文章编号：1000-5773(2005)04-0377-04

第一原理对铝的静态结构和相变的计算*

侯 永，张栋文，袁建民

（国防科技大学理学院应用物理系，湖南长沙 410073）

摘要：在密度泛函理论(DFT)和广义梯度近似(GGA)下，用缀加平面波加局域轨道(APW+lo)方法对铝的晶格常数、体弹模量以及在静态高压下的固态相变进行了计算。计算得出面心立方晶格结构(fcc)向六角密堆积结构(hcp)和体心立方结构(bcc)的相变分别发生在 220 GPa 和 330 GPa，hcp 向体心结构 bcc 的相变发生在 380 GPa。计算结果和实验数据以及其它理论计算符合较好。

关键词：密度泛函理论；缀加平面波加局域轨道方法；固态相变；体弹模量；铝

中图分类号：O56 **文献标识码**：A

1 引 言

在高压下，对固体材料的研究是件有意义的事情，特别是对压强所引起的相变的研究。但是由于实验条件的限制，现在对压强大于 220 GPa 的实验无法做到。人们对其进行理论计算，但不同的理论计算结果之间差别较大。本研究将选择铝为研究对象，对其高压相变进行研究。

在 20 世纪 80 年代 Mcmahan 和 Moriarity[1] 分别用 GPT(The Generalized Pseudopotential Theory)和 LMTO (The Linear Muffin-Tin-Orbitals)两种方法对铝的面心晶格结构(fcc)、六角密堆积结构(hcp)和体心晶格结构(bcc)进行了计算，得到 fcc－hcp 以及 hcp－bcc 结构相变时压强分别是 360 GPa 和 560 GPa(GPT)，120 GPa 和 200 GPa(LMTO)；Lan 和 Cohen[2] 利用从头计算赝势平面波(PW)方法得到 fcc－hcp 以及 hcp－bcc 结构相变时压强分别是 200 GPa 和 400 GPa，同时得到 fcc－bcc 结构相变时压强为 300 GPa；Boettger 和 Trickey[3] 运用 LCGTO(The Linear Combination of Gaussian-Type Orbitals)方法采用 LDA 近似得到 fcc-hcp 以及 hcp-bcc 结构相变时压强分别是(205±20) GPa 和(565±60) GPa，同时得到 fcc-bcc 结构相变时压强是 330 GPa。在实验上，Greene[4] 等人用 DAC(Diamond-Anvil-Cell)方法发现，在小于 219 GPa($V/V_0<0.5$)时面心晶格结构无相变发生。从上面理论计算可以看出，fcc－hcp 结构相变压强 120 GPa(LMTO 方法)与实验不符合，而 360 GPa(GPT 方法)太高，如果理论计算值 200 GPa(PW 方法)和(205±20) GPa(LCGTO 方法)是较合理的，那么实验将非常接近相变点。但是无法从实验上验证，为了得到更精确的结果我们采用 DFT、GGA[5] 近似对铝进行了计算。

2 计算方法

在密度泛函理论的框架下，采用 GGA 近似，利用标量相对论近似，用 APW+lo 方法分别对铝的面心结构(fcc)、六角密堆积结构(hcp)和体心结构(bcc)进行了自洽计算。在计算时六角密堆积的结构常数 c/a 采用理想比$\sqrt{8/3}$。通过对面心晶格结构进行收敛性测试得到 $R_{mt}K_{max}$ 取为 8 较为合适。为了便于比较，对这三种晶格结构 $R_{mt}K_{max}$ 均取为 8，原子球半径均取为 1.8 a.u.，格点数均取为 10000。在布里渊区分别得到 21×21×21，21×21×21 和 26×26×14 个采样点，在不可约布里渊区分别得到 286、

* **收稿日期**：2004-08-24；**修回日期**：2004-11-26

基金项目：国家自然科学基金(19974075)；国家杰出青年科学基金(10025416)

作者简介：侯 永(1978—)，男，硕士，主要研究方向为原子分子物理. E-mail：dayong33@yahoo.com.cn

286 和 1 008 个采样点，采用四面体方法对动量空间进行积分。如果在计算过程中连续两次迭代的能量差小于 0.1 mRy 则认为迭代收敛。我们利用维也纳工业大学的程序包 WEIN2K[6] 进行了计算。不同方法得到的 fcc 铝的晶格常数和体弹模量见表 1。

表 1 不同方法得到的 fcc 铝晶格常数和体弹模量

Table 1 Lattice constants and bulk modulus using different methods for fcc structure of Al

Parameters	This work GGA	Ref.[3] LDA	Ref.[7] KKR	Ref.[8] KSG	Ref.[9] PW91	Ref.[10] PW91	Ref.[11] LDA	Exp.	Exp.
a_0/(a.u.)	7.63	7.60	7.59	7.65	7.65	7.62	7.58	7.60[11]	7.65[12]
B/(GPa)	77.2	79.7	80.1	96.8	74.0	79.3	71.5	72.2[11]	77.0[13]

3 结果与分析

对铝的面心、体心和六角密堆积这三种晶格结构在常压附近的状态方程分别进行了计算，得到 $E(V)$ 关系，见图 1。利用方程 $E=a+bV^{-1/3}+cV^{-2/3}+dV^{-1}$[14] 进行拟合得到这三种晶格结构单个晶胞的平衡体积 V_0 和体弹模量：面心晶格结构平衡体积 $V_0=111.2231$ a.u.^{3}，$B=77.4943$ GPa；体心晶格结构 $V_0=114.1593$ a.u.^{3}，$B=68.9801$ GPa；六角密堆积晶格结构 $V_0=224.4835$ a.u.^{3}，$B=74.4321$ GPa。由于零温下晶体晶格振动能在 mRy 范围，在计算过程中没有考虑晶格振动对能量的影响。表 2 给出这三种相的平衡体积和体弹模量的计算结果均与文献[3]采用 LCGTO 得到的结果符合较好，其中的差别可能由于采用计算方法上的差别。

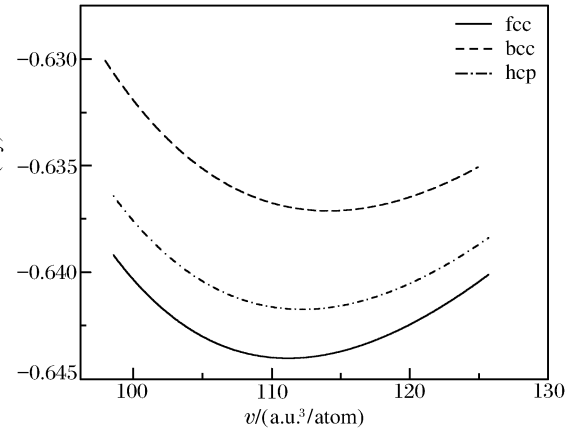


图 1 平衡体积附近三种晶格结构能量与体积的关系

Fig. 1 The relation of static lattice binding energy and volume for fcc, hcp, and bcc

表 2 三种晶格结构的晶格常数和体弹模量的计算结果与 LCGTO 方法得到的结果的比较

Table 2 The results of the lattice constant and bulk modulus for the fcc, hcp, and bcc structure of Al compared with that of the LCGTO method

	fcc		hcp		bcc	
	a_0/(a.u.)	B/(GPa)	a_0/(a.u.)	B/(GPa)	a_0/(a.u.)	B/(GPa)
This work	7.63	77.2216	5.70	74.0368	6.11	71.0497
Ref.[3]	7.60	79.6584	5.38	77.6528	6.08	68.7699

从表 1 给出的铝的面心晶格结构和体弹模量的几种计算结果和实验结果可以看出，本文得出的晶格常数在文献[11]和文献[12]的数值之间，体弹模量和文献[13]的值也符合较好。

在体积 $1.0V_0\sim0.38V_0$ 对铝的面心、六角密堆积和体心这三种晶格结构的总能量进行计算。其中 V_0 是计算得出的平衡体积。图 1 给出在平衡体积附近三种结构的 $E(V)$ 曲线，可以看出面心结构能量最低处为最稳定状态，体心结构能量最高，这是和实际相符合的。在有限压强下，我们对不同体积点进行计算得到能量值，然后采用方程 $E=a+bV^{-1/3}+cV^{-2/3}+dV^{-1}$[14] 进行拟合，拟合结果与每个点的误差在 0.1 mRy 范围内。为了找出三种晶格结构之间的相变点，采用 $H=E+pV$ 来计算焓，其中 $p=-\mathrm{d}E/\mathrm{d}V$。焓与压强的关系见图 2。从图 2 中可以看出，在压强 $p<220$ GPa，面心晶格结构的焓最低，处于最稳定的状态。在 220 GPa 处面心向六角密堆积晶格结构的相变发生，此时的原子体积大约是 $0.5V_0$；在 300 GPa 处面心向体心晶格结构的相变发生，此时的原子体积大约是 $0.46V_0$；在 380 GPa 处

六角密堆积向体心晶格结构的相变发生,此时的原子体积大约是 0.42V_0。计算的面心向六角密堆积结构相变时压强处于 120 GPa(LMTO)和 360 GPa(GPT)之间,六角密堆积向体心结构相变时压强处于 200 GPa(LMTO)和 560 GPa(LCGTO)之间,但是在这两种相变点和 Lam、Cohn[2] 的 PW 方法得到的 200 GPa、400 GPa 接近,与面心向体心结构相变时压强 300 GPa 相同;与 Boettger、Trickey[3] 的 LCGTO、LDA 近似得到面心向六角密堆积、面心向体心结构相变时压强相接近,但是在六角密堆积向体心晶格结构相变时压强差别较大。但计算结果面心晶格结构向六角密堆积晶格结构的相变压强与实验[4]相吻合。

在计算过程中,发现随着单个原子体积的减少费米能级增加,s、p 电子能量升高,这样 s、p 电子跃迁到更高能级的几率增加,影响到晶体中原子的结合,当这种影响达到一定程度就会发生固体相变。

在此基础上得出铝的静态物态方程(p-V 曲线),见图 3。从图上可以看出,p-V 曲线与 Greene 等人用 DAC 方法[4]和 Nellis 等人用冲击压缩的方法(Shock-Compression)[15]得到的数值符合较好,另外在相变点处都能光滑连接,无明显突变现象。这就从实验上验证料本文计算的合理性。

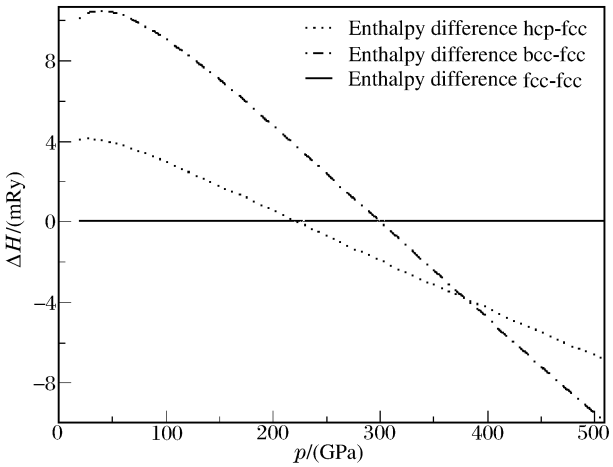


图 2　焓与压强的关系

Fig. 2　Relative total enthalpy (Ry) of bcc, hcp, and fcc structures versus pressure(GPa)

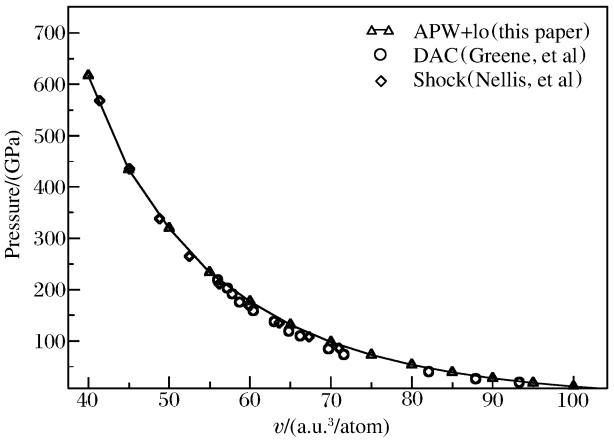


图 3　压强与体积关系

Fig. 3　Pressure as a function of volume

总之,在 DFT-GGA 框架下采用 APW+lo 方法计算得到了铝的静态结构性质和高压相变点以及零温物态方程。计算结果与实验和理论计算都符合较好,从而可以从我们的结果中预测出在零温下对铝进行压缩时晶格结构的变化趋势。

References:

[1] Mcmhan A K, Moriary J A. Structural Phase Stability in Third-Period Simple Metals [J]. Phys Rev B, 1982, 27(6): 3235.

[2] Lam P K, Cohn M L. Calculation of High-Pressure Phase of Al [J]. Phys Rev B, 1983, 27(10): 5986.

[3] Boettger J C, Trickey S B. High-Precision Calculation of the Equation of State and Crystallographic Phase Stability for Aluminum [J]. Phys Rev B, 1995, 53(6): 3007.

[4] Greene R G, Luo H, Ruoff A L. Al as a Simple Solid: High Pressure Study to 220 GPa (2.2 Mbar) [J]. Phys Rev Lett, 1994, 73(15): 2075.

[5] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77(18): 3865.

[6] Balaha P, Schwarz K, Madsen G, et al. WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties [Z]. Karlheinz Schwarz: Vienna University of Thechnology, 2002.

[7] Janak J F, Moruzzi V L, Williams A R. Ground-State Thermomechanical Properties of Some Cubic Elements in the Local-Density Formalism [J]. Phys Rev B, 1975, 12(4): 1257.

[8] Boettger J C, Trickey S B. Total Energy and Pressure in the Gaussian-Orbitals Technique(Ⅱ): Pressure-Induced Crystallographic Phase Transition and Equilibrium Properties of Aluminum [J]. Phys Rev B, 1984, 29(12): 6434.

[9] Dufek P, Blaha P, Schwarz K. Applications of Engel and Vosko's Generalized Gradient Approximation in Solides [J]. Phys Rev B, 1994, 50(11): 7279.

[10] Juan Y M, Kaxiras E, Gordon R G. Use of the Generalized Gradient Approximation in Pseudopotential Calculations of Solids [J]. Phys Rev B, 1995, 51(15): 9521.

[11] Lam P K, Cohn M L. *Ab initio* Calculation of the Static Structural Properties of Al [J]. Phys Rev B, 1981, 24(8): 4224.

[12] Ashcroft N W, Mermin N D. Solid State Physics [M]. New York: Rinehart and Winston, 1975.

[13] Khein A, Singh D J, Umriger C J. All-Electron Study of Gradient Correntions to the Local-Density Functional in Metallic Systems [J]. Phys Rev B, 1995, 51(7): 4105.

[14] Teter D M, Gibbs G V, Boisen M B Jr, et al. First-Principle Study of Several Hypothetical Silica Framework Structures [J]. Phys Rev B, 1995, 52(11): 8064.

[15] Nellis W J . Metals Physics at Ultrahigh Pressure: Aluminum, Copper, and Lead as Prototype [J]. Phys Rev Lett, 1988, 60(14): 1414.

First-Principle Calculation of the Static Structure and Phase Transition of Aluminium

HOU Yong, ZHANG Dong-Wen, YUAN Jian-Min

(*Department of Applied Physics, National University of Defence Technology, Changsha* 410073, *China*)

Abstract: In the framework of density functional theory, the static structure properties and phase transition of aluminium are calculated using the augmented plane wave plus local orbitals (APW+lo) method with generalized gradient approximation (GGA) for the exchang-correlation energy. The critical values for the phase transitions (fcc—hcp, fcc—bcc, hcp—bcc) are 220 GPa, 300 GPa and 380 GPa, respectively. Our results are in consistent with existing data obtained from different methods and also in good agreement with experiments.

Key words: DFT; APW+lo; phase transition; aluminium