

AlAs 相变及热动力学性质的第一性原理研究*

王海燕^{1,2)†} 崔红保¹⁾ 历长云¹⁾ 李旭升¹⁾ 王狂飞¹⁾

1) 河南理工大学材料科学与工程学院 焦作 454000)

2) 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重点实验室 绵阳 621900)

(2008 年 12 月 22 日收到 2009 年 4 月 3 日收到修改稿)

利用基于密度泛函理论的全势能线性糕模轨函研究了闪锌矿(B3)、NiAs(B8)和岩盐(B1)结构的 AlAs 的相变、结构性质以及热动力学性质. 对 B3-B8 和 B3-B1 结构的能量体积曲线做公切线, 得到了 B3→B8 相变压力为 5.44 GPa, 并预测到 B3→B1 相变压力为 6.46 GPa. 同时计算了高压下 B8 相的结构性质, 结果显示当 $V/V_0 \approx 0.7-1.05$ 时, c/a 基本保持恒定(仅有约 0.2% 的波动); 当 $V/V_0 \approx 0.4-0.7$, c/a 随着 V/V_0 的减小而近似线性地增大. 通过状态方程拟合, 得到了 AlAs 的相对体积 V/V_0 与压强 P 的函数关系, B8 相的状态方程与实验结果符合很好. 最后利用准谐德拜模型得到了 AlAs 的体弹模量 B 随压力 P 的变化关系以及不同压强下热容 C_V 与温度 T 的关系.

关键词: 相变, 热力学性质, 第一性原理

PACC: 6250, 0570, 7115A

1. 引言

作为 III-V 族化合物半导体 AlAs 具有极好的物理性质, 在技术上有广泛的应用. 因此近年来越来越多的人们开始关注其性质, 特别是高温高压特性. 像许多半导体材料一样, AlAs 在常压下具有四面体结构, 在高压下则会发生从闪锌矿结构(B3)到 NiAs(B8)或岩盐(B1)结构的相变. 但是实验研究和理论研究都表明, AlAs 的高压相变仍然存在着不确定性. 因此, 本文主要研究了 AlAs 的相变、结构性质以及高温高压特性.

根据第一性原理计算, 文献[1, 2]报道了 AlAs 的高压相可能是 B1 相或者 B8 相. Weinstein 等^[3]通过显微镜观察发现, 当压力为 12.3 GPa 时 AlAs 发生相变, 但是高压相的结构不确定. 在此后的几年里人们也开展了大量的实验来研究 AlAs 的相变, 直到 1994 年, Greene 等^[4]才在平衡相变压力为 7 ± 5 GPa 时首次观察到了从 B3 结构到 B8 结构的一级相变. 后来通过高压 X 射线衍射和电阻率测量技术探测到当压力为 14.2 GPa 时发生从 B3 结构到 B8 结构

的相变^[5]. 理论计算工作也同时展开^[6-14], 但是结果存在较大差异, 计算的 B3→B8 相变压力从 6.1 GPa^[6]到 9.15 GPa^[14], 并且理论上还预测到了实验上没有观测到的 B3→B1 相变, 相变压力从 7.4 GPa^[6]到 11.88 GPa^[14]. 高压下 B8 相的结构特征对于研究 AlAs 的相变具有重要意义, Greene 等^[4]通过实验研究发现, 在一定的压力范围内 B8 结构中的 c/a 基本上保持恒定, 这与 Liu 等^[6]的计算结果一致. Mujica 等^[11]的研究结果表明, 低压下 c/a 值趋于恒定, 高压下 c/a 值随着压力的增加而增大. 然而 Onodera 等^[5]却发现, c/a 值随着压力的增加而减小.

综上所述, 关于 AlAs 高压相变以及 B8 相结构性质的研究, 无论是实验上还是理论上都存在着较大的不确定性. 另外, 一些文献还报道了 AlAs 的能带结构、态密度以及光学性质等^[1, 13, 15], 但是关于 AlAs 的热动力学性质还未见报道. 因此, 本文主要是利用基于密度泛函理论(DFT)^[16, 17]的第一性原理全势能线性糕模轨函(full-potential linear-muffin-tin-orbital, 简记为 FP-LMTO)方法^[18]研究了 AlAs 的三种相(B1, B3 和 B8)的结构特征以及高压相变, 最后通

* 冲击波物理与爆轰物理重点实验室基金(批准号: 9140C67010106ZS75)、中国工程物理研究院科学技术发展基金重点项目(批准号: 2007A01004)和国家自然科学基金(批准号: 60436010)资助的课题.

† E-mail: whykx@126.com

过准谐德拜模型得到了 AlAs 的热动力学性质.

2. 模拟方法

我们利用基于 DFT 的 FP-LMTO 方法来研究 B1, B3 和 B8 相的 AlAs 结构性质. 交换关联作用选择广义梯度近似 (GGA)^[19]. 该方法中电子波函数按糕模分子轨道展开, 其势能函数和电荷密度函数以 Hankel 函数的线性组合来表示. 展开空间分成一个个糕模区和间隙区, 这些区域互不重叠. 所谓的糕模势就是在糕模内采用球对称势, 而间隙区的势场为一平均的常数势. 本文计算了 AlAs 在不同压力下的性质, 为了保证在计算过程中原子的糕模半径互不重叠, 对于 Al 原子和 As 原子的糕模半径我们没有设定固定的值, 而是根据程序本身计算的值设定. 不同压力下原子的糕模半径不同. 平面波截断能为 175 Ry. 布里渊区内的积分采用 Monkhorst-Pack 形式的特殊 k 点方法. 对于 AlAs 的三种结构, 即 B1, B3 和 B8, 我们分别选取不同的 k 点, 即 $5 \times 5 \times 5$, $6 \times 6 \times 6$, $7 \times 7 \times 7$, $8 \times 8 \times 8$, $9 \times 9 \times 9$ 以及 $10 \times 10 \times 10$, 计算了三种结构固定体积 (近似等于每种结构的平衡体积) 时体系的总能, 发现随着 k 点的增加三种结构的总能趋于稳定. 考虑到计算效率以及计算误差两方面的因素, 在计算中我们设定 k 点为 $8 \times 8 \times 8$, 此时的计算误差约为 5×10^{-5} Ry. 总能量差小于 10^{-5} Ry 时则认为达到自洽收敛.

为了研究 AlAs 的热力学性质, 我们使用了准谐德拜模型^[20], AlAs 的非平衡 Gibbs 函数 $G^*(V; P, T)$ 形式如下:

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(V; T). \quad (1)$$

这里 $E(V)$ 是 AlAs 每个原胞的总能量, P 和 V 分别是压强和体积, A_{vib} 是振动的 Helmholtz 自由能. 考虑

到准谐近似并使用声子态密度的德拜模型, A_{vib} 可用如下形式表示^[21, 22]:

$$A_{\text{vib}}(\Theta; T) = nk_{\text{B}} T \left[\frac{9}{8} \frac{\Theta}{T} + 3\text{li}(1 - e^{-\Theta/T}) - D(\Theta/T) \right], \quad (2)$$

其中 $\Theta(V)$ 是德拜温度, $D(\Theta/T)$ 是德拜积分, n 是每个原胞中包含的原子数. 对于各向同性的固体, Θ 可表示为^[21]

$$\Theta = \frac{\hbar}{k_{\text{B}}} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_{\text{s}}}{M}}, \quad (3)$$

其中 M 是每个原胞中分子的质量; B_{s} 是用来表示晶体压缩率的绝热体弹模量, B_{s} 可以表达为^[20]

$$B_{\text{s}} \simeq B(V) = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right); \quad (4)$$

σ 是 Poisson 比^[23]; $f(\sigma)$ 的表达式参阅文献 [24, 25]. 非平衡 Gibbs 函数 $G^*(V; P, T)$ 对体积求最小值, 即

$$\left(\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0. \quad (5)$$

通过 (5) 式我们就可以得到热状态方程, 且等温弹性模量 B_T 和热容 C_V 分别用如下形式表示:

$$B_T(P, T) = V \left(\frac{\partial^2 G^*(V; P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T}, \quad (6)$$

$$C_V = 3nk_{\text{B}} \left[4D(\Theta/T) - \frac{3\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} \right]. \quad (7)$$

3. 结果与讨论

AlAs 的三种结构 (B1, B3 和 B8) 如图 1 所示. 我们分别取不同的晶格常数计算相应的总能量 E 与体积 V 的关系, 结果如图 2 所示. Froyen 等^[1] 和 Liu 等^[6] 的计算结果显示 AlAs 的 B1 和 B8 结构对应的能量与体积关系基本上相同, 相同体积 B1 结构的能量稍高于 B8 结构的能量. 并且 Froyen 等^[1] 还报道

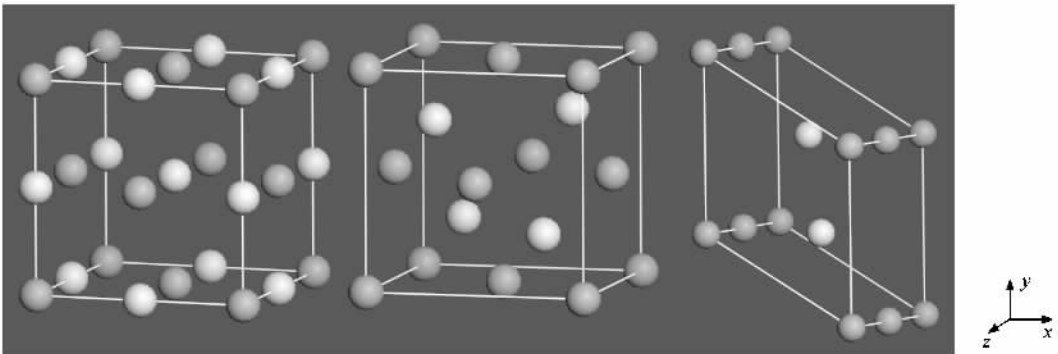


图 1 AlAs 的三种结构 (B1, B3 和 B8) 示意图. 深灰色小球表示 Al 原子, 浅灰色小球表示 As 原子.

了 B1 和 B8 结构的能量差小于 $1 \times 10^{-2} \text{ Ry}$, 这与我们通过 FP-LMTO 方法计算得到的能量差 $2.48 \times 10^{-3} \text{ Ry}$ 相符合. 我们计算的 B1 和 B8 这两种结构的平衡体积大约是实验测得的 B3 结构的平衡体积的 80%, 这与 Liu 等^[6]的结果一致. 将计算得到 AlAs 三种结构的总能量和体积通过 Birch-Murnaghan 状态方程^[26]进行拟合, 我们分别得到了这三种结构的晶格常数 $a, c/a$, 体弹模量 B_0 及其对压强的一阶导数 B'_0 , 如表 1 所列. 从表 1 可以看出, 我们计算的 B1 和 B3 结构的结构参数 a, B_0 以及 B'_0 和其他人的计算结果^[16-13]以及实验结果^[4, 5]相一致. 对于 B8 结构, 我们计算的 c/a 约为 1.598, 晶格常数 a 和 c 分别为 0.3766 和 0.6018 nm, 与实验结果^[4]符合非常好. 零压下的体弹模量 B_0 及其对压强的一阶导数^[4]分别为 84.9 GPa 和 4.29, 与实验结果^[4]一致.

表 1 AlAs 三种结构 (B1, B3 和 B8) 的晶格常数 a, c 和 c/a , 体弹模量 B_0 及其对压强的一阶导数 B'_0

	B3 相	B8 相	B1 相
$a/\text{\AA}$	5.759 ^a , 5.637 ^b , 5.647 ^b , 5.641 ^c , 5.678 ^d , 5.657 ^e , 5.59 ^f , 5.614 ^g , 5.626 ^h , 5.626 ⁱ , 5.632 ^j , 5.660 ^k	3.766 ^a , 3.724 ^b , 3.790 ^k	5.31 ^a , 5.218 ^b , 5.193 ^c
$c/\text{\AA}$	—	6.018 ^a , 5.911 ^b , 6.054 ^k	—
B_0/GPa	64.5 ^a , 75.2 ^b , 76.2 ^b , 74.1 ^c , 71.0 ^d , 74.0 ^e , 75.0 ^f , 74.7 ^g , 75.0 ^h , 75.0 ⁱ , 76.66 ^j , 74 ± 4 ^k , 72 ± 2 ^l	84.9 ^a , 93.3 ^b , 73.0 ± 7 ^k , 101 ± 26 ^l	79.8 ^a , 91.5 ^b
B'_0	3.88 ^a , 4.39 ^b , 4.36 ^b , 3.26 ^d , 5.0 ^e , 4.182 ^g , 4.3 ^h , 4.0 ⁱ , 3.808 ^j , 5.0 ± 1 ^k , 10.7 ± 1.4 ^l	4.29 ^a , 4.58 ^b , 4.6 ± 0.7 ^k , 4 ^l	4.68 ^a , 4.3 ^b
c/a	—	1.598 ^a , 1.592 ^b , 1.597 ± 0.008 ^k , 1.6 ^l	—

^a本工作, ^b文献 [6], ^c文献 [1], ^d文献 [7], ^e文献 [8], ^f文献 [9], ^g文献 [10], ^h文献 [11], ⁱ文献 [12], ^j文献 [13], ^k文献 [4], ^l文献 [5]

如图 2 所示, 我们分别作出了 B3 和 B8 以及 B3 和 B1 结构的 $E-V$ 曲线的公切线, 从而得到其对应的相变压力 P_i , 结果如表 2 所列. 我们计算得到的 B3→B8 相变压力 P_i 为 5.44 GPa, 与实验结果^(7 ± 5 GPa)^[4]和其他计算结果^[6, 11, 13, 14]基本一致, 但是它们都小于文献 [5] 的实验值 (14.2 GPa). 到目前为止, 实验上还没有观察到 B3→B1 相变, 为了与其他计算结果相对比, 在表 2 中同时也列出了 B3→B1 的相变压力.

表 2 AlAs 发生 B3→B8 和 B3→B1 相变的压力 (单位: GPa)

相变	B3→B8	B3→B1
本工作	5.44	6.46
实验	7 ± 5 ^a , 14.2 ^b	—
计算	6.1 ^c , 7.12 ^d , 9.15 ^d , 6.68 ^e , 7 ^f	7.4 ^g , 8.25 ^d , 11.88 ^d , 7.6 ^g , 7.6 ^h , 9.0 ⁱ

^a文献 [4], ^b文献 [5], ^c文献 [6], ^d文献 [14], ^e文献 [13], ^f文献 [11], ^g文献 [1], ^h文献 [7], ⁱ文献 [2]

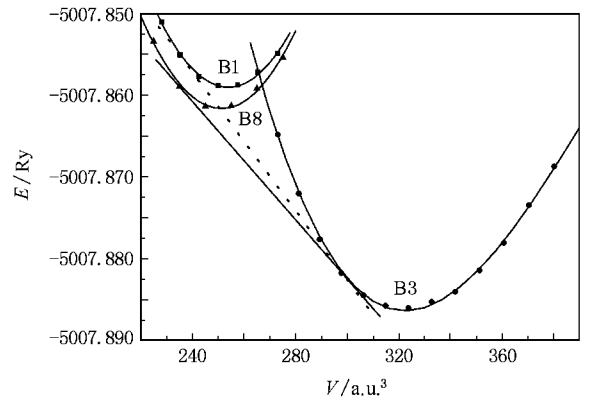


图 2 三种结构 AlAs 的总能量 E 与体积 V 的关系曲线是通过拟合 Birch-Murnaghan 状态方程得到, 直线和点线分别是 B3-B8 结构和 B3-B1 结构的能量体积曲线的公切线, 其中 B3→B8 和 B3→B1 的相变压强分别为 5.44 和 6.46 GPa

对于 B8 结构的 AlAs, 我们详细计算了不同压力下的 c/a . 首先给定体积 V , 计算一系列不同的 c/a 对应的结构总能量 (给定 c/a 后可以得到对应的一系列不同的 a 和 c 的值), 总能量最小值对应的 c/a 就是我们所计算的固定体积所对应的 c/a . 根据此方法, 我们得到了 c/a 随 V/V_0 的变化关系 (V_0 是实验测得 B3 结构的平衡体积) 结果如图 3 所示. 图 3 中点线是我们将计算的结果在两个不同的体积范围内进行线性拟合, 即 $0.4V_0-0.7V_0$ 和 $0.7V_0-1.05V_0$. 结果显示当 V/V_0 为 0.7—1.05 时, c/a 基本上保持恒定 (仅有约 0.2% 的波动); 当 V/V_0 为 0.4—0.7 时, c/a 随着 V/V_0 的减小而近似线性地增大. Liu 等^[6]计算得到, 当 V/V_0 为 0.7—0.86 时, c/a 基本上保持恒定 (约有 0.7% 的波动), 这与我们的计算结果一致, 但是 c/a 的值低于实验值

(1.597)⁴¹. 为了对比 c/a 随 V/V_0 的变化关系, 在图 3 中我们也给出了 Mujica 等^[11]的计算结果. 从图 3 容易发现当 V/V_0 为 0.85—0.95 时, V/V_0 趋于一常数 1.575, 这比我们的计算值和实验值都小, 但是定性上与我们的计算结果和文献 6 的结果一致. 高压下, 即 V/V_0 为 0.5—0.75 时, c/a 随着 V/V_0 的减小而近似线性地增大, 与我们的结果相符合. c/a 随着 V/V_0 的这种变化关系说明低压下沿 c 轴和 a 轴压缩的容易程度是一样的, 随着压力的增大, 沿 c 轴比沿 a 轴更难压缩.

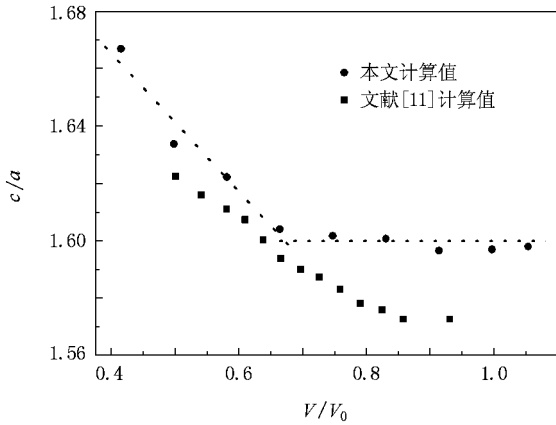


图 3 B8 结构 AlAs 的结构参数 c/a 随相对体积 V/V_0 的变化关系 V_0 是实验测得的 B3 结构零压下的体积

通过拟合 Birch-Murnaghan 状态方程^[26]我们得到了压力在 0—50 GPa 范围内 B3 和 B8 结构的 AlAs 状态方程, 结果如图 4 所示. 图 4 中还给出了实验测得的 AlAs 状态方程^[4]和 Amrani 计算的状态方程^[13], 其中 V_0 是实验测得的 B3 结构原胞体积. 从图 4 可以看出, 两种结构的相对体积 V/V_0 随压强 P 增加而下降, 并且本文计算和 Amrani 计算的状态方程与实验上测得的状态方程定性上的变化趋势是一致的, 但是 Amrani 计算的状态方程无论是 B3 结构还是 B8 结构, 同样的压强下相对体积 V/V_0 的值均小于实验值, 而我们计算的 B3 结构在同样的压强下相对体积 V/V_0 的值大于实验值, 但是 B8 结构的 V/V_0 随压强 P 的变化关系与实验结果符合很好. 另外, 在相同的压强下 B8 结构的相对体积要小于 B3 结构的相对体积, 这就表明 B8 结构要比 B3 结构更容易压缩.

利用准谐德拜模型我们得到了常温下三种结构的 AlAs 体弹模量 B 随压力 P 的变化关系, 结果如图 5 所示. 结果显示 B1, B3 和 B8 三种结构的体弹模

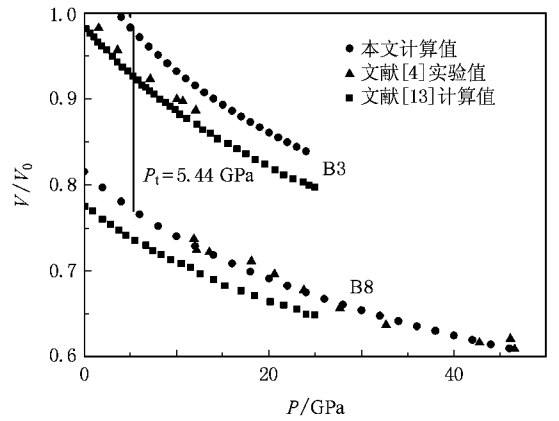


图 4 B3 和 B8 结构 AlAs 的相对体积 V/V_0 与压强 P 的函数关系, 其中 B3→B8 的相转变压强为 5.44 GPa

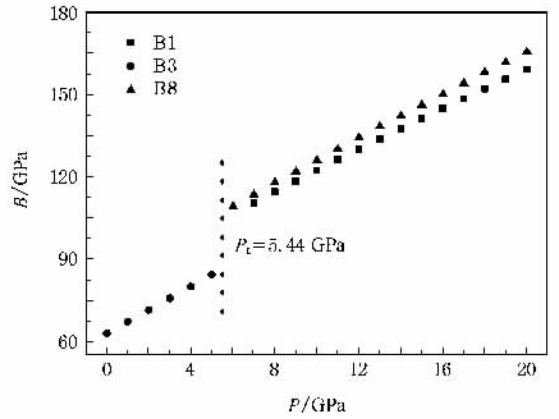


图 5 B1, B3 和 B8 结构 AlAs 的体弹模量 B 随压强 P 的变化关系, 其中 B3→B8 的相转变压强为 6.46 GPa

量均随压力的增大而线性地增大. 同样压力下 B1 结构的体弹模量要略小于 B8 结构的体弹模量. 图 6 是通过准谐德拜模型计算的 B3 和 B8 结构的 AlAs

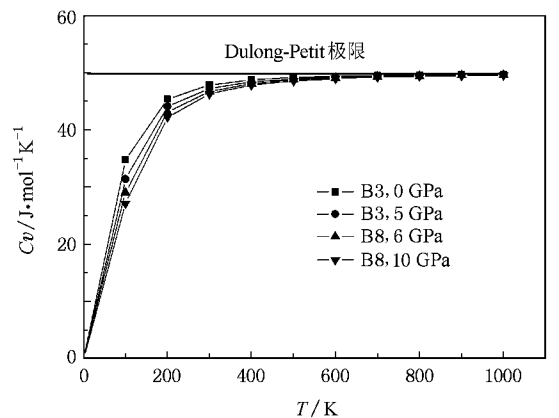


图 6 B3 和 B8 结构的 AlAs 在不同压强下热容与温度的关系

在不同压强下热容与温度的关系. 在 0—200 K 之间, 热容随温度增加而剧烈上升. 当温度继续升高时, 热容上升的程度会变慢. 当温度增加到一个比较大的值后, 热容基本趋近于一个极限值, 此值即为所有固体在高温条件下所要遵循的 Dulong-Petit 值 ($6N_A k_B \approx 49.90 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). 从图 6 还可以看出, 当温度低于 600 K 时, 由于非谐德拜模型近似, 温度压强都会影响热容; 在较高压强和较高温度时, 由于非谐效应的影响, 热容几乎接近 Dulong-Petit 值.

4. 结 论

本文利用基于 DFT 的 FP-LMTO 方法研究了 B1, B3 和 B8 结构的 AlAs 结构性质、高压相变以及热力学性质. 得到的这三种结构的晶格常数 a , c/a , 体弹模量 B_0 及其对压强的一阶导数 B'_0 与实验值以及其他的计算结果基本一致. 对 B3-B8 和 B3-

B1 结构的能量体积曲线做公切线, 得到了发生 B3 \rightarrow B8 相变的压力为 5.44 GPa, 与实验结果 (7 ± 5 GPa) 和其他计算结果基本上一致. 另外, 虽然实验上还没有观察到 B3 \rightarrow B1 相变, 为了与其他计算结果相对比, 我们预测到 B3 \rightarrow B1 相变压力为 6.46 GPa, 与他人的计算结果相符. 同时我们还详细计算了高压下 B8 相的结构性质, 结果显示当 V/V_0 为 0.7—1.05 时, c/a 基本上保持恒定 (仅有约 0.2% 的波动); 当 V/V_0 为 0.4—0.7 时, c/a 随着 V/V_0 的减小而近似线性地增大. 通过状态方程拟合, 我们得到了 AlAs 在 0—50 GPa 范围内的相对体积 V/V_0 与压强 P 的函数关系, B8 相的状态方程与实验结果符合很好. 最后利用准谐德拜模型我们得到了常温下 B1, B3 和 B8 三种结构的 AlAs 体弹模量 B 随压力 P 的变化关系, 即这三种结构的体弹模量均随压力的增大而线性地增大. 同时还得到了 B3 和 B8 结构的 AlAs 在不同压强下热容与温度的关系.

- [1] Froyen S, Cohen M L 1983 *Phys. Rev. B* **28** 3258
- [2] Martin R M 1987 *Proceedings of the Eighteenth International Conference on the Physics of Semiconductors* (Singapore: World Scientific) p639
- [3] Weinstein B A, Hark S K, Burnham R D, Martin R M 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 781
- [4] Greene R G, Luo H, Li T, Ruoff A L 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 2045
- [5] Onodera A, Mimasaka M, Sakamoto I, Okumura J 1999 *J. Phys. Chem. Solids* **60** 167
- [6] Liu G C, Lu Z W, Klein B M 1995 *Phys. Rev. B* **51** 5678
- [7] Zhang S B, Cohen M L 1987 *Phys. Rev. B* **35** 7604
- [8] Wei S, Ferrira L G, Zunger A 1989 *Phys. Rev. B* **40** 8240
- [9] Chetty N, Munoz A, Martin R M 1989 *Phys. Rev. B* **40** 11934
- [10] Wang S Q, Ye H Q 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 9579
- [11] Mujica A, Needs R J, Munoz A 1995 *Phys. Rev. B* **52** 8881
- [12] Mujica A, Rodriguez-Hernandez P, Radescu S 1999 *Phys. Stat. Sol. B* **211** 39
- [13] Amrani B 2006 *Superl. Microst.* **40** 65
- [14] Cai J, Chen N X 2007 *Phys. Rev. B* **75** 174116
- [15] Wang R Z, Huang M C 1990 *Acta Phys. Sin.* **39** 282 (in Chinese) [王仁智、黄美纯 1990 物理学报 **39** 282]
- [16] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- [17] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [18] Wills J M, Eriksson O, Alouani M, Price D L 2000 *Electronic Structure and Physical Properties of Solids* (Berlin: Springer) p148
- [19] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [20] Blanco M A, Francisco E, Luana V 2004 *Comput. Phys. Commun.* **158** 7
- [21] Blanco M A, Martin Pendas A, Francisco E, Recio J M 1996 *J. Mol. Struct.* **368** 245
- [22] Florez M, Recio J M, Francisco E, Blanco M A, Pendas A M 2002 *Phys. Rev. B* **66** 144112
- [23] Poirer J P 1991 *Introduction to the Physics of the Earth's Interior* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [24] Francisco E, Recio J M, Blanco M A, Martion Pendas A 1998 *J. Phys. Chem.* **102** 1595
- [25] Francisco E, Blanco M A, Sanjurjo G 2001 *Phys. Rev. B* **63** 94107
- [26] Birch F 1947 *Phys. Rev.* **71** 809

First-principles studies of the phase transition and thermodynamic properties of AIAs^{*}

Wang Hai-Yan^{1,2)†} Cui Hong-Bao¹⁾ Li Chang-Yun¹⁾ Li Xu-Sheng¹⁾ Wang Kuang-Fei¹⁾

¹⁾ School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

²⁾ Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

(Received 22 December 2008; revised manuscript received 3 April 2009)

Abstract

We have investigated the phase transition, the structural and the thermodynamic properties of AIAs in three crystallographic structures, i. e. B3 (zinc blende), B1 (rocksalt), and B8 (nickel arsenide), at high pressures by using the full-potential linearized muffin-tin orbital scheme in the framework of density functional theory. By taking the common tangent to the energy-volume curves of B3-B8 and B3-B1 structures, we obtain a pressure of about 5.44 GPa for the transition from B3 to B8 and forecast a transition pressure of about 6.46 GPa for the transition from B3 to B1. We have also investigated the structural properties of B8 under high pressures, the results show that c/a ratio keeps nearly constant ($\sim 0.2\%$ fluctuation) when $V/V_0 \approx 0.7-1.05$; c/a ratio increases linearly with the value of V/V_0 decreasing when $V/V_0 \approx 0.4-0.7$. The relation between relative volume V/V_0 and pressure P is obtained by fitting equation of state (EOS), and the EOS of B8 accords well with measurements. Finally according to quasi-harmonic Debye model the dependences of bulk module B on pressure P and heat capacity C_V on temperature T under different pressures are successfully obtained.

Keywords : phase transition, thermodynamic properties, first-principles

PACC : 6250, 0570, 7115A

^{*} Project supported by the Foundation of State Key Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, China (Grant No. 9140C67010106ZS75), the Key Program of the Science and Technology Development Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 2007A01004) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60436010).

[†] E-mail : whyxs@126.com