

Al-Sc 金属间化合物的电子结构及稳定性和热力学性质

李燕峰^{1,2}, 徐 慧^{1,2}, 张 彪¹, 章立刚²

(1. 中南大学 物理科学与技术学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用基于密度泛函理论的赝势平面波法, 计算 Al-Sc 的 4 个稳定相的电子结构, 分析其成键情况, 并采用基于第一性原理的热力学计算公式, 计算各相的生成焓、结合能、德拜温度、体弹模量和自由能。结果表明: Al-Sc 金属间化合物在费米面以下, 主要通过 Al 3s-Sc 3d 和 Al 3p-Sc 3d 杂化成键, 在费米面以上则以 Sc 3d 成键为主; 随着 Al 在各相中所占比例的增大, 体系中共价性增大, 稳定性提高, 且 Al₂Sc 与 Al₃Sc 在低能级区成键电子较多, 结构较为稳定。在 4 个化合物中, 0 K 时合金化形成能力最强的是 Al₂Sc($H_0 = -52.02$ kJ/mol), 最弱的是 AlSc₂($H_0 = -35.93$ kJ/mol)。自由能计算所得曲线表明: Al₂Sc 的结构稳定性最好, AlSc₂ 的最差; 随着温度的升高, 晶体稳定性都降低。所有热力学计算值与试验值吻合良好。

关键词: Al-Sc 金属间化合物; 电子结构; 稳定性; 热力学性能; 自由能; 密度泛函理论; 赝势平面波法

中图分类号: TG 111; TG146.2

文献标志码: A

Electronic structure, stability and thermodynamic properties of Al-Sc intermetallics compounds

LI Yan-feng^{1,2}, XU Hui^{1,2}, ZHANG Biao¹, ZHANG Li-gang²

(1. School of Physical Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Based on the density functional theory (DFT), the plane-wave pseudopotential method was used to calculate the electronic structures of four stable phases for Al-Sc alloys. The bonding situation was analyzed, and the formation enthalpy, binding energy, Debye temperature, bulk modulus and free energy of each phase were calculated by the thermodynamic calculation formula based on the first-principle. The results show that, under the Fermi energy, the bonds of each phase are mainly mixed by Al 3s-Sc 3d and Al 3p-Sc 3d; over the Fermi energy, those bonds are mainly contributed by electrons of Sc 3d. As the Al content increases, the covalent and stability of the system increase, and Al₂Sc and Al₃Sc are the stable structures by the more bonding electrons in low-energy area. Among the four crystals, the alloy-forming ability of Al₂Sc($H_0 = -52.02$ kJ/mol) is the greatest, that of the AlSc₂($H_0 = -35.93$ kJ/mol) is the lowest. The free energy curves show that the crystal stability of Al₂Sc is the highest, AlSc₂ is the most unstable; and the stabilities of the four crystals are all reduced with increasing temperature. All the calculations data agree well with the experimental data.

Key words: Al-Sc intermetallics compounds; electronic structure; stability; thermodynamic properties; Gibbs free energy; density functional theory; plane-wave pseudo-potential method

Al-Sc 合金作为一种高强度、耐高温、高可焊性和耐腐蚀等优点于一体的新型结构材料^[1-5], 广泛应用

于航空航天和核能工程等领域。随着计算技术的进步, 人们开始通过计算获取 Al-Sc 金属间化合物的电子结

构和热力学等参数,以完善实验数据体系。

TAO 等^[6-7]用投影缀加平面波(PAW, Projector augmented-wave)法计算 Al_2Sc 的形成焓和体弹模量,并用德拜-格奈森模型计算了 Al-Sc 的德拜温度、膨胀系数和热容等热力学参数。LU 和 WANG^[8]利用 VASP 程序计算了 Li 2 结构的 Al_3Sc 的基态能量,得出 0 K 时的生成焓和状态方程,并用(Mean field potential, MFP)^[9]方法估算振动对有限温度下 Gibbs 形成能的影响。ASTA 等^[10-11]研究了 Al-Sc 的形成焓、体弹模量及其与电子结构的关系,指出大的形成焓主要来源于最近的 Al 与 Sc 的强键合作用。CACCIAMANI 等^[12]计算了 Al-Sc 系部分化合物的形成焓等热力学参数,并实验测量了部分反应的相平衡数据。

然而,至今对 Al-Sc 合金中 Al_xSc_y 金属间化合物稳定相的热力学参数及电子结构还缺乏完整和系统的研究,且已有的数据甚至存在冲突^[8, 12]。在此,鉴于时效硬化高温铝合金的重要作用 and Al-Sc 合金在基础研究中的意义,本文作者通过结构弛豫得到晶体几何结构,计算弹性模量和德拜温度,分析 Al_xSc_y 金属间化合物的电子结构,将温度引入热力学公式系统计算各化合物相的生成焓、结合能及 Gibbs 自由能,并与

试验数据进行对比。

1 参数与方法

1.1 计算及试验方法

计算采用基于密度泛函理论的赝势平面波法,在晶体结构弛豫时使用 BFGS(Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanne)运算法则,选取广义梯度近似(General gradient approximation, GGA)的PW91(Perdew and Wang)^[13]形式来处理交换关联能部分,采用 Vanderbilt 形式的超软赝势来描述离子实与价电子之间的相互作用。在倒易的 k 空间中,通过平面波截断能(E_{cut})来控制计算精度。计算中 E_{cut} 设为 400 eV,自洽计算精度设为 1.0×10^{-5} eV/atom,布里渊区 K 点设为 $6 \times 6 \times 6$ 。

1.2 结构弛豫

结合 Al-Sc 二元合金相图^[12],选取的 Al_xSc_y 金属间化合物包括 AlSc_2 、AlSc、 Al_2Sc 和 Al_3Sc 4 种相,其各自的空间群和晶格参数如表 1 所列,建立的晶胞模型如图 1 所示。对 4 种晶胞进行结构弛豫后的几何参数的计算值也列于表 1。

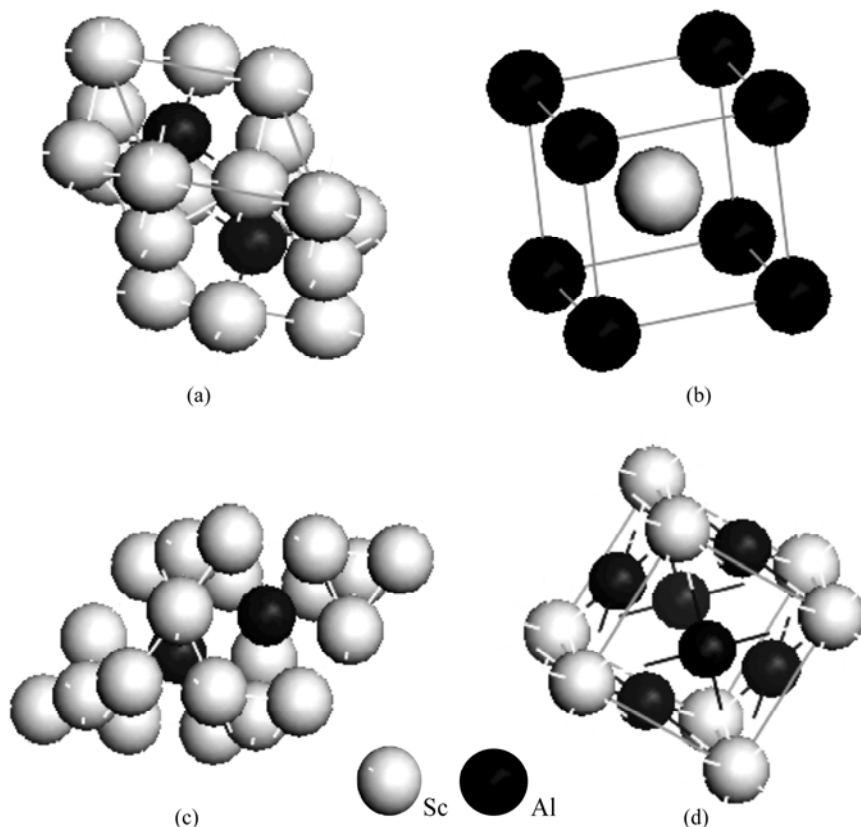


图1 Al-Sc金属间化合物的晶体结构模型

Fig.1 Crystal structures models of Al-Sc intermetallics compounds: (a) AlSc_2 ; (b) AlSc; (c) Al_2Sc ; (d) Al_3Sc

表 1 Al-Sc 金属间化合物的空间群和晶格参数

Table 1 Space group and lattice parameters of Al-Sc intermetallics compounds

Compound	Space group (structure)	Present work		Literature	
		<i>a</i> /Å	<i>c</i> / <i>a</i>	<i>a</i> /Å	<i>c</i> / <i>a</i>
AlSc ₂	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i> (InNi ₂)	4.869	1.261	4.888 ^[14]	1.26 ^[14]
				4.881 ^[15]	1.263 ^[15]
AlSc	<i>Pm</i> -3 <i>m</i> (CsCl)	3.350	—	3.372 ^[16]	—
				3.49 ^[17]	—
Al ₂ Sc	<i>Fd</i> -3 <i>m</i> (MgCu ₂)	7.490	—	7.573 ^[6]	—
				7.580 ^[18]	—
Al ₃ Sc	<i>Pm</i> -3 <i>m</i> (Cu ₃ Al)	4.050	—	4.103 ^[19]	—

2 电子结构分析

对 AlSc₂、AlSc、Al₂Sc 和 Al₃Sc 的总态密度(Total

density of states, TDOS)和分波态密度(Partial density of states, PDOS)进行计算, 结果如图 2 所示。其中: Al 的电子构型为 1s² 2s²p⁶ 3s²p¹, Sc 的电子构型为 1s² 2s²p⁶ 3s²p⁶d¹ 4s²; 同时, 将费米面移至零点处, 仅考虑费米面附近态密度变化情况(费米面由点划竖线标出)。

分析发现, AlSc₂ 的态密度(见图 2(a))在费米能级以下主要由 Al 的 3s、3p 电子和 Sc 的 3d 电子杂化而成。其中, -7.5~-4.0 eV 区域为 Al 3s-Sc 3d 杂化, -4.0~0 eV 区域为 Al 3p-Sc 3d 杂化; 费米面以上则为 Sc 的 3d 电子成键, 即主要由 Sc 3d 贡献。费米面处在能隙谷底右方(反键态), 该处几乎没有 Al 参与成键, 电子密度较大而费米能级两侧尖峰间距很小, 表明 Al—Sc 弱且 AlSc₂ 的局域稳定性较差。值得注意的是, 费米面附近能带展宽较其他几个相的窄, 且在费米面以下-4 eV 处打开一个类似窄带隙半导体的带隙, 表明其电子局域程度非常大, 甚至可以通过电场等方法

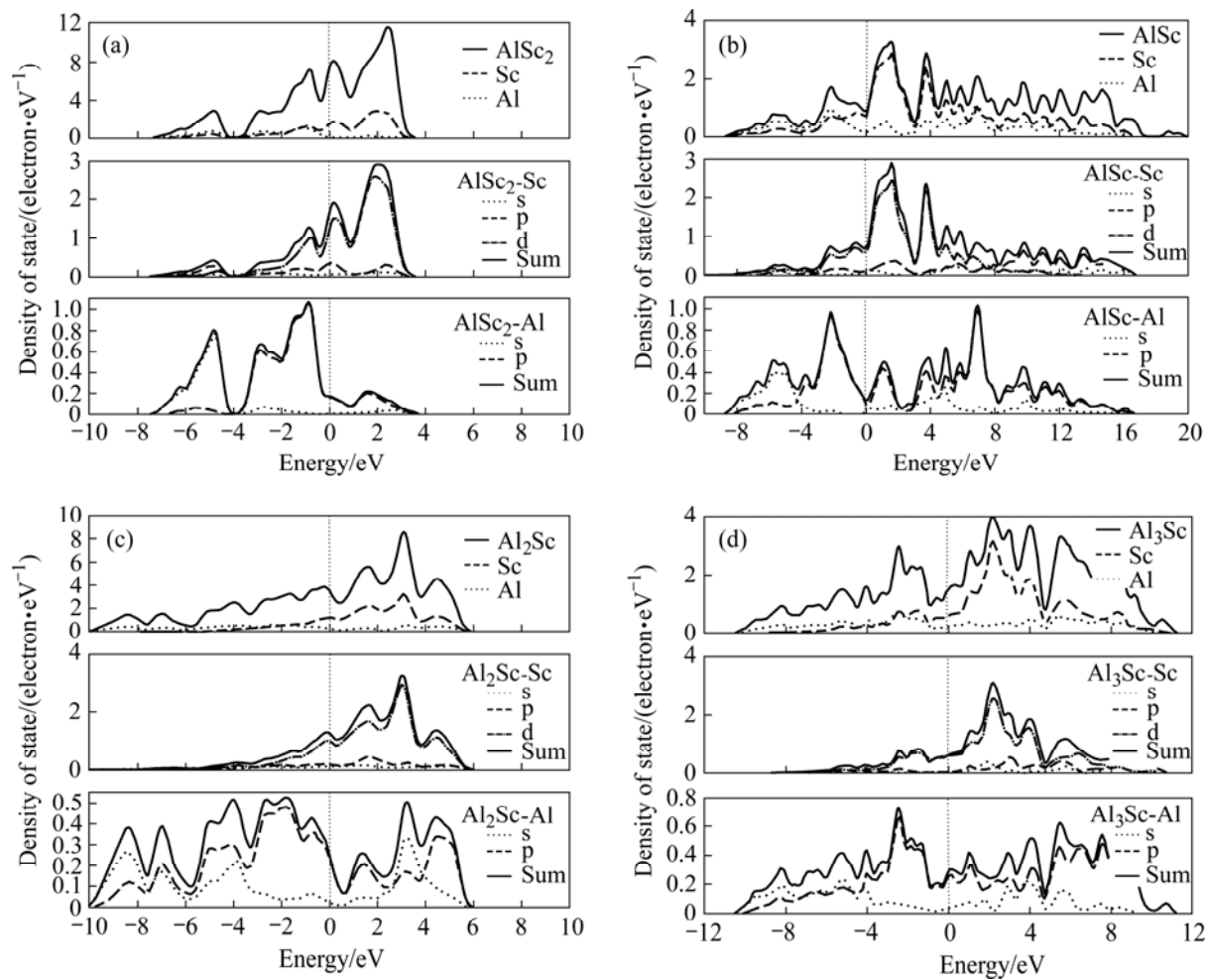


图 2 Al-Sc 金属间化合物的 TDOS 和 PDOS 图

Fig.2 TDOS and PDOS diagrams of Al-Sc intermetallics compounds: (a) AlSc₂; (b) AlSc; (c) Al₂Sc; (d) Al₃Sc

将费米面移动到带隙中而使其具有半导体性质。

AlSc 的总态密度和部分态密度如图 2(b)所示,可以看出其成键在费米能级以下区域与 AlSc_2 类似: 小于 -4.0 eV 区域的态密度主要由 Al 3s-Sc 3d 杂化, $-4.0 \sim 0$ eV 区域为 Al 3p-Sc 3d 杂化; 而在费米能级以上区域除了 Sc 自身成键外, 则出现了较为强烈的 Al 3p-Sc 3d 的杂化键。费米面位于带隙谷底, 其所在处电子密度较小, 由此可知 AlSc 晶体比较稳定。从图 2(c)可以发现, 随着 Al 量在各相中所占比例的增大, 体系中出现 Al—Al 共价键($-10 \sim -5$ eV), 费米面以上则仍是 Sc—Sc 键和部分的 Al—Sc 杂化键, 费米面位于带隙谷底, 且费米面处电子密度很小, 说明 Al_2Sc 局域稳定性很高, 且费米面两侧峰距较大, 表明 Al—Sc 作用较强。 Al_3Sc 与 Al_2Sc 成键非常类似, 而费米面在带隙谷底稍靠反键峰侧, 两侧尖峰间距(带隙)较大, 体现很强的共价性。值得注意的是, 其费

米能级附近的能带展宽比 Al_2Sc 明显, 由 16 eV(Al_2Sc) 增大为 20 eV(Al_3Sc), 表明其电子非局域(Non-local)程度增大, 共价性和原子轨道扩展性增强。

从成键峰的峰值和位置来看, AlSc_2 成键峰值(单位为 electron/eV)为 $7(-1$ eV)和 $3(-4.8$ eV), AlSc 为 $1.7(-2$ eV)和 $0.8(-5.5$ eV), Al_2Sc 为 $3.4(-1.6$ eV)、 $2.5(-4$ eV)、 $1.7(-6.9$ eV)和 $1.5(-8.4$ eV), Al_3Sc 为 $2.9(-2.5$ eV)、 $2.4(-1.5$ eV)、 $1.6(-4.1$ eV)、 $1.5(-5.3$ eV)和 $1(-8.3$ eV 和 -6.7 eV)。以上表明, AlSc_2 成键峰位于费米能级附近, 活性较大, 而 Al_2Sc 和 Al_3Sc 的成键峰位置相对其他两化合物向低能级区移动, 且在低能级区 Al_2Sc 成键电子数最多, Al_3Sc 次之。同时, 不难发现, Al_3Sc 和 Al_2Sc 的带隙均比 Al_2Sc 和 AlSc 的更宽。

计算得到的 4 种化合物的能带结构如图 3 所示。从图 3 可以更加清晰地看到: 4 个化合物导带(即在高对称点附近近似成开口向上的抛物线形状的能带)均

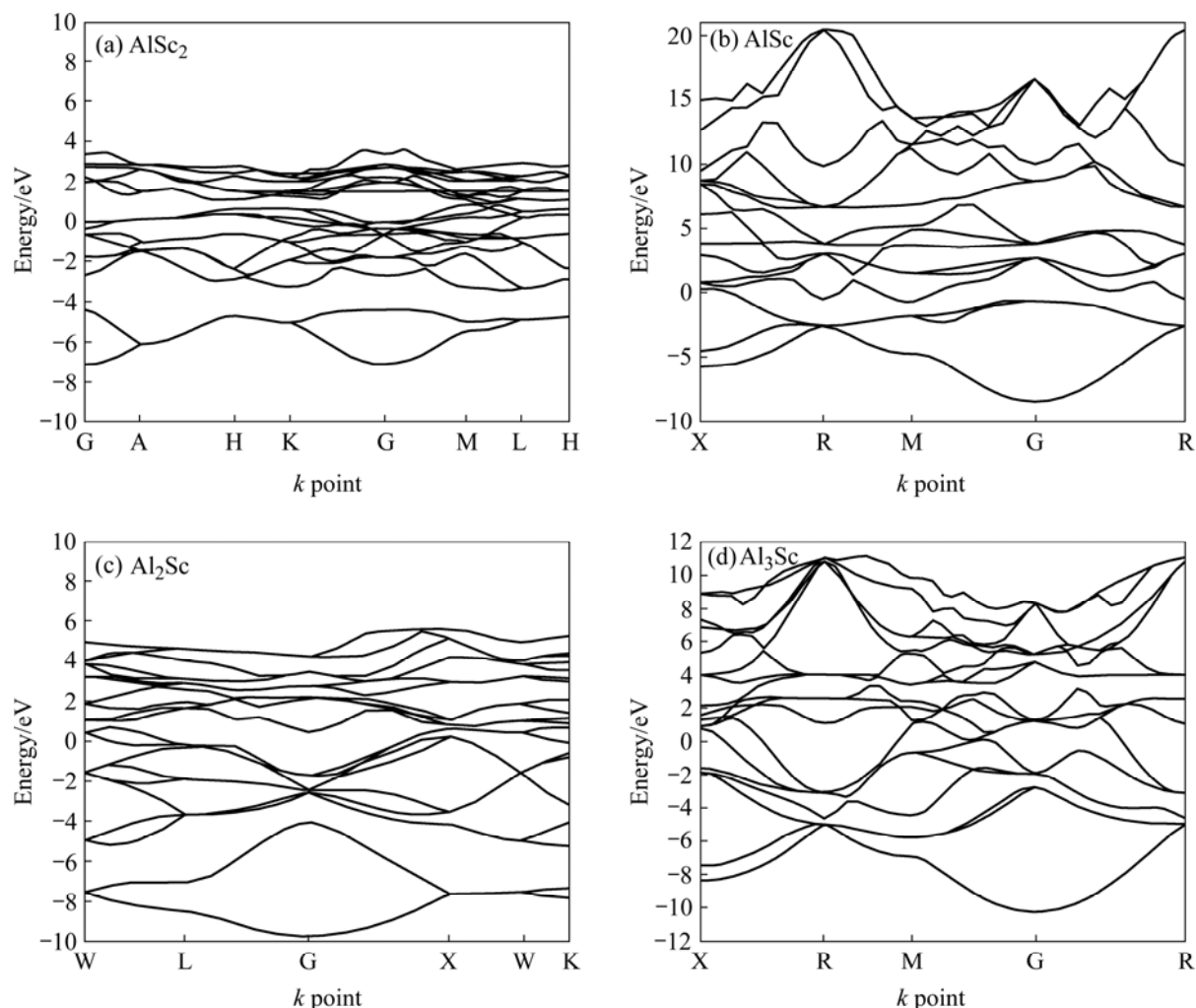


图 3 Al-Sc 金属间化合物的能带结构图

Fig.3 Band structures of Al-Sc intermetallics compounds: (a) AlSc_2 ; (b) AlSc; (c) Al_2Sc ; (d) Al_3Sc

与费米能级相交并且多次穿越,表明各相均为金属性体系;但 AlSc 和 Al₃Sc 在费米能级上、下两部分,即导带和价带处的能带均呈现明显的抛物线型,呈现类 sp 带特征,体现出较大的共价键杂化成分,即体系呈现较强的共价性。结合前面 DOS 的费米能隙对比分析有,Al₃Sc 的费米能隙比 AlSc 的更宽,表明 Al₃Sc 比 AlSc 更稳定。同时,从能带展宽来看,相对 AlSc₂, Al₂Sc 能带展宽较大,表明 Al₂Sc 的非局域程度较大。结合前面 DOS 的成键峰分析可知,Al₂Sc 和 Al₃Sc 体系费米能级以下较多的成键电子位于低能级区,表明两者在合金中是具有较高稳定性的相结构^[20]。

综上所述表明,Al₂Sc 和 Al₃Sc 在合金中具有较强的键合强度和共价性,其结构相对 AlSc 和 AlSc₂ 较为稳定,而 AlSc₂ 表现出较强的活性。

3 热力学公式及计算

3.1 生成焓与结合能的计算公式及结果

由热力学理论可知,对于 Al-Sc 金属间化合物,0 K 时的生成焓 H_0 为

$$H_0(\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x) = E_{\text{tot}}(\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x) - (1-x)E_{\text{solid}}(\text{Al}) - xE_{\text{solid}}(\text{Sc}) \quad (1)$$

由晶体生成定义可知,Al-Sc 化合物的结合能 E_{coh} 为

$$E_{\text{coh}}(\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x) = E_{\text{tot}}(\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x) - (1-x)E_{\text{atom}}(\text{Al}) - xE_{\text{atom}}(\text{Sc}) \quad (2)$$

式中: $E_{\text{tot}}(\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x)$ 为 Al_{1-x}Sc_x 金属间化合物在平衡晶格常量下每个原子的平均总能量; $E_{\text{solid}}(\text{Al})$ 和 $E_{\text{atom}}(\text{Al})$ 分别为 Al 在固态和自由状态(游离态)下平均每个原子的总能量; $E_{\text{solid}}(\text{Sc})$ 和 $E_{\text{atom}}(\text{Sc})$ 分别为 Sc 在固态和自由状态(游离态)下平均每个原子的总能量; x 为合金中 Sc 的摩尔分数。

计算得到的生成焓和结合能列于表 2。从表 2 可以发现,AlSc₂、AlSc 和 Al₃Sc 的 H_0 计算值与文献吻合很好,误差在 1 kJ/mol 左右,只有 Al₂Sc 与其他值存在较大偏差。由于生成焓的大小反映合金化的难易程度,Al₂Sc 生成焓最负,表明其合金化形成能力最强,即 Al₂Sc 最易形成,Al₃Sc 次之,AlSc₂ 最难形成且不稳定,这与关于态密度的分析结果一致。从结合

表 2 Al-Sc 金属间化合物的生成焓和结合能

Table 2 Formation enthalpy and cohesive energy of Al-Sc intermetallics compounds

Alloy	$H_0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		$E_{\text{coh}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	
	Present work	Literature	Present work	Literature
AlSc ₂	-35.93	-37.0 ^[12]	-449.62	-472.01 ^[21]
AlSc	-45.99	-46.0 ^[12] -44.19 ^[16]	-443.84	-465.35 ^[21]
Al ₂ Sc	-52.02	-47.09 ^[6] -60.7 ^[22]	-438.98	-454.16 ^[21] -403.9 ^[22]
Al ₃ Sc	-47.04	-47.87 ^[10]	-428.39	-440.55 ^[21]

能的数据也可看出,在 0 K 时稳定的是 Al₃Sc 和 Al₂Sc,不稳定的是 AlSc₂。

为了获得高温时 4 种晶体的热稳定性,还分析计算 Gibbs 自由能随温度变化的情况。自由能的计算基于第一性原理和德拜理论,当忽略电子熵时体系的 Gibbs 自由能表达式^[23]为

$$G(T) = H_0 + E_D(T) - TS_D(T) \quad (3)$$

式中: H_0 为 0 K 时的生成焓; E_D 和 S_D 分别为温度为 T 时的振动能和振动熵。根据德拜理论,振动能和振动熵可用德拜温度表示:

$$E_D(T) = 3k_B T D\left(\frac{\theta_d}{T}\right) + \frac{9}{8}k_B \theta_d \quad (4)$$

$$S_D(T) = 3k_B \left\{ \frac{4}{3} D\left(\frac{\theta_d}{T}\right) - \ln[1 - \exp(-\frac{\theta_d}{T})] \right\} \quad (5)$$

式中: $D = \frac{n}{x^n} \int_0^x \frac{t^3}{e^t - 1} dt$; n 为非负整数; θ_d 为德拜温度。

将式(4)和(5)代入式(3),得到 Gibbs 自由能表达式如下:

$$G(T) = H_0 + 3k_B T \ln[1 - \exp(-\frac{\theta_d}{T})] + \frac{9}{8}k_B \theta_d - k_B T D\left(\frac{\theta_d}{T}\right) \quad (6)$$

同时,对于德拜温度有:

$$\hbar\omega_D = k_B \theta_d \quad (7)$$

式中: $\hbar$ 和 k_B 分别为约化普朗克常数和玻尔兹曼常数; ω_D 为截止频率。

表 3 Al-Sc 金属间化合物的密度、体积、体弹模量和德拜温度

Table 3 Densities, volumes, bulk modulus and Debye temperatures of Al-Sc intermetallics compounds

Compound	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$V/\text{\AA}^3$	B/GPa		$\theta_{\text{d}}/\text{K}$	
			Present work	Literature	Present work	Literature
AlSc ₂	3.081	125.991	68.09	75 ^[10]	313.00	—
AlSc	3.177	37.598	79.07	79.92 ^[16]	344.64	326.0 ^[7]
				76 ^[10–11]		
Al ₂ Sc	3.128	105.032	94.80	94 ^[10]	389.49	595.3 ^[6]
						472.0 ^[25]
Al ₃ Sc	3.148	66.417	90.79	94 ^[10]	385.51	—
				93 ^[26]		
				92 ^[27]		

$$\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} v_p \tag{8}$$

式中： V 、 N 和 v_p 分别为原胞体积、原胞原子个数和德拜平均声速。

MORUZZI 等^[24]研究发现 v_p 可近似取 $0.617 \sqrt{\frac{B}{\rho}}$ 。其中 B 为体弹模量； ρ 为密度。则德拜温度可写为

$$\theta_d = \frac{\hbar}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} v_p = 0.617 \frac{\hbar}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{B}{\rho}} \tag{9}$$

联合式(6)和(9)，即可计算得到体弹模量、德拜温度，进而得到带温度参数的自由能 $G(T)$ 。计算得到的中间参数，体弹模量 B 和德拜温度见表 3 所列。

由表 3 可以看出，体弹模量和德拜温度的计算数据与已有试验数据吻合较好，仅 Al₂Sc 的德拜温度与文献[6]的有较大差别，这是因为文献[6]采用的晶格常数为 7.573 Å，比本研究采用的优化弛豫(7.490 Å)大，且其采用的投影缀加波方法在晶格波函数的描述上为全电子方法，即对电荷密度进行进一步的分解，将波函数由平面波部分、赝波函数、每个原子和赝原子轨道的展开多次叠加而成，因而其结果比本研究的超软赝势方法和文献[25]的数值大。

采用上述值计算得到各化合物在 100~1 500 K 的摩尔自由能数值，如图 4 所示。

由图 4 可看出，4 种晶体的 Gibbs 自由能都随温度升高而减小。由于高温时该 4 种化合物均已完全分解(Sc 的熔点为 1 539 ℃，Al 的熔点为 660 ℃)，因此，未画出 1 500 K 以上的自由能曲线。从图 4 还可看到，晶格振动对自由能的贡献随着温度升高而慢慢减小各

相之间的自由能差，但在已计算的温度范围内始终是 Al₂Sc 的自由能最小，AlSc₂ 最大，即随着温度的升高其结构稳定性都有所下降，但同一温度下始终是 Al₂Sc 最稳定，AlSc₂ 最不稳定。上述均符合有关前面态密度和能量计算分析的结论，并与文献[12]的结果一致。

值得注意的是，对于 AlSc 和 Al₃Sc 在 400 K 左右时(见图 4)，自由能曲线相交，表明低温反应时 AlSc 比 Al₃Sc 更易生成。Sc 在 Al 中的溶解度在 655 ℃时为 0.32%，在 527 ℃时为 0.07%，在室温下为零^[28]。由此可见，溶解度随温度的降低而急剧降低。尽管低温反应时，AlSc 比 Al₃Sc 更易生成，但由于实际低温时(400 K)，Sc 的溶解度低造成 Al 富余，且通过前面 DOS 分析可知，Al₃Sc 成键更为稳定，因此，得到的均为密度很高的 Al₃Sc 相。这可以用来解释试验观察到的情况与计算数据之间存在差别的原因。

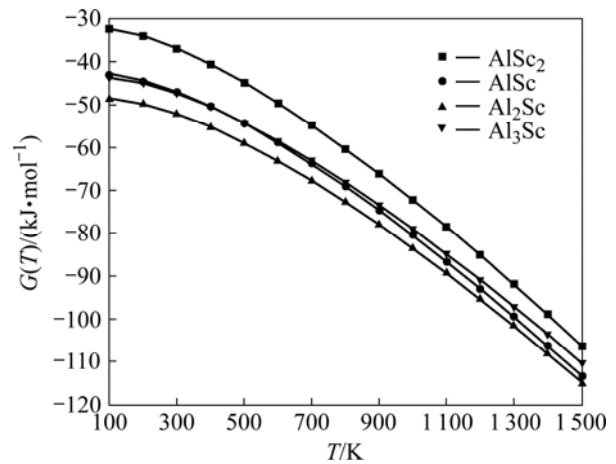


图 4 Al-Sc 金属间化合物的自由能—温度曲线图

Fig.4 Free energy—temperature curves of Al-Sc intermetallics compounds

4 结论

1) 在密度泛函理论的广义梯度近似下, 优化 Al-Sc 合金的 4 个稳定相的晶体结构, 各相成键在费米面以下以 Sc 3d-Al 3s、Sc 3d-Al 3p 杂化为主, 在费米面以上则主要是 Sc-Sc 成键; Al_2Sc 和 Al_3Sc 在低能级区成键较多, 且能带展宽程度大, 体系共价性较强, 而 AlSc 和 AlSc_2 在低能级区成键较少, 电子局域程度较大。

2) 计算得到的体弹模量、德拜温度、生成焓和结合能等与已有试验数据吻合较好。0 K 时, Al_2Sc 合金化的形成能力最强, AlSc_2 的最差; 随着温度的升高, 4 种晶体的稳定性都降低, 其中 Al_2Sc 结构稳定性最强, AlSc_2 的结构稳定性最差。AlSc 相比 Al_3Sc 在低温时(400 K 以下)理论上更易生成, 但由于 Sc 的低温溶解度几乎为零, 且 Al_3Sc 的成键比 AlSc 的稳定, 因此, 实际中往往是 Al_3Sc 析出相多于 AlSc 相。

REFERENCES

- [1] IMAMURA T. Current status and trend of applicable material technology for aerospace structure[J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 1999, 49(7): 302–305.
- [2] 杨少华, 邱竹贤, 张明杰. 铝钪合金的应用及生产[J]. 轻金属, 2006(4): 55–57.
YANG Shao-hua, QIU Zhu-xian, ZHANG Ming-jie. Application and production of Al-Sc alloy[J]. Light Metals, 2006(4): 55–57.
- [3] 肖代红, 巢宏, 陈康华, 黄伯云. 微量 Sc 对 AA7085 铝合金组织与性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(12): 2145–2150.
XIAO Dai-hong, CHAO Hong, CHEN Kang-hua, HUANG Bai-yun. Effect of minor Sc addition on microstructure and properties of AA7085 alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(12): 2145–2150.
- [4] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method[J]. Phys Rev B, 1994, 50(24): 17953–17979.
- [5] KRESSE G, JOUBERT J. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. Phys Rev B, 1999, 59: 1758–1775.
- [6] TAO Xiao-ma, OUYANG Yi-fang. Ab initio calculation of the total energy and elastic properties of Laves phase $\text{C}_{15}\text{Al}_2\text{RE}$ (RE = Sc, Y, La, Ce–Lu)[J]. Computational Materials Science, 2008, 44(2): 392–399.
- [7] TAO Xiao-ma, OUYANG Yi-fang, LIU Hua-shan, ZENG Fan-jing, FENG Yuan-ping, JIN Zhan-peng. Calculation of the thermodynamic properties of B2 AIRE (RE Sc, Y, La, Ce-Lu)[J]. Physica B, 2007, 399: 27–32.
- [8] LU Xiao-gang, WANG Yi. Calculation of the vibrational contribution to the Gibbs energy of formation for AlSc[J]. Calphad, 2002, 26(4): 555–561.
- [9] WANG Yi, CHEN Dong-quan, ZHANG Xin-wei. Calculated equation of state of Al, Cu, Ta, Mo, and W to 1 000 GPa[J]. Phys Rev Lett, 2000, 15(84): 3220–3223.
- [10] ASTA M, OZOLINS V. Structural, vibrational and thermodynamic properties of Al-Sc alloys and intermetallic compounds[J]. Phys Rev B, 2001, 64: 094104–14.
- [11] ASTA M, FOILES S M, QUONG A A. First-principles calculations of bulk and interfacial thermodynamic properties for fcc-based Al-Sc alloys[J]. Phys Rev B, 1998, 57: 11265–11275.
- [12] CACCIAMANI G, RIANI P, BORZONE G, PARODI N, SACCONI A, FERRO R, PISCH A, SCHMID-FETZER R. Thermodynamic measurements and assessment of the Al-Sc system[J]. Intermetallics, 1999, 7: 101–108.
- [13] JOHN P P, WANG Yue. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy[J]. Phys Rev B, 1992, 45: 13244–13249.
- [14] EYMOND S, PARTHÈ E, LESS-COMMON J. The Al-rich region in the Y-Ni-Al system: Microstructures and phase equilibria[J]. Met, 1969, 19: 441–448.
- [15] SCHUSTER J C, BAUER J, LESS-COMMON J. Phase equilibria in M-X-X' and M-Al-X ternary systems (M=transition metal; X, X' = B, C, N, Si) and the crystal chemistry of ternary compounds[J]. Met, 1985, 109: 345–350.
- [16] TAO Xiao-ma, OUYANG Yi-fang, JIN Zhan-peng. Ab initio calculations of mechanical and thermodynamic properties for the B2-based AIRE[J]. Computational Materials Science, 2007, 40(2): 226–233.
- [17] NGUYEN-MANH D, PETTIFOR D G. Electronic structure, phase stability and elastic moduli of AB transition metal aluminides[J]. Intermetallics, 1999, 7: 1095–1106.
- [18] CHEN Xing-qiu, WOLF W, PODLOUCKY R, ROGL P. Miedema's model revisited: The parameter ψ^* for Ti, Zr and Hf[J]. Intermetallics, 2004, 12: 59–64.
- [19] HARADA Y. Microstructure of Al_3Sc with ternary rare-earth additions[J]. Intermetallics, 2009, 17: 17–24.
- [20] NYLÉN J, GARCÍA F J, MOSEL B D, PTTGEN R, HÄUSSERMANN U. Structure relationships, phase stability and bonding of compounds PdSn_n ($n=2, 3, 4$)[J]. Solid State Sci, 2004, 6(1): 147–155.
- [21] 徐万东, 张瑞林, 余瑞靖. 过渡金属化合物晶体结合能计算[J]. 中国科学 A 辑, 1988(3): 323–331.

- XU Wan-dong, ZHANG Rui-lin, YU Rui-jing. The binding energy calculation of transition metal compounds[J]. Science in China: Serie A, 1988(3): 323–331.
- [22] LI Chong-he, JOO L H, WU Ping. Empirical correlation between melting temperature and cohesive energy of binary Laves phases[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2003, 64: 201–212.
- [23] 徐 慧. 凝聚态物理专题[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2009: 45–46.
- XU Hui. Topics of condensed matter physics[M]. Changsha: Central South University Press, 2009: 45–46.
- [24] MORUZZI V L, JANAK J F, SCHWARZ K. Calculated thermal properties of metals[J]. Physical Review B, 1988, 37: 790–798.
- [25] MAYER B, ANTON H, BOTT E, METHFESSEL M, STICHT J, HARRIS J, SCHMIDT P C. Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of laves phases[J]. Intermetallics, 2003, 11(1): 23–32.
- [26] XU Ji-hua, FREEMAN A J. Phase stability and electronic structure of ScAl_3 and ZrAl_3 and of Sc-stabilized cubic ZrAl_3 precipitates[J]. Phys Rev B, 1990, 41: 12553–12561.
- [27] HYLAND R W, STIFFLER R C. Determination of the elastic constants of polycrystalline Al_3Sc [J]. Scripta Metall Mater, 1991, 25(2): 473–477.
- [28] 张明杰, 李金丽, 梁家晓. 盐熔电解法生产 Al-Sc 合金[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2003, 24(4): 355–360.
- ZHANG Ming-jie, LI Jin-li, LIANG Jia-xiao. Preparation of Al-Sc alloys by molten salt electrolysis[J]. Journal of Northeastern University: Natural Science, 2003, 24(4): 355–360.
- (编辑 杨 华)