文章编号:1000-5773(2012)06-0674-07

高压下 BeP_2N_4 结构相变和电子结构的第一性原理计算*

丁迎春,刘海军,蒋孟衡,陈　敏,陈勇明

(成都信息工程学院光电技术学院,四川成都　610225)

摘要:基于密度泛函理论的第一性原理方法,计算了硅铍石型和尖晶石型结构 BeP_2N_4 的总能量随体积的变化关系。利用 Brich-Murnaghan 状态方程,通过能量和体积拟合,得到了2种结构的体变模量及其对压强的一阶导数。在压力作用下,BeP_2N_4 的相变是从硅铍石型结构(空间群 R-3,No.148)转变到尖晶石型结构(空间群 Fd-3m,No.227),计算出的相变点与其它理论值符合得非常好。同时计算了 BeP_2N_4 的相对晶格常数 a/a_0 和相对体积 V/V_0 的压缩率,在低压下发现,尖晶石结构 BeP_2N_4 的压缩率接近金刚石,进一步计算了不同压力下的体弹模量 B_H、剪切模量 G_H、B_H/G_H 和杨氏模量 E。此外,对两种结构的 BeP_2N_4 的电子态密度和带隙随压强的变化关系进行了计算和分析。结果表明:在压力作用下,上价带顶向费米能级移动,并有一定的展宽。Be—N、P—N 键缩短,电子转移增加,导致电荷发生重新分布。

关键词:第一性原理;相变;密度泛函理论;电子结构

中图分类号:O521.2　　**文献标识码**:A

1　引　言

近年来探寻具有完美力学性质和化学稳定性的氮化物,成为材料物理与化学领域研究的一个热点课题。Zerr 等[1]、Jiang 等[2]运用高温高压技术合成了一种立方尖晶石结构 c-Si_3N_4(γ-Si_3N_4)的新型氮化硅化合物。继新奇相 γ-Si_3N_4 以后,先后在高温高压下合成了尖晶石结构的 γ-Ge_3N_4[3-4] 和 γ-Sn_3N_4[5-6]。2003 年,Zerr 等[7]进一步发现了具有立方 Th_3P_4 结构的氮化物(Zr_3N_4、Hf_3N_4)。Gregoryanz 等[8]和 Corwhurst 等[9]先后合成了新奇的金属铂(Pt)与铱(Ir)的氮化物(PtN_2 和 IrN_2)。通过上述高温高压实验得到的氮化物都呈现较高的体弹性模量和较高的硬度,具有优良的力学性质。Karau 等[10-11]利用 P_3N_5 并采用高温高压技术,合成了三元氮化物,如 CaP_2N_4 和 SrP_2N_4。2010 年,Pucher 等[12]利用 Be_3N_2 和 P_3N_5 在高温(1 500 ℃)高压(5 GPa)下合成了一种硅铍石结构的 BeP_2N_4 的新物质。同时运用密度泛函理论预测 BeP_2N_4 在高压下还存在尖晶石结构相,并预测尖晶石结构 BeP_2N_4 的硬度比硅铍石结构要大,硬度大约在刚玉和 γ-Si_3N_4 的之间[12]。本工作进一步研究 BeP_2N_4 的压致结构相变、带隙的压力效应和电子结构在压力作用下的变化。

2　计算方法

本研究计算了 BeP_2N_4 的两种结构:硅铍石和尖晶石结构。根据 X 射线衍射(XRD)实验值建立了硅铍石结构,尖晶石结构采用 Pucher 理论[12]预测的新相结果。硅铍石结构 BeP_2N_4 属于三角晶系,空间群为 R-3(No.148);尖晶石结构属于立方晶系,空间群为 Fd-3m(No.227)。本研究基于密度泛函理

* **收稿日期**:2011-03-09;**修回日期**:2011-07-05

作者简介:丁迎春(1977—),男,硕士,讲师,主要从事高压物性研究和第一性原理计算. E-mail:dyccqzx@yahoo.com.cn

论的第一性原理,采用 Material Studio 中的 CASTEP(Cambridge Sequential Total Energy Package)软件完成。采用总能量平面波的模守恒(Norm-Conserving)赝势,电子波函数通过平面波基组展开,电子-电子之间相互作用的交换和关联势由广义梯度近似(GGA-PBE)[13]进行校正。采用 BFGS 算法对晶体模型进行结构优化,硅铍石型和尖晶石型结构的平面波截断能(E_{cut})分别为 550 和 770 eV,迭代过程的精度为 2.0 μeV,布里渊区的积分计算使用 Monkhors-Pack 形式的高对称特殊 k 点方法,k 网格点设置为:3×3×3,能量计算在倒易空间进行。

3　结果与讨论

3.1　BeP_2N_4 的晶格参数及其状态方程

对于硅铍石和尖晶石结构的 BeP_2N_4,取它们的晶格常数进行自洽迭代并优化,得到了稳定的原胞体积 V 与总能量 E 的变化关系,如图 1 所示。经过优化计算,获得了两种结构 BeP_2N_4 的基态晶格结构,使整个体系的总能量最小,优化后得到的晶格参数列于表 1,并与其它理论计算值及实验值[12]进行对比。由表 1 可知,本工作得到的结果与用 GGA 方法得到的晶格参数和 Pucher 等[12]运用 VASP-LDA 计算的结果符合得非常好。晶体的状态方程(Equation of State,EOS)在基础和应用科学中具有重要的意义。三阶 Brich-Murnaghan 状态方程(BM-EOS)的能量-体积关系可以表示为[14-16]

$$E(V)=-\frac{9}{16}B_0\left[(4-B_0')\frac{V_0^3}{V^2}-(14-3B_0')\frac{V_0^{7/3}}{V^{4/3}}+(16-3B_0)\frac{V_0^{5/3}}{V^{2/3}}\right]+E_0 \quad (1)$$

根据计算得到的 E-V 数据点,按(1)式采用最小平方差拟合,得到平衡体积(V_0),体弹性模量(B_0)及它的一阶导数(B_0')。

运用(1)式的状态方程拟合得到的平衡体积(V_0),体弹性模量(B_0)及它的一阶导数(B_0')与 Pucher 等[12]运用普适状态方程(Universal EOS)得到的结果进行了比较。计算的硅铍石结构 BeP_2N_4 的体弹性模量(B_0=216.9 GPa)与 Pucher 等[12]的预测值(B_0=220 GPa)符合得非常好。计算得到的尖晶石结构的体弹性模量(B_0=267 GPa)和 Pucher 等[12]的预测值(B_0=263 GPa)符合得非常好。

表 1　2 种结构的 BeP_2N_4 的状态方程参数

Table 1　Parameters of the equation of states for two structures of BeP_2N_4

Structures	Method	E_0/(eV)	a/(nm)	c/(nm)	V_0/(nm^3)	B_{EOS}/(GPa)	B_0'
Phenakite-BeP_2N_4	GGA(This study)	−54.19	1.26437	0.83001	0.06384	216.9	2.36
	GGA	−52.84	1.27841	0.83922	0.06599	220.0	
	LDA	−58.82	1.26318	0.82922	0.06366		
	Experiment		1.26897	0.83469			
Spinel-BeP_2N_4	GGA(This study)	−53.49	0.747104		0.05213	267.8	4.04
	GGA	−51.23	0.756465		0.05411	263.0	
	LDA	−57.72	0.746550		0.05201	291.0	

3.2　结构相变

采用两种方法对 BeP_2N_4 的相变压强进行计算。首先计算两种结构的晶胞总能与体积的关系曲线,体积从 $1.1V_0$ 变化到 $0.8V_0$,其中 V_0 是常压下的晶胞体积,结果如图 1 所示。硅铍石 BeP_2N_4 的能量-体积关系曲线与尖晶石 BeP_2N_4 的能量-体积关系曲线存在一条公切线,通过求公切线的斜率可得到两个相的相变压力[17]。利用这种方法我们求得相变压力值为 25 GPa(见图 1),与 Pucher 预测的相变压力 24 GPa[12]比较接近。

结构的相变压力还可以通过计算 Gibbs 自由能(G)来确定

$$G = E_{tot} + pV + TS \quad (2)$$

计算中考虑温度等于零的基态情况,Gibbs 自由能与焓(H)相等,即

$$H = E_{\mathrm{tot}} + pV \tag{3}$$

在给定的压力下，总焓最低的结构是最稳定的。在发生结构转变时，两个相的焓相等[18]。计算结果如图 2 所示：BeP_2N_4 的压致结构转变压力为 21.8 GPa，比 Pucher 预测的相变压强 24 GPa 要小。其主要原因是，用 GGA 方法计算的两种结构平衡位置晶胞总能量的差值太小，而 Pucher[12] 计算的两种结构的总能量相差较大，因此与 Pucher[12] 报道的理论结果存在误差。通过比较 Pucher 计算的能量[12]，对本研究中能量的计算值进行了修正，因此本研究用能量-体积关系曲线预测的结果与 Pucher[12] 采用 VASP 软件计算出来的结果非常接近，但是比我们前面研究的相变压力值 14 GPa[19] 要大。

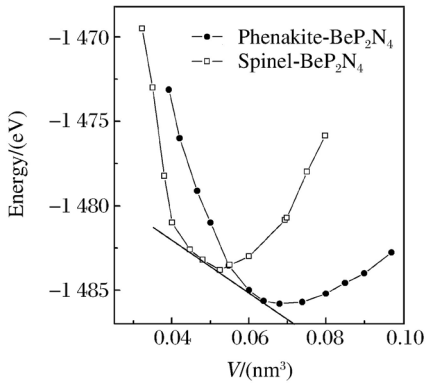


图 1 BeP_2N_4 的能量-体积关系曲线

Fig. 1 Total energy versus volume for BeP_2N_4

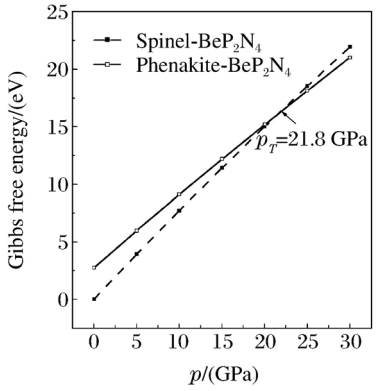


图 2 BeP_2N_4 的 Gibbs 自由能-压强关系曲线

Fig. 2 Gibbs free energy versus pressure for BeP_2N_4

图 3、图 4 给出了金刚石和两种结构 BeP_2N_4 的相对晶格常数 a/a_0 和 c/c_0（a_0 和 c_0 表示零压下的静态晶格常数）和相对体积 V/V_0（V_0 表示零压下的体积）与压强 p 的关系。由图 3 看出，硅铍石结构的相对晶格常数 a/a_0 和 c/c_0 压缩率基本接近，比尖晶石结构的相对晶格常数 a/a_0 要小，说明硅铍石结构的 a、c 轴更易被压缩。在小于 5 GPa 的压力下，尖晶石结构和金刚石的相对晶格常数 a/a_0 具有相同的压缩率。我们已经对硅铍石结构和尖晶石结构的 BeP_2N_4 的力学各项异性进行了深入研究[19]，发现硅铍石结构 BeP_2N_4 的力学各项异性更明显。如图 4 所示，在小于 5 GPa 压强时，尖晶石结构和金刚石的相对体积 V/V_0 也具有相同的压缩率。通过以上分析可以得出，尖晶石结构 BeP_2N_4 是一种耐压缩材料。在大于 5 GPa 压强情况下，尖晶石结构 BeP_2N_4 的相对晶格常数 a/a_0 和相对体积 V/V_0 的压缩率比金刚石结构要稍小，而硅铍石结构的相对晶格常数 a/a_0 和相对体积 V/V_0 的压缩率比尖晶石结构 BeP_2N_4 小得多，说明在超高压下，尖晶石结构 BeP_2N_4 的耐压缩性比硅铍石结构要大。通过耐压缩性可以说明材料的硬度，根据本研究发现，硅铍石结构和尖晶石结构 BeP_2N_4 的硬度与金刚石的硬度相比，存在很大的差距。根据高发明等人建立的材料硬度理论[20]，对硅铍石结构和尖晶石结构 BeP_2N_4 的硬度进行了详细研究，发现硅铍石结构 BeP_2N_4 和尖晶石结构 BeP_2N_4 的硬度非常高，大约为 40 和 43 GPa[19]，非常接近于超硬材料 45 GPa的值。本研究通过压缩率定性判断材料的硬度是可信的。

在较高压力下，对硅铍石结构和尖晶石结构 BeP_2N_4 的体弹模量 B_H、剪切模量 G_H，体弹模量与剪切模量的比值 B_H/G_H 和杨氏模量 E 进行了研究，结果列于表 2。硅铍石结构 BeP_2N_4 的体弹模量 B_H 随压力的增加而线性增加；尖晶石结构 BeP_2N_4 的体弹模量 B_H 随压力的增加有一定的波动。由表 2 可以看出，在 5 GPa 时，减小到最小值，10 GPa 时增加了很多，在 15 GPa 时出现另一个最小值，再随压力逐渐增加。由于 B_H/G_H 可以表征物质的韧性和脆性，B_H/G_H 越大，物质的韧性越好，通常 $B_H/G_H > 1.75$ 代表材料呈延性，$B_H/G_H < 1.75$ 代表材料呈脆性（金刚石 $B_H/G_H = 0.8$）[21]，从表 2 可知：两种结构的 BeP_2N_4 都属于脆性材料，尖晶石结构的 BeP_2N_4 比硅铍石结构 BeP_2N_4 更脆。两种结构 BeP_2N_4 在不同压力下 B_H/G_H 的计算结果见表 2。随着压力的增加，BeP_2N_4 硅铍石结构的 B_H/G_H 也将增加，说明随着压力的增加，硅铍石结构 BeP_2N_4 向延展性转变。在压力达到 25 GPa 后，B_H/G_H 值超过

1.75，说明硅铍石结构 BeP_2N_4 已经变成延展性材料。这主要是由于当压力变化时，硅铍石结构的剪切模量 G_H 变化不大。而尖晶石结构 BeP_2N_4 在不同压力下的剪切模量 G_H 和体弹模量 B_H 随压力基本上同步增加，导致尖晶石结构 BeP_2N_4 的 B_H/G_H 值变化不大，说明尖晶石结构 BeP_2N_4 一直保持脆性。杨氏模量 E 可以表征材料的刚度，材料的刚度随弹性模量的增大而增强。随着压力增加，两种材料的刚度进一步增强。

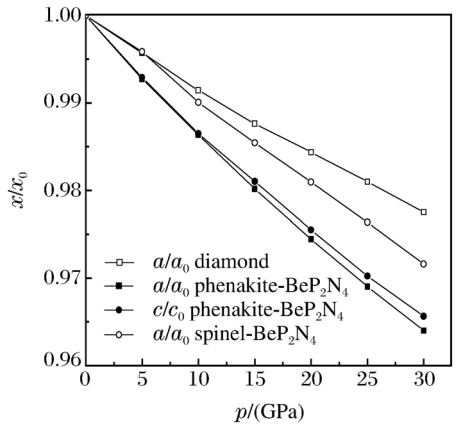


图 3　晶格常数随压强的变化

Fig. 3　Lattice constant versus pressure

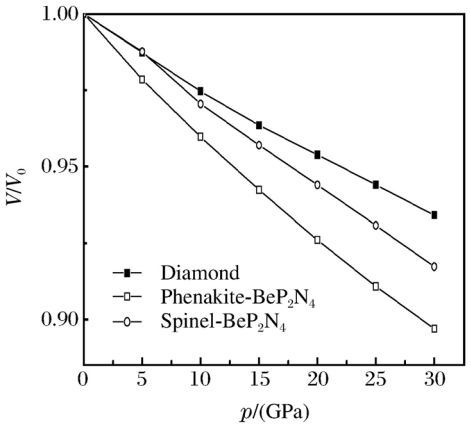


图 4　晶格体积随压强的变化

Fig. 4　The dependence of cell volume on pressure

表 2　B_H、G_H、B_H/G_H 和 E 随压力的变化关系

Table 2　Calculated B_H, G_H, B_H/G_H and E as a function of pressure

Pressure /(GPa)	Phenakite-BeP_2N_4				Spinel-BeP_2N_4			
	B_H/(GPa)	G_H/(GPa)	B_H/G_H	E/(GPa)	B_H/(GPa)	G_H/(GPa)	B_H/G_H	E/(GPa)
0	205.87	157.43	1.31	376.35	275.21	268.18	1.03	607.29
5	221.91	154.42	1.44	376.03	256.28	267.82	0.97	595.89
10	239.14	158.90	1.50	390.27	355.46	300.86	1.18	703.98
15	258.51	158.63	1.63	395.08	300.19	294.30	1.02	665.45
20	277.49	162.34	1.71	407.54	326.72	311.29	1.05	708.78
25	295.23	164.13	1.80	415.40	334.97	314.75	1.06	719.03
30	313.27	166.15	1.89	423.56	357.54	322.36	1.11	743.60

3.3　电子结构

对零压下两种结构 BeP_2N_4 的能带结构和态密度进行了研究[19]，详细分析了各原子的电子对态密度的贡献，进一步研究高压下的电子结构的变化。图 5 为不同压强下两种结构的 BeP_2N_4 的总态密度。图 5(a)表示的是硅铍石结构的总态密度，可以看出，随着压强的逐渐增大，导带的态密度向高能端漂移，而费米面、导带顶移动不明显，说明压力作用对费米面附近的电子影响不大。下价带向低能方向移动，总态密度每一个峰的相对强度略有下降。随着压强的增加，当压强达到 10 GPa 时，整个态密度的峰形没有大的变化。如图 5(a)，在－6.5 eV 处出现一个不明显的峰，如图中箭头 1 所示。在压强达到 15 GPa 时，该处出现一个新的微弱的峰。在压强达到 20 GPa 以上时，－6.5 eV 处的峰变得非常强。同时可以看到，如图 5(a)中箭头 2 所示，随着压力的增加，箭头 2 的态密度峰逐渐减小，并在 20 GPa 后消失。前面研究表明，硅铍石结构 BeP_2N_4 在高压下将发生相变，从而引起硅铍石结构 BeP_2N_4 总态密度的变化。

在不同压力下，尖晶石结构 BeP_2N_4 的总态密度如图 5(b)所示，整个态密度没有新峰产生和消失。随着压力的逐渐增大，导带的态密度向高能端漂移，而费米面态密度的变化不明显，说明压力作用对费米面附近的电子影响不大。价带的态密度都向低能方向移动，上价带移动不明显，而下价带移动非常大。总态密度的峰相对强度略有下降。

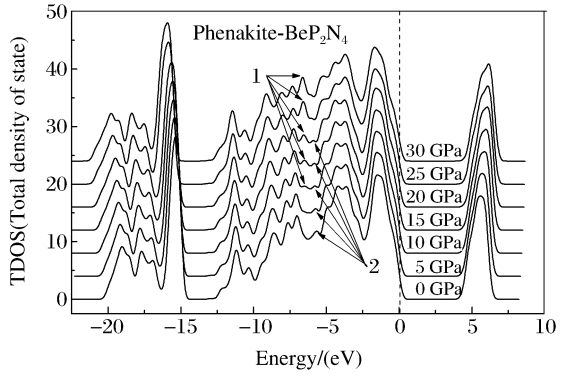


图 5(a) 不同压强下硅铍石结构 BeP_2N_4 的总态密度

Fig. 5(a) Total density of state of phenakite-type structure BeP_2N_4 under different pressure

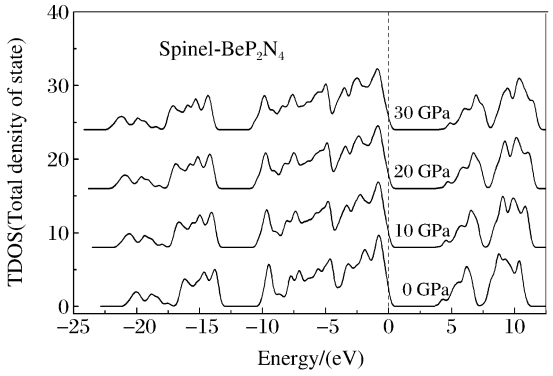


图 5(b) 不同压强下尖晶石结构 BeP_2N_4 的总态密度

Fig. 5(b) Total density of state of spinel-type structure BeP_2N_4 under different pressure

较致密的结构和原子间距的变化一般会引起能带的展宽。所以在压力作用下，两种结构的 BeP_2N_4 的晶格常数将会变小，导致晶体中键长缩短，使 Be—N 和 P—N 之间的键长缩短。由表 3 可以说明，N 原子向 Be 、P 转移的电子逐渐增加，导致 Be—N 和 P—N 共价性增强，这是两种结构的 BeP_2N_4 的在高压下能隙轻微展宽的主要原因。在压力作用下，硅铍石结构 BeP_2N_4 的带隙变化非常小(变化范围不超过 0.2 eV)，尖晶石结构 BeP_2N_4 的带隙变化相对来说大一些(变化范围为 0.5 eV)，说明在压力作用下，这两种结构带隙的变化并不明显，这是因为在压力作用下，Be、P 原子向 N 原子转移的电荷非常少。尖晶石结构中 Be 原子在压力作用超过 5 GPa 后，电子不再向 N 原子转移电荷，只有 P—N 之间有电荷转移，表明 N 原子 2*s* 能级与邻近的 P 原子之间的相互作用有所加强。

表 3 不同压力下两种结构 BeP_2N_4 的转移电荷数和带隙变化

Table 3 Variation of charge transfer and band gap of BeP_2N_4 in two structures under different pressures

Pressure /(GPa)	Phenakite-BeP_2N_4								Spinel-BeP_2N_4			
	Charge transfer/(10^{-19}C)							Band gap /(eV)	Charge transfer/(10^{-19}C)			Band gap /(eV)
	Be	P		N					Be	P	N	
0	0.93	1.92	1.93	1.18	1.18	1.22	1.20	4.37	0.73	1.62	0.99	3.9
5	0.94	1.94	1.95	1.19	1.19	1.23	1.21	4.43	0.74	1.64	1.00	4.05
10	0.95	1.96	1.96	1.20	1.20	1.24	1.22	4.47	0.74	1.65	1.01	4.13
15	0.95	1.97	1.97	1.21	1.21	1.214	1.23	4.49	0.74	1.66	1.02	4.20
20	0.96	1.98	1.99	1.22	1.22	1.25	1.23	4.54	0.74	1.67	1.02	4.27
25	1.01	1.96	1.96	1.22	1.22	1.25	1.24	4.50	0.74	1.68	1.02	4.35
30	1.02	1.97	1.97	1.23	1.23	1.26	1.25	4.53	0.74	1.67	1.03	4.43

4 结 论

基于密度泛函理论(DFT)，采用广义梯度近(GGA) 中 PBE 形式的交换关联项，计算了硅铍石结构

和尖晶石结构 BeP_2N_4 的晶格常数、平衡体积、平衡能量、相变压力、体变模量 B_0 以及对压力的一阶导数 B_0',与其它理论值非常吻合。利用两种方法计算了常压下的硅铍石结构向高压相尖晶石结构的相变压强为 25 和 21.8 GPa,此结果与其他人计算的相变压力(24 GPa)非常接近。同时计算了硅铍石结构和尖晶石结构 BeP_2N_4 在压强下的相对晶格常数 a/a_0 和相对体积 V/V_0 的压缩率。发现,尖晶石结构 BeP_2N_4 在低压下与金刚石结构的压缩率一样,说明尖晶石结构 BeP_2N_4 是一种硬度非常高的材料。两种结构的 BeP_2N_4 在加压作用下上价带向费米面移动并展宽。Be—N、P—N 键轻微缩短,导致 Be—N、P—N 键共价性增强,这是导致两种结构在压力作用下带隙轻微展宽的原因,且 Be、P 向 N 转移电荷发生重新分布。在压力作用下,发现硅铍石结构 BeP_2N_4 的带隙变化较小,而尖晶石结构 BeP_2N_4 的带隙变化稍大,说明加压下的 BeP_2N_4 具有更好的绝缘性。

References:

[1] Zerr A, Miehe G, Serghiou G, et al. Synthesis of cubic silicon nitride [J]. Nature(London), 1999, 400: 340-342.

[2] Jiang J Z, Kragh F, Frost D J, et al. Hardness and thermal stability of cubic silicon nitride [J]. J Phys: Condens Mater, 2001, 13: L515- L520.

[3] Leinenweber K, O'Keeffe M, Somayazulu M, et al. Synthesis and structure refinement of the spinel-Ge_3N_4 [J]. Chem Eur J, 1999, 5: 3076-3078.

[4] Serghiou G, Miehe G, Tschauner O, et al. Synthesis of a cubic Ge_3N_4 phase at high pressures and temperatures [J]. J Chem Phys, 1999, 111(10): 4659-4662.

[5] Scotti N, Kockelmann W, Senker J, et al. Sn_3N_4, a tin (Ⅳ) nitride—Syntheses and the first crystal structure determination of a binary tin-nitrogen compound [J]. Z Anorg Allg Chem, 1999, 625: 1435-1439.

[6] Shemkunas M P, Wolf G H, Leinenweber K, et al. Rapid synthesis of crystalline spinel tin nitride by a solid-state metathesis reaction [J]. J Am Ceram Soc, 2002, 85: 101-104.

[7] Zerr A, Miehe G, Riedel R. Synthesis of cubic zirconium and hafnium nitride having Th_3P_4 structure [J]. Nature Matter, 2003, 2: 185-189.

[8] Gregoryanz E, Sanloup C, Somayazulu M, et al. Synthesis and char acterization of a binar y noble metal nitride [J]. Nature Mater, 2004, 3: 294-297.

[9] Corwhurst J C, Goncharov A F, Sadigh B, et al. Synthesis and characterization of the nitrides of platinum and iridium [J]. Science, 2006, 311: 1275-1278.

[10] Karau F W, Seyfarth L, Oeckler O. The stuffed framework structure of SrP_2N_4: Challenges to synthesis and crystal structure determination [J]. Chem Eur J, 2007, 13: 6841-6852.

[11] Karau F, Schnick W. Hochdrucksynthese von $BaSr_2P_6N_{12}$ und $BaCa_2P_6N_{12}$ und strukturvergleich der reihe BaP_2N_4, $BaCa_2P_6N_{12}$ und $BaSr_2P_6N_{12}$ [J]. Z Anorg Allg Chem, 2006, 632: 231-237.

[12] Pucher F J, Römer S R, Karau F W, et al. Phenakite-type BeP_2N_4—A possible precursor for a new hard spinel-type material [J]. Chem Eur J, 2010, 16(24): 7208-7214.

[13] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77: 3865-3868.

[14] Brich F. Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300 K [J]. J Geophys Res, 1978, 83: 1257-1268.

[15] Xiao B, Xing J D, Feng J, et al. Theoretical study on the stability and mechanical property of Cr_7C_3 [J]. Phys B, 2008, 403: 2273-2281.

[16] Feng J, Chen J C, Xiao B, et al. Stability, thermodynamic and mechanical properties of the compounds in the Ag-Sn-O system [J]. Phys B, 2009, 404: 2461-2467.

[17] Jaffe J E, Hess A C. Hartree-fock study of phase changes in ZnO at high pressure [J]. Phys Rev B, 1993, 48: 7903-7909.

[18] Kalpana G, Palanivel B, Rajagopalan M. Electronic structure and structura l phase stability in BaS, BaSe and BaTe

[J]. Phys Rev B,1994,50:12318-12325.

[19] Ding Y C,Xiao B. Theoretical study on electronic structure,elastic properties and intrinsic hardness of a new superhard material BeP_2N_4[J]. Acta Phys-Chim Sin,2011,27(7):1621-1632. (in Chinese)
丁迎春,肖 冰. 一种超硬新材料 BeP_2N_4 的电子结构和力学性质及本征硬度 [J]. 物理化学学报,2011,27(7):1621-1632.

[20] Gao F M. Theoretical model of intrinsic hardness [J]. Phys Rev B,2006,73:132104-132107.

[21] Li Y F,Gao Y M,Xiao B,et al. The electronic,mechanical properties and theoretical hardness of chromium carbides by first-principles calculations [J]. J Alloys Compd,2011,509:5242-5249.

First-Principles Investigations on Structural Transformation and Electronic Properties of BeP_2N_4 under High Pressure

DING Ying-Chun,LIU Hai-Jun,JIANG Meng-Heng,
CHEN Min,CHEN Yong-Ming

(*College of Optoelectronics Technology,Chengdu University of Information Technology,Chengdu* 610225,*China*)

Abstract: Total energy of BeP_2N_4 as a function of unit cell volume was calculated for phenakite and spinel-type structures using the density function theory(DFT). According to the Brich-Murnaghan's equation of state,the bulk modulus B_0 and $B_0' = dB/dp$ for these two structures were obtained. The calculated results are all in good agreement with other theoretical data available in the literature,which indicate that BeP_2N_4 will transform from phenakite to spinel-type with increasing pressure. The results are in good agreement with experimental and other theoretical results. The energy gap slightly increases with pressure in the phenakite and spinel-type phases. The compression ratio of a/a_0 and V/V_0 were calculated. We find the the compression ratio of a/a_0 and V/V_0 of spinel structure BeP_2N_4 is the same that of diamond at lower 5 GPa. The B_H,G_H,B_H/G_H and E were also calculated at high pressure. By analyzing the changes of the total electronic density of states (TDOS) and the band gap under pressure,it is found that the energy band width and charge transfer for the two structures increase with increasing pressure. Moreover,the Be—N,P—N bond length is shortened and the electric charges are redistributed.

Key words: first-principles; phase transition; density functional theory; electronic density of states