

IrTi 合金晶格动力学的第一性原理研究*

张炜¹⁾ 陈文周²⁾ 姜振益^{2)†}

1) (西安邮电学院理学院, 西安 710121)

2) (西北大学现代物理研究所, 西安 710069)

(2011 年 12 月 7 日收到; 2011 年 12 月 29 日收到修改稿)

利用密度泛函理论的平面波赝势方法研究了 IrTi 合金的晶格动力学行为. 声子谱计算表明四方 ($L1_0$) 结构动力学不稳定, 通过冷冻不稳定声子模式, 发现 IrTi 会发生从四方 ($L1_0$) 到正交的结构相变. 进一步分析软模对应的原子振动, 得到了具有正交对称性, 空间群为 $Cmmm$, 相对于四方 ($L1_0$) 相能量更低、更稳定的结构. 这种正交新相 ($Cmmm$) 弹性稳定和动力学稳定, 而且其结构参数与实验上观察到的低温结构有限的晶格参数相符合, 表明 IrTi 合金的低温相是正交结构 ($Cmmm$). 从理论上肯定了 IrTi 合金立方到四方再到正交的相变机制, 解决了实验上关于相变机制和低温相结构形式的争议.

关键词: 马氏体相变, 晶体点阵中的声子和振动, 密度泛函理论

PACS: 81.30.Kf, 63.20.-e, 71.15.Mb

1 引言

IrTi 是一种重要的合金材料, 和其他钛基合金一样^[1], 由于高熔点、超弹性能、良好的力学性能和耐腐蚀性, 在机械、航天、电子和能源等诸多领域得到了广泛的应用. 然而实验上对这种材料的高温结构和低温结构以及相变机制等问题一直存在着争议^[2-4]. 最初, 普遍认为在温度大于 2130 °C 时, IrTi 的晶体结构为立方 $B2$ 结构 ($Pm-3m$), 在室温附近, 它的晶体结构转变为单斜结构^[2]. 然而, Raman 和 Schubert^[3] 报道, 当退火到 820 °C 时, IrTi 是一种正交结构. 与此同时, Chen 和 Franzen^[4] 以及 Okamoto^[5] 发现的实验现象也不同于文献 [2] 报道的结果, 他们发现 IrTi 的高温相是四方结构 ($P4/mmm$) 而不是立方结构 ($Pm-3m$), 低温相是正交结构而不是单斜结构. 产生这种争议的原因是早期的实验技术在观察 IrTi 合金低温结构时只能观测到这种结构是属于什么晶系, 而测不到具体的空间群和原子位置, 这个未知的低温相结

构一直没有得到. IrTi 合金随着温度的变化会发生马氏体相变, 这种相变伴随着晶面的滑移和原子位置的移动. 声子软模理论作为一种研究物质结构位移型相变机制和预测新相的手段已经被广泛应用于钛基合金^[6,7] 和其他材料当中^[8,9]. 本文计算了高温结构的声子谱, 冷冻不稳定的声子模式, 寻找能量更低更稳定的结构. 计算结果表明在晶格扰动的过程中, 高温四方结构 ($L1_0$) 将有可能转变为具有正交对称性和空间群为 $Cmmm$ (#65) 的结构. 通过对这个结构以不同的角度选取所得晶胞和实验上观察到的单斜和正交晶格参数都符合得很好, 从而得出 IrTi 合金的低温结构是正交结构 ($Cmmm$), 相变机制为立方到四方再到正交, 解决了实验上关于 IrTi 合金相变机制以及低温相结构形式的争议.

2 计算方法和计算细节

本文计算采用基于密度泛函理论平面波赝势方法的 VASP^[10,11] 软件包, 交换和关联函

* 国家自然科学基金 (批准号: 10647008, 50971099)、高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20096101110017) 和陕西省自然科学基金研究计划重点项目 (批准号: 2010JZ002) 资助的课题.

† E-mail: jiangzy@nwu.edu.cn, jiang_zhenyi@hotmail.com

数采用的是 Perdew 等提出的基于 GGA 的函数^[12], 价电子和芯态电子的相互作用采用投影缀加平面波 (PAW) 方法来描述^[13]. 所使用的离子的电子组态为 Ti:3d³4s¹ 和 Ir:6s¹5d⁸; 对于立方 (B2), 四方 (L1₀) 和正交结构, 在保证体系总能量收敛到 1 meV/atom, 每个原子的剩余力小于 10⁻³ eV/Å 的情况下, 平面波截断能分别取为 500 eV, 布里渊区内 k 点积分在 Monkhorst-Pack 网络^[14] 上进行, 其高斯展宽^[15] 为 0.02 eV, 对于立方、四方和正交结构, 都采用 20×20×20 的网络.

声子谱的计算采用超晶胞的方法, 对四方 (L1₀) 结构和正交结构分别建立 3×3×3 和 1×2×3 的超胞, 使胞内原子发生微小位移, 然后利用 Hellmann-Feynman 定理得到原子间相互作用的力常数, 再通过傅里叶变换得到动力学矩阵, 从而得到布里渊区内任意声子波矢的频率. 在这过程中, 采用 VASP^[10,11] 结合 phonon 软件来实现.

3 计算结果与讨论

3.1 立方 (B2) 相和四方 (L1₀) 相

文献 [2] 中已报道, 在温度大于 2130 °C 时, IrTi 的晶体结构为立方 B2 结构, 空间群为 $Pm\bar{3}m$ (#221), Ir 处于 1a 位, Wyckoff 坐标为 (0.0 0.0 0.0), Ti 处于 1b 位, Wyckoff 坐标为 (0.5 0.5 0.5), 如表 1 所示. 当温度下降到室温时, 它会直接转变为单斜结构. 文献 [3] 报道, 温度大于 1020 °C 时, IrTi 合金会以四方结构 (L1₀) 存在. 我们通过对立方 (B2) 相和四方 (L1₀) 结构进行结构优化, 得到它们的平衡结构参数和稳定能量, 如表 1 所示. 其中优化后立方 (B2) 结构的晶格参数和实验参数相比误差为 0.53%, 而优化后的四方 (L1₀) 结构参数与实验结果相比, 误差小于 0.24%, 由此说明我们选择的赝势和交换关联近似是合理的. 计算结果表明四方 (L1₀) 相比立方 (B2) 相能量低 0.1633 eV/分子式. 这预示着随着温度的降低, IrTi 的相变路径不是像文献 [2] 所说的从高温立方 (B2) 相直接转变成低温单斜结构, 而是要先经过次高温四方 (L1₀) 相.

3.2 四方 (L1₀) 结构的动力学不稳定和新相的出现

图 1 为用超晶胞方法得到的四方 (L1₀) 结构的声子色散谱, 纵坐标代表频率, 单位为 THz, 横

坐标代表布里渊区. 从图 1 的声子色散谱中可以看出, 在 Z-A-R-Z 这些区域的声子频率出现负值, 并在 R[0, 0.5, 0.5] 点出现一个负的极大值. 声子频率对应体系能量相对于原子振动位移的二阶导数、虚频最大的点, 将导致体系能量降低最快, 有可能会引起新相的出现^[16-22]. 因此我们只关心声子频率为负的极大值点, 对四方 (L1₀) 相构建一个 1×2×2 的超胞, 通过分析最大虚频 R 点的振动本征矢, 我们得到超胞内各个原子的振动方向. 图 2(a) 给出了与软化模式 R 本征矢量对应的各个原子在原胞内的振动方向. 1×2×2 的超胞中各个原子在 (011) 面上振动, 其中 Ti 原子的振动方向沿 [010] 方向 (Y 轴方向), Ir 原子的振动方向沿 [001] (Z 轴方向), 如图 2(b) 所示. 这种原子振动模式, 破坏了原有的四方对称性, 演变成了一个具有正交对称性, 空间群为 $Cmmm$ (#65) 的新结构, 如图 2(c) 所示. 我们可以通过能量的变化来理解这种相变行为. 图 3 为原子按最大虚频 R 点振动本征矢移动后体系能量的变化, 可知在移动的路径上有一个明显的能量谷, 其中 λ_1 为 L1₀ 和 L12 结构之间的变换参数, $\lambda_1 = 0$ 代表 L1₀ 结构, $\lambda_1 = 1$ 表示 L12 结构; λ_2 为 L12 和 $Cmmm$ 结构之间的变换参数, $\lambda_2 = 0$ 代表 L12 结构, $\lambda_2 = 1$ 表示 $Cmmm$ 结构. 我们用 L12 来表示处于能量谷的结构. 容易想到, 一个能量更低更稳定的结构便可以从这个低谷处的变形的四方 (L1₀) 超晶胞通过结构优化获得. 通过对新结构固定空间群进行结构优化, 得到了零温零压下正交结构 ($Cmmm$) 的结构参数, 如表 1 所示. 新正交结构 ($Cmmm$) 的能量比四方 (L1₀) 结构低 0.0336 eV/分子式, 因此比它更稳定.

晶体的弹性表示其产生应变后恢复成原始形状的能力. 因此, 弹性行为在理解晶体结构稳定性

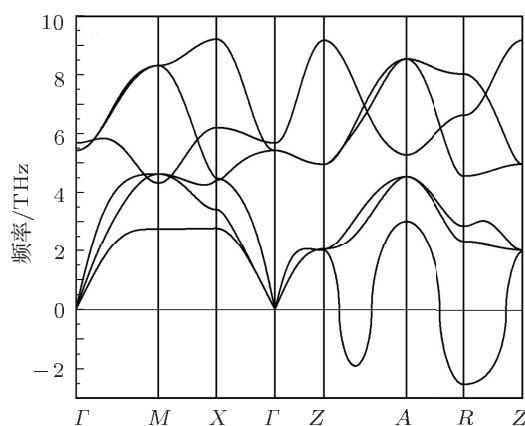


图 1 四方 (L1₀) 结构的声子谱

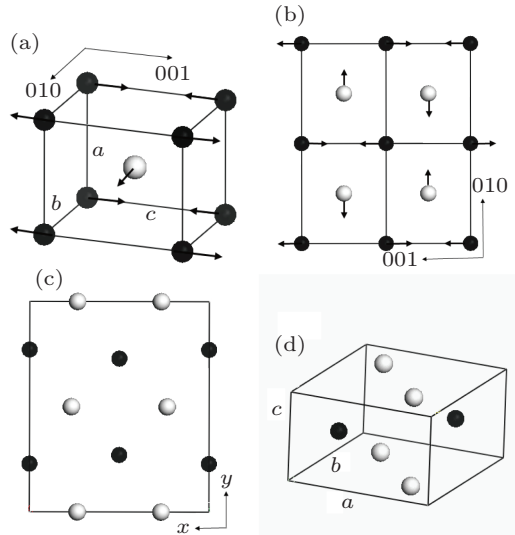


图2 四方 ($L1_0$) $\rightarrow$ 正交 ($Cmmm$) 结构相变的示意图 (a) 各个原子在 $L1_0$ 原胞中按 R 点虚频模式振动; (b) 在四方 ($L1_0$) 结构 $1 \times 2 \times 2$ 的超晶胞中沿 $[100]$ 方向的俯视图, 其中 Ti (白球) 和 Ir (黑球) 在 (011) 晶面内分别沿 $[010]$ 和 $[001]$ 方向振动; (c) 按照 R 点软化模式振动后得到的 ($Cmmm$) 正交结构; (d) 正交 ($Cmmm$) 结构的原胞形式

时也具有重要的作用 [23]. 晶体的弹性常数可以通过对平衡晶格结构施加微小应变来计算其能量的改变量, 对于正交结构来说, 它只存在 9 个独立弹性常数: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} 和 C_{66} . 计算正交结构弹性常数所采取的方法在文献 [24] 中有详细的说明, 本文计算得到的弹性常数如表 2 所示.

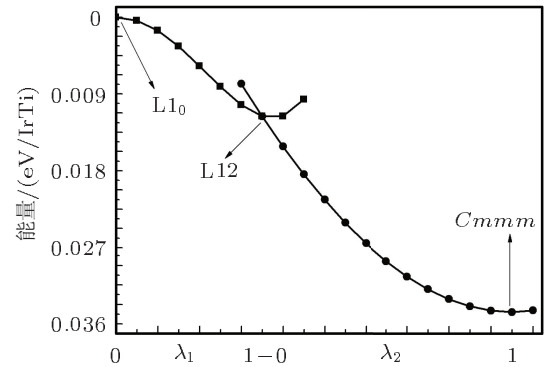


图3 四方 ($L1_0$) $1 \times 2 \times 2$ 超晶胞以 R 点的振动本征矢移动后体系能量的演化曲线

表1 立方 ($B2$), 四方 ($L1_0$) 和正交 ($Cmmm$) 结构的理论优化结构常数 (单位: Å) 和相应实验值

结构	a	b	c	Wyckoff	$E(\text{eV/分子式})$
$B2(\text{GGA-PBE})$	3.1226	3.1226	3.1226	Ir(1a):(0.0 0.0 0.0, Ti (1b): (0.5 0.5 0.5)	-18.2820
$B2^{[2]}$	3.1060	3.1060	3.1060	—	—
$L1_0(\text{GGA-PBE})$	2.9416	2.9416	3.4974	Ir(1a):(0.0 0.0 0.0, Ti (1b): (0.5 0.5 0.5)	-18.4453
$L1_0^{[3]}$	2.9484	3.9484	3.4986	—	—
$Cmmm(\text{PBE})$	6.8821	5.9711	2.9399	Ir(4h):(0.226 0.0 0.5), Ti (4i) (0.0 0.732 0.0)	-18.4789

表2 正交结构 ($Cmmm$) 的弹性常数 (GPa)

结构	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
正交 ($Cmmm$)	334	333	394	195	144	145	62	65	69

需要注意的是, 实验上没有相应的结果可供对比, 而弹性常数的计算在这里只是定性的说明新相 ($Cmmm$) 的机械稳定性. 根据正交结构晶体的弹性稳定性准则 [24]: $(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0$, $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0$, $(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{22} > 0$, $C_{33} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{55} > 0$, $C_{66} > 0$, $(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23}) > 0$, 可知, 计算得到的正交结构的弹性常数满足以上稳定性条件, 预示着它弹性稳定. 为了验证正交结构的动力学稳定性, 我们用超晶胞方法计算它在零温零压下的声子谱, 如图 4 所示. 并没有发现有虚频出现 (在整个布里渊区内进行了检查), 说明这个结构

在热力学上是稳定的.

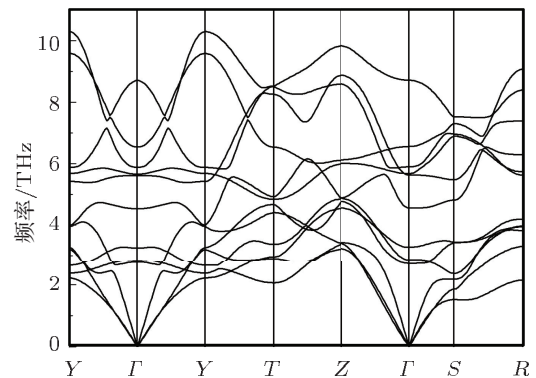


图4 正交 ($Cmmm$) 结构的声子谱

实验上^[3]观察到 IrTi 合金的低温相是一个具有正交对称性的结构, 从其晶格参数 (如表 3 所示) 中可以看出, 这不是正交结构的原胞选取形式. 我们通过分析新相 ($Cmmm$) 的结构参数, 找出了一组与实验相对应的参数, 与实验参数误差最大为 4.19%. 对于另一实验上^[2]观察到的单斜结构, 我们也从新相 ($Cmmm$) 中找出了一组相对应的晶格参数与实验参数最大误差为 4.02%. 所以我们可以得出这新结构 ($Cmmm$) 就是实验上观察到的结构. 另外, 新相 ($Cmmm$) 的原胞形式是: $a = b = 4.5557 \text{ \AA}$, 当 $a \neq b$ 时, 它是一种单斜结构, 事实上, 在对新相 ($Cmmm$) 做结构优化后, 当把晶格参数的精度保留到小数点后 6 位时, $a \neq b$, 得到的结构具有单斜对称性, 空间群为 $P2_1/m$ (#10). 当考虑有效精度时, 我们可认为 $a = b$, 即正交结构. 所以我们可以得出, 实验上关于低温结构是正交或是单斜的争议, 是由于晶胞选取方式和精度的选取不一样所致.

表 3 正交结构 ($Cmmm$) 从不同角度选取晶胞参数 (单位: $\text{\AA}$) 与实验对比

空间群	a	b	c	β
正交结构	4.349	4.037	3.448	—
正交结构 ^[3]	4.174	4.107	3.460	—
单斜结构	2.940	2.767	3.448	90.0°
单斜结构 ^[2]	2.990	2.883	3.525	90.2°

4 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法对 IrTi 合金的相变机制进行了研究. 次高温四方 ($L1_0$) 结构的声子谱计算表明它动力学不稳定. 通过分析在 R 点处的声子软化行为, 我们从理论上得出了它的低温相是一个具有正交对称性、空间群为 $Cmmm$ (#65) 的结构, 并提出了 IrTi 合金立方 $\rightarrow$ 四方 $\rightarrow$ 正交的相变机制, 从而解决了实验上关于相变机制和低温相存在形式的争议.

- [1] Gong C W, Wang Y N, Yang D Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2877 (in Chinese) [宫长伟, 王铁农, 杨大智 2006 物理学报 **55** 2877]
- [2] Murray J L 1982 *J. Phase Equilib.* **3** 205
- [3] Raman A, Schubert K 1964 *Z. Metallkd.* **55** 704
- [4] Chen B H, Franzen H F 1990 *J. Less-Common Met.* **158** 11
- [5] Okamoto H 1992 *J. Phase Equilib.* **13** 329
- [6] Huang X, Bungaro C, Godlevsky V, Rabe K M 2001 *Phys. Rev. B* **65** 014108
- [7] Huang X, Rabe K M, Ackland G J 2003 *Phys. Rev. B* **67** 024101
- [8] Yuan P F, Zhu W J, Xu J A, Liu S J, Jing F Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8755 (in Chinese) [原鹏飞, 祝文军, 徐济安, 刘绍军, 经福谦 2010 物理学报 **59** 8755]
- [9] Liu Z M, Cui T, Ma Y M, Liu B B, Zou G T 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4877 (in Chinese) [刘志明, 崔田, 马琰铭, 刘冰冰, 邹广田 2007 物理学报 **56** 4877]
- [10] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 13115
- [11] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [12] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [13] Kresse G, Joubert D 1990 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [14] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [15] Methfessel M, Paxton A T 1989 *Phys. Rev. B* **40** 3616
- [16] Li Y, Zhang L J, Cui T, Ma Y M, Zou G T 2006 *Phys. Rev. B* **74** 054102
- [17] Zhang J Y, Zhang L J, Cui T, Li Y, He Z, Ma Y M, Zou G T 2007 *Phys. Rev. B* **75** 104115
- [18] Zhang L J, Wang Y C, Cui T, Li Y, Li Y W, He Z, Ma Y M, Zou G T 2007 *Phys. Rev. B* **75** 144109
- [19] Li Y, Ma Y M, Cui T, Yan Y M, Zou G T 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 101907
- [20] Li Z W, Wang H B, Li Y, Ma Y M, Cui T, Zou G T 2010 *New J. Phys.* **12** 043058
- [21] Li Z W, Xu Y, Gao G Y, Cui T, Ma Y M 2009 *Phys. Rev. B* **79** 193201
- [22] Li Y, Li Y W, Ma Y M, Cui T, Zou G T 2010 *Phys. Rev. B* **81** 052101
- [23] Chen C B, Liu Z M, Ma Y M, Cui T, Liu B B, Zou G T 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2828 (in Chinese) [陈长波, 刘志明, 马琰铭, 崔田, 刘冰冰, 邹广田 2007 物理学报 **56** 2828]
- [24] Beckstein O, Klepeis J E, Hart G L W, Pankratov O 2001 *Phys. Rev. B* **63** 134112

First-principles study of lattice dynamic of IrTi alloy*

Zhang Wei¹⁾ Chen Wen-Zhou²⁾ Jiang Zhen-Yi²⁾†

1) (School of Science, Xi'an University of Posts and Telecommunications, Xi'an 710121, China)

2) (Institute of Modern Physics, Northwest University, Xi'an 710069, China)

(Received 7 December 2011; revised manuscript received 29 December 2011)

Abstract

The structural behaviors of IrTi are studied using first-principles density-functional theory with pseudopotentials and a plane-wave basis. Phonon calculations indicate that the tetragonal ($L1_0$) structure is dynamically unstable. We obtain the orthorhombic structure ($Cmmm$) which is shown to be a global energy minimum by the frozen phonon method. The resulting structure is mechanically and dynamically stable and its lattice constant is similar to the experimentally observed lattice constant of low-temperature structure, which demonstrates that the low-temperature phase of IrTi is the orthorhombic structure ($Cmmm$). Thus, we put an end to the experimental debate regarding the low-temperature phase: whether it is orthorhombic or monoclinic, and demonstrate theoretically that the IrTi alloys will undergo a cubic $\rightarrow$ tetragonal $\rightarrow$ orthorhombic transformation.

Keywords: Martensitic transformations, phonons and vibrations in crystal lattices, density functional theory

PACS: 81.30.Kf, 63.20.-e, 71.15.Mb

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10647008, 50971099), the Research Fund for Doctoral Program of Higher Education, China (Grant No. 20096101110017), and Key Project of Natural Science Foundation of Shanxi Province of China (Grant No. 2010JZ002).

† E-mail: jiangzy@nwu.edu.cn, jiang_zhenyi@hotmail.com