

高压下 Fe 从 bcc 到 hcp 结构相变机理的第一性原理计算*

卢志鹏¹⁾²⁾³⁾ 祝文军^{1)2)†} 卢铁城^{1)‡}

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)

(2012 年 10 月 26 日收到; 2012 年 12 月 20 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 分别研究了压力作用下 Fe 从体心立方 (bcc, α 相) 结构到六角密排 (hcp, ϵ 相) 结构相变的两种不同的相变机理: 相变过程中出现亚稳定的面心立方 (fcc) 结构 (bcc-fcc-hcp), 以及相变过程中没有出现亚稳定的 fcc 结构 (bcc-hcp). 计算结果表明: 静水压力条件下, 相变过程中并不会产生亚稳定的 fcc 结构, 这与最近的原位 XRD 实验测量结果相一致. 随着压力的增加, fcc-hcp 的相变势垒逐渐增加, 压力趋向于阻止 Fe 从 fcc 结构到 hcp 结构的相变. 计算得到了相变过程中原子磁性和结构的详细信息, 分析表明相变过程中涉及复杂的磁性转变, 并且讨论了原子磁性对结构转变影响的物理机理. 此外, 对分子动力学模拟中产生亚稳定的 fcc 结构的原因也进行了讨论.

关键词: 相变机理, 静水压力, 第一性原理, 铁

PACS: 64.70.K-, 62.50.-p, 31.15.A-, 75.50.Bb

DOI: 10.7498/aps.62.056401

1 引言

自从 1956 年 Bancroft 等^[1] 在实验中发现铁在冲击压缩条件下发生从体心立方结构 (body-centered cubic, bcc, α 相) 到六角密排结构 (hexagonal close-packed, hcp, ϵ 相) 的马氏体相变以来, Fe 的这一结构相变的微观机理一直是凝聚态物理、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. 然而, 近 50 年来, 由于受实验技术手段在空间和时间分辨率上的限制, 一直无法在原子尺度对相变的微观过程进行实时测量. 直到最近几年, 扩展 X 射线吸收精细结构谱^[2] (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) 和原位 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 测量^[3-5] 才揭示了相变前后的一些结构信息. 尽管如此, 除了新相和母相

之间的晶体学关系以外, 仍然无法在原子尺度上获得完整的相变路径. 因此, Fe 从 bcc 到 hcp 结构的相变机理一直存有争议, 其中一个长期争论的焦点是相变过程中是否会产生亚稳定的面心立方结构 (face-centered cubic, fcc).

1998 年 Wang 和 Ingalls^[2] 基于 EXAFS 测量的结果, 对 Fe 从 bcc 结构到 hcp 结构相变提出了三种可能的相变机理, 并认为相变过程中形成亚稳定 fcc 结构的机理 III 是能量上更为理想的相变路径. 然而, 随后 Kalantar 等^[3,4] 通过纳秒分辨率的原位 XRD 对沿 bcc 结构 [001] 方向冲击加载的单晶 Fe 进行了研究, 并提出了不同的相变机制, 认为相变过程中并不会产生亚稳定的 fcc 结构. 与此同时, Kadau 等^[6-8] 采用分子动力学模拟分析了单晶 Fe 在沿 bcc 结构 [001], [011] 和 [111] 三个不同晶向冲击加载下相变的特征, 其结果却表明当沿着 bcc 结

* 国家自然科学基金 (批准号: 11102194) 和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) 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

构 [011] 和 [111] 方向冲击加载时, 相变过程中有大量亚稳定的 fcc 结构产生; 由于多晶中晶粒取向的随机性, 因此在对多晶 Fe 冲击加载下的模拟也在相变过程中发现了大量亚稳定的 fcc 结构. Wang 等^[9] 对单晶 Fe 在均匀压缩下的分子动力学模拟也发现相变过程中产生了大量的 fcc 结构. 但是, 与分子动力学模拟结果相反, 最近 Hawreliak 等^[5] 对冲击加载条件下多晶 Fe 的原位 XRD 测量表明, 相变过程中没有观察到亚稳定的 fcc 结构, 其测量得到的 hcp 结构的 c/a 值与金刚石压砧实验的测量结果相一致. 事实上, 分子动力学模拟由于采用了半经验的势函数, 其可靠性还有待进一步澄清 (特别是冲击加载方向沿 bcc 结构 [001] 晶向以外的其他方向); 而纳秒分辨率的原位 XRD 实验测量的时间尺度比分子动力学模拟高了两个数量级, 从而也无法完全确认相变过程中没有亚稳定的 fcc 结构产生. 因此, 有必要对 Fe 从 bcc 结构到 hcp 结构的相变机理作进一步的研究.

本质上, 以前研究^[2-4] 中所提出的相变机理可以分为两类: 相变过程中出现亚稳定的 fcc 结构, 以及相变过程中没有出现亚稳定的 fcc 结构. 本文基于第一性原理计算了这两类相变机理的相变势垒以及相变过程中原子磁性及结构的演化. 计算结果表明, 从能量的角度来看, 相变过程中并不会产生亚稳定的 fcc 结构; 压力趋向于阻止 Fe 从 fcc 结构到 hcp 结构的相变; 原子磁性的转变与结构转变有着密切的关联. 并且对分子动力学模拟中产生亚稳定的 fcc 结构的原因进行了讨论.

2 模型结构与计算方法

2.1 模型结构

图 1 给出两类相变机理的结构示意图. 其中, 图 1(a) 为 bcc 结构直接转变为 hcp 结构而没有出现亚稳定的 fcc 结构的机理示意图, 表示为 bcc-hcp. 这一相变机理包括: $(110)_{\text{bcc}}$ 面的变形以形成 hcp 结构的六角面 (0002) 面; 相邻 $(110)_{\text{bcc}}$ 面沿 $[\bar{1}10]_{\text{bcc}}$ 方向 (或 $[10\bar{1}0]_{\text{hcp}}$ 方向) 相对滑移最终形成 hcp 结构. 相变前后 bcc 结构与 hcp 结构满足 $(110)_{\text{bcc}} \parallel (0002)_{\text{hcp}}$. 相变过程中的任意中间结构可以表示为包含 4 个原子的正交晶格, 用 4 个参数来描述: (A, B, C, u) , 如图 1(a) 所示. 参数 u 为 $[\bar{1}10]_{\text{bcc}}$ 方向上原子的分数坐标, 用于描述相邻的 $(110)_{\text{bcc}}$ 面沿 $[\bar{1}10]_{\text{bcc}}$ 方向 (或 $[10\bar{1}0]_{\text{hcp}}$ 方向) 的相

对滑移距离; 参数 A, B 和 C 为晶格常数. 4 个原子的位置可以用分数坐标分别给出: $(0, 0, 0)$ 、 $(0.5, u, 0.5)$ 、 $(0, u + 0.5, 0.5)$ 及 $(0.5, 0.5, 0)$. 对于 bcc 结构: $u = 0, A = a_{\text{bcc}}, B = C = \sqrt{2}a_{\text{bcc}}$; 对于 hcp 结构: $u = 0.16667, A = a_{\text{hcp}}, B = \sqrt{3}a_{\text{hcp}}, C = c_{\text{hcp}}$.

图 1(b) 和 (c) 合并给出了相变过程中出现亚稳定的 fcc 结构的机理示意图, 表示为 bcc-fcc-hcp. 在这一相变机理中, Fe 从 bcc 结构到 hcp 结构的相变分为两个阶段: 首先, Fe 从 bcc 结构转变到亚稳定的 fcc 结构, 表示为 bcc-fcc, 如图 1(b) 所示; 其次, 从 fcc 结构转变到 hcp 结构, 表示为 fcc-hcp, 如图 1(c) 所示.

对于 bcc-fcc, 相变通过 $(110)_{\text{bcc}}$ 面发生变形以形成六角面 (对应 fcc 结构的 (111) 面), 以及晶格在 $(110)_{\text{bcc}}$ 面上沿 $[11\bar{2}]_{\text{fcc}}$ 方向 (或 $[10\bar{1}0]_{\text{hcp}}$ 方向) 发生剪切形成亚稳定的 fcc 结构. 相变前后两相的晶面取向满足 Nishiyama-Wassermann (简记为 NW) 关系^[9]: $(110)_{\text{bcc}} \parallel (111)_{\text{fcc}}$. 相变过程中的任意中间结构可以表示为包含 4 个原子的单斜晶格, 用 4 个参数来描述: (A, B, C, α) , 如图 1(b) 所示. 参数 α 为剪切角, 表示晶格在 $(110)_{\text{bcc}}$ 面上沿 $[11\bar{2}]_{\text{fcc}}$ 方向 (或 $[10\bar{1}0]_{\text{hcp}}$ 方向) 发生的剪切; 参数 A, B, C 为晶格参数. 为了降低计算量, 在模拟过程中引入了一个近似: 相变过程中 $B = C$. 由于马氏体相变是以原子集体切变位移的方式进行, 其相变的势能面一般比较平滑, 这使得低能量的相变路径往往对应着势能面上对称性高的结构^[10-12]. 因此这一近似是合理的. 即使在相变的过程中 $B \neq C$, 这一近似只会使得计算得到相变势垒的上限值, 而这并不会影响随后的讨论. 事实上, 经过测试, 选取一系列的 α 值, 对每个 α 值优化 A, B, C , 得到的 C/B 大约为 1.007. 基于以上近似, 相变过程中的任意中间结构可以表示为包含 2 个原子的正交晶格, 用 2 个参数来描述: $(\alpha, b/a)$. 2 个原子的位置可以用分数坐标分别给出: $(0, 0, 0)$ 、 $(0.5, 0.5, 0.5)$. 对于 bcc 结构: $\alpha = 90^\circ, b/a = 1$; 对于 fcc 结构: $\alpha = 70.529^\circ, b/a = 1$.

对于 fcc-hcp, fcc 结构的 (111) 面已经是六角面, 从 fcc 结构到 hcp 结构的转变只需要改变六角面的堆垛次序即可. 然而, 仔细分析原子结构发现, 由于周期性边界条件的限制, 简单地通过相邻的两对 $(111)_{\text{fcc}}$ 面沿 $[11\bar{2}]_{\text{fcc}}$ 方向 (或 $[10\bar{1}0]_{\text{hcp}}$ 方向) 相对滑移并不能形成 hcp 结构, 六角面的堆垛次序的转变需要以更为复杂的方式进行. 如图 1(c) 所示, 包含六层原子的超晶胞用于模拟 Fe

从 fcc 到 hcp 结构的相变. 如果第一层和第六层原子固定, 第二层和第三层原子相对第一层原子沿 $[11\bar{2}]_{\text{fcc}}$ 方向滑移使得 $(111)_{\text{fcc}}$ 面的堆垛次序从 $BCABCA\cdots$ 转变到 $BABBCA\cdots$; 与此同时, 第四层和第五层原子相对第六层原子沿 $[\bar{1}\bar{1}2]_{\text{fcc}}$ 方向滑移使得堆垛次序 $BABBCA\cdots$ 转变到 $BABABA\cdots$. 相变前后晶面取向满足 $(111)_{\text{fcc}} \parallel (0002)_{\text{hcp}}$. 相变过程中的任意中间结构可以表示为包含 12 个原子的单斜晶格, 用 5 个参数来描述: $(A, B/A, C/A, \nu, \beta)$. 参数 ν 为 $[11\bar{2}]_{\text{fcc}}$ 方向原子的分数坐标, 用于描述相邻的两对 $(111)_{\text{fcc}}$ 面沿 $[11\bar{2}]_{\text{fcc}}$ 方向 (或 $[10\bar{1}0]_{\text{hcp}}$ 方向) 的相对滑移距离; A, B, C 为晶格参数, β 为晶胞角度. 12 个原子的位置可以用分数坐标分别给出: $(0.5, 5/6, 1/12), (0.5, 1/6 + \nu, 0.25), (0.5, 5/6 + \nu, 5/12), (0.5, -5/6, -1/12), (0.5, -1/6 - \nu, -0.25), (0.5, -5/6 - \nu, -5/12), (0, 1/3, 1/12), (0, 2/3 + \nu, 0.25), (0, 1/3 + \nu, 5/12), (0, -1/3, -1/12), (0, -2/3 - \nu, -0.25), (0, -1/6 - \nu, -5/12)$. 对于 fcc 结构: $A = \sqrt{2}a_{\text{fcc}}/2, B/A = \sqrt{3}, C/A = 2\sqrt{6}, \nu = 0, \beta = 90^\circ$; 对于 hcp 结构: $A = a_{\text{hcp}}, B/A = \sqrt{3}, C/A = 3c_{\text{hcp}}/a_{\text{hcp}}, \nu = 1/3, \beta = 90^\circ$.

2.2 磁性状态

实验表明, Fe 的原子磁性的猝灭与结构转变有着直接关系^[13,14], 并且磁性对于 Fe 的结构稳定性有着重要的作用^[15-17]. 因此, 计算中分别考虑了铁磁性 (ferromagnetic, FM)、非磁性 (nonmagnetic, NM) 以及四种共线的反铁磁性 (antiferromagnetic, AFM) 状态. 沿着 2.1 中所述的 bcc-hcp 和 bcc-fcc-hcp 两种相变机理, 不同的磁性状态所对应的 bcc, fcc 和 hcp 结构的原子自旋排列如图 2 所示. 为了便于表述, 四种共线的反铁磁态分别简记为: AFMA, AFMG, AFMC 和 AFMD. 如图所示, AFMA-hcp 和 AFMG-hcp 分别与文献 [18] 中 afmII-hcp 和 afmI-hcp 相一致; AFMA-bcc 和 AFMA-fcc 分别与文献 [19] 中的 afmI-bcc 和 afmI-fcc 相一致; AFMC-bcc 与文献 [19] 中 AFMD-bcc 相一致; AFMD-fcc 与文献 [19] 中的 AFMD-fcc 相一致.

随后的计算将表明, 随着压力的增加, fcc 结构磁性状态的稳定性次序为 AFMD \rightarrow AFMA \rightarrow NM (如图 3 所示), 因此, 对于 bcc-fcc, 并未考虑 AFMG 和 AFMC 态; 对于 AFMG-hcp, 计算表明其只在负压下稳定存在 (如图 3 所示), 因此, 对于 bcc-hcp 和 fcc-hcp, 并未考虑 AFMG 态; 同时, 计算表明, 在相

变压力 (10.55 GPa) 以上, fcc 处于 AFMA 态, 因此, 对于 fcc-hcp, 并未考虑 AFMD 态.

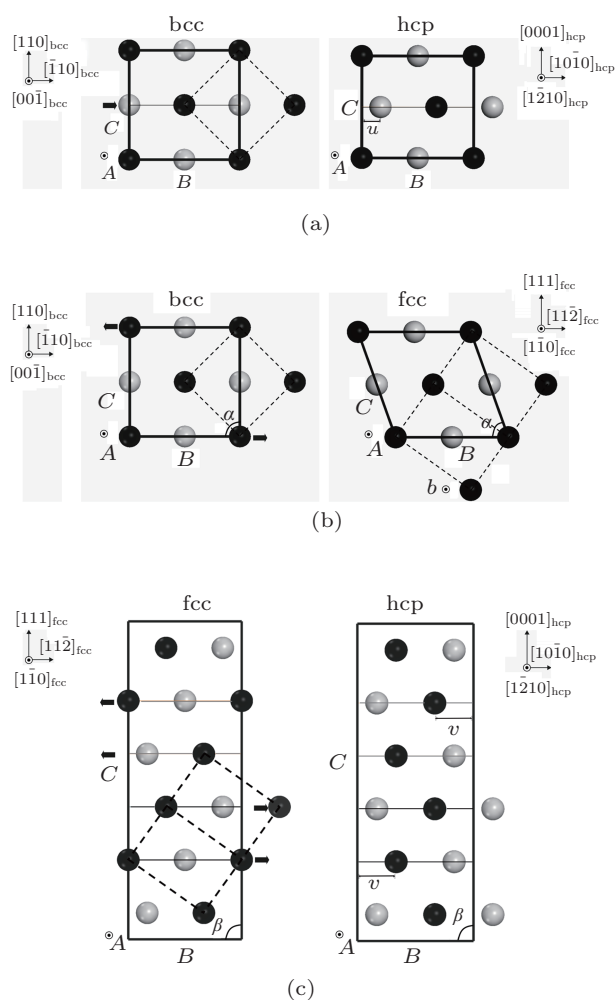


图 1 两种相变机理的结构示意图 (黑色和白色的原子球分别表示在 $[001]_{\text{bcc}}$ 方向 ($[1\bar{2}10]_{\text{hcp}}$ 或 $[1\bar{1}0]_{\text{fcc}}$ 方向) 上, 原子位于不同的 $(001)_{\text{bcc}}$ 面 ($[1\bar{2}10]_{\text{hcp}}$ 或 $(1\bar{1}0)_{\text{fcc}}$ 面); 虚线表示 bcc 和 fcc 晶格; 细实线表示相变过程中原子的滑移面; 箭头表示原子的滑移或者晶格的剪切方向 (a) bcc-hcp; (b) bcc-fcc; (c) fcc-hcp

3 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^[20]. 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^[21], 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^[22,23] 计算, Fe 原子的 3s, 3p, 3d, 4s 作为价电子处理. 布里渊区积分采用网格原点位于 Γ 点的 Monkhorst-pack 方法^[24] 对布里渊区进行采样, 平面波基函数的截断能量取为 500 eV. 对原子的弛豫采用一阶的 Methfessel-Paxton smearing 方法^[25], smearing 展宽

为 0.1 eV. 总能的计算采用了 Blöchl 修正的线性四面体方法^[26] 以获得更高的精度. 电子和离子弛豫的自洽收敛标准分别为能量小于 1.0×10^{-7} eV 和 1.0×10^{-6} 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. 对 FM 态和 AFM 态的计算考虑自旋极化.

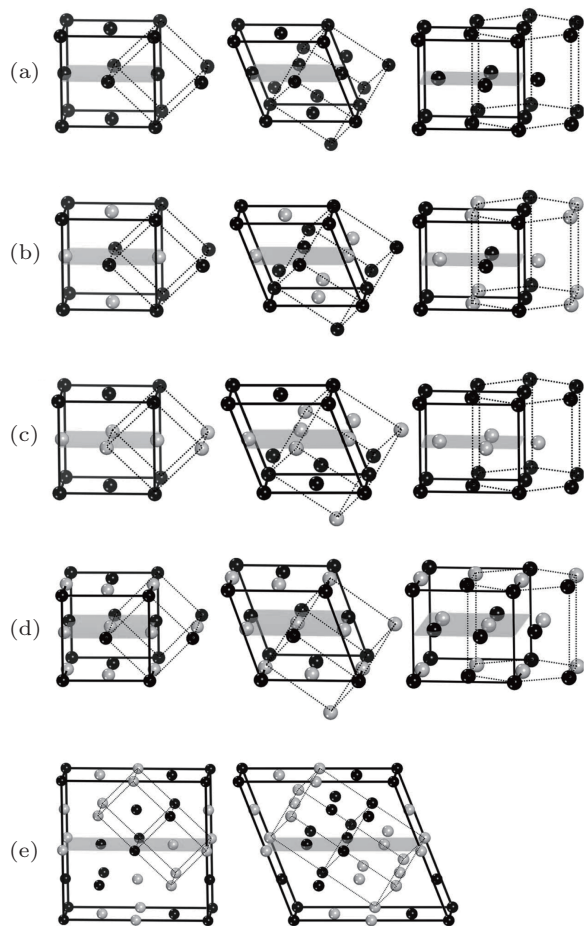


图2 沿着 bcc-hcp 和 bcc-fcc-hcp 两种相变机理 (不同的磁性状态所对应的 bcc, fcc 和 hcp 结构的原子自旋排列. 其中黑色和白色的原子球分别表示不同的原子自旋状态 (自旋向上和自旋向下); 左边为 bcc 结构、中间为 fcc 结构、右边为 hcp 结构) (a) FM 或 NM; (b) AFMA; (c) AFMG; (d) AFMC; (e) AFMD

为了研究相变的中间过程, 计算中选定一个结构自由度作为反应坐标, 取一系列反应坐标值, 优化晶格结构得到每一个反应坐标值下的最小焓结构, 从而获得相变过程中的一系列中间结构. 对于 bcc-hcp, bcc-fcc 和 fcc-hcp, 分别选取 u , α 和 v 作为相变的反应坐标. 本文分别对 2.2 中所述的各种磁性状态进行了计算, 以获得不同压力下各个相变中间结构的最小焓磁性状态, 从而对相变过程中结构和磁性的相互关系进行分析. 通过比较不同压力下

两种相变机理的焓势垒的高低, 可以确定能量上最有利的相变路径 (相变势垒最低的路径).

4 结果与讨论

作为对 Fe 从 bcc 到 hcp 结构相变机理研究的初步工作, 首先计算了 Fe 的 bcc, fcc 和 hcp 结构的能量 E 作为原胞体积 V 的函数关系曲线, 如图 3 所示. 对 hcp 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. 总能量与体积关系用三阶 Birch-Murnaghan (BM) 状态方程^[27] 进行拟合.

如图 3 所示, 零温零压下, bcc, fcc 和 hcp 结构的最稳定磁性状态分别是 FM, AFMD 和 AFMA, 与以前的理论计算结果^[18,19,28,29] 相一致. Fe 从 FM-bcc 结构到 NM-hcp 结构和 AFMA-hcp 结构的相变压力分别为 12.36 GPa 和 10.55 GPa, 与理论^[30] 和实验结果^[2] 符合得很好. 相对于 NM-hcp 结构, Fe 从 FM-bcc 到 AFMA-hcp 结构的相变压力降低, 但仍在实验测量的相变压力 10—15 GPa^[31–33] 的范围之内. 随着压力的增加, fcc 结构磁性状态的稳定性次序为 AFMD→AFMA→NM, 计算得到的 fcc 结构 AFMD→AFMA 和 AFMA→NM 磁性转变的临界压力分别为 9.68 GPa, 36.02 GPa. Fe 从 FM-bcc 结构到 AFMA-fcc 结构的相变压力为 28.19 GPa, 远高于从 FM-bcc 到 AFMA-hcp 结构的相变压力. 对于 AFMG-hcp, 计算表明, 当原胞体积大于其零温零压下平衡体积时, 其 $E-V$ 曲线已经完全和 NM-hcp 的 $E-V$ 曲线重合, 原子磁性消失. 因此, hcp 结构的 AFMG 态只存在于体积膨胀的状态 (负压力). 对于 AFMA-hcp, 计算表明当原胞体积小于 $60 \text{ \AA}^3/\text{atom}$ (对应压力约为 56.8 GPa) 时, 原子的反铁磁性消失, 与以前的理论计算结果^[18,28,34] 相一致. 尽管如此, 通过最小能量定律比较发现, 在压力大于 32 GPa 时, NM-hcp 已经比 AFMA-hcp 稳定 (对应压力下的焓更小), 这与之前的理论计算结果也符合得很好^[34].

图 4 和图 5 分别给出了 bcc-hcp 和 bcc-fcc-hcp 两种不同的相变机理下, 焓随反应坐标的演化关系. 图中只给出了各个反应坐标处焓最小的磁性状态, 并用不同的符号和线条标识. 对于 bcc-fcc-hcp, 相变分为两个阶段: bcc-fcc (图 5(a)) 和 fcc-hcp (图 5(b)).

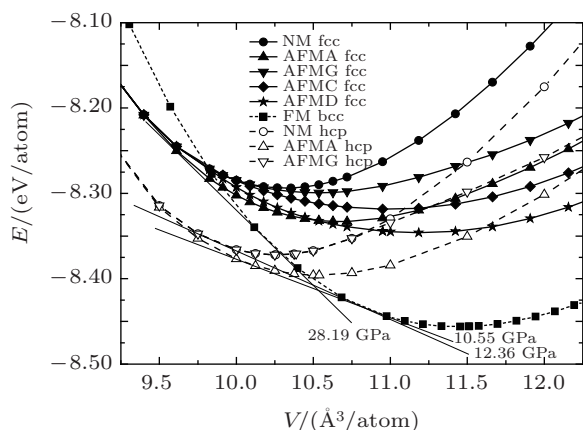


图3 不同磁性状态下 bcc, fcc 和 hcp 结构的总能量 E 随体积 V 的变化关系

对于 bcc-hcp (图 4) 和 bcc-fcc (图 5(a)), 相变过程中焓随反应坐标的演化特征非常相似. 首先, 焓随反应坐标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尖点, 对应于相变过程中的过渡态位置. 随着压力的增加, 过渡态位置逐渐向 bcc 结构移动, 相变势垒逐渐降低. 在过渡态位置结构的磁性状态发生突变, 这表明在 bcc-hcp 和 bcc-fcc 相变过程中磁性的转变与结构的转变密切相关, 与以前的实验和理论研究结果^[13,15,35] 相一致. 其次, 对于 AFM 态, 由于自旋向上和自旋向下的原子不等价, 在 bcc-hcp (bcc-fcc) 相变路径上, hcp (fcc) 结构不再具有高对称性, 因此焓的极小值并没有位于 AFM-hcp (AFM-fcc) 结构, 而是位于具有正交晶格 (体心正方) 对称性的不完美的 hcp (fcc) 结构, 为了便于表述, 把这一结构表示为 hcp' (bcc). 这表明, 低压下 hcp 和 fcc 结构可能具有更为复杂的磁性状态, 如非共线自旋或者更复杂的共线反铁磁性. 尽管如此, 之前的研究表明: 在平衡体积下, 相对于 AFMA-hcp 和 AFMA-fcc 结构而言, hcp 和 fcc 结构 Fe 更为复杂的磁性状态所引起的能量差别分别不超过 3 meV/atom^[34] 和 6 meV/atom^[17]. 考虑到压力的增加促使 Fe 原子的自旋磁矩降低, 从而进一步促使不同磁性状态之间的差别减小, 因此 hcp 和 fcc 结构 Fe 更为复杂的磁性状态并不会对本文的结果造成很大的影响. 第三, 对于 bcc-hcp 和 bcc-fcc, 相变过程中涉及多次磁性的转变. 由于本文的计算只考虑了有限的几种磁性状态, 因此在实际的相变过程中可能存在有更为复杂的磁性转变. 在 0 GPa 和相变临界压力 10.55 GPa 下, 沿着 bcc-hcp 路径计算得到的相变势垒分别为 132 meV/atom 和 119 meV/atom, 与以前

的理论计算结果 (0 GPa: 132 meV/atom^[36]; 10.5 GPa: 119 meV/atom^[36]; 10.3 GPa: 109 meV/atom^[15]) 符合得很好.

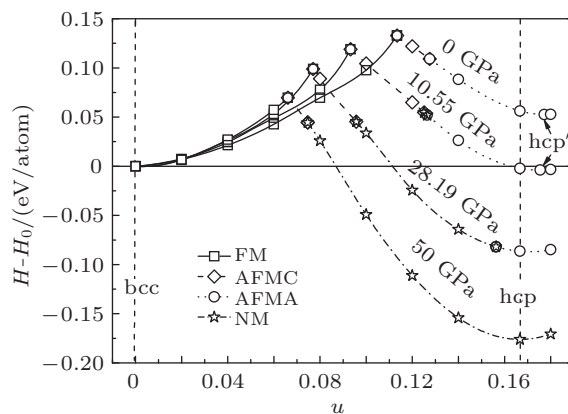


图4 沿着 bcc-hcp 路径, 不同压力下相对焓 $H-H_0$ 随相邻 $(110)_{\text{bcc}}$ 面沿 $[110]_{\text{bcc}}$ 方向相对滑移距离 u 的变化关系 (H_0 为同一压力下 bcc 结构的焓. 图中只给出了相应位置处具有最小焓的磁性状态, 并用不同的符号和线条标识)

对于 fcc-hcp, 焓随着反应坐标的演化曲线如图 5(b) 所示. 与 bcc-hcp 和 bcc-fcc 明显不同, fcc-hcp 相变过程中焓随 $(111)_{\text{fcc}}$ 面滑移距离 v 的变化关系曲线非常光滑; 随着压力的增加, 过渡态位置几乎不变. 这是由于在 fcc-hcp 相变过程中, 结构的磁性状态并没有发生变化. 图 6 分别给出了沿着 bcc-hcp, bcc-fcc, fcc-hcp 以及 bcc-fcc-hcp 相变势垒随着压力的变化关系. 如图所示, bcc-hcp 和 bcc-fcc 的相变势垒随着压力的增加逐渐降低, 而 fcc-hcp 的相变势垒随着压力的增加逐渐升高. 这表明, 压力的作用趋向于阻止 Fe 从 fcc 结构向 hcp 结构转变. 这可以从结构上给出定性的说明: 随着压力的增加, 结构被压紧, 晶格内的滑移和剪切都会变得越来越困难. 但是, 对于 bcc-hcp 和 bcc-fcc, 相变过程中存在磁性的转变, 正好对应过渡态位置, 因此压力越大, 促使相变过程中磁性转变的位置越靠近 bcc 结构, 相变发生所需要的滑移或者剪切就越小, 从而相变势垒越低. 而对于 fcc-hcp, 由于相变过程中没有发生磁性的转变, 因此压力趋向于阻止相邻的两对 $(111)_{\text{fcc}}$ 面沿 $[11\bar{2}]_{\text{fcc}}$ 方向的相对滑移, 促使相变势垒随压力增加而增大.

如图 6 所示, 尽管沿着 bcc-hcp 的相变势垒和沿着 bcc-fcc 的相变势垒非常接近, 但是沿着 bcc-fcc-hcp 的全局势垒却非常高, 因此, 从能量学的观点来看, bcc-hcp 这一机理比 bcc-fcc-hcp 更有利, 相

变过程中并不会产生亚稳定的 fcc 结构. 这与最近的原位 XRD 实验测量结果相一致 [3-5]. 尽管如此, 考虑到 bcc-hcp 和 bcc-fcc 的相变势垒很接近, 而压力又趋向于阻止 fcc 结构向 hcp 结构转变, 可以设想: 当压力大于 28.19 GPa (FM-bcc 向 AFMA-fcc 转变的临界压力) 时, 尽管在 bcc, fcc 和 hcp 结构中 hcp 结构仍是最稳定的结构 (hcp 结构的焓最低), 但是 fcc 结构已经比 bcc 结构更稳定 (fcc 结构的焓比 bcc 结构的焓低), 从而同样将会发生从 bcc 结构到 fcc 结构的相变; 而此时从 fcc 结构到 hcp 结构的相变势垒却非常高 (大于 180 meV/atom), 这将极大的延缓甚至阻止 Fe 从 fcc 结构转变到 hcp 结构, 促使 fcc 结构在相变过程中得以保留. 当压力越大, 这一效果就越明显, 在相变过程中产生的 fcc 结构数量也就越多. 然而, 事实上, 由于 Fe 从 bcc 结构到 hcp 结构发生在 9—23 GPa 范围内 [31,33], 在压力远小于 28.19 GPa 时相变已经结束, 因此以上的设想并不

会发生, 相变过程中并不会产生亚稳定的 fcc 结构. 以前对 Fe 从 bcc 到 hcp 结构相变的分子动力学模拟 [7-9] 观察到了大量亚稳定的 fcc 结构产生. 所有这些分子动力学模拟的一个共同点是其采用的半经验势函数所模拟得到的 Fe 从 bcc 结构到 hcp 结构的相变压力与从 bcc 结构到 fcc 结构的相变压力非常接近. 其中文献 [7] 和 [8] 模拟得到的零温下 Fe 从 bcc 结构到 hcp 结构和从 bcc 结构到 fcc 结构的相变压力分别为 9 GPa 和 13 GPa, 而文献 [9] 模拟得到的均匀压缩条件下二者的相变压力均约为 33 GPa. 尽管沿不同晶向加载会对单晶 Fe 的相变产生一定影响, 但是对比以上分析, 模拟得到的 Fe 从 bcc 结构到 hcp 结构的相变压力和从 bcc 结构到 fcc 结构的相变压力非常接近有可能是分子动力学模拟过程中产生 fcc 结构以及 fcc 结构数量随压力增加而增加的根本原因.

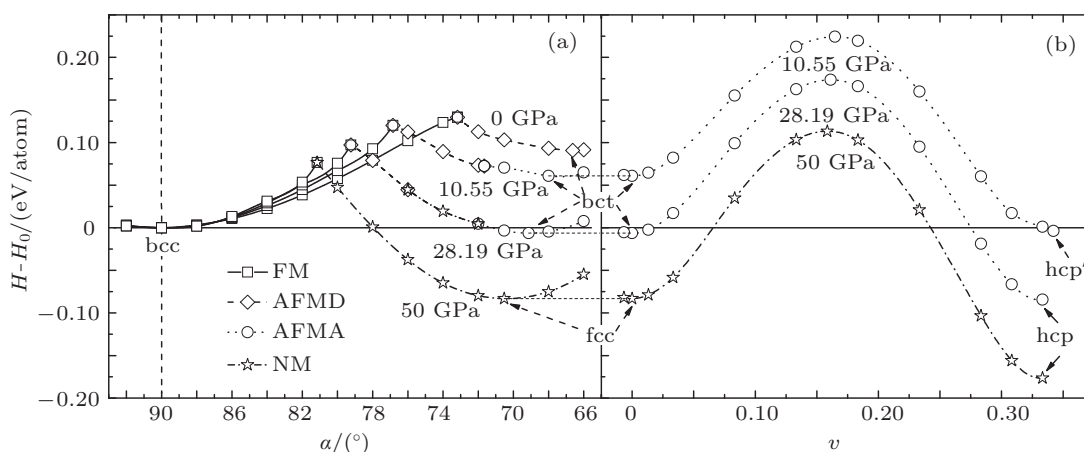


图5 沿着 bcc-fcc-hcp 路径, 不同压力下相对焓 $H-H_0$ 随反应坐标的变化关系 (H_0 为同一压力下 bcc 结构的焓. 图中只给出了相应位置处具有最小焓的磁性状态, 并用不同的符号和线条标识) (a) 为 bcc-fcc 阶段不同压力下相对焓 $H-H_0$ 随晶格在 $(110)_{\text{bcc}}$ 面上沿 $[112]_{\text{fcc}}$ 方向的剪切角 α 的变化关系; (b) 为 fcc-hcp 阶段不同压力下相对焓 $H-H_0$ 随相邻两对 $(111)_{\text{fcc}}$ 面沿 $[112]_{\text{fcc}}$ 方向的相对滑移距离 v 的变化关系

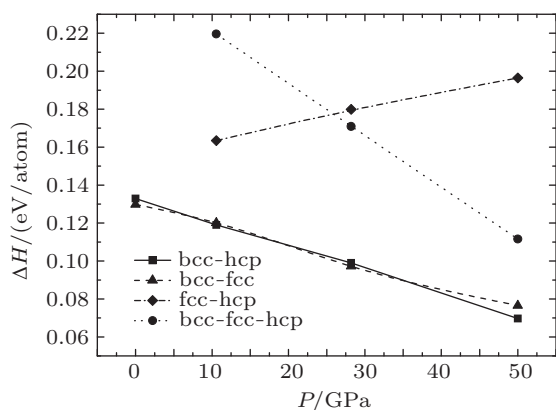


图6 沿着 bcc-hcp, bcc-fcc, fcc-hcp 以及 bcc-fcc-hcp 路径, 焓势垒 ΔH 随压力 P 的变化关系

5 结论

采用基于平面波赝势的第一性原理计算, 对 Fe 从 bcc 结构到 hcp 结构相变过程中是否会产生亚稳定的 fcc 结构进行了研究. 计算中, 对两类不同的相变机理进行了比较, 即相变过程中出现亚稳定的 fcc 结构, 表示为 bcc-hcp; 以及相变过程中没有出现亚稳定的 fcc 结构, 表示为 bcc-fcc-hcp. 计算获得的相变势垒的高低用于判定能量上最有利的相变路径. 同时对不同相变机理下相变过程中原子磁性转变与结构转变的相互关系进行了讨论. 计算结果

表明: 尽管沿着 bcc-hcp 的相变势垒和沿着 bcc-fcc 的相变势垒非常接近, 但是沿着 bcc-fcc-hcp 的全局势垒却非常高, 因此, 从能量学的观点来看, 相变过程中并不会产生亚稳定的 fcc 结构. 这与最近的原位 XRD 实验测量^[3-5] 结果相一致. 对于 bcc-hcp 和 bcc-fcc, 相变过渡态正好处在原子磁性发生突变的位置, 这表明原子磁性的转变与结构转变有着密切的关联; 对于 fcc-hcp, 相变过程中结构的磁性状态并不发生改变. 随着压力的增加, bcc-hcp 和 bcc-fcc 的相变势垒逐渐降低而 fcc-hcp 的相变势垒逐渐增大, 压力趋向于阻止 Fe 从 fcc 结构到 hcp 结构的

相变. 同时, 由于沿着 bcc-hcp 的相变势垒和沿着 bcc-fcc 的相变势垒非常接近, 因此, 如果分子动力学模拟所采用的势函数计算得到的 Fe 从 bcc 结构到 hcp 结构的相变临界压力与从 bcc 结构到 fcc 结构的相变临界压力非常接近, 则有可能导致相变模拟过程中产生大量亚稳定的 fcc 结构并且 fcc 结构的数量随着压力的增加而增多.

感谢中国工程物理研究院流体物理研究所姬广富研究员、周显明研究员和王文强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] Bancroft D, Peterson E L, Minshall S 1956 *J. Appl. Phys.* **27** 291
- [2] Wang F M, Ingalls R 1998 *Phys. Rev. B* **57** 5647
- [3] Kalantar D H, Belak J F, Collins W G, Colvin J D, Davies H M, Eggert J H, Germann 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, Stölkén J S, Wark J S 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 075502
- [4] Hawreliak J, Colvin J D, Eggert J H, Kalantar D H, Lorenzana H E, Stölkén J S, Davies H M, Germann T C, Holian B L, Kadau K, Lomdahl P S, Higginbotham A, Rosolankova K, Sheppard J, Wark J S 2006 *Phys. Rev. B* **74** 184107
- [5] Hawreliak J A, El-Dasher B, Lorenzana H, Kimminau G, Higginbotham A, Nagler B, Vinko S M, Murphy W J, Whitcher T, Wark J S, Rothman S, Park N 2011 *Phys. Rev. B* **83** 144114
- [6] Kadau K, Germann T C, Lomdahl P S, Holian B L 2002 *Science* **296** 1681
- [7] Kadau K, Germann T C, Lomdahl P S, Holian B L 2005 *Phys. Rev. B* **72** 064120
- [8] Kadau K, Germann T C, Lomdahl P S, Albers R C, Wark J S, Higginbotham A, Holian B L 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 135701
- [9] Wang B T, Shao J L, Zhang G C, Li W D, Zhang P 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 435404
- [10] Mailhot C, McMahan A K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 11578
- [11] Perez-Mato J M, Aroyo M, Capillas C, Blaha P, Schwarz K 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 049603
- [12] Capillas C, Perez-Mato J M, Aroyo M I 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 275203
- [13] Mathon O, Baudelet F, Itié J P, Polian A, d'Astuto M, Chervin J C, Pascarelli S 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 255503
- [14] Baudelet F, Pascarelli S, Mathon O, Itié J P, Polian A, d'Astuto M, Chervin J C 2005 *J. Phys.: Condens. Matter* **17** S957
- [15] Ekman M, Sadigh B, Einarsdotter K, Blaha P 1998 *Phys. Rev. B* **58** 5296
- [16] Hasegawa H, Pettifor D G 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 130
- [17] Okatov S V, Kuznetsov A R, Gornostyrev Y N, Urtsev V N, Katsnelson M I 2009 *Phys. Rev. B* **79** 094111
- [18] Steinle-Neumann G, Stixrude L, Cohen R E 1999 *Phys. Rev. B* **60** 791
- [19] Herper H C, Hoffmann E, Entel P 1999 *Phys. Rev. B* **60** 3839
- [20] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [21] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [22] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [23] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [24] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [25] Methfessel M, Paxton A T 1989 *Phys. Rev. B* **40** 3616
- [26] Blöchl P E, Jepsen O, Andersen O K 1994 *Phys. Rev. B* **49** 16223
- [27] Birch F 1947 *Phys. Rev.* **71** 809
- [28] Steinle-Neumann G, Cohen R E, Stixrude L 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* **16** S1109
- [29] Jiang D E, Carter E A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 214103
- [30] Friák M, Šob M 2008 *Phys. Rev. B* **77** 174117
- [31] Bassett W A, Huang E 1987 *Science* **238** 780
- [32] Jephcoat A P, Mao H K, Bell P M 1986 *J. Geophys. Res.* **91** 4677
- [33] Taylor R D, Pasternak M P, Jeanloz R 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 6126
- [34] Lizárraga R, Nordström L, Eriksson O, Wills J 2008 *Phys. Rev. B* **78** 064410
- [35] Monza A, Meffre A, Baudelet F, Rueff J-P, d'Astuto M, Munsch P, Huotari S, Lachaize S, Chaudret B, Shukla A 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 247201
- [36] Liu J B, Johnson D D 2009 *Phys. Rev. B* **79** 134113

Ab initio study of the bcc-to-hcp transition mechanism in Fe under pressure*

Lu Zhi-Peng¹⁾²⁾³⁾ Zhu Wen-Jun^{1)2)†} Lu Tie-Cheng^{1)‡}

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

2) (Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, 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 26 October 2012; revised manuscript received 20 December 2012)

Abstract

We perform ab initio calculations on two different transition mechanisms of the bcc-to-hcp phase transition in Fe under pressure distinguished by the occurrence of the metastable fcc intermediate phase on the transition path, that is, the bcc-hcp and the bcc-fcc-hcp. The calculated results indicate that the occurrence of the fcc intermediate state during the transition is energetically unfavorable, which is consistent with the recent in situ XRD experiments. The enthalpy barrier of the fcc-hcp increases with pressure increasing, which indicates that the pressure tends to impede the transformation from fcc to hcp phase in Fe. The details of the structural and magnetic behaviors of the intermediate states during the transition are investigated, which indicates that there are complex magnetism transitions during the phase transition. The physical origins of the influence of magnetism on the phase transition are discussed. Moreover, the origin of the occurrence and evolution of the fcc metastable structure during the transition in the MD simulations are also discussed.

Keywords: transition mechanism, hydrostatic pressure, Ab initio calculations, iron

PACS: 64.70.K-, 62.50.-p, 31.15.A-, 75.50.Bb

DOI: 10.7498/aps.62.056401

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11102194), and the Science and Technology Foundation of State Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics (Grant No. 9140C670201110C6704).

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

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