

# Si 在 $\text{TiAl}_3$ 中取代行为的第一性原理研究<sup>\*</sup>

祝国梁 疏 达 戴永兵 王 俊 孙宝德<sup>†</sup>

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室,上海 200240)

(2008 年 12 月 18 日收到 2009 年 3 月 20 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法,研究了 Si 原子在  $\text{TiAl}_3$  中的格点取代行为.通过对不同原子被置换后的  $c/a$  值、形成能以及电子态密度的计算和比较,发现 Si 原子倾向于取代  $\text{TiAl}_3$  中的 Al 原子,其取代行为主要由系统的电子结构决定,计算结果与实验相符.为了进一步研究 Si 原子的取代行为,对 Si 原子占据的格点以松散或紧凑分布下体系的总能、形成能以及电子态密度进行了计算,结果表明 Si 原子倾向于取代  $\text{TiAl}_3$  中松散分布的 AK(2)原子.对  $c/a$  值的计算表明,随 AK(2)格点 Si 原子浓度的增加, $c/a$  值逐渐增大;而当 Si 取代 AK(1)格点时, $c/a$  值随 Si 原子浓度的增加而减小.研究表明, Si 在  $\text{TiAl}_3$  中的极限固溶度介于 12.5at%—18.75at% 之间.

关键词:密度泛函理论,第一性原理,电子结构, $\text{TiAl}_3$

PACC: 7115A, 7115H, 7115M

## 1. 引 言

作为 Al 合金体系中很常见的合金元素, Si 经常和其他合金元素(如 Fe, Mn 等)形成对 Al 合金力学性能(如韧性)不利的富 Si 相<sup>[1]</sup>. 由于 Si 原子和 Al 原子的半径接近,而 Al 原子又比 Si 原子化学性质更加活泼,加之 Si 元素在浓度很低的情况下活度很小,因此在 Al 液相线以上添加的其他合金元素很难直接和 Si 原子反应生成可分离的高熔点化合物,故去除 Al 熔体中低浓度的杂质 Si 十分困难.通过在 Al 液中添加  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  粉末,可反应形成高熔点的  $\text{TiAl}_3$  相.实验发现, Si 原子在该相中存在较高的固溶度<sup>[2,3]</sup>. 因此,通过去除固溶有 Si 元素的  $\text{TiAl}_3$  相,可望实现 Al 熔体中 Si 元素的去除.我们最近的实验工作<sup>[4]</sup>发现,往 Al 液中添加  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  可以去除杂质 Si,但去除效率受 Al 熔体中原始 Si 浓度影响较大.尽管有实验表明由于 Si 和 Al 的原子半径、电负性比较接近, Si 原子是通过置换取代  $\text{TiAl}_3$  中的 Al 原子而进入  $\text{TiAl}_3$  相的,但是对 Si 在  $\text{TiAl}_3$  中的取代行为细节以及 Si 的引入对  $\text{TiAl}_3$  的晶体结构和电子结构的影响却鲜有理论或实验方面的报道,而获取这些信息不仅具有科学上的意义,工程上对于进一步

改进除 Si 工艺也具有一定的指导作用.

基于密度泛函理论的第一性原理方法是研究材料原子尺度行为的重要手段,本文利用该方法系统研究了 Si 在  $\text{TiAl}_3$  中的取代行为.由于  $\text{TiAl}_3$  中的 Al 原子占据两种不等价位置 AK(1)(有 2 个最近邻 Ti 原子)和 AK(2)(有 4 个最近邻 Ti 原子),因此我们构筑了 Si 原子分别取代 AK(1)、AK(2)及 Ti 格点的结构模型,并藉此探讨了格点排布方式(松散分布或紧凑分布)及 Si 原子浓度对体系能量和结构的影响.

## 2. 模型和计算方法

### 2.1. 模 型

本文研究的  $\text{TiAl}_3$  为  $\text{DO}_{22}$  结构,晶胞中含 2 个 Ti 原子和 6 个 Al 原子(分别为 4 个 AK(1)原子和 2 个 AK(2)原子,见图 1),空间群为  $I_4/mmm$ ,晶格参数  $a = b = 0.3851 \text{ nm}$ ,  $c = 0.8611 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $c/a = 2.234^{[5]}$ . 掺杂计算时采用  $\text{TiAl}_3(2 \times 1 \times 1)$  超级晶胞(16 个原子)以及  $(2 \times 2 \times 1)$  超级晶胞(32 个原子),后者用于构筑低 Si 浓度(3.125at%)的构型.

本文考察了 AK(1)、AK(2)及 Ti 格点被不同浓度的 Si 原子占据的情形.对于被 Si 原子占据的 Al 格

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究发展计划(批准号 2005CB623703)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: bdsun@sjtu.edu.cn

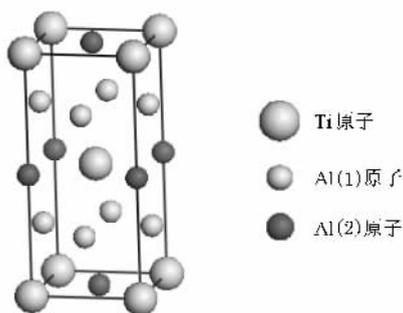


图1  $DO_{22}$ 结构的  $TiAl_3$  晶胞

点,考虑了格点相距较近(称为松散分布)和较远(称为紧凑分布)的两种排布方式.就原子半径而言,Al原子要比Ti原子更接近Si原子,根据置换固溶的规律,原子半径越接近则越容易发生置取代,所以Si原子占据Ti格点可能性较低.为简化起见,本文仅考虑被Si原子占据的Ti格点呈松散分布的情形.图2给出了浓度为12.5at%的Si原子分别以松散与紧凑分布方式占据Al(1)与Al(2)格点及以松散分布方式占据Ti格点时的超级晶胞.

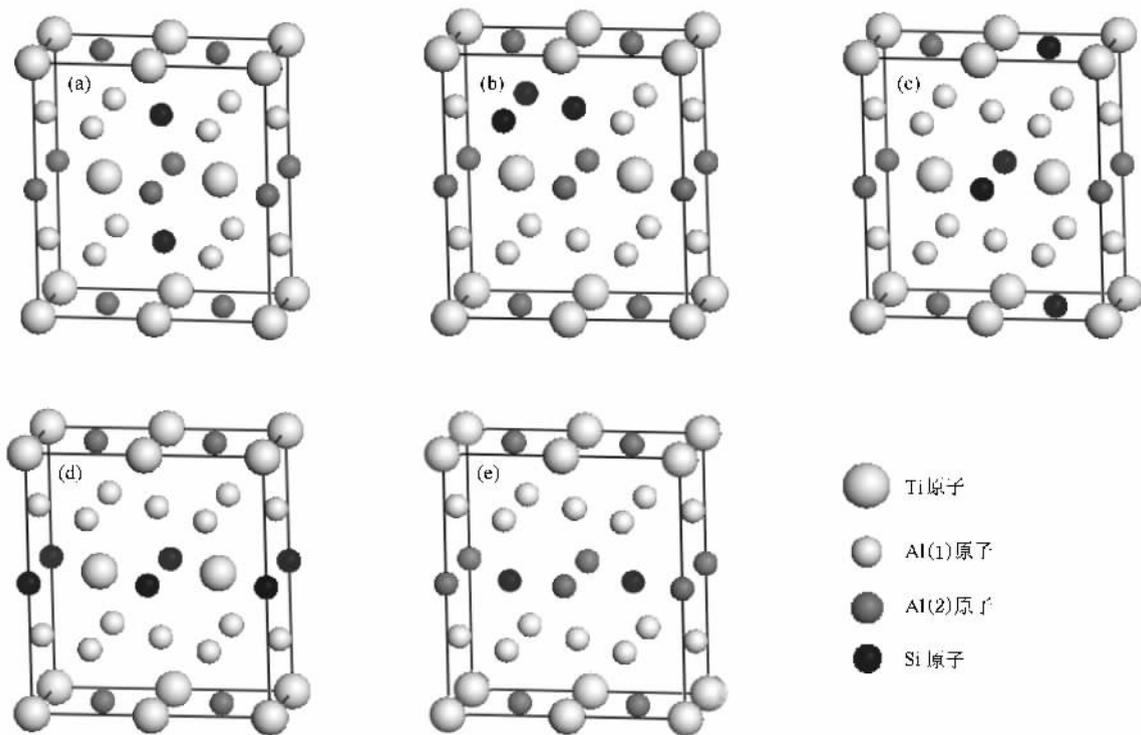


图2 Si浓度为12.5at%的超级晶胞 (a)被Si原子取代的Al(1)格点松散分布 (b)被Si原子取代的Al(1)格点紧凑分布 (c)被Si原子取代的Al(2)格点松散分布 (d)被Si原子取代的Al(2)格点紧凑分布 (e)被Si原子取代的Ti格点松散分布

## 2.2. 计算方法

文中所有的计算工作,都利用基于密度泛函理论的第一性原理软件包 Castep<sup>[6-8]</sup>完成.计算中,交换相关能通过广义梯度近似的PBE方案<sup>[9]</sup>来处理,电子波函数通过一平面波基组展开.为减少平面波基个数,采用超软赝势<sup>[10]</sup>来描述离子实与价电子之间的相互作用.迭代过程中的收敛精度为平均每个原子能量变化量小于  $1 \times 10^{-5}$  eV,内应力小于 0.05 GPa.布里渊区的采样计算分别采用  $3 \times 6 \times 3$ (16个原子超级晶胞)以及  $3 \times 3 \times 3$ (32个原子超级晶胞)

的 Monkhorst-Pack 的  $k$  点网格进行.我们计算了在不同截断能量下  $TiAl_3$  晶胞的总能以及  $c/a$  值的变化情况,结果如表1所列.从表1可以看出,当截断能  $E_{cut}$  达到 340 eV 后体系的各项指标趋于稳定,已达到收敛性要求,因此计算中截断能  $E_{cut}$  取为 340 eV.

采用上述方法对  $TiAl_3$  晶胞进行了优化计算,获得的  $Ti_2Al_6$  体系的最低能量为 -3558.08 eV,对应的晶胞体积  $V_0 = 0.122275 \text{ nm}^3$ .另外,优化后的  $c/a$  值为 2.239,这与实验值和其他计算值<sup>[11-13]</sup>十分接近,误差值都小于 0.5%,表明理论计算精确

度高 结果可靠.

表 1 TiAl<sub>3</sub> 晶胞总能量以及  $c/a$  值随平面波截断能  $E_{\text{cut}}$  的变化

$E_{\text{cut}}/\text{eV}$	总能/eV	$c/a$
300	-3557.91695	2.24004
340	-3558.08037	2.23938
380	-3558.09647	2.23943
420	-3558.09705	2.23937

### 3. 结果及讨论

#### 3.1. 被 Si 原子占据的 Al 格点松散分布

形成能可用于比较原子格点取代倾向以及体系的稳定性<sup>[14]</sup>. Si 原子取代 TiAl<sub>3</sub> 中 Al 或 Ti 原子后的体系形成能  $E_f$  可按下式计算<sup>[15]</sup>:

$$E_f = E_{\text{TiAl}_3\text{-Si}}^{\text{bulk}} - n_{\text{Ti}}\mu_{\text{Ti}}^{\text{bulk}} - n_{\text{Al}}\mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}} - n_{\text{Si}}\mu_{\text{Si}}^{\text{bulk}}, \quad (1)$$

式中  $E_{\text{TiAl}_3\text{-Si}}^{\text{bulk}}$  为掺杂 Si 原子体系的总能量,  $\mu_i^{\text{bulk}}$  ( $i = \text{Al}, \text{Ti}, \text{Si}$ ) 为单个原子的能量,  $n_i$  为原子  $i$  在体系中的原子浓度.

为确定掺杂体系的形成能, 首先计算了面心立方 Al 相、密排六方 Ti 相以及金刚石结构 Si 相的总能量, 并据此计算出单个 Ti, Al 及 Si 原子的能量分别为 -1605.50, -57.25 及 -108.57 eV. 在此基础上, 进一步计算了浓度在 3.125at%—25at% 之间的 Si 原子分别占据 A(1), A(2) 及 Ti 格点时的体系总能量. 表 2 列出当 Si 原子以松散分布形式占据不同格点时的总能. 值得说明的是, 计算中采用的超级晶胞有 16 个原子和 32 个原子两种, 但表 2 数据都已折算成一个分子式即 4 个原子的能量. 根据表 2 按 (1) 式计算出各种不同体系对应的形成能, 结果列于表 3.

表 2 不同浓度的 Si 原子以松散分布形式分别占据 A(1), A(2) 和 Ti 格点时的体系总能量  $E_{\text{total}}$  (单位为 eV)

$n_{\text{Si}}/\text{at}\%$	A(1)	A(2)	Ti
3.125	-1785.473241	-1785.481353	-1591.565114
6.250	-1791.899279	-1791.907672	-1404.092897
12.500	-1804.730488	-1804.766758	-1029.281518
18.750	-1817.540414	-1817.542033	-654.615396
25.000	-1830.299108	-1830.304656	-279.920418

由表 3 可知, 当 Si 原子浓度  $n_{\text{Si}}$  介于 3.125at%—25at% 之间时, 在相同的 Si 原子浓度下, Al 格点(A(1)和 A(2))被 Si 原子占据体系的形成能都要远远小于 Ti 格点被 Si 原子占据体系的形成能. 而对于两种不同的 Al 格点, A(2)格点被 Si 原子占据体系的形成能都要比 A(1)格点被 Si 原子占据体系的形成能小一些. 由于体系形成能越小越容易形成, 因此在松散分布情形下, Si 原子应倾向于占据 A(2)格点位置.

表 3 不同浓度的 Si 原子以松散分布形式分别占据 A(1), A(2) 和 Ti 格点时体系的形成能  $E_f$  (单位为 eV)

$n_{\text{Si}}/\text{at}\%$	A(1)	A(2)	Ti
3.125	-1.762	-1.770	-1.384
6.250	-1.774	-1.782	-1.027
12.500	-1.776	-1.812	-0.446
18.750	-1.757	-1.758	-0.010
25.000	-1.686	-1.692	0.454

根据未掺杂体系 Ti<sub>2</sub>Al<sub>6</sub> 的总能计算结果, 可得到 TiAl<sub>3</sub> 的形成能(4 个原子)为 -1.76 eV. 结合表 3 可知, 随着占据 A(1), A(2) 格点 Si 原子浓度的增加, 掺杂体系形成能先是减小然后又增大, 当 Si 原子浓度  $n_{\text{Si}}$  为 12.5at% 时达到最小值, 分别为 -1.776 和 -1.812 eV, 即此时的体系最为稳定. 与此形成对照的是随着占据 Ti 格点的 Si 原子浓度的增加, 体系形成能呈单调递增趋势. 与未掺杂体系相比, 当占据 Al 格点的 Si 原子浓度  $n_{\text{Si}} \leq 12.5\text{at}\%$  时, 掺杂体系的形成能更小, 因此更为稳定. 尽管没有更细致地计算 12.5at%—18.75at% 之间的体系形成能, 但可以预期 Si 原子在 TiAl<sub>3</sub> 中的最大固溶度应在 12.5at%—18.75at% 之间, 这与文献 [2] 报道的 Si 原子在 TiAl<sub>3</sub> 中的最大固溶度实验值(15at%)相当一致. 由于第一性原理计算中的温度为 0 K, 而实验温度  $T > 0 \text{ K}$ , 这说明在有限范围内温度对 Si 原子在 TiAl<sub>3</sub> 中固溶度的影响应该不大.

为了进一步理解 Si 原子在 TiAl<sub>3</sub> 中的格点占据倾向, 我们对被不同浓度 Si 原子占据 A(1) 或 A(2) 格点的 TiAl<sub>3</sub> 进行了态密度计算. 关于态密度与体系稳定性的关系, 一般认为费米能级  $E_F$  越靠近能隙或者能隙谷底, 即  $E_F$  处的态密度值越小体系越稳定<sup>[16, 17]</sup>. 另外,  $E_F$  位于成键态的体系要比  $E_F$  处于反键态的体系更稳定<sup>[18, 19]</sup>. 计算结果表明, 在相同

的 Si 原子浓度下, A(1) 和 A(2) 格点被 Si 原子占据体系的态密度曲线形状相似, 但  $E_F$  处的态密度值不同. 例如, 当  $n_{Si}$  为 12.5at% 时, A(1) 格点被 Si 原子占据体系的态密度为  $4.84 \text{ eV}^{-1}$ , 而 A(2) 格点被 Si 原子占据体系的态密度为  $4.58 \text{ eV}^{-1}$ , 因此后者应比前者更稳定. Si 原子浓度  $n_{Si}$  取其他值时也有类似结果, 在格点占据倾向上态密度与形成能的结论完全一致.

关于 Si 原子浓度与体系稳定性之间的关系, 也可以从态密度图中得到进一步佐证. 图 3 给出不同浓度的 Si 原子以松散分布形式占据 A(2) 格点时体系的态密度. 从图 3 可以看出, 当 Si 原子浓度从 3.125at% 增至 12.5at% 时,  $E_F$  都位于成键态的位置上且逐渐向带隙谷底靠近, 同时  $E_F$  处的态密度也逐渐减小且在 Si 原子浓度为 12.5at% 时达到最小, 说明在此过程中体系的稳定性逐步增加. 当 Si 原子浓度超过 12.5at% 后,  $E_F$  随着 Si 原子浓度的增加逐渐离开带隙谷底且  $E_F$  处的态密度逐步增加, 表明在此过程中体系稳定性逐渐变差.

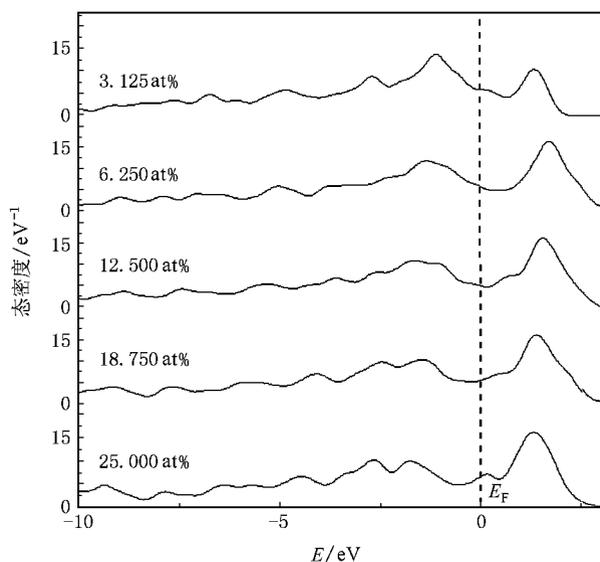


图 3 不同浓度的 Si 原子以松散分布形式占据 A(2) 格点时体系的态密度

图 4 为不同浓度的 Si 原子以松散分布形式占据 Al 格点时体系  $c/a$  值随 Si 原子浓度  $n_{Si}$  的变化. 从图 4 可以看到, A(2) 格点被 Si 原子占据体系的  $c/a$  值要明显高于 A(1) 格点被 Si 原子占据体系的  $c/a$  值. 由于 Al—Al 键和 Al—Si 键没有 d 轨道电子的参与, 其键结合强度不如 Ti—Si 键和 Ti—Al 键,

而 Ti—Si 键结合强度要大于 Ti—Al 键的结合强度, 故晶格参数  $a$  的变化主要由 Ti—Si 键的长度决定, 但 Al—Si 键对其也有一定影响. 同样, 晶格参数  $c$  的变化主要也由 Ti—Si 键和 Al—Si 键决定. 由于每个 A(2) 原子与其 4 个最近邻 Ti 原子同处在 (001) 面上, 在 A(2) 原子被 Si 原子取代后, 因 Ti—Si 键长小于 Ti—Al 键长使得晶格参数  $a$  变小. 另一方面, A(1) 原子与其最近邻的 Ti 原子不在同一 (001) 面上, 因此当它被 Si 原子取代后晶格参数  $a$  变化不大. 同理, 在  $c$  轴方向上, A(2) 原子被 Si 原子取代后晶格参数  $c$  变化不大, 而 A(1) 原子被 Si 原子取代后晶格参数  $c$  变小. 因此, A(2) 原子被取代体系的  $c/a$  值要大于 A(1) 原子被取代体系的  $c/a$  值. 同时随着 Si 原子浓度的增加, A(2) 原子被取代体系因  $a$  值不断减小而使  $c/a$  值持续增大, 而 A(1) 原子被取代体系则因  $c$  值不断增大而使  $c/a$  值持续减小.

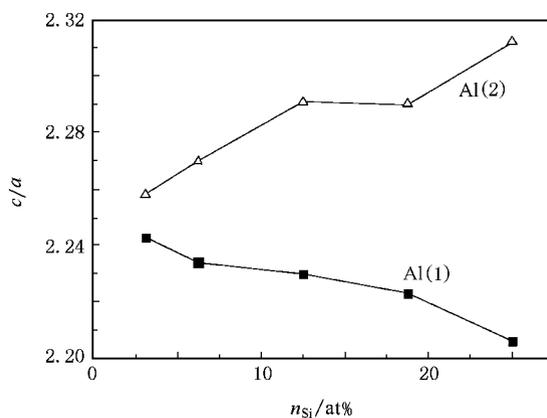


图 4 当 Si 原子以松散分布形式占据 Al 格点时体系  $c/a$  值随 Si 浓度的变化

### 3.2. 被 Si 原子占据的 Al 格点紧凑分布

如上所述, 当 Si 原子占据松散分布的 Al 格点时, 将倾向于占据其中的 A(2) 格点. 为了进一步了解格点分布方式对 Si 取代行为的影响, 我们还计算了 Si 原子占据紧凑分布 A(2) 格点时体系的形成能, 结果列于表 4. 为便于比较, 表 4 也列出 Si 原子占据松散分布 A(2) 格点时的形成能. 应当说明的是, 当 Si 原子浓度  $n_{Si}$  为 3.125at% 和 6.25at% 时, 由于超级晶胞中只有 1 个 A(2) 原子被取代, 因此不存在所谓 Si 原子占据紧凑分布 A(2) 格点的体系 (除非增大超级晶胞); 而当  $n_{Si} = 25at\%$  时, 所有 A(2) 格点都被 Si 原子占据, 已无需区分松散分布与紧凑

## 分布.

表 4 不同浓度 Si 原子以紧凑和松散分布形式占据 Al(2) 格点时体系形成能  $E_f$  的比较(单位为 eV)

$n_{\text{Si}}/\text{at}\%$	松散分布	紧凑分布
3.125	-1.770	-1.770
6.250	-1.782	-1.783
12.500	-1.812	-1.739
18.750	-1.758	-1.755
25.000	-1.692	-1.692

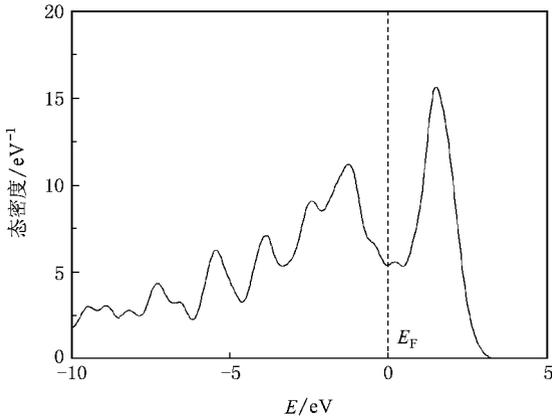


图 5 浓度为 12.5at% 的 Si 原子以紧凑分布形式占据 Al(2) 格点时体系的态密度

从表 4 可以发现, Si 原子以紧凑分布形式占据 Al(2) 格点时体系的形成能要高于以松散分布形式

占据 Al(2) 格点时体系的形成能, 尤其是当 Si 浓度为 12.5at% 时, 差异比较显著(0.07 eV). 因此, Si 原子应倾向于占据松散分布的 Al(2) 格点. 这一点也可以从态密度数据得到支持. 图 5 给出浓度为 12.5at% 的 Si 原子以紧凑分布形式占据 Al(2) 格点时体系的态密度. 从图 5 可以发现, 该态密度曲线与同样浓度 Si 原子以松散分布形式占据 Al(2) 格点时体系的态密度曲线十分相似(见图 3)且  $E_F$  位置都在费米能隙谷底附近, 但  $E_F$  处的态密度前者为  $5.40 \text{ eV}^{-1}$ , 明显高于后者( $4.58 \text{ eV}^{-1}$ ), 表明 Si 原子占据松散分布的 Al(2) 格点时体系更加稳定.

## 4. 结 论

本文采用第一性原理方法研究了 Si 在  $\text{TiAl}_3$  体系中的格点取代行为. 分析了 Si 分别松散取代 Al(1), Al(2) 和 Ti 原子后体系的形成能以及态密度, 结果表明 Al(2) 原子被取代的体系形成能最低, 体系的费米能级最接近费米能隙谷底且费米能级处态密度值最小, 因此 Si 原子最倾向于占据 Al(2) 原子格点位置. 本文还计算了 Si 原子取代位置对体系稳定性的影响, 分析了被 Si 原子占据的 Al(2) 格点松散分布的体系与被 Si 原子占据的 Al(2) 格点紧凑分布的体系形成能以及态密度的差异. 分析表明, 后者的体系形成能更高, 费米能级处态密度值要大于前者, 故 Si 原子倾向于占据  $\text{TiAl}_3$  体系中松散分布的 Al(2) 格点.

- [1] Mondolfo L F 1976 *Aluminum Alloys: Structure and Properties* (London: Butterworth) p471
- [2] Raman A, Schubert K 1965 *Z. Metallkd* **56** 44
- [3] Hoffmeyer M K, Perepezko J H 1991 *Light Metal* 1105
- [4] Shu D, Zhu G L, Wang J, Sun B D 2007 *Chinese Patent* CN101086042 (in Chinese) [疏达、祝国梁、王俊、孙宝德 2007 中国发明专利 CN101086042]
- [5] Srinivasan S, Desch P B, Schwartz R B 1991 *Scripta Mater.* **25** 2513
- [6] Keiji W, Masatoshi S, Hideaki T 1999 *J. Electroanal Chem.* **473** 250
- [7] Liu N N, Song R B, Sun H Y, Du D W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7145 (in Chinese) [刘娜娜、宋仁伯、孙翰英、杜大伟 2008 物理学报 **57** 7145]
- [8] Zhao Z Y, Liu Q J, Zhu Z Q, Zhang J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3760 (in Chinese) [赵宗彦、柳连菊、朱忠其、张瑾 2008 物理

学报 **57** 3760]

- [9] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [10] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [11] Van Loo F J J, Rieck G D 1973 *Acta Metall.* **21** 61
- [12] Schuster J, Nowotny H, Vaccaro C 1980 *J. Solid State Chem.* **32** 213
- [13] Frazier W E, Benci J E 1991 *Scripta Mater.* **25** 2267
- [14] Watson R E, Weinert M 1998 *Phys. Rev. B* **58** 5981
- [15] Ershbaumer H, Podlousky R, Rogl P, Temnitschka G, Wagner R 1993 *Intermetallics* **1** 99
- [16] Wolf W, Podlousky P, Ershbaumer H 1996 *Intermetallics* **4** 201
- [17] Zou J, Fu C L, Yoo M H 1995 *Phil. Mag.* **71** 45
- [18] Wang J Y, Zhou Y C, Liao T, Zhang J, Lin Z J 2008 *Scripta Mater.* **58** 227
- [19] Xu J H, Oguchi T 1987 *Phys. Rev. B* **36** 4186

# First principles study on substitution behaviour of Si in $\text{TiAl}_3$ \*

Zhu Guo-Liang Shu Da Dai Yong-Bing Wang Jun Sun Bao-De<sup>†</sup>

( State Key Laboratory of Metal Matrix Composites ,Shanghai Jiaotong University ,Shanghai 200240 ,China )

( Received 18 December 2008 ; revised manuscript received 20 March 2009 )

## Abstract

The site preference of Si in  $\text{TiAl}_3$  is calculated by using a first principles method based on density functional theory. The analyses of the  $c/a$  value, the formation energy and density of states of systems with different substitution behaviours show that Si prefers to occupy the Al site. The site preference is primarily determined by the electronic structure, and the calculated result is in good agreement with the experimental result. In order to further study the site preference, the occupied sites are divided into two different distributions, the loose distribution and the compact distribution. The calculations of total energy, the formation energy and density of states of systems indicate that Si has a preference for Al(2) sites with a loose distribution. When the systems with Al(2) sites are substituted, the value of  $c/a$  increases with doped Si concentration increasing, which is opposite to the case where Al(1) sites are substituted. The study also indicates that the limited solubility of Si in  $\text{TiAl}_3$  lies between 12.5at% and 18.75at%.

**Keywords** : density functional theory, first principles, electronic structure,  $\text{TiAl}_3$

**PACC** : 7115A, 7115H, 7115M

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. 2005CB623703 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail [bdsun@sjtu.edu.cn](mailto:bdsun@sjtu.edu.cn)