

α -(Al, Cr, Fe)₂O₃ 相稳定性和力学性能的第一性原理计算*

刘浩¹ 施杰¹ 张泽^{1,2} 鲜广³ 赵海波⁴ 杜昊^{1,2}

(1. 贵州大学机械工程学院 贵阳 550025;

2. 贵州大学现代制造技术教育部重点实验室 贵阳 550025;

3. 四川大学机械工程学院 成都 610065;

4. 四川大学分析测试中心 成都 610065)

摘要: 采用第一性原理分别对 α -Al₂O₃、 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25})₂O₃、 α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25}Fe_x)₂O₃ 和 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ 相晶胞体积、结合能、态密度和力学性能的变化进行计算。研究表明： α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25}Fe_x)₂O₃ 四元相的晶胞体积随着 Fe 原子置换数量的增加而缓慢增大， α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ 四元相晶胞的体积随着 Fe 原子数量的增加而迅速减小；相结合能结果显示， α -Al₂O₃、 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25})₂O₃、 α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25}Fe_x)₂O₃ 和 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ 相均为稳定结构，其中 α -Al₂O₃ 相的结合能最低，随着置换原子种类和数量的增加，结合能增大，相稳定性下降；当 Fe 元素原子数量占金属元素总原子数 0~3 at.% 时， α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25}Fe_x)₂O₃ 和 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ 四元相的硬度、H/E 和 H³/E^{*2} 较 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25})₂O₃ 相有明显提升，但均低于 α -Al₂O₃ 相，仅 α -(Al_{0.63}Cr_{0.25}Fe_{0.12})₂O₃ 相的 H/E 和 H³/E^{*2} 值高于 α -Al₂O₃ 相。

关键词: 物理气相沉积；第一性原理； α -(Al_{0.75}Cr_{0.25})₂O₃；相稳定性；力学性能

中图分类号: TG156;TB114

Phase Stability and Mechanical Properties of α -(Al, Cr, Fe)₂O₃ Phase by First-principles Calculation

LIU Hao¹ SHI Jie¹ ZHANG Ze^{1,2} XIAN Guang³ ZHAO Haibo⁴ DU Hao^{1,2}

(1. College of Mechanical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Key Laboratory of Advanced Manufacturing Technology of Ministry of Education, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

3. College of Mechanical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

4. Analysis and Testing Centre, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Comparable study regarding cell volume, binding energy, total electronic density, and mechanical properties were carried out for α -Al₂O₃, α -(Al_{0.75}Cr_{0.25})₂O₃, α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25}Fe_x)₂O₃, and α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ phases using first principles calculation. The results show that the volume of α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25}Fe_x)₂O₃ phase increases with the increasing Fe substitution of Al, while the volume of α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ phase decreases as Fe content increases. The binding energy indicates that all the phases, including α -Al₂O₃, α -(Al_{0.75}Cr_{0.25})₂O₃, α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25}Fe_x)₂O₃, and α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ phases, are stable, among which α -Al₂O₃ is the most stable phase, whereas the stability decrease as the number of impurity atom increases. An increase of hardness, H/E and H³/E^{*2} is detected for both α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25}Fe_x)₂O₃ and α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ phases compared with α -

* 国家自然科学基金(51805102)、贵州省科学技术基金(黔科合基础[2020]1Y228)和贵州省教育厅青年科技人才成长(黔教合 KY 字[2017]108)资助项目。

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51805102), Natural Science Foundation of Guizhou Province ([2020]1Y228), and Talent Foundation of Education Department of Guizhou Province ([2017]108).

20201227 收到初稿, 20210222 收到修改稿

(Al_{0.75}Cr_{0.25})₂O₃ phase as determined by the increasing amount of Fe atoms with a range of 0–3 at. %. All the phases including α -(Al_{0.75}Cr_{0.25})₂O₃, α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25}Fe_x)₂O₃, and α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ show lower mechanical properties compared to α -Al₂O₃ phase except for the α -(Al_{0.63}Cr_{0.25}Fe_{0.12})₂O₃ phase that have higher H/E and H³/E^{*2}.

Keywords: physical vapor deposition; first principles calculation; α -(Al_{0.75}Cr_{0.25})₂O₃; phase stability; mechanical properties

0 前言

Al₂O₃ 具有高弹性模量、高硬度和优良的热力学稳定性等优点^[1,3]。其中, α -Al₂O₃ 相熔点约 2 050 °C^[4], 弹性模量为 409~411 GPa^[4-5], 硬度可达 28 GPa^[6], 带隙约为 8.8 eV^[7]。因此, α -Al₂O₃ 相同时具备优良的热稳定性、力学性能和绝缘性, 使其成为一种性能优越的刀具涂层材料。 α -Al₂O₃ 刀具涂层一般由化学气沉积方法制备, 制备温度为 950~1 200 °C, 由于切削刀具基体在此高温下, 会产生高温相变和脱碳的现象, 如硬质合金、高速钢和金属陶瓷等, 影响刀具强度。此外, 化学气相沉积方法通常难以制备薄厚度涂层, 在特殊结构涂层制备方面存在局限性, 如超晶格涂层、纳米晶涂层等。因此, 如何在低温条件下获得含有 α -Al₂O₃ 相的涂层, 成为了目前的研究热点。

物理气相沉积(PVD)可在低温下(约 500 °C)生长含 α -Al₂O₃ 相的 Al-Cr-O 涂层^[2]。此理论基于 α -Cr₂O₃ 晶体与 α -Al₂O₃ 晶体具有相同空间群, 且 α -Cr₂O₃ 与 α -Al₂O₃ 在 a 轴和 c 轴上的晶格失配度只有 4.0% 和 4.7%, 可在 450 °C 或更低的温度下获得的 α -Cr₂O₃ 相通过形核和生长驱动 α -Al₂O₃ 相的形成^[8,10]。Al-Cr-O 涂层中获取 α -Al₂O₃ 相的方法主要分为两种: 在 α -Cr₂O₃ 模板层上外延生长和 Al-Cr-O 元素固溶化。在 α -Cr₂O₃ 模板层上外延生长的方法最先由 JIN 等^[11] 发现, 该团队使用 α -Cr₂O₃ 模板层在 400 °C 获得了 α -Al₂O₃ 相, 随后 ANDERSSON 等^[12] 根据该理论使用射频磁控溅射纯氧化物靶材的方法在 280 °C 获得了 α -Al₂O₃ 相。但是, 该方法的局限性在于对于外延生长的控制问题, 即仅获得若干原子层厚度的 α -Al₂O₃ 相并不能满足实用要求。同样, Al-Cr-O 元素固溶化的制备方式也有对应的缺陷存在, 根据 Al₂O₃-Cr₂O₃ 相图^[13], 其在 1 000~1 300 °C 下存在非固溶区, 也就是说在低于此温度的区间, 当 Cr 元素占总金属元素的比例低于 75 at. % 时, (Al_{1-x}Cr_x)₂O₃ 相倾向于分解为 Al₂O₃ 和 Cr₂O₃ 相。因此, 此方法需要较高含量的 Cr 才可以获得稳定的 α -(Al_{1-x}Cr_x)₂O₃ 结构, 故需要使用富 Cr 靶沉积 α -(Al_{1-x}Cr_x)₂O₃ 涂层^[14]。

由于 α -Cr₂O₃ 的热稳定性和绝缘性低于 α -Al₂O₃, 在 α -(Al_{1-x}Cr_x)₂O₃ 涂层成份设计时, 应尽量降低 Cr 含量以提高涂层的整体性能。研究表明, 掺杂含量为 5 at. % 的 Fe 元素后, 当涂层中 Al 含量高达 70 at. % 时, 仍可获得刚玉结构的 α 相。Fe₂O₃ 和 α -Al₂O₃ 的结构均为刚玉结构, 具有一定的相似性, 提供了掺杂的可行性, 且 Fe 元素被发现可以加速 Al₂O₃ 相由亚稳态向稳态结构的转变, 即当 Fe 的原子百分比为 5 at. % 时, 会形成不含有 α -Al₂O₃ 组分的 α -(Al_{1-x-y}Cr_xFe_y)₂O₃ 固溶体^[2,14-15]。在 (Al_{1-x-y}Cr_xFe_y)₂O₃ 涂层中, Fe 原子存在形成 α -Fe₂O₃ 相和进入 α -(Al_{1-x}Cr_x)₂O₃ 晶格形成置换固溶体的可能性, 以试验方法单独研究 α -(Al_{1-x-y}Cr_xFe_y)₂O₃ 相的稳定性和力学性能难度较大。使用第一性原理对 α -(Al_{1-x-y}Cr_xFe_y)₂O₃ 相的晶胞进行模拟和研究, 对探究 Fe 原子作为 α -(Al_{1-x}Cr_x)₂O₃ 相置换原子的作用和 α -(Al_{1-x-y}Cr_xFe_y)₂O₃ 相的力学性能有积极意义。因此, 本文在 α -Al₂O₃ 相结构的基础上, 使用 Cr 原子置换部分 Al 原子, 建立 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25})₂O₃ 三元基础相结构, 并在此基础上使用原子百分比分别为 1.3、2.5、3.8 和 5.0 at. % 的 Fe 原子分别置换晶胞中的 Al 原子和 Cr 原子, 并对 α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25}Fe_x)₂O₃ 和 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ 两种相结构的晶胞体积、结合能、态密度和力学性能的变化进行了计算和分析。本研究可为低温沉积 α -(Al_{1-x}Cr_x)₂O₃ 涂层和 α -(Al_{1-x-y}Cr_xFe_y)₂O₃ 涂层提供理论上的分析和指导。

1 计算细节

1.1 晶体模型

刚玉型 α -Al₂O₃ 的晶体结构属于三方晶系, 其晶格常数 $a = b = 4.759 0 \text{ \AA}$, $c = 12.991 0 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, 空间群结构为 R⁻³C^[16]。计算时可使用菱面体晶胞结构和六方晶胞结构, 为方便确定原子置换位置, 本文中使用含有 80 个原子的 2×2×2 菱面体 α -Al₂O₃ 超晶胞(如图 1 中 a)进行 DFT 计算。将体系中 8 个 Al 原子置换为 Cr 原子, 用以建立原子数量比 Al:Cr = 3:1 的 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25})₂O₃ 三元基础相超晶胞, 如图 1b 所示, 并分别以 Fe 原子置

换三元相中的 Al 原子和 Cr 原子。一种置换方法为在三元基相的基础上将体系中的 Al 原子作为被置换对象进行 1 至 4 个 Fe 原子的置换, 形成 α - $(\text{Al}_{0.75-x}\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ 相超晶胞, 如图 1c~1f 所示; 另一种置换方法为将三元基础相体系中的 Cr 原子作为被置换对象进行置换, 形成 α -

$(\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ 相超晶胞, 如图 2a~2d 所示。以上两种置换方式均实现 Fe 原子百分比分别为 1.3、2.5、3.8 和 5.0 at. % 的 α - $(\text{Al}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Fe}_y)_2\text{O}_3$ 四元相, 若根据 PVD 靶材成分计算, Fe 元素含量对应靶材中的原子百分比分别为 3%、6%、9% 和 12%。

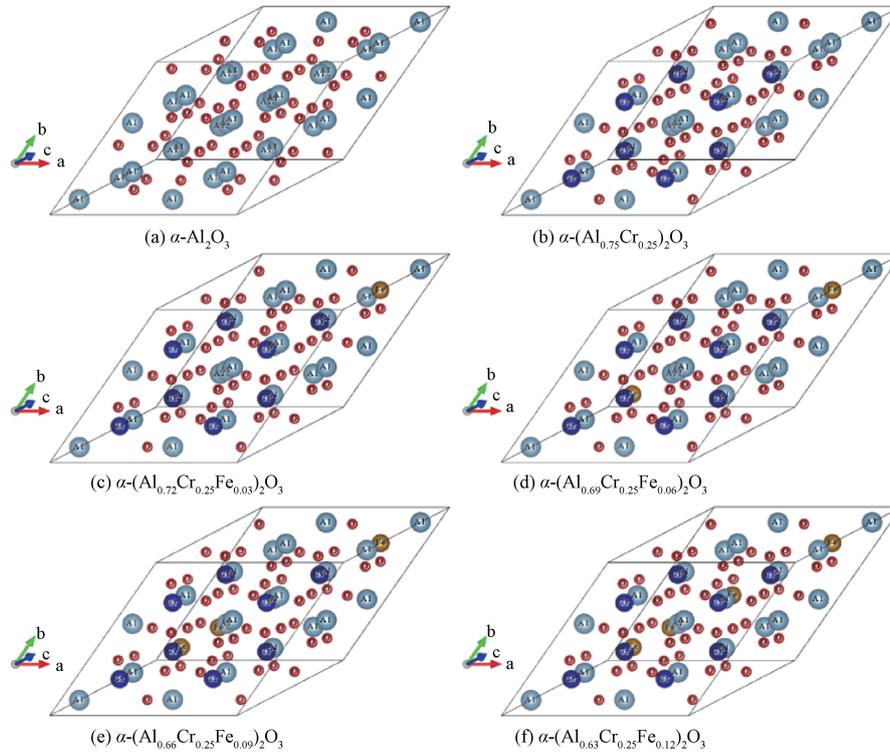


图 1 Fe 原子置换 Al 原子而形成的超晶胞结构

Fig. 1 Structure of supercells formed by replacing Al atoms by Fe atoms

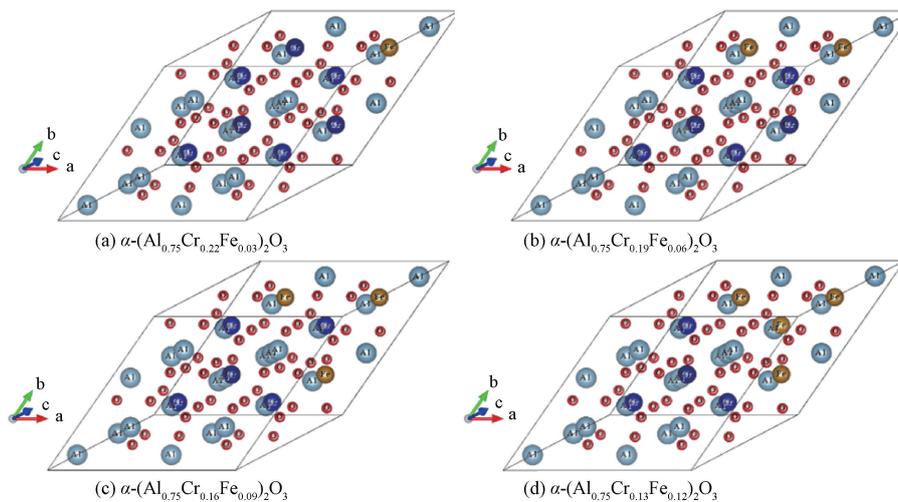


图 2 Fe 原子置换 Cr 原子而形成的超晶胞结构

Fig. 2 Structure of supercells formed by replacing Cr atoms by Fe atoms

1.2 计算方法

采用本文中的方法通过 Vienna 从头模拟程序

包 (VASP) 进行计算^[17]。使用投影缀加波 (PAW) 模拟了 VASP 中的离子-电子之间的相互作用, 以广

义梯度近似(GGA)作为交换关联函数^[18]。采用 $1 \times 1 \times 1$ 的 Monkhorst-Pack 的 k 点网格对布里渊区进行求和,截断能设为 500 eV,本文中截断能和 k 点的选取参考文献^[19]。由于本文中的计算涉及到 Fe 和 Cr 元素。同时,为了在弛豫计算和性质计算中得到较为精准的结果,在计算中设置 ISPIN=2,自洽场能量收敛精度设置为 1×10^{-5} eV,每个原子上的受力小于 0.01 eV/\AA 。在结构优化和计算弹性常数的过程中,参数的设置保持一致。

弹性常数经过计算可以获得晶体的各个宏观模量,通过 VRH 近似方法可以得到较为精准的模量。各模量的上限通过 Voigt 近似来确定,Reuss 近似确定了各模量的下限,最终由 Hill 平均法计算二者的算术平均值来确定最终的模量^[20]。 α -Al₂O₃ 的晶体结构属于三方晶系,它的独立刚度矩阵元只有 6 个,但是由于掺杂原子的引入,破坏了晶体结构的高对称性,使得它的独立刚度矩阵元增加到 21 个,本文借助 ELATE^[21] 将通过第一性原理计算获得的弹性常数换算为晶体宏观上表现出来的各个模量。

晶体的结合能是分析及判断结构稳定性的一项重要依据。结合能 (E_{bin}) 的计算公式如下^[22]:

$$E_{\text{bin}} = \frac{1}{w + x + y + z} (E_{\text{tot}} - wE_{\text{atom}}^{\text{Al}} - xE_{\text{atom}}^{\text{Cr}} - yE_{\text{atom}}^{\text{Fe}} - zE_{\text{atom}}^{\text{O}}) \quad (1)$$

式中, E_{tot} 为晶体总能量, $E_{\text{atom}}^{\text{Al}}$ 、 $E_{\text{atom}}^{\text{Cr}}$ 、 $E_{\text{atom}}^{\text{Fe}}$ 、 $E_{\text{atom}}^{\text{O}}$ 分别表示 Al、Cr、Fe 和 O 元素的自由单原子能量, w 、 x 、 y 和 z 分别为对应元素在体系中的原子数量。

采用 CHEN 等^[23] 提出的经验性硬度公式进行晶体硬度计算:

$$H_v = 2(k^2G)^{0.585} - 3 \quad (2)$$

式中, $k = G/K$, G 代表剪切模量, K 代表体积模量, G 、 K 、 E 值均由 ELATE^[21] 计算获得。

用于计算 H^3/E^*2 的有效弹性模量(杨氏模量)的计算方法可由下式计算^[24]:

$$E^* = E/(1 - \nu^2) \quad (3)$$

式中, E 为涂层的弹性模量; ν 是涂层的泊松比, E 、 ν 值均由 ELATE^[21] 计算获得。

本文中计算的所有体系名称、体系中所含元素种类和体系中所含元素原子数量如表 1 所示,样品编号 2~5 为 α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25}Fe_x)₂O₃ 相中所含的元素种类及各元素原子数量,样品编号 6~9 为 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ 相中所含的元素种类及各元素原子数量。

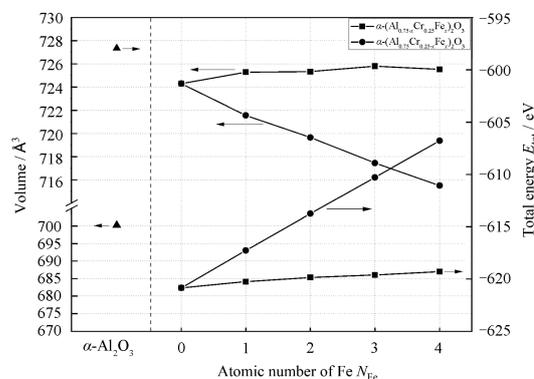
表 1 样品编号、名称以及原子数量

Table 1 Sample number, sample name and the number of atoms

Sample number	Sample name	Number of atoms			
		Al	O	Cr	Fe
1	α -(Al _{0.75} Cr _{0.25}) ₂ O ₃	24	48	8	0
2	α -(Al _{0.72} Cr _{0.25} Fe _{0.03}) ₂ O ₃	23	48	8	1
3	α -(Al _{0.69} Cr _{0.25} Fe _{0.06}) ₂ O ₃	22	48	8	2
4	α -(Al _{0.66} Cr _{0.25} Fe _{0.09}) ₂ O ₃	21	48	8	3
5	α -(Al _{0.63} Cr _{0.25} Fe _{0.12}) ₂ O ₃	20	48	8	4
6	α -(Al _{0.75} Cr _{0.22} Fe _{0.03}) ₂ O ₃	24	48	7	1
7	α -(Al _{0.75} Cr _{0.19} Fe _{0.06}) ₂ O ₃	24	48	6	2
8	α -(Al _{0.75} Cr _{0.16} Fe _{0.09}) ₂ O ₃	24	48	5	3
9	α -(Al _{0.75} Cr _{0.13} Fe _{0.12}) ₂ O ₃	24	48	4	4

2 计算结果

图 3 为 α -Al₂O₃、 α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25}Fe_x)₂O₃ 和 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ 的晶胞体积和总能量。由图 3 可知, α -(Al_{0.75}Cr_{0.25})₂O₃ 三元基础相的晶胞体积大于 α -Al₂O₃ 相,总能量低于 α -Al₂O₃ 相。当 Fe 原子置换 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25})₂O₃ 三元相中的 Al 原子时,形成 α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25}Fe_x)₂O₃ 四元相;当 Fe 原子数量为 0 时, α -(Al_{0.75}Cr_{0.25})₂O₃ 相的晶胞体积为 724.29 \AA^3 。 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ 相的晶胞体积随着 Fe 原子置换数量的增加未出现单一变化趋势,晶胞体积的最大值与最小值相差为 1.513 \AA^3 ,此畸变产生的晶胞体积变化仅占 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25})₂O₃ 相晶胞体积的 0.2%。与此同时,晶胞总能量随 Fe 原子的置换数量的增加缓慢提升,当 Fe 原子置换数量为 4 时,晶胞总能量累计提高 1.55 eV。与之不同的是,Fe 原子置换 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25})₂O₃ 三元相中的 Cr 原子时, α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ 四元相晶胞的体积随着 Fe 原子数量的增加而减小,且变化趋势较置换 Al 原子时更加明显,Fe 原子数量由 0 增加至 4 期间,体积累

图 3 α -Al₂O₃、 α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25}Fe_x)₂O₃ 和 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ 的晶胞体积和总能量Fig. 3 Volume and total energy of α -Al₂O₃, α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25}Fe_x)₂O₃ and α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ supercell

计降低 8.784 \AA^3 , 晶胞总能随着 Fe 原子的置换数量的增加不断提高, 累计提升 14.07 eV 。

图 4 为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-(Al}_{0.75-x}\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-(Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ 相的结合能。由图 4 可知, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相和 $\alpha\text{-(Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25})_2\text{O}_3$ 三元基础相的结合能分别为 -6.38 eV 和 -6.15 eV , 与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相相比, $\alpha\text{-(Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25})_2\text{O}_3$ 三元基础相的结合能较高。两种四元相的结合能均为负值, 但是, 随着 Fe 原子置换数量的增加而增大, $\alpha\text{-(Al}_{0.75-x}\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ 相的结合能相较于 $\alpha\text{-(Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ 相的结合能曲线斜率较低, 因此增长较慢。

图 5a 和 5b 为 $\alpha\text{-(Al}_{0.75-x}\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ 相和 $\alpha\text{-(Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ 相的电子态密度图, 由图可知, 自旋向上轨道的态密度数与自旋向下轨道的态密度数表现不对称, 当 Fe 原子的植入量由 1 逐渐增加到 4 时, 在 Ef 下的低能级电子态亦逐渐增加, 在

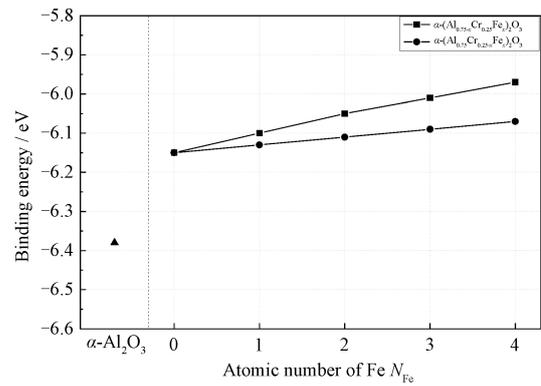


图 4 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-(Al}_{0.75-x}\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-(Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ 相的结合能

Fig. 4 Binding energy of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-(Al}_{0.75-x}\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-(Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ phases

Ef 上的高能级电子态的峰值增大。在 Ef 下的成键峰数较 Ef 上的成键峰数更多。

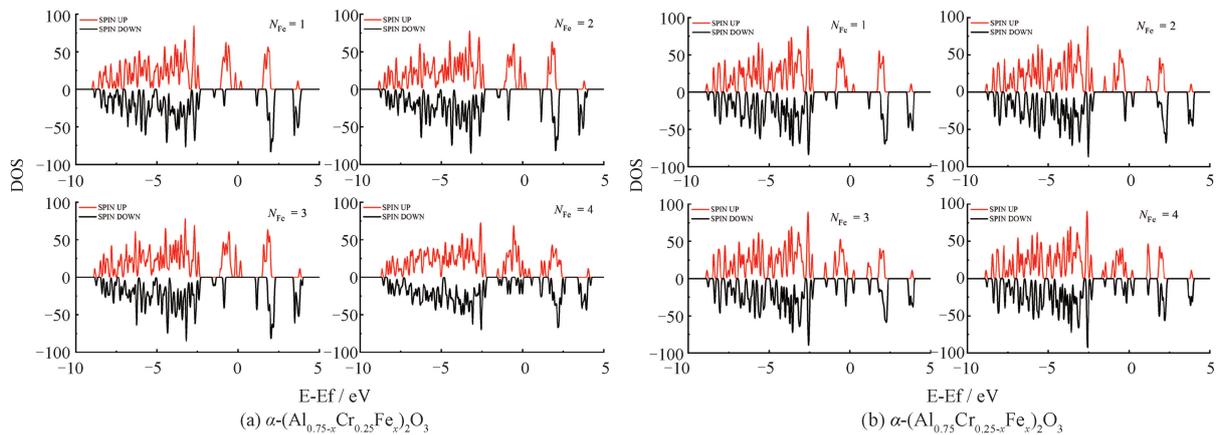


图 5 $\alpha\text{-(Al}_{0.75-x}\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-(Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ 相的总态密度

Fig. 5 Total electronic density of $\alpha\text{-(Al}_{0.75-x}\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-(Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ phases

图 6 为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-(Al}_{0.75-x}\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-(Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ 相的硬度、弹性模量、 H/E 和 H^3/E^{*2} 。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的硬度和弹性模量分别为 22.3 GPa 和 344.04 GPa , 其硬度高于 $\alpha\text{-(Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25})_2\text{O}_3$ 三元基础相, 但弹性模量低于 $\alpha\text{-(Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25})_2\text{O}_3$ 三元基础相。由图 6a 可知, 随着 Fe 原子置换数量的增加, $\alpha\text{-(Al}_{0.75-x}\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-(Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ 相的弹性模量均呈现下降趋势, 相比之下, $\alpha\text{-(Al}_{0.75-x}\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ 相的下降比例更大。与之不同, $\alpha\text{-(Al}_{0.75-x}\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-(Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ 相的硬度均呈现先上升, 后下降, 最后急剧上升的趋势, 当 Fe 原子置换数量为 4 时, 两种四元相的硬度均达到最高。为了对

比各相之间的力学性能差异, 对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-(Al}_{0.75-x}\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-(Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ 相进行了 H/E 和 H^3/E^{*2} 计算, 如图 6b 所示。其中, H/E 可以反应块体/涂层材料抵抗弹性变形的能力, 数值越高, 抵抗弹性变形的能力越强; H^3/E^{*2} 则可以反应块体/涂层材料在产生塑性变形时所消耗的能量, 即 H^3/E^{*2} 值越高, 产生塑性变形时所消耗的能量越多。由图 6b 可知, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的 H/E 和 H^3/E^{*2} 值仅低于置换原子数量为 4 的 $\alpha\text{-(Al}_{0.75-x}\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ 相。 $\alpha\text{-(Al}_{0.75-x}\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-(Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ 相的 H/E 和 H^3/E^{*2} 值随 Fe 置换原子数量的变化规律与两种四元相的硬度的变化趋势基本一致。

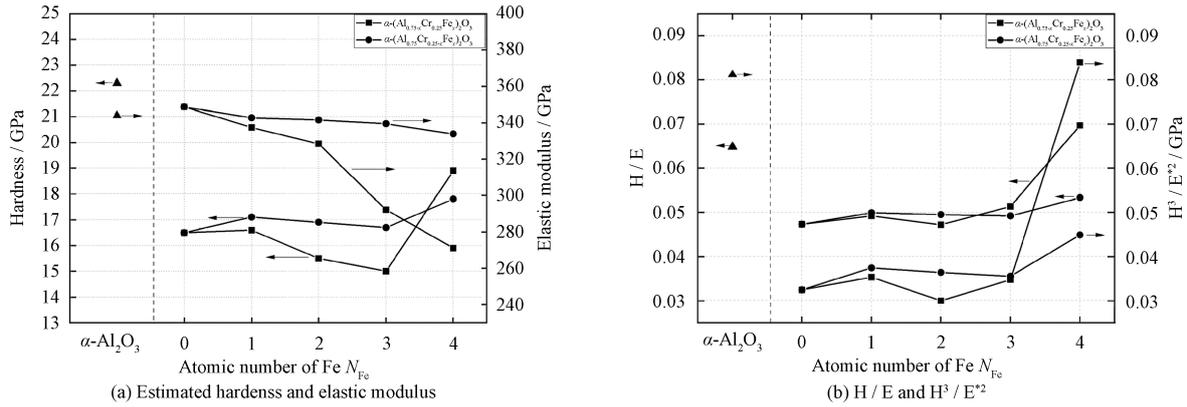


图 6 α -Al₂O₃、 α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25+x}Fe_x)₂O₃ 和 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ 相的硬度、弹性模量、H/E 和 H³/E²

Fig. 6 Estimated hardness, elastic modulus, H/E, and H³/E² ratio of α -Al₂O₃, α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25+x}Fe_x)₂O₃ and

α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ phases

3 讨论

根据四元相的晶体结构可知,在置换原子时,晶体均出现了较大的晶格畸变,这在文献[25-26]的研究中也同样出现了。Fe、Cr 和 Al 的原子半径分别为 156、166 和 118 pm, Fe 和 Cr 原子半径相近,而 Al 原子半径小于 Fe,故在 Fe 原子置换 Cr 原子时,晶体的晶格畸变较小,而 Fe 原子置换 Al 原子时,晶体的晶格畸变较大。在 Fe 元素的原子百分比相同时,根据 Fe、Cr 和 Al 的原子半径估算, α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25+x}Fe_x)₂O₃ 晶胞的体积变化应大于 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ 晶胞的体积变化,然而,本研究得到的结果并非如此,在图 3 中 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ 晶胞的体积小于 α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25+x}Fe_x)₂O₃ 晶胞的体积,且随 Fe 的原子数量的增加迅速下降,与之不同,Fe 原子置换 Al 原子时,晶胞体积并未随 Fe 的原子数量的增加迅速改变。根据分子单键共价半径数据可知,Al 原子的共价键半径为 126 pm,高于 Cr 原子的共价键半径 122 pm 和 Fe 原子的共价键半径 116 pm。因此,当 Fe 原子置换 Al 原子时,较低的 Fe 原子共价键半径抵消了部分 Fe 原子置换 Al 原子带来的晶格畸变, α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25+x}Fe_x)₂O₃ 晶胞的体积变化较小。当 Fe 原子置换 Cr 原子时,大原子半径被小原子半径取代,与此同时,大共价键半径被替换为小共价键半径,故 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ 晶胞的体积随 Fe 原子数量的增加急剧下降。两种四元相的总能随 Fe 原子数量的增加而升高,但 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃

相的总能升高速度更快,这也与 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ 晶胞的体积急剧下降有关。

晶体的结合能是分析及判断结构稳定性的一项重要依据。结合能为负值则可判断晶体为稳定结构,并且结合能的绝对值越大,那么所形成的晶体则越稳定^[27]。因此, α -Al₂O₃ 相、 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25})₂O₃ 三元基础相、 α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25+x}Fe_x)₂O₃ 相和 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ 相均为稳定体系。但是,与 α -Al₂O₃ 相相比, α -(Al_{0.75}Cr_{0.25})₂O₃ 三元基础相的稳定性较低。此外,两种四元相的结合能均随着 Fe 原子置换数量的增加而增大,说明四元相的稳定性会随着 Fe 原子置换数量的增加而降低。与 α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25+x}Fe_x)₂O₃ 相的结合能对比可知, α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ 相的结合能更低,说明 Fe 置换三元相中的 Cr 原子所形成的四元掺杂体系更稳定。结合晶体总能的变化,相较于 α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25+x}Fe_x)₂O₃ 相, Fe 置换三元相中的 Cr 原子形成 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ 相时,可以抑制四元相体系的稳定性能的急剧下降。总之,根据计算结果, α -Al₂O₃ 相的理论热力学稳定性是最高的,随着置换原子种类和数量的增加,所形成的三元和四元相的理论热力学稳定性不断下降。

根据电子态密度图, α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25+x}Fe_x)₂O₃ 和 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ 相的不同自旋方向的电子态密度(上线和下线)存在不对称性,此现象说明体系存在磁性。Ef 下的电子态随 Fe 原子植入数量的增加而增加,主要是由 Fe 原子的 d 态电子所贡献。Ef 下的成键峰高于 Ef 上的说明体系的价电子更多,

而较多的价电子有利于体系结构的稳定,并且象征着体系的原子间的较强的结合能力^[28]。随着 Fe 原子植入数目的增加, Ef 上的成键峰增加,这也意味着结构稳定性的减弱,并且这也与结合能计算的结果相符。

硬度是涂层性能的一项重要指标,本文通过第一性原理结合 CHEN 的计算模型对 α -Al₂O₃ 相、 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25})₂O₃ 三元基础相、 α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25}Fe_x)₂O₃ 相和 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ 相的硬度进行了计算,但要验证计算结果的准确性,需将计算结果与实际试验结果进行对比。根据文献[29]的试验结果,使用物理气相沉积方法获得的 α -Al₂O₃ 涂层的硬度为 16.3~23.8 GPa,其硬度指标基本与本文中的计算结果吻合。KOLLER 等^[14]使用阴极电弧的方法成功制备了 α -(Al_{0.675}Cr_{0.275}Fe_{0.05})₂O₃ 涂层,该涂层硬度为 13~17 GPa,略高于 (Al_{0.75}Cr_{0.25})₂O₃ 涂层,其试验结果也与本文中的计算结果有较高的吻合度,但在文章中作者认为涂层的低硬度与涂层的密度高度相关,这是本文计算中未涉及的问题。本计算中晶胞单体的硬度仅与置换原子的数量相关,属于点缺陷引起的硬度变化,根据固溶强化理论,点缺陷密度的提高可使涂层硬度提高,但是在晶胞单体硬度的计算中,硬度并未随置换原子的数量的增加而增大,而是不论置换 Al 原子或 Cr 原子,硬度均出现先上升后下降,最后急剧上升的趋势,这是因为在单一晶胞预测硬度时,硬度的变化是由包括原子间键能、原子半径和键长在内的多方因素综合作用的结果,例如,在本计算中 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25})₂O₃ 三元基础相未表现出高于 α -Al₂O₃ 相的硬度。关于原子半径和键长在晶胞体积部分已进行讨论,对于原子间的键能,Al-O、Cr-O、和 Fe-O 键的键能分别为 501.9±10.6、461±8.7 和 407±1.0 kJ·mol⁻¹^[30],这些因素共同作用下, α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25}Fe_x)₂O₃ 相和 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ 相的硬度变化不具有单一趋势。另外,较高的弹性模量与晶体内原子之间的较强的定向键有关^[31],因此,使用 Cr 原子置换 α -Al₂O₃ 相中的 Al 原子和使用 Fe 原子置换 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25})₂O₃ 三元基础相中的 Al 或 Cr 原子均会降低四元相的键能。总之,对于 α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25}Fe_x)₂O₃ 相和 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ 相,当 Fe 元素原子数量占金属元素总原子数 0~3 at.% 时,也就是以 α -(Al_{0.72}Cr_{0.25}Fe_{0.03})₂O₃ 相和 α -(Al_{0.75}Cr_{0.22}Fe_{0.03})₂O₃ 相作为 Fe 元素含量界限时,

α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25}Fe_x)₂O₃ 和 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ 四元相的硬度和耐磨性较 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25})₂O₃ 三元基础相有明显提升。但是,必须承认, α -(Al_{0.63}Cr_{0.25}Fe_{0.12})₂O₃ 相的 H/E 和 H³/E^{*2} 值已超过 α -Al₂O₃ 相,但此时 Fe 元素的原子百分比已达到 12 at.%。需要说明的是,文中涂层硬度计算只考虑了涂层中晶胞单体的因素,并未将实际涂层生长过程中由于掺杂引起的其他缺陷考虑在内。

4 总结

(1) Fe 原子置换 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25})₂O₃ 三元相中的 Cr 原子时, α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ 四元相晶胞的体积随着 Fe 原子数量的增加而减小,且减小趋势较置换 Al 原子时更加明显,故会产生更大的晶格畸变。

(2) 与 α -Al₂O₃ 相的结合能相比, α -(Al_{0.75}Cr_{0.25})₂O₃ 三元基础相的结合能较高,因此具有更低的相稳定性,而且根据结合能和态密度计算结果, α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25}Fe_x)₂O₃ 和 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ 四元相的稳定性随 Fe 元素含量的增加而降低。

(3) α -(Al_{0.75}Cr_{0.25})₂O₃ 三元相、 α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25}Fe_x)₂O₃ 四元相和 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ 四元相的硬度均低于 α -Al₂O₃ 相,但是 Fe 元素原子数量占金属元素总原子数 0~3 at.% 时, α -(Al_{0.75-x}Cr_{0.25}Fe_x)₂O₃ 和 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25-x}Fe_x)₂O₃ 四元相的硬度、H/E 和 H³/E^{*2} 值高于 α -(Al_{0.75}Cr_{0.25})₂O₃ 三元相,仅当 Fe 元素的原子百分比已达到 12 at.% 时, α -(Al_{0.63}Cr_{0.25}Fe_{0.12})₂O₃ 相的理论硬模比高于 α -Al₂O₃ 相。

参 考 文 献

- [1] WALLIN E, MÜNGER E P, CHIRITA V, et al. Low-temperature alpha-alumina thin film growth: ab initio studies of Al adatom surface migration[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, IOP Publishing, 2009, 42(12): 125302.
- [2] KOLLER C M, KIRNBAUER A, DALBAUER V, et al. On the oxidation behavior of cathodic arc evaporated Al-Cr-Fe and Al-Cr-Fe-O coatings[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, American Vacuum Society, 2019, 37(4): 041503.
- [3] LIN H C, CHANG Y L, HAN Y Y, et al. Atomic layer deposited Al₂O₃ films on NiTi shape memory alloys for biomedical applications[J]. Procedia Manufacturing, 2019, 37: 431-437.
- [4] GITZEN W H. Alumina as a ceramic material[M]. Columbus, Ohio: American Ceramic Society, 1970.

- [5] STUMPF H C, RUSSELL A S, NEWSOME J W, et al. Thermal transformations of aluminas and alumina hydrates-reaction with 44% technical acid[J]. *Industrial & Engineering Chemistry, American Chemical Society*, 1950, 42(7): 1398-1403.
- [6] 罗小秋, 温吉利, 刘炯, 等. 常压下 MOCVD 法制备 Al₂O₃ 薄膜工艺的研究[J]. *中国表面工程*, 2007, 20(3): 47-50. LUO X Q, WEN J L, LIU J, et al. Study on the preparation of Al₂O₃ film by MOCVD under normal atmosphere[J]. *China Surface Engineering*, 2007, 20(3): 47-50. (in Chinese)
- [7] FRENCH R H. Electronic band structure of Al₂O₃, with comparison to Alon and AlN[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, 73(3): 477-489.
- [8] TAY B K, ZHAO Z W, CHUA D H C. Review of metal oxide films deposited by filtered cathodic vacuum arc technique[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2006, 52(1): 1-48.
- [9] NOHAVA J, DESSARZIN P, KARVANKOVA P, et al. Characterization of tribological behavior and wear mechanisms of novel oxynitride PVD coatings designed for applications at high temperatures[J]. *Tribology International*, 2015, 81: 231-239.
- [10] STUEBER M, DIECHLE D, LEISTE H, et al. Synthesis of Al-Cr-O-N thin films in corundum and f. c. c. structure by reactive r. f. magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(12): 4025-4031.
- [11] JIN P, NAKAO S, WANG S X, et al. Localized epitaxial growth of α -Al₂O₃ thin films on Cr₂O₃ template by sputter deposition at low substrate temperature[J]. *Applied Physics Letters, American Institute of Physics*, 2003, 82(7): 1024-1026.
- [12] ANDERSSON J M, CZIGÁNY Z, JIN P, et al. Microstructure of α -alumina thin films deposited at low temperatures on chromia template layers[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A, American Vacuum Society*, 2003, 22(1): 117-121.
- [13] BONDIOLI F, FERRARI A M, LEONELLI C, et al. Reaction mechanism in Alumina/Chromia (Al₂O₃-Cr₂O₃) solid solutions obtained by coprecipitation[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83(8): 2036-2040.
- [14] KOLLER C M, KIRNBAUER A, KOLOZSVÁRI S, et al. Impact of morphology and phase composition on mechanical properties of α -structured (Cr, Al)₂O₃/(Al, Cr, X)₂O₃ multilayers [J]. *Scripta Materialia*, 2018, 146: 208-212.
- [15] ANDERSSON J M, WALLIN E, CHIRITA V, et al. Ab initio calculations on the effects of additives on alumina phase stability [J]. *Physical Review B, American Physical Society*, 2005, 71(1): 014101.
- [16] 方文玉, 王晓雯, 郑勤, 等. Co-Mo 共掺杂 Al₂O₃ 电子结构及透射率的第一性原理计算[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2020, 57: 135-139. FANG W Y, WANG X W, ZHENG Q, et al. First principle calculation of electronic structure and transmittance of Co-Mo Co-doped Al₂O₃[J]. *Journal of Sichuan University(Natural Science Edition)*, 2020, 57: 135-139. (in Chinese)
- [17] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. *Physical Review B, American Physical Society*, 1999, 59(3): 1758-1775.
- [18] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Physical Review B, American Physical Society*, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [19] NAHIF F, MRÁZ S, MUSIC D, et al. Ab initio and experimental study on the effect of Y additions on the phase formation and thermal stability of Al₂O₃ thin films deposited by filtered cathodic arc evaporation [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 257: 333-337.
- [20] WANG F, HOLEC D, ODÉN M, et al. Systematic ab initio investigation of the elastic modulus in quaternary transition metal nitride alloys and their coherent multilayers[J]. *Acta Materialia*, 2017, 127: 124-132.
- [21] GAILLAC R, PULLUMBI P, COUDERT F X. ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter, IOP Publishing*, 2016, 28(27): 275201.
- [22] 李亚敏, 江璐, 赵旺, 等. 铜掺杂对 γ' 相影响的第一性原理研究[J]. *材料导报*, 2019, 33(18): 3085-3088. LI Y M, JIANG L, ZHAO W, et al. First principles study on the influence of copper doping on γ' phase [J]. *Materials Reports*, 2019, 33(18): 3085-3088. (in Chinese)
- [23] CHEN X Q, NIU H, LI D, et al. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses [J]. *Intermetallics*, 2011, 19(9): 1275-1281.
- [24] DU H, WANG L, YOUNG M, et al. Structure and properties of lanthanum doped AlCrN coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 337: 439-446.
- [25] HUANG J, JU M. First-principle study of the microstructure and electronic properties for Cr³⁺ doped yttrium orthoaluminate [J]. *Computational Materials Science*, 2020, 174: 109467.
- [26] STEFANIUK I, RUDOWICZ C, GNUTEK P, et al. EPR study of Cr³⁺ and Fe³⁺ impurity ions in nominally pure and Co²⁺-doped YAlO₃ single crystals[J]. *Applied Magnetic Resonance*, 2009, 2-4(36): 371-380.
- [27] 赵宇宏, 黄志伟, 李爱红, 等. Nb 在 Ni₃Al 中取代行为及合金化效应的第一性原理研究 [J]. *物理学报*, 2011(4): 564-570. ZHAO Y H, HUANG Z W, LI A H, et al. The first principle study on the substitution behavior and alloying effect of Nb in Ni₃Al[J]. *Acta Physica Sinica*, 2011(4): 564-570. (in Chinese)
- [28] 代永娟, 刘帅帅, 谭永军, et al. Fe-25Mn 合金的力学性能和电子结构的第一性原理计算 [J]. *热加工工艺*, 2020(18): 56-59. DAI Y J, LIU S, TAN Y J, et al. Mechanical properties and electronic structure of Fe-25Mn alloy from first-principles theory calculation[J]. *Hot Working Technology*, 2020(18): 56-59.

- (in Chinese)
- [29] 程奕天, 邱万奇, 周克崧, 等. 低温反应溅射 Al+ α -Al₂O₃ 复合靶沉积 α -Al₂O₃ 薄膜[J]. 无机材料学报, 2019(8): 862-866.
- CHENG Y T, QIU W Q, ZHOU K S, et al. Low-temperature deposition of α -Al₂O₃ films by reactive sputtering Al+ α -Al₂O₃ target[J]. Journal of Inorganic Materials, 2019(8): 862-866. (in Chinese)
- [30] LUO Y R. Comprehensive handbook of chemical bond energies [M]. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [31] 陈志谦, 林兴香, 李春梅. 硅化锆 (ZrSi) 弹性及其各向异性研究[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2016, 38(3): 1-8.
- CHEN Z Q, LIN X X, LI C M. Elasticity and anisotropy of zirconium silicide[J]. Journal of Southwest University (Natural Science), 2016, 38(3): 1-8. (in Chinese)

作者简介: 杜昊(通信作者), 男, 1989年出生, 博士, 副教授。主要研究方向为物理气相沉积。
E-mail: hdu3@gzu.edu.cn