

第一性原理研究压力对 Ni-Mo 二元化合物力学性能和电子结构的影响

王娟¹, 侯华¹, 赵宇宏¹, 田晋忠¹, 魏振华¹, 韩培德²

(1. 中北大学, 山西 太原 030051)

(2. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

摘要: 采用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究压力对 Ni-Mo 二元化合物 Ni₄Mo、Ni₃Mo(DO_a)、Ni₃Mo(DO₂₂)、Ni₂Mo 力学性能和电子结构的影响。研究表明: 0~40 GPa 压力范围内, 随着压力的增大, 相对体积 V/V_0 不断减小且趋势减缓; 形成热均为负值, 且随着压力的增大形成热减小, 说明增大压力可提高化合物的合金化能力; 体积模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 、拉梅常数 λ 、硬度 H 的计算结果表明压力可提高 4 种化合物的抗变形、抗压能力以及硬度。另外, B/G 和泊松比 ν 表明所有化合物均为延性和塑性的; 进行态密度的分析, 阐明增大压力可提高 4 种化合物的稳定性及硬度。

关键词: 第一性原理; Ni-Mo 二元化合物; 力学性能; 电子结构

中图分类号: TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)03-0846-07

Ni-Mo 二元化合物作为难熔金属间化合物, 以其高熔点、低密度和优良的高温强度及抗蠕变性能而备受关注^[1], 在航天、航空发动机关键热端部件上应用广泛。关于 Ni-Mo 二元化合物的研究主要有实验和理论计算两方面, 实验方面: R. E. W. Casselton^[2]等用 X 射线衍射研究 Ni-Mo 合金相图, 发现 γ (Ni₃Mo) 属于正交结构, Ni₄Mo 属于四方结构; H. M. Tawancy^[3,4] 在研究 Ni-Mo 哈氏合金 B2 时发现, 对于二元 Ni-Mo 合金, 当 Mo 的浓度小于 30%(质量分数) 时可形成 Ni₄Mo, 但当 Mo 的浓度超过 30% 时, 则能够生成 Ni₃Mo, 并且研究了 Ni-Mo 合金的塑性变形行为; Y. Ustinovshikov^[5] 等用透射电子显微镜、X 射线光电子能谱等方法研究了不同热处理温度下的 Ni-20% Mo 和 Ni-25% Mo (质量分数) 合金的结构, 发现在 900 °C 及以下温度时, Ni-20% Mo 合金中生成体心四方相 Ni₄Mo (D1_a), Ni-25% Mo 合金中 A1 固溶体经历中间相 Ni₄Mo (D1_a) 和 Ni₂Mo(Pt₂Mo) 的形成, 最终生成了 Ni₃Mo (DO₂₂)。理论计算方面: G. V. Tendeloo^[6-8] 研究了 Ni-Mo 金属间化合物短程有序向长程有序的转变; A. Arya^[9] 等利用 TB-LMTO 方法结合 ASR-OP 技术研究了 Ni₄Mo、Ni₃Mo (DO₂₂)、Ni₂Mo (Pt₂Mo 型) 和 Ni₂Mo₂ (I41/amd) 的结构和性能; 利用基于全势能线性级加平面波 (FP-LAPW) 的第一性原理局域密度方法,

A. Arya^[10] 等研究了 Cr 的添加对 Ni-Mo 合金的相稳定性影响。结果表明 Ni₂Mo 优先于 Ni₃Mo (DO₂₂) 和 Ni₄Mo 生成; Y. Wang 和 A. Arya^[11,12] 等利用 VASP 软件研究 Ni-Mo 金属间化合物的结构稳定性, 证明在 0 K 温度下 Ni₃Mo (DO_a) 是最稳定的; S. H. Zhou^[13] 用第一性原理研究了 Ni-Mo 合金的相稳定性。但是到目前为止, 尚未研究压力对 Ni-Mo 二元化合物力学性能和电子结构的影响, 而压力对相转变、固体物理化学性质等均有影响。因此, 研究压力对 Ni₄Mo、Ni₃Mo(DO_a)、Ni₃Mo(DO₂₂)、Ni₂Mo 的影响是必要的和有意义的^[14]。

1 模型与计算方法

金属间化合物 Ni₄Mo、Ni₃Mo(DO_a)、Ni₃Mo(DO₂₂)、Ni₂Mo 的晶胞结构模型如图 1 所示, Ni₄Mo 是 D1_a 型有序结构, 空间群为 I4/m; Ni₃Mo 是 DO_a 型有序结构, 空间群为 Pmmn; Ni₃Mo(DO₂₂) 是 DO₂₂ 型有序结构, 空间群为 I4/mmm; Ni₂Mo 是 Pt₂Mo 型有序结构, 空间群为 Immm。本研究采用基于密度泛函理论 (DFT) 的 CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) 软件包进行计算, 压力范围为 0~40 GPa 静水压, 每步间隔 5 GPa, 计算中涉及到的孤立原子的外层电子结构包括 Ni3d⁸4s²、Mo4d⁵5s¹。电子交换关联势选取广义梯度近似 GGA 的 PBE 形式, 平面波截断能 E_{cut} 取

收稿日期: 2017-03-10

基金项目: 国家科技部国际科技合作项目 (2014DFA50320); 国家自然科学基金 (51574207, 51574206, 51204147, 51274175); 山西省国际科技合作项目 (2013081017, 2012081013)

作者简介: 王娟, 女, 1989 年生, 硕士, 中北大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030051, E-mail: 1067800879@qq.com

330 eV, k 点网格数: Ni_4Mo 为 $4 \times 4 \times 7$ 、 $\text{Ni}_3\text{Mo}(\text{DO}_a)$ 为 $5 \times 6 \times 6$ 、 $\text{Ni}_3\text{Mo}(\text{DO}_{22})$ 为 $7 \times 7 \times 3$ 、 Ni_2Mo 为 $9 \times 7 \times 3$ 。在各项计算之前, 采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 方法对模型进行几何优化^[15], 以求得它们的局域最稳定结构。自洽收敛条件设为: 总能量小于 1.0×10^{-5} eV/atom, 每个原子上的力低于 0.03 eV/nm, 公差偏移小于 0.001 nm, 应力偏差低于 0.05 GPa。同时, SCF 收敛精度设置为 1.0×10^{-6} eV/atom。

2 结果与讨论

2.1 结构性质

计算所得 0 GPa 下各个晶胞的平衡晶格常数列于表 1。可以看出, 本次计算值与实验值及其他理论值十分接近, 说明采用的方法是可行的, 计算结果是准确的。图 2 是各个晶胞相对体积 V/V_0 随压力的变化曲线。从图中可以看出, 随着压力的增大, 各个晶胞相对体积逐渐减小, 并且压力作用下原子间的距离缩短, 原子间库伦力增强, 从而导致这种变化趋于缓慢。其中 Ni_4Mo 体积减小速率最大, 表明体积对压力的变化最敏感, 其他 3 个则接近。通过多项式拟合, 可以得到 V/V_0 和压力 P 关系的多项式, Ni_4Mo 、 $\text{Ni}_3\text{Mo}(\text{DO}_a)$ 、 $\text{Ni}_3\text{Mo}(\text{DO}_{22})$ 、 Ni_2Mo 的多项式分别为:

$$V/V_0 = 0.99918 - 0.0041P + 2.6926 \times 10^{-5}P^2 \quad (1)$$

$$V/V_0 = 0.99935 - 0.00403P + 2.59646 \times 10^{-5}P^2 \quad (2)$$

$$V/V_0 = 0.99932 - 0.00403P + 2.59936 \times 10^{-5}P^2 \quad (3)$$

$$V/V_0 = 0.99932 - 0.00397P + 2.51061 \times 10^{-5}P^2 \quad (4)$$

晶体结构的稳定性与形成热有关, 正的形成热表明结构不稳定, 负的形成热表明结构具有热力学稳定性, 且其值越小, 表示化合物越容易形成、合金化能力越强。形成热计算公式如下^[16]:

$$H_{\text{form}} = \frac{1}{x+y} (E_{\text{tot}}^{\text{AB}} - xE_{\text{solid}}^{\text{A}} - yE_{\text{solid}}^{\text{B}}) \quad (5)$$

式中, E_{tot} 为化合物 AB 的总能量, $E_{\text{solid}}^{\text{A}}$ 、 $E_{\text{solid}}^{\text{B}}$ 分别为固态 A、B 原子的能量, x 、 y 为化合物 AB 中 A、B 原子的个数。由表 1 可知, 0 GPa 下各化合物的形成热均为负值。因此, 均能够形成稳定的化合物, 且形成难度按 $\text{Ni}_3\text{Mo}(\text{DO}_a)$ 、 Ni_4Mo 、 Ni_2Mo 、 $\text{Ni}_3\text{Mo}(\text{DO}_{22})$ 递增, 由于 $\text{Ni}_3\text{Mo}(\text{DO}_a)$ 、 Ni_4Mo 是稳定相, 而 Ni_2Mo 、 $\text{Ni}_3\text{Mo}(\text{DO}_{22})$ 为亚稳定相^[9], 因此稳定相比亚稳定相更容易形成。图 3 为 Ni_4Mo 、 $\text{Ni}_3\text{Mo}(\text{DO}_a)$ 、 $\text{Ni}_3\text{Mo}(\text{DO}_{22})$ 、 Ni_2Mo 的形成热随压力的变化。从图中可以看出, 随着压力的增大, 形成热逐渐降低, 表明在 0~40 GPa 压力范围内, 压力越大化合物越容易形成, 且化合物的合金化能力越强。

2.2 力学性能

弹性常数是用于表征物体抵抗弹性变形能力的物理量, 是材料力学行为的主要指标, 其研究对理解金属间化合物的力学性能具有重要意义。晶体的力学稳定性可以通过弹性常数来确定, $\text{Ni}_3\text{Mo}(\text{DO}_a)$ 、 Ni_2Mo 为正交结构, Ni_4Mo 、 $\text{Ni}_3\text{Mo}(\text{DO}_{22})$ 为四方结构, 正交结构的弹性稳定性判据为^[17]:

$$C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0,$$

$$C_{66} > 0; C_{11} + C_{22} - 2C_{12} > 0, C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0;$$

$$C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0, C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23} > 0.$$

四方结构的弹性稳定性判据为^[18]:

$$C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0;$$

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0;$$

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

显然, 4 种化合物均满足弹性稳定性判据, 说明四者均具有力学稳定性。图 4 为 4 种化合物的弹性常数随压力的变化。从整体上看, 4 种化合物的弹性常数均随压力的增加而增大, 表明其抗弹性变形能力增强; 但是, Ni_4Mo 、 $\text{Ni}_3\text{Mo}(\text{DO}_a)$ 的弹性常数呈线性增大, 而 $\text{Ni}_3\text{Mo}(\text{DO}_{22})$ 的 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 在 10 GPa 时减小, Ni_2Mo 的 C_{33} 、 C_{13} 、 C_{23} 在 25 GPa 时增大, 这与二者是亚稳相有关。另外, 从图中可以看出 4 种化合物的 C_{11} 和 C_{33} 2 个弹性常数均比较大, 表明化合物在 x 、 z 轴的抗线性压缩能力强。

此外, 利用弹性常数可以用 Voigt-Reuss-Hill (VRH)^[19] 方法计算出弹性性质, 如体积模量 B , 剪切模量 G , 杨氏模量 E 、泊松比 ν 、拉梅常数 λ 和硬度 H , 对于正交结构, 其计算公式为:

$$B_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})}{9} \quad (6)$$

$$G_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23})}{15} \quad (7)$$

$$\Delta = C_{13}(C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}) + C_{23}(C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11}) + C_{33}(C_{11}C_{22} - C_{12}C_{12}) \quad (8)$$

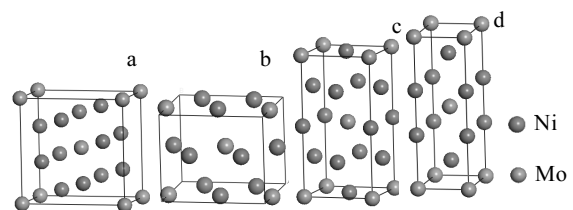


图 1 晶胞模型

Fig.1 Crystal structures: (a) Ni_4Mo , (b) $\text{Ni}_3\text{Mo}(\text{DO}_a)$, (c) $\text{Ni}_3\text{Mo}(\text{DO}_{22})$, and (d) Ni_2Mo

表 1 在 0 GPa 下 Ni₄Mo、Ni₃Mo(DO_a)、Ni₃Mo(DO₂₂)、Ni₂Mo 的平衡晶格常数 *a*、*b* 和 *c*，体积模量 *B* 和形成热 *H*_{form}

Table 1 Structure data of Ni₄Mo, Ni₃Mo(DO_a), Ni₃Mo(DO₂₂) and Ni₂Mo under zero pressure, including lattice parameters *a*, *b* and *c*, bulk modulus *B* and formation enthalpy *H*_{form}

Phase	Space	Prototype	<i>a</i> /nm	<i>b</i> /nm	<i>c</i> /nm	<i>B</i> ₀ /GPa	<i>H</i> _{form} /kJ·mol ⁻¹	Species
Ni ₄ Mo	I4/m	D1 _a	0.5756	0.5756	0.3572	222.51	-13.18	This work
			0.5720	0.5720	0.3564	-	-	Exp.[16]
			0.5820	0.5820	0.3492	-	-10.45	Cal.[9]
Ni ₃ Mo	Pmmn	DO _a	0.5051	0.4250	0.4479	224.56	-13.92	This work
			0.5064	0.4224	0.4448	-	-	Exp.[17]
			0.5050	0.4236	0.4482	233.00	-12.50	Cal.[18]
Ni ₃ Mo	I4/mmm	DO ₂₂	0.5046	0.4247	0.4477	228.00	-14.33	Cal.[14]
			0.3589	0.3589	0.7472	227.13	-11.66	This work
			0.3685	0.7370	0.7320	-	-12.50	Exp.[16]
Ni ₂ Mo	Immm	Pt ₂ Mo	0.2622	0.7731	0.3686	230.95	-12.60	This work
			0.2652	0.7957	0.3750	-	-	Exp.[16]
			0.2652	0.7957	0.3747	-	-9.31	Cal.[9]

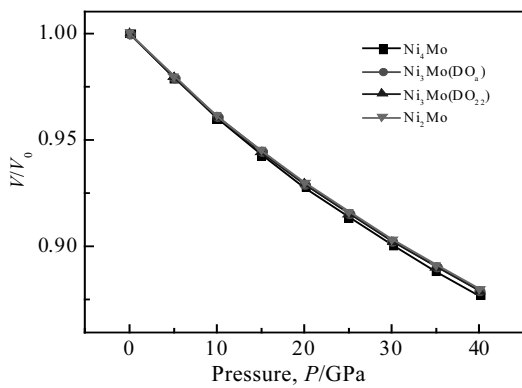


图 2 Ni₄Mo、Ni₃Mo(DO_a)、Ni₃Mo(DO₂₂)、Ni₂Mo 的晶胞相对体积 *V/V*₀ 随压力的变化

Fig.2 Variation of *V/V*₀ ratio of Ni₄Mo, Ni₃Mo(DO_a), Ni₃Mo(DO₂₂) and Ni₂Mo with pressure

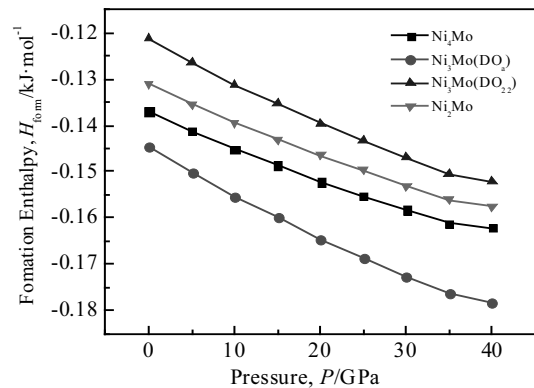


图 3 Ni₄Mo、Ni₃Mo(DO_a)、Ni₃Mo(DO₂₂)、Ni₂Mo 的形成热 *H*_{form} 随压力的变化

Fig.3 Variation of formation enthalpy *H*_{form} of Ni₄Mo, Ni₃Mo(DO_a), Ni₃Mo(DO₂₂), and Ni₂Mo with pressure

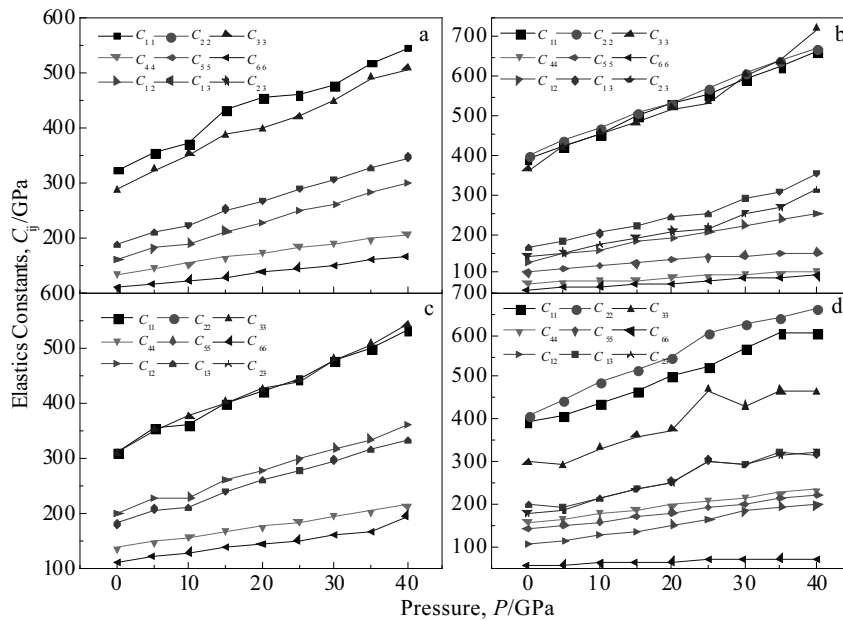


图 4 Ni₄Mo、Ni₃Mo(DO_a)、Ni₃Mo(DO₂₂)、Ni₂Mo 的弹性常数随压力的变化

Fig.4 Variation of elastic constants of Ni₄Mo (a), Ni₃Mo(DO_a) (b), Ni₃Mo(DO₂₂) (c) and Ni₂Mo (d) with pressure

$$B_R = \Delta [C_{11}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) + C_{22}(C_{33} - 2C_{13}) - 2C_{33}C_{12} + C_{12}(2C_{23} - C_{12}) + C_{13}(2C_{12} - C_{13}) + C_{23}(2C_{13} - C_{23})]^{-1} \quad (9)$$

$$G_R = 15 \{ 4[C_{11}(C_{22} + C_{33} + C_{23}) + C_{22}(C_{33} + C_{13}) + C_{33}C_{12} - C_{12}(C_{23} + C_{12}) - C_{13}(C_{12} + C_{13}) - C_{23}(C_{13} + C_{23})] / \Delta + 3[(1/C_{44}) + (1/C_{55}) + (1/C_{66})] \}^{-1} \quad (10)$$

对于四方结构，其计算公式为：

$$B_V = \frac{2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}}{9} \quad (11)$$

$$G_V = \frac{M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}}{15} \quad (12)$$

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

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \quad (14)$$

$$B_R = C^2 / M \quad (15)$$

$$G_R = 15 [18B_V / C^2 + 6 / (C_{11} - C_{12}) + 6 / C_{44} + 3 / C_{66}]^{-1} \quad (16)$$

这 2 种结构的体积模量 B ，剪切模量 G ，杨氏模量 E 、泊松比 ν 、拉梅常数 λ 和硬度 H 均可由以下公式计算得到^[20-23]：

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (17)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (18)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (19)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (20)$$

$$\lambda = \frac{\nu E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} \quad (21)$$

$$H = \frac{(1 - 2\nu)E}{6(1 + \nu)} \quad (22)$$

体积模量 B 是用来表征物体在外力作用下抵抗体积变形能力的物理量，剪切模量 G 用来衡量材料抵抗切应变的能力，杨氏模量 E 常用来表征材料的刚度，杨氏模量越大，材料的刚度越大^[24]。图 5 为体积模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 随压力的变化曲线。从图中可以看出体积模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 均随压力的增加而增大，表明增加压力可以提高材料的抗体积变形能力、抗切应变能力及刚度。

据 S. F. Pugh 报道^[25]， B/G 可以预测材料的延性或脆性，区分延性与脆性的临界值是 1.75， $B/G > 1.75$ 为延性材料，且其值越大，材料的延性越好； $B/G < 1.75$ 为脆性材料，且其值越小，材料的脆性越大。另外，

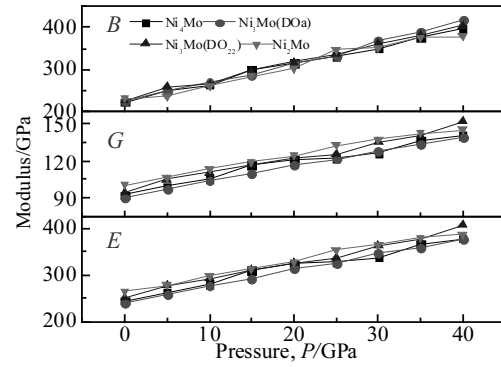


图 5 Ni₄Mo、Ni₃Mo(DO_a)、Ni₃Mo(DO₂₂)、Ni₂Mo 的体积模量 (B)，剪切模量(G)，杨氏模量(E)随压力的变化
Fig.5 Variation of bulk modulus (B), shear modulus (G), Young's modulus (E) of Ni₄Mo, Ni₃Mo(DO_a), Ni₃Mo(DO₂₂), and Ni₂Mo with pressure

泊松比(ν)可以用来评估晶体抗剪变力的稳定性，其值一般在 $-1 \sim 0.5$ 之间。泊松比(ν)越大，说明晶体的可塑性越好^[26]。由图 6 可以看出，Ni₄Mo、Ni₃Mo (DO_a) 的 B/G 、泊松比(ν)随压力的增加而增大，说明压力越大，二者的延性和可塑性越好；Ni₃Mo(DO₂₂)、Ni₂Mo 的 B/G 、泊松比(ν)虽然整体上呈增大趋势，但分别在 10、40 GPa 和 5、30 GPa 减小，这与二者为亚稳定相有关。材料的拉梅常数(λ)与材料的压缩性有关，其值越大，代表材料的抗压性越高。图 7 为拉梅常数(λ)和硬度(H)随压力的变化。可以看出，随着压力的增大，拉梅常数增大，晶体越来越难压缩，这与前面体积变化 V/V_0 一致。硬度的变化曲线中，Ni₄Mo 硬度 H 在 25 GPa 降低，30 GPa 后增大。因此，控制压力可不同程度提高材料的硬度。

2.3 电子结构

为了进一步分析压力对 Ni₄Mo、Ni₃Mo(DO_a)、Ni₃Mo(DO₂₂)、Ni₂Mo 的影响，本研究计算了总态密度 (TDOS) 和分波态密度 (PDOS)，从原子的角度来理解压力对各化合物结构稳定性和力学性能影响的内在机理。图 8 为 4 种化合物的总态密度 (TDOS) 和分波态密度 (PDOS)，计算中涉及到的孤立原子的外层电子结构包括 Ni 3d⁸4s²，Mo 4d⁵5s¹。由图可以看出，Ni₄Mo、Ni₃Mo(DO_a)、Ni₃Mo(DO₂₂)、Ni₂Mo 费米能级处总态密度均不为零，说明四者均具有金属性，并且成键电子主要分布在 $-8 \sim 6$ eV，主要由 Ni 3d 及 Mo 4d 价电子贡献；其次在 $-62 \sim -60$ eV、 $-34 \sim -36$ eV 有少量成键电子，主要由 Mo 5s 价电子贡献。此外，4 种化合物的 Ni 原子的分波态密度 (PDOS) 形状相近，

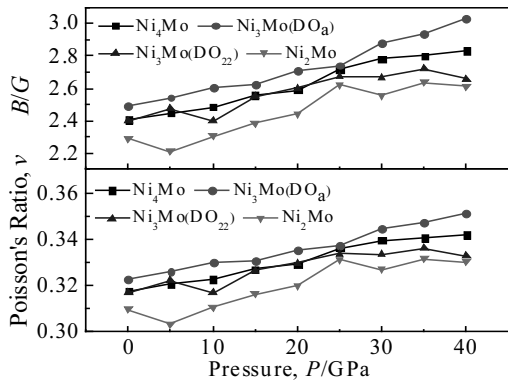


图 6 Ni_4Mo 、 $Ni_3Mo(DO_a)$ 、 $Ni_3Mo(DO_{22})$ 、 Ni_2Mo 的 B/G 与泊松比(ν)随压力的变化

Fig.6 Variation of B/G , poisson's ratio (ν) of Ni_4Mo , $Ni_3Mo(DO_a)$, $Ni_3Mo(DO_{22})$ and Ni_2Mo with pressure

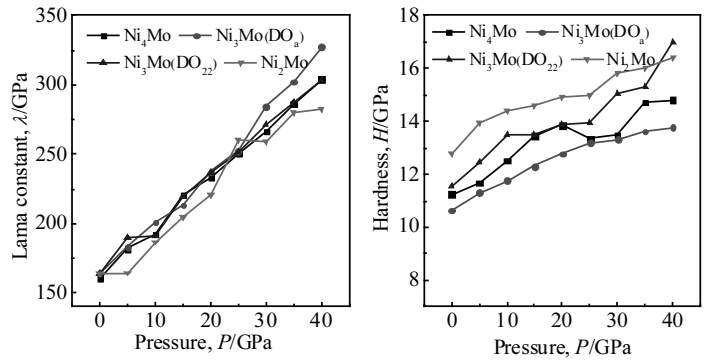


图 7 Ni_4Mo 、 $Ni_3Mo(DO_a)$ 、 $Ni_3Mo(DO_{22})$ 、 Ni_2Mo 的拉梅常数(λ)与硬度(H)随压力的变化

Fig.7 Variation of Lame constant (λ), hardness (H) of Ni_4Mo , $Ni_3Mo(DO_a)$, $Ni_3Mo(DO_{22})$ and Ni_2Mo with pressure

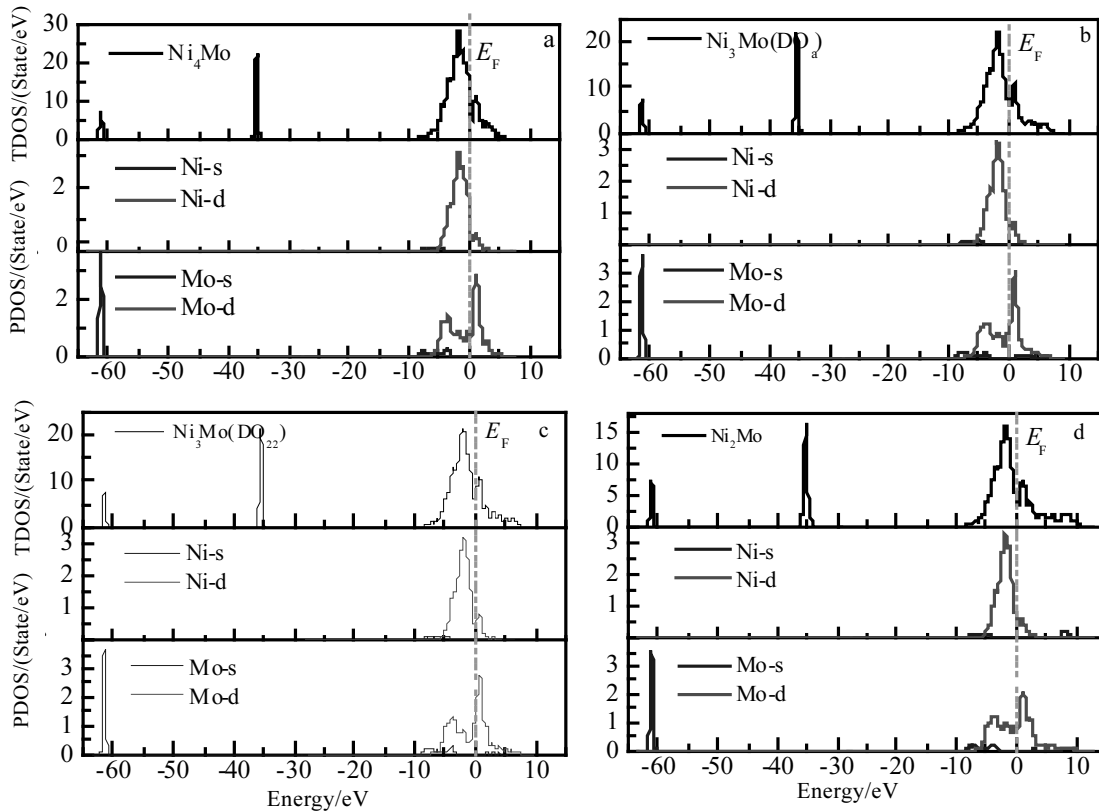


图 8 0 GPa 下各化合物的总态密度 (TDOS) 和分波态密度 (PDOS)

Fig.8 TDOS and PDOS of Ni-Mo compound under 0 GPa: (a) Ni_4Mo , (b) $Ni_3Mo(DO_a)$, (c) $Ni_3Mo(DO_{22})$, and (d) Ni_2Mo

而 Mo 原子的分波态密度 (PDOS) 形状相差较大, 说明 Mo 原子价电子对 4 种化合物电子结构影响较大。通常认为, 费米能级处的态密度值与材料的稳定性及硬度有关, 态密度值的增大与减小对应材料稳定性及硬度的升高与降低^[27], 图 9 为各化合物费米能级处的

态密度随压力的变化。可以看出, 压力增大使得费米能级处的态密度值降低, 从而使化合物的稳定性及硬度提高, 这与前面力学性能的分析相一致。为了直观的分析各化合物电子结构的变化, 图 10 绘制了 0、20、40 GPa 下的总态密度图。可以看出, DOS 曲线没

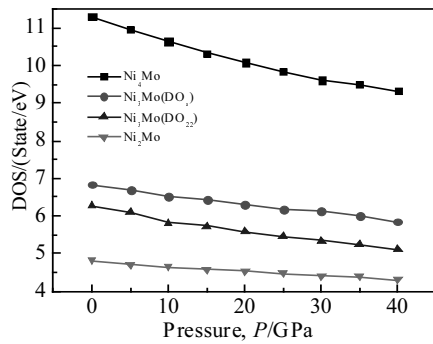


图9 Ni₄Mo、Ni₃Mo(DO_a)、Ni₃Mo(DO₂₂)、Ni₂Mo 费米能级态密度随压力的变化

Fig.9 Variation of density of states at the Fermi level of Ni₄Mo, Ni₃Mo(DO_a), Ni₃Mo(DO₂₂), and Ni₂Mo with pressure

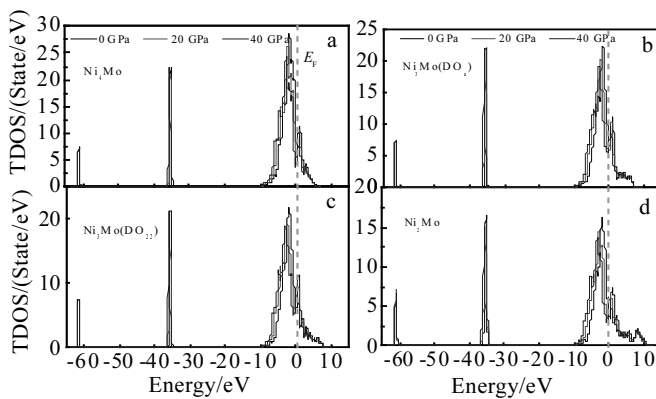


图10 0、20、40 GPa 下 Ni₄Mo、Ni₃Mo(DO_a)、Ni₃Mo(DO₂₂)、Ni₂Mo 的总态密度 (TDOS)

Fig.10 TDOS of Ni₄Mo (a), Ni₃Mo(DO_a) (b), Ni₃Mo(DO₂₂) (c), and Ni₂Mo (d) at 0, 20, 40 GPa pressure

有发生突变,说明在在 0~40 GPa 压力范围内各相的结构保持稳定,没有发生结构相变,随着压力的增大,总态密度曲线向左下方移动更加说明了压力可以提高化合物的稳定性及硬度。

3 结论

1) 在 0 GPa 时计算所得的平衡晶格常数与他人的实验研究和理论计算结果基本一致,表明计算方法可行。0~40 GPa 压力范围内,随着压力的增大各个晶胞相对体积(V/V_0)随压力的增大而不断减小且趋势减缓。形成热均为负值,表明能够形成稳定的化合物,形成的容易度为 Ni₃Mo(DO_a)>Ni₄Mo>Ni₃Mo(DO₂₂)>Ni₂Mo,稳定相较亚稳定相更容易形成,且随着压力的增大形成热减小,说明增大压力可提高化合物的合金化能力。

2) 根据弹性稳定性准则,可判断 4 种化合物在 0 GPa 压力下的具有力学稳定性,通过 Voigt-Reuss-Hill (VRH) 法计算体积模量(B)、剪切模量(G)、杨氏模量(E)、泊松比(ν)、拉梅常数(λ)、硬度(H)。随着压力的增加, G 、 E 、 H 、 λ 增大,说明各化合物的硬度提高; B/G 和 ν 也随压力的增加而增大,说明延性和塑性增强。因此,4 种化合物的综合力学性能提高。

3) 4 种化合物均表现出金属特性,而且随着压力的增大,DOS 曲线没有发生突变,说明在在 0~40 GPa 压力范围内结构保持稳定,没有发生结构相变,并且随着压力的增大,费米能级处的态密度值降低,说明随着压力增大化合物的稳定性和硬度提高,这与力学性能分析一致。

参考文献 References

- [1] Grushko B, Mi S, Highfield J G. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 334: 187
- [2] Casselton R E W, Hume R W. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1964, 7(3): 212
- [3] Tawancy H M. *Scripta Metallurgica Et Materialia*[J], 1995, 32 (10): 1525
- [4] Tawancy H M. *Scripta Metallurgica Et Materialia*[J], 1995, 32(12): 2055
- [5] Ustinovshikov Y, Shabanova I. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2011, 129(3): 975
- [6] Tendeloo G V. *Materials Science and Engineering A*[J], 1976, 26: 209
- [7] Hata S, Mitate T, Kuwano N. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 312: 160
- [8] Kulkarni U D. *Acta Materialia*[J], 2004, 52: 2721
- [9] Arya A, Banerjee S, Das G P *et al. Acta Mater*[J], 2001, 49: 3575
- [10] Arya A, Dey G K, Vasudevan V K *et al. Acta Materialia*[J], 2002, 50: 3301
- [11] Wang Y, Woodward C, Zhou S H *et al. Scripta Materialia*[J], 2005, 52: 17
- [12] Arya A, Kulkarni U D, Dey G K *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2008, 39: 1623
- [13] Zhou S H, Wang Y, Jiang C *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 397: 288
- [14] Qi L, Jin Y C, Zhao Y H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 621: 383
- [15] Fischer T H, Almlöf J. *Journal of Physical Chemistry*[J], 1992, 96(24): 9768
- [16] Cao Y, Zhu J C, Liu Y *et al. Physica B* [J], 2013, 412: 45

- [17] Cao Y, Zhu J C, Nong Z S *et al. Computational Materials Science*[J], 2013, 77: 208
- [18] Tsuchiya T, Yamanaka T, Matsui M. *Phy Chem Minerals*[J], 2000, 27: 149
- [19] Hill R. *Proceedings of the Physical Society Section A*[J], 1952, 65: 349
- [20] Aydin S, Simsek M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509 (17): 5219
- [21] Wu Z J, Zhao E J, Xiang H P *et al. Physical Review B*[J], 2007, 76(5): 054 115
- [22] Liu Z J, Duan S Q, Yan J *et al. Solid State Communications*[J], 2010, 150: 943
- [23] Dang Z L, Zhan Y Z, Pang M J *et al. Computational Materials Science*[J], 2012, 59: 33
- [24] Hou H, Wen Z Q, Zhao Y H *et al. Intermetallics*[J], 2014, 44: 110
- [25] Pugh S F. *Philosophical Magazine Series 7*[J], 1954, 45(367): 823
- [26] Wu M M, Wen L, Tang B Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 506(1): 412
- [27] Chen Q, Huang Z, Zhao Z *et al. Computational Materials Science*[J], 2013, 67: 196

First-principles Study of Mechanical Properties and Electronic Structures of the Nickel-molybdenum Binary Compounds Under Pressure

Wang Juan¹, Hou Hua¹, Zhao Yuhong¹, Tian Jinzhong¹, Wei Zhenhua¹, Han Peide²

(1. North University of China, Taiyuan 030051, China)

(2. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The effects of high pressure on mechanical properties and electronic structures of Ni-Mo binary compounds (Ni₄Mo, Ni₃Mo(DO₈), Ni₃Mo(DO₂₂), Ni₂Mo) have been studied by first-principles calculation based on density functional theory. The results show that the values of V/V_0 decrease with the pressure increasing and the rates of change decrease gradually. The formation enthalpy is negative, and it decreases with pressure increasing, indicating high pressure can enhance the ability of alloying. The calculated results of bulk modulus (B), shear modulus (G), Young's modulus (E), Lame constant (λ) and hardness (H) illustrate that pressure can increase the resistance to deformation, compression resistance and hardness of four compounds. In addition, ratio of bulk modulus to shear modulus (B/G) and poisson's ratio (ν) show that all the compounds are ductile and plastic. The state density was also analyzed to explain the physical origin of the pressure effect on four compounds. It is suggested that the increasing pressure can improve the stability and hardness of all compounds.

Key words: first-principles; Ni-Mo binary compounds; mechanical properties; electronic structure

Corresponding author: Zhao Yuhong, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, P. R. China, E-mail: zhaoyuhong@nuc.edu.cn