



点缺陷对 B2-CoSc 化合物物性影响的第一性原理研究

朱攀攀, 郭学锋, 崔红保

(河南理工大学 材料科学与工程学院, 焦作 454000)

摘 要: 利用第一性原理的 Castep 软件, 对 B2 型金属间化合物 CoSc 的 16 种点缺陷的热力学参数、电子结构和弹性常数进行计算, 分析 16 种点缺陷存在的类型及对化合物力学性能的影响。结果表明: Co 单空位形成热和结合能分别是 -6.78 eV 和 -0.43 eV , Co 单空位化合物最容易形成、稳定性最好; 其次是 Co 单反位化合物, 形成热和结合能分别是 -6.152 eV 和 2.504 eV 。从而得出 16 种点缺陷最稳定存在形式是 Co 空位和 Co 反位; 存在的组态是 Co 单空位、Co 双空位、Co 三空位和 Co 双反位。由电子态密度图中的费米能级和带隙也定性判断出, Co 空位和反位缺陷化合物比 Sc 空位和反位缺陷化合物稳定。计算 6 种点缺陷的泊松比 γ 可知, Co 三空位的化合物金属键最强、塑性最好。与完整的 CoSc 金属间化合物塑性相比, 有空位缺陷的金属间化合物塑性得到提高。

关键词: B2-CoSc 金属间化合物; 第一性原理; 点缺陷; 塑性

文章编号: 1004-0609(2017)-08-1589-08

中图分类号: TG146.1

文献标志码: A

近年来, 美国、日本、德国和中国等对有序 B2 金属间化合物进行了系统的开发和研究, 已取得很大发展^[1]。然而, 塑性依然是阻碍金属间化合物成为广泛用材的关键。造成不同金属间化合物室温塑性差的原因^[2]有: 微观结构复杂的晶体在塑性变形时能开动的滑移数目不足^[3]; 超位错滑移量大, 滑移困难; 位错核心结构是非平面分布, 交滑移受限; 解理断裂强度低; 杂质偏聚造成晶间断裂^[4]和点缺陷存在等。因此, 大多数金属间化合物都是以解理脆断模式失效, 其中也有以晶间断裂模式失效; 即使是高对称晶体结构的金属间化合物在本质上也比纯金属和无序合金塑性变形能力差。对于凝固复相材料, 不仅仅第二相的韧性对材料的性能有重要影响, 而且因第二相出现带来的异相晶界和缺陷对材料的影响也很大。也正是由于异相晶界和缺陷等不可控因素的出现, 对研究线性金属间化合物塑性带来了困难, 导致研究结果分散、不确定, 不能获得线性金属间化合物的本征性能。

B2 型的金属熔体在高温下的团簇结构含有大量的原子空位, 同样也含有大量的原子反位^[5], 因此, 通过快速凝固技术, 可以将大部分空位和反位保留下来, 在微小偏离线性化合物成分下获得单相多晶金属间化合物, 从而使研究单相线性金属间化合物的本征

性能成为可能。但是, 这种含有大量空位和反位的结构必然会对性能产生重要的影响, 如张静等^[6]关于金属间化合物结构材料反位缺陷及其对性能影响的报道指出: 晶体缺陷对金属间化合物的物理性能起着极其重要的作用, 而少量点缺陷存在被认为是导致大多数合金室温脆性的主要原因。由于许多材料的物理和力学性质都与点缺陷直接相关^[7], 因此, 有必要对 CoSc 合金点缺陷结构的存在形态及其对合金宏观物性的影响进行深入研究^[8], 并通过对线性单相多晶 CoSc 金属间化合物的研究, 揭示这类线性材料的本征塑形特征。然而, 在研究金属间化合物过程中发现, 由于 Sc 的损失和氧化等原因, 很难获得单一点缺陷的 CoSc 金属间化合物, 因此, 常规凝固条件下获得的材料性能, 不能代表点缺陷对金属间化合物本征性能的影响, 从而使实验在现有的条件下出现问题。基于这个原因, 本文作者利用基于密度泛函第一性原理平面波赝势方法对 CoSc 晶体结构中 16 种单一点缺陷模型进行模拟计算, 并与完整的 CoSc 金属间化合物进行对比, 分析 16 种点缺陷稳定存在形式和室温塑性的微观机制, 以期获得对 CoSc 金属间化合物韧脆化特性的进一步认识。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51271073, 51301063)

收稿日期: 2016-05-17; **修订日期:** 2016-10-07

通信作者: 郭学锋, 教授, 博士; 电话: 0391-3986906; E-mail: guoxuef@hpu.edu.cn

1 计算模型与方法

采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法, 对具有空位和反位缺陷的 CoSc 晶格常数、合

金热力学参数(形成热、形成能和结合能)和电子结构的计算。电子交换关联函数使用 GGA 中的 PBE 广义梯度近似形式。模型优化中 Brillouin 区积分采用 Monkhorst-Pack-Grid 的 $3 \times 3 \times 3$ 进行分格, 迭代过程中收敛精度和自洽运算过程中的收敛精度为 2.0×10^{-5} eV, 平面波截取能量 E_{cut} 为 330 eV, 最大力不超过 0.1 GPa, 最大取代位置不大于 0.01 nm, 作

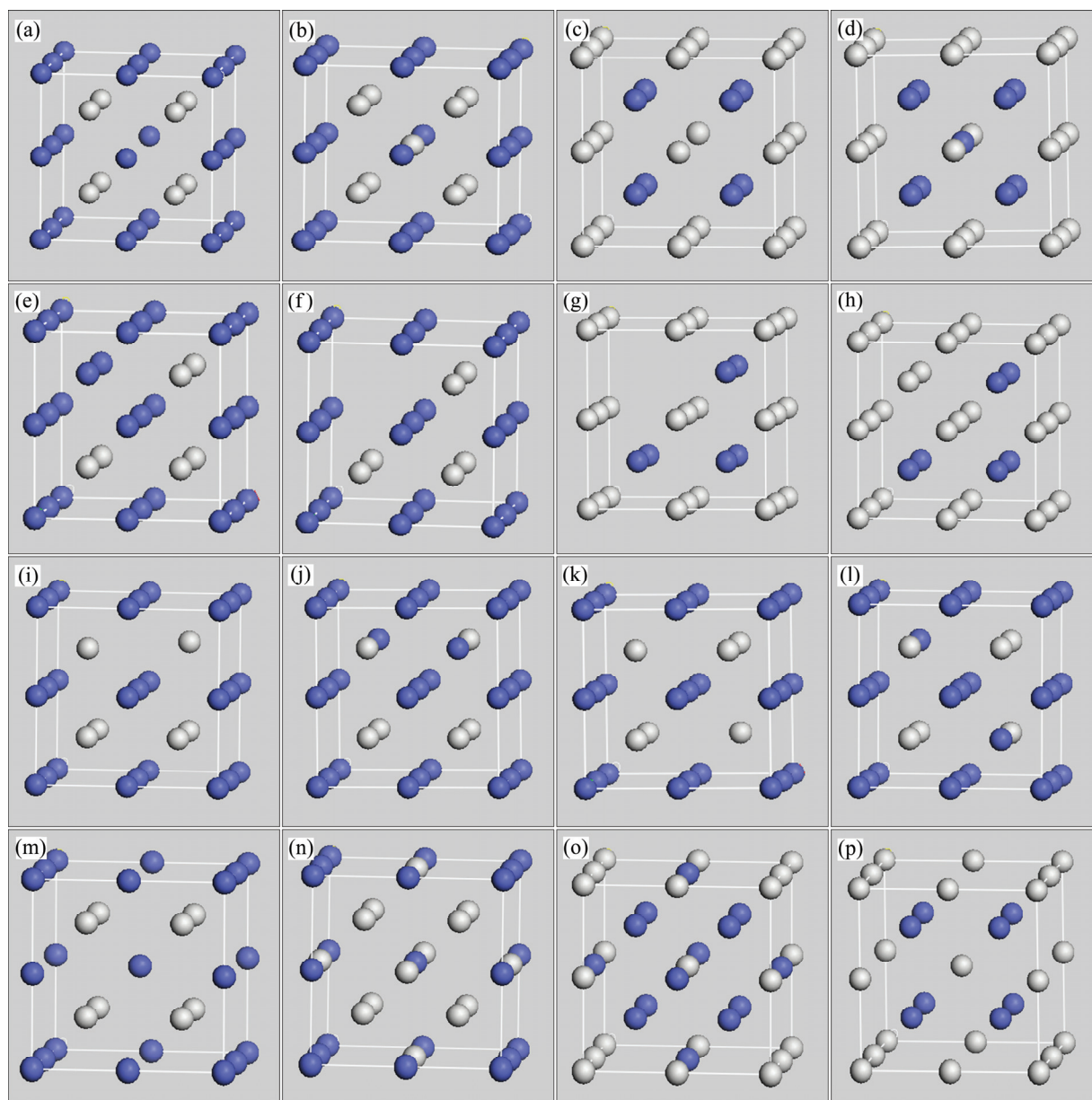


图1 B2-CoSc 化合物中 16 种点缺陷结构计算模型

Fig. 1 Calculation models of point defective structures of B2-CoSc: (a) Single vacancy defect at Co site; (b) Single anti-site defect at Co site; (c) Single vacancy defect at Sc site; (d) Single anti-site defect at Sc site; (e) Double anti-site defects at Sc and its 1st Nearest Neighboring NN Sc site; (f) Double vacancy defects at Sc and its 1st NN Sc site; (g) Double vacancy defects at Co and its 1st NN Co site; (h) Double anti-site defects at Co and its 1st NN Co site; (i) Double vacancy defects at Sc and its 2nd NN Sc site; (j) Double anti-site defects at Sc and its 2nd NN Sc site; (k) Double vacancy defects at Sc and its 3rd NN Sc site; (l) Double anti-site defects at Sc and its 3rd NN Sc site; (m) Three vacancy defects at Co sites; (n) Three anti-site defects at Co sites; (o) Three vacancy defects at Sc site; (p) Three anti-site defects at Sc site

用在每个原子上的力不超过 0.005 eV/nm。模型选取基于完整 CoSc 晶胞的空间点群为 221, Co 原子坐标是 (0, 0, 0), Sc 的原子坐标是 (0.5, 0.5, 0.5)。B2 结构可看作由两种具有立方结构的不同原子模型相互叠加形成的。在点缺陷计算过程中, MATTSSON 等^[9]发现模型尺寸的大小对其计算结果的影响可以忽略不计, 因此, 为了计算方便, 本研究计算点缺陷时建立 $2 \times 2 \times 2$ 超胞模。

2 结果与分析

2.1 CoSc 晶体结构的基本物性

几何优化后得到 16 种点缺陷的 B2-CoSc 平衡晶格常数中, 只有 Sc 单反位、Sc 双反位(第一近邻)和 Sc 三反位的晶格常数比优化前的晶格常数大, 差比分别为 0.934%、4.09% 和 5.06%, 与实验值($a_0=0.632\text{nm}$)^[10]的差比在 5% 上下波动, 对比完整的 CoSc 计算结果, 表明所选计算条件合理。

2.2 点缺陷组态结构

2.2.1 空位缺陷

从产生空位缺陷的行为所需能量分析, 本研究采用式(1)和式(2)计算了 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞体系 Co 和 Sc 中的单空位、双空位和三空位的平均空位形成热 ΔH 和形成能 ΔE ^[11]。从稳定性存在角度分析, 采用式(3)计算了体系中 Co 和 Sc 单空位、双空位和三空位的平均空位形成能 $\Delta\Phi_A$ 。公式如下:

$$\Delta H_A(n) = \frac{1}{n} \{E(A_{8-n}B_8) - [8E(B) + (8-n)E(A)]\} \quad (1)$$

$$\Delta E_A(n) = \frac{1}{n} [E(A_{8-n}B_8) - E(A_8B_8)] + E(A) \quad (2)$$

$$\Delta\Phi_A(n) = \frac{1}{16-n} [E(A_{8-n}B_8) - (8-n)E(A) - 8E(B)] \quad (3)$$

式中: $\Delta H_A(n)$ 、 $\Delta E_A(n)$ 和 $\Delta\Phi_A(n)$ 分别表示含有 A 空位的化合物的形成热、形成能和结合能; $E(A_{8-n}B_8)$ 和

$E(A_8B_8)$ 分别为空位缺陷和完整化合物超胞总能量; $E(A)$ 和 $E(B)$ 分别表示 A 和 B 单个晶体的每个原子的能量, 下标为超胞中的原子个数; n 表示超胞中空位数量。

形成热、形成能和结合能计算结果如图 2。从图 2(a)中可见, Co 单空位、Co 平均双空位、Co 三空位、Sc 单空位、Sc 平均双空位和 Sc 三空位化合物的空位形成热分别为 -6.78、-2.655、-1.25、-4.172、-0.089 和 1.057 eV。显然, Co 空位形成热比 Sc 空位形成热小的多, 表明 Co 空位点缺陷比 Sc 空位点缺陷更容易形成。而 Co 空位形成热和 Sc 单空位形成热都随着空位数逐渐增加而升高, 说明随着空位数的增加, 空位缺陷的形成能力降低。从图 2(b)可见, Co 单空位、Co 平均双空位、Co 三空位、Sc 单空位、Sc 平均双空位和 Sc 三空位的空位形成能分别 1.87、1.08、1.64、4.48、4.23 和 3.94 eV。形成 Co 缺陷化合物所需要的形成能随着空位数的增加而减少, 且都比形成 Sc 空位缺陷化合物的小, 也表明 Co 空位形成能力比 Sc 空位的强。从图 2(c)可见, Co 单空位、Co 平均双空位、Co 三空位、Sc 单空位、Sc 平均双空位和 Sc 三空位的空位结合能分别为 -0.43、-0.37、-0.29、-0.28、-0.09 和 -0.04 eV, 总体分析得出 Co 空位化合物的稳定性比 Sc 空位好。因此, 实验上容易在 CoSc 合金的 Sc 子晶格上发现 Co 空位缺陷^[12]。随着空位数的增加, 空位形成热升高, 而 Sc 的三空位形成热为正值 1.0572 eV, 空位数越多空位结构越难形成, 形成空位缺陷化合物时存在能力越差、稳定性越不好。对比 3 种不同空位数可知, Co 单空位化合物形成热是 -6.78 eV, 最容易形成; 而 Sc 三空位化合物形成热是 1.0572 eV, 最难实现; Co 单空位化合物结合能是 -0.43 eV, 稳定性最好; 其次是 Co 双空位化合物的结合能 -0.37 eV, 而 Sc 三空位化合物的结合能是 -0.04 eV, 稳定性最差。

进一步比较 Co 双空位数据, 考虑到双 Co 空位有 3 种不同的组态(Co 双空位第一近邻、Co 双空位第二近邻和 Sc 三空位第三近邻), 分别计算了 3 种组态的形成热, 形成能和结合能, 计算结果见表 1。图 2 中曲线的走向和表 1 中数据展示了形成热、形成能和结

表 1 Sc 双空位和 Co 双反位的形成热, 形成能和结合能

Table 1 Formation heat, formation energy and binding energy of Sc with double vacancies and Co with double anti-sites(eV)

Parameter	Double vacancies at Sc sites			Double anti-sites at Co sites		
	1st nearest neighbor	2nd nearest neighbor	3rd nearest neighbor	1st nearest neighbor	2nd nearest neighbor	3rd nearest neighbor
$\Delta H/\text{eV}$	-0.135	-0.260	0.127	-2.101	-2.142	-2.333
$\Delta E/\text{eV}$	4.193	4.028	4.455	2.227	2.207	2.000
$\Delta\Phi/\text{eV}$	-0.39	-0.38	-0.36	-0.25	-0.26	-0.29

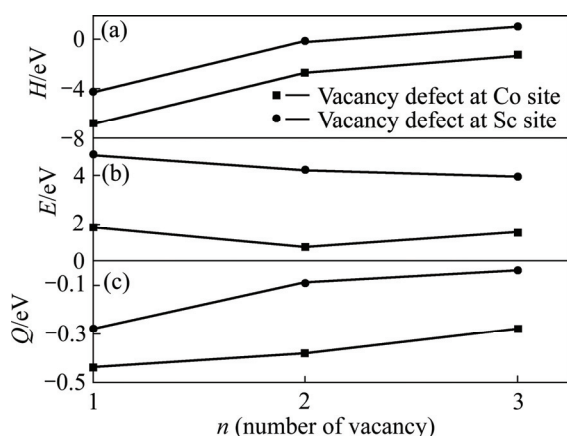


图2 $\text{Co}_{8-n}\text{Sc}_8$ 和 $\text{Co}_8\text{Sc}_{8-n}$ 超胞单空位、双空位和三空位的空位能量

Fig. 2 Energy per vacancy in $\text{Co}_{8-n}\text{Sc}_8$ or $\text{Co}_8\text{Sc}_{8-n}$ ($n=1, 2, 3$) supercells with n vacancies: (a) Formation heat; (b) Formation energy; (c) Binding energy

合能的关系, 形成能和结合能越小, 形成能力越强, 稳定性越高。对比分析, Co-Co 为第一近邻时的双空位组态形成能和结合能分别为-0.14 和-0.39 eV, 其结构形成能力最强, 稳定性最好。而 Co-Co 为第三近邻时的化合物形成能和结合能为 0.127 和-0.36 eV, 形成能力和稳定性最差。

2.2.2 反位缺陷

同理, 从产生反位所需能量角度分析, 本文作者采用式(4)和式(5)分别计算了 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞 Co 和 Sc 体系化合物中的单反位、双反位和三反位的平均反位形成热 ΔH 和形成能 $\Delta E^{[1]}$; 从稳定性存在角度分析, 本文作者采用式(6)分别计算了超晶胞体系中 Co 和 Sc 单反位、双反位和三反位的结合能 $\Delta \Phi$ 。公式如下:

$$\Delta H_B(n, A) = \frac{1}{n} \{ E(A_{8+n}B_{8-n}) - [(8+n)E(B) + (8-n)E(A)] \} \quad (4)$$

$$\Delta E_B(n, A) = \frac{1}{n} [E(A_{8+n}B_{8-n}) - E(A_8B_8)] + [E(A) - E(B)] \quad (5)$$

$$\Delta \Phi_B(n, A) = \frac{1}{16} \{ E(A_{8+n}B_{8-n}) - [(8+n)E(B) + (8-n)E(A)] \} \quad (6)$$

式中: $\Delta H_B(n, A)$ 、 $\Delta H_B(n, A)$ 和 $\Delta \Phi_B(n, A)$ 分别表示 n 个 A 原子占 B 位的平均反位形成热、形成能和结合能。 $E(A_8B_8)$ 表示 8 个 A (Co) 和 8 个 B (Sc) 原子组成超胞总

能量, 计算结果如图 3 所示。

由图 3 中 Co 反位和 Sc 反位的平均反位形成热、形成能和结合能可以看出, 不论是单反位、双反位还是三反位化合物缺陷, 产生 Co 反位所需要的能量都比产生 Sc 反位所需要能量低, 表明 Co 反位容易形成, 缺陷稳定性好。图 3 中, 随着 Co 反位缺陷数量增多, 缺陷形成热、形成能和结合能逐渐升高, 形成能力和稳定性逐渐降低, 意味着高浓度的反位缺陷易诱发相解离。由图 3(a) 和 3(b) 可见, 形成 Co 单反位化合物需要的形成热和形成能分别为-6.152 eV 和 1.504 eV, 因此其最易形成, 且稳定性最好。由图 3(c) 知, Co 单反位化合物最稳定时需要的结合能为-0.37 eV, 在反位缺陷中是所需能量最低的, 所以 Co 单反位化合物稳定性最好; 而形成 Sc 三反位缺陷化合物时需要的结合能为-0.16 eV, 稳定性最差。

类似地针对 Co 双反位中 3 种不同组态 (Co 双反位第一近邻、Co 双反位第二近邻和 Co 三反位第三近邻), 计算 3 种组态的形成热、形成能和结合能, 值列于表 2。由表 2 可见, Co-Co 为第三近邻时双反位形成热、形成能和结合能最低, 分别为-2.333 eV、2.000 eV 和 1.995 eV, 表明在 3 种组态中 Co-Co 双反位第三近邻组态最容易形成并且稳定性最好, 其次为 Co-Co 双反位第二近邻组态, 最差的是为 Co-Co 双反位第一近邻。对比以上所有数据可知, 反位组态下形成热和稳定性最好的是双 Co-Co 反位的第三近邻缺陷; 形成热最强的是 Co 单反位, 稳定性最差的是 Sc 单反位。

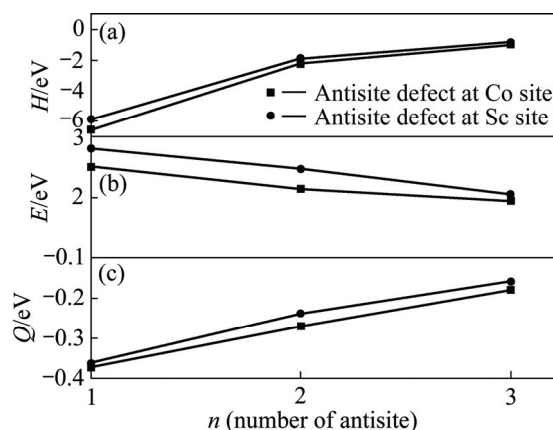


图3 $\text{Co}_{8-n}\text{Sc}_{8+n}$ 和 $\text{Co}_{8+n}\text{Sc}_{8-n}$ 超胞单反位、双反位和三反位的能量

Fig. 3 Energy per anti-site defect in $\text{Co}_{8-n}\text{Sc}_{8+n}$ or $\text{Co}_{8+n}\text{Sc}_{8-n}$ ($n=1, 2, 3$) supercells with n anti-site defects: (a) Formation heat; (b) Formation energy; (c) Binding energy

由图 2 和 3 中空位和反位的形成能和结合能可见: 偏离 CoSc 理想化学计算比为 1:1 的富含 Co 合金可能出现的缺陷类型为 Co 反位和 Sc 空位^[13]。以上研究了 8 种反位和 8 种空位中的 5 组 Co 反位和 5 组 Sc 空位形成能, 其 Co 三反位、Co 双反位第三近邻、Co 双反位第二近邻、Co 双反位第一近邻、Co 单反位、Sc 三空位、Sc 双空位第二近邻、Sc 双空位、Sc 双空位第三近邻和 Sc 单空位的形成能分别为 1.94、1.99、2.21、2.23、2.50、3.94、4.03、4.19、4.46 和 4.48 eV, 对比可知 Co 反位形成能比 Sc 空位形成能低, 预测富含 Co 合金的 CoSc 合金中可能出现的缺陷类型为 Co 反位。同理, 偏离 CoSc 理想化学计算比的富含 Sc 合金出现的缺陷类型为 Sc 反位和 Co 空位。8 种反位和 8 种空位中的 3 组 Sc 反位和 3 组 Co 空位形成能, 即 Sc 三反位、Sc 双反位第一近邻、Sc 单反位、Co 双空位、Co 三空位和 Co 单空位的结合能, 其数值分别为 2.05、2.47、2.81、1.48、1.64 和 1.88 eV。对比 6 组数据可知, Co 空位结合能比 Sc 反位结合能低了 30% 左右, 预测富含 Sc 合金的 CoSc 合金中出现的缺陷类型为 Co 空位。从而推测出偏离理想计算比化合物的缺陷类型最有可能的是 Co 空位和 Co 反位, 存在的组态是 Co 单空位、Co 双空位、Co 三空位和 Co 双反位。

2.2.3 缺陷的电子结构

为了从电子结构揭示不同点缺陷稳定性存在形式, 研究了空位和反位缺陷的态密度分布(DOS)。图 4 所示为金属间化合物 CoSc 中存在 Co 空位、Co 反位、Sc 空位和 Sc 反位缺陷体系电子态密度计算结果。图 4 中虚垂直线与曲线的焦点对应的纵坐标的数值是费米能 N 。由此可以看出, 4 种 Co₇Sc₈、Co₉Sc₇、Co₈Sc₇ 和 Co₇Sc₉ 态密度图的峰形十分相近, 且费米能级 f 位于低能成键态和高能反键态区域的成键峰处^[14]。图 4(a) 所示为富含 Sc 缺陷合金的态密度图, 对比 Co 空位和 Sc 反位的态密度曲线关系, Co 空位处的费米能数值比 Sc 反位在费米能数值偏低, 说明 Co 空位合金比 Sc 反位合金稳定。图 4(b) 所示为富含 Co 缺陷合金的态密度图, 对比 Co 反位和 Sc 空位的态密度曲线关系, Co 反位处的费米能数值比 Sc 空位在费米能数值低, 说明 Co 反位合金的稳定性比 Sc 空位合金的稳定性好。表明在缺陷结构中更容易找到 Co 的空位和反位缺陷形式。电子结构图分析结果与前面能量分析结果相吻合。另外, 费能隙可直接反应体系共价键强弱, 费能隙越宽, 则共价键越强^[15]。有态密度图定量得出 4 种化合物 Co₇Sc₈、Co₉Sc₇、Co₇Sc₉ 和 Co₈Sc₇ 的费能

隙分别为 2.0、1.9、1.7 和 0.7 eV, 共价键由强到弱为 Co₇Sc₈、Co₉Sc₇、Co₇Sc₉ 和 Co₈Sc₇。共价键越强, 体系越稳定, 进一步验证了由结合能和电子态密度所得出的稳定性结论。

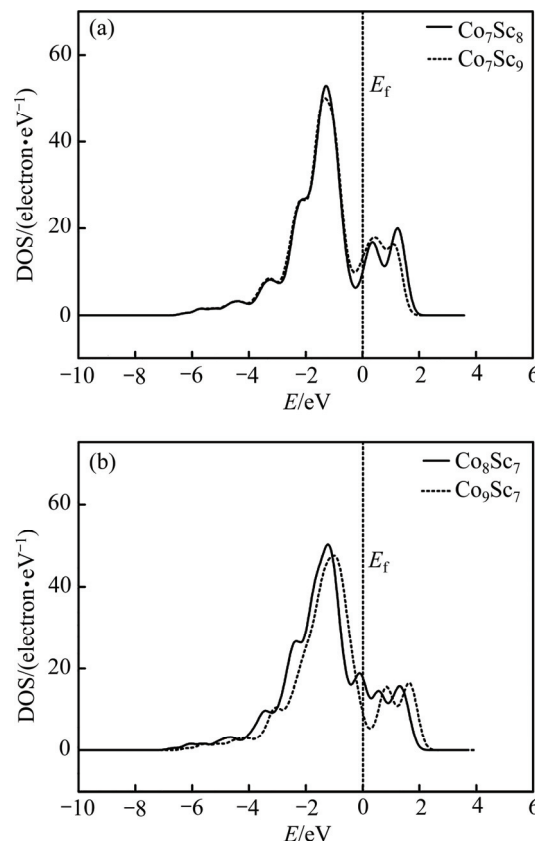


图 4 Co₇Sc₈、Co₉Sc₇、Co₈Sc₇ 和 Co₇Sc₉ 金属间化合物的总态密度图

Fig. 4 Total state densities of Co₇Sc₈, Co₉Sc₇, Co₈Sc₇ and Co₇Sc₉ intermetallic compounds: (a) With Sc defects; (b) With Co defects

3 缺陷结构的本征塑性特征

具有 B2 结构的金属间化合物的韧塑性与其结构缺陷的空位或反位原子类型紧密相关^[16]。GSCHNEIDNER 等^[17]发现, 具有成分确定、完全有序的 B2 结构 RM(R 为稀土金属, M 为 II 和 VIII~XII 族的金属)的金属间化合物在室温具有非常好的韧塑性。由于泊松比 $\gamma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}$ 在研究金属间化合物塑性特征方面的成功^[18], 介于空位缺陷和反位缺陷存在形式, 本研究讨论了 Co 单空位、Co 双空位、Co 三空位和 Co 双反位(第一近邻、第二近邻和第三近邻)这 6 种点缺陷的泊松比 γ , 计算结果见表 2。其中 Co 双反位第

表 2 6 种点缺陷金属间化合物各模量及 γ 的计算结果

Table 2 Calculation results of modulus and γ of six kinds of intermetallics with point defects

Parameter	Co ₁₀ Sc ₆	Co ₁₀ Sc ₆	Co ₁₀ Sc ₆	Co ₅ Sc ₈	Co ₆ Sc ₈	Co ₇ Sc ₈	CoSc
	(1st nearest neighbor)	(2nd nearest neighbor)	(3rd nearest neighbor)				
<i>B</i>	132.89	141.10	112.41	79.95	88.32	76.6	2.70
<i>G</i>	60.41	49.03	49.91	19.68	39.57	33.0	72.70
γ	0.30	0.34	0.31	0.35	0.31	0.31	−0.85
<i>B/G</i>	2.19	2.88	2.25	4.06	2.23	2.32	0.037
<i>C</i> ₁₂ − <i>C</i> ₄₄	45.61	30.23	29.23	−7.77	56.53	21.61	−118.3

一近邻、Co 单空位、Co 双空位、Co 双反位第三近邻、Co 双反位第二近邻和 Co 三空位的 γ 数值分别为 0.30、0.31、0.31、0.31、0.34 和 0.35，且依次增加，根据金属键的 γ 压力为典型的正值，并且数值越大表征金属键越强，材料的延展性越好，则 Co 三空位的化合物的金属键最强，延展性最好；而当 γ 压力值为负时，数值越大表示材料抵抗剪切能力越大，且表现出具有方向性的共价键的特性，由于完整的 CoSc 化合物的 γ 值为−0.85，则完整化合物在这 6 种点缺陷化合物中抵抗剪切能力最大，说明点缺陷的存在可诱发化合物的脆性降低，使化合物的塑性增加。且有空位缺陷、反位缺陷和泊松比分析得到提高塑性的主要是 Co 空位缺陷而非 Sc 缺陷(空位和反位)。根据 Pugh 的塑性材料/脆性材料判据，6 种点缺陷的 *B/G* 都大于 1.75，如表 2 所示。缺陷化合物表现明显的塑性，且塑性由大到小依次为 Co 三空位、Co 双反位第二近邻、Co 双反位第三近邻、Co 双空位、Co 单空位和 Co 双反位第一近邻，与利用泊松比 γ 得到的结论吻合。

4 结论

1) 由空位形成热和形成能数据可知，在 CoSc 金属间化合物子格上最容易形成 Co 单空位；而从结合能预测，Co 双空位稳定性最好。由反位形成热和反位结合能数据分析可知，生成 Co 反位所需要的能量比生成 Sc 反位所需要能量低一倍，因此，在 CoSc 金属间化合物中易形成 Co 反位，就反位原子而言，Co 三反位最稳定。缺陷体系电子态密度图和费米能分析也证实了热力学分析的正确性。

2) 无论偏离 CoSc 理想化学计算比的是富含 Co 还是富含 Sc 的合金，金属间化合物 CoSc 缺陷类型都

是以 Co 反位和 Co 空位缺陷形式存在，其组态是 Co 单空位、Co 双空位和 Co 三空位，以及 Co 双反位。

3) 与完整的 CoSc 金属间化合物的 γ 值为−0.85 相比较，Co 双反位第一近邻、Co 单空位、Co 双空位、Co 双反位第三近邻、Co 双反位第二近邻和 Co 三空位等 6 种点缺陷 CoSc 化合物的泊松比值均为正值，都具有比较强的金属键成分，得出点缺陷的存在可显著提高化合物的塑性，且提高化合物的塑性主要是 Co 空位缺陷。由 Push 定理可知，缺陷 CoSc 化合物 *B/G* 大于 1.75，表现出明显的塑性。

REFERENCES

[1] 陈煜, 姚正军, 张平则, 魏东博, 罗西希, 韩陪德. Cr、Mo 和 W 对 FeAl 金属间化合物电子结构和力学性能影响的第一性原理研究[J]. 稀有金属材料工程, 2014, 43(9): 2112–2117.
CHEN Yu, YAO Zheng-jun, ZHANG Ping-ze, WEI Dong-bo, LUO Xi-xi, HAN Pei-de. First-Principles study on effects of Cr, Mo and W on the electronic structure and mechanical properties of FeAl intermetallic compounds[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(9): 2112–2117.

[2] 孙彩虹, 武敏, 安博. B2 型 TiSi 合金点缺陷结构和力学性能的第一性原理研究[J]. 井冈山大学学报(自然科学版), 2014, 35(6): 77–80.
SUN Cai-hong, WU Min, AN Bo. First-principle study on the point defective structures and mechanical property of B2-TiSi alloy[J]. Journal of Jinggangshan University (Natural Science), 2014, 35(6): 77–80.

[3] 郑康培, 刘平, 李伟, 马凤仓, 刘新宽, 陈小红, 杨丽红. Al 含量对 CrAlN 涂层微观结构和力学性能的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2011, 31(6): 686–689.
ZHENG Kang-pei, LIU Ping, LI Wei, MA Feng-cang, LIU Xin-kuan, CHEN Xiao-hong, YANG Li-hong. Impacts of Al content on microstructures and mechanical properties of CrAlN

- coatings[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2011, 31(6): 686–689.
- [4] 郭建亨. 几种微量元素在高温合金中的作用与机理[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(3): 465–475.
GUO Jian-ting. Effects of several minor elements on superalloys and their mechanism[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(3): 465–475.
- [5] 孙顺平, 李小平, 于 赟, 卢雅琳, 臧 冰, 易丹青, 江 勇. L12-Al3Li 金属间化合物点缺陷浓度的第一原理计算[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(2): 370–378.
SUN Shun-ping, LI Xiao-ping, YU Yun, LU Ya-lin, ZANG Bing, YI Dan-qing, JIANG Yong. First-principle calculation of point defects concentration in L12-Al3Li intermetallic[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(2): 370–378.
- [6] 张 静, 陈 铮, 杨 涛. 金属间化合物结构材料反位缺陷及其对性能的影响[J]. 稀有金属材料工程, 2013, 42(2): 429–434.
ZHANG Jing, CHEN Zheng, YANG Tao. Antisite defect in the intermetallic structural materials and its effect on the mechanical performance[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(2): 429–434.
- [7] 陈 律, 彭 平, 李贵发. B2-RuAl 点缺陷结构的第一原理计算[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(7): 1066–1070.
CHEN Lü, PENG Ping, LI Gui-fa. First-principle calculation of point defective structures of B2-RuAl intermetallic compound[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(7): 1066–1070.
- [8] KRESSE G, FURTHMULLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. Computational Materials Science, 1996, 6(1): 15–50.
- [9] MATTSSON T R, MATTSSON A E. Calculating the vacancy formation energy in metals: Pt, Pd, and Mo[J]. Physical Review B Condensed Matter, 2002, 66(21): 214110.
- [10] GSCHNEIDNER K A, IKEDA K, TSANG T W E, McMASTRS O D, STIERMAN R J, EUCKER S S, LAMBERT S E, MAPLE M B, BUCHAL C. Influence of high magnetic fields (10 T) on paramagnons in rare-earth intermetallic compounds[J]. Physica B Condensed Matter, 1985, 130(1/3): 202–206.
- [11] KELLOU A, FERAOUN H I, GROSDIDIER T, CODDET C, AOURAG H. Energetics and electronic properties of vacancies, anti-sites, and atomic defects(B, C, and N)in B2-FeAl alloys[J]. Acta Materialia, 2004, 52(11): 3263–3271.
- [12] 何 旭, 何 林, 唐明杰, 徐 明. 第一性原理研究空位点缺陷对高压下 LiF 的电子结构和光学性质的影响[J]. 物理学报, 2011, 60(2): 541–545.
HE Xu, HE Lin, TANG Ming-jie, XU Ming. Effects of the vacancy point-defect on electronic structure and optical properties of LiF under high pressure: A first principle investigation[J]. Acta Physica Sinica, 2011, 60(2): 541–545.
- [13] 张朝民, 江 勇, 尹登峰, 陶辉锦, 孙顺平, 姚建刚. 点缺陷浓度对非化学计量比 L1_2 型结构的 Al_3Sc 弹性性能的影响[J]. 物理学报, 2016, 65(7): 238–249.
ZHANG Chao-min, JIANG Yong, YIN Deng-feng, TAO Hui-jin, SUN Shun-ping, YAO Jian-gang. Effects of point defect concentrations on elastic properties of off-stoichiometric L1_2-type Al_3Sc[J]. Acta Physica Sinica, 2016, 65(7): 238–249.
- [14] 卢艳丽, 侯华欣, 陈 铮, 牧 虹. 点缺陷对 B2-NiAl 力学性能影响的第一性原理计算[J]. 中国科学: 物理学力学天文学, 2013, 43(2): 152–158.
LU Yan-li, HOU Hua-xin, CHEN Zheng, MU Hong. First-principles calculation on mechanical and thermal properties of B2-NiAl with point defects[J]. Scientia Sinica Physica: Mechanica and Astronomica, 2013, 43(2): 152–158.
- [15] KELLOU A, FERAOUN H I, GROSDIDIER T, CODDET C, AOURAG H. Energetics and electronic properties of vacancies, anti-sites, and atomic defects(B, C, and N)in B2-FeAl alloys[J]. Acta Mater, 2004, 52(11): 3263–3271.
- [16] BAKER I. A review of the mechanical properties of B2 compounds[J]. Materials Science and Engineering A, 1995, 192: 1–13.
- [17] GSCHNEIDNER K, RUSSELL A, PECHARSKY A, MORRIS J, ZHANG Z H, LOGRASSO T, HSU D, CHESTER LO C H, YE Y Y, SLAGER A, KESSE D. A family of ductile intermetallic compounds[J]. Nature Materials, 2003, 2(9): 587–591.
- [18] RUSSELL A M, ZHANG Z, LOGTASSO T A, LO C C H, PECHARSKY A O, MORRIS J R, YE Y, GSCHNEIDER K A, SLAGER A J. Mechanical properties of single crystal YAG[J]. Acta Materialia, 2004, 52(13): 4033–4040.

Effect of point defects on physical and mechanical properties of B2-CoSc intermetallic studied by first-principles method

ZHU Pan-pan, GUO Xue-feng, CUI Hong-bao

(School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, china)

Abstract: First-principles based on the density functional theory was conducted to systematically investigate the thermodynamic parameters, the electronic structures and the elastic properties of B2-CoSc intermetallic with 16 different point defects. Structural stability and elastic-plastic deformation mechanism were studied based on the calculation. The results show that the lowest formation heat and formation energy of single vacancy at Co site are -6.78 eV and -0.43 eV, respectively, so the B2-CoSc intermetallic with single vacancy at Co site is the easiest to form at steady state at room temperature condition. The formation heat and the formation energy of anti-site defect at Co site are -6.152 eV and 2.504 eV, respectively, and the intermetallic with anti-site defect at Co site is also easier to form and more stable. It is concluded that the most possible forms of point defects are vacancy and anti-site defects at Co site. Specifically, they are single vacancy, double vacancies, three vacancies and double anti-site defects at Co site. The vacancy and anti-site defects at Co site are more stable than vacancy and anti-site defects at Sc site, followed by Fermi level and pseudogap of electronic state density figure. Therefore, three vacancies defect at Co site of CoSc intermetallic has the strongest metallic bonding and the best plasticity among the intermetallics with six kinds of point defects by comparing the values of Poisson's ratio γ . So, the plasticity of intermetallics with vacancy defects is improved, comparing with the plasticity of perfect CoSc intermetallic.

Key words: B2-CoSc intermetallic; first-principles; point defect; plasticity

Foundation item: Projects(51271073, 51301063) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2016-05-17; **Accepted date:** 2016-10-07

Corresponding author: GUO Xue-feng; Tel: +86-391-3986906; E-mail: guoxuef@hpu.edu.cn

(编辑 何学锋)