

单轴应变条件下 Fe 从 α 到 ϵ 结构相变 机制的第一性原理计算*

卢志鹏¹⁾²⁾³⁾ 祝文军^{1)2)†} 卢铁城²⁾ 刘绍军⁴⁾ 崔新林¹⁾ 陈向荣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)(中国人民武装警察部队成都指挥学院,成都 610213)

4)(北京师范大学物理系,北京 100875)

(2009 年 6 月 16 日收到;2009 年 12 月 18 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法,研究了沿[001]方向单轴应变条件下 Fe 从体心立方结构(bcc, α 相)到六角密排结构(hcp, ϵ 相)相变的临界压力、相变路径、相变势垒以及相变过程中原子磁性的变化. 结果发现: 单轴应变条件下 Fe 从 α 到 ϵ 结构的相变路径与以前理论计算模拟给出的静水压力条件下的相变路径明显不同; 原子磁矩沿着相变路径突然降低,同时伴随着能量和体积的突然变化,是典型的一阶磁性相转变,表明原子磁性的丧失导致了 bcc 结构不稳定而向 hcp 结构转变. 对单轴应变下吉布斯自由能的计算表明,相变势垒随着单轴应变的增加(压力的增加)而降低. 同时还就单轴应变条件对相变影响的物理机制进行了讨论.

关键词: 相变, 单轴应变, 第一性原理, 铁

PACC: 8130K, 6220F, 7115A, 7630F

1. 引 言

Fe 是一种使用年代久远、应用范围非常广泛的过渡族金属元素,在地球上丰度位列第四,是地核的主要成分^[1,2]. 高温高压下 Fe 呈现出多种晶体结构,在不同条件下可以以体心立方(bcc)、面心立方(fcc)、六角密排(hcp)等结构存在. 自从 1956 年 Bancroft 等^[3]在实验中发现 Fe 在冲击压缩条件下发生从 bcc 结构到 hcp 结构(从 α 相到 ϵ 相)的马氏体相变以后,Fe 的结构相变一直是凝聚态物理、材料科学、地球物理等领域的重要研究课题,受到广泛的关注. 实验表明^[4-6],静态加载条件和冲击波加载条件下,Fe 从 bcc 结构到 hcp 结构的相变压力在 9—20 GPa 范围内,逆相变过程表现出明显的压力滞回现象(压力滞回范围约为 5 GPa),是典型的马氏体相变.

最初,普遍认为冲击加载条件下 Fe 从 bcc 结构

到 hcp 结构的相变和静水压条件下是一样的,然而,随后在对其相变机制的研究上却存在大量的争议. 对马氏体相变机制的研究主要涉及两个问题,即相变前后母相与新相原子之间的对应关系以及两相转变的相变路径. 原子之间的对应关系可以简单地处理为如何将两相结构相联系起来. 而相变路径却复杂得多,涉及到相变过程中晶胞的变形以及原子的移动. 实验上,尽管扩展 X 射线吸收精细结构谱^[7]和 X 射线磁性圆二色吸收谱^[8,9]测量表明原子磁性的猝灭与结构转变有直接关系,然而由于受目前实验手段在时间和空间分辨率上的限制,现在还无法对原子尺度晶格变化的微观过程进行实时测量,对相变机制的研究主要集中在理论计算模拟方面. 静水压力条件下 Fe 从 bcc 结构到 hcp 结构的相变普遍认为沿 Burgers 路径^[10,11]进行,分以下两步完成:首先由 bcc 结构(110)面的剪切形变([001]方向被压缩,同时沿 $\bar{1}10$ 发生膨胀)形成 hcp 结构的六角面,然后相邻(110)面原子沿 $\bar{1}10$ 方向相对

* 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基金重点项目(批准号:2007A01004)和国家自然科学基金(批准号:10576004,10776022)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: wjzhu@caep.ac.cn

滑移形成 hcp 结构. Wang 等^[7] 基于扩展 X 射线吸收精细结构谱测量的结果, 针对静水压条件下 Fe 从 bcc 结构到 hcp 结构相变提出了机制 I、机制 II 和机制 III 三种可能的相变机制, 并从能量观点上指出机制 III 是更为理想的相变路径, 相变分以下三步完成: 首先, bcc 结构($\bar{1}12$)面沿 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向发生剪切, 使得 bcc 结构(110)面形成 hcp 结构的六角面(0002)面; 其次, (110)面沿 $[0\bar{1}10]$ 方向发生剪切形成 fcc 亚稳定结构; 最后, 相邻的两对(110)面沿 $[0\bar{1}0]$ 方向相对滑移最终形成 hcp 结构. 然而这些机制都是根据 X 射线吸收精细结构谱对晶格间距的变化测量间接推测得到, 并不能获得相变途径的直接测量数据. 同时, 在相变过程中很难保证相变区域是静水压力条件. Ekman 等^[12] 基于第一性原理计算了静水压条件下不同体积的 bcc 结构沿 Burgers 路径相变的能量面及临界相变压力时候的焓面, 发现相变路径中能量发生突变的位置对应着原子磁性的丧失, 表明相变的发生是由于压力导致原子磁性的丧失而不是由于晶格振动的声学模软化. Friák 等^[13] 将 Burgers 路径的剪切形变和滑移耦合为一条单参数的相变路径, 基于第一性原理研究了静水压条件下 Fe 沿着相变路径的磁性相结构. Johnson 等^[14] 采用固态微动弹性带 (solid state nudged elastic band, 简记为 SSNEB) 方法, 在六维应力-应变空间中计算给出了一条在静水压条件下相对于 Burgers 路径能量更低的相变路径. 文献[14]指出, 在整个相变路径上晶格原子发生光滑的剪切形变, 而原子的相对滑移只是发生在相变过渡态 (transition state) 附近. 过渡态附近原子位置的涨落导致了原子磁性的猝灭, 从而促进非磁性 hcp 结构的形成, 整个相变过程具有非绝热性. 理论上, 对冲击加载条件下 Fe 从 bcc 结构到 hcp 结构相变的研究主要采用半经验的分子动力学方法. Kadam 等^[15-17] 采用大尺度的分子动力学计算模拟研究了 Fe 在冲击波压缩作用下的相变过程, 分析了沿 $[001]$, $[011]$, $[111]$ 三个不同晶向冲击加载下相变的特征, 指出冲击相变的阈值应力显著依赖于加载的晶向, 但是他们对于 Fe 在冲击波压缩下的相变机制及微观过程没有明确的讨论. 文献[18, 19]第一次利用超短强激光加载产生的瞬态 X 射线衍射 (XRD) 观察到了冲击相变过程中某一瞬间的结构, 结合分子动力学模拟排除掉机制 II 和机制 III, 并提出了与机制 I 近似的新机制. 文献[18, 19]指出: 在

沿 bcc 结构 $[001]$ 方向冲击波加载的单轴应变条件下, 相变分两步完成. 首先, bcc 结构(110)面沿 $[001]$ 方向被压缩, 同时沿 $[\bar{1}10]$ 方向并不发生膨胀, 以形成 hcp 结构的六角面. 其次, 相邻的(110)面沿 $[\bar{1}10]$ 方向相对滑移最终形成 hcp 结构. 但是瞬态 XRD 只能得到相变过程中某一时刻的晶体结构, 还无法获得完整的相变途径. 邵建立等^[20] 利用分子动力学方法研究了冲击加载下单晶 Fe 中孔洞诱导相变形核及生长过程, 但对相变的微观机理没有进行深入分析. 最近, 崔新林等^[21, 22] 基于分子动力学模拟通过追踪相变原子的轨迹, 得到相变过程的原子位置图, 从而对 Fe 的动态冲击相变机制及其微观运动过程进行了讨论, 获得了相变过程中晶格演变的连续图像. 然而, 由于模拟过程中使用了半经验的 Voter-Chen 势函数, 所获得的相变途径是否可靠仍有待进一步澄清.

实际上, 静水压条件和冲击波加载条件下, 晶体所处的应力状态并不一样. 冲击波实验大多在一维应变条件下进行, 由于固体强度的作用, 应力状态并不像流体所表现出的各向同性压缩(静水压), 而是存在应力的各向异性. 只有在冲击压力很高的情况下才能忽略应力的各向异性. 这使得晶体所处的条件存在明显差别, 从而有可能导致相变机制的差异甚至相变后新相结构的不同. 因此, 有必要对各种条件下 Fe 从 bcc 结构到 hcp 结构的相变机制做进一步的研究.

本文基于第一性原理研究了沿 $[001]$ 方向单轴应变条件下 Fe 从 bcc 结构到 hcp 结构相变的临界压力、相变路径、相变势垒以及相变过程中原子磁性的变化. 模拟得到的相变路径与以前理论计算模拟给出的静水压力条件下的相变路径明显不同, 表明不同的压力条件将对相变机制产生显著影响. 对比文献[18, 19]和文献[21, 22]提出的冲击加载条件下的相变路径, 本文模拟研究对其相变机制的合理性给出更坚实的物理解释.

2. 模型与计算方法

2.1. 模型结构

为了便于计算和说明, 我们采用具有 $Cmcm$ 空间群的正交晶格描述 bcc 结构和 hcp 结构及相变过程中的中间结构, 如图 1 所示. 晶格矢量分别为

$(a/2, b/2, 0)$, $(a/2, -b/2, 0)$, $(0, 0, c)$. 晶胞中两原子分别位于 $(0, \Delta, 1/4)$, $(0, -\Delta, -1/4)$. 相变过程的中间结构可以晶格常数 a, b, c 及原子的分数坐标 Δ 四个参数描述, 从 bcc 结构到 hcp 结构的相变通过弛豫这四个参数完成. 对于 bcc 结构, $a = a_{\text{bcc}}, b = c = \sqrt{2}a_{\text{bcc}}, \Delta = 1/4$. 对于 hcp 结构, $a = a_{\text{hcp}}, b = \sqrt{3}a_{\text{hcp}}, c = c_{\text{hcp}}, \Delta = 1/6$. 相变过程中, bcc 结构 (110) 面原子沿 $[\bar{1}10]$ 方向的滑移可以用 Δ 表示, 其变化范围为 $\Delta \in [1/6, 1/4]$. bcc 结构的 $[110], [\bar{1}10], [001]$ 方向分别用 x, y, z 表示. 相变前后两相的晶体学关系可以描述为 $(110)_{\text{bcc}} // (0001)_{\text{hcp}}, [\bar{1}10]_{\text{bcc}} // [\bar{1}010]_{\text{hcp}}$.

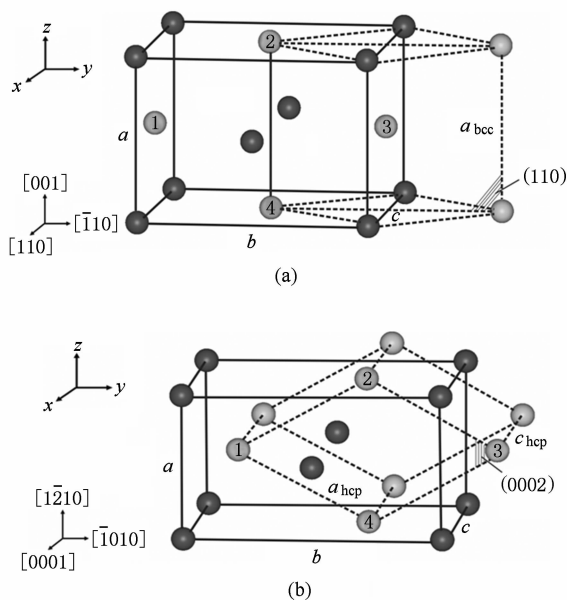


图1 用空间群为 $Cmcm$ 的正交结构表示的 bcc 结构和 hcp 结构 (a) bcc 结构, (b) hcp 结构

2.2. 理论及计算方法

本文采用了基于密度泛函理论^[23,24]的平面波赝势方法的 Castep 程序^[25,26]. 电子间的交换关联作用选择广义梯度近似中的 Perdew-Burke-Ernzerhof 形式^[27], 离子实和价电子之间的相互作用采用 Vanderbilt 超软赝势^[28]. 布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 方法^[29], 用 $22 \times 22 \times 22$ 的 k 点 (网格原点位于 Γ 点) 对布里渊区进行采样. 为了消除 Pulay 应力的影响, 计算中采用有限基组校正, 平面波基函数的截断能量取为 750 eV, 计算的每个原子的总能量偏差小于 5.0×10^{-7} eV 时认为达到自洽收敛. 几何优化采用 BFGS 算法, 自洽收敛的标准如

下: 计算的每个原子能量偏差小于 5.0×10^{-6} eV, 原子的最大 Hellmann-Feynman 力偏差小于 0.001 eV/nm, 最大应力偏差小于 0.02 GPa, 最大位移偏差小于 5.0×10^{-5} nm. 对更大的截断能 (1000 eV) 和更密的 k 点采样 ($25 \times 25 \times 25$) 进行测试, 每个原子的总能量变化不超过 0.002 eV, 晶格常数变化不超过 0.03%. 计算中, 对 Fe 的 bcc 结构, 分别取不同的晶格常数计算总能量. 对 hcp 结构, 在不同体积下分别取不同的 c/a 值计算总能量, 得到各个体积下最稳定的 c/a 值. 总能量与体积关系用 Birch-Murnaghan (BM) 状态方程^[30]进行拟合.

单轴应变条件通过在 bcc 结构 $[001]$ 方向施加一系列不同的应变 ε , 同时固定 $[100], [010]$ 方向晶格常数实现. 考虑到 bcc 结构的对称性, $[110], [\bar{1}10]$ 方向晶格常数也保持不变 (如图 1 所示). 在每一个应变 ε 下, 固定压力不变, 沿 bcc 结构 (110) 面原子的相对滑移方向 ($[\bar{1}10]$ 方向), 取一系列原子分数坐标 Δ , 优化晶体结构得到该分数坐标下对应的晶格常数 a, b, c , 从而得到相变过程中的一系列中间结构.

由于 bcc 结构的对称性, 在沿 $[001]$ 方向的单轴应变条件下, 晶体受到非静水压力的作用可以看作是在静水压力的基础上再叠加一个单轴应力. 此时, 对零温下吉布斯自由能的计算 $G = E + PV$ 不再适用, 必须考虑非静水压力的修正. 为了得到非静水压下的吉布斯自由能, 本文采用文献^[31]提出的方法, 利用下式 (遵守爱因斯坦求和约定) 计算非静水压力对吉布斯自由能的贡献:

$$W = \int_V \varepsilon_{ij} \sigma_{ij} dV, \quad (1)$$

其中 σ_{ij} 和 ε_{ij} 分别为应力张量和应变张量. 三轴加载下的应力张量可以写为

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_1 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} -P_x & 0 & 0 \\ 0 & -P_x & 0 \\ 0 & 0 & -P_z \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_1 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t \end{pmatrix}, \quad (2) \end{aligned}$$

其中 $t = \sigma_3 - \sigma_1$ 为叠加的单轴应力, P_x, P_z 为晶格外部压力. 由热力学第二定律可知, 零温下相变发

生的热力学条件(从 A 相到 B 相)为

$$E_B - E_A + W \leq 0, \quad (3)$$

其中 W 为相变过程中系统所做的功, E_B 和 E_A 分别为 B 相和 A 相的内能. 利用(1)和(2)式,(3)式可写为

$$E_B - E_A + P_x(V_B - V_A) + \int_A^B (P_z - P_x) l_x l_y dl_z \leq 0, \quad (4)$$

其中 V_B 和 V_A 分别为 B 相和 A 相的晶格体积, l_x, l_y, l_z 的积分上下限分别为(2)式应力加载下 B 相和 A 相的晶格常数 a, b, c . (4)式取等号时为相变发生的临界点. 从而,对于均匀变形,各相吉布斯自由能可以写为

$$G = E + PV + \gamma F_z c, \quad (5)$$

其中 $\gamma = \frac{\sigma_3 - \sigma_1}{\sigma_1}$, 用于描述所加载的非静水压的程度; $P = -\sigma_1$. (5)式等号右端第三项是非静水压力对吉布斯自由能的修正,其中 F_z 是沿着 c 轴方向的力,可由 $P \times (ab)$ 近似给出. 当 $\gamma = 0$ 时,正好为静水压条件.(5)式已成功地应用于对 ZnO 在单轴加载条件下^[32]及 Au 在三轴加载条件下^[33]吉布斯自由能的计算. 本文中,单轴应变条件下的非静水压力考虑为在静水压下沿 a 轴方向再叠加一个单轴应力(如图 1,即 z 方向),正交晶格沿坐标轴(图 1)所受的应力可以表示为 (P_x, P_x, P_z) , 其中 $P_z > P_x$, $\gamma = \frac{P_z - P_x}{P_x}$.

3. 结果及讨论

图 2 是计算得到的静水压条件下 bcc 结构和 hcp 结构总能 E 作为原胞体积 V 的函数关系曲线. 计算得到的零温零压下 bcc 和 hcp 结构的平衡体积 V_0 、体模量 B_0 、原子磁矩 m 及 c/a 值和实验数据的比较如表 1 所列. 由表 1 可以看出,对于 bcc 结构,本文计算结果与实验值^[34,35]和文献[36]的理论计算结果相符合. 对于 hcp 结构,本文计算结果与文献[36]的第一性原理计算结果也符合很好. 在静水压力条件下, $\gamma = 0$, (5)式即为零温焓表达式,通过焓相等条件计算得到的零温静水压力条件下 bcc 结构到 hcp 结构的相变压力为 11.17 GPa, 与其他理论计算结果^[37-39]符合很好,也在实验值 9—20 GPa^[4-6]的范围内. 通过以上对比表明,本文的计算能够对 Fe 的性质进行合理描述.

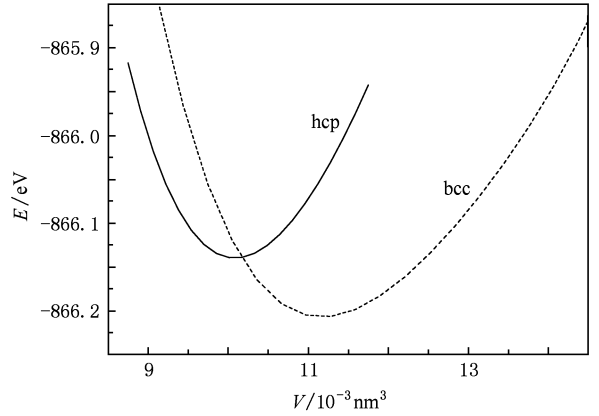


图 2 静水压条件下 bcc 结构和 hcp 结构的 E - V 关系曲线

表 1 零温零压下 Fe 的 bcc 和 hcp 结构平衡体积 V_0 、体模量 B_0 和原子磁矩 m 与其他理论计算和实验值的比较

	本文计算结果 (拟合 BM 方程)	本文计算结果 (CASTEP 几何 优化)	文献[36] 计算结果	实验值 ^[34,35]
bcc				
$V_0/10^{-3} \text{ nm}^3$	11.19	11.21	11.43	11.70
B_0/GPa	185	194	172	172
m/μ_B	2.23	2.23	2.21	2.22
hcp				
$V_0/10^{-3} \text{ nm}^3$	10.09	10.09	10.25	
B_0/GPa	307	304	293	
c/a	1.584	1.584	1.58	

在沿 bcc 结构[001]方向单轴应变条件下,应变后 bcc 结构(用 bcc'表示)发生相变形成变形的 hcp 结构(用 hcp'表示). 为了研究单轴应变条件对相变的影响,利用(5)式计算了不同应变 ε 值所对应的压力下两相的吉布斯自由能,得到的单轴应变条件下两相原子吉布斯自由能 G 随应变 ε 的变化关系如图 3 所示. 从图 3 可以得到,沿 bcc 结构[001]方向单轴应变条件下,Fe 从 bcc 结构到 hcp 结构相变发生的临界应变值为 5.6%,与原位 XRD 谱测量结果^[18](相变临界单轴应变 6%、相变压力 13 GPa)和分子动力学模拟结果^[19](相变临界单轴应变 $(7.0 \pm 0.5)\%$ 、相变压力 15 GPa)符合很好. 图 4 给出了单轴应变条件下两相原子吉布斯自由能 G 随压力 P 的变化关系,从图可以得到,沿[110],[$\bar{1}10$],[001]方向的相变临界压力分别为 $P_x = P_y \approx 11$ GPa, $P_z \approx 21.1$ GPa,相变平均压力 $P_0 = (P_x + P_y + P_z)/3 \approx 14.36$ GPa. 单轴应变条件下,晶体所处应力状态表现

出各向异性, 存在剪切应力分量, 导致剪切应变的产生. Caspersen 等^[36] 基于第一性原理计算弹性性质的细观尺度模型, 研究了剪切应变对 Fe 从 bcc 结构到 hcp 结构相变平衡态混合相的影响, 指出由于剪切应变的存在导致相变临界压力落在 11—25 GPa 这一较宽的范围内, 本文计算结果与其相符.

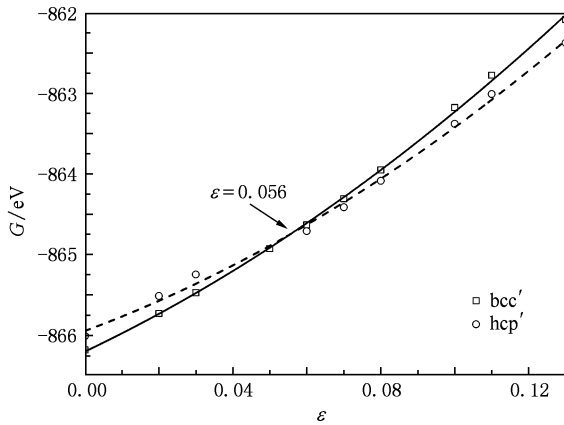


图3 单轴应变条件下 bcc' 结构和对应压力下 hcp' 结构原子吉布斯自由能 G 随应变 ϵ 的变化

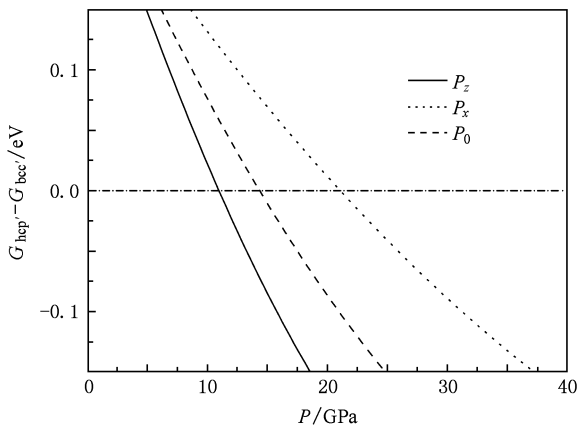


图4 单轴应变条件下 bcc' 结构和 hcp' 结构原子吉布斯自由能 G 随着压力 P 的变化

理论研究中, 对相变路径进行计算模拟的一个有效方法是把相变过程看作是晶体原子在多维势能面上的集体运动. 单轴应变条件下, Fe 从 bcc 结构到 hcp 结构相变过程的中间结构可以由晶格常数 a, b, c 及原子的分数坐标 Δ 四个参数描述 (如图 1 所示), 因而相变过程完整的势能面是四维的, 这给第一性原理计算带来了巨大困难. 马氏体相变的一个显著特点是相变以原子集体切变位移的方式进行, 新相和母相间保持一定的位置和方向关系. 对比两

相结构及以前理论和实验研究的结果^[7-19] 可以发现, bcc 结构到 hcp 结构相变必须通过 bcc 结构相邻 (110) 面原子沿 $[\bar{1}10]$ 方向相对滑移形成. 因此, 计算中对 bcc 结构分别施加一系列应变 ϵ , 在每一个应变 ϵ 下保持压力不变, 固定原子分数坐标 Δ 并优化其他参数. 计算得到的不同应变下总能量 E 随原子分数坐标 Δ 的变化关系如图 5 所示 (图中给出应变 ϵ 分别为 0%, 5%, 6%, 8%, 15%, 18.4% 时的情形). 从图 5 可以看出, 沿 (110) 面原子的滑移方向 ($[\bar{1}10]$ 方向), 原子从 $\Delta = 1/4$ 位置 (bcc' 结构) 移动到 $\Delta = 1/6$ 位置 (hcp' 结构), bcc' 结构和 hcp' 结构分别位于能量曲线的两个极值点上. 当单轴应变为 0% 和 5% 时, 小于相变的临界应变值 5.6%, 随着 (110) 面原子的滑移, 晶格能量升高, 当原子滑移到 $1/6$ 位置附近时能量达到极大值. 计算得到 bcc' 结构处于能量极小值位置, 而 hcp' 结构处于能量极大值位置附近, 表明在此应变范围内 bcc' 结构是稳定结构, 而 hcp' 结构并不稳定, 相变不能发生. 当单轴应变为 6% 和 8% 时, 大于相变的临界应变值, 随着 (110) 面原子的滑移, 晶格总能量随之升高. 当原子分别滑移到 $\Delta = 0.185$ 和 $\Delta = 0.1975$ 位置附近时, 能量突然下降, 在 $1/6$ 位置附近达到极小值, 对应 bcc' 结构和 hcp' 结构均处于能量极小值处. 尽管此时 bcc' 结构的能量比 hcp' 结构的能量要低, 但两者均为稳定结构, 只要能够跃过能量势垒, 相变就有可能发生. 总能量随原子滑移位置的变化关系并不是光滑的双势阱曲线, 而是在两相极小值之间存在一个鞍点. 在鞍点处能量的一阶导数不连续, 能量发生突变. 随着应变的进一步增加 (如应变为 15% 和 18.4%), 压力增大, 曲线尖点逐渐向 bcc' 结构移动, 最终使 bcc' 结构不稳定. 值得注意的是, 在 bcc' 结构变得不稳定以前, 相对滑移形成的 hcp' 结构的能量已经比 bcc' 结构的能量要低, 这说明相变过程中伴随有相变潜热, 是典型的一阶相变的特征.

由于 Fe 的 bcc 结构具有铁磁性, 而 hcp 不具有磁性, 所以当发生从 bcc 结构到 hcp 结构的相变时, 伴随有磁性的转变. 为了进一步研究单轴应变条件下 Fe 的相变, 分别考察了不同单轴应变下, bcc 结构 (110) 面原子沿 $[\bar{1}10]$ 方向滑移对原子磁矩的影响, 得到原子磁矩随着原子分数坐标 Δ 的变化关系如图 6 所示. 从图 6 可以看出, 随着应变的增加, 压力增大, bcc' 结构的原子磁矩降低, 与实验和理论研究结果^[8,12] 一致. 当单轴应变小于相变的临界应变

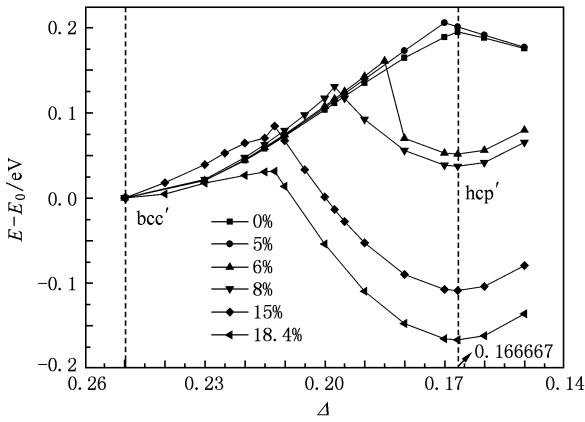


图5 不同应变对应的压力下原子的相对能量 $E - E_0$ 随原子分数坐标 Δ 的变化关系 E_0 为相同应变下 bcc' 结构原子的能量

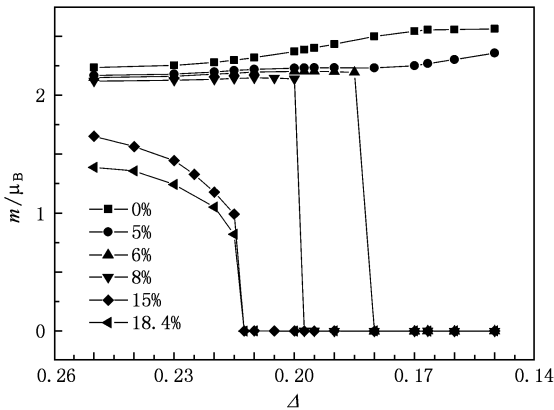


图6 不同应变对应的压力下原子磁矩 m 随原子分数坐标 Δ 的变化关系

值 5.6% 时(如应变为 0%, 5%), 在 bcc' 结构附近, 原子磁矩基本保持不变. 当原子滑移过一定距离以后, 原子磁矩随着原子的滑移逐渐增大. 在整个原子滑移的范围内, 晶体结构仍然为铁磁性. 这一趋势与文献[13]的第一性原理模拟结果符合很好. 当单轴应变增加到超过相变的临界应变值 5.6% 以后(如应变为 6%, 8%), 在 bcc' 结构附近原子磁矩同样基本保持不变, 晶体结构为铁磁性. 随着原子的进一步滑移, 在 $\Delta = 0.185$ 和 $\Delta = 0.20$ 位置附近原子磁矩突然下降为零, 磁性突然消失. 在随后的原子滑移过程中, 晶体结构均保持非磁性, 表明 Fe 从 bcc 结构到 hcp 结构的磁性转变是一阶的. 当应变进一步增加(如应变为 15%, 18.4%), 随着原子的滑移, 原子磁矩逐渐降低, 在 $\Delta = 0.215$ 位置附近突然下降为零, 表明在一定的压力和形变下相变过程中有低自旋态的中间结构产生. 相变过程中, 随着

原子的滑移, 原子磁性先从高自旋态向低自旋态转变, 随后再转变为无磁性结构. 文献[12]对静水压条件下的计算模拟也发现相变过程中有低自旋态结构的产生. 原子磁性的变化可以从晶体结构的原子配位数定性给出说明. 当单轴应变较小时, bcc' 结构中 Fe 原子有 8 个最近邻原子和 4 个次近邻原子, 原子处于高自旋态, 原子磁矩很大. 随着原子的滑移, Fe 原子的配位数突然变为 12, 导致原子磁性消失, 转变为非磁性相. 当单轴应变增大到一定程度时, bcc' 结构的原子配位数转变为 $10 + 2$, 此时原子处于低自旋态. 随着原子的进一步滑移, 原子磁矩逐渐降低, 当原子滑移到某一特定位置时 Fe 原子的配位数转变为 12, 原子磁性消失, 转变为非磁性结构. 当原子间距离大约处于 0.245—0.26 nm 范围内时, 认为原子处于第一近邻, 这一距离随着压力和结构的变化略有调整.

对比图 5 和图 6 可以发现, 原子磁矩发生突变时的原子位置与能量发生突变时的原子位置相一致, 表明磁性的转变与结构的转变密切相关. 相变过程中, 压力首先促使 bcc 结构原子磁性发生转变, 从而导致 bcc 结构不稳定, 向 hcp 结构转变. 磁性是 bcc 结构的稳定因素之一, 原子磁性的消失导致了 bcc 结构到 hcp 结构相变的发生, 这与文献[8]的实验观测结果相一致. 和图 5 所示的能量曲线一样, 随着单轴应变的增加, 压力增大, 原子磁性突变的位置逐渐向 bcc' 结构移动, 最终导致 bcc' 结构由于原子磁性消失而不稳定.

从热力学观点上看, 两相的相对稳定性可以通过比较它们每个原子的吉布斯自由能来确定, 吉布斯自由能小的结构更为稳定, 两相吉布斯自由能相等时即为相变发生的临界点. 图 7 是不同应变所对应的压力下, 利用(5)式计算得到的吉布斯自由能 G 随原子分数坐标 Δ 的变化关系. 如图 7 所示, 当单轴应变小于相变的临界应变时, 在 (110) 面原子的滑移范围内 ($\Delta \in [1/4, 1/6]$), bcc' 结构处于吉布斯自由能极小值位置, 而 hcp' 结构处于极大值位置附近, 表明在此应变范围内 bcc' 结构是稳定结构, 而 hcp' 结构并不稳定, 相变不能发生. 当单轴应变大于相变的临界应变值时, 随着 (110) 面原子的滑移, 虽然 bcc' 结构和 hcp' 结构均处于吉布斯自由能极小值处, 但 hcp' 结构的吉布斯自由能比 bcc' 结构的吉布斯自由能要低, hcp' 结构相对于 bcc' 结构更稳定, 从而相变可以发生. 在两相极小值之间, 吉布斯自由

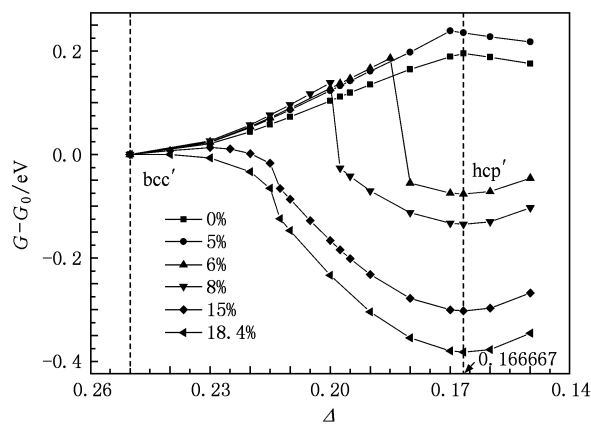


图7 不同应变对应的压力下原子的相对吉布斯自由能 $G - G_0$ 随原子分数坐标 Δ 的变化关系 G_0 为相同应变下 bcc' 结构原子的吉布斯自由能

能曲线上同样存在一个鞍点, 对应于相变的过渡态. 随着应变增加, 压力增大, 鞍点逐渐向 bcc' 结构移动, 相变势垒逐渐降低. 当应变为 15% 时, 对应的压力 $P_x = P_y \approx 38$ GPa, $P_z \approx 61$ GPa, 平均压力 $P_0 \approx 46$ GPa, 两相之间仍然存在约为 13 meV 的相变势垒, 此时室温的热激发将促使 bcc' 结构跃过相变势

垒向 hcp' 结构转变. 由于一阶相变过程中伴随有体积的突变, 对吉布斯自由能造成影响, 所以对比图 6 可以发现, 吉布斯自由能发生突变时的原子位置与原子磁矩发生突变时的原子位置相一致, 进一步表明晶体结构的稳定性受原子磁性的强烈影响.

为了更深入研究原子尺度的相变机制, 图 8 给出了沿 bcc 结构 $[001]$ 方向的单轴应变为 6%, 8%, 15%, 18.4% 时晶格常数 a, b, c 随着 bcc 结构 (110) 面原子沿 $[\bar{1}10]$ 方向滑移位置的变化. 从图 8 可以看出, 在不同应变下均表现出以下的趋势: 最初, 随着原子的滑移, a, b 轴基本保持不变, 而 c 轴轻微变化. 当原子滑移到一定位置处, 晶格常数发生突变, a, c 轴被压缩而 b 轴膨胀. 随着原子的进一步滑移, a, b, c 轴均趋于稳定不变. 随着应变的增加, 晶格常数突变的原子位置逐渐向 bcc' 结构移动. 对比图 8 和图 6 可以发现, 相同应变下, 晶格常数发生突变的原子位置与原子磁矩发生突变的原子位置相一致. 这再一次表明原子的磁性强烈地影响着晶体的结构参数, 原子磁性的消失导致晶体结构参数发生突变形成新的结构. 对比图 8 中的 (a), (b), (c), (d) 可以发现, 晶格参数突变的程度随着应变的增加而

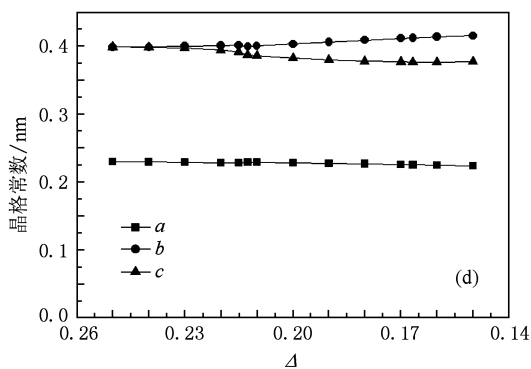
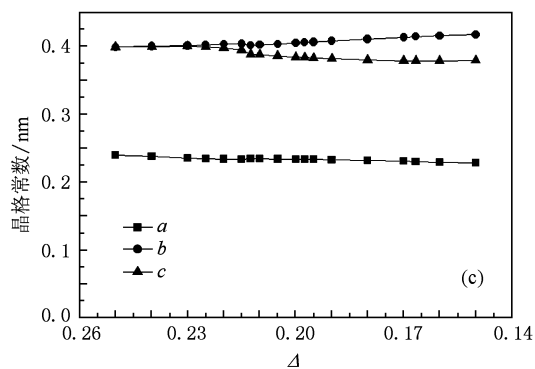
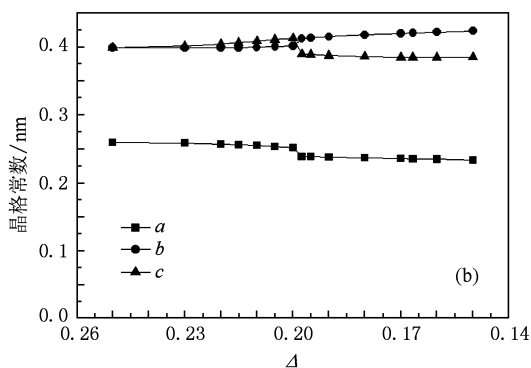
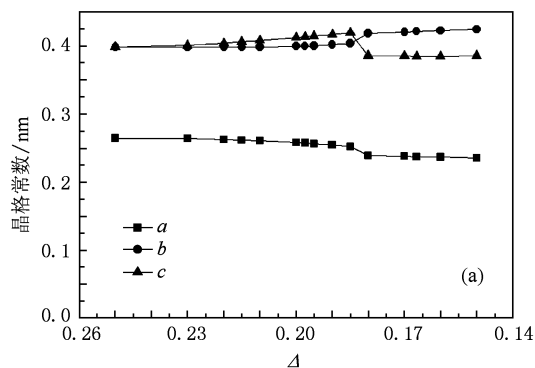


图8 不同应变对应的压力下晶格常数 a, b, c 随原子分数坐标 Δ 的变化关系 (a) $\varepsilon = 6\%$, (b) $\varepsilon = 8\%$, (c) $\varepsilon = 15\%$, (d) $\varepsilon = 18.4\%$

减小. 当应变为 18.4% 时, 在整个原子滑移范围内 ($\Delta \in [1/6, 1/4]$), a, b 轴基本保持不变 (a 轴被压缩了大约 2%, b 轴膨胀了大约 3%), 仅 c 轴压缩了大约 6%, 形成 hcp' 结构的 $c/a = 1.671$. 这与文献 [18, 19] 提出的冲击加载下的相变机制类似, 不同的是本文模拟表明随着原子的滑移 c 轴有一定程度压缩. 从结构上看, 相变过程中由于 bcc 结构相邻的 (110) 面原子沿 $[\bar{1}10]$ 方向相对滑移, 将使得相邻的 (110) 面间距离减小, 同时由于原子滑移导致晶体变形, 使得原子磁性消失. 因此, c 轴产生一定程度的压缩, 从而导致体积发生突变是合理的.

图 9 给出了应变为 6%, 8%, 15%, 18.4% 时, 沿 (110) 面原子的滑移方向, 原子体积 V 随原子分数坐标 Δ 的变化关系. 如图 9 所示, 随着 (110) 面原子沿 $[\bar{1}10]$ 方向的相对滑移, 由于相变的发生, 导致晶格发生塌缩, 体积进一步减小. 应变为 6%, 8%, 15%, 18.4% 时, 相变所导致的体积收缩分别为 14%, 15%, 18%, 21%. Kalantar 等^[18] 采用具有纳秒分辨率的实时 XRD 技术研究了单晶 Fe[001] 的瞬态冲击响应, 测量表明初始相 (bcc 结构) 能够维持到单轴应变为 6%. 在更高压力下, 晶体将发生相变, 形成 hcp 结构, 体积进一步收缩 15%—18%. 本文结果与其符合很好. 从能量观点上看, 当应变为 6%, 8% 时, 相变路径上存在一定高度的相变势垒, 随着原子的滑移, 需要结构发生膨胀弛豫以释放由于原子滑移而产生的应力. 因此, 体积先发生轻微连续膨胀, 随后磁性消失导致体积突然减小, 最后体积基本保持不变直到相变完成, 形成 hcp' 结构. 当应变为 15%, 18.4% 时, 与应变为 6% 和 8% 不同的是相变势垒很低, 趋近于零, 原子滑移的结果使晶格的能量降低, 不会产生太大的应力, 从而结构不需要发生膨胀弛豫. 对比图 6 可以发现, 在原子磁矩突变为零之前, 有低自旋态的中间结构产生, 因此体积突变前并没有发生膨胀, 而是有轻微的收缩.

对比图 9 和图 6 还可以发现, 相同应变下, 体积的突变对应着原子磁性的转变. 表明在原子滑移过程中, 原子磁性的突然消失导致了结构体积突变. 这可以由 Stoner 模型给出定性解释^[12]: 根据 Stoner 模型, 原子自旋从铁磁性到非磁性转变引起的能量改变为

$$\Delta E(m) = \frac{1}{4} \frac{m^2}{D(E_F)} [1 - ID(E_F)], \quad (6)$$

其中 m 为原子磁矩, I 为 Stoner 参数, $D(E_F)$ 为费米面的态密度. 假设 Stoner 参数 I 与体积变化无关, 并

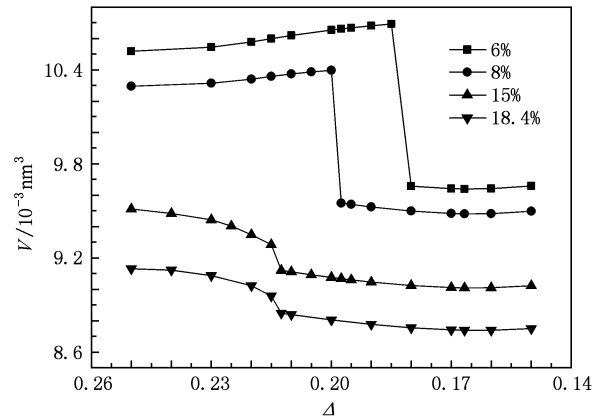


图 9 不同应变对应的压力下原子体积 V 随原子分数坐标 Δ 的变化关系

且原子 d 能带的宽度随体积的 $-5/3$ 次幂变化, 则由 (6) 式可得

$$P_{\text{mag}} V = \frac{5}{12} \frac{m^2}{D(E_F)}. \quad (7)$$

因此, 当原子磁矩 m 突然变为零时, 晶体转变为非磁性, $P_{\text{mag}} = 0$, 磁压突然消失, 从而在恒定压力下晶格体积突然减小.

由图 8 可知, 单轴应变条件下 Fe 从 bcc 结构到 hcp 结构的相变由两步完成. 首先, bcc 结构 (110) 面沿 [001] 方向被压缩, 同时沿 $[\bar{1}10]$ 方向并不发生膨胀, 以形成 hcp 结构的六角面. 然后, 相邻的 (110) 面沿 $[\bar{1}10]$ 方向相对滑移. 随着原子的滑移, a, b 轴基本保持不变, 而 c 轴轻微变化. 当原子滑移到过渡态附近时, 原子磁性发生突变, 导致晶体结构参数发生突变, a, c 轴被压缩而 b 轴膨胀, 伴随着体积的突变. 随着原子的进一步滑移, a, b, c 轴均趋于稳定不变, 最终形成 hcp 结构. 晶格参数突变的程度随着应变的增加而减小.

4. 结 论

采用基于平面波赝势的第一性原理计算, 在 bcc 结构 [001] 方向单轴应变的条件下, 对 Fe 从 bcc 结构到 hcp 结构相变的相变机制进行了详细的研究, 讨论了单轴应变条件对相变路径、相变势垒以及相变过程中原子磁性的影响. 对原子滑移路径上晶体的总能量和原子磁性的计算发现: 随着原子的滑移, 能量曲线的一阶导数不连续, 相变过程伴随有相变潜热的发生, 是典型的马氏体相变. 沿着原子滑移的方向, 原子磁矩沿着相变路径突然降低,

同时伴随着能量和体积的突变. 原子磁性发生突变时的原子位置与能量、吉布斯自由能以及原子体积发生突变时的原子位置相一致, 表明原子磁性的转变与结构的转变密切相关, 原子磁性的丧失导致了 bcc 结构不稳定而向 hcp 结构转变. 计算得到的单轴应变条件下 $[110]$, $[\bar{1}10]$, $[001]$ 方向的相变临界压力分别为 $P_x = P_y \approx 11$ GPa, $P_z \approx 21.1$ GPa, 相变平均压力 $P_0 \approx 14.36$ GPa, 相变的临界应变为 5.6%, 与冲击波实验测量值和其他理论计算结果符合很好. 相变势垒随着单轴应变的增加而降低, 在一定压力下, 相变过程中有低自旋态的中间结构产生.

计算得到的相变路径与以前理论计算模拟给出的静水压力条件下的相变路径明显不同, 与分子动力学模拟的冲击加载条件下的相变路径类似, 但伴随有 $[110]$ 方向的收缩. 由于实际的冲击压缩实验和静高压实验中都存在着不同程度的非静水压, 本文研究结果有利于对马氏体相变的微观机制做进一步的了解.

感谢中国工程物理研究院计算机应用研究所张亚林硕士、平永红硕士、刘建硕士在程序并行编制过程中提供的帮助.

- [1] Ringwood A E 1979 *Geochem. J.* **11** 111
- [2] Poirier J P 1994 *Phys. Earth Planet. Inter.* **85** 319
- [3] Bancroft D, Peterson E L, Minshall S 1956 *J. Appl. Phys.* **27** 291
- [4] Bassett W A, Huang E 1987 *Science* **238** 780
- [5] Rueff J P, Krisch M, Cai Y Q, Kaprolat A, Hanfland M, Lorenzen M, Masciovecchio C, Verbeni R, Sette F 1999 *Phys. Rev. B* **60** 14510
- [6] Bargaen N V, Boehler R 1999 *High Press. Res.* **6** 133
- [7] Wang F M, Ingalls R 1998 *Phys. Rev. B* **57** 5647
- [8] Mathon O, Baudelet F, Itié J P, Polian A, d'Astuto M, Chervin J C, Pascarelli S 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 255503
- [9] Baudelet F, Pascarelli S, Mathon O, Itié J P, Polian A, d'Astuto M, Chervin J C 2005 *J. Phys.: Condens. Matter* **17** S957
- [10] Mao H K, Bassett W A, Takahashi T 1967 *J. Appl. Phys.* **38** 272
- [11] Burgers W G 1934 *Physica* **1** 561
- [12] Ekman M, Sadigh B, Einarsdottir K, Blaha P 1998 *Phys. Rev. B* **58** 5296
- [13] Friák M, Šob M 2008 *Phys. Rev. B* **77** 174117
- [14] Johnson D F, Carter E A 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 104703
- [15] Kadau K, Germann T C, Lomdahl P S, Holian B L 2002 *Science* **296** 1681
- [16] Kadau K, Germann T C, Lomdahl P S, Holian B L 2005 *Phys. Rev. B* **72** 064120
- [17] Kadau K, Germann T C, Lomdahl P S, Holian B L 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 135701
- [18] Kalantar D H, Bleak J F, Collins G W, Colvin J D, Davies H M, Eggert J H, German T C, Hawreliak J, Holian B L, Kadau K, Lomdahl P S, Lorenzana H E, Meyers M A, Rosolankova K, Schneider M S, Sheppard J, Stölken J S, Wark J S 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 075502
- [19] Hawreliak J, Colvin J D, Eggert J H, Kalantar D H, Lorenzana H E, Stölken J S 2006 *Phys. Rev. B* **74** 184107
- [20] Shao J L, Wang P, Qin C S, Zhou H Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1254 (in Chinese) [邵建立、王裴、秦承森、周洪强 2008 物理学报 **57** 1254]
- [21] Cui X L, Zhu W J, Deng X L, Li Y J, He H L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5545 (in Chinese) [崔新林、祝文军、邓小良、李英骏、贺红亮 2006 物理学报 **55** 5545]
- [22] Cui X L, Zhu W J, He H L, Deng X L, Li Y J 2008 *Phys. Rev. B* **78** 024115
- [23] Hobenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [24] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [25] Payne M C, Teter M P, Allen D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [26] Milman V, Winkler B, White J A, Pickard C J, Payne M C, Akhmatkaya E V, Nobes R H 2000 *Int. J. Quantum Chem.* **77** 895
- [27] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [28] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [29] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [30] Murnaghan F D 1994 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30** 244
- [31] Libotte H, Gaspard J P 2000 *Phys. Rev. B* **62** 7110
- [32] Kulkarni A J, Zhou M, Sarasamak K, Limpijumngong S 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 105502
- [33] Durandurdu M 2007 *Phys. Rev. B* **76** 024102
- [34] Simmons G, Wang H 1997 *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook* (Cambridge: MIT Press)
- [35] Ashcroft N V, Mermin N D 1976 *Solid State Physics* (Philadelphia: Saunders College Publishers)
- [36] Caspersen K J, Lew A, Ortiz M, Carter E A 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 115501
- [37] Söderlind P, Moriarty J A, Willis J M 1996 *Phys. Rev. B* **53** 14063
- [38] Cohen R E, Stixrude L, Wasserman E 1997 *Phys. Rev. B* **56** 8575
- [39] Stixrude L, Cohen R E, Singh D 1994 *Phys. Rev. B* **50** 6442

The mechanism of structure phase transition from α Fe to ϵ Fe under uniaxial strain: First-principles calculations*

Lu Zhi-Peng¹⁾²⁾³⁾ Zhu Wen-Jun^{1)2)†} Lu Tie-Cheng²⁾ Liu Shao-Jun⁴⁾
Cui Xin-Lin¹⁾ Chen Xiang-Rong²⁾

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

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

3) (Chengdu Commanding College of the Chinese People's Armed Police Force, Chengdu 610213, China)

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

(Received 16 June 2009; revised manuscript received 18 December 2009)

Abstract

We performed first-principles calculations for the pressure-induced martensitic phase transition from the ground state ferromagnetic body-center cubic (bcc) phase to a nonmagnetic hexagonal close-packed (hcp) phase of Fe under uniaxial strain along the [001] direction of bcc phase based on density-functional theory, employing the pseudopotential and plane-wave method. The calculated results show that the transition path under uniaxial strain is significantly different from that under hydrostatic pressure. A sudden drop of the magnetic moment is observed at a critical point on the transition path, which results in a discontinuous derivative in the total energy and volume curve. This is a feature of a magnetic first-order phase transition, which indicates that magnetism is the primary stabilizing mechanism of the bcc structure. The enthalpy barrier for bcc-to-hcp transformation decreases as the uniaxial strain (the pressure) increases. The physical origin of the influence of uniaxial strain on the phase transition is discussed.

Keywords: phase transition, uniaxial strain, first-principles, iron

PACC: 8130K, 6220F, 7115A, 7630F

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

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