



基于第一性原理的 $D8_m$ - Mo_5Si_3 成键特征与点缺陷行为

顾 顺¹, 王 斌¹, 孙顺平¹, 李小平¹, 江 勇², 易丹青²

(1. 江苏理工学院 江苏省先进材料设计与增材制造重点实验室, 常州 213001;

2. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 运用第一性原理平面波赝势方法, 对 $D8_m$ - Mo_5Si_3 化合物的空位与反位缺陷的形成能、点缺陷浓度及其电子结构进行计算, 研究 $D8_m$ - Mo_5Si_3 的成键行为, 并分析了其点缺陷结构的稳定性。结果表明: $D8_m$ - Mo_5Si_3 的晶格常数 $a=9.6808$ Å, $c=4.9033$ Å, 体模量 $B_0=247.08$ GPa。 Mo_5Si_3 的成键电荷密度呈现出纺锤状特征, 表明了 Mo 4d 态和 Si 3p 态之间的局部杂化效应。由形成能的计算结果可知, 在富 Mo 合金中 Mo_{Si1} 缺陷最稳定, 在富 Si 合金中 Si_{Mo2} 缺陷最稳定。究其原因是因为在 Mo_{Si1} 和 Si_{Mo2} 这两种缺陷中 Si 和 Mo 原子之间的电荷积累效应得到增强, 相互作用增大。结合 Wagner-Schottky 模型, 研究了在 2173 K 下 $D8_m$ - Mo_5Si_3 的点缺陷浓度与成分之间的关系, 计算结果再次证实了 Mo_{Si1} 和 Si_{Mo2} 是富 Mo 或富 Si 合金中最主要的缺陷形式。

关键词: $D8_m$ - Mo_5Si_3 ; 点缺陷; 成键特征; 结构稳定性; 第一性原理计算

文章编号: 1004-0609(2020)-11-2526-14

中图分类号: TG146.4

文献标志码: A

Mo-Si 系金属间化合物拥有较高的熔点, 良好的机械性能, 优异的热稳定性和抗氧化性等优点^[1-4], 已在航空航天、储能系统、热电和微电子器件等方面有着重要的应用前景^[5-7]。在二元 Mo-Si 化合物中 ($C11_b$ - $MoSi_2$ 、 $D8_m$ - Mo_5Si_3 、 $A15$ - Mo_3Si 等), Mo_5Si_3 化合物是一种极有发展潜力的高温结构材料, 并有着高熔点(2180 °C)、适中的密度(8.19 g/cm³)、较高的抗蠕变强度等特点^[8-12]。然而, 由于其晶体结构相对复杂, 且 Mo 和 Si 原子之间结合力较强, 导致材料脆性较大, 这限制着其大规模的工程运用。合金化是一种重要的改善方法, 在 Mo_5Si_3 中添加 Cr、Ti、Co、Ni、B^[13]、Nb、V^[14]等元素, 可有效提高该化合物的韧性。

点缺陷对材料强度^[15]、抗蠕变以及延展性^[16]等力学性能^[17]有着十分重要的影响, 也影响着晶体材料的光学^[18-19]、导电^[20-21]和导热^[22]等物理性能。除此之外, 点缺陷, 特别是空位型缺陷, 主要影响着材料的扩散动力学, 从而会影响其界面生长状态和结构^[23-24], 这在材料的热力学过程^[17]及组织结构演化进程^[22]中起着重要作用。合金化过程不可避免地会引入不同类型的点缺陷, 鉴于点缺陷在材料结构和性质方面的重要作

用^[25], 研究合金化进程中的点缺陷行为有助于进一步深化对材料合金化机理的认识和理解。

然而, 点缺陷的实验工作并不容易开展, 而且实验在样品制备及点缺陷构型的确定上仍存有一定的难度, 因此, 有必要进行点缺陷有关的理论研究。在理论研究的计算方法中, 基于密度泛函理论的第一性原理不需依赖实验就能够准确地研究材料的点缺陷特征, 这与要求引入经验参数的固体与分子经验电子理论(EET)相比, 不仅降低了计算难度, 还节约了计算时间, 因而已成为点缺陷研究的主流理论方法^[23, 26-31]。本文作者前期运用第一性原理计算研究了 $TiAl$ ^[32]、 $MoSi_2$ ^[33]、 Al_3Li ^[34]和 Al_3Sc ^[35]的点缺陷浓度及其结构特征。然而, 关于 Mo_5Si_3 点缺陷行为的理论研究至今仍鲜有报道。

本文作者在此采用第一性原理计算了金属硅化物 $D8_m$ - Mo_5Si_3 的基本物性, 然后对空位和反位缺陷态下的形成能、热力学平衡浓度和电子结构进行分析, 并结合缺陷态下的电荷密度及态密度讨论其成键行为和点缺陷结构的稳定性。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51401093); 江苏省高等学校自然科学研究重大项目(17KJA430006)

收稿日期: 2019-12-13; 修订日期: 2020-06-02

通信作者: 孙顺平, 副教授, 博士; 电话: 13775185756; E-mail: ssp19811117@sina.com

1 理论方法

$D8_m$ - Mo_5Si_3 为体心立方晶格, 空间群为 $I4/mcm$ 。单个晶胞中含有 20 个 Mo 原子和 12 个 Si 原子。在 $D8_m$ - Mo_5Si_3 晶胞中, 沿 $[001]$ 方向按照 ABABAB...的方式堆垛。Mo 原子的 Wyckoff 位置为 16k (0.0786, 0.0225, 0)和 4b (0, 0.5, 0.25), 分别记为 Mo_1 和 Mo_2 位置; Si 原子的 Wyckoff 位置为 8h (0.171, 0.671, 0)和 4a (0, 0, 0.25), 分别记为 Si_1 和 Si_2 位置。因此, Mo_5Si_3 中可能存有 8 种不同的点缺陷结构, 即 2 个 Mo 空位 (V_{Mo1} 和 V_{Mo2}), 2 个 Si 空位(V_{Si1} 和 V_{Si2}), 2 个占据 Mo 亚点阵的 Si 反位(Si_{Mo1} 和 Si_{Mo2}), 以及 2 个占据 Si 亚点阵的 Mo 反位(Mo_{Si1} 和 Mo_{Si2})。

所有的计算都是运用第一原理平面波赝势方法进行, 并通过 VASP(Vienna ab-initio simulation package)软件包^[36]实现。在解 Schrödinger 方程时, Mo 和 Si 的交换关联势都采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)赝势^[37]。Mo 和 Si 的价电子结构为 Mo: $4p^64d^55s^1$ 和 Si:

$3s^23p^2$, 电子与离子之间的相互作用通过投影缀加平面波赝势(PAW)^[38]来精确描述。单电子 Kohn-Sham 波函数由平面波基组呈现, 并由动能截断点来确定平面波数量, 能量截断点则选取 340 eV。单胞模型的简约 Brillouin 区积分采用 Monkhorst-Pack^[39]的 $9 \times 9 \times 18$ 进行分格。

本文作者采用 $1 \times 1 \times 2$ 超晶胞来研究 Mo_5Si_3 化合物的点缺陷特征, K 点网格划分选取 $9 \times 9 \times 9$, 其点缺陷结构模型如图 1 所示。在计算时, 迭代过程和自洽运算过程中的收敛精度为 5.0×10^{-6} eV/atom, 每个原子力不超过 0.1 eV/nm。

2 计算结果与讨论

2.1 $D8_m$ - Mo_5Si_3 的基本物性与成键行为

首先通过 Murnaghan 状态方程^[40]拟合 $E-V$ 曲线得出 Mo、Si 元素的基态能量、体模量和晶格常数, 计算结果列于表 1。从表 1 中可以看出, Mo 和 Si 原子晶格常数的计算值与实验值一致性很好, 精度的预测

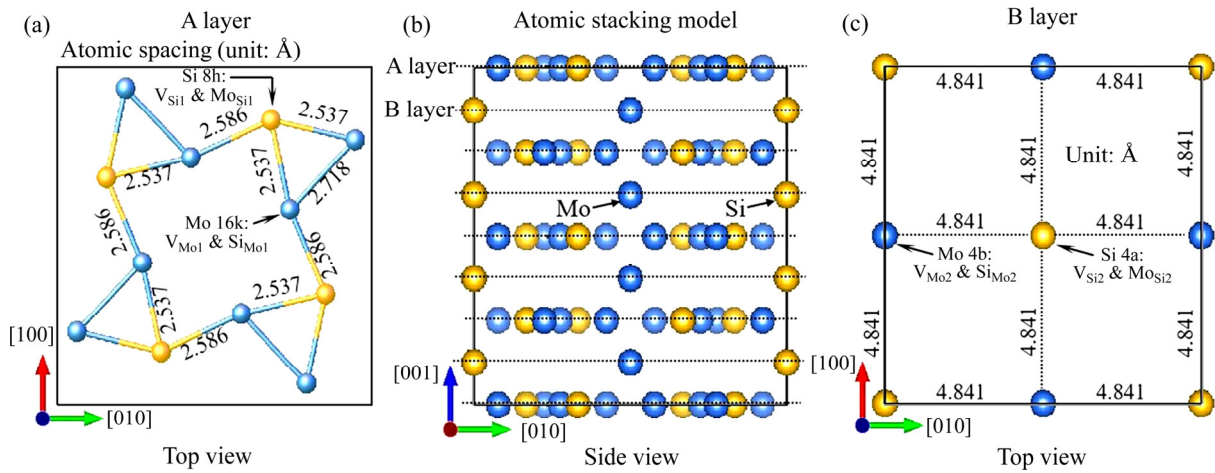


图 1 $D8_m$ - Mo_5Si_3 的点缺陷结构
Fig. 1 $D8_m$ - Mo_5Si_3 structure with different vacancies

表 1 Mo、Si 和 $D8_m$ - Mo_5Si_3 的第一性原理计算值与实验值
Table 1 First-principles calculations and experimental data of Mo, Si and $D8_m$ - Mo_5Si_3

Element	Calculation			Experiment	
	Ground state energy/ (eV·atom ⁻¹)	Lattice constant/ Å	Bulk modulus/ GPa	Lattice constant/ Å	Bulk modulus/ GPa
Mo	-10.9449	$a=3.1497$	267.01	$a=3.147^{[41]}$ $a=3.13^{[42]}$	267 ^[43] 262.8 ^[44]
Si	-5.4326	$a=5.4689$	88.55	$a=5.4309^{[45]}$ $a=5.386^{[46]}$	96.3 ^[46] 100.1 ^[47]
Mo_5Si_3	-74.2535	$a=9.6808, c=4.9033$	247.08	$a=9.648, c=4.903^{[48]}$ $a=9.59, c=4.87^{[49]}$	242 ^[48, 50]

也很准确。

Mo 和 Si 元素计算完之后,再对 $D8_m\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ 进行计算,其结果也列于表 1 之中。从表 1 中可以看出:采用 PBE 赝势所得出的 $D8_m\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ 晶格常数与实验值相比差异小于 0.94%,体模量的误差在 2.06%以内,预测精度良好。因此,将 PBE 赝势用于 Mo_5Si_3 点缺陷行为的计算是合适的。

随后通过电荷密度和态密度(DOS)这两个物理参数来研究 $D8_m\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ 的成键行为。 $D8_m\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ 的态密度图如图 2 所示,其中黑色垂直虚线代表费米能级 E_F 的位置。从图 2 中可以看出,态密度曲线连续光滑,且费米能级 E_F 正好处于态密度的低谷位置,这表明 $D8_m\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ 的结构稳定。另外,费米能级 E_F 位于两态密度峰值中间,并且费米能级 E_F 处对应的态密度值低但是不为零,这呈现出带隙的特征,表明 Mo_5Si_3 中存在着共价键。

差分电荷密度可以显示原子在构成体系(团簇)之

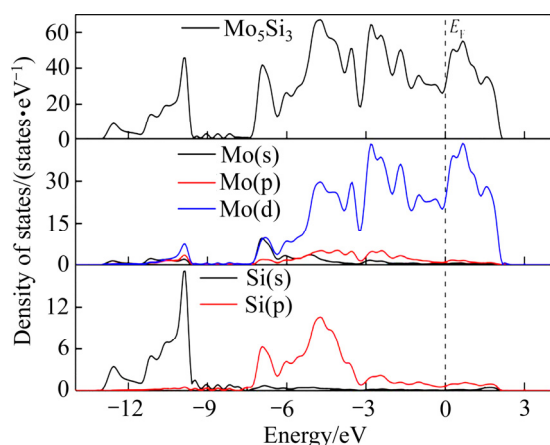


图 2 $D8_m\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ 的态密度

Fig. 2 Density of states for $D8_m\text{-Mo}_5\text{Si}_3$

后电荷的再分布情况,通过差分电荷密度可以清楚地看出体系中各个原子的成键状态,其计算公式^[32, 34]如下:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{self}} - \rho_{\text{non-self}} \quad (1)$$

式中: ν 为差分电荷密度; ρ_{self} 为自洽电荷密度; $\rho_{\text{non-self}}$ 为非自洽电荷密度。

$D8_m\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ 的电荷密度和差分电荷密度如图 3 所示。从图 3(a)可以看出, Mo 和 Si 原子各个位置区域的电荷密度都是大于 0 的,这表明 $D8_m\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ 中存在着金属键。从图 3(b)可以看出,由于 Si 原子的电负性相对较强,使得 Mo 原子的电子向 Si 原子方向移动,在 Si 原子处形成了电荷积累。Mo、Si 原子间的等值线分布就说明了 Mo—Si 原子之间存有强共价键,这一点与前面的态密度计算结果一致。从电荷密度的计算结果中可以看出, $D8_m\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ 中原子的结合方式是以金属键和共价键共存的混合键(见图 3)。

运用成键电荷密度 $\Delta\rho_{\text{def-perf}}$ (缺陷态下晶体与完整晶体的差分电荷密度的差值)可加深理解点缺陷导致的电荷密度重新分布特征,其计算公式如下:

$$\Delta\rho_{\text{def-perf}} = \Delta\rho_{\text{def}} - \Delta\rho_{\text{perf}} \quad (2)$$

式中: $\Delta\rho_{\text{def}}$ 代表晶体在缺陷态下的差分电荷密度; $\Delta\rho_{\text{perf}}$ 代表完整晶体的差分电荷密度。对于 Mo 空位来说,式(2)的成键电荷密度($\Delta\rho_{\text{Mo}}^{\text{vacancy}}$)可简化为

$$\Delta\rho_{\text{Mo}}^{\text{vacancy}} = \rho_{\text{Mo}}^{\text{atom}} - \rho_{\text{Mo}}^{\text{bond}} \quad (3)$$

由式(3)可以发现, Mo 空位所引起的成键电荷密度能够反映 Mo 与 Si 原子形成 $D8_m\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ 时的成键特征。

Mo_5Si_3 的成键电荷密度如图 4 所示。从图 4 中可

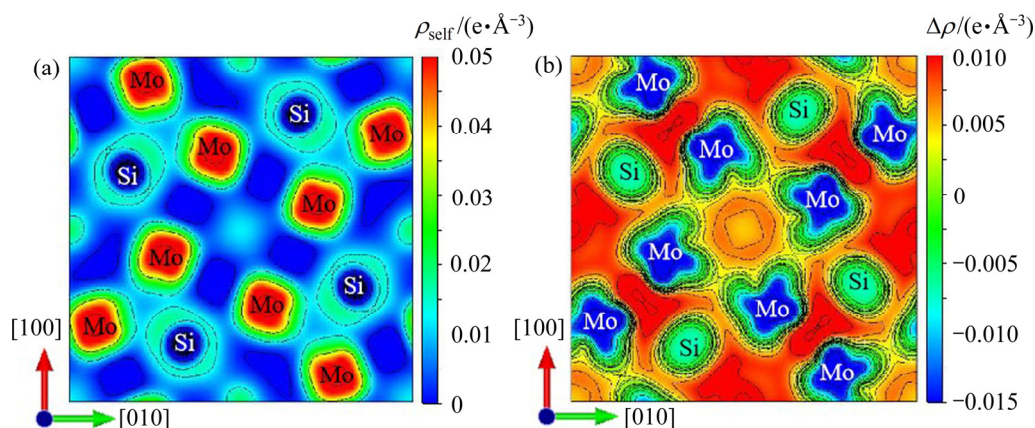
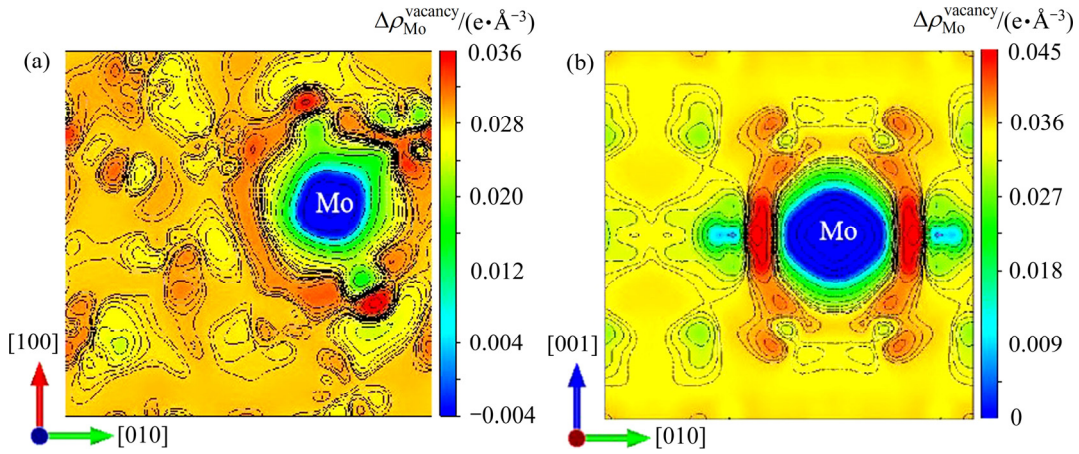


图 3 $D8_m\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ 完整晶体的电荷密度及差分电荷密度

Fig. 3 Charge density ($\Delta\rho_{\text{self}}$) and deformation charge density ($\Delta\rho$) of perfect $D8_m\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ crystal: (a) Charge density; (b) Deformation charge density

图 4 $D8_m$ - Mo_5Si_3 中 Mo 空位引起的成键电荷密度Fig. 4 Mo vacancy-induced charge density of $D8_m$ - Mo_5Si_3 : (a) V_{Mo1} ; (b) V_{Mo2}

以清楚地看出, 成键时 Mo 与 Si 之间的电荷密度因轨道杂化效应表现出纺锤状特征, 这是 Mo 4d 和 Si 3p 杂化的结果^[6]。d-p 轨道之间的杂化导致了电荷密度的重新分布, 能够增强原子之间的结合强度。

2.2 $D8_m$ - Mo_5Si_3 点缺陷的形成能

缺陷形成能可以被用来评估缺陷结构的稳定性。对于 Mo_5Si_3 , 其点缺陷形成能可根据以下公式^[51]计算:

$$\Delta E_{\text{vacancy}}^M = (E_{\text{vacancy}}^M - E_{\text{perf}}^{\text{total}}) + \mu_M \quad (4a)$$

$$\Delta E_{\text{anti}}^M = (E_{\text{anti}}^M - E_{\text{perf}}^{\text{total}}) + (\mu_N - \mu_M) \quad (4b)$$

式中: $\Delta E_{\text{vacancy}}^M$ 和 ΔE_{anti}^M 分别代表 M 元素的空位和反位缺陷的形成能; $E_{\text{perf}}^{\text{total}}$ 为超原胞的总能量; E_{vacancy}^M 和 E_{anti}^M 分别代表含 M 空位和反位缺陷的超胞总能量; μ_M 和 μ_N 为原子的化学势(M、N 代表 Mo 或 Si 元素)。

由式(4)可见, 点缺陷形成能与原子的化学势有着很大的关联, 要计算点缺陷形成能则首先要确定化学势的范围。在热平衡生长条件下, 元素的化学势会受到热力学因素的限制, 含缺陷晶体中 Mo 和 Si 的原子化学势应满足 $\mu_{Mo} \leq \mu_{Mo}^{\text{bulk}}$ 和 $\mu_{Si} \leq \mu_{Si}^{\text{bulk}}$ [52-53]。这里 μ_{Mo}^{bulk} 和 μ_{Si}^{bulk} 分别代表标准状态下纯 Mo 和纯 Si 的能量。为方便计算, 这里需定义一个新的变量:

$$\Delta\mu_{Mo} = \mu_{Mo} - \mu_{Mo}^{\text{bulk}} \quad (5a)$$

$$\Delta\mu_{Si} = \mu_{Si} - \mu_{Si}^{\text{bulk}} \quad (5b)$$

由于 $\mu_{Mo} \leq \mu_{Mo}^{\text{bulk}}$ 和 $\mu_{Si} \leq \mu_{Si}^{\text{bulk}}$, 所以 $\Delta\mu_{Mo} \leq 0$ 和 $\Delta\mu_{Si} \leq 0$ 。为了保持 Mo_5Si_3 晶体的稳定性, $\Delta\mu_{Mo}$ 和 $\Delta\mu_{Si}$ 应满足如下公式:

$$5\Delta\mu_{Mo} + 3\Delta\mu_{Si} = \Delta H_{Mo_5Si_3} \quad (6)$$

式中: $\Delta H_{Mo_5Si_3}$ 代表 Mo_5Si_3 单胞的形成焓。对于符合化学计量比的理想 $D8_m$ - Mo_5Si_3 化合物来说, 其形成焓可以按照以下公式计算:

$$\Delta H_{Mo_5Si_3} = \frac{1}{8}(E_{Mo_5Si_3} - 5E_{Mo} - 3E_{Si}) \quad (7)$$

式中: $E_{Mo_5Si_3}$ 代表 $D8_m$ - Mo_5Si_3 晶胞的能量; E_{Mo} 和 E_{Si} 分别代表单个 Mo 和 Si 原子的能量。经过计算, $D8_m$ - Mo_5Si_3 的形成焓结果为 -0.4039 eV/atom, 这与文献[6]中计算得到的形成焓(-0.3838 eV/atom)之间的误差小于 5%。

根据二元 Mo-Si 合金相图^[24], 在富 Si 条件下, Mo_5Si_3 相与其相邻的符合化学计量比的化合物 $MoSi_2$ 平衡; 在富 Mo 条件下, Mo_5Si_3 与 Mo_3Si 平衡。为了避免 $MoSi_2$ 和 Mo_3Si 的出现, 化学势应满足如下条件:

$$\Delta\mu_{Mo} + 2\Delta\mu_{Si} \leq \Delta H_{MoSi_2} \quad (8a)$$

$$3\Delta\mu_{Mo} + \Delta\mu_{Si} \leq \Delta H_{Mo_3Si} \quad (8b)$$

根据式(6)~(8), Mo_5Si_3 中的 $\Delta\mu_{Mo}$ 和 $\Delta\mu_{Si}$ 可以用以下两个公式来确定:

$$\frac{1}{5}\Delta H_{Mo_5Si_3} \leq \Delta\mu_{Mo} \leq \frac{3}{4}\Delta H_{Mo_3Si} - \frac{1}{4}\Delta H_{Mo_5Si_3} \quad (9a)$$

$$\frac{1}{3}\Delta H_{Mo_5Si_3} \leq \Delta\mu_{Si} \leq \frac{5}{7}\Delta H_{MoSi_2} - \frac{1}{7}\Delta H_{Mo_5Si_3} \quad (9b)$$

由式(9)可以确定出 Mo 和 Si 化学势的范围, 进而能计算 $D8_m$ - Mo_5Si_3 在不同点缺陷态下的形成能, 其计算结果如图 5 所示。

通过图 5 可以发现, Mo 空位和 Si 反位的点缺陷形成能随着 μ_{Mo} 的增大而逐渐增大, 而 Si 空位和 Mo 反位的点缺陷形成能随 μ_{Mo} 的增大而逐渐减少。对于空位型缺陷, Si 空位的缺陷形成能高于 Mo 空位的,

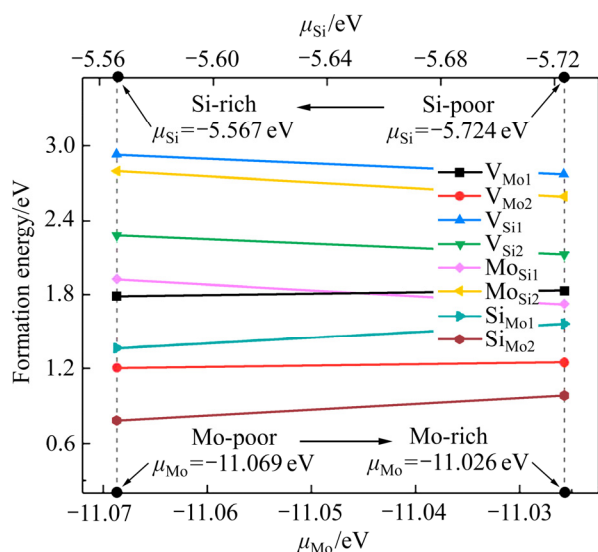


图5 D_{8m}-Mo₅Si₃中不同点缺陷的形成能与化学势的关系

Fig. 5 Relationship between formation energy and chemical potential at different point defects in D_{8m}-Mo₅Si₃

这表明 Si 空位比 Mo 空位更难形成。对于反位型缺陷, Si 反位缺陷相对于 Mo 反位缺陷更容易形成,这是因为尺寸小的原子容易取代尺寸大的原子在其亚晶格上形成反位缺陷。对于非化学计量比化合物来说,富 Mo 合金(Mo 反位和 Si 空位缺陷)的点缺陷形成能整体上比富 Si 合金(Mo 空位和 Si 反位缺陷)的点缺陷形成能更小。在富 Mo 合金中, Si₁ 亚点阵位置的 Mo_{Si1} 反位缺陷形成能和 Si₂ 亚点阵位置的 V_{Si2} 空位缺陷形成能较低,其中 Mo_{Si1} 缺陷形成能最低,这表明富 Mo 合金中 Mo_{Si1} 和 V_{Si2} 缺陷可能会同时存在,但会以 Mo_{Si1} 缺陷为主;在富 Si 合金中,Mo 亚点阵位置的反位缺陷形成能均低于其对应的空位缺陷形成能,且 Si_{Mo2} 反位缺陷的形成能最低,这暗示着富 Mo 合金中 Si 反位缺陷相对稳定,其中 Si_{Mo2} 缺陷最稳定。当然,仅考虑形成能只能初步的估算 D_{8m}-Mo₅Si₃ 点缺陷的相对稳定性。

2.3 D_{8m}-Mo₅Si₃ 的点缺陷浓度

当化合物中点缺陷浓度比较低时, Wagner-Schottky 模型^[54]可以被用来研究点缺陷浓度与成分之间的变化关系。由于 Mo 和 Si 原子的半径尺寸 ($R_{\text{Mo}}=1.39 \text{ nm}$, $R_{\text{Si}}=1.34 \text{ nm}$ ^[24]) 相对较大,很难形成间隙原子,所以在点缺陷浓度研究中可以忽略 Mo 和 Si 的间隙原子浓度。在 Wagner-Schottky 模型中,含点缺陷 D_{8m}-Mo₅Si₃ 的形成焓 $\Delta H_{\text{Mo}_m\text{Si}_n}$ 与点缺陷浓度是成正比的,即

$$\Delta H_{\text{Mo}_m\text{Si}_n} = \Delta H_{\text{Mo}_5\text{Si}_3} + \sum_d H_d X_{\text{Si}} \quad (10)$$

式中: H_d 代表单个点缺陷在 D_{8m}-Mo₅Si₃ 中的形成焓, X_{Si} 代表 Si 原子在亚点阵位置原子的摩尔分数,其计算公式如下:

$$X_{\text{Si}} = \frac{n_{\text{Si}}}{n_{\text{atom}}} \quad (11)$$

式中: n_{Si} 代表亚点阵位置上 Si 原子的数目, n_{atom} 代表该缺陷态下原子的总数目。另外,各类点缺陷态下 Mo₅Si₃ 的形成焓 $\Delta H_{\text{Mo}_m\text{Si}_n}$ 可通过以下公式来计算:

$$\Delta H_{\text{Mo}_m\text{Si}_n} = \frac{1}{m+n} (E_{\text{Mo}_m\text{Si}_n}^{\text{total}} - mE_{\text{Mo}} - nE_{\text{Si}}) \quad (12)$$

式中: $E_{\text{Mo}_m\text{Si}_n}^{\text{total}}$ 为 Mo_mSi_n 的总能量; m 和 n 分别为该体系中 Mo 和 Si 的原子数目。

由式(7)和式(12)可以计算出各类型点缺陷的 $\Delta H_{\text{Mo}_m\text{Si}_n}$, 其计算结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,包含点缺陷的 D_{8m}-Mo₅Si₃ 化学成分与符合化学计量比的 D_{8m}-Mo₅Si₃ 化学成分相比发生了微小的偏离。由热力学知识可知,形成焓越低,结构稳定性越强^[20, 52]。无缺陷 D_{8m}-Mo₅Si₃ 的形成焓低于含缺陷 D_{8m}-Mo₅Si₃ 的形成焓,这暗示着含点缺陷结构的稳定性相对较低。

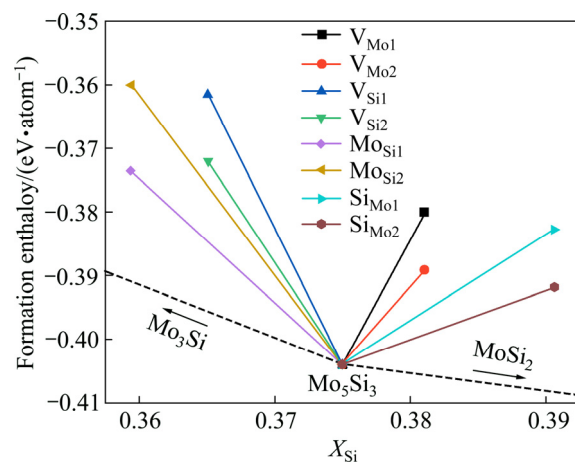


图6 D_{8m}-Mo₅Si₃ 形成焓与成分之间的关系

Fig. 6 Relationship between of formation enthalpy and composition of D_{8m}-Mo₅Si₃

根据 Wagner-Schottky 模型,并结合式(10)和式(12)可以得出单个点缺陷的形成焓^[31, 33]:

$$H_d = \frac{\partial \Delta H}{\partial X_d} \approx \frac{\Delta H_{\text{Mo}_m\text{Si}_n} - \Delta H_{\text{Mo}_5\text{Si}_3}}{X_d} \quad (13)$$

其计算结果如表 2 所示。

表 2 D8_m-Mo₅Si₃ 化合物的空位和反位形成焓Table 2 Calculated formation enthalpy of vacancies and anti-site defects in D8_m-Mo₅Si₃

Defect	X_{Si}	H_d/eV
V _{Mo1}	0.381	0.0627
V _{Mo2}	0.381	0.0386
V _{Si1}	0.3651	0.1159
V _{Si2}	0.3651	0.0874
Mo _{Si1}	0.3594	0.0843
Mo _{Si2}	0.3594	0.1221
Si _{Mo1}	0.3906	0.0543
Si _{Mo2}	0.3906	0.0310

对于 A₅B₃ 型有序 Mo₅Si₃ 金属硅化物来说, 它的亚点阵位置共有 4 种: Mo₁ 亚点阵、Mo₂ 亚点阵、Si₁ 亚点阵和 Si₂ 亚点阵, 其亚点阵位置比为 4:1:2:1。由于每个亚点阵位置 ζ ($\zeta = \text{Mo}_1, \text{Mo}_2, \text{Si}_1, \text{Si}_2$) 都会被自身原子、另一种原子(反位缺陷)或空位占据, 所以 i ($i = \text{Si}, \text{Mo}, \text{V}$) 在这四种亚点阵位置上的点缺陷浓度 c_i^ζ 一共有 12 种, 进而得出点缺陷浓度的两个约束条件:

$$c_{\text{Si}}^\zeta + c_{\text{Mo}}^\zeta + c_{\text{V}}^\zeta = 1 \quad (14a)$$

$$\frac{2c_{\text{Si}}^{\text{Si}_1} + c_{\text{Si}}^{\text{Si}_2} + 4c_{\text{Si}}^{\text{Mo}_1} + c_{\text{Si}}^{\text{Mo}_2}}{2c_{\text{Mo}}^{\text{Si}_1} + c_{\text{Mo}}^{\text{Si}_2} + 4c_{\text{Mo}}^{\text{Mo}_1} + c_{\text{Mo}}^{\text{Mo}_2} + 2c_{\text{Si}}^{\text{Si}_1} + c_{\text{Si}}^{\text{Si}_2} + 4c_{\text{Si}}^{\text{Mo}_1} + c_{\text{Si}}^{\text{Mo}_2}} = X_{\text{Si}} \quad (14b)$$

将 Si 原子浓度在缺陷结构中符合化学计量比结构中的偏差记为 $\delta = X_{\text{Si}} - 3/8$, 于是由式(14)可得:

$$\frac{32c_{\text{Si}}^{\text{Mo}_1} + 8c_{\text{Si}}^{\text{Mo}_2} - 16c_{\text{Si}}^{\text{Si}_1} - 8c_{\text{Si}}^{\text{Si}_2} + 12c_{\text{V}}^{\text{Mo}_1} - 10c_{\text{V}}^{\text{Si}_1} - 5c_{\text{V}}^{\text{Si}_2}}{8 - 2c_{\text{V}}^{\text{Si}_1} - c_{\text{V}}^{\text{Si}_2} - 4c_{\text{V}}^{\text{Mo}_1} - c_{\text{V}}^{\text{Mo}_2}} = 8\delta \quad (15)$$

当 Gibbs 自由能 $G = H - TS$ 达到最小值时, 系统会趋于稳定状态, 此时所对应的 c_i^ζ 即为该温度下的平衡浓度。通过以上约束条件可以得出系统在平衡态时的点缺陷浓度^[55]。

$$\begin{cases} \frac{c_{\text{Mo}}^\zeta}{c_{\text{Si}}^\zeta} = \exp\left(\frac{\Delta\mu_{\text{Mo}} - \Delta\mu_{\text{Si}}}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{H_{\text{Mo}}^\zeta}{k_B T}\right) \\ \frac{c_{\text{V}}^\zeta}{c_{\text{Si}}^\zeta} = \exp\left(-\frac{\Delta\mu_{\text{Si}}}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{H_{\text{V}}^\zeta}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{Mo}_5\text{Si}_3}}{k_B T}\right) \\ \xi \text{ 代表 Si}_1 \text{ 亚点阵或者 Si}_2 \text{ 亚点阵, } c_{\text{Si}}^{\text{Si}_1} \approx 1, c_{\text{Si}}^{\text{Si}_2} \approx 1 \\ \frac{c_{\text{Si}}^\zeta}{c_{\text{Mo}}^\zeta} = \exp\left(\frac{\Delta\mu_{\text{Si}} - \Delta\mu_{\text{Mo}}}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{H_{\text{Si}}^\zeta}{k_B T}\right) \\ \frac{c_{\text{V}}^\zeta}{c_{\text{Mo}}^\zeta} = \exp\left(-\frac{\Delta\mu_{\text{Mo}}}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{H_{\text{V}}^\zeta}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{Mo}_5\text{Si}_3}}{k_B T}\right) \\ \xi \text{ 代表 Mo}_1 \text{ 亚点阵或者 Mo}_2 \text{ 亚点阵, } c_{\text{Mo}}^{\text{Mo}_1} \approx 1, c_{\text{Mo}}^{\text{Mo}_2} \approx 1 \end{cases} \quad (16)$$

其中

$$\begin{cases} \delta \leq 0 \\ \Delta\mu_{\text{Si}} = \Delta H_{\text{Mo}_5\text{Si}_3} - \frac{5}{8} H_{\text{Mo}}^{\text{Si}_1} + k_B T \left[-\frac{5}{8} \ln(-4\delta) + \frac{7}{8} \ln(1+4\delta) \right] \\ \Delta\mu_{\text{Si}} = \Delta H_{\text{Mo}_5\text{Si}_3} + \frac{3}{8} H_{\text{Mo}}^{\text{Si}_1} + k_B T \left[\frac{3}{8} \ln(-4\delta) - \frac{1}{8} \ln(1+4\delta) \right] \\ \delta \geq 0 \\ \Delta\mu_{\text{Si}} = \Delta H_{\text{Mo}_5\text{Si}_3} + \frac{5}{8} H_{\text{Si}}^{\text{Mo}_2} + k_B T \left[\frac{5}{8} \ln(8\delta) - \frac{1}{2} \ln(1-8\delta) \right] \\ \Delta\mu_{\text{Mo}} = \Delta H_{\text{Mo}_5\text{Si}_3} - \frac{3}{8} H_{\text{Si}}^{\text{Mo}_2} + k_B T \left[\frac{1}{2} \ln(1-8\delta) - \frac{3}{8} \ln(8\delta) \right] \end{cases} \quad (17)$$

将表 2 中所陈列的 Mo₅Si₃ 单个空位和反位缺陷的形成焓代入到式(16)和式(17)中可求解出点缺陷浓度的解析曲线。2173 K 时, D8_m-Mo₅Si₃ 金属硅化物的点缺陷浓度与其化学成分的关系如图 7 所示。

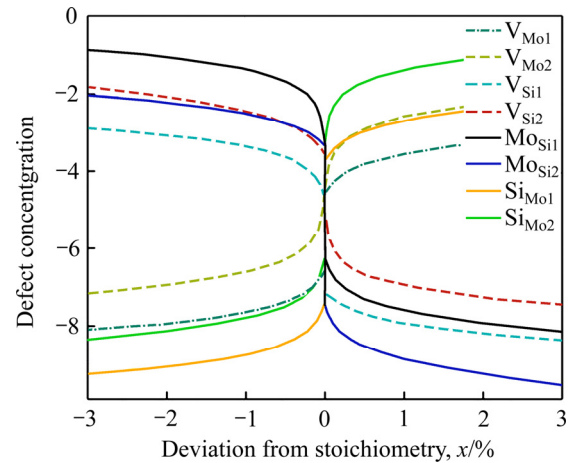


图 7 在 2173 K 温度下 D8_m-Mo₅Si₃ 化合物的点缺陷浓度与成分之间的关系

Fig. 7 Relationship between point defect concentrations and composition of D8_m-Mo₅Si₃ composite at 2173 K

从图 7 中可以看出, 在符合化学计量比($\delta=0$)附近, 点缺陷浓度发生了剧烈变化。在富 Mo 合金($\delta < 0$)中, Mo 反位和 Si 空位的缺陷浓度较大, 并且随着 Si 含量的增加而逐渐减少, 其中 Mo_{Si1} 的缺陷浓度最高(约为 $10^{-3} \sim 10^{-0.5}$ 数量级), 这表明富 Mo 合金的点缺陷以 Mo_{Si1} 为主。另一方面, 在富 Si 合金($\delta > 0$)中, Mo 空位和 Si 反位的缺陷浓度较大, 并伴随着 Si 含量的增加而增加。Si_{Mo2} 的缺陷浓度最大, 这暗示着富 Si 合金中 Si_{Mo2} 缺陷更容易形成。总之, 2173 K 时, 富 Mo 和富 Si 合金中分别存在较高浓度的 Mo_{Si1} 和 Si_{Mo2} 缺陷, 这与 2.2 节中部分点缺陷形成能所得推论一致。

2.4 D8_m-Mo₅Si₃ 点缺陷的电子结构

缺陷结构的电子性质,特别是DOS,可以清楚地表示缺陷附近区域的能态分布特征,这与缺陷结构稳定性有着很大的关联,因此有必要研究非化学计量比的Mo₅Si₃点缺陷的电子结构。不同点缺陷态下Mo₅Si₃结构的态密度如图8所示。从图8中可以看出,Mo₅Si₃各点缺陷结构的态密度非常接近。在富Mo合金中(见图8(a)),Mo_{Si1}反位缺陷的态密度于 E_F 处数值偏低,这暗示着富Mo合金中Mo_{Si1}反位缺陷相对较稳定。在富Si合金中(见图8(b)),Si_{Mo2}缺陷的成键峰向右方向移动,且在 E_F 处的态密度值偏低,这说明富Si合金中Si_{Mo2}反位较为稳定,为主要的缺陷形式。这一结果与2.2节中部分点缺陷形成能的计算结果一致。

通常情况下,几何因素对点缺陷的形成和结构稳定也有重要的影响,然而仅凭几何因素并不能准确判断缺陷结构的稳定性,为此需结合缺陷结构的差分电荷密度来进一步讨论其热力学稳定性。

缺陷态下D8_m-Mo₅Si₃结构周围的原子弛豫及其差分电荷密度如图9和10所示。从Mo空位和Si反位点缺陷中可以发现,原子弛豫之后Mo₁亚点阵位置的缺陷(V_{Mo1}和Si_{Mo1})会导致点缺陷周围的Mo—Si键长减小(对比图1),其中Si_{Mo1}缺陷周围的Mo—Si键长更小(见图9(a)和(c))。在对应的差分电荷密度图中,Si_{Mo1}缺陷周围Mo、Si之间的电荷密度也明显强于V_{Mo1},显示其Mo—Si键较强。PAN等^[6]指出对于W₅Si₃型四方结构的Mo₅Si₃(D8_m-Mo₅Si₃),其结构稳定性主要取决于Mo—Si键的结合强度。因此,由原子弛豫和差分电荷密度(见图9(a)和(c))可知,Si_{Mo1}缺陷结构比V_{Mo1}缺陷结构更为稳定。在图9(b)和(d)中,Si_{Mo2}缺陷结构中Si—Si之间(分别处于Mo₂与Si₂亚点阵位置)的电荷密度要强于V_{Mo2}缺陷结构中空位与Si之间的电荷密度,而且Si_{Mo2}的Mo—Si键长相对较小,

这表明Si_{Mo2}缺陷结构中Mo和Si之间的相互作用力较强, Si_{Mo2}缺陷结构的稳定性较好。因此,富Si合金中, Si_{Mo1}和Si_{Mo2}比Mo空位缺陷更为稳定。结合态密度的计算结果发现, Si_{Mo2}缺陷的成键峰向右方向移动,且在 E_F 处的态密度值偏低(见图8),这说明富Si合金中Si_{Mo2}反位更为稳定。

在Si空位和Mo反位缺陷结构中可以看出,各种点缺陷也改变了Mo和Si之间的电荷积累。V_{Si1}缺陷周围Mo和Mo之间电荷积累变多, Mo—Mo键长(2.599 Å)相比于无缺陷Mo₅Si₃中的Mo—Mo键长(2.718 Å)明显减小,显示出金属键增强,但周围的Mo—Si键长(分别为2.570 Å和2.621 Å)相比于Mo₅Si₃的Mo—Si键长(2.537 Å和2.586 Å)却增大了(见图10(a))。而Mo_{Si1}缺陷周围的电荷向Mo和Si之间转移, Mo—Si键长(2.502 Å)相比于无缺陷Mo₅Si₃的Mo—Si键长缩短了(见图10(c)),这说明Mo_{Si1}缺陷结构中Mo—Si键的结合强度更高。由于Mo₅Si₃的结构稳定性主要取决于Mo—Si键的结合强度^[6],所以Mo_{Si1}缺陷的稳定性更好。在图10(b)和(d)中,V_{Si2}缺陷周围的电荷密度相对于Mo_{Si2}局域化更为明显,暗示了V_{Si2}缺陷结构也有较好的稳定性。因此,在富Mo合金中, Mo_{Si1}和V_{Si2}缺陷可能会同时存在。结合态密度的计算结果发现, Mo_{Si1}反位缺陷的态密度于 E_F 处数值偏低,而且空位型缺陷V_{Si2}会导致Mo—Si键的结合略有下降(见图8),因此,在富Mo合金中点缺陷以Mo_{Si1}缺陷为主。

图11所示为含各类点缺陷的Mo₅Si₃结构的总态密度(TDOS)和分波态密度(PDOS)。从图11中可以看出,态密度主要是由三部分构成,第一部分从-2.5 eV到2.8 eV, Mo 4d电子对态密度的贡献最大,这是因为Mo属于d区过渡金属,其4d电子能够部分或者全部用于成键。第二部分从-7.5 eV到-2.5 eV, Mo 4d

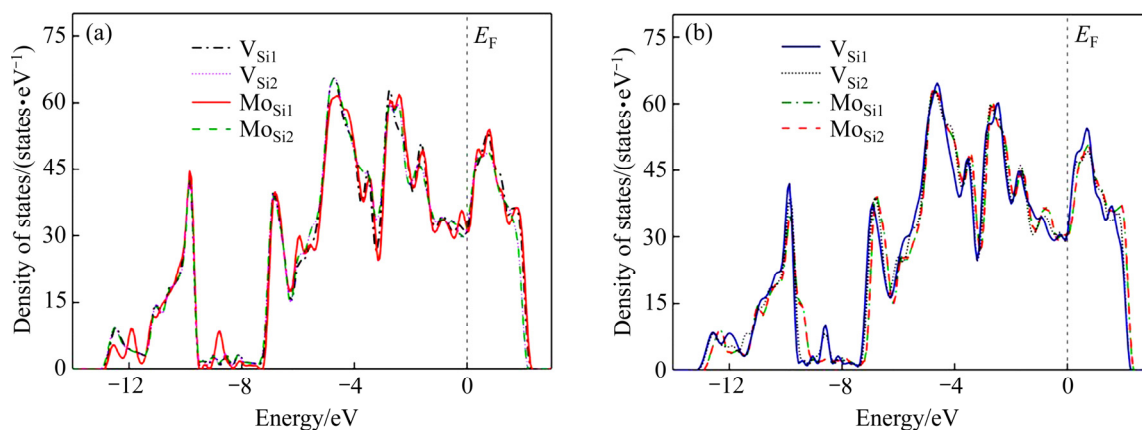


图8 D8_m-Mo₅Si₃点缺陷结构的态密度

Fig. 8 Density of states of D8_m-Mo₅Si₃ with point defects: (a) Mo-rich alloys; (b) Si-rich alloys

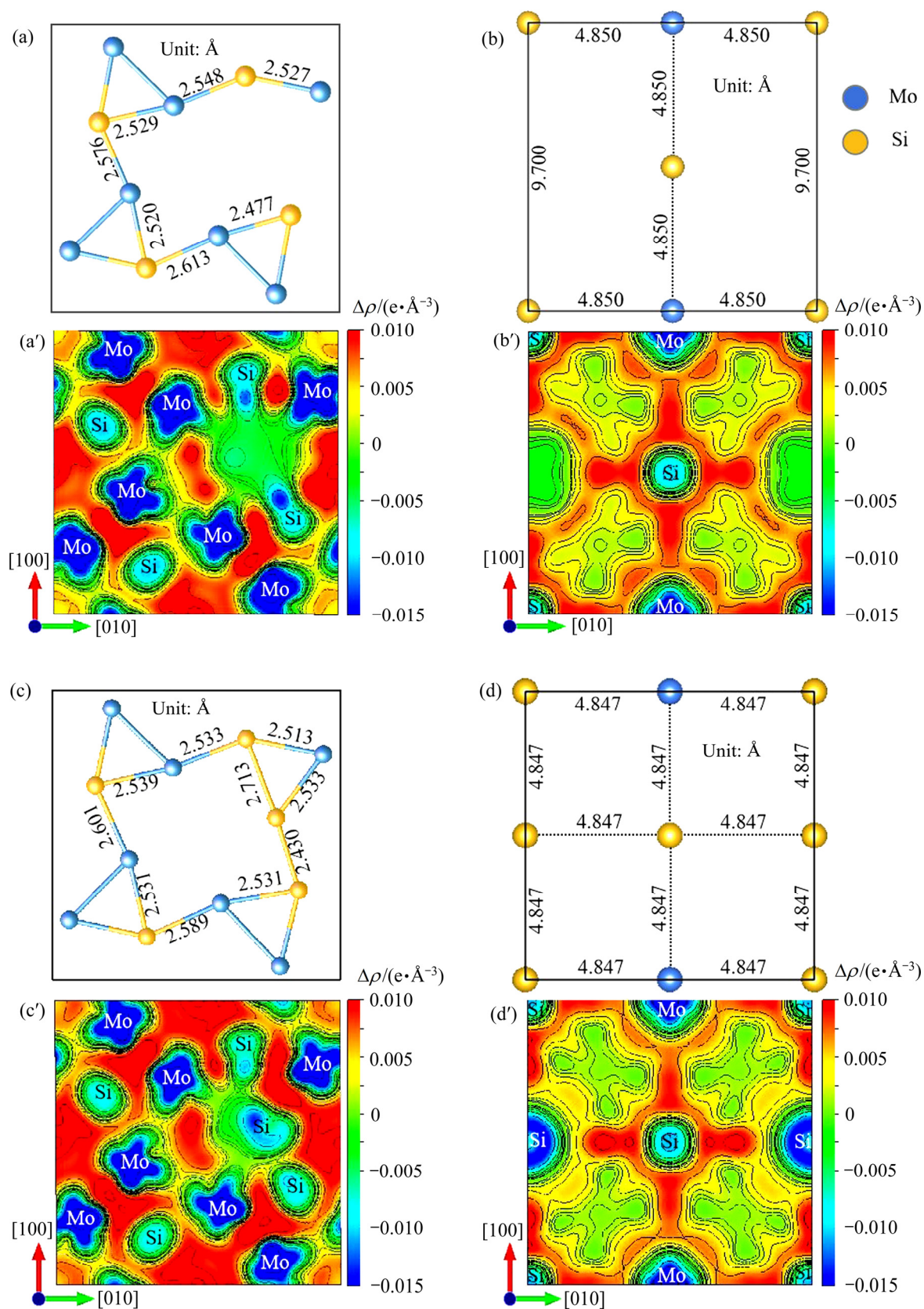


图9 Mo空位和Si反位点缺陷结构的原子弛豫和差分电荷密度

Fig. 9 Atomic relaxation and deformation charge density for point defect structures of Mo vacancies and Si antisites (atomic spacing unit: Å): (a), (a') $V_{\text{Mo}1}$; (b), (b') $V_{\text{Mo}2}$; (c), (c') $\text{Si}_{\text{Mo}1}$; (d), (d') $\text{Si}_{\text{Mo}2}$

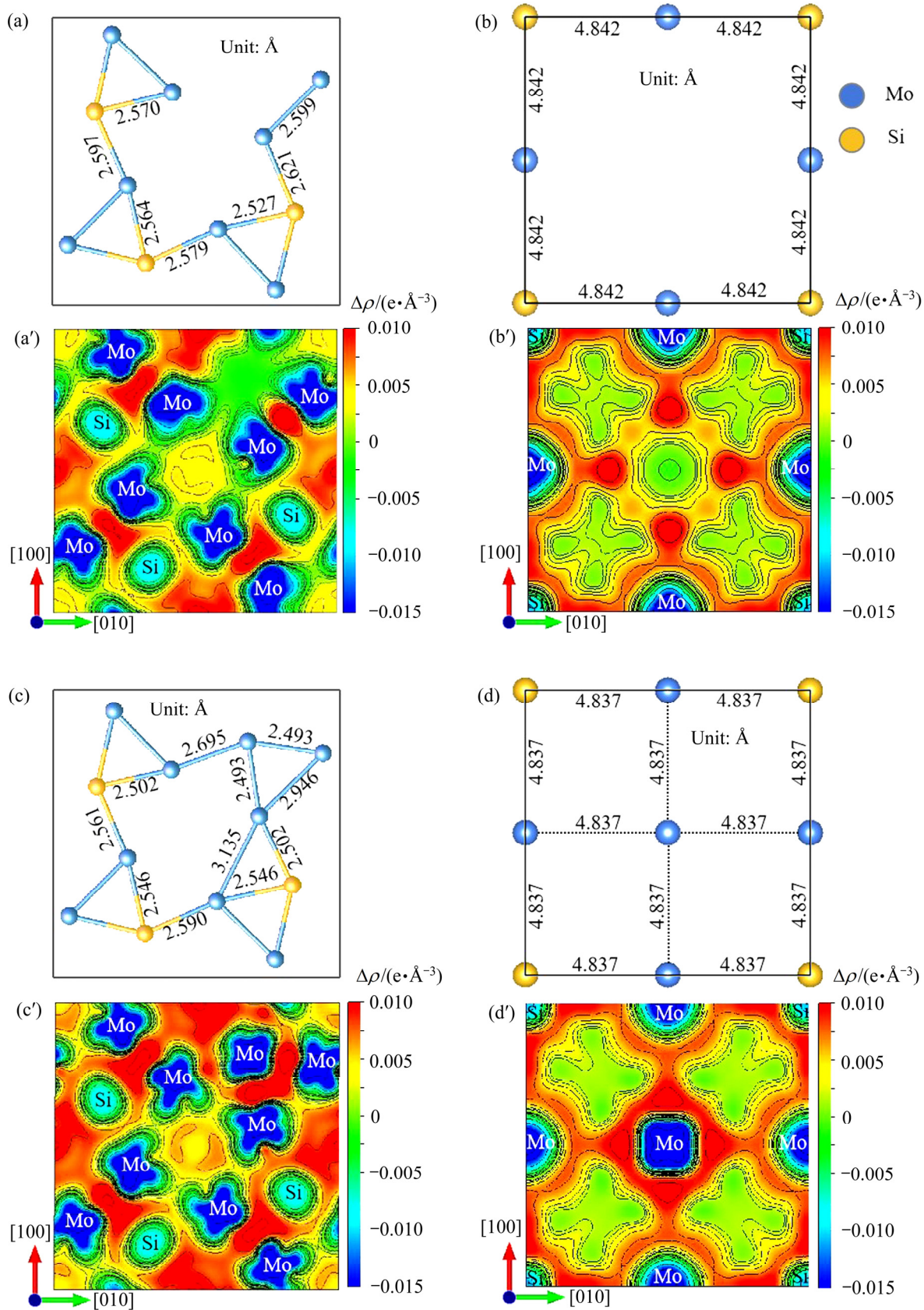


图 10 Si 空位和 Mo 反位点缺陷结构的原子弛豫和差分电荷密度

Fig. 10 Atomic relaxation and deformation charge density for point defect structures of Si vacancies and Mo antisites (atomic spacing unit: Å): (a), (a') V_{Si1} ; (b), (b') V_{Si2} ; (c), (c') Mo_{Si1} ; (d), (d') Mo_{Si2}

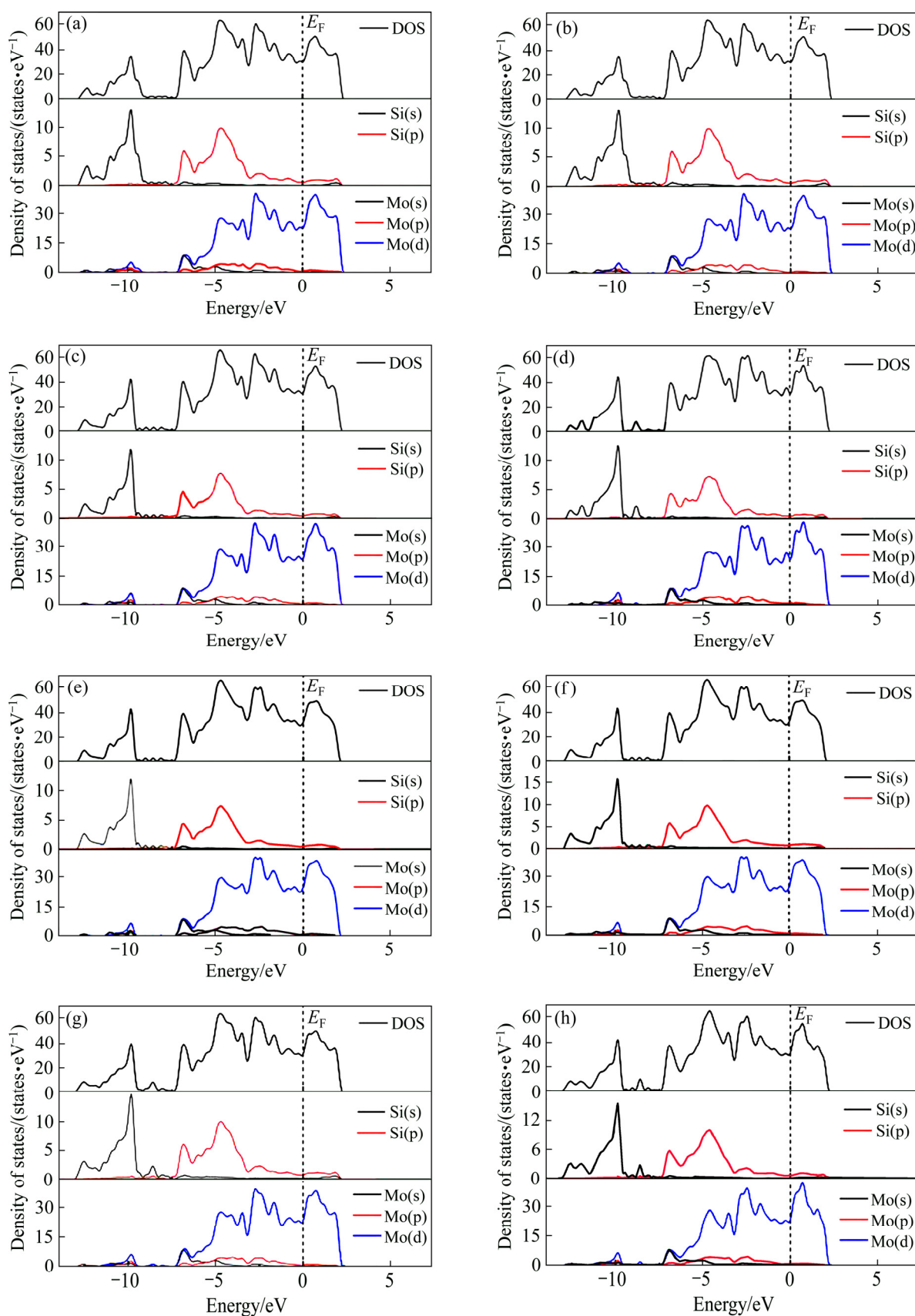


图 11 $D8_m\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ 在不同缺陷态下的总态密度(TDOS)和分波态密度(PDOS)

Fig. 11 TDOS and PDOS for $D8_m\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ with different vacancies: (a) V_{Mo1} ; (b) V_{Mo2} ; (c) V_{Si1} ; (d) V_{Si2} ; (e) MoSi1 ; (f) MoSi2 ; (g) SiMo1 ; (h) SiMo2

与 Si 3p 电子产生强相互作用, 并形成较强的 Mo—Si 键, 这归因于 Mo 4d 和 Si 3p 的轨道杂化贡献。第三部分从-14 eV 到-7.5 eV, 态密度主要由 Si 3s 贡献。合金中, 单原子的成键电子数可以被用来表示结构的稳定性, 且成键电子数越多, 成键作用就越强, 稳定性就越好^[56]。所以对缺陷态下 Mo₅Si₃ 结构的成键峰主要分布区域(-14~0 eV)中的态密度进行积分可以得到成键电子数, 进而获得缺陷结构的平均成键电子数。对于富 Si 合金, 其平均成键电子数的顺序由大到小依次为 Si_{Mo2}(5.265)、V_{Mo2}(5.261)、Si_{Mo1}(5.247)、V_{Mo1}(5.229), 表明富 Si 合金中 Si_{Mo2} 缺陷的稳定性更好; 对于富 Mo 合金, 其平均成键电子数的顺序由大到小依次为 Mo_{Si1}(5.209)、V_{Si2}(5.207)、Mo_{Si2}(5.198)、V_{Si1}(5.196), 揭示了富 Mo 合金中 Mo_{Si1} 缺陷良好的稳定性, 这与 2.2 节中部分点缺陷形成能所得分析结果一致。

3 结论

1) 基于第一性原理平面波赝势方法, 选取 PBE 赝势求解出 D8_m-Mo₅Si₃ 晶格常数 $a=9.6808$ Å, $c=4.9033$ Å, 体模量 $B_0=247.08$ GPa, 各物性参数与实验值符合的很好。

2) D8_m-Mo₅Si₃ 的成键电荷密度显现出纺锤状特征, 这暗示着 Mo 4d 和 Si 3p 的轨道杂化效应。

3) 在富 Mo 合金中, Mo_{Si1} 反位缺陷的形成能最低, 这表明富 Mo 合金中 Mo_{Si1} 缺陷最稳定; 在富 Si 合金中, Si_{Mo2} 反位缺陷的形成能最低, 表明富 Si 合金中 Si_{Mo2} 缺陷最稳定。

4) 在 2173 K 时, 富 Mo 和富 Si 合金中分别存在着较高的 Mo_{Si1} 和 Si_{Mo2} 点缺陷浓度, 表明 Mo_{Si1} 和 Si_{Mo2} 分别为富 Mo 和富 Si 合金中最主要的缺陷形式。究其原因这是由于 Si、Mo 原子之间的电荷积累效应增强, 相互作用增大。

REFERENCES

- [1] ZHU C Q, KOIZUMI Y, CHIBA A, YUGE K, KISHIDA K, INUI H. Pattern formation mechanism of directionally-solidified MoSi₂/Mo₅Si₃ eutectic by phase-field simulation[J]. *Intermetallics*, 2020, 116: 106590.
- [2] PAN Y, GUAN W M. Exploring the structural stability and mechanical properties of TM₅SiB₂ ternary silicides[J]. *Ceram Int*, 2017, 44: 9893–9898.
- [3] ZHANG Y Y, LI Y G, BAI C G. Microstructure and oxidation behavior of Si-MoSi₂ functionally graded coating on Mo substrate[J]. *Ceram Int*, 2017, 43: 6250–6256.
- [4] 孙顺平, 顾 顺, 江 勇, 易丹青. 合金元素在 Mo 中的活度和溶解度[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(1): 115–121.
SUN Shun-ping, GU Shun, JIANG Yong, YI Dan-qing. Activity and solubility of alloying elements in Mo[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(1): 115–121.
- [5] CHEN H, SHAO X, WANG C Z, PU X P, ZHAO X C, HUANG B X, MA J. Mechanical and wear properties of Mo₅Si₃-Mo₃Si-Al₂O₃ composites[J]. *Intermetallics*, 2017, 85: 15–25.
- [6] PAN Y, WANG P, ZHANG C M. Structure, mechanical, electronic and thermodynamic properties of Mo₅Si₃ from first-principles calculations[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(11): 12357–12362.
- [7] 孙顺平, 王 斌, 顾 顺, 李小平, 雷卫宁, 江 勇, 易丹青. Al、Cr 和 Nb 在 Mo(111)/MoSi₂(110)界面的元素效应[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(3): 489–498.
SUN Shun-ping, WANG Bin, GU Shun, LI Xiao-ping, LEI Wei-ning, JIANG Yong, YI Dan-qing. Element effect of Al, Cr and Nb on Mo(111)/MoSi₂(110) Interface[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(3): 489–498.
- [8] HU H R, GUO Y J, YAN J H, QIU J W, WANG Y. Dry sliding wear behavior of MoSi₂-Mo₅Si₃-Mo₅SiB₂ composite at different temperatures and loads[J]. *Wear*, 2019, 428/429: 237–245.
- [9] GU S, SUN S P, LI X P, LEI W N, RASHAD M, YIN L, WANG Y X, CHEN L Y, JIANG Y. The structure and stability of the low-index surfaces of D8_m-Mo₅Si₃ by first-principles calculations[J]. *Ceram Int*, 2020, 46: 877–887.
- [10] VEGA FARJE J A, MATSUNOSHITA H, KISHIDA K, INUI H. Microstructure and mechanical properties of a MoSi₂-Mo₅Si₃ eutectic composite processed by laser surface melting[J]. *Mater Charact*, 2019, 148: 162–170.
- [11] AZIM M A, CHRIST H J, GORR B, KOWALD T, LENCHUK O, ALBE K, HEILMAIER M. Effect of Ti addition on the thermal expansion anisotropy of Mo₅Si₃[J]. *Acta Mater*, 2017, 132: 25–34.
- [12] YUGE K. First-principles study on segregation of ternary additions for MoSi₂/Mo₅Si₃ interface[J]. *Calphad*, 2017, 56: 150–153.

- [13] STROM E, ZHANG J, ERIKSSON S, LI C H, FENG D. The influence of alloying elements on phase constitution and microstructure of $Mo_3M_2Si_3$ ($M=Cr, Ti, Nb, Ni, \text{ or } Co$)[J]. *Mater Sci Eng A*, 2002, 329/331: 289–294.
- [14] FU C L, SCHNEIBEL J H. Reducing the thermal expansion anisotropy in Mo_5Si_3 by Nb and V additions: theory and experiment[J]. *Acta Mater*, 2003, 51: 5083–5092.
- [15] AYUB G, KHWAJA F A, HAQ A U. In situ microhardness measurements of Ni-5at%A1 alloy[J]. *J Mater Sci Lett*, 1995, 14(11): 802–804.
- [16] LI S C, CONRAD H. Electric field strengthening during superplastic creep of Zn-5wtAl: A negative electroplastic effect[J]. *Scr Mater*, 1998, 39(7): 847–851.
- [17] PAN Y, PU D L. Influence of vacancy on the mechanical, electronic and thermodynamic properties of Mo_5SiB_2 from first-Principles calculations[J]. *J Electron Mater*, 2020, 49: 1282–1289.
- [18] 张明举, 李文明, 郑树凯. Lu-F 共掺杂 ZnO 光电性质的第一性原理计算[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(5): 960–966.
- ZHANG Ming-ju, LI Wen-ming, ZHENG Shu-kai. First-principles calculations on electronic and optical properties of ZnO codoped with Lu-F[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(5): 960–966.
- [19] 武佳佳, 马万坤, 焦 芬, 覃文庆. Cu、Ni 掺杂 FeS_2 电子结构与光学性质的第一性原理计算[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(3): 605–612.
- WU Jia-jia, MA Wan-kun, JIAO Fen, QIN Wen-qing. First principle calculation of electronic structures and optical properties of copper and nickel doped FeS_2 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(3): 605–612.
- [20] GÓMEZ-FERRER B, VILA R, JIMÉNEZ-REY D, ORTIZ C J, MOTA F, GARCÍA J M, RODRÍGUEZ A. In situ-resistivity measurements of RAFM base alloys at cryogenic temperatures: The effect of proton irradiation[J]. *J Nucl Mater*, 2014, 447(1): 225–232.
- [21] 赵彩甜, 王景芹, 蔡亚楠, 周露露, 吴 倩. La 掺杂 $AgSnO_2$ 触头材料导电性能的第一性原理分析[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(12): 2552–2559.
- ZHAO Cai-tian, WANG Jing-qin, CAI Ya-nan, ZHOU Lu-lu, WU Qian. First-principles analysis of conductivity of La-doped $AgSnO_2$ contact material[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(12): 2552–2559.
- [22] RAMPRASAD R, ZHU H, RINKE P, SCHEFFLER M. New perspective on formation energies and energy levels of point defects in nonmetals[J]. *Phys Rev Lett*, 2012, 108(6): 066404.
- [23] ZHENG J, TIAN X, WEI X L, SHAO L, PAN X Z, TANG B Y. Ab initio investigation of native point defects in $Mg_{24}Y_5$ [J]. *Mater Chem Phys*, 2015, 167: 70–76.
- [24] 易丹青, 刘会群, 王 斌. 金属硅化物[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
- YI Dan-qing, LIU Hui-qun, WANG Bin. *Metal silicides*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012.
- [25] FREYSOLDT C, GRABOWSKI B, HICKEL T, NEUGEBAUER J, KRESSE G, JANOTTI A, VAN DE WALLE C G. First-principles calculations for point defects in solids[J]. *Rev Mod Phys*, 2014, 86(1): 253–259.
- [26] 朱攀攀, 郭学锋, 崔红保. 点缺陷对 $B2-CoSc$ 化合物物性影响的第一性原理研究[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(8): 1589–1596.
- ZHU Pan-pan, GUO Xue-feng, CUI Hong-bao. Effect of point defects on physical and mechanical properties of $B2-CoSc$ intermetallic studied by first-principles method[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(8): 1589–1596.
- [27] HE R J, WAN Y, ZHAO P J, GUO P, JIANG Z Y, ZHENG J M. First-principles investigation of native point defects in two-dimensional Ti_3C_2 [J]. *Comput Theor Chem*, 2019, 1150: 26–39.
- [28] SAHA A K, YOSHIYA M. Native point defects in MoS_2 and their influences on optical properties by first principles calculations[J]. *Physica B*, 2018, 532: 184–194.
- [29] TU R, LIU Q, ZENG C, LI Y Y, XIAO W. First principles study of point defect effects on iodine diffusion in zirconium[J]. *Nucl Mater Energ*, 2018, 16: 238–244.
- [30] YANG X Y, WANG S A, LU Y, BI P, ZHANG P, HUSSAIN S, YI Y, DUAN T. Structures and energetics of point defects with charge states in zircon: A first-principles study[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 759: 60–69.
- [31] CHEN L, WANG Q, XIONG L, GONG H R. Mechanical properties and point defects of MC ($M=Ti, Zr$) from first-principles calculation[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 747: 972–977.
- [32] 陶辉锦, 孙顺平, 张铨铨, 陈 图, 罗 伟, 江 勇. 金属间化合物 $L10-TiAl$ 点缺陷浓度的第一性原理[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(11): 2789–2797.
- TAO Hui-jin, SUN Shun-ping, ZHANG Cheng-cheng, CHEN Tu, LUO Wei, JIANG Yong. First principles of point defect concentrations in $L10-TiAl$ intermetallic composite[J].

- The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(11): 2789–2797.
- [33] LI X P, SUN S P, WANG H J, LEI W N, JIANG Y, YI D Q. Electronic structure and point defect concentrations of $\text{C11}_b\text{-MoSi}_2$ by first-principles calculations[J]. *J Alloys Compd*, 2014, 605: 45–50.
- [34] 孙顺平, 李小平, 于 赞, 卢雅琳, 臧 冰, 易丹青, 江勇. $\text{L12-Al}_3\text{Li}$ 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 $\text{L12-Al}_3\text{Li}$ intermetallic[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(2): 370–378.
- [35] 孙顺平, 李小平, 雷卫宁, 王洪金, 汪贤才, 江海峰, 李仁兴, 江 勇, 易丹青. 基于第一性原理 $\text{L12-Al}_3\text{Sc}$ 点缺陷结构及成键行为的计算[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(8): 2147–2155.
- SUN Shun-ping, LI Xiao-ping, LEI Wei-ning, WANG Hong-jin, WANG Xian-cai, JIANG Hai-feng, LI Ren-xing, JIANG Yong, YI Dan-qing. Calculation of point defect structures and bonding behavior of $\text{L12-Al}_3\text{Sc}$ intermetallic based on first-principles[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(8): 2147–2155.
- [36] KRESSE G, FURTHMULLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Phys Rev B*, 1996, 54(16): 11169–11186.
- [37] PERDEW J P, BURKE K, EMEZRHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [38] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Phys Rev B*, 1999, 59(3): 1758–1775.
- [39] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. *Phys Rev B*, 1976, 13(12): 5188–5192.
- [40] MURNAGHAN F D. The compressibility of media under extreme pressures[J]. *P Natl Acad Sci USA*, 1944, 30(9): 244–247.
- [41] ROSS R G, HUME-ROTHERY W. High temperature X-ray metallography[J]. *J Less-Common Met*, 1963, 5(2): 258–270.
- [42] KORHONEN T, PUSKA M J, NIEMINEN R M. Vacancy formation energies for fcc and bcc transition metals[J]. *Phys Rev B*, 1995, 51(15): 9526–9532.
- [43] VOHRA Y K, RUOFF A L. Static compression of metals Mo, Pb and Pt to 272 GPa: Comparison with shock data[J]. *Phys Rev B*, 1990, 42: 8651–8654.
- [44] MING L, MANGHNANI M H. Isothermal compression of BCC transition metals to 100 kbar[J]. *J Appl Phys*, 1978, 49: 208–212.
- [45] HUBBARD C R, SWANSON H E, MAUER F A. Silicon powder diffraction standard reference material[J]. *J Appl Phys*, 1975, 8: 45–48.
- [46] MILMAN V, LEE M H, PAYNE M C. Ground-state properties of CoSi_2 determined by a total-energy pseudopotential method[J]. *Phys Rev B*, 1994, 49(23): 16300–16308.
- [47] MCSKIMIN H J, ANDREATCH P. Elastic Moduli of Silicon vs Hydrostatic Pressure at 25.0 °C and –195.8 °C[J]. *J Appl Phys*, 1964, 35(7): 2161–2165.
- [48] LOTHE J P, HIRTH J P. Theory of dislocations[M]. New York: Wiley, 1982.
- [49] CHU F, THOMA D J. Synthesis and properties of Mo_5Si_3 single crystals[J]. *Intermetallics*, 1999, 7(5): 611–620.
- [50] CHU F, THOMA D J, MCCLELLAN K J, PERALTA P. Mo_5Si_3 single crystals: Physical properties and mechanical behavior[J]. *Mater Sci Eng*, 1999, 261(1): 44–52.
- [51] JALILI S, AKHAVAN M, SCHOFIELD J. Effect of point defects on the properties of silicene-like BSi_3 sheets from first-principles[J]. *J Phys Chem Solids*, 2016, 95: 106–113.
- [52] SHAO L, SHI T T, ZHENG J, WANG H C, PAN X Z, TANG B Y. First-principles study of point defects in C14 MgZn_2 Laves phase[J]. *J Alloys Compd*, 2016, 654: 475–481.
- [53] TIAN X, WANG J N, WANG Y P, SHI X F, TANG B Y. First-principles investigation of point defect and atomic diffusion in Al_2Ca [J]. *J Phys Chem Solids*, 2017, 103: 6–12.
- [54] WAGNER C, SCHOTTKY W. Theorie der geordneten Mischphasen[J]. *Z Phys Chem B*, 1930, 11: 163–210.
- [55] COLINET C, TEDENAC J C. A first principles study of constitutional and thermal defects in $\text{D8}_m\text{-Si}_3\text{Nb}_5$ [J]. *Solid State Commun*, 2012, 152: 989–993.
- [56] ASHCROFT N W, MERMIN N D. Solid state physics[M]. London: Cengage Learning, 1976.

Bonding characteristics and point defect behaviors of $D8_m$ - Mo_5Si_3 based on first-principles

GU Shun¹, WANG Bin¹, SUN Shun-ping¹, LI Xiao-ping¹, JIANG Yong², YI Dan-qing²

(1. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Materials Design and Additive Manufacturing,
Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The formation energies, point defect concentrations and electronic structures of point defects for $D8_m$ - Mo_5Si_3 were calculated by the first-principles pseudopotential plane-wave method. Furthermore, the effect of bonding behaviors and structural stability were investigated emphatically. The results show that lattice constants of Mo_5Si_3 are 9.6808 Å and 4.9033 Å, and the bulk modulus is 247.08 GPa. The Mo vacancy-induced charge density shows the spindle-like bonding characteristic, and the localized hybridization focuses on Mo 4d state and Si 3p state. From the formation energies, Mo_{Si1} and Si_{Mo2} are the most stable defect structures in Mo-rich and Si-rich alloys, respectively. It is because the larger charge accumulation between Mo and Si strengthens the interaction for Mo_{Si1} and Si_{Mo2} anti-site defects. Combining with Wagner-Schottky model, the point defect concentrations at 2173 K as a function of composition were also investigated, and the results show that Mo_{Si1} and Si_{Mo2} are the main defect forms of Mo-rich and Si-rich alloys, respectively.

Key words: $D8_m$ - Mo_5Si_3 ; point defect; bonding characteristic; structural stability; first-principles calculation

Foundation item: Project(51401093) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (17KJA430006) supported by the Education commission of Jiangsu University, China

Received date: 2019-12-13; **Accepted date:** 2020-06-02

Corresponding author: SUN Shun-ping; Tel: +86-13775185756; E-mail: ssp19811117@sina.com

(编辑 李艳红)