Mg₂Si金属间化合物的结构稳定性, 热力学和力学性能的第一性原理计算

任玉艳, 刘桐宇*, 李英民

沈阳工业大学材料科学与工程学院, 沈阳 110870

*联系人, E-mail: 18642618880@126.com

收稿日期: 2016-04-19; 接受日期: 2016-05-18; 网络出版日期: 2016-06-22

沈阳市科学技术项目(编号: F15-199-1-11)和辽宁省自然科学基金(编号: 20102167)资助

摘要 通过CASTEP软件包中基于密度泛函理论的第一性原理方法, 计算了Mg₂Si金属间化合物的平衡晶格常数、热力学参数和弹性常数. 利用理论公式和分析方法以及经验公式推导了Mg₂Si的密度、结构稳定性、弹性模量、硬度和熔点等. 晶格常数、热力学参数和弹性常数的计算值与实验值和理论值吻合, 证实了第一性原理方法计算所得参数的正确性与可靠性. 推导了Mg₂Si形成热和结合能, 结果表明Mg₂Si易形成稳定化合物, 具有较强的合金化能力. 同时推导了密度 ρ 、弹性模量 E 、剪切模量 G 、体模量 B 、泊松比 ν 和各向异性参数 A , 结果与实验值和其他理论值吻合, 证实了Mg₂Si具备低密度、高弹性模量、塑性差以及Mg₂Si相为脆性相的特性. 利用经验公式预测了Mg₂Si硬度和熔点, 证实其高硬度、高熔点的特性.

关键词 Mg₂Si, 第一性原理, 结构稳定性, 力学性能

PACS: 47.27.-i, 47.27.Eq, 47.27.Nz, 47.40.Ki, 47.85.Gj

1 引言

Mg₂Si具有高热电势率和低热导, 是一种应用于半导体领域的新型功能材料^[1]. 同时, Mg₂Si金属间化合物具有低密度($1.99 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$)、高弹性模量(120 GPa)、高硬度($4.5 \times 10^9 \text{ N m}^{-2}$)和高熔点(1085°C)等诸多优点, 用于强化Al基形成一种新的结构材料^[2-4]. Mg₂Si颗粒强化Al金属基复合材料具有远优于外加陶瓷颗粒增强Al金属基复合材料的切削加工性和成形性, 因此Mg₂Si金属间化合物的研究备受关注^[5].

近年来, 国内外诸多学者将Mg₂Si作为功能材料, 尤其是在半导体领域, 对Mg₂Si利用第一性原理, 研究其电子结构、光学性能、热力学性能和电学性能. 早在1969年, Au-Yang等人^[6]利用经验赝势方法, 计算了金属间化合物Mg₂Si的能带结构和介电函数, 得到间接带隙为0.53 eV. 随后, 诸多学者采用第一性原理对Mg₂Si的电子结构进行了系统的研究^[7-10]. 国内, 闵新民等人^[11]用离散变分密度泛函分子轨道方法(DFT-DVM)计算了Sb, Te和Ag掺杂Mg₂Si后的态密度. 反萤石结构的Mg₂Si材料的光学性能的研究也是近年来国内外学

引用格式: 任玉艳, 刘桐宇, 李英民. Mg₂Si金属间化合物的结构稳定性, 热力学和力学性能的第一性原理计算. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2016, 46: 084611
Ren Y Y, Liu T Y, Li Y M. First-principles calculation on structure stability, thermodynamic and mechanical properties of Mg₂Si intermetallics (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2016, 46: 084611, doi: [10.1360/SSPMA2016-00214](https://doi.org/10.1360/SSPMA2016-00214)

者研究的热点. Tani和Kido^[12]于2008年利用第一性原理计算了Mg₂Si的光学性质. 陈茜等人^[13]采用第一性原理中的赝势平面波法成功地计算了Mg₂Si基态的光学性能. Mg₂Si作为一种热电材料在能源工业中已经得到广泛应用, 其最高适用温度可以达到800 K^[14,15]. 彭华等人^[16]采用第一性原理中的全势线性缀加平面波法, 对Mg₂Si的热电性能也进行了深入的研究.

尽管如此, 国内对Mg₂Si金属间化合物作为结构材料研究其稳定性和力学性能的第一性原理计算较少, 并且通过理论计算分析其密度和弹性模量、预测其硬度和熔点的研究工作几乎尚未开展. 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理, 对Mg₂Si的晶格常数、密度、相结构、稳定性、物理性质、弹性性质、硬度和熔点做了系统的研究, 且对计算结果与现有理论值和实验值进行了比对. 本工作得到的研究结果对Mg₂Si颗粒强化Al金属基复合材料的研究与开发具有重要的指导意义.

2 理论模型和计算方法

2.1 理论模型

Mg₂Si是Mg-Si合金系中唯一的化合物, 其晶体结构^[13]如图1所示. Mg₂Si属反萤石(CaF₂)结构, 其空间群为Fm3m^[13](空间群编号: 225), 在Mg₂Si晶胞中具有12个原子, 4个Si占据其所有顶点及面心位置, 形成面心立方结构, 8个Mg则占据各个小立方体的中心, 形成简单的立方亚点阵. Mg₂Si晶格参数 $a=0.635$ nm^[17],

图1 Mg₂Si的晶胞结构(●: Mg原子, ○: Si原子)
Figure 1 Crystal cell of Mg₂Si (●: Mg atom, ○: Si atom).

$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. 组成晶胞的原子坐标如下: Mg(8c)(1/4, 1/4, 1/4), Si(4a)(0, 0, 0).

2.2 计算方法

文中所有的计算由CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package)软件包^[18]完成. CASTEP软件是一个基于密度泛函方法的从头算量子力学程序. 利用总能量平面波赝势方法, 将离子势用赝势替代, 电子波函数通过平面波基组展开. 本文将截断能 E_{cut} 设为380.0 eV, 对应的快速傅里叶变换(Fast Fourier Transform, FFT)网格为48×48×48. 电子之间相互作用的交换和相关势的函数选择广义梯度近似(General Gradient Approximation, GGA)中的质子平衡方程(Proton Balance Equation, PBE)^[19]进行校正, 势函数选用倒易空间中表述的超软赝势Ultrasoft^[20], 布里渊区积分采用Monkhorst-Pack^[21]形式的高对称 k 点方法, 倒易空间采用0.05 nm⁻¹的 k -point空间, k 点网络设置为6×6×6. 计算在最小化的快速Fourier网格上进行, 首先采用BFGS算法^[22]对各个晶胞模型进行几何优化, 以获得最稳定的结构. 进行自洽迭代(Self-Consistent Field, SCF)计算时, 采用Pulay密度混合法处理电子弛豫, 自洽收敛条件为: 体系总能量的收敛值为 5.0×10^{-6} eV/atom, 每个原子上的力低于0.01 eV, 应力偏差低于0.02 GPa, 公差偏移小于0.0005 nm.

3 结果及讨论

3.1 平衡晶格常数

对Mg₂Si金属间化合物几何优化后得到的平衡晶格常数和晶胞体积列于表1^[2-4,17,23-27]. 从表中可以看出计算所得晶格常数与实验值和其他理论值吻合得很好, 与理论值的最大误差仅为0.74%, 与其他实验值的最大误差为0.87%. 误差均在1%以内, 该结果表明所采用的计算方法的正确性以及以下计算结果的可信性.

Mg₂Si金属间化合物几何优化后得到的平衡晶格常数的误差很小, 则计算的体积与质量误差同样很小. 阿伏伽德罗常数 N_A 推算的原子质量为 $M_A=1.66053886 \times 10^{-27}$ kg u⁻¹, 可推导出Mg₂Si的密度 $\rho=1.97 \times 10^3$ kg m⁻³. 与实验值的误差仅为1.02%, 再次验证了所采用的计算方法的正确性, 同时确定了Mg₂Si金属间化合物低密度的优点^[2-4].

3.2 形成热和结合能

形成热是物质反应后释放或吸收的能量, 反映物相晶体结构形成的难易程度. 形成热值越小, 表明合金化结合能是自由原子结合为晶体所释放的能量, 即晶体分解成单个原子时外界所做的功. 晶体的强度、结构稳定性与结合能密切相关, 结合能的绝对值越大, 形成的晶体结构越稳定. 合金的结合能 E_{coh} 计算公式如下:

$$E_{\text{coh}} = \frac{(E_{\text{tot}} - N_A E_{\text{Atom}}^A - N_B E_{\text{Atom}}^B)}{(N_A + N_B)}, \quad (1)$$

其中, E_{coh} 为晶体的结合能, E_{Atom}^A 和 E_{Atom}^B 分别表示原胞点阵中Mg和Si自由原子的能量, 原胞点阵中Mg, Si自由原子的能量分别为: -972.2258和-101.9021 eV/atom. 结合能计算结果列于表2^[28,29], 可以看出, 本文的计算值与经验值和其他理论值基本吻合, 证明计算结果高度可信.

同样从表2中的计算结果可以看出, Mg_2Si 的形成热和结合能均为负值, 易形成稳定化合物, 具有较强的合金化能力. 同时计算所得的形成热与其他理论值

和实验值相差不大.

3.3 弹性性能

弹性常数是表征晶体对外应力反应的重要参数, 能够体现材料抵抗外力变形的能力. 对于单晶体, 当其处于弹性变形范围内时, 对晶体施加应变, 可以通过计算得到与之对应的应力, 进而可以根据广义胡克定律中应力与应变的关系(Stress-Strain)拟合求得弹性常数. 对于立方晶系而言, 其独立的弹性常数仅有3个, 即 C_{11} , C_{12} 和 C_{44} . 再通过弹性常数推导可得多晶的许多弹性相关的性质. 通过第一性原理中弹性常数计算并分析得到金属间化合物 Mg_2Si 的弹性常数, 分析结果列于表3.

从表3可以看出, 计算所得的弹性常数与其他理论值非常接近, 误差分别是: C_{11} 的最大误差为1.33%; C_{12} 的最大误差为2.97%; C_{44} 的最大误差为5.78%. 可见弹性常数的计算值具有高度可靠性. 根据所得弹性常数可以推导出诸多多晶体的相关性能与模量. 立方晶体的Born力学稳定性条件是^[30]

表1 几何优化后 Mg_2Si 的平衡晶格常数和密度

Table 1 Equilibrium lattice constants and density of Mg_2Si after geometry optimization

Phase	Lattice constants, a (nm)			Density, ρ (kg m^{-3})	
	This work	Experimental	Calculated	This work	Experimental
Mg_2Si	0.6385	0.635 ^[17]	0.6382 ^[25]	1.97×10^3	1.99×10^3 ^[2-4]
		0.6338 ^[23,24]	0.633 ^[26]		
			0.6387 ^[27]		

表2 Mg_2Si 的形成热和结合能

Table 2 Heats of formation and Cohesive energy of Mg_2Si

Phase	H_{form} (kJ mol^{-1})			E_{tot} (kJ mol^{-1})		
	This work	Experimental	Calculated	This work	Experimental	Calculated
Mg_2Si	-16.22	-21.20 ^[28]	-17.70 ^[29]	-299.27	-	-

表3 Mg_2Si 的弹性常数

Table 3 Elastic constants of Mg_2Si

Phase	Source	Elastic constants (GPa)		
		C_{11}	C_{12}	C_{44}
Mg_2Si	this work	115.21	22.14	43.11
	calculated ^[24]	114.5	21.5	45.6
	calculated ^[27]	113.7	22.8	43.5
	experimental ^[28]	126	26	48.5

$$C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{11} - C_{12} > 0. \quad (2)$$

对稳定性条件验证可知, Mg_2Si 具有立方晶系的晶体机械稳定性, 能够稳定存在^[24,25]. 进而证实 Mg_2Si 是 Mg-Si 系中的稳定化合物^[31].

基于单晶体弹性常数的计算结果可推导多晶体的相关模量. 求解剪切模量 G 、体模量 B ^[32,33] 和各向异性系数 A ^[34] 的计算公式如下:

$$G = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) / 5, \quad (3)$$

$$B = (C_{11} + 2C_{12}) / 3, \quad (4)$$

$$A = (C_{12} + 2C_{44}) / C_{11}. \quad (5)$$

基于体模量和剪切模量的计算结果又可推导出其弹性模量 E 和泊松比 ν ^[32,33], 公式如下:

$$E = 9BG / (3B + G), \quad (6)$$

$$\nu = (E - 2G) / 2G. \quad (7)$$

公式(3)–(7)计算所得的弹性模量、剪切模量、体模量、泊松比和各向异性系数列于表4^[24,27,28,35]. 弹性模量 E 是表征材料刚度的重要参数, 其值越大, 刚度越大. 文献^[35]中指出 Mg_2Si 具有较高弹性模量(120 GPa)的优点, 与计算结果 104.340 GPa 比较接近, 证实金属间化合物 Mg_2Si 具备高弹性模量的优点, 进而说明其具有较大的刚度. 此外, 泊松比 ν 常用来评估材料晶体结构的抗剪切稳定性, 其值越大, 对应材料的塑性越好. 与常用材料对比, Mg_2Si 的泊松比 ν 仅为 0.173, 比塑性较差的铸铁(0.23–0.27)还要小很多, 可见其塑性较差. 从化学键的角度考虑, 材料的泊松比大小反应了晶体中具有方向性共价键的强弱, 即晶体的泊松比值越小, 原子成键越趋于共价键, 材料的硬度也就越高. 以共价晶体为例, $\nu < 0.1$, 而金属材料的泊松比大约在 0.33^[36]. 可见 Mg_2Si 金属间化合物具有方向性的共价键较强, 硬度较高. 工程材料中材料的弹性各向异性

系数 A 表明材料出现微裂纹的可能性^[37], A 的值表示材料各向异性的程度, 当材料为各向同性时, $A=1$. 表4所示的 A 值和 1 比较接近, 表明 Mg_2Si 偏离各向同性的程度较小.

Li 等人^[38]指出剪切模量 G 与体模量 B 的比值 G/B 可以用来衡量材料为延性材料还是脆性材料, 临界值为 0.57, 当 $G/B > 0.57$, 材料体现为脆性, 否则体现为延性. 从表5可知, Mg_2Si 的 G/B 均高于 0.57, 为脆性相. 一般地, 材料的脆(延展)性也可以由 $C_{12}-C_{44}$ ^[39] 来衡量, $C_{12}-C_{44} > 0$, 材料体现为延性; 相反, 为脆性. 从表5可以看出, Mg_2Si 的 $C_{12}-C_{44}$ 为负值, 呈脆性, 这与根据 G/B 值得到的结果是一致的. 该理论研究结果也证实了 Takeuchi 等人^[40]通过实验研究 Mg_2Si 晶体从室温到约 1000 K 的塑性变形行为得到的结论—— Mg_2Si 晶体在低于 500 K 时非常脆, 具有较差的塑性变形能力.

3.4 硬度

硬度作为研究材料性能的重要参数, 可用来衡量材料的耐磨行为^[41]. 尤其是 Mg_2Si 金属间化合物具有高硬度的优点, 可用来代替 SiC 颗粒增强铝基复合材料应用于制动盘领域. 因此研究其硬度, 具有一定的指导意义. 许多学者认为硬度与弹性模量、泊松比、剪切模量和体模量之间存在一定的关系. Sung 等人^[42]提出硬度与体模量的对应关系. 而对于一些材料硬度与剪切模量有着直接对应关系^[43]. Miao 等人^[44]在利用第一性原理研究力学性能时, 提出了一个新的硬度经验公式, 表达式如下:

$$H = \frac{(1 - 2\nu)E}{6(1 + \nu)}. \quad (8)$$

认为材料的硬度与弹性模量和泊松比有一个线性关系, 通过公式推算得到 Mg_2Si 金属间化合物的布氏硬度 $\text{HB} = 9.7 \times 10^9 \text{ N m}^{-2}$. 可见理论计算值与实验值 ($4.5 \times 10^9 \text{ N m}^{-2}$)^[2-4] 相差较大. 理论计算值通常比实验

表4 Mg_2Si 的模量

Table 4 Modulus of Mg_2Si derived by this work from elastic constants

Phase	Source	B (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	ν	A
Mg_2Si	this work	53.163	44.480	104.340	0.173	0.941
	calculated ^[24]	52.5	46.2	107.1	0.16	—
	calculated ^[27]	53.1	44.3	104.1	0.174	0.957
	experimental	59 ^[28]	—	120 ^[35]	—	—

表5 Mg₂Si的力学性能参数**Table 5** Mechanical property parameters of Mg₂Si

Phase	Source	G/B	$C_{12}-C_{44}$ (GPa)
Mg ₂ Si	this work	0.82	-19.97

值大,这是由于真实硬度中抗塑性变形的能力强弱与材料中的缺陷如位错、界面等密切相关,同时,还会涉及加载载荷下的相结构转变等因素.可见Mg₂Si相的硬度随工艺性的改变存在巨大的提升空间,对其作为铝基复合材料的增强颗粒的研究具有重要意义.

3.5 熔点

在研究和设计新材料的过程中,熔点的研究十分重要.同时研究材料的熔点对提高镁合金的耐热性具有重要意义.通常合金熔点采用弹性常数、体模量与结合能等参量,根据经验公式来进行预测. Fine等人^[45]发现对金属材料而言,其弹性常数(C_{ii})与合金熔点(T_m)存在如下线性关系:

$$T_m = 553 \text{ K} + (5.91 \text{ K/GPa})C_{11} \pm 300 \text{ K}. \quad (9)$$

对立方金属而言,其体模量(B)与合金熔点(T_m)存在如下线性关系^[46]:

$$T_m = 607 \text{ K} + (9.30 \text{ K/GPa})B \pm 500 \text{ K}. \quad (10)$$

对二元金属间化合物而言,其结合能(E_{coh})与熔点(T_m)存在如下线性关系^[38]:

$$T_m = (3.8486 \text{ K/GPa})E_{\text{coh}}. \quad (11)$$

采用公式(9)–(11)计算Mg₂Si金属间化合物熔点的结果如图2所示.可以看出实验值^[47]均在采用弹性常数($\pm 300 \text{ K}$)和体模量($\pm 500 \text{ K}$)计算熔点预测的范围内,而采用结合能计算熔点由于缺乏公差范围而存在一定偏差.熔点的预测结果在一定程度上证实Mg₂Si金属间化合物高熔点(1085°C)的优点^[2–4].

图2 (网络版彩图)Mg₂Si的熔点**Figure 2** (Color online) Melting temperature of Mg₂Si.

4 结论

(1) Mg₂Si金属间化合物几何优化后得到的平衡晶格常数,与理论值的最大误差仅为0.74%,与其他实验值的最大误差为0.87%,误差均在1%以内.密度与实验值误差仅为1.02%,证实Mg₂Si具有低密度的优点.计算方法正确,计算结果可靠.

(2) Mg₂Si金属间化合物的形成热和结合能均为负值,易形成稳定化合物,具有较强的合金化能力.形成热结果与其他理论值和实验值相差不大.

(3) Mg₂Si金属间化合物的力学性能计算进一步证实其晶体机械稳定性,与文献一致.弹性常数的计算值与实验值和其他理论值比较具有高度可靠性.弹性模量,泊松比以及其塑性和脆性均与文献吻合.计算结果证实Mg₂Si高弹性模量的特性.

(4) Mg₂Si金属间化合物硬度的理论推导值为 $HB=9.7 \times 10^9 \text{ N m}^{-2}$,比实验值大很多.计算结果和分析证实其高硬度特性,并证实其研究的意义.

(5) 根据计算所得的弹性常数、体模量与结合能预测Mg₂Si金属间化合物的熔点,熔点在前两个参数预测的范围内,与结合能预测值存在偏差.熔点的预测结果证实Mg₂Si高熔点的特性.

参考文献

- Jiang H Y, Zhang Z M. Progress in research on Mg-Si based thermoelectric compounds (in Chinese). *Mater Rev*, 2002, 16: 20–22 [姜洪义, 张联盟. Mg-Si基热电化合物的研究现状. *材料导报*, 2002, 16: 20–22]
- Jiang Q C, Wang H Y, Wang Y, et al. Modification of Mg₂Si in Mg-Si alloys with yttrium. *Mater Sci Eng-A*, 2005, 392: 130–135

- 3 Zhang J, Fan Z, Wang Y Q, et al. Microstructural development of Al-15wt.% Mg₂Si *in situ* composite with mischmetal addition. *Mater Sci Eng-A*, 2000, 281: 104–112
- 4 Qin Q D, Li W X, Zhao K W, et al. Effect of modification and aging treatment on mechanical properties of Mg₂Si/Al composite. *Mater Sci Eng-A*, 2010, 527: 2253–2257
- 5 Ren Y Y, Liu T Y, Li Y M. Influence of element Y on the microstructure and mechanical property of Al-30wt.% Mg₂Si composites (in Chinese). *Mech Compos Mater*, 2015, 32: 1367–1373 [任玉艳, 刘桐宇, 李英民. 稀土元素钇对Al-30wt.% Mg₂Si复合材料组织和力学性能的影响. *复合材料学报*, 2015, 32: 1367–1373]
- 6 Au-Yang M Y, Cohen M L. Electronic structure and optical properties of Mg₂Si, Mg₂Ge, and Mg₂Sn. *Phys Rev B*, 1969, 178: 1358–1364
- 7 Aymerich F, Mula G. Pseudopotential band structures of Mg₂Si, Mg₂Ge, Mg₂Sn, and of the solid solution Mg₂(Ge, Sn). *Phys Stat Sol B*, 1970, 42: 697–704
- 8 Corkill J L, Cohen M L. Structural, bonding, and electronic properties of IIA-IV antiferrofluorite compounds. *Phys Rev B*, 1993, 48: 17138–17144
- 9 Imai Y, Watanabe A. Energetics of alkaline-earth metal silicides calculated using a first-principle pseudopotential method. *Intermetallics*, 2002, 10: 333–341
- 10 Imai Y, Watanabe A, Mukaida M. Electronic structures of semiconducting alkaline-earth metal silicides. *J Alloys Compounds*, 2003, 358: 257–263
- 11 Min X M, Xing X L, Zhu L. Electronic structure and thermoelectric property of Mg₂Si and series of doping Sb, Te and Ag (in Chinese). *J Funct Mater Contents*, 2004, 35: 1154–1159 [闵新民, 邢学玲, 朱磊. Mg₂Si与掺杂系列的电子结构与热电性能研究. *功能材料*, 2004, 35: 1154–1159]
- 12 Tani J, Kido H. First-principles and experimental studies of impurity doping into Mg₂Si. *Intermetallics*, 2008, 16: 418–423
- 13 Chen Q, Xie Q, Yan W J, et al. First principles calculation of electronic structure and optical properties of Mg₂Si (in Chinese). *Sci Sin Ser G-Phys Mech Astron*, 2008, 7: 825–833 [陈茜, 谢泉, 闫万珺, 等. Mg₂Si电子结构及光学性质的第一性原理计算. *中国科学G辑-物理学 力学 天文学*, 2008, 7: 825–833]
- 14 Tamura D, Nagai R, Sugimoto K, et al. Melt growth and characterization of Mg₂Si bulk crystals. *Thin Solid Films*, 2007, 515: 8272–8276
- 15 Zaitsev V K, Fedorov M I, Gurieva E A, et al. Highly effective Mg₂Si_{1-x}Sn_x thermoelectrics. *Phys Rev B*, 2006, 74: 045207
- 16 Peng H, Wang C L, Li J C, et al. Theoretical investigation of the electronic structure and thermoelectric transport property of Mg₂Si (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2010, 6: 4123–4129 [彭华, 王春雷, 李吉超, 等. Mg₂Si的电子结构和热电输运性质的理论研究. *物理学报*, 2010, 6: 4123–4129]
- 17 Aa N H, Clark J B. Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys. Ohio: ASM International, 1988
- 18 Hang Z W, Zhao Y H, Hou H, et al. Point defects structure and alloying effects of V atoms into Ni₃Al alloy: A first-principles study (in Chinese). *Rare Metal Mater Eng*, 2011, 40: 2136–2141 [黄志伟, 赵宇宏, 侯华, 等. V掺杂Ni₃Al点缺陷结构及合金化效应的第一性原理研究. *稀有金属材料与工程*, 2011, 40: 2136–2141]
- 19 Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys Rev B*, 1992, 45: 13244–13249
- 20 Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys Rev B*, 1990, 41: 7892–7895
- 21 Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B*, 1976, 13: 5188–5192
- 22 Fischer T H, Almlof J. General methods for geometry and wave function optimization. *J Phys Chem*, 1992, 96: 9768–9774
- 23 Tani J, Kido H. Lattice dynamics of Mg₂Si and Mg₂Ge compounds from first-principles calculations. *Comp Mater Sci*, 2008, 42: 531–536
- 24 Madelung O, Landolt B. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Berlin: Springer-Verlag, 1983
- 25 Boulet P, Verstraete M J, Crocombette J P, et al. Electronic properties of the Mg₂Si thermoelectric material investigated by linear-response density-functional theory. *Comp Mater Sci*, 2011, 50: 847–851
- 26 Murtaza G, Sajid A, Rizwan M, et al. First principles study of Mg₂X (X=Si, Ge, Sn, Pb): Elastic, optoelectronic and thermoelectric properties. *Mater Sci Semicond Proc*, 2015, 40: 429–435
- 27 Yu B H, Liu M L, Chen D. First principles study of structural, electronic and elastic properties of Mg₂Si polymorphs (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2011, 60: 087105 [余本海, 刘墨林, 陈东. 第一性原理研究Mg₂Si同质异相体的结构、电子结构和弹性性质. *物理学报*, 2011, 60: 087105]
- 28 Wagman D D. Selected values of chemical thermodynamic properties. US Natl Bureau Stand, 1965, 51: 65–70
- 29 Zhang H, Shang S, Saal J E, et al. Enthalpies of formation of magnesium compounds from first-principles calculations. *Intermetallics*, 2009, 17: 878–885
- 30 Sin'ko G V, Smirnov N A. *Ab initio* calculations of elastic constants and thermodynamic properties of bcc, fcc, and hcp Al crystals under pressure. *J Phys Condens Matter*, 2002, 14: 6989–7005
- 31 Cui Z Q, Liu B X. Metallurgy and Heat Treatment Theory (in Chinese). Harbin: Harbin Industrial University Press, 2004 [崔志圻, 刘北兴. *金属学与热处理原理*. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004]
- 32 Yu W Y, Wang N, Xiao X B, et al. First-principles investigation of the binary AB₂ type Laves phase in Mg-Al-Ca alloy: Electronic structure and elastic properties. *Solid State Sci*, 2009, 11: 1400–1407

- 33 Li Y, Gao Y, Xiao B, et al. Theoretical study on the stability, elasticity, hardness and electronic structures of W-C binary compounds. [J Alloys Compounds](#), 2010, 502: 28–37
- 34 Karki B B, Stixrude L, Clark S J, et al. Structure and elasticity of MgO at high pressure. [Am Mineral](#), 1997, 82: 51–60
- 35 Schmid E E, Oldenburg K V, Frommeyer G. Microstructure and properties of as-cast intermetallic Mg₂Si-Al alloys. [Z Metallkd](#), 1990, 81: 809–815
- 36 Haines J, Léger J, Bocquillon G. Synthesis and design of superhard materials. [Annu Rev Mater Res](#), 2001, 31: 1–23
- 37 Tvergaard V, Hutchinson J W. Microcracking in ceramics induced by thermal expansion or elastic anisotropy. [J Am Ceramic Soc](#), 1988, 71: 157–166
- 38 Li C, Lim hoe J, Wu P. Empirical correlation between melting temperature and cohesive energy of binary Laves phases. [J Phys Chem Solids](#), 2003, 64: 201–212
- 39 Fu C L, Wang X, Ye Y Y, et al. Phase stability, bonding mechanism, and elastic constants of Mo₅Si₃ by first-principles calculation. [Intermetallics](#), 1999, 7: 179–184
- 40 Takeuchi S, Hashimoto T, Suzuki K. Plastic deformation of Mg₂Si with the C₁ structure. [Intermetallics](#), 1996, 4: S147–S150
- 41 Richardson R C D. The wear of metals by hard abrasives. [Wear](#), 1967, 10: 291–309
- 42 Sung C M, Sung M. Carbon nitride and other speculative superhard materials. [Mater Chem Phys](#), 1996, 43: 1–18
- 43 Léger J M, Djemia P, Ganot F, et al. Hardness and elasticity in cubic ruthenium dioxide. [Appl Phys Lett](#), 2001, 79: 2169–2171
- 44 Miao N, Sa B, Zhou J, et al. Theoretical investigation on the transition-metal borides with Ta₃B₄-type structure: A class of hard and refractory materials. [Comp Mater Sci](#), 2011, 50: 1559–1566
- 45 Fine M E, Brown L D, Marcus H L. Elastic constants versus melting temperature in metals. [Scripta Metall](#), 1984, 18: 951–956
- 46 Mehl M J, Osburn J E, Papaconstantopoulos D A, et al. Structural properties of ordered high-melting-temperature intermetallic alloys from first-principles total-energy calculations. [Phys Rev B](#), 1990, 41: 10311–10323
- 47 Li G, Gill H S, Varin R A. Magnesium silicide intermetallic alloys. [Metall Trans A](#), 1993, 24: 2383–2391

First-principles calculation on structure stability, thermodynamic and mechanical properties of Mg_2Si intermetallics

REN YuYan, LIU TongYu* & Li YingMin

School of Material Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China

Lattice constants, thermodynamic parameter and elastic constant of Mg_2Si intermetallics were investigated by means of first-principle calculations from CASTEP program based on density functional theory. Density, structural stability, elastic modulus, hardness and melting point of Mg_2Si were deduced by theoretical formula and empirical formula. The calculated lattice constants, thermodynamic parameter and elastic constant are in good agreement with the experimental and other theoretical value, which proved that first-principles calculation has high credibility. The enthalpy of formation and the cohesive energy of Mg_2Si are deduced by calculated thermodynamic parameter. Results show that the enthalpy of formation and the cohesive energy are both negative. It demonstrates that Mg_2Si easier to form a stable compound with the strong alloying capability. Density (ρ), elastic modulus (E), shear modulus (G), bulk modulus (B), Poisson's ratio (ν) and anisotropic (A) are derived. The calculated density, elastic constants of monocrystal Mg_2Si are in good agreement with the experimental and other theoretical value. The results demonstrate that Mg_2Si is provided with low density, high elastic modulus and poor plasticity and Mg_2Si phases is brittle phases. Hardness and melting point of Mg_2Si were forecasted by empirical formula. It demonstrates that Mg_2Si have high hardness and high melting point.

Mg_2Si , first-principles, structural stability, mechanical properties

PACS: 47.27.-i, 47.27.Eq, 47.27.Nz, 47.40.Ki, 47.85.Gj

doi: [10.1360/SSPMA2016-00214](https://doi.org/10.1360/SSPMA2016-00214)