

基于第一性原理 $L1_2$ - Al_3Sc 点缺陷结构及成键行为的计算

孙顺平¹, 李小平¹, 雷卫宁¹, 王洪金¹, 汪贤才², 江海锋², 李仁兴¹, 江 勇³, 易丹青³

- (1. 江苏理工学院 材料工程学院, 常州 213001;
2. 池州学院 机械与电子工程系, 池州 247000;
3. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 运用第一性原理平面波赝势方法计算金属间化合物 $L1_2$ - Al_3Sc 的基本物性, 并通过计算点缺陷形成能推测 $L1_2$ - Al_3Sc 点缺陷的主要存在形式, 结合电荷密度和态密度的分析揭示 $L1_2$ - Al_3Sc 的成键行为。结果表明: $L1_2$ - Al_3Sc 的晶格常数为 4.107 Å, 体模量为 86.5 GPa, 形成焓为 -43.83 kJ/mol。 $L1_2$ - Al_3Sc 的点缺陷主要为 Al 亚晶格上的 Al 空位和 Sc 反位缺陷。 $L1_2$ - Al_3Sc 中 Sc 空位与 Al 反位缺陷的形成能较为接近, 表明富 Al 合金中 Sc 空位和 Al 反位缺陷易于共同存在; Sc 反位缺陷的形成能小于 Al 空位的, 表明富 Sc 合金的点缺陷为 Sc 反位缺陷。 $L1_2$ - Al_3Sc 的成键电荷密度呈纺锤状, 表现出 Sc d-Al p 的轨道杂化效应, 其杂化轨道主要为 Sc dz^2 -Al pz 轨道杂化。

关键词: $L1_2$ - Al_3Sc ; 点缺陷结构; 第一性原理计算; 成键行为; 杂化

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Calculation of point defect structures and bonding behavior of $L1_2$ - Al_3Sc intermetallic based on first-principles

SUN Shun-ping¹, LI Xiao-ping¹, LEI Wei-ning¹, WANG Hong-jin¹, WANG Xian-cai²,
JIANG Hai-feng², LI Ren-xing¹, JIANG Yong³, YI Dan-qing³

- (1. School of Materials Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China;
2. Department of Mechanics and Electronic Engineering, Chizhou University, Chizhou 247000, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The first-principles pseudopotential plane-wave calculation was used to study the energies and the electronic properties of point defects for $L1_2$ - Al_3Sc intermetallic. According to the calculation and comparison of the formation energy of point defect structures, the geometrical configuration of point defects in $L1_2$ - Al_3Sc intermetallic was analyzed. Combining with densities of states and charge densities, the effect of bonding behavior on electronic structure was investigated emphatically. The results show that the lattice constant of $L1_2$ - Al_3Sc is 4.107 Å, bulk modulus is 86.5 GPa, and formation enthalpy is -43.83 kJ/mol. These calculation results also suggest that the point defects in the Al sublattices, i.e., Al vacancy and Sc anti-site, are more favorable than those in the Sc sublattices for the stoichiometric compound Al_3Sc in the $L1_2$ structure, but Sc vacancy and Al anti-site defect coexist in rich-Al alloy, and mainly Sc anti-site defect can be found in rich-Sc alloy. The Al vacancy-induced charge density shows the spindle-like bonding characteristic, and Sc dz^2 -Al pz orbital hybridization is depicted.

Key words: $L1_2$ - Al_3Sc ; point defect structures; first-principles calculation; bonding behavior; hybridization

铝钎合金由于密度低, 且具有较高的室温强度和优异的高温抗蠕变性能, 较好地抑制第二相长大及粗

化的能力, 是一种极有前景的时效强化耐热铝合金, 在航空航天领域有着重要的应用^[1-4]。稀土元素钎也公

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51071177); 安徽省重点资助项目(11070203010); 江苏理工学院博士科研启动基金(KYY12008)

收稿日期: 2012-09-28; 修订日期: 2013-04-25

通信作者: 江 勇, 教授, 博士; 电话: 0731-88830450; E-mail: yjiang@csu.edu.cn

认为是铝合金中强化效果最好的合金元素。Sc 在铝合金中可形成 Al_3Sc 相, L_{12} 结构, 与铝基体晶格错配小 (1.34%), 高度弥散、均匀分布于铝基体中。且 Al_3Sc 相尺寸细小, 为 20~30 nm, 与铝基体形成共格界面, 其界面与 Ni 基高温合金中 $\text{Ni}/\gamma'-\text{Ni}_3\text{Al}$ 界面相似, 室温下强化效果很好。而且 Al_3Sc 熔点高 (1 320 °C), 热稳定性好, 可强烈抑制热加工过程中再结晶, 提高再结晶温度, 改善合金的高温性能。

Al_3Sc 相作为铝钪合金中的重要析出相, 有关其形貌、结构、基本物性以及析出序列的研究已经开展了很多。近年来, 多元复合强化成为铝合金研究的热点问题之一^[5-10]。铝钪合金中复合析出物的发现再次激起了人们对 Al_3Sc 相的关注, 研究发现复合析出物的形成与不同析出相之间的相界面特征以及析出相的点缺陷行为密不可分^[11-12], 因而针对 $\text{L}_{12}-\text{Al}_3\text{Sc}$ 点缺陷结构与特征开展研究具有重要的现实意义^[11-15]。FAZELI 等^[14]指出过剩的空位在 Al-Mg-Sc 合金的析出过程中起到重要作用, 并结合 Kampmann-Wagner (KWN) 模型阐释空位在 Al-Mg-Sc 合金中的作用机理。WOODWARD 等^[15]则通过第一原理计算 $\text{L}_{12}-\text{Al}_3\text{Sc}$ 的点缺陷浓度。

本文作者通过第一性原理计算 $\text{L}_{12}-\text{Al}_3\text{Sc}$ 金属间化合物的基本物性及点缺陷结构, 并通过点缺陷形成能的计算推测 $\text{L}_{12}-\text{Al}_3\text{Sc}$ 点缺陷的主要存在形式。在此基础上, 计算 $\text{L}_{12}-\text{Al}_3\text{Sc}$ 的电荷密度、成键电荷密度及态密度, 并通过对点缺陷结构的研究 $\text{L}_{12}-\text{Al}_3\text{Sc}$ 的成键行为。

1 计算方法

所有的第一性原理计算均采用 VASP (Vienna *Ab-initio* Simulation Package) 总能计算程序软件包^[16]进行。VASP 程序的计算是基于密度泛函理论的第一原理平面波赝势方法而进行的。在解 Schrödinger 方程时, 处理 Al 和 Sc 交换关联势采用局部密度近似 (LDA-CA^[17]) 和广义梯度近似 (GGA-PW91^[18] 和 GGA-PBE^[19])。选择投影缀加平面波赝势 (PAW)^[20]来精确描述电子-离子之间的相互作用, 对于 Al、Sc 元素分别将 Al 2s2p 和 Sc 3s3p4s3d 作为价电子, 其余内层原子作为芯电子。单胞模型的简约布里渊区的 K 点网格采用 MONKHORST-PACK^[21]方法 (18×18×18) 来划分。采用 BLOCHL 等^[22]修正的 Linear-Tetrahedron 方法来精确地计算系统总能。采用周期性边界条件, 其晶体中电子 Kohn-Sham 波函数由平面波基组 (PW)

展开, 平面波数目由动能截断点来决定, 计算 Al、Sc 及 $\text{L}_{12}-\text{Al}_3\text{Sc}$ 超原胞能量截断点选取为 320 eV。

在运用第一性原理方法计算点缺陷结构时, 需要建立超原胞。一般认为, 超原胞模型尺寸的大小对点缺陷计算结果的影响相对较小, 而在计算过程中倒易空间网格的划分 (K 点的取值) 对计算的结果的影响不容忽视^[23], 因而超原胞模型的大小和倒易空间网格的划分应合理取值。经测试计算, 最终确定对 $\text{L}_{12}-\text{Al}_3\text{Sc}$ 点缺陷结构均采用构建 2×3×3 超原胞的方法进行研究, 其倒易空间网格的划分为 9×6×6。采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 方法^[24]对各种超原胞模型进行了几何优化, 以求得它们的局域最稳定结构。而在自洽计算 (SCF) 时则应用了 PULAY^[25]混合算法来计算, 体系总能量的收敛取值为 5.0×10^{-6} eV/atom, 每个原子力低于 0.1 eV/nm, 公差偏移小于 5×10^{-5} nm, 应力偏差低于 0.02 GPa。 $\text{L}_{12}-\text{Al}_3\text{Sc}$ 及各种点缺陷的结构示意图如图 1 所示。

2 计算结果与讨论

2.1 Al、Sc 及 $\text{L}_{12}-\text{Al}_3\text{Sc}$ 的基本物性

首先计算金属间化合物 $\text{L}_{12}-\text{Al}_3\text{Sc}$ 中两组元 Al、Sc 纯元素的基本性质, 计算结果见表 1。纯元素的基本能量、体模量和晶格常数等可通过拟合 $E-V$ 曲线解 Murnaghan^[26]状态方程得到, 状态方程如下

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left(\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (1)$$

式中: V 和 $E(V)$ 分别为晶格的体积和对应的能量; V_0 、 E_0 和 B_0 分别为基态体积、基态能量以及材料的体模量; B'_0 为基本常数, 该值一般在 3.5~5.5 之间。

从表 1 中可以看到计算的 Al 和 Sc 元素的晶格常数与实验值符合的很好, 预测精度令人满意。

在纯元素的计算之后, 又对 $\text{L}_{12}-\text{Al}_3\text{Sc}$ 进行计算, 其计算结果也列于表 1 中。从表 1 中可以看到, 采用各种赝势计算得到的 $\text{L}_{12}-\text{Al}_3\text{Sc}$ 的晶格常数与实验值误差基本都在 1% 以内, 体模量计算误差在 10% 以内。其中, 通过 PBE 赝势计算得到的晶格常数 $a=4.107$ Å, 体模量 $B_0=86.5$ GPa, 计算结果与实验值符合得很好。

化合物的形成焓是指原子由单质状态形成化合物时释放的能量, 可以用来表征化合物的形成能力、结合强度及化学稳定性。一般而言, 形成焓为负值, 且绝对值越大, 则表明该化合物的结合能力越强, 稳定性越高。 $\text{L}_{12}-\text{Al}_3\text{Sc}$ 形成焓的计算公式如下:

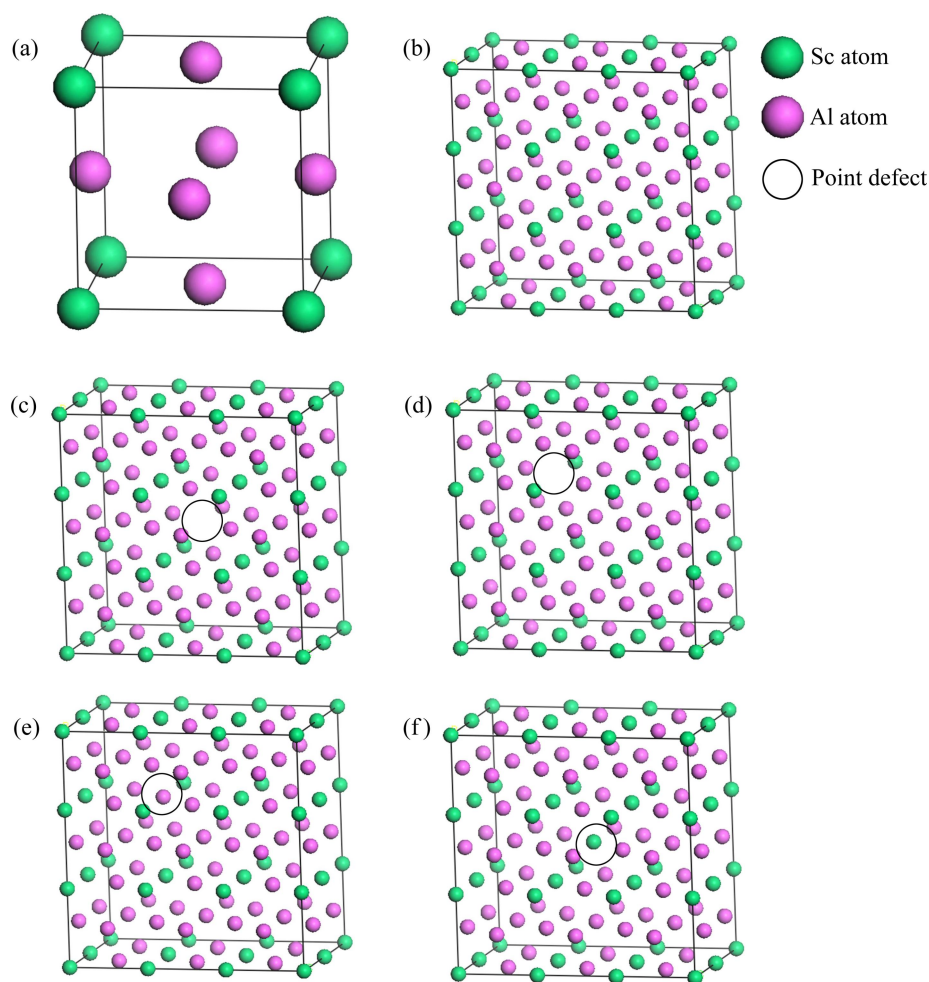


图 1 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Sc}$ 点缺陷结构计算模型

Fig. 1 Calculation models of point defect structures of $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Sc}$ crystal: (a) Crystal model of $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Sc}$; (b) Perfect super crystal; (c) Al vacancy; (d) Sc vacancy; (e) Al anti-site; (f) Sc anti-site

表 1 Al、Sc 和 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Sc}$ 的第一原理计算值和实验值

Element	Exchange correlation	Calculation			Experiment	
		Ground state energy/ ($\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1}$)	Lattice constant	Bulk modulus/ GPa	Lattice constant	Bulk modulus/ GPa
Al	CA	-4.192	$a=3.985\ 4\ \text{\AA}$	72.3	$a=4.049\ 5\ \text{\AA}$	76 ^[27]
	PW91	-3.696	$a=4.048\ 0\ \text{\AA}$	72.3		
	PBE	-3.742	$a=4.044\ 5\ \text{\AA}$	73.0		
Sc	CA	-6.724	$a=3.233\ \text{\AA}$ $c=4.986\ 7\ \text{\AA}$	62.8	$a=3.309\ \text{\AA}$ $c=5.273\ 3\ \text{\AA}$	57 ^[27]
	PW91	-6.225	$a=3.314\ \text{\AA}$ $c=5.145\ 7\ \text{\AA}$	54.5		
	PBE	-6.332	$a=3.322\ \text{\AA}$ $c=5.164\ 5\ \text{\AA}$	54.0		
Al_3Sc	CA	-21.289	$a=4.034\ \text{\AA}$	96.9	$a=4.103\ \text{\AA}$ ^[12] $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	91.6 ^[15] 87 ^[28] 88.24 ^[29]
	PW91	-19.157	$a=4.109\ \text{\AA}$	85.3		
	PBE	-19.375	$a=4.107\ \text{\AA}$	86.5		

表 2 L₁₂-Al₃Sc 形成焓的第一原理计算值和报道值Table 2 Calculations and reported data of formation enthalpies of L₁₂-Al₃Sc

Intermetallic	Structure	Present calculated formation enthalpy by <i>ab initio</i> method/ (kJ·mol ⁻¹)			Reported formation enthalpy/(kJ·mol ⁻¹)	Formation enthalpy using Miedema's model/ (kJ·mol ⁻¹)
		CA	PW91	PBE		
Al ₃ Sc	L ₁₂	-47.98	-44.48	-43.83	-44.8 ^[29] , -45.06 ^[30] -43.5 ^[31] , -47.04 ^[32]	-47.28 ^[33]

$$\Delta H_{\text{Al}_3\text{Sc}} = (E_{\text{Al}_3\text{Sc}} - 3 \times E_{\text{Al}} - E_{\text{Sc}}) / 4 \quad (2)$$

式中: $\Delta H_{\text{Al}_3\text{Sc}}$ 为 L₁₂-Al₃Sc 的形成焓; $E_{\text{Al}_3\text{Sc}}$ 为 L₁₂-Al₃Sc 单个晶胞的能量; E_{Al} 和 E_{Sc} 分别为 Al 与 Sc 稳定单质晶体中单个原子的能量。

L₁₂-Al₃Sc 形成焓的计算结果列于表 2 中。从表 2 中看出采用各种赝势计算得到的的计算结果与他人的实验和理论报道值差距均在 10% 以下。通过 PBE 赝势计算得到的形成焓 $\Delta H_{\text{Al}_3\text{Sc}} = -43.83$ kJ/mol, 计算结果令人满意。由表 1 和 2 可见, PBE 赝势计算得到的 L₁₂-Al₃Sc 的基本物性参数与报道值均符合得很好, 因而在后续的点缺陷结构及成键行为研究中, 只采用 GGA-PBE 赝势进行计算。

2.2 L₁₂-Al₃Sc 的点缺陷形成能

L₁₂-Al₃Sc 中 Al 和 Sc 元素的空位形成能 $\Delta E_{\text{Al}}^{\text{van}}$ 和 $\Delta E_{\text{Sc}}^{\text{van}}$, 计算公式如下

$$\Delta E_{\text{Al}}^{\text{van}} = (E_{\text{Al}_{53}\text{Sc}_{18}} - E_{\text{Al}_{54}\text{Sc}_{18}}) + E_{\text{Al}} \quad (3a)$$

$$\Delta E_{\text{Sc}}^{\text{van}} = (E_{\text{Al}_{54}\text{Sc}_{17}} - E_{\text{Al}_{54}\text{Sc}_{18}}) + E_{\text{Sc}} \quad (3b)$$

式中: $\Delta E_{\text{Al}}^{\text{van}}$ 和 $\Delta E_{\text{Sc}}^{\text{van}}$ 分别为 L₁₂-Al₃Sc 中 Al 和 Sc 元素的空位形成能; $E_{\text{Al}_{54}\text{Sc}_{18}}$ 为 Al₅₄Sc₁₈ 超原胞的总能量; $E_{\text{Al}_{53}\text{Sc}_{18}}$ 和 $E_{\text{Al}_{54}\text{Sc}_{17}}$ 分别为 Al₅₃Sc₁₈ 和 Al₅₄Sc₁₇ 超原胞的总能量。

L₁₂-Al₃Sc 中 Al 和 Sc 元素的反位缺陷形成能 $\Delta E_{\text{Al}}^{\text{anti}}$ 和 $\Delta E_{\text{Sc}}^{\text{anti}}$, 计算公式如下

$$\Delta E_{\text{Al}}^{\text{anti}} = (E_{\text{Al}_{55}\text{Sc}_{17}} - E_{\text{Al}_{54}\text{Sc}_{18}}) + (E_{\text{Sc}} - E_{\text{Al}}) \quad (4a)$$

$$\Delta E_{\text{Sc}}^{\text{anti}} = (E_{\text{Al}_{53}\text{Sc}_{19}} - E_{\text{Al}_{54}\text{Sc}_{18}}) + (E_{\text{Al}} - E_{\text{Sc}}) \quad (4b)$$

式中: $\Delta E_{\text{Al}}^{\text{anti}}$ 和 $\Delta E_{\text{Sc}}^{\text{anti}}$ 分别为 L₁₂-Al₃Sc 中 Al 和 Sc 元素的反位缺陷形成能; $E_{\text{Al}_{55}\text{Sc}_{17}}$ 和 $E_{\text{Al}_{53}\text{Sc}_{19}}$ 分别为 Al₅₅Sc₁₇ 和 Al₅₃Sc₁₉ 超原胞的总能量。

通过式(3)和(4)可计算 L₁₂-Al₃Sc 空位和反位缺陷的形成能, 计算结果见表 3。

表 3 L₁₂-Al₃Sc 空位和反位缺陷形成能的第一原理计算值Table 3 Formation energy of vacancies and anti-sites of L₁₂-Al₃Sc system calculated by *ab initio* method

Intermetallic	Formation energy of vacancy/ (eV·atom ⁻¹)		Formation energy of anti-site/ (eV·atom ⁻¹)	
	$\Delta E_{\text{Al}}^{\text{van}}$	$\Delta E_{\text{Sc}}^{\text{van}}$	$\Delta E_{\text{Al}}^{\text{anti}}$	$\Delta E_{\text{Sc}}^{\text{anti}}$
Al ₃ Sc	1.413	2.284	2.49	0.70

从表 3 中可以看出, L₁₂-Al₃Sc 中 Sc 空位形成能高于 Al 空位, 这意味着在 L₁₂-Al₃Sc 中 Al 空位更易形成; 而 Al 反位缺陷的形成能都要高于 Sc 反位的, 这表明在 L₁₂-Al₃Sc 中 Sc 反位缺陷更易形成。因而, L₁₂-Al₃Sc 的点缺陷主要是 Al 亚晶格缺陷。

偏离 L₁₂-Al₃Sc 理想化学计量比的富 Al 合金可能出现的结构缺陷为 Al 反位缺陷和 Sc 空位, L₁₂-Al₃Sc 中 Sc 空位形成能与 Al 反位缺陷形成能较为接近, Sc 空位形成能数值略小, 这表明在富 Al 合金中 Sc 空位和 Al 反位缺陷易于共同存在, 但可能以 Sc 空位为主。而对于偏离理想化学计量比的富 Sc 合金可能出现的点缺陷为 Sc 反位缺陷和 Al 空位, Sc 反位缺陷的形成能小于 Al 空位, 表明富 Sc 合金的点缺陷为 Sc 反位缺陷。当然, 这仅仅是从缺陷形成能出发的一个初步判断。

缺陷结构的态密度能清晰的反映缺陷区域电子重新分布后的能态分布特征, 因而, 其分布与点缺陷的稳定性有着重要的联系。L₁₂-Al₃Sc 点缺陷结构的态密度计算结果如图 2 所示。

从图 2(a)可以看到, Sc 空位与 Al 反位成键峰的相对位置较为接近, 这表明富 Al 合金中 Sc 空位和 Al 反位缺陷易于共同存在, 不过可以注意到在低于费米能的较高能量区, Sc 空位的成键峰相比于 Al 反位缺陷向低能量方向略微偏移, 这也暗示着 Sc 空位在合金中更为稳定, 出现几率更高。从图 2(b)可以看到, Sc 反位缺陷的成键峰相比于 Al 空位向低能量方向移动, 这表明富 Sc 合金中 Sc 反位缺陷更为稳定。由此可见,

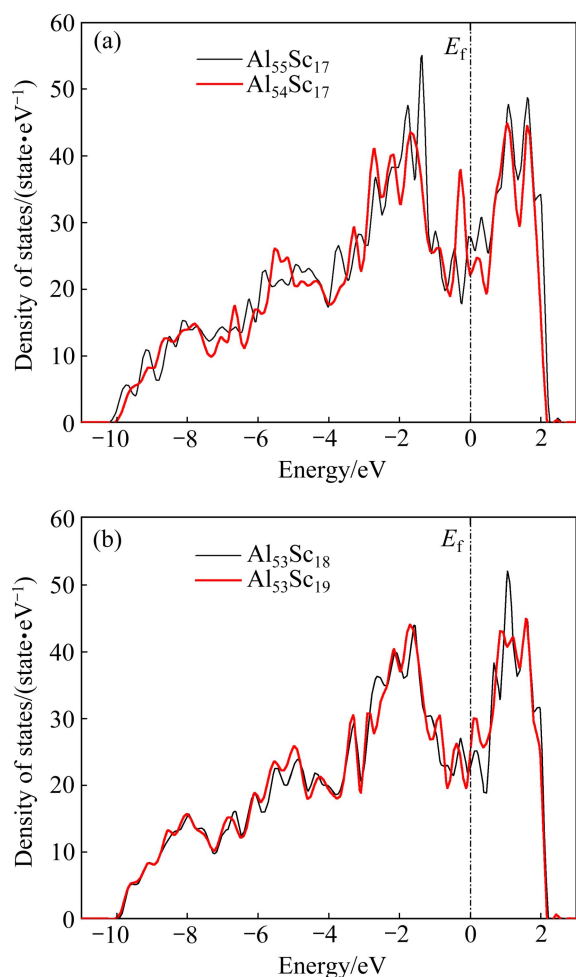


图 2 L_{12} - Al_3Sc 点缺陷结构的态密度

Fig. 2 Density of states of L_{12} - Al_3Sc with point defects: (a) Al-rich alloys; (b) Sc-rich alloys

态密度的计算结果与上述通过形成能计算推测的结果基本一致。

2.3 L_{12} - Al_3Sc 的点缺陷结构

差分电荷密度能清晰地反映点缺陷区域电子重新分布后各原子之间的电荷移动以及成键极化方向等性质。差分电荷密度定义为成键前后电荷转移的电荷密度差, 公式如下:

$$\Delta\rho = \rho_{sc} - \rho_{nsc} \quad (5)$$

式中: $\Delta\rho$ 为差分电荷密度; ρ_{sc} 为自洽的电荷密度; ρ_{nsc} 为非自洽的电荷密度。

经计算, L_{12} - Al_3Sc 完整晶体的电荷密度和差分电荷密度如图 3 所示。

从图 3(a)的电荷密度图中可以看到完整晶体 L_{12} - Al_3Sc 的电子没有明显的局域性, 呈现经典物理理论中提及的常见金属所具有的“电子海”特点。由于 Sc 的赝势中考虑了 3s、3p、4s 和 3d 的 11 个电子, 而 Al 的赝势中仅考虑了 3s 和 3p 的 3 个电子, 因而, Sc 原子和 Al 原子在图 3 中易于区分, Sc 原子区域电荷密度较高, Al 原子区域电荷密度较低。从图 3(b)的差分电荷密度图中可以看到, Sc 原子的电子的向 Al 原子方向电荷转移, 且 Al 原子和 Sc 原子的电子之间表现出较强的杂化效应, 呈现出共价键的特点, 这表明 L_{12} - Al_3Sc 中原子的结合方式是金属键与共价键共同存在的混合键, 这一特征符合金属间化合物的一般规律。

图 4 所示为 L_{12} - Al_3Sc 各种点缺陷结构的差分电荷密度。从图 4 中可看到, 空位的出现引起了电荷的重新分布, 空位区域有明显的电荷密度分布, 它们将吸引空位周围原子向空位方向移动, 产生原子弛豫。同样地, 反位缺陷的存在也使得电荷发生转移并最终导致原子弛豫。这些点缺陷的存在将导致晶格畸变的产生, 会对 L_{12} - Al_3Sc 的基本物性产生影响。

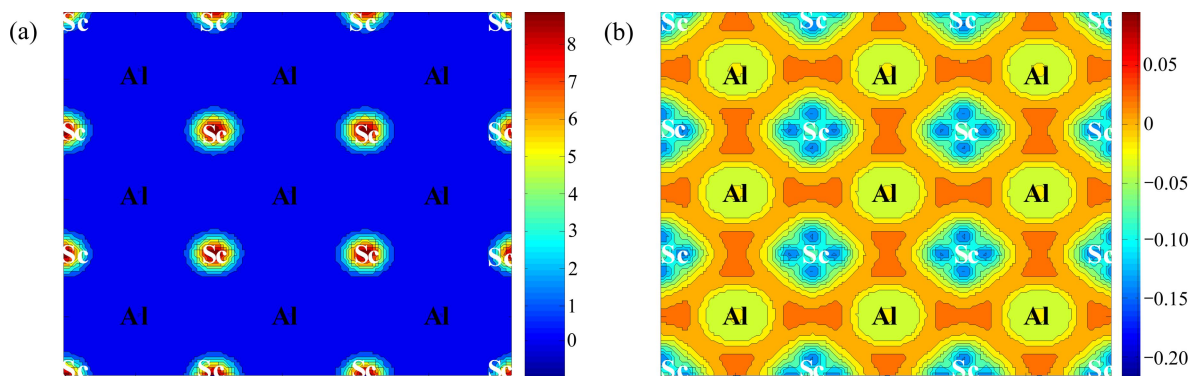


图 3 L_{12} - Al_3Sc 完整晶体的电荷密度图及差分电荷密度图((100)切面)

Fig. 3 Charge density and deformation charge density of L_{12} - Al_3Sc perfect crystal (on (100) plane): (a) Charge density; (b) Deformation charge density

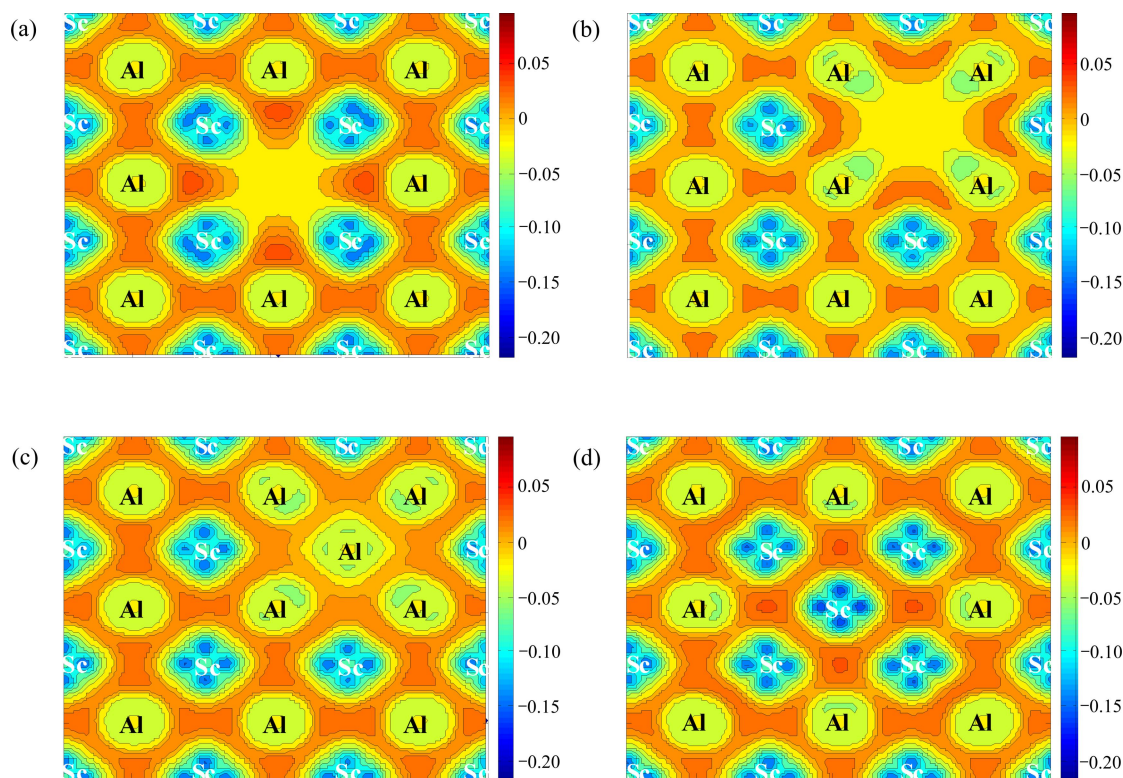


图 4 L_{12} - Al_3Sc 点缺陷结构的差分电荷密度图((100)切面)

Fig. 4 Deformation charge density of L_{12} - Al_3Sc with point defects (on (100) plane): (a) Al vacancy; (b) Sc vacancy; (c) Al anti-site; (d) Sc anti-site

2.4 L_{12} - Al_3Sc 的成键行为

为了更好地研究点缺陷对于 L_{12} - Al_3Sc 合金化行为的影响, 可以进一步研究点缺陷引起电荷密度的重新分布情况。电荷密度的重新分布可以通过缺陷晶体与完整晶体差分电荷密度的差值($\Delta\rho_{\text{def-ind}}$)来表示, 公式如下

$$\Delta\rho_{\text{def-ind}} = \Delta\rho_{\text{def}} - \Delta\rho_{\text{perf}} \quad (6)$$

式中: $\Delta\rho_{\text{def}}$ 为缺陷晶体的差分电荷密度, 而 $\Delta\rho_{\text{perf}}$ 为完整晶体的差分电荷密度。

L_{12} - Al_3Sc 合金中, 对于 Al 空位, 式(6)可简化为

$$\Delta\rho_{\text{def-ind}} = \rho_{\text{Al}}^{\text{atom}} - \rho_{\text{Al}}^{\text{bond}} \quad (7)$$

从式(7)中可以看出, $\Delta\rho_{\text{def-ind}}$ 能够反映 Al 原子在与 Sc 原子形成 Al_3Sc 金属间化合物时的成键特征, 因而可定义为由 Al 空位引起的成键电荷密度^[34]。 $\Delta\rho_{\text{def-ind}}$ 对于分析 L_{12} - Al_3Sc 的合金化行为具有重要的意义, 因此作 L_{12} - Al_3Sc 的成键电荷密度图(图 5)。

从图 5 中可以看出 Al 原子在成键过程中电子密度的变化情况。Al 原子与 Sc 原子的轨道杂化效应被清晰地显示出来, 呈现纺锤状, 表现出 Sc d-Al p 杂化效

应。根据成键电荷密度的形态, 可进一步判断其杂化轨道主要是 Sc dz^2 -Al p $_z$ 轨道杂化。d-p 轨道的杂化效应伴随着电荷密度的重新分布, 原子之间的键合力增强, 这也是金属间化合物相比于其组元金属强度和熔点更高的原因。

分波态密度能直观地给出化合物结合成键时的轨道特性, 因而可以通过对 L_{12} - Al_3Sc 分波态密度进行研究揭示其成键特征。 L_{12} - Al_3Sc 的态密度计算结果如

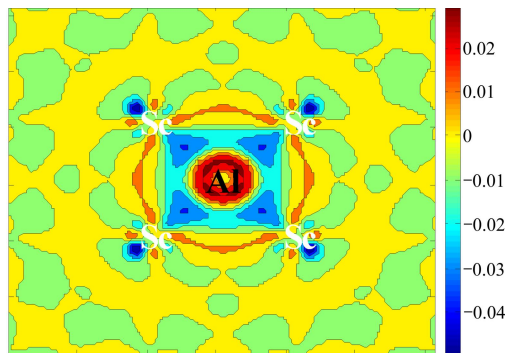


图 5 L_{12} - Al_3Sc Al 空位引起的成键电荷密度((100)切面)

Fig. 5 Al vacancy-induced charge density of L_{12} - Al_3Sc (on (100) plane)

图 6 所示。

从图 6 中可以看出, $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Sc}$ 中 Al 原子和 Sc 原子费米面上的态密度均不为 0, 态密度两侧有两个尖峰, 明显存在能隙, 这都表现出金属间化合物所常

见的共价键特征, 这一结果与前述的差分电荷密度的结果(图 3(b))一致。从图 6(a)和(b)上可以看出, Al 的 p 电子与 Sc 的 d 电子的态密度出现共振, 说明 Al 的 p 电子与 Sc 的 d 电子产生较强的相互作用, 这主要是

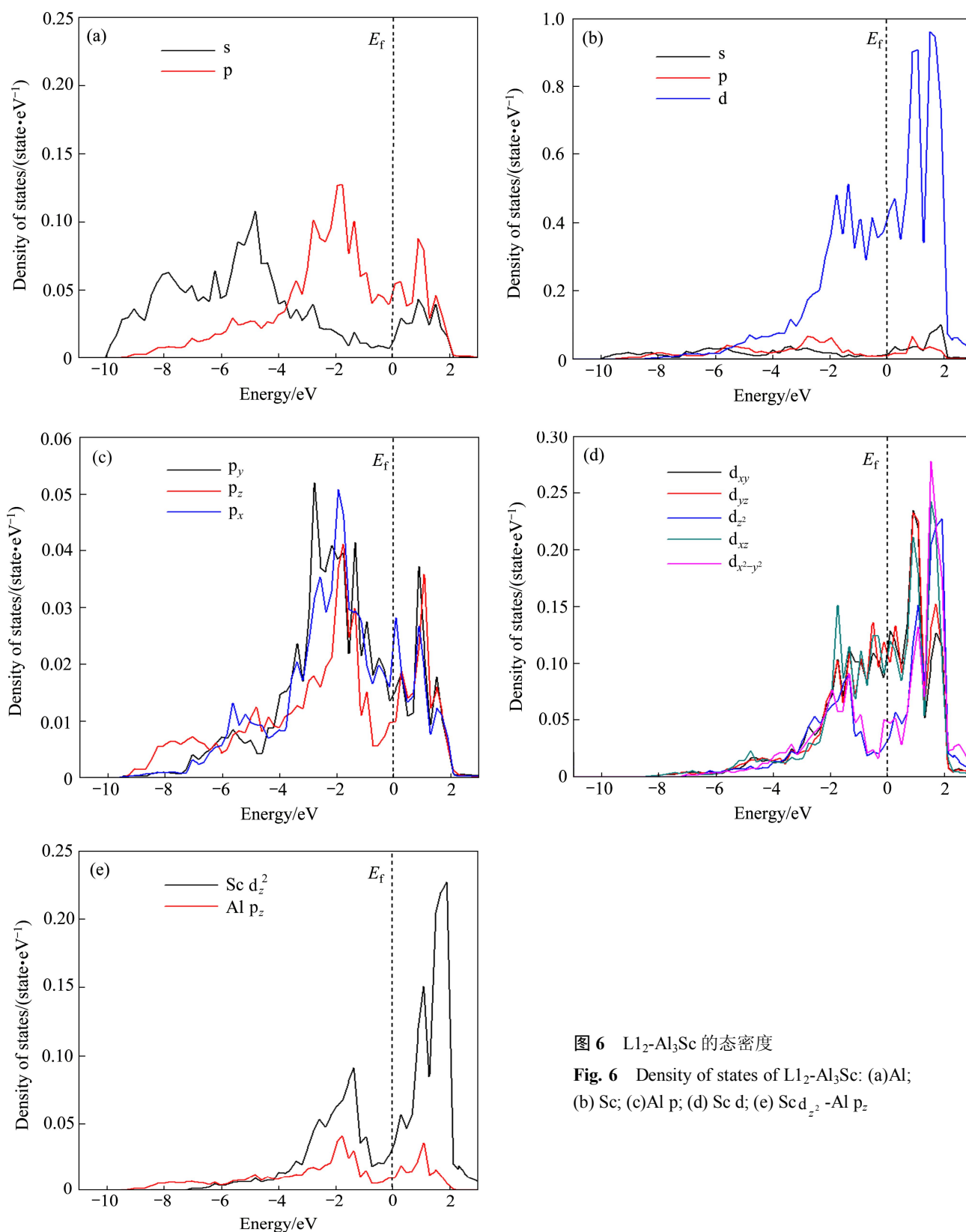


图 6 $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Sc}$ 的态密度

Fig. 6 Density of states of $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Sc}$: (a) Al; (b) Sc; (c) Al p; (d) Sc d; (e) $\text{Sc } d_{z^2}$ - Al p_z

Sc d-Al p 轨道杂化的贡献。通过进一步对比图 6(c)和 (d)可得, Sc d-Al p 轨道杂化的具体轨道, 将比较的最终结果显示在图 6(e)中。从图 6(e)中可以看出, L_{12} -Al₃Sc Sc d-Al p 杂化主要是 Sc dz²-Al pz 轨道杂化的贡献, 这一结果与成键电荷密度的结果(见图 5)吻合。

3 结论

1) 运用密度泛函平面波赝势方法, 选用 PBE 赝势计算得到 L_{12} -Al₃Sc 的晶格常数 $a=4.107 \text{ \AA}$, 体模量 $B_0=86.5 \text{ GPa}$, 形成焓 $\Delta H_{\text{Al}_3\text{Sc}}=-43.83 \text{ kJ/mol}$, 各物性参数均与报道值符合得很好。

2) L_{12} -Al₃Sc 的点缺陷主要是 Al 亚晶格上的 Al 空位和 Sc 反位缺陷。 L_{12} -Al₃Sc 中 Sc 空位形成能与 Al 反位缺陷形成能较为接近, 表明富 Al 合金 Sc 空位和 Al 反位缺陷易于共同存在; Sc 反位缺陷的形成能低于 Al 空位的, 表明富 Sc 合金的点缺陷为 Sc 反位缺陷。

3) L_{12} -Al₃Sc 的成键电荷密度呈纺锤状, 表现出 Sc d-Al p 的轨道杂化效应, 其杂化轨道主要为 Sc dz²-Al pz 轨道杂化。

REFERENCES

- [1] KARNESKY R A, DUNAND D C, SEIDMAN D N. Evolution of nanoscale precipitates in Al microalloyed with Sc and Er[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(14): 4022–4031.
- [2] KRUG M E, DUNAND D C, SEIDMAN D N. Effects of Li additions on precipitation-strengthened Al-Sc and Al-Sc-Yb alloys[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(4): 1700–1715.
- [3] 陈 琴, 潘清林, 王 迎, 彭 虹, 张志野, 尹志民. 微量 Sc 和 Zr 对 Al-Mg-Mn 合金组织与力学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(6): 1555–1563.
CHEN Qin, PAN Qing-lin, WANG Ying, PENG Hong, ZHANG Zhi-ye, YIN Zhi-min. Effects of minor scandium and zirconium on microstructure and mechanical properties of Al-Mg-Mn alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(6): 1555–1563.
- [4] 戴晓元, 夏长清, 龙春光, 寇莉莉. Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Sc 合金铸态 Al₃(Sc,Zr)相形貌的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, 40(2): 265–268.
DAI Xiao-yuan, XIA Chang-qing, LONG Chun-guang, KOU Li-li. Morphology of primary Al₃(Sc,Zr) of as-cast Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Sc alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2011, 40(2): 265–268.
- [5] COSTA S, PUGA H, BARBOSA J, PINTO A M P. The effect of Sc additions on the microstructure and age hardening behaviour of as cast Al-Sc alloys[J]. *Materials and Design*, 2012, 42: 347–352.
- [6] DESCHAMPS A, LAE L, GUYOT P. In situ small-angle scattering study of the precipitation kinetics in an Al-Zr-Sc alloy[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(8): 2775–2783.
- [7] LEFEBVRE W, DANOIX F, HALLEM H, FORBORD B, BOSTEL A, MARTHINSEN K. Precipitation kinetic of Al₃(Sc,Zr) dispersoids in aluminium[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 470(1/2): 107–110.
- [8] LOHAR A K, MONDAL B, RAFAJA D, KLEMM V, PANIGRAHI S C. Microstructural investigations on as-cast and annealed Al-Sc and Al-Sc-Zr alloys[J]. *Materials Characterization*, 2009, 60(11): 1387–1394.
- [9] SCHÖBEL M, PONGRATZ P, DEGISCHER H P. Coherency loss of Al₃(Sc,Zr) precipitates by deformation of an Al-Zn-Mg alloy[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(10): 4247–4254.
- [10] JIA Zhi-hong, RØYSET J, SOLBERG J K, LIU Qing. Formation of precipitates and recrystallization resistance in Al-Sc-Zr alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(8): 1866–1871.
- [11] BOOTH-MORRISON C, MAO Z, DIAZ M, DUNAND D C, WOLVERTON C, SEIDMAN D N. Role of silicon in accelerating the nucleation of Al₃(Sc,Zr) precipitates in dilute Al-Sc-Zr alloys[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(12): 4740–4752.
- [12] MAO Z, CHEN W, SEIDMAN D N, WOLVERTON C. First-principles study of the nucleation and stability of ordered precipitates in ternary Al-Sc-Li alloys[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(8): 3012–3023.
- [13] WANG Ren-nian, TANG Bi-yu, PENG Li-ming, DING Wen-jing. *Ab initio* study of the effect of Zr content on elastic and electronic properties of L_{12} -Al₃(Sc_{1-x}Zr_x) alloys[J]. *Computational Materials Science*, 2012, 59: 87–93.
- [14] FAZELI F, SINCLAIR C W, BASTOW T. The role of excess vacancies on precipitation kinetics in an Al-Mg-Sc alloy[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2008, 39(10): 2297–2305.
- [15] WOODWARD C, ASTA M, KRESSE G, HAFNER J. Density of constitutional and thermal point defects in L_{12} Al₃Sc[J]. *Physical Review B*, 2001, 63(9): 094103.
- [16] KRESSE G, FURTHMULLER 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.
- [17] CEPLERLEY D M, ALDER B J. Exchange-correlation potential for LDA[J]. *Physical Review Letters*, 1980, 45(7): 566–569.
- [18] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, JACKSON K A, PEDERSON M R, SINGH D J, FIOLEHAIS C. Atoms, molecules, solids and surfaces: Applications of the generalized gradient

- approximation for exchange and correlation[J]. *Physical Review B*, 1992, 46(11): 6671–6687.
- [19] PERDEW J P, BURKE K M, EMZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [20] KRESSE G, JOUBERT J. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1999, 59(3): 1758–1775.
- [21] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. *Physical Review B*, 1976, 13(12): 5188–5192.
- [22] BLOCHL P E, JEPSEN O, ANDERSEN O K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations[J]. *Physical Review B*, 1994, 49(23): 16223–16233.
- [23] CHETTY N, WEINERT M, RAHMAN T S, DAVENPORT J W. Vacancies and impurities in aluminum and magnesium[J]. *Physical Review B*, 1995, 52(9): 6313–6326.
- [24] FISCHER T H, ALMLOF J. General methods for geometry and wave function optimization[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96(24): 9768–9774.
- [25] PULAY P. *Ab initio* calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules I: Theory[J]. *Molecular Physics*, 1969, 17(2): 197–204.
- [26] MURNAGHAN F D. The compressibility of media under extreme pressures[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1944, 30(9): 244–247.
- [27] SEITZ F, TURNBU D. Solid state physics: Advance in research and applications (Volume 16)[M]. New York: Academic Press, 1964.
- [28] JAHNÁTEK M, KRAJČÍ M, HAFNER J. Response of trialuminides to [110] uniaxial loading: An *ab initio* study for $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Ti}, \text{V})$ [J]. *Physical Review B*, 2007, 76(1): 014110.
- [29] 陶小马. 稀土铝、镁合金热力学性质的第一原理计算[D]. 长沙: 中南大学, 2008.
- TAO Xiao-ma. First-principles calculations of the thermodynamic properties of rare earths-aluminum and rare earths-magnesium alloys[D]. Changsha: Central South University, 2008.
- [30] ASIA M, FOILES S M, QUONG A A. First-principles calculations of bulk and interfacial thermodynamic properties for fcc-based Al-Sc alloys[J]. *Physical Review B*, 1998, 57(18): 11265–11275.
- [31] CACCIAMANI G, RIANI P, BORZONE G. Thermodynamic measurements and assessment of the Al-Sc system[J]. *Intermetallics*, 1999, 7(1): 101–108.
- [32] 李燕峰, 徐 慧, 张 彪, 章立刚. Al-Sc 金属间化合物的电子结构及稳定性和热力学性质[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(5): 946–953.
- LI Yan-feng, XU Hui, ZHANG Biao, ZHANG Li-gang. Electronic structure, stability and thermodynamic properties of Al-Sc intermetallics compounds[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(5): 946–953.
- [33] 孙顺平, 李小平, 卢雅琳, 李 勇, 黄道远, 易丹青. 基于 Miedema 模型 $\text{Al}_3\text{X}(\text{Sc}, \text{Er}, \text{Zr}, \text{Li})$ 点缺陷形成焓的计算[J]. *稀有金属材料与工程*, 2013, 42(7): 1478–1482.
- SUN Shun-ping, LI Xiao-ping, LU Ya-lin, LI Yong, HUANG Dao-yuan, YI Dan-qing. Calculation of formation enthalpies of point defects for $\text{Al}_3\text{X}(\text{Sc}, \text{Er}, \text{Zr}, \text{Li})$ intermetallics based on Miedema's model[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2013, 42(7): 1478–1482.
- [34] SUN S N, KIOUSSIS N, LIM S, GONIS A, GOURDIN W H. Impurity effects on atomic bonding in Ni_3Al [J]. *Physical Review B*, 1995, 52(20): 14421–14430.

(编辑 李艳红)