

第一性原理研究 Mg_2Si 同质异相体的结构、电子结构和弹性性质*

余本海 刘墨林 陈东†

(信阳师范学院物理电子工程学院, 信阳 464000)

(2010年10月24日收到; 2011年2月14日收到修改稿)

在第一性原理框架下, 采用赝势平面波方法研究了三种 Mg_2Si 同质异相体的晶胞结构、电子结构和弹性性质随压强的变化关系. 研究发现, 反萤石结构 Mg_2Si 、反氯铅矿结构 Mg_2Si 和 Ni_2In 型 Mg_2Si 分别在压强为 0—7 GPa, 7.5—20.2 GPa 和 21.9—40 GPa 范围内能够保持结构稳定. 计算获得了不同压强下 Mg_2Si 的弹性常数、体模量、剪切模量、杨氏模量、泊松比和各向异性因子, 并探讨了压强对 Mg_2Si 弹性性质的影响. 接着还分析了三种同质异相体的电子密度、态密度、键长和布居数. 结果表明: 反萤石结构 Mg_2Si 表现为半导体特征, 反氯铅矿结构 Mg_2Si 和 Ni_2In 型 Mg_2Si 都表现为金属特征; Si 3p 与 Mg 2p, 3s 轨道之间较强的杂化效应是 Mg_2Si 同质异相体保持稳定的主要因素; 反萤石结构 Mg_2Si 中的 Mg-Mg 相互作用较强, 而 Ni_2In 型 Mg_2Si 中的 Mg-Si 相互作用较强. 计算结果与前人的实验数据和已有的理论研究结果一致.

关键词: 态密度, 电子结构, 弹性常数, 第一性原理

PACS: 71.20.-b, 71.22.+i, 43.35.Cg, 31.15.E-

1. 引言

近年来, 金属硅化物由于可以作为一种无毒材料应用于电子工业而受到了广泛关注^[1]. 由于具有较低的电阻率、较大的 Seebeck 系数和较低的热导率, Mg_2Si 半导体可以应用在热变换器上^[2]. 作为一种高比强度、高比弹性模量的轻材料, Mg_2Si 已经在宇航工业和汽车工业中得到广泛应用^[3]. 近年来, Mg_2Si 单晶及铝-锂掺杂的 Mg_2Si 复合材料还被当作一种对环境友好的无毒材料而在结构工程中得到应用, 这主要是因为 Mg_2Si 具有适中的弹性常数及热力学参数^[4-6]. 另外, Mg_2Si 作为一种热电材料在能源工业中已经得到广泛应用, 其最高适用温度可以达到 800 K^[7,8]. 文献[9, 10]研究了反萤石结构 Mg_2Si 材料的电子结构和光学性质.

实验和理论研究都证实, 大部分碱金属氧化物和硫化物(如 Li_2O , Na_2S , K_2S , Li_2S 和 Rb_2S) 都为反萤石结构, 遵循相同的相变规律, 即反萤石结构

(空间群为 $Fm\bar{3}m$) → 反氯铅矿结构(空间群为 $Pnma$) → Ni_2In 结构(空间群为 $P6_3/mmc$)^[11-15]. 近年来, Hao 等^[16]在实验中测得了 Mg_2Si 在室温下的压致相变特征, 他们发现反萤石结构 Mg_2Si 转变为反氯铅矿结构 Mg_2Si 的相变压强为 7.5 GPa, 反氯铅矿结构 Mg_2Si 转变为 Ni_2In 结构 Mg_2Si 的相变压强为 21.3 GPa. 反萤石结构、反氯铅矿结构和 Ni_2In 型 Mg_2Si 晶胞能够稳定存在的压强范围分别是 0—7.48 GPa, 7.48—21.3 GPa 和 21.3—40 GPa. 文献[16]证明在 41.5 GPa 时 Ni_2In 型 Mg_2Si 晶胞仍然可以稳定存在. Liu 等^[17]采用第一性原理框架下的赝势平面波方法计算获得了反萤石结构 Mg_2Si 的弹性模量和热容. Gerstein 等^[18]研究获得了反萤石结构 Mg_2Si 在 288—573 K 温度范围内的部分热力学性质. 文献[19, 20]还研究了该合金的结构和弹性性质, 获得了 0—1300 K 温度范围内反萤石结构 Mg_2Si 的熵、热容、热导率和德拜温度. 然而, 大部分研究者并没有考虑压强对 Mg_2Si 弹性性质和热力学性质的影响. 三种 Mg_2Si 同质异相体的基础固态性质(如

* 国家自然科学基金(批准号: 11005088, 11047186)和河南省基础与前沿技术研究计划(批准号: 102300410241)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: chhendong2010@163.com

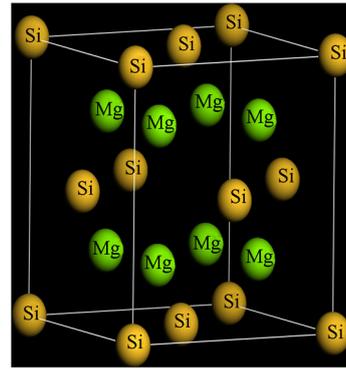
电子结构、态密度分布和布居数)还不清楚,不同压强下三种同质异相体的弹性常数和弹性模量的数据仍是空白.因此,目前急需研究 Mg_2Si 同质异相体高压下的电子结构和弹性性质.

本文采用赝势平面波方法详细研究了三种 Mg_2Si 同质异相体的点阵常数、弹性常数和弹性模量,还研究了三种 Mg_2Si 同质异相体的电子结构,进一步分析了同质异相体的内部结构和成键特征.

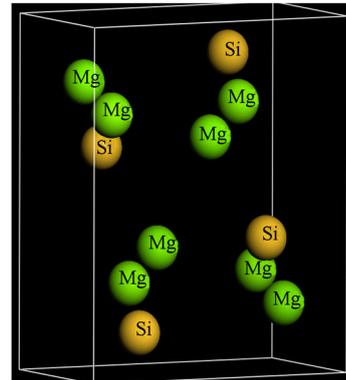
2. 计算模型和计算方法

Mg_2Si 在常温常压下为立方反萤石结构(空间群为 $Fm\bar{3}m$),Si 原子占据 $4a(0, 0, 0)$ Wyckoff 格位,2 个不等价 Mg 原子分别占据 2 个 $8c(0.75, 0.25, 0.25)$ Wyckoff 格位^[21]. 在 7.5 GPa 时, Mg_2Si 以反氯铅矿结构的形式存在(空间群为 $Pnma$),8 个 Mg 原子和 4 个 Si 原子分别占据 Mg(1) (0.0306, 0.25, 0.1644), Mg(2) (0.1411, 0.25, 0.2608) 和 Si (0.2527, 0.25, 0.8754) 格位^[16]. 在高压下, Mg_2Si 晶体具有 Ni_2In 型结构(空间群为 $P6_3/mmc$), 不同种类的原子分别占据 Mg(1) ($2/3, 1/3, 1/4$), Mg(2) (0, 0, 0) 和 Si ($2/3, 1/3, 3/4$) 格位^[22]. 三种 Mg_2Si 晶体的晶胞结构如图 1 所示.

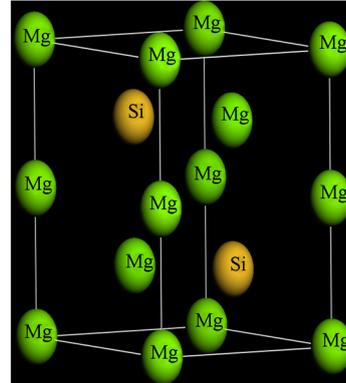
本文的全部计算都是采用第一性原理框架下的赝势平面波方法完成的(Quantum ESPRESSO 程序)^[23]. 这种算法的基本思想是通过最小化总能量泛函而不是通过对角化哈密顿矩阵来求解体系的 Kohn-Sham 方程^[24]. 在赝势平面波法中,本文使用由 Vanderbilt^[25] 开发的非局域超软赝势. 体系的交换-相关泛函则是利用广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE96) 方法^[26] 来处理. 我们选择的 Mg 原子和 Si 原子的价电子组态是 $\text{Mg } 2p^6 3s^2$ 和 $\text{Si } 3s^2 3p^2$. 布里渊区的 k 点取样是选择 Monkhorst-Pack 方法^[27] 进行的. 对于反萤石结构、反氯铅矿结构和 Ni_2In 结构的 Mg_2Si 同质异相体,本文选择的截断能量分别为 500, 480 和 500 eV,同时分别采用 $10 \times 10 \times 10, 7 \times 9 \times 6$ 和 $15 \times 15 \times 10$ 的 k 点网格进行结构优化和电子结构计算. 继续提高截断能量和增加 k 点对计算结果的影响可以忽略. 在计算中,单个晶胞总能量收敛精度设置为 5×10^{-7} eV. 采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno 方法^[28] 进行原子结构的弛豫,直到作用在每个原子的力均小于 0.2 eV/nm.



(a)



(b)



(c)

图 1 三种 Mg_2Si 晶胞结构示意图 (a) 反萤石结构, (b) 反氯铅矿结构, (c) Ni_2In 结构

3. 结果及讨论

3.1. 弹性常数的计算方法

为了验证赝势平面波方法的有效性,我们首先计算了 Mg_2Si 同质异相体在不同压强下的点阵常数和弹性常数 C_{ij} . 我们知道,弹性常数可以通过在晶

体上施加微小的应力 ξ_{ij} , 然后再对能量 $E(V, \xi_{ij})$ 进行泰勒展开来获得. 在应力作用下晶体的总能量可以表示为^[29]

$$\begin{aligned} \Delta E(V) &= E(V) - E(V_0) \\ &= V_0 \sum_{i,j} \delta_{ij} \xi_{ij} + \frac{V_0}{2!} \sum_{i,j,k,l} C_{ij,kl} \xi_{ij} \xi_{kl} \\ &\quad + O(\xi_{ij}^3) \dots, \end{aligned} \quad (1)$$

其中 $E(V_0)$ 为晶体处于平衡体积 V_0 时的总能量, 下标 i, j 和 k, l 的值均为 1, 2, 3, 分别代表 x, y, z 方向. 关于弹性常数的更详细计算可以参见文献[30]. 立方结构的晶体只存在 3 个独立的弹性常数 C_{11}, C_{12} 和 C_{44} . 对正交晶系的晶体而言, 独立的弹性常数增加到 9 个, 即 $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{22}, C_{23}, C_{33}, C_{44}, C_{55}$ 和 C_{66} . 如果是六方晶体, 独立的弹性常数减少到 6 个 ($C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$ 和 C_{66}). 接下来, 本文依据 Voigt-Reuss-Hill 近似^[31], 反萤铅矿结构

Mg_2Si 多晶体的体模量 B_H 、剪切模量 G_H 、杨氏模量 E 和泊松比 σ 可以通过下列公式计算^[32]:

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2}, \quad (2)$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2}, \quad (3)$$

$$E = \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H}, \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{3B_H - 2G_H}{2(3B_H + G_H)}. \quad (5)$$

文献[32, 33]对立方结构和六方结构晶体的体模量 B_H 、剪切模量 G_H 、杨氏模量 E 和泊松比 σ 的计算进行了详细研究, 本文不再给出计算公式. 立方反萤石结构 Mg_2Si 的弹性模量列于表 1, 表中同时也给出了文献[34]的实验数据和文献[19, 35, 36]的理论结果.

表 1 零温下反萤石结构 Mg_2Si 的点阵常数、弹性常数、弹性模量、泊松比和各向异性因子

P/GPa	a/nm	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa	B/GPa	B_H/GPa	G_H/GPa	E/GPa	σ	A	数据来源
0	0.6387	113.7	22.8	43.5	53.1	53.1	44.3	104.1	0.174	0.957	本文(计算)
3	0.6279	129.2	32.1	48.6	64.4	64.4	48.6	116.5	0.198	1.001	本文(计算)
5	0.6218	138.8	38.1	57.2	71.7	71.7	54.3	130.1	0.199	1.136	本文(计算)
7	0.6163	148.5	44.4	55.1	79.1	79.1	53.8	131.6	0.223	1.059	本文(计算)
0	0.6338	126.0	26.0	48.5	59.0	—	—	—	—	—	文献[34](实验)
0	0.6427	182.0	11.7	57.9	67.0	—	—	—	—	—	文献[35](赝势计算)
0	0.6430	150.0	20.0	58.2	60.0	—	—	—	—	—	文献[35](全电子计算)
0	0.6295	121.2	23.7	49.5	56.2	—	—	—	—	—	文献[19](动力学计算)
0	0.6398	136.0	18.0	52.0	59.0	—	—	—	—	—	文献[36](赝势+GGA计算)

表 1 中列出了通过结构优化得到的不同压强下反萤石结构 Mg_2Si 的点阵常数和弹性常数以及多晶体的体模量、剪切模量、杨氏模量和泊松比等数值. 计算得到的点阵常数仅比实验值大 0.8%, 这样的误差是密度泛函理论允许的. 计算得到的弹性常数 C_{ij} 和体模量 B 与实验值的平均误差为 10.7%. 考虑到实验测得的体模量非常分散(从 50 到 73 GPa, 且弹性常数的最大误差达到 55%^[36]), 可以认为本文的计算值和文献[36]的实验值是相符的. 立方晶体的 Zener 剪切各向异性因子 $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$ ^[37], 表示 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$ 的剪切各向异性的程度. $A = 1$ 的表示晶体是各向同性的, A 与 1 的差值越大意味着晶体的各向异性越强. 计算表明, A 随着压强的增大先从 0.957 开始增大, 在 $P = 5$ GPa

时增大到 1.136, 然后开始减小. 这说明反萤石结构 Mg_2Si 晶体是各向异性的, 且各向异性的程度随着压强的增大先增大后减小. 立方晶体的 Born 力学稳定性条件是^[38]

$$\tilde{C}_{44} > 0, \quad (6)$$

$$\tilde{C}_{11} > |\tilde{C}_{12}|, \quad (7)$$

$$\tilde{C}_{11} + 2\tilde{C}_{12} > 0. \quad (8)$$

这里

$$\tilde{C}_{ii} = C_{ii} - P \quad (i = 1, 4),$$

$$\tilde{C}_{12} = C_{12} + P.$$

由表 1 可知, 不同压强下反萤石结构 Mg_2Si 的弹性常数均满足上述三个公式, 说明 Mg_2Si 在 $P \leq 7$ GPa 时以反萤石结构稳定存在.

表2列出了反氯铅矿结构 Mg_2Si 的点阵常数、弹性常数和弹性模量. 由表2可知, 本文计算得到的点阵常数和实验值是一致的. 在压强为 10.4 GPa 时, 计算得到的点阵常数 a, b 和 c 与实验值的平均误差分别为 7.9%, -15.3% 和 11.5%. 在相同的压强下, 文献[22]给出的点阵常数与实验值的误差分别为 8.9%, -13.8% 和 12.2%. 值得注意的是, 本文的结果和文献[22]的结果符合很好, 3 个点阵常数的误差分别只有 0.9%, 1.6% 和 0.5%. 在 7.5—20.2 GPa 压强范围内, 本文的计算结果和文献[22]的结果也相符, 这也部分证明了本文计算的可靠性. 我们的计算值与实验值的误差可能是因为在零温下进行并且是针对 Mg_2Si 完整晶体的, 而实验测量通常是在常温下且所测晶体不可避免地包含缺陷和气孔.

从表2可知: 弹性常数 C_{ij} (除了 C_{11} , C_{44} 和 C_{55} 之外), 弹性模量 B_H , E , G_H 和泊松比 σ 都随着压强的增加而增大, 但是增大的速率并不相同. C_{55} 随着压强的增加而减小. C_{11} 和 C_{44} 随着压强的增加先增大后减小. 泊松比 σ 的变化表明反氯铅矿结构 Mg_2Si 的可压缩性也随着压强的增大而增强. 正交晶系的 Born 稳定性条件要求弹性常数必须满足下

列公式^[38, 39]:

$$\tilde{C}_{ii} > 0, \tag{9}$$

$$\tilde{C}_{11} + \tilde{C}_{22} + \tilde{C}_{33} + 2(\tilde{C}_{12} + \tilde{C}_{13} + \tilde{C}_{23}) > 0, \tag{10}$$

$$\tilde{C}_{11} + \tilde{C}_{22} - 2\tilde{C}_{12} > 0, \tag{11}$$

$$\tilde{C}_{11} + \tilde{C}_{33} - 2\tilde{C}_{13} > 0, \tag{12}$$

$$\tilde{C}_{22} + \tilde{C}_{33} - 2\tilde{C}_{23} > 0. \tag{13}$$

这里

$$\tilde{C}_{ii} = C_{ii} - P \quad (i = 1, 2, \dots, 6),$$

$$\tilde{C}_{12} = C_{12} + P,$$

$$\tilde{C}_{13} = C_{13} + P,$$

$$\tilde{C}_{23} = C_{23} + P.$$

如表2所列, 本文计算得到的弹性常数完全满足上述5个公式, 这说明反氯铅矿结构 Mg_2Si 晶体在 7.5—20.2 GPa 压强范围内能稳定存在. 然而, 据我们所知目前没有关于反氯铅矿结构 Mg_2Si 弹性常数的实验数据可供参考. Hao 等^[16]通过 Birch-Murnaghan 状态方程拟合实验测得的能量-体积数据获得了反氯铅矿结构 Mg_2Si 的体模量 B . 他们的计算结果为 102.65 GPa (零温零压下), 这与本文采用赝势平面波方法获得的结果 (56.0 GPa) 不符. 另外, 文献[22]给出的零温零压下反氯铅矿结构 Mg_2Si 的体模量为 56.48 GPa. 综上可知, 本文计算

表2 零温下反氯铅矿结构 Mg_2Si 的点阵常数、弹性常数、弹性模量和泊松比

P/GPa	7.5 (计算)	7.5(文献 [16], 实验)	10.4 (计算)	10.4(文献 [16], 实验)	14.5 (计算)	14.5(文献 [16], 实验)	16.5 (计算)	16.5(文献 [16], 实验)	20.2 (计算)	20.2(文献 [16], 实验)	7.5(文献 [22], 计算)
a/nm	0.6695	0.6075	0.6535	0.6051	0.6364	0.5992	0.6304	0.5973	0.6197	0.5901	0.6595
b/nm	0.3925	0.4646	0.3929	0.4638	0.3906	0.4624	0.3889	0.4597	0.3865	0.4583	0.3995
c/nm	0.7771	0.6976	0.7688	0.6892	0.7596	0.6835	0.7557	0.6790	0.7483	0.6781	0.7734
B/GPa	82.6	—	91.9	—	106.9	—	111.6	—	120.5	—	56.48
C_{11}/GPa	119.9	—	128.8	—	135.2	—	146.2	—	143.2	—	—
C_{12}/GPa	54.8	—	58.6	—	71.8	—	80.8	—	98	—	—
C_{13}/GPa	50.4	—	61.6	—	87	—	75.2	—	84.8	—	—
C_{22}/GPa	157.5	—	179.3	—	197.2	—	208.6	—	222.3	—	—
C_{23}/GPa	51.1	—	56.9	—	64.9	—	78.2	—	91.2	—	—
C_{33}/GPa	167.2	—	187.1	—	215.2	—	212.7	—	229.1	—	—
C_{44}/GPa	23.5	—	24.4	—	24.7	—	24.8	—	24.5	—	—
C_{55}/GPa	44.1	—	38.5	—	32.5	—	32.5	—	22.8	—	—
C_{66}/GPa	32.6	—	36.7	—	43.4	—	46.3	—	51.5	—	—
B_H/GPa	166.8	—	186.0	—	217.5	—	226.8	—	247.6	—	—
G_H/GPa	75.3	—	78.3	—	78.5	—	81.3	—	75.5	—	—
E/GPa	196.2	—	205.8	—	210.1	—	217.7	—	205.6	—	—
σ	0.304	—	0.316	—	0.339	—	0.340	—	0.362	—	—

得到的反氯铅矿结构 Mg_2Si 的点阵常数和弹性模量与实验值^[16]和理论值^[22]都是一致的。

正交晶系的各向异性因子可以通过下列公式计算得到：

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}}, \quad (14)$$

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}}, \quad (15)$$

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}}, \quad (16)$$

其中 A_1 代表 $\langle 011 \rangle$ 和 $\langle 010 \rangle$ 之间 $\{100\}$ 平面的剪切各向异性因子, A_2 和 A_3 分别是 $\{010\}$ 和 $\{001\}$ 平面的剪切各向异性因子. 如果 A_1, A_2 和 A_3 的值为 1, 则晶体是各向同性的, 任何偏离 1 的数值都在某种程度上反映出晶体的各向异性. 另一方面, 压缩各向异性因子和剪切各向异性因子可以定义为^[40]

$$A_b = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R}, \quad (17)$$

$$A_g = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R}, \quad (18)$$

其中下标 V 和 R 分别代表 Voigt 和 Reuss 极限^[31]. 如果 $A_b = A_g = 0$, 表示晶体具有压缩各向同性和剪切各向同性. 如果 $A_b = A_g = 1$, 表示晶体在压缩和剪切方向上的各向异性最强. 计算得到的各向异性因子随压强的变化关系示于图 2.

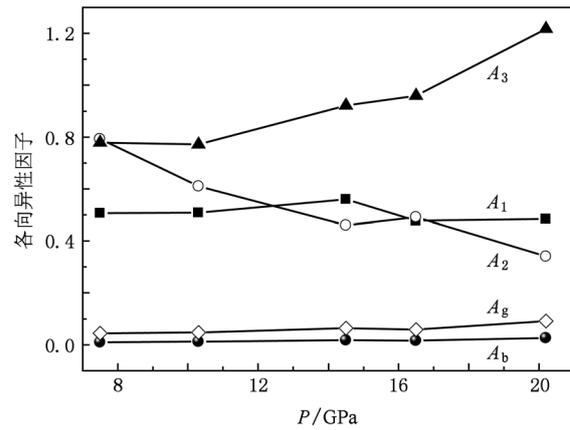


图 2 零温下反氯铅矿结构 Mg_2Si 的各向异性因子与压强的关系

从图 2 可知: A_2 随着压强的增加而减小. A_3 随着压强的增加而增大, 从 0.8 逐渐增大到 1.25. 这表明 $\{001\}$ 面的各向异性随着压强的增加首先减小, 然后又逐渐增大. 压强对 A_2 的影响是巨大的, 它随着压强的变化而快速减小. A_1 很接近 0.5, 而且对压强的变化不敏感. A_b 和 A_g 的值都很小 (小于 0.1) 并且随着压强的增加缓慢增大. 综上所述, 我们认为反氯铅矿结构 Mg_2Si 在 7.5—20.2 GPa 压强范围内几乎可以看作是各向同性的晶体.

表 3 列出的是 Ni_2In 结构 Mg_2Si 的点阵常数、弹性常数 and 弹性模量. 由表 3 可知, 随着压强的增加,

表 3 零温下 Ni_2In 型 Mg_2Si 晶体的点阵常数、弹性常数、弹性模量、泊松比和各向异性因子

P/GPa	21.9	24.1	27.6	29.5	34.6	37.8	40	数据来源
a/nm	0.4308	0.4279	0.4278	0.4261	0.423	—	—	文献[16](实验)
c/nm	0.5422	0.5419	0.5392	0.5388	0.537	—	—	文献[16](实验)
a/nm	0.4339	0.4319	0.4287	0.4271	0.4231	0.4208	0.4192	本文(计算)
c/nm	0.5494	0.5459	0.541	0.5384	0.5321	0.5286	0.5263	本文(计算)
C_{11}/GPa	230	242.8	261.7	272.1	303.1	322.8	337.5	本文(计算)
C_{12}/GPa	99.7	104.3	112.2	116.4	126	131.9	135.2	本文(计算)
C_{13}/GPa	104.5	109.6	118.3	123.3	134.5	141.4	145.9	本文(计算)
C_{33}/GPa	190.5	201.1	216.9	224.5	248.9	264.9	275.4	本文(计算)
C_{44}/GPa	82.2	88.9	97.2	101.6	111.5	117.4	120.8	本文(计算)
C_{66}/GPa	65.1	69.3	74.7	77.9	88.5	95.3	101.1	本文(计算)
B/GPa	139.9	147.2	158.7	164.9	181.5	192.1	199.1	本文(计算)
B_H/GPa	140.5	147.7	159.3	165.5	182.2	192.7	199.8	本文(计算)
G_H/GPa	67.4	72.2	78.2	81.4	91.1	97.3	101.7	本文(计算)
E/GPa	174.3	186.2	201.6	209.8	234.2	249.8	260.8	本文(计算)
σ	0.2932	0.2898	0.289	0.2887	0.2857	0.2839	0.2824	本文(计算)
A	1.555	1.583	1.607	1.626	1.576	1.54	1.505	本文(计算)

弹性常数 C_{ij} 和弹性模量 B, G, E 都增大, 只有泊松比 σ 随着压强的增加而减小. 本文计算得到的 Ni_2In 型 Mg_2Si 的点阵常数与实验值^[16] 高度一致, 平均误差小于 2%. 在压强为 37.8 GPa 时, 文献[22] 给出的 Ni_2In 型 Mg_2Si 的点阵常数 $a = 0.4162 \text{ nm}$, $c = 0.5250 \text{ nm}$, 和本文的计算结果一致. Hao 等^[16] 通过 Birch-Murnaghan 状态方程得到了零温零压下 Ni_2In 型 Mg_2Si 的体模量 ($B = 163.83 \text{ GPa}$), 文献[22] 给出的 Ni_2In 型 Mg_2Si 的体模量为 56.07 GPa. 在相同的温度和压强下, 本文的计算结果 (57.7 GPa) 和文献[22] 的结果相符. 六方晶系的剪切各向异性因子 $A = 4C_{44}/(C_{11} + C_{33} - 2C_{13})$ ^[33], 它可以反映出 $\{0111\}$ 面原子间的化学键相互作用. $A = 1$ 表示晶体是各向同性的, A 与 1 的差值越大说明晶体的各向异性越强. 从表 3 可以看到, Ni_2In 型 Mg_2Si 在 21.9—40 GPa 压强范围内都表现出较强的各向异性. 各向异性因子随着压强的增加首先从 1.555 开始增大, 当 $P = 29.5 \text{ GPa}$ 时达到 1.626, 然后又逐渐减小,

说明 Ni_2In 型 Mg_2Si 在 29.5 GPa 左右表现出最强的各向异性. 对于 Ni_2In 型 Mg_2Si 晶体而言, Born 稳定性条件^[33] 要求该晶体的弹性常数 C_{ij} 满足下列公式:

$$C_{11} > |C_{12}|, \quad (19)$$

$$(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0, \quad (20)$$

$$C_{44} > 0, \quad (21)$$

$$C_{66} > 0. \quad (22)$$

如表 3 所列, 在 21.9—40 GPa 压强范围内弹性常数都满足 (19)—(22) 式, 说明 Ni_2In 型 Mg_2Si 晶体在这个压强范围内能稳定存在.

3.2. 电子结构

3.2.1. 态密度分析

图 3—图 5 为 Mg_2Si 同质异形体的总态密度和 Mg 原子、Si 原子的分波态密度, 每个晶胞总态密度和各原子分波态密度的单位都是 eV^{-1} , 图中都是以费米能级 E_F 做为能量零点.

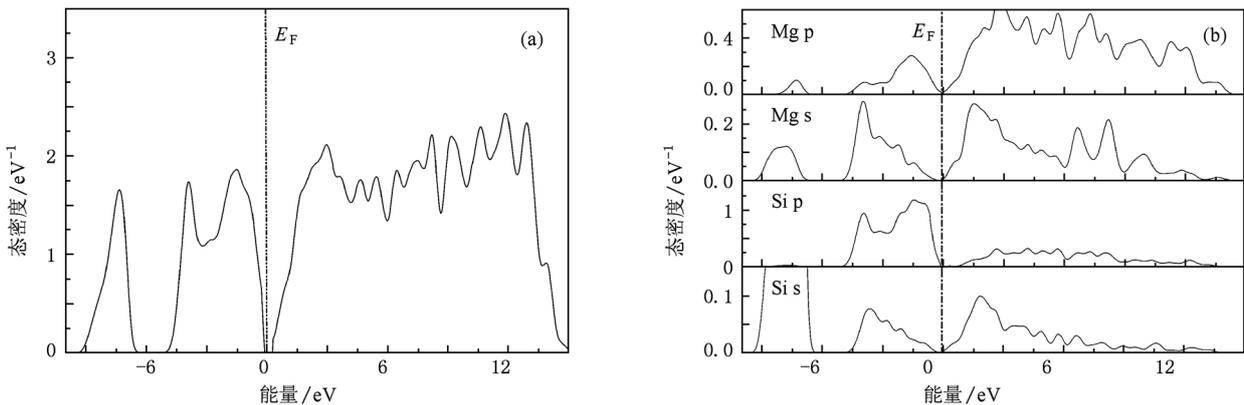


图 3 反萤石结构 Mg_2Si 的态密度 ($E_F = 3.99066 \text{ eV}$, $P = 0 \text{ GPa}$) (a) 晶胞的总态密度, (b) Mg 原子、Si 原子的分波态密度

图 3(a) 和 (b) 分别是反萤石结构 Mg_2Si 的总态密度和各原子的分波态密度. 由图 3 可知, Mg_2Si 的价带只存在一个宽 1.5 eV 的带隙, 从而把价带分为两个部分: 位于 $-9 \sim -6 \text{ eV}$ 的最低能量处的态密度主要是由 Si 3s 轨道贡献的, Mg 3s 和 Mg 2p 轨道的贡献虽小但也不可忽略. 位于 $-5 \sim 0 \text{ eV}$ 的较低能量区的态密度主要是由 Si 3p 和相邻的 Mg 原子的 3s, 2p 带贡献的, 但 Si 3s 带的贡献很小. 反萤石结构 Mg_2Si 的导带主要是由 Mg 3s, 2p 和 Si 3s 带构成. 可以看到, Si 原子对价带的贡献远大于 Mg 原子对价带的贡献, 我们认为价电子主要出现在 Si 的周围, Mg 原子和 Si 原子之间存在共价键.

我们认为 Si p 与 Mg s, Mg p 带之间的相互作用是 Mg_2Si 保持稳定的主要因素. 价带与导带之间存在一个宽度为 0.2963 eV 的带隙, 证明反萤石结构 Mg_2Si 表现为半导体特征. 我们的计算结果和文献[22] 的结果一致. 但是, 我们的结果显示较低能量区 ($-5 \sim 0 \text{ eV}$) 的价带也包含 Mg 3s 轨道的贡献, 导带中包含 Si 3s 轨道的贡献. 陈茜等^[10] 采用 CASTEP 程序^[41, 42] 计算得到反萤石结构 Mg_2Si 的价带宽度为 9.0577 eV, 费米能级处的带隙宽度为 0.2994 eV. 我们计算得到的价带宽度和费米能级处的带隙宽度分别为 9.4636 和 0.2963 eV, 与文献[10] 的结果完全一致. Baranek 等^[35] 用

CRYSTAL92 程序计算得到的价带宽度和费米能级处的带隙宽度分别为 5.162 和 0.1943 eV, 比本文的计算值小, 这可以归结于 CRYSTAL92 程序本

身计算方法的原因. 更为重要的是, 本文获得的态密度和文献 [10, 35] 得到的态密度的轮廓非常相似.

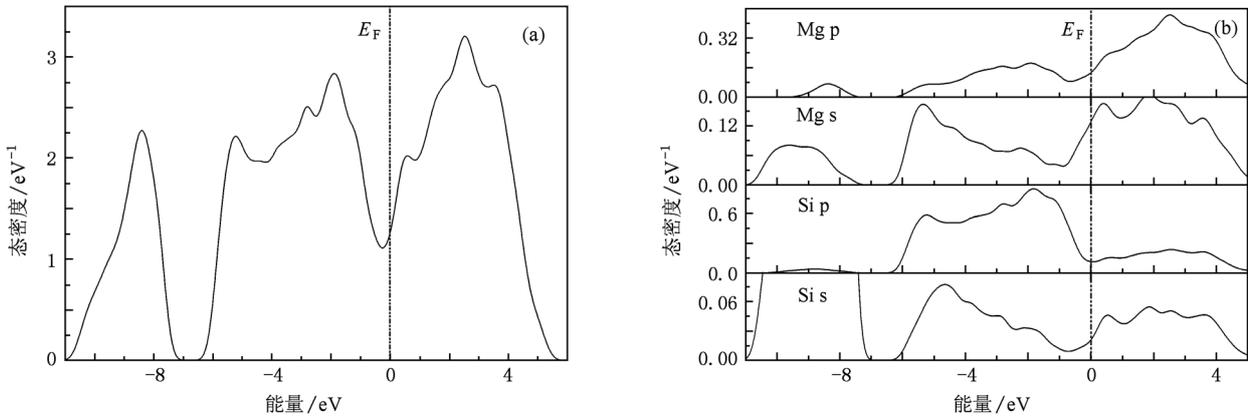


图4 反氟铅矿结构 Mg_2Si 的态密度 ($E_F = 6.33376$ eV, $P = 10.4$ GPa) (a) 晶胞的总态密度, (b) Mg 原子、Si 原子的分波态密度

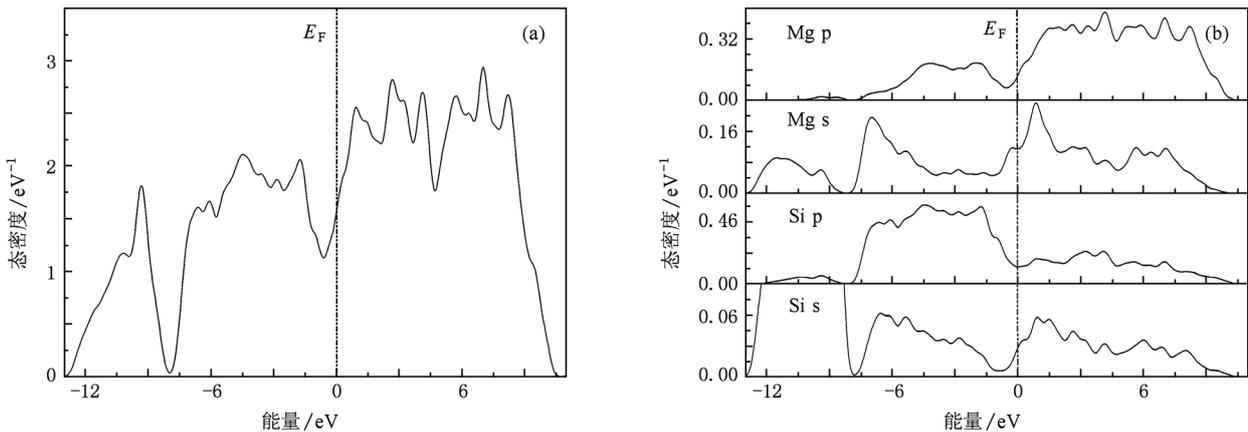


图5 Ni_2In 型 Mg_2Si 的态密度 ($E_F = 9.37043$ eV, $P = 37.8$ GPa) (a) 晶胞的总态密度, (b) Mg 原子、Si 原子的分波态密度

如图 4 所示, 反氟铅矿结构 Mg_2Si 的价带宽度为 11.48 eV, Mg 原子对导带的贡献远大于 Si 原子对导带的贡献. 反氟铅矿结构 Mg_2Si 的价带只存在一个带隙 (0.62 eV), 与反萤石结构 Mg_2Si 相比带隙明显减小. 最低能量区 (-11—-7 eV) 的态密度主要是由 Si 3s 轨道贡献, 同时 Mg 3s 轨道也有贡献, Si p 和 Mg p 的贡献可以忽略. 较低能量区 (-6.4—0 eV) 的态密度主要是由 Mg 3s, Mg 2p 和相邻的 Si 3p 轨道贡献, Mg 2p 轨道的贡献很小. Si 3s 轨道和 Mg 3s, Mg 2p 轨道的电子存在较强的杂化效应. 反氟铅矿结构 Mg_2Si 的价带明显拓宽了, 说明反氟铅矿结构 Mg_2Si 的电子更加非局域化. 反氟铅矿结构 Mg_2Si 费米能级 E_F 处的态密度 $n(E_F) = 1.27$, 通过

公式 $\gamma = \frac{\pi^3}{3} k_B^2 n(E_F)$ [43] 可得其电子比热系数 $\gamma = 2.996$ mJ/mol, 其中 k_B 是玻尔兹曼常数. 费米能级处不存在带隙, 说明反氟铅矿结构 Mg_2Si 的稳定性比反萤石结构 Mg_2Si 弱. 费米能级 E_F 处出现隙能隙, 表明反氟铅矿结构 Mg_2Si 体系中也存在较弱的共价键相互作用.

从图 5 可以看到, Ni_2In 型 Mg_2Si 的价带中不存在带隙, 价带仍然可以分成最低能量区 (-13.5—-8 eV) 和较低能量区 (-8—0 eV) 两部分. 与反氟铅矿结构 Mg_2Si 相比, 在较低能量区内 Mg 原子 (Mg 3s, 2p) 对价带的贡献略有增大而 Si 原子的贡献 (Si 3p) 减小. 在最低能量区内 Mg 原子 (Mg 3s) 和 Si 原子 (Si 3s) 对价带的贡献几乎不变. Ni_2In 型 Mg_2Si 费

米能级 E_F 处的态密度 $n(E_F) = 1.56$, 对应的电子比热系数 $\gamma = 3.680$ mJ/mol. 费米能级处的态密度增大, 说明 Ni_2In 型 Mg_2Si 晶胞的稳定性降低. Ni_2In 型 Mg_2Si 的费米能级处也存在较小的能隙, 说明 Ni_2In 型 Mg_2Si 中共价键相互作用比反氯铅矿 Mg_2Si 中的共价键相互作用弱. Ni_2In 型 Mg_2Si 的价带宽度为 13.50 eV. 与另两种 Mg_2Si 同质异相体相比, Ni_2In 型 Mg_2Si 的价带拓宽了, 说明 Ni_2In 型 Mg_2Si 的电子更加非局域化, 共价键相互作用进一步减弱. 我们的结果和 Yu 等^[22] 得出的从反氯铅矿结构转变成 Ni_2In 结构的过程中 Mg_2Si 的价带会变宽的结果是一致的, 但他们认为费米能级处的态密度会减小, 这和本文得到的 $n(E_F)$ 增大的结果完全相反, 造成这种差异的原因尚不明确.

3.2.2. 电子密度分布

了解电子密度的空间分布, 对分析材料中的原子成键状况和研究材料特性都是非常重要的. 通过电子密度的空间分布就可以得出材料中原子的成键状况.

图 6 给出了反萤石结构 Mg_2Si 晶体 $\{110\}$ 面的电子密度分布. 从图 6 可以看出, 原子核附近电子密度较大, 从原子核附近向外电子密度逐渐减小, 间隙区的电子密度最小. 图 6 中出现的主要是局域的键电荷, 说明 Mg 原子与 Si 原子之间主要是共价键相互作用. 尽管最近邻的 2 个 Mg 原子之间的距离比最近邻的 Mg 原子与 Si 原子之间的距离远, 但是 Mg 原子之间的化学键却比 Mg 原子与 Si 原子之间的化学键强. 最近邻 Mg 原子间的化学键比次近邻的 Mg 原子间的化学键更强, 这是因为最近邻的 Mg 原子之间的间距更小. Si 原子的电子密度仅在原子核附近较大, 而且几乎没有与相邻 Mg 原子和 Si 原子的电子云发生交叠, 显然 Si 原子的电子云是更加局域化的. 再考虑到 Si 原子之间的距离比 Mg 原子与 Mg 原子和 Mg 原子与 Si 原子的间距更远, 我们认为 Si 原子之间的相互作用很弱. 由图 6 可见, Mg 原子的电子密度主要是沿着 Mg—Mg 方向弥散, Mg 原子与 Si 原子之间的相互作用比 Mg 原子之间的相互作用弱, 但比 Si 原子之间的相互作用强, 这与硅单晶中原子之间能形成很强的化学键是完全不同的. 电子密度分析的结果与态密度分析的结果是一致的. 由于反氯铅矿结构 Mg_2Si 的电子密度分布与 Ni_2In 型 Mg_2Si 的电子密度分布非常相似, 而 Ni_2In 型 Mg_2Si 晶体的电子密度分布图更直观, 所

以本文不再给出反氯铅矿结构 Mg_2Si 的电子密度分布图.

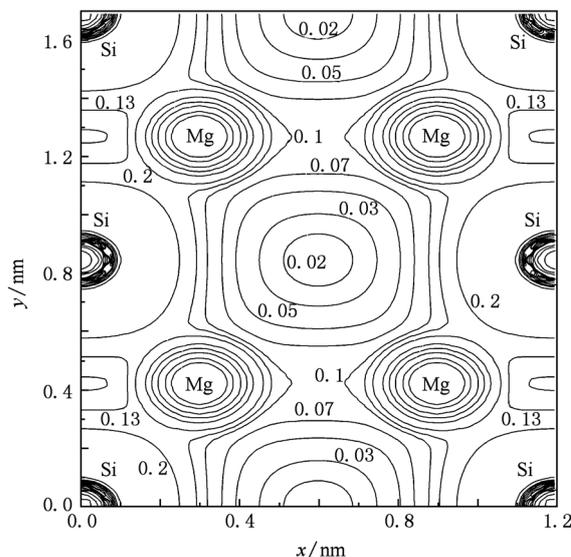


图 6 反萤石结构 Mg_2Si 晶体 $\{110\}$ 面的电子密度分布 最内层和最外层的电子密度分别为 $10a. u.^{-3}$ 和 $0.02a. u.^{-3}$

图 7 所示为 Ni_2In 型 Mg_2Si 晶体 $\{11\bar{2}0\}$ 面的电子密度分布. 从图 7 可以看到, 原子核附近的电子密度较大, 原子间隙区的电子密度最小. 图 7 中没有出现局域化的键电荷, 电子密度主要沿着 Mg—Si 方向弥散, 说明 Mg 原子与 Si 原子之间存在的主要是金属键. 从图 6 和图 7 可以看到, 虽然最近邻的 Mg 原子与 Si 原子的间距几乎相同 (都为 0.5 nm 左右), 但是在 Ni_2In 型 Mg_2Si 中 Mg 原子与 Si 原子之间的化学键 ($0.2a. u.^{-3}$) 明显比反萤石结构 Mg_2Si 中 Mg 原子与 Si 原子之间的化学键 ($0.1a. u.^{-3}$) 强得多.

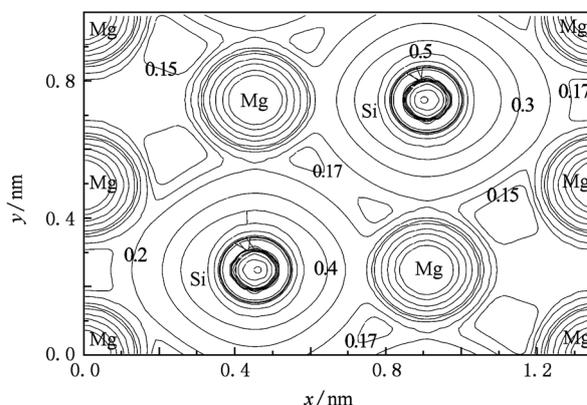


图 7 Ni_2In 型 Mg_2Si 晶体 $\{11\bar{2}0\}$ 面的电子密度分布 最内层和最外层的电子密度分别为 $10a. u.^{-3}$ 和 $0.15a. u.^{-3}$

在 Ni_2In 型 Mg_2Si 中 Mg 原子与 Mg 原子之间的化学键 ($0.17 a.u.^{-3}$) 比反萤石结构 Mg_2Si 中 Mg 原子与 Mg 原子之间的化学键 ($0.1 a.u.^{-3}$) 强, 这主要是因为图 7 中最近邻 Mg 原子之间的间距 (0.5 nm) 比图 6 中 Mg 原子之间的间距 (0.6 nm) 小. Si 原子的价电子主要出现在原子核附近, 没有和相邻 Si 原子的电子云发生交叠, 表明 Si 原子之间的相互作用非常小.

3.2.3. 布居数分析

表 4 给出了三种 Mg_2Si 同质异相体中化学键的键长和布居数. Mg—Si(1) 表示 Mg 原子与最近邻 Si 原子间的化学键, Mg—Si(2) 表示 Mg 原子与次近邻 Si 原子间的化学键, 以此类推, Mg—Si(6) 则代表 Mg 原子与距离最远的 Si 原子间的化学键. 从表 4 可以看到, 反萤石结构 Mg_2Si 中只存在一种 Mg—Si

键, 其布居数为 0.52, 键长为 0.2765 nm . 这些数据说明反萤石结构 Mg_2Si 中化学键的共价性较强, 与本文的电子密度分析结论一致. 反氯铅矿结构 Mg_2Si 中存在六种不等价的 Mg—Si 键, 是三种同质异相体中最多的. 这六种 Mg—Si 键的布居数都明显减小, 特别是 Mg—Si(3) 和 Mg—Mg(1) 键的布居数为 -0.18 和 -0.1 , 表明反氯铅矿结构 Mg_2Si 的金属性明显增强. 在 Ni_2In 结构 Mg_2Si 中, Mg—Si(1) 键的布居数为 0.54, 说明 Mg 原子与最近邻的 Si 原子形成了比较稳定的共价性 sp^2 杂化结构. 其他键的布居数均为负值, 且绝对值较大. Mg 原子之间的化学键的布居数很低, 电子共价作用很小. 因此, Ni_2In 结构 Mg_2Si 中的化学键存在较弱的共价性和较强的金属性. Kalarasse 等^[44] 发现, Mg_2Si 在压强大于 6.1 GPa 时表现出金属特征, 与本文的结果相符.

表 4 三种 Mg_2Si 同质异相体中原子成键的布居数和键长

反萤石结构			反氯铅矿结构			Ni_2In 结构		
化学键	键长/nm	布居数	化学键	键长/nm	布居数	化学键	键长/nm	布居数
Mg—Si	0.2765	0.52	Mg—Si(1)	0.2536	0.07	Mg—Si(1)	0.2428	0.54
			Mg—Si(2)	0.2581	0.52	Mg—Si(2)	0.2650	-0.40
			Mg—Si(3)	0.2667	-0.18	Mg—Si(3)	0.2766	-0.02
			Mg—Si(4)	0.2727	0.16	Mg—Mg(1)	0.2428	-1.70
			Mg—Si(5)	0.2786	0.29	Mg—Mg(2)	0.2766	-1.46
			Mg—Si(6)	0.2930	0.30			
			Mg—Mg(1)	2.9292	-0.10			

4. 结 论

本文采用第一性原理框架下的赝势平面波方法研究了三种 Mg_2Si 同质异相体的点阵常数、弹性常数、体模量、剪切模量、杨氏模量、泊松比和各向异性因子随压强的变化关系. 研究发现, 反萤石结构 Mg_2Si 、反氯铅矿结构 Mg_2Si 和 Ni_2In 型 Mg_2Si 分别在压强为 $0-7 \text{ GPa}$, $7.5-20.2 \text{ GPa}$ 和 $21.9-40 \text{ GPa}$ 范围内能够保持结构稳定. 我们还分析了三种 Mg_2Si 同质异相体的态密度、电子密度和布居数. 研究表明, 反萤石结构 Mg_2Si 表现为半导体特征, 反氯

铅矿结构 Mg_2Si 和 Ni_2In 型 Mg_2Si 都表现为金属特征. 最低能量区的态密度主要是 Si 3s 轨道的贡献, 较低能量区内的态密度则是 Si 3p 和 Mg 2p, 3s 轨道贡献. Si 3p 和 Mg 2p, 3s 轨道存在较强的杂化效应是三种 Mg_2Si 同质异相体保持稳定的主要因素. 电子密度分布和布居分析证实, 反氯铅矿结构和 Ni_2In 型 Mg_2Si 晶体表现出金属特征, 反萤石结构 Mg_2Si 中主要是 Mg 原子之间的相互作用较强, 而 Ni_2In 型 Mg_2Si 中主要是 Mg 原子与 Si 原子之间的相互作用较强. 我们认为, Ni_2In 型 Mg_2Si 比反萤石结构 Mg_2Si 更加稳定. 本文的研究结果与已有的实验数据和前人的理论研究结果相一致.

[1] Li S B, Li X N, Dong C, Jiang X 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4267 (in Chinese) [李胜斌、李晓娜、董 闯、姜 辛 2010 物理学报 **59** 4267]

[2] Saravanan R, Robert M C 2009 *J. Alloys Compd.* **479** 26

[3] Li C, Wu Y, Li H, Liu X 2009 *J. Alloys Compd.* **477** 212

[4] Baleva M, Zlateva G, Atanassov A, Abrashev M, Goranova E 2005 *Phys. Rev. B* **72** 115330

[5] Xue W H, Yu Y, Zhao Y N, Han H L, Gao T 2009 *Comput.*

- Mater. Sci.* **45** 1025
- [6] Voggenreiter H F, Homann R 1995 *Adv. Mater. Technol. Monitor* **2** 10
- [7] Tamura D, Nagai R, Sugimoto K, Udono H, Kikuma I, Tajima H, Ohsugi I J 2007 *Thin Solid Films* **515** 8272
- [8] Zaitsev V K, Fedorov M I, Gurieva E A, Eremin I S, Konstantinov P P, Samunin V Y, Vedernikov M V 2006 *Phys. Rev. B* **74** 045207
- [9] Tani J I, Kido H 2008 *Intermetallics* **16** 418
- [10] Chen Q, Xie Q, Yan W J, Yang C H, Zhao F J 2008 *Sci. China G* **38** 825 (in Chinese) [陈茜, 谢泉, 闫万珺, 杨创华, 赵凤娟 2008 中国科学 G **38** 825]
- [11] Kunc K, Loa I, Syassen K 2008 *Phys. Rev. B* **77** 94110
- [12] Duan Y H, Sorescu D C 2009 *Phys. Rev. B* **79** 014301
- [13] Lazicki A, Yoo C S, Evans W J, Pickett W E 2006 *Phys. Rev. B* **73** 184120
- [14] Kunc K, Loa I, Grzechnik A, Syassen K 2005 *Phys. Stat. Sol. B* **242** 1857
- [15] Cannon P, Conlin E T 1964 *Science* **145** 487
- [16] Hao J, Zou B, Zhu P, Cao C, Li Y, Liu D, Wang K, Lei W, Cui Q, Zou G 2009 *Solid State Commun.* **149** 689
- [17] Liu N N, Song R B, Du D W 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1979
- [18] Gerstein B C, Jelinek F J, Habenschuss M, Schickell W D, Mullaly J R, Chung P L 1967 *J. Chem. Phys.* **47** 2109
- [19] Tani J I, Kido H 2008 *Comput. Mater. Sci.* **42** 531
- [20] Wang H, Jin H, Chu W, Guo Y 2010 *J. Alloys Compd.* **499** 68
- [21] Yu B, Chen D, Tang Q, Wang C, Shi D 2010 *J. Phys. Chem. Solids* **71** 758
- [22] Yu F, Sun J X, Yang W, Tian R G, Ji G F 2010 *Solid State Commun.* **150** 620
- [23] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Chiarotti G L, Cococcioni M, Dabo I, Corso A D, Gironcoli S, Fabris S, Fratesi G, Gebauer R, Gerstmann U, Gougoussis C, Kokalj A, Lazzeri M, Martin-Samos L, Marzari N, Mauri F, Mazzarello R, Paolini S, Pasquarello A, Paulatto L, Sbraccia C, Scandolo S, Sclauzero G, Seitsonen A P, Smogunov A, Umari P, Wentzcovitch R M 2009 *J. Phys. : Condens. Matter* **21** 395502
- [24] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [25] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [26] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [27] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [28] Fischer T H, Almlof J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768
- [29] Jiang Y, Smith J R, Odette G R 2010 *Acta Mater.* **58** 1536
- [30] Ravindran P, Fast L, Korzhavyi P A, Johansson B, Wills J, Eriksson O 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 4891
- [31] Hill R 1965 *J. Mech. Phys. Sol.* **13** 213
- [32] Connétable D, Thomas O 2009 *Phys. Rev. B* **79** 094101
- [33] Kanoun M B, Goumri-Said S, Reshak A H, Merad A E 2010 *Solid State Sci.* **12** 887
- [34] Madelung O, Landolt-Börnstein 1983 *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series, Group III Vol. 17e)* (Berlin: Springer-Verlag Press) pp 163, 432
- [35] Baranek P, Schamps J, Noiret I 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 9147
- [36] Baranek P, Schamps J 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 2601
- [37] Testardil L R 1975 *Rev. Mod. Phys.* **47** 637
- [38] Sin'ko G V, Smirnov N V 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 6989
- [39] Zhu J, Yu J X, Wang Y J, Chen X R, Jing F Q 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2216
- [40] Chung D H, Buessem W R 1968 *Anisotropy in Single Crystal Refractory Compound* (New York: Plenum)
- [41] Chen D, Chen J D, Zhao L H, Wang C L, Yu B H, Shi D H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 738
- [42] Segall M D, Philip J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 2717
- [43] Zhou J J, Gao T, Zhang C Y, Zhang Y G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2311 (in Chinese) [周晶晶, 高涛, 张传瑜, 张云光 2007 物理学报 **56** 2311]
- [44] Kalarasse F, Bennecer B 2008 *J. Phys. Chem. Solids* **69** 1775

First principles study of structural, electronic and elastic properties of Mg₂Si polymorphs^{*}

Yu Ben-Hai Liu Mo-Lin Chen Dong[†]

(College of Physics and Electronic Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China)

(Received 24 October 2010; revised manuscript received 14 February 2011)

Abstract

The structural and the elastic properties of the Mg₂Si polymorphs are calculated. The calculations are performed by using the plane-wave pseudo-potential method within the framework of first principles. The anti-fluorite structure, the anti-cotunnite structure and the Ni₂In-type structure of Mg₂Si can retain their mechanical stability in the pressure intervals 0—7 GPa, 7.5—20.2 GPa and 21.9—40 GPa, separately. The relationships between pressure and the elastic moduli (elastic constant, bulk modulus, shear modulus, Young's modulus, Poisson ratio and anisotropy factor) are discussed. The electron density distribution, the density of states, the bond length and the Mulliken population of these polymorphs are systemically investigated. Our results show that the anti-fluorite Mg₂Si is a semiconductor and the other two polymorphs are metallic materials. The interaction between Mg 2p, 3s and Si 3p plays a dominant role in the stability of the Mg₂Si polymorphs. The strongest interactions in the anti-fluorite Mg₂Si and the Ni₂In-type Mg₂Si are Mg-Mg and Mg-Si interactions, respectively. Our results are concordant with the experimental data and the previous results.

Keywords: density of states, electronic structure, elastic constants, first principles

PACS: 71.20.-b, 71.22.+i, 43.35.Cg, 31.15.E-

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11005088, 11047186) and the Basic and Advanced Technology Program of Henan Province, China (Grant No. 102300410241).

[†] Corresponding author. E-mail: chhendong2010@163.com