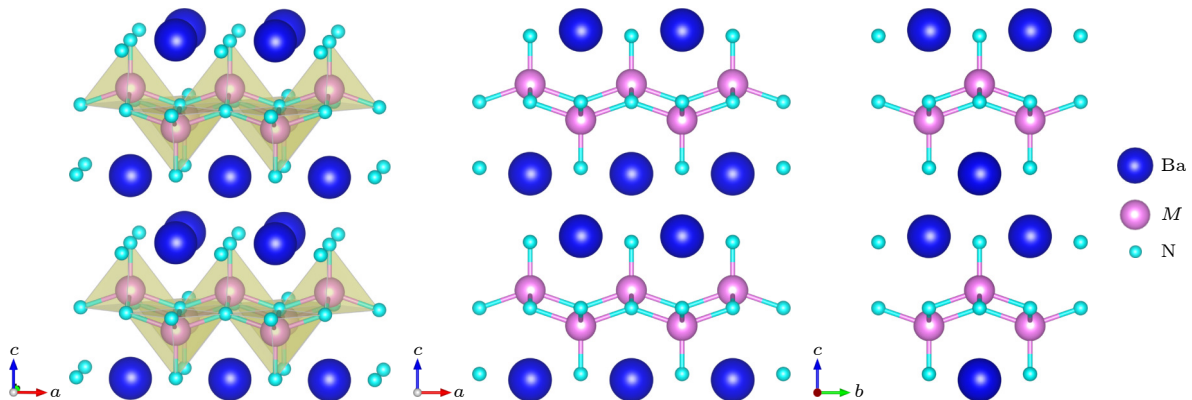


图 1 BaMN_2 的晶体结构模型, 蓝色、粉色和青色的球分别表示 Ba , M 和 N 原子

Fig. 1. Crystal structures of BaMN_2 , the blue, pink and azure balls denote Ba , M and N atoms.

进行布里渊区积分, 布里渊区 k 点网格取 $8 \times 8 \times 4$. 选择广义梯度近似 (GGA)^[42] 作为交换关联势进行电子结构计算. 为克服 GGA 对带隙的低估, 进行了杂化泛函 (HSE06)^[43] 计算. 为了减少计算成本, 采用 HSE@GGA 模式^[44], 通过假设在应用 HSE06 杂化函时导带相对于价带发生刚性平移, 从而获得带隙. 采用密度泛函微扰理论 (DFPT)^[45,46] 结合 VASP 软件包以及局域密度近似 (LDA)^[47] 计算波恩有效电荷张量和宏观介电张量^[48,49]. 静态介电张量 ε 包括电子 ε_{ele} 和离子 ε_{ion} 的贡献 ($\varepsilon = \varepsilon_{\text{ele}} + \varepsilon_{\text{ion}}$)^[50,51]. 通过对 ε 的对角线分量求平均值, 得到介电常数 ε_r .

基于 Bardeen 和 Shockley 首次提出的形变势理论^[52], 可以由 (1) 式计算得到三维晶体的载流子迁移率:

$$\mu_{3D} = \frac{(8\pi)^{1/2} e \hbar^4 C_{ij}}{3(m_e^*)^{5/2} (k_B T)^{3/2} E_i^2}, \quad (1)$$

其中 e 为电子电荷, $\hbar$ 为约化普朗克常数, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度 (本文设置为室温, $T = 300$ K), m_e^* 是有效质量, C_{ij} 为沿载流子传输方向

的弹性常数, E_i 为形变势. 用有限差分法通过下式计算 m_e^* :

$$m_e^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E(k) / \partial k^2}. \quad (2)$$

E_i 表达式为

$$E_i = \partial E(k) / \partial (\Delta V / V_0), \quad (3)$$

式中, $\partial E(k)$ 是导带底或价带顶的能量由晶格形变引起的变化, ΔV 是晶体体积在压缩或拉伸膨胀下的变化量, V_0 为晶胞平衡状态下的体积.

3 结果与讨论

表 1 为 BaMN_2 氮化物结构优化后晶格常数、晶格体积和 $M-N$ 的键长, 与文献 [26–28] 报道的实验值吻合较好, 确保了晶体结构的可靠性. 此外, 顶端的 $M-N_1$ 键长比底部的 $M-N_2$ 键长短, 说明 M 原子与顶端 N_1 原子的键作用更强, 而 M 原子与 N_2 原子之间的键作用较弱. 如图 2 所示, 可以通过电子局域函数 (ELF) 进一步研究离子间的成键相互作用. Ba 原子之间的 ELF 表现出局域化

表 1 BaMN_2 的晶格常数, 晶格体积和 $M-N$ 键长的理论计算值与实验 (括号中数据) 对比

Table 1. Comparison of theoretically calculated and experimental measured (in parenthesis) lattice constants, lattice volumes and the $M-N$ bond lengths of BaMN_2 .

	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	$l_{M-N_1}/\text{\AA}$	$l_{M-N_2}/\text{\AA}$
BaTiN_2	4.011	4.011	8.107	130.454	1.806	2.105
BaZrN_2	4.188(4.161 ^[26])	4.188(4.161 ^[26])	8.478(8.392 ^[26])	148.725	2.022(2.06 ^[28])	2.213(2.208 ^[28])
BaHfN_2	4.149(4.128 ^[27])	4.149(4.128 ^[27])	8.481(8.382 ^[27])	145.971	1.991(2.05 ^[28])	2.196(2.186 ^[28])

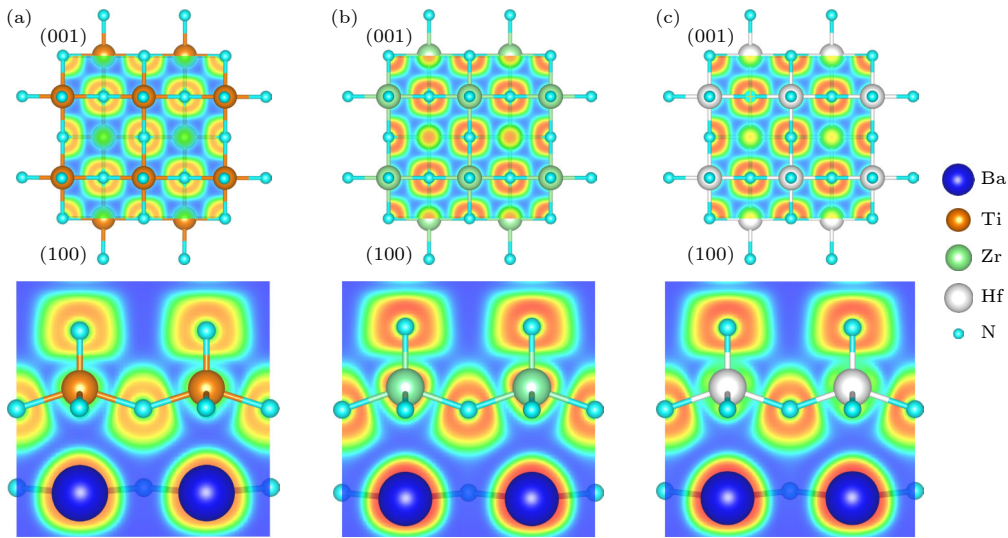


图 2 (a) BaTiN_2 , (b) BaZrN_2 和 (c) BaHfN_2 的 ELF 切片图, 上图和下图分别是 (001) 平面和 (100) 平面

Fig. 2. Slices of the electron localization function (ELF) for (a) BaTiN_2 , (b) BaZrN_2 and (c) BaHfN_2 , top and bottom planes are the (001) and (100) planes, respectively.

特征, 而 N 原子周围的 ELF 表明这些区域有很强的电子密度, 并且有电子将 M 原子和相邻的 N 原子连接起来, 表明它们之间存在很强的共价键.

本文首先研究了 BaMN₂ 的力学性质, 它们都为四方结构, 有 6 个独立的弹性常数 C_{ij} . 表 2 列出了计算结果, 弹性常数满足四方晶系的 Born 力学稳定判据^[53,54]. 使用 Voigt-Reuss-Hill 模型的近似法从 C_{ij} 推导出体模量 B 和剪切模量 G ^[55], 杨氏模量 Y 和泊松比 ν 定义为^[54]: $Y = 9BG/(3B + G)$, $\nu = (3B - G)/[2(3B + G)]$. BaTiN₂, BaZrN₂ 以及 BaHfN₂ 的平均体模量 B 分别为 101.175, 100.555 和 105.066 GPa, 平均杨氏模量 Y 分别为 126.253, 109.580 和 115.194 GPa. 此外, 由于 BaMN₂ 是由准二维 $[MN_2]^2$ 板层排列组成, 其抵抗切应变的能力较弱, 这导致其平均剪切模量 G 均较低, 分别为 48.900, 41.610 和 43.773 GPa. 较低的 B , G 和 Y 表明 BaMN₂ 氮化物对外部变形的抵抗能力较弱. BaTiN₂, BaZrN₂ 和 BaHfN₂ 的泊松比 ν 分别为 0.294, 0.318 和 0.317, Pugh 模量比 (B/G) 分别为 2.070, 2.420 和 2.400. 根据 Pugh 定则, ν 大于 0.26, B/G 大于区分塑性和脆性材料的临界值 1.75^[56,57], 表明它们都具有良好的延展性.

为了进一步研究 BaMN₂ 的准二维层状结构特征引起的各向异性力学性质, 图 3 给出了采用 ElasticPost 软件^[58] 处理的三维模量图. BaMN₂ 的所有力学性质都表现出明显的各向异性. BaMN₂ 的体模量最大值在 a - b 平面内 (分别为 158.707, 133.524, 146.240 GPa), 最小值沿着平面外 c 轴 ([001]) 方向 (分别为 53.140, 64.774, 62.5569 GPa), 主要是由于准二维 $[MN_2]^2$ 板层在平面外的 c 轴方

向键合作用较弱, 在外部应力作用下最容易产生沿着这一方向的变形. 剪切模量最大值沿着平面内的 a 和 b 轴 ([100] 和 [010]) 方向 (分别为 67.561, 59.860, 62.368 GPa), 最小值沿着平面内的 a 和 b 轴对角线 ([110] 和 $[\bar{1}10]$) 方向 (分别为 32.403, 27.844, 29.340 GPa), 主要是由于 M^{4+} 和 N^3 在平面内的 a 和 b 轴方向电子云重叠形成较强的共价键作用, 在剪切力作用下不容易产生变形. 杨氏模量最大值沿着平面内的 a 和 b 轴对角线 ([110] 和 $[\bar{1}10]$) 方向 (分别为 245.415, 191.855, 209.816 GPa), 最小值沿着平面内的 a 和 b 轴 ([100] 和 [010]) 方向 (分别为 89.737, 67.701, 74.978 GPa), 主要是由于 M^{4+} 和 N^3 在平面内的 a 和 b 轴方向电子云重叠形成较强的共价键作用, 在拉伸力作用下不容易产生变形. 泊松比最大值沿着平面内的 a 和 b 轴 ([100] 和 [010]) 方向 (分别为 0.405, 0.415, 0.414), 最小值沿着平面外 c 轴 ([001]) 方向 (分别为 0.185, 0.255, 0.237), 主要是由于准二维 $[MN_2]^2$ 板层在平面外的 c 轴方向键合作用较弱, 在外部应力作用下这一方向的变形容易被板层之间的空隙所吸收而不容易引起垂直方向的晶格变形. BaMN₂ 氮化物显著的各向异性力学性能和良好延展性意味着它们在柔性器件中的潜在应用价值.

BaMN₂ 的电子结构如图 4 所示. BaMN₂ 均为间接带隙半导体, BaTiN₂, BaZrN₂ 和 BaHfN₂ 的带隙分别为 1.7541 eV, 2.0498 eV 和 2.2520 eV. 价带顶 (VBM) 主要由 N 的电子态贡献, 而导带底 (CBM) 则由 Ba 与 M 的电子态贡献. BaMN₂ 的带隙值满足水分解对光催化剂的带隙基本要求 (大于 1.23 eV). 同时, 水分解光催化剂需要合适的

表 2 BaMN₂ 的弹性常数 C_{ij} 、体模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 Y 、泊松比 ν 、Pugh 模量比 (B/G). 模量下标 V 和 R 分别表示 Voigt-Reuss-Hill 模型近似中 Voigt 和 Reuss 模型的结果, 没有下标的 B 和 G 定义为 Voigt 和 Reuss 值的平均值 Table 2. Elastic constants C_{ij} , bulk modulus B , shear modulus G , Young's modulus Y , Poisson's ratio ν , Pugh's ratio (B/G) of BaMN₂. The subscripts V and R of the moduli denote results from the Voigt and Reuss models, while B and G moduli without subscripts are defined as the average of the Reuss and Voigt values from the Voigt-Reuss-Hill approximations.

Materials	C_{11} /GPa	C_{12} /GPa	C_{13} /GPa	C_{22} /GPa	C_{23} /GPa	C_{33} /GPa	C_{44} /GPa	C_{55} /GPa	C_{66} /GPa
BaTiN ₂	180.639	126.136	56.702	180.639	56.702	121.448	38.493	38.493	118.834
BaZrN ₂	151.829	110.797	66.919	151.829	66.919	129.396	37.723	37.723	95.162
BaHfN ₂	163.876	118.407	69.072	163.876	69.072	130.419	37.811	37.811	103.077
Materials	B_V /GPa	B_R /GPa	B	G_V	G_R	G /GPa	Y /GPa	ν	B/G
BaTiN ₂	106.870	95.480	101.175	55.380	42.420	48.900	126.253	0.294	2.070
BaZrN ₂	102.480	98.630	100.555	46.680	36.539	41.610	109.580	0.318	2.420
BaHfN ₂	107.920	102.211	105.066	49.180	38.366	43.773	115.194	0.317	2.400

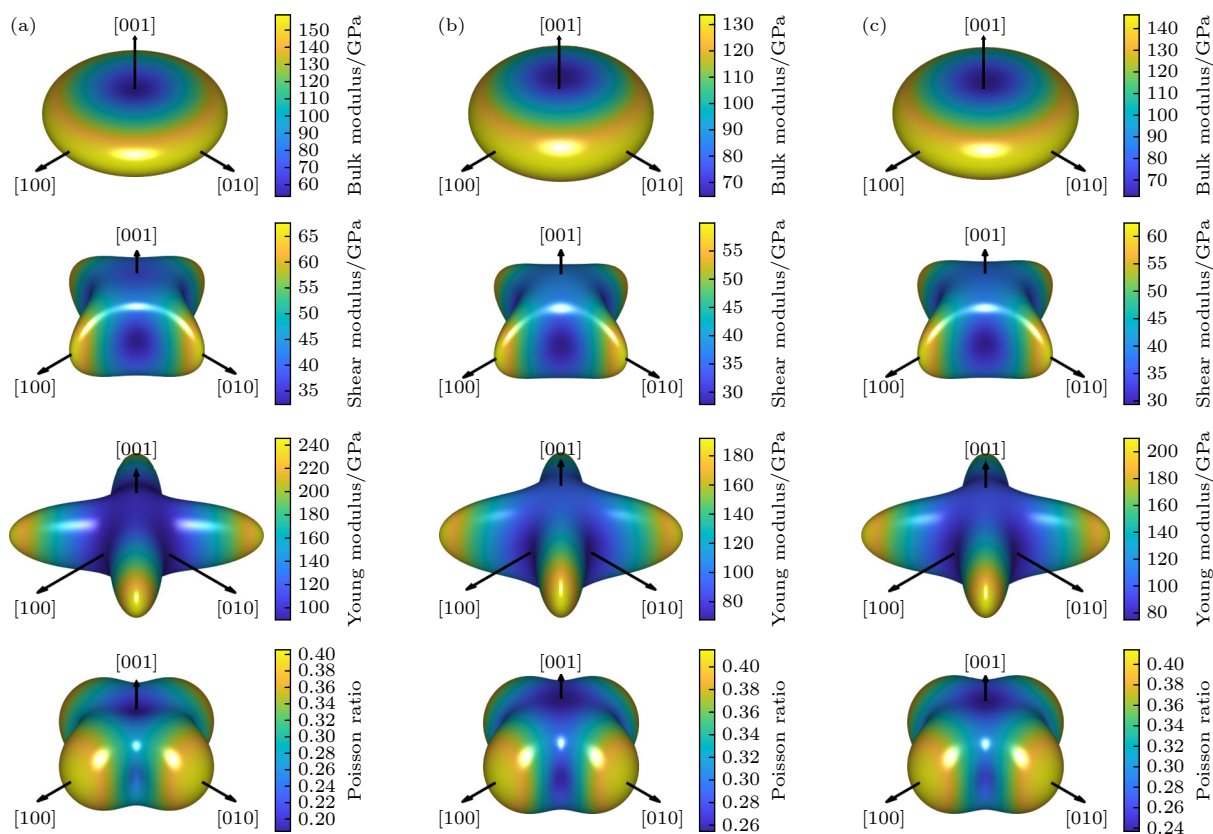


图 3 BaMN₂ 的体模量、剪切模量、杨氏模量和泊松比 ν (a) BaTiN₂; (b) BaZrN₂; (c) BaHfN₂

Fig. 3. Bulk modulus, shear modulus, Young's modulus and Poisson's ratio ν of BaMN₂: (a) BaTiN₂; (b) BaZrN₂; (c) BaHfN₂.

带边位置, 即导带底要高于 H⁺还原为 H₂ 的电位 (H⁺/H₂: -4.03 eV, pH = 7), 价带顶要低于 H₂O 生成 O₂ 的氧化电位 (O₂/H₂O: -5.26 eV, pH = 7). 为了判断 BaMN₂ 的带边位置是否满足这一要求, 需要知道其电子亲和势 A 和电离势 I . 本质上费米能级是半导体电负性 ($-\chi$) 的绝对值, 该值对应于导带底和价带顶之间的能量中间值^[59], 可以利用相对电化学电位参考真空能级计算 BaMN₂ 的带边位置. 带边位置和电负性的关系可表示为:

$$E_C = -A = -\chi + 0.5E_g; E_V = -I = -\chi - 0.5E_g,$$

其中, E_C 和 E_V 分别为导带底和价带顶的能量, E_g 为带隙值. 随着 M 元素原子质量的增大, BaMN₂ 氮化物的带隙逐渐增大, VBM 逐渐升高, CBM 逐渐降低, 均满足可见光催化水分解反应的带边位置要求, 如图 4(d) 所示, 是可见光催化水分解潜在的催化剂^[60].

通过观察图 4(a)–(c) 中 Γ 点 CBM 及 VBM 的能带变化趋势可知, CBM 能带沿 a - b 平面 (即 Γ - X 和 Γ - M) 的曲率较大, 而沿面外 (即 Γ - Z) 方向的能带较为平坦, 表明在 a - b 平面上有较小的电子有效质量和较大的迁移率, VBM 同样也有类似的

特征. 通过对能带结构做抛物线拟合计算得到的电子有效质量 (m_e^*) 和空穴有效质量 (m_h^*) 在表 3 列出. BaTiN₂, BaZrN₂ 和 BaHfN₂ 沿 Γ - X (Γ - Z) 的 m_e^* 分别为 $0.237m_0$ ($29.929m_0$), $0.229m_0$ ($32.657m_0$) 和 $0.223m_0$ ($30.268m_0$), 而沿 Γ - X (Γ - Z) 的 m_h^* 分别为 $0.536m_0$ ($2.560m_0$), $0.400m_0$ ($5.435m_0$) 和 $0.415m_0$ ($3.608m_0$). BaMN₂ 的载流子 (电子和空穴) 的有效质量沿面内 (Γ - X) 方向均小于 1, 而在面外 (Γ - Z) 方向上均有较大的有效质量, 这意味着电子几乎只能在 a - b 平面上进行传输. 如图 5 实空间中的波函数所示, CBM 主要由 M - d_{xy} 轨道形成, 这将为具有较轻 m_e^* 的电子提供高度各向异性和二维平面内的输运通道, 而 VBM 主要由 N-2p 轨道贡献, 较轻的 m_h^* 将有利于二维平面中的空穴输运^[32].

根据三维材料载流子迁移率的计算表达式 (1) 式, 只需知道该材料的弹性常数、形变势和有效质量等参数, 即可得到在温度 T 下的载流子迁移率. 在输运方向上三维弹性常数 C_{ij} 的数值见表 2 (在 x, y, z 方向上的弹性常数标记为 C_{11}, C_{22}, C_{33}). 为计算形变势, 对 3 种结构沿不同方向施加了从 -1.5%—1.5% 的应变, 步长为 0.5%. 如表 3 所示,

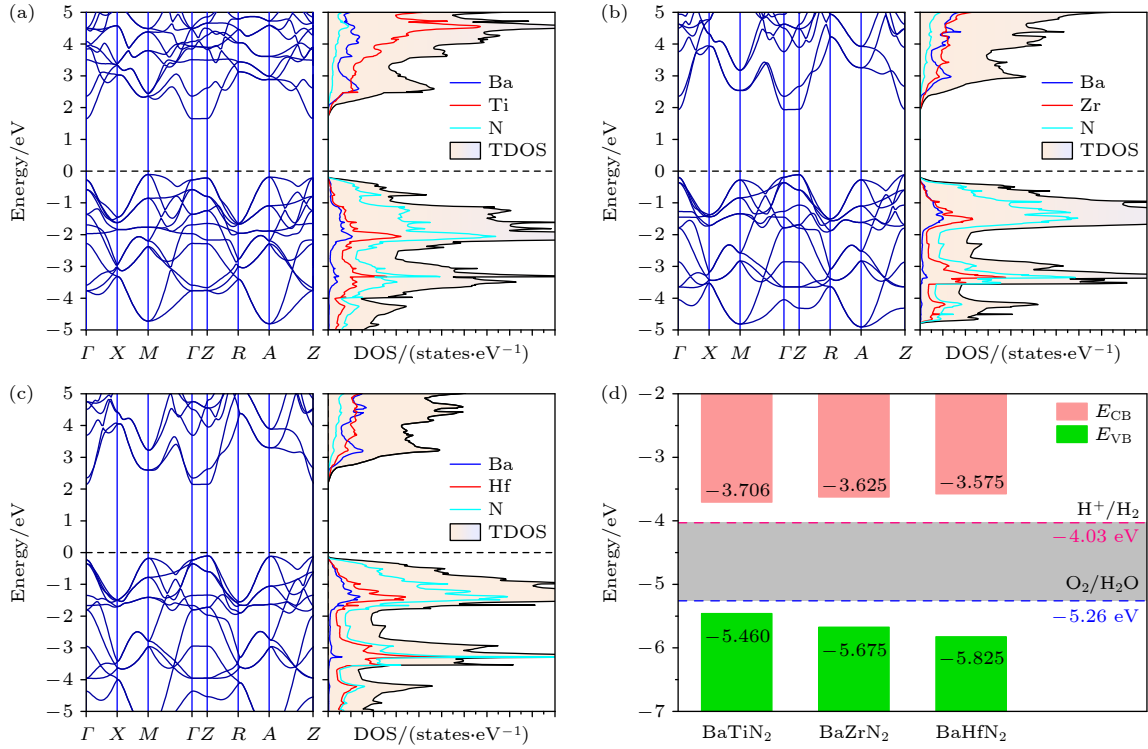

 图 4 (a) BaTiN₂, (b) BaZrN₂ 和 (c) BaHfN₂ 的电子能带结构和态密度以及 (d) 带边位置

 Fig. 4. Electronic band structures and density of states (DOS) of (a) BaTiN₂, (b) BaZrN₂, and (c) BaHfN₂ as well as (d) band edge positions.

 表 3 BaMN₂ 的有效质量 m^* 、形变势常数 E_i 和载流子迁移率 μ

 Table 3. Effective mass m^* , deformation potential constants E_i , and carrier mobility μ of BaMN₂.

Material	Carrier	m^*/m_0		E_i/eV		$\mu/(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1})$	
		x/y	z	x/y	z	x/y	z
BaTiN ₂	Electron	0.237	29.929	-7.366	-4.159	7439.406	0.088
	Hole	0.536	2.560	-8.141	-5.514	791.781	23.277
BaZrN ₂	Electron	0.229	32.657	-7.652	-2.399	6313.601	0.225
	Hole	0.400	5.435	-8.017	-4.669	1426.402	5.267
BaHfN ₂	Electron	0.223	30.268	-7.650	-0.679	7286.037	3.429
	Hole	0.415	3.608	-7.870	-3.731	1457.158	23.152

BaMN₂ 在 a - b 平面上具有较轻的载流子有效质量 m^* , 而在面外方向上具有较重的 m^* . E_i 同样表现出强烈的各向异性, 平面内 E_i 较大, 表明它们对应变的敏感性较高, 平面外 z 方向的 E_i 较小. 平面内电子迁移率 μ 达到了非常高的数量级 ($\sim 10^3 \text{ cm}^2/(\text{s}\cdot\text{V})$), 而平面外方向的电子迁移率 μ 接近于零. 这些平面内异常高的 (平面外异常低的) μ 与较轻 (较重) 的电子有效质量 (m^*) 密切相关. BaTiN₂ 的电子和空穴沿 $x(z)$ 输运方向的迁移率 μ_e 和 μ_h 分别为 7439.406 (0.088) 和 791.781 (23.277) $\text{cm}^2/(\text{s}\cdot\text{V})$, BaZrN₂ 的电子和空穴沿 $x(z)$ 输运方向的迁移率 μ_e 和 μ_h 分别为 6313.601 (0.225)

和 1426.402 (5.267) $\text{cm}^2/(\text{s}\cdot\text{V})$, BaHfN₂ 的电子和空穴沿 $x(z)$ 输运方向的迁移率分别为 7286.037 (3.429) 和 1457.158 (23.152) $\text{cm}^2/(\text{s}\cdot\text{V})$. BaMN₂ 表现出超高各向异性的载流子迁移率, 超过了典型的氮化物半导体 GaN 的电子迁移率 ($\sim 1200 \text{ cm}^2/(\text{s}\cdot\text{V})$)^[61]. 此外, 各向异性比 ($R_{\text{ain}} = \frac{\mu_{\text{max}}}{\mu_{\text{min}}}$) 是衡量迁移率各向异性的关键参数, 其中 μ_{max} 和 μ_{min} 分别是最大和最小的载流子迁移率^[62]. 因为沿平面外方向的电子迁移率 μ_e 几乎为零, 显然 μ_e 的各向异性比较大, 这将把电子限制在二维平面内. 此外, BaTiN₂, BaZrN₂ 和 BaHfN₂ 的空穴迁移率 μ_h 的各向异性比

也分别达到了 34, 270 和 60. BaMN_2 的各向异性的电输运特征与 CaTiN_2 和 SrTiN_2 非常类似 [32], 如表 3 所示, BaMN_2 的载流子在不同方向上的迁移率存在巨大差异, 即电子和空穴在空间中沿着不同的路径迁移, 这种载流子迁移率的差异导致电子和空穴在同一位置相遇的概率显著降低, 如此大的各向异性表明电子和空穴会发生剧烈的分离, 这有利于抑制光生载流子的复合 [63].

此外, BaMN_2 在可见光能量范围内具有明显的光吸收能力, 光吸收系数达到 10^5 cm^{-1} 数量级 (图 6), 沿着面内 $x(y)$ 和面外 z 方向的光学响应存在显著的差异: 在能量较低的区域中, 可见光与 BaMN_2 的相互作用主要是通过激发价带电子到导带, 同时由于 BaMN_2 的四方结构对称性和层状晶体结构, 沿平面内 $x(y)$ 方向和面外 z 方向的原子排列和化学键合作用存在显著差异, 导致沿平面内 $x(y)$ 方向相对于沿平面外 z 方向具有非常强的光吸收能力; 而在较高的能量区域中, 电子从占据

态到非占据态的跃迁机会增多, 导致对光的吸收情况变得更复杂, 各向异性相对减弱, 使得 BaMN_2 在各个方向上都表现出明显的吸收峰. 优异的可见光吸收性能, 合适的带隙值和带边位置表明 BaMN_2 可以作为潜在太阳能电池吸收层和水分解的光催化剂, 是光电子、光伏和光催化领域有前景的半导体材料 [10,60,64].

进一步用激子结合能 (E_b) 来衡量电子与空穴之间的耦合效应, 其计算公式为

$$E_b \approx 13.56 \frac{m_r^*}{m_0 \varepsilon_{\text{optic}}^2}, \quad (4)$$

其中, $\varepsilon_{\text{optic}}$ 为静态介电常数, m_0 为自由电子质量, $m_r^* = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$ 是约化有效质量, m_e^* 和 m_h^* 分别为 3 个输运方向上电子和空穴的平均有效质量 (m_a^*):

$$\frac{1}{m_a^*} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_x^*} + \frac{1}{m_y^*} + \frac{1}{m_z^*} \right).$$

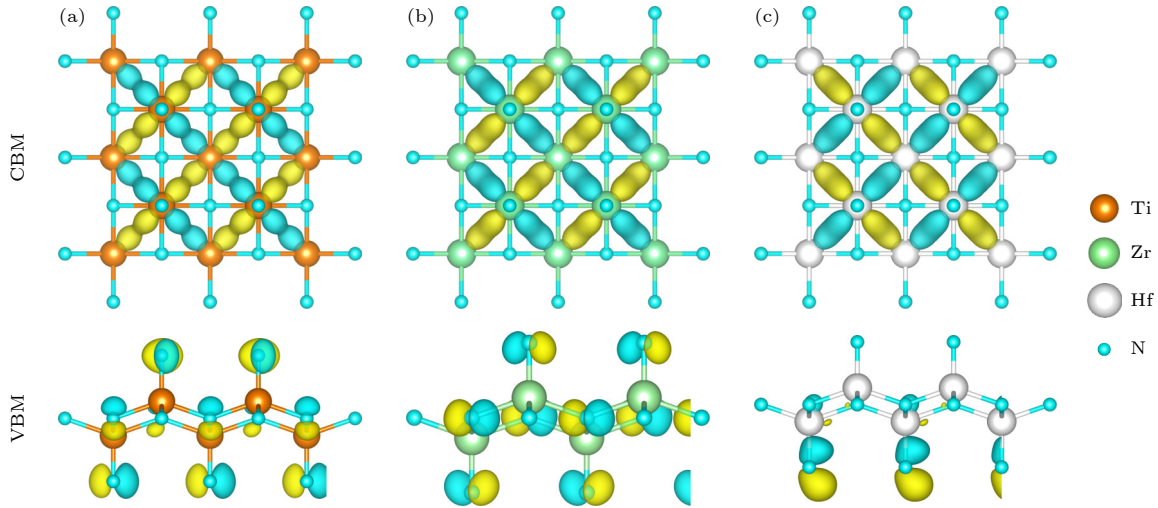


图 5 CBM 和 VBM 在实空间中的波函数 (a) BaTiN_2 ; (b) BaZrN_2 ; (c) BaHfN_2

Fig. 5. Wave function of CBM and VBM in real space: (a) BaTiN_2 ; (b) BaZrN_2 ; (c) BaHfN_2 .

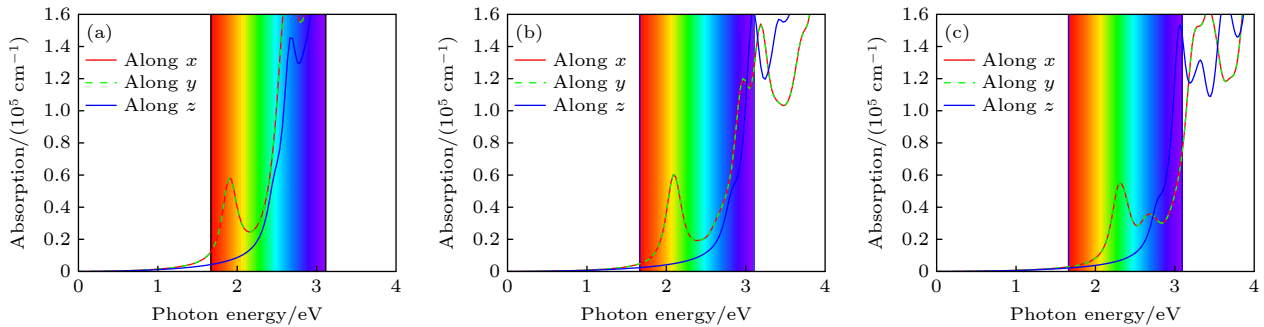


图 6 BaMN_2 的可见光吸收系数 (a) BaTiN_2 ; (b) BaZrN_2 ; (c) BaHfN_2

Fig. 6. Optical absorption coefficient of BaMN_2 : (a) BaTiN_2 ; (b) BaZrN_2 ; (c) BaHfN_2 .

BaTiN₂, BaZrN₂ 和 BaHfN₂ 的静态介电常数电子贡献部分如表 4 所示, 分别为 9.55, 8.16 和 7.63, 激子结合能分别为 35, 44 和 50 meV, 比块体 Si(20 meV)^[65] 和层状 GaN(21—24 meV)^[66] 稍大. E_b 越小说明将空穴-电子对 (激子) 拆分成两个自由粒子所需要的能量越小, 表明电子与空穴之间的结合力越弱, 意味着电子和空穴更容易被分离, 从而增加了激子解离的可能性, 在光照下更容易产生自由载流子, 提高太阳能电池的效率.

表 4 介电张量的对角线分量的电子和离子贡献和介电常数

Table 4. Diagonal components of the dielectric tensor from the electronic and ionic contributions and dielectric permittivity.

Material	ϵ_{ele}		ϵ_{ion}		ϵ_r
	x/y	z	x/y	z	
BaTiN ₂	10.59	7.48	35.70	18.40	39.48
BaZrN ₂	8.30	7.88	39.08	18.61	40.42
BaHfN ₂	7.71	7.46	34.37	16.32	35.98

进一步研究 BaMN₂ 的介电响应, 得到了基于 DFPT 的波恩有效电荷张量和宏观介电张量. 表 4 总结了 BaMN₂ 氮化物的介电常数, 包括电子和离子贡献. BaTiN₂, BaZrN₂ 和 BaHfN₂ 的平均介电常数分别为 39.48, 40.42 和 35.98, 主要来源于离子贡献, 介电常数平面内的分量 ϵ_x 和 ϵ_y 比平面外 c 轴方向 ϵ_z 更大, 显示出显著的各向异性, 这与另外两种层状氮化物 SrZrN₂ 和 SrHfN₂ 并非完全类似^[20]. SrZrN₂ 和 SrHfN₂ 的介电常数的电子贡献在各个方向差别不大, 离子贡献是电子贡献的数十倍, 介电常数平面内的分量比平面外分量大一个数量级. 两类氮化物的介电常数差异与他们的结构是密切相关的, 如图 1 所示, BaMN₂ 氮化物具有四方 KCoO₂ 型层状结构, 该结构由准二维 $[MN_2]^{2-}$ 板层组成, 在层间间隙中嵌入 Ba²⁺ 离子. SrZrN₂ 和 SrHfN₂ 具有 α -NaFeO₂ 型结构, 该结构也由准二

维 $[MN_2]^{2-}$ 板层组成, 与 BaMN₂ 氮化物结构的显著区别在于层间间隙嵌入的 Sr²⁺ 离子远离 $[MN_2]^{2-}$ 板层形成相对独立的一层阳离子. 这些氮化物特殊的层状结构可能导致沿垂直于板层的 z 方向 (即 c 轴) 的较低极化率和较高振动频率. 表 5 列出了 BaMN₂ 氮化物所有位点的波恩有效电荷. Ba, M 和 N 离子的形式电荷分别为 2, 4 和 -3. Ba 和 N1 的极化电荷在 a - b 平面内比沿 c 方向小很多, 而 M 和 N2 的极化电荷在 a - b 平面内比沿 c 方向大很多. 四方 BaMN₂ 氮化物在 a - b 平面内有垂直于 c 轴偏振的 $8E_g+6E_u$ 振动模和沿 c 轴偏振的 $3A_{1g}+3A_{2u}+1B_{1g}$ 振动模 (其中 E_u 和 E_g 是二重简并)^[20,34]. 其中 A_{1g} , B_{1g} 和 E_g 为拉曼活性模 (Raman), A_{2u} 和 E_u 是红外活性模 (IR). 表 6 列出了每种红外和拉曼活性模的声子频率和相应的模有效电荷 $\widetilde{Z}_\lambda^*$. 在 21 个光学支中, a - b 平面中最活跃的模式是第 15 支, 对应 3 种 BaMN₂ 氮化物的 IR 频率 ω_λ 分别为 332, 359 和 363 cm⁻¹, 有效电荷 $\widetilde{Z}_\lambda^*$ 分别为 6.10, 4.38 和 $3.84|e|$, 主要来源于 N2 离子在 a - b 平面内的振动, 其波恩有效电荷相当大, 分别为 -5.650, -4.926 和 -4.763. 而在 c 方向中最活跃的模式是第 20 支, 对应 3 种 BaMN₂ 氮化物的 IR 频率 ω_λ 分别为 682, 588 和 605 cm⁻¹, 有效电荷 $\widetilde{Z}_\lambda^*$ 分别为 2.90, 3.07 和 $2.53|e|$, 主要来源于 N1 离子在面外 c 方向的振动, 其波恩有效电荷分别为 -4.357, -4.839 和 -4.552. 介电常数的离子贡献与 $(\widetilde{Z}_\lambda^*/\omega_\lambda)^2$ (ω_λ 为红外活性模频率) 成正比^[20,34], 因此四方相 BaMN₂ 氮化物介电常数表现出显著的各向异性. 随着 M 元素原子质量的增大, M 的极化电荷平均值逐渐减小, a - b 平面最活跃的 IR 模式的频率逐渐升高而有效电荷逐渐减小, 在 c 方向最活跃的 IR 模式的频率和有效电荷没有表现出单调变化, 最终 BaZrN₂ 介电常数的离子贡献部分比另外两种 BaMN₂ 氮化物的略微大一点.

表 5 BaMN₂ 的波恩有效电荷张量及平均值 (Z^*)

Table 5. Born effective charges tensors along three directions (x , y and z) and the average value (Z^*) of BaMN₂.

	BaTiN ₂			BaZrN ₂			BaHfN ₂		
	x/y	z	Z^*	x/y	z	Z^*	x/y	z	Z^*
Ba	2.884	3.094	2.954	2.687	3.233	2.869	2.751	3.130	2.877
M	5.355	2.689	4.466	4.811	3.362	4.328	4.617	3.098	4.111
N1	-2.611	-4.357	-3.193	-2.582	-4.839	-3.334	-2.613	-4.552	-3.259
N2	-5.650	-1.433	-4.244	-4.926	-1.764	-3.872	-4.763	-1.672	-3.733

表 6 声子模及其频率 ω_λ (以 cm^{-1} 为单位) 和有效电荷 $\widetilde{Z}_\lambda^*$ (以 $|e|$ 表示)
Table 6. The mode, mode frequencies ω_λ (in cm^{-1}) and effective charges $\widetilde{Z}_\lambda^*$ (in $|e|$).

Mode	Symmetry	Active	Polarization	BaTiN ₂		BaZrN ₂		BaHfN ₂	
				ω_λ	$\widetilde{Z}_\lambda^*$	ω_λ	$\widetilde{Z}_\lambda^*$	ω_λ	$\widetilde{Z}_\lambda^*$
1-2	E _u	IR	<i>x-y</i>	119	0.52	67	0.34	62	0.24
3-4	E _g	Raman	<i>x-y</i>	80	0	73	0	76	0
5	A _{2u}	IR	<i>z</i>	110	0.52	99	0.43	89	0.30
6	A _{1g}	Raman	<i>z</i>	115	0	109	0	109	0
7-8	E _g	Raman	<i>x-y</i>	225	0	157	0	139	0
9	A _{1g}	Raman	<i>z</i>	285	0	222	0	166	0
10-11	E _u	IR	<i>x-y</i>	286	0.23	204	0.31	213	0.48
12-13	E _g	Raman	<i>x-y</i>	336	0	262	0	234	0
14	B _{1g}	Raman	<i>z</i>	300	0	311	0	325	0
15-16	E _u	IR	<i>x-y</i>	332	6.10	359	4.38	363	3.84
17	A _{2u}	IR	<i>z</i>	496	0.04	462	0.69	452	0.78
18-19	E _g	Raman	<i>x-y</i>	560	0	541	0	572	0
20	A _{2u}	IR	<i>z</i>	682	2.90	588	3.07	605	2.53
21	A _{1g}	Raman	<i>z</i>	769	0	679	0	683	0

4 结 论

基于密度泛函理论的第一性原理计算系统地研究了三元层状氮化物 BaMN₂ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) 的力学、电子、载流子传输、光学和介电响应性质. BaMN₂ 氮化物由准二维 $[\text{MN}_2]^{2-}$ 板层排列组成独特的层状晶体结构, 且 Ba²⁺ 和 N³⁻ 之间形成离子键, $[\text{MN}_2]^{2-}$ 板层之间的键合作用较弱, 使得其具有各向异性的力学性质, 具有良好的塑性. 此外, BaMN₂ 的带隙值处于可见光能量范围内, 带边位置符合水分解光催化剂的要求. 更有趣的是, 它们具有超高各向异性的载流子迁移率和较高的可见光吸收系数, 其平面内电子迁移率达到了 $10^3 \text{ cm}^2/(\text{s}\cdot\text{V})$ 的数量级, 而平面外方向的电子迁移率几乎为零, 可见光吸收系数达到了 10^5 cm^{-1} 数量级, 且都表现出较低的激子结合能. 此外, 这些氮化物具有较大的介电常数, 且具有显著的各向异性. 三元层状氮化物 BaMN₂ 各向异性的物理性质与其准二维层状晶体结构以及在不同方向的不同键合作用密切相关, 可以作为光电子、光伏和光催化领域有前景的半导体材料.

参考文献

- [1] Ahmed S, Yi J B 2017 *Nano-Micro Lett.* **9** 106313
- [2] Liao L, Lin Y C, Bao M Q, Cheng R, Bai J W, Liu Y, Qu Y

- Q, Wang K L, Huang Y, Duan X F 2010 *Nature* **467** 305
- [3] Mitta S B, Choi M S, Nipane A, Ali F, Kim C, Teherani J T, Hone J, Yoo W J 2021 *2D Mater.* **8** 012002
- [4] Lu C C, Lin Y C, Yeh C H, Huang J C, Chiu P W J A N 2012 *Nanscale* **6** 4469
- [5] Allain A, Kang J, Banerjee K, Kis A J N M 2015 *Nat. Mater.* **14** 1195
- [6] Zhang L, Zhang P Z, Liu F, Li F Z, Luo Y, Hou J W, Wu K P 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 047101 (in Chinese) [张冷, 张鹏展, 刘飞, 李方政, 罗毅, 侯纪伟, 吴孔平 2024 *物理学报* **73** 047101]
- [7] Ling X, Wang H, Huang S X, Xia F N, Dresselhaus M S 2015 *PNAS* **112** 4523
- [8] Qiao J S, Kong X H, Hu Z X, Yang F, Ji W 2014 *Nat. Commun.* **5** 4475
- [9] Cheng Q Z, Huang Y, Li Y H, Zhang K, Xian G Y, Liu H Y, Che B Y, Pan L L, Han Y C, Zhu K, Qi Q, Xie Y F, Pan J B, Chen H L, Li Y F, Guo H, Yang H T, Gao H J 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 218102 (in Chinese) [程秋振, 黄引, 李玉辉, 张凯, 冼国裕, 刘鹤元, 车冰玉, 潘禄禄, 韩烨超, 祝轲, 齐琦, 谢耀锋, 潘金波, 陈海龙, 李永峰, 郭辉, 杨海涛, 高鸿钧 2023 *物理学报* **72** 218102]
- [10] Xue P Y, Chu D D, Xie C W, Tikhonov E, Butler K T 2022 *J. Phys. Chem. C* **126** 17398
- [11] Greenaway A L, Ke S, Culman T, Talley K R, Mangum J S, Heinselman K N, Kingsbury R S, Smaha R W, Gish M K, Miller E M, Persson K A, Gregoire J M, Bauers S R, Neaton J B, Tamboli A C, Zakutayev A 2022 *J. Am. Chem. Soc.* **144** 13673
- [12] Szymanski N J, Walters L N, Hellman O, Gall D, Khare S V 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 20852
- [13] Arca E, Perkins J D, Lany S, Mis A, Chen B R, Dipppo P, Partridge J L, Sun W, Holder A, Tamboli A C, Toney M F, Schelhas L T, Ceder G, Tumas W, Teeter G, Zakutayev A 2019 *Mater. Horiz.* **6** 1669
- [14] Bauers S R, Holder A, Sun W, Melamed C L, Woods-Robinson R, Mangum J, Perkins J, Tumas W, Gorman B, Tamboli A, Ceder G, Lany S, Zakutayev A 2019 *PNAS* **116** 14829

- [15] Hinuma Y, Hatakeyama T, Kumagai Y, Burton L A, Sato H, Muraba Y, Iimura S, Hiramatsu H, Tanaka I, Hosono H J N C 2016 *Nat. Commun.* **7** 11962
- [16] Kangsabanik J, Alam A 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 105405
- [17] Shiraishi A, Kimura S, He X, Watanabe N, Katase T, Ide K, Minohara M, Matsuzaki K, Hiramatsu H, Kumigashira H, Hosono H, Kamiya T 2022 *Inorg. Chem.* **61** 6650
- [18] Zakutayev A, Jankousky M, Wolf L, Feng Y, Rom C L, Bauers S R, Borkiewicz O, LaVan D A, Smaha R W, Stevanovic V 2024 *Nat. Synth* **3** 1471
- [19] Ming X, Kuang X J 2024 *Nat. Synth.* **3** 1444
- [20] Liu J W, Lu S L, Wang Y H, Li C, Ming X, Kuang X J 2022 *Chem. Mater.* **34** 4505
- [21] Gregory D H, Barker M G, Edwards P P, Siddons D J 1996 *Inorg. Chem.* **35** 7608
- [22] Seeger O, Strähle J 1994 *Z. Naturforsch. B* **49** 1169
- [23] Li X H, Wang X M, Han Y F, Jing X P, Huang Q Z, Kuang X J, Gao Q L, Chen J, Xing X R 2017 *Chem. Mater.* **29** 1989
- [24] Farault G, Gautier R, Baker C F, Bowman A, Gregory D H 2003 *Chem. Mater.* **15** 3922
- [25] Gregory D H, Barker M G, Edwards P P, Siddons D J 1998 *Inorg. Chem.* **37** 3775
- [26] Seeger O, Hofmann M, Strähle J, Laval J P, Frit B 1994 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620** 2008
- [27] Gregory D H, Barker M G, Edwards P P, Slaski M, Siddons D J 1998 *J. Solid. State. Chem.* **137** 62
- [28] Gregory D H, O'Meara P M, Gordon A G, Siddons D J, Blake A J, Barker M G, Hamor T A, 2001 *J. Alloys Compd* **317-318** 237
- [29] Yao M, Zhang Y Y, Ban J M, Hou J J, Zhang B W, Liu J W, Ming X, Kuang X J 2023 *PCCP* **25** 19158
- [30] Ohkubo I, Mori T 2015 *Chem. Mater.* **27** 7265
- [31] Ohkubo I, Mori T 2016 *APL Mater.* **4** 104808
- [32] Liang H L, Lu J, Zhang W Y, Ming X 2025 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **185** 108955
- [33] Luo H M, Wang H Y, Bi Z X, Zou G F, McCleskey T M, Burrell A K, Bauer E, Hawley M E, Wang Y Q, Jia Q X 2009 *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 1490
- [34] Kaur A, Ylvisaker E R, Li Y, Galli G, Pickett W E 2010 *Phys. Rev. B* **82** 155125
- [35] Yao M L, Li M, Zhang L, Wang H 2024 *Phys. Rev. B* **110** 115202
- [36] Yang X F, Wang Z Q, Fu H H 2024 *Phys. Rev. B* **109** 155414
- [37] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [38] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [39] Kresse G, Furthmüller J 1996 *P Phys. Rev. B* **54** 11169
- [40] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [41] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [42] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [43] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207
- [44] Yim K, Yong Y, Lee J, Lee K, Nahm H H, Yoo J, Lee C, Seong Hwang C, Han S 2015 *NPG Asia Mater.* **7** e190
- [45] Gonze X, Lee C 1997 *Phys. Rev. B* **55** 10355
- [46] Giannozzi P, de Gironcoli S, Pavone P, Baroni S 1991 *Phys. Rev. B* **43** 7231
- [47] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [48] Bokdam M, Sander T, Stroppa A, Picozzi S, Sarma D D, Franchini C, Kresse G 2016 *Sci. Rep.* **6** 28618
- [49] Gajdoš M, Hummer K, Kresse G, Furthmüller J, Bechstedt F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 045112
- [50] Zhao X, Vanderbilt D 2002 *Phys. Rev. B* **65** 075105
- [51] Cockayne E, Burton B P 2000 *Phys. Rev. B* **62** 3735
- [52] Bardeen J, Shockley W 1950 *Phys. Rev.* **80** 72
- [53] Mouhat F, Coudert F X 2014 *Phys. Rev. B* **90** 224104
- [54] Wu Z J, Zhao E J, Xiang H P, Hao X F, Liu X J, Meng J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 054115
- [55] Wu V, Xu N, Liu J C, Tang G, Geng W T 2021 *Comput. Phys. Commun.* **267** 108033
- [56] Yu R, Xiao F, Lei W, Wang W, Ma Y P, Gong X J, Ming X 2023 *PCCP* **25** 30066
- [57] Pugh S F 2009 *Lond. Edinb. Phil. Mag.* **45** 823
- [58] Liao M Q, Liu Y, Min L J, Lai Z H, Han T Y, Yang D N, Zhu J C 2018 *Intermetallics* **101** 152
- [59] Xu Y, Schoonen M A A 2000 *Am. Mineral.* **85** 543
- [60] Zhang H, Guégan F, Wang J, Frapper G 2024 *PCCP* **26** 14675
- [61] Heying B, Smorchkova I, Poblentz C, Elsass C, Fini P, Den Baars S, Mishra U, Speck J S 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2885
- [62] Lang H F, Zhang S Q, Liu Z R 2016 *Phys. Rev. B* **94** 235306
- [63] Kosarev I, Kistanov A 2024 *Nanoscale* **16** 10030
- [64] Zhang H, Wang J J, Guégan F, Frapper G 2023 *Nanoscale* **15** 7472
- [65] Dvorak M, Wei S H, Wu Z 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 016402
- [66] Muth J F, Lee J H, Shmagin I K, Kolbas R M, Casey H C, Keller B P, Mishra U K, DenBaars S P 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 2572

First-principles study of anisotropic physical properties of layered nitride BaMN_2 ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$)*

YU Jianxiang¹⁾ LIANG Hualin²⁾ YANG Yijun²⁾ MING Xing^{2)†}

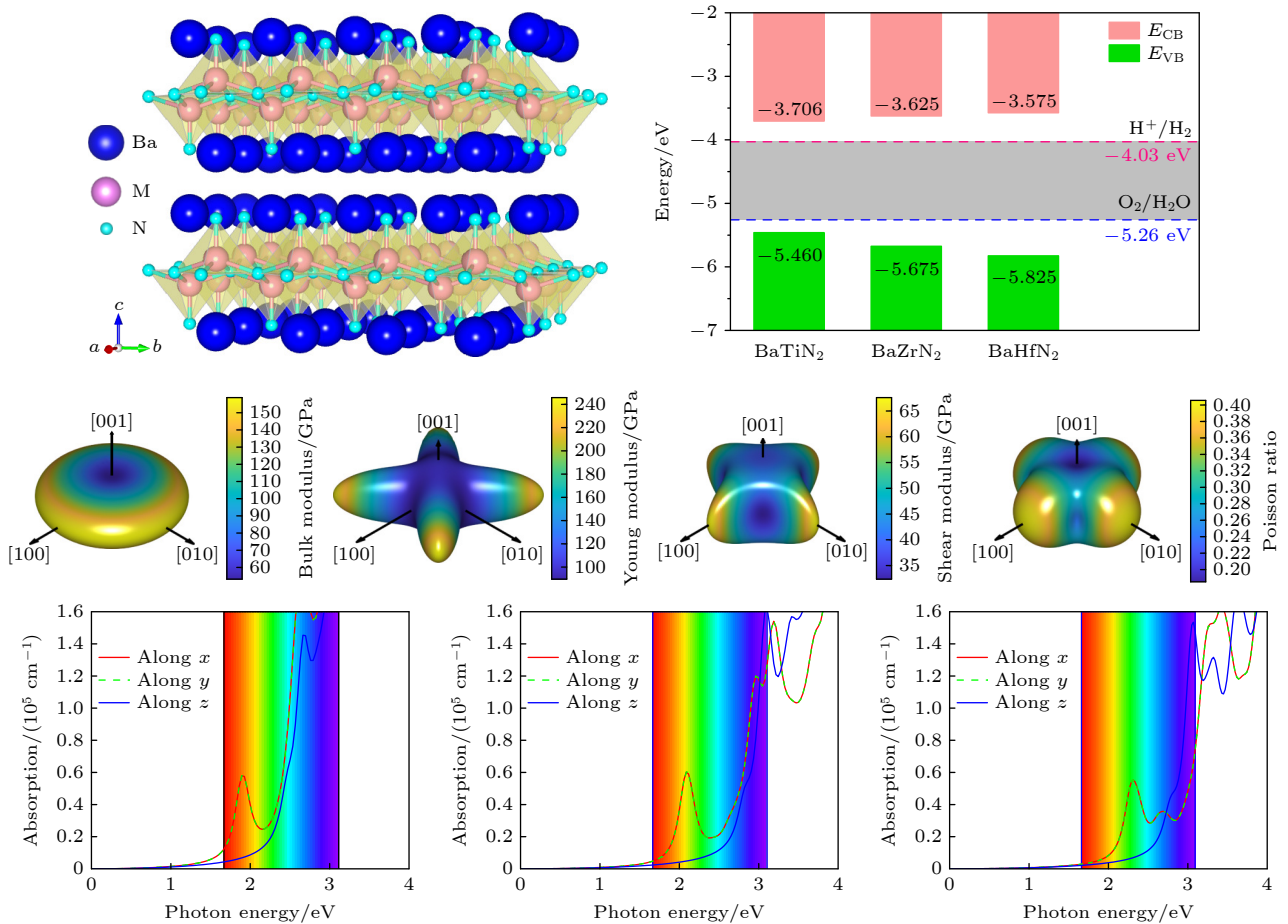
¹⁾ (College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

²⁾ (College of Physics and Electronic Information Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

(Received 29 November 2024; revised manuscript received 3 January 2025)

Abstract

Ternary layered nitrides have received widespread attention due to their unique electrical, optical and optoelectronic properties, which are promising for the fabrication of low-cost and high-efficiency optoelectronic materials, solar cell materials and photocatalysts. Although there is a lack of experimental reports on BaTiN_2 so far, BaZrN_2 and BaHfN_2 have been synthesized experimentally by solid state methods. However, their optical and electrical transport properties have not been investigated systematically. This work is to systematically



* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12264011) and the China Undergraduate Innovation Research Program (Grant No. 202410596471).

† Corresponding author. E-mail: mingxing@glut.edu.cn

investigates the mechanical, electronic, optical absorption, carrier transport, and dielectric response properties of BaMN_2 ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) nitrides through first-principles calculations based on density functional theory. Due to the quasi-two-dimensional layered arrangement of $[\text{MN}_2]^{2-}$ slabs, the ionic bonds between Ba^{2+} and N^{3-} , and the weak interactions between the slabs, the deformation along this direction is most likely to occur under the action of external stress. BaMN_2 nitrides exhibit significant anisotropic physical properties. Firstly, the mechanical properties of BaMN_2 , such as bulk modulus, shear modulus, Young's modulus, and Poisson's ratio, show prominent anisotropy. The lower modulus, higher Poisson's ratios and Pugh's modulus ratios indicate good flexibility of the BaMN_2 nitrides. In addition, BaMN_2 has indirect bandgap values (1.75–2.25 eV) within the visible-light energy range, which meets the basic requirement for the band gap of a photocatalyst for water splitting (greater than 1.23 eV). Moreover, BaMN_2 has suitable band-edge positions. The appropriate bandgap values and band-edge positions indicate their broad application prospects in the absorber layer of solar cells and photocatalytic water decomposition. Due to the significant difference in the effective mass of its charge carriers between different directions, BaMN_2 exhibits ultrahigh anisotropic carrier mobility (on the order of $10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$) and lower exciton binding energy. At the same time, there are significant differences in atomic arrangement and bonding interactions between the in-plane direction and out of plane direction, resulting in high anisotropic visible-light absorption coefficient (on the order of 10^5 cm^{-1}) in the low energy region. In contrast, the increase of the opportunity for electrons to transition from occupied to unoccupied states leads to more complex light absorption and relatively reduced anisotropy in higher energy region. Furthermore, the special layered structure has lower polarizability and higher vibration frequency along the vertical direction perpendicular to the $[\text{MN}_2]^{2-}$ layers, rendering BaMN_2 nitrides show high dielectric constants. These excellent anisotropic mechanical, optoelectronic, and transport properties allow BaMN_2 layered nitrides to be used as promising semiconductor materials in the fields of optoelectronics, photovoltaics, and photocatalysis.

Keywords: nitrides, carrier mobility, anisotropy, first-principles study

PACS: 71.15.Mb, 51.50.+v

DOI: [10.7498/aps.74.20241665](https://doi.org/10.7498/aps.74.20241665)

CSTR: [32037.14.aps.74.20241665](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20241665)



层状氮化物 BaMN_2 ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) 各向异性物理性质的第一性原理研究

虞健祥 梁华琳 杨轶钧 明星

First-principles study of anisotropic physical properties of layered nitride BaMN_2 ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$)

YU Jianxiang LIANG Hualin YANG Yijun MING Xing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 077102 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241665

CSTR: 32037.14.aps.74.20241665

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241665>

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

单层 CrI_3 电荷输运性质和光学性质应变调控的第一性原理研究

First-principles study of strain-tunable charge carrier transport properties and optical properties of CrI_3 monolayer

物理学报. 2022, 71(20): 207102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221019>

基于第一性原理计算单层 IrSb 和 IrSi 的载流子迁移率

First-principles calculations of carrier mobility in monolayer IrSb and IrSi

物理学报. 2024, 73(21): 217201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241044>

结构相变引起单层 RuSe_2 载流子迁移率的提高

Structural phase transition induced enhancement of carrier mobility of monolayer RuSe_2

物理学报. 2024, 73(14): 146302 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240557>

二维 XO_2 ($X = \text{Ni, Pd, Pt}$)弹性、电子结构和热导率

Elastic constants, electronic structures and thermal conductivity of monolayer XO_2 ($X = \text{Ni, Pd, Pt}$)

物理学报. 2021, 70(24): 246301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211015>

电子温度各向异性对螺旋波 $m = 1$ 角向模功率沉积特性的影响

Influence of electron temperature anisotropy on the $m = 1$ helicon mode power deposition characteristic

物理学报. 2024, 73(7): 075202 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231759>

基于 VO_2 的太赫兹各向异性编码超表面

VO_2 based terahertz anisotropic coding metasurface

物理学报. 2023, 72(12): 124204 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222171>