

RE₂Ti₃Si₄ (RE=Gd, Tb, Dy, Ho 和 Er) 物理性质的第一性原理研究*

Physical Properties of RE₂Ti₃Si₄ (RE=Gd, Tb, Dy, Ho and Er) from First-principles Calculations

陶小马, 陈晨, 郭子凤, 王戎丞, 陈红梅, 欧阳义芳

TAO Xiao-ma, CHEN Chen, GUO Zi-feng, WANG Rong-cheng, CHEN Hong-mei, OUYANG Yi-fang

(广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004)

(College of Physical Science and Technology, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:【目的】对 RE₂Ti₃Si₄ (RE=Gd, Tb, Dy, Ho 和 Er) 的物理性能进行研究。【方法】利用基于密度泛函的第一性原理方法对 RE₂Ti₃Si₄ (RE=Gd, Tb, Dy, Ho 和 Er) 的结构性质、电子结构、力学以及热力学性质进行计算。对 RE₂Ti₃Si₄ 单晶的弹性常数, 多晶的体积模量、剪切模量和杨氏模量都进行了计算。利用准谐的德拜模型计算获得了体积模量、比热熔和热膨胀系数随着温度和压强的变化, 并进行了相关的讨论。【结果】RE₂Ti₃Si₄ 的晶格常数计算值和实验值吻合较好。【结论】形成焓的计算值随着稀土元素原子序数的增加而呈现微小的下降趋势, 这表明化合物的稳定性随着原子序数的增加而加强。电子态密度显示在费米能级之下, Ti-3d 和 RE-5d 的态密度有着很强的杂化现象。

关键词: 第一原理计算 Ti 基合金 力学性质 热力学性质

中图分类号: TG1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2014)03-0226-05

Abstract:【Objective】Physical properties of the RE₂Ti₃Si₄ (RE=Gd, Tb, Dy, Ho and Er) are studied.【Methods】We present the structural, electronic structure, mechanical and thermodynamic properties of the RE₂Ti₃Si₄ (RE=Gd, Tb, Dy, Ho and Er) by using first-principles calculations based on the density functional theory (DFT).【Results】The calculated lattice constants of RE₂Ti₃Si₄ are all in good agreement with experimental data. The single crystal elastic constants of RE₂Ti₃Si₄ have been calculated, and the bulk, shear and Young's modulus are all been estimated in this work. Finally, using a quasi-harmonic Debye model, the bulk modulus, heat capacity, and coefficient of thermal expansion have also been obtained and discussed.【Conclusion】The calculated formation enthalpies of the RE₂Ti₃Si₄ show tiny decline trend with the increasing atomic number, which indicates that phase stability of RE₂Ti₃Si₄ enhance slightly with increasing atomic number. The electronic densities of states indicate that Ti-3d and RE-5d peaks show strong hybridization below the Fermi level.

Key words: first-principles calculations, Ti-based alloys, mechanical properties, thermodynamic properties

【研究意义】钛和钛合金由于其低密度和高比强

度, 在制备如先进发动机叶片等高性能结构器件的领域中有着广泛应用^[1~4]。【前人研究进展】然而, 钛基合金的高温强度和室温塑性仍然没有得到解决, 为此, 科研人员利用各种方法和手段提高其高温力学性能。其中, 添加合金元素是增加钛基合金力学性能的主要方法^[5]。近来, 为了提高钛合金的力学性能, 一系列的过渡族元素作为添加剂添加到钛合金材料

收稿日期: 2014-03-20

作者简介: 陶小马(1978-), 男, 博士, 教授, 主要从事新型高性能功能材料微结构与性能研究。

* 国家自然科学基金(11047031, 51201039), 广西自然科学基金(2011GXNSFC018003)资助。

中^[6~8],在这些添加剂中,稀土元素对增加钛合金的力学性能有着明显的效果^[9,10]。如 Gd 元素可以使得 IMI829 型钛合金的晶粒细化,提高疲劳性质,蠕变强度以及热稳定性^[11]。【本研究切入点】根据文献^[12],三元金属间化合物 $\text{RE}_2\text{Ti}_3\text{Si}_4$ 是三元合金相图 RE-Ti-Si 中的一个稳定相。【拟解决的关键问题】该化合物的晶体结构是 $\text{Sc}_2\text{Re}_3\text{Si}_4$ -型($\text{P4}_12_12(92)$),为了深入了解该金属间化合物的物理性质,本文利用基于密度泛函的第一原理的方法对该化合物的一些物理性质进行计算研究。

1 计算方法

利用投影缀加波方法(PAW)^[13,14]的第一原理计算软件 VASP^[15,16]进行计算。其中交换关联势是广义梯度近似下的 PBE 方案^[17]。截断能设置为 450eV,布里渊区的积分采用 Monkhorst Pack 方案^[18]和具有 0.1eV 展宽的 Methfessel-Paxton 方法^[19]。在本文计算中势函数采用 Gd_3, Tb_3, Dy_3, Ho_3, Er_3, Ti, Si 等。Birch-Murnaghan 状态方程^[20]用来获取总能量,平衡体积和体积模量等值。形成焓以及弹性常数的计算方法见文献^[21~25]所述,用准谐德拜模型^[26,27]来获取热力学性质,详述见文献^[28]。

2 结果与分析

2.1 结构性质

第一原理计算的晶格常数和形成焓以及相关的实验值如表 1 所列,可以看出,计算的晶格常数和实验值吻合^[12,29]。计算得到的形成焓都为负值,表明 $\text{RE}_2\text{Ti}_3\text{Si}_4$ 有着好的合金化性质,其中 $\text{Er}_2\text{Ti}_3\text{Si}_4$ 的形成焓最负,表明该化合物的相稳定性最好。实验上,这些化合物都存在和本文所计算的形成焓为负值是吻合的^[12,29]。

2.2 电子结构

为了获得 $\text{RE}_2\text{Ti}_3\text{Si}_4$ 的键合信息,计算化合物的总态密度和分态密度(图 1)。从图 1 可以看出, $\text{RE}_2\text{Ti}_3\text{Si}_4$ 的态密度变化趋势都类似,在成键态部分主要是 Si-3s, Si-3p, Ti-3d 和 RE-5d 态的贡献,而反键态部分则由 Ti-3d 和 RE-5d 态的贡献。还发现在 -2~2.8eV 区间, Ti-3d 和 RE-5d 态密度呈现强烈的杂化效应。另外,从图 1 中还可以看出,在 -9.9~-6.1eV 区间主要是 Si-3s 态的贡献,在 -4.5~-2.7eV 区间则是 Si-3p 态的贡献,在 -2.7~-0.7eV 主要是 Si-3p, Ti-3d 和 RE-5d 态的贡献,而在 -0.7~2.6eV 区间则为 Ti-3d 和 RE-5d 态的贡献。

表 1 $\text{RE}_2\text{Ti}_3\text{Si}_4$ 晶格常数和形成焓的计算值

Table 1 The calculated lattice constants and formation enthalpies of $\text{RE}_2\text{Ti}_3\text{Si}_4$

System	Lattice parameters		Formation enthalpy (eV/atom)	Method
	a(Å)	c(Å)		
$\text{Gd}_2\text{Ti}_3\text{Si}_4$	7.082	13.031	-0.785	GGA
	6.997	12.878		Exp. [29]
	7.084	13.018	-0.798	GGA
$\text{Tb}_2\text{Ti}_3\text{Si}_4$	7.006	12.875		Exp. [12]
	7.021	12.916		Exp. [29]
	7.020	12.889		Exp. [29]
	7.065	12.975	-0.806	GGA
$\text{Dy}_2\text{Ti}_3\text{Si}_4$	6.977	12.814		Exp. [12]
	7.044	12.928	-0.809	GGA
$\text{Ho}_2\text{Ti}_3\text{Si}_4$	6.970	12.793		Exp. [12]
	7.028	12.893	-0.812	GGA
$\text{Er}_2\text{Ti}_3\text{Si}_4$	6.964	12.776		Exp. [12]

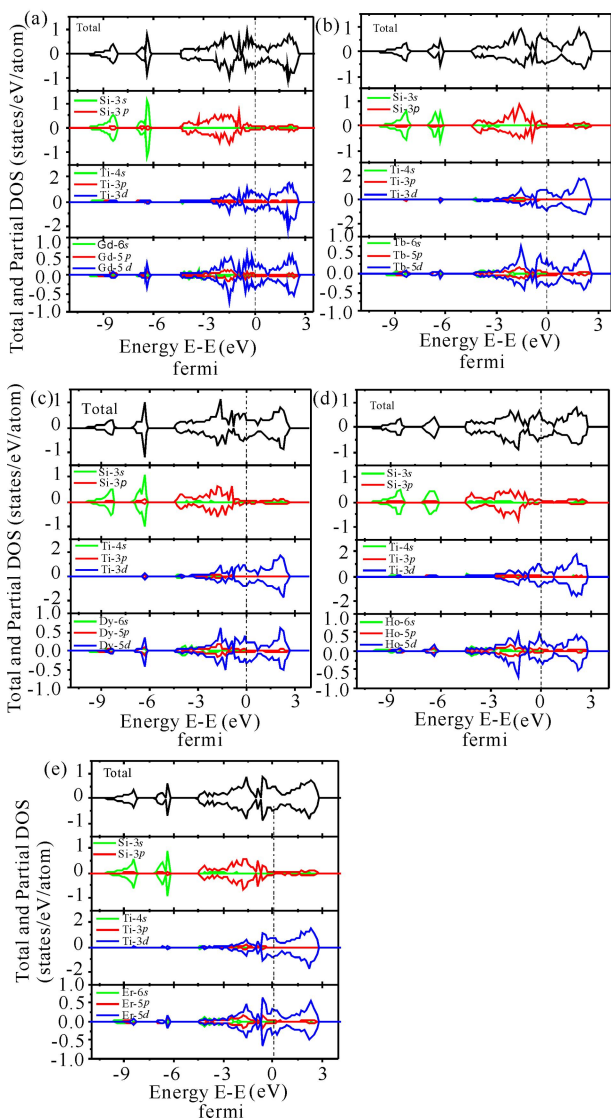


图 1 $\text{RE}_2\text{Ti}_3\text{Si}_4$ 的电子态密度

Fig. 1 The density of states for $\text{RE}_2\text{Ti}_3\text{Si}_4$ (a) $\text{Gd}_2\text{Ti}_3\text{Si}_4$, (b) $\text{Tb}_2\text{Ti}_3\text{Si}_4$, (c) $\text{Dy}_2\text{Ti}_3\text{Si}_4$, (d) $\text{Ho}_2\text{Ti}_3\text{Si}_4$, (e) $\text{Er}_2\text{Ti}_3\text{Si}_4$.

2.3 力学性质

RE₂Ti₃Si₄的弹性常数计算值列于表2中,对于四方结构的力学稳定性条件为: $C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0$ 和 $[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0$. 明显,本文计算的弹性常数满足以上的力学稳定性。在本文计算值中 $C_{33} > C_{11}$,表明在[001]方向的结合强度大于沿着[100]和[010]方向的结合强度。 $C_{11} + C_{12}$ 的值大于 C_{33} ,表明在(001)面上的弹性模量大于沿着 c 轴方向的弹性模量。另外, $C_{66} > C_{44}$ 表明在[100](001)上的剪切比[100](010)上的剪切容易。从单晶的弹性常数估算的多晶体积模量、剪切模量、杨氏模量、泊松比以及弹性各向异性因子如表2所示。RE₂Ti₃Si₄体积模量的计算值比纯元素的体积模量都大(Ti 105.1GPa, Si 99.8GPa, Gd 38.3GPa, Tb 39.9GPa, Dy 38.4GPa, Ho 39.7GPa 和 Er 41.1GPa)^[21]。同时计算的剪切模量也比纯元素的剪切模量大(Ti 39.3GPa, Si 39.8GPa, Gd 22.25GPa, Tb 22.83GPa, Dy 25.38GPa, Ho 26.66GPa 和 Er 29.6GPa)^[30]。杨氏模量的计算值也是如此(Ti 105.84GPa, Si 102.9GPa, Gd 56.15GPa, Tb 57.43GPa, Dy 63.11GPa, Ho 67.03GPa 和 Er 73.3GPa)^[30]。通过比较发现,RE₂Ti₃Si₄的剪切模量和杨氏模量比纯元素的相应的模量大2~3倍,表明化合物的强度、硬度都比纯元素的要高,同时也表明化合物中的键能要大于纯元素的键能。

表2 RE₂Ti₃Si₄的计算参数

Table 2 Calculated parameters of RE₂Ti₃Si₄ compounds

	Gd ₂ Ti ₃ Si ₄	Tb ₂ Ti ₃ Si ₄	Dy ₂ Ti ₃ Si ₄	Ho ₂ Ti ₃ Si ₄	Er ₂ Ti ₃ Si ₄
C_{11}	198.67	197.3	201.3	206.0	209.2
C_{12}	79.05	78.0	79.1	80.4	81.2
C_{13}	63.73	61.8	62.6	63.8	64.5
C_{33}	234.60	231.4	234.8	239.1	241.4
C_{44}	75.39	74.6	75.7	76.9	77.5
C_{66}	97.59	96.9	99.0	101.3	102.9
B	116.01	114.3	116.1	118.5	120.0
G	77.06	76.5	78.0	79.6	80.6
E	189.28	187.7	191.2	195.1	197.5
ν	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
B/G	1.63	1.49	1.49	1.49	1.49
A	1.51	1.62	1.62	1.61	1.61

弹性常数 C_{ij} (GPa), 体积模量 B (GPa), 剪切模量 G (GPa), 杨氏模量 E (GPa), 泊松比 ν , 弹性各向异性因子 A 以及 B/G 比值。
Elastic constants C_{ij} (GPa), bulk modulus B (GPa), shear modulus G (GPa), Young's modulus E (GPa), Poisson's ratio ν , elastic anisotropy A and B/G .

弹性各向异性因子 A 可以用 $A = 2C_{66}/(C_{11} - C_{12})$ 进行估算, RE₂Ti₃Si₄的 A 都大于 1, 表明 RE₂Ti₃Si₄呈现各向异性。根据 Pugh^[31], B/G 的比值可以对材料的脆性和韧性进行描述, 当 B/G 比值大于 1.75 时, 材料呈现延性性质, 反之为脆性性质。本文 RE₂Ti₃Si₄的 B/G 计算值都小于 1.75, 表明化合物都呈现脆性性质。

2.4 热力学性质

利用准谐德拜模型计算 RE₂Ti₃Si₄的热力学性质随着温度和压强的变化, 温度范围设置为 0~1000K, 压强设置为 0~40GPa。由于每个 RE₂Ti₃Si₄热力学性质的变化趋势相似, 在本文中以 Er₂Ti₃Si₄为例给出体积模量、比热容以及热膨胀系数随着温度和压强的变化值。如图2所示, 在同一压强下, 随着温度的升高, Er₂Ti₃Si₄的体积模量呈现下降趋势, 而在同一温度下, 随着压强的增加则 Er₂Ti₃Si₄的体积模量呈现上升趋势。由图3所可知, 在 300K 以下热膨胀系数随着温度的升高急剧增加, 而在大于 300K 后, 热膨胀系数的增加趋于缓慢。在同一温度下, 热膨胀系数随着压强的增加而降低。由图4可以看出, 低温下 C_V 呈现 T^3 律^[32], 而高温下 C_V 则趋向于 Du-long-Petit 极限 $3R$ ^[33]。

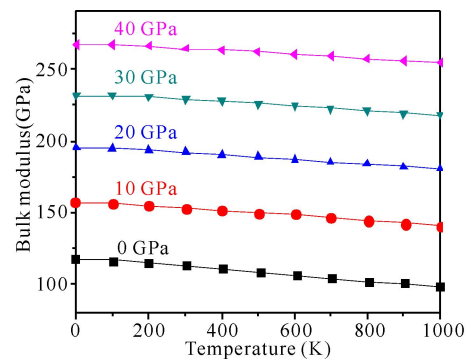


图2 Er₂Ti₃Si₄的体积模量

Fig. 2 Bulk modulus B of Er₂Ti₃Si₄

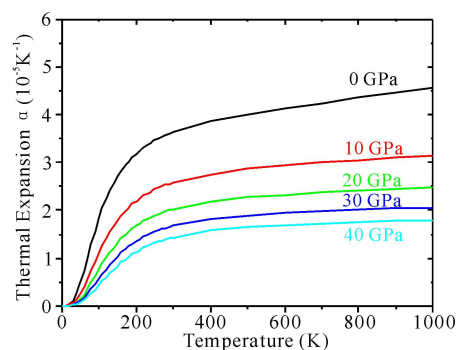


图3 Er₂Ti₃Si₄的热膨胀系数

Fig. 3 Thermal expansion coefficient α of Er₂Ti₃Si₄

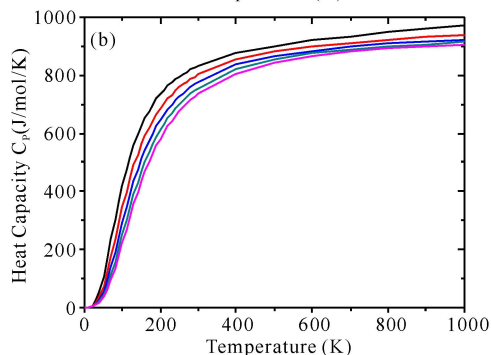
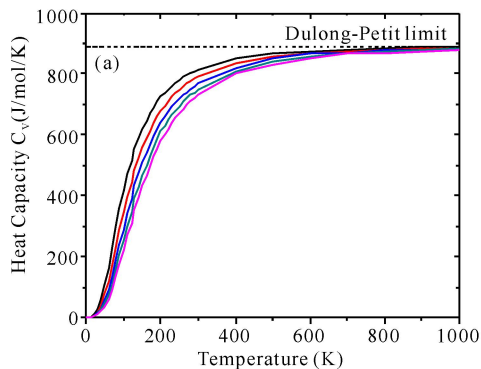


图 4 $Er_2Ti_3Si_4$ 的比热容 (a) C_V 和 (b) C_P

Fig. 4 Heat capacities (a) C_V and (b) C_P of $Er_2Ti_3Si_4$

— 0 GPa, — 10 GPa, — 20 GPa, — 30 GPa, — 40 GPa

3 结论

本文利用第一原理的方法计算了 $RE_2Ti_3Si_4$ 的晶格常数、形成焓、电子态密度、弹性性质以及热力学性质。结果表明,计算的晶格常数和形成焓与实验结果吻合,态密度的计算表明, $Ti-3d$ 和 $RE-5d$ 态呈现强烈的杂化现象。弹性性质的计算表明, $RE_2Ti_3Si_4$ 的剪切模量和杨氏模量比纯元素的值大 2~3 倍,并且 $RE_2Ti_3Si_4$ 呈现脆性性质。热力学计算结果表明,体积模量随着温度的升高而降低,随着压强的增加而增加,而热膨胀系数以及比热容随着温度的升高而增加,随着压强的增加而减小。

参考文献:

[1] Boyer R R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry[J]. *Mater Sci Eng A*,1996,213:103-114.
 [2] Ezugwu E O, Bonney J, Yamane Y. An overview of the machinability of aeroengine alloys [J]. *J Mater Proc Tech*,2003,134:233-253.
 [3] Wang K. The use of titanium for medical applications in the USA[J]. *Mater Sci Eng A*,1996,213(1-2):134-137.
 [4] Gorynin I V. Titanium alloys for marine application[J]. *Mater Sci Eng A*,1999,263(2):112-116.
 [5] Moiseyev N V. Titanium alloys: russia aircraft and aerospace applications[M]. New York: CRC Press, 2006.

[6] Singh A K, Roy T, Ramachandra C. Microstructural stability on aging of an $\alpha + \beta$ titanium alloy: Ti-6Al-1.6Zr-3.3Mo-0.30Si[J]. *Met Mater Trans A*,1996,27:1167-1173.
 [7] Qiu G, Wu J, Zhang L, et al. Oxidation behavior of Ti_3Al alloyed with niobium and silicon[J]. *Scripta Met Mater*, 1995,33:213-217.
 [8] Li G P, Lin Y Y, Li D, et al. Interaction between dislocations and Nd-rich phase particles in melt-quenched Ti-5Al-4Sn-2Zr-1Mo-0.25Si-1Nd alloy [J]. *J Mater Sci Lett*,1995,14:1386-1387.
 [9] Gil A, Rajchel B, Zheng N, et al. The influence of implanted chromium and yttrium on the oxidation behaviour of TiAl-base intermetallics[J]. *J Mater Sci*,1995,30:5793-5798.
 [10] Bulanova M, Podrezov Y, Fartushnaya Y, et al. Structure and properties of as-cast Ti-Dy alloys[J]. *J Alloys Compds*,2004,370:L10-L13.
 [11] 邓炬, 吴之乐, 杨冠军, 等. 一种稀土改性的先进高温钛合金[J]. *航空材料学报*,1990,10(1):1-7.
 Deng J, Wu Z L, Yang G J, et al. An advanced elevated temperature titanium alloy modified by a rare earth element[J]. *J Aeronaut Mater*,1990,10(1):1-7.
 [12] Morozkina A V, Welter R. New $Sc_2Re_3Si_4$ -type $R_2Ti_3Si_4$ compounds and their magnetic properties ($R=Gd-Er$)[J]. *J Alloys Compds*,2003,348:L1-L3.
 [13] Blöchl P E. Projector augmented-wave method[J]. *Phys Rev B*,1994,50:17953-17979.
 [14] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Phys Rev B*,1999,59:1758-1775.
 [15] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Phys Rev B*,1996,54:11169-11186.
 [16] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Comput Mater Sci*,1996,6:15-50.
 [17] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996,77:3865-3868.
 [18] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. *Phys Rev B*,1976,13:5188-5192.
 [19] Methfessel M, Paxton A T. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals[J]. *Phys Rev B*,1989,40:3616-3621.
 [20] Birch F. Finite elastic strain of cubic crystals[J]. *Phys Rev*,1947,71:809-824.
 [21] Kittel C. Introduction to solid state physics[M]. 8th

- ed. New York : Wiley, 2005.
- [22] Voigt W. Lehrbuch de kristallphysik[M]. Leipzig: Terubner, 1928.
- [23] Reuss A. Berchung der fiessgrenze von mischkristallen auf grund der plastiziatsbedingung fur einkristalle[J]. Z Angew Math Mech, 1929, 9: 49-58.
- [24] Hill R. The elastic behavior of a crystalline aggregate [J]. Proc Phys Soc, London, Sect A, 1952, 65: 349-354.
- [25] Wu Z J, Zhao E J, Xiang H P, et al. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles[J]. Phys Rev B, 2007, 76: 054115.
- [26] Blanco M A, Francisco E, Luaña V. GIBBS; isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model[J]. Comput Phys Commun, 2004, 158: 57-72.
- [27] Blanco M A, Pendás A M, Francisco E Recio J M, et al. Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF₂ and Al₂O₃ [J]. J Mol Struct (Theochem), 1996, 368: 245-255.
- [28] Tao X M, Jund P, Colinet C, et al. Physical properties of thermoelectric zinc antimonide using first-principles calculations[J]. Phys Rev B, 2009, 80: 104103.
- [29] Morozkin A V, Kurbakov A I. Neutron diffraction study of the CeFeSi-type TbTiSi compound[J]. J Alloys Comps, 2002, 345: L4-L5.
- [30] Seitz F, Turnbull D. Solid state physics; advance in research and applications[M]. New York and London : Academic Press, 1964.
- [31] Pugh S F. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals [J]. Philos Mag, 1954, 45: 823-843.
- [32] Debye P. Zur theorie der spezifischen Wärmen[J]. Ann Phys, 1912, 39: 789-839.
- [33] Petit A T, Dulong P L. Recherches sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur[J]. Ann Chem Phys, 1819, 10: 395-413.

(责任编辑:尹 闯)