

# $\gamma$ -TiAl 中 Nb 和 Mo 合金化效应的第一性原理研究<sup>\*</sup>

党宏丽<sup>1)†</sup> 王崇愚<sup>1)2)3)</sup> 于 涛<sup>1)</sup>

1) (钢铁研究总院功能材料所, 北京 100081)

2) (清华大学物理系, 北京 100084)

3) (中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110016)

(2006 年 7 月 16 日收到, 2006 年 8 月 27 日收到修改稿)

基于密度泛函理论框架下的第一性原理离散变分(DV)和DMol方法研究了4d过渡金属元素在 $\gamma$ -TiAl中的择优占位行为及其Nb和Mo的合金化效应. 转移能的计算结果表明Y、Zr、Nb、Mo在 $\gamma$ -TiAl中有Ti占位倾向, 而Tc、Ru、Rh和Pb则表现为Al占位倾向. 通过对差分电荷密度、Mulliken轨道集居数以及态密度的分析表明Nb和Mo可以提高杂质元素与其近邻基体元素之间的相互作用和相应原子之间的键合强度, 导致较强的固溶强化效应.

关键词: 密度泛函理论, 第一性原理, 电子结构

PACC: 7115M, 7000, 6155H, 6185

## 1. 引言

TiAl金属间化合物具有低密度、较高弹性模量以及良好的高温强度、抗蠕变和抗氧化能力, 可用于汽车或航空发动机的高温部件如涡轮盘、叶片和气门阀等, 有良好工业应用前景. 但较低的室温塑性阻碍了它的快速发展, 改善其室温性能的最主要途径之一是合金化<sup>[1]</sup>.

TiAl的合金化非常复杂, 而合金化行为其中一个很重要的方面就是添加原子的择优占位, 到目前已经有大量文献对TiAl中合金元素的择优占位行为进行了研究<sup>[2-4]</sup>. 根据结合能的计算, Yang等<sup>[3]</sup>预计Mg和Ga倾向占据Al的位置, V、Cr和Mn等占据Ti的位置, 而Mo则既可以占据Al的位置也可以占据Ti的位置. Xu等<sup>[4]</sup>采用DV方法研究了TiAl中多种合金元素添加的元素择优占位行为, 结果发现合金元素在TiAl中的占位和Ti/Al以及添加的合金元素数量都有关系. 通过调研我们发现, 在TiAl中添加物可以以间隙或者置换方式存在, 它们不仅仅可以改变相平衡和固有的键合特征, 而且可以影响APB能、堆垛层错能、孪晶界面能以及对位错运动的抵抗. 这些效应都受到合金元素在TiAl的不同亚点阵中占位的影响. 所以, 了解这些合金元素占位行为是阐明

合金元素对TiAl合金机械性能特性影响的基础.

此外, 大量的文献报道V、Cr、Mn、Nb、Mo、W和Ta等元素的添加会对TiAl合金的微结构和性质产生很重要的影响. V、Cr和Mn<sup>[5-7]</sup>被报道可以提高双相TiAl合金室温塑性, Nb和Mo<sup>[8,9]</sup>可以提高TiAl室温和高温下的抗拉强度, 这些元素都可以归结为固溶强化元素. W<sup>[10-13]</sup>被发现可以显著提高合金的蠕变性能, 这种强化效应可以部分归结为W对B2沉淀相的稳定作用, 它可以阻碍层间晶界和位错的运动, 从而达到稳定微结构的目的. W的这种弥散强化效应和Si类似. 在 $\gamma$ -TiAl中引入Nb或者Ta可以提高强度和抗氧化性<sup>[14]</sup>. 这些元素的重要性吸引了很多基于第一性原理的研究来探索其合金化作用的电子机理.

本文尝试阐明4d过渡金属元素在 $\gamma$ -TiAl中的择优占位行为, 建立计算模型, 并基于第一性原理离散变分方法(DVM)<sup>[15-20]</sup>进行了电子结构计算, 在电子层次上探讨部分4d合金化元素(Nb和Mo)对 $\gamma$ -TiAl的室温塑性的影响.

## 2. 模型和方法

DVM方法是美国西北大学Ellis等人提出的在密度泛函框架下<sup>[21,22]</sup>数值求解Kohn-Sham方程的一

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究发展规划项目(批准号 2006CB605102)和国家自然科学基金(批准号 90306016)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: hongli\_dang@163.com

种计算方法,此方法最初主要用于量子化学的研究,后来逐渐扩展应用于金属、半导体、金属间化合物等固体领域的电子结构计算,获得了较好的结果<sup>[23-25]</sup>.DVM 的主要思想是在位形空间(实空间)中选择一组分离的取样点,把单电子波函数(分子轨道)用一组数值原子基函数展开,然后代入 Kohn-Sham 方程,用其近似解确定误差函数,通过对误差函数中展开系数求变分,使得误差函数对所有取样点有极小值,得到久期方程,把微分方程变为代数方程.在我们的计算中,采用的交换关联势为 Von Barth-Hedin 形式<sup>[26]</sup>.因主要关注于材料的结构和力学性质,文章中采用了非自旋极化的波函数.

有序  $\gamma$  相 TiAl 的结构类型为  $L1_0$  结构,面心四方.该结构中 Ti 和 Al 原子排列的特点:一是 [001] 方

向单层 Ti 原子和单层 Al 原子交替出现;二是  $c/a$  值略高于 1.我们首先基于 DMol 方法进行原子构型以及能量的分子动力学优化,得到用于第一性原理计算的原子平衡构型.其中, $a = 3.992 \text{ \AA}$ , $c = 4.072 \text{ \AA}$ .这和实验结果很相近<sup>[27]</sup>.

我们知道,团簇的大小对能量计算有显著影响,所以文章首先需要确定计算模型的大小<sup>[28]</sup>.经过计算发现当模型原子数目含超过中心原子第三近邻以上原子数时,计算精度对能量计算误差可忽略不计.我们选择了一个 145 个原子的  $\gamma$ -TiAl 团簇模型进行第一性原理的计算,对称类型为 D4h.由于选择的中心不同,将会形成 2 种不同的团簇计算模型,即 1) 以 Al 原子为中心原子的团簇模型;2) 以 Ti 为中心原子的团簇模型.分别见图 1(a) 和 1(b).

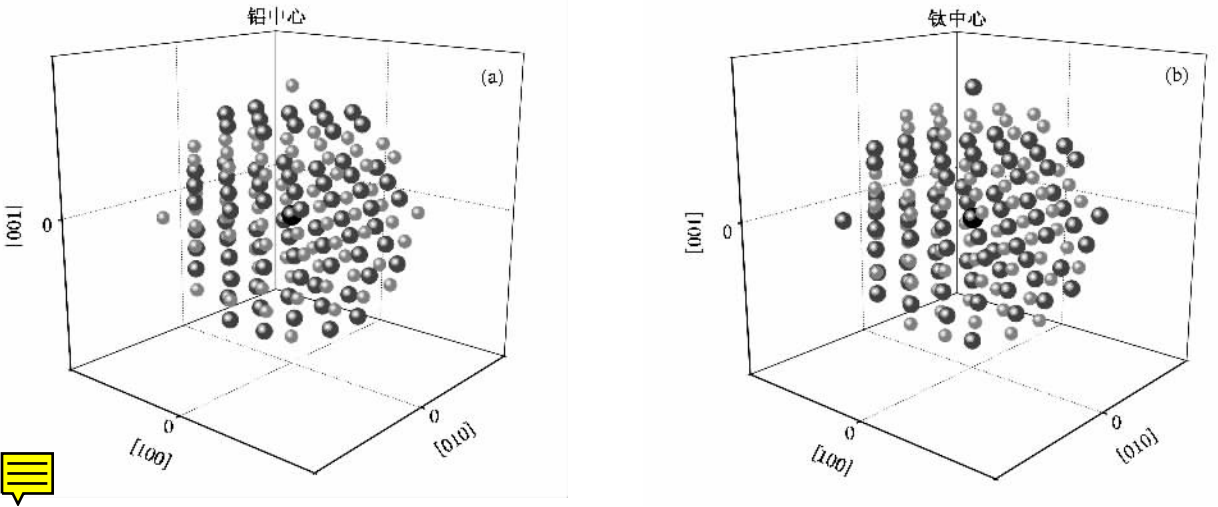


图 1 用于第一性原理计算的团簇模型 (a)中心原子为 Al 原子的模型 (b)中心原子为 Ti 原子的模型(其中 Al 原子用小圆球表示,Ti 原子用大一些的圆球表示,而最大的圆球则表示团簇模型中心基体 Al 原子或者 Ti 原子,标号为 1)

考虑到 4d 过渡金属元素( $X$ )的半径和基体 Ti 或者 Al 原子的半径很相近,认为这些元素将以置换形式存在于  $\gamma$ -TiAl 中,这与实验观测相一致<sup>[29]</sup>.为方便比较,并同时保持对称性和节省计算时间,我们用  $X$  置换团簇模型的中心 Ti 或 Al 原子(Ti1 或 Al1).由于原子尺寸以及电子结构的不同,当合金化元素  $X$  替位 Ti1 或者 Al1 时,会在掺杂原子附近产生局域应力.从以往的经验 and 计算可知<sup>[30,31]</sup>,替位原子引起的弛豫范围一般不会太大,因此用 DMol 方法进行优化时,只考虑掺杂原子及其周围近邻原子的弛豫,以降低掺杂引起的局域应力.如果忽略掉  $\gamma$ -TiAl 的四方性( $c/a \sim 1.02$ ), $L1_0$  结构中每个原子都有 12 个第一近邻原子(NN)和 6 个第二近邻原子

(NNN),这些原子将作为在用 DMol 方法进行局域优化时弛豫的原子.为了在 DMol 弛豫过程以及后面分析中讨论方便,模型中的这些原子用数字进行标号,见图 2 给出的是以 Al 为中心原子的情形),优化过程中其他原子保持不动.

在 DMol 弛豫过程中,波函数采用了非自旋极化波函数,基组采用双值扩展基(DNP),交换关联泛函是具有广义梯度近似的 Perdew-Burke-Ernzerhof 形式<sup>[32]</sup>.同时,能量梯度和原子位移的收敛标准分别为  $5 \times 10^{-4} \text{ Ry/\AA}$  和  $5 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ .

我们采用 DMol 弛豫后的原子构型进行第一性原理的电子结构计算,为方便分析,纯 TiAl 体系和掺杂 TiAl 体系分别用 TiAl 和 TiAl- $X$  表示.

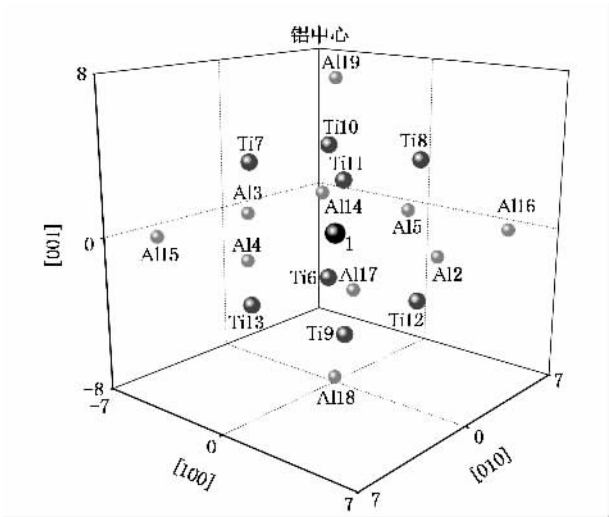


图2 以 Al 为中心原子时 DMol 弛豫过程中的原子标号(以 Ti 为中心原子时对应相同原子标号的原子类型和以 Al 为中心时正好相反)

3. 结果和讨论

3.1. 择优占位

为了描述置换型元素的择优占位行为,文章引入转移能(transfer energy)<sup>[33,34]</sup>,它定义为合金元素  $X$  从 TiAl 中 Ti 位置移动到 Al 位置所需要的能量.通过转移能的正负和大小,就可以判断出合金化元素在 TiAl 基体中的占位.对于含微量合金化元素的准化学当量的合金来说,转移能可以通过直接计算合金体系和空位体系的结合能得到.本文首先将中心 Al1 原子用一个合金化元素  $X$  或者一个空位来代替,用 DMol 进行弛豫,弛豫后的结果分别用  $\text{Ti}(\text{Al}, X)$  和  $\text{Ti}(\text{Al}, V_{\text{ac}})$  表示;再用合金化元素  $X$  和空位来分别取代 Al1 最近邻的一个 Ti 原子进行 DMol 弛豫,弛豫后的结果分别用  $(\text{Ti}, X)\text{Al}$  和  $(\text{Ti}, V_{\text{ac}})\text{Al}$  来表示.所得的结果列于表 1.这样,我们就可以定义 TiAl 相中一个置换元素的转移能( $E_t^X$ )为<sup>[33]</sup>

$$E_t^X = \{E_b[\text{Ti}(\text{Al}, X)] - E_b[\text{Ti}(\text{Al}, V_{\text{ac}})]\} - \{E_b[(\text{Ti}, X)\text{Al}] - E_b[(\text{Ti}, V_{\text{ac}})\text{Al}]\}, \quad (1)$$

这里  $E_b[\text{Ti}(\text{Al}, X)]$  为  $\text{Ti}(\text{Al}, X)$  体系的结合能,  $E_b[\text{Ti}(\text{Al}, V_{\text{ac}})]$  是  $\text{Ti}(\text{Al}, V_{\text{ac}})$  体系的结合能,以此类推.如果  $E_t^X < 0$ ,则合金化元素  $X$  在 TiAl 中倾向占 Al 位;反之,则  $X$  择优占位 Ti 位.

根据(1)式,我们计算得到 4d 合金化元素在  $\text{Ti}(\text{Al}, X)$ ,  $\text{Ti}(\text{Al}, V_{\text{ac}})$  体系以及  $(\text{Ti}, X)\text{Al}$ ,

$(\text{Ti}, V_{\text{ac}})\text{Al}$  等体系的结合能.从计算出来的转移能的结果可以看到掺 Y, Zr, Nb, Mo 体系的转移能分别为 0.72 eV, 0.67 eV, 0.47 eV 和 0.14 eV,它们都显示出 Ti 占位倾向,同时 Ti 占位倾向逐渐减弱;而掺 Tc, Ru, Rh, Pb 体系的转移能结果分别为 -0.25 eV, -0.55 eV, -0.59 eV 和 -1.63 eV,为 Al 占位倾向,而且 Al 占位倾向逐渐增强.这样,可以预测随着原子序数的增加,同一周期的 4d 元素表现出替位 Al 的倾向性增加,这与 Hao 等人的研究结果一致<sup>[35]</sup>.同时,以上元素的择优占位趋势与理论及实验结果相符合<sup>[6,29,35]</sup>.

表1  $\text{Ti}(\text{Al}, X)$ ,  $\text{Ti}(\text{Al}, V_{\text{ac}})$  体系以及  $(\text{Ti}, X)\text{Al}$ ,  $(\text{Ti}, V_{\text{ac}})\text{Al}$  等各体系的结合能(这里  $X = \text{Y}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Tc}, \text{Ru}, \text{Rh}$  和  $\text{Pb}$ )

体系	结合能/eV
$\text{Ti}(\text{Al}, \text{Y})$	-631.77
$\text{Ti}(\text{Al}, \text{Zr})$	-635.25
$\text{Ti}(\text{Al}, \text{Nb})$	-635.42
$\text{Ti}(\text{Al}, \text{Mo})$	-634.71
$\text{Ti}(\text{Al}, \text{Tc})$	-636.78
$\text{Ti}(\text{Al}, \text{Ru})$	-636.55
$\text{Ti}(\text{Al}, \text{Rh})$	-635.99
$\text{Ti}(\text{Al}, \text{Pb})$	-631.77
$\text{Ti}(\text{Al}, V_{\text{ac}})$	-627.30
$(\text{Ti}, \text{Y})\text{Al}$	-631.13
$(\text{Ti}, \text{Zr})\text{Al}$	-634.56
$(\text{Ti}, \text{Nb})\text{Al}$	-634.53
$(\text{Ti}, \text{Mo})\text{Al}$	-633.50
$(\text{Ti}, \text{Tc})\text{Al}$	-635.18
$(\text{Ti}, \text{Ru})\text{Al}$	-634.64
$(\text{Ti}, \text{Rh})\text{Al}$	-634.04
$(\text{Ti}, \text{Pb})\text{Al}$	-638.78
$(\text{Ti}, V_{\text{ac}})\text{Al}$	-625.95

上述计算结果表明转移能可以作为一个判断  $\gamma$ -TiAl 中元素择优占位的物理参量.根据这个择优占位的结果,我们在下面的第一性原理计算中将采用以置换 Ti 位置为计算模型来进行关于 Nb 和 Mo 在  $\gamma$ -TiAl 中的合金效应研究.为了分析方便,下文中出现的原子标号和图 2 中以 Al 为中心的原子标号相同,原子类型相反).

3.2. 差分电荷密度

为了进一步分析 Nb 和 Mo 的合金化作用,我们

定义了杂质所引起的差分电荷密度

$$\Delta\rho=[\rho(\text{TiAl}-X)-\rho_{\text{free}}(\text{TiAl}-X)]-[\rho(\text{TiAl})-\rho_{\text{free}}(\text{TiAl})], \quad (2)$$

其中  $\rho(\text{TiAl}-X)$  和  $\rho_{\text{free}}(\text{TiAl}-X)$  分别是掺杂 TiAl 体系的成键原子与自由原子的电荷密度,而  $\rho(\text{TiAl})$  和  $\rho_{\text{free}}(\text{TiAl})$  则分别是纯 TiAl 体系的成键原子与自由原子的电荷密度.  $\Delta\rho$  为杂质引起的电荷密度的变化,即差分电荷密度.差分电荷密度分布直接反映体系中电荷分布的物理图像,通过它可以清晰地显示出由掺杂所引起的电荷密度的重新分布,使之对原子间的成键特征有一个更直观的认识.

图 3(a) 和 (b) 分别给出了 Nb 和 Mo 掺杂体系 (001) 面上的差分电荷密度分布,图中实线表示电荷

密度的增加,虚线表示电荷密度的减小.由图 3 可以看到,当 Nb 或 Mo 原子替位 Ti1 原子后,电荷重新分布,Nb 或 Mo 得到电子,周围的基体 Ti 失去电子,在 Nb 或 Mo 杂质原子与周围 Ti 原子之间有电荷集聚现象.这表明掺杂后 Nb 和 Mo 原子与近邻基体原子之间的相互作用要强于置换前 Ti1 原子与相应基体原子之间的相互作用,从而加强了掺杂原子与基体原子之间的成键及结合强度.同时发现,在图 4(a) 和 (b) 中掺 Nb 和 Mo 杂质体系的电荷密度定性上没有明显区别,但很明显 Mo 和周围基体原子之间的电荷转移要大于 Nb 与周围相应基体原子之间的电荷转移,这表明 Mo 原子与周围基体 Ti 原子之间的成键要强于 Nb 与相应 Ti 原子间的成键.

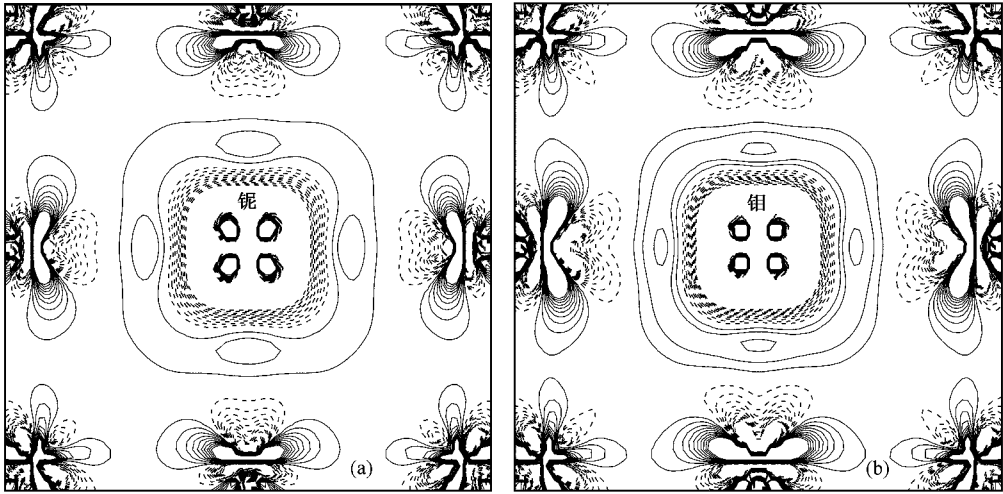


图 3 (a) 和 (b) 分别为 Nb 和 Mo 掺杂 TiAl 体系 (001) 面上的差分电荷密度图 (截面过中心 Nb 或 Mo 原子及近邻基体 Ti 原子,其中实线表示电子密度增高,虚线表示电子密度降低,等值线间隔为 0.001 e/a.u.<sup>3</sup>)

3.3. Mulliken 轨道集居数分析

通过对原子轨道集居数的分析,能够了解原子轨道间(价轨道)的电荷转移情况,有助于分析原子间的相互作用.对于缺陷体系,电荷的分布特征及电荷在杂质与其近邻基体原子间的转移对原子的成键状态有很大影响.表 2 列出了纯 TiAl 体系中 Ti1 原子和掺杂 TiAl 体系中 Nb 和 Mo 原子及它们的近邻基体原子的不同价轨道的 Mulliken 电荷集居数.

从表 2 可以看到对于纯 TiAl 体系,电荷从 Ti-4s 轨道转移到 Ti-3d 轨道,从 Al-3s 轨道转移到 Al-3p 轨道,这直接导致了纯 TiAl 体系中的 Ti d-d 强化以及 Ti-d/Al-p 的杂化作用加强,这也是 TiAl 体系成键的典型特征.当 4d 过渡金属元素 Nb 和 Mo 置换 Ti1

后,发现 Nb 和 Mo 均从近邻的基体 Ti 和 Al 原子得到电荷,并将所得电荷主要分配在 5d 价轨道上.与纯 TiAl 体系比较,我们可以发现掺杂 TiAl 体系的杂质原子与其近邻基体各原子之间的键合更强,这是由于杂质-d 和 Ti-d 之间的相互作用以及杂质-d 和 Al-p 之间的杂化作用加强的缘故.Nb 和 Mo 的加入会导致较强的固溶强化效应.同时很明显的发现相对于掺 Nb 体系,掺 Mo 体系中周围近邻基体 Ti 和 Al 原子失去更多电荷,而 Mo 也得到了更多的电荷,Mo 与周围近邻基体的作用强于 Nb 与相应基体间的相互作用.这与图 3 的差分电荷密度分析相一致.

3.4. 态密度

为了从能量空间进一步分析掺杂原子与其近邻

基体原子之间的相互作用,下面计算了态密度(DOS).考虑到杂质原子的局域效应,我们只给出了杂质原子及其第一近邻 Ti 和 Al 原子的局域态密度曲线,见图 4,其中原子标号与图 2 相同,原子类型相反.图中纵坐标为态密度,采用任意单位制;横坐标为能量,且费米能级移动到 0.

表 2 Ti1 ,Nb 和 Mo 原子及其近邻基体 Ti 和 Al 原子的价轨道的 Mulliken 集居数(其中  $Q$  为原子所有价轨道集居数总和, $n_0$  和  $n$  分别为纯团簇和掺杂团簇原子的集居数,  $\Delta n = n - n_0$ )

		纯体系	掺 Nb 体系			掺 Mo 体系	
		$n_0$	$n$	$\Delta n$	$n$	$\Delta n$	
杂质	5d( 3d )	2.456	3.954		4.982		
	6s( 4s )	0.564	0.455		0.495		
	6p( 4p )	0.341	0.198		0.240		
	$Q$	3.361	4.607		5.717		
Ti( 2-5 )	3d	2.462	2.461	- 0.001	2.454	- 0.008	
	4s	0.555	0.538	- 0.017	0.532	- 0.023	
	4p	0.360	0.343	- 0.017	0.345	- 0.015	
	$Q$	3.377	3.342	- 0.035	3.331	- 0.046	
Al( 6-13 )	3s	1.417	1.413	- 0.004	1.407	- 0.010	
	3p	2.206	2.181	- 0.025	2.166	- 0.040	
	$Q$	3.623	3.594	- 0.029	3.573	- 0.050	
Ti( 14-17 )	3d	2.436	2.441	0.005	2.442	0.006	
	4s	0.572	0.572	0.000	0.576	0.004	
	4p	0.339	0.341	0.002	0.342	0.003	
	$Q$	3.347	3.354	0.007	3.360	0.013	
Ti( 18-19 )	3d	2.494	2.497	0.003	2.495	0.001	
	4s	0.556	0.558	0.002	0.562	0.006	
	4p	0.357	0.358	0.001	0.361	0.004	
	$Q$	3.407	3.413	0.006	3.418	0.011	

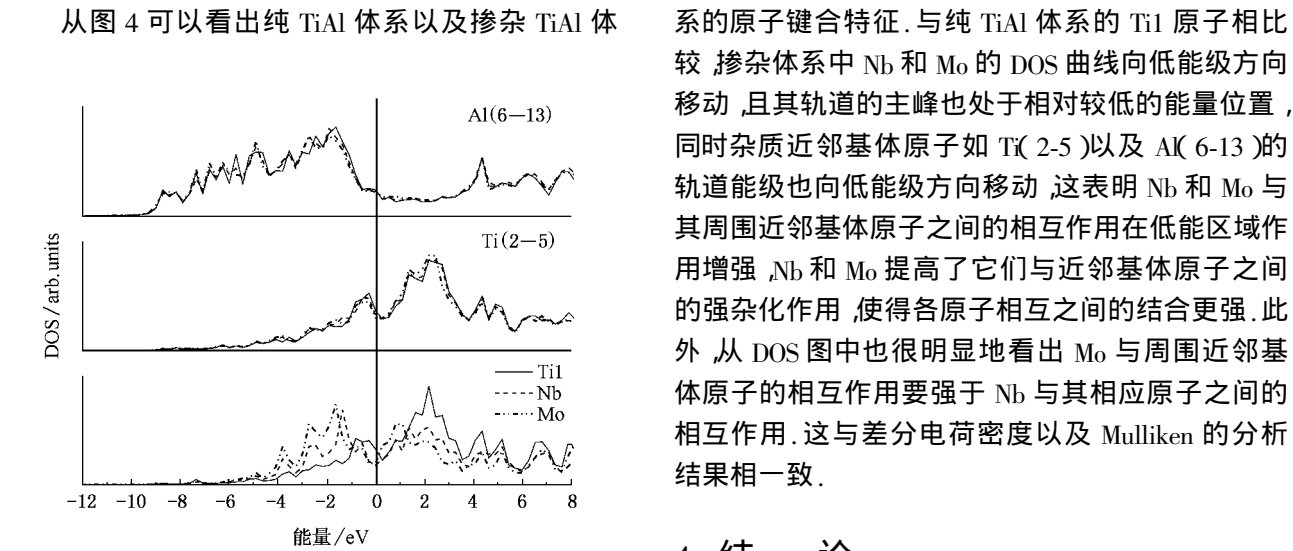


图 4 纯 TiAl 和掺杂 TiAl 体系中的中心 Ti1 ,Nb 和 Mo 原子以及它们的第一近邻基体 Ti 和 Al 原子的局域态密度曲线(图中实线表示纯 TiAl 体系的态密度,短划线以及点线分别代表 Nb 和 Mo 掺杂体系的态密度,费米面已移动到零)

## 4. 结 论

基于密度泛函理论框架下的第一性原理离散变分(DV)和 DMol 方法研究了 4d 过渡金属元素在  $\gamma$ -TiAl 中的择优占位以及 Nb 和 Mo 的合金化效应.转

移能的计算结果表明 Y ,Zr ,Nb ,Mo 在  $\gamma$ -TiAl 中有明显的 Ti 占位倾向 ,同时 Ti 占位倾向逐渐减弱 ;而 Tc ,Ru ,Rh 和 Pb 则表现为 Al 占位倾向 ,且 Al 占位倾向逐渐增强 .通过差分电荷密度、Mulliken 轨道集居数以及态密度的分析 ,从微观电子结构角度探讨

了过渡金属元素 Nb 和 Mo 在  $\gamma$ -TiAl 中的合金化效应 .计算结果表明 Nb 和 Mo 可以提高杂质元素与其近邻基体各元素之间的相互作用以及相应原子之间的键合强度 ,导致较强的固溶强化效应 ,影响  $\gamma$ -TiAl 的力学性质 .

[ 1 ] Kim Y W 1994 *J. Metals* . **46** 30

[ 2 ] Song Y , Cao Z X , Yang R 2002 *Journal of Light Metals* **2** 115

[ 3 ] Yang J L , Xiao C Y , Xia S D , Wang K L 1992 *Phys. Rev. B* **46** 13709

[ 4 ] Xu D S , Song Y , Li D , Hu Z Q 1995 *Acta Metal. Sinica* . **8** 609

[ 5 ] Dinko V , Li Z X , Whang S H 1988 *Metall. Trans. A* **19** 2445

[ 6 ] Hao Y L , Xu D S , Cui Y Y 1999 *Acta. Mater.* **47** 1129

[ 7 ] Liu Y , Chen K Y , Zhang J H 1997 *J. Phys. : Condens. Matter.* **9** 9829

[ 8 ] Sun F S , Cao C X , Kim S E 2001 *Metall. Trans. A* **32** 1573

[ 9 ] Li Y G , Loretto M H 1994 *Acta Metall. Mater.* **42** 2913

[ 10 ] Yu R , He L L , Ye H Q 2002 *Phys. Rev. B* **65** 184102

[ 11 ] Martin P L , Mendiratta M G , Lipsitt H A 1983 *Metall. Trans. A* **14** 2170

[ 12 ] Triantafillou J , Beddoes J , Zhao L 1994 *Scr. Metall. Mater.* **31** 1387

[ 13 ] Ramanujan R V , Maziasz P J , Liu C T 1996 *Acta Mater.* **44** 2611

[ 14 ] Zhang Y G. , Han Y F , Chen G L , Guo J T , Wan X J , Feng D 2001 *Structural material of intermetallics* ( Beijing : National defense industry press ) p768 ( in Chinese )[ 张永刚、韩雅芳、陈国良、郭建亭、万晓景、冯 涤 2001 金属的结构材料( 北京 :国防工业出版社 ) p768 ]

[ 15 ] Ellis D E , Painter G S 1970 *Phys. Rev. B* **2** 2887

[ 16 ] Averill F W , Ellis D E 1973 *J. Chem. Phys.* **59** 6412

[ 17 ] Rosen A , Ellis D E 1976 *J. Chem. Phys.* **65** 3629

[ 18 ] Delley B , Ellis D E 1982 *J. Chem. Phys.* **76** 1949

[ 19 ] Ellis D E , Benesh G A , Byrom E 1977 *Phys. Rev. B* **16** 3308

[ 20 ] Guo J , Ellis D E , Lam D J 1991 *Phys. Rev. B* **45** 3204

[ 21 ] Hohenberg P , Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864

[ 22 ] Kohn W , Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133

[ 23 ] Wang F H , Wang C Y 1998 *Phys. Rev. B* **57** 289

[ 24 ] Wang F H , Yang J L , Li J M 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1827 ( in Chinese )[ 王福合、杨金龙、李家明 1998 物理学报 **47** 1827 ]

[ 25 ] Zhu S X , Li R , Yang X W , Xue C R 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 67 ( in Chinese )[ 祝生祥、李 锐、杨修文、薛春荣 2003 物理学报 **52** 67 ]

[ 26 ] Barth U V , Hedin L A 1972 *J. Phys. C : Solid State Phys.* **5** 1629

[ 27 ] Brandes E A 1983 *Smithells ' Metals Reference Book* 6th edn ( London : Butterworth )

[ 28 ] Dang H L , Wang C Y and Yu T 2006 *Journal of Applied Physics* ( accepted )

[ 29 ] Huang S C and Hall E L 1991 *Acta. Metall. Mater.* **39** 1053

[ 30 ] Niu Y , Zhao D L , Wang C Y 2001 *Acta Metall. Sin.* **37** 239 ( in Chinese )[ 牛 原、赵栋梁、王崇愚 2001 金属学报 **37** 239 ]

[ 31 ] Chen Z Z , Wang C Y 2006 *Chinese Physics* **15** 604

[ 32 ] Perdew J P , Burke K , Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865

[ 33 ] Wang S Y , Wang C Y , Sun J H , Duan W H , Zhao D L 2002 *Phys. Rev. B* **65** 035101

[ 34 ] Ruban A V , Skriver H L 1997 *Phys. Rev. B* **55** 856

[ 35 ] Hao Y L , Yang R , Cui Y Y , Li D 2000 *Intermetallics* **8** 633

# First-principles investigation on alloying effect of Nb and Mo in $\gamma$ -TiAl<sup>\*</sup>

Dang Hong-Li<sup>1)†</sup> Wang Chong-Yu<sup>1)2)3)</sup> Yu Tao<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> *Institute of Functional Materials, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China*

<sup>2)</sup> *Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*

<sup>3)</sup> *International Center for Materials Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China*

( Received 16 July 2006 ; revised manuscript received 27 August 2006 )

## Abstract

The site substitution behavior of the 4d transition elements and the alloying effect of Nb and Mo have been studied using the first-principles discrete variational ( DV ) and DMol method within the framework of the density-functional theory. The transfer energy calculation indicates that Y, Zr, Nb, and Mo show the tendency to occupy Ti sites while Tc, Ru, Rh, and Pb have the tendency to occupy Al sites in  $\gamma$ -TiAl. In addition, the alloying effect of Nb and Mo on the electronic structure of  $\gamma$ -TiAl is also studied. It was found that Nb and Mo give rise to strong interaction and charge transfer with the neighboring host atoms of TiAl, resulting in a strong solution strengthening effect.

**Keywords :** density-functional theory, first-principles, electronic structure

**PACC :** 7115M, 7000, 6155H, 6185

<sup>\*</sup> Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. 2006CB605102 ), and the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 90306016 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: hongli\_dang@163.com