

# Ca<sub>5</sub>Zn<sub>3</sub> 相稳定性和物理性质的第一性原理研究\*

温姜霞, 吴升聪, 王 俊, 陶小马, 陈红梅, 欧阳义芳\*\*

(广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004)

**摘要:** 利用基于密度泛函理论的第一性原理方法对 Ca<sub>5</sub>Zn<sub>3</sub> 化合物的晶格常数、形成焓、弹性常数、以及电子态密度等进行计算研究。为了获得 Ca<sub>5</sub>Zn<sub>3</sub> 化合物的结构稳定性, 考虑了 Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>、W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 以及 Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 3 种结构类型, 计算得到的形成焓表明: 具有 Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> 结构类型的 Ca<sub>5</sub>Zn<sub>3</sub> 最稳定, 其次为 Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 型, 最后是 W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 型。对该化合物的弹性常数、电子态密度和电荷密度差进行了计算。最后利用德拜模型, 对 Ca<sub>5</sub>Zn<sub>3</sub> 的热物理性能进行了计算, 获得体积、体积模量、热膨胀系数以及等容热容随温度和压强变化的规律, 为该化合物在热电方面的应用提供了理论依据。

**关键词:** 第一性原理 相稳定性 力学性质 热物理性质 钙锌化合物

中图分类号: O469 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2020)03-0284-07

DOI: 10.13656/j.cnki.gxkx.20200618.006

## 0 引言

近年来, 针对具有 A<sub>5</sub>B<sub>3</sub> 型化合物的研究越来越多, 这是因为该类化合物具有独特的物理化学性能<sup>[1-5]</sup>, 研究表明超过 40 个金属间化合物具有 A<sub>5</sub>B<sub>3</sub> 型结构。常见的结构类型有 Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> 型、W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 型和 Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 型这 3 类, TaO 等<sup>[5-8]</sup> 利用基于密度泛函的第一性原理方法对 Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 以及 Ti<sub>5</sub>Te<sub>3</sub> 等化合物的物理化学性能进行模拟计算研究, 获得了这些化合物的结构稳定性、力学性能、电子结构特性以及热物理性能和热电性能等。含碱土金属 Ca 的

化合物中, Ca<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 因其有潜在的储氢性能<sup>[3]</sup> 和热电性能<sup>[9]</sup> 备受关注。然而在含 Ca 的化合物中, Ca<sub>5</sub>Zn<sub>3</sub> 也具有 Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> 型结构<sup>[1]</sup>。2012 年, Yang 等<sup>[10]</sup> 利用基于密度泛函的第一性原理的方法对 Ca-Zn 体系的 7 个化合物进行了计算研究, 计算获得了形成焓、弹性常数和电子态密度等信息。然而, 至今还没有针对 Ca<sub>5</sub>Zn<sub>3</sub> 的更加系统研究的报道。为了能够获得更加系统的物理性能, 本文将利用基于密度泛函的第一性原理方法对 Ca<sub>5</sub>Zn<sub>3</sub> 化合物进行系统计算研究, 获得该化合物的热力学稳定性、力学性能、电子结构特性, 并结合德拜模型对其热物理性能进行研究和预测。

\* 国家自然科学基金项目(51661003)和广西自然科学基金项目(2018GXNSFAA281254, 2018GXNSFAA281291, 2019GXNSFAA18505)资助。

### 【作者简介】

温姜霞(1993—), 女, 在读硕士研究生, 主要从事合金化合物性能研究, E-mail: wenjiangxia@st.gxu.edu.cn。

### 【\*\*通信作者】

欧阳义芳(1965—), 男, 教授, 主要从事凝聚态物理研究, E-mail: ouyangyf@gxu.edu.cn。

### 【引用本文】

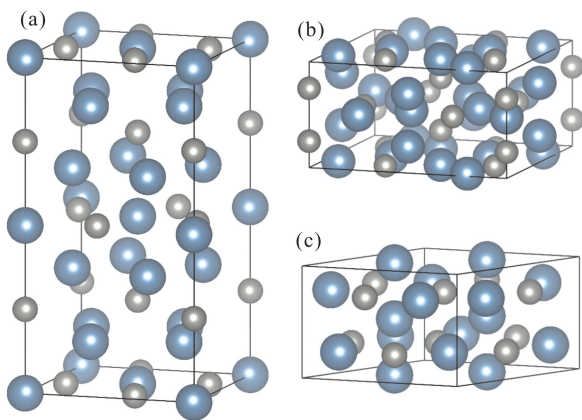
温姜霞, 吴升聪, 王俊, 等. Ca<sub>5</sub>Zn<sub>3</sub> 相稳定性和物理性质的第一性原理研究[J]. 广西科学, 2020, 27(3): 284-290.

WEN J X, WU S C, WANG J, et al. Phase Stability and Physical Properties of Ca<sub>5</sub>Zn<sub>3</sub> Compound by Using First-principles [J]. Guangxi Sciences, 2020, 27(3): 284-290.

## 1 材料与方法

### 1.1 $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$ 的晶体结构

采用  $\text{Cr}_5\text{B}_3$  型、 $\text{W}_5\text{Si}_3$  型和  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  型等 3 种结构来讨论  $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$  结构稳定性。其中  $\text{Cr}_5\text{B}_3$  型结构是一个四方晶系的结构, Pearson 符号为  $tI32$ , 共有 4 种不同占位, Cr 占据 16l 和 4c 位, B 占据 4a 和 8h 位。每个  $\text{Cr}_5\text{B}_3$  型结构单胞中含有 10 个 Cr 原子, 6 个 B 原子。其余两种结构的具体信息可参见文献[5]。3 种晶体结构如图 1 所示。



(a)  $\text{Cr}_5\text{B}_3$  型, (b)  $\text{W}_5\text{Si}_3$  型, (c)  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  型; 蓝色为 Ca 原子, 灰色为 Zn 原子

(a)  $\text{Cr}_5\text{B}_3$  prototype, (b)  $\text{W}_5\text{Si}_3$  prototype, (c)  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  prototype; the blue atom is Ca, the grey atom is Zn

图 1  $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$  化合物的 3 种晶体结构

Fig. 1 Three crystal structures of  $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$  compounds

### 1.2 计算方法

本文采用基于密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 的第一性原理计算软件包 Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)<sup>[11]</sup> 进行计算。第一性原理计算方法是投影缀加波方法<sup>[12-13]</sup>, 交换关联势采用广义梯度近似的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 方案<sup>[14]</sup>。布里渊区积分采用 Monkhorst Pack 布点方法<sup>[15]</sup>, 对于  $\text{Cr}_5\text{B}_3$  和  $\text{W}_5\text{Si}_3$  结构, K 点取  $11 \times 11 \times 11$ , 而对  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  结构, K 点为  $9 \times 9 \times 11$ 。在本文计算中, 波函数的截断能设置为 500 eV, 能量收敛精度为  $10^{-6}$  eV。在进行性能计算前, 所有结构都进行全优化, 直到原子间的力小于  $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$  为止, 以保证计算的准确性。有关形成焓、弹性常数以及热物

理性的计算方法参见文献[5]。

$\text{Ca}_5\text{Zn}_3$  化合物形成焓可以用以下的公式进行计算:

$$\Delta H(\text{Ca}_5\text{Zn}_3) = E_{\text{total}}(\text{Ca}_5\text{Zn}_3) - 5E_{\text{total}}(\text{Ca}) - 3E_{\text{total}}(\text{Zn}), \quad (1)$$

其中,  $E_{\text{total}}(\text{Ca}_5\text{Zn}_3)$ 、 $E_{\text{total}}(\text{Ca})$  和  $E_{\text{total}}(\text{Zn})$  分别是  $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$  合金、Ca 以及 Zn 元素的总能量。

晶体弹性常数是一种反映材料基本性质的常数, 它描述了晶体对外加应变的响应刚度。当忽略温度对体系总能的影响时, 在应变很小的情况下, 体系的内能与应变的大小存在二次线性关系 (胡克定律), 弹性常数就是描述这种二次线性关系, 即二次线性项的系数。为了计算弹性常数, 我们通过设定一组形变量, 求解固体在不同形变下所对应的总能量, 利用弹性理论公式拟合这组能量就可以得到它们的弹性常数。通过定义一个应变张量  $\epsilon$ , 可使基矢  $\vec{a}$  转换为新矢量:

$$\vec{a}' = (\vec{I} + \epsilon)\vec{a}, \quad (2)$$

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & \epsilon_6/2 & \epsilon_5/2 \\ \epsilon_6/2 & \epsilon_2 & \epsilon_4/2 \\ \epsilon_5/2 & \epsilon_4/2 & \epsilon_3 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

$\vec{I}$  为  $3 \times 3$  的单位矢量。采用 Voigt 标记  $xx \rightarrow 1$ ,  $yy \rightarrow 2$ ,  $zz \rightarrow 3$ ,  $yz \rightarrow 4$ ,  $zx \rightarrow 5$ ,  $xy \rightarrow 6$ 。在这套符号系统中, 弹性常数被写为  $C_{ij}$ ,  $i$  和  $j$  遍及 1—6。定义应力张量  $\sigma_i$ , 由此, 体系总能的 Taylor 展开可以表示为

$$E(V, \epsilon) = E(V_0, 0) + V_0 \sum_i \sigma_i \epsilon_i + \frac{V_0}{2} \sum_{ij} C_{ij} \epsilon_i \epsilon_j + O(\epsilon_i^3), \quad (4)$$

其中,  $V_0$  是晶格平衡时的体积。上式第二项是一个线性项, 如果体积没有变化或者在平衡位置处, 该项为零;  $O(\epsilon_i^3)$  是在展开的多项式中忽略  $\epsilon_i$  的立方项或者更高次项。

$\text{Cr}_5\text{B}_3$  结构类型的  $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$  是四方晶系。四方晶系有 6 个独立弹性常数, 分别为  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  和  $C_{66}$ 。通过下面 6 个形变矩阵可以求得相应弹性常数 (表 1)。

表 1 四方晶系形变矩阵及相应形变能

Table 1 Deformation matrix of the tetragonal system and the corresponding deformation energy

形变矩阵 Deformation matrix	形变后能量表达式 Energy expression after deformation
$\begin{pmatrix} 1+\epsilon & 0 & 0 \\ 0 & 1+\epsilon & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$E(\epsilon) = E(0) + (C_{11} + C_{12})V_0\epsilon^2 + O(\epsilon^3)$
$\begin{pmatrix} 1+\epsilon & 0 & 0 \\ 0 & 1-\epsilon & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$E(\epsilon) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V_0\epsilon^2 + O(\epsilon^3)$
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1+\epsilon \end{pmatrix}$	$E(\epsilon) = E(0) + \frac{1}{2}C_{33}V_0\epsilon^2 + O(\epsilon^4)$
$\begin{pmatrix} 1+\epsilon & 0 & 0 \\ 0 & 1+\epsilon & 0 \\ 0 & 0 & 1+\epsilon \end{pmatrix}$	$E(\epsilon) = E(0) + \frac{1}{2}(2C_{11} + 2C_{12} + C_{33} + 4C_{13})V_0\epsilon^2 + O(\epsilon^4)$
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \epsilon \\ 0 & \epsilon & 1 \end{pmatrix}$	$E(\epsilon) = E(0) + 2C_{44}V_0\epsilon^2 + O(\epsilon^4)$
$\begin{pmatrix} 1 & \epsilon & 0 \\ \epsilon & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$E(\epsilon) = E(0) + 2C_{66}V_0\epsilon^2 + O(\epsilon^4)$

德拜温度作为一个基本的物理参数,与热容、弹性常数等有着密切联系。一般来说,德拜温度越高,化合物熔点越高,意味着原子间的相互作用越强。一般来说,德拜温度( $\Theta$ )可以从平均声速( $u_m$ )进行估算:

$$\Theta = \frac{h}{k_B} \left( \frac{3}{4\pi V} \right)^{1/3} u_m, \quad (5)$$

其中, $h$ 和 $k_B$ 分别是普朗克常数和玻尔兹曼常数, $V$ 是原子平均体积,在多晶体中的平均声速( $u_m$ )可以用以下公式计算:

$$u_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{u_t^3} + \frac{1}{u_l^3} \right) \right]^{-1/3}, \quad (6)$$

其中, $u_t$ 和 $u_l$ 分别是横向声速和纵向声速,这两种声速可以通过以下公式获得:

$$u_t = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

$$u_l = \left( \frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2}, \quad (8)$$

其中, $G$ 为剪切模量, $B$ 为体积模量, $\rho$ 为质量密度。

## 2 结果与分析

### 2.1 结构稳定性

为了获得 $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$ 的结构稳定性,考虑了 $\text{Cr}_5\text{B}_3$ 型、 $\text{W}_5\text{Si}_3$ 型和 $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ 型3种晶体结构,计算获得的晶格常数、形成焓(表2),同时分析3种晶体结构的总能量随体积变化的关系(图2)。本文计算获得的 $\text{Cr}_5\text{B}_3$ 型晶格常数为7.8656 Å和15.3663 Å,Bottcher等<sup>[1]</sup>的实验值为7.963 Å和15.407 Å,其他第

一性原理计算值<sup>[10]</sup>为7.802 Å和15.620 Å。本文的晶格常数计算值与实验值之间的误差为1.22%和0.26%,比Yang等<sup>[10]</sup>计算值的误差(2.02%,1.38%)小,说明本文计算获得的晶格常数更为合理。 $\text{W}_5\text{Si}_3$ 型和 $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ 型 $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$ 化合物的晶格常数也作为预测结果列于表2。从表2中给出的形成焓可以看出, $\text{Cr}_5\text{B}_3$ 型 $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$ 的形成焓最低为-0.201 eV/atom,其他两种晶体结构的形成焓分为-0.160 eV/atom和-0.164 eV/atom。从能量的角度,其他两种晶体结构的形成焓比 $\text{Cr}_5\text{B}_3$ 型的形成焓高出0.04 eV/atom,因此,具有 $\text{Cr}_5\text{B}_3$ 结构的 $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$ 是最稳定的化合物。从图2中可以看出,具有 $\text{Cr}_5\text{B}_3$ 型的 $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$ 具有最低的总能量,同样表明 $\text{Cr}_5\text{B}_3$ 型 $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$ 是最稳定的化合物,这与Bottcher等<sup>[1]</sup>的实验结果是一致的。

表 2  $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$  化合物的晶格常数和形成焓Table 2 Lattice constant and formation enthalpy of the  $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$  compounds

晶体结构类型 Prototype structure	晶格常数 Lattice constant (Å)		形成焓 Formation enthalpy $\Delta H$ (eV/atom)
	a	c	
$\text{Cr}_5\text{B}_3$	7.865 6	15.366 3	-0.201
	7.963 0	15.407 0 <sup>[1]</sup>	
	7.802 0	15.620 0 <sup>[10]</sup>	-0.191 <sup>[10]</sup>
$\text{W}_5\text{Si}_3$	12.242 8	6.295 2	-0.160
$\text{Mn}_5\text{Si}_3$	9.110 5	6.728 4	-0.164

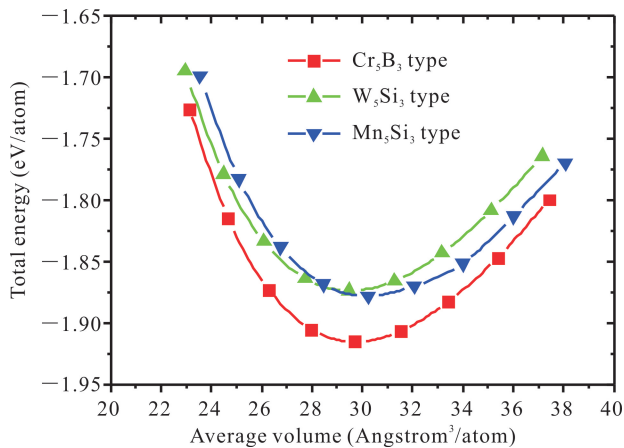


图2 具有3种不同晶体结构的 $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$ 化合物总能量与体积的关系

Fig. 2 Relationship of total energy and volume of  $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$  compounds with three different crystal structures

## 2.2 力学性能

为了研究 $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$ 的力学性能,本文计算了稳定相的晶格常数,由上文可知 $\text{Cr}_5\text{B}_3$ 型晶体结构属于四方晶系,其独立的弹性常数为6个,为此,本文利用应力应变的方法<sup>[16]</sup>对其弹性常数进行了计算(表3)。根据四方晶系力学稳定性条件: $C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) >$

表3  $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$ 化合物的力学性能参数

Table 3 Mechanical property parameters of  $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$  compounds

数据来源 Data source	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{13}$ (GPa)	$C_{33}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$C_{66}$ (GPa)	$B_H$ (GPa)	$B_V$ (GPa)	$B_R$ (GPa)	$G_H$ (GPa)	$G_V$ (GPa)
Present	40.54	18.53	22.69	28.79	14.60	10.8	26.16	26.41	25.92	10.02	11.06
[10]	42.8	19.3	20.8	34.3	13.9	19.1	26.7	26.9	26.6	12.8	13.3
数据来源 Data source	$G_R$ (GPa)	$E$ (GPa)	$\nu$	$B/G$	$A_1$	$A_2$	$u_t$ (m/s)	$u_l$ (m/s)	$u_m$ (m/s)	$\Theta$ (K)	
Present	8.98	26.66	0.330	2.61	0.98	1.33	1901	3072	2097	202	
[10]	12.2	33.1	0.294	2.04							

注: $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{66}$ 为弹性常数; $B_H, B_V, B_R$ 为体积模量; $G_H, G_V, G_R$ 为剪切模量; $E$ 为杨氏模量; $\nu$ 为泊松比; $A_1, A_2$ 为各向异性因子; $u_t, u_l, u_m$ 为声速; $\Theta$ 为德拜温度

Note: Elastic constants ( $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{66}$ ), bulk modulus ( $B_H, B_V, B_R$ ), shear modulus ( $G_H, G_V, G_R$ ), Young's modulus ( $E$ ), Poisson's ratio ( $\nu$ ), elastic anisotropic parameters ( $A_1, A_2$ ), sound velocities ( $u_t, u_l, u_m$ ), Debye temperature ( $\Theta$ )

## 2.3 电子结构特性

为了深入了解该化合物原子间的相互作用,本文计算了该化合物的电子态密度和电荷密度差(图4)。由图4a可以看出,在费米面以下的电子态密度,主要是Ca的s电子和p电子以及Zn的s电子和p电子的贡献,费米面以上的电子态密度主要是Ca的d电子和Zn的p电子的贡献。在费米面附近,Ca的p电子和d电子跟Zn的p电子发生杂化效应。在费米能

0和 $(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0$ ,本文计算获得的 $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$ 的弹性常数都满足力学稳定性条件,表明该化合物具有静力学稳定性。 $C_{11}$ 大于 $C_{33}$ ,由此可见在 $[100]$ 和 $[010]$ 方向上的键强度高于 $[001]$ 方向上的键强度。多晶体的体积模量、剪切模量以及杨氏模量都可以从弹性常数给出<sup>[5]</sup>。本文计算得到的体积模量和Yang等<sup>[10]</sup>报道的计算值吻合,而剪切模量的计算值比Yang等<sup>[10]</sup>报道的计算值稍小,这是由于本文计算的 $C_{33}$ 比Yang等<sup>[10]</sup>报道的计算值稍小导致的。

$B/G$ 值一般用来预测化合物的脆韧性<sup>[17]</sup>,该比值大于1.75,化合物呈现韧性,比值越大韧性越大;反之,该比值小于1.75,则化合物呈现脆性,且比值越小脆性越大。 $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$ 的 $B/G$ 值为2.61,说明该化合物呈现韧性。为了研究化合物的各向异性,对于四方晶系来说,一般用 $A_1 = 2C_{66}/(C_{11} - C_{12})$ 和 $A_2 = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$ 进行说明。该数值为1时,则呈现各向同性,偏离1越远则各向异性越明显。为了更加明显地呈现该化合物的各向异性,图3给出了杨氏模量的空间分布图,由此可以清晰地看出在不同的方向上,杨氏模量的数值存在明显的差异。

外态密度不为零,说明该化合物呈现金属性。由图4b和图4c可知,Ca和Zn之间主要呈现离子键特性,Ca失去电子,而Zn则获得电子,这个和图4a中的电子态密度在费米面附近发生杂化效应是一致的。由于Ca的电负性为1.0,Zn的电负性为1.6,电负性越大表明越容易获得电子,由此可见本文的计算结果是合理的。

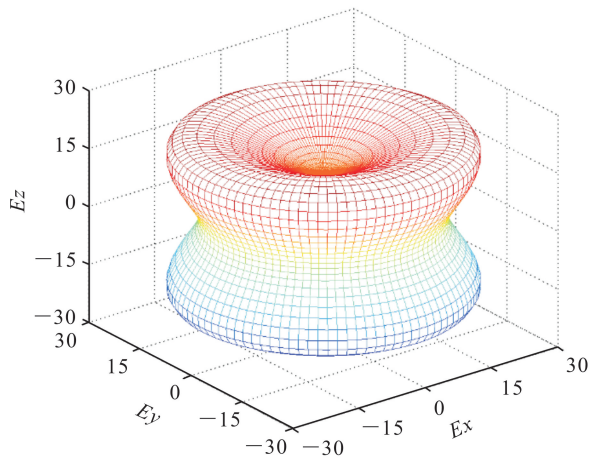


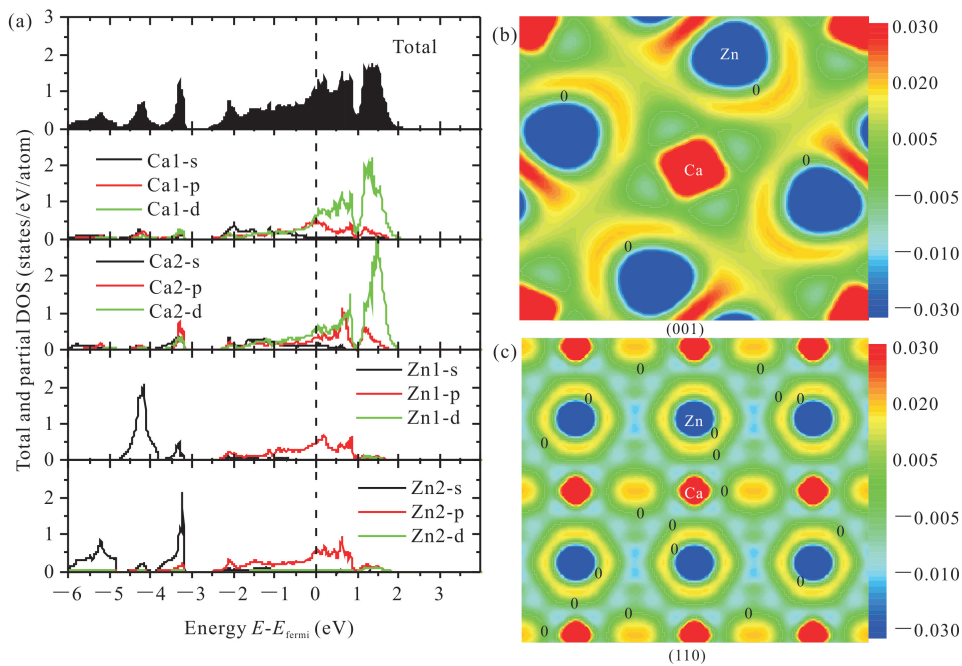
图3  $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$  化合物杨氏模量的空间分布(GPa)

Fig. 3 Spatial distribution of Young's modulus for  $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$  compounds (GPa)

#### 2.4 热物理性能

$\text{Ca}_5\text{Zn}_3$  化合物的德拜温度为 202 K。平均声速为 2 097 m/s, 纵向声速为 3 072 m/s, 横向声速为 1 901 m/s (表 3)。利用德拜模型<sup>[18-21]</sup>, 结合第一性

原理总能量的计算结果, 计算了  $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$  化合物在 0—1 000 K 温度范围、0—10 GPa 压强范围内的热物理性质(图 5)。由图 5a 可知, 化合物的体积随着温度的升高而增加, 但是随着压强的增加则降低。并且随着压强的越来越大, 体积减小的幅度越来越小, 说明原子间的作用力也越来越大。图 5b 给出了体积模量随温度和压强的变化关系, 随着温度的升高, 体积模量有所下降, 但是随着压强的增加, 体积模量也在增加。图 5c 表示热膨胀系数随着温度的升高而增加, 随着压强的增大而热膨胀系数增加的幅度降低。在 6 GPa 以上时, 随着温度的上升, 热膨胀系数增加的幅度极小。表明在高压下, 热膨胀系数变化小, 体积膨胀不明显。图 5d 展示的是定容热容随温度和压强的变化关系, 在 0—300 K 区间, 定容热容急速增加, 在 300—400 K 区间, 等容热容的上升趋势变缓, 在 400 K 以上, 已经接近等容热容的极限值, 即杜隆珀蒂极限。



(a) 电子态密度, (b) (001) 面, 和 (c) (110) 面

(a) electronic density of state, (b) (001) plane and (c) (110) plane

图 4  $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$  的电荷密度差

Fig. 4 Charge density difference of  $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$

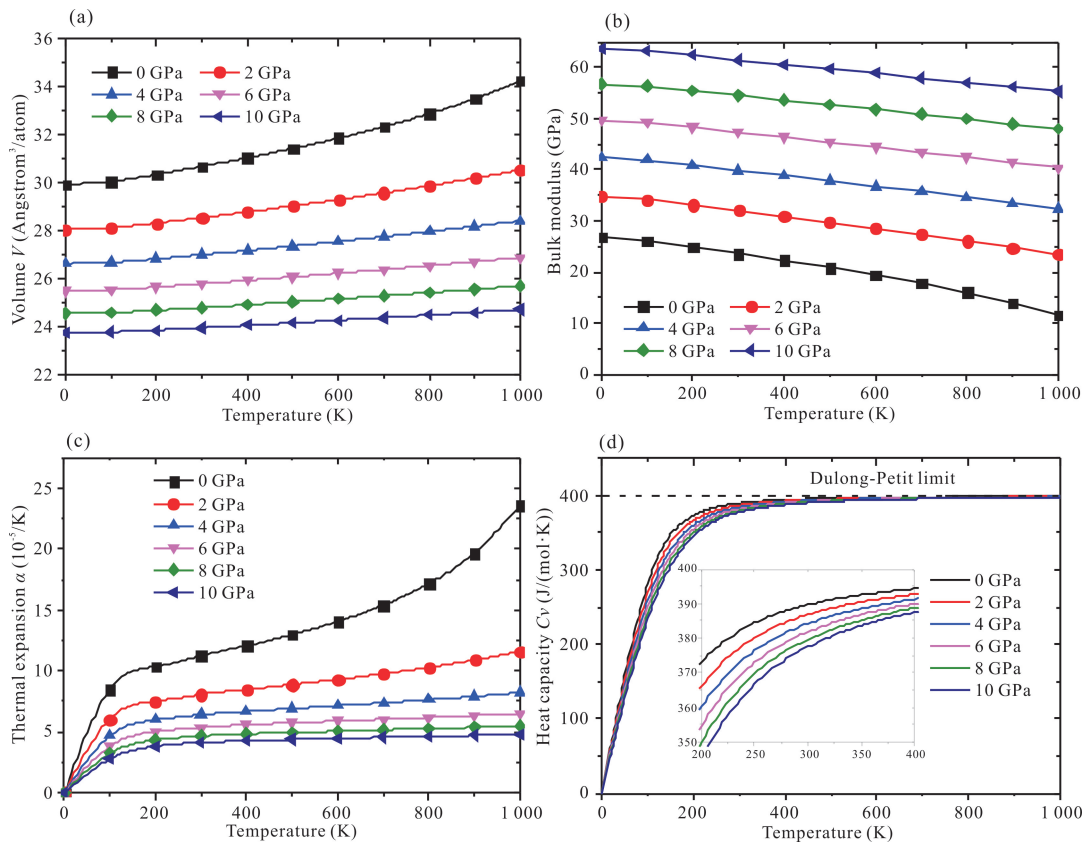
图5  $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$  的(a)体积,(b)体积模量,(c)热膨胀系数和(d)等容热容随温度和压强的变化

Fig. 5 Change of (a) volume, (b) bulk modulus, (c) thermal expansion and (d) heat capacity of  $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$  with the temperature at various pressures

### 3 结论

1) 具有  $\text{Cr}_5\text{B}_3$  型的  $\text{Ca}_5\text{Zn}_3$  形成焓最低, 是最稳定的结构, 与前人的实验结果一致。

2) 弹性常数的计算值显示其满足四方晶系的力学稳定性标准, 计算得到了体积模量、剪切模量、杨氏模量以及  $B/G$  值,  $B/G$  值显示该化合物呈现韧性特征。杨氏模量呈现各向异性。

3) 电子态密度显示 Ca 的 p 电子和 d 电子与 Zn 的 p 电子在费米能附近发生杂化效应, 费米面上有态密度说明该化合物为金属性。电荷密度差显示 Ca 失去电子、Zn 得到电子, 与这两种元素的电负性符合, 同时呈现离子键特性。

4) 体积、体积模量、热膨胀系数以及定容热容随着温度和压强的变化趋势说明, 随着压强的增加、体积变小, 体积模量变大、热膨胀系数变小, 定容热容在低温下变小, 高温下趋于一致。

#### 参考文献

[1] BOTTCHEP P, DOERT T, DRUSKA C, et al. Investi-

- gations on compounds with  $\text{Cr}_5\text{B}_3$  and  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  structure types [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, 246 (1/2): 209-215.
- [2] VENTURINI G, WELTER R. Single crystal refinement of tetragonal  $\text{Tm}_3(\text{Ga}, \text{Ge})_5$  with anti- $\text{Cr}_5\text{B}_3$  structure [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 299(1/2): L9-L11.
- [3] WU H, ZHOU W, UDOVIC T J, et al. Structural variations and hydrogen storage properties of  $\text{Ca}_5\text{Si}_3$  with  $\text{Cr}_5\text{B}_3$ -type structure [J]. *Chemical Physics Letters*, 2008, 460(4/5/6): 432-437.
- [4] YUAN F, FORBES S, RAMACHANDRAN K K, et al. Structure and physical properties of  $\text{Cr}_5\text{B}_3$ -type  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$  and  $\text{Ta}_5\text{Ge}_3$  [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 650: 712-717.
- [5] TAO X M, JUND P, COLINET C, et al. Phase stability and physical properties of  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$  compounds from first-principles calculations [J]. *Physical Review B*, 2009, 80: 104103.
- [6] TAO X M, JUND P, COLINET C, et al. First-principles study of the structural, electronic and elastic properties of  $\text{W}_5\text{Si}_3$  [J]. *Intermetallics*, 2010, 18(4): 688-693.
- [7] TAO X M, JUND P, VIENNOIS R, et al. Physical properties of Thallium-Tellurium based thermoelectric compounds using first-principles simulations [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(31): 8761-8766.

- [8] TAO X M, CHEN H M, TONG X F, et al. Structural, electronic and elastic properties of  $V_5Si_3$  phases from first-principles calculations [J]. *Computational Materials Science*, 2012, 53(1): 169-174.
- [9] RITTIRUAM M, HEMATHULIN S, YOKHASING S, et al. First-principles calculation on electron transport properties of Ca-Si [J]. *Materials Today-Proceedings*, 2018, 5(6): 14052-14056.
- [10] YANG Z W, SHI D M, WEN B, et al. Structural, elastic, electronic properties and heat of formation of Ca-Zn intermetallics from first-principles calculations [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 524: 53-58.
- [11] BLÖCHL P E, FÖRST C J, SCHIMPL J. Projector augmented wave method; Ab initio molecular dynamics with full wave functions [J]. *Bulletin of Materials Science*, 2003, 26(1): 33-41.
- [12] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set [J]. *Computational Materials Science*, 1996, 6(1): 15-50.
- [13] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [14] PERDEW J P, WANG Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [J]. *Physical Review B*, 1992, 45(23): 13244-13249.
- [15] CHADI D J. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Physical Review B*, 1977, 16(4): 1746-1750.
- [16] FU C L, WANG X D, YE Y Y, et al. Phase stability, bonding mechanism, and elastic constants of  $Mo_5Si_3$  by first-principles calculation [J]. *Intermetallics*, 1999, 7(2): 179-184.
- [17] PUGH S F. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals [J]. *The Philosophical Magazine*, 1954, 45(367): 823-843.
- [18] BLANCO M A, FRANCISCO E, LUANA V, GIBBS; Isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model [J]. *Computer Physics Communications*, 2004, 158(1): 57-72.
- [19] 陶小马, 陈晨, 郭子凤, 等.  $RE_2Ti_3Si_4$  ( $RE = Gd, Tb, Dy, Ho$  和  $Er$ ) 物理性质的第一性原理研究 [J]. *广西科学*, 2014, 21(3): 226-230. DOI: 10.13656/j.cnki.gxkx.20140612.004.
- [20] 谭旺, 陈贞军, 黄盼宁, 等.  $B_2-CuRE$  物理性质的第一性原理计算 [J]. *广西科学*, 2016, 23(2): 174-179. DOI: 10.13656/j.cnki.gxkx.20160511.007.
- [21] 陶小马, 姚佩, 刘科成, 等.  $Ta-C$  化合物物理性质的第一性原理研究 [J]. *广西科学*, 2017, 24(6): 545-550. DOI: 10.13656/j.cnki.gxkx.20171127.001.

## Phase Stability and Physical Properties of $Ca_5Zn_3$ Compound by Using First-principles

WEN Jiangxia, WU Shengcong, WANG Jun, TAO Xiaoma, CHEN Hongmei, OUYANG Yifang  
(School of Physical Science and Technology, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

**Abstract:** Using the first-principles method based on density functional theory, the lattice constants, formation enthalpy, elastic constants, and electronic state densities of  $Ca_5Zn_3$  compounds were calculated and studied. In order to obtain the structural stability of  $Ca_5Zn_3$  compounds, three structural types of  $Cr_5B_3$ ,  $W_5Si_3$  and  $Mn_5Si_3$  were considered. The calculated formation enthalpies indicate that  $Ca_5Zn_3$  with  $Cr_5B_3$  structure type is the most stable, followed by  $Mn_5Si_3$  type, and finally is  $W_5Si_3$  type. The elastic constants, electronic state densities and charge density difference of  $Ca_5Zn_3$  compound were calculated. Finally, using the Debye model, the thermo-physical properties of  $Ca_5Zn_3$  were calculated, and the laws of volume, bulk modulus, thermal expansion coefficient and isochoric heat capacity with temperature and pressure were obtained. It provides a theoretical basis for the application of this compound in thermoelectric field.

**Key words:** first principles, phase stability, mechanical properties, thermo-physical properties, compounds of calcium and zinc

责任编辑: 符支宏