

文章编号:1671-6833(2014)02-0104-04

Al₄Ce 和 Al₂CeZn₂ 相弹性性能的第一性原理研究

赵沙斐, 潘荣凯, 周思晨, 罗涛朋, 吴东海

(广西大学 化学化工学院, 广西壮族自治区 南宁 530004)

摘 要: 运用第一性原理研究了 Al₄Ce 和 Al₂CeZn₂ 相的结构和弹性性能. 结果显示:随着部分 Al 被 Zn 取代, Al₂CeZn₂ 的晶格常数 a 减小, c 增大, 且 Al₂CeZn₂ 形成焓更低, 热力学稳定性更高. 除了 C₆₆, Al₂CeZn₂ 的弹性常数 C_{ij} 都比 Al₄Ce 小. 相应地, Al₂CeZn₂ 的体积模量和剪切模量也较低, 表明外加应力下体积形变和对剪切形变阻力更小. 尽管两种相都是脆性的, Al₂CeZn₂ 比 Al₄Ce 更软. Al₂CeZn₂ 的弹性各向异性比 Al₄Ce 小. 还研究了电子结构以揭示 Al₂CeZn₂ 和 Al₄Ce 弹性性能的内在机理.

关键词: Al₂CeZn₂; Al₄Ce; 结构稳定性; 弹性性能; 电子结构

中图分类号: O34 **文献标志码:** A doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2014.02.024

1 引言

据报道, ZAE654 合金由 α-Mg, Al₂REZn₂ 和 Al₃RE 相, 以及少量的 β-Mg₁₇Al₁₂ 共晶相组成^[1]. 对于 ZAE674 合金, 除了 Al₂REZn₂ 和 Al₄RE 相的形成, τ-Mg₃₂(Al, Zn)₄₉ 也能在合金中被找到^[1]. 作为重要典型相, Al₂REZn₂ 和 Al₄RE 的结构和力学性能能够在 Al 基合金的发展和设计上提供基础数据. Ce 是重要和关键的稀土元素, 因此, 非常有必要深入研究 Al₄Ce 和 Al₂CeZn₂ 的弹性性能. 笔者运用第一性原理研究了 Al₄Ce 和 Al₂CeZn₂ 的结构和弹性性能, 并研究了电子结构以揭示 Al₂CeZn₂ 和 Al₄Ce 结构和弹性性能的内在机理.

2 计算方法

计算采用第一性原理计算的 VASP 软件包. 采用投影缀加波的赝势 (PAW)^[2] 处理价电子与核的相互作用. Al₂CeZn₂ 和 Al₄Ce 的平面波截断能是 390 eV. 用广义梯度近似 Perdew-Wang (PW91)^[3-4] 处理电子交换关联函数. 在几何结构优化和弹性常数计算中布里渊区 k 点取样为 9 × 9 × 5. 总能的计算采用 Blöchl 校正的线性四面体方法^[5]. 计算中总能的收敛精度为 10⁻⁵ eV/atom, Hellmann-Feynman 力的收敛精度为 10⁻³ eV/Å.

3 结果与讨论

3.1 结构

Al₄Ce 和 Al₂CeZn₂ 都是四角结构, 空间群是 I4/mmm (No. 139)^[6-7]. 在 Al₄Ce 晶胞内, Ce 原子在 2a 位置, Al 原子占据 4d 和 4e 位置. 对 Al₂CeZn₂, Ce 原子仍然占据 2a 位置, Al 原子占据 4d 位置, 4 个 Zn 原子在 4e 位置代替 Al 原子.

首先对晶体结构进行了优化, 获得的晶格常数^[6-7]和实验数据列于表 1. 可以看到:随着部分 Al 被 Zn 取代, Al₂CeZn₂ 的晶格常数 a 减小, c 增大. 计算结果与实验值很好的吻合, 计算和测量之间的差异不到 1%.

表 1 计算 (0 K) 和实验 (室温) 的晶格常数 a 和 c (单位 Å), 以及 Al₂CeZn₂ 和 Al₄Ce 的形成焓 ΔH (eV/atom)

Tab. 1 The calculated (0 K) and experimental (room temperature) lattice constants a and c (in Å), and the formation enthalpy ΔH (eV/atom) for Al₂CeZn₂ and Al₄Ce

相	晶格常数 (Å)		ΔH/ (eV · atom ⁻¹)
	计算值	实验值	
Al ₂ CeZn ₂	a = 4.244	a = 4.244 ^a	-0.408 9
	c = 10.988	c = 10.986 ^a	
Al ₄ Ce	a = 4.38	a = 4.38 ^b	-0.260 9
	c = 10.030 2	c = 10.03 ^b	

收稿日期:2013-10-30;修订日期:2014-01-19
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51071053)
作者简介:赵沙斐(1986-),男,江苏南京人,广西大学研究生,研究方向为功能材料, E-mail: zhaoshf901@mail.gxu.cn.

Al₂CeZn₂ 和 Al₄Ce 的形成焓也计算^[8] 示于表 1. 负的形成焓表明放热的过程, 所以 Al₄Ce 和 Al₂CeZn₂ 都是热力学稳定的. 由于形成焓更负, Al₂CeZn₂ 更稳定.

3.2 弹性性能

基于弹性性能对固体的重要性, 研究了 Al₂CeZn₂ 和 Al₄Ce 的弹性性能. 计算的弹性常数总结在表 2 中.

表 2 Al₂CeZn₂ 和 Al₄Ce 的弹性常数 C_{ij}

Tab. 2 The elastic constants C _{ij} (in GPa) of Al ₂ CeZn ₂ and Al ₄ Ce							GPa
相	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆	
Al ₂ CeZn ₂	133.12	24.09	48.36	114.20	69.39	53.98	
Al ₄ Ce	155.19	25.49	70.22	154.91	78.97	44.15	

从表 2 中可以看出, 对于 C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₃₃, C₄₄, Al₂CeZn₂ 比 Al₄Ce 小, 但是 Al₂CeZn₂ 的 C₆₆ 更大. 对于 Al₄Ce 和 Al₂CeZn₂, C₁₁ > C₃₃ 表明在 [100] 和 [010] 方向上的不可压缩性比 [001] 方向上强. 此外, C₄₄ 比 C₆₆ 大, 表明对于 Al₄Ce 和 Al₂CeZn₂, [100] (010) 方向的剪切比 [100] (001) 方向的剪切容易. 因为 C₃₃ 比 C₁₁ 小, C₁₂ 比 C₁₃ 小, 从弹性的角度来说, 这两种材料是各向异性的^[9].

获得的弹性常数可以在 Voigt 和 Reuss 近似下用来计算体积模量、剪切模量^[10]、杨氏模量和泊松比, 计算的弹性模量列于表 3 中.

表 3 Al₂CeZn₂ 和 Al₄Ce 的弹性模量和泊松比

Tab. 3 The elastic modulus (in GPa) and Poisson's ratio for Al ₂ CeZn ₂ and Al ₄ Ce								GPa
相	B _V	B _R	G _V	G _R	B/G	E	ν	
Al ₂ CeZn ₂	69.10	69.07	55.86	51.60	1.29	128.01	0.191	
Al ₄ Ce	88.57	86.48	60.37	53.93	1.53	140.81	0.232	

可以看出 Al₂CeZn₂ 的体积模量比 Al₄Ce 小. 由于体积模量代表在外力下体积变化的阻力^[11], 所以, 外加压力下体积变形时 Al₂CeZn₂ 的阻力更小. 相似地, 由于剪切模量代表对外力的剪切变形的阻力^[11], 计算所得的剪切模量表明, Al₄Ce 的剪切模量更高, 所以对剪切变形的阻力越大. 材料的杨氏模量被定义为线性应力和线性应变的比. 杨氏模量越大, 材料越硬. 表 3 中的值表明, 就像体积模量和剪切模量的趋势一样, Al₄Ce 的杨氏模量更大, 所以其硬度更高.

Pugh 的 B/G 准则是广泛应用于材料延展性的一个判定方法^[11]. 由经验所知, 如果 B/G >

1.75, 材料将表现出延展性; 否则, 材料表现出脆性. 表 3 中, 两种合金的 B/G 小于 1.75. 因此, 这两种合金将表现为脆性材料, 而 Al₄Ce 由于较小的 B/G 所以脆性更大.

两种合金相的泊松比都很小, 表明它们对剪切形变相对稳定^[11]. 表 3 中的结果表明, 由于更小的泊松比值, Al₂CeZn₂ 对剪切形变更稳定.

3.3 弹性各向异性

晶体的弹性各向异性反映了在不同方向上成键强度的差异, 它与材料中微裂隙诱发密切相关联因而具有重要意义^[12]. 为了深入理解力学行为, 探究和改善材料耐久性的机理, 弹性各向异性在金属间化合物的研究中是非常重要的. 因此, 有必要研究 Al₄Ce 和 Al₂CeZn₂ 的弹性各向异性.

Al₂CeZn₂ 和 Al₄Ce 的剪切各向异性因子、体积模量各向异性和剪切各向异性的百分数列于表 4 中. 可以看到: Al₂CeZn₂ 的 A_B 和剪切百分比 A_G 都比 Al₄Ce 小, 显示了更好的各向同性.

表 4 剪切各向异性因子 A₁, A₂, A₃ 和压缩百分比 A_B 和剪切百分比 A_G 中各向异性的百分比

Tab. 4 The shear anisotropic factors A ₁ , A ₂ , A ₃ , and the percentage (in %) of anisotropy in the compression A _B and shear A _G						%
相	A ₁	A ₂	A ₃	A _B	A _G	
Al ₂ CeZn ₂	1.854 9	1.861 4	0.990 1	0.022	3.964	
Al ₄ Ce	1.861 7	2.134 4	0.680 7	1.194	5.634	

杨氏模量的三维表示是描述杨氏模量的各向异性的一种有效的方法. 它可以直观地展示弹性模量沿晶向的变化特征^[13].

获得的 Al₂CeZn₂ 和 Al₄Ce 的杨氏模量的三维方向依赖图形示于图 1. 图 1 表明两种合金相因偏离球形而具有明显的各向异性.

为了进一步揭示各向异性特性的更多的细节, 图 2 展示了杨氏模量的二维平面投影. 图 2 (a) 表明 Al₂CeZn₂ 在 ab 平面上具有好的各向同性. 图 2 (b) 表明沿 a 轴和 b 轴, Al₄Ce 的杨氏模量较大. 随着对 a 轴和 b 轴的偏离, 杨氏模量变小. 到 45° 时, Al₄Ce 的杨氏模量达到最小值. bc 平面上, 图 2 (c) 表明 Al₂CeZn₂ 的杨氏模量具有明显的各向异性, 主轴的杨氏模量最小. 随着对主轴的偏离, 杨氏模量变大, 在 45° 时达到最大. Al₄Ce 在 bc 平面的杨氏模量的各向异性表现出相似的特征, 如图 2 (d) 所示.

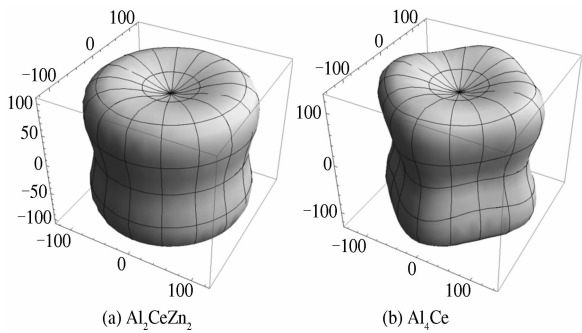


图1 Al_2CeZn_2 和 Al_4Ce 的杨氏模量的三维方向依赖性
Fig.1 The three-dimension directional dependence of Young's modulus for Al_2CeZn_2 and Al_4Ce

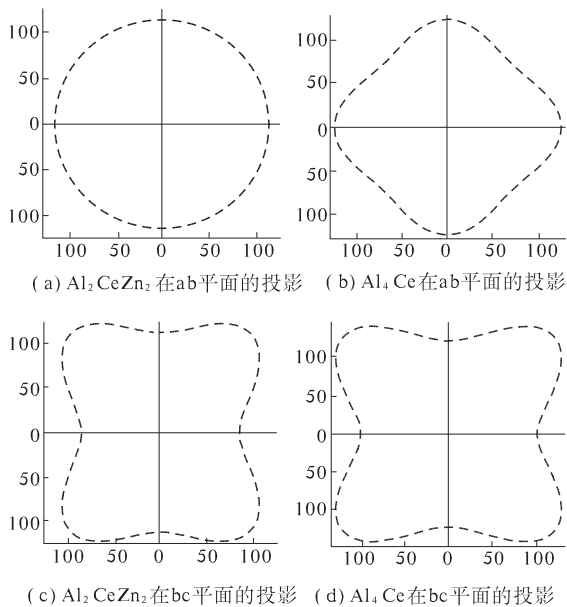


图2 Al_2CeZn_2 和 Al_4Ce 的杨氏模量分别在 ab 平面和平面的投影
Fig.2 The projections of directional dependence of Young's modulus on ab plane and bc plane for Al_2CeZn_2 and Al_4Ce , respectively

3.4 电子结构

为了进一步探索成键特征,研究了电荷密度分布,图3展示了计算所得的 Al_4Ce 和 Al_2CeZn_2 在(100)平面电荷密度分布的等值线图。

在图3(a)中,Zn 和 Al 原子的电荷分布的明显变形表明 Zn 与 Zn、Al 与 Al 之间存在强的方向键。而 Zn 与 Al 及 Al 和 Ce 之间的成键主要也是共价键,并带有离子键特征。在图3(b)中,Al 原子电荷分布的明显变形表明两个 Al 原子之间强的方向键的存在,而 Al 和 Ce 原子之间的成键主

要也是共价键,并带有离子键特征。

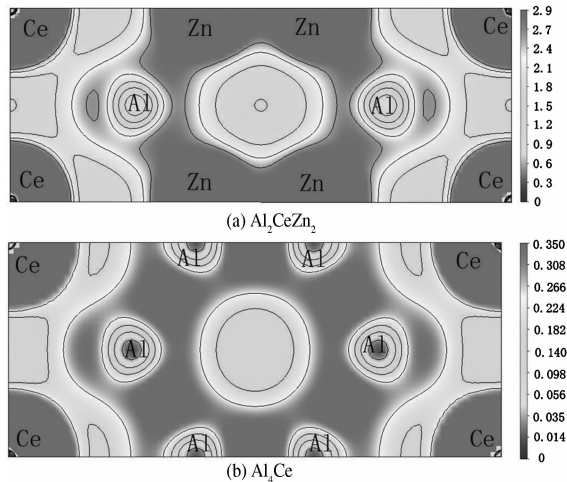


图3 Al_2CeZn_2 (a) 和 Al_4Ce (b) 在(100)平面的电荷密度分布(单位: $\text{eV}/\text{\AA}^3$)
Fig.3 The charge density distributions (in $\text{eV}/\text{\AA}^3$) on (100) plane for Al_2CeZn_2 and Al_4Ce

对比图3(a)和图3(b),可以看出,随着 Al 被 Zn 替代,Al 和 Ce 之间的共价键成分增强,相邻的 Al 原子间的强相互作用被 Zn 与 Zn 之间的相互作用以及 Al 和 Zn 之间带有离子键成分的共价键所取代。

4 结论

主要研究了 Al_4Ce 和 Al_2CeZn_2 的结构和弹性性质。优化的晶格常数与实验数据吻合非常好。随着一半的 Al 被 Zn 替代,,晶格常数 a 减小而 c 增大,且稳定性增加。计算得到的 Al_2CeZn_2 的弹性常数比 Al_4Ce 小, C_{66} 除外。 Al_4Ce 较大的体积模量和剪切模量表明它在外加压力下对于体积和剪切形变具有较大的阻力。 Al_4Ce 由于较高的杨氏模量,硬度更高。由于杨氏模量的值较高, Al_4Ce 较硬。 B/G 和泊松比表明,两种材料都是脆性材料 Al_4Ce 较脆。弹性各向异性也被细致的研究。 Al_2CeZn_2 显示了更好的各向同性。计算的电荷密度分布表明,在两个合金相中,Zn 与 Zn、Al 与 Al 之间存在强的方向键。而 Zn 与 Al 及 Al 和 Ce 之间的成键主要也是共价键,并带有离子键特征。

参考文献:

[1] XIAO Wen-long, JIA Shu-sheng, WANG Li-dong, et al. The microstructures and mechanical properties of cast Mg-Zn-Al-RE alloys [J]. J. Alloys Compd., 2009, 480(2): 33-36.
[2] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method[J].

- Phys. Rev. B, 1994, 50(24):17953.
- [3] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. Phys. Rev. B, 1999, 59(3):1758.
- [4] WANG C S, KLEIN B M, KRAKAUER H. Theory of magnetic and structural ordering in iron [J]. Phys. Rev. Lett., 1985, 54(16):1852.
- [5] BLÖCHL P E, JEPSEN O, ANDERSEN O K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations [J]. Phys. Rev. B, 1994, 49(23):16223.
- [6] COLOMBO L, OLCESE G L, BONINO G B. Magnetic behavior of cerium in intermetallic compounds. III. The Ce-Al, Ce-Ga, Ce-In, and Ce-Tl systems [J]. Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat., Rend., 1963, 35(1/2):53–57.
- [7] CORDIER G, CZECH E, SCHF H, et al. Structural characterization of new ternary compounds of uranium and cerium [J]. J. Less-Common Met., 1985, 110(1/2):327–330.
- [8] ZHANG Hui, SHANG Shun-li, SAAL J E, et al. Enthalpies of formation of magnesium compounds from first-principles calculations [J]. Intermetallics, 2009, 17(1):878.
- [9] YEDUKONDALU N, BABU K R, BHEEMALINGAM C, et al. Electronic structure, optical properties, and bonding in alkaline-earth halofluoride scintillators: BaClF, BaBrF, and BaIF [J]. Phys. Rev. B, 2011, 83(16):165117.
- [10] WU Zhi-jian, ZHAO Er-jun, XIANG Hong-ping, et al. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN_2 and IrN_3 from first principles [J]. Phys. Rev. B, 2007, 76(5):054115/1–054115/5.
- [11] PUGH S F. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals [J]. Phil. Mag. Series 7, 1954, 45(367):823.
- [12] BOUHEMADOU A. Theoretical study of the structural, elastic and electronic properties of the GeX_2O_4 ($X = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$) compounds under pressure [J]. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 2008, 16(5):055007.
- [13] ZHOU Wei, LIU Li-juan, LI Bao-ling, et al. Structural, elastic, and electronic properties of Al-Cu intermetallics from first-Principles calculations [J]. J. Electron. Mater., 2009, 38(2):356.

An Initio Study of Elastic Properties of Al_4Ce and Al_2CeZn_2 Phases

ZHAO Sha-fei, PAN Rong-kai, ZHOU Si-chen, LUO Tao-peng, WU Dong-hai

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Elastic properties of Al_4Ce and Al_2CeZn_2 phases have been studied within density functional theory framework. With substitution of Zn for part Al, the lattice constant a of Al_2CeZn_2 is reduced while c is increased. Al_2CeZn_2 is thermodynamically more stable due to the lower formation enthalpy. With the exception of C_{66} , C_{ij} of Al_2CeZn_2 is smaller than one of Al_4Ce . Due to the lower bulk and shear moduli, Al_2CeZn_2 has the lower resistance to volume change under applied pressure and the smaller resistance to shear deformation against external forces. Al_2CeZn_2 is more ductile than Al_4Ce although both two phases behave as brittle materials. Furthermore, the elastic anisotropy of Al_2CeZn_2 is smaller than that of Al_4Ce . Also, the Debye temperature has been calculated. The electronic structures are further investigated to uncover the underlying mechanism for elastic properties of Al_2CeZn_2 and Al_4Ce .

Key words: Al_2CeZn_2 , Al_4Ce , structural stability, elastic property, electronic structure