文章编号：1004-0609(2014)06-1428-06

单斜晶体 $FeZn_{13}$、$CoZn_{13}$ 和 $MnZn_{13}$ 弹性性质的第一性原理研究

米传同[1,2]，刘国平[1,2]，王家佳[1,2]，郭新立[1,2]，吴三械[3]，于 金[1,2]

(1. 东南大学 材料科学与工程学院，南京 211189；
2. 东南大学 江苏省先进金属材料高技术研究重点实验室，南京 211189；
3. 南京大学 化学化工学院，南京 210093)

摘 要：采用基于密度泛函理论(DFT)的投影缀加波方法研究单斜晶体 $FeZn_{13}$、$CoZn_{13}$ 和 $MnZn_{13}$ 的弹性性质和电子结构。利用应力−应变法结合广义梯度近似(GGA)和局域密度近似(LDA)计算 3 种单斜晶体的 13 个独立弹性常数；采用 Voigt-Reuss-Hill 模型计算得到多晶体的体积模量、切变模量和弹性模量。结果表明：采用 GGA 所得晶格参数与实验值吻合；基于 GGA 计算出 $FeZn_{13}$、$CoZn_{13}$ 和 $MnZn_{13}$ 的弹性常数，并求得相应的体积模量、切变模量和弹性模量；计算所得 $FeZn_{13}$ 的弹性模量为 103.7 GPa，与实验值基本吻合；同时，$FeZn_{13}$ 与 Zn 两相之间弹性模量具有良好匹配性；$FeZn_{13}$、$CoZn_{13}$ 和 $MnZn_{13}$ 三者具有相近的弹性常数、弹性模量和相似的电子结构，且三者均满足单斜晶体的稳定性判据。

关键词：$FeZn_{13}$；$CoZn_{13}$；$MnZn_{13}$；单斜晶体；第一性原理；弹性性能；电子结构
中图分类号：TG178 **文献标志码**：A

First-principle study on elastic properties of monoclinic $FeZn_{13}$, $CoZn_{13}$ and $MnZn_{13}$

MI Chuan-tong[1,2], LIU Guo-ping[1,2], WANG Jia-jia[1,2], GUO Xin-li[1,2], WU San-xie[3], YU Jin[1,2]

(1. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China;
2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Metallic Materials, Southeast University, Nanjing 211189, China;
3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The elastic properties and electronic structures of $FeZn_{13}$, $CoZn_{13}$ and $MnZn_{13}$ were studied by using first-principle based on the density functional theory (DFT). Stress−strain approach with the generalized gradient approximation (GGA) and local density approximation (LDA) was used to calculate the 13 independent elastic constants. The bulk modulus, shear modulus and elastic modulus were assessed through the Voigt-Reuss-Hill approximations. The results show that lattice constants calculated by GGA fit for the experimental values. The elastic constants of $FeZn_{13}$, $CoZn_{13}$ and $MnZn_{13}$ were calculated by GGA, and the bulk modulus, shear modulus and elastic modulus were assessed from results through the Voigt-Reuss-Hill approximations. The calculated elastic modulus of $FeZn_{13}$ is 103.7 GPa, which is identical with the experimental values. The elastic properties of $FeZn_{13}$ can match well with that of Zn. The elastic constants, elasticity moduli and electronic structures of $FeZn_{13}$, $MnZn_{13}$ and $CoZn_{13}$ are very close, and the elastic constants of them all satisfy stability conditions.

Key words: $FeZn_{13}$; $CoZn_{13}$; $MnZn_{13}$; monoclinic crystal; first-principle; elastic property; electronic structure

基金项目：国家自然科学基金资助项目(21173041)
收稿日期：2013-09-13；**修订日期**：2014-02-25
通信作者：于 金，教授，博士；电话：025-82089129；E-mail: yujin@seu.edu.cn

热镀锌是目前应用最为广泛的钢铁防腐蚀技术，全世界生产的锌约 50%用于热镀锌。热镀锌层中由外到内出现的中间相依次有 η(Zn)、ζ($FeZn_{13}$)、δ($FeZn_{10}$)、$\Gamma1$(Fe_5Zn_{21})、Γ(Fe_3Zn_{10})相。这些相有不同的化学组分、晶体结构和力学性能，对热镀锌层质量有较大影响。其中，ζ($FeZn_{13}$)相是热镀锌过程中一个非常重要的相[1−3]：1) 它是初生相，多生长为粗大的柱状结晶；2) 会影响与它临近的 η 相和 δ 相；3) 它属于单斜晶系，一般认为抗变形能力差，脆性较大。$FeZn_{13}$ 相会在较大程度上影响整个热镀锌钢材的力学性能。弹性性质是结构材料重要的力学性能，第一性原理计算方法，能够在原子尺度上计算并揭示材料的弹性性能，且计算结果与实验值具有良好的一致性，目前已成为研究材料弹性性质的重要手段[4−5]。

目前，对 $FeZn_{13}$ 的研究报道不多，弹性性质仅 REUMONT 等[1]通过实验测得其弹性模量为 117 GPa，而对其弹性常数、体弹性模量、剪切弹性模量等弹性性质，未见相关实验研究和计算研究。本文作者采用第一性原理计算方法研究单斜晶体 $FeZn_{13}$ 相的弹性性能，目前，仅见对单斜晶系 α-Pu[6]和 HfO_2[7]的弹性性质研究报道。考虑 Mn 与 Co 在元素周期表中与 Fe 近邻，$MnZn_{13}$、$CoZn_{13}$ 和 $FeZn_{13}$ 都属于单斜晶系，在物理、化学性质上有很大的相似性[8−10]，故还对 $MnZn_{13}$ 和 $CoZn_{13}$ 的弹性性质进行研究；利用计算出的弹性常数，采用稳定性判据对晶体结构进行稳定性分析；最后从电子结构对 $MnZn_{13}$、$CoZn_{13}$ 和 $FeZn_{13}$ 弹性性质进行分析。

1　模型与计算方法

BROWN[11]、OSWALD 等[12]、BELIN 等[13]和 LIU 等[14]测得了 $FeZn_{13}$ 相的晶体结构。$FeZn_{13}$ 相实验研究的困难在于难以制备出满足实验测试要求的样品。BROWN[11]利用从 Zn 含量超过 99%(质量分数)的铸锭中电解提取的方法制备出 $FeZn_{13}$ 针状小晶体，并采用 X 射线衍射仪分析其晶体结构；OSWALD 等[12]利用 SPEX−8000 高能量球磨机，将一定比例的 Fe 和 Zn 粉末在氩气气氛中研磨，制备出 $FeZn_{13}$ 的机械合金粉末，并采用高分辨率中子粉末衍射仪测定其晶体结构；BELIN 等[13]利用助溶剂法制备出 $FeZn_{13}$ 小单晶，并采用 X 射线衍射仪分析其晶体结构；LIU 等[14]将满足 $FeZn_{13}$ 化学成分组成的 Fe 和 Zn 纯金属置于密封的石英管中，经高温液化后在水中进行淬火处理得到不足 8 g 的 $FeZn_{13}$ 多晶颗粒粉，然后利用 X 射线衍射技术结合 Rietveld 结构精修方法分析晶体结构，并利用陈氏晶格反演方法进行验证，两者吻合很好。比较发现，他们的制样和测试方法在不断进步，晶体结构数据的测定越来越精确，如表 1 所列。

$FeZn_{13}$ 属于单斜结构，其空间群为 $C2/m$。本文作者利用 LIU 等[14]测得的结构构建模型，见图 1(a)。晶胞中含有 28 个原子，每个 Fe 原子和周围 12 个 Zn 原子相连，组成一个 $FeZn_{12}$ 正 20 面体，另一个 Zn 原子作为连接原子与另一个 $FeZn_{12}$ 成正 20 面体相连，构

表 1　$FeZn_{13}$ 晶体结构测定的发展历程

Table 1　Development history of crystal structure determination of $FeZn_{13}$

Researcher	Space group	a/nm	b/nm	c/nm	β/(°)
BROWN[11]	$C2/m$	1.3650	0.7610	0.5100	128.73
OSWALD et al[12]	$C2/m$	1.3410	0.7606	0.5076	127.30
BELIN et al[13]	$C2/m$	1.3394	0.7598	0.5066	127.23
LIU et al[14]	$C2/m$	1.3408	0.7605	0.5074	127.21

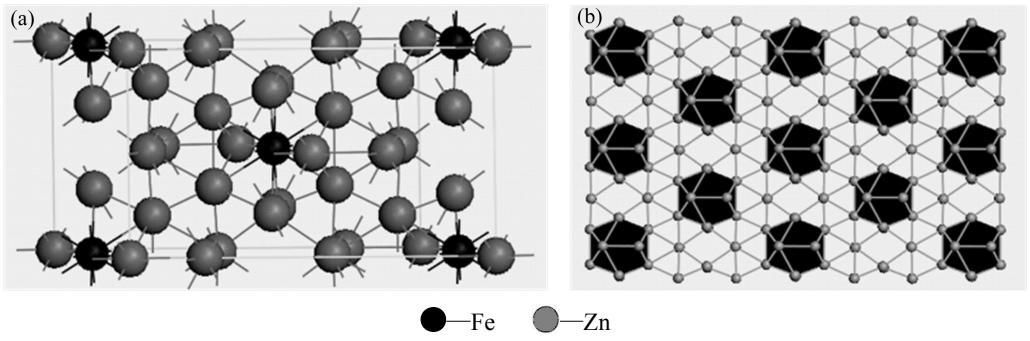


图 1　$FeZn_{13}$ 的晶体结构

Fig. 1　Crystal structures of $FeZn_{13}$: (a) Lattice structure; (b) Expanded structure

成 $FeZn_{13}$ 拓展结构，如图 1(b)所示。根据 BROWN[11] 的实验结果，$MnZn_{13}$ 和 $CoZn_{13}$ 的晶体结构与 $FeZn_{13}$ 的基本一致，只是晶格参数有所差异。

本文作者利用基于 DFT 的 VASP 软件[15−16]，采用经相对论校正的投影缀加波(PAW)[17−18]方法，并分别利用广义梯度近似(GGA)和局域密度近似(LDA)来处理交换关联能，弹性常数和电子结构均采用自旋极化方式。截断能选取 500 eV，K 点网格为 5×5×7，收敛精度为 1.0×10^{-6} eV。

弹性常数可以用 6×6 矩阵表示。由于晶体结构的对称性，单斜晶系独立的弹性常数减少为 13 个，如式(1)所示：

$$\boldsymbol{C}_{ij}=\begin{pmatrix} \boldsymbol{C}_{11} & \boldsymbol{C}_{12} & \boldsymbol{C}_{13} & 0 & \boldsymbol{C}_{15} & 0 \\ & \boldsymbol{C}_{22} & \boldsymbol{C}_{23} & 0 & \boldsymbol{C}_{25} & 0 \\ & & \boldsymbol{C}_{33} & 0 & \boldsymbol{C}_{35} & 0 \\ & & & \boldsymbol{C}_{44} & 0 & \boldsymbol{C}_{46} \\ & & & & \boldsymbol{C}_{55} & 0 \\ & & & & & \boldsymbol{C}_{66} \end{pmatrix} \tag{1}$$

采用基于广义胡克定理的应力−应变法计算各晶体的弹性常数[19]，弹性常数 $\boldsymbol{C}_{ijkl}$ 与应力张量 $\boldsymbol{\sigma}_{ij}$ 和应变张量 $\boldsymbol{\delta}_{kl}$ 之间的关系可表示为

$$\boldsymbol{\sigma}_{ij}=C_{ijkl}\boldsymbol{\delta}_{kl} \tag{2}$$

采用 Hill 模型通过弹性常数进一步得出晶体的体积模量(B)、切变模量(G)和弹性模量(E)。Hill 模型考虑了 Voigt 模型和 Reuss 模型的计算结果分别会偏高和偏低的情况，将 Voigt 模型和 Reuss 模型的数值取算术平均值[20]。采用 Voigt 模型和 Reuss 模型计算单斜晶体体积模量(B)和切变模量(G)的公式[21]为

$$B_{\mathrm{V}}=\frac{1}{9}[C_{11}+C_{22}+C_{33}+2(C_{12}+C_{13}+C_{23})] \tag{3}$$

$$\begin{aligned} B_{\mathrm{R}}=&\Omega[a(C_{11}+C_{22}-2C_{12})+b(2C_{12}-2C_{11}-C_{23})+\\ &c(C_{15}-2C_{25})+d(2C_{12}+2C_{23}-C_{13}-2C_{22})+\\ &2e(C_{25}-C_{15})+f]^{-1} \end{aligned} \tag{4}$$

$$\begin{aligned} G_{\mathrm{V}}=&(1/15)[C_{11}+C_{22}+C_{33}+3(C_{44}+C_{55}+C_{66})-\\ &(C_{12}+C_{13}+C_{23})] \end{aligned} \tag{5}$$

$$\begin{aligned} G_{\mathrm{R}}=&15\{4[a(C_{11}+C_{22}+C_{12})+b(C_{11}-C_{12}-C_{23})+\\ &c(C_{15}+C_{25})+d(C_{22}C_{12}-C_{23}-C_{13})+\\ &e(C_{15}-C_{25})+f]/\Omega+\\ &3[g/\Omega+(C_{44}+C_{66})/(C_{44}C_{66}-C_{46}^2)]\}^{-1} \end{aligned} \tag{6}$$

其中：

$$a=C_{33}C_{55}-C_{35}^2 \tag{7}$$

$$b=C_{23}C_{55}-C_{25}C_{35} \tag{8}$$

$$c=C_{13}C_{35}-C_{15}C_{33} \tag{9}$$

$$d=C_{13}C_{55}-C_{15}C_{35} \tag{10}$$

$$e=C_{13}C_{25}-C_{15}C_{23} \tag{11}$$

$$\begin{aligned} f=&C_{11}(C_{22}C_{55}-C_{25}^2)-C_{12}(C_{12}C_{55}-C_{15}C_{25})+\\ &C_{15}(C_{12}C_{25}-C_{15}C_{22})+C_{25}(C_{23}C_{35}-C_{25}C_{33}) \end{aligned} \tag{12}$$

$$g=C_{11}C_{22}C_{33}-C_{11}C_{23}^2-C_{22}C_{13}^2-C_{33}C_{12}^2+2C_{12}C_{13}C_{23} \tag{13}$$

$$\begin{aligned} \Omega=&2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12}-C_{13}C_{23})+\\ &C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13}-C_{12}C_{23})+\\ &C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23}-C_{12}C_{13})]-\\ &[C_{15}^2(C_{22}C_{33}-C_{23}^2)+C_{25}^2(C_{11}C_{33}-C_{13}^2)+\\ &C_{35}^2(C_{11}C_{22}-C_{12}^2)]+gC_{55} \end{aligned} \tag{14}$$

采用 Hill 模型计算单斜晶体体积模量(B)、切变模量(G)和弹性模量(E)的公式为

$$B_{\mathrm{H}}=\frac{1}{2}(B_{\mathrm{V}}+B_{\mathrm{R}}) \tag{15}$$

$$G_{\mathrm{H}}=\frac{1}{2}(G_{\mathrm{V}}+G_{\mathrm{R}}) \tag{16}$$

$$E=9BG/(3B+G) \tag{17}$$

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

利用 GGA 和 LDA 两种交换关联能近似方法对 $FeZn_{13}$、$CoZn_{13}$ 和 $MnZn_{13}$ 进行几何优化，优化后的平衡晶格常数见表 2。由表 2 可见，对于 $FeZn_{13}$，利用

表 2 单斜 $FeZn_{13}$、$CoZn_{13}$ 和 $MnZn_{13}$ 晶胞的平衡晶格常数

Table 2 Equilibrium lattice constants of monoclinic $FeZn_{13}$, $CoZn_{13}$ and $MnZn_{13}$

Material	Method	a/nm	b/nm	c/nm	β/(°)
$FeZn_{13}$	GGA	1.3386	0.7621	0.5102	127.78
	LDA	1.2936	0.7348	0.4933	127.69
	Ref.[14]	1.3408	0.7605	0.5074	127.21
	Ref.[11]	1.365	0.7610	0.510	128.73
$CoZn_{13}$	GGA	1.3441	0.7557	0.5076	127.65
	LDA	1.2977	0.7307	0.4906	127.65
	Ref.[11]	1.3306	0.7535	0.4992	126.78
$MnZn_{13}$	GGA	1.3475	0.7657	0.5175	127.76
	LDA	1.2964	0.7398	0.4978	128.11
	Ref.[11]	1.3483	0.7663	0.5134	127.78

GGA 方法优化后的结果与 LIU 等[14]所得实验值最大误差小于 1%，而用 LDA 方法优化后的结果与 LIU 等[14]测得的实验值最大误差达到 3.4%；对于 $CoZn_{13}$ 和 $MnZn_{13}$，利用 GGA 方法优化得到的结果与 BROWN[11]的实验结果更为近似，所以，GGA 方法更适用于 $FeZn_{13}$、$CoZn_{13}$ 和 $MnZn_{13}$ 体系，优化晶格参数的结果更为准确。

2.2　弹性常数

利用结构充分弛豫的 $FeZn_{13}$、$CoZn_{13}$ 和 $MnZn_{13}$ 的晶体结构计算弹性常数。采用 GGA 和 LDA 两种处理方法计算 $FeZn_{13}$、$CoZn_{13}$ 和 $MnZn_{13}$ 的弹性常数，计算结果如表 3 所列；基于表 3 的弹性常数采用 Hill 模型计算出多晶体的体积模量(B_H)、切变模量(G_H)和弹性模量(E_H)，计算结果如表 4 所列。

计算所得 $FeZn_{13}$ 弹性常数(C_{ij})、体积模量(B_H)、切变模量(G_H)和弹性模量 E_H 分别如表 3 和 4 所列。由表 3 和 4 可见，利用 GGA 和 LDA 两种方法得到的计算结果存在差异，利用 GGA 计算得到的 $FeZn_{13}$ 相弹性常数中的 C_{11}、C_{22} 和 C_{33} 相比 LDA 方法的小 40 GPa 左右。对于不同类型的材料，处理交换关联能的方法对计算精度有一定影响。根据 2.1 节中 GGA 方法所得晶格参数与实验值吻合更好的事实，可以认为 GGA 方法所得弹性性质也较为准确。与实验值比较发现，$FeZn_{13}$ 的弹性模量和实验值基本吻合。本文作者还利用 GGA 方法计算了 Zn 的弹性性质，计算结果以及文献实验报道见表 4。由表 4 可见，$FeZn_{13}$ 和 Zn 两相之间的弹性性质较为接近。

由此可知，热镀锌层中 η 相(Zn)与紧邻的次外层 ζ 相($FeZn_{13}$)构成的复合组织，其两相之间的弹性模量具有良好的匹配性。热镀锌之所以能够历经 177 a 的工业应用历史，且其应用如此广泛，是因为 $FeZn_{13}$ 与 Zn 两相之间弹性模量具有良好匹配性，是热镀锌构件持久耐用的重要保障之一。

$FeZn_{13}$、$CoZn_{13}$ 和 $MnZn_{13}$ 的弹性常数计算结果对比如表 3 所列。结果表明，这 3 种化合物的弹性常数非常接近；比较表 4 中 3 个相的多晶体体积模量(B_H)、切变模量(G_H)和弹性模量(E_H)可知，其弹性模量也非常接近。这是由于同为单斜晶体的 $MnZn_{13}$、$CoZn_{13}$ 和 $FeZn_{13}$ 在物理化学性质上具有相似性。这种相似性除了来源于 3 种化合物的结构相同外，还由于 Fe、Mn 和 Co 3 种过渡元素具有相邻的原子序数、相近的原子半径和电子数。

表 3　采用 GGA 和 LDA 法计算的 $FeZn_{13}$、$MnZn_{13}$ 和 $CoZn_{13}$ 的弹性常数

Table 3　Elastic constants of $FeZn_{13}$, $CoZn_{13}$ and $MnZn_{13}$ calculated by GGA and LDA methods

Method	Material	C_{11}/GPa	C_{22}/GPa	C_{33}/GPa	C_{44}/GPa	C_{55}/GPa	C_{66}/GPa	C_{12}/GPa	C_{13}/GPa	C_{23}/GPa	C_{46}/GPa	C_{15}/GPa	C_{25}/GPa	C_{35}/GPa
GGA	$FeZn_{13}$	142.5	106.9	145.0	48.7	40.7	51.2	75.0	56.3	56.6	7.6	1.6	3.4	−1.3
	$CoZn_{13}$	146.7	122.6	142.5	46.9	48.4	54.2	69.8	54.9	53.7	3.8	15.7	3.0	−6.1
	$MoZn_{13}$	130.1	101.4	126.7	43.0	40.8	50.8	73.2	50.5	52.8	6.3	3.2	4.4	0.1
LDA	$FeZn_{13}$	183.6	142.6	186.3	62.7	55.4	63.3	104.5	79.3	78.7	9.2	2.2	2.0	1.7
	$CoZn_{13}$	198.2	169.9	192.1	63.3	67.1	67.3	95.4	78.0	77.1	4.4	15.4	0.1	−5.5
	$MoZn_{13}$	184.1	146.0	180.4	63.5	54.9	65.1	93.1	76.6	81.3	6.4	−2.7	4.9	3.3

表 4　采用 Hill 模型计算的 $FeZn_{13}$、$CoZn_{13}$、$MnZn_{13}$ 和 Zn 的体积模量(B_H)、切变模量(G_H)和弹性模量(E_H)

Table 4　Bulk modulus (B_H), shear modulus (G_H) and elastic modulus (E_H) of $FeZn_{13}$, $CoZn_{13}$, $MnZn_{13}$ and Zn calculated by Hill model

Material	B_H/GPa		G_H/GPa		E_H/GPa	
	GGA(LDA)	Exp.	GGA(LDA)	Exp.	GGA(LDA)	Exp.
$FeZn_{13}$	84.8 (114.4)	−	40.0 (50.3)	−	103.7(131.7)	117[1]
$CoZn_{13}$	85.0 (117.6)		44.1 (58.9)		112.9(151.5)	
$MnZn_{13}$	78.5 (112.0)		36.9 (52.2)		95.8(135.6)	
Zn	79.6	80.4[22]	31.2	−	82.8	75[1]

2.3 稳定性分析

对于单斜晶体，其稳定性判据[23]为

$$C_{ii}>0\ (i=1, 2, 3, 4, 5, 6) \tag{18}$$

$$C_{11}+C_{12}+C_{33}+2(C_{12}+C_{13}+C_{23})>0 \tag{19}$$

$$C_{33}C_{55}-C_{35}^2>0 \tag{20}$$

$$C_{44}C_{66}-C_{46}^2>0 \tag{21}$$

$$(C_{22}+C_{33}-2C_{23})>0 \tag{22}$$

$$[C_{22}(C_{33}C_{55}-C_{35}^2)+2C_{23}C_{25}C_{35}-C_{23}^2C_{55}-C_{25}^2C_{33}]>0 \tag{23}$$

$$\{2[a_1C_{15}C_{25}+b_1C_{15}C_{35}+c_1C_{25}C_{35}]-[d_1C_{15}^2+e_1C_{25}^2+f_1C_{35}^2]\}+g_1C_{55}>0 \tag{24}$$

式中：

$$a_1=C_{33}C_{12}-C_{13}C_{23} \tag{25}$$

$$b_1=C_{22}C_{13}-C_{12}C_{23} \tag{26}$$

$$c_1=C_{11}C_{23}-C_{12}C_{13} \tag{27}$$

$$d_1=C_{22}C_{33}-C_{23}^2 \tag{28}$$

$$e_1=C_{11}C_{33}-C_{13}^2 \tag{29}$$

$$f_1=C_{11}C_{22}-C_{12}^2 \tag{30}$$

$$g_1=C_{11}C_{22}C_{33}-C_{11}C_{23}^2-C_{22}C_{13}^2-C_{33}C_{12}^2+2C_{12}C_{13}C_{23} \tag{31}$$

经验证，$FeZn_{13}$、$CoZn_{13}$、$MnZn_{13}$ 这 3 种化合物弹性常数均满足单斜晶体的稳定性判据。

2.4 电子结构

本文作者计算 $FeZn_{13}$、$CoZn_{13}$ 和 $MnZn_{13}$ 的总态密度及 Fe、Co、Mn 和 Zn 的分波态密度，其结果如图 2 所示。由图 2 中可以看出，3 种单斜晶体价带主要集中在−8.5~−6.5 eV 低能段和−4~0 eV 高能段。其中，低能段的贡献主要来源于 Zn 的 3d 电子，而高能段的贡献主要来源于 Fe、Co 和 Mn 的 3d 电子。3 种化合物导带也主要是 Fe、Co 和 Mn 的 3d 电子的贡献。由于 Zn 本身没有磁性，所以，这 3 种化合物的磁性分别由 Fe、Co 和 Mn 提供。其中，$CoZn_{13}$ 的总态密度和分波态密度都十分对称，说明它基本没有磁性；$FeZn_{13}$ 和 $MnZn_{13}$ 的总态密度对称性稍差，呈现微弱的磁性，这主要来源于 Fe 和 Mn 的 3d 电子的作用。总体上此 3 种化合物在电子结构上具有很大的相似性。

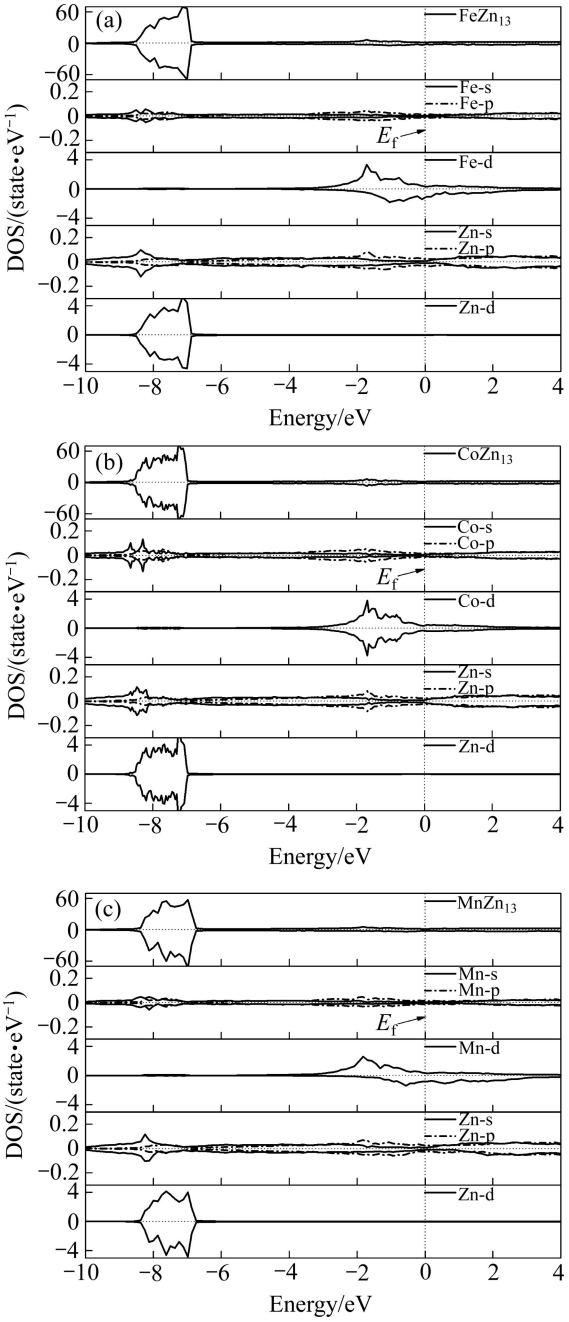


图 2 $FeZn_{13}$、$CoZn_{13}$ 和 $MnZn_{13}$ 的总态密度和分波态密度

Fig. 2 Total and partial density of states of $FeZn_{13}$(a), $CoZn_{13}$(b) and $MnZn_{13}$(c)

3 结论

1) 采用基于密度泛函理论的第一性原理，研究 $FeZn_{13}$ 和 $CoZn_{13}$、$MnZn_{13}$ 的晶体结构、弹性性质和电子结构。

2) 采用 GGA 所得晶格参数与实验值吻合更好。

3) 基于 GGA 计算出 $FeZn_{13}$、$CoZn_{13}$ 和 $MnZn_{13}$

的弹性常数、体积模量、切变模量和弹性模量；计算所得 $FeZn_{13}$ 的弹性模量与实验值基本吻合；同时，$FeZn_{13}$ 与 Zn 两相之间弹性模量具有良好的匹配性。

4) $FeZn_{13}$、$CoZn_{13}$ 和 $MnZn_{13}$ 三者具有相近的弹性常数、弹性模量和相似的电子结构，且三者均满足单斜晶体的稳定性判据。

REFERENCES

[1] REUMONT G, VOIGT J B, IOST A, FOCT J. The effects of an Fe-Zn intermetallic-containing coating on the stress corrosion cracking behavior of a hot-dip galvanized steel[J]. J Surf Coat Technol, 2001, 139(2/3): 265−271.

[2] MARDER A R. The metallurgy of zinc-coated steel[J]. Prog Mater Sci, 2000, 45(3): 191−271.

[3] ZHU W H, JIN H M, WU P, LIU H L. Periodic density functional theory study of the crystal morphology of $FeZn_{13}$[J]. Phys Rev B, 2004, 70(16): 165419-1−5.

[4] 陈捷狮, 曾　含, 王　路, 蓝志强, 郭　进. 过渡金属对 Mg_2Ni 氢化物电子结构和热力学稳定性影响: 第一性原理研究[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(1): 216−223.
CHEN Jie-shi, ZENG Han, WANG Lu, LAN Zhi-qiang, GUO Jing. Effects of transitional metal on electronic structure and thermodynamic stability of Mg_2Ni hydride: A first principle investigation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(1): 216−223.

[5] PAN L X, XIA Q L, YE S L, DING N, LIU Z R. First principles study of electronic structure, chemical bonding and elastic properties of BiOCuS[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(5): 1197−1202.

[6] SODERLIND P, KLEPEIS J E. First-principles elastic properties of α-Pu[J]. Phys Rev B, 2009, 79(10): 104110-1−6.

[7] WU R, ZHOU B, LI Q, JIANG Z Y, WANG W B, MA W Y, ZHANG X D. Elastic and vibrational properties of monoclinic HfO_2 from first-principles study[J]. J Phys D: Appl Phys, 2012, 45(12): 125304-1−7.

[8] SYLLA D, CREUS J, SAVALL C, ROGGY O, GADOULEAU M, REFAIT P. Electrodeposition of Zn-Mn alloys on steel from acidic Zn-Mn chloride solutions[J]. Thin Solid Films, 2003, 424(2): 171−178.

[9] RAGHAVAN V. Cr-Fe-Zn (chromium-iron-zinc)[J]. J Phase Equilib Diffus, 2008, 29(5): 442−443.

[10] RAGHAVAN V. Al-Fe-Mn-Zn (aluminum-iron-manganese-zinc)[J]. J Phase Equilib Diffus, 2011, 32(4): 384−385.

[11] BROWN P J. The structure of the ζ-phase in the transition metal-zinc alloy systems[J]. Acta Cryst, 1962, 15(6): 608−612.

[12] OSWALD N C, UWAKWEH, LIU Z T, JORDAN A, BRYAN C, STEPHEN S, PHILIP M. Nentron diffraction and phase evolution of the mechanically alloyed intermetallic compound ζ-$FeZn_{13}$[J]. Metall Mater Trans A, 1996, 31(11): 2739−2745.

[13] BELIN R, TILLARD M, MONCONDUIT L. Redetermination of the iron-zinc phase $FeZn_{13}$[J]. Acta Cryst C, 2000, 56(3): 267−268.

[14] LIU Y, SU X P, YIN F C, LI Z, LIU Y H. Experimental determination and atomistic simulation on the structure of $FeZn_{13}$[J]. J Phase Equilib Diffus, 2008, 29(6): 488−492.

[15] HAFNER J. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond[J]. J Comput Chem, 2008, 29(13): 2044−2078.

[16] KRESSE G. Efficient iterative schemes for ab initio total—Energy calculations using a plane-wave basis set[J]. J Phys Rev B, 1996, 54(16): 11169−11186.

[17] TORRENT M, JOLLET F, BOTTIN F. Implementation of the projector augmented-wave method in the ABINIT code: Application to the study of iron under pressure[J]. Computational Materials Science, 2008, 42(2): 337−351.

[18] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. Physical Review B, 1999, 59(3): 1758−1775.

[19] MEHL M J, OSBURN J E, PAPACONSTANTOPOULOS D A, KLEIN B M. Structural properties of ordered high-melting-temperature intermetallic alloys from first-principles total-energy calculations[J]. Phys Rev B, 1990, 41(15): 10311-1−3.

[20] PANDA K B, RAVI CHANDRAN K S. Determination of elastic constants of titanium diboride (TiB_2) from first principles using FLAPW implementation of the density functional theory[J]. Comput Mater Sci, 2006, 35(2): 134−150.

[21] WU Z J, ZHAO E J, XIANG H P, HAO X F, LIU X J, MENG J. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN_2 and IrN_3 from first principles[J]. Phys Rev B, 2007, 76(5): 054115-1−5.

[22] SIMMONS G, WANG H. Single crystal elastic constant and calculated aggregate properties: A handbook[M]. Cambridge: MIT Press, 1971: 134−135.

[23] GRIMVALL G, BLANKA M K, VIDVUDS O, KRISTIN A P. Lattice instabilities in metallic elements[J]. Rev Mod Phys, 2012, 84(2): 945−986.

(编辑　陈卫萍)