

# RAgSb<sub>2</sub> 金属间化合物的第一性原理研究\*

吴晓维, 杨通晗, 陈培琦, 毕以飞, 吴伟宁, 何 维\*\*

(广西大学资源环境与材料学院, 广西有色金属及特色材料加工重点实验室, 广西南宁 530004)

**摘要:** 本文从理论计算的角度研究 RAgSb<sub>2</sub> (R=La-Sm, Gd-Er) 合金的部分物理性质, 为解释这些化合物的奇特物理性质提供理论依据。采用第一性原理计算方法研究 RAgSb<sub>2</sub> 化合物的结构、机械性能、声子以及热力学性质。根据 Birch-Murnaghan 方程拟合结果, 发现 LaAgSb<sub>2</sub> 无磁性, 其余合金均表现磁有序, 其中除了 CeAgSb<sub>2</sub> 和 GdAgSb<sub>2</sub> 外, 其余的 RAgSb<sub>2</sub> 合金的反铁磁态能量低于铁磁态。这些化合物的结合能计算数值均为负值, 说明它们具有稳定的结构。而弹性模量的计算结果表明这些化合物具有稳定的机械性能。根据泊松比和  $B/G$  值, 可以证实 GdAgSb<sub>2</sub> 合金和 TbAgSb<sub>2</sub> 合金具有韧性, 而其余的合金表现为脆性。声子谱的计算结果显示这些合金具有稳定的热力学性质, 其热容  $C_V$  随着温度的升高, 在低温下急剧增加并与  $T^3$  成正比, 在较高温度下缓慢增加并趋向于 Dulong-Petit 极限, 高温下的热容接近  $47.5 \text{ cal} \cdot \text{cell}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

**关键词:** 第一性原理计算 RAgSb<sub>2</sub> 化合物 机械性能 声子 热力学性质

中图分类号: TM201 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2020)03-0291-12

DOI: 10.13656/j.cnki.gxkx.20200618.001

## 0 引言

近几十年来, 稀土(R)-过渡(T)金属间化合物因其丰富的物理特性如磁有序、自旋/价态涨落、超导电性、重费米子行为以及特殊的磁功能特性<sup>[1-2]</sup>等受到广泛关注。这些非常规的物理性质主要来源于稀土 4f 电子与过渡族 d 电子之间的复杂相互作用。其中, RAgSb<sub>2</sub> (R=La-Sm, Gd-Er) 合金因其层状晶体结构表现出的丰富物理性质而引发研究者的极大兴趣。Sologub 等<sup>[3]</sup>最早对 RAgSb<sub>2</sub> 的结构和磁性

进行了系统的实验研究, 发现这些材料具有 ZrCuSi<sub>2</sub> 型结构, YAgSb<sub>2</sub> 和 LaAgSb<sub>2</sub> 表现为顺磁, CeAgSb<sub>2</sub> 为非共线反铁磁, 其他表现为弱反铁磁, 并确定了这些合金的磁有序温度。随后陆续有学者开展了关于该体系的磁性、磁各向异性、输运<sup>[4]</sup>、角分辨光电子能谱<sup>[5]</sup>、中子衍射<sup>[6]</sup>以及热电性能<sup>[7]</sup>等相关研究, 纠正了该体系的磁有序温度, 并将 CeAgSb<sub>2</sub> 归为铁磁材料。正是由于该体系晶格中具有 Sb-RSb-Ag-RSb-Sb 的层状结构, 使其表现出丰富的物理性质。Shi 等<sup>[5]</sup>采用角分辨光电子能谱(Angle-Resolved Photo-

\* 国家自然科学基金项目(51861003)资助。

### 【作者简介】

吴晓维(1993—), 女, 在读硕士研究生, 主要从事第一性原理计算研究。

### 【\*\*通信作者】

何 维(1965—), 女, 教授, 主要从事材料结构与材料性能研究, E-mail: wei\_he@gxu.edu.cn。

### 【引用本文】

吴晓维, 杨通晗, 陈培琦, 等. RAgSb<sub>2</sub> 金属间化合物的第一性原理研究[J]. 广西科学, 2020, 27(3): 291-302.

WU X W, YANG T H, CHEN P Q, et al. First-principles Study of RAgSb<sub>2</sub> Inter-metallic Compounds [J]. Guangxi Sciences, 2020, 27(3): 291-302.

emission Spectroscopy, ARPES) 结合第一性原理计算研究 LaAgSb<sub>2</sub> 整个布里渊区的电子结构, 在费米能级附近观察到一个狄拉克锥状结构, 该结构由两个线性能带的交叉, 以及从锥体中出现的费米表面凹穴的嵌套部分组成, 其 ARPES 结果显示了狄拉克锥与电荷密度波的有序关系, 为这种材料中的奇异行为提供一致的解释。而 CeAgSb<sub>2</sub> 则被认为存在铁磁量子临界点<sup>[8]</sup>, 是一种典型的 Kondo 化合物。

RAgSb<sub>2</sub> 合金是一个引人注目的体系, 关于该合金的实验和理论研究从未间断。然而对于该体系的力学性能和热力学性能的研究还未见报道。因此, 本研究采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 对 RAgSb<sub>2</sub> 合金的结构、力学性能、声子以及热力学性质进行研究。

## 1 计算方法

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 运用 Materials Studio 软件包中的 CASTEP<sup>[9]</sup> 模块, 计算 RAgSb<sub>2</sub> 合金的结构稳定性、力学性能和热力学性质。将实验的晶格参数作为初始的参数, 在 Materials Studio 的 Visualizer 模块中构建结构模型。然后对结构进行几何优化, 使得几何结构稳定化以及能量最小化。结构优化采用 Brodyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)<sup>[10]</sup> 最小化方法进行。几何优化的收敛标准: 自洽迭代的能量为  $1.0 \times 10^{-6}$  eV/atom, 最大距离的收敛值为  $1.0 \times 10^{-4}$  Å, 原子间相互作用力的收敛标准为 0.01 eV/Å, 最大应力为 0.02 GPa。晶体结构优化分别在局域密度近似泛函 (LDA) 和广义梯度近似泛函 (GGA) 下进行; 电子和离子之间的相互作用势用超软赝势来模拟。经过收敛性测试后, 计算的截断能为 420 eV, 第一布里渊区的 *k* 点用 Monkhorst-Pack<sup>[11]</sup> 方法确定, 具体是  $6 \times 6 \times 3$ 。R、Ag 和 Sb 的最外层电子组态分别是  $4f^{1-14}5d^{0-1}6s^2$ ,  $4d^{10}5s^1$  和  $5s^25p^3$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 结构优化

RAgSb<sub>2</sub> 金属间化合物属于四方 ZrCuSi<sub>2</sub> 型晶体结构, 空间群为 P4/nmm (No. 129), 原子占位为 Ag 2a (0.75, 0.25, 0)、Sb<sub>1</sub> 2c (0.25, 0.25, *z*<sub>1</sub>)、Sb<sub>2</sub>

2b (0.75, 0.25, 0.5) 和 R 2c (0.25, 0.25, *z*<sub>2</sub>), 其晶体结构如图 1 所示。图 2 为这些合金能量随体积变化的 Birch-Murnagha (B-M) 方程拟合曲线。由于合金中含有磁性元素, 因此除了 LaAgSb<sub>2</sub> 合金外, 其他合金分别在铁磁和反铁磁条件下进行 B-M 方程拟合。由 2 图可得, RAgSb<sub>2</sub> (R=Pr-Sm, Tb-Er) 合金在反铁磁态的能量最低, 表明这些合金的磁基态为反铁磁, 这一结果与之前文献的报道一致<sup>[4,6]</sup>。CeAgSb<sub>2</sub> 合金的铁磁和反铁磁的曲线几乎重合, 而实验证明其本质上属于铁磁态<sup>[8]</sup>。计算结果表明 GdAgSb<sub>2</sub> 在铁磁态具有更低的能量, 而实验观察到其属于反铁磁, 具体原因有待进一步深入研究。表 1 列出了这些合金的晶格常数。从表 1 可以看出, 随着稀土原子序数的增加, 晶胞参数逐渐减小, 呈现典型的镧系收缩效应, 且理论计算的结果与实验结果符合, 这表明我们的计算是可靠的。

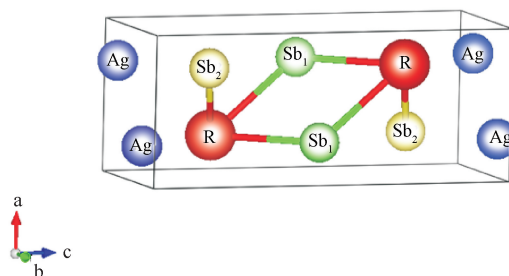


图 1 RAgSb<sub>2</sub> 合金的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of RAgSb<sub>2</sub> alloys

结合能可表征晶体的稳定性, 可表述为将自由原子结合为晶体所释放的能量。RAgSb<sub>2</sub> 合金的结合能用如下公式计算:

$$E_{coh} = \frac{E_{tot} - N_{Ag} E_{atom}^{Ag} - N_R E_{atom}^R - N_{Sb} E_{atom}^{Sb}}{N_{Ag} + N_R + N_{Sb}}, \quad (1)$$

式中,  $E_{tot}$  是总能量,  $E_{atom}^{Ag}$ 、 $E_{atom}^R$ 、 $E_{atom}^{Sb}$  分别是孤立态的 Ag、R 和 Sb 原子的能量,  $N_R$ 、 $N_{Ag}$  和  $N_{Sb}$  分别是原子在单胞中的原子个数, 计算结果如表 2 所示。从表 2 可以得出这些合金的结合能均为负值, 表明这些合金具有稳定的结构。图 3 为不同稀土元素结合能的变化情况, 其中 GdAgSb<sub>2</sub> 的结合能绝对值最大, 表明这个合金的结构最稳定; 重稀土的结合能绝对值逐渐减小, 即这些合金的结构稳定性逐渐减弱, 这可能是由于镧系收缩, 稀土原子与其他原子键合作用减弱。

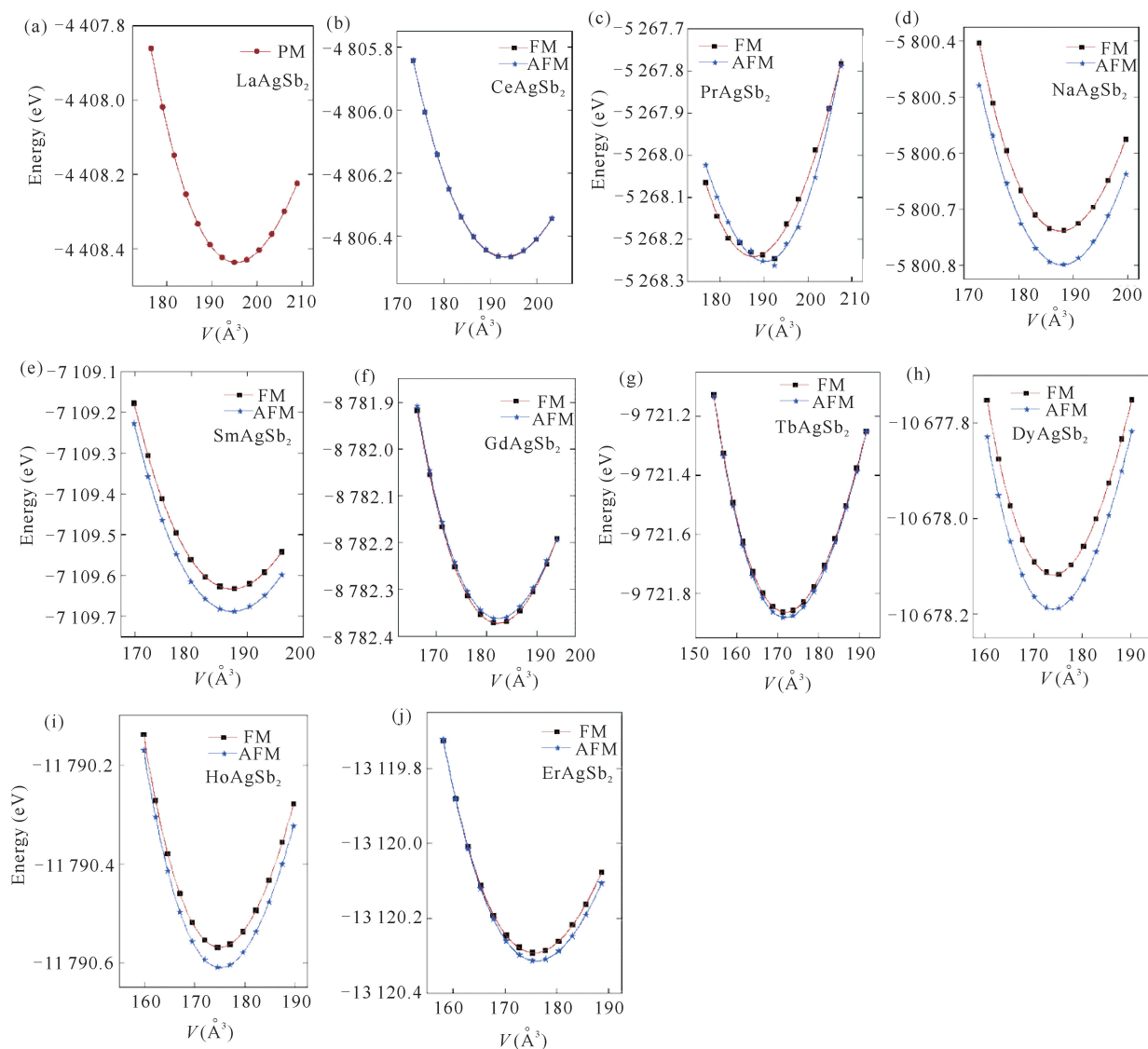


图 2 REAgSb<sub>2</sub> 在铁磁和反铁磁态下总能随体积变化的拟合曲线

Fig. 2 Fitting curves of total energy versus volume for REAgSb<sub>2</sub> under the ferromagnetic (FM) and antiferromagnetic (AFM) states

表 1 RAgSb<sub>2</sub> 合金计算和实验的晶格参数

Table 1 Calculated structural parameters together with the experimental data of RAgSb<sub>2</sub> alloys

Compounds	Method	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i>	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
LaAgSb <sub>2</sub>	Experiment <sup>[6]</sup>	4.389 80	10.842 0	2.469 8	208.929
	LDA	4.341 01	10.456 8	2.408 8	197.052
	GGA	4.442 39	10.875 3	2.448 1	214.622
CeAgSb <sub>2</sub>	Experiment <sup>[8]</sup>	4.364 10	10.668 5	2.444 6	203.186
	LDA	4.312 86	10.156 7	2.354 9	188.922
	GGA	4.415 48	11.346 5	2.569 7	221.217
PrAgSb <sub>2</sub>	Experiment <sup>[8]</sup>	4.347 90	10.668 5	2.453 7	201.680
	LDA	4.299 03	10.453 2	2.431 5	193.192
	GGA	4.338 70	11.003 4	2.536 1	207.131

续表 1

Continued table 1

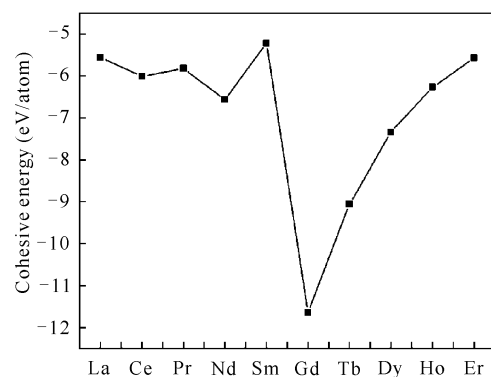
Compounds	Method	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$V$ (Å <sup>3</sup> )
NdAgSb <sub>2</sub>	Experiment <sup>[8]</sup>	4.333 90	10.631 0	2.452 9	199.679
	LDA	4.323 52	10.513 6	2.431 7	196.529
	GGA	4.491 78	11.008 1	2.450 7	222.100
SmAgSb <sub>2</sub>	Experiment <sup>[8]</sup>	4.312 60	10.548 0	2.445 8	196.177
	LDA	4.359 26	10.028 0	2.300 4	190.564
	GGA	4.509 72	10.417 1	2.309 9	211.858
GdAgSb <sub>2</sub>	Experiment <sup>[8]</sup>	4.295 00	10.511 4	2.447 3	193.904
	LDA	4.265 99	10.005 2	2.345 3	182.081
	GGA	4.342 78	10.542 1	2.427 5	198.821
TbAgSb <sub>2</sub>	Experiment <sup>[8]</sup>	4.277 40	10.477 0	2.449 3	191.689
	LDA	4.169 05	10.082 1	2.418 3	175.237
	GGA	4.338 24	9.6978 9	2.235 4	182.517
DyAgSb <sub>2</sub>	Experiment <sup>[8]</sup>	4.265 60	10.454 5	2.450 8	190.223
	LDA	4.190 53	9.8138 8	2.341 9	172.337
	GGA	4.304 92	10.364 8	2.407 6	192.084
HoAgSb <sub>2</sub>	Experiment <sup>[8]</sup>	4.267 00	10.420 2	2.442 0	189.724
	LDA	4.177 68	10.206 7	2.443 1	178.138
	GGA	4.307 50	10.382 6	2.410 3	192.645
ErAgSb <sub>2</sub>	Experiment <sup>[8]</sup>	4.252 80	10.428 8	2.452 2	188.618
	LDA	4.190 82	9.9292 9	2.369 3	174.388
	GGA	4.320 91	10.397 6	2.406 3	194.126

注:  $a, c, V$  分别表示这些沿着  $x, z$  方向的长度和晶体体积

Note:  $a, c$  and  $V$  represent the length along the  $x, z$  direction and crystal volume, respectively

表 2 RAgSb<sub>2</sub> 合金的结合能Table 2 Cohesive energy of RAgSb<sub>2</sub> alloys

Compounds	$E_{coh}$ (eV/atom)
LaAgSb <sub>2</sub>	-5.56
CeAgSb <sub>2</sub>	-6.01
PrAgSb <sub>2</sub>	-5.82
NdAgSb <sub>2</sub>	-6.57
SmAgSb <sub>2</sub>	-5.22
GdAgSb <sub>2</sub>	-11.64
TbAgSb <sub>2</sub>	-9.06
DyAgSb <sub>2</sub>	-7.34
HoAgSb <sub>2</sub>	-6.27
ErAgSb <sub>2</sub>	-5.57

图 3 RAgSb<sub>2</sub> 合金的结合能Fig. 3 Cohesive energy of RAgSb<sub>2</sub> alloys

## 2.2 机械性能

弹性常数  $C_{ij}$  是表征力学性能的重要参数,既可用于估算材料的力学性质,也可用来表征固体抵抗外



力变形的能力<sup>[12]</sup>。本研究根据胡克定律计算 RAgSb<sub>2</sub> 合金的弹性常数。晶体只有满足相应晶系的稳定性判据才能稳定存在。对于四方结构, 有 6 个独立弹性常数, 分别是  $C_{11}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{13}$ 、 $C_{33}$ 、 $C_{44}$  和  $C_{66}$ , 这些弹性常数需要满足 Born-Huang 条件:

$$C_{11} - C_{12} > 0, \quad (2)$$

$$C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0, \quad (3)$$

$$2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0. \quad (4)$$

表 3 列出了 RAgSb<sub>2</sub> 合金的弹性常数值和柯西压力值。计算发现, 这一系列合金的弹性常数均满足上述条件, 表明这些合金具有稳定的机械性能。 $C_{11}$ 、 $C_{22}$ 、 $C_{33}$  分别表示抵抗  $a$  轴、 $b$  轴和  $c$  轴方向形变的能力, 对于四方结构的晶体,  $C_{11} = C_{22}$ <sup>[13]</sup>。从表 3 可以明显看出, 除了 ErAgSb<sub>2</sub> 合金外, 其余合金的  $C_{11}$  值均大于  $C_{33}$ , 说明这些合金在沿着  $a$  轴或者  $b$  轴方向抵抗形变的能力比  $c$  轴方向强, 且抵抗变形的能力

具有先减小后增大再减小的变化趋势; 而 ErAgSb<sub>2</sub> 合金则刚好相反。此外,  $C_{11}$  和  $C_{33}$  的值均大于其他的弹性常数值, 这表明这些合金具有弹性各向异性。 $C_{44}$  和  $C_{66}$  分别表示(100)面和沿着 $\langle 110 \rangle$ 方向的剪切阻力。从图 4 中可以看出, 这些合金在(100)面上抵抗剪切阻力的能力相差不大, 而在 $\langle 110 \rangle$ 方向抵抗力的能力强弱不一样, 这可能与该方向成键能力有关。通过弹性常数可计算柯西压力值, 用来描述化合物的成键特征。对于四方结构, 柯西压力可用  $C_{13} - C_{44}$  来计算<sup>[14]</sup>。当柯西压力为正时, 晶体以金属键合, 表现为韧性, 当其为负时晶体以定向的共价键相连, 表现为脆性。从表 3 中可以看出, 除了 GdAgSb<sub>2</sub> 和 TbAgSb<sub>2</sub> 的柯西压力值为正, 其余合金的值均为负, 表明 GdAgSb<sub>2</sub> 和 TbAgSb<sub>2</sub> 合金的成键方式为金属键, 具有韧性; 而其余的合金以共价键方式成键, 表现为脆性。

表 3 RAgSb<sub>2</sub> 合金的弹性常数和柯西压力  
Table 3 Elastic constants and Cauchy pressure of RAgSb<sub>2</sub> alloys

Compounds	$C_{11}$ (GPa)	$C_{33}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$C_{66}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{13}$ (GPa)	$C_{13} - C_{44}$ (GPa)
LaAgSb <sub>2</sub>	148.08	98.00	56.43	45.39	47.32	44.31	-12.12
CeAgSb <sub>2</sub>	153.89	96.47	52.55	25.16	46.89	43.15	-9.4
PrAgSb <sub>2</sub>	138.04	80.95	46.69	37.62	44.07	35.34	-11.35
NdAgSb <sub>2</sub>	105.91	48.06	29.75	31.63	21.87	10.78	-18.97
SmAgSb <sub>2</sub>	114.08	61.33	42.44	38.39	20.72	28.39	-14.05
GdAgSb <sub>2</sub>	133.25	90.91	51.82	51.08	68.89	66.72	14.9
TbAgSb <sub>2</sub>	167.46	100.88	42.26	22.89	73.54	56.41	14.15
DyAgSb <sub>2</sub>	156.74	127.40	50.92	67.09	55.81	38.05	-12.87
HoAgSb <sub>2</sub>	146.47	69.68	42.85	73.82	65.62	42.53	-0.42
ErAgSb <sub>2</sub>	166.20	252.22	51.39	71.49	61.15	48.21	-3.18

利用弹性常数可以计算多晶样品的体积模量  $B$  和剪切模量  $G$ , 其中 Voigt 提出的计算这些模量的方法分别用  $B_V$  和  $G_V$  表示; Ruess 得到的弹性模量的方法分别用  $B_R$  和  $G_R$  表示; Hill 总结前两种方法, 提出了 Voigt-Ruess-Hill (VRH) 近似<sup>[15]</sup>, 相应的计算公式如下:

$$B_V = (1/9)[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}], \quad (5)$$

$$G_V = (1/30)(M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}), \quad (6)$$

$$B_R = C^2/M, \quad (7)$$

$$G_R = 15\{(18B_V/C^2) + [6/(C_{11} - C_{12})] + (6/C_{44}) + (3/C_{66})\}^{-1}, \quad (8)$$

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}, \quad (9)$$

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2, \quad (10)$$

$$B = \frac{B_V + B_R}{2}, \quad (11)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2}. \quad (12)$$

杨氏模量  $E$  和泊松比  $\nu$  可通过体积模量与剪切模量得到, 具体计算公式如下:

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad (13)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}. \quad (14)$$

体积模量常用来表征材料在静水压力作用下的抗变形能力,而剪切模量则用来描述材料在剪切应力作用下的抗变形能力<sup>[16]</sup>。杨氏模量可用来表征材料的刚度,杨氏模量越大,材料抵抗弹性变形的能力越强。从图4可以得出,ErAgSb<sub>2</sub>的体积模量、剪切模量和杨氏模量均是最大,而NdAgSb<sub>2</sub>相应的模量最小,表明该化合物的强度最大,当受到一定的应力时,不易产生弹性变形。体积模量值均大于剪切模量,表明这一系列合金物具有较强的抵抗体积变化的特性。

$B/G$  常用来预测材料的塑性和脆性。根据Pugh标准<sup>[17]</sup>,当 $B/G > 1.75$ 时,材料具有良好的延展性,而当 $B/G$ 小于1.75时,材料具有脆性。图4b中虚线值为1.75,可以看出GdAgSb<sub>2</sub>和TbAgSb<sub>2</sub>的 $B/G$ 值大于1.75,即这两个合金具有好的延展性,而其余合金的值均小于1.75,表现出脆性。泊松比可以用来表征材料的脆性和韧性<sup>[18]</sup>。通常,当泊松比 $\nu > 0.26$ 时,材料具有韧性;反之,当 $\nu < 0.26$ 时,材料具有塑性行为。由图4c可得,GdAgSb<sub>2</sub>和TbAgSb<sub>2</sub>的值大于0.26,即这两个合金表现为韧性,其余的合金为脆性,这与柯西压力的计算结果一致。

### 2.3 声子与热力学性质

声子可以用来判断固体在晶格振动学上的稳定性。如图5所示,RAgSb<sub>2</sub>合金的声子谱在布里渊区中均未出现虚频,且声子态密度也未出现负值,说明这一系列合金具有热力学稳定性。这些合金的原胞中包含8个原子,理论上的色散关系有24种,即有24条声子谱线,包括3条声学波,21条光学波。声学波表示原胞质心的振动,光学波表示晶格中粒子的相对振动<sup>[19]</sup>。从图5中可以明显看出,计算的声子谱线为24条,与理论值一致。这一系列合金具有相同的晶体结构和类似的原子占位,因此它们的声子谱类似。在A-M和R-X区间的色散关系是双重简并的,而在其他区域是非简并分布。由于库仑相互作用的影响,纵向的光学(LO)模式的频率高于横向光学(TO)模式的频率。值得注意的是,在G点有 $(3-4) \times 10^{12}$  Hz的LO/TO分离,而在其他范围内

是简并的。因此在本研究中没有考虑LO/TO分离对热力学性质的影响。从声子态密度可以发现,当频率为 $(4-5) \times 10^{12}$  Hz时,总的声子态密度主要由2b(0.75,0.25,0.5)位置的Sb贡献,R和Ag也有部分贡献;在 $(3-4) \times 10^{12}$  Hz的总态密度是由稀土贡献;在 $(0-3) \times 10^{12}$  Hz主要由Ag、Sb<sub>1</sub>和Sb<sub>2</sub>贡献。

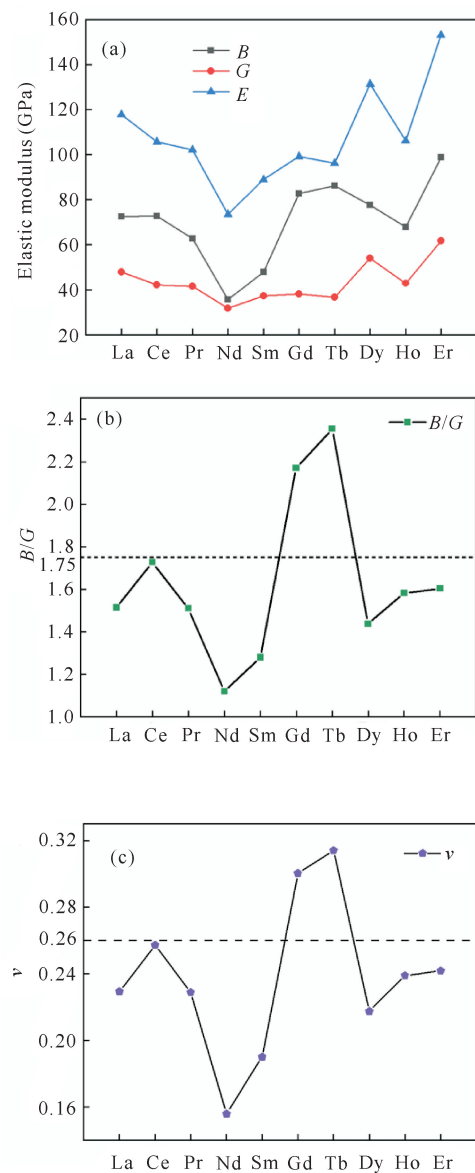
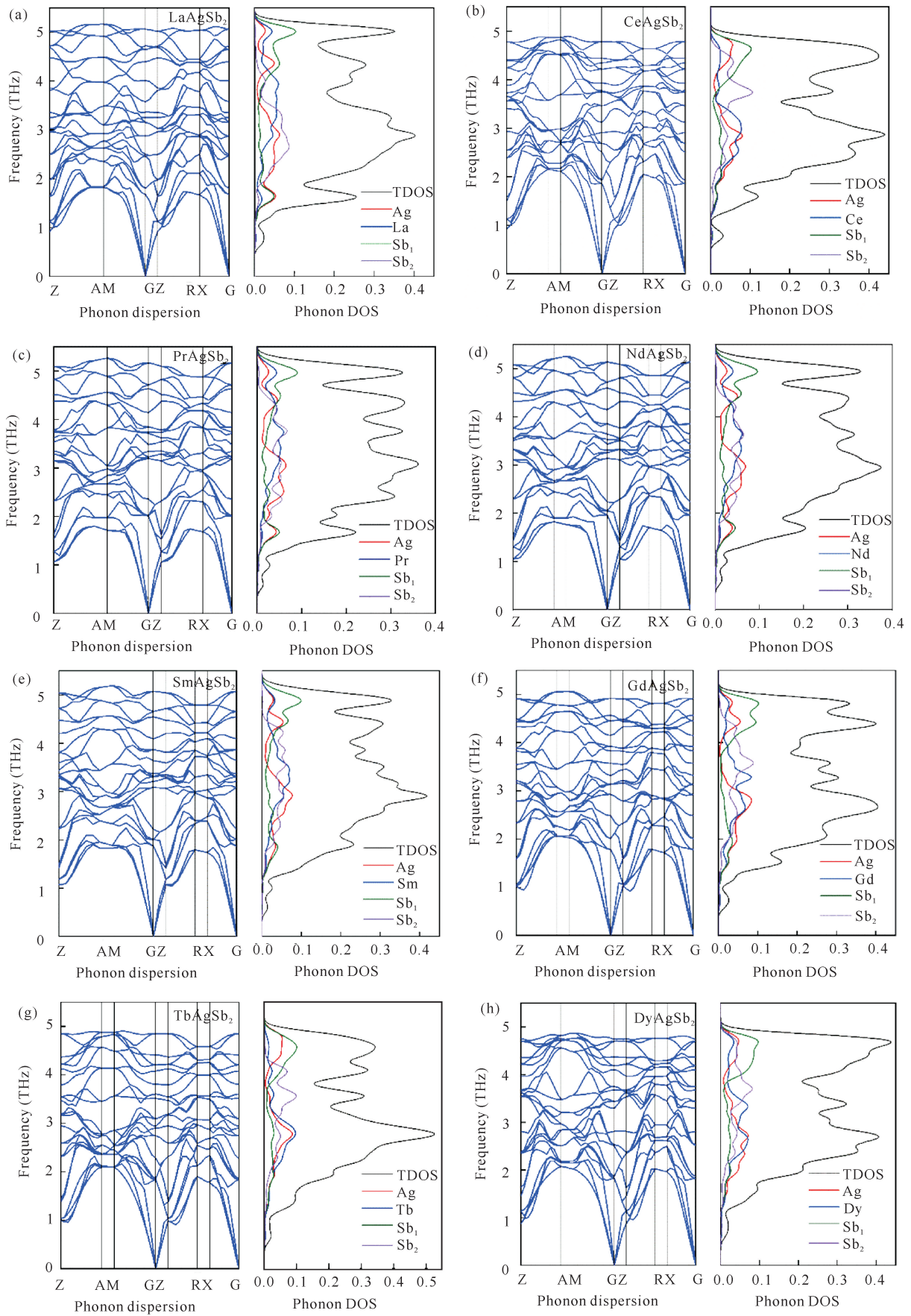


图4 RAgSb<sub>2</sub>合金的弹性模量,  $B/G$  和泊松比  $\nu$

Fig. 4 Elastic modulus,  $B/G$  and Poisson ratio  $\nu$  of RAgSb<sub>2</sub> alloys



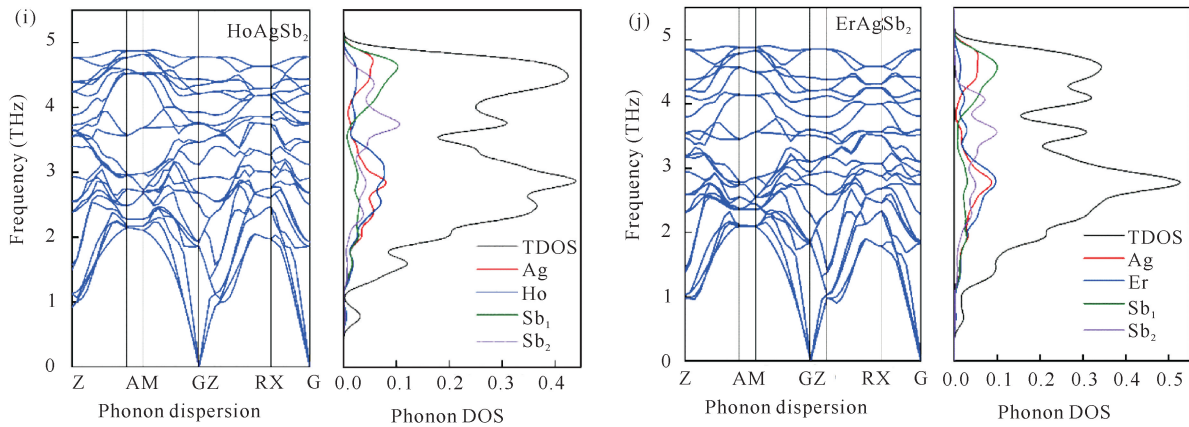
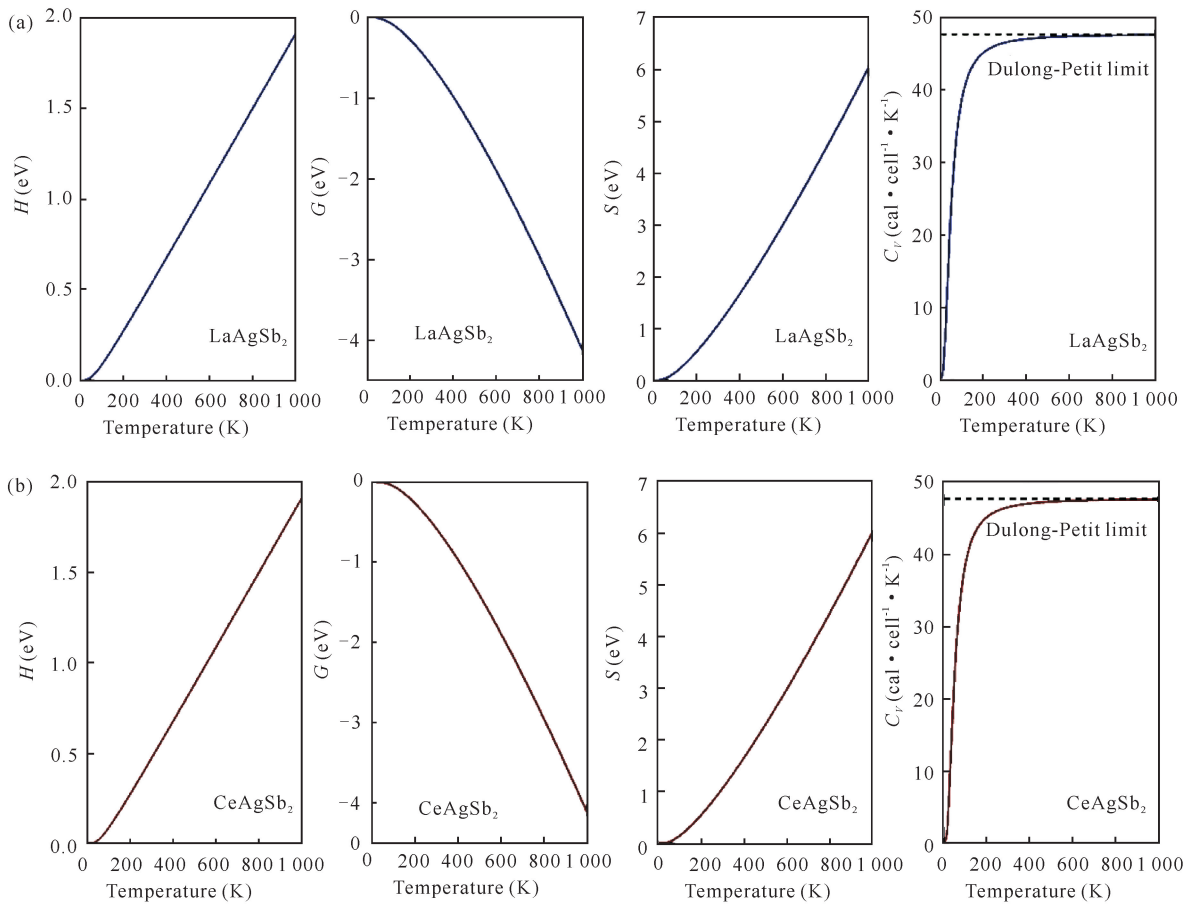
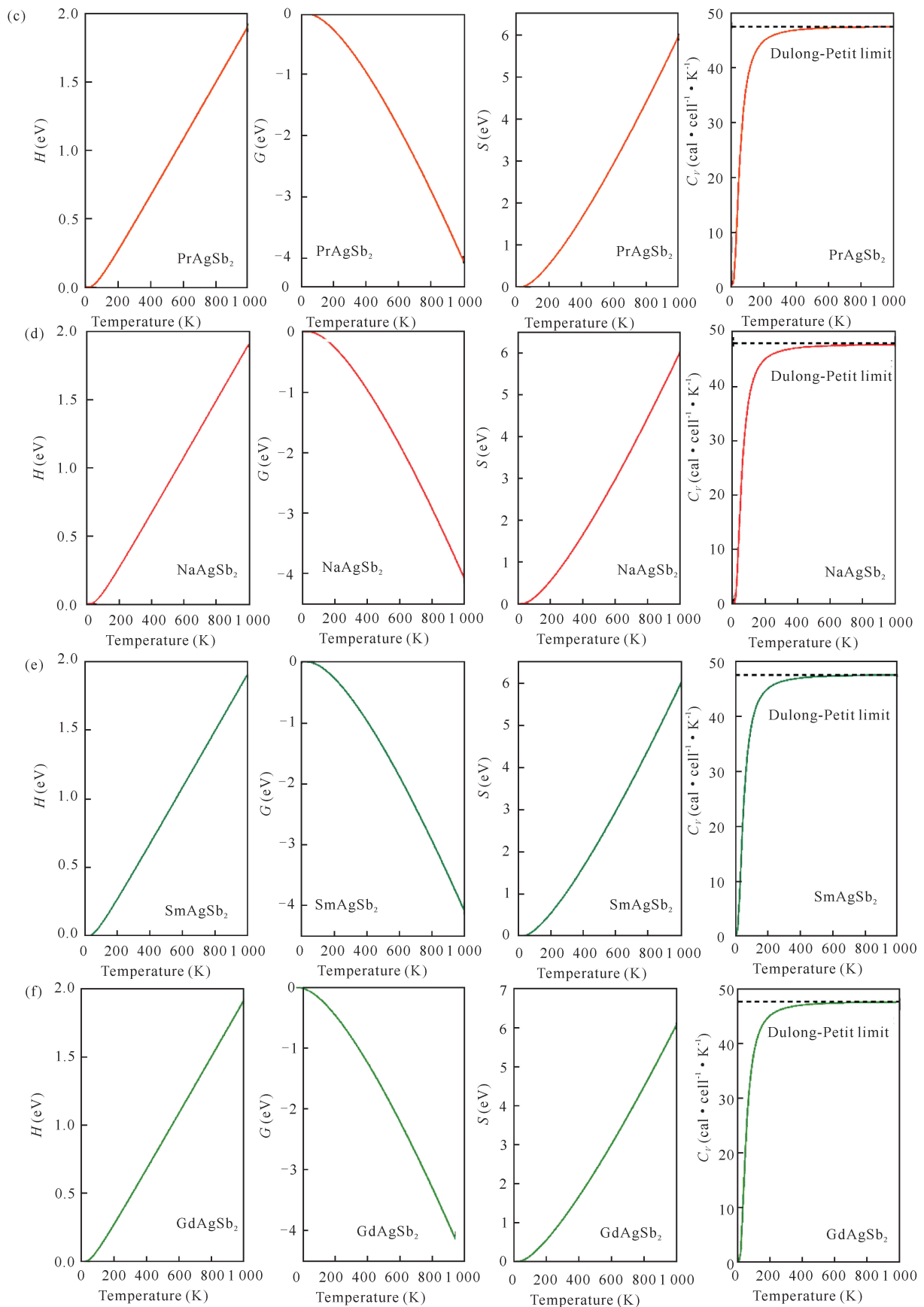
图5 RAgSb<sub>2</sub>合金的声子谱和声子态密度Fig. 5 Phonon dispersion and DOS of RAgSb<sub>2</sub> alloys

图6为RAgSb<sub>2</sub>合金的形成焓 $H$ 、自由能 $G$ 、熵 $S$ 以及热容 $C_V$ 随温度变化的关系。由图6可知,这些合金的热力学性质差异很小,这与它们具有类似的声子色散关系的事实吻合,形成焓 $H$ 和熵 $S$ 均随温度的升高而增加。由 $G = H - TS$ 公式可得,自由能 $G$ 降低,是由于 $S$ 增加的速度比 $H$ 增加的速度快导

致的。对于热容 $C_V$ ,随着温度的升高,在低温下急剧增加并与 $T^3$ 成正比,在较高温度下缓慢增加并最终趋向于Dulong-Petit极限,这些合金在高温下的热容接近 $47.5 \text{ cal} \cdot \text{cell}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (缺乏可用于比较的实验数据)。







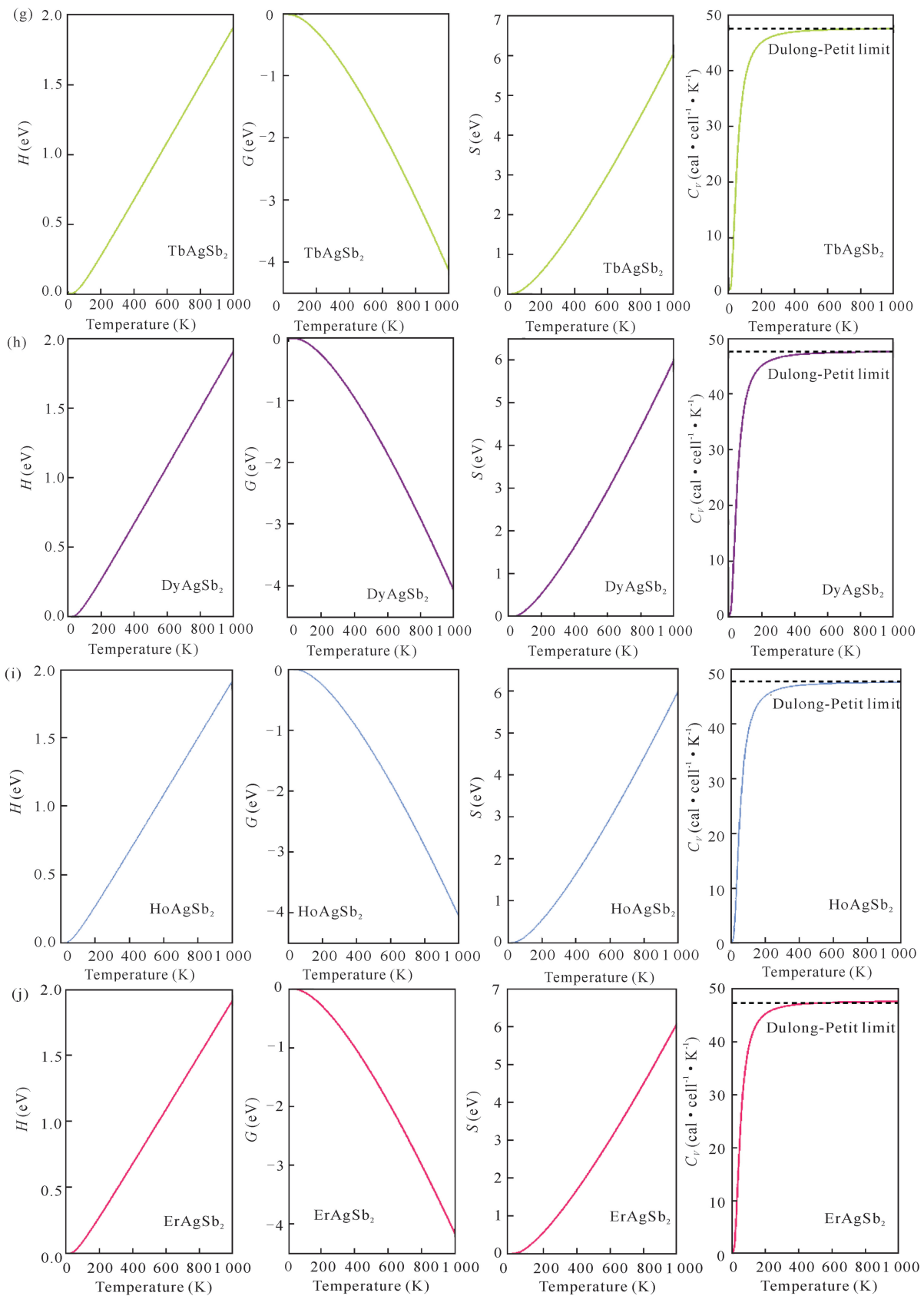


图 6  $\text{RAgSb}_2$  合金的热力学性质: 形成焓  $H$ 、自由能  $G$ 、熵  $S$  以及热容  $C_V$

Fig. 6 Thermodynamic properties: Enthalpy  $H$ , Gibbs energy  $G$ , entropy  $S$  and heat capacity  $C_V$  of  $\text{RAgSb}_2$  alloys



### 3 结论

由 B-M 方程拟合可得到, RAgSb<sub>2</sub> 合金中除了 CeAgSb<sub>2</sub> 和 GdAgSb<sub>2</sub>, 其余合金的基态性质均为反铁磁。负的结合能数值证实了该系列合金具有热力学稳定性。RAgSb<sub>2</sub> 合金的弹性常数满足相应的 Born-Huang 条件, 表明这些合金具有稳定的机械性能。RAgSb<sub>2</sub> 合金的体积模量(*B*)值均大于剪切模量(*G*), 说明它们抵抗形变的能力较弱, 抵抗体积变形的能力较强。泊松比、*B/G* 和柯西压力的计算结果表明, GdAgSb<sub>2</sub> 和 TbAgSb<sub>2</sub> 合金的成键方式为金属键, 具有韧性; 而其余的合金以共价键方式成键, 表现为脆性。RAgSb<sub>2</sub> 合金的声子谱中未见虚频, 进一步证实了这些合金具有稳定的热力学性质。同时, 类似的声音色散关系使得这些合金的热力学性质差别很小。热容 *C<sub>V</sub>* 在低温下随着温度的升高急剧增加并与 *T*<sup>3</sup> 成正比, 而在较高温度下缓慢增加并趋向于 Dulong-Petit 极限, 且高温下的热容近似为 47.5 cal · cell<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>。

#### 参考文献

- [1] SINGH N K, SURESH K G, NIGAM A K, et al. Correlation between magnetism and magnetocaloric effect in RCo<sub>2</sub>-based Laves phase compounds [J]. *Physics*, 2006, 317(1/2): 68-79.
- [2] BAZINE W, TAHIRI N, EL BOUNAGUO O, et al. Structural, electronic, magnetic, and magnetocaloric properties in intermetallic compound TbCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, 481: 72-76.
- [3] SOLOGUB O, HIEBL K, ROGL P, et al. On the crystal structure and magnetic properties of the ternary rare earth compounds RETSb<sub>2</sub> with RE=rare earth and T = Ni, Pd, Cu and Au [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1994, 210(1): 153-157.
- [4] MYERS K D, BUD'KO S L, FISHER I R, et al. Systematic study of anisotropic transport and magnetic properties of RAgSb<sub>2</sub> (R = Y, La - Nd, Sm, Gd - Tm) [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, 205(1): 27-52.
- [5] SHI X, RICHARD P, WANG K, et al. Observation of Dirac-like band dispersion in LaAgSb<sub>2</sub> [J]. *Physical Review B*, 2015, 93: 081105.
- [6] ANDRE G, BOUREE F, KOLENDA M, et al. Magnetic structures of RAgSb<sub>2</sub> compounds [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2000, 292(1/2): 176-189.
- [7] MUN E D, BUD'KO S L, CANFIELD P C. Thermoelectric power of RAgSb<sub>2</sub> (R = Y, La, Ce, and Dy) in zero and applied magnetic fields [J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2011, 23(47): 476001.
- [8] KAWASAKI I, OGATA S, KAWAI S, et al. Magnetic properties of 4f localized ferromagnet CeAgSb<sub>2</sub> under transverse magnetic fields [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2018, 87(1): 014703.
- [9] CLARK S J, SEGALLII M D, PICKARDII C J, et al. First principles methods using CASTEP [J]. *Zeitschrift für Kristallographie*, 2005, 220(5/6): 567-570.
- [10] FISCHER T H, ALMLOF J. General methods for geometry and wave function optimization [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96(24): 9768-9774.
- [11] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone intergrations [J]. *Physical Review B*, 1976, 13(12): 5188-5192.
- [12] RAVINDRAN P, FAST L, KORZHAVYI P A, et al. Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi<sub>2</sub> [J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 84(9): 4891-4904.
- [13] GAO X P, JIANG Y H, ZHOU R, et al. Stability and elastic properties of Y-C binary compounds investigated by first principles calculations [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 587: 819-826.
- [14] PAPADIMITRIOU I, UTTON C, SCOTT A, et al. Ab initio study of the intermetallics in Nb-Si binary system [J]. *Intermetallics*, 2014, 54: 125-132.
- [15] HILL R W. The elastic behavior of a crystalline aggregate [J]. *Proceedings of the Physical Society Section A*. 2002, 65(5): 349.
- [16] LI R Y, DUAN Y H. Anisotropic elastic properties of MB (M = Cr, Mo, W) monoborides: A first-principles investigation [J]. *Philosophical Magazine*, 2016, 96(10): 972-990.
- [17] PUGH S F. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals [J]. *The London Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1954, 45(367): 823-843.
- [18] XING D, ZHANG T, LI W, et al. Characterization of plastic flow in two Zr-based bulk metallic glasses [J]. *Science in China*, 2006, 49(4): 414-424.
- [19] 张智勇. AlN 晶体声子谱及其热学性能的第一性原理计算[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2013.

## First-principles Study of $\text{RAgSb}_2$ Inter-metallic Compounds

WU Xiaowei, YANG Tonghan, CHEN Peiqi, BI Yifei, WU Weining, HE Wei

(Guangxi Key Laboratory of Processing for Non-ferrous Metallic and Featured Materials, School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

**Abstract:** The partial physical properties of  $\text{RAgSb}_2$  ( $\text{R}=\text{La}-\text{Sm}$ ,  $\text{Gd}-\text{Er}$ ) alloys was studied from the perspective of theoretical calculations to provide a theoretical basis for explaining the unusual physical properties of these compounds. First-principles calculation methods were used to study the structure, mechanical properties, phonons, and thermodynamic properties of  $\text{RAgSb}_2$  compounds. According to the fitting results of Birch-Murnagha equation, it is found that except  $\text{CeAgSb}_2$  and  $\text{GdAgSb}_2$ ,  $\text{RAgSb}_2$  shows that the energy of anti-ferromagnetic state is lower than that of ferromagnetic state. The calculated values of the cohesive energy of these compounds are all negative, indicating that they have stable structures. The calculated results of elastic modulus suggest that these compounds have stable mechanical properties. According to Poisson's ratio and  $B/G$  value, it can be verified that the  $\text{GdAgSb}_2$  and  $\text{TbAgSb}_2$  alloys perform toughness, while the remaining alloys are brittle. The phonon spectrum calculation results show that these alloys have stable thermodynamic properties, and their heat capacity  $C_V$  increases with temperature and increases sharply at low temperatures and is proportional to  $T^3$ , and slowly increases at higher temperatures and tends to Dulong-Petit limit. The heat capacity at high temperature is close to  $47.5 \text{ cal} \cdot \text{cell}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**Key words:** first-principles calculations,  $\text{RAgSb}_2$  compounds, mechanical properties, phonon, thermodynamic properties

责任编辑: 陆 雁



微信公众号投稿更便捷

联系电话: 0771-2503923

邮箱: [gxkx@gxas.cn](mailto:gxkx@gxas.cn)

投稿系统网址: <http://gxkx.ijournal.cn/gxkx/ch>