

Fe 的结构与物性及其压力效应的第一性原理计算^{*}

孙 博^{1)†} 刘绍军^{1)†} 段素青²⁾ 祝文军³⁾

1) 北京师范大学物理系, 北京 100875)

2) 北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)

3) 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重点实验室, 绵阳 621900)

(2006 年 6 月 27 日收到, 2006 年 9 月 10 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法, 计算了 Fe 的几种不同晶体结构的总能量曲线, 对 HCP 结构下晶体结构参数 c/a 随压强的变化关系做计算分析. 能量计算精度取为 0.01 eV/atom. 计算得出: 1) 零温下 Fe 从 bcc 到 hcp 结构的相变压强约为 15 GPa, 与实验结果相一致; 2) 压强的升高会导致 Fe 的磁矩减小, 最终破坏 Fe 的磁性; 3) 压强升高引起 hcp 晶体结构参数 c/a 缓慢增大, 而在地核压强(135—360 GPa)范围内, c/a 取常量约 1.59 能够满足计算精度的要求.

关键词: 第一性原理计算, 压力效应, Fe 的结构与物性

PACC: 7145N, 9410D

1. 引 言

近年来, 高温高压下过渡金属的结构与物性吸引了越来越多的研究兴趣, 而对过渡金属 Fe 的结构与物性研究一直是一个热点. Fe 是地球上丰度位列第四的元素, 是地球地心(液态的内核和固态外核)的主要化学成分^[1-3], 但在高温高压极端条件下 Fe 的许多性质尚不明确^[4-6], Fe 有丰富的结构相变, 高压熔点还存在至少 2000 K 的不确定度. 虽然高压实验水平已经有了很大的提高^[7-11], 但目前仍无法进行地心条件(135—360 GPa, 5000 K)的直接测量. 基于密度泛函理论的第一性原理计算及其他原子级计算与模拟方法能克服实验上的局限性, 是实验研究的重要补充, 并得到了许多有价值的结论^[12-14].

在 Fe 相图的零温和相对低温区, 压强大于十几个 GPa 时, Fe 的稳定晶体结构是 hcp 结构. 随温度的升高, Fe 还存在很多亚稳态结构^[25, 26], 如 DHCP, BCT 等. 对于低温高压区域 hcp 结构 Fe 的理论研究很多, 如 bcc 到 hcp 结构的相变压强^[12, 27-29](~ 10 Pa)的估计等. hcp 结构的结构参数 c/a 对地心中 Fe 的研究有着重要的意义, 最近的第一性原理计算结果显示 c/a (1.59—1.7) 与温度(0—6000 K)呈线性

增长关系^[30]. 在零温情况下 c/a 和原子磁矩也会随压强发生变化, 从而影响到理论上总能量的计算. 实验上对 c/a 随高压压强的变化的测量存在着一定的困难(如压强传递介质的惰性与高压静水压强的实施困难等), 得到的数据离散而无明显规律^[8](见图 1). 因此有必要对于零温下 Fe 的结构与物性及其与压强的关系做细致的第一性原理计算分析.

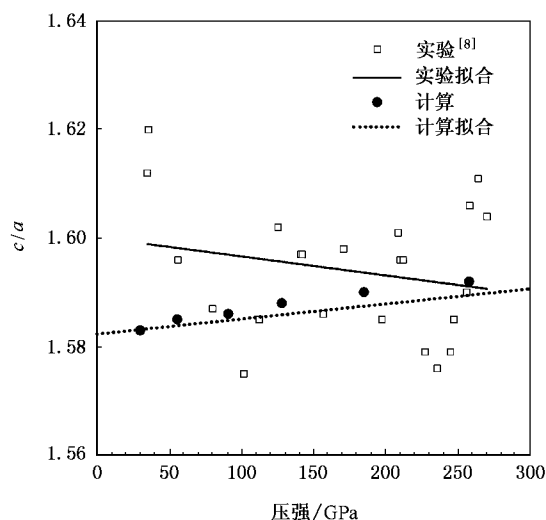
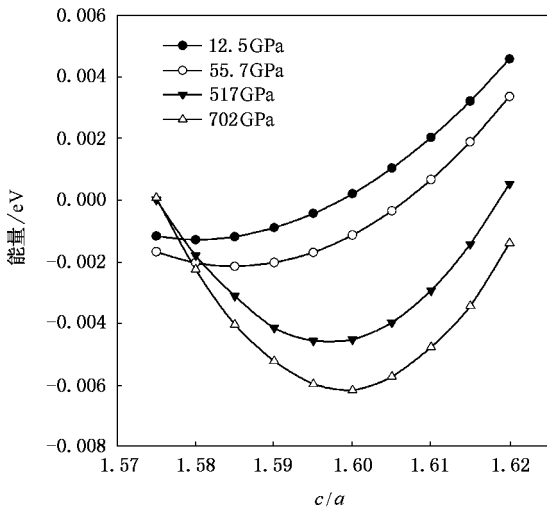


图 1 c/a 的计算与实验值

^{*} 国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金(批准号:10576004)及国家自然科学基金(批准号:60471034)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: shaojun@bnu.edu.cn

图 2 几种高压下总能量与 c/a 的关系图

2. 计算方法与步骤

计算中我们要求能量误差为 0.01 eV/atom , 以保证进一步的高压熔化曲线计算时熔点误差在 10^2 K 量级. 采用基于密度泛函理论(DFT)的平面波赝势(PW+PAW 赝势)方法的 VASP 程序^[31], 交换关联作用选择广义梯度近似(GGA)^[32]. 选择包含 16 个价电子的 PAW 赝势. 布里渊区积分采用 Monkhorst-pack 方法, 用 $16 \times 16 \times 16$ 的 k 点抽样对应简约布里渊区含 576 个 k 点, 平面波基函数的截断能量取 400 eV . 这种选择使得由布里渊区数值积分及平面波基函数的截断这两项数值计算误差满足所设定的能量误差要求 (0.01 eV/atom). 在此基础上, 先对不同体积(压强)的 hcp 结构 Fe 分别取不同的 c/a 值作体结构的弛豫, 找到最稳定的 hcp 结构 c/a 值, 然后在不同体积(压强)下分别作自旋极化和非自旋极化的总能量计算(hcp, bcc 和 fcc 结构), 得到磁矩与压强的关系; 由压强与体积关系曲线, 得到 hcp, bcc 结构 Fe 的总能量-体积关系曲线和总能量-压强关系曲线, 并得出零温时 Fe 的 bcc-hcp 结构相变压强.

3. 结果与讨论

在给定的能量计算精度 (0.01 eV/atom) 下, 首先计算了 Fe 的 hcp, bcc 与 fcc 结构的平衡态性质. 表 1 给出实验数据与计算结果的比较, 我们的理论计算值与实验符合很好, 并且与其他理论计算结果一致.

表 1 平衡态 hcp, bcc, fcc 结构 Fe 的体积、体模量与实验的数值和其他的第一性原理计算结果

	实验测量值		理论计算值				
	$V/\text{\AA}^3$	B_0/GPa	$V/\text{\AA}^3$	B_0/GPa	其他的理论计算值	$V/\text{\AA}^3$	B_0/GPa
hcp	$11.2^{[36]}$	$208^{[36]}$	10.21	293.3	$10.204^{[27]}$	$291^{[27]}$	
bcc	$11.78^{[35]}$	$173.1^{[35]}$	11.43	176.8	$11.55^{[34]}$	$176^{[34]}$	
fcc			10.22	243.6	$10.272^{[27]}$	$288^{[27]}$	

表 2 给出了不同体积(压强)下最稳定 hcp 结构的 c/a 值. 可以看出, c/a 的值随压强的增加而增加, 从图 1 中的计算结果可看出这种增加是近似线性的, 经过线性拟和得到 c/a 与压强(单位为 GPa)的关系为 $c/a = 1.584 + 2.306 \times 10^{-5} \times P$. 图 1 中实验数据为 Mao 等较早早在 300 K 温度下的静高压实验的测量结果^[8], 因实验数据的离散性很大, 其线性关系不明显, 而他们近期的实验^[33] 测得在 $60\text{--}161 \text{ GPa}$ 的压强区间内, c/a 的值由 1.596 增大到 1.608 , 压强增加确实导致了 c/a 值的缓慢增加, 与我们第一性原理的计算结果趋向一致. 压强增加 c/a 趋向理想 hcp 结构比值 1.633 , 即压强增加导致晶体趋于理想的密堆积结构这种物理上合理的趋势.

表 2 hcp 的结构参数 c/a 随体积(压强)的变化

$V/\text{\AA}^3$	5.50	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00	9.00	9.50	10.0	10.5
c/a	1.600	1.596	1.594	1.592	1.590	1.588	1.585	1.583	1.580	1.577
P/GPa	702.3	517.1	363.4	257.6	184.9	127.5	55.7	30.1	12.5	-7.5

图 2 是计算得到的不同高压下总能量与 c/a 的关系曲线, 可以看出在 $12.5 \text{ GPa}\text{--}702 \text{ GPa}$ 高压范围, 改变 c/a 的比值 ($1.58\text{--}1.62$), 对总能量的影响都在 0.01 eV 以内. 因此在保证能量计算精度要求下, 为计算方便, 在地核压强范围 ($135 \text{ GPa}\text{--}360 \text{ GPa}$) 内做 hcp Fe 的第一性原理计算时, c/a 可取为常量, 而 1.59 为最合理取值.

图 3 是 hcp 结构压强与体积关系曲线, 其中压强根据关系式 $P = -\frac{dU}{d\Omega}$ 得到. 图 4 为 Fe 的三种结构的自旋极化计算得到的原子磁矩与压强的关系. 很明显, fcc (压强高于 50 GPa) 与 hcp 结构不显磁性, 而 bcc 结构的磁性随压强增大而减小直至消失.

图 5 (图 6) 是 bcc 和 hcp 结构铁的总能量关于体积(压强)的关系曲线, 图中两条曲线在压强约为 15 GPa 处相交, 即零温下 bcc-hcp 结构相变压强约为 15 GPa , 与实验^[37] ($10\text{--}15 \text{ GPa}$) 和其他的第一性原理计

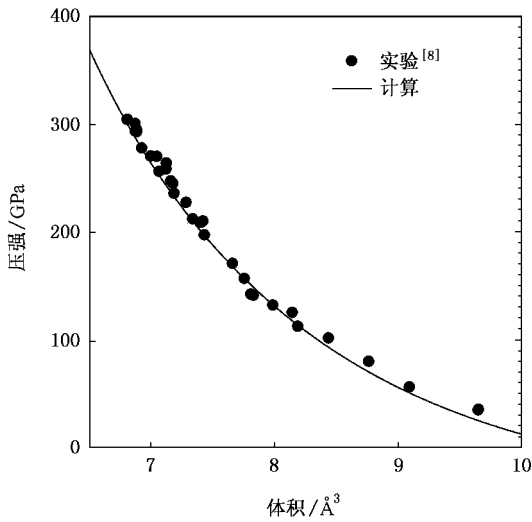


图 3 压强与平均原子体积关系曲线

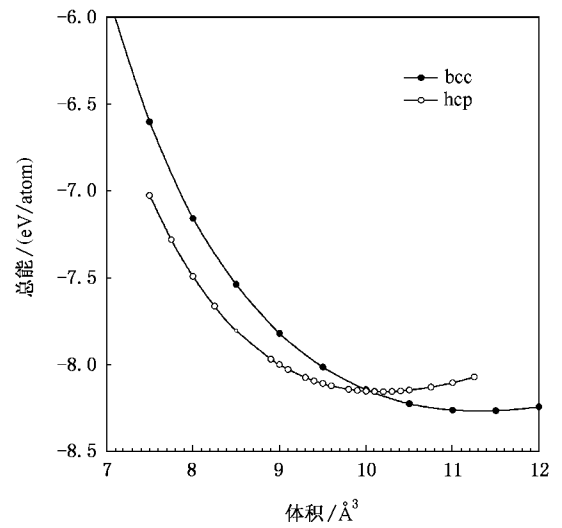


图 5 总能量与平均原子体积关系曲线

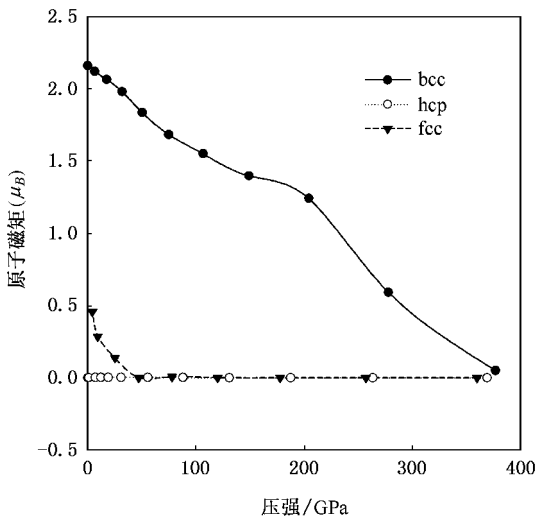


图 4 磁矩与压强关系曲线

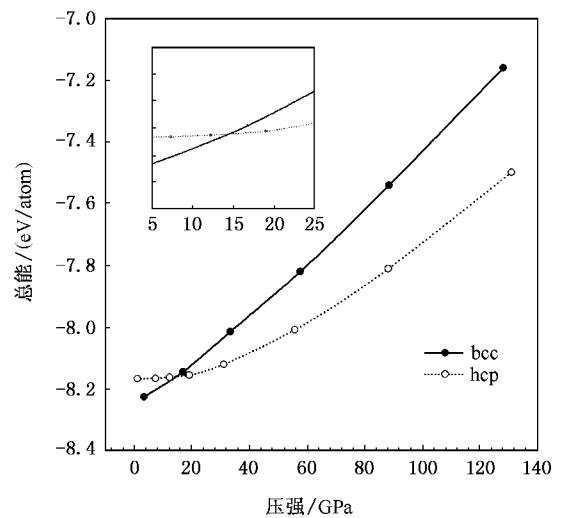


图 6 总能量与压强关系曲线

算结果符合得很好。

4. 结 论

基于密度泛函理论平面波赝势方法的第一性原理计算方法,对过渡金属 Fe 的几种晶体结构进行总能量计算. 能量计算精度取为 0.01 eV/atom, 计算得

出随压强的升高 c/a 将有缓慢增加的趋势与实验结论相符合. 在地核压强范围之内, 在满足能量计算精度的要求下, 为方便计算, c/a 的合理取值约为 1.59. 压强的升高会破坏金属 Fe 的磁性, 地核条件下 bcc Fe 仍具有磁性, 而 hcp 和 fcc Fe 不具有磁性. 零温情况 Fe 从 bcc 到 hcp 结构相变压强的计算值约为 15 GPa, 与实验测量结果一致.

[1] Birch F 1952 *J. Geophys. Res.* **57** 227

[2] Anderson D L 1989 *Theory of Earth* (London : Blackwell Scientific Publications)

[3] Poirier J P 1991 *Introduction to the Physics of the Earth 's Interior* (England : Cambridge)

[4] Laio A , Bernard S , Chiarotti G L , Scandolo S , Tosatti E 2000

- Science* **287** 1027
- [5] Shen G , Mao H K , Hemley R J , Duffy T S , Rivers M L 1998 *Geophys. Res. Lett.* **25** 373
- [6] Andraut D , Fuquet G , Kunz M , Visocekas J , Häusermann D 1997 *Science* **278** 831
- [7] Brown J M , McQueen R G 1986 *J. Geophys. Res.* **91** 7485
- [8] Mao H K , Wu Y , Chen L C , Shu J F 1990 *J. Geophys. Res.* **95** 21 737
- [9] Saxena S K , Shen G , Lazor P 1993 *Science* **260** 1312
- [10] Boehler R 1993 *Nature* **363** 534
- [11] Mathon O , Baudelet F , Hafner J , Furthmüller J 2004 *Phys. Rev. B* **56** 15629
- [12] Söderlind P , Moriarty J A , Wills J M 1996 *Phys. Rev. B* **53** 14063
- [13] Wasserman E , Stixrude L 1996 *Phys. Rev. B* **53** 8269
- [14] Moroni E G , Kresse G , Hafner J 1997 *Phys. Rev. B* **56** 15629
- [15] Corso A D , Gironcoli S 2000 *Phys. Rev. B* **62** 273
- [16] Belonoshko A B , Ahuja R , Johansson B 2000 *Phys. Rev. B* **84** 3638
- [17] Alfè D , Kresse G , Gillan M J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 132
- [18] Alfè D , Price G D , Gillan M J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 045123
- [19] Vočadlo L , Alfè D , Gillan M J , Wood I G , Brodholt J P , Price G D 2003 *Nature* **424** 536
- [20] Isaak D G , Anderson O L 2002 *Physica B* **328** 345
- [21] Sun B , Liu S J , Zhu W J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6589 (in Chinese) [孙 博、刘绍军、祝文军 2006 物理学报 **55** 6589]
- [22] Chen Q , Cao H H 2004 *Chin. Phys.* **13** 2121
- [23] Yu Y , Gu C Z , Xu L F 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2710 (in Chinese) [于 洋、顾长志、徐力方 2004 物理学报 **53** 2710]
- [24] Wang R Z , Ke S H , Huang M C 1992 *Chin. Phys.* **1** 202
- [25] Yoo C S , Söderlind P , Moriarty J A , Cambell A J 1996 *Physics Letters A* **214** 65
- [26] Brown J M 2001 *Geophys. Res. Lett.* **28** 4339
- [27] Stixrude L , Cohen R E , Singh D J 1994 *Phys. Rev. B* **50** 6442
- [28] Caspersen K J , Lew A , Ortiz M , Carter E A 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 115501
- [29] Ma H , Qiu S L , Marcus P M 2002 *Phys. Rev. B* **66** 024113
- [30] Neumann G S , Stixrude G , Cohen R E , Gülseren O 2001 *Nature* **413** 57
- [31] Kresse G , Furthmüller J 1996 *Physica B* **54** 11169
- [32] Perdew J P , Chevary J A , Vosko S H , Jackson K A , Pederson M R , Singh D J 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [33] Ma Y Z , Somayazulu M , Shen G Y , Mao H K , Shu J F , Hemley R J 2004 *Phys. Earth Planet. Interiors* **143-144** 455
- [34] Wijs G A D , Kresse G 1998 *Nature* **392** 805
- [35] Kittel C 1976 *Introduction to Solid State Physics* , 5th ed (New York : Wiley)
- [36] Ahrens T J 1995 *Mineral Physics and Crystallography : A handbook of Physics constants* (American Geophysical Union)
- [37] Anderson O L 1993 *J. Geomagn. Geoelectr.* **45** 1235

First-principles calculations of structures , properties and high pressures effects of Fe^{*}

Sun Bo^{1,2)} Liu Shao-Jun^{1,2)†} Duan Su-Qing²⁾ Zhu Wen-Jun³⁾

¹ *Department of Physics , Beijing Normal University , Beijing 100875 ,China)*

² *Institute of Applied Physics and Computational Mathematics , Beijing 100088 ,China)*

³ *Laboratory for Shock Wave Detonation Physics Research , Institute of Fluid Physics , Mianyang 621900 ,China)*

(Received 27 June 2006 ; revised manuscript received 10 September 2006)

Abstract

In this paper , we performed first-principles calculations for iron with different crystal structures based on density-function theory , employing the pseudopotential and plane-wave method . We set the computational precision of energy to 0.01 eV/atom and made total-energy calculations . The calculated results show that : 1) The bcc iron undergoes a pressure-induced phase transform to hcp structure at about 15 GPa , which is in good-agreement with the experimental values ; 2) The magnetic moment decreases with increasing pressure , which demonstrates that the high pressures will destroy the magnetism of iron ; 3) The ratio of lattice parameters of hcp structure , c/a , will slowly increase with the pressure increasing . When set to a constant about 1.59 , the c/a value can give the energy computation precision of 0.01 eV/atom under the pressures in the earth core .

Keywords : first-principle calculation , high pressure effect , iron 's structure properties

PACC : 7145N , 9410D

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China and the Science Foundation of China Academy of Engineering Physics(Grant No. 10576004) , and the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 60471034) .

[†] Corresponding author. E-mail : shaojun@bnu.edu.cn