

Mg-Y-Zn 合金三元金属间化合物的电子结构及其相稳定性的第一性原理研究

马振宁 蒋敏 王磊

First-principles study of electronic structures and phase stabilities of ternary intermetallic compounds in the Mg-Y-Zn alloys

Ma Zhen-Ning Jiang Min Wang Lei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 187102 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.187102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I18>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Ga₂ 基 Heusler 合金 Ga₂XCr \(X = Mn Fe Co Ni Cu\) 的四方畸变、电子结构、磁性及声子谱的第一性原理计算](#)

[First-principles investigations on tetragonal distortion electronic structure magnetism and phonon dispersion of Ga₂XCr \(X = Mn Fe Co Ni Cu\) Heusler alloys](#)

物理学报.2015, 64(7): 077104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077104>

[N Fe La 三掺杂锐钛矿型 TiO₂ 能带调节的理论及实验研究](#)

[Theoretical and experimental studies on N Fe La co-doped anatase TiO₂ band adjustment](#)

物理学报.2015, 64(1): 017101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.017101>

[立方相 Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃ 和 K_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃ 的电子结构和结构不稳定性的第一性原理比较研究](#)

[Electronic structures and phase instabilities of cubic Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃ and K_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃: a first-principles comparative study](#)

物理学报.2014, 63(16): 167101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.167101>

[CuHg₂Ti 型 Ti₂Cr 基合金的电子结构、能隙起源和磁性研究](#)

[Electronic structures band-gap origins and magnetisms of Ti₂Cr-based alloys with CuHg₂Ti-type structure](#)

物理学报.2014, 63(10): 107103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.107103>

[P 掺杂硅纳米管电子结构与光学性质的研究](#)

[The electronic structure and optical properties of P-doped silicon nanotubes](#)

物理学报.2014, 63(6): 067102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.067102>

Mg-Y-Zn合金三元金属间化合物的电子结构及其相稳定性的第一性原理研究*

马振宁¹⁾²⁾ 蒋敏^{1)†} 王磊¹⁾

1) (东北大学, 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110819)

2) (沈阳建筑大学理学院, 沈阳 110168)

(2015年3月6日收到; 2015年5月23日收到修改稿)

采用基于密度泛函的第一性原理平面波赝势方法计算 Mg-Y-Zn 合金三元金属间化合物 X-Mg₁₂YZn 相和 W-Mg₃Y₂Zn₃ 相的晶格常数、形成焓和电子结构. 形成焓的计算结果表明, X-Mg₁₂YZn 相和 W-Mg₃Y₂Zn₃ 相都具有负的形成焓, 并且 W-Mg₃Y₂Zn₃ 相的形成焓更低; 电子结构的计算分析表明, W-Mg₃Y₂Zn₃ 相成键峰主要来自 Mg 的 2p 轨道、Zn 的 3p 轨道和 Y 的 4d 轨道的贡献. 而 X-Mg₁₂YZn 相成键峰主要来自 Mg 的 3s 和 2p 轨道、Zn 的 3p 轨道和 Y 的 4d 轨道的贡献. 对 W-Mg₃Y₂Zn₃ 相 (011) 面和 X-Mg₁₂YZn 相 (0001) 面的电荷密度分析表明, 两相中 Zn-Y 原子间都形成了共价键, 且 W-Mg₃Y₂Zn₃ 相的共价性比 X-Mg₁₂YZn 相的共价性更强. 在费米能级低能级处, W-Mg₃Y₂Zn₃ 相具有更多的成键电子数, 决定了 W-Mg₃Y₂Zn₃ 相比 X-Mg₁₂YZn 相有更好的相稳定性.

关键词: Mg-Y-Zn 合金, 第一性原理, 相稳定性, 电子结构

PACS: 71.20.-b, 61.66.Dk, 63.20.dk, 64.75.-g

DOI: 10.7498/aps.64.187102

1 引言

镁合金作为最轻的金属结构材料, 已经在诸多领域获得了广泛应用, 如汽车工业、航空航天工业和电子通信工业等. 虽然镁合金具有比重轻、比强度高、比刚度高、切削加工性好、导电导热性好等优点, 但镁合金弹性模量低, 可塑性、耐蚀性能差, 高温强度和抗蠕变性能低, 严重限制了镁合金在许多领域的应用^[1-4], 所以提高镁合金的室温强度和高温强度是镁合金研究中要解决的首要问题.

大量的研究表明, 稀土元素合金化是提高镁合金强度的有效途径之一^[5-7], 常用的稀土镁合金有 Y, La, Gd 和 Nd 等. 其中三元 Mg-Y-Zn 系合金因其优越的力学性能和独特的微观结构受到广泛的关注^[8-10]. 2001 年, Kawamura 等^[8]通过快速凝固粉末冶金方法制备出室温下屈服强

度高达 610 MPa、延伸率达到 5% 的长周期堆垛有序 (long-period stacking ordered, LPSO) 相增强 Mg₉₇Y₂Zn₁ (at.%) 合金. 如此高的屈服强度是商用 AZ91-T6 合金的 4 倍, 同时也高于其他的商用钛合金 (Ti-6Al-4V) 和铝合金 (7075-T6). 优良的力学性能主要源于 100—150 nm 大小的细化 hcp(2H)-Mg 晶粒、尺寸约为 1 nm 的弥散分布 Mg₂₄Y₅ 相以及结构独特的 LPSO 相^[9]. 在 Mg-Y-Zn 系合金中已经观察到的 LPSO 相类型有 6H, 10H, 14H, 18R 和 24R 结构^[11]. 依据 Gröbner 等^[12] 计算的 Mg-Y-Zn 三元相图, 能够与镁基体构成相平衡的三元金属间化合物主要有 W-Mg₃Y₂Zn₃ 相、X-Mg₁₂YZn 相和 I-Mg₃YZn₆ 相. 其中 W 相为面心立方结构, 属于 AlMnCu₂ 结构类型^[13]. I 相为二十面体准晶相, 准点阵常数 $a_R = 0.519$ nm^[12]. X-Mg₁₂YZn 相为 LPSO 相, 早期由 Luo 和 Zhang^[10] 报道的 X-Mg₁₂YZn 相具有 18R 长周期堆垛有序结构, 堆垛

* 国家自然科学基金 (批准号: 50971036) 和国家高技术研究发展计划 (批准号: 2013AA031601) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: Jiangm@smm.neu.edu.cn

顺序为CBCBCBACACACBABABA, 晶格常数 $a = 3.22 \text{ \AA}$, $c = 46.99 \text{ \AA}$. 但是Luo等没有提供样品制备信息, 其发现的化合物很可能是亚稳的18R相. Zhu等^[14]最近报道了Mg-Y-Zn-Zr合金中形成的18R和14H结构的LPSO相, 18R属于单斜晶系, 堆垛顺序是ABABCACACABCBCBCAB, 晶格常数 $a = 11.12 \text{ \AA}$, $b = 19.26 \text{ \AA}$, $c = 46.89 \text{ \AA}$, $\beta = 83.25^\circ$, 成分为 Mg_{10}YZn . 14H相属于六角晶系, 堆垛顺序是ABABCACACACBAB, 晶格常数 $a = 11.12 \text{ \AA}$, $c = 36.47 \text{ \AA}$, 成分是 Mg_{12}YZn , 并且14H相是Mg-Y-Zn合金的热力学稳定相.

基于密度泛函理论的第一性原理方法, 能够在不依赖于实验数据的条件下准确预测合金的电子结构和相稳定性等信息, 已经广泛地应用到镁合金的研究设计中^[15-20]. 针对Mg-Y-Zn合金中的三元金属间化合物, 人们已经进行了多方面的理论研究, 一方面是Zn, Y元素合金化对不同结构LPSO相能量影响的研究, Chen等^[21]利用第一性原理计算了6H结构的LPSO相的结合能, 结果表明添加Y元素会使其结构更加稳定, 添加Zn元素使稳定性减弱. 而Tang等^[22]的研究结果表明: Y, Zn元素的添加都会增加6H结构LPSO相的稳定性, 且添加相同成分的Y和Zn, Y元素对增加其结构稳定性的效果更好. Tang等^[23]还计算了18R结构的LPSO相, 从理论上确定了Y, Zn原子在该相中的位置, 结果揭示了18R结构稳定性随着Y元素的添加会更加稳定, 而添加Zn元素对其结构稳定性的影响则非常小. Iikubo等^[24]计算了由Mg原子构成不同类型的LPSO相的形成能, 结果表明14H和18R都比2H结构更加稳定. Ma等^[25]运用第一性原理方法计算了14H相的稳定性, 将不同成分的团簇 $\text{Zn}_m\text{Y}_n(\text{Mg})$ 嵌入到14H相中, 通过对形成焓结果的分析得到了稳定的14H相结构模型 $\text{Mg}_{142}\text{Y}_{16}\text{Zn}_{12}$. 另一方面是关于LPSO相电子结构的分析, Wang等^[26]通过计算Mg原子形成不同结构的LPSO相(10H, 14H, 18R和24R)电荷密度, 分析了各相之间的层错分布情况, 10H, 14H, 18R和24R的层错密度分别是2/5, 1/3, 2/7和1/4. Kimizuka等^[27]计算了具有LPSO结构的 $\text{Mg}_{116}\text{Al}_{12}\text{Y}_{16}$ 和 $\text{Mg}_{116}\text{Zn}_{12}\text{Y}_{16}$ 相的 L_{12} 型团簇的电荷密度分布情况, 研究结果表明 $\text{Mg}_{116}\text{Al}_{12}\text{Y}_{16}$ 相中Y-Y原子之间无论是在团簇里还是在团簇之间都有方向性特征, 团簇之间的电荷成交联分布状态. 而在 $\text{Mg}_{116}\text{Zn}_{12}\text{Y}_{16}$ 相里, 大量电荷聚集团簇内部, 在团簇之间没有形成强烈的键合作用. 关于

W- $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Zn}_3$ 相的研究, Tang等^[28]利用第一性原理方法计算了W- $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Zn}_3$ 相的形成焓和态密度, 并且分析了结构稳定性, 但是未涉及电荷密度和成键特点的讨论. 至于I相, 为准晶结构^[12], 不适合用第一性原理方法分析.

虽然人们已经对Mg-Y-Zn合金的三元化合物进行了大量的研究, 并且得到了一些令人满意的结果, 但是对于W- $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Zn}_3$ 相和X- Mg_{12}YZn 相的微观电子结构的特征、成键特点以及两相结构稳定性的关系等缺少系统的理论研究. 为了更全面、深刻地理解Mg-Y-Zn合金中的LPSO相和W相的微观本质, 有必要从电子层次角度进行全面的分析讨论. 本文采用基于密度泛函理论的第一原理赝势平面波方法, 从理论上分析Mg-Y-Zn合金中的W- $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Zn}_3$ 相和X- Mg_{12}YZn 相的晶格常数、形成焓、态密度以及电荷密度, 并对相的稳定性的物理本质进行探讨, 以期对Mg-Y-Zn合金设计提供理论指导.

2 计算模型与方法

2.1 计算模型

W- $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Zn}_3$ 相和X- Mg_{12}YZn 相是在Mg-Y-Zn合金中能 与镁基体构成相平衡的两相, W- $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Zn}_3$ 相晶体模型具有AlMnCu₂结构, 所属空间群为 $Fm\bar{3}m$, 晶格常数为 $a = b = c = 6.91 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 晶胞中含有16个原子, 其中6个Mg原子, 4个Y原子和6个Zn原子^[13]. Mg原子有两个不等价的位置, Mg(I)原子Wyckoff位置为(0.5, 0.5, 0.5), Mg(II)原子为(0.25, 0.25, 0.25), Y原子为(0, 0, 0), Zn原子为(0.25, 0.25, 0.25). 在(0.25, 0.25, 0.25)位置有8个等效坐标, Mg(II)和Zn原子在该位置占位概率大约是1 : 3, 将两个Mg(II)原子和6个Zn原子置于8个坐标处, 由于对称性共有3种不同占位结构, 根据能量最低原理可确定W相的最稳定结构. X- Mg_{12}YZn 相晶胞的结构至今仍有争论, 在近期的报道中, Zhu等^[14]采用高角环形暗场像-扫描透射电子像、透射电镜和能量色散X射线分析了Mg-8Y-2Zn-0.6Zr (wt.%)合金在传统金属型铸造过程形成的两种LPSO相(18R和14H)和500 °C时的固溶处理组织. 研究发现, 18R相属于单斜晶系, 周期堆垛顺序为ABABCACACABCBCBCAB, Zn和Y原子有序地富集在BC, AB层和CA层中, 晶格常数

$a = 11.12 \text{ \AA}$, $b = 19.26 \text{ \AA}$, $c = 46.89 \text{ \AA}$, $\beta = 83.25^\circ$, 成分为 Mg_{10}YZn , 而不是之前报道的 Mg_{12}YZn . 18R相主要存在于铸态组织中, 在 500°C 时它是不稳定的, 在该温度下延长热处理时间 18R 逐渐转变成 14H 相. 14H 相为六角晶系, 堆垛层顺序为 ABABCACACACB , Zn 和 Y 原子也是有序地富集在 BC 和 CB 层, 晶格常数为 $a = b = 11.12 \text{ \AA}$, $c = 36.47 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, 成分是 Mg_{12}YZn , 和报道的 Mg-Y-Zn 系统中 X 相成分是相同的 [14]. 因此, 本文中的 X- Mg_{12}YZn 相即为 14H 相. 14H 相晶胞中共 14 层, 相邻两层之间间距相等, 每层 12 个原子, 其中有 144 个 Mg 原子, 12 个 Zn 原子和 12 个 Y 原子, B, C, C 和 B 四层分别由 3 个 Y 原子、3 个 Zn 原子和 6 个 Mg 原子占据, Y 原子占据的位置分别为 $(0, 1/2)$, $(1/2, 0)$ 和 $(1/2, 1/2)$, Zn 原子位置分别为 $(0, 0)$, $(2/3, 1/3)$ 和 $(1/3, 2/3)$, Mg 原子位置分别为 $(1/6, 1/6)$, $(1/6, 4/6)$, $(2/6, 5/6)$, $(4/6, 1/6)$, $(5/6, 2/6)$ 和 $(5/6, 5/6)$, 其余 10 层的这些位置都由 Mg 原子占据. A, B 和 C 层有相对层错, 位置层错的相对坐标是 $(0, 0)$, $(1/6, 0)$ 和 $(2/6, 0)$. 它们的晶胞模型如图 1 所示 [29].

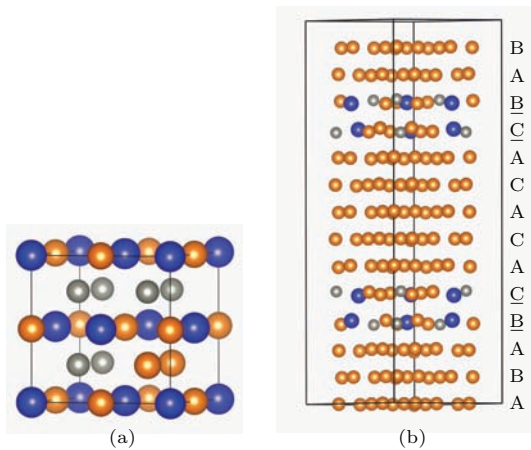


图 1 (网刊彩色) 晶体结构模型 (a) $\text{W-Mg}_3\text{Y}_2\text{Zn}_3$ 相; (b) $\text{X-Mg}_{12}\text{YZn}$ 相; 桔色球、灰色球和蓝色球分别表示 Mg 原子、Zn 原子和 Y 原子

Fig. 1. (color online) Crystal structure: (a) $\text{W-Mg}_3\text{Y}_2\text{Zn}_3$ phase; (b) $\text{X-Mg}_{12}\text{YZn}$ phase; yellow, grey and blue balls stand for Mg, Zn and Y atoms, respectively.

2.2 计算方法

本文计算使用基于密度泛函理论的 VASP (Vienna *ab-initio* simulation program) [30,31] 软件包, 价电子与核之间的相互作用采用缀加投影波方法, 电子交换关联泛函使用广义梯度近似的

Perdew-Burke-Ernzerhof 关系式来描述. 计算中包含的价电子组态为: $\text{Mg}(3s, 2p)$, $\text{Zn}(3d, 4s)$, $\text{Y}(4s, 4p, 5s, 4d)$. 对平面波能量截断值收敛测试后, 能量截断点值设为 360 eV , 布里渊区 K 点的选取采用 Monkhorst-Pack [32] 方法. 对 $\text{W-Mg}_3\text{Y}_2\text{Zn}_3$ 相, 首先采用网格数 $8 \times 8 \times 8$ 的 K 点进行结构优化, 然后选用 $12 \times 12 \times 12$ 的 K 点网格进行电子态密度的计算. 对于 $\text{X-Mg}_{12}\text{YZn}$ 相, 结构优化和电子态密度的计算分别采用 $6 \times 6 \times 2$ 和 $8 \times 8 \times 4$ 的 K 点网格进行. 晶格结构优化采用共轭梯度算法 (conjugate-gradient), 当作用在所有原子上的力小于 0.01 eV/\AA 时体系优化完成. 总能和态密度计算均采用布洛赫修正的四面体方法, 当体系总能量变化稳定在 $1.0 \times 10^{-4} \text{ eV/atom}$ 内时, 电子结构的自洽场计算停止, 并认为达到收敛.

3 计算结果与讨论

3.1 平衡晶格常数

为了评估所设置计算参数的可靠性, 对 $\text{W-Mg}_3\text{Y}_2\text{Zn}_3$ 相和 $\text{X-Mg}_{12}\text{YZn}$ 相晶胞体积和原子坐标进行充分的几何结构优化, 得到了晶体的平衡晶格常数, 计算结果如表 1 所列. 将计算结果和实验结果 [33,34] 进行对比, 可以发现计算结果和实验结果一致性很好, $\text{W-Mg}_3\text{Y}_2\text{Zn}_3$ 相的计算晶格常数值 $a = 6.9742 \text{ \AA}$, $b = c = 6.9397 \text{ \AA}$, 与实验测量的结果 $a = b = c = 6.848 \text{ \AA}$ [33] 相接近, 其偏差分别为 1.842% 和 1.339%. $\text{X-Mg}_{12}\text{YZn}$ 相的计算晶格常数值 $a = b = 11.0089 \text{ \AA}$ 和 $c = 36.6574 \text{ \AA}$, 与实验测量值 $a = b = 11.1 \text{ \AA}$ 和 $c = 36.5 \text{ \AA}$ [34] 非常接近, 偏差分别为 0.821% 和 0.431%. 这说明本文所采用的理论方法和计算参数是合理可信的.

表 1 $\text{W-Mg}_3\text{Y}_2\text{Zn}_3$ 相和 $\text{X-Mg}_{12}\text{YZn}$ 相晶格常数计算值与实验值的比较

Table 1. Experimental lattice constants of $\text{W-Mg}_3\text{Y}_2\text{Zn}_3$ and $\text{X-Mg}_{12}\text{YZn}$ phases comparing with that by the present calculation.

相	晶格常数	实验值/ \AA	计算值/ \AA	误差/%
$\text{W-Mg}_3\text{Y}_2\text{Zn}_3$	a	6.848 [33]	6.9742	1.842
	b	6.848 [33]	6.9397	1.339
	c	6.848 [33]	6.9397	1.339
$\text{X-Mg}_{12}\text{YZn}$	a	11.1 [34]	11.0089	0.821
	b	11.1 [34]	11.0089	0.821
	c	36.5 [34]	36.6574	0.431

3.2 合金的形成焓

为了分析W-Mg₃Y₂Zn₃和X-Mg₁₂YZn两相的结构稳定性,本文计算了三元合金化合物平均每个原子的形成焓^[35],形成焓的计算公式可表示为

$$\Delta H = \frac{(E_{\text{tot}} - N_{\text{Mg}}E_{\text{solid}}^{\text{Mg}} - N_{\text{Y}}E_{\text{solid}}^{\text{Y}} - N_{\text{Zn}}E_{\text{solid}}^{\text{Zn}})}{(N_{\text{Mg}} + N_{\text{Y}} + N_{\text{Zn}})}, \quad (1)$$

其中, ΔH 为形成焓, E_{tot} 为化合物晶胞平衡时的总能量; $E_{\text{solid}}^{\text{Mg}}$, $E_{\text{solid}}^{\text{Y}}$ 和 $E_{\text{solid}}^{\text{Zn}}$ 分别表示Mg, Y和Zn在固态单质下的总能量; N_{Mg} , N_{Y} 和 N_{Zn} 分别表示W-Mg₃Y₂Zn₃相和X-Mg₁₂YZn相每个晶胞中所包含Mg, Y和Zn原子的数目.

固态单质原子的能量计算采用与计算金属间化合物晶胞总能量相同的赝势. Mg, Zn和Y固态单质每个原子的总能量分别为-1.5325, -1.2681和-6.4621 eV. 计算得到的两相形成焓结果列在表2中. 从表中数据可见, 计算得到的W-Mg₃Y₂Zn₃相的形成焓为-0.2787 eV/atom, 和文献^[28]的理论计算结果-0.2742 eV/atom非常接近. 而X-Mg₁₂YZn相的形成焓为-0.0268 eV/atom, 远高于W-Mg₃Y₂Zn₃相的形成焓.

由计算结果进一步分析发现, W-Mg₃Y₂Zn₃和X-Mg₁₂YZn两相都有负的形成焓, 表明两相相对于单质Mg, Y和Zn都能形成稳定的化合物, 并且W-Mg₃Y₂Zn₃相比X-Mg₁₂YZn相具有更低的形成焓.

表2 W-Mg₃Y₂Zn₃相和X-Mg₁₂YZn相的形成焓
Table 2. Forming enthalpy of W-Mg₃Y₂Zn₃ phase and X-Mg₁₂YZn phase.

相	总能量/eV	形成焓/eV·atom ⁻¹
W-Mg ₃ Y ₂ Zn ₃	-47.1117	-0.2787
X-Mg ₁₂ YZn	-317.9499	-0.0268

3.3 态密度

为了解释化合物的相结构稳定性的差异, 本文计算了W-Mg₃Y₂Zn₃和X-Mg₁₂YZn两相总的态密度和相应原子的分波态密度, 如图2(a)和图2(b)所示, 其中能量值在0 eV位置处的垂直虚线表示费米能的位置. 图2(a)为W-Mg₃Y₂Zn₃相总的态密度和分波态密度, 分析发现, W-Mg₃Y₂Zn₃相的成键电子主要能量范围分布在

-7.53—0 eV之间, 对于W-Mg₃Y₂Zn₃相价带低能区在-7.53—-6.82 eV之间有一个很尖锐的峰, 峰值很高, 它主要是Zn的内层3d轨道贡献; 在-6.82—-2.53 eV价带区的电子主要来自Mg的3s轨道和Zn的4s轨道的贡献, 以及少量Mg的2p轨道贡献; 在-2.53—0 eV价带区间, Mg的2p轨道、Zn的3p轨道和Y的4d轨道发生了重叠, 说明在该区域产生了轨道杂化. 在费米能级以上导带区0—7.51 eV主要是未占据的Mg的2p轨道、Zn的3p轨道和Y的4d轨道构成, 其中Mg的2p轨道和Y的4d轨道在5.07—7.51 eV区间发生了轨道杂化.

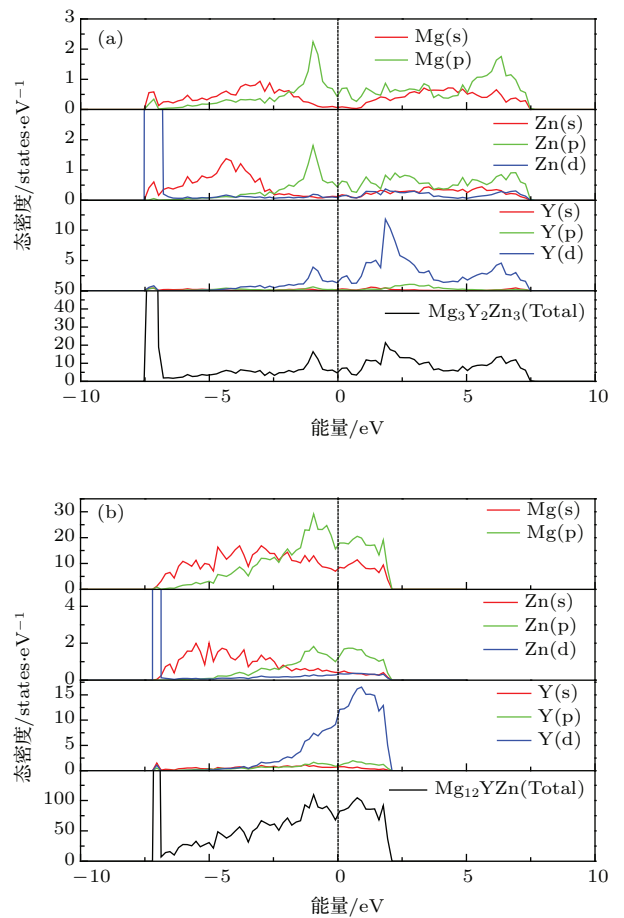


图2 (网刊彩色) 总态密和分波态密度 (a) W-Mg₃Y₂Zn₃相; (b) X-Mg₁₂YZn相
Fig. 2. (color online) Total and partial state density: (a) W-Mg₃Y₂Zn₃ phase; (b) X-Mg₁₂YZn phase.

图2(b)为X-Mg₁₂YZn相总的态密度和分波态密度, 从态密度图的分布可知, X-Mg₁₂YZn相成键电子能量范围落在-7.21—0 eV之间, 电子分布比W-Mg₃Y₂Zn₃相更加局域化. 在价带低能区-7.21—-6.85eV之间也有峰值很大的尖锐峰, 同样是Zn的内层3d轨道电子贡献; 在-6.85—-2.30 eV价带区的电子主要来自Mg的3s轨道和

Zn的4s轨道的贡献, 还有少量的Mg的2p轨道的贡献; 在-2.30—0 eV价带区的电子主要来自于Mg的3s和2p轨道、Zn的3p轨道和Y的4d轨道的贡献, 以及少量的Zn的4s轨道的贡献, 并且在该区域Mg的2p轨道, Zn的3p和Y的4d轨道发生了重叠, 表明产生了轨道杂化效应. 在费米能级以上的导带区更加局域化, 分布在0—2.08 eV区间, 主要是未占据的Mg的3s和2p轨道、Zn的3p和Y的4d轨道杂化的结果.

通过对图2(a)和图2(b)分析可知, W-Mg₃Y₂Zn₃相和X-Mg₁₂YZn相的主要成键峰的能量范围分布不同, W-Mg₃Y₂Zn₃相的成键峰分布在-7.53—0 eV范围内, 而X-Mg₁₂YZn相成键峰落在-7.21—0 eV范围, X-Mg₁₂YZn相电子局域性更强. W-Mg₃Y₂Zn₃相和X-Mg₁₂YZn相的费米面两侧都有尖峰存在, 即出现隙隙, 这一个隙隙通常被看作是成键于反键轨道的分界线. 隙隙的出现说明产生了方向性的共价键, 隙隙的大小可以反映共价性的强弱, W-Mg₃Y₂Zn₃相两侧的尖峰间距(隙隙)大于X-Mg₁₂YZn相两侧的尖峰间距, 说明W-Mg₃Y₂Zn₃相的共价性比X-Mg₁₂YZn相的共价性更强[36].

合金体系中, 合金元素的平均成键电子数能反映合金的稳定性. 成键电子主要位于费米能级以下, 当有更多的电子处于较低能量时, 成键电子数增加, 晶体内的价电子相互作用增强, 晶体稳定性将增大. 在费米能级低能级处, W-Mg₃Y₂Zn₃相每单位原子成键电子数为5.2898, 而X-Mg₁₂YZn相每单位原子成键电子数为2.7473, W-Mg₃Y₂Zn₃相在费米能级低能级处的成键电子数更多, 因此电荷间的相互作用更强, 结构更加稳定[28,37,38], 而X-Mg₁₂YZn相在费米能级低能级处的成键电子数较少, 相稳定性比W-Mg₃Y₂Zn₃相差.

3.4 电荷密度

为了进一步了解两相的成键特征, 我们对其电荷密度分布进行了分析. 图3(a)为W-Mg₃Y₂Zn₃相(011)面电荷密度分布. 可以看出Zn原子和Y原子之间电子云重叠较强, 且原子周围的电子云具有明显的方向性, 所以两者之间形成了较强的共价键, 这与前面的态密度分析结果是一致的. Zn原子与Zn原子之间电子云也有重叠, 但是比Zn原子和Y原子之间电子云重叠要弱, 并且电子云也具有明显的方向性, 因此二者之间形成的也是共价键, 其

共价性比Zn原子和Y原子间的共价性弱. Mg原子和Zn原子之间电子云分布较为均匀, 无明显的方向性, 故它们之间形成金属键. Mg原子和Y原子之间电子云界限清晰, 没有明显的方向性, 所以它们之间形成的是离子键.

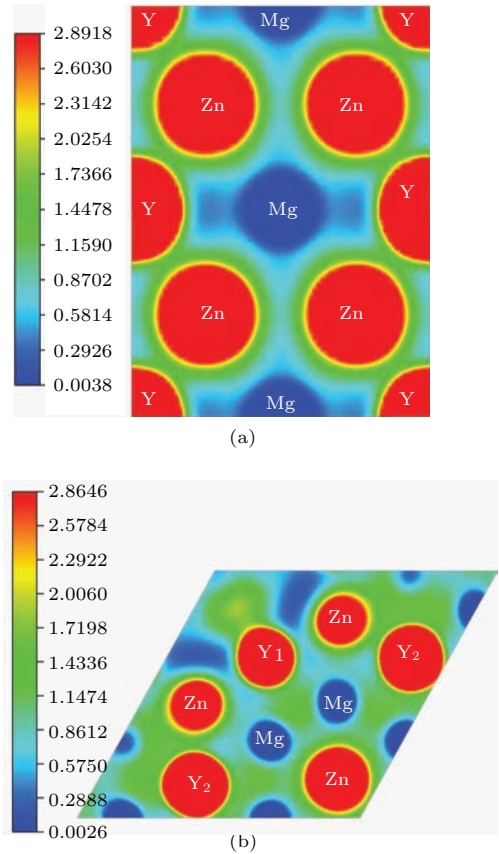


图3 (网刊彩色) 电荷密度分布 (a) W-Mg₃Y₂Zn₃相(011)面; (b) X-Mg₁₂YZn相(0001)面; ($10^3 e/nm^3$)
 Fig. 3. (color online) Distribution of the charge density: (a) (011) plane of W-Mg₃Y₂Zn₃ phase; (b) (0001) plane of X-Mg₁₂YZn phase ($10^3 e/nm^3$).

图3(b)为X-Mg₁₂YZn相包含Zn原子和Y原子的B层(0001)面的电荷密度分布图. 从图中可以看出Zn原子和Y₂原子之间电子云重叠较强, 且原子周围的电子云具有明显的方向性, 所以两者之间形成了较强的共价键, 但有趣的是Y₂原子是Zn原子的次近邻, 而Zn原子与最近邻的Y₁原子电子云重叠却较少, 共价键成分较弱, 这是因为Y₁原子与Mg原子之间形成了方向性共价键, 抑制了与最近邻Zn原子的成键, 这可能与LPSO这种特殊的空间结构排布有关. Mg原子与Y₂原子之间的电子云也都有重叠, 并且也具有方向性, 因此形成的也是共价键, 但是由于电子云重叠比Zn原子和Y₂原子之间重叠弱, 比Zn原子和Y₁原子之间电子云重叠强, 因此共价性比Zn原子和Y₂原子之间

的弱, 而比 Zn 原子和 Y₁ 原子之间的强. Mg 原子与 Zn 原子之间电子云有少量的重叠, 因此共价性很弱. 通过进一步比较图 3(a) 和图 3(b) 发现, W-Mg₃Y₂Zn₃ 相和 X-Mg₁₂YZn 相中均包含共价键成分, 且 W-Mg₃Y₂Zn₃ 相比 X-Mg₁₂YZn 相的价电荷密度更大, 共价键合作用更强, 因此 W-Mg₃Y₂Zn₃ 相比 X-Mg₁₂YZn 相有更好的相稳定性.

4 结 论

本文对 W-Mg₃Y₂Zn₃ 和 X-Mg₁₂YZn 两相的平衡晶格常数、形成焓、态密度和电荷密度进行了研究, 所有结果都是基于密度泛函理论的第一性原理计算得出的. 计算中弛豫得到的平衡晶格常数与实验中得到的结果符合较好, 获得了可信的晶体结构模型. 通过形成焓的计算结果表明: W-Mg₃Y₂Zn₃ 相和 X-Mg₁₂YZn 相都具有负的形成焓, 且 W-Mg₃Y₂Zn₃ 相的形成焓比 X-Mg₁₂YZn 相的形成焓更低. 态密度的计算揭示了 W-Mg₃Y₂Zn₃ 相成键峰主要来自 Mg 的 2p 轨道、Zn 的 3p 轨道和 Y 的 4d 轨道的贡献, 而 X-Mg₁₂YZn 相的成键峰主要来自 Mg 的 3s 和 2p 轨道、Zn 的 3p 轨道和 Y 的 4d 轨道的贡献, 并且 W-Mg₁₂ZnY 相比 X-Mg₃Y₂Zn₃ 相的共价性更强. 在费米能级的低能级处, W-Mg₃Y₂Zn₃ 相比 X-Mg₁₂YZn 相有更多的成键电子数, 表明 W-Mg₃Y₂Zn₃ 相要比 X-Mg₁₂YZn 相有更稳定的结构. 电荷密度分析表明: W-Mg₃Y₂Zn₃ 相和 X-Mg₁₂YZn 相都包含共价键, 并且 W-Mg₃Y₂Zn₃ 相键合作用更强, 结构更加稳定, 与态密度分析的结果相一致.

参考文献

- [1] Saal James E, Wolverton C 2014 *Acta Mater.* **68** 325
- [2] Duan P P, Xing H, Chen Z, Hao G H, Wang B H, Jin K X 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 060201 (in Chinese) [段培培, 邢辉, 陈志, 郝冠华, 王碧涵, 金克新 2015 物理学报 **64** 060201]
- [3] Rosalie J M, Somekawa H, Singh A, Mukai T 2013 *J. Alloys. Compd.* **550** 114
- [4] Shin D, Wolverton C 2010 *Scripta Mater.* **63** 680
- [5] Zhang Q, Fu L, Fan T W, Tang B Y, Peng L M, Ding W J 2013 *Physica B* **416** 39
- [6] Tane M, Nagai Y, Kimizuka H, Hagihara K, Kawamura Y 2013 *Acta Mater.* **61** 6338
- [7] Wu M M, Jiang Y, Wang J W, Wu J, Tang B Y, Peng L M, Ding W J 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 2885
- [8] Kawamura Y, Hayashi K, Inoue A, Masumoto T 2001 *Mater. Trans.* **42** 1172
- [9] Abe E, Kawamura Y, Hayashi K, Inoue A 2002 *Acta Mater.* **50** 3845
- [10] Luo Z P, Zhang S Q 2000 *J. Mater. Sci. Lett.* **19** 813
- [11] Matsuda M, Ii S, Kawamura Y, Ikuhara Y, Nishida M 2005 *Mater. Sci. Eng. A* **393** 269
- [12] Gröbner J, Kozlov A, Fang X Y, Geng J, Nie J F, Schmid-Fetzer R 2012 *Acta Mater.* **60** 5948
- [13] Sahlberg M, Andersson Y 2007 *J. Alloys. Compd.* **446** 134
- [14] Zhu Y M, Morton A J, Nie J F 2010 *Acta Mater.* **58** 2936
- [15] Zheng S W, Fan G H, Zhang T, Pi H, Xu K F 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 087101 (in Chinese) [郑树文, 范广涵, 张涛, 皮辉, 徐开放 2014 物理学报 **63** 087101]
- [16] Jia M Z, Wang H Y, Chen Y Z, Ma C L, Wang H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 087101 (in Chinese) [嘉明珍, 王红艳, 陈元正, 马存良, 王辉 2015 物理学报 **64** 087101]
- [17] Zhang J T, Li J, Sheng Y 2014 *Chin. Phys. B* **23** 013103
- [18] Zheng S W, He M, Li S T, Zhang Y 2014 *Chin. Phys. B* **23** 087101
- [19] Li Z L, An X Y, Cheng X L, Wang X M, Zhang H, Peng L P, Wu W D 2014 *Chin. Phys. B* **23** 037104
- [20] Yu Z Q, Xu Z M, Wu X H 2014 *Chin. Phys. B* **23** 107102
- [21] Chen P, Li D L, Yi J X, Tang B Y, Peng L M, Ding W J 2009 *J. Alloys. Compd.* **485** 672
- [22] Tang P Y, Tang B Y, Peng L M, Ding W J 2012 *Mater. Chem. Phys.* **131** 634
- [23] Tang P Y, Wu M M, Tang B Y, Wang J W, Peng L M, Ding W J 2011 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **21** 801
- [24] Iikubo S, Matsuda K, Ohtani H 2012 *Phys. Rev. B* **86** 054105
- [25] Ma S Y, Liu L M, Wang S Q 2014 *J. Mater. Sci.* **49** 737
- [26] Wang W Y, Shang S L, Wang Y, Darling K A, Kecskes L J, Mathaudhu S N, Hui X D, Liu Z K 2014 *J. Alloys. Compd.* **586** 656
- [27] Kimizuka H, Fronzia M, Ogata S 2013 *Scripta Mater.* **69** 594
- [28] Tang B Y, Wang N, Yu W Y, Zeng X Q, Ding W J 2008 *Acta Mater.* **56** 3353
- [29] Momma K, Izumi F 2011 *J. Appl. Crystallogr.* **44** 1272
- [30] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [31] Kresse G, Furthüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [32] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [33] Padezhnova E M, Melnik E V, Miliyevskiy R A 1982 *Russ. Metall.* **4** 185
- [34] Zhu Y M, Wayland M, Morton A J, Oh-ishi K, Hono K, Nie J F 2009 *Scripta Mater.* **60** 980
- [35] Sahu B R 1997 *Mater. Sci. Eng. B* **49** 74
- [36] Yi J X, Tang B Y, Chen P, Li D L, Peng L M, Ding W J 2011 *J. Alloys. Compd.* **509** 669
- [37] Fu C L, Wang X, Ye Y Y, Ho K M 1999 *Intermetallics* **7** 179
- [38] Nylén J, Garcia F J, Mosel B D, Pöttgen R, Häussermann U 2004 *Solid State Sci* **6** 147

First-principles study of electronic structures and phase stabilities of ternary intermetallic compounds in the Mg-Y-Zn alloys*

Ma Zhen-Ning¹⁾²⁾ Jiang Min^{1)†} Wang Lei¹⁾

1) (*Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China*)

2) (*College of Science, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China*)

(Received 6 March 2015; revised manuscript received 23 May 2015)

Abstract

In the paper, the first-principles pseudopotential plane-wave method based on density functional theory is used to investigate the crystal structures, enthalpies of formation and electronic structures of X-Mg₁₂YZn phase and W-Mg₃Y₂Zn₃ phase in Mg-Y-Zn alloys. The obtained lattice constants of two phases are in good agreement with the available experimental values, which can reasonably reflect the accuracy of theoretical calculation. The calculated enthalpies of formation indicate that the W-Mg₃Y₂Zn₃ and X-Mg₁₂YZn phases have negative enthalpies of formation, which are -0.2787 eV/atom and -0.0268 eV/atom respectively. Both phases can form stable structures relative to single crystals Mg, Y and Zn, and the enthalpy of formation of W-Mg₃Y₂Zn₃ phase is lower than that of X-Mg₁₂YZn phase. The results for density of states show that the bonding of W-Mg₃Y₂Zn₃ phase occurs mainly among the valence electrons of Mg 2p, Zn 3p and Y 4d orbits, the bonding peaks between -2.53 and 0 eV are derived from the hybridization of Mg 2p, Zn 3p and Y 4d orbits, the peaks between 5.07 and 7.51 eV predominantly originate from the hybridization of Mg 2p and Y 4d orbits. However, the bonding of X-Mg₁₂YZn phase is mainly among the valence electrons of Mg 3s, Mg 2p, Zn 3p and Y 4d orbits. The bonding peaks between -2.30 and 0 eV originate mainly from 2p, 3p, and 4d orbit hybridization of Mg, Zn and Y, the peaks between 0 and 2.08 eV originate from the hybridization of Mg 3s, Mg 2p, Zn 3p and Y 4d orbits. At the same time, there is a pseudo-gap near each Fermi level of W-Mg₃Y₂Zn₃ and X-Mg₁₂YZn phases, which implies the presence of covalent bonding in the two phases. In addition, the charge densities respectively on (011) plane of W-Mg₃Y₂Zn₃ phase and (0001) plane of X-Mg₁₂YZn phase are analyzed, and the results indicate that the Zn-Y band exhibits covalent features in W-Mg₃Y₂Zn₃ phase and X-Mg₁₂YZn phase, the covalent bonding of W-Mg₃Y₂Zn₃ phase is stronger than that of X-Mg₁₂YZn phase. Compared with X-Mg₁₂YZn phase, W-Mg₃Y₂Zn₃ phase has a good phase stability attributed to its more bonding electron numbers in a low-energy region of the Fermi level.

Keywords: Mg-Y-Zn alloy, first-principles, phase stability, electronic structure

PACS: 71.20.-b, 61.66.Dk, 63.20.dk, 64.75.-g

DOI: 10.7498/aps.64.187102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50971036), and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2013AA031601).

† Corresponding author. E-mail: Jiangm@smm.neu.edu.cn