

BeO 高压相变和声子谱的第一性原理计算^{*}

原鹏飞¹⁾ 祝文军^{1)2)†} 徐济安¹⁾ 刘绍军³⁾ 经福谦¹⁾²⁾

1)(中国工程物理研究院流体物理研究所, 冲击波物理与爆轰物理国防科技重点实验室, 绵阳 621900)

2)(四川大学物理科学与技术学院, 成都 610064)

3)(北京师范大学物理系, 北京 100875)

(2009 年 12 月 30 日收到; 2010 年 4 月 26 日收到修改稿)

采用第一性原理方法计算了 BeO 在零温时的高压相变和三种结构在零温零压时的声子谱. 相变的计算表明, 在 122 GPa 左右的压力下 BeO 会发生从纤锌矿(B4)结构到氯化钠(B1)结构的相变, 而闪锌矿(B3)结构在零温零压下是一种可能的亚稳态结构. 采用冷声子方法计算了这三种结构的 BeO 在零温零压下的声子谱. 计算结果表明: B1 结构在零温零压下是一种不稳定的结构; 尽管 B4 结构和 B3 结构具有明显的相似性, 仍然可以通过声子谱来很好的区分. 最后根据准简谐近似理论计算得到了 BeO 的高温高压相图.

关键词: 第一性原理方法, 高压相变, BeO

PACC: 6120J, 6470K, 7115A

1. 引言

碱土金属氧化物由于具有简单的结构和较高的化学活性, 在化学和工业领域都得到了大规模的应用. BeO 是一种重要的碱土金属氧化物, 具有和其他碱土金属氧化物明显不同的性质. BeO 结晶时形成的是纤锌矿(B4)结构, 而其他的碱土金属氧化物结晶时形成的是氯化钠(B1)结构. BeO 不仅是碱土金属氧化物中硬度最高, 还是已知硬度最高的材料之一^[1]. BeO 还具有其他一系列反常的性质, 包括高熔点^[2]、高热导^[3]、低电导^[4]、高带隙^[5]等. 这些性质都是由于 BeO 中的 Be—O 键引起的. 不同于一般的离子晶体, BeO 中的 Be—O 键不是完全的离子键, 有共价键的部分存在. 这一结论已经由康普顿实验所证实^[6].

有关 BeO 在高压下的物性研究, 主要集中在高压相变部分. 根据 Phillips^[7-9]的电离度 f_i 理论, $f_i \geq 0.785$ 的二元化合物在结晶时形成的是 B1 结构, 而 $f_i < 0.785$ 的化合物形成的是 B4 结构或闪锌矿(B3)结构. 在压强的作用下, 配位数为 4 并且 $f_i > 0.35$ 的化合物会先转变为配位数为 6 的结构, 然后

再转变为某种金属相; 而那些 $f_i < 0.35$ 的化合物会直接转变为某种金属相. BeO 的 f_i 是 0.602, 常温常压下的结构是 B4 结构, 符合 Phillips 的理论. 根据这一理论, BeO 在高压下应该会转变为 B1 结构, 早期的第一性原理计算结果支持了这一点. Chang 等^[10]利用第一性原理赝势方法计算预测了 B4→B1 的相变发生在 22 GPa; Jephcoat 等^[11]采用“势诱导呼吸”(potential-induced-breathing)模型预测了同样的相变发生在 40 GPa. 而在近些年的理论计算中发现, B4 结构会先转变为 B3 结构, 然后再转变为 B1 结构. 最先提出这一观点的是 Van Camp 和 Van Doren, 他们预测了 B4→B3→B1 的相变压强分别为 74 和 137 GPa^[12], 计算中采用了软的非局域赝势. 接着, Boettger 和 Wills^[13]使用全电子和全势电子结构计算发现这两个相变发生在 63—76 和 95 GPa; Park 等^[14]采用软的非局域赝势和广义梯度近似(GGA)的计算结果是 91 和 147 GPa. 直到最近, Cai 等^[15]采用第一性原理赝势和 GGA 研究了这两个相变的势垒, 认为 B4→B3 这一相变不可能发生, 仅仅 B4→B1 这一相变可以在高压下发生. Amrani 等^[16]采用全势线性缀加平面波和局域轨道的方法计算得到的结果也只有 B4→B1 相变, 相变压强为

^{*} 冲击波物理与爆轰物理国防科技重点实验室基金(批准号: 9140C67010106ZS75)、中国工程物理研究院科学技术发展基金(批准号: 2007A01004)和国家自然科学基金(批准号: 10776022, 10576004)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: wjzhu@caep.ac.cn

107 GPa, 没有 B4→B3 的相变发生. 在所有这些计算中, 得到的 B4 结构和 B3 结构的能量差都在平均每个原子 10 meV 左右, 与第一性原理方法的计算误差接近, 难以判断计算结果的准确性. 在以往的拉曼光谱实验中, 直到 55 GPa 都没有观察到相变发生^[11]. 最近的静态高压 X 射线衍射实验显示, 直到 126 GPa 都没有相变发生, 但是在 137 GPa 有新相 B1 出现, 继续增加压强后 B4 结构在 175 GPa 消失^[17].

在已有的这些计算结果中, 除了相变压强有分歧外, 更重要的问题在于 B3 结构是否存在. 实验上并没有观察到 B3 结构的存在, 由于计算误差和两种结构的能量差接近, 简单的能量计算结果不能作为判断 B3 结构是否存在的有力证据. 早期的两个计算结果并没有 B3 结构的存在, 但是相变压强和实验结果相差很大, 可能的原因是早期的第一性原理方法还不成熟, 误差较大. 以后的计算结果中尽管相变压强和实验结果还有一些差别, 但已经不是主要问题, 最主要的问题是 B3 结构是否存在. 同时, 在这些计算中有一个共同点是 B3 结构和 B4 结构在零温零压时的能量差都在平均每个原子 10 meV 左右. 造成这一结果的原因是因为 B3 结构和 B4 结构具有明显的相似性: B3 结构是立方密堆形式, B4 结构是六角密堆形式, 每一层密堆面由一层 Be 原子和一层 O 原子构成. 由于相似的结构, 导致这两种结构的物性非常相似, 其中之一就是非常接近的内能. 这就解释了为什么在不同的计算中有时存在 B3 结构, 有时不存在 B3 结构. 但是, 不同的结构必然导致不同的性质, 本文的主要目的就是研究哪些性质在这两种结构下表现出明显的差异. 本文首先计算了 BeO 在静态下的相变, 然后计算了三种不同结构在零温零压下的声子谱. 声子谱的结果显示, B3 结构与 B4 结构的声子谱具有非常明显的区别. 可见, 虽然 B3 结构与 B4 结构的能量差很小, 但可以通过声子谱来准确地区分这两种结构. 最后, 考虑温度效应后研究了 BeO 在高温高压下的相变.

2. 计算方法

计算采用了 VASP 软件包^[18–20], 交换和关联函数采用的是由 Perdew, Burke 和 Ernzerhof 提出的基于 GGA 的函数^[21], 电子和离子间的相互作用通过

投影缀加平面波 (PAW) 方法来计算^[22,23]. 截断能是 400 eV, k 空间采用的是 $11 \times 11 \times 11$ 的 Monkhorst-Pack 形式的格点^[24].

3. 结果及讨论

B1, B3 和 B4 三种结构的体积与能量的关系在图 1 中给出, 图中每条曲线的最低点表示该结构此时处于平衡态, 即零温零压状态. 从图 1 可以看出: B4 结构是零温零压时的最稳定结构, B1 结构是高压结构, B3 结构的平衡态能量仅仅比 B4 结构高大约 10 meV, 在零温零压下是一种亚稳态结构. 表 1 列出了三种结构在平衡态下的结构性质, 包括晶格常数 a 、原子体积 V 、内聚能 E_{coh} 、原子位置 u 、体积模量 B 等.

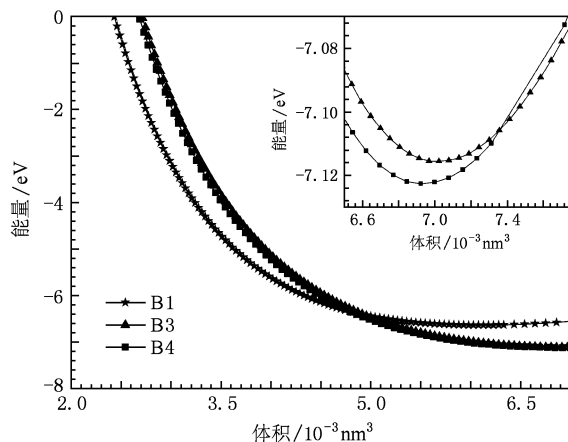


图 1 三种不同结构的单原子能量与体积的关系 内插图给出了在平衡位置附近的能量与体积的关系

对于 B4 结构, 比较表 1 中的数据可知: 本文的计算结果和实验结果符合非常好, 晶格常数、原子位置、 c/a 与实验值相比, 误差不到 0.3%; 体积模量的变化没有超过 3%. 对于 B3 结构和 B1 结构, 没有相应的实验数据可以进行比较.

下面研究 BeO 在上述三种结构下的高压相变. 我们知道材料在某一种结构下的最稳定相是具有最小吉布斯自由能 ($G = U + PV - TS$) 的相, 在实际的计算中经常考虑的是材料在零温下的相变, 也就是具有最小焓 ($H = U + PV$) 的相是最稳定的相. 相变就是在该压强下发生, 相变前后两个相的焓相等. BeO 在这三种结构下的焓与压强的关系曲线示于图 2(a). 如果我们把 B4 结构的焓作为基准, 其他结构的焓与之相减, 可以得到焓的差值 ΔH 随压强 P 的变化曲线 (图 2(b)). 从图 2 可以看出, B4 结构

在 $P \approx 122$ GPa 时转变为 B1 结构,与实验结果符合很好. 在整个计算过程中,没有发生 $B4 \rightarrow B3$ 结构的相变. 从本文的计算结果可知,B3 结构与 B4 结构的 ΔH 随着压强 P 的增加而增加,从零压时的大约平

均每个原子 10 meV 变为 200 GPa 时的 70 meV 左右. 而文献[15]得到的 $B4 \rightarrow B3$ 的相变势垒大约是平均每个原子 67 meV,显然,在 200 GPa 附近,该相变不会发生.

表 1 三种结构在平衡态下的性质

E_{coh}/eV	$V/10^{-3} \text{ nm}^3$	a/nm	c/a	u	B/GPa	数据来源
B4 结构						
13.905	6.977	0.2707	1.6243	0.3776	217	本文(计算)
	6.897	0.2698	1.622	0.378	212	文献[1](实验)
12.728	7.042	0.2714	1.626	0.3773	206	文献[16](计算)
12.953	6.927	0.2703	1.620	0.377	203	文献[14](计算)
14.109	6.670	0.2662	1.633	0.3769	226	文献[13](计算)
B3 结构						
13.890	7.034	0.3832			210	本文(计算)
12.702	7.011	0.3828			203	文献[16](计算)
13.606	6.914	0.3810			201	文献[14](计算)
14.096	6.650	0.3761			240	文献[13](计算)
B1 结构						
12.937	6.093	0.3653			239	本文(计算)
11.751	6.085	0.3651			232	文献[16](计算)
11.878	6.068	0.3648			231	文献[14](计算)
13.279	5.789	0.3591			269	文献[13](计算)

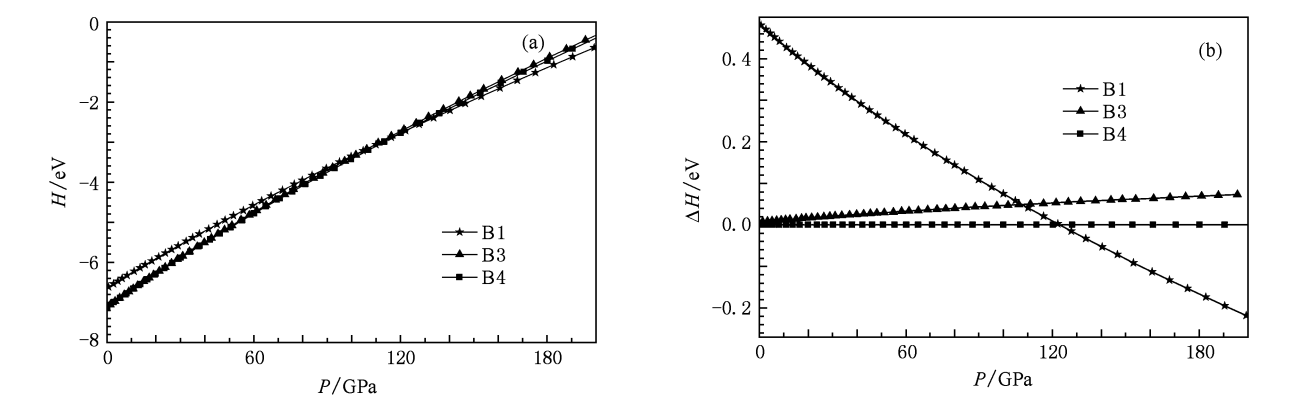


图 2 三种结构的焓 H 与压强 P 的关系 (a) H - P 曲线,(b) ΔH - P 曲线,以 B4 结构的焓作为基准

本文还采用冷声子方法计算了三种结构在平衡态时的声子色散关系(声子谱). 力常数的计算仍然采用 PAW 方法. 对于 B4 结构,使用的是 $3 \times 3 \times 3$ 的超晶格,包含 108 个原子,小位移为 0.001 nm;对于 B3 和 B1 结构,使用的是 $2 \times 2 \times 2$ 的超晶格,包含 64 个原子,小位移为 0.003 nm. k 空间采用的是 $2 \times 2 \times 2$ 的 Monkhorst-Pack 形式的格点. 三种结构的

声子谱分别示于图 3—图 5. 首先研究 B4 结构的声子谱. 对于声学振动,沿着 $\Gamma \rightarrow M$ 方向的两支横波振动是非简并的,而在 $\Gamma \rightarrow A$ 方向的两支横波振动是简并的. 对于光学振动, Γ 点的振动频率主要在 20 THz 左右,而最小的振动频率是 9.8 THz,最大的振动频率大约为 26 THz. 实验上所得到的声子色散关系仅仅是沿着两

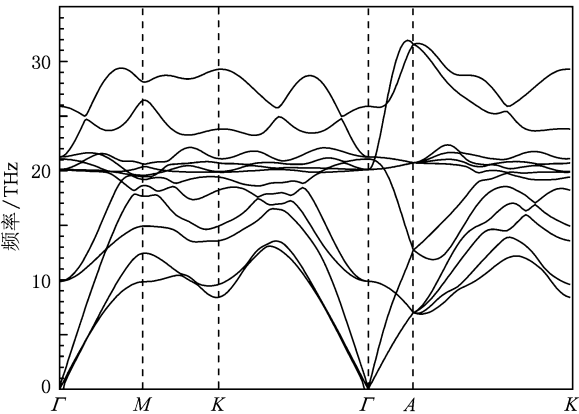


图3 B4 结构 BeO 的声子谱

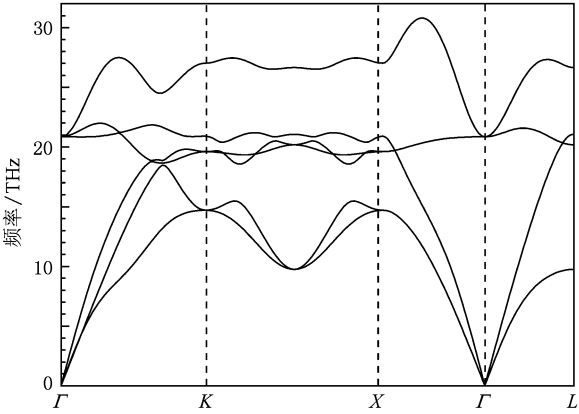


图4 B3 结构 BeO 的声子谱

个特定方向很少的一些模式^[25,26], 本文的计算结果和实验结果符合很好. 同时, 本文的计算结果和一级拉曼散射实验数据^[27]、布里渊区中心的光学声子振动频率^[28]也符合很好. 在计算方面, 本文的结果和 Munima 等^[29]采用密度泛函微扰理论 (DFPT) 方法得到的结果符合很好. 比较本文的结果和文献 [29] 的声子谱可以发现, 唯一的区别就在于频率最高的两支振动的振动频率. 在文献 [29] 的结果中, Γ 点频率为 26 和 32 THz 的两支振动, 在本文的结果中相应位置的振动频率是 21 和 26 THz. 在所有光学模式中, Γ 点振动频率在 10 THz 左右的振动沿着不同的方向, 频率有很大的变化; Γ 点振动频率在 20 THz 左右的一系列振动沿着不同的方向, 频率变化较小; Γ 点振动频率在 21 和 26 THz 左右的振动沿不同的方向同样具有不同的频率, 但是变化要小于频率在 10 THz 左右的振动.

然后研究 B3 结构的声子谱. 对于声学模式, 沿着 $\Gamma \rightarrow K$ 方向的两支横波振动是非简并的; 沿着

$\Gamma \rightarrow X$ 和 $\Gamma \rightarrow L$ 方向的两支横波振动是简并的. 对于光学模式, Γ 点的振动频率为 21 THz. 在光学振动中, 横波振动频率沿着不同的方向基本没有变化, 而纵波振动频率有较大的变化; 横波振动的简并情况和声学支相同.

最后研究 B1 结构的声子谱. 从图 5 可以发现声子谱上面有虚频存在, 说明 B1 结构的 BeO 在这种状态下是不稳定的. 但是当压强增加到 3 GPa 时, 虚频消失, 这一结构就变为稳定结构.

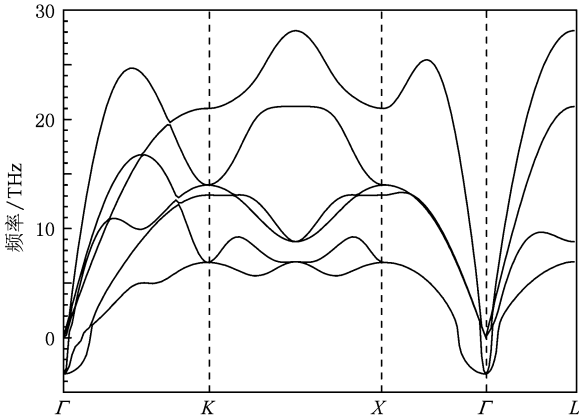


图5 B1 结构 BeO 的声子谱

由于 B4 结构和 B3 结构是非常相似的两种结构, 区别仅仅在于 B4 结构是六角密堆形式, 而 B3 结构是立方密堆形式, 因此这两种结构具有非常相似的性质. 从本文的计算中就可以看到, 它们具有非常相似的体积、内聚能、体积模量等. 如何精确地区分这两种结构就是一个很重要的问题, 而声子谱就是解决这一问题的一个很好工具. 本文主要给出这两个结构在沿着相同面的相同方向上声子谱的差别, 也就是 B4 结构 (0001) 面的法向 [0001] 和 B3 结构 (111) 面的法向 [111] 上声子谱的差别, 结果示于图 6.

一个很明显的区别就是 B4 结构的振动模式要比 B3 结构的振动模式多. 对于声学振动, B3 结构和 B4 结构的振动频率大致相等, 并且沿着传播方向具有相同的性质. 对于光学振动, B3 结构的横波振动是简并的, 频率基本保持在 20 THz, 纵波振动沿着传播方向频率增加. 对于 B4 结构, 大部分的振动集中在 20 THz 左右, 另外在 10 和 26 THz 还有两支振动. 20 THz 附近的频率沿着不同方向基本不变, 其他振动沿着不同方向发生增加或减小, 没有明显的规律.

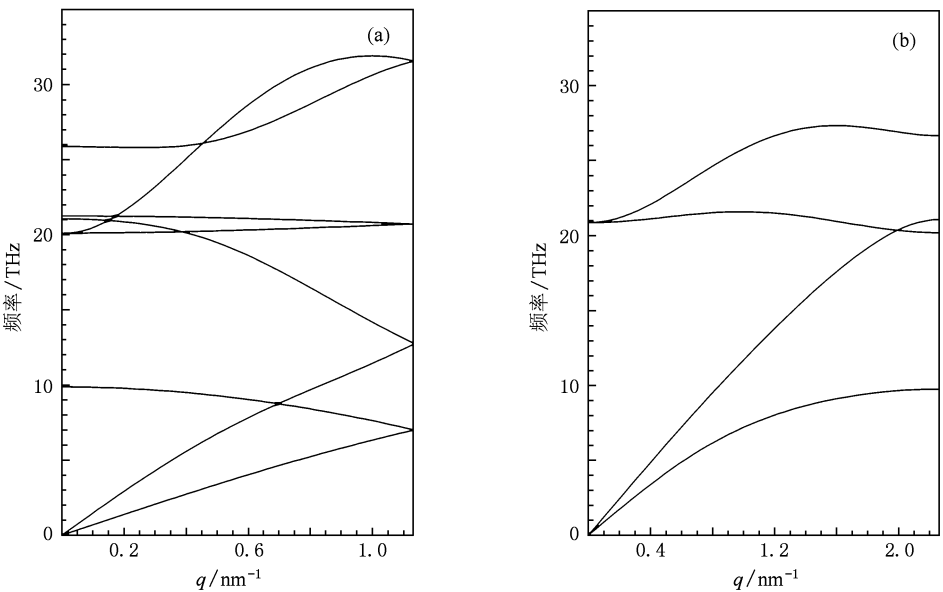


图6 不同结构下,沿相同面的相同方向的 BeO 的声子谱 (a) B4 结构[0001]方向,(b) B3 结构[111]方向

考虑温度效应后,本文还计算得到了 BeO 在高温高压下的相图. 为了得到相图,需要计算三种相在不同温度 and 不同压强下的吉布斯自由能 $G = F + PV$. 亥姆霍兹自由能 F 采用下列公式计算:

$$F(T,V) = E_0(V) + F_{\text{vib}}(T,V), \tag{1}$$

其中 $E_0(V)$ 是零温总能, F_{vib} 是准简谐近似下的振动能, 计算公式如下:

$$F_{\text{vib}} = k_{\text{B}} T \sum_{V,q} \log \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega_v(q,V)}{2 k_{\text{B}} T} \right) \right]. \tag{2}$$

这一公式同时包含了零点振动能和有限温度效应. 这里 $\omega_v(q,V)$ 是在某一固定体积下给定 q 矢量的振动频率. 图 7 给出了在 0—2000 K 和 0—200 GPa 范围内的 BeO 的相图. 从图 7 可以看出, 在所研究的

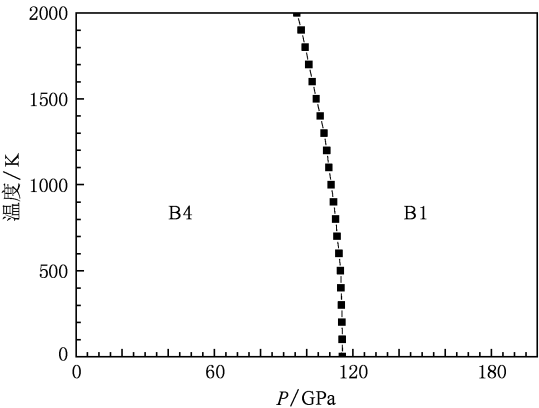


图7 BeO 的相图

温度和压强范围内没有发生 B4→B3 的相变. 零温时, B4→B1 的相变发生在 115 GPa, 和静态计算的 122 GPa 不同. 其原因是因为这里考虑了零点振动能的影响. 2000 K 时, B4→B1 的相变发生在 96 GPa.

4. 结 论

本文采用第一性原理方法计算了 BeO 在零温时的静态相变和三种不同结构在零温零压下的声子谱, 重点研究了 B4 和 B3 这两种相似结构的区别. 相变的计算结果表明, B4→B1 的相变发生在 $P \approx 122$ GPa, 和实验结果符合很好. 声子谱的计算采用了准谐振近似方法, 计算了三种结构 (B1, B3, B4) 在零温零压下的声子谱. 发现 B1 结构在零温零压下是不稳定结构, 但是当压强增加到 3 GPa 时就变为稳定结构. 具有相似结构、相似性质的 B4 和 B3 结构, 不但在振动模式的数量上有很大不同, 而且某些振动模式沿相同方向也会有不同的变化规律. 同时还应注意到, 毕竟这两种结构具有明显的相似性, 它们在 Γ 点的振动频率基本相同. 通过声子谱的计算研究表明, 声子谱可以用来区分具有明显相似性的结构. BeO 的高温高压相图研究表明, 在 0—2000 K 和 0—200 GPa 的范围内没有发生 B4→B3 的相变. 零温时, B4→B1 的相变发生在

115 GPa;2000 K 时,B4→B1 的相变发生在 96 GPa. 零温结果与静态计算结果的不同是由于考虑了零

点振动能的影响.

[1] Hazen R M, Finger L W 1986 *J. Appl. Phys.* **59** 3728

[2] Weast R C 1986 *Handbook of Chemistry and Physics* (67th ed) (West Palm Beach: CRC Press)

[3] Slack G A, Austerman S B 1971 *J. Appl. Phys.* **42** 4713

[4] Shinozaki S S, Hangad J, Maeda K 1988 *Electronic Packing Materials Science III* (Pittsburgh: Materials Research Society) p89

[5] Roessler D M, Walker W C, Loh E 1969 *J. Phys. Chem. Solids* **30** 157

[6] Joshi K B, Jain R, Pandya R K, Ahuja B L, Sharma B K 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 163

[7] Phillips J C 1973 *Bonds and Bands in Semiconductors* (New York: Academic)

[8] Phillips J C 1970 *Rev. Mod. Phys.* **42** 317

[9] Phillips J C 1971 *Phys. Rev. Lett.* **27** 1197

[10] Chang K J, Froyen S, Cohen M L 1983 *J. Phys. C* **16** 3475

[11] Jephcoat A P, Hemley R J, Mao H K, Cohen R E, Mehl M J 1988 *Phys. Rev. B* **37** 4727

[12] Van Camp P E, Van Doren V E 1996 *J. Phys. : Condens. Matter* **8** 3385

[13] Boettger J C, Wills J M 1996 *Phys. Rev. B* **54** 8965

[14] Park C J, Lee S G, Ko Y J, Chang K J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 13501

[15] Cai Y X, Wu S T, Xu R, Yu J 2006 *Phys. Rev. B* **73** 184104

[16] Amrani B, Haddan F E, Akbarzadeh H 2007 *J. Phys. : Condens. Matter* **19** 436216

[17] Mori Y, Ikai T, Takarabe K 2003 *Photon Factory Activity Report* **20** B215

[18] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 13115

[19] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169

[20] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15

[21] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865

[22] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953

[23] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758

[24] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev.* **13** 5188

[25] Ostheller G L, Schmunk R E, Brugger R M, Kearney R J 1968 *Neutron Inelastic Scattering* (Vienna: IAEA) p315

[26] Brugger R M, Strong K A, Carpenter J M 1966 *J. Phys. Chem. Solids* **28** 249

[27] Arguello C A, Rousseau D L, Porto S P S 1968 *Phys. Rev.* **181** 1351

[28] Loh E 1968 *Phys. Rev.* **166** 673

[29] Munima B S, Subhradip G 2008 *J. Phys. : Condens. Matter* **20** 395201

High pressure phase transition and phonon-dispersion relations of BeO calculated by first-principles method^{*}

Yuan Peng-Fei¹⁾ Zhu Wen-Jun^{1)2)†} Xu Ji-An¹⁾ Liu Shao-Jun³⁾ Jing Fu-Qian¹⁾²⁾

1) (Key Laboratory of National Defense Science and Technology for Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

2) (School of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

3) (Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

(Received 30 December 2009; revised manuscript received 26 April 2010)

Abstract

The high pressure phase transition at zero temperature and the phonon-dispersion relations at zero temperature and zero pressure of BeO have been studied by a first-principles method. The results show that a phase transition from wurtzite structure (B4) to cubic sodium chloride structure (B1) happens at about 122 GPa and the zinc blende phase (B3) is of a meta-stable structure at zero temperature and zero pressure. The phonon-dispersion relations of B1, B3 and B4 phase BeO at zero temperature and zero pressure are investigated by the frozen phonon method. The calculations show that at zero temperature and zero pressure B1 phase is an unstable phase and B4 and B3 phases are of two very similar structures, but they are still distinguishable from each other by their phonon-dispersion relations. Finally, the phase diagrams of BeO at high temperature and high pressure are studied.

Keywords: first-principles method, high pressure phase transition, BeO

PACC: 6120J, 6470K, 7115A

^{*} Project supported by the Foundation of Key Laboratory of National Defense Science and Technology for Shock Wave and Detonation Physics, China (Grant No. 9140C67010106ZS75), the Science and Technology Development Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 2007A01004) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10776022, 10576004).

[†] Corresponding author. E-mail: wjzhu@caep.ac.cn