

Bi 掺杂 Mg₂Si 的稳定性, 弹性性能和电子结构的第一性原理计算

任玉艳, 王文欣, 李英氏

(沈阳工业大学, 辽宁 沈阳 110870)

摘要: 从动力学角度研究合金元素 Bi 对 Mg₂Si 的掺杂情况, 采用 CASTEP 中基于密度泛函理论的第一性原理方法分析了合金元素 Bi 掺杂 Mg₂Si 的占位情况、结构稳定性、弹性性能和电子结构。计算结果表明: Mg₂Si、Mg₇Si₄Bi、Mg₈Si₃Bi 均可稳定存在于体系中, Bi 原子优先占据 Mg₂Si 晶体中 Si 原子位置, Mg₈Si₄Bi 间隙固溶体不稳定存在于体系中; Mg₂Si、Mg₇Si₄Bi、Mg₈Si₃Bi 均为脆性相, 掺杂合金元素 Bi 后可以提高 Mg₂Si 的韧性、合金化能力和导电性; Mg₂Si 的成键本质是金属键、共价键和离子键的结合, Bi 原子掺杂 Mg₂Si 后产生 Bi-Si 和 Bi-Mg 键合作用, 有利于提高体系的稳定性。

关键词: 第一性原理; Mg₂Si; 弹性性能; 电子结构

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)09-2699-06

Mg₂Si 以高熔点(1085 °C), 低密度 ($1.99 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$), 高硬度 ($4.5 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}$), 低热膨胀系数 ($7.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 和高弹性模量 (120 GPa), 成为一种潜在的新型结构材料^[1,2]。但是 Mg₂Si 化合物有非常严重的晶间脆裂倾向, 在 450 °C 以下具有本征脆性, 室温延展率几乎为零, 限制了其在材料领域中的应用^[3]。在合金中引入软韧性元素进行合金化是改善合金力学性能最常用最有效的方法之一^[4]。Bi 是低熔点软质点元素, 具有价格低、用量少、加入工艺简单等优点, 添加合金元素 Bi 后, 由于 Bi 在 Mg₂Si 合金中形成置换固溶体, 通过固溶方式改变点阵常数和键合性质, 可以改善 Mg₂Si 合金的断裂脆性, 提高材料的力学性能。此外, 由于 Bi 元素原子质量较大, 在晶体中产生强烈的晶格扰动, 极大地增加载流子浓度, 显著提高合金的电导率, 也会改善 Mg₂Si 合金的电学性能^[5]。

目前, 关于合金元素 Bi 改善 Mg₂Si 化合物的力学性能已经做了大量的实验研究^[6-9], 但是关于其掺杂情况在原子、电子层次的理论研究却未见报道。本工作采用基于密度泛函理论第一性原理的计算方法对铝合金中的 Mg₂Si 化合物和固溶体的结构、电子、力学性能进行研究。从电子结构方面分析掺杂合金元素 Bi 后合金相的成键作用以及结构稳定性, 为金属间化合物 Mg₂Si 的研究提供理论依据。

1 计算方法

收稿日期: 2017-09-01

基金项目: 辽宁省教育厅科学技术研究项目 (LGD2016017); 沈阳市科学技术项目 (F15-199-1-11)

作者简介: 任玉艳, 女, 1970 年生, 博士, 副教授, 沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110870, E-mail: yuyanren@126.com

研究中所有的计算由 CASTEP (Cambridge serial total energy package)^[10]软件包完成。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。本研究将截断能 E_{cut} 设置为 370.0 eV, 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 GGA^[11] (the generalized gradient approximation) 中的 PBE 进行校正, 势函数选用倒易空间中表述的超软 (Ultrasoft) 赝势^[12]。布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack^[13]形式的高对称 k 点方法, k 点网格设置 $8 \times 8 \times 8$, 倒易空间采用 0.05 nm^{-1} 的 k-point 空间。计算在最小化的快速 Fourier 网络上进行, 首先采用 BFGS^[14]算法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 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 $2.0 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$, 每个原子上的力低于 0.05 eV, 应力偏差低于 0.1 GPa, 公差偏移小于 0.0002 nm, 自洽迭代场收敛精度为 $2 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ 。

2 结果与讨论

2.1 晶胞结构与晶格常数

在 Mg-Si 系合金中, Mg₂Si 是唯一稳定的化合物^[15], 其晶体结构如图 1a 所示。Mg₂Si 为 Fm $\bar{3}m$ (No.225)型

结构，面心立方晶体，具有高度对称性。晶格常数 $a=b=c=0.6338^{[16]}$ (单位为 nm, 下同), $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, 晶胞原子坐标为: Mg(8c) (1/4, 1/4, 1/4), Si(4a) (0, 0, 0)^[17-19]。Bi 原子掺杂 Mg₂Si 晶胞中可能形成置换固溶体和间隙固溶体, 占位情况如图 1b~1d 所示。在置换固溶体 Mg₇Si₄Bi、Mg₈Si₃Bi 中, Mg 原子和 Si 原子各个位置都等效, 掺杂情况可确定。间隙固溶体 Mg₈Si₄Bi 占位情况多样, 其中体心位置间隙距离大, 晶格结构疏松, 最容易形成间隙固溶体, 因此, 本研究选择被 8 个 Mg 原子包围的体心位置。

表 1 是超晶胞几何优化后得到的晶格参数, 从表中可以看出 Mg₂Si 的晶格参数的计算值与参考值相吻合, 因此, 验证了计算方法的正确性以及以下计算结果的有效性。当合金元素 Bi 掺杂到 Mg₂Si 晶胞中, 由于晶格发生畸变, 晶胞体积膨胀, 固溶体的晶格常数和体积会相应的增大。

2.2 弹性性能

弹性常数 C_{ij} 常用来描述材料抵抗外力变形的能力, 对力学性能的测定起着重要作用。对于立方晶系, 只有 3 个独立的弹性常数, 即 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} , Mg₂Si 及其固溶体的弹性常数如表 2 所示。晶体的机械稳定性判定标准^[20]为: $C_{44}>0$, $C_{11}+2C_{12}>0$, $C_{11}-C_{12}>0$ 。从表中可以看出, Mg₈Si₄Bi 的 $C_{44}<0$, 说明 Mg₈Si₄Bi 不稳定, 当 Bi 原子占据 Mg₂Si 晶格体心位置, 最易形成间隙固溶体, 若此掺杂结果不稳定存在, 其他间隙固溶体更不会形成, 因此 Bi 原子掺杂 Mg₂Si 只形成置换固溶体。

剪切模量 G 、体模量 B 、杨氏模量 E 、泊松比 ν 对晶体的脆性和延展性的判定至关重要。本研究采用 Voigt-Reuss-Hill 近似方法对其进行了计算, 具体计算公式^[21]如下:

$$G = (C_{11} - C_{12} + C_{44})/5 \quad (1)$$

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

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

$$\nu = (E - 2G)/2G \quad (4)$$

多晶体的脆性和延展性等力学性能可以根据剪切模量 (G) 与体模量 (B) 的比值 G/B 来判断^[22], 0.57 为临界值。当 $G/B>0.57$ 时, 晶体材料呈脆性, 反之, 材

表 1 Mg₂Si、Mg₇Si₄Bi、Mg₈Si₃Bi、Mg₈Si₄Bi 的晶格参数
Table 1 Lattice constant of Mg₂Si, Mg₇Si₄Bi, Mg₈Si₃Bi and Mg₈Si₄Bi

Compound	a/nm	b/nm	c/nm	Volume/nm ³
Mg ₂ Si	1.2676	0.6338	0.6338	0.509
Ref value ^[17]	-	0.6388	0.6388	-
Mg ₇ Si ₄ Bi	1.3026	0.6436	0.6436	0.539
Mg ₈ Si ₃ Bi	1.3113	0.6495	0.6495	0.553
Mg ₈ Si ₄ Bi	1.2545	0.6696	0.6696	0.562

表 2 Mg₂Si、Mg₇Si₄Bi、Mg₈Si₃Bi、Mg₈Si₄Bi 的独立弹性常数
Table 2 Independent elastic constants of Mg₂Si, Mg₇Si₄Bi, Mg₈Si₃Bi and Mg₈Si₄Bi

Compound	Elastic constants/GPa			$C_{11}-C_{12}$
	C_{11}	C_{12}	C_{44}	
Mg ₂ Si	106.757	22.832	42.043	83.925
Mg ₇ Si ₄ Bi	95.146	28.434	29.254	65.892
Mg ₈ Si ₃ Bi	95.562	33.377	42.458	62.185
Mg ₈ Si ₄ Bi	183.950	27.504	-19.195	164.755

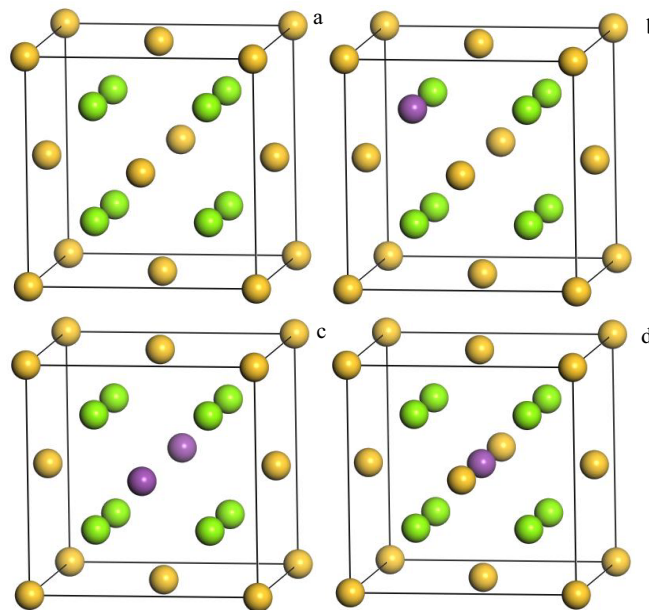


图 1 Mg₂Si、Mg₇Si₄Bi、Mg₈Si₃Bi、Mg₈Si₄Bi 的晶体结构(黄色为 Si 原子, 绿色为 Mg 原子, 紫色为 Bi 原子)

Fig.1 Crystal structure of Mg₂Si (a), Mg₇Si₄Bi (b), Mg₈Si₃Bi (c) and Mg₈Si₄Bi (d) (the yellow balls represent Si atoms; the green balls represent Mg atoms; the purple balls represent Bi atoms)

料呈延性。从表 3 Mg₂Si、Mg₇Si₄Bi、Mg₈Si₃Bi 的弹性模量可以看出, G/B 值均高于 0.57, 为脆性相, 但是掺杂后的晶体比 Mg₂Si 晶体的 B/G 数值有所减小, 且 Mg₇Si₄Bi 的 B/G 值最小, 说明合金元素 Bi 掺杂 Mg₂Si 化合物可以较好地改善 Mg₂Si 晶体的塑性, 当 Bi 原子置换 Mg 原子位置时晶体的塑性最好。

材料的延展性还可以通过 $C_{12}-C_{44}$ 来判断^[23], 当 $C_{12}-C_{44}>0$ 时, 材料呈延性; 当 $C_{12}-C_{44}<0$, 呈脆性。根据表 3 的数据, 虽然, Mg₇Si₄Bi、Mg₈Si₃Bi 与 Mg₂Si 的 $C_{12}-C_{44}$ 均为负值, 呈脆性, 但当 Bi 原子掺杂 Mg₂Si 替换晶格中 Mg 原子位置时, $C_{12}-C_{44}$ 数值有了显著提高, 说明合金元素 Bi 掺杂 Mg₂Si 可以提高其塑性, 置换 Mg 原子位置时塑性改善最好。这与根据 G/B 值分析结果是一致的。

杨氏模量 E 是表征材料刚度的重要参数, 其值越小, 刚度越小, 材料的塑性越好^[23]。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。表 3 结果表明, Mg₇Si₄Bi 的塑性最好, Mg₂Si 的塑性最差。由此可知, 掺杂合金元素 Bi 后 Mg₂Si 晶体的脆性降低, 塑性提高, 这与上文分析的结果相一致。

2.3 能量计算

形成热(H_{form})是物质反应后释放或吸收的能量, 表示金属间化合物形成的难易程度, 当形成热为负值时, 绝对值越大, 表示此金属间化合物越易形成, 合金化能力越强。一般来说, 晶体的结构稳定性与其结合能(E_{coh})密切相关。结合能表示晶体内部原子之间的结合力; 结合能绝对值越大, 晶体内部原子之间结合力越强。因此, 在受到同等程度外力作用下, 结合能绝对值大的晶体抵抗外界形变能力越强, 晶体越不易变形, 即形成晶体的稳定性越高。形成热和结合能计算公式如下^[24]:

$$H_{\text{form}} = \frac{1}{N_A + N_B + N_C} (E_{\text{tot}} - N_A E_{\text{solid}}^A - N_B E_{\text{solid}}^B - N_C E_{\text{solid}}^C) \quad (5)$$

$$E_{\text{coh}} = \frac{1}{N_A + N_B + N_C} (E_{\text{tot}} - N_A E_{\text{atom}}^A - N_B E_{\text{atom}}^B - N_C E_{\text{atom}}^C) \quad (6)$$

式中, N_A , N_B , N_C 分别表示各原子在晶胞结构模型中的原子个数; E_{tot} 为晶胞总能量; E_{solid}^A , E_{solid}^B , E_{solid}^C 分别为固体原子 A, B, C 的平均单个原子的能量。

表 4 给出了 Mg₂Si、Mg₇Si₄Bi、Mg₈Si₃Bi 的形成热和结合能。从表中可以看出, Mg₂Si、Mg₇Si₄Bi、Mg₈Si₃Bi 的形成热均为负值, 说明它们均能够稳定存在于体系中; 形成热的绝对值从小到大依次为: Mg₇Si₄Bi、Mg₂Si、Mg₈Si₃Bi, 说明 Mg₈Si₃Bi 最容易形成, Bi 原子有优先置换 Mg₂Si 晶格中 Si 原子的倾

向且合金化能力最好。结合能的绝对值从小到大依次为: Mg₈Si₃Bi、Mg₂Si、Mg₇Si₄Bi, 说明 Mg₇Si₄Bi 晶体的结构稳定性最好, Mg₂Si 次之, Mg₈Si₃Bi 最差。

2.4 电子结构

2.4.1 态密度和能带结构

态密度和能带结构可以反映材料的电子结构, 了解系统中电子的成键及相互作用情况, 是决定材料的结构稳定性和导电性的重要参数。图 2 和图 3 分别为 Mg₂Si、Mg₇Si₄Bi、Mg₈Si₃Bi 3 种化合物的总(分)态密度曲线和能带结构, 图中虚线位置表示费米能级, 对应为能量零点, 各元素的价电子为: Mg 2p⁶3s²、Si 3s²3p²、Bi 6s²6p³。

根据图 2 可知, Mg₂Si 的成键电子主要分布在 -10~15 eV 区间, Mg₇Si₄Bi、Mg₈Si₃Bi 的成键电子主要分布于 -10~5 eV 区间。Mg₂Si 在 -10~-5 eV 区间, 成键电子主要由 Si(3s)贡献; -5~0 eV 区间, Si(3p)、Mg(2p)和 Mg(3s)有轨道杂化现象, 说明 Mg 和 Si 之间存在成键作用, Si(3p)对价带的贡献比 Mg 原子的大, 电子应该局域在 Si 原子周围; 在 0~15 eV 内, 成键电子主要来自 Mg(2p)和 Mg(3s)的贡献。Mg₇Si₄Bi 在 -10~-6 eV 区间, 成键电子主要由 Si(3s)贡献, Mg(3s)、Mg(2p)、Bi(6s)和 Bi(6p)虽然贡献较少, 但由于出现轨道杂化现象, 贡献不可忽略, Si、Mg 和 Bi 之间存在成键作用; -6~0 eV 区间, 成键电子由 Si(3s)、Mg(2p)和 Mg(3s)共同贡献并产生轨道杂化现象, 说明 Si 与 Mg 之间存在着成键作用; 0~5 eV 区间, 成键电子由 Mg(3s)、Mg(3p)和 Si(3p)共同贡献。Mg₈Si₃Bi 在 -10~-6 eV 区间, 成键电子由 Si(3s)、Mg(3s)和 Mg(2p)共同贡献; -6~0 eV 区间, 成键电子由 Si(3s)、Mg(2p)和 Mg(3s)共同

表 3 Mg₂Si、Mg₇Si₄Bi、Mg₈Si₃Bi 的弹性模量

Compound	G/GPa	B/GPa	E/GPa	ν	G/B	$C_{12}-C_{44}/\text{GPa}$
Mg ₂ Si	42.011	50.807	98.800	0.176	0.788	-19.211
Mg ₇ Si ₄ Bi	30.895	50.671	77.030	0.247	0.609	-0.82
Mg ₈ Si ₃ Bi	39.912	54.105	92.201	0.216	0.738	-9.081

表 4 形成热、结合能计算结果

Compound	E_{tot}/eV	$H_{\text{form}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{\text{coh}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Mg ₂ Si	-16445.495	-13.488	-315.926
Mg ₇ Si ₄ Bi	-15621.434	-9.134	-317.817
Mg ₈ Si ₃ Bi	-16489.386	-15.669	-308.211

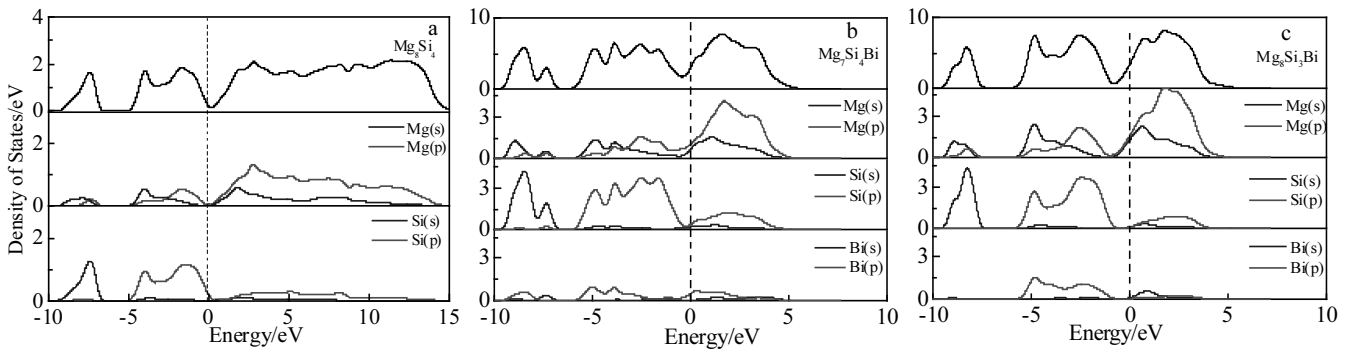


图 2 Mg_2Si 、 Mg_7Si_4Bi 、 Mg_8Si_3Bi 总（分）态密度图
Fig.2 Density of state of Mg_2Si (a), Mg_7Si_4Bi (b), and Mg_8Si_3Bi (c)

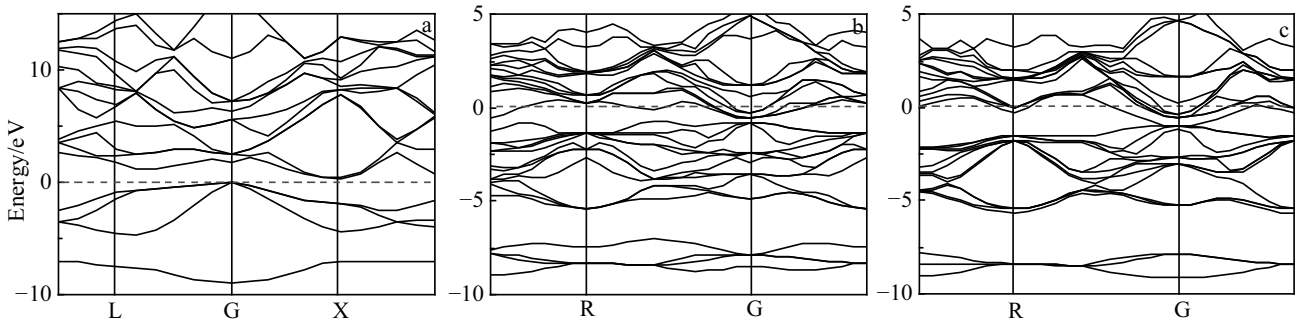


图 3 Mg_2Si 、 Mg_7Si_4Bi 、 Mg_8Si_3Bi 能带结构图
Fig.3 Band structure of Mg_2Si (a), Mg_7Si_4Bi (b), and Mg_8Si_3Bi (c)

贡献并产生轨道杂化现象，说明 Si 与 Mg 之间存在着成键作用；0~5 eV 区间，成键电子由 Mg(3s)和 Mg(3p)共同贡献。体系的结构稳定性与费米面的赭能隙宽度有关，赭能隙越宽，体系的成键电子之间共价键作用越强，结构稳定性越好。因此， Mg_7Si_4Bi 的结构稳定性最好，这与结合能的分析相一致。

根据图 3 可知， Mg_2Si 价带与导带存在带隙，导带底和满带最大值在 k 空间中处于不同位置，因此 Mg_2Si 为间接带隙半导体。当 Bi 掺杂 Mg_2Si 后，费米能级处于导带中，价带中的价电子跃迁到导带(即本征激发)会生成自由电子和自由空穴，提高 Mg_2Si 的导电性。

2.4.2 Mulliken 电子

布居电子数可以判断不同原子之间的电荷转移情况及离子键成键的强弱程度，体系平均每个原子转移电荷数越多，离子键就越强^[25]。表 5 是 Mg_8Si_4 、 Mg_7Si_4Bi 、 Mg_8Si_3Bi 的 Mulliken 电子占据的计算结果。在 Mg_2Si 中，电荷由 Mg 原子转移到 Si 原子，体系中转移动电荷总数约为 2.68，每个 Mg 原子向 Si 原子转移电荷数量为 0.67，体系中平均原子电荷数约为 0.447。当 Bi 原子替换 Mg 原子时，电荷由 Mg 原子、Bi 原子转移到 Si 原子，体系中转移动电荷总数约为 2.47，

晶胞中每个 Mg 原子向 Si 原子转移电荷数为 0.59，每个 Bi 原子向 Si 原子转移电荷数为 0.80，体系中平均原子电荷数约为 0.205；当 Bi 原子替换面心 Si 原子时，电荷由 Mg 原子转移到 Si、Bi 原子上，体系中转移动电荷总数约为 2.24，晶胞中每个 Mg 原子向 Bi、Si 两种原子转移电荷数为 0.56，体系中平均原子电荷数约为 0.373。分析 Mg_8Si_4 、 Mg_7Si_4Bi 、 Mg_8Si_3Bi 的 Mulliken 电子占据情况可知， Mg_2Si 平均原子转移电荷数最大， Mg_2Si 呈现出较强的 Mg-Si 离子键特性。

2.4.3 差分电荷密度

Mg_2Si 、 Mg_7Si_4Bi 和 Mg_8Si_3Bi (110)面的差分电荷密度图分别列于图 4a、4b 和 4c，等高线绘制从 -0.044 eV/nm³ 到 0.044 eV/nm³。红色区域代表电子的高密度区，而蓝色区域代表电子的低密度区。由图 4a 可以发现， Mg_2Si 的电子密度局域在 Si 原子周围，且 Si 原子周围的电荷密度高，形成极强 Mg-Si 离子键，与态密度和布居电子的分析一致；两个相邻的 Mg 原子电荷弥散分布，形成 Mg-Mg 金属键；Si 原子电荷密度高，键合能力强，形成 Si-Si 共价键。由图 4b 可以看出， Mg_7Si_4Bi 形成 Mg-Si 离子键、Mg-Mg 金属键、Si-Si 共价键外，由于 Bi 原子置换 Mg 原子时，Bi 原子会

表5 Mg₂Si、Mg₇Si₄Bi、Mg₈Si₃Bi 布居电子数
Table 5 Mulliken electronic populations in Mg₂Si,
Mg₇Si₄Bi and Mg₈Si₃Bi

Compound	Atom	Population		Total	Charge/ electron	Average charge/ electron
		s	p			
Mg ₂ Si	Mg	0.68	6.55	7.33	0.67	0.447
	Si	1.63	3.70	5.34	-1.34	
Mg ₇ Si ₄ Bi	Mg	0.72	6.69	7.41	0.59	0.205
	Si	1.67	3.47	5.15	-1.15	
	Bi	1.23	2.97	4.20	0.80	
Mg ₈ Si ₃ Bi	Mg	0.74	6.70	7.44	0.56	0.373
	Si	1.65	3.62	5.26	-1.26	
	Bi	1.30	4.19	5.49	-0.49	

失去电子向 Mg 原子转移电荷, 形成 Mg-Bi 离子键; Si 原子和 Bi 原子同时被一个电子云包裹具有明显的方向性, 形成 Bi-Si 共价键。由图 4c 可以看出, Mg₈Si₃Bi 形成 Mg-Si 离子键、Mg-Mg 金属键外, 当 Bi 原子置换 Si 原子时, Mg 原子局域在 Bi 原子周围, 形成 Mg-Bi 离子键; Bi 原子和 Si 原子局域高密度区, 形成 Bi-Si 共价键。

对比图 4 分析可知, 当 Bi 原子掺杂 Mg₂Si 置换 Mg 原子时, 形成 Bi-Si 共价键会提高体系的稳定性; 当 Bi 原子置换 Si 原子时, 虽然形成了 Bi-Si 共价键, 但是部分 Bi 原子向 Mg 原子转移电荷时, 降低 Bi 原

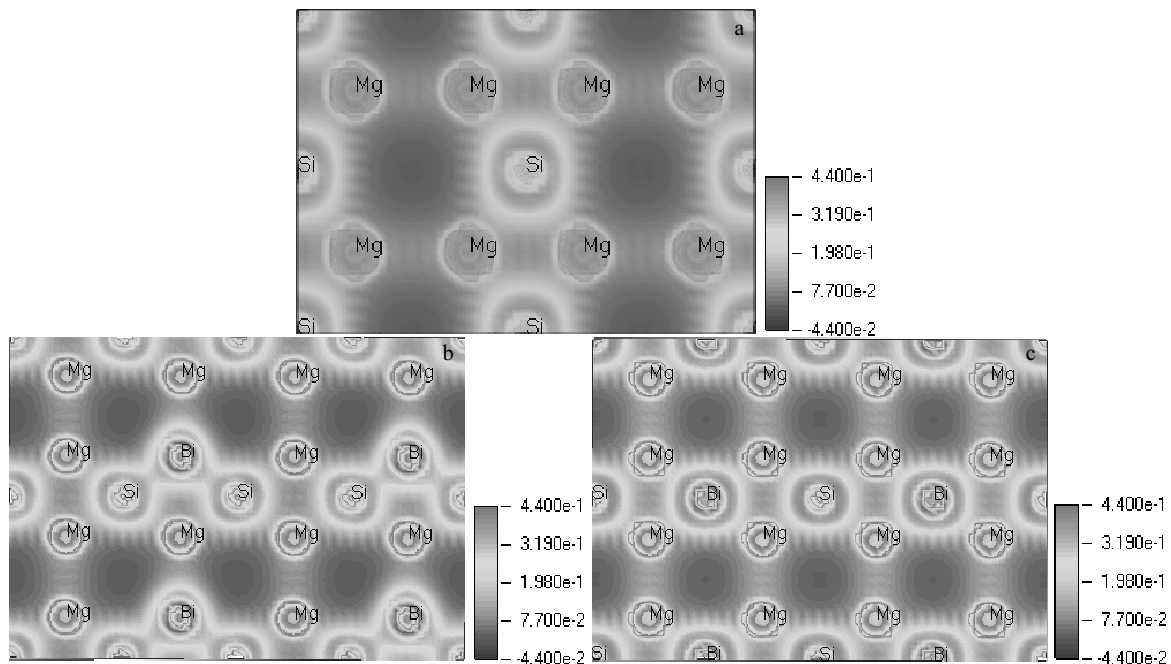


图4 Mg₂Si、Mg₇Si₄Bi、Mg₈Si₃Bi 的差分电荷密度

Fig.4 Electronic charge density difference contour plots of Mg₂Si (a), Mg₇Si₄Bi (b). and Mg₈Si₃Bi (c)

子周围的电荷密度, 使体系的稳定性降低; 相比于 Mg₇Si₄Bi, Mg₈Si₃Bi 中 Bi 与 Si 原子间距增大, 原子间作用力减弱, 稳定性降低。因此, Mg₇Si₄Bi 的稳定性最好, Mg₂Si 次之, Mg₈Si₃Bi 最差, 与结合能的分析相一致。

3 结论

1) 弹性性能的计算结果表明: Bi 原子掺杂 Mg₂Si 间隙位置(Mg₈Si₃Bi)的晶体结构是不稳定存在的。Mg₂Si、Mg₇Si₄Bi、Mg₈Si₃Bi 均为脆性相, 但是 Bi 原子掺杂 Mg₂Si 后可以降低 Mg₂Si 的脆性, 提高 Mg₂Si 的塑性。

2) 形成热和结合能的计算结果表明: Mg₂Si、

Mg₇Si₄Bi、Mg₈Si₃Bi 均可稳定存在于体系中, 晶体的结构稳定性从强到弱依次为 Mg₇Si₄Bi、Mg₂Si、Mg₈Si₃Bi, Bi 原子有优先占据 Mg₂Si 晶格中 Si 原子的倾向。

3) 电子结构的计算结果表明: Mg₂Si 为间接带隙半导体, 掺杂 Bi 原子可以提高 Mg₂Si 的导电性; Mg₂Si 的成键本质是 Mg-Mg 金属键、Si-Si 共价键和 Mg-Si 离子键的结合, 掺杂 Bi 原子会形成 Bi-Si 共价键和 Bi-Mg 离子键, 提高体系的稳定性。

参考文献 References

- [1] Khorshidi R, Honarbakhsh-Raouf A, Mahmudi R. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 700: 18
- [2] Akhlaghi A, Noghani M, Emamy M. *Procedia Materials*

- Science*[J], 2015, 11: 55
- [3] Liu Xiaobo(刘晓波). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Changchun: Jilin University, 2014
- [4] Dou Hongwei(窦宏伟). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Tianjing: Civil Aviation University of China, 2016
- [5] Kaur K, Kumar R. *Materials Research Express*[J], 2017, 4(7): 075 509
- [6] Nordin N A, Farahany S, Ourdjini A et al. *Materials Characterization*[J], 2013, 86(8): 97
- [7] Akrami A, Emamy M, Mousavian H. *Materialwissenschaft and Werkstofftechnik*[J], 2013, 44(5): 431
- [8] Barzani M M, Farahany S, Songmene V. *Measurement*[J], 2017, 110: 263
- [9] Wu Xiaofeng, Wang Zhe, Zhang Guangan et al. *China Foundry*[J], 2013, 10(1): 18
- [10] Huang Zhiwei(黄志伟), Zhao Yuhong(赵宇宏), Hou Hua(侯华) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(12): 2136
- [11] Perdew J P, Wang Y. *Physical Review B*[J], 1992, 45(23): 13244
- [12] Vanderbilt T D. *Physical Review B*[J], 1990, 41(11): 7892
- [13] Monkhorst H J, Pack J D. *Physical Review B*[J], 1976, 13(12): 5188
- [14] Fischer T H, Almlöf J. *Journal of Physical Chemistry*[J], 1992, 96(24): 9768
- [15] Qin Q, Li W. *Materials Transactions Jim*[J], 2016, 57(2): 85
- [16] Zhao Hui(赵慧), Zhao Yuhong(赵宇宏), Yang Xiaomin(杨晓敏) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(3): 638
- [17] Nieroda P, Leszczynski J, Kolezynski A. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2017, 103: 147
- [18] Kessair S, Arbouche O, Amara K et al. *Indian Journal of Physics*[J], 2016, 90(12): 1
- [19] Hirayama N, Iida T, Funashima H et al. *Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2015, 54(7): 07JC05
- [20] Boulet P, Verstraete M J, Crocombette J P et al. *Computational Materials Science*[J], 2011, 50(3): 847
- [21] Fu L, Zhao Y, Yang L. *Superlattices and Microstructures*[J], 2014, 69(5): 76
- [22] Li C, Hoe J L, Wu P. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2003, 64(2): 201
- [23] Mian S A, Muzammil M, Rahman G et al. *Materials Science-Poland*[J], 2017, 35(1): 197
- [24] Fu Li(傅利), Zhao Yuhong(赵宇宏), Yang Xiaomin(杨晓敏) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(11): 2733
- [25] Mao P L, Yu B, Liu Z et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2014, 24(9): 2920

First Principles Study on Stability, Elastic Properties and Electronic Structure of Bi-Doped Mg₂Si

Ren Yuyan, Wang Wenxin, Li Yingmin
(Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

Abstract: This paper studied the doping of Mg₂Si by alloying elements Bi from the kinetic point of view. The occupancy, structural stability, elastic properties and electronic structure of alloying element Bi-doped Mg₂Si phase were discussed by the first principle calculations, which was based on density functional theory in CASTEP program. The calculated results show that Mg₂Si, Mg₇Si₄Bi and Mg₈Si₃Bi are stable and the interstitial solid solution Mg₈Si₄Bi is unstable in the system; the Bi atoms preferentially occupy the Si atoms in the Mg₂Si crystal; Mg₂Si, Mg₇Si₄Bi and Mg₈Si₃Bi are all brittle phase. The ductility, alloying ability and electrical conductivity of Mg₂Si can be improved by doping alloying element. The essence to the bonding of Mg₂Si is a combination of metal bonds, covalent bonds and ionic bonds. Bi-Si and Bi-Mg bonds are formed in Mg₂Si phase by doping Bi atoms, which are beneficial to the improvement of the system stability.

Key words: first-principles; Mg₂Si; elastic properties; electron structure

Corresponding author: Ren Yuyan, Ph. D., Associate Professor, School of Material Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, P. R. China, E-mail: yuyanren@126.com