

α -Mg₃Sb₂ 的电子结构和力学性能^{*}

余伟阳¹⁾ 唐璧玉^{1)†} 彭立明³⁾ 丁文江³⁾

1) 湘潭大学材料与光电物理学院, 低维材料及其应用技术教育部重点实验室, 湘潭 411105)

2) 广西大学化学与化工学院, 南宁 530004)

3) 上海交通大学材料科学与技术学院, 轻合金精密成型国家工程研究中心, 上海 200030)

(2008 年 12 月 20 日收到, 2009 年 1 月 6 日收到修改稿)

运用第一性原理研究了 Mg-Sb 合金中典型沉淀相 α -Mg₃Sb₂ 的几何、电子结构和力学性能. 结构优化得到的晶格常数和形成能与实验值符合很好. 电子结构分析表明, 具有半导体性质的 α -Mg₃Sb₂ 带隙为 0.303 eV, 是间接带隙半导体. 通过计算得到了 α -Mg₃Sb₂ 的弹性常数, 进而得到模量、泊松比等力学参数, 对力学参数进行分析发现, α -Mg₃Sb₂ 有很好的延展性而塑性相对较差. 通过对 α -Mg₃Sb₂ 施加应变前后态密度的变化分析, 发现对于六角结构的 α -Mg₃Sb₂, 与剪切模量相关的 $C_{11} + C_{12}$, $C_{33}/2$ 和与体模量相关的 $C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + C_{33}/2$ 对体积变化不保守, 而 $(C_{11} - C_{12})/4$ 和 C_{44} 对体积变化保守.

关键词: α -Mg₃Sb₂, 第一性原理, 电子结构, 力学性能

PACC: 7115A, 7115M, 7125, 6220

1. 引 言

Mg 合金作为一种轻质低能耗结构材料, 近些年在汽车工业和航空航天领域受到越来越广泛的关注^[1-5]. 20 世纪 90 年代以来, 全世界在汽车领域的 Mg 合金消费量以每年 15% 的速度递增^[6]. 然而大多数商业 Mg 合金的强度不能满足一般结构材料的强度需求, 因此 Mg 合金在作为结构材料方面的应用还很有限. 为了克服这一缺点, 科研人员尝试了各种方法和技术以拓展 Mg 合金的应用范围. 研究发现掺入稀土元素可以形成高强度沉淀相以提高 Mg 合金的力学性能^[7], 但是大多数稀土元素都很昂贵, 这就限制了稀土 Mg 合金的实际应用.

Sb 是一种很好的合金掺入材料, 实验研究表明, 在 Mg 合金中掺入 Sb 可以提高其室温及高温力学性能^[8-13]. 所以研究 Mg-Sb 合金具有重要意义. 从合金相图^[14, 15]可知, Mg-Sb 合金体系中存在熔点为 $(1245 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的金属间化合物 Mg₃Sb₂ 沉淀相, Mg₃Sb₂

有以下两种结构: 温度在 930 °C 以下的低温 α -Mg₃Sb₂ 相和温度高于 930 °C 的高温 β -Mg₃Sb₂ 相. 由于 α -Mg₃Sb₂ 具有热电性质和半导体属性, 近几年来备受关注, 大多数研究的焦点集中在 α -Mg₃Sb₂ 的电子结构和热电性质上^[16, 17]. 迄今为止作者尚未发现有关力学性能的报道. 所以, 系统地研究 Mg-Sb 合金中典型沉淀相 α -Mg₃Sb₂ 的电子结构和力学性能具有重要意义.

本文利用基于密度泛函理论的平面波赝势方法, 计算了 Mg-Sb 合金中典型沉淀相 α -Mg₃Sb₂ 的晶格常数和形成能, 并对 α -Mg₃Sb₂ 的态密度 (DOS), 电荷密度和能带结构进行了分析. 然后通过应变能与应变之间的关系, 计算了 α -Mg₃Sb₂ 的弹性常数 C_{ij} , 进而得到体模量、剪切模量、杨氏模量、泊松比和各向异性常数等力学参数. 根据这些力学参数, 分析讨论了 α -Mg₃Sb₂ 延展性和塑性等力学性能. 最后分析了在施加应变前后 DOS 的变化, 以研究与剪切模量和体模量相关的弹性常数的线性组合对 α -Mg₃Sb₂ 体积变化的保守性.

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 50861002), 湖南省自然科学基金 (批准号: 08JJ6001), 材料设计与制备技术湖南省重点实验室开放课题 (批准号: KF0803) 和广西大学科研基金 (批准号: X071117) 资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: tangbiyu@xtu.edu.cn

2. 计算方法

本文使用基于密度泛函理论^[18]的 VASP^[19-21] 计算程序,价电子-核之间的相互作用采用投影缀加平面波^[22]来描述,电子交换关联函数使用 Perdew-Wang 91 交换关联泛函的广义梯度近似^[23-25].对平面波的截断能量 E_{cut} 和电子波矢量 k 进行收敛性测试后, E_{cut} 值设置为 400 eV,Monkhorst-Pack 方法^[26]下布里渊区取样为 $8 \times 8 \times 6$ (Γ 点为中心).晶格结构优化采取共轭梯度(conjugate-gradient)算法^[27],利用共轭梯度直接最小化 Kohn-Sham 能量函数的方法对晶格常数和原子位置进行弛豫和自洽运算,当作用在所有未束缚原子上的 Hellmann-Feynman 力小于 0.1 eV/nm 时认为体系优化完成.总能和 DOS 计算采用布洛赫修正的四面体方法.

3. 计算结果及讨论

3.1. 晶格结构和稳定性

α -Mg₃Sb₂ 属于反 α -La₂O₃ 结构类型^[28,29],其空间群为 $P\bar{3}m1$ (No.164),Pearson 符号为 hP5,每个原胞含有 5 个原子.在 α -Mg₃Sb₂ 的初始原胞中,Mg(1)和 Mg(2)原子分别占据 $2a$ 和 $2d$ 位,Sb 原子占据 $2d$ 位,如图 1 所示.首先进行全弛豫计算以确定原子的精确位置,优化结果如下:Mg(1)位于 $2a(0,0,0)$,Mg(2)位于 $2d(0.3333,0.6667,0.3669)$,Sb 位于 $2d(0.3333,0.6667,0.7738)$ Wycoff 位置.接着利用 Birch-

Murnaghan 状态方程^[30]拟合得到了晶格常数,结果如表 1 所列.本文计算得到的 α -Mg₃Sb₂ 原子位置和晶格常数与文献 [31,32] 给出的实验结果符合相当好.计算得到晶胞体积 $130.296 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$,比文献 [32] 的结果仅偏大 0.009%.因此,本文所采用的计算参数是可行的,计算结果也是可信的.为了下面计算的需要,将本文和文献 [33,34] 得到的 Mg 和 Sb 的晶格常数及总能也一并列于表 1.

为了分析 α -Mg₃Sb₂ 的稳定性,根据下式计算其形成能:

$$\Delta H = \frac{1}{x+y} (E_{\text{tot}}^{A_x B_y} - xE_{\text{tot}}^A - yE_{\text{tot}}^B), \quad (1)$$

式中, $E_{\text{tot}}^{A_x B_y}$ 代表 α -Mg₃Sb₂ 在平衡态时的总能, E_{tot}^A 和 E_{tot}^B 分别表示物质 A 和 B 在固态单质情况下的总能, x 和 y 分别代表每个原胞中含原子 A 和 B 的个数.根据表 1 中的计算结果, α -Mg₃Sb₂ 的平均每个原子形成能 $\Delta H = -0.982 \text{ eV}$,与文献 [35-40] 得到的结果相符. α -Mg₃Sb₂ 具有负的形成能,表明 α -Mg₃Sb₂ 是比较稳定的.

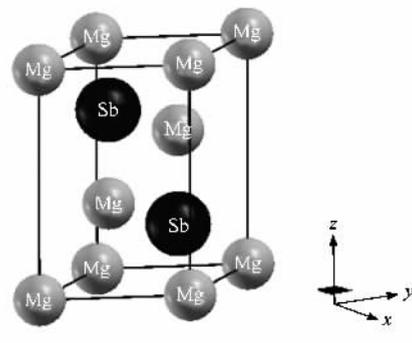


图 1 α -Mg₃Sb₂ 的晶格结构

表 1 α -Mg₃Sb₂ 以及纯 Mg,Sb 的晶格常数、总能和形成能

	a/nm	b/nm	c/nm	总能/eV	形成能/eV	数据来源
α -Mg ₃ Sb ₂	0.4558	—	0.7242	-2.952	-0.982	本文
	0.4582	—	0.7244	—	—	文献 [31]
	0.4559	—	0.7227	—	—	文献 [32]
Mg	0.3190	—	0.5177	-1.529	—	本文
	0.3177	—	0.5172	—	—	文献 [33]
Sb	0.4254	0.1123	—	-2.633	—	本文
	0.4299	0.1125	—	—	—	文献 [34]

3.2. 电子结构

图 2 给出了六角结构的布里渊区及其高对称

线.在图 2 中,沿箭头方向高对称点在倒易空间的位置坐标依次为 $H(-1/3, 2/3, 1/2)$, $K(-1/3, 2/3, 0)$, $M(0, 1/2, 0)$, $G(0, 0, 0)$, $A(0, 0, 1/2)$ 和 $L(0, 1/2,$

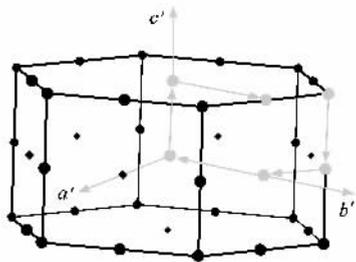
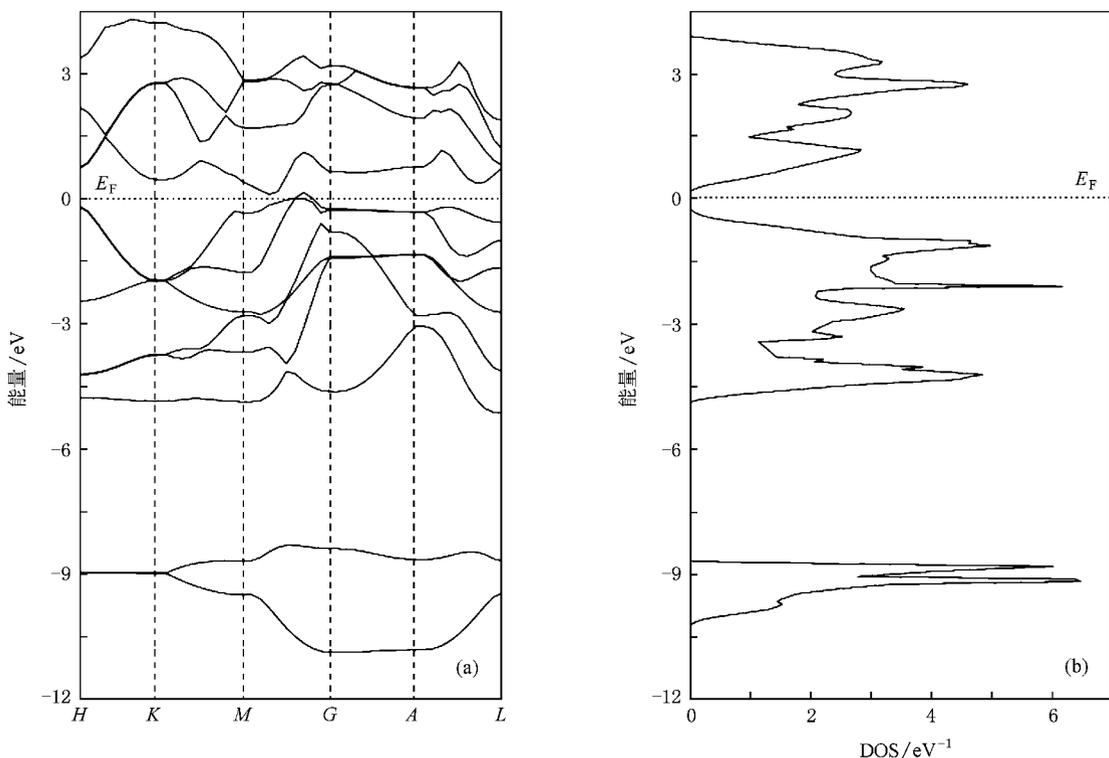


图2 六角结构的第一布里渊区及其高对称线

1/2). 图3给出了 $\alpha\text{-Mg}_3\text{Sb}_2$ 的能带结构以及总DOS, 费米能级在能量零点处. 由图3可知, 六角结构 $\alpha\text{-Mg}_3\text{Sb}_2$ 呈现半导体性质, 其带隙为0.303 eV. Imai等^[41]采用TB-LMTO-ASA方法计算出的带隙值为0.410 eV, 比本文的计算值高35.313%, 而利用赝势

方法计算出的带隙值为0.210 eV, 比本文的计算值低30.693%. Busch等^[42]得出的 $\alpha\text{-Mg}_3\text{Sb}_2$ 带隙实验值为0.820 eV, 比本文的结果大1.706倍. 目前半导体带隙的理论计算结果之间存在一定的偏差, 这主要与势能的选择有关. 而理论计算结果与实验结果也存在较大的偏差, 主要是计算方法本身的原因所造成, 对此研究者已有讨论^[43, 44]. 文献43, 44指出, 在局域密度泛函理论中, 求解Kohn-Sham方程没有考虑体系的激发态, 使得价带及其以上的能级位置偏低, 而价带及其以下的能级与实验一致, 这就导致基本带隙宽度比实验值小. 但是作为一种有效的近似方法, 计算结果的相对值还是可信的, 不影响对能带和电子结构的分析. 从图3中还可以看出, 最小的带隙为从价带顶的M点到导带底的G点(即 Γ 点), 说明 $\alpha\text{-Mg}_3\text{Sb}_2$ 属间接带隙半导体.

图3 $\alpha\text{-Mg}_3\text{Sb}_2$ 沿高对称线上的能带结构和总DOS 费米能级 E_F 位于能量零点处.(a)能带结构 (b)总DOS

$\alpha\text{-Mg}_3\text{Sb}_2$ 的总DOS和分DOS如图4所示. 从图4可以看出, 在费米能级附近 $\alpha\text{-Mg}_3\text{Sb}_2$ 的总DOS有一个窄的波谷, 表明 $\alpha\text{-Mg}_3\text{Sb}_2$ 为间接带隙半导体, 这与上述能带结构的分析结果相符. 从分DOS可以看出, 远离费米能级-11.000—-8.200 eV之间, 主要是Sb的5s态

对总DOS的贡献; -5.000—0.000 eV之间, 主要是Sb的5p态对总DOS的贡献. 费米能级附近的价带主要由Sb原子的5s和5p轨道组成, 其宽度分别为2.681和5.201 eV; 导带主要由Mg原子的3s和3p杂化轨道组成, 其宽度为4.117 eV.

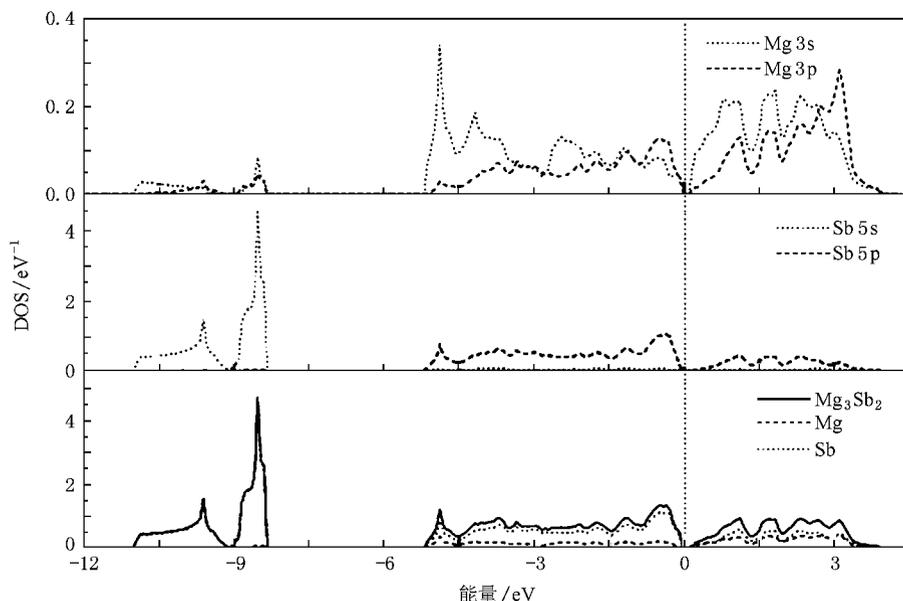


图4 α - Mg_3Sb_2 的总 DOS 和分 DOS 费米能级 E_F 位于能量零点处

α - Mg_3Sb_2 的电荷密度如图 5 所示. 从图 5 可以看到, Mg 原子与 Sb 原子间的电荷密度最小值等于背景电荷密度, 由此可以判断, Mg 与 Sb 之间是通过离子键相连接, 而 $Mg(1)$ 位原子与 $Mg(2)$ 位原子以及 Sb 原子与 Sb 原子间的电荷密度最小值大于背景电荷密度, 因此 $Mg(1)$ 与 $Mg(2)$ 之间以及 Sb 与 Sb 之间是通过共价键相连接. 电荷密度分布能够表征原子间键合的情况, Kuroiwa 等^[45]认为, 当成键的两个原子间最低电荷密度与背景电荷密度相等时, 原子间主要是离子键作用, 而当两个原子间最低电荷密度高于背景电荷密度时, 则主要是共价键作用. 这与本文得到的结果一致.

3.3. 力学属性

我们引入畸变的原胞以便计算 α - Mg_3Sb_2 的弹性常数, 弹性应变能的公式为

$$U = \frac{\Delta E}{V_0} = \frac{1}{2} \sum_i^6 \sum_j^6 C_{ij} e_i e_j \quad (2)$$

这里 $\Delta E = E_{tot}(V_0, \gamma) - E_{tot}(V_0, 0)$ 为发生畸变前的初始原胞与畸变后的原胞能量之差; V_0 为初始原胞的体积; 由 Voigt 的标示法^[46]可知, C_{ij} ($i, j = 1, 2, \dots, 6$) 是一个 $m \times 6$ 矩阵 (m 是独立的弹性常数的个数); γ 是施加在初始原胞上的变形量, 文中取 $\gamma = \pm 0.02n$ ($n = 0-4$). 由于晶格的对称性, 六角结构有 5 个独立的弹性常数, 即 $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}$ 和

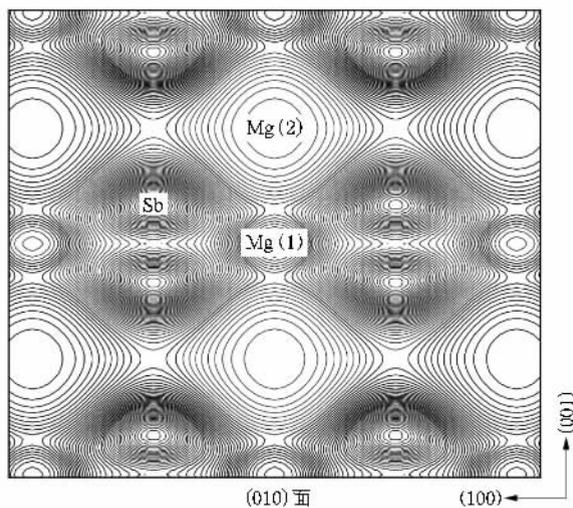


图5 计算得到的 α - Mg_3Sb_2 (010) 面的电荷密度

C_{44} . 基矢 R 表示如下:

$$R = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2}a & \frac{1}{2}a & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}a & \frac{1}{2}a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad (3)$$

在方程 (2) 中引入如表 2 所列的应力张量 δ_{ij} (未列

出 $\delta_{ij} = 0$), 分别得到描述应变能 U 与应变 γ 关系的方程, 忽略 γ 的高次项, 得到如表 2 中的 U 与 γ 的二次函数关系, 其中二次项系数为各个弹性常数的线性组合. 分别依次在各个平衡晶胞上施加 $\gamma = \pm 0.02n$ ($n = 0-4$) 的畸变, 得到了一组描述畸变之后 U 与 γ 关系的方程, 然后对方程进行二次函数拟

合(如图 6 所示), 提取二次项系数就得到了弹性常数的线性组合方程, 解这些方程就得到了 5 个独立的弹性常数值, 分别为 $C_{11} = 77.333$ GPa, $C_{12} = 40.651$ GPa, $C_{13} = 20.394$ GPa, $C_{33} = 76.498$ GPa, $C_{44} = 9.155$ GPa. 可以看出, 所得的弹性常数满足文献 [47] 给出的力学稳定性标准.

表 2 计算六角结构 α -Mg₃Sb₂ 的弹性常数所施加的应力参数以及由方程(2)得到的能量

应力	δ_{11}	δ_{22}	δ_{33}	δ_{44}	δ_{55}	δ_{66}	$\Delta E/V_0$ (忽略 γ^2 以上的高阶项)
$\delta^{(1)}$	0	0	0	0	0	γ	$\frac{1}{4}(C_{11} - C_{12})\gamma^2$
$\delta^{(2)}$	γ	γ	0	0	0	0	$(C_{11} + C_{12})\gamma^2$
$\delta^{(3)}$	0	0	γ	0	0	0	$\frac{1}{2}C_{33}\gamma^2$
$\delta^{(4)}$	0	0	0	γ	γ	0	$C_{44}\gamma^2$
$\delta^{(5)}$	γ	γ	γ	0	0	0	$(C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2}C_{33})\gamma^2$

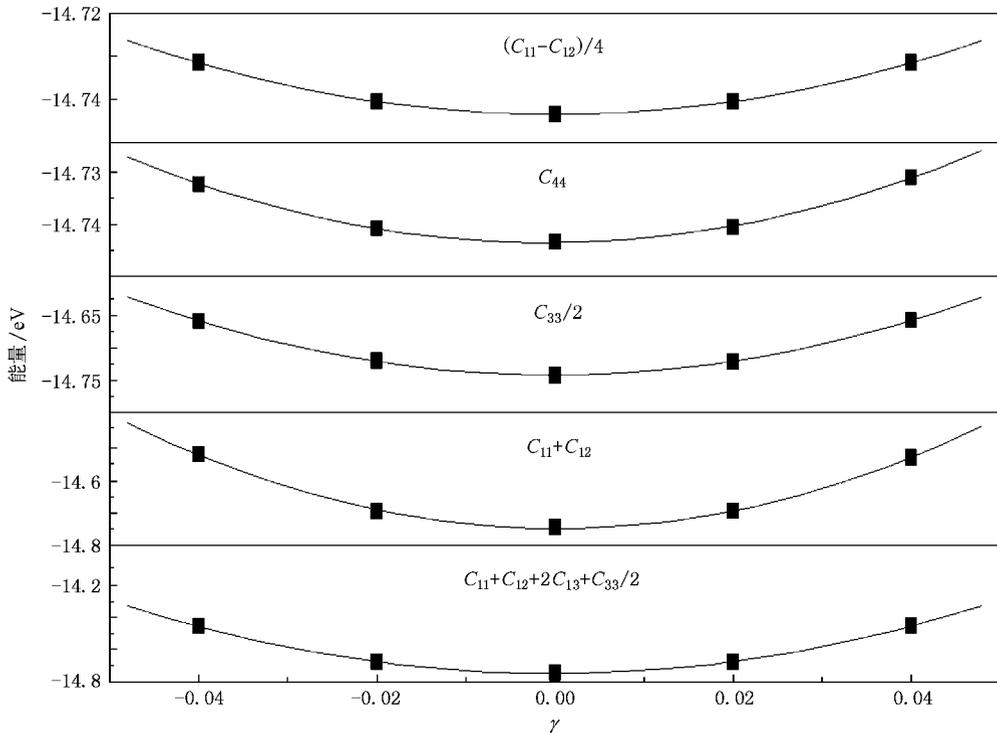


图 6 α -Mg₃Sb₂ 的晶格总能量 U 作为畸变参数 γ 的二次函数拟合曲线

从计算所得的弹性常数, 可以通过 Voigt 方法^[46] 得到 α -Mg₃Sb₂ 的体模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 Y 以及泊松比 ν 和各向异性因子 A 等力学参数. 如果体积变化时 c/a 是定值, 那么约束体模量 B^c 为

$$B^c = \frac{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2}{C_s}, \quad (4)$$

式中 $C_s = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}$. 如果体积变化时 c/a 也变化, 那么体模量 B 为

$$B = \frac{2}{9}(C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2}C_{33}). \quad (5)$$

剪切模量可以由以下公式得到:

$$G = \{C_{44}[C_{44}(C_{11} - C_{12})/2]\}^{1/2}. \quad (6)$$

杨氏模量 Y 和泊松比 ν 可以根据 Cline 等^[48]提供的公式

$$Y = \frac{[C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2](C_{11} - C_{12})}{C_{11}C_{33} - C_{13}^2}, \quad (7)$$

$$\nu = \frac{C_{12}C_{33} - C_{13}^2}{C_{11}C_{33} - C_{13}^2}. \quad (8)$$

得到. 各向异性因子 A 可以由以下公式得到：

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}. \quad (9)$$

计算结果列于表 3.

表 3 α -Mg₃Sb₂ 的体模量、剪切模量 G 、杨氏模量 Y 、泊松比 ν 以及各向异性因子 A

B/GPa	B^c/GPa	B_0/GPa	G/GPa	B/G	Y/GPa	ν	A
43.782	43.260	44.65	12.953	3.380	54.648	0.292	0.499

从表 3 可以看出, 计算所得的自由体模量 B 、约束体模量 B^c 以及通过 Murnaghan-Birch 方程^[49]拟合得到的体模量 B_0 非常接近, 分别为 43.782 43.260 和 44.65 GPa. Pugh^[50]发现 B/G 的大小可以表征物质的延展性, B/G 愈大延展性愈好, 其临界点为 1.75. 本文中 $B/G = 3.380$, 大于 1.75, 表明 α -Mg₃Sb₂ 具有很好的延展性. 除了 B/G , $C_{11} - C_{12}$ 也是表征材

料力学性能的重要物理量^[51], $C_{11} - C_{12}$ 越小, 杨氏模量 Y 越低, 材料的塑性越好. 本文中 $C_{11} - C_{12} = 36.682$ GPa, 杨氏模量 $Y = 54.648$ GPa, 两者都较高, 表明 α -Mg₃Sb₂ 的塑性相对较差. 另外, 泊松比 ν 也被用来衡量晶格的切变稳定性, 其范围通常为 $-1 \sim 0.5$, 泊松比越大物质的塑性越好. 大多数物质的泊松比计算值很接近 0.25, 表明大多数物质原子间主要是中心力场相互作用^[52]. 计算所得 α -Mg₃Sb₂ 的泊松比为 0.292, 略大于 0.25 且远小于 0.5, 表明 α -Mg₃Sb₂ 原子间的作用接近于中心力场且 α -Mg₃Sb₂ 的塑性相对较差. 本文的计算结果与文献 53, 54 的实验结果相符.

最后还分析了 α -Mg₃Sb₂ 在施加应变前后 DOS 的变化, 所得结果如图 7 所示. 由图 7 可以看出, 对于六角结构的 α -Mg₃Sb₂, 与剪切模量相关的 $C_{11} + C_{12}$, $C_{33}/2$ 和与体模量相关的 $C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + C_{33}/2$ 在施加应变前后 DOS 发生偏离, 表明其对体积变化不保守; 而 $(C_{11} - C_{12})/4$ 和 C_{44} 在施加应变前后 DOS 基本重合, 表明其对体积变化保守.

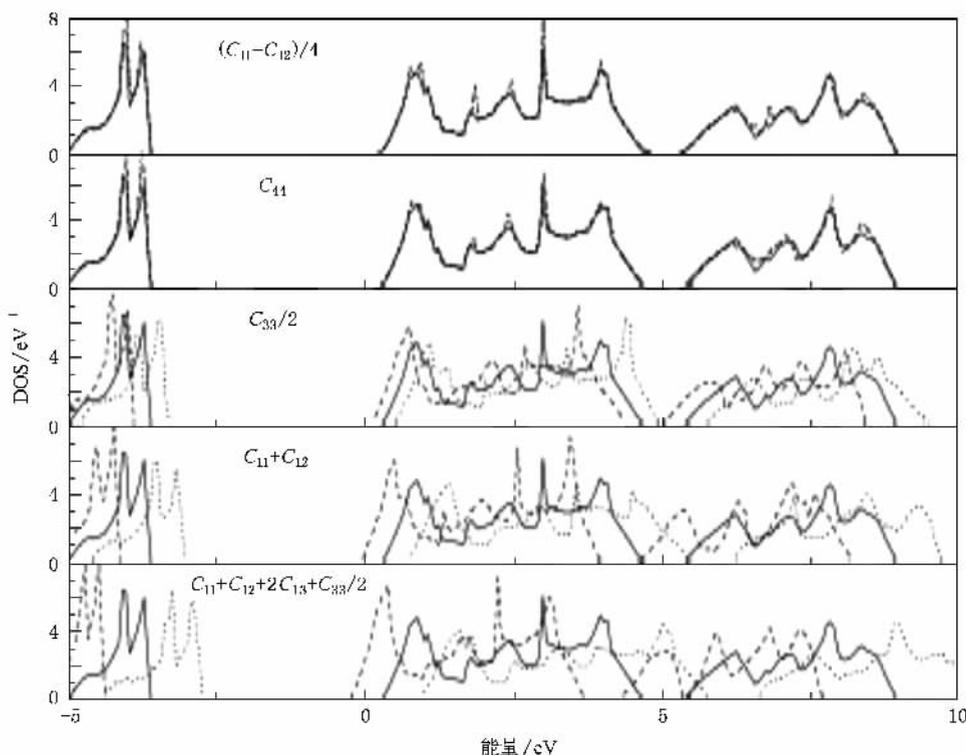


图 7 α -Mg₃Sb₂ 在不同应变 ($\gamma = \pm 4\%$) 下的总 DOS. 实线表示未发生应变时的 DOS, 点线表示发生 -4% 应变时的 DOS, 短划线表示发生 $+4\%$ 应变时的 DOS.

4. 结 论

本文利用基于密度泛函理论的平面波赝势方法,研究了 Mg-Sb 合金中典型沉淀相 α -Mg₃Sb₂ 的几何结构、电子 DOS、能带结构以及弹性常数和力学性能.得到的晶格常数与实验值符合很好.通过分析能带结构,发现具有半导体性质的 α -Mg₃Sb₂ 带隙为 0.303 eV,在已有文献提供的的数据范围内,为间接带隙半导体. DOS 分析表明, Sb 的 s 态和 p 态对总 DOS 的贡献较大.电荷密度成键分析表明, Mg 与 Sb 间为离子键,而 Mg 与 Mg 和 Sb 与 Sb 间为共价键.力学属性计算得出了 α -Mg₃Sb₂ 的 5 个独立的弹性常数

C_{ij} ,进而得到体模量、剪切模量、泊松比和各向异性因子等力学参数,对力学参数进行分析发现, α -Mg₃Sb₂ 具有很好的延展性而塑性相对较差.最后分析了施加应变前后 DOS 的变化,发现对于六角结构的 α -Mg₃Sb₂,与剪切模量相关的 $C_{11} + C_{12}$, $C_{33}/2$ 和与体模量相关的 $C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + C_{33}/2$ 对体积变化不保守,而 $(C_{11} - C_{12})/4$ 和 C_{44} 对体积变化保守.

衷心感谢湘潭大学材料与光电物理学院和广西大学化学化工学院提供的时机保证和技术支持,感谢上海交通大学材料科学与技术学院、轻合金精密成型国家工程研究中心提供实验支持.

- [1] Potzies C ,Kainer K U 2004 *Adv. Eng. Mater.* **6** 281
- [2] Sajuri Z B ,Umehara T ,Miyashita Y ,Mutoh Y 2003 *Adv. Eng. Mater.* **5** 910
- [3] Schumann S ,Friedrich H 2003 *Mater. Sci. Forum* **51** 419
- [4] Mordike B L ,Kainer K U 1998 *Proceedings of the Magnesium Alloys and Their Applications* (Frankfurt : Werkstoff-Information Sgesellschaft) pp304—311
- [5] Kainer K U 2003 *Magnesium Alloys and Technology* (Weinheim : Wiley-VCH GmbH & KGaA) pp210—223
- [6] Aroule P 1998 *IMA-55 A Global Vision for Magnesium* (Washington : International Magnesium Association) pp36—46
- [7] Mordike B L ,Ebert T 2001 *Mater. Sci. Eng. A* **37** 302
- [8] Yuan G Y , Sun Y S , Ding W J 2000 *Scripta Mater.* **43** 1009
- [9] Yuan G Y , Zeng X Q , Liu Y Z , Ding W J , Sun Y S 2001 *J. Mater. Eng.* **4** 58 (in Chinese) [袁广银、曾小勤、吕宜振、丁文江、孙扬善 2001 材料工程 **4** 58]
- [10] Yuan G Y , Sun Y S , Ding W J 2001 *Mater. Sci. Eng. A* **38** 308
- [11] Ma Y Q ,Chen R S ,En-Hou H 2007 *Mater. Lett.* **61** 2527
- [12] Balasubramani N ,Srinivasan A ,Pillai U T S ,Raghukandan K ,Pai B C 2008 *J. Alloys Compd.* **455** 168
- [13] Wang Q ,Chen W ,Ding W ,Zhu Y ,Mabuchi M 2001 *Metall. Mater. Trans.* **32** 787
- [14] Varma A ,Mukasyan A S 1992 *ASM Handbook* (Vol. 3) p1104
- [15] Stefano C ,Aleksey N K ,Franklin H C 2005 *Calphad* **29** 155
- [16] Kajikawa T ,Kimura N ,Yokoyama T 2003 *Proceedings of the 22nd International Conference on Thermoelectrics* (Weinheim : Wiley-VCH) pp305—308
- [17] Condron C L ,Kauzlarich S M ,Gascoin F ,Snyder G J 2006 *J. Solid State Chem.* **179** 252
- [18] Kohn W ,Sham L 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [19] Kresse G ,Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [20] Kresse G ,Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [21] Kresse G 2003 *Vienna Ab Initio Simulation Package* (Weinheim : Wiley-VCH)
- [22] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [23] Kresse G ,Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [24] Perdew J P ,Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [25] Perdew J P ,Chevary J A ,Vosko S H ,Jackson K A ,Pederson M R ,Singh D 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [26] Monkhorst H J ,Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [27] Press W H ,Teukolsky S A ,Vetterling W T ,Flannery B P 1996 *Numerical Recipes in FORTRAN 90 : The Art of Parallel Scientific Computing* (2nd Ed.) (New York : Cambridge University Press) pp102—150
- [28] Zintl E ,Husemann E 1933 *Z. Phys. Chem.* **21** 138
- [29] Martinez-Ripoll M ,Haase A ,Brauer G 1974 *Acta Cryst.* **B 30** 2006
- [30] Birch F 1978 *J. Geophys. Res.* **83** 1257
- [31] Balakumar T ,Medraj M 2005 *Calphad* **29** 24
- [32] Faraz A ,Taras K ,Yurij M 2007 *J. Solid State Chem.* **180** 24
- [33] Zhong Y ,Liu J ,Witt R A ,Sohn Y ,Zikui L 2006 *Scripta Mater.* **55** 573
- [34] Qiu A N ,Jiang Y J ,Zhang L T ,Wu J S 2006 *Chin. J. Nonferr. Met.* **16** 10 (in Chinese) [邱安宁、蒋意靖、张澜庭、吴建生 2006 中国有色金属学报 **16** 10]
- [35] Rao Y K ,Patil B V 1971 *Metall. Trans.* **2** 1829
- [36] Eremenko V N ,Lukashenko G M ,Neorg Z K 1964 *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Trans.)* **9** 1552
- [37] Kubaschewski O ,Walter A 1939 *Z. Elektrochem.* **45** 732
- [38] Kubaschewski O ,Catterall J A 1956 *Thermodynamic Data of Alloys* (New York : Pergamon) p56
- [39] Hultgren R ,Desai P D ,Hawkins D T ,Gleiser M ,Kelley K K 1973 *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys ASM International* (Metals Park :ASM) pp1106—1108

- [40] Barin I ,Knacke O ,Kubaschewski O 1977 *Thermochemical Properties of Inorganic Substances* (Supplement) (Berlin :Springer-Verlag) p385
- [41] Imai Y ,Watanabe A 2006 *J. Mater. Sci.* **41** 2435
- [42] Busch G ,Hulliger F ,Winkler U 1954 *Helv. Phys. Acta* **27** 195
- [43] Stampfl C ,van de Walle C G 1999 *Phys. Rev. B* **59** 5521
- [44] Perdew J P ,Mel L 1983 *Phys. Rev. B* **51** 1184
- [45] Kuroiwa Y ,Aoyagi S ,Sawada A ,Harada J ,Nishibori E ,Takata M , Sakata M 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 217601
- [46] Voigt W 1928 *Lehrbuch der Kristallphysik* (Teubner : Leipzig) p962
- [47] Born M ,Huang K 1956 *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Clarendon : Oxford) pp126—152
- [48] Cline C F ,Dunegan H L ,Henderson G W 1967 *J. Appl. Phys.* **38** 1944
- [49] Murnaghan F D ,Acad P N 1944 *Science* **30** 244
- [50] Pugh S F 1954 *Phil. Mag.* **45** 823
- [51] Hu Q M ,Yang R 2006 *Curr. Opin. Solid St. Mater. Sci.* **10** 19
- [52] Mattesini M ,Ahuja R ,Johansson B 2003 *Phys. Rev. B* **68** 184108
- [53] Zhang G Y ,Zhang H ,Fang G L ,Li Y C 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5288 (in Chinese) [张国英、张 辉、方戈亮、李昱材 2005 物理学报 **54** 5288]
- [54] Yuan G Y ,Sun Y S ,Wang Z 1999 *Chin. J. Nonferr. Met.* **9** 779 (in Chinese) [袁广银、孙杨善、王 震 1999 中国有色金属学报 **9** 779]

Electronic structure and mechanical properties of α - Mg_3Sb_2 *

Yu Wei-Yang¹⁾ Tang Bi-Yu^{1)†} Peng Li-Ming³⁾ Ding Wen-Jiang³⁾

1) \checkmark Key Laboratory of Low Dimensional Materials and Application Technology of Ministry of Education , Faculty of Material and Photoelectronic Physics ,Xiangtan University ,Xiangtan 411105 ,China)

2) \checkmark School of Chemistry and Chemical Engineering ,Guangxi University ,Nanning 530004 ,China)

3) \checkmark Light Alloy Net Forming National Engineering Research Center ,School of Materials Science and Engineering , Shanghai Jiaotong University ,Shanghai 200030 ,China)

(Received 20 December 2008 ; revised manuscript received 6 January 2009)

Abstract

First principles calculations have been carried out to investigate the electronic structure and the mechanical properties of α - Mg_3Sb_2 . The optimized structural parameters and formation energy are in good agreement with the experimental values. The electronic structure is also given , indicating that α - Mg_3Sb_2 is indirect-semiconductor. The obtained energy band gap of α - Mg_3Sb_2 is 0.303 eV. The elastic constant C_{ij} of α - Mg_3Sb_2 has been calculated ,then the mechanical parameters such as moduli , Possion's ratio , etc are obtained. By analyzing the mechanical parameters it is found that α - Mg_3Sb_2 has good ductility and relatively poor plasticity. In the end ,the volume conservation of α - Mg_3Sb_2 is discussed in terms of the total density of states before and after deformations. From the results , it can be seen that the shears corresponding to $(C_{11} - C_{12})/4$ and C_{44} are almost volume conserving whereas the shears corresponding to $C_{11} + C_{12}$, $C_{33}/2$ and the bulk modulus related to $C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + C_{33}/2$ are not volume conserving.

Keywords : α - Mg_3Sb_2 , first principles , electronic structure , mechanical properties

PACC : 7115A , 7115M , 7125 , 6220

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50861002) , the Natural Science Foundation of Hunan Province , China (Grant No. 08JJ6001) , the Scientific Research Foundation of Key Laboratory of Materials Design and Preparation Technology of Hunan Province , China (Grant No. KF0803) and the Scientific Research Foundation of Guangxi University , China (Grant No. X071117).

† Corresponding author. E-mail : tangbiyu@xtu.edu.cn