

VAl₃ 的电子结构与相*

徐 建 华

(中国科学院上海冶金研究所)

1988 年 1 月 19 日收到

总能量计算结果表明: 在 VAl₃ 中四方相 D0₂₂ 在能量上比立方 L1₂ 相优越, 并与实验结果一致; 且 D0₂₂ 相在 E_F 处的状态密度值比 L1₂ 相的相应值小两个数量级。

VAl₃ 化合物具四方 D0₂₂ 结构, 它可与 ZrAl₃ 生成立方 L1₂ 结构的 (Zr_{0.25}V_{0.75})Al₃ 三元化合物, 亦就是说用 VAl₃ 可以稳定 ZrAl₃ 亚稳的立方 L1₂ 结构, 这对于发展耐热沉淀硬化铝合金具有重大实用意义^[1]。作为研究三元 (Zr, V)Al₃ 化合物的先导, 本文研究了 VAl₃ 化合物的结构依赖性或即相稳定性。已经知道关于相稳定性的一个直观的判别法, 就是在金属间化合物的各种(结构)相中, 具最低的 Fermi 能级 E_F 处状态密度的相常为最稳定的相^[2]; 然而一般地讲, 金属间化合物各相之间的相对稳定性就是从能量上判别是否一个相优于另一个相。我们采用了包括所有电子的自洽总能量线性 muffin-tin 轨道 (LMTO) 方法^[3]。计算结果表明: 在 VAl₃ 化合物中, 四方 D0₂₂ (结构) 相每一分子式的总能量比相应的 L1₂ 相的总能量低 40—60 mRy, 并且稳定的 D0₂₂ 相在 E_F 处的状态密度远比它在立方 L1₂ 相的相应值小。

考察两种不同(立方的 L1₂ 及四方的 D0₂₂) 晶体结构的 VAl₃ 化合物, 注意到在这两种结构中, 每个原子的第一近邻环境是相同的, 它为 12 个异类原子所包围, 除去在 D0₂₂ 结构中 c/a 轴比大于 2 外, 它与 L1₂ 结构的差别仅为引入了一个反相界面。对于 D0₂₂ 结构, 点阵参数取自实验值 $a = 3.778 \text{ \AA}$ 及 $c = 8.326 \text{ \AA}$ ^[4], 相应的 Wigner-Seitz 球半径 r_{ws} 为 $1.52 \text{ \AA}$, 它接近于 V 及 Al 的原子半径 (分别为 1.3 及 $1.4 \text{ \AA}$), 这里已假定 Al 及 V 原子有相同的 r_{ws} , 对于立方 L1₂ 结构, 在取与四方 D0₂₂ 结构相同的 r_{ws} 后, 可得到它的点阵参数 $a = 3.902 \text{ \AA}$ 。表 1 列出了两种 (L1₂ 及 D0₂₂) 结构 VAl₃ 化合物计算所得的总能量。一般说来, 总能量将依赖于在不可约 Brillouin 区中的采样 k 点的数目, 并且随着采样点数目的增加, 总能量的绝对值变得更大。原则上讲, 为使对应于两个相的总能量可相比较, 应采用独立于采样点数目的总能量值, 或即相应于无穷多个采样 k 点的总能量值; 然而限于计算能力, 实用上不得不采用有限 (本文用 8, 27 及 50) 个 k 点, 为从有限多个 k 点判别两个相在能量上的相对稳定性, 必然要求由于 k 点数目不同而引起在总能量数值上的差别要远比由于结构(或相)不同而导致的总能量差来得小。先前的研究表明: 前者比后者小一个数量级^[2], 从而使我们能有限的计算能力对合金相的稳定性进行判别。由表 1 可知, 在 VAl₃ 的情况无论用 8, 27 或 50 个采样 k 点, 四方的 D0₂₂ 相都比立

* 国家自然科学基金资助的课题。

表1 两种 ($L1_2$ 及 $D0_{22}$) 相 $VA1_3$ 的总能量 ($-E$)* 对于不可约 Brillouin 区内采样 (k) 点总数的依赖关系(单位: Ry/分子式)

相 \ k 点数	8	27	50
$L1_2$	3346.2869	3346.2885	3346.2847
$D0_{22}$	3346.3284	3346.3511	3346.3494

* 计算中用输入与输出势间的差 ≤ 0.8 mRy 作为自洽标准。

方 $L1_2$ 相的总能低 40—60 mRy, 也就是说 $D0_{22}$ 相在能量上比 $L1_2$ 相更优越, 这与实验观察一致。此外, 计算所得的生成热 (30 kcal/mol) 与实验值 (26.0 kcal/mol)^[5] 符合得相当好(表 2)。这里(计算)生成热定义作 $VA1_3$ 化合物与 V 及 Al 单质固体间总能量的差, 从原则上讲总能量应采用相应于无穷多 k 点的外插值^[6], 然而, 幸好从有限多个采样 k 点算得的总能量值已能得出生成热的一个相当好的近似值, 这是由于它与无穷多个 k 点的外插值相差一般在 10% 左右。

表2 两种 ($L1_2$ 及 $D0_{22}$) 相 $VA1_3$ 的生成热(单位: kcal/mol) 及 E_F 处的总状态密度 (单位: 状态数/Ry-分子式)(由在不可约 Brillouin 区内的 27 个 k 点所得)

相	计算值* ΔE	实验值 ^[5]	$D(E_F)$
$L1_2$	9	—	41.8
$D0_{22}$	29	26.0	0.48

* 这里对于 V 及 Al 应用了无穷多 k 点的外插总能量。

为了合金相稳定性的微观物理起因, 考察具 $D0_{22}$ 结构 $VA1_3$ 化合物的电子结构, 图 1 给出了它的 V3d 及 Al2p 态的部份状态密度。由图 1 可见当形成 $VA1_3$ 化合物时, V3d 与 Al2p 态之间存在强烈的杂化, 从而形成了 p-d 成键-反键组合, 在 0.2—0.55 Ry 能量区间内主要是 V3d-Al2p 成键态的贡献, 在 0.55—0.67 Ry 区间内主要为 V3d 非键态的贡献以及在能量高于 0.67 Ry 的区域则为相应的 V3d-Al2p 反键组合的

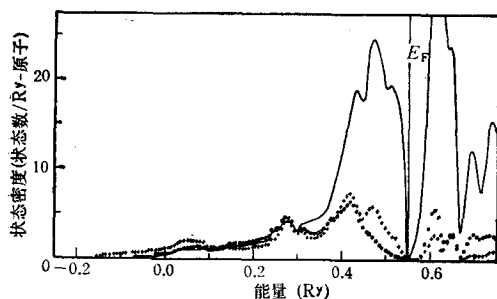


图1 $VA1_3$ 中 V3d 及 Al2p 的部份状态密度
实线为 V3d; $\circ$ 为 Al1-2p; $+$ 为 Al2-2p.
其中 Al1 代表处在与体心 V 同一 $\langle 001 \rangle$ 面上的原子; Al2 代表处在高于或低于体心 V $\langle 001 \rangle$ 面上的原子

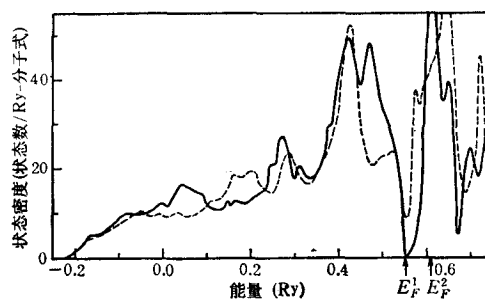


图2 $VA1_3$ 的总状态密度 实线为 $D0_{22}$ 相; 虚线为 $L1_2$ 相. 其中 E_F^1 及 E_F^2 分别为 $D0_{22}$ 及 $L1_2$ 相的 Fermi 能级

贡献,因此,由于 V 3d 与 Al 2p 态之间的杂化作用,显著地改变了化合物中过渡金属组分 d 带的宽度、重心位置及填充程度;已经知道,合金(结构)相的稳定性强烈地依赖于价电子对于成键-反键态的填充程度^[2],对于那些(结构)相,它们的价电子数目正好填到反键能级以下,也就是说对那些让所有成键能级占满的而留下反键能级空着的相应该在能量上最为稳定。注意到对于这样一个相它的 Fermi 能级位置正好处在状态密度低谷处,或者说稳定相将有低的 E_F 处状态密度值。在 VAl₃ 的情况,我们的计算结果表明:稳定的四方 D0₂₂ 相在 E_F 处的状态密度值(0.48 状态数/Ry-分子式)确实远比立方 L1₂ 相的相应值(41.8 状态数/Ry-分子式)为低(表 2)。这是由于在 D0₂₂ 相中它的 14 个价电子正好填到 ($E_F^1 = 0.550$ Ry) 的状态密度低谷处,使它的 p-d 成键态完全被占满着;而在 L1₂ 相中它的 Fermi 能级 ($E_F^2 = 0.608$ Ry) 却落在 V 3d 的非键峰上(图 2)。相应于四方 D0₂₂ 相的 Fermi 能级 E_F^1 较之立方 L1₂ 相的 E_F^2 左移的原因不难从电子结构中得到理解,尽管初看起来两个相(L1₂ 及 D0₂₂)的电子结构大体上十分相似,它们的 p-d 成键带扩展过几乎相同的能量区间,这是因为它们的第一近邻环境完全相同的缘故,然而,仔细观察不难发现 V 3d-Al 2p 态间的杂化作用在 D0₂₂ 相中较之在 L1₂ 相中为强,对于 D0₂₂ 相在 0.35—0.55 Ry 区间内有一个显著的双尖 p-d 成键峰(图 2),亦即它有比立方 L1₂ 相比较多的空间容纳(成键)价电子,这就使它的成键带重心(因而 E_F^1) 较之立方 L1₂ 相的相应重心(及 E_F^2) 向更深的高结合能处移动。从而,可以直观地明了 D0₂₂ 相在能量上优越于 L1₂ 相以及四方相具有较高生成热的原因。

感谢上海计算技术研究所孙福林等的大力支持。

- [1] Y. C. Chen, M. E. Fine, J. R. Weertman and R. E. Lewis, *Script. Met.*, **21**(1987), 1003.
- [2] J.-H. Xu, T. Oguchi and A. J. Freeman, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 6940.
- [3] O. K. Anderson, *Phys. Rev.*, **B12**(1975), 3060.
- [4] W. B. Pearson, Editor, *Structure Reports*, **19**(1955), 41.
- [5] E. A. Brandes, Editor, *Smithells Metals Reference Book*, 6th Ed., (Butterworth, London, 1983).
- [6] H. J. F. Jansen and A. J. Freeman, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 561.

ELECTRONIC STRUCTURE and PHASE IN VAl₃

XU JIAN-HUA

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

ABSTRACT

The results of the total energy calculation showed that in VAl₃ the tetragonal D0₂₂ phase (structure) is energetically favored as compared to the cubic L1₂ phase, this consists with experiment. In addition, the density of states at E_F in D0₂₂ phase is two orders of magnitude smaller than that in the L1₂ phase.