

Sc<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>合金固溶和V<sub>2x</sub>Fe<sub>2(1-x)</sub>Zr有序-无序转变的理论预测

蒋永林 何长春 杨小宝

Theoretical prediction of solution in Sc<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub> and order-disorder transitions in V<sub>2x</sub>Fe<sub>2(1-x)</sub>Zr

Jiang Yong-Lin He Chang-Chun Yang Xiao-Bao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 213601 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210998

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210998>

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

Fe基体中包含Cu团簇的Fe-Cu二元体系在升温过程中结构变化的原子尺度计算

Atomic-scale simulation study of structural changes of Fe-Cu binary system containing Cu clusters embedded in the Fe matrix during heating

物理学报. 2017, 66(8): 086301 <https://doi.org/10.7498/aps.66.086301>

取向相关的Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>外延薄膜的相图和介电性能

Phase diagram and dielectric properties of orientation-dependent PbZr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>O<sub>3</sub> epitaxial films

物理学报. 2021, 70(12): 127701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202164>

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>

铀在Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>烧绿石中的固容量及重离子辐照效应

Solubility and ion-irradiation effects of uranium in Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlore

物理学报. 2018, 67(19): 192801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181204>

Co<sub>2</sub>-基Heusler合金Co<sub>2</sub>FeAl<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> (x = 0.25, x = 0.5, x = 0.75)的结构、电子结构及热电特性的第一性原理研究

First-principles study of structure, electronic structure and thermoelectric properties for Co<sub>2</sub>-based Heusler alloys Co<sub>2</sub>FeAl<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> (x = 0.25, x = 0.5, x = 0.75)

物理学报. 2019, 68(4): 046101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181641>

层数变化对堆叠生长的MoS<sub>2(1-x)</sub>Se<sub>2x</sub>电子结构的影响

Effect of layer variation on the electronic structure of stacked MoS<sub>2(1-x)</sub>Se<sub>2x</sub> alloy

物理学报. 2018, 67(24): 240601 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181494>

# Sc<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub> 合金固溶和 V<sub>2x</sub>Fe<sub>2(1-x)</sub>Zr 有序-无序转变的理论预测\*

蒋永林 何长春 杨小宝<sup>†</sup>

(华南理工大学物理与光电学院, 广州 510640)

(2021 年 5 月 26 日收到; 2021 年 7 月 1 日收到修改稿)

合金化是增加材料结构和性能多样性的重要手段. 本文先从考虑最近邻相互作用的 Ising 模型出发, 通过铁磁耦合研究二元合金的低温相分离、高温固溶体系, 通过反铁磁耦合研究低温有序固溶、高温无序体系. 以储氢合金中的 Laves 相 V<sub>2x</sub>Fe<sub>2(1-x)</sub>Zr 和 Sc<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub> 材料为例, 采用基于结构识别的高通量第一原理计算, 考虑结构简并度对配分函数的贡献, 可以对合金材料进行有限温度下的理论预测. 先通过第一原理计算得到基态 (零温下) 形成能, 形成能大于零的体系 Sc<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub> 在低温下相分离, 根据自由能符号确定合金固溶的临界温度; 形成能小于零的体系 V<sub>2x</sub>Fe<sub>2(1-x)</sub>Zr 在低温下倾向于形成有序相, 根据比热的计算可以确定体系出现有序-无序转变的临界温度. 其中, 高通量第一原理计算和对应的结构简并度统计可以通过我们课题组发布的程序 SAGAR (structures of alloy generation and recognition) 实现.

**关键词:** 合金, 结构搜索, 固溶温度, 相图**PACS:** 36.40.-c, 31.15.A-, 71.15.Pd**DOI:** 10.7498/aps.70.20210998

## 1 引言

材料的结构特性和宏观性能取决于材料的元素种类和原子分布<sup>[1,2]</sup>. 借助基于密度泛函理论的第一原理计算方法, 可以在微观原子层面理解材料宏观性能, 对未知材料的合成开发做出合理的判断和预测. 对于周期性有序晶体结构或者呈过渡态形式的非晶态团簇结构, 结合全局优化算法和第一性原理计算的材料设计发展迅速, 成功预测到了各种具有新颖性质的结构, 并被后续实验确认<sup>[3]</sup>. 采用群体智能算法的 CALYPSO<sup>[4]</sup> 和 USPEX<sup>[5]</sup> 被广泛应用于稳定结构的全局优化, 尤其在高压条件下的结构演化. 另外, 随机搜索从头算方法 (*ab initio* random structure searching algorithm)<sup>[6]</sup> 在材料

预测中发现了一系列的新颖结构.

合金材料, 从一般的二、三元合金到现阶段的多元高熵合金, 如根据结构特性和功能属性划分的 Heusler 合金、Laves 相合金、磁性合金和高温合金等, 由于在性能上具备多种优良特性, 引起了实验和理论工作者的广泛关注<sup>[7-10]</sup>. 为了描述合金材料结构和稳定性的关联, 通常可以采用集团展开方法<sup>[11]</sup> 构造体系的模型哈密顿量, 通过参数拟合来提高计算速度并保持较高的精度, 而相互作用参数的选择对预测未知的基态结构有重要影响<sup>[12]</sup>. 在完成总能拟合后, 通过蒙特卡罗模拟可以对不同浓度、温度的结构演化进行系统研究<sup>[13]</sup>. 在高温极限下, 无序固溶结构可以通过特征准随机结构 (special quasi-random structure, SQS) 方法<sup>[14]</sup> 构造, 考虑混合熵的贡献, 可以计算体系自由能随

\* 广东省重点研究发展项目 (批准号: 2020B010183001) 和广东省计算科学与材料设计重点实验室 (批准号: 2019B030301001) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: [scxbyang@scut.edu.cn](mailto:scxbyang@scut.edu.cn)

温度的变化<sup>[15]</sup>.

在储氢合金中,通过对组分的调节可以调控合金和氢的相互作用,设计理想的储氢材料.其中,ZrFe<sub>2</sub>和YFe<sub>2</sub>合金是典型的Laves相结构,在过渡族储氢合金中是研究较多的AB<sub>2</sub>型体系,可以通过变换A,B位置的元素来调节合金的氢结合和脱吸附能力,也可以通过引入异类原子的方式实现对其储氢性能的改善.例如文献<sup>[16]</sup>构造了不同组分比的ZrFe<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>(x=0.2,0.4,0.6,0.8)三元合金以探究其氢化能力,讨论了Y<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>准二元合金<sup>[17]</sup>的磁性和结构转变,以及评估了呈立方晶格的Y-M-Fe-Al(M=Zr,Ti,V)<sup>[18]</sup>四元合金的储氢性能.在合金形成过程中,由于不同元素间相互作用较弱时,体系可能是相分离结构,随着温度升高,构型熵的贡献导致自由能降低,使得体系出现固溶结构;而不同元素间相互作用较强时,体系可能自发形成固溶的有序结构,随着温度的升高,体系出现有序-无序转变.然而,如何快速判断体系能否形成合金以及合金中的原子分布是否有序,在大规模材料筛选中仍有一定的难度.比如,基于集团展开方法,需要先对给定的材料进行第一原理计算和参数拟合,然后采用蒙特卡罗方法模拟相变;而特征准随机结构对有限温度的自由能计算会带来较大的误差.

目前,高通量计算已成为加速材料发现的有用工具,在光伏太阳能吸收材料、光电化学电池、半导体发光二极管、透明导电材料等材料设计中取得了重要的进展<sup>[19]</sup>.值得注意的是,当组分浓度固定时,具体的原子分布对材料性能也有重要的影响.在我们之前的工作中,通过结构识别<sup>[20]</sup>可以得到给定组分下的可能不等价结构,预测了具有优异性能的低维纳米结构<sup>[21,22]</sup>.本文通过基于结构识别的高通量第一原理计算,考虑合金中构型熵的贡献,研究体系自由能、比热随温度的变化,实现快速判断合金是否存在固溶相:对于低温可固溶的体系,给出有序-无序转变温度随原子配比的变化;对于低温相分离结构,研究给定原子配比时,获得固溶相的最低温度.

## 2 计算方法

本研究所用Laves相原胞结构为三角晶型,如图1(a)所示.从原胞出发,可以生成不同体积的超

胞:给定体积的超胞,存在大量不同形状的情况;给定体积、形状的超胞,存在大量可能的结构.我们课题组开发了相关程序SAGAR(structures of alloy generation and recognition)[网页版地址:<http://sagar.compphys.cn/sagar>],可以得到给定体积下所有不等价超胞<sup>[23]</sup>,根据结构编码方法<sup>[24]</sup>,可以得到所有不等价结构以及对应简并度.例如,图1(b)和图1(c)是V<sub>2x</sub>Fe<sub>2(1-x)</sub>Zr的2倍和4倍超胞,图1(e)–(k)是通过图1(d)的Sc<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>原胞变成4倍超胞的所有可能形状.对于给定的超胞,可能的准二元合金结构数目如表1所列.

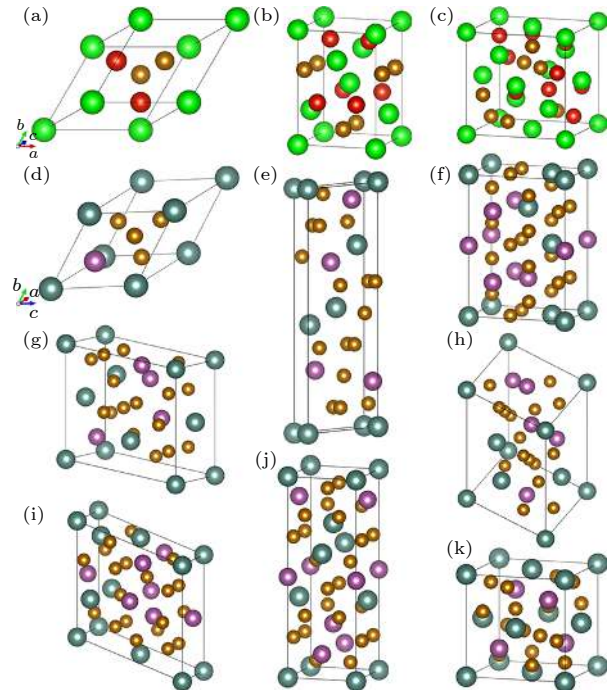


图1 取代含量为半数时的一种构型下,V<sub>2x</sub>Fe<sub>2(1-x)</sub>Zr的(a)原胞结构和体积扩大为原胞(b)2倍、(c)4倍时对应的晶格;Sc<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>合金体系的(d)原胞结构和(e)–(f)体积扩大为原胞4倍时对应的7种晶格(红色、绿色、黄色、青色和紫色小球分别代表V,Zr,Fe,Y和Sc原子)

Fig. 1. Lattices of V<sub>2x</sub>Fe<sub>2(1-x)</sub>Zr (a) primitive cell and corresponding to volumes expanded respectively from primitive cell by (b) 2 times, (c) 4 times under a half of replacement content. (d) Primitive cell structure of Sc<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub> alloys system and (e)–(f) the 7 kinds of lattices with 4 times volume of that of primitive one (red, green, yellow cyan and purple sphere represent respectively V, Zr, Fe, Y and Sc atom).

在获得可能的原子分布后,体系总能的计算采用VASP(vienna *ab initio* simulation package)<sup>[25,26]</sup>程序包完成.交换关联函数采用广义梯度近似下Perdew-Burke-Ernzerhof泛函<sup>[27,28]</sup>.经测试,平面

表 1 利用 SAGAR 对图 1 所示两种合金在不同晶格下生成的所有不等价结构数目

Table 1. Numbers of all nonequivalent structures from different lattices created by using SAGAR for the two kinds of alloy system shown as Fig. 1.

晶型	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)	(j)	(k)
结构数	5	28	531	3	43	34	43	21	34	30	16

波截断能和能量收敛阈值分别设置为 450 eV 和 0.001 eV/Å,  $K$  空间网格划分采用 Monkhorst-Pack 方法自动生成, 并保证  $K$  点的采样间隔小于  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$ .

对于型如  $A_x B_{1-x} M$  的准二元合金, 形成能 ( $E$ ) 计算公式如下<sup>[29]</sup>:

$$E = E_t - x_A \times E_{AM} - (1 - x_{AM}) \times E_{BM}, \quad (1)$$

式中  $E_t$  是合金体系总能量,  $x_A$  是体系中  $A$  组元的取代含量,  $E_{AM}$  和  $E_{BM}$  分别对应两端纯二元相总能量.

根据形成能和结构简并度, 体系配分的函数可表示为

$$Z = \sum \Omega e^{-\beta E}, \quad (2)$$

式中  $\Omega$  是形成能为  $E$  的体系所对应的简并度, 参数  $\beta = 1/(kT)$ ,  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  为玻尔兹曼常数, 自由能与配分函数的关系为<sup>[30]</sup>

$$F = -kT \log Z. \quad (3)$$

体系总能量是对应所有可能微观状态能量的平均:

$$\bar{E} = \frac{\sum E e^{-\beta E_s}}{\sum e^{-\beta E_s}}. \quad (4)$$

体系热容为

$$C_v = \frac{\overline{(E - \bar{E})^2}}{kT^2}. \quad (5)$$

### 3 结果与讨论

先采用考虑最近邻相互作用的 Ising 模型讨论两类典型情况: 1) 低温相分离, 高温固溶; 2) 低温有序固溶, 高温无序. 通过高通量第一原理计算, 发现  $\text{Sc}_x \text{Y}_{1-x} \text{Fe}_2$  属于第一类情况, 可以确定固溶温度随组分变化;  $\text{V}_{2x} \text{Fe}_{2(1-x)} \text{Zr}$  属于第二类情况, 有序-无序转变温度同样依赖体系组分.

#### 3.1 合金模型

二元合金固溶的定性行为可以采用考虑最近邻原子相互作用能的 Ising 模型<sup>[31,32]</sup>:

$$E = -J \sum s_i s_j, \quad J = J_{AA} + J_{BB} - 2J_{AB}, \quad (6)$$

式中  $s_i = \pm 1$  分别表示  $A, B$  两类原子;  $J_{AA}, J_{BB}$  和  $J_{AB}$  分别为同种元素和不同元素直接的相互作用,  $J$  的正负值分别对应低温相分离和低温有序固溶情况.

选择包含 16 个格点的二维正方晶格, 通过结构遍历得到系统所有状态的能量和结构简并度, 可以计算体系的配分函数. 当  $J = 1$  时, 所有  $A_x B_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) 结构的能量都是大于零的, 在温度较低时, 体系自由能大于相分离的情况 (相分离时  $F = 0$ ), 随着温度的升高, 给定组分体系的自由能将由正转负, 如图 2(a) 所示, 表明体系将过渡到较高温下的固溶状态, 所处温度即为各组分互溶的临界温度; 随着浓度的增加, 临界温度先升高后降低, 如图 2(b) 所示. 当  $J = -1$  时, 所有  $A_x B_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) 结构的能量都小于零, 体系的固溶是放热反应; 图 2(c) 分别给出了模型计算的不同浓度体系热容随温度的变化, 其中比热峰的位置对应有序-无序转变的临界温度, 低温下体系处于有序稳定状态, 温度超过临界温度对应无序分布状态; 而取代浓度处于半数的时候对应最高的热容峰, 与实验上测试所得二元相图类似, 中部偏下区域对应有序稳定相区而外围则对应分散无序区域, 相变温度随浓度变化曲线如图 2(d) 所示.

#### 3.2 $\text{Sc}_x \text{Y}_{1-x} \text{Fe}_2$ 固溶曲线

在实验研究中, 可以通过在  $\text{YFe}_2$  体系中掺入 Sc 得到准二元合金  $\text{Sc}_x \text{Y}_{1-x} \text{Fe}_2$ . 通过 SAGAR 程序, 得到 4 倍体积下 7 个不等价超胞 (如图 1 所示), 每个超胞分别有 43, 34, 43, 30, 21, 34, 16 种不等价结构, 对应不同的原子分布. 对于  $\text{Sc}_x \text{Y}_{1-x} \text{Fe}_2$  体系, 结构的形成能都是大于零的, 属于低温相分离而高温固溶体系, 随着温度升高, 构型熵对自由能的贡献增大, 实现晶格间原子的互溶. 在结构 (k) 的超胞中, 不同浓度体系的自由能符号随温度变化如图 3(a) 所示, 对应浓度为 1/8 的体系最先出现固溶, 而浓度为 1/2 的体系固溶临界温度最高. 如图 3(b) 所示, 在 1/8 浓度下不同形状的超胞自由能



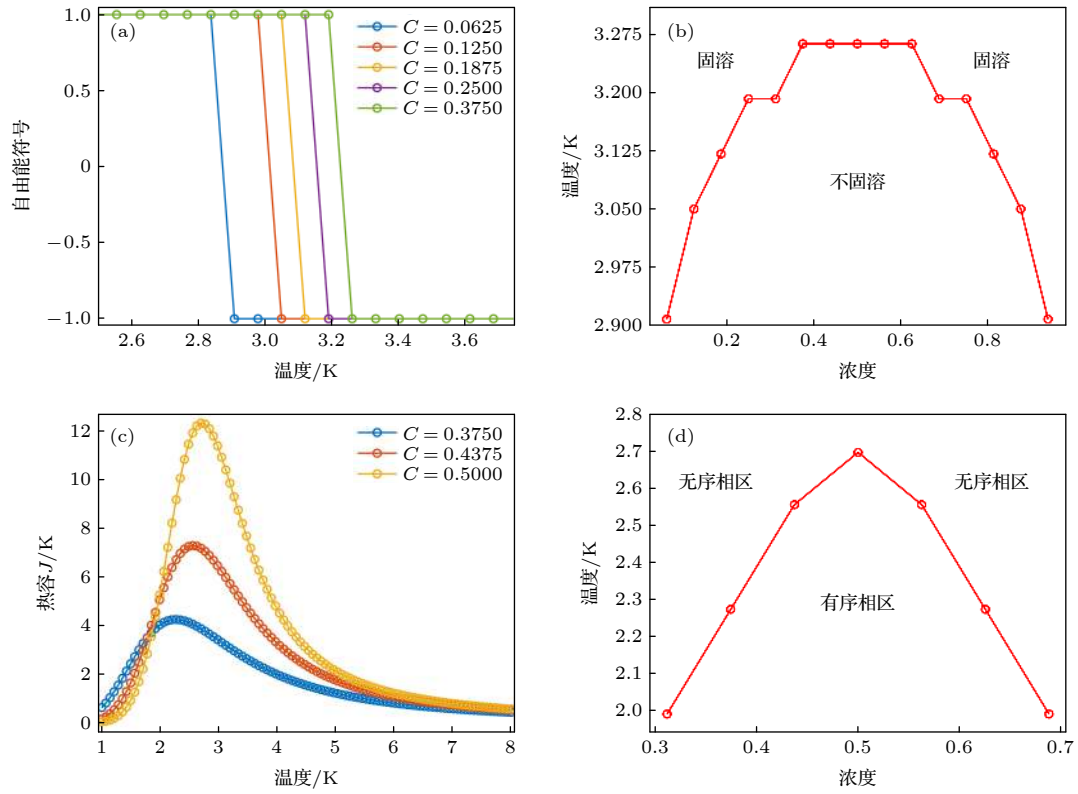


图 2 根据 Ining 模型拟合结果得出的体系 (a) 自由能符号; (c) 热容; (b), (d) 相转变温度

Fig. 2. Systems obtained according to the fitting results of Ining model: (a) Free energy signal; (c) heat capacity; (b), (d) phase transition temperature.

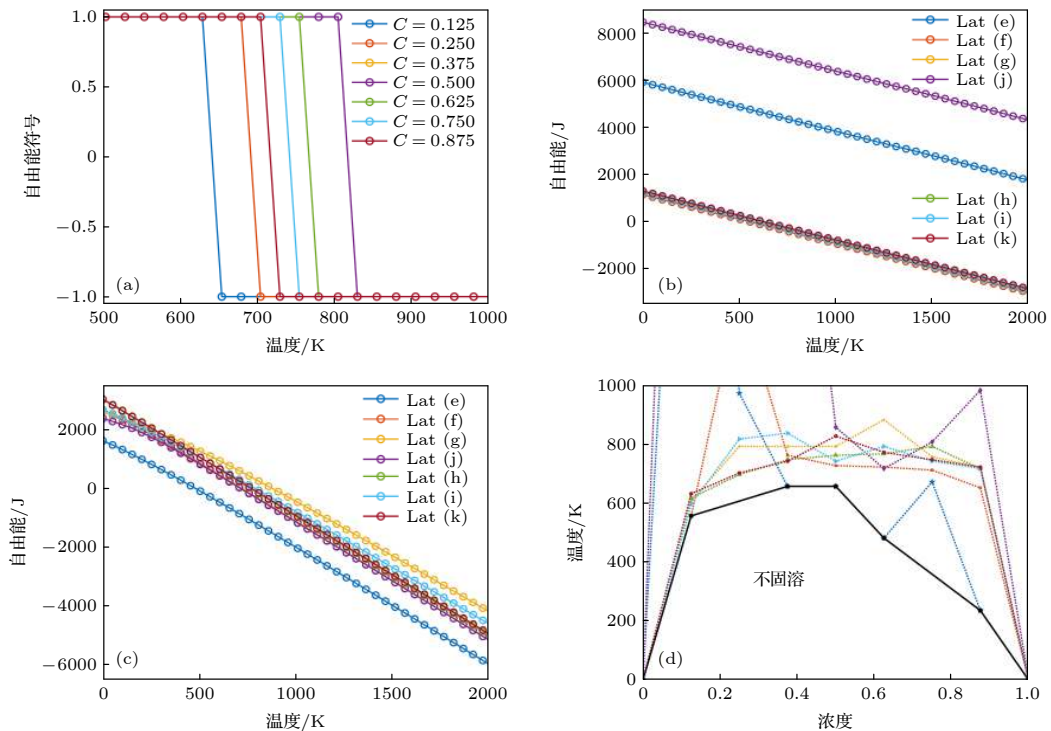


图 3 (a)  $\text{Sc}_x\text{Y}_{1-x}\text{Fe}_2$  体系立方晶格中不同取代浓度下随温度变化的自由能符号; (b) 1/8 和 (c) 5/8 取代浓度下不同晶格结构随温度变化的自由能; (d)  $\text{Sc}_x\text{Y}_{1-x}\text{Fe}_2$  体系温度-浓度相图

Fig. 3. (a) Free energy signal induced by temperature under different replacement concentration in  $\text{Sc}_x\text{Y}_{1-x}\text{Fe}_2$  cubic structure. Free energy versus temperature for different crystal structures at (b) 1/8 and (c) 5/8 replacement concentration, respectively. (d) Temperature-concentration phase diagram of  $\text{Sc}_x\text{Y}_{1-x}\text{Fe}_2$  alloy system.

随温度升高均出现不同程度的下降, 其中超胞  $k$  最先达到 0, 对应的临界温度在 400 K 附近; 在 5/8 浓度下, 超胞  $e$  最先达到 0, 对应的临界温度在 450 K 附近 (如图 3(c) 所示). 考虑不同超胞的情况, 在同一浓度下选择最低的临界温度, 得到固溶曲线随浓度的变化, 如图 3(d) 所示. 体系自由能的降低来自构型熵的贡献, 而不同形状的超胞对应的结构多重度不同, 也将影响体系的固溶温度. 在周期性边界条件下, 特定形状的超胞无法包含能量较低的结构, 导致体系自由能升高而高估体系的固溶温度. 因此, 在同一浓度下选择可能的超胞中临界温度最低值是合理的.

### 3.3 $V_{2x}Fe_{2(1-x)}Zr$ 体系有序-无序转变

对于  $V_{2x}Fe_{2(1-x)}Zr$  合金体系, 结构的形成能都是小于零的, 在此基础上可进一步探讨该体系中有序-无序转变所依赖的温度和浓度关系, 以及在对应极值处热容与温度的关系. 以体积分别为原胞 2 倍和 4 倍的四方晶胞和立方惯胞为参考对象进行探讨, 分别对应 28 和 531 种不等价结构. 如图 4(a) 所示, 这两类超胞给出了相似的结果, 其中对应

3 个有序相分别是  $V_{0.5}Fe_{1.5}Zr$ ,  $VFeZr$ ,  $V_{1.5}Fe_{0.5}Zr$ . 本文考察了这些有序相附近的浓度, 可以看到: 浓度是 1/4 时, 比热峰比相邻浓度的要高出一倍; 浓度是 1/2 时, 比热峰比相邻浓度的要高 70%; 浓度是 3/4 时, 比热峰达到相邻浓度的 4 倍. 类比图 2 中模型计算的结果, 可以确认这 3 个有序相, 发现  $V_{0.5}Fe_{1.5}Zr$  和  $V_{1.5}Fe_{0.5}Zr$  的有序-无序转变温度在 105.9 K 和 89.8 K 附近, 而  $VFeZr$  的转变温度在 57.5 K 附近. 如果实验中材料制备的温度超过转变温度, 体系对应的原子分布将是无序的. 体系的有序-无序转变来自于形成能和构型熵的竞争. 在低温时, 自由能贡献主要来自于形成能, 因而有序相更稳定; 随着温度的升高, 构型熵对自由能的贡献逐渐变大, 结构多重度低的有序相将不再稳定, 体系进入无序分布. 当体系浓度为 1/4, 1/2, 3/4 时, 体系出现“完整”的有序相, 发生有序-无序转变时, 体系序参量变化最大, 对应的比热峰相对比较高; 当体系浓度不是 1/4, 1/2, 3/4 时, 体系无法对应“完整”的有序相, 体系初始的有序度不高, 相变对应的参量变化较小, 因而对应的比热峰将变低.

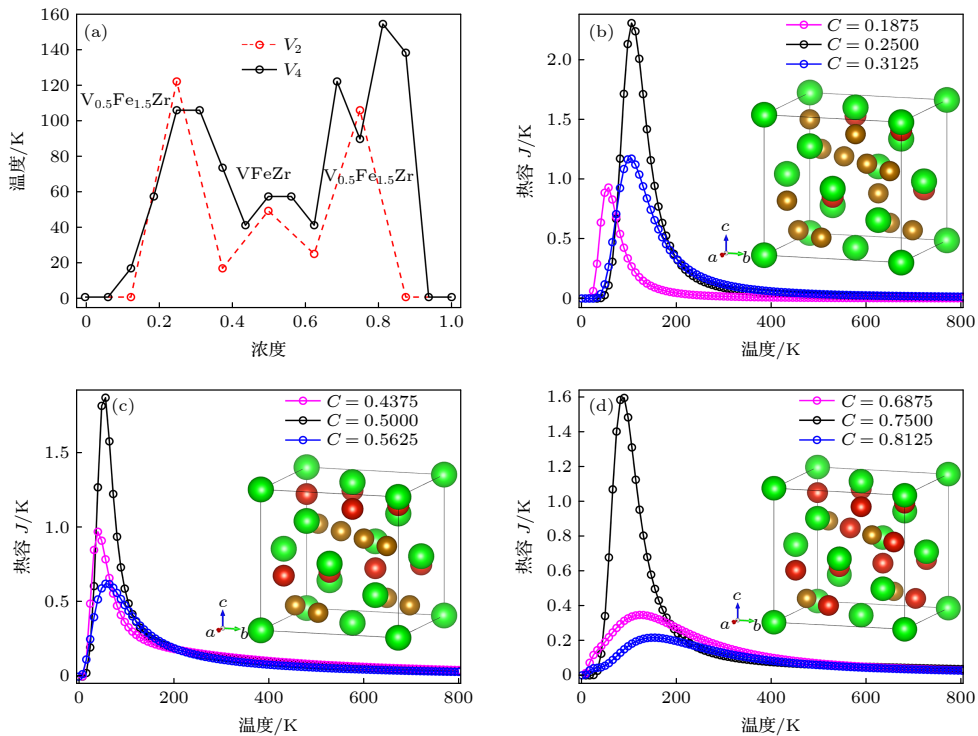


图 4 (a)  $V_{2x}Fe_{2(1-x)}Zr$  体系的温度-浓度相图 (图中浓度指代为  $x$ ); (b)  $V_{0.5}Fe_{1.5}Zr$ , (c)  $VFeZr$  和 (d)  $V_{1.5}Fe_{0.5}Zr$  组分及邻近组分合金结构的热容

Fig. 4. (a) Phase diagram of temperature versus concentration in  $V_{2x}Fe_{2(1-x)}Zr$  system (concentration in Fig. 4 is devoted to  $x$ ). Heat capacities of (b)  $V_{0.5}Fe_{1.5}Zr$ , (c)  $VFeZr$  and (d)  $V_{1.5}Fe_{0.5}Zr$  components and their adjacent components.

## 4 结 论

本文采用基于结构识别的高通量第一原理计算, 考虑结构简并度对配分函数的贡献, 借助自主开发的 SAGAR 程序实现了对合金材料进行有限温度下的快速预测. 以两类典型储氢合金为例, 通过第一原理计算得到基态 (零温下) 形成能, 发现:  $\text{Sc}_x\text{Y}_{1-x}\text{Fe}_2$  形成能大于零, 在低温下相分离, 根据自由能符号确定合金固溶的临界温度, 并得到临界温度随浓度的变化;  $\text{V}_{2x}\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Zr}$  形成能小于零, 在低温下倾向于形成有序相, 其中  $\text{V}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Zr}$  和  $\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}$  的有序-无序转变温度在 100 K 附近, 而  $\text{VFeZr}$  的转变温度在 50 K 附近. 本文的计算流程将有效提高合金的高通量筛选效率, 也为实验研究提供相关的理论参考.

## 参考文献

- [1] Le T, Epa V C, Burden F R, Winkler D A 2012 *Chem. Rev.* **5** 112
- [2] Oganov A R, Pickard C J, Zhu Q, Needs R J 2019 *Nat. Rev. Mater.* **5** 4
- [3] Woodley S M, Catlow R 2008 *Nat. Mater.* **12** 7
- [4] Wang Y, Lv J, Zhu L, Ma Y 2010 *Phys. Rev. B* **82** 094116
- [5] Lyakhov A O, Oganov A R, Stokes H T, Zhu Q 2013 *Comput. Phys. Commun.* **4** 184
- [6] Pickard C J, Needs R J 2011 *J. Phys. Condens. Matter* **5** 23
- [7] Huang W J, Qiao J W, Chen S H, Wang X J, Wu Y C 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 106201 (in Chinese) [黄文军, 乔君威, 陈顺华, 王雪姣, 吴玉程 2021 物理学报 **70** 106201]
- [8] Li Z M, Wang H, Ouyang L Z, Liu J W, Zhu M 2016 *J. Alloys Compd.* **689** 154865
- [9] Wang P C, Cao Y, Xie H G, Yin Y, Wang W, Wang Z Y, Ma X C, Wang L, Huang W 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 117501 (in Chinese) [王鹏程, 曹亦, 谢红光, 殷归, 王伟, 王泽莹, 马欣辰, 王琳, 黄维 2020 物理学报 **69** 117501]
- [10] Wang D N, Olsen A, Ye H Q 1985 *Acta Phys. Sin.* **34** 681 (in Chinese) [王大能, Olsen A, 叶恒强 1985 物理学报 **34** 681]
- [11] van de Walle A 2008 *Nat. Mater.* **7** 455
- [12] Hart G L W, Blum V, Walorski M J, Zunger A 2005 *Nat. Mater.* **4** 391
- [13] Yuge K 2009 *Phys. Rev. B* **79** 144109
- [14] Zunger A, Wei S H, Ferreira L G, Bernard J E 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 353
- [15] Xia Z G, Liu G K, Wen J G, Mei Z G, Balasubramanian M, Molokeev M S, Peng L C, Gu L, Miller D J, Liu Q L, Poepelmeier K R 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 1158
- [16] Banerjee S, Kumar A, Pillai C G S 2014 *Intermetallics* **51** 30
- [17] Budzyński M, Sarzyński J, Wiertel M, Surowiec Z 2001 *Acta Phys. Pol. A* **100** 717
- [18] Li X X, Yang C, Lu H Z, Luo X, Li Y Y, Ivasishin O M 2019 *J. Alloys Compd.* **787** 112
- [19] Luo S L, Li T S, Wang X J, Faizan M, Zhang L J 2021 *Comput. Mol. Sci.* **11** 7690
- [20] He C C, Liao J H, Yang X B 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 163601 (in Chinese) [何长春, 廖继海, 杨小宝 2017 物理学报 **66** 163601]
- [21] Xu S G, Li X T, Zhao Y J, Liao J H, Xu W P, Yang X B, Xu H 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 48
- [22] Cheng Y H, Liao J H, Zhao Y J, Ni J, Yang X B 2019 *Carbon* **154** 140
- [23] Hart G L W, Forcade R W 2008 *Phys. Rev. B* **77** 224115
- [24] Cheng Y H, Liao J H, Zhao Y J, Yang X B 2017 *Sci. Rep.* **7** 16211
- [25] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [26] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [27] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [28] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 891
- [29] Yuan S R, Ouyang L Z, Zhu M, Zhao Y J 2018 *J. Magn. Magn. Mater.* **460** 61
- [30] Wang Z C 2013 *Thermodynamics-Statistical Physics* (5th Ed.) (Beijing: Higher Education Press) p256 (in Chinese) [汪志诚 2013 热力学-统计物理 (北京: 高等教育出版社) 第256页]
- [31] Sivardière J, Lajzerowicz J 1975 *Phys. Rev. A* **11** 2090
- [32] Jiang Y L, Chen Y Z, Wang H, Yang X B 2020 *Phys. Lett. A* **284** 126658

# Theoretical prediction of solution in $\text{Sc}_x\text{Y}_{1-x}\text{Fe}_2$ and order-disorder transitions in $\text{V}_{2x}\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Zr}^*$

Jiang Yong-Lin   He Chang-Chun   Yang Xiao-Bao<sup>†</sup>*(Department of Physics, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)*

( Received 26 May 2021; revised manuscript received 1 July 2021 )

## Abstract

Alloying is an important way to increase the diversity of material structure and properties. In this paper, we start from Ising model considering nearest neighbor interaction, in which a ferromagnetic system corresponds to a low temperature phase separation and high temperature solid solution of binary alloy, while antiferromagnetic system corresponds to a low temperature ordered solid solution and a high temperature disorder. The high-throughput first-principles calculation based on the structure recognition is realized by the program SAGAR (structures of alloy generation and recognition) developed by our research group. By considering the contribution of structural degeneracy to the partition function, theoretical prediction of alloy materials can be carried out at finite temperature. Taking hydrogen storage alloy ( $\text{Sc}_x\text{Y}_{1-x}\text{Fe}_2$  and  $\text{V}_{2x}\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Zr}$ ) for example, the formation energy of ground state (at zero temperature) can be obtained by the first-principles calculations. It is found that the formation energy of  $\text{Sc}_x\text{Y}_{1-x}\text{Fe}_2$  is greater than zero, thereby inducing the phase separation at low temperature. The free energy will decrease with the temperature and concentration increasing, where the critical temperature of solid solution of alloy is determined according to the zero point of free energy. The formation energies of  $\text{V}_{2x}\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Zr}$  are all lower than zero, and the ordered phase occurs at low temperature. The order-disorder transition temperature of  $\text{V}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Zr}$  and  $\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}$  are both about 100 K, while the transition temperature of  $\text{VFeZr}$  is nearly 50 K. The calculation process will effectively improve the high throughput screening efficiency of alloy, and also provide relevant theoretical reference for experimental research.

**Keywords:** alloy, structural optimization, solution temperature, phase diagram**PACS:** 36.40.-c, 31.15.A-, 71.15.Pd**DOI:** [10.7498/aps.70.20210998](https://doi.org/10.7498/aps.70.20210998)

\* Project supported by the Key-Area Research and Development Program of Guangdong Province, China (Grant No. 2020B010183001) and the Guangdong Provincial Key Laboratory for Computational Science and Materials Design Program, China (Grant No. 2019B030301001).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [scxbyang@scut.edu.cn](mailto:scxbyang@scut.edu.cn)