

金属间化合物 Mg_2Pb 的电子结构和弹性性质

段永华, 孙 勇, 彭明军, 鲁 俐, 赵如龙

(昆明理工大学 云南省新材料制备与加工重点实验室, 昆明 650093)

摘 要: 运用第一性原理方法计算了金属间化合物 Mg_2Pb 的电子结构以及弹性性质, 并用 Voigt-Reuss-Hill 方法计算得到 Mg_2Pb 的弹性模量和切变模量。结果表明: Mg 和 Pb 对态密度的贡献主要是 Mg 的 2p 轨道和 Pb 的 5d 轨道, 其次为 Mg 的 3s 轨道和 Pb 的 6p 轨道, Pb 的 6s 轨道贡献最小; 在 Mg 原子周围有大量的电荷存在, 呈典型的金属键特征, Mg 、 Pb 之间存在共用的电荷, 有较强的离域性, 以共价键形式存在, 但交界电荷的畸变不大, 故共价键所占比例较少, 金属键所占比例较大, Mg_2Pb 化合物呈半金属性; Mg_2Pb 的弹性模量和切变模量分别为 68.6 和 27.9 GPa, Pugh 经验判据和泊松比均表明 Mg_2Pb 具有脆性。

关键词: 第一性原理; Mg_2Pb ; 电子结构; 弹性性质

中图分类号: TB331

文献标识码: A

Electronic structure and elastic properties of intermetallics Mg_2Pb

DUAN Yong-hua, SUN Yong, PENG Ming-jun, LU Li, ZHAO Ru-long

(Key Lab of Advanced Materials of Yunnan Province, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650093, China)

Abstract: The electronic structure and the elastic properties of Mg_2Pb were investigated by the first-principles method. The elastic modulus and shear modulus for Mg_2Pb were calculated from the theoretical elastic constants by Voigt-Reuss-Hill averaging scheme. The results show that the major contribution to DOS of Mg and Pb are the 2p orbit of Mg and the 5d orbit of Pb , followed by the 3s orbit of Mg and the 6p orbit of Pb , the 6s orbit of Pb is the smallest one. There are a large number of charges around Mg , it has the characteristics of typical metal bond. Mg and Pb share some charges to form covalent bond, but the distortion of the charge at the junction is little; the proportion of covalent bond is less than the metal bond, Mg_2Pb is semimetal. The elastic modulus and shear modulus of Mg_2Pb are 68.6 and 27.9 GPa, respectively. Based on Pugh empirical criterions and Poisson's ratio, Mg_2Pb is brittle in nature.

Key words: first-principle; Mg_2Pb ; electronic structure; elastic properties

铅在常温下就会产生回复与再结晶。传统的强化技术^[1]如固溶强化、加工应变强化对铅及其合金不适用。因此,为了获得强度和硬度较高的新型铅基合金,满足结构功能一体化的要求,开发制备了一种新型的 Mg/Pb 合金,它是以金属间化合物为主的材料。由于金属间化合物中不同种类原子的原子间强键合特性导致位错很难运动,使得材料的强度大幅提升^[2]。有关金属间化合物键合特征的研究表明^[3],在多数金属间

化合物中,其成键是金属键与共价键的混合。FOX 和 TABBERNOR^[4]的研究证明,在 β -NiAl 中的键合方式是共价键和金属键共存。YOO 和 FU^[5]采用基于局域密度泛函理论的第一性原理方法对 Ni_3Al 金属间化合物的电子结构计算,所得结果也证明了在金属间化合物存在着具有显著方向性的共价键作用。

国内外对金属间化合物 Mg_2Pb 的电子结构研究较少。van DYKE 和 HERMAN^[6]采用正交平面波赝势法

对 Mg_2Pb 的相对能带结构进行了探讨,但未能研究其成键方向;van ATTEKUM 等^[7]研究了一些具有 CaF_2 结构的金属间化合物的价带结构、电荷转移等,主要开展了 AuX_2 ($\text{X}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) 与 Mg_2X ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) 的相关工作;PETER^[8]对化合物 Mg_2Si 和 Mg_2Ge 的电子结构进行了研究,其中涉及合金 $\text{Mg}_2(\text{Sn})_x(\text{Pb})_{1-x}$ 的半金属区的电子与空穴能量面;WOOD 和 ALEX^[9]研究了反萤石结构的半导体 Mg_2Si 的电荷密度与能带结构。

因此,为了研究金属间化合物 Mg_2Pb 对 Mg/Pb 合金力学性能影响的理论,采用第一性原理计算方法系统地研究了 Mg_2Pb 的能带结构、电荷密度、 Mg_2Pb 的键合特征以及弹性性质。

1 计算方法与模型

1.1 计算方法

采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法^[10],从第一性原理出发,选择广义梯度近似(GGA)下的 PBE(Perdew Burke-Ernzerhof)泛函^[11]来描述交换关联能,选择超软赝势在倒格子空间中进行计算^[12]。在计算中,平面波截止能取 440 eV,Brillouin 区的 K 点取为 $4 \times 4 \times 4$ 。在处理电子弛豫时采用共轭梯度方法的密度混合方案^[13]。结构优化结束时,总体能量收敛到 1×10^{-5} eV/atom,每个原子上的力低于 0.3 eV/nm,公差偏移为 1×10^{-4} nm,应力偏差为 0.05 GPa,自治精度为 1×10^{-6} eV/atom。所有计算工作都在 CASTEP (Cambridge serial total energy package)模块^[14]上完成。

1.2 晶体结构与模型

Mg_2Pb 具有反萤石结构(Anti- CaF_2 , cF12),空间群为 $\text{Fm}3\text{m}$,晶格常数 $a=6.836 \text{ \AA}$ 。Pb 原子占据点(0, 0, 0),Mg 原子分别占据点 $a/4(1,1,1)$ 和点 $3a/4(1,1,1)$ ^[15],其晶胞模型如图 1 所示。

2 计算结果与讨论

2.1 能带和态密度

为了研究 Mg_2Pb 晶体结构中原子间的短程相互作用,计算了 Mg_2Pb 的能带结构、总体态密度、局域态密度。赝势计算中涉及到 $\text{Mg}:2\text{p}^63\text{s}^2$ 和 $\text{Pb}:5\text{d}^{10}6\text{s}^26\text{p}^2$ 轨道,因此态密度中的分态密度函数不包括 f 轨道的贡献。能带结构与态密度如图 2 所示。从图 2 中可知, Mg_2Pb 具有一定的导电性,与文献^[16]较为符合;图

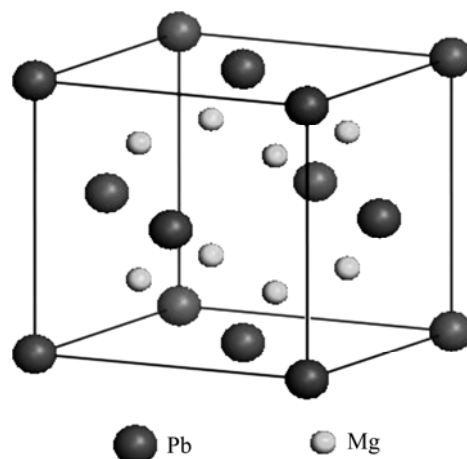


图 1 Mg_2Pb 的晶胞模型

Fig.1 Cell model of Mg_2Pb

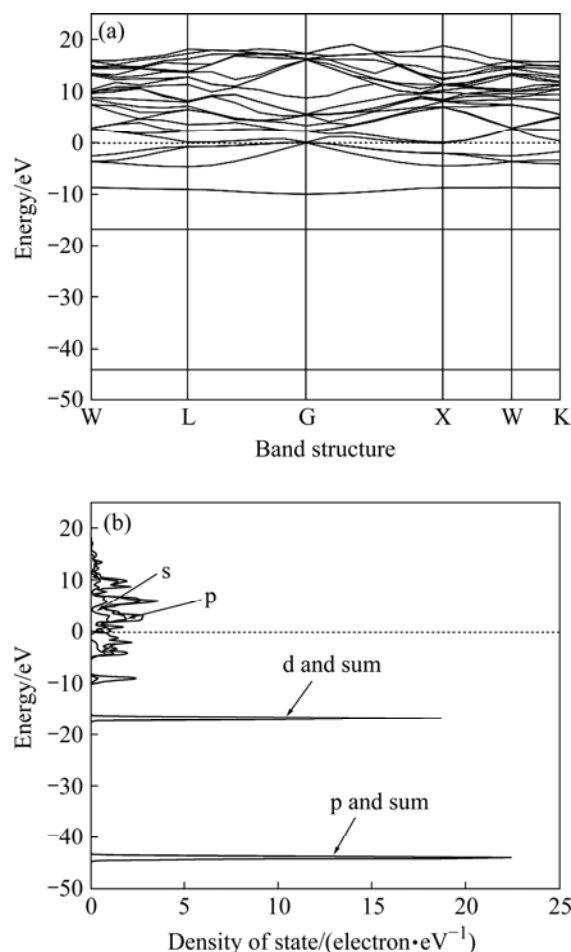


图 2 Mg_2Pb 能带结构及态密度分布

Fig.2 Band structure and DOS of Mg_2Pb : (a) Band structure; (b) Density of states

中无明显的带隙,文献^[6]计算的带隙值 0.15 eV 很小,电子很容易获得能量而跳跃至导带而导电,因此二者结果基本一致。能带结构图表明 Mg_2Pb 的价带基本上

可以分为 4 个区域, 即 $-10 \sim -8$ eV 的下价带区, $-5 \sim 0$ eV 的上价带区, 以及位于 -16 eV 处宽为 3 eV 的价带区和 $-45 \sim -43$ eV 的价带区, 导带位于 $0 \sim 18$ eV (见图 2(a))。态密度分布图中可以看出, 位于 -16 eV 处宽为 3 eV 的价带区由 d 轨道贡献, 而 $-45 \sim -43$ eV 的价带区则由 p 轨道贡献 (见图 2(b))。

为了分析 Mg 和 Pb 对态密度的不同贡献, 计算了 Mg_2Pb 相应原子的分波态密度和总态密度, 计算结果见图 3。显然, Mg_2Pb 的上价带区由 Mg 的 2p 轨道和 Pb 的 6p 轨道形成的, Mg 的 3s 轨道有部分贡献, 而 Pb 的 5d 轨道与 6s 轨道则没有贡献。下价带区由 Mg 的 3s 轨道与 Pb 的 6s 轨道共同贡献而成, Mg 的 2p 轨道也有部分贡献。 $-45 \sim -43$ eV 的价带区由 Mg 的 2p 轨道贡献的; 位于 -16 eV 处的价带区由 Pb 的 5d 轨道贡献的, 这两个价带区具有很强的局域性, 由于此两处价带区与其它上、下两个价带之间的相互作用较弱, 对 Mg_2Pb 的整体性质影响不大。导带部分, 主要来源于 Mg 的 3s 与 2p 轨道贡献。由图 3 可知, 在上价带区 ($-5 \sim 0$ eV) 中 Mg 的 2p 轨道与 Pb 的 6p 轨道重叠较大, 表明它们在此区域发生较为强烈的轨道杂化; 同样的, Mg 的 3s 与 Pb 的 6s 在下价带区 ($-10 \sim -8$ eV) 有一定轨道杂化, Mg 的 3s 与 2p 轨道在导带区也存在轨道杂化。

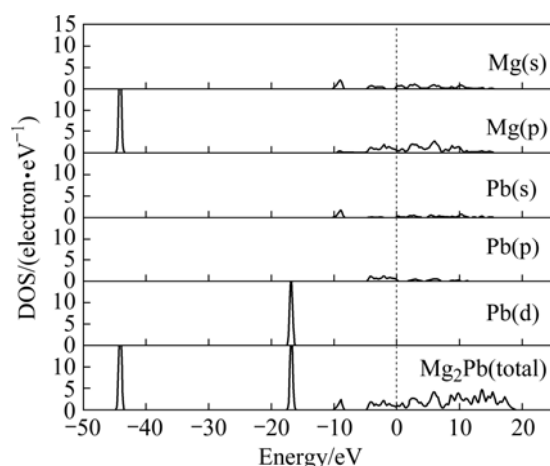


图 3 Mg_2Pb 的分态密度与总态密度

Fig.3 Partial and total DOS of Mg_2Pb

2.2 电荷密度与差分电荷密度

为了了解体系的电荷分布和电荷转移情况, 分析 Mg 原子与 Pb 原子的成键方式, 对 Mg_2Pb (110) 面的电荷密度以及差分电荷密度进行计算。差分电荷密度为

$$\Delta\rho = \rho_s - \rho_{\text{Mg}} - \rho_{\text{Pb}} \quad (1)$$

式中: ρ_s 为整个体系的电荷密度, ρ_{Mg} 和 ρ_{Pb} 分别为 Mg 原子与 Pb 原子的电荷密度。

图 4 所示为金属间化合物 Mg_2Pb (110) 面的电荷密度和差分电荷密度图。文献[7]表明在 Mg_2Pb 中, Pb 原子从 Mg 得到 0.40 个电子, 填充 Pb 的 6p 轨道而呈负电性, Mg 带正电荷。在电荷密度分布图中, 形成离子键时电荷向负离子集中, 而形成共价键时电荷则向成键区集中^[17]。从图 4(a) 可见, 每一个原子周围的电荷成球形分布, 在 Mg 原子周围有大量的电荷存在, 呈典型的金属键特征。图 4(b) 表明, 在 Pb 原子位置, 电荷密度差为负值, 而在 Mg、Pb 之间的电荷密度差为较大的正值, 说明 Mg 与 Pb 存在二者共用的电荷, Mg-Pb 原子间形成了方向性较强的共价键。由态密度分析可知, Mg、Pb 存在轨道杂化, 而 Mg、Pb 之间的电子云只有部分重叠, 交界电荷的畸变不大, 故共价键所占比例较少, 金属键所占比例较大, Mg_2Pb 化合物呈半金属性, 这与文献结果相符^[18]。

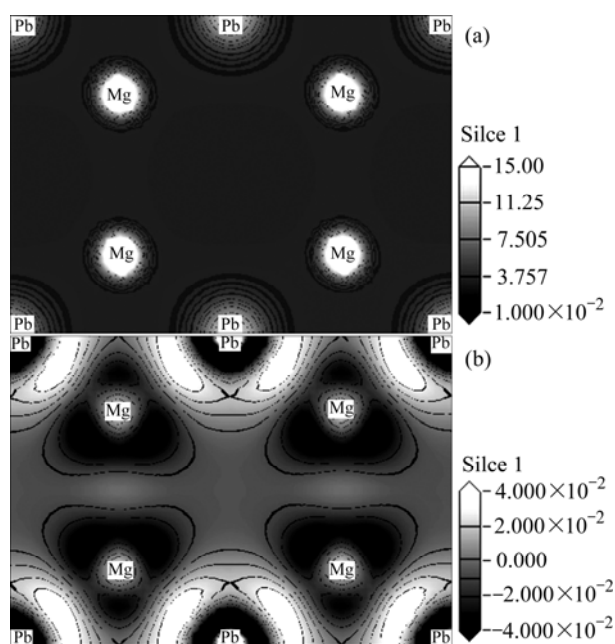


图 4 Mg_2Pb (110) 面电荷密度图与差分电荷密度图

Fig.4 Charge densities (a) and charge densities difference (b) on (110) plane of Mg_2Pb

2.3 弹性性质分析

采用与电子结构同样的计算方法进行计算。平面波截断能取 440 eV, 倒空间中 k 点间的距离选为 0.4 nm^{-1} 。自洽循环计算的收敛值为 $1 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$, 各原子间相互作用力低于 0.01 eV/nm 。首先对 Mg_2Pb 晶胞进行晶格常数和原子位置优化, 计算得到的平衡晶格常数为 $6.908 \text{ \AA}$, 与实验值 $6.836 \text{ \AA}$ 相差很小。采用优化后的 Mg_2Pb 晶胞计算其弹性常数, 结果如表 1 所列, 其值与实验值基本吻合。弹性常数可用来检验

表 1 Mg₂Pb 晶体的弹性常数Table 1 Calculated elastic constants for Mg₂Pb(GPa)

Method	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Present calculation	70.3	28.2	33.6
Nine-parameter shell model ^[19]	71.2	33.9	23.4
Experiment ^[20]	71.7	22.1	30.9

金属间化合物的结构稳定性,对于立方晶体,其弹性常数应该遵循以下限制^[21]: $C_{44} > 0$, $C_{11} > |C_{12}|$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ 。由表 1 计算得到的弹性常数均满足如上条件,表明 Mg₂Pb 的晶体结构是稳定的。

通过弹性常数可以计算 Mg₂Pb 的平均体模量 K ^[22]、弹性模量 E ^[23]、切变模量 G ^[24]和泊松比 ν ^[23]等弹性性质。对于立方晶系,计算公式分别为

$$K = \frac{1}{2}(K_R + K_V) \quad (2)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_R + G_V) \quad (3)$$

在 Voigt 模型中, K_V 、 G_V 为

$$K_V = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (4)$$

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (5)$$

在 Reuss 模型中, K_R 、 G_R 为

$$K_R = \frac{1}{(3S_{11} + 6S_{12})} \quad (6)$$

$$G_R = \frac{5}{4S_{11} - 4S_{12} + 3S_{44}} \quad (7)$$

式(6)和(7)中: S_{ij} 为 C_{ij} 的逆矩阵。弹性模量 E 和泊松比 ν 的计算公式如下:

$$E = \frac{9GK}{G + 3K} \quad (8)$$

$$\nu = \frac{3K - E}{6K} \quad (9)$$

采用上述公式计算出的 Mg₂Pb 晶体的弹性模量、切变模量、体模量和泊松比如表 2 所列,与实验测试值符合。铅的弹性模量和切变模量分别为 16.5 和 5.8 GPa,远小于 Mg₂Pb。实验表明,已经制备的 Mg/Pb 合金其抗拉强度为 228 MPa,硬度为 HB157,这说明化合物 Mg₂Pb 对基体起到一定的模量强化作用。根据 PUGH 预测材料延/脆性的经验判据^[25], $G/K < 0.5$,材料呈延性,反之则呈脆性。这一判据已被广泛应用于分析金属间化合物和类金属间化合物的延性或脆性^[23]。

表 2 Mg₂Pb 晶体的体模量、切变模量、弹性模量和泊松比Table 2 Bulk modulus, shear modulus, elastic modulus and Poisson's ratio for Mg₂Pb

Method	K/GPa	G/GPa	E/GPa	G/K	ν
Present calculation	42.1	27.9	68.6	0.66	0.23
Nine-parameter shell model ^[19]	46.3	21.4	55.6	0.46	0.30
Experiment ^[20]	38.6	28.3	68.2	0.73	0.21

由表 2 可知, Mg₂Pb 的 $G/K > 0.5$,说明它是脆性化合物。另外,对延性材料而言,泊松比 ν 一般为 1/3;脆性材料的泊松比 $\nu < 1/3$ 。Mg₂Pb 化合物的泊松比 ν 小于 1/3,再次说明 Mg₂Pb 化合物具有脆性。

3 结论

1) Mg₂Pb 的 Fermi 能级以上的导带分布于 0~18 eV,禁带能量区为-10~-8 eV, -5~0 eV,以及-16~-19 eV 和-45~-43 eV。Mg 和 Pb 对态密度的贡献主要是 Mg 的 2p 轨道和 Pb 的 5d 轨道,其次为 Mg 的 3s 轨道和 Pb 的 6p 轨道,Pb 的 6s 轨道贡献最小。Mg 的 2p 与 Pb 的 6p 轨道在-5~0 eV 间轨道重叠较大,表明它们在此区域发生较为强烈的轨道杂化;同样地,Mg2p 与 Pb 6s 在-10~-8 eV 间也有一定轨道杂化。

2) 电荷密度图表明,在 Mg 原子周围有大量的电荷存在,呈典型的金属键特征。而在 Mg、Pb 之间存在共用的电荷,有较强的离域性,以共价键形式存在,但交界电荷的畸变不大,故共价键所占比例较少,金属键所占比例较大,Mg₂Pb 化合物呈半金属性。

3) Mg₂Pb 的弹性模量和切变模量分别为 68.6 GPa 和 27.9 GPa,该计算结果与实验结果基本吻合,大幅提升了 Mg/Pb 合金的强度,Pugh 经验判据和泊松比均表明 Mg₂Pb 具有脆性。

REFERENCES

- [1] BLASKETT D R, BOXALL D. Lead and its alloys[M]. West Sussex: Ellis Horwood Ltd, 1990: 15.
- [2] 张永刚, 韩雅芳, 陈国良, 郭建亭, 万晓景, 冯 涤. 金属间化合物结构材料. 北京: 国防工业出版社, 2001: 279.
ZHANG Yong-gang, HAN Ya-fang, CHEN Guo-liang, GUO Jian-ting, WAN Xiao-jing, FENG Di. Structural intermetallics [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2001: 279.
- [3] FU C L, PAINTER G S. First principles investigation of hydrogen embrittlement in FeAl[J]. J Mater Res, 1991, 6(4):

- 719–723.
- [4] FOX A G, TABBERNOR M A. The bonding charge density of β' -NiAl[J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1991, 39(4): 669–678.
- [5] YOO M H, FU C L. Fundamental aspects of deformation and fracture in high-temperature ordered intermetallics[J]. *ISI International*, 1991, 31(10): 1049–1062.
- [6] van DYKE J P, HERMAN F. Relativistic energy-band structure of Mg_2Pb [J]. *Phys Rev B*, 1970, 2(6): 1644–1646.
- [7] van ATTEKUM P M TH M, WERTHEIM G K, CRECELIUS G, WERNICK J H. Electronic properties of some CaF_2 —Structure intermetallic compounds[J]. *Phys Rev B*, 1980, 22(8): 3998–4004.
- [8] LEE P M. Electronic structure of magnesium silicide and magnesium germanide[J]. *Phys Rev*, 1964, 135(4A): A1110–A1114.
- [9] WOOD D M, ZUNGER A. Electronic structure of generic semiconductors: Antifluorite silicide and - compounds[J]. *Phys Rev B*, 1986, 34(6): 4105–4120.
- [10] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, PICKARD C J, HASNIP P J, CLARK S J, PAYNE M C. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. *J Phys: Condens Matter*, 2002, 14(11): 2717–2744.
- [11] MARLO M, MILMAN V. Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange-correlation functionals[J]. *Phys Rev B*, 2000, 62(4): 2899–2907.
- [12] VANFERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. *Phys Rev B*, 1990, 41(11): 7892–7895.
- [13] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. *Phys Rev B*, 1976, 13(12): 5188–5192.
- [14] PAYNE M C, TETER M P, ALLAN D C, ARIAS T A, JOANNOPOULOS J D. Iterative minimization techniques for Ab-initio total energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients[J]. *Rev Mod Phys*, 1992, 64(4): 1045–1097.
- [15] RAMACHANDRAN V, IBRAHIM M Md. Third-order elastic constants and the low-temperature limit of the Grüneisen parameter of Mg_2Pb on Axe's shell model[J]. *Journal of Temperature Physics*, 1982, 47(3/4): 351–353.
- [16] STRINGER G A, HIGGINS R J. Fermi surface of Mg_2Pb [J]. *Phys Rev B*, 1971, 3(2): 506–515.
- [17] 宇 霄, 罗晓光, 陈贵锋, 沈 俊, 李养贤. 第一性原理计算 $XHfO_3$ ($X=Ba, Sr$) 的结构、弹性和电子特性[J]. *物理学报*, 2007, 56(9): 5366–5370.
- YU Xiao, LUO Xiao-guang, CHEN Gui-feng, SHEN Jun, LI Yang-xian. First principle calculation of structure, elastic and electronic properties of $XHfO_3$ ($X=Ba, Sr$)[J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, 56(9): 5366–5370.
- [18] 陶 杰, 姚正军, 薛 峰. 材料科学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 58–59.
- TAO Jie, YAO Zheng-jun, XUE Feng. *Materials science*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 58–59.
- [19] WAKABAYASHI N, AHMAD A A Z, SHANKS H R, DANIELSON G C. Lattice dynamics of Mg_2Pb at room temperature[J]. *Phys Rev B*, 1972, 5(6): 2103–2107.
- [20] CHUNG P L, DANIELSON G C. ACE report[M]. U.S.: The MIT Press, 1966: 1451.
- [21] NYE J F. *Physical properties of crystals*[M]. Oxford: Oxford University Press, 1985: 28.
- [22] ZHANG R F, VEPREK S, ARGON A S. Mechanical and electronic properties of hard rhenium diboride of low elastic compressibility studied by first-principles calculation[J]. *Appl Phys Lett*, 2007;91(20): 201914.1–201914.3
- [23] 姚 强, 邢 辉, 孟丽君, 孙 坚. TiB_2 和 TiB 弹性性质的理论计算[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(8): 1297–1301.
- YAO Qiang, XING Hui, MENG Li-jun, SUN Jian. Theoretical calculation of elastic properties of TiB_2 and TiB [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(8): 1297–1301.
- [24] 姚 强, 孙 坚. $(Co, Ir)_3(Al, W)$ 析出相稳定性和弹性性质第一性原理的研究[J]. *材料研究与应用*, 2007, 1(4): 281–285.
- YAO Qiang, SUN Jian. First-principles study of phase stability and elastic property of $(Co, Ir)_3(Al, W)$ precipitate[J]. *Materials Research and Application*, 2007, 1(4): 281–285.
- [25] PUGH S F. Relations between the elastic modulus and the plastic properties of polycrystalline pure metals[J]. *Philosophical Magazine*, 1954, 45: 823–843.

(编辑 何学锋)