

Al-Ce 二元金属间化合物的第一性原理研究

徐珂浩¹ 傅高升^{1,2} 宋莉莉¹ 陈鸿玲¹ 王火生³

(1.福州大学材料科学与工程学院; 2.闽江学院; 3.福建工程学院材料科学与工程学院)

摘 要 基于密度泛函理论的第一性原理计算方法,对 Al-Ce 二元金属间化合物的稳定晶体结构、形成焓、结合能、弹性性能、态密度进行了计算和分析。形成焓和结合能的计算结果表明,Al₂Ce-Fd3m 具有最好的化合物形成能力,而 AlCe₃-P2₁/m 具有最好的结构稳定性。同时弹性性能的计算结果表明,只有 Al₁₁Ce₃-Immm、Al₂Ce-Fd3m、Al₄Ce-I4/mmm 和 AlCe₃-P2₁/m 这 4 种化合物能稳定存在,且 Al₁₁Ce₃-Immm、Al₂Ce-Fd3m 结构抵抗体积变形和剪切变形的能力较强、刚度较 Al₄Ce-I4/mmm、AlCe₃-P2₁/m 大。Al₄Ce-I4/mmm、Al₂Ce-Fd3m 为塑性材料,Al₁₁Ce₃-Immm、AlCe₃-P2₁/m 为脆性材料。态密度结果分析表明,具有稳定结构的 4 种化合物的价键相似,均表现出一定的金属性,且 Al₄Ce-I4/mmm 化合物的共价性最强,AlCe₃-P2₁/m 的共价性最弱。

关键词 Al-Ce 合金;金属间化合物;第一性原理;结构稳定性;弹性性能

中图分类号 TG146.21 文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.01.008

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



First-principle Study of Al-Ce Binary Intermetallic Compound

Xu Kehao¹, Fu Gaosheng^{1,2}, Song Lili¹, Chen Hongling¹, Wang Huosheng³

(1.School of Material Science and Engineering, Fuzhou University; 2.Minjiang University;
3.School of Material Science and Engineering, Fujian University of Technology)

Abstract: The crystal structure, formation enthalpy, binding energy, elastic properties and density of states of Al-Ce binary intermetallic compounds were calculated and analyzed by first-principle calculations based on density functional theory. The results indicate that Al₂Ce-Fd3m has the desirable compound formation ability, while AlCe₃-P2₁/m has the excellent structural stability. Meanwhile, the calculation results of elastic properties reveal that only Al₁₁Ce₃-Immm, Al₂Ce-Fd3m, Al₄Ce-I4/mmm and AlCe₃-P2₁/m can exist stably, where Al₁₁Ce₃-Immm and Al₂Ce-Fd3m have stronger resistance to volume deformation and shear deformation, with greater stiffness than that of Al₄Ce-I4/mmm and AlCe₃-P2₁/m. Therefore, Al₄Ce-I4/mmm and Al₂Ce-Fd3m belong to plastic materials, while Al₁₁Ce₃-Immm and AlCe₃-P2₁/m present brittle materials. Density of states analysis demonstrates that the four stable compounds have similar valence bonds, exhibiting metallic behavior, where Al₄Ce-I4/mmm compound is the most covalent and AlCe₃-P2₁/m is the least.

Key Words: Al-Ce Alloy, Intermetallic Compound, First-principle Theory, Structural Stability, Elastic Properties

在铝合金中加入稀土元素对其进行微合金化处理能显著改善铝合金的微观组织和力学性能^[1,2]。稀土元素在铝熔体中的存在形式随其含量的变化而变化,当铝熔体中稀土含量超过 0.3% 时,除了小部分稀土元素固溶进 Al 基体中,大部分以 Al-RE 化合物的形式存在,这些 Al-RE 化合物的存在对铝合金的力学性能具有显著影响,然而对 Al-RE 化合物的研究缺乏系统报道。基于密度泛函理论的第一性原理可以在不依赖试验数据的条件下通过理论计算准确预测晶体结构的稳定性、力学性能和电子结构等,被广泛应用于合金材料

的研究中^[3]。本课题以稀土 Ce 为研究对象,采用第一性原理计算 Al-Ce 二元金属间化合物的稳定性、弹性行为和电子结构,以探索铝合金中稀土析出相的结构和力学性能,为稀土在铝合金中的存在形式与微合金化机理提供更加准确的理解,同时为后续探讨稀土 Ce 对铝合金性能的影响提供参考。

1 理论模型与计算方法

Al-Ce 二元金属间化合物晶体模型来源于晶体数

收稿日期:2021-05-17;修改稿收到日期:2021-05-29
基金项目:福建省自然科学基金资助项目(2017J01156)
第一作者简介:徐珂浩,男,1996 年出生,硕士研究生,福州(350116),E-mail:2516388590@qq.com
通信作者:傅高升,男,1965 年出生,教授,福州(350116),E-mail:fugaosheng@fzu.edu.cn
引用格式:徐珂浩,傅高升,宋莉莉,等. Al-Ce 二元金属间化合物的第一性原理研究[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(1):40-45.
XU K H, FU G S, SONG L L, et al. First-principle study of Al-Ce binary intermetallic compound[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(1):40-45.

据库^[4],共有 10 种,其晶体结构和空间群见图 1。其中 Al_4Ce 晶体结构有两种,分别是四方晶系 $I4/mmm$ 和正交晶系 $Imm2$, $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的晶体结构为正交晶系 $Immm$, Al_3Ce 的晶体结构为六方晶系 $P6_3/mmc$,

Al_2Ce 的晶体结构为立方晶系 $Fd3m$, AlCe 同样具有两种晶体结构,分别是正交晶系 $Cmcm$ 和立方晶系 $Pm3m$,而 AlCe_3 具有 3 种不同的晶体结构,分别是单斜晶系 $P2_1/m$ 、六方晶系 $P6_3/mmc$ 和立方晶系 $Pm3m$ 。

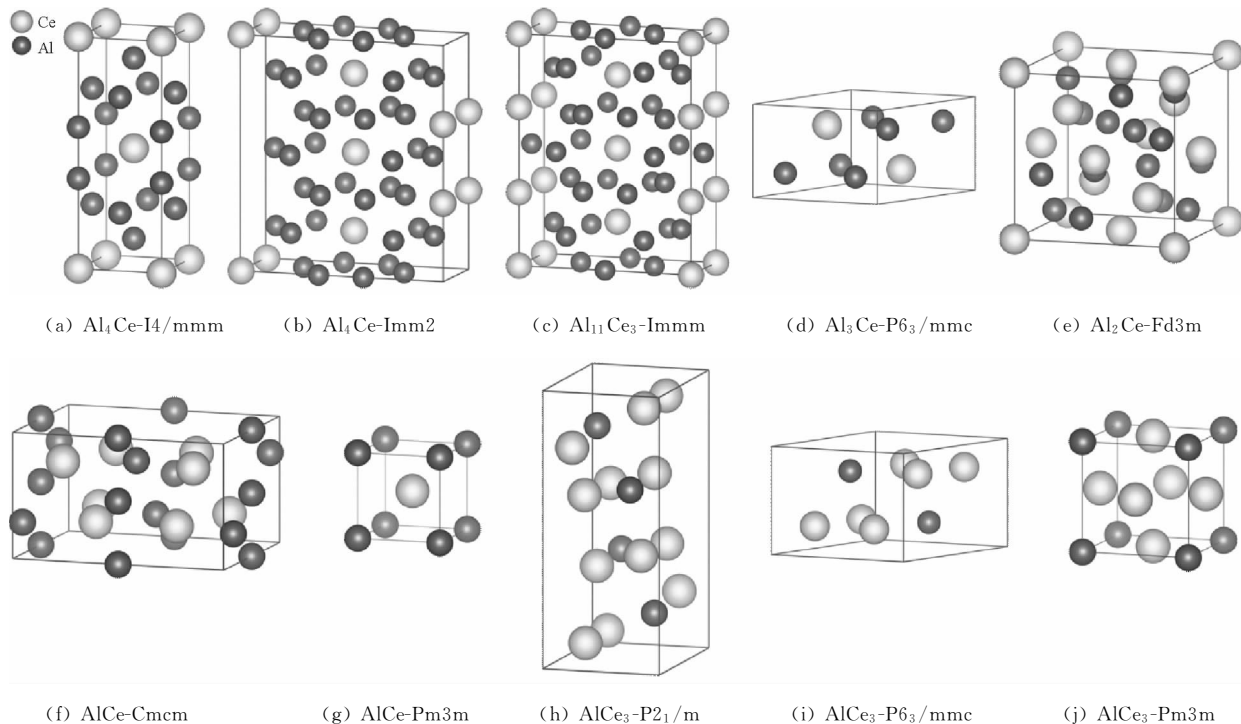


图 1 Al-Ce 二元金属间化合物晶体结构

Fig.1 Crystal structure of Al-Ce binary intermetallic compound

采用基于密度泛函理论(DFT)下的第一性原理平面波赝势方法,由 Materials Studio 软件中的 CASTEP 模块完成计算模拟过程。计算过程中选择广义梯度近似(GGA)中的质子平衡方程(PBE)来处理 Al 和 Ce 原子间的交换关联能,采用超软赝势(Ultrasoft pseudopotentials, USP)来处理价电子和离子之间的相互作用,参与计算的价电子为 $\text{Al}3s^23p^1$, $\text{Ce}4f^15s^25p^65d^16s^2$, 其他电子轨道当做芯层电子来处理。在倒易的 K 空间中,金属间化合物晶胞模型的平面波截断能 $E_{\text{cutoff}} = 500$ eV,系统总能量和电荷密度在布里渊区的积分计算使用 Monkhorst-Pack 方案。在自洽场运算中,采用 Pulay 密度混合法,收敛精度为 5×10^{-7} eV/atom。在能量计算和基本性质计算之前,模型的结构优化都采用 BFGS 算法以得到稳定的,优化参数单原子能量的收敛标准设为 5×10^{-6} eV,原子间的相互作用力收敛标准设为 1×10^{-1} eV/nm;晶体内应力的收敛标准设为 2×10^{-2} GPa;原子最大位移收敛标准设为 5×10^{-5} nm,对 4 个参数同时进行优化且均收敛。

2 计算结果和讨论

2.1 晶体结构和热力学稳定性

晶体的平衡结构对计算的精度和可靠性有着显著

影响。因此,为了使结果可靠,首先对 10 种 Al-Ce 二元金属间化合物的晶胞模型进行结构优化,优化后晶体结构参数见表 1^[5~11],并与文献[5~11]的试验结果进行对比。由表 1 可以看出,计算结果与参考文献的试验值接近,最大计算误差控制在 3.2% 左右,这表明初始晶体结构优化方法和参数是合理的,计算结果可靠性良好。

为了研究 Al-Ce 金属间化合物形成的难易程度和稳定性,分别计算了 Al-Ce 化合物的形成焓和结合能。其中化合物的形成焓表示物质在化学反应过程中吸收或释放的热量,当形成焓为正值时表示此物质不能自发形成;当形成焓为负值时表示此物质能自发形成,且绝对值越大越容易形成。结合能反应的是几个自由粒子结合在一起所释放的能量。结合能的绝对值越大,分子的结构就越稳定。对于 Al-RE 型晶体,其形成焓和结合能计算公式如下^[12]:

$$\Delta H_{\text{form}}^{\text{Al-RE}} = \frac{E_{\text{tot}}^{\text{Al-RE}} - N_{\text{Al}} \times E_{\text{solid}}^{\text{Al}} - N_{\text{RE}} \times E_{\text{atom}}^{\text{RE}}}{N_{\text{Al}} + N_{\text{RE}}} \quad (1)$$

$$E_{\text{coh}}^{\text{Al-RE}} = \frac{E_{\text{tot}}^{\text{Al-RE}} - N_{\text{Al}} \times E_{\text{atom}}^{\text{Al}} - N_{\text{RE}} \times E_{\text{atom}}^{\text{RE}}}{N_{\text{Al}} + N_{\text{RE}}} \quad (2)$$

式中, $\Delta H_{\text{form}}^{\text{Al-RE}}$ 和 $E_{\text{coh}}^{\text{Al-RE}}$ 分别为 Al-RE 型晶体的形成焓和结合能; $E_{\text{tot}}^{\text{Al-RE}}$ 为 Al-RE 型晶体的总能量; $E_{\text{solid}}^{\text{Al}}$ 和 $E_{\text{solid}}^{\text{RE}}$ 分别为 Al 和 RE 晶体中单个原子的能量; $E_{\text{atom}}^{\text{Al}}$ 和

表 1 几何优化后 Al-Ce 金属间化合物的晶格常数
Tab.1 The lattice constants of Al-Ce intermetallic compounds
after geometric optimization

序号	化合物	空间群	晶格常数		
			计算值/nm	试验值/nm	误差/%
1	Al ₄ Ce	I4/mmm	$a=b=0.042\ 3$ $c=0.113\ 3$	$a=b=0.042\ 4^{[5]}$ $c=0.113\ 6$	0.236 0 0.264 0
2	Al ₄ Ce	Imm2	$a=0.042\ 3$ $b=0.113\ 3$ $c=0.127\ 0$	$a=0.042\ 9^{[6]}$ $b=0.113\ 6$ $c=0.127\ 0$	1.399 0 0.264 0 0
3	Al ₁₁ Ce ₃	Immm	$a=0.043\ 6$ $b=0.100\ 2$ $c=0.128\ 4$	$a=0.043\ 5^{[7]}$ $b=0.099\ 9$ $c=0.129\ 5$	0.023 0 0.030 0 0.084 9
4	Al ₃ Ce	P6 ₃ /mmc	$a=b=0.064\ 0$ $c=0.046\ 5$	$a=b=0.064\ 2^{[8]}$ $c=0.046\ 3$	0.031 2 0.043 2
5	Al ₂ Ce	Fd3m	$a=b=c=0.079\ 5$	$a=b=c=0.079\ 5^{[9]}$	0
6	AlCe	Cmcm	$a=0.074\ 2$ $b=0.093\ 9$ $c=0.053\ 5$	$a=0.074\ 8^{[10]}$ $b=0.093\ 6$ $c=0.0537$	0.080 2 0.032 1 0.037 2
7	AlCe	Pm3m	$a=b=c=0.036\ 7$	$a=b=c=0.036\ 7^{[11]}$	0
8	AlCe ₃	P2 ₁ /m	$a=0.066\ 8$ $b=0.053\ 8$ $c=0.116\ 4$	$a=0.066\ 8^{[11]}$ $b=0.052\ 1$ $c=0.118\ 6$	0 0.326 3 0.185 5
9	AlCe ₃	P6 ₃ /mmc	$a=b=0.066\ 9$ $c=0.054\ 0$	$a=b=0.067\ 1^{[11]}$ $c=0.052\ 8$	0.029 8 0.227 3
10	AlCe ₃	Pm3m	$a=b=c=0.046\ 7$	$a=b=c=0.046\ 9^{[11]}$	0.042 6

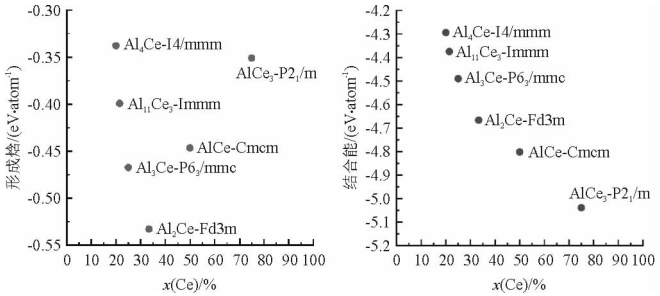
$E_{\text{atom}}^{\text{RE}}$ 分别为单个 Al 和 RE 原子在晶胞点阵中的能量;
 N_{Al} 和 N_{RE} 分别为在 Al-RE 型晶体中 Al 和 RE 原子的
个数。上述能量都是晶体结构经过几何优化后再计算
单点能所得到,计算结果见表 2^[13,14]。

表 2 Al-Ce 金属间化合物的形成焓和结合能
Tab.2 Formation enthalpy and binding energy of
Al-Ce intermetallic compounds

化合物	$x(\text{Ce})/\%$	形成焓 $\Delta H_{\text{form}}/$ ($\text{eV} \cdot \text{atom}^{-1}$)	结合能 $E_{\text{coh}}/$ ($\text{eV} \cdot \text{atom}^{-1}$)
Al ₄ Ce-I4/mmm	20	-0.338	-4.294
Al ₄ Ce-Imm2	20	-0.337	-4.293
Al ₁₁ Ce ₃ -Immm	21.43	-0.399	-4.375
		-0.395 ^[13]	
Al ₃ Ce-P6 ₃ /mmc	25	-0.476	-4.490
		-0.454 ^[13]	-4.199
		-0.533	-4.667
Al ₂ Ce-Fd3m	33.33	-0.538 ^[13]	
		-0.543 ^[14]	
AlCe-Cmcm	50	-0.447	-4.802
		-0.478 ^[13]	
AlCe-Pm3m	50	-0.353	-4.708
AlCe ₃ -P2 ₁ /m	75	-0.351	-5.039
AlCe ₃ -P6 ₃ /mmc	75	-0.350	-5.038
AlCe ₃ -Pm3m	75	-0.323	-5.011

由表 2 可以看出,部分形成焓和结合能的计算结果

与文献[13,14]的结果相差不大,可认为计算结果可靠。
同时,Al-Ce 二元金属间化合物均容易形成和稳定存在。
由表 2 中形成焓和结合能的绝对值大小可知,当化合
物中 Ce 的摩尔分数为 20%、50% 和 75% 时会优先形
成 Al₄Ce-I4/mmm、AlCe-Cmcm 和 AlCe₃-P2₁/m 这 3
种化合物,且这 3 种化合物的结构也更加稳定。图 2 为
不同 Ce 浓度下较容易形成和结构较稳定的 Al-Ce 金属
间化合物形成焓和结合能散点图。由图 2 可知,Al-Ce
化合物形成焓的绝对值排序为:Al₂Ce-Fd3m>Al₃Ce-
P6₃/mmc>AlCe-Cmcm>Al₁₁Ce₃-Immm>AlCe-P2₁/
m>Al₄Ce-I4/mmm,这表明在 Al-Ce 合金中 Al₂Ce-
Fd3m 最容易形成,同样其合金化能力也具有上述规
律。而结合能结果显示,AlCe₃-P2₁/m>AlCe-Cmcm>
Al₂Ce-Fd3m>Al₃Ce-P6₃/mmc>Al₁₁Ce₃-Immm>
Al₄Ce-I4/mmm,这表明在 Al-Ce 合金中 AlCe₃-P2₁/m
具有最稳定的结构。



(a) Al-Ce 金属间化合物的形成焓 (b) Al-Ce 金属间化合物的结合能

图 2 不同 Ce 浓度的 Al-Ce 金属间化合物的形成焓和结合能

Fig.2 The formation enthalpy and binding energy of Al-Ce intermetallic compounds with different Ce concentrations

2.2 弹性性能

金属材料抵抗外力变形的能力一般通过弹性常数
来分析,同时材料的力学性能通常通过模量来体现,如
体模量 B 、杨氏模量 E 和剪切模量 G 。基于形成焓和
结合能的计算结果,采用应力和应变的关系计算了 6 种
较容易形成和结构较稳定的 Al-RE 二元金属间化合物
的单晶弹性常数,其计算结果见表 3(其中 $C_{11} \sim C_{66}$ 分
别为晶体的弹性常数)。

通过表 3 计算的弹性常数,对 Al-Ce 二元金属间化
合物的力学稳定性以及相关的力学性质进行了分析。
根据 Born-Huang 的力学稳定性理论,对于不同的晶体
结构,其稳定性条件不同。

四方晶系 Al₄Ce-I4/mmm 具有 6 个独立的非零弹
性常数,其力学稳定性判据为^[15]:

$$\begin{aligned} &C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0 \\ &(C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0 \quad (3) \\ &[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0 \end{aligned}$$

表 3 Al-RE 二元金属间化合物的弹性常数

Tab.3 Elastic constants of Al-RE binary intermetallic

化合物	compounds								GPa
	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
Al ₄ Ce-I4/mmm	91.92	70.57	52.72			132.06	31.75		49.44
Al ₁₁ Ce ₃ -Immm	135.58	57.77	40.47	111.18	55.37	125.17	62.10	67.51	65.93
Al ₃ Ce-P6 ₃ /mmc	93.79	30.13	89.40			23.00	70.35		
Al ₂ Ce-Fd3m	152.58	33.33					26.39		
AlCe-Cmcm	121.70	49.17	14.73	124.34	35.73	105.29	-126.79	31.04	41.13
AlCe ₃ -P2 ₁ /m	101.87	18.00	32.86	78.61	24.34	94.09	23.78	29.49	20.62

正交晶系 Al₁₁Ce₃-Immm 和 AlCe-Cmcm 具有 9 个独立的非零弹性常数,其力学稳定性判据为^[16]:

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0 \\ [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0, \\ (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, \\ (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0 \end{aligned} \quad (4)$$

六方晶系 Al₃Ce-P6₃/mmc 具有 5 个独立的非零弹性常数,其力学稳定性判据为^[15]:

$$C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|, (C_{11} + 2C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2 \quad (5)$$

立方晶系 Al₂Ce-Fd3m 具有 3 个独立的非零弹性常数,其力学稳定性判据为^[16]:

$$C_{11} > |C_{12}|, C_{44} > 0, (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (6)$$

单斜晶系 AlCe₃-P2₁/m 具有 9 个独立的非零弹性常数,其力学稳定性判据为^[16]:

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0 \\ [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0, \\ (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0 \end{aligned} \quad (7)$$

由表 3 可知,上述 6 种 Al-Ce 化合物中除 Al₃Ce-P6₃/mmc 和 AlCe-Cmcm 之外都满足力学稳定性判据,这表明它们都具有力学稳定的结构。同时采用 VRH 近似法^[17]计算了具有力学稳定结构的 Al₄Ce-I4/mmm、Al₁₁Ce₃-Immm、Al₂Ce-Fd3m 和 AlCe₃-P2₁/m 化合物的多晶体积模量 B 、剪切模量 G ,计算公式为^[18]:

$$B_H = \frac{1}{2}(B_R + B_V) \quad (8)$$

$$G_H = \frac{1}{2}(G_R + G_V) \quad (9)$$

根据 B 、 G 可推算出多晶材料的杨氏模量 E ,泊松比 ν :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (10)$$

$$\nu = \frac{E - 2G}{2G} \quad (11)$$

普适各向异性因子 A^U 常被用来衡量立方晶系、六角晶系、单斜晶系和三角晶系结构的弹性各向异性,其中 $A^U = 0$ 表示晶体结构为弹性各向同性, A^U 的数值远离 0 且越大表示晶体的弹性各向异性越大^[19]。其计算公式为:

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (12)$$

表 4 为 Al-Ce 二元金属间化合物的弹性性能^[20]。从计算结果可知,Al-Ce 二元金属间化合物的体积模量(B)、剪切模量(G)和杨氏模量(E)顺序如下:Al₁₁Ce₃-Immm > Al₂Ce-Fd3m > Al₄Ce-I4/mmm > AlCe₃-P2₁/m,这表明,相比于 Al₄Ce-I4/mmm 和 AlCe₃-P2₁/m,Al₁₁Ce₃-Immm、Al₂Ce-Fd3m 结构抵抗体积变形、剪切变形的能力较强,原子间键合力较大,刚度较大。通过 B/G 的比值可预测化合物的脆性,当 B/G 的值大于 1.75 时即可认为此种材料为塑性材料,反之则为脆性材料,且 B/G 的值越大,塑性越好^[21]。同时泊松比 ν 也可以用来衡量材料的塑脆性,当材料的泊松比 ν 大于 0.26 时,可认为材料是塑性材料^[22]。计算的 B/G 和泊松比 ν 的结果具有一致性,即 Al₄Ce-I4/mmm 和 Al₂Ce-Fd3m 为塑性材料,Al₁₁Ce₃-Immm 和 AlCe₃-P2₁/m 为脆性材料。

表 4 Al-Ce 金属间化合物的弹性性能

Tab.4 Elastic properties of Al-Ce intermetallic compounds

化合物	B/GPa	G/GPa	B/G	E/GPa	ν	A^U
Al ₄ Ce-I4/mmm	73.96	28.16	2.63	74.96	0.33	1.546
Al ₁₁ Ce ₃ -Immm	75.40	50.79	1.48	124.43	0.22	0.601
Al ₂ Ce-Fd3m	74.08	36.82	2.01	94.59	0.28	0.843
AlCe ₃ -P2 ₁ /m	46.69	27.49	1.70	68.94	0.25	0.239

从表 4 中普适各向异性因子 A^U 的计算结果可以看出,弹性各向异性程度大小的顺序为 Al₄Ce-I4/mmm > Al₂Ce-Fd3m > Al₁₁Ce₃-Immm > AlCe₃-P2₁/m。同时为了更加直观地观察材料的弹性各向异性,利用弹性柔度系数的计算结果画出 Al-Ce 二元金属间化合物的杨氏模量三维图,见图 3(其中杨氏模量图越趋近于圆形,越趋近于弹性各向同性)。可以看出,Al₄Ce-I4/mmm 具有最大弹性各向异性,而 AlCe₃-P2₁/m 的杨氏模量趋近于圆形,具有最小的弹性各向异性,这与普适各向异性因子 A^U 的计算结果相符。

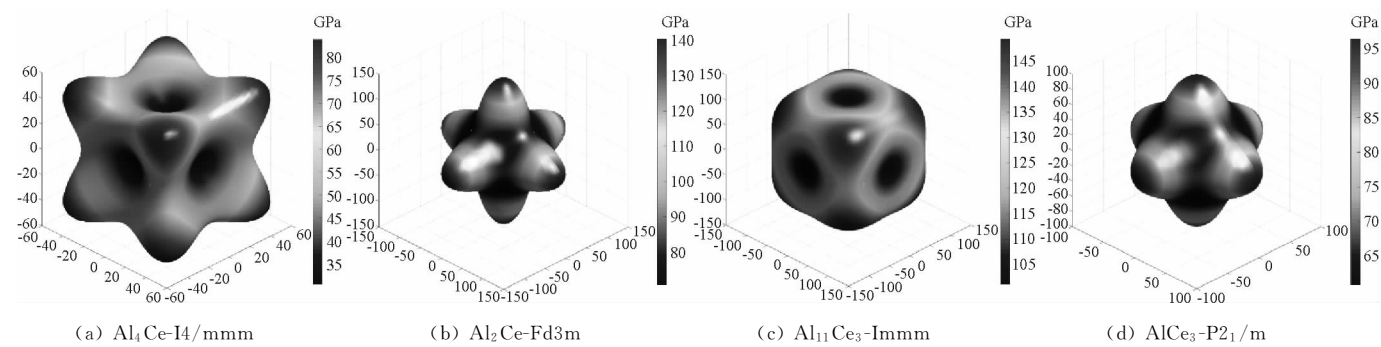


图 3 Al-Ce 二元金属间化合物的杨氏模量三维图

Fig.3 Three-dimensional diagram of Young's modulus of Al-Ce binary intermetallic compound

2.3 布居分析

表 5 为 4 种具有力学稳定性的 Al-Ce 化合物的键布居数。其中,键布居数的值处于 0~1 之间,其值越接近于 1,则说明所形成的化学键为共价键,且共价键越强。除此之外,当电子处于成键轨道或反键轨道时,其数值与键布居数的正负性有关^[23]。由表 5 可知,4 种

表 5 4 种 Al-Ce 化合物的键布居数

Tab.5 Bond population numbers of Al-Ce compounds			
化合物	键	键布居数	键长/nm
Al ₄ Ce-I4/mmm	Al-Al	0.86	0.264
	Al-Ce	0.05	0.325
Al ₁₁ Ce ₃ -Immm	Al-Al	0.26	0.281
	Al-Ce	0.03	0.330
Al ₂ Ce-Fd3m	Ce-Ce	-0.34	0.344
	Al-Al	0.55	0.262
AlCe ₃ -P2 ₁ /m	Al-Ce	-0.02	0.329
	Al-Al	0.24	0.313
	Ce-Ce	-0.16	0.277

Al-Ce 化合物的 Al-Al 键布居数均为正值,表明电子均处于成键轨道,表现出不同强度的共价键性质,且共价键的强弱为 Al₄Ce-I4/mmm>Al₂Ce-Fd3m>Al₁₁Ce₃-Immm>AlCe₃-P2₁/m;同时 Al₁₁Ce₃-Immm 和 AlCe₃-P2₁/m 两种化合物的 Ce-Ce 键布居数均为负值,表明电子均处于反键轨道,也表现出一定的共价键,而 Al₄Ce-I4/mmm、Al₁₁Ce₃-Immm 和 Al₂Ce-Fd3m 化合物的 Al-Ce 键布居数绝对值接近于 0,表现出离子键的特征。

2.4 态密度

为进一步了解 Al-Ce 二元金属间化合物的电子结构和化学键合方式,计算了 Al₄Ce-I4/mmm、Al₂Ce-Fd3m、Al₁₁Ce₃-Immm 和 AlCe₃-P2₁/m 这 4 种化合物的态密度和分态密度,见图 4(其中虚线代表费米能级,其对应能量值为 0)。由于离费米面较远的轨道上电子不参与成键,故仅考虑费米面附近态密度的变化情况,其中费米面以上为导带,费米面以下为价带。

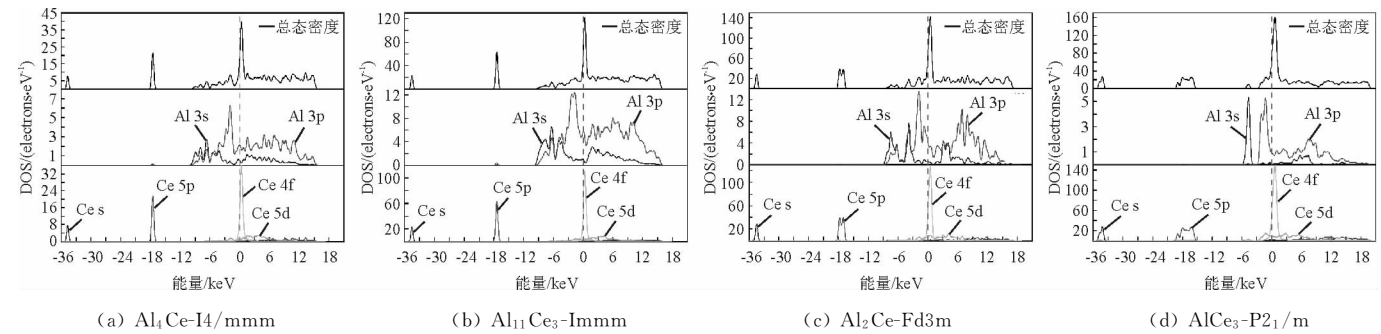


图 4 Al-Ce 二元金属间化合物的总态密度和分态密度

Fig.4 Total density of states and partial density of states of Al-Ce binary intermetallic compound

由图 4 可以看出,4 种 Al-Ce 二元化合物的态密度在费米面上都不为 0,表明它们都呈现金属特性。Al₄Ce-I4/mmm、Al₂Ce-Fd3m、Al₁₁Ce₃-Immm 和 AlCe₃-P2₁/m 这 4 种化合物的成键电子主要分布在 -36~21 eV 之间。在 -36~-33 eV 区间内,其成键电子主要由 Ce 的 6s 轨道贡献的;在 -21~-15 eV 区间内,成键电子主要由 Ce 的 5p 轨道贡献的;在 -9~0 eV 区间内,成键电子轨道出现了明显的杂化现象,主要

是 Al 3s、Al 3p 和 Ce 5d,这说明 Al 和 Ce 之间存在成键,其中 Ce 的 5d 轨道对价带的贡献大于 Al 原子。在 0~3 eV 的区间内,成键电子主要由 Ce 的 4f 轨道贡献的;在 3~18 eV 区间内,成键电子主要由 Al 的 3p 和 Ce 的 5d 轨道贡献。同时根据能隙理论,在费米能级两侧有两个尖峰,且两个尖峰之间的 DOS 不为 0,这两个尖峰之间的距离即为能隙,其直接反映了该体系成键的共价性的强弱,能隙越宽,说明共价性越强^[24]。

从图 4 中的总态密度图可以得出, $\text{Al}_4\text{Ce-I4/mmm}$ 、 $\text{Al}_2\text{Ce-Fd3m}$ 、 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3\text{-Immm}$ 和 $\text{AlCe}_3\text{-P2}_1/\text{m}$ 等 4 种化合物的展能隙分别为 2.269、2.253、1.944 和 1.825 eV, 即 $\text{Al}_4\text{Ce-I4/mmm} > \text{Al}_2\text{Ce-Fd3m} > \text{Al}_{11}\text{Ce}_3\text{-Immm} > \text{AlCe}_3\text{-P2}_1/\text{m}$, 表明 $\text{Al}_4\text{Ce-I4/mmm}$ 化合物的共价性最强, $\text{AlCe}_3\text{-P2}_1/\text{m}$ 的共价性最弱。

3 结 论

(1) 在 10 种 Al-Ce 金属间化合物中 $\text{Al}_2\text{Ce-Fd3m}$ 具有最好的化合物形成能力, $\text{AlCe}_3\text{-P2}_1/\text{m}$ 具有最好的结构稳定性。而当 Al-Ce 二元金属间化合物中 Ce 摩尔分数分别为 20%、50% 和 75% 时, 优先形成 $\text{Al}_4\text{Ce-I4/mmm}$ 、 AlCe-Cmcm 和 $\text{AlCe}_3\text{-P2}_1/\text{m}$ 化合物。

(2) 较容易形成和结构稳定性较高的 6 种 Al-Ce 二元金属间化合物中只有 4 种 ($\text{Al}_4\text{Ce-I4/mmm}$ 、 $\text{Al}_2\text{Ce-Fd3m}$ 、 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3\text{-Immm}$ 、 $\text{AlCe}_3\text{-P2}_1/\text{m}$) 具有力学稳定性, 其余化合物在力学上都是不能稳定存在的。且 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3\text{-Immm}$ 、 $\text{Al}_2\text{Ce-Fd3m}$ 结构抵抗体积变形和剪切变形的能力较强, 刚度较 $\text{Al}_4\text{Ce-I4/mmm}$ 、 $\text{AlCe}_3\text{-P2}_1/\text{m}$ 大。 $\text{Al}_4\text{Ce-I4/mmm}$ 和 $\text{Al}_2\text{Ce-Fd3m}$ 为塑性材料, $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3\text{-Immm}$ 和 $\text{AlCe}_3\text{-P2}_1/\text{m}$ 为脆性材料。

(3) $\text{Al}_4\text{Ce-I4/mmm}$ 、 $\text{Al}_2\text{Ce-Fd3m}$ 、 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3\text{-Immm}$ 和 $\text{AlCe}_3\text{-P2}_1/\text{m}$ 这 4 种化合物的价键相似, 均表现出一定的金属特性, 且 $\text{Al}_4\text{Ce-I4/mmm}$ 化合物的共价性最强, $\text{AlCe}_3\text{-P2}_1/\text{m}$ 的共价性最弱。

参 考 文 献

- [1] 王红侠, 李新星, 汤亮. 稀土 La、Nd 对 A356 铝合金组织与性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2019, 39(12): 1 376-1 379.
- [2] 赵艳君, 周成云, 马本莉, 等. 稀土 Ce、La 对 Al-8.5Mg-0.5Mn 合金组织及力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2017, 37(4): 446-449.
- [3] 王海燕, 高雪云, 曾建民, 等. Al-RE(La, Y) 合金相稳定性与固溶度的第一性原理[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(3): 735-739.
- [4] JONG M D, CHEN W, ANGSTEN T, et al. Charting the complete elastic properties of inorganic crystalline compounds[J]. Scientific Data, 2015(2): 150 009-150 017.
- [5] COLOMBO L, OLCSE G L. Sul compartimento magnetico del cerio nei composti intermetallici. III. I sistemi Ce-Al, Ce-Ga, Ce-In, Ce-Tl[J]. Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti, 1963, 35: 53-57.
- [6] JAIN A, ONG S P, HAUTIER G, et al. Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation[J]. APL Materials, 2013, 1(1): 11 002-11 009.
- [7] BUSCHOW K H J, VUCHT J H N. Systematic arrangement of the binary rare-earth-aluminum systems[J]. Philips Research Reports, 1967, 22: 233-245.
- [8] KRIPYAKEVICH P I, ZALUTSKII I I. A new compound in the system cerium -aluminum[J]. Dopovidi Akademii Nauk Ukrain's

koi RSR, 1965, 65: 54-56.

- [9] PARK J G. Studies of (Ce, U) Al_2 alloys: Resistivity and susceptibility measurements[J]. Philosophical Magazine, 1993, B68: 653-662.
- [10] ASMAT H, BARBARA B, GIGNOUX D. Magnetic properties and magnetic structures of CeAl and PrAla (Pr Al annealed)[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1977, 22: 179-184.
- [11] JR LAWSON A C, LAWRENCE J M, THOMPSON J D, et al. Low temperature crystal structure of Ce_3Al [J]. Physica, Condensed Matter, 1990, B163: 587-590.
- [12] 傅利, 赵宇宏, 杨晓敏, 等. Mg-Al-Si-Ca 合金系金属间化合物的电子结构和力学性能的第一性原理计算[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(11): 2 733-2 738.
- [13] 王为, 汤振雷, 占春耀, 等. 铝-稀土金属间化合物形成焓的计算[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(12): 2 100-2 105.
- [14] SACCONI A, CACCIAMANI G, MACCIO D, et al. Contribution to the study of the alloys and intermetallic compounds of aluminium with the rare-earth metals[J]. Intermetallics, 1998, 6(3): 201-215.
- [15] MOUHAT F, COUDERT F X. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems[J]. Physical Review, 2014, 90(22): 224 101-224 104.
- [16] NYE J F. Physical Properties of Crystals[M]. New York: Oxford University Press, 1985.
- [17] HILL R. On discontinuous plastic states, with special reference to localized necking in thin sheets[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1952, 1(1): 19-30.
- [18] 王兰兰, 黄福祥, 陈志谦, 等. Fe-Ce 系化合物相结构稳定性的第一性原理研究[J]. 稀土, 2017, 38(5): 15-23.
- [19] RANGANATHAN S I, OSTOJA-STARZEWSKI M. Universal elastic anisotropy index[J]. Physical Review Letters, 2008, 101(5): 55 504.
- [20] 钟明君, 梁爽, 黄福祥, 等. Al_3X ($\text{X}=\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Ce}, \text{Er}$) 化合物的第一性原理研究[J]. 原子与分子物理学报, 2019, 36(4): 702-709.
- [21] 周恂武, 徐少华, 张福全, 等. Mg-Al-Ca 合金系金属间化合物的力学性质与热力学性能第一原理计算[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(4): 640-644.
- [22] QI C, JIANG Y, LIU Y, et al. Elastic and electronic properties of XB_2 ($\text{X}=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{and W}$) with AlB_2 structure from first principles calculations[J]. Ceramics International, 2014, 40(4): 5 843-5 851.
- [23] 时军, 王晶, 何慧芬, 等. YMn_2O_5 电子结构及光学性质的第一性原理研究[J]. 大连交通大学学报, 2021, 42(2): 87-91.
- [24] 李英民, 马鸣檀, 任玉艳, 等. 稀土 La 掺杂 Mg_2Si 的几何结构、弹性性能和电子结构的第一性原理研究[J]. 材料工程, 2020, 48(4): 100-107.

(编辑: 栗万仲)

欢迎使用在线稿件处理系统

投稿、查稿、审稿

敬请登录 www.special-cast.com