

高温高压下过渡金属 Ru 的结构相变*

卢志鹏¹⁾²⁾³⁾ 祝文军^{1)2)†} 卢铁城^{1)‡} 孟川民²⁾ 徐亮²⁾ 李绪海²⁾

1) (四川大学物理科学与技术学院, 成都 610064)

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)

3) (武警警官学院数学与物理学系, 成都 610213)

(2013年3月22日收到; 2013年6月21日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理和准简谐晶格动力学方法对 Ru 的六角密排 (hcp)、面心立方 (fcc)、体心四方 (bct) 和体心立方 (bcc) 结构的磁性、晶格结构稳定性和高温高压下的相变进行了系统的研究. 计算获得了各相结构的磁性基态及其稳定性范围, 结果表明: 零温下在计算的的压力范围内, NM-hcp 结构是 Ru 最稳定的结构, 压力的单独作用下并没有相变的发生; NM-fcc 结构是 Ru 的亚稳定结构, 而 NM-bcc 和 FM-bct 结构在动力学上并不稳定. 高温高压下 Ru 将发生从 NM-hcp 到 NM-fcc 结构的相变, 并给出了 Ru 的温度压力相图.

关键词: 相变, 晶格稳定性, 磁性, 第一性原理

PACS: 64.70.K-, 63.20.-e, 75.50.-y, 31.15.A-

DOI: 10.7498/aps.62.176402

1 引言

过渡金属元素的结构相变一直是凝聚态物理、材料科学和地球物理等领域的重要研究课题, 受到物理学家和化学家的广泛关注. 在过去的几十年中, 许多研究都致力于对过渡金属体系的结构性质变化规律作出系统的描述和解释^[1-7]. 尽管如此, 目前对过渡金属体系结构性质的了解仍然远远不足, 例如, 对过渡金属高压熔化线的研究还存在大量争议^[8-11], 其中一个可能的原因是对过渡金属在高温高压下的结构相变还不是完全清楚^[8,9,12]; 即使在低温区域, 过渡金属元素的结构相图也还存在大量空白, 新的结构仍在不断被发现^[13].

Ru 是 4d 过渡金属元素, 与 Fe 和 Os 同属于元素周期表中第 VIII 族, 在常温常压下, Ru 以六角密排 (hexagonal close-packed, hcp) 结构存在. 由于具有高硬度、高熔点、良好的耐磨性和抗腐蚀性、优异的催化活性, Ru 被广泛用于电子、化学和冶

金工业. 而材料的物理化学性能与材料的晶格结构有着密切的关联, 因此研究 Ru 在不同温度和压力作用下的结构相变有着重要的理论意义和实用价值. 研究表明, Fe 和 Os 在温度和压力的作用下均会发生结构相变^[14-16]. 然而, 对 Ru 在温度和压力作用下的结构相变一直没有文献报道. 1997 年, Shiiki 等^[17] 通过离子束溅射在 Mo (110) 衬底上形成了 5—10 nm 厚的 bct-Ru 薄膜. 随后, Watanabe 等^[18] 利用第一性原理对零温下块体 Ru 的磁性和结构稳定性进行了研究, 发现非磁性 (nonmagnetic, NM) 的面心立方 (face-centered cubic, fcc) 结构和铁磁性 (ferromagnetic, FM) 的体心四方 (body-centered tetragonal, bct) 结构有可能是 Ru 的亚稳定结构. Schönecker 等^[19] 基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 对 bct-Ru 沿外延 Bain 路径 (epitaxial Bain path, EBP) 的磁性稳定性进行了研究, 发现当晶格参数 $a \geq 3.10 \text{ \AA}$ 时 bct Ru 具有稳定的铁磁性. 2006 年, Wang 等^[20,21] 通过离子束混合对的 Ru-Ta 多层薄膜样品 (厚度大约为 40 nm) 进行

* 国家自然科学基金 (批准号: 11102194)、冲击波物理与爆轰物理国防科技重点实验室基金 (批准号: 9140C670201110C6704, 9140C6702011103)、中国工程物理研究院科学技术发展基金 (批准号: 2012B0101002) 和中国工程物理研究院双百人才基金 (批准号: 032904) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wjzhu@caep.ac.cn

‡ 通讯作者. E-mail: lutiecheng@scu.edu.cn

辐照时发现,成分为 $\text{Ru}_{25}\text{Ta}_{75}$ 的薄膜样品中先形成了暂态的 fcc-Ru 和 fcc-Ta, 然后随着辐照剂量的增加进一步转变为 fcc- $\text{Ru}_{25}\text{Ta}_{75}$ 合金. 然而, 由于样品的厚度在纳米量级, 因此 fcc-Ru 的形成很有可能只是一种纳米尺寸效应. 随后, Cazorla 等^[1] 利用第一性原理对零温下 4d 过渡金属的压力相图进行了研究, 其结果表明 Ru 在压力作用下并没有相变的发生, hcp 是最稳定的晶体结构. 然而他们并没有对温度作用下 Ru 的结构相变作进一步的研究.

本文基于第一性原理和准简谐晶格动力学方法对 Ru 的 hcp, fcc, bct 和 bcc 结构的磁性、晶格稳定性和高温高压下的相变进行了系统的研究. 计算中分别考虑了四种磁性状态: FM, NM, (001) 面单层反铁磁性 (AFMI, $\uparrow\downarrow$) 和 (001) 面双层反铁磁性 (AFMII, $\uparrow\downarrow\downarrow$)^[22]. 结果表明尽管零温下在计算的压力范围内, NM-hcp 结构是 Ru 最稳定的结构, 但是高温高压下 Ru 将发生从 NM-hcp 到 NM-fcc 结构的相变, 并给出了 Ru 的温度压力相图.

2 计算方法

计算采用了基于密度泛函理论的平面波赝势方法的 VASP 程序^[23]. 电子间的交换关联作用选择基于广义梯度近似 (GGA) 的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 形式^[24], 离子实和价电子之间的相互作用采用投影缀加平面波 (PAW) 方法^[25,26] 计算, Ru 原子的 4p, 4d, 5s 作为价电子处理. 对 FM 和 AFM 态的计算考虑自旋极化. 平面波基函数的截断能量取为 500 eV. 总能的计算采用了 Blöchl 修正的线性四面体方法^[27] 以获得更高的精度. 布里渊区积分采用网格原点位于 Γ 点的 Monkhorst-pack (MP) 方法^[28] 对布里渊区进行采样, 对 FM、NM 和 AFMI 磁性结构的计算采用 $26 \times 26 \times 26$ 的 k 点网格, 对 AFMII 磁性结构的计算采用 $26 \times 26 \times 13$ 的 k 点网格. 总能的自洽收敛标准为能量小于 1.0×10^{-7} eV. 对以上所有参数进行收敛性测试表明, 计算的总能误差不超过 1 meV/atom. 声子谱的计算采用小位移方法^[29]. 对于 NM-hcp 结构, 超晶胞采用 $4 \times 4 \times 4$ 的原胞 (包含 128 个原子), 原子小位移为 0.025 Å, k 点采样采用 $6 \times 6 \times 3$ 的 MP 网格; 对于 NM-fcc 结构, 超晶胞采用 $6 \times 6 \times 6$ 的原胞 (包含 216 个原子), 原子小位移为 0.015 Å, k 点采样采用 $5 \times 5 \times 5$ 的 MP 网格; 对于 FM-bct 结构, 超晶胞采用 $4 \times 4 \times 4$ 的原胞 (包含 64 个原子), 原子小位移为 0.015 Å, k 点采样采用 $7 \times 7 \times 7$ 的 MP 网

格; 对力常数的计算采用一阶的 Methfessel-Paxton smearing 方法^[30], smearing 展宽为 0.2 eV; 对有限温度的电子结构计算采用 Fermi-Dirac smearing 方法^[31]. 以上所有参数使得声子的几何平均频率^[32] 收敛到 0.5 cm^{-1} .

3 结果与讨论

首先, 为了获得 Ru 各相结构的磁性基态及其稳定性范围, 分别计算了 fcc, bct 和 bcc 结构 Ru 不同磁性状态的能量 E 作为原子体积 V 的函数关系曲线, 分别如图 1(a), (b) 和 (c) 所示. 对于 hcp 结构, 之前的研究表明 4d 过渡金属元素的天然平衡结构并不具有磁性^[33,34], 因此只对 NM 态进行了计算. 计算中, 对 hcp 和 bct 结构, 在不同体积下分别取一系列 c/a 值计算总能, 得到各个体积下能量最小的 c/a 值.

如图 1(a), (b) 和 (c) 所示, 零温零压下 fcc, bct 和 bcc 结构的磁性基态分别为 NM, FM 和 NM 态. 其中, 对于 fcc 结构 (图 1(c)), 在计算的精度内 FM, AFMI, AFMII 态的 $E-V$ 关系曲线与 NM 态完全重合, 计算得到的 FM, AFMI 和 AFMII-fcc 结构的原子局域磁矩为零. 在计算的体积 (压力) 范围内, fcc 和 bct 结构分别保持 NM 和 FM 状态, 而 bcc 结构在体积大于 $15.19 \text{ \AA}^3/\text{atom}$ ($a > 3.12 \text{ \AA}$) 时转变为 FM 态. 图 1(d) 给出了 fcc, bct, bcc 结构能量最低的磁性状态的 $E-V$ 关系曲线, 并和 NM-hcp 结构的 $E-V$ 关系曲线进行比较. 如图所示, Ru 的基态结构为 NM-hcp 结构, 与实验结果^[35,36] 相一致. 零温零压下, bct 和 bcc 结构的能量远远高于 hcp 结构的能量, 因此在能量上并不利于形成块体的 bct 和 bcc 结构; 而 fcc 结构的能量仅比与 hcp 结构高大约 110 meV/atom, 因此有可能是 Ru 的亚稳定结构. 通过 Vinet 状态方程^[37,38] 拟合 $E-V$ 关系, 得到的零温零压下 NM-hcp, NM-fcc, FM-bct 和 NM-bcc 结构 Ru 的平衡晶格参数 a , c/a , 体模量 B_0 , 体模量对压强的一阶微分 B'_0 , 原子磁矩 m 和目前已有的实验数据及其他理论计算的比较如表 1 所示. 从表中可以看出, 本文计算结果与已有的实验数据和其他理论计算值符合得很好. 图 2 中的插图给出了计算得到的 Ru 的 hcp 结构的相对体积与压强的关系, 也和最近的金刚石压砧实验结果^[35] 符合得很好. 这表明本文的计算能够对 Ru 各相结构在高压下的性质进行合理描述.

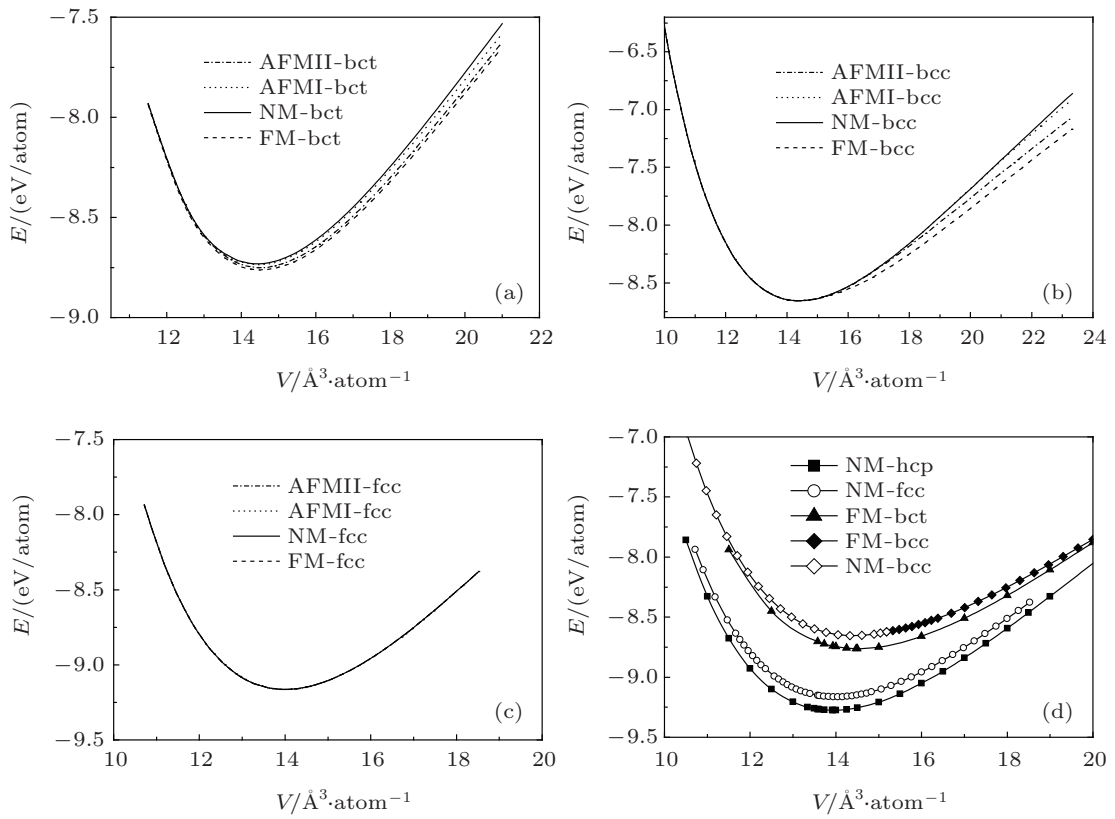


图1 不同磁性状态下 Ru 各相结构的总能量 E 随体积 V 的变化关系 (a) bct 结构; (b) bcc 结构; (c) fcc 结构. FM-fcc, AFMI-fcc, AFMII-fcc 的 E - V 关系曲线与 NM-fcc 完全重合; (d) fcc, bct, bcc 结构能量最低的磁性状态的 E - V 关系, 并与 NM-hcp 结构的 E - V 关系曲线比较

表1 零温零压下 NM-hcp, NM-fcc, FM-bct 和 NM-bcc 结构 Ru 的晶格参数 a (Å), c/a , 体模量 B_0 (GPa), 体模量对压力的微分 B'_0 及原子磁矩 m (μ_B) 与其它理论计算和实验值比较. 圆括号内给出的是实验拟合的标准偏差

体系	结构参数	本文计算结果	其他理论计算			实验值	
NM-hcp	a	2.731	2.73 ^[19]	2.74 ^[6]	2.676 ^[35]	2.705 ^[35]	2.71 ^[36]
	c/a	1.578	1.58 ^[19]	1.577 ^[6]	1.584 ^[35]	1.584 ^[35]	1.58 ^[36]
	B_0	310		302 ^[6]	364 ^[35]	348(18) ^[35]	321 ^[36]
	B'_0	4.96			4.8 ^[35]	3.3(0.8) ^[35]	
NM-fcc	a	3.826	3.836 ^[18]	3.826 ^[20]			3.81 ^{[20,a)}
	B_0	305					
	B'_0	4.95					
FM-bct	a	3.248	3.245 ^[19]	3.254 ^[18]			3.24 ^{[17,b)}
	c/a	0.844		0.83 ^[18]			0.83 ^{[17,b)}
	B_0	270					
	B'_0	5.38					
	m	0.59	0.62 ^[19]				
NM-bcc	a	3.066		3.059 ^[18]			
	B_0	281					
	B'_0	4.94					

a) Ru₂₅Ta₇₅ 多层样品 (大约 40 nm 厚) 离子束混合实验中形成的暂态的 fcc-Ru. b) 离子束溅射在 Mo (110) 衬底上形成的 5—10 nm 厚的 bct-Ru 薄膜.

从热力学观点上, 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 ($G = E + PV - TS$) 来确定, 吉布斯自由能小的结构相对来说更稳定. 零温条件下, 吉布斯自由能即为焓 ($H = E + PV$). 图 2 给出了计算得到的零温下 Ru 的 NM-fcc, FM-bct, NM-bcc 结构和 NM-hcp 结构的焓差值 ΔH 随压力 P 的变化关系曲线. 从图中可以看出, 在计算的体积 (压力) 范围内 (-20 — 150 GPa), NM-hcp 结构始终保持最稳定, 这表明仅在压力的单独作用下 Ru 并不会发生结构相变. Cynn 等 [35] 在常温下利用金刚石压砧将 Ru 压缩至 56 GPa, 并没有观察到 Ru 的结构相变. 本文的计算结果与其实验结果相一致. 而且, 如图 2 所示, NM-fcc, FM-bct, NM-bcc 和 NM-hcp 结构的焓差值随着压力的升高而进一步增大, 这表明高压下 NM-hcp 结构相对于其他结构的稳定性增加, 压力趋向于阻止 Ru 从 NM-hcp 结构到 NM-fcc, FM-bct 和 NM-bcc 结构的相变.

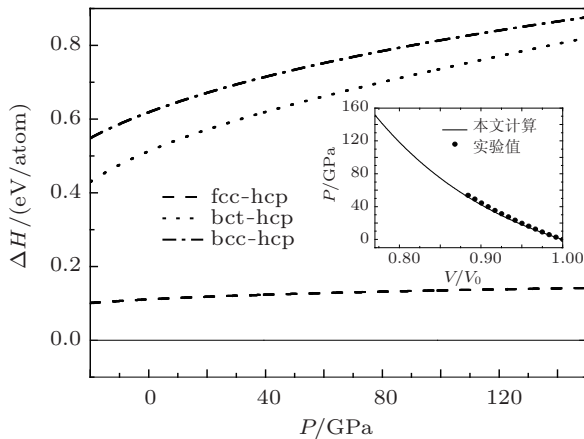


图 2 零温下 Ru 的 NM-fcc, FM-bct, NM-bcc 结构和 NM-hcp 结构的焓差值 ΔH 随压力 P 的变化关系曲线 (插图给出了计算得到 Ru 的 NM-hcp 结构的相对体积 V/V_0 与压力 P 的关系, 其中 V_0 为零温零压下 NM-hcp 结构的平衡体积)

在对温度作用下 Ru 的结构相变进行研究之前, 我们先对 NM-fcc, FM-bct 和 NM-bcc 结构的稳定性进行了计算. 事实上, bcc 和 fcc 结构可以统一表示为 c/a 分别为 1 和 $\sqrt{2}$ 的 bct 结构, 并通过 Bain 路径 [39] 相连接. 通过计算 Ru 沿着 Bain 路径的能量演化可以对 fcc, bct 和 bcc 结构的稳定性作出初步判断. 图 3 给出了计算得到的 bct 结构相对于 c/a 和原子体积 V 的能量等高线. 图中只给出了各个 $(V, c/a)$ 位置处最稳定磁性状态的能量. 如图所示, $E(V, c/a)$ 能量面上存在两个极小值点和一个鞍点. 两个极小值点位于 $(V \approx 14 \text{ \AA}^3/\text{atom}, c/a \approx \sqrt{2})$ 和 $(V \approx 14.472 \text{ \AA}^3/\text{atom}, c/a \approx 0.844)$ 处, 分别对应

于零温零压下的 NM-fcc 和 FM-bct 结构; 鞍点位于 $(V \approx 14.411 \text{ \AA}^3/\text{atom}, c/a \approx 1)$ 处, 对应于零温零压下的 NM-bcc 结构. 计算中, 在恒定的晶格参数 a 下求能量 E 对晶格参数 c 的极小值, 可以得到 Ru 的 EBP, 如图 3 中白色粗实线所示. 沿着 EBP, NM-fcc 和 FM-bct 结构分别位于能量极小值位置, 而 NM-bcc 结构位于能量极大值位置. 因此, 可以预期在适合的基底上通过外延生长来获得 fcc 和 bct 结构 Ru 的类体薄膜 [19] (bulklike films, 厚度一般超过 10 层原子); 相反地, 通过外延生长并不能形成 bcc 结构 Ru 的类体薄膜. Shiiki 等 [17] 采用通过离子束溅射在不同晶格常数的基底上进行了 Ru 薄膜的外延生长, 实验获得了 5 — 10 nm 厚的 bct-Ru 薄膜, 而没有形成 bcc-Ru 薄膜, 其测量得到的 bct-Ru 平衡结构参数与本文计算符合得很好 (见表 1). 他们的实验进一步支持了本文的计算结果. 然而, 通过外延生长获得 fcc 结构的 Ru 薄膜目前还没有报道. 如图 3 所示, 在计算的体积 (压力) 范围内, 在任意体积下沿恒定体积的 Bain 路径 (平行于 c/a 轴), bcc 结构始终处于能量 $E(c/a)$ 的极大值位置, 从而使得 bcc 结构的剪切模量 $C' < 0$ ($C' = (C_{11} - C_{12})/2$), 因此在计算的体积 (压力) 范围内, bcc 结构并不满足力学稳定性条件, 从而在动力学上也不稳定.

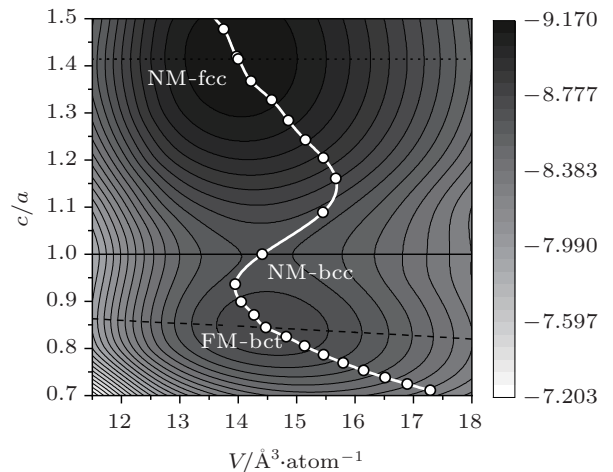


图 3 bct 结构相对于 c/a 和原子体积 V 的能量等高线. 图中只给出了各个 $(V, c/a)$ 位置处最稳定磁性状态的能量. 黑色的点线、实线和虚线分别表示不同体积 fcc, bcc 和 bct 结构; 白色的圆和粗实线表示 EBP

晶格动力学稳定是判断晶体结构稳定性的重要条件, 为了进一步分析 NM-hcp, NM-fcc 和 FM-bct 结构的稳定性, 分别计算了这三种结构在零温不同压力下的声子谱, 分别如图 4—图 6 所示.

图 4 给出了压力为 0 GPa, 44 GPa 和 95 GPa 时

NM-hcp 结构的声子谱. 如图所示, 零压下, 由于电子声子耦合矩阵元的动量相关性^[40], NM-hcp 结构的声子谱在布里渊区 M 点 $(1/2, 0, 0)$ 附近表现出独特的异常行为: 声子色散曲线沿 $[100]$ (Γ - M) 方向, 纵模 (Σ_1) 的频率在布里渊区边界附近突然下降; 横声学支 (Σ_4) 在高对称点 Γ - M 区间超过 $1/3$ 的距离上没有发生色散; 两支 z - 偏振模 (Σ_3) 在 M 点几乎简并. 本文的计算结果与 Heid 等^[40] 常温常压下的非弹性中子散射实验结果符合得很好. 随着压力的升高, M 点 $(1/2, 0, 0)$ 附近的声子异常逐渐减弱, NM-hcp Ru 的声子频率逐渐升高, 并没有声子“软化”或者虚频出现. 这表明, 在计算的压力范围内, Ru 的 NM-hcp 结构是动力学稳定的.

图 5 给出了压力为 0 GPa, 39 GPa 和 154 GPa 时 NM-fcc 结构的声子谱. 如图所示, 在 $[001]$ (Γ - X) 和 $[111]$ (Γ - L) 方向上, 两支横声学支完全简并; 在 $[011]$ (Γ - K - X) 方向上存在明显的声子异常; 零压下, 纵声学支和两支横声学支在 X 点发生简并; 随

着压力的增加简并逐渐消除. 在计算的压力范围内, NM-fcc 结构的声子谱并没有出现虚频, 声子频率随着压力的增加而逐渐升高. 这表明, 零温下在计算的压力范围内, 尽管 NM-fcc 结构相对 NM-hcp 结构来说在热力学上不稳定 (见图 2), 但 NM-fcc 结构始终保持动力学稳定, 因而是 Ru 的亚稳定结构.

图 6 给出了压力为 0 GPa, 58 GPa 和 113 GPa 时 FM-bct 结构的声子谱. 如图所示, 与 NM-hcp 和 NM-fcc 结构不同, 在计算的压力范围内, FM-bct 结构的声子谱在 Γ - P 和 Γ - X - P 方向上的横声学支存在虚频. 特别是在 X 点, 横声学支表现出非常显著的“软化”. 这表明 FM-bct 结构在动力学上并不稳定. 随着压力的增加, Γ - P 和 Γ - X - P 方向上横声学支的“软化”逐渐加强, 表明压力的作用进一步促进了 FM-bct 结构的动力学不稳定性. 因此, 零温下, 在计算的压力范围内, FM-bct 结构在热力学 (见图 2) 和动力学上均不稳定.

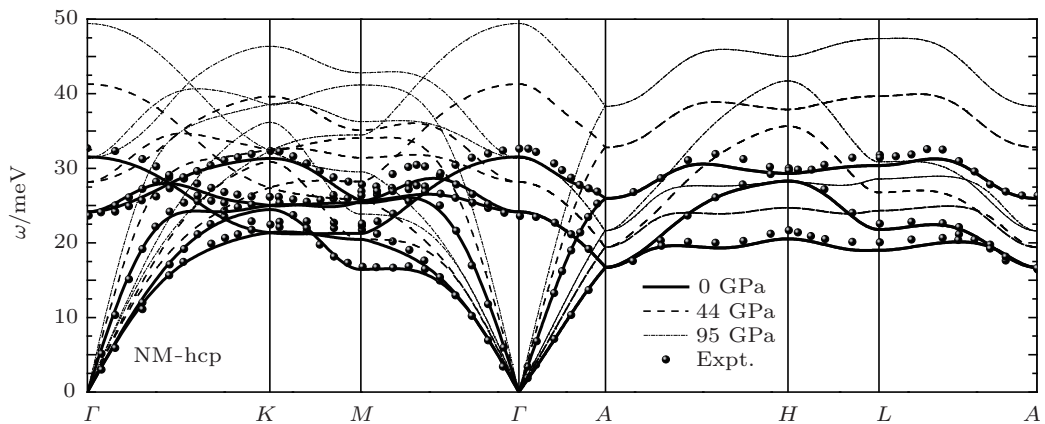


图 4 不同压力下 NM-hcp 结构 Ru 的声子谱

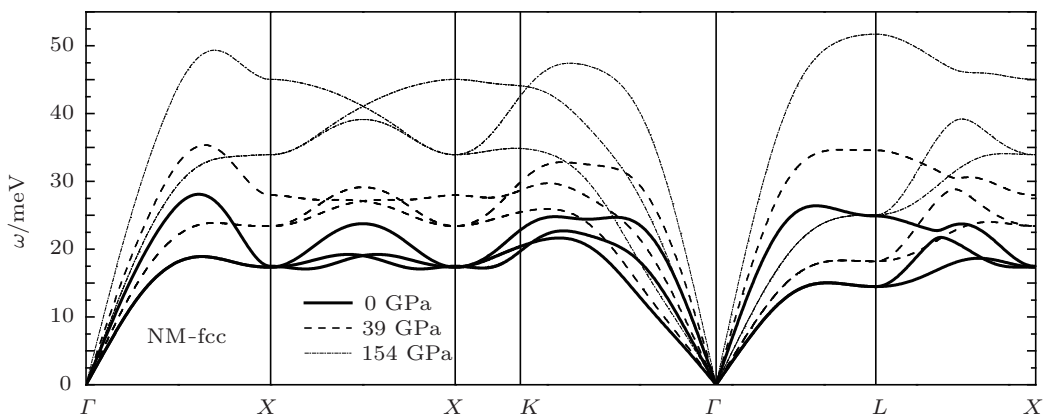


图 5 不同压力下 NM-fcc 结构 Ru 的声子谱

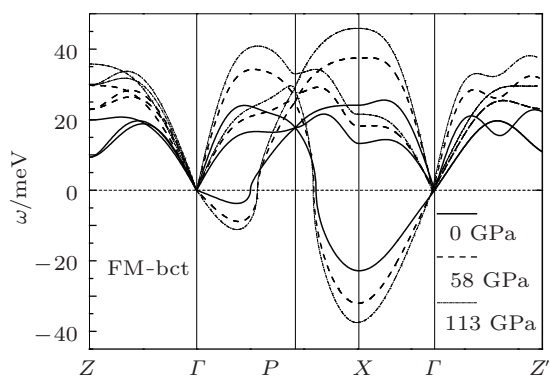
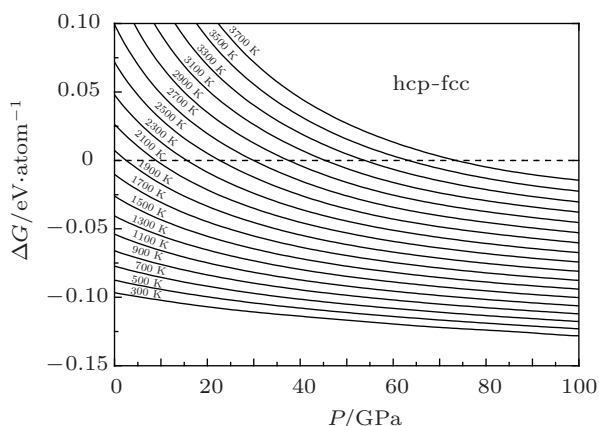


图6 不同压力下 FM-bct 结构 Ru 的声子谱


 图7 不同温度下 Ru 的 NM-hcp 结构和 NM-fcc 结构的吉布斯自由能差值 $\Delta G = G_{\text{hcp}} - G_{\text{fcc}}$ 随压力的变化关系曲线

为了研究 Ru 在温度和压力作用下的相变, 需要计算不同温度和压力下的吉布斯自由能 $G = F + PV$. 对于大部分金属, 亥姆霍兹自由能 F 可以表示为

$$F(V, T) = E_{\text{static}}(V) + F_{\text{phon}}(V, T) + F_{\text{elec}}(V, T), \quad (1)$$

其中 $E_{\text{static}}(V)$ 是晶格的零温总能量, $F_{\text{elec}}(V, T)$ 是电子热激发对自由能的贡献, $F_{\text{phon}}(V, T)$ 是准简谐近似下晶格热振动 (声子) 对自由能的贡献. $F_{\text{phon}}(V, T)$ 可以通过以下公式计算:

$$F_{\text{phon}}(V, T) = k_{\text{B}}T \sum_{q,s} \ln[2 \sinh(\hbar\omega_{qs}/2k_{\text{B}}T)], \quad (2)$$

其中 k_{B} 为玻尔兹曼常数, $\hbar = h/2\pi$, h 为普朗克常数, ω_{qs} 为波矢 q 处第 s 支声子的频率. 图 7 给出了计算得到的不同温度下 Ru 的 NM-hcp 结构和 NM-fcc 结构的吉布斯自由能差值 $\Delta G = G_{\text{hcp}} - G_{\text{fcc}}$ 随压力的变化关系曲线. 如图所示, 低温下, 在计算的体积范围内 $\Delta G < 0$, 因此 NM-hcp 结构相对于 NM-fcc 结构在热力学上更稳定. 随着温度的升高, ΔG 逐渐增大并最终大于 0, 从而使得 NM-hcp 结构在热力学上变得不稳定而向 fcc 结构转变. 零压下,

计算得到的 NM-hcp 到 NM-fcc 结构的相变温度约为 1819 K. 随着压力的升高, 相变温度逐渐升高. 计算得到的 Ru 的温度压力相图如图 8 所示.

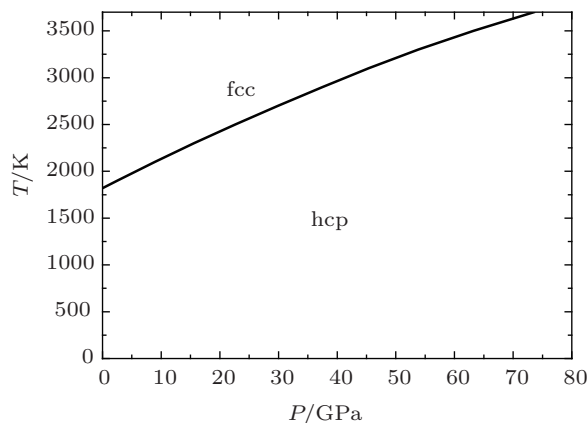


图8 Ru 的温度压力相图

4 结论

采用基于密度泛函理论的第一性原理和准简谐晶格动力学方法对 Ru 的六角密排 (hcp), 面心立方 (fcc), 体心四方 (bct) 和体心立方 (bcc) 结构的磁性、晶格结构稳定性和高温高压下的相变进行了系统的研究. 计算获得了各相结构的磁性基态及磁性稳定性范围, 讨论了各相晶格结构的稳定性, 分析了高温高压下 Ru 的结构相变. 结果表明: fcc, bct 和 bcc 结构的磁性基态分别为 NM, FM 和 NM. 零温下在计算的体积 (压力) 范围内, fcc 和 bct 结构分别保持 NM 和 FM 态, 而 bcc 结构在体积大于 $15.19 \text{ \AA}^3/\text{atom}$ ($a > 3.12 \text{ \AA}$) 时转变为 FM 态. NM-hcp 结构是 Ru 最稳定的结构, 压力的单独作用下并没有相变的发生. 进一步分析各相晶格结构的稳定性发现, 在计算的体积范围内, 沿恒定体积的 Bain 路径, NM-bcc 结构始终处于能量 $E(c/a)$ 的极大值位置; 而 FM-bct 结构的声子谱存在虚频, 因此二者在动力学上均不稳定. 对于 NM-fcc 结构, 零温下在计算的体积范围内, 声子谱并没有虚频的存在, 因此尽管 NM-fcc 结构相对 NM-hcp 结构来说在热力学上不稳定, 但 NM-fcc 结构始终保持动力学稳定, 因而是 Ru 的亚稳定结构. 高温高压下 Ru 将发生从 hcp 到 fcc 结构的相变, 并给出了 Ru 的温度压力相图.

感谢中国工程物理研究院流体物理研究所王文强研究员、姬广富研究员和周显明研究员在本文工作中的提出的许多富有成效的讨论和建议.

- [1] Cazorla C, Alfè D, Gillan M J 2008 *Phys. Rev. B* **77** 224103
- [2] Duthie J C, Pettifor D G 1977 *Phys. Rev. Lett.* **38** 564
- [3] Friedel J 1969 *The Physics of Metals* (London: Cambridge University)
- [4] Heine V 1967 *Phys. Rev.* **153** 673
- [5] Pettifor D G 1972 *Metallurgical Chemistry* (London: Her Majesty's Stationery Office)
- [6] Souvatzis P, Eriksson O 2008 *Phys. Rev. B* **77** 024110
- [7] Zheng-Johansson J X, Eriksson O, Johansson B 1999 *Phys. Rev. B* **69** 6131
- [8] Cazorla C, Gillan M J, Taioli S, Alfè D 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 194502
- [9] Taioli S, Cazorla C, Gillan M J, Alfè D 2007 *Phys. Rev. B* **75** 214103
- [10] Ross M, Errandonea D, Boehler R 2007 *Phys. Rev. B* **76** 184118
- [11] Errandonea D 2005 *Physica B* (Amsterdam) **357** 356
- [12] Belonoshko A B, Simak S I, Kochetov A E, Johansson B, Burakovsky L, Preston D L 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 195701
- [13] Ding Y, Ahuja R, Shu J, Chow P, Luo W, Mao H K 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 085502
- [14] Hebbache M, Zemzemi M 2004 *Phys. Rev. B* **70** 224107
- [15] Liu C M, Cheng Y, Zhu B, Ji G F 2011 *Physica B* **406** 2110
- [16] Occelli F, Farber D L, Badro J, Aracne C M, Teter D M, Hanfland M, Canny B, Couzinet B 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 095502
- [17] Shiiki K, Hio O 1997 *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** 7360
- [18] Watanabe S, Komine T, Kai T, Shiiki K 2000 *J. Magn. Magn. Mater.* **220** 277
- [19] Schönecker S, Richter M, Koepernik K, Eschrig H 2012 *Phys. Rev. B* **85** 024407
- [20] Wang W C, Shen Y X, Li J H, Liu B X 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 9911
- [21] Wang W C, Kong Y, He X, Liu B X 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 262511
- [22] Herper H C, Hoffmann E, Entel P 1999 *Phys. Rev. B* **60** 3839
- [23] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [24] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [25] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [26] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [27] Blöchl P E, Jepsen O, Andersen O K 1994 *Phys. Rev. B* **49** 16223
- [28] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [29] Alfè D 2009 *Comput. Phys. Commun* **180** 2622
- [30] Methfessel M, Paxton A T 1989 *Phys. Rev. B* **40** 3616
- [31] Mermin N D 1965 *Phys. Rev.* **137** A1441
- [32] Cazorla C, Gillan M J 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 194502
- [33] Gunnarsson O 1976 *J. Phys. F* **6** 587
- [34] Janak J F 1977 *Phys. Rev. B* **16** 255
- [35] Cynn H, Klepeis J E, Yoo C, Young D A 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 135701
- [36] Kittel C 1996 *Introduction to solid state physics* (New York: Wiley)
- [37] Vinet P, Ferrante J, Smith J R, Rose J H 1986 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19** L467
- [38] Vinet P, Rose J H, Ferrante J, Smith J R 1989 *J. Phys.: Condens. Matter* **1** 1941
- [39] Bain E C 1924 *Am. Inst. Min. Metall. Eng.* **70** 25
- [40] Heid R, Pintschovius L, Reichardt W, Bohnen K P 2000 *Phys. Rev. B* **61** 12059

Structural phase transition of Ru at high pressure and temperature*

Lu Zhi-Peng¹⁾²⁾³⁾ Zhu Wen-Jun^{1)2)†} Lu Tie-Cheng^{1)‡} Meng Chuan-Min²⁾
Xu Liang²⁾ Li Xu-Hai²⁾

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

2) (National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

3) (Department of Mathematics and Physics, Officer College of the Chinese People's Armed Police Force, Chengdu 610213, China)

(Received 22 March 2013; revised manuscript received 21 June 2013)

Abstract

The magnetism, stabilities and phase transition of Ru in hcp, fcc, bct and bcc structures are investigated with detailed first-principles calculations based on density-functional theory and quasiharmonic lattice dynamics approximation. Magnetic ground states and stability ranges of various phases are obtained. Calculated results indicate that the non-magnetic (NM)-hcp structure is the most stable in the entire pressure range at zero temperature, and the structural transition cannot be induced by pressure alone. NM-fcc structure is a metastable phase of bulk Ru, while both the NM-bcc and ferromagnetic (FM)-bct structures are dynamically unstable. At high pressure and temperature, a transformation from NM-hcp to NM-fcc structure will occur. Finally, the pressure-temperature phase diagram of Ru is presented.

Keywords: phase transition, structural stability, magnetism, first-principles

PACS: 64.70.K-, 63.20.-e, 75.50.-y, 31.15.A-

DOI: 10.7498/aps.62.176402

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11102194), the Science and Technology Foundation of State Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics (Grant Nos. 9140C670201110C6704, 9140C6702011103), the Science and Technology Development Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 2012B0101002), the Foundation of Double Hundred Talents of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 032904).

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

‡ Corresponding author. E-mail: lutiecheng@scu.edu.cn