

L₁₂-Al₃Li 金属间化合物点缺陷浓度的第一原理计算

孙顺平¹, 李小平¹, 于 赞¹, 卢雅琳¹, 臧 冰², 易丹青², 江 勇²

(1. 江苏理工学院 材料工程学院, 常州 213001;

2. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 运用第一原理平面波赝势方法计算 L₁₂-Al₃Li 金属间化合物点缺陷的形成焓, 并结合 Wagner-Schottky 模型, 研究 L₁₂-Al₃Li 金属间化合物在 523、673、823 和 1 000 K 时点缺陷浓度与成分之间的关系。结果表明: 在这 4 个温度下, L₁₂-Al₃Li 金属间化合物中 Al 空位浓度最小, Li 空位浓度次之, Al 反位和 Li 反位的缺陷浓度较大。Al 反位和 Li 反位缺陷浓度在理想金属间化合物 Al₃Li 化学计量比成分处基本相同, 不过两种反位的缺陷浓度随着合金成分相对于化学计量比成分的偏离而变化显著, 在富 Al 端 Al 反位缺陷浓度较大, 在富 Li 端 Li 反位缺陷浓度较大。运用 Arrhenius 方程计算点缺陷的有效形成焓, 结果显示 Al 反位和 Li 反位的有效形成焓较小且基本相同, Li 空位次之, Al 空位最大。

关键词: Al₃Li 金属间化合物; 第一原理计算; 点缺陷浓度; 形成焓; Wagner-Schottky 模型

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

First-principle calculation of point defects concentration in L₁₂-Al₃Li intermetallic

SUN Shun-ping¹, LI Xiao-ping¹, YU Yun¹, LU Ya-lin¹, ZANG Bing², YI Dan-qing², JIANG Yong²

(1. School of Materials Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China;

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

Abstract: Based on the first-principle pseudopotential plane-wave method, the formation enthalpies of point defects for L₁₂-Al₃Li intermetallic were calculated. Combining with Wagner-Schottky model, the point defect concentrations in L₁₂-Al₃Li at 523, 673, 823 and 1 000 K as function of composition were also investigated. The results show that the point defect concentrations at these investigated temperatures from small to big in sequence are Al vacancy, Li vacancy, Al anti-site and Li anti-site. The point defect concentrations of Al anti-site are similar to those of Li anti-site in stoichiometric L₁₂-Al₃Li composition. However, the point defect concentrations of Al anti-site and Li anti-site change evidently when the alloy composition is deviated from the stoichiometric L₁₂-Al₃Li composition, resulting in mainly Al anti-site in rich-Al alloy and mostly Li anti-site in rich-Li alloy. Using Arrhenius equation, the effective formation enthalpies of point defects for L₁₂-Al₃Li were calculated. It is found that the effective formation enthalpies from big to small in sequence are Al vacancy, Li vacancy, Al anti-site and Li anti-site.

Key words: Al₃Li intermetallic; first-principle calculation; point defects density; formation enthalpy; Wagner-Schottky model

在对金属间化合物基本性质的研究中, 人们发现点缺陷的存在对金属间化合物的物理和力学性能有着

重要影响^[1-2], 甚至可导致金属间化合物由本征塑性向脆性转变^[2], 因而金属间化合物的点缺陷行为受到物

理学家和材料科学工作者的广泛关注。在点缺陷相关问题的研究中, 点缺陷浓度的实验研究开展起来较为困难, 因而理论研究显得十分必要。FU 和 ZOU^[3]首先给出了空位、反位及合金元素等点缺陷在金属间化合物中的浓度计算公式, 并研究了合金元素在 FeAl 和 NiAl 的占位情况。HAGEN 和 FINNIS^[4]详细推导了金属间化合物中点缺陷浓度及化学势的计算方法, 并给出了 NiAl 点缺陷浓度与温度及成分之间的关系。JIANG 等^[5-8]前人的基础上, 通过第一原理计算方法对 B2-PdIn 、 $\text{Li}_2\text{-Ni}_3\text{Al}$ 、 C15-NbCr_2 和 $\text{Li}_0\text{-TiAl}$ 等金属间化合物的点缺陷浓度进行了一系列的研究工作, 取得了很多有意义的结果。COLINET 和 TEDENAC^[9]研究 $\text{D8}_8\text{-Si}_3\text{Ti}_5$ 金属间化合物中的点缺陷浓度及化学势。

铝锂合金是一种重要的时效强化铝合金, 在航空航天领域有着重要的应用。在 Al-Li 合金中, 通过采用合适的热处理工艺可以析出与铝基体共格的 Li_2 型 Al_3Li , 该相为立方结构, 与基体晶格错配小, 且细小、均匀、弥散分布于铝基体中, 能有效改善铝合金的强度和高温抗蠕变性能。铝锂合金的合金化与微观组织演化行为^[10-11]受到人们的高度重视, 成为当前研究的热点之一。TERRONES 和 MONTEIRO^[12]在研究 2090 铝合金(Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金)时发现, 该合金在时效过程中析出了由两相和三相组成的复合析出物(包括 $\delta'(\text{Al}_3\text{Li})/\text{Tl}(\text{Al}_2\text{CuLi})$ 二相析出物及 $\delta'/\beta'(\text{Al}_3\text{Zr})/\text{Tl}$ 、 $\delta'/\beta'/\theta'(\text{Al}_2\text{Cu})$ 三相析出物), 提出板状的 Tl 和 θ' 相可作为 δ' 以及 δ'/β' 球状析出相的异质形核质点是形成复合析出物的重要原因。复合析出物的出现引起了人们的广泛关注^[13-15], KRUG 等^[16]和 MAO 等^[17]通过第一原理计算方法对于复合析出物的形成与强化机理进行了深入的理论分析, 指出复合析出物的形成与两析出相之间的相界面特征以及析出相(Al_3Li 等)的点缺陷行为有重要联系。

尽管人们对铝锂合金的组织、性能和工艺方面已开展了大量的研究工作^[10-17], 但有关 Al_3Li 金属间化合物点缺陷浓度的相关报道还很少。孙立岩等^[18]运用微观相场理论研究了 Al_3Li 金属间化合物中两种反位缺陷浓度随温度和成分的变化规律, 给出了一些初步的结果。WOODWARD 等^[19]研究了与 Al_3Li 性质相近的 $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Sc}$ 金属间化合物的点缺陷浓度。本文作者通过第一原理计算了 $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$ 金属间化合物点缺陷的形成焓, 在此基础上结合 Wagner-Schottky 模型研究了 $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$ 金属间化合物在 523、673、823 和 1 000 K 这 4 个温度下点缺陷浓度与成分之间的关系, 并探讨 $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$ 金属间化合物主要的点缺陷存在形式。

1 计算方法

所有的第一原理计算均采用 VASP (Vienna Ab-initio simulation package) 总能计算程序软件包^[20]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 Li 交换关联势采用局部密度近似 (LDA-CA^[21]) 和广义梯度近似 (GGA-PW91^[22] 和 GGA-PBE^[23])。选择投影缀加平面波赝势(PAW)^[24]来精确描述电子—离子之间的相互作用, 对于 Al、Li 元素分别将 Al 2s2p 和 Li 1s2s 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^[25]方法($18 \times 18 \times 18$)来划分。采用 BLOCHL^[26]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、Li 及 Al_3Li 超原胞能量的动能截断点均选取为 350.0 eV。

在运用第一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, CHETTY 等^[27]指出即使是建立一个很大的超原胞(如 $4 \times 4 \times 4$)但若仅采用一个 K 点的做法, 其计算结果也是不可接受的, 因而超晶胞模型的大小和倒易空间网格的划分应合理取值。为此, 本文作者在计算空位缺陷结构时, 构建了一个 $2 \times 3 \times 3$ 超原胞, 倒易空间网格的划分为 $9 \times 6 \times 6$ 。 $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$ 金属间化合物及其各种缺陷的结构示意图如图 1 所示。采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)方法^[28]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^[29]混合算法来计算, 体系总能量的收敛取值为 5.0×10^{-6} eV/atom, 每个原子上的力低于 0.1 eV/nm, 公差偏移小于 5×10^{-5} nm, 应力偏差低于 0.02 GPa。

2 计算结果与讨论

2.1 Al、Li 及 Al_3Li 金属间化合物的基本物性

首先计算 $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$ 金属间化合物中两组元 Al、Li 纯元素的基本性质, 计算结果见表 1。从表 1 中可以看到计算的 Al 和 Li 元素的晶格常数与实验值符合

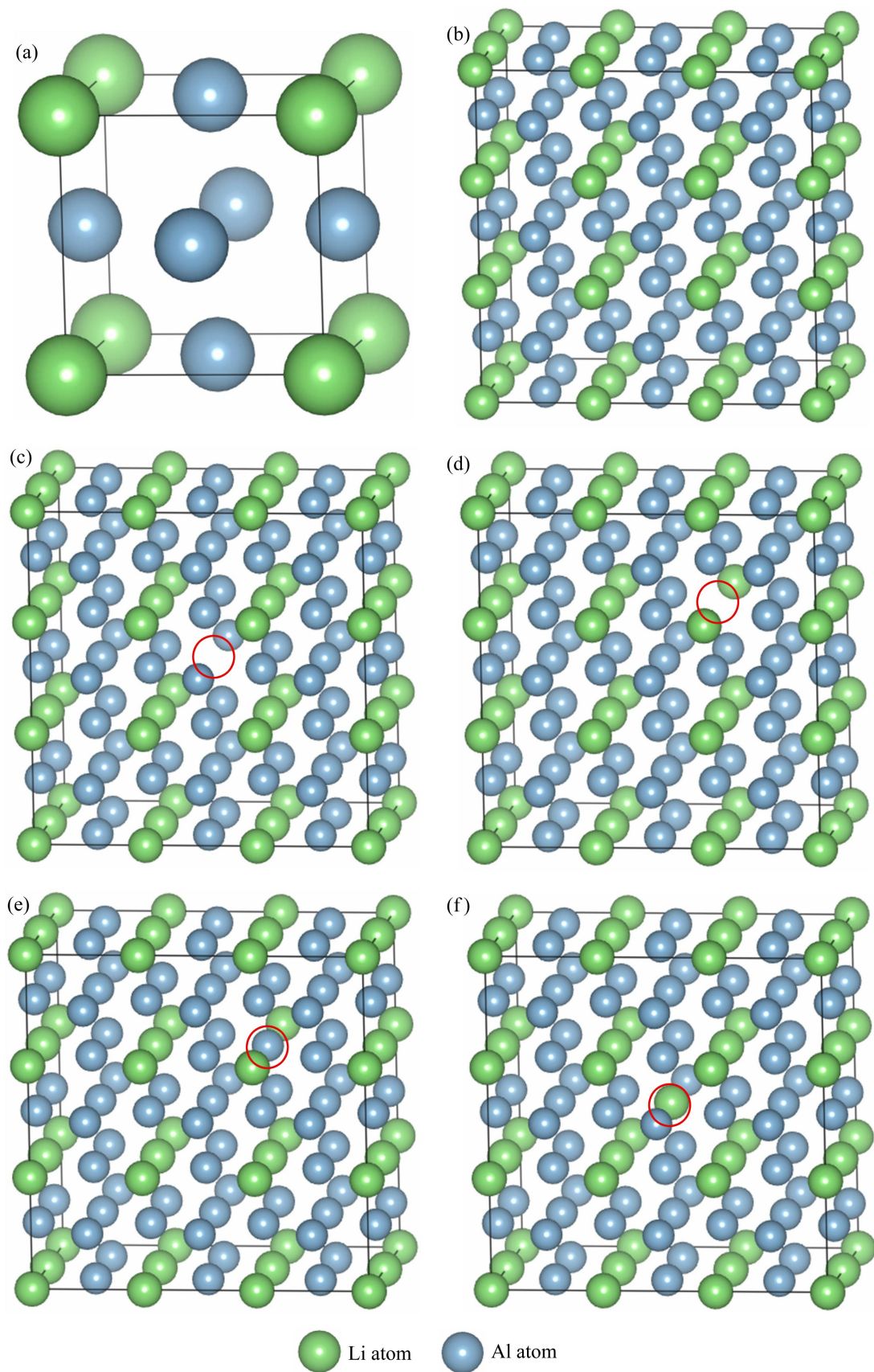


图 1 $L_{12}-Al_3Li$ 金属间化合物点缺陷结构计算模型

Fig. 1 Calculation models of point defect structures of $L_{12}-Al_3Li$ intermetallic: (a) Crystal model of $L_{12}-Al_3Li$; (b) Perfect super crystal; (c) Al vacancy; (d) Li vacancy; (e) Al anti-site; (f) Li anti-site

表 1 Al、Li 和 Al_3Li 的第一原理计算值和实验值**Table 1** First-principles (LDA, GGA and PBE) calculated results and experimental data of Al, Li and Al_3Li

Element	Exchange correlation	Ground state ¹⁾ energy/(eV·atom ⁻¹)	Lattice constant ^{1)/Å}	Bulk modulus ^{1)/GPa}	Lattice constant ^{2)/Å}	Bulk modulus ^{2)/GPa}
Al	CA	-4.192	$a=3.9854$	72.3		
	PW91	-3.696	$a=4.0480$	72.3	$a=4.0495$	76 ^[30]
	PBE	-3.742	$a=4.0445$	73.0		
Li	CA	-2.043	$a=3.362$	15.3		
	PW91	-1.897	$a=3.438$	13.7	$a=3.509$	11 ^[30]
	PBE	-1.903	$a=3.437$	13.9		
Al_3Li	CA	-15.062	$a=3.965$	70.0		
	PW91	-13.436	$a=4.033$	62.4	$a=4.01$	66.0 ^[31]
	PBE	-13.527	$a=4.027$	64.2	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	68.934 ^[32]

1) Calculated; 2) Experimental.

的很好, 预测精度令人满意。

在纯元素的计算之后, 又对 $L1_2-Al_3Li$ 金属间化合物进行计算, 其计算结果也列于表 1 中。从表 1 可以看到, 计算的 Al_3Li 金属间化合物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, 预测精度较好。特别是 PBE 赝势, 计算结果与实验值符合得很好, 因而在后续的缺陷形成焓计算过程中, 只采用 GGA-PBE 赝势进行计算。

2.2 Al_3Li 金属间化合物的点缺陷形成焓

在研究 $L1_2-Al_3Li$ 金属间化合物的点缺陷浓度时, 必须假设金属间化合物中的点缺陷是足够稀少的, 这样就可以使用 Wagner-Schottky 模型^[33]去研究点缺陷浓度与温度和合金成分之间的关系。

值得注意的是, 在描述某种点缺陷的浓度时采用的是原子浓度的形式。质点 i (原子或者空位) 在 α 亚点阵位置的原子浓度可定义为

$$x_{i_\alpha} = \frac{n_{i_\alpha}}{n_{\text{atom}}} \quad (1)$$

式中: n_{atom} 为体系中原子的总数, n_{i_α} 为质点 i (原子或者空位) 占据 α 亚点阵位置的原子数目。在 Al_3Li 金属间化合物中, 质点 i 为 $\{Al, Li, V_\alpha\}$, 而亚点阵 α 为 $\{Al, Li\}$, 其中 V_α 表示空位。

通过 Wagner-Schottky 模型, $L1_2-Al_3Li$ 的形成焓与其点缺陷浓度成正比, 即

$$\Delta H = \Delta H_{Al_3Li} + \sum_d H_d x_d \quad (2)$$

式中: ΔH_{Al_3Li} 是完全有序且符合化学计量比 $L1_2-Al_3Li$ 金属间化合物的形成焓, x_d 为 d 型点缺陷的原子浓度, Al_3Li 金属间化合物中的 d 型点缺陷为 $\{V_{\alpha_{Al}}, V_{\alpha_{Li}}, Al_{Li}, Li_{Al}\}$, H_d 为单个 d 型点缺陷在 $L1_2-Al_3Li$ 金属间化合物中的形成焓。

因此, 形成焓都可以通过第一原理计算得到。 Al_xLi_y 金属间化合物的形成焓计算公式如下:

$$\Delta H_{Al_xLi_y} = \frac{1}{x+y} (E_{Al_xLi_y} - xE_{Al} - yE_{Li}) \quad (3)$$

式中: $\Delta H_{Al_xLi_y}$ 为合金 Al_xLi_y 的形成焓, E_{Al} 和 E_{Li} 为纯金属 Al 和 Li 平均每个原子的能量, $E_{Al_xLi_y}$ 为合金 Al_xLi_y 晶胞的能量, x 和 y 分别为元素 Al 和 Li 在合金 Al_xLi_y 晶胞中的原子数目。

特别的, 对于 $L1_2-Al_3Li$ 金属间化合物的形成焓, 其计算公式即为

$$\Delta H_{Al_3Li} = \frac{1}{4} (E_{Al_3Li} - 3E_{Al} - E_{Li}) \quad (4)$$

这里 E_{Al_3Li} 为 $L1_2-Al_3Li$ 金属间化合物晶胞的能量。

利用式(3)和(4), 包含点缺陷 ($V_{\alpha_{Al}}$ 、 $V_{\alpha_{Li}}$ 、 Al_{Li} 、 Li_{Al}) 的 $L1_2-Al_3Li$ 金属间化合物形成焓的第一原理预测结果见图 2。空位和反位缺陷的存在会导致化学成分相对于 $L1_2-Al_3Li$ 金属间化合物完全有序结构的化学计量比产生微小的偏离。根据热力学常识, 形成焓较低的状态是相对稳定的状态。从图 2 中可以看出, 包含点缺陷 ($V_{\alpha_{Al}}$ 、 $V_{\alpha_{Li}}$ 、 Al_{Li} 、 Li_{Al}) 的 $L1_2-Al_3Li$ 金属间化合物的形成焓均为负值, 且 $AlLi$ (反位) 合金形成焓的绝对值更大, 这暗示着反位缺陷 (Al 反位缺陷和

Li 反位缺陷)可能是 $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$ 金属间化合物中相对稳定的缺陷形式。图 2 中也给出了 SLUITER 等^[31]和 DAS 等^[32]测量的 Al_3Li 金属间化合物形成焓的实验值, 从图 2 可以看出第一原理计算值与实验值符合的很好, 误差小于 2.5 kJ/mol。

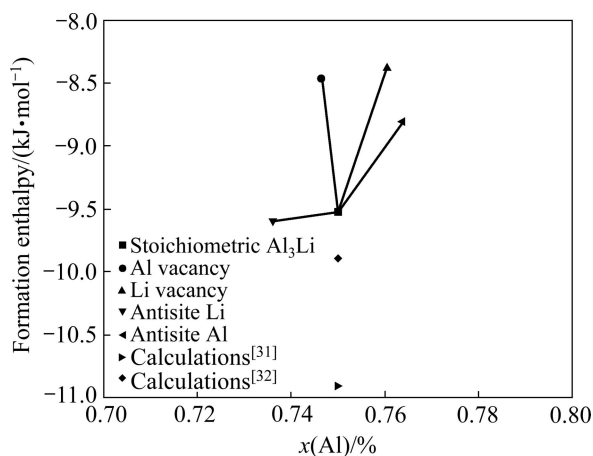


图 2 $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$ 形成焓与成分之间的关系

Fig. 2 Formation enthalpy of $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$ as function of composition

根据 Wagner-Schottky 模型, 结合式(2), 可得到 d 型点缺陷 (V_{Al} 、 V_{Li} 、 Al_{Li} 、 Li_{Al}) 的形成焓计算公式如下:

$$H_d = \frac{\partial \Delta H}{\partial x_d} \approx \frac{\Delta H_d - \Delta H_{\text{Al}_3\text{Li}}}{x_d} \quad (5)$$

运用式(5), $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$ 金属间化合物空位形成焓和反位缺陷形成焓的计算结果见表 2。

表 2 $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$ 金属间化合物空位形成焓和反位缺陷形成焓的第一原理计算值

Table 2 Formation enthalpy of vacancies and anti-sites in $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$ system calculated by ab-initio calculation method

Intermetallic	Formation enthalpy of vacancy/ (eV·atom ⁻¹)		Formation enthalpy of anti-site/ (eV·atom ⁻¹)	
	$H_{V_{\text{Al}}}$	$H_{V_{\text{Li}}}$	$H_{\text{Al}_{\text{Li}}}$	$H_{\text{Li}_{\text{Al}}}$
Al_3Li	0.778	0.837	0.530	-0.055

从表 2 可以看出, 第一原理计算得出的 Al_3Li 金属间化合物中 Al、Li 空位形成焓较为接近, 这意味着在 Al_3Li 金属间化合物中 Al 空位和 Li 空位可能易于共同存在; 而 Al 反位缺陷的形成焓都要高于 Li 反位缺陷形成焓, Li 反位缺陷形成焓的计算值甚至为负值, 这表明在 Al_3Li 金属间化合物中 Li 反位缺陷可能更易

形成。

偏离 Al_3Li 理想化学计量比的富 Al 金属间化合物可能出现的结构缺陷为 Al 反位缺陷和 Li 空位, Al_3Li 中 Al 反位缺陷的形成焓低于 Li 空位形成焓, 这暗示着富 Al 的 Al_3Li 金属间化合物可能出现 Al 反位缺陷。而对于偏离 Al_3Li 理想化学计量比的富 Li 金属间化合物可能出现的结构缺陷为 Li 反位缺陷和 Al 空位, Li 反位缺陷的形成焓小于 Al 空位形成焓, 意味着富 Li 金属间化合物的结构缺陷为 Li 反位缺陷。总之, 在偏离 Al_3Li 理想化学计量比的金属间化合物中, 反位缺陷形成的可能性较大, 富 Al 或者富 Li 的金属间化合物易于形成 Al 或 Li 反位缺陷, 这当然只是从缺陷形成焓出发的一种简单判断。

2.3 Al_3Li 金属间化合物点缺陷浓度

点缺陷浓度与温度有着重要的关系, 因而计算 Al_3Li 金属间化合物点缺陷浓度时需要考虑温度的效应, 重视熵对系统的影响。在此, 忽视振动熵的作用, 仅考虑组态熵的效应。组态熵可以通过平均场近似确定为

$$S = k_B(1 + x_{V_{\text{Al}}} + x_{V_{\text{Li}}}) \cdot \left[\frac{3}{4} \ln 3 + \ln \left(\frac{1 + x_{V_{\text{Al}}} + x_{V_{\text{Li}}}}{4} \right) \right] - k_B \sum_{\alpha} \sum_i x_{i_{\alpha}} \ln x_{i_{\alpha}} \quad (6)$$

式中: k_B 为波尔兹曼常数。

系统的吉布斯自由能最小时即为稳定态, 对应的点缺陷浓度即为点缺陷的平衡浓度, 可通过 $\min(\Delta G) = \min(\Delta H - T\Delta S)$ 求得, 化简后可得到一个求点缺陷平衡浓度的非线性方程组, 如下

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{4x_{V_{\text{Al}}}x_{\text{Li}_{\text{Al}}}}{x_{V_{\text{Al}}}(1 - 4x_{\text{Al}_{\text{Li}}} - 3x_{V_{\text{Al}}} + x_{V_{\text{Al}}})} = \exp\left(-\frac{H_{\text{Li}_{\text{Al}}} - H_{V_{\text{Al}}} + H_{V_{\text{Li}}}}{k_B T}\right) \\ & \frac{4x_{V_{\text{Al}}}x_{\text{Al}_{\text{Li}}}}{x_{V_{\text{Li}}}(3 - 4x_{\text{Li}_{\text{Al}}} + 3x_{V_{\text{Al}}} - x_{V_{\text{Al}}})} = \exp\left(-\frac{H_{\text{Al}_{\text{Li}}} + H_{V_{\text{Al}}} - H_{V_{\text{Li}}}}{k_B T}\right) \\ & \frac{256x_{V_{\text{Li}}}x_{V_{\text{Al}}}^3}{27(1 + x_{V_{\text{Li}}} + x_{V_{\text{Al}}})^4} = \exp\left(-\frac{H_{V_{\text{Li}}} + 3H_{V_{\text{Al}}}}{k_B T}\right) \\ & x_{\text{Al}_{\text{Li}}} - x_{\text{Li}_{\text{Al}}} + \frac{3 + 3x_{V_{\text{Li}}} - x_{V_{\text{Al}}}}{4} = x_{\text{Al}} \end{aligned} \right. \quad (7)$$

利用式(7)可以得到 $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$ 金属间化合物的点缺陷浓度与温度及成分之间的关系, 如图 3 所示。

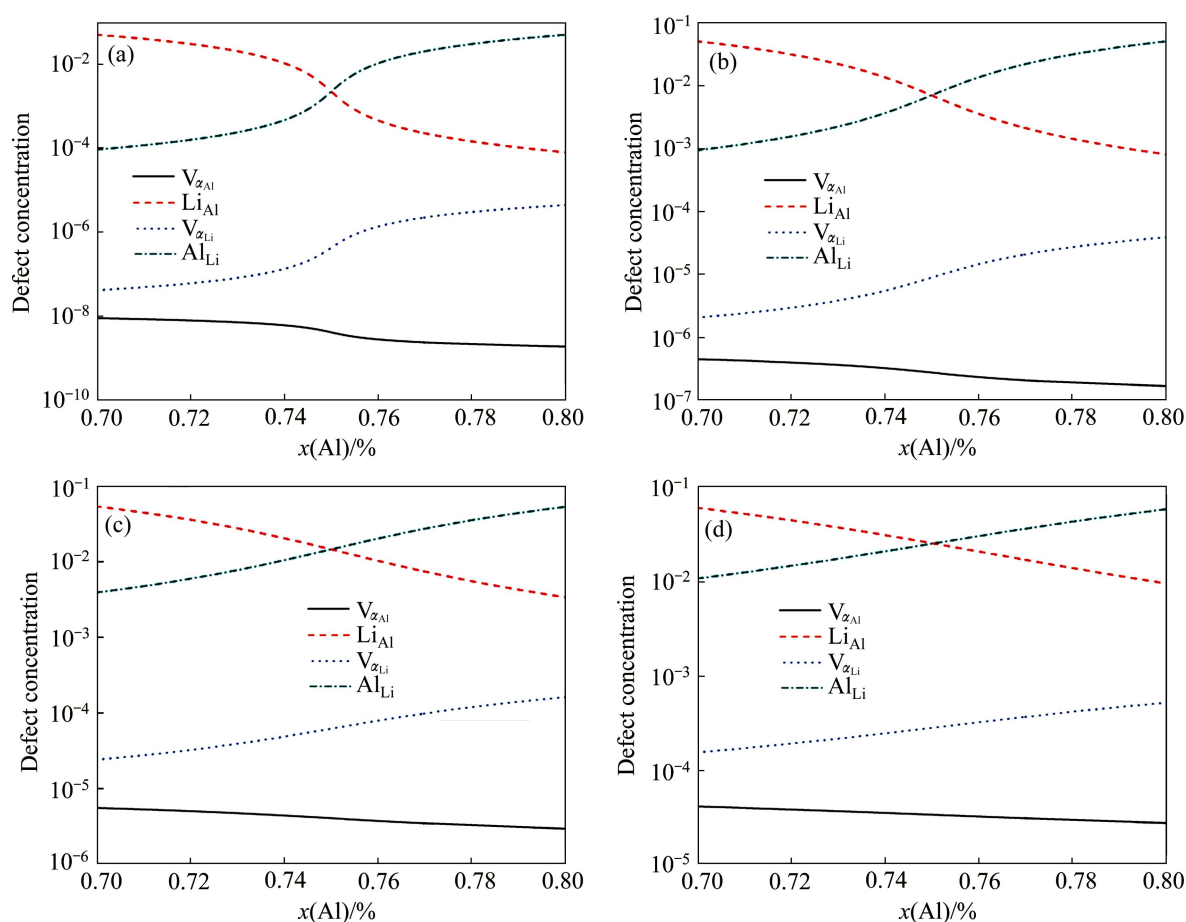


图 3 $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$ 金属间化合物不同温度下点缺陷浓度与成分之间的关系

Fig. 3 Point defect concentrations in $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$ at different temperatures as function of composition: (a) 523 K; (b) 673 K; (c) 823 K; (d) 1000 K

从图 3 可以看到, $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$ 金属间化合物在 523、673、823 和 1000 K 这 4 个温度下, Al 空位浓度最小, Li 空位浓度次之, Al 反位和 Li 反位的缺陷浓度较大。图 3 也显示出在不同温度下点缺陷浓度随合金成分的变化规律基本一致。在 Al_3Li 理想化学计量比成分处, Al 反位和 Li 反位的缺陷浓度基本相同, 不过两种反位的缺陷浓度随着合金成分相对于化学计量比成分的偏离而有所变化, 在富 Al 端 Al 反位缺陷浓度较大, 在富 Li 端 Li 反位缺陷浓度较大, 这一结论与 2.2 节中得到的缺陷形成焓的推论一致。而 Al 空位浓度随着合金成分中 Al 含量的增加而略有减小, Li 空位浓度随着 Al 含量的增加而略为增大。值得注意的是, 不同温度时点缺陷浓度的数值相差较大, 温度越高, 点缺陷浓度越大。合金成分的变化对点缺陷浓度的影响远不及温度对点缺陷浓度的影响大, 这一计算结果也与文献[18]的观点一致。为了进一步研究点缺陷浓度与温度之间的关系, 给出了符合化学计量比的 $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$

金属间化合物点缺陷浓度随温度变化的曲线, 如图 4 所示。

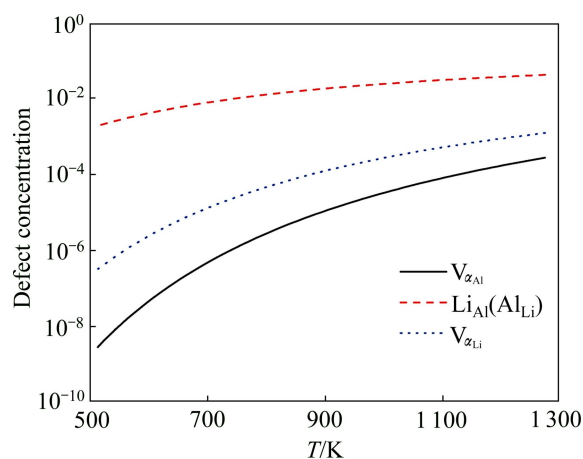


图 4 符合化学计量比的 $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$ 金属间化合物点缺陷浓度与温度之间的关系

Fig. 4 Point defect concentrations in stoichiometric $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$ as function of temperature

从图 4 可以看出,在不同温度下符合化学计量比的 $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$ 金属间化合物 Al 反位和 Li 反位的缺陷浓度曲线重合,这表示两种反位的缺陷浓度几乎一致。图 4 也显示出符合化学计量比的 $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$ 金属间化合物的点缺陷浓度与温度之间成曲线关系。

2.4 Al_3Li 金属间化合物点缺陷的有效形成焓

事实上,点缺陷浓度与温度之间应为指数关系,因为金属间化合物的点缺陷浓度与温度之间符合 Arrhenius 方程。Arrhenius 方程如下

$$n = A \exp \frac{-Q}{RT} \quad (8)$$

式中: n 为点缺陷浓度; A 为平衡常数; Q 为点缺陷形成激活能; R 为摩尔气体常数; T 为热力学温度。

对式(8)进行化简可得到

$$\lg n = \lg A - \frac{Q}{RT} \times \lg 2.718 \quad (9)$$

从式(9)中可以看出, $\lg n$ 与 $1/T$ 成线性关系,则与 T 成近反比例关系。当采用点缺陷浓度的对数为纵坐标,温度 T 为横坐标时(图 4),所得曲线应表现为低温时点缺陷浓度增长较快,随着温度的升高点缺陷浓度增长较慢,这显然跟曲线的导数变化规律是一致的。

如果对图 4 进行相应处理,以 T^{-1} 为横坐标可得到符合化学计量比的 $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$ 点缺陷浓度与温度的倒数($1/T$)之间的线性关系,结果如图 5 所示。

通过拟合各直线的斜率可以得到符合化学计量比的 $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$ 金属间化合物中 d 型点缺陷($V_{\alpha_{\text{Al}}}$,

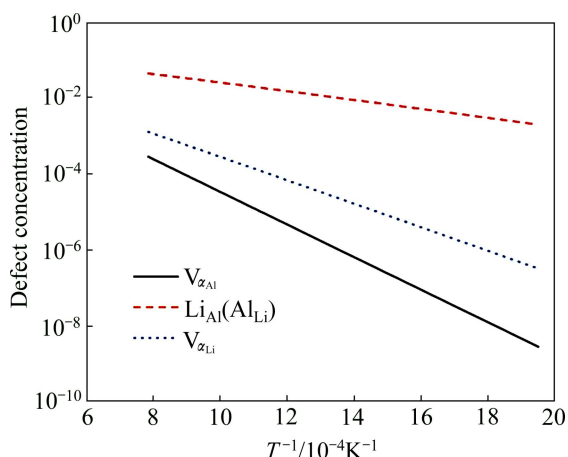


图 5 符合化学计量比的 $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$ 金属间化合物点缺陷浓度与 T^{-1} 之间的关系

Fig. 5 Point defect concentrations in stoichiometric $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$ as function of T^{-1}

$V_{\alpha_{\text{Li}}}$ 、 Al_{Li} 、 Li_{Al})的有效形成焓,其计算公式如下

$$\tilde{H}_d = -k_B \frac{\partial \ln x_d}{\partial (1/T)} \quad (10)$$

通过式(10),计算符合化学计量比的 $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$ 金属间化合物空位和反位缺陷的有效形成焓,计算结果列于表 3。

表 3 $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$ 金属间化合物空位和反位缺陷的有效形成焓

Table 3 Effective formation enthalpy of vacancies and anti-sites in $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$

Intermetallic	Effective formation enthalpy of vacancy/ (eV·atom ⁻¹)		Effective formation enthalpy of anti-site/ (eV·atom ⁻¹)	
	$V_{\alpha_{\text{Al}}}$	$V_{\alpha_{\text{Li}}}$	Al_{Li}	Li_{Al}
Al_3Li	0.853	0.613	0.228	0.229

从表 3 中可以看到, $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$ 金属间化合物中 Al 反位和 Li 反位的有效形成焓较小且基本相同, Li 空位次之, Al 空位最大。值得注意的是,表 3 中列出的空位和反位缺陷的有效形成焓是通过 Arrhenius 方程(式(10))获得的,在本质上为一种表观激活能,因而其结果有别于表 2 中通过 Wagner-Schottky 模型所得的形成焓(式(5)),后者显然会受到第一原理计算过程中纯元素参考态的影响。表 3 中的缺陷有效形成焓可以与实验值进行直接对比,不过目前相关的文献报道还很少,因而还有待于进一步的实验验证。

3 结论

1) 运用第一原理平面波赝势法并结合 Wanger-Schottky 模型计算可得, $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$ 金属间化合物在 523、673、823 和 1 000 K 这 4 个温度下, Al 空位浓度最小, Li 空位浓度次之, Al 反位和 Li 反位的缺陷浓度较大。不同温度时,点缺陷浓度的数值相差较大,温度越高,点缺陷浓度越大。

2) Al 反位和 Li 反位缺陷浓度在理想金属间化合物 Al_3Li 化学计量比成分处基本相同,不过两种反位的缺陷浓度随着合金成分相对于化学计量比成分的偏离而有所变化,在富 Al 端 Al 反位缺陷浓度较大,在富 Li 端 Li 反位缺陷浓度较大。

3) 运用 Arrhenius 方程计算可得 $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Li}$ 金属间化合物中 Al 反位和 Li 反位的有效形成焓较小且基本

相同, Li 空位次之, Al 空位最大。

REFERENCES

- [1] 吴杰, 崔洪芝, 迟静, 姚树玉, 韩福生. B2 Fe-Al 合金有序化过程中的内耗峰[J]. 金属学报, 2009, 45(4): 396–399.
WU Jie, CUI Hong-zhi, CHI Jing, YAO Shu-yu, HAN Fu-sheng. Internal friction peak in B2 Fe-Al alloys during ordering process[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 45(4): 396–399.
- [2] 陈律, 彭平, 李贵发, 刘金水, 韩绍昌. B2-RuAl 点缺陷结构的第一原理计算[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(7): 1065–1070.
CHEN Lü, PENG Ping, LI Gui-fa, LIU Jin-shui, HAN Shao-chang. First-principle calculation of point defective structures of B2-RuAl intermetallic compound[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(7): 1065–1070.
- [3] FU C L, ZOU J. Site preference of ternary alloying additions in FeAl and NiAl by first-principles calculations[J]. Acta Materialia, 1996, 44(4): 1471–1478.
- [4] HAGEN M, FINNIS M W. Point defects and chemical potentials in ordered alloys[J]. Philosophical Magazine A, 1998, 77(2): 447–464.
- [5] JIANG C, CHEN L Q, LIU Z K. First-principles study of constitutional and thermal point defects in B2 PdIn[J]. Intermetallics, 2006, 14(3): 248–254.
- [6] JIANG C, SORDELET D J, GLEESON B. Site preference of ternary alloying elements in Ni_3Al : A first-principles study[J]. Acta Materialia, 2006, 54(4): 1147–1154.
- [7] JIANG C. Site preference of early transition metal elements in $\text{C}_{15}\text{NbCr}_2$ [J]. Acta Materialia, 2007, 55(5): 1599–1605.
- [8] JIANG C. First-principles study of site occupancy of dilute 3d, 4d and 5d transition metal solutes in L_{10}TiAl [J]. Acta Materialia, 2008, 56(20): 6224–6231.
- [9] COLINET C, TEDENAC J C. Structural stability of intermetallic phases in the Si-Ti system. Point defects and chemical potentials in $\text{D}_{8\text{s}}\text{-Si}_3\text{Ti}_5$ phase[J]. Intermetallics, 2010, 18(8): 1444–1454.
- [10] 郑子樵, 李劲风, 陈志国, 李红英, 李世晨, 谭澄宇. 铝锂合金的合金化与微观组织演化[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(10): 2337–2351.
ZHENG Zi-qiao, LI Jin-feng, CHEN Zhi-guo, LI Hong-ying, LI Shi-chen, TAN Cheng-yu. Alloying and microstructural evolution of Al-Li alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(10): 2337–2351.
- [11] RAJENDRAN V, MUTHU KUMARAN S, JAYAKUMAR T, PALANICHAMY P, SHANKAR P, RAJ B. Microstructure and ultrasonic behaviour on thermal heat-treated Al-Li 8090 alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 478(1/2): 147–153.
- [12] TERRONES L A H, MONTEIRO S N. Composite precipitates in a commercial Al-Li-Cu-Mg-Zr alloy[J]. Materials Characterization, 2007, 58(2): 156–161.
- [13] 赵志龙, 刘林, 陈铮. 2090 铝锂合金中 δ' 相和 T_1 相的复合强化作用[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(1): 89–93.
ZHAO Zhi-long, LIU Lin, CHEN Zheng. Co-strengthening contribution of δ' and T_1 phases of Al-Li alloy 2090[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(1): 89–93.
- [14] PAN Zheng-rong, ZHENG Zi-qiao, LIAO Zhong-quan, LI Shi-chen. Effect of Indium on the precipitation process in Al-3.3Cu-0.7Li alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica: English Letters, 2010, 23(4): 285–292.
- [15] GAO Y J, MO Q F, CHEN H N, HUANG C G, ZHANG L N. Atomic bonding and mechanical properties of Al-Li-Zr alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 499(1/2): 299–303.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 孙立岩, 陈铮, 王永欣, 张静, 苗海川, 钟汉文. Al_3Li 相反位缺陷演化的微观相场模拟[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(1): 86–89.
SUN Li-yan, CHEN Zheng, WANG Yong-xin, ZHANG Jing, MIAO Hai-chuan, ZHONG Han-wen. Microscopic phase-field simulation of antisite defect evolution of Al_3Li phase[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(1): 86–89.
- [19] WOODWARD C, ASTA M, KRESSE G, HAFNER J. Density of constitutional and thermal point defects in $\text{L}_{12}\text{Al}_3\text{Sc}$ [J]. Physical Review B, 2001, 63(9): 094103.
- [20] 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.
- [21] CEPLERLEY D M, ALDER B J. Exchange-correlation potential for LDA[J]. Physical Review Letters, 1980, 45(7): 566–569.
- [22] 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.
- [23] PERDEW J P, BURKE K M, EMZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [24] KRESSE G, JOUBERT J. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. Physical Review B, 1999, 59(3): 1758–1775.
- [25] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Physical Review B, 1976, 13(12): 508–521.

- 5188–5192.
- [26] BLOCHL P E, JEPSEN O, ANDERSEN O K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations[J]. *Physical Review B*, 1994, 49(23): 16223–16233.
- [27] 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.
- [28] FISCHER T H, ALMLOF J. General methods for geometry and wave function optimization[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96(24): 9768–9774.
- [29] HAMMER B, HANSEN L B, NORKOV J K. Improved adsorption energetics with density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals[J]. *Physical Review B*, 1999, 59(11): 7413–7421.
- [30] SEITZ F, TURNBU D. Solid state physics: Advance in research and applications (Volume 16)[M]. New York: Academic Press, 1964.
- [31] SLUITER M, de FONTAINE D, GUO X Q, PODLOUCKY R, FREEMAN A J. First-principles calculation of phase equilibria in the aluminum lithium system[J]. *Physical Review B*, 1990, 42(16): 10460–10476.
- [32] DAS G P, ARYAB A, BANERJEE S. Ground state structural stability of ordered fcc- and bcc-based Li-Al compounds under first and second nearest-neighbour pair approximation[J]. *Intermetallics*, 1996, 4(8): 625–634.
- [33] WAGNER C, SCHOTTKY W. Theorie der geordneten Mischphasen[J]. *Zeitschrift Fuer Physikalische Chemie B*, 1930, 11: 163–210.

(编辑 龙怀中)