

Al₃Y 化合物的晶体结构与电子结构*

徐建华

中国科学院上海冶金研究所, 上海, 200050

1989年1月11日收到

用全电子自洽总能量 LMTO 方法研究了 Al₃Y 的三种 (DO₁₉, L1₂ 和 DO₂₂) 相的电子结构. 总能量计算结果表明: 在这三种相中六方 DO₁₉ 相为最稳定的结构, 这与实验观察一致. 而且结构的稳定性强烈地依赖于对成键态的填充度, 与 E_F 处的状态密度呈相反变化的关系.

PACC: 7120; 7125P; 6155H

过渡金属三铝化合物对于发展耐热沉淀硬化铝合金具有重大实用意义, 一些过渡金属的三铝化合物与基体铝的失配度很小, 在基体中生成高分散的细微沉淀相, 并且由于它的低失配度(亦即在基体中有低的界面能), 在高温下仍然保持稳定不发生相变因而有低的粗化速率^[1]. 然而, 过渡金属三铝化合物与母体间的失配度是与它的结晶结构直接相关的. 本文用总能量自洽线性 muffin-tin 轨道(LMTO)方法^[2]研究了 Al₃Y 的电子结构与相的关系. 计算结果表明: 在 Al₃Y 中, 六方 DO₁₉ 相和立方 L1₂ 相每一分子式的总能量分别比四方 DO₂₂ 相的总能量低 85 mRy 和 36mRy; 此外, 在所考察的三种(DO₁₉, L1₂ 和 DO₂₂) 相中, 它们的稳定性常与 Fermi 能级处的状态密度作相反变化, 即稳定相有低的 $D(E_F)$ 值.

考察三种(六方 DO₁₉, 立方 L1₂ 和四方 DO₂₂) 相结构, 注意到此三种结构皆为密排结构, 皆具最大的最近邻配位数 (=12), 并皆有相同的第一近邻环境, 没有 Y-Y 间的直接接触, 每一 Al 原子为 4 个 Y 和 8 个 Al 原子第一近邻所围. Al₃Y (DO₁₉ 结构) 的点阵常数取自实验值 $a = 6.276 \text{ \AA}$, $c = 4.582 \text{ \AA}$ ^[3], 考虑到 Y 原子半径 (1.78Å) 显著地大于 Al 原子半径 (1.48Å), 计算中取 Y 和 Al 的 Wigner-Seitz 球半径分别为 1.77Å 和 1.64Å, 对于立方 L1₂ 相和四方 DO₂₂ 相假定它们有与六方 DO₁₉ 相有相同的 r_{ws} , 可算得它们各自的点阵常数分别为 $a = 4.275 \text{ \AA}$ (此值与实验点阵常数 $a = 4.323 \text{ \AA}$ 接近)^[4], $a = 4.123 \text{ \AA}$, $c = 9.194 \text{ \AA}$ (对于 DO₂₂ 相假定它有与 Al₃Nb 相同的 c/a 比). 一般讲, 总能量的数值大小将依赖于在不可约 Brillouin 区内采样 k 点的数目. 总能量的绝对值将随采样 k 点数目增加而增大^[5]. 然而, 计算结果表明: 由于采用重点数目不同而引起的总能量的数值变化比由结构不同而引起的变化大约小一个数量级, 因而采用有限个 k 点所算得的总能量可用来判别不同相的稳定性^[6]. 采用在不可约 Brillouin 区 (IBZ) 内 18 个 k 点算得的 Al₃Y 的总能量对结构的依赖关系示于表 1, 为便于比较表 1 中已将 Al₃V 的

* 国家自然科学基金资助的课题.

表 1 Al_3Y 的总能量 ($-E$) (单位为 Ry/分子式), 生成能 (ΔE) (单位为 kcal/mol) 和 E_F 处的总状态密度 $D(E_F)$ (单位为状态数/eV-分子式) (计算结果由 IBZ 内 18k 点所得, 用输入与输出势间差 $<0.75\text{mRy}$ 作自洽计算), 为便于比较已列出 Al_3V 的各项计算结果^[7]

		DO_{19}	L1_2	DO_{22}
Al_3Y	$-E$	8215.2851	8215.2362	8215.2000
	ΔE	45	29	18
	$D(E_F)$	1.5	1.1	2.9
Al_3V	$-E$	—	3346.2896	3346.3476
	ΔE	—	9 ± 1	29 ± 1
	$D(E_F)$	—	2.89	0.14

计算结果^[7]一并列出。由表 1 可见在 Al_3Y 的三种 (DO_{19} , L1_2 和 DO_{22}) 不同相中, 以六方 DO_{19} 相的总能量最低, 它比四方 DO_{22} 相的总能量低 85mRy/分子式。实验表明: Al_3Y 在低温下的稳定相为 DO_{19} 相; 高温下则取菱形 BaPb_3 结构, 它可看作由纯六方 DO_{19} 相和纯立方 L1_2 相混合堆积而成; 并且高于 950°C 曾观察到立方 L1_2 相的 Al_3Y ^[3]。由此可见, 在 Al_3Y 中用总能量判别相的稳定性是与实验观察一致的。此外, 表 1 列出 Al_3Y 的计算所得生成能, 它为化合物的总能量与相应单质总能量加权和的差, 从原则上讲计算生成能应采用相应于在 IBZ 内无穷多个采样 k 点所算得的总能量(外插)值, 然而限于计算能力, 仅对 Al 采用了总能量的外插值, Al_3Y 和 Y 的总能量均用了有限个 k 点的计算值。尽管缺少 Al_3Y 的实验生成能值, 但它的数值 (45kcal/mol) 与 Al_3Gd (BaPb_3 结构) 的生成焓实验值 (41.5 kcal/mol)^[8] 可相比较。更有兴趣的注意列表 1 中列出的 Al_3Y 和 Al_3V 各种相的生成能(或即稳定性)与相应的 $D(E_F)$ 值的变化趋势, 稳定性高的相常具低的 $D(E_F)$ 值^[9]。

为明了合金相稳定性的物理起因, 考察 Al_3Y DO_{19} 相的电子结构, 图 1 给出 Y3d 和 Al2p 态的部份状态密度, 由图 1 可见, 在 Fermi 能级以下整个能量区间内存在着强的 Al2p 与 Y3d 杂化作用, 在 -4 和 -1eV 处分别有两个宽的 p-d 成键峰, 因而, Y3d 与 Al2p 态间的杂化作用对化合物的形成(即内聚性)起着决定作用。进而根据 Friedel 的过渡金属结合能的理论^[10]和 Gelatt 等人关于金属间化合物稳定性的讨论^[11], 各相间的相对稳定性应与价电子对各自成键(—反键)带的填充程度直接相关。在 Al_3V 的情况^[7], 四方 DO_{22} 相的 14 个价电子几近填满它的成键态, 亦即填到状态密度的低谷处或隙隙(pseudo-gap)^[12]处, 而立方 L1_2 相的成键带内仅能容纳 12.8 个电子, 其余 1.2 个电子填到它的非键带态密度的一个小峰处, 这就造成立方 L1_2 相(相对于 DO_{22} 相)的不稳定性。与 Al_3V 的情况略有不同, 对于 Al_3Y 的三种相它们的价电子都仅填充了部分成键态(图 2), 由图 2 可见, 无论立方 DO_{19} 相或立方 L1_2 相它们的 Fermi 能级与隙隙间的距离均较四方 DO_{22} 相的相应距离为小, 也就是说对于 DO_{22} 相尚有许多成键态空着。若定义带底 E_0 至隙隙的距离为成键带宽 w_b 和被占(成键)带宽 w_{oc} 为带底至 E_F 的距离, 对于 Al_3Y 三种 (DO_{19} , L1_2 和 DO_{22}) 相的成键带宽、被占带宽和填充度列于表 2。由表 2 可见, 无论 DO_{19} 相或 L1_2 相均有比 DO_{22} 相对于成键电子带高得多的填充

1) Friedel^[9] 曾指出在 L1_2 结构化合物中, 实验上确实观察到有序态 Fermi 面处的状态密度通常比无序态低。

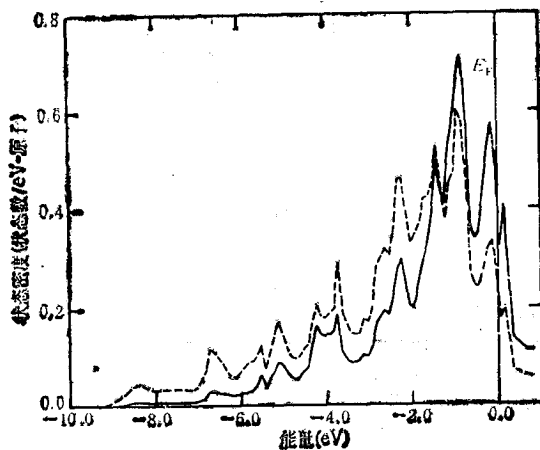


图 1 在 Al_3Y 的 (Y3d 及 Al2p) 部分状态密度 实线为 Y3d 态;虚线为 Al2p 态;取 E_F 为能量零点

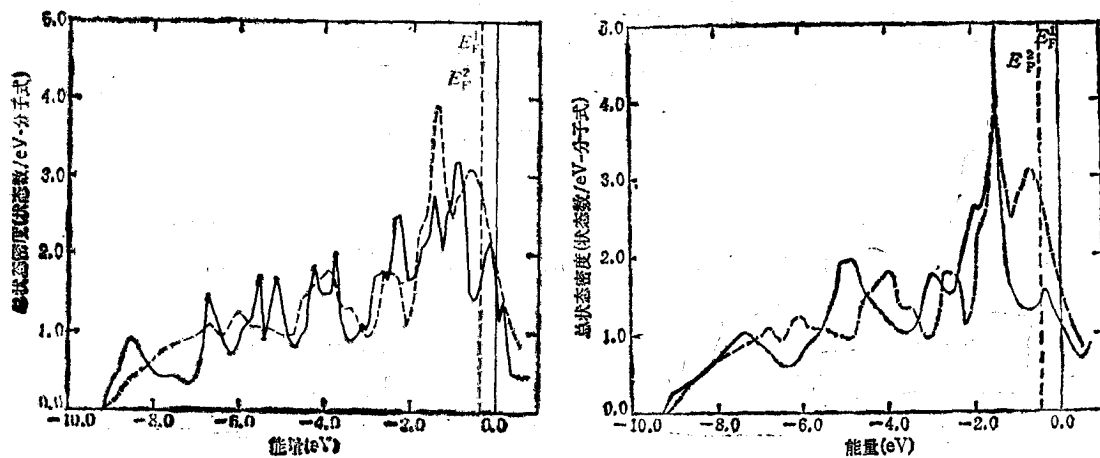


图 2 Al_3Y 的总状态密度 为便于比较已将 DO_{19} 相的总状态密度曲线(虚线)叠套在 (a) DO_{19} (实线)相和 (b) L1_2 (实线)相的总状态密度曲线上,取 $E_F^1 = 0$, E_F^2 为 DO_{19} 相的 Fermi 能级

表 2 Al_3Y 的相与成键态填充度的依赖关系 成键带宽 $w_b = E_{\text{上限}} - E_0$, 被占成键带宽 $w_{\text{occ}} = E_F - E_0$ 和填充度 $= w_{\text{occ}}/w_b$ (带宽单位为 eV)

	DO_{19}	L1_2	DO_{22}
w_{occ}	9.22	9.34	8.89
w_b	9.58	9.70	10.25
填充度	0.96	0.95	0.87

度,因而较强的成键作用,这就从直观上可以说明 Al_3Y 的六方 DO_{19} 相和立方 L1_2 相均有较四方 DO_{22} 相为大的生成热。

感谢上海计算技术研究所机房同志们的支持。

- [1] M. E. Fine, *Metall. Trans.*, **6A**(1975), 625.
- [2] O. K. Anderson, *Phys. Rev.*, **B12**(1975), 3060.
- [3] W. B. Pearson, *Structure Reports*, **32A**(1967), 14.
- [4] Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Editon K. -H. Hell Wege IV/6, Springer-Verlag, (1971).
- [5] H. J. F. Jansen and A. J. Freeman, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 561.
- [6] J. -H. Xu, T. Oguchi and A. J. Freeman, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 6940.
- [7] 徐建华, 物理学报, **37**(1988), 1715.
- [8] C. Colinet, A. Pasturel and K. H. J. Buschow, *Physica*, **150B**(1988), 397.
- [9] J. Friedel, in *Order-Disorden Transformations in Alloys*, Editon H. Warlimont, Springer-Verlag Berlin, (1974), p. 1.
- [10] J. Friedel, in *The Physics of Metals*, Edited by J. M. Ziman, Cambridge Univ. Press, London, (1969), p. 340.
- [11] C. D. Gelatt, A. R. Williams and V. L. Moruzzi, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 2005.
- [12] A. Pasturel, C. Colinet and P. Hicter, *Physica*, **132B**(1985), 177.

ELECTRONIC STRUCTURE AND CRYSTAL STRUCTURE IN Al_3Y

XU JIAN-HUA

Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai, 200050

(Received 11 January 1989)

ABSTRACT

The electronic structures of Al_3Y in the three ($\text{DO}_{19}\text{L}_{12}$, and DO_{22}) phases were investigated using the allelectron total energy self-consistent LMTO method. The calculated results for total energy showed that the hexagonal DO_{19} phase is the most stable structure among these three phases, this is in agreement with experiment. Furthermore, it is found that the stability depends strongly upon the band filling of the bonding states and exhibits a inverse relationship with the density of states at E_F .

PACC: 7120; 7125P; 6155H