

Laves- $\text{Co}_2(\text{HfTa})$ 合金的相稳定性及热物性丁宁 倪晓东[†] 田付阳[‡]

(北京科技大学应用物理研究所, 北京 100083)

(2024 年 1 月 20 日收到; 2024 年 3 月 10 日收到修改稿)

基于第一性原理计算方法, 在考虑磁效应的基础上, 对不同温度下合金 $\text{Co}_2(\text{HfTa})$ 中的稳定结构、电子性质和热力学性质展开了研究. 通过第一性原理计算形成能、弹性性质及声子色散关系, 结果表明合金 $\text{Co}_2(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})$ 在 $x \leq 0.75$ 时基态是 C36, 当 $x > 0.75$ 时基态是 C14. 这一发现提示了合金成分对其基态结构的影响, 并为合金的稳定性提供了重要线索. 值得注意的是, 考虑了振动熵和电子熵的贡献后, Co_2Hf 相对稳定的结构变为 C36, Co_2Ta 变为 C14, 这表明温度会对合金结构稳定性的影响. $\text{Co}_2(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})$ 合金在弹性方面呈现出本征脆性. 热力学分析表明其在高温下热容趋于稳定, 德拜温度近似为常数, 振动熵随温度递增且与压强负相关. 电子态密度分析揭示了 $\text{Co}_2(\text{HfTa})$ 合金三个结构的相稳定性.

关键词: $\text{Co}_2(\text{HfTa})$, Laves 相稳定性, 热物性质, 第一性原理计算**PACS:** 61.66.Dk, 64.60.-i, 63.20.dk**DOI:** 10.7498/aps.73.20240143

1 引言

Laves 相是一类化学计量比为 AB_2 的金属间化合物, 结构为立方 MgCu_2 (C15)、六方 MgZn_2 (C14) 和六方 MgNi_2 (C36). 在 20 世纪 30 年代, 德国科学家 Laves 发现了这类具有特定的晶格结构和相似性, 且 C36 是 C14 到 C15 结构原子排序中的一个中间相. Schulze 将这些类型统称为“Laves 相”金属间化合物^[1,2]. 这类金属间化合物具有耐腐蚀、抗蠕变、磁性和电学功能等性能, 可作为磁性材料、磁光材料、储氢材料等.

钴基高温合金在低应力和中等温度下的热腐蚀性能非常重要, 但其应用受到高温时强度较低的限制^[2,3]. 通过添加 W, Ta, Mo, Hf 等关键合金元素, 可以改善钴基高温合金的这一缺陷, 提高其综合性能^[4]. 其中 Co-Hf 是钴基合金的一个重要子系统, 有抗高温蠕变、较高的疲劳寿命、耐腐蚀性以及

对各种形式磨损具有良好耐久性等性能. Burzo 等^[5]给出了温度在 0—800 K 内 Co_2Hf 的磁化率曲线, 发现在居里温度以上 (约 100 K), Co_2Hf 的磁化率随着温度的升高而降低. Chen 等^[6]研究了 C15 相 Co_2Hf 的溶解度极限和结构缺陷, 利用电子探针显微分析和 X 射线衍射等方法测定了 Co 的溶解度 (原子百分比) 为 65.0%—72.0%, 从晶格常数、密度、X 射线衍射强度等方面进一步发现了 Co_2Hf 的结构缺陷主要是反位取代. 同时, Chen 等^[7]采用共振超声光谱法测定了 C15 相 Co_2Hf 的弹性常数、德拜温度, 并研究了力学性能. 在 Co 的原子百分比为 66.7% 时, 杨氏模量和体积模量达到最大值, 分别为 210.79 GPa 和 225.17 GPa, 剪切模量随着 Co 含量的增大而减小, 在 Co 的原子百分比为 66.92% 时, 泊松比达到最大值 0.3462. Concas 等^[8]用 SQUID 磁强计实验仪器测量了 C15 相 Co_2Hf 磁化率随温度的变化, 发现了 Co_2Hf 的磁化率 χ 在 $T \rightarrow 0$ K 时, 达到最大值, 而 χ^{-1} 在高温区

[†] 通信作者. E-mail: nixd@ustb.edu.cn[‡] 通信作者. E-mail: fuyang@ustb.edu.cn

($T > 250$ K) 时存在线性行为, 符合 Curie-Weiss 式 $\chi = a/(T - b)$, 所计算的态密度和结构参数, 与实验结果吻合较好.

在 Co 基合金中, Ta 被认为是不可或缺的黄金元素, 可以提高 γ' 相的溶解温度和相稳定性^[9-12], 但过量添加导致结构不稳定, 不利于高温使用. Dragsdorf 和 Foreing^[13] 对不同质量比的钴钽合金进行了 X 射线衍射研究, 证实了 C15, C14, C36 型 Co_2Ta Laves 相的存在. Baheti 等^[14] 在 Co-Ta 体系中获得了 Co_2Ta 相的互扩散系数和扩散系数比. Shinagawa 等^[15] 对 Co-Ta 二元相图进行了实验研究, 并基于现有结果和文献中的实验数据进行热力学评价. Wang 等^[16] 综述了 Co-Ta 体系, 并对其热力学描述进行重新评价. 他们运用第一性原理方法对 Co-Ta 体系中稳定相 C14, C15, C16, C36 以及 μ 相的形成焓进行了详细计算, 发现基态结构为 C36, 计算的相图与实验数据和其他理论模拟结果相吻合较好. Zhou 等^[17] 考虑了自旋极化, 其形成能也表明 C36 是最稳定的结构.

然而, 对于 Co_2Hf 的稳定性问题, 一直存在着争议. Asano 和 Ishidat^[18] 认为, B 亚格点为 Co 时, C15 结构比 C14 稳定. 对于 Laves 相 MCo_2 ($M = \text{Hf, Ta}$), 发现 C15 是稳定的结构^[19-21]. Wang 等^[22] 发现 Al 和 W 的掺杂使 C15 和 C36 结构的 Co_2Hf 形成能差从 -20 meV/atom 增至 $\text{Co}_2(\text{Hf, Al, W})$ 的形成能差为 -10 meV/atom. 因此, $\text{Co}_2(\text{Hf, Al, W})$ 合金中, C15 和 C36 两相之间的能垒较小. 在有限温度下, 第一性原理分子动力学模拟表明, 热振动对 C36 结构的自由能贡献比 C15 大, 因此, 随着温度升高, 使得 C36 结构相对于 C15 更为稳定. 实验也证实了 Co-9Al-9W-2Hf 合金中存在 C36- $\text{Co}_2(\text{Hf, Al, W})$ 相. 而 Levy 等^[23] 利用第一性原理高通量计算出 Co_2Hf 的最稳定结构是 C14. 可能的原因

是 3 个结构在有限温度下的自由能较为接近. 因此, 为了系统分析磁性和温度效应对相稳定的影响, 基于弹性理论和晶格振动, 更全面地考虑自由能, 通过第一性原理计算有限温度下的电子结构和自由能, 深入研究 $\text{Co}_2(\text{Hf, Ta})$ 合金的稳定结构和热物理性质.

2 计算方法

2.1 结构模型

Laves 相分为 3 种结构类型, 分别是 C14 ($P6_3/mmc$), C15 ($Fd\bar{3}m$), C36 ($P6_3/mmc$). 这 3 种结构类型如图 1 所示, 晶体信息汇总见表 1. 根据这些结构信息, 构建了本文中 Laves 相 Co_2Hf 和 Co_2Ta 的初始晶胞模型, 根据合金的原子半径或实验参数, 对晶格参数进行评估.

2.2 第一性原理计算细节

本文基于密度泛函理论, 选择 CASTEP^[24] 产生的超软赝势 (OTFG-USPP), 采用广义梯度近似下 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函^[25,26] 来考虑原子实与价电子以及交换关联效应. 采用 Monkhorst-Pack 方法^[27] 对 Brillouin 区进行 k 点采样. 根据收敛性测试, 平面波的截断能设置为 435.4 eV, 设置并测试统一的 k 点密度, 对于 C14, C15, C36 结构, k 点分别选择为 $6 \times 6 \times 4$, $6 \times 6 \times 6$, $6 \times 6 \times 2$. 采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 优化方法^[28], 对晶体结构进行结构优化. 采用严格的收敛判据, 能量、力、应力和离子位移的收敛标准分别为 1.0×10^{-5} eV/atom, 0.03 eV/Å, 0.05 GPa 及 0.001 Å. 根据应力-应变方法^[29], 计算了合金 $\text{Co}_2(\text{HfTa})$ 的弹性常数及弹性模量. 采用了有限位移方法^[30] 计算声子色散关系, 并获得了有限温

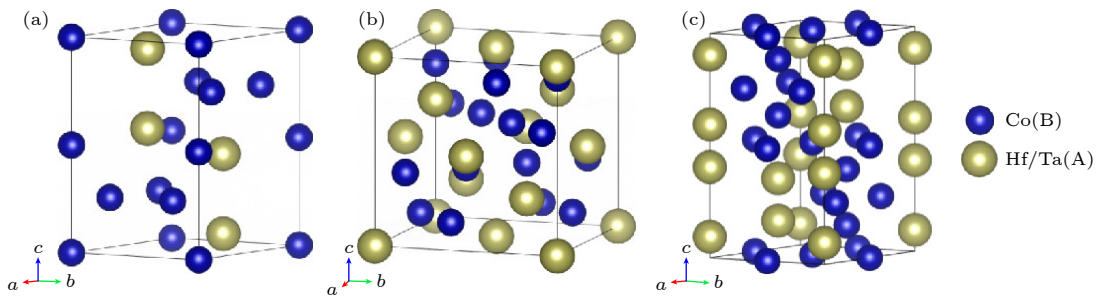


图 1 Laves 相三种类型结构示意图 (a) C14 结构; (b) C15 结构; (c) C36 结构

Fig. 1. Schematic diagrams of three types of Laves phase: (a) C14 structure; (b) C15 structure; (c) C36 structure.

表 1 Laves 相晶体结构的基本信息; 表中 $x = 1/6$, z (C14-A₁) = 9/16, z (C36-A₁) = 21/32, z (C36-A₂) = 3/32, z (C36-B₃) = 1/8 理想原子位置附近, 随 A 和 B 的不同, 6h 和 4e, 4f 位的位置参数 x 和 z 会有微小的变化^[2]

Table 1. Details on Laves phase crystal structure. Depending on A and B sites, the position parameters x and z of the 6h and 4e, 4f sites slightly vary around the ideal atom position values of $x = 1/6$, z (C14-A₁) = 9/16, z (C36-A₁) = 21/32, z (C36-A₂) = 3/32, z (C36-B₃) = 1/8^[2].

结构名称	结构类型	空间群	原子		亚格点位置以及占位		
					x	y	z
C15	MgCu ₂	227	A	8a	0	0	0
			B	16d	5/8	5/8	5/8
C14	MgZn ₂	194	A	4f	1/3	2/3	z
			B ₁	6h	x	$2x$	1/4
			B ₂	2a	0	0	0
			A ₁	4f	1/3	2/3	z
C36	MgNi ₂	194	A ₂	4e	0	0	z
			B ₁	6h	x	$2x$	1/4
			B ₂	6g	1/2	0	0
			B ₃	4f	1/3	2/3	z

度下的晶格振动对自由能的贡献. 采用准简谐近似下的 Debye-Grüneisen 模型^[31,32] 计算了 Co₂Hf 和 Co₂Ta 合金在一定压强和温度下的热物理性质. 计算赫姆霍兹自由能的公式:

$$F = E_0 - T \times (S_{\text{vib}} + S_{\text{ele}}), \quad (1)$$

式中 E_0 表示零点能; S_{vib} 表示振动熵, 通过声子谱计算导出; S_{ele} 表示电子熵, 则通过 Mermin 统计进行计算^[33].

3 结果和讨论

3.1 结构稳定性

为了研究 Co₂Hf 和 Co₂Ta 化合物的 3 种构型在不同磁态下的稳定性, 定义了形成能:

$$\Delta H = E - \sum_N^i x_i E_i, \quad (2)$$

其中, E 是由 N 种元素所组成 Laves 相合金的平均能量, i 是元素类型, x_i 是合金中 i 型原子的占比, E_i 是平均到每原子的单质能量. 获得平衡晶格参数、体积、能量差、磁矩和形成能, 如表 2 所列.

本文计算的晶格参数与文献报道的相对误差在 1.3% 之内. 不考虑自旋极化时的晶格参数均小于自旋极化下的晶格参数, 即磁有序使晶格参数变大. 由于 Co 占据在不同的亚格点上, 相应的局域磁矩不同, 但磁矩大小相差较小, 在 Co₂Hf 和 Co₂Ta 合金不同相中, Co 的局域磁矩分别在 0.58—0.79 μ_B /atom 和 0.33—0.68 μ_B /atom 之间.

局域磁矩的存在, 使体系在 0 K 下更为稳定, 相对能量差 ΔE 强烈依赖于结构, 如 C14 相 Co₂Hf 的 ΔE 为 0.017 eV/atom, 而 C36 相 Co₂Ta 的 ΔE 仅为 0.003 eV/atom, 根据铁磁态和顺磁态的能量差与居里温度的关系 ($T_c = 2\Delta E/(3k_B)$), 估算得到的 C14 Co₂Hf 和 C36 Co₂Ta 的居里温度分别是 200 K 和 35 K. 在低温下, Co₂ M ($M = \text{Hf, Ta}$) 表现出铁磁性结构. 然而, 随着温度的升高, 在居里温度附近, 发生磁相变. 在这个过程中, 磁的有序排列由于热运动而被破坏, 导致局域磁矩无序分布, 总磁矩趋于零. 当前的计算结果显示, 在顺磁态下, Co 的局域磁矩为 0, 呈现无磁性. 据此, 可推测高温下考虑非自旋极化的处理是合理的. 形成能表明稳定的 Co₂Hf 是铁磁 C14 结构, Co₂Ta 的基态是 C36 结构. 对于 Co₂Ta 合金的 C15 和 C36 结构, 其形成能分别为 -0.2442 eV/atom 和 -0.2447 eV/atom, 非常接近, 导致难以判定 Co₂Ta 的稳定结构.

弹性常数是判断材料是否力学稳定的重要参数之一, 零压下方晶体的广义弹性力学稳定性判据为: $c_{11} > 0$, $c_{44} > 0$, $c_{11} > |c_{12}|$, $(c_{11} + 2c_{12}) > 0$, 零压下方晶体的广义弹性力学稳定性判据: $c_{44} > 0$, $c_{11} > |c_{12}|$, $(c_{11} + c_{12})c_{33} > 2c_{13}^2$ ^[35], 零压下对于三角晶系, 其弹性力学稳定性判据是: $c_{44} > 0$, $c_{11} > |c_{12}|$, $(c_{11} + c_{12})c_{33} > 2c_{13}^2$, $(c_{11} + c_{12})c_{44} - 2c_{14}^2 - 2c_{15}^2 > 0$ ^[32]. 表 3 列出了 Co₂(Hf _{x} Ta _{$1-x$}) 在不同结构下的弹性常数, 其弹性常数均满足上述判据, 这表示目前所研究的结构在弹性力学上均稳定.

表 2 Co₂Hf 和 Co₂Ta Laves 相的晶格常数 a 和 c 、体积 V 、钴的局域磁矩 M 、形成能 ΔH 、有无自旋极化状态下的能量差 ΔE ，及可利用的实验或模拟数据

Table 2. Lattice constants a , c , volume V , local magnetic moment M , formation energy ΔH , energy difference ΔE with and without spin polarization state, and available experimental or simulated data of Co₂Hf and Co₂Ta Laves phases.

体系	结构	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/(\text{\AA}^3\cdot\text{atom}^{-1})$	$M/(\mu_B\cdot\text{atom}^{-1})$	$\Delta H/(\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1})$	$\Delta E/(\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1})$	Refs.
Co ₂ Hf	C14	4.873	7.939	13.605	0.69 0.79	-0.3788	-0.017	Cal. ^[22] Cal. ^[34]
		4.870		13.615	0.76	-0.3752	-0.002	
	C15	4.824						
		4.909		13.945				
	C36	4.876	15.837	13.585	0.68 0.70 0.58	-0.3779	-0.007	
		4.816	15.650					
Co ₂ Ta	C14	4.766	7.750	12.703	0.33 0.68	-0.2378	-0.002	Exp. ^[13] Cal. ^[34]
		4.797	7.827	12.730				
	C15	4.759		12.702	0.40	-0.2442	-0.005	
		4.791		12.957				
	C36	4.760	15.529	12.698	0.39 0.41 0.27	-0.2447	-0.003	

表 3 Co₂Hf 和 Co₂Ta 的 C14, C15 和 C36 结构以及 Co₂(Ta_{1-x}Hf_x) 基态结构的弹性常数 c_{ij} (GPa), 其中, 结构部分, FM 和 PM 代表铁磁和顺磁态, 数字 156, 186 表示空间群

Table 3. Elastic constants c_{ij} (GPa) of C14, C15, C36Co₂Hf and Co₂Ta as well as Co₂(Ta_{1-x}Hf_x), where the structural part, FM and PM represent ferromagnetic and paramagnetic states, and the numbers 156, 186 represent the space group.

体系	结构	c_{11}	c_{33}	c_{44}	c_{12}	c_{13}	c_{66}, c_{14}^*	Refs.
Co ₂ Hf	C14-FM	274.14	332.76	81.86	86.14	126.48	94.00	Cal. ^[34]
	C14-PM	299.75	348.07	73.80	90.11	113.04	104.82	
	C15-FM	308.80		85.60	154.53			
	C15-PM	298.50		106.00	139.12			
	C15	270.20		85.50	117.50			
	C36-FM	308.11	293.50	80.53	121.99	113.90	93.06	
	C36-PM	329.08	343.58	81.90	120.83	117.89	104.12	
Co ₂ Ta	C14-FM	407.15	430.80	97.10	138.20	151.11	134.48	Cal. ^[34]
	C14-PM	442.04	421.53	89.27	167.32	137.34	137.36	
	C15-FM	357.11		141.47	137.90			
	C15-PM	395.37		151.94	165.32			
	C15	383.50		143.90	173.40			
	C36-FM	424.64	429.32	98.18	154.27	143.77	135.19	
	C36-PM	444.08	481.10	88.70	174.90	177.34	134.59	
Co ₂ Hf _{0.25} Ta _{0.75}	156-FM	390.67	383.02	80.43	153.72	146.41	-1.13	
Co ₂ Hf _{0.5} Ta _{0.5}	186-FM	358.36	362.80	84.35	132.40	126.78		
Co ₂ Hf _{0.75} Ta _{0.25}	156-FM	327.16	312.04	77.66	130.90	122.88	0.68	

*: c_{66} , c_{14} 数据列, 其中后3行时 c_{14} 数值, 其他行为 c_{66} 数值.

从表 3 可以明显看出, Co₂Hf 的弹性常数小于 Co₂Ta 的相应结果, 这暗示了 Co—Ta 的成键强于 Co—Hf 键. 不同磁态的弹性常数变化较大, 其主要原因是弹性常数对键长较为敏感, 而局域磁

性通常诱导了体系体积增大, 多数原子间的键长增大, 而个别键长减小, 使得组成的连续介质的原子键长变化呈现较大的各向异性.

为了进一步从晶格动力学方面研究 Co₂Hf 和

Co₂Ta 的稳定性, 图 2 描述了两种磁态下 3 种结构沿布里渊区高对称点的声子色散关系. 对于 C14, C15 和 C36 结构, 原胞中原子数 (N) 分别为 12, 6 和 24. 因此, 在由 3 个声学声子模和 $3N - 3$ 个光学模组成的声子谱中应该有 $3N$ 个声子模. 根据声子模与原子数的关系 ($3N$), 原子数较多的 C36 结构有较多的声子模 [36]. 在稳定的结构中, 声子无虚频. 虚频的存在通常表示结构中存在不稳定的振动模式, 通常代表结构的失稳性. 在图中曲线呈现类似频带的形状, 在所有高对称点上得到频率全为正的谱线, 没有发现负频, 表明 Co₂Hf, Co₂Ta 的 C14, C15, C36 相在不同磁态下结构均是动力学稳定的.

由于 Co₂Hf 和 Co₂Ta 两者之间稳定结构的差异, 在 Co₂Ta 基体中掺入不同浓度的 Hf 时, 会引发相变. 对于 C14, C15 和 C36 结构, 根据亚格点的不同, Hf 替代 Ta, 对比同一含量下的总能, 取能量最低结构. 图 3 给出了晶格参数和形成能随 Hf 浓度的变化, Hf 含量在 0.75—1 之间 c 发生了明显的递减, 这标志发生了相变, 结构从 C36 变为了 C14. 从图 3(b) 可以看出, 随着 Hf 含量的增加, Co₂(HfTa) 结构的形成能变得更负.

3.2 弹性性质

弹性常数是描述物质抵抗形变和应力的重要物理参数, 计算的弹性常数结合弹性理论, 可得到材料的体积模量、剪切模量、杨氏模量等弹性性质参数.

弹性常数 c_{11} 和 c_{33} 分别反映了 a 轴和 c 轴对单向压缩的阻力, c_{44} 和 c_{66} 分别代表 (100) 和 (001) 抗剪切变形的平面阻力 [37]. 对于 Co₂Hf 的 C14 结构、顺磁态的 C36 结构, 及铁磁 Co₂Ta 的 C14 和 C36 结构, $c_{11} < c_{33}$, 表明这些结构在 c 轴上抗击压缩的能力比 a 轴强. 对于 FM Co₂Hf 的 C36 结构、PM Co₂Ta 的 C14 结构, $c_{11} > c_{33}$, 表示这些结构在 a 轴上抗击压缩的能力比 c 轴强. Co₂Hf 的 C36 结构和 Co₂Ta 的 C14 结构, 考虑自旋极化对 a 轴和 c 轴对单向压缩的阻力有一定的影响. 利用 Voigt-Reuss-Hill 平均方法, 计算了体模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 和泊松比 ν , 结果如图 4 所示. 通常用 B/G 值 [38] 和泊松比 ν [39] 区分固体的延脆性, 关键参数 $B/G = 1.75$ ($\nu = 0.33$). 如图 4 所示, 所有结构的 B/G 值都略大于 1.75, 而 ν 值接近 0.3, 说明 Co₂Hf 和 Co₂Ta Laves 相具有本征脆性.

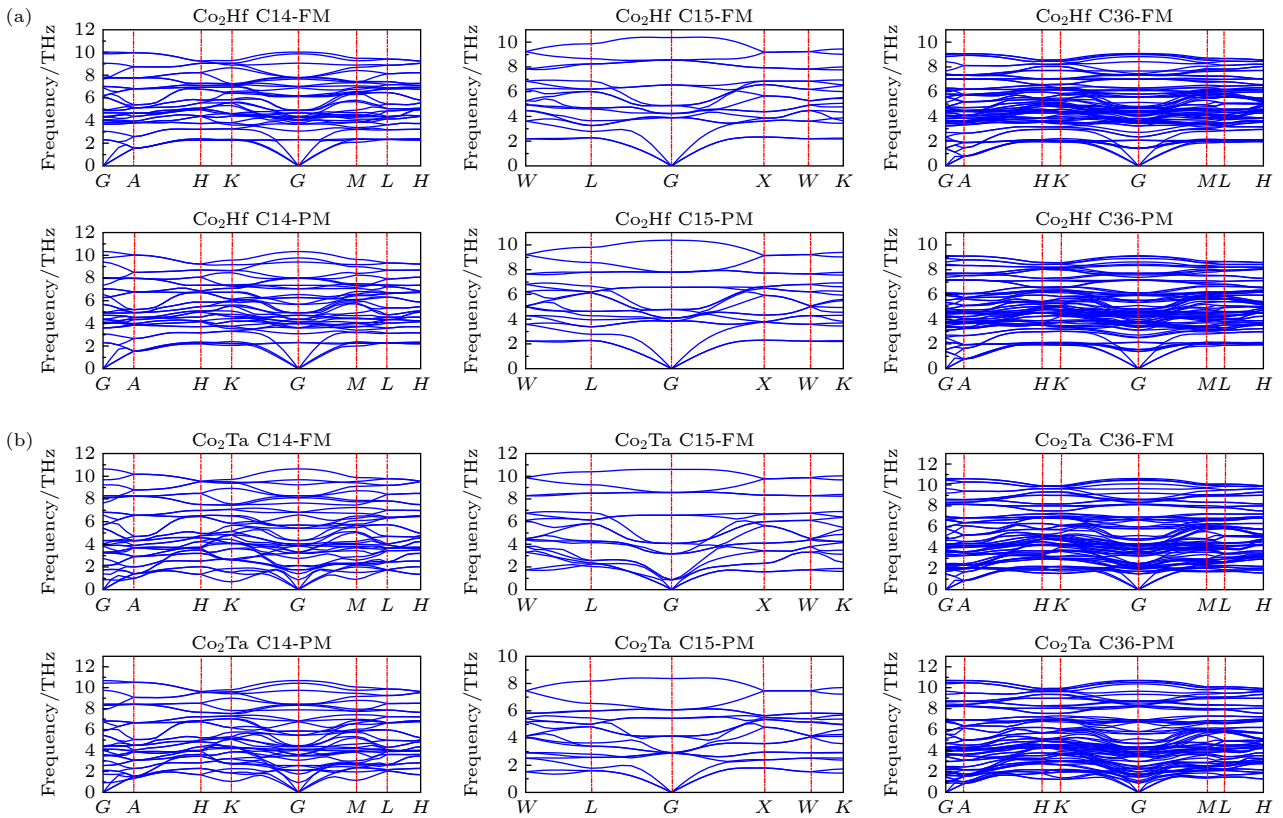


图 2 在 0 GPa 下 Co₂Hf (a) 和 Co₂Ta (b) Laves 相的 FM 态和 PM 态的声子色散曲线

Fig. 2. Phonon dispersion of Co₂Hf (a) and Co₂Ta (b) Laves phases with FM and PM at 0 GPa.

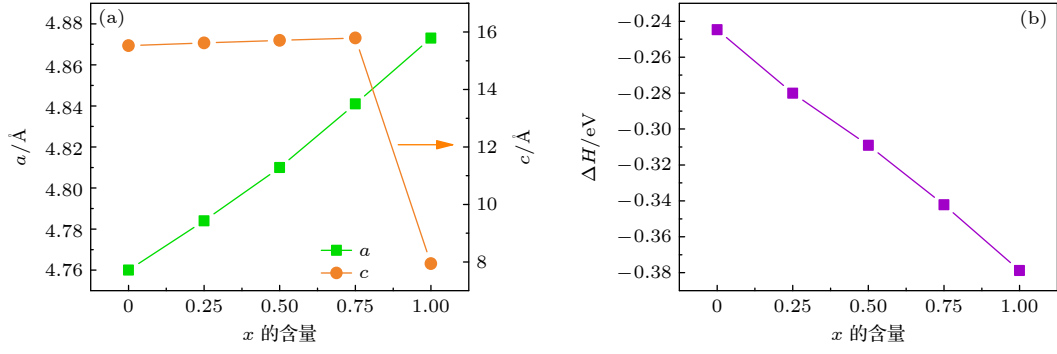

 图 3 $\text{Co}_2(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})$ 合金的晶格参数 (a) 和形成能 (b) 随 Hf 含量 x 的变化

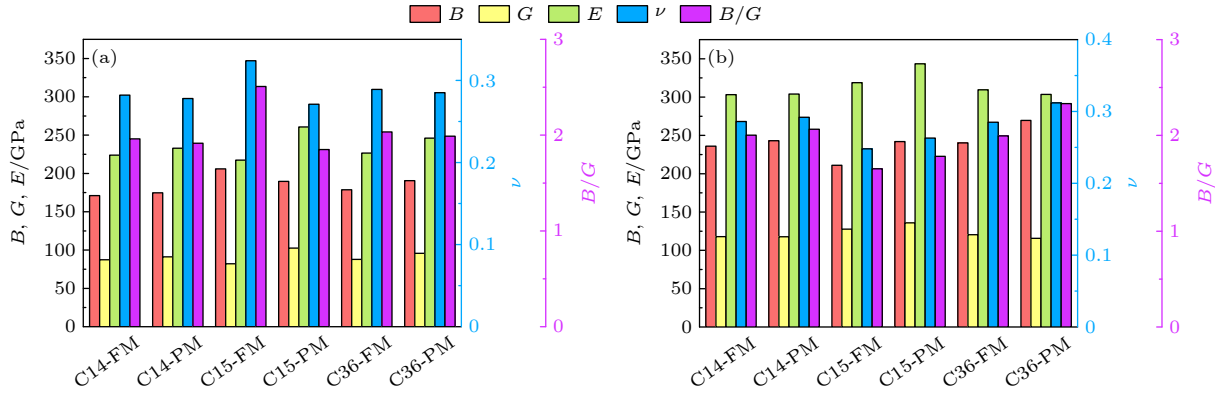
 Fig. 3. Lattice parameters (a) and formation energy (b) of $\text{Co}_2(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})$ alloys versus the Hf composition.

 图 4 Co_2Hf (a) 和 Co_2Ta (b) 的弹性模量、泊松比 (ν) 及 B/G 参数

 Fig. 4. Elastic modulus, Poisson's ratio (ν) and B/G for Co_2Hf (a) and Co_2Ta (b).

对于 Co_2HfTa 合金, $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}$, $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}$ 的 $c_{11} > c_{33}$, a 轴上抗击压缩的能力比 c 轴强. $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}$ 的 c_{11} 和 c_{33} 相差不大. 从图 5 可以看出, $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}$ 的体模量、剪切模量和杨氏模量均相对较大.

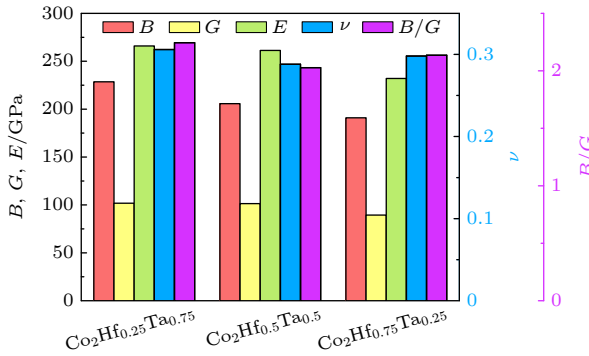
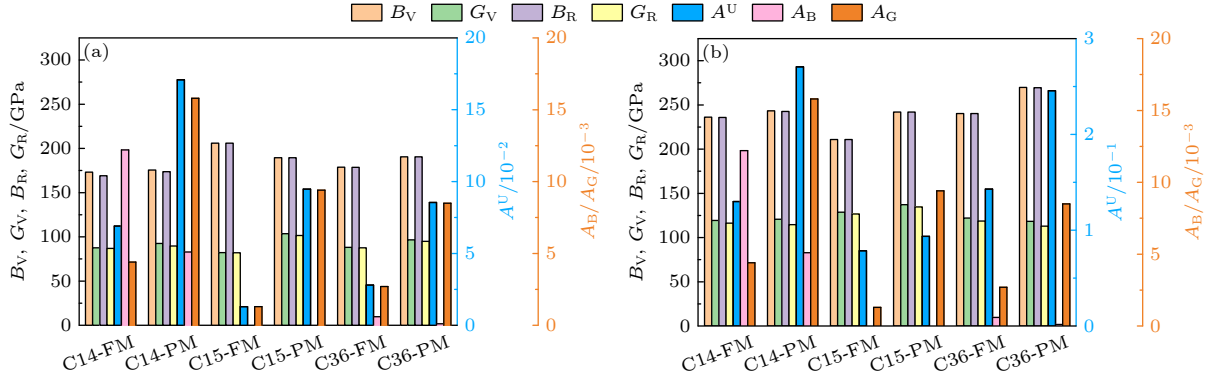
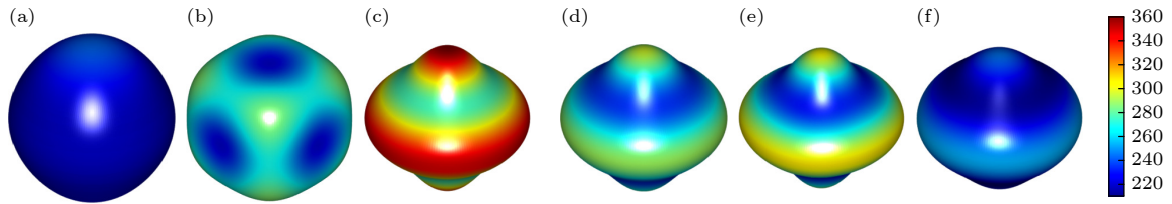

 图 5 $\text{Co}_2(\text{HfTa})$ 合金的弹性模量、泊松比 (ν) 和 B/G 参数

 Fig. 5. Elastic modulus, Poisson's ratio (ν) and B/G values of $\text{Co}_2(\text{HfTa})$ alloys.

根据 Ostoja-Starzewski 和 Ranganathan 提出的通用弹性各向异性参数 A^U [40] 和 Chung-Buessem

各向异性参数 [41], 量化了弹性各向异性程度. 用 Voigt 近似和 Reuss 近似得到的体模量和剪切模量分别为 B_V , G_V , B_R 和 G_R , 立方晶系的弹性模量公式为 $B_V = B_R = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$, $G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}$, $G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}$, 六方晶系的弹性模量为 $B_V = (1/9)[2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}]$, $G_V = (1/30)(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66})$, $B_R = C^2/(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13})$, $G_R = (5/2)(C^2C_{44}C_{66})/[3B_VC_{44}C_{66} + C^2(C_{44} + C_{66})]$, 其中 $C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2$. A^U 的表达式为: $A^U = 5(G_V/G_R) + (B_V/B_R) - 6$. Chung-Buessem 参数在压缩系数 A_B 和剪切系数 A_G 中的表达式为: $A_B = (B_V - B_R)/(B_V + B_R)$, $A_G = (G_V - G_R)/(G_V + G_R)$. $A^U = A_B = A_G = 0$ 表示该固体是一种弹性各向同性材料. 各向异性指标的偏差均反映了各向异性的程度, 偏差越大, 各向异性越强. 计算得到 Co_2Hf , Co_2Ta 的 Laves 相各向异性指标如图 6 所示. 所得的各向异性指数 A^U 表明, Co_2Hf 和 Co_2Ta 均是顺磁态 C14 结构的 A^U 值最大, FM-C15 的 A^U

图6 Co_2Hf (a) 和 Co_2Ta (b) 的弹性模量和各向异性因子 A^U , A_B 和 A_G Fig. 6. Elastic moduli and anisotropy factors A^U , A_B and A_G of Co_2Hf (a) and Co_2Ta (b).图7 $\text{Co}_2\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x$ 稳定结构的杨氏模量 (E) 的三维图 (颜色刻度值以 GPa 为单位) (a) 铁磁态 C14 相 Co_2Hf ; (b) 顺磁态 C15 相 Co_2Hf ; (c) 铁磁态 C36 相 Co_2Ta ; (d)–(f) 铁磁 C36 相 $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}$, $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}$, $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}$ Fig. 7. Anisotropy of Young's modulus (E) of $\text{Co}_2\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x$ along different crystalline directions: (a) Ferromagnetic C14 Co_2Hf ; (b) paramagnetic C15 Co_2Hf ; (c) ferromagnetic C36 Co_2Ta ; (d)–(f) ferromagnetic C36 $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}$, $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}$ and $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}$. The color scale is in GPa.

值最小. 因此, 顺磁态 C14 结构的弹性各向异性最强, 铁磁态的 C15 结构的弹性各向异性最低. 对于 Co_2Hf 和 Co_2Ta 的 C15 结构, $B_V = B_R$, 使得 $A_B = 0$, 表明其具有各向异性的抗压缩能力.

为了直观地展示弹性各向异性, 图7给出了三维杨氏模量随晶向的变化. 杨氏模量是描述固体材料抵抗形变能力的物理量, 对于各向同性系统, 曲面是球形, 而与球形形状的偏差反映了弹性各向异性的程度. 从图7可以看出, C14 构型的杨氏模量近似为球形, C15 呈曲边正方形, 而 C36 结构呈陀螺形, 铁磁态下的 C14 Co_2Hf 与其他结构相比, 各向同性性质明显, 且 C36 结构的 Co_2Ta 的顺磁态具有高的弹性各向异性, 这与图6各向异性参数 A^U 所示结果一致. 而在掺杂合金 $\text{Co}_2(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})$ 下, 铁磁态的 C36 结构 $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}$ 比 $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}$ 和 $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}$ 具有更强的弹性各向异性.

3.3 热物理性质

3.3.1 不同压强下热力学性质

正如前文讨论, 在顺磁态下, 钴的局域磁矩趋

近于零. 表明在高温下, 计算考虑非自旋极化是合理的. 因此, 下面所计算的高温下的热力学性质均采用了无自旋极化的结构. 在此之前, 通过计算得出 Co_2Hf 具有稳定的顺磁 C15 结构, 而 Co_2Ta 和 $\text{Co}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x)$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) 具有顺磁态的 C36 结构. 在准简谐近似下, 计算的热容 C_V 如图8所示, 同时也展示了热容随压强 (0—24 GPa) 的变化. 在温度 $T < 200$ K 时, C_V 增长迅速, 随着温度升高 ($T > 200$ K), C_V 增大变缓慢. 在高温时, C_V 逐渐收敛于一个特定值的倾向, 即热容的极值, 对应于杜隆-珀替定律常数.

图9展示了德拜温度 (θ_D) 随温度和压强的变化关系. 从图9可看出, θ_D 在温度范围 0—400 K 时近似为常数. 当温度一定时, θ_D 随着压强的增大而增大. 在零温零压下, C15 Co_2Hf 的 θ_D 为 352.5 K, C36 相 Co_2Ta 的 θ_D 为 404.48 K, $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}$ 的 θ_D 为 400.77 K, $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}$ 的 θ_D 为 406.39 K, $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}$ 的 θ_D 为 382.82 K, 因此, Hf 的加入可能对 Co_2HfTa 合金德拜温度的变化产生影响.

图10表明振动熵随温度单调递增和压强与振动熵负相关. 在特定温度和压强下, $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}$

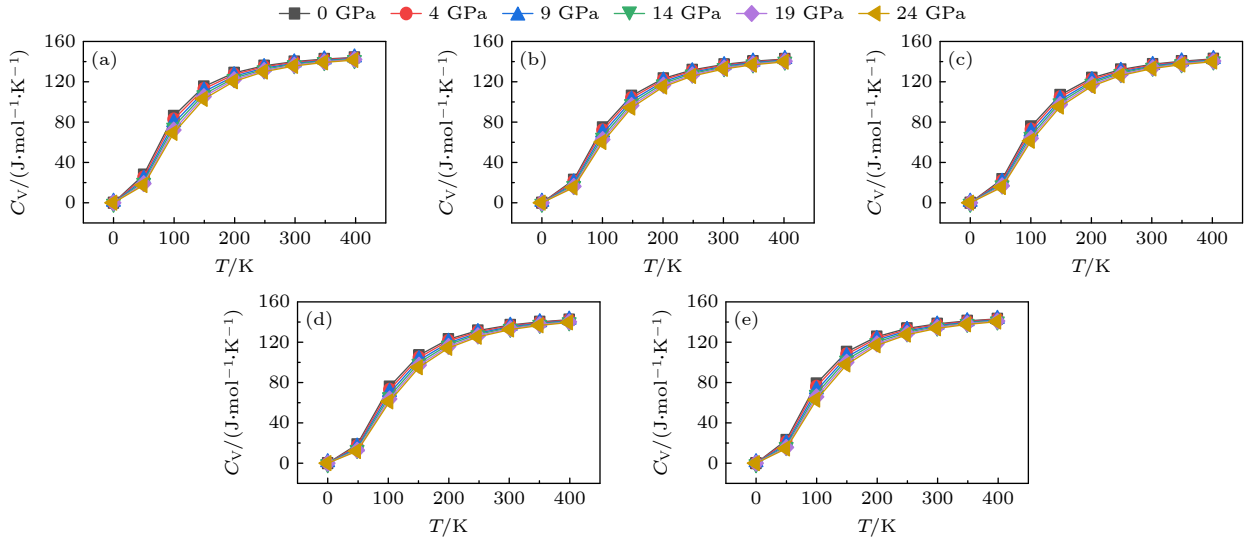


图 8 不同压强下热容随温度的变化 (a) C14-PM Co_2Hf ; (b) C36-PM Co_2Ta ; (c) C36-PM $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}$; (d) C36-PM $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}$; (e) C36-PM $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}$

Fig. 8. Heat capacity with temperature under different pressures: (a) C14-PM Co_2Hf ; (b) C36-PM Co_2Ta ; (c) C36-PM $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}$; (d) C36-PM $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}$; (e) C36-PM $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}$.

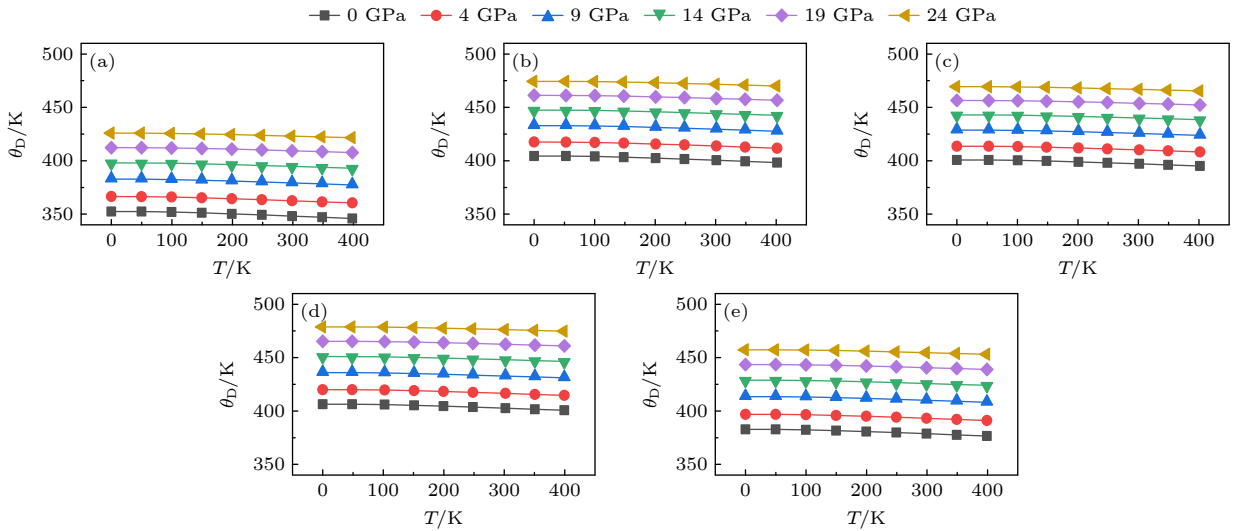


图 9 德拜温度与温度和压强的关系 (a) C15 Co_2Hf ; (b) C36 Co_2Ta ; (c) C36 $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}$; (d) C36 $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}$; (e) C36 $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}$

Fig. 9. Debye temperature versus temperature at finite pressure: (a) C15 Co_2Hf ; (b) C36 Co_2Ta ; (c) C36 $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}$; (d) C36 $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}$; (e) C36 $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}$.

振动熵最小, 而 C15 结构的 Co_2Hf 振动熵最大, 相应地, 在相同条件下, C15 结构的赫姆霍兹自由能有较大变化. 根据图 10(f), 自由能包括了振动熵和电子熵的贡献, 在 1000 K 时, C36 结构的 Co_2Hf (黑线) 对应自由能最小, 而 Co_2Ta -C14 (蓝线) 对应的自由能也最小. 这与 0 K 下计算的基态结构不同, 表明振动熵和电子熵对结构稳定性的影响非常显著, 即随着温度的升高, Co_2Hf 的稳定结构变为 C36, 而 Co_2Ta 的稳定结构变为 C14.

3.3.2 电子结构性质

图 11 给出 Co_2Ta 和 Co_2Hf 的总态密度 (DOS) 和分态密度 (PDOS). 可以看出两种合金的 Laves 相有非常相似的电子态密度分布. 在费米面附近, C15 的态密度相对最小, 但 C15 并不是基态结构, 也进一步说明了这 3 种结构具有相似的稳定性. 不同磁态下的电子态密度也较为相似 (未展示). C14 Co_2Hf 的 Co-3d 电子主要在 -3 — -2 eV 之间的价态区域贡献, 而 Co_2Ta 在 -3 — -2 eV 和 -1 — 0 eV 有明

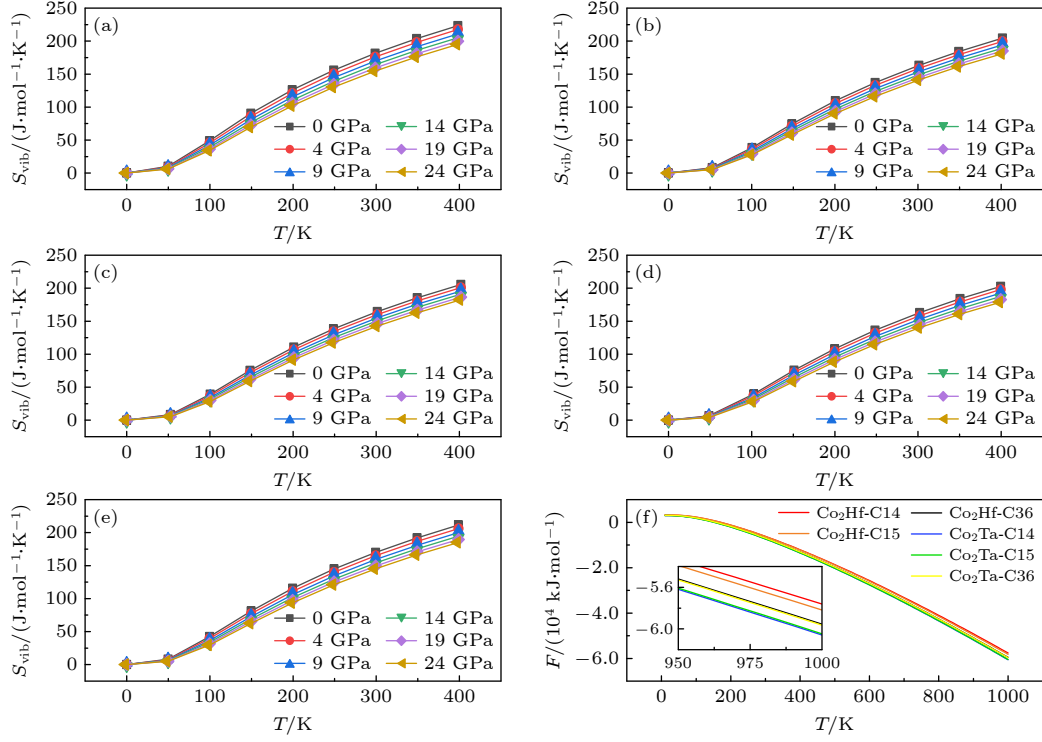


图 10 不同压强下, 振动熵与温度的变化关系, 其中 (a) C15 Co_2Hf ; (b) C36 Co_2Ta ; (c)–(e) C36 $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}$, $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}$, $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}$; (f) Co_2Hf 和 Co_2Ta 的自由能随温度的变化

Fig. 10. Vibrational entropy versus temperature under different pressures: (a) C15 Co_2Hf ; (b) C36 Co_2Ta ; (c)–(e) C36 $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}$, $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}$, $\text{Co}_2\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}$. (f) The free energy versus temperature for Co_2Hf and Co_2Ta .

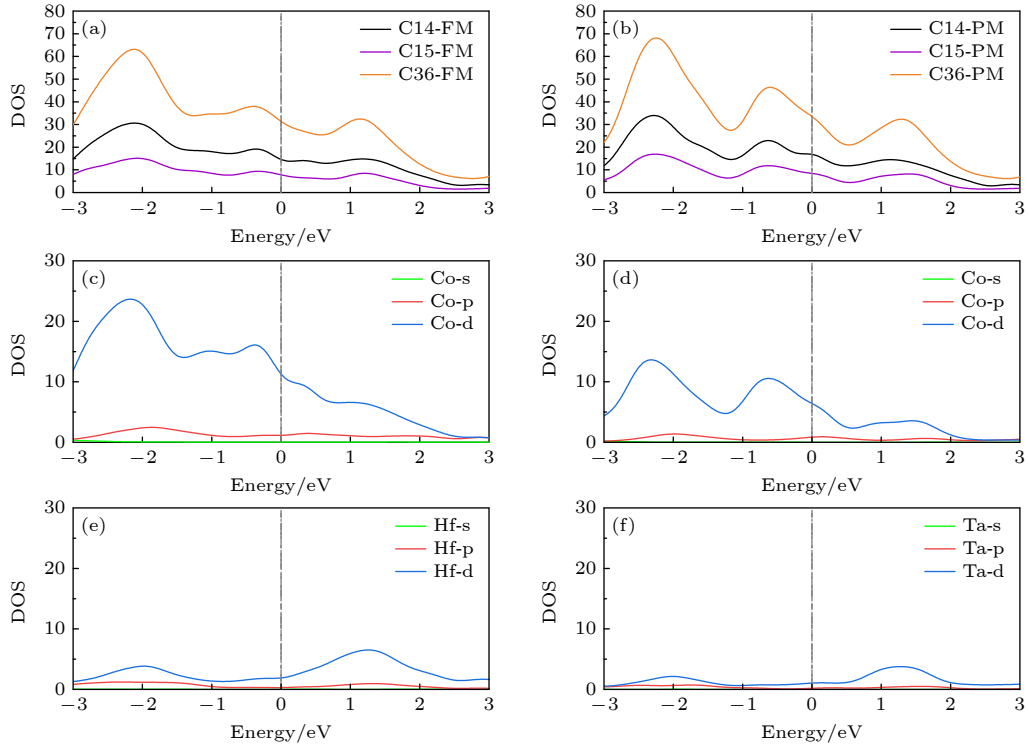


图 11 Co_2Hf 和 Co_2Ta 总态密度和分态密度 (垂直虚线表示费米能级) (a), (b) C14, C15, C36 相的 Co_2Hf 和 Co_2Ta 的总电子态密度; (c), (e) C14 相 Co_2Hf 的分态密度; (d), (f) C36 相 Co_2Ta 的分态密度

Fig. 11. Total density of states and partial density of states of Co_2Hf and Co_2Ta : (a), (b) The total electronic density of states of Co_2Hf and Co_2Ta in C14, C15 and C36 phases; (c), (e) the partial density of states of C14 phase Co_2Hf ; (d), (f) the partial density of states of C36 phase Co_2Ta . The vertical dotted line represents the Fermi level.

显的局域性. 对于 Co_2Ta , 在 -2 eV 附近, Co 3p 轨道和 Ta 5d 轨道出现杂化.

差分电荷密度图可以用来直观地展示晶体结构中原子之间的电荷转移以及在晶格间电荷重新分布. 从图 12 可以看出 Co 原子周围电荷密度的局域程度比 Hf/Ta 原子要强, 且展示了 d 电子的电子云分布的特征, Co 与 Hf 和 Co 的成键有一定的方向性, 呈现了共价键的特征.

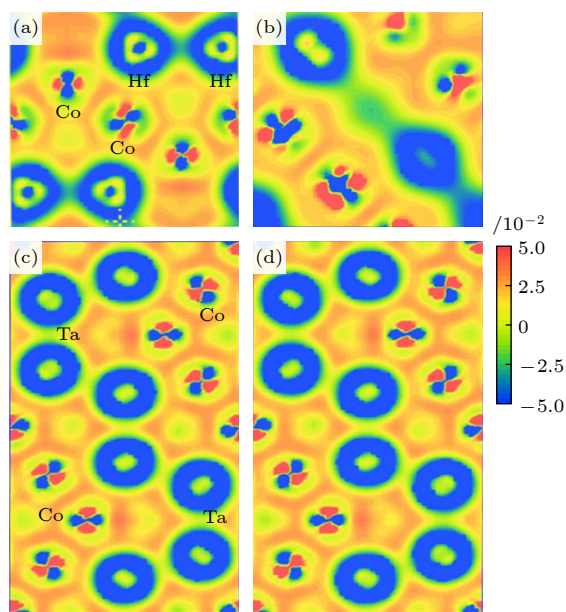


图 12 差分电荷密度图 (a) Co_2Hf 的 C14 结构 (1120) 面; (b) Co_2Hf 的 C15 结构的 (110) 面; (c), (d) 代表为铁磁和顺磁 Co_2Ta 的 C36 的 (1120) 面

Fig. 12. Differential charge density diagram: (a) C14-FM (1120) plane of C14 structure of Co_2Hf ; (b) C15-FM (110) plane of C15 structure of Co_2Hf ; (c), (d) the (1120) plane of C36 with ferromagnetic and paramagnetic Co_2Ta .

4 结 论

本文采用第一性原理方法, 研究了 $\text{Co}_2(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})$ 化合物的晶格常数、形成能、弹性性质、热力学性质和电子结构性质. 结果表明 Co_2Hf 的基态为铁磁 C14 结构, 而 Co_2Ta 的基态为铁磁 C36 结构. 振动熵和电子熵对结构稳定性有重要影响, 随着温度的增加, 自由能的计算表明 Co_2Hf 的相对稳定结构变为 C36, 而 Co_2Ta 变为 C14. 对于 $\text{Co}_2(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})$ 合金, 当 Hf 的含量在 75%—100% 之间基态结构发生了 C36-C14 的转变.

弹性常数的计算表明 $\text{Co}_2(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})$ 合金在 a 轴和 c 轴上抗击压缩的能力有差异, Co_2Hf 和

Co_2Ta Laves 相表现了本征脆性. $\text{Co}_2(\text{HfTa})$ 合金中不同组分的力学性能研究为合金设计提供了理论依据. 引入了通用参数 A^U 、Chung-Buessem 参数和三维杨氏模量图, 量化了 $\text{Co}_2(\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x})$ 弹性各向异性程度. 通过热容、德拜温度和振动熵分析, 发现 Co_2Hf 和 Co_2Ta Laves 相在高温下呈现出特定的热力学行为, 德拜温度在温度范围 0—400 K 时近似为常数, 振动熵随温度单调递增和压强与振动熵负相关. 电子态密度分析展示了 Co_2Ta 和 Co_2Hf 的 3 个 Laves 相有较为接近相稳定性, 差分电荷密度图揭示了 Co 原子具有较强的局域性和方向性.

参考文献

- [1] Schulze G E 1939 *Zeitschrift Für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie* **45** 849
- [2] Stein F, Leineweber A 2021 *J. Mater. Sci.* **56** 5321
- [3] Zhang S X, Liu S Y, Yan D L, Yu Q, Ren H T, Yu B, Li D J 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 117102 (in Chinese) [张硕鑫, 刘士余, 严达利, 余浅, 任海涛, 于彬, 李德军 2021 物理学报 **70** 117102]
- [4] Zhang Y, Fu H, He J, Xie J 2022 *J. Alloys Compd.* **891** 162016
- [5] Burzo E, Gratz E, Pop V 1993 *J. Magn. Magn. Mater.* **123** 159
- [6] Chen K C, Peterson E J, Thoma D J 2001 *Intermetallics* **9** 771
- [7] Chen K C, Chu F, Kotula P G, Thoma D 2001 *Intermetallics* **9** 785
- [8] Concas G, Congiu F, Belošević-Čavor J, Cekić B 2007 *Zeitschrift für Naturforschung A* **62** 452
- [9] Wang C, Chen X, Yang P, Zhang Q, Yang S, Lu Y, Guo Y, Liu X 2022 *J. Alloys Compd.* **925** 166723
- [10] Ooshima M, Tanaka K, Okamoto N L, Kishida K, Inui H 2010 *J. Alloys Compd.* **508** 71
- [11] Omori T, Oikawa K, Sato J, Ohnuma I, Kattner U R, Kainuma R, Ishida K 2013 *Intermetallics* **32** 274
- [12] Povstugar I, Choi P P, Neumeier S, Bauer A, Zenk C H, Göken M, Raabe D 2014 *Acta Mater.* **78** 78
- [13] Dragsdorf R, Foreing W 1962 *Acta Crystallogr.* **15** 531
- [14] Baheti V A, Roy S, Ravi R, Paul A 2013 *Intermetallics* **33** 87
- [15] Shinagawa K, Chinen H, Omori T, Oikawa K, Ohnuma I, Ishida K, Kainuma R 2014 *Intermetallics* **49** 87
- [16] Wang P, Koßmann J, Kattner U R, Palumbo M, Hammerschmidt T, Olson G B 2019 *Calphad* **64** 205
- [17] Zhou C, Guo C, Li C, Du Z 2019 *Calphad* **66** 101649
- [18] Asano S, Ishida S 1988 *J. Phys. F: Metal Phys.* **18** 501
- [19] Stein F, Palm M, Sauthoff G 2004 *Intermetallics* **12** 713
- [20] Von Keitz A, Sauthoff G 2002 *Intermetallics* **10** 497
- [21] Thoma D, Perepezko J 1995 *J. Alloys Compd.* **224** 330
- [22] Wang L, Kong Y, Oehring M, Song M, Pyczak F 2022 *J. Alloys Compd.* **906** 164261
- [23] Levy O, Hart G L, Curtarolo S 2010 *Acta Mater.* **58** 2887
- [24] Segall M, Lindan P J, Probert M A, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S, Payne M 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [25] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M I, Refson K, Payne M C 2005 *Z. Krist. -Cryst. Mater.* **220** 567
- [26] Perdew J P, Ruzsinszky A, Csonka G I, Vydrov O A,

- Scuseria G E, Constantin L A, Zhou X, Burke K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 136406
- [27] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [28] Pfrommer B G, Côté M, Louie S G, Cohen M L 1997 *J. Comput. Phys.* **131** 233
- [29] Wang Q, Li Q, Ding H, Tian F 2022 *Comput. Condens. Matter* **32** e00721
- [30] Sun Y, Zhou Y, Gurunathan R, Zhang J Y, Hu M, Liu W, Xu B, Snyder G J 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 8506
- [31] Wu R, Wang Y P, Shao L, Wang W, Tang B Y 2021 *Chin. J. Chem. Eng.* **40** 315
- [32] Gao J, Liu Q, Jiang C, Fan D, Zhang M, Liu F, Tang B 2022 *Chin. J. High Press. Phys.* **36** 051101
- [33] Jana A, Sridar S, Fries S G, Hammerschmidt T, Kumar K H 2020 *Intermetallics* **116** 106640
- [34] Chen S, Sun Y, Duan Y H, Huang B, Peng M J 2015 *J. Alloys Compd.* **630** 202
- [35] Özer T 2020 *Canadian J. Phys.* **98** 357
- [36] Cheng T M, Yu G L, Zhang X X 2022 *Physica B* **645** 414268
- [37] Xu Y, Cao Y, Hu C, Zhang C, Tian C, Alzoabi S, Santos N, Zhou S 2021 *Solid State Sci.* **115** 106580
- [38] Xu N, Chen Y, Chen S, Zhang W, Li S, Song R, Zhang J 2023 *J. Mater. Res. Technol.* **26** 4825
- [39] Jian Y, Huang Z, Xing J, Sun L, Liu Y, Gao P 2019 *Mater. Chem. Phys.* **221** 311
- [40] Ranganathan S I, Ostojia-Starzewski M 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 055504
- [41] Hong D, Zeng W, Liu F S, Tang B, Liu Q J 2019 *Physica B* **558** 100

Phase stability and thermo-physical properties of Laves-Co₂(HfTa) alloys

Ding Ning Ni Xiao-Dong[†] Tian Fu-Yang[‡]

(Institute for Applied Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(Received 20 January 2024; revised manuscript received 10 March 2024)

Abstract

There exists still the controversy over the stable structure of Laves-phase Co₂(HfTa) alloys with the C14, C15 or C36 structures. In this study, the stability, electronic and thermodynamic properties of Laves-phase Co₂(HfTa) are investigated. In order to fully understand the influence of magnetic state and temperature on phase stability, we systematically study the free energy change at finite temperature, elastic stability, and phonon dispersion. The low Curie temperature can be estimated, which suggests that the Co₂(HfTa) alloys possess the paramagnetic state in a wide temperature range. Results indicate that the lattice vibration and electronic excitation have an important effect on the phase stability. The ground state of Co₂Hf compound has a C14-type structure, while the ground state of Co₂Ta has a C36-type structure, without the effect of temperature. After doping Hf with different concentrations (0.25, 0.50, 0.75) into Co₂Ta, the most stable structure still possesses the C36-type structure. After considering the contribution of vibration entropy and electron entropy, the relatively stable structures of Co₂Hf and Co₂Ta undergo the C36 and C14 phase transition, respectively. In addition, the thermodynamic properties, including Debye temperature, heat capacity, and vibration entropy, which vary with pressure and temperature, are studied. The electronic properties of Co₂Hf and Co₂Ta compounds are analyzed by the charge difference and density of states. The similar electronic density of states between different phases suggest that the Lave phases have the similar stability. The Hf-Co bonding with a certain direction is revealed. Our results are of great significance in understanding the structure and properties of Co₂Hf and Co₂Ta compounds.

Keywords: Co₂(HfTa), Laves phase stability, thermo-physical properties, first-principles calculation

PACS: 61.66.Dk, 64.60.-i, 63.20.dk

DOI: 10.7498/aps.73.20240143

[†] Corresponding author. E-mail: nixd@ustb.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: fuyang@ustb.edu.cn



Laves- $\text{Co}_2(\text{Hf Ta})$ 合金的相稳定性及热物性

丁宁 倪晓东 田付阳

Phase stability and thermo-physical properties of Laves- $\text{Co}_2(\text{Hf Ta})$ alloys

Ding Ning Ni Xiao-Dong Tian Fu-Yang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 126102 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240143

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240143>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

第一性原理计算研究 γ' - $\text{Co}_3(\text{V}, \text{M})$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Ta}$) 相的结构稳定性、力学和热力学性质

First principles study on structural stability, mechanical, and thermodynamic properties of γ' - $\text{Co}_3(\text{V}, \text{M})$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Ta}$) phase

物理学报. 2024, 73(8): 086104 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231755>

Co和Ni过量影响 Co_2NiGa 合金晶体结构及相稳定性的第一性原理研究

First-principles study of Co and Ni excess effects on crystal structure and phase stability of Co_2NiGa alloy

物理学报. 2023, 72(15): 156301 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230626>

磁无序及合金化效应影响 Co_2CrZ ($\text{Z} = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) 合金相稳定性和弹性常数的第一性原理研究

First-principles study of magnetic disordering and alloying effects on phase stability and elastic constants of Co_2CrZ ($\text{Z} = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) alloys

物理学报. 2022, 71(10): 106201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212254>

三元Nb系和Ta系硼碳化物稳定性和物理性能的第一性原理研究

First-principles calculations of stabilities and physical properties of ternary niobium borocarbides and tantalum borocarbides

物理学报. 2020, 69(11): 116201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200234>

$\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x\text{C}$ 和 $\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ 固溶体的结构稳定性和力学性质的第一性原理研究

First-principles study of structural stability and mechanical properties of $\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x\text{C}$ and $\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ solid solutions

物理学报. 2021, 70(11): 117102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210191>

外加电磁场下周期性体系的第一性原理计算方法

First-principles calculation method for periodic system under external electromagnetic field

物理学报. 2023, 72(23): 237102 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231313>