

# 高压下 CaPo 弹性性质和热力学性质的第一性原理研究

李晓凤<sup>†</sup> 刘中利 彭卫民 赵阿可

(洛阳师范学院物理与电子信息学院, 洛阳 471022)

(2011年1月20日收到; 2011年3月18日收到修改稿)

利用密度泛函理论的平面波赝势方法预测研究了 CaPo 从岩盐结构 (*B1* 结构) 到氯化铯结构 (*B2* 结构) 的相变以及 *B1* 结构 CaPo 高压下的弹性性质以及热力学性质等. 通过等焓原理发现 *B1* → *B2* 的相变压力为 22.8 GPa. 同时计算了 *B1* 结构 CaPo 高压下的弹性常数以及剪切模量、杨氏模量等相关弹性参数, 结果发现当压力超过 20 GPa 时, *B1* 结构 CaPo 开始不稳定了, 这和等焓原理所得结果相符合. 最后通过 Debye 模型成功获取了 *B1* 结构 CaPo 在高温高压下的热力学性质, 如包括熵、Debye 温度、Grüneisen 参数、比热容以及热膨胀系数等.

**关键词:** 相变, 弹性性质, 热力学性质, CaPo

**PACS:** 65.40.-b, 71.15.Mb, 62.20.de

## 1. 引言

II - VI 族碱性化合物在发光二极管和激光二极管等方面的广泛应用<sup>[1]</sup>, 使得半导体  $AX$  ( $A = \text{Be, Mg, Ca, Ba}; X = \text{S, Se, Te, Po}$ ) 引起了很多学者的广泛兴趣. 自从 Haase 等人<sup>[2]</sup> 利用实验证实了 ZnSe 可以制作青绿激光发射器后, 理论上已有很多相关的比如第一性原理对<sup>[3-5]</sup> 金属 (Zn, Cd, Be) 硫化物的高压性质研究的报道. 因此对这些硫化物的研究期待能形成新的 II-VI 族化合物, 成为众所周知的 III-V 族半导体的替代品, 可制作各种电学和光学器件. 另外, VI 族元素经历从非金属 (O) 到金属 (Po) 过渡, 因此 II - VI 族金属化合物是其他硫化物化学键类型的研究的理想类似体系. 而钙的硫化物  $\text{CaX}$  ( $X = \text{S, Se, Te, Po}$ ) 引起了很多学者的兴趣, 对  $\text{CaX}$  ( $X = \text{S, Se, Te}$ ) 的结构相变以及电学、光学性质进行了研究<sup>[6-11]</sup>.  $\text{CaX}$  化合物属于闭壳层离子体系, 在常温常压下具有四面体结构, 高压下会发生从岩盐结构 (*B1* 结构) 到氯化铯结构 (*B2* 结构) 的相变. 在高压下,  $\text{CaX}$  ( $X = \text{S, Se, Te}$ ) 发生结构相变的压力分别为 40 GPa, 38 GPa 和 33 GPa<sup>[12]</sup>.

近几年来, 已经有一些实验以及理论对  $\text{CaX}$  进行了研究. 在实验方面, Luo 等人<sup>[12]</sup> 利用 X 射线衍射方法对  $\text{CaS, CaSe, CaTe}$  的结构性质进行了研究, 结果发现在高压下它们从 NaCl 结构转化为 CsCl 结构. 随后, 有人同样利用 X 射线衍射得到了  $\text{CaTe}$  的结构相变和状态方程<sup>[13]</sup>. 同时理论上对  $\text{CaX}$  ( $X = \text{S, Se, Te}$ ) 进行了很多研究<sup>[14-18]</sup>. Charifi 等人<sup>[14]</sup> 利用全势缀加平面波的方法 (FP-LAPW) 研究了  $\text{CaX}$  高压下的结构相变和电子性质, 发现  $\text{CaX}$  ( $X = \text{S, Se, Te}$ ) 从 *B1* 结构转变为 *B2* 结构的压力分别为 37 GPa, 34 GPa, 30 GPa.  $\text{CaX}$  ( $X = \text{S, Se, Te}$ ) 高压下的结构相变以及电子性质通过第一性原理计算方法 (FP-LMTO) 得到<sup>[15]</sup>; Cortona 等人利用从头算方法研究了  $\text{CaX}$  的黏结性<sup>[16]</sup>. 后来  $\text{CaX}$  ( $X = \text{S, Se, Te}$ ) 的弹性常数通过赝势的模型<sup>[17]</sup> 和紧束缚近似<sup>[18]</sup> 得到. 虽然理论和实验对钙的硫化物  $\text{CaX}$  进行了很多研究, 但还有一些问题有待解决. 特别是到目前为止, 无论是理论还是实验几乎还没有相关文献对 CaPo 高压下的性质进行研究. CaPo 在常压下具有岩盐结构<sup>[19]</sup>, 和  $\text{CaTe}$  的结构类似, 可通过元素间的直接反应得到, 是一种金属之间形成的离子化合物, 其中 Ca 是 +2 价, Po 是 -2 价 (和  $\text{PoCl}_2$  中的 Po

<sup>†</sup> E-mail: lxfjy@126.com

的成键方式不同,此化合物中 Po 是 +2 价)。

众所周知,固体材料的弹性性质在地球物理学和材料研究等各个方面都发挥着重要的作用. 因为弹性性质和材料的基本性质相关,比如说状态方程,比热,热膨胀以及 Grüneisen 参数、熔点等. 研究材料的弹性性质对固体的实际应用和力学特性的了解都具有非常重要的意义. 因此研究 CaPo 的高压相变、弹性性质以及热力学性质不仅可以了解 CaPo 高压下的力学特性,而且弥补了钙的硫化物高压数据的缺失,综上所述,我们很有必要对于 II - VI 族 Po 的化合物进行深入研究.

因此本文将利用密度泛函理论(DFT)平面波赝势的方法预测 CaPo 的 B1, B2 的结构相变,同时得到 B1 相高压下的弹性性质,并利用 Debye 模型研究 CaPo 高温高压下的热力学性质.

## 2. 理论模拟和计算方法

### 2.1. 计算方法

我们在计算中采用了基于密度泛函理论的平面波赝势的方法<sup>[20,21]</sup>. 电子间的交换关联作用选择了广义梯度近似(GGA-PBE)<sup>[22]</sup>, 离子实和价电子之间的相互作用采用了 Vanderbilt 超软赝势<sup>[23]</sup>. 所使用的离子的电子组态为 Ca3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>4s<sup>2</sup> 和 Po 6s<sup>2</sup>6p<sup>4</sup>; 布里渊区积分采用 Monkhorst-pack 方法<sup>[24]</sup>, 对布里渊区进行采样所使用的  $k$  点为  $10 \times 10 \times 10$ . 为了消除 pulay-stress 的影响,计算中采用有限基组校正,平面波基函数的截断能量取为 800 eV (对于更大的  $k$  点取样  $12 \times 12 \times 12$  和截断能量 1000 eV 进行测量,发现结果变化不大); 计算的总能偏差小于  $1.0 \times 10^{-8}$  eV/atom 时,认为达到自洽收敛. 而在几何优化中,采用的是 BFGS 算法,达到收敛的标准被设置为:原子的能量偏差小于  $5 \times 10^{-7}$  eV/atom, 最大应力偏差小于 0.01 GPa, 最大位移偏差小于  $1 \times 10^{-5}$  Å.

### 2.2. 弹性常数

形变晶体的单胞内能  $E(V, \varepsilon)$  可以在其形变前晶体内能  $E(V_0, 0)$  的基础上展开为应变张量  $\varepsilon$  的级数,即 Taylor 展开式  $E(V, \delta)$  可以表示为<sup>[25]</sup>

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left[ \sum_i \tau_i \xi_i \delta_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} C_{ij} \delta_i \xi_i \delta_j \right], \quad (1)$$

其中  $V_0$  是形变前单胞体积. 对于立方结构 CaPo 来说,它具有三个独立的弹性常数,即  $C_{11}, C_{12}, C_{44}$ .

对于立方结构 CaPo 来说,体模量  $B$  和剪切模量  $G$  表示为<sup>[26]</sup>

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3, \\ G = (G_V + G_R)/2, \quad (2)$$

其中  $G_V = (2C_S + 3C_{44})/5$ ,  $G_R = 15 \times (6/C_S + 9/C_{44})^{-1}$ ,  $C_S = (C_{11} - C_{12})/2$ ,  $G_V$  和  $G_R$  分别是 Voigt, Reuss 剪切模量.

泊松系数  $\nu$  可以通过横向 ( $\varepsilon_{\text{trans}}$ ) 和轴向应变 ( $\varepsilon_{\text{axial}}$ ) 的比值来定义,即

$$\nu = - \frac{\varepsilon_{\text{trans}}}{\varepsilon_{\text{axial}}}. \quad (3)$$

因此多晶的杨氏模量  $E$  和泊松系数  $\nu$  通过弹性常数定义为

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \\ \nu = \frac{3B - E}{6B}. \quad (4)$$

对于立方晶体来说,固体的机械稳定性可以由下面关系来判定<sup>[27]</sup>:

$$\tilde{C}_{44} > 0, \tilde{C}_{11} > |\tilde{C}_{12}|, \tilde{C}_{11} + 2\tilde{C}_{12} > 0, \quad (5)$$

其中  $\tilde{C}_{\alpha\alpha} = C_{\alpha\alpha} - P (\alpha = 1, 4)$ ,  $\tilde{C}_{12} = C_{12} + P$ .

Kleinmann 参数是描述阳离子和阴离子相对位置的重要物理量,利用下面的关系可得到<sup>[28,29]</sup>:

$$\xi = \frac{C_{11} + 8C_{12}}{7C_{11} + 2C_{12}}. \quad (6)$$

### 2.3. 热力学性质

为了研究 CaPo 的热力学性质,本文采用了 Debye 模型<sup>[30]</sup>

$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(\Theta(V); T)$  (7) Gibbs 函数简化为体积、压强和温度的函数. 其中  $E(V)$  为晶体的总能量,  $P$  和  $V$  分别为压强和体积,  $\Theta(V)$  是 Debye 温度,  $A_{\text{vib}}$  为 Helmholtz 振动自由能,其表达式可写为下列形式<sup>[31,32]</sup>:

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

其中  $\Theta(V)$  是 Debye 温度,  $n$  是分子式中原子的个数. Debye 温度可以由下面公式得到:

$$\Theta = \frac{h}{K} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}}, \quad (9)$$

其中  $M$  是 CaPo 每个原胞中分子的质量,  $f(\sigma)$  的表达式由文献[31]给出 ( $\sigma$  表示泊松比 0.25),  $B_s$  是用来表示晶体压缩率的绝热体模量<sup>[30]</sup>. 而非平衡 Gibbs 函数  $G^*(V; P, T)$  对体积求最小值, 即

$$\left(\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V}\right)_{P, T} = 0. \quad (10)$$

通过方程(8)可以得到 CaPo 的熵  $S$ 、热容  $C_v$  以及热膨胀系数  $\alpha$  分别用如下形式表示:

$$S_D(T, V) = 3nk_B \left[ \frac{4}{3} D\left(\frac{\Theta}{T}\right) - \ln(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}}) \right], \quad (11)$$

$$C_v = 3nK \left[ 4D\left(\frac{\Theta}{T}\right) - \frac{3\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} \right], \quad (12)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_v}{B_T V}, \quad (13)$$

其中  $\gamma$  为 Grüneisen 参数,

$$\gamma = - \frac{d \ln \Theta(V)}{d \ln V}. \quad (14)$$

利用上述方法, 我们已经成功的得到了一些固体材料的热力学性质<sup>[33-38]</sup>.

### 3. 结果和讨论

对于 CaPo 的  $B1$  和  $B2$  结构来说, 分别取不同的晶格参数, 通过计算得到体系的总能量  $E$  和相对应的原胞体积  $V$ , 把两种结构的  $E - V$  数据通过 Birch-Murnaghan 状态方程<sup>[39]</sup> 进行拟合, 从而得到  $B1, B2$  相的晶格常数  $a$ , 体弹模量  $B$  以及其对压强的一阶偏导  $B_0'$ , 该结果列于表 1. 同时  $B1$  和  $B2$  结构的弹性常数同样也列于表 1. 从表 1 中可以看出, 所计算的  $B1$  相晶格参数  $a$  和实验值<sup>[19]</sup> 符合得很好. 但遗憾的是, 目前为止 CaPo 的  $B1$  和  $B2$  相的其他结构参数还没有相关报道, 因此表 1 中我们列出了 BaPo<sup>[40]</sup> 和 CaTe<sup>[12]</sup> 的相关参数来进行对比.

表 1 CaPo( $B1$  和  $B2$  结构)的晶格常数  $a$ , 体弹模量  $B$  及其对压强的一阶偏导  $B_0'$ , 弹性常数  $C_{ij}$  以及相变压力  $P_T$

	$a/\text{\AA}$	$B/\text{GPa}$	$B_0'$	$C_{11}/\text{GPa}$	$C_{12}/\text{GPa}$	$C_{12}/\text{GPa}$	$P_T/\text{GPa}$
$B1$ 相	本工作	4.587	34.6	3.49	64.7	10.4	22.8
	实验值 <sup>[19]</sup>	4.606					
	BaPo <sup>[40]</sup>	5.032	32.19	4.52	81	7	4
	CaTe <sup>[12]</sup>	4.389	44.03	4.30	97.42	17.33	23.99
$B2$ 相	本工作	3.976	38.4	3.39	120	11	7
	BaPo <sup>[40]</sup>	4.220	36.15	4.46	82	13	12
	CaTe <sup>[12]</sup>	3.810	49.06	4.80	111.27	17.95	26.08

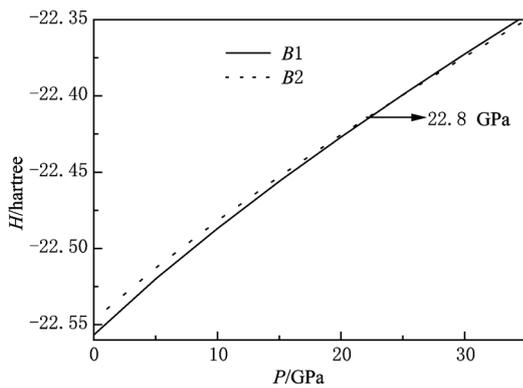


图 1  $B1, B2$  结构 CaPo 的焓随压力的变化关系 (1 hartree = 27.21 eV)

为了研究 CaPo 的相变, 我们计算了  $B1$  和  $B2$  结构的焓, 根据零温下相变焓相等原理得到  $H = E + PV$ , 如果两种结构的焓相等, 则相对应的压强也相等. CaPo 的  $B1$  和  $B2$  结构的焓与压力的关系如图 1 所示, 由图可知, CaPo 的  $B1 \rightarrow B2$  的相变发生在

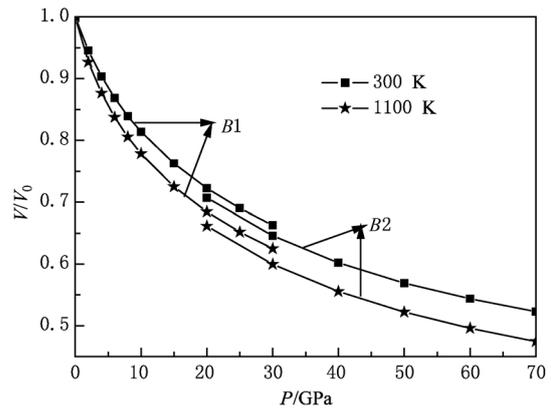


图 2  $B1, B2$  结构 CaPo 不同温度下体积比随压力的变化关系

22.8 GPa, 所得相变压力列于表 1 中, 所得的相变压力符合  $\text{CaX}$  相变压力的范围<sup>[12]</sup>. 考虑到 CaPo 的结构相变, 我们利用 Debye 模型得到了 CaPo 的  $B1$  和  $B2$  结构温度在 300 K, 1100 K 的相对体积  $V/V_0$  与压强  $P$  的关系 (见图 2), 其中  $V_0$  是零压下的体积,

同样在高温下没有实验和理论数据进行对比. 从图 2 中可以看出在同一温度下两种结构的相对体积随压力的增大而减小, 在高温下相对体积和压力的关系变得更陡, 说明了高温下 CaPo 更容易压缩.

在表 2 中, 我们计算了 B1 结构 CaPo 高压下的弹性常数  $C_{11}, C_{12}, C_{44}, B, G$  以及相关参数剪切模量  $C_s$ , 杨氏模量  $E$ , Kleinmann 参数  $\zeta$  以及泊松比率  $\nu$ . 但到目前为止, 理论和实验上我们还没有发现相关文献对 CaPo 的弹性性质进行报道, 因此对 B1 相 CaPo 高压下的弹性性质进行预测, 对以后的实验和理论研究都具有重要的意义. 在图 3(a) 中我们给出了 B1 结构 CaPo 弹性常数  $C_{ij}$ 、体模量  $B$  以及剪切模量  $C_s$  随压力的变化关系. 从表 2 中可以看出, 弹性常数  $C_{11}, C_{12}, C_{44}, B, G, E, C_s$  以及泊松比率  $\nu$  随压力的增加而增大, 其中  $C_{11}, C_s$  和体模量  $B$  随压力变化较快, 而  $C_{44}, C_{12}$  则变化比较缓慢. 而 Kleinmann 参数  $\zeta$  随着压力的增加而减小, 表明了高压下 Ca 离子和 Po 离子之间的距离更加接近. 当压力超过 20 GPa 时, 发现弹性常数不再满足方程 (5). 图 3(b)

给出了  $\tilde{C}_{44}$  与压力之间的关系, 表明了当压力达到 20GPa 时  $\tilde{C}_{44} = 0$ , 说明了 B1 相 CaPo 超过 20GPa 时就不稳定了, 这和通过等焓原理得到的相变压力 22.8GPa 相符合.

利用准谐德拜模型我们在表 3 中列出了 B1 相 CaPo 在不同温度 (300 K, 600 K, 900 K, 1100 K) 不同压力 (0 GPa, 5 GPa, 10 GPa, 15 GPa) 下的熵  $S$ , Debye 温度  $\Theta_D$  以及 Grüneisen 参数  $\gamma$ . 从表中可以看出, 当温度保持不变时, 熵  $S$  和 Grüneisen 参数  $\gamma$  随着压力的增大而减小, 而德拜温度则与压力成正比, 随压力的升高而升高. 当压力从 0 增加到 22 GPa 时, 温度为 300 K, 600 K, 900 K 和 1100 K 时, 熵  $S$  依次减小 48.54%, 22.19%, 20.21% 和 19.69%; Grüneisen 参数  $\gamma$  分别减小了 24.78%, 26.51%, 28.50% 和 30.12%; 相应的德拜温度分别升高了 72.01%, 77.58%, 84.44% 和 90.12%. 随着压力的升高, 熵  $S$  低温下比高温下减小的更加迅速, Grüneisen 参数  $\gamma$  与熵的变化相反, 高温下减小的更快. 而德拜温度  $\Theta_D$  在高温下比低温下增加的更快.

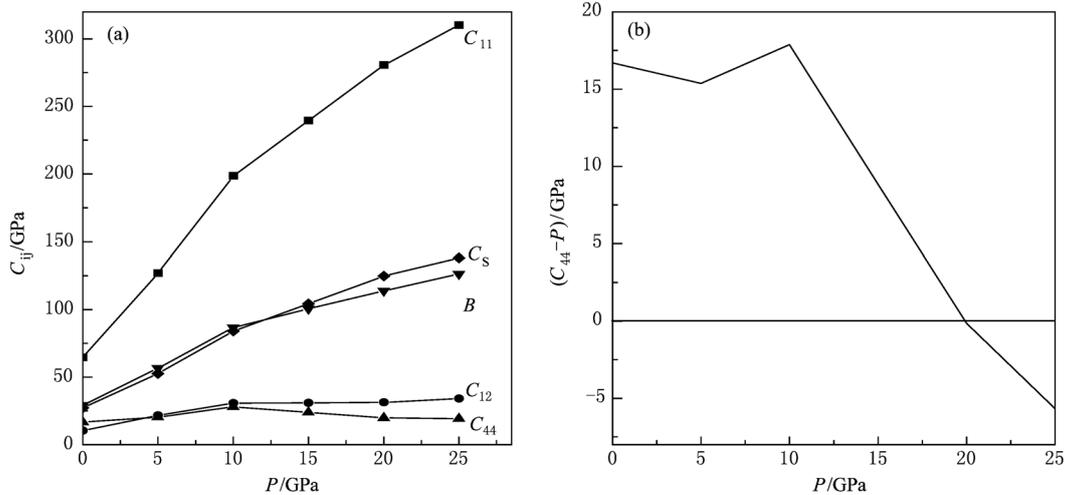


图 3 B1 结构 CaPo 高压下的 (a) 弹性模量 (b) 机械稳定性

表 2 B1 结构 CaPo 高压下的弹性模量

$P$	$C_{11}/\text{GPa}$	$C_{12}/\text{GPa}$	$C_{44}/\text{GPa}$	$B/\text{GPa}$	$G/\text{GPa}$	$C_s/\text{GPa}$	$E/\text{GPa}$	$\nu$	$\zeta$
0	64.7	10.4	16.7	29.1	20.3	27.1	49.4	0.216	0.312
5	126.8	21.7	20.4	56.7	30.1	52.6	76.8	0.274	0.322
10	198.7	30.7	27.9	86.7	44.2	84.0	113.3	0.282	0.306
15	239.5	31.0	23.82	100.4	45.2	104.3	118.0	0.304	0.280
20	280.6	31.3	19.9	113.8	45.8	124.7	121.3	0.322	0.262
25	310.3	34.1	19.3	126.2	48.2	138.0	128.2	0.331	0.260

热膨胀系数  $\alpha$  随温度压力的关系变化如图 4 所示,从图中可以看出,在温度一定时,热膨胀系数  $\alpha$  随压力的增加急剧减小. 在零压下,热膨胀系数在低温下(小于 300 K)随温度几乎成指数形式增加,而在高温下逐渐成线性变化. 当压力增大时,热膨胀系数随温度变化比较缓慢,特别是在高温下变化更小. 在高温下时,当压力超过 15 GPa 时,我们发现热膨胀系数  $\alpha$  在 300 K 和 1100 K 时非常接近. 这说

明高温高压下热膨胀系数随温度变化很小. 图 5 显示了不同压强下 B1 结构 CaPo 的热容  $C_V$  随温度的变化曲线. 从图中可以看出,在温度小于 300 K 时,热容随温度急剧增加,当温度超过 300 K 时,热容变化较为缓慢. 在高温高压下由于非谐效应的影响,热容值接近于 Dulong-Petit 极限  $C_V = 6Nk$  ( $\approx 49.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

表 3 B1 结构 CaPo 在不同温度压力下的熵  $S/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ , Debye 温度  $\Theta_D/\text{K}$  以及 Grüneisen 参数  $\gamma$

$T$	$P$	0	5	10	15	20	22
300	$S$	91.846	81.594	75.226	70.587	66.934	47.267
	$\Theta_D$	182.220	224.850	256.520	282.600	305.150	313.440
	$\gamma$	1.840	1.626	1.519	1.450	1.401	1.384
600	$S$	128.103	116.716	109.868	104.917	101.031	99.682
	$\Theta_D$	174.950	220.080	252.740	279.380	302.290	310.680
	$\gamma$	1.890	1.645	1.530	1.458	1.406	1.389
900	$S$	150.621	137.986	130.749	125.576	121.576	120.185
	$\Theta_D$	166.890	215.120	248.820	276.030	299.310	307.820
	$\gamma$	1.951	1.666	1.542	1.466	1.413	1.395
1100	$S$	162.446	148.774	141.264	135.976	131.874	130.461
	$\Theta_D$	160.890	211.690	246.160	273.760	297.310	305.880
	$\gamma$	2.002	1.681	1.551	1.472	1.417	1.399

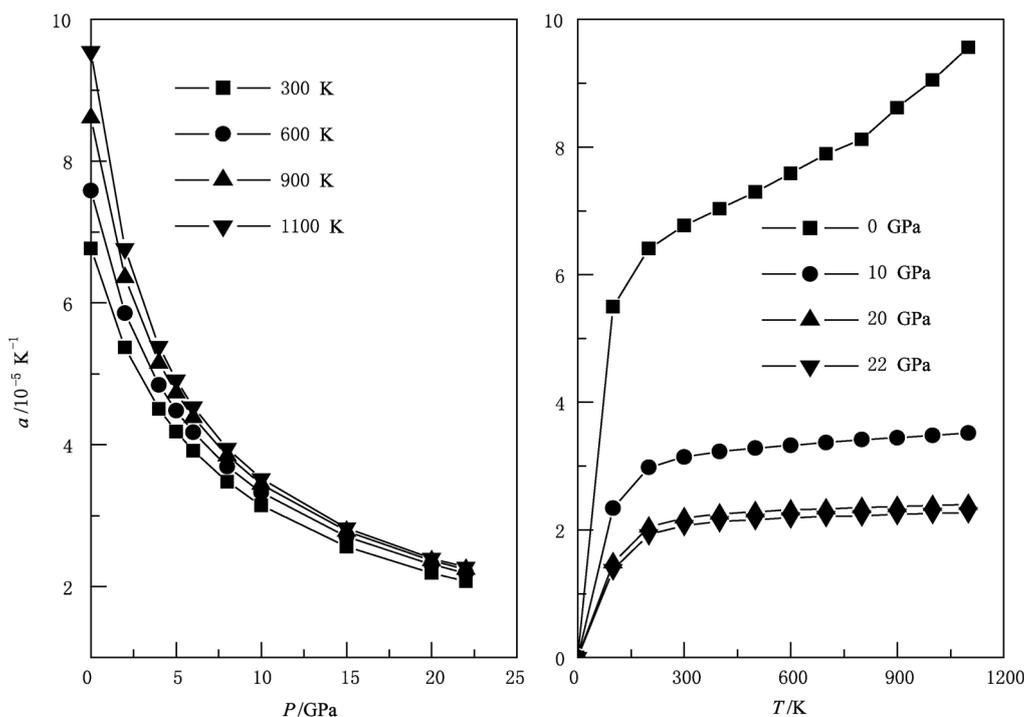


图 4 B1 结构 CaPo 的热膨胀系数  $\alpha$  与温度压力的关系

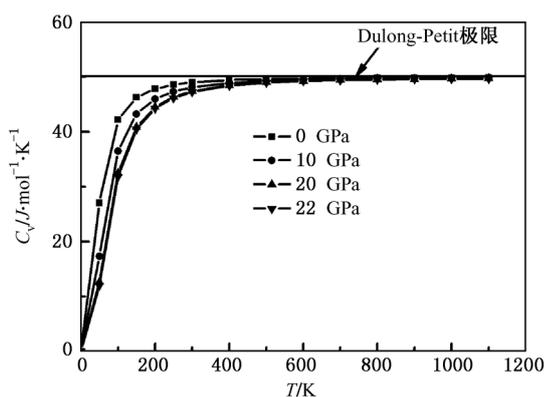


图5 不同压强下 B1 结构 CaPo 的热容  $C_V$  随温度的变化

#### 4. 结 论

本文采用密度泛函理论平面波赝势广义梯

度近似 (GGA) 的第一性原理方法研究了 II - VI 族半导体 CaPo 的结构性质和高压相变. 所得晶格常数  $a$ , 体弹模量  $B$  及其对压强的一阶偏导  $B_0'$  和实验以及其他理论计算结果相一致. 通过等焓原理预测了 CaPo 从 B1 结构转化为 B2 结构的压力为 22.8 GPa. 同时得到了 B1 结构 CaPo 高压下的弹性常数以及相关的弹性模量, 结果发现在压力超过 20 GPa 时, B1 结构 CaPo 已经不稳定, 和等焓原理计算的相关压力相一致. 最后利用得德拜模型成功得到了 B1 结构 CaPo 的热力学性质, 即熵  $S$ , 热容  $C_V$ , 德拜温度  $\Theta_D$ 、热膨胀系数  $\alpha$  以及 Grüneisen 参数  $\gamma$  随温度压力的变化关系.

- [1] Heng K L, Chua S J, Wu P 2000 *Chem. Mat.* **12** 1648
- [2] Haase M A, Qiu J, DePuydt J M, Cheng H 1991 *Appl. Phys. Lett.* **59** 1272
- [3] Mitchell D W, Das T P, Potzel W, Kalvius G M, Karzel H, Schiessl W, Steiner M, Köfferlein M 1993 *Phys. Rev. B* **48** 16449
- [4] Colletti L P, Flowers B H, and Stickney J L 1998 *J. Electrochem. Soc.* **145** 1442
- [5] Legge M, Bacher G, Bacher S, Forchel A, Lugauer H J, Waag A, Landwehr G 2000 *IEEE Photonics Technol. Lett.* **12** 236
- [6] Okada H, Koyama K, Hedo M, Uwatoko Y, Watanabe K 2008 *Physica B* **403** 1612
- [7] Mishra V, Chaturvedi S 2007 *Physica B* **393** 278
- [8] Kalarasse F, Bennecer B 2008 *J. Phys. Chem. Solid* **69** 1775
- [9] Biswas K, Muthu D V S, Sood A K, Kruger M B, Chen B, Rao C N R 2007 *J. Phys. : Condens. Matt.* **19** 436214
- [10] Hao J H, Wu Z Q, Wang Z, Jin Q H, Li B H, Ding D T 2009 *Physica B* **404** 3671
- [11] Cervantes P, Quentin W, Côté M, Rohlfing M, Cohen M L, Louie S G 1998 *Phys. Rev. B* **58** 9793
- [12] Luo H, Greene R G, Handehari K G, Li T, Ruoff A L 1994 *Phys. Rev. B* **50** 16232
- [13] Zimmer H G, Winzen H, Sayassen K 1985 *Phys. Rev. B* **32** 4066
- [14] Charifi Z, Baaziz H, Hassan F E H, Bouarissa N 2005 *J. Phys. : Condens. Matt.* **17** 4083
- [15] Khachai H, Khenata R, Haddou A, Bouhemadou A, Boukortt A, Soudini B, Boukabrine F, Abid H 2009 *Physics Procedia* **2** 921
- [16] Cortona P, Masri P 1998 *J. Phys. : Condens. Matt.* **10** 8947
- [17] Marinelli F, Lichanot A 2003 *Chem. Phys. Lett.* **367** 430
- [18] Straub G K, Harrison W A 1989 *Phys. Rev. B* **39** 10325
- [19] Witteman W G, Giorgi A L, Vier D T 1960 *J. Phys. Chem.* **64** 434
- [20] Payne M C, Teter M P, Allen D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [21] Milman V, Winkler B, White J A, Packard C J, Payne M C, Akhmatkaya E V, Nobes R H 2000 *Int. J. Quantum Chem.* **77** 895
- [22] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [23] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [24] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [25] Fast L, Wills J M, Johansson B, Eriksson O 1995 *Phys. Rev. B* **51** 17431
- [26] Zha C S, Mao H K, Hemley R J 2000 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **97** 13494
- [27] Sinko G V, Smirnow N A 2002 *J. Phys. : Condens. Matt.* **14** 6989
- [28] Kanoun M B, Merad A E, Cibert J, Aourag H, Merad G 2004 *J. Alloys Compound.* **366** 86
- [29] Merad A E, Aourag H, Khalifa B, Mathieu C, Merad G 2001 *Superlatt. Microstruct.* **30** 241
- [30] Blanco M A, Francisco E, Luaña V. 2004 *Comput. Phys. Commun.* **158** 57
- [31] Francisco E, Blanco M A, Sanjurjo G 2001 *Phys. Rev. B* **63** 094107
- [32] Flórez M, Recio J M, Francisco E, Blanco M A, Pendás A M 2002 *Phys. Rev. B* **66** 144112
- [33] Li X F, Peng W M, Shen X M, Ji G F, Zhao F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2660 (in Chinese) [李晓凤、彭卫民、申筱濛、姬广富、赵峰 2009 物理学报 **58** 2660]

- [34] Wang H Y, Cui H B, Li C Y, Li X S, Wang K F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5598 (in Chinese) [王海燕、崔红保、历长云、李旭升、王狂飞 2009 物理学报 **58** 5598]
- [35] Li X F, Chen X R, Meng C M, Ji G F 2006 *Solid State Commun.* **139** 197
- [36] Hao Y J, Cheng Y, Wang Y J, Chen X R 2007 *Chin. Phys.* **16** 217
- [37] Zhou X L, Liu K, Chen X R, Zhu J 2006 *Chin. Phys.* **15** 3014
- [38] Cheng Y, Lu L Y, Jia O H, Chen X R 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1355
- [39] Murnaghan F D 1994 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30** 244
- [40] Bouhemadou A, Khenata R, Zegrar F, Sahnoun M, Baltache H, Reshak A H 2006 *Comput. Materials Science* **38** 263

## Elastic and thermodynamic properties of CaPo under pressure via first-principles calculations

Li Xiao-Feng<sup>†</sup> Liu Zhong-Li Peng Wei-Min Zhao A-Ke

(College of Physics and Electronic Information, Luoyang Normal University, Luoyang 471022, China)

(Received 20 January 2011; revised manuscript received 18 March 2011)

### Abstract

We investigate the phase transition pressure, elastic and thermodynamic properties of CaPo by the first-principles plane wave pseudo-potential method in the framework of density functional theory. By the isoenthalpy principle, the phase transition pressure from *B1* structure to *B2* structure is found to be about 22.8 GPa. From the high pressure elastic constants obtained, we find that the *B1* structure CaPo is unstable when the applied pressure is larger than 20 GPa, which is in good agreement with the results from the isoenthalpy principle. Moreover, the thermodynamic properties of pressure and temperature of *B1* structure CaPo (including specific heat capacity, the Debye temperature, thermal expansion and Grüneisen parameter) are also successfully obtained.

**Keywords:** phase transition, elastic properties, thermodynamic properties, CaPo

**PACS:** 65.40. - b, 71.15. Mb, 62.20. de

<sup>†</sup> E-mail: lxfdjy@126.com