

# Mo, Ta, W 在 $Ni_xAl_{1-x}$ ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) 中的择优占位\*

王芳<sup>1)†</sup> 张建民<sup>2)</sup> 薛红<sup>1)</sup>

1) (渭南师范学院物理与电气工程学院, 渭南 714000)

2) (陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062)

(2012年12月5日收到; 2013年3月14日收到修改稿)

用多体势结合分子动力学计算了  $L1_2$  型  $NiAl_3$ ,  $L1_2$  型  $Ni_3Al$ ,  $L1_0$  型  $NiAl$  和  $B_2$  型  $NiAl$  的晶格常数, 结合能以及合金形成热; 分析了结构性点缺陷在上述四种合金中的存在形式; 在此基础上研究了合金化元素 Mo, Ta, W 在  $Ni_xAl_{1-x}$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) 中的择优占位行为. 计算结果表明: 对于四种结构的 Ni-Al 合金, 偏离理想化学配比时, 主要的结构缺陷形式是反位置; 根据占位能最小化, 第三组元元素 Mo, Ta, W 在上述四种 Ni-Al 中都显著优先占据 Al 格位.

**关键词:** 多体势, Ni-Al 合金, 占位

**PACS:** 34.20.Gj, 78.40.Kc, 31.15.-p

**DOI:** 10.7498/aps.62.133401

## 1 引言

难溶金属 Mo, Ta, W 是 Ni-Al 合金中普遍选用的重要强化元素<sup>[1,2]</sup>. 合金化元素在其中所占据的位置直接影响着合金的性能<sup>[3]</sup>. 因此, 合金化元素在 Ni-Al 中的择优占位行为引起了广泛的研究兴趣. 然而, 已有的研究多集中于对  $B_2$  型 NiAl 加入合金化元素的研究<sup>[4-10]</sup>, 而且这些研究的结果还存在着很大的分歧: 在实验方面, Allaverdoba 等<sup>[9]</sup>用 X 射线衍射实验发现在 NiAl 中 Mo, Ta, W 优先占据 Al 位, 然而 Terada 等<sup>[10]</sup>通过测量热导率得出 Mo, Ta 优先占据 Ni 位的结论; 理论研究方面, Song 等<sup>[8]</sup>用第一性原理计算发现 Mo, Ta, W 占 Al 位更优先. 不同的是 Jiang 等<sup>[5]</sup>的第一原理研究发现在 NiAl 中 Ta 优先占据 Al 位, 而 Mo 和 W 的占位与成分和温度有关. 因此, 利用其他理论方法或实验技术研究合金化元素 Mo, Ta, W 在 Ni-Al 合金中的择优占位是很必要的.

目前从原子尺度上对 Ni-Al 合金中第三组元

原子的择优占位研究还很少见, 其主要困难是没能找到合适的多组元势函数. 选择合适的势函数形式和精确的函数参数是建立势函数的关键. 基于密度泛函理论的嵌入原子模型<sup>[11-15]</sup>是描述合金物性的多体势模型之一, 已被广泛应用于二元合金的物性计算, 但是多组元势函数鲜见报道. 原因是多组元合金系统中原子两两间势函数不能由二元合金对势简单移植得到<sup>[16]</sup>. 近邻原子种类不同, 原子半径差异引起的晶格畸变, 原子电负性差异导致的电子密度函数的变化等因素, 使得建立多组元势函数比较困难. 将近年来广泛发展的第一原理计算用于多体势函数参数的拟合, 为建立精确的多组元势函数提供了可能. 本研究首先构建了 Mo, Ta, W-Ni<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub> 中的多组元势函数; 再将此模型结合分子动力学计算了  $L1_2$  型  $NiAl_3$ ,  $L1_2$  型  $Ni_3Al$ ,  $L1_0$  型  $NiAl$  和  $B_2$  型  $NiAl$  的晶格常数、结合能以及合金形成热; 并将模型用于计算  $Ni_xAl_{1-x}$  合金系统的结构缺陷, 得到了与其他研究符合的结果, 验证了模型的可行性. 在此基础上研究了 Mo, Ta, W 在

\* 国家自然科学基金(批准号: 51071098)和陕西省教育厅项目(批准号: 12JK0991, 12JK0989)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wf\_sx@yahoo.cn

$\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) 中的择优占位行为. 结果表明 Mo, Ta, W 在上述四种  $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$  中都显著优先占据 Al 格位.

## 2 多体势模型

在 EAM 方法中, 体系中的每个原子被视为嵌入在由其他原子组成的基体里的一个“杂质”原子, 体系的总能量是所有原子的能量之和, 即

$$E_{\text{tot}} = \sum_i E_i, \quad (1)$$

其中  $E_i$  是第  $i$  个原子对系统总能量的贡献, 它可以进一步表示为嵌入能和原子相互作用势能之和, 即

$$E_i = F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \phi(r_{ij}), \quad (2)$$

其中  $r_{ij}$  和  $\phi(r_{ij})$  分别是原子  $i$  和  $j$  的间距和相互作用势.  $F(\rho_i)$  是嵌入能, 即在除去原子  $i$  之外的其他原子组成的总电子密度  $\rho_i$  处再嵌入原子  $i$  所需的能量. 总背景电子密度  $\rho_i$  与电子的来源无关, 因而可以方便地应用于合金系统的研究. 嵌入能表达式为<sup>[11]</sup>

$$F(\rho_i) = -F_0 \left[ 1 - n \ln \left( \frac{\rho_i}{\rho_e} \right) \right] \left( \frac{\rho_i}{\rho_e} \right)^n + F_1 \left( \frac{\rho_i}{\rho_e} \right), \quad (3)$$

其中  $F_0, n, \rho_e$  是三个常数,  $F_0 = E_c - E_v^f$ ,  $E_c$  和  $E_v^f$  分别是晶体的结合能和单空位形成能,  $n = 0.5$ .  $\rho_e$  是体系的平衡电子密度. 对于面心立方 (fcc) 的 Ni 和 Al,  $F_1$  是一个需要拟合的参数, 而对于体心立方 (bcc) 的 Mo, Ta, W,  $F_1 = 0$ .

在 EAM 方法中假设基体电子密度  $\rho_i$  是其他原子在的  $i$  处电子密度的线性叠加, 即

$$\rho_i = \sum_{j(\neq i)} f(r_{ij}), \quad (4)$$

其中  $f(r_{ij})$  是  $j$  原子对  $i$  原子处的电子密度的贡献. 对于 fcc 的 Ni, Al, 和 bcc 的 Mo, Ta, W 采用不同的数学形式<sup>[11-15]</sup>:

$$\begin{aligned} f(r_{ij}) &= f_e \exp[-\chi(r_{ij} - r_e)], \quad (\text{fcc}), \\ f(r_{ij}) &= f_e \exp[-\chi(r_{ij}/r_e - 1)], \quad (\text{bcc}), \end{aligned} \quad (5)$$

其中  $r_e$  是平衡时原子间的最近邻距离,  $\chi$  是可调参数, 需要拟合. 因子  $f_e$  是平衡位置的电子密度, 在处理纯元素问题时会被约化掉, 具体计算时不会出现. 而在涉及多组元的体系,  $f_e$  必须有确定的值. 本文

中  $f_e = (E_c/\Omega)^\gamma$ , 对于面心立方  $\Omega = a^3/4$ , 体心立方  $\Omega = a^3/2$ ,  $a$  为晶格常数. 指数  $\gamma$  对于 Ni, Al 分别取 0.8, 0.6, 合金化元素 Mo, Ta, W 取 1.0.

原子间的相互作用势可以有不同的数学表达式. 对于面心立方的 Ni, Al 本文取 Cai 等<sup>[11]</sup> 提出的考虑了原子间长程相互作用的分析型表达式 (6) 式, 函数在第 5, 6 近邻之间截尾; 而对于体心立方的 Mo, Ta, W 采用 Johnson 等<sup>[12]</sup> 提出的分析性表达式 (7) 式, 并对其进行截尾处理, 见 (8) 式.

$$\begin{aligned} \phi(r_{ij}) &= -\alpha[1 + \beta(r_{ij}/r_a - 1)] \\ &\times \exp[-\beta(r_{ij}/r_a - 1)], \quad (r_{ij} \leq 1.65a_0), \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \phi(r_{ij}) &= k_0 + k_1(r_{ij}/r_e - 1) + k_2(r_{ij}/r_e - 1)^2 \\ &+ k_3(r_{ij}/r_e - 1)^3, \quad (r_e \leq r_{ij} \leq r_s), \\ \phi(r_{ij}) &= \phi(r_{ij}) + k_a[\phi(r_{ij}) - \phi(r_e)] \\ &\times (r_{ij}/r_e - 1)^2, \quad (r_{ij} \leq r_e), \end{aligned} \quad (7)$$

其中常数  $k_a = 4.5\{1 + 4/[2C_{44}(C_{11} - C_{12}) - 0.1]\}$

$$\begin{aligned} \phi_{\text{cut}}(r_{ij}) &= l_0 + l_1(r_{ij}/r_s - 1) + l_2(r_{ij}/r_s - 1)^2 \\ &+ l_3(r_{ij}/r_s - 1)^3, \quad (r_s < r_{ij} \leq r_c), \end{aligned} \quad (8)$$

截尾函数应满足下列条件, 即在截尾的起始点  $r = r_s$  处势函数及其一阶导数连续, 在截断点  $r = r_c$  处势函数及其一阶导数都为零, 即

$$\phi(r_s) = \phi_{\text{cut}}(r_s), \quad \phi'(r_s) = \phi'_{\text{cut}}(r_s), \quad (9)$$

$$\phi_{\text{cut}}(r_c) = 0, \quad \phi'_{\text{cut}}(r_c) = 0, \quad (10)$$

将 (7), (8) 式代入 (9), (10) 式可得截尾函数的参数应满足下列关系式:

$$\begin{aligned} l_0 &= k_0 + k_1g_1 + k_2g_1^2 + k_3g_1^3, \\ l_1 &= (g_1 + 1)(k_1 + 2k_2g_1 + 3k_3g_1^2), \\ l_2 &= -(3l_0 + 2l_1g_2)/g_2^2, \\ l_3 &= (2l_0 + l_1g_2)/g_2^3, \end{aligned} \quad (11)$$

其中  $g_1 = r_s/r_e - 1$ ,  $g_2 = r_c/r_s - 1$ .

异种原子间的相互作用势采用 Johnson 等<sup>[12]</sup> 提出的合金势形式, 即

$$\phi_{\text{ab}}(r) = \frac{1}{2} \left[ \frac{f_a(r)}{f_b(r)} \phi_a(r) + \frac{f_b(r)}{f_a(r)} \phi_b(r) \right], \quad (12)$$

其中  $f_a(r)$ ,  $f_b(r)$  和  $\phi_a(r)$ ,  $\phi_b(r)$  分别指 a, b 原子的电子密度和两体势.

由上述内容可知, 函数  $F(\rho_i)$ ,  $f(r)$ ,  $\phi(r)$  中, 对于面心立方的 Ni 和 Al 包含 5 个待定参数:  $F_1, \chi, \alpha, \beta$  和  $r_a$ . 对于体心立方的 Mo, Ta, W 包含 7 个待

定参数:  $\chi, k_0, k_1, k_2, k_3, r_s$  和  $r_c$ . 这些参数通过拟合纯元素的热力学数据 (来源于实验结果或第一性原理计算值) 包括: 平衡晶格常数  $a_0$ , 弹性常数  $C_{11}, C_{12}$  和  $C_{44}$ , 结合能  $E_c$  和单空位形成能  $E_v^f$  得到. 热力学数据和经拟合所得势函数参数分别列于表 1 和表 2 中.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 二元 Ni-Al 合金的基本物理性质

基于上述的多体势, 首先计算  $L1_2$  型 NiAl<sub>3</sub>,  $L1_2$  型 Ni<sub>3</sub>Al,  $L1_0$  型 NiAl 和  $B_2$  型 NiAl 的晶格常数  $a_0$ , 结合能  $E_c$ , 以及合金形成热  $\Delta E$ . 选取  $10a \times 10a \times 10a$  ( $a$  为晶格常数) 的超晶胞作为计算单元, 并在该计算单元外取厚度为  $2a$  的覆盖层以保证计算单元内的所有原子在截尾距内 ( $1.65a$ ) 的近邻原子都存在. 设定初始晶格常数, 构造出晶体结构, 分别得到各种结构下的结合能 - 晶格常数曲线, 根据能量最小化确定该相的平衡晶格常数与相应结合能. 分子动力学弛豫过程采用非周期性边界条件, 运动方程采用 Verlet 算法, 时间步长

取  $10^{-15}$  s, 能量的收敛精度取  $10^{-6}$  eV. 合金形成热 [11] 则由合金的结合能减去相应纯组元的结合能求得.

计算所得  $L1_2$  型 NiAl<sub>3</sub>,  $L1_2$  型 Ni<sub>3</sub>Al,  $L1_0$  型 NiAl 和  $B_2$  型 NiAl 的晶格常数  $a_0$ , 结合能  $E_c$  以及合金形成热  $\Delta E$  列于表 3, 其中斜体数据为本文计算结果. 可以看出:  $L1_2$  型 NiAl<sub>3</sub>,  $L1_2$  型 Ni<sub>3</sub>Al 和  $L1_0$  型 NiAl 的晶格常数  $a_0$ , 结合能  $E_c$ , 合金形成热  $\Delta E$  与已有的实验值均符合得很好;  $B_2$  型 NiAl 的晶格常数  $a_0$  与实验值符合, 而其结合能  $E_c$  和合金形成热  $\Delta E$  比实验值稍大. 总体而言, 我们的模型和计算方法用于理想的 Ni<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub> ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) 合金是可行的.

表 1 输入参数

	Ni <sup>[11]</sup>	Al <sup>[11]</sup>	Mo <sup>[13]</sup>	Ta <sup>[14]</sup>	W <sup>[15]</sup>
$a_0/\text{\AA}$	3.5236	4.0496	3.1468	3.3026	3.1650
$C_{11}/\text{eV}\cdot\text{nm}^{-3}$	1540	650	2870	1640	3230
$C_{12}/\text{eV}\cdot\text{nm}^{-3}$	960	460	1050	960	1270
$C_{44}/\text{eV}\cdot\text{nm}^{-3}$	760	270	690	520	980
$E_c/\text{eV}$	-4.44	-3.39	-6.82	-8.10	-8.90
$E_v^f/\text{eV}$	1.45	0.64	3.10	2.95	3.95

表 2 函数参数

	Ni	Al		Mo	Ta	W
$F_i/\text{eV}$	0.8784	-0.1392	$\chi$ (无量纲)	7.5289	7.6918	6.1805
$\chi/\text{\AA}^{-1}$	3.10	2.50	$k_0/\text{eV}$	-0.4143	-0.3263	-0.5820
$\alpha/\text{eV}$	0.3768	0.0834	$k_1/\text{eV}$	-1.6544	-1.1170	-2.1751
$\beta$ (无量纲)	6.5840	7.5995	$k_2/\text{eV}$	11.1242	10.4454	17.0536
$r_a/\text{\AA}$	2.3600	3.0169	$k_3/\text{eV}$	1.7124	-11.4923	-8.2151
			$r_s/\text{\AA}$	3.20	3.70	3.24
			$r_c/\text{\AA}$	4.20	4.10	3.59

表 3  $L1_2$  型 NiAl<sub>3</sub>,  $L1_2$  型 Ni<sub>3</sub>Al,  $L1_0$  型 NiAl, 和  $B_2$  型 NiAl 的基本物理性质

	$L1_2$		$L1_0$	$B_2$
	NiAl <sub>3</sub>	Ni <sub>3</sub> Al	NiAl	NiAl
$a_0/\text{\AA}$	3.882	3.624	3.740	2.980
	3.879 <sup>[11]</sup>	3.566 <sup>[18]</sup>	3.740 <sup>[11]</sup>	2.886 <sup>[18]</sup>
$E_c/\text{eV}$	-3.898	-4.511	-4.309	-4.278
		-4.557 <sup>[19]</sup>		-4.525 <sup>[19]</sup>
$\Delta E/\text{eV}$	-0.265	-0.346	-0.404	-0.373
	-0.30 <sup>[11]</sup>	-0.38 <sup>[19]</sup>	-0.43 <sup>[11]</sup>	-0.61 <sup>[19]</sup>

当合金偏离理想化学配比, 存在缺陷时, 模型是否能得到可信的结果, 是计算掺杂元素择优占位

前必须考虑的问题. 因此将该多体势应用于 Ni-Al 合金的点缺陷形成能 [3,20] 的计算, 与其他研究结果进行比较, 列于表 4, 本文研究结果为斜体数据.

结果表明: 偏离理想化学配比时, 在  $L1_2$  型 NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>Al, 以及  $L1_0$  型 NiAl 中更易于产生反位置缺陷; 而  $B_2$  型 NiAl, 富 Ni 时易于产生 Ni 反位置, 富 Al 时产生 Ni 空位和 Al 反位置缺陷的机会均等. 对于  $L1_2$  型 Ni<sub>3</sub>Al, Yu 等 [3] 的嵌入原子法研究发现当偏离理想化学配比时, 结构缺陷为反位置, Wurschum 等 [26] 用正电子寿命谱研究 Ni<sub>3</sub>Al 也发现其结构缺陷为富 Ni 时出现 Ni 反位置, 富 Al 时出现 Al 反位置缺陷. 对于  $B_2$  型 NiAl, Wurschum

等<sup>[21]</sup>用正电子寿命谱, Pike等<sup>[22]</sup>用X射线实验, Meyer等<sup>[23]</sup>, Jiang等<sup>[24]</sup>用第一性原理, Farkas等<sup>[25]</sup>用原型EAM理论, 研究都表明富Ni的 $B_2$ 型NiAl合金中主要形成Ni反位置, 富Al时优先形成Ni空位. 可见, 对于 $L1_2$ 型 $Ni_3Al$ 和 $B_2$ 型NiAl合金, 本文所得结果和已有的实验<sup>[21,22,26]</sup>, 理论<sup>[23-25]</sup>结果基本一致. 而对于 $L1_2$ 型 $NiAl_3$ 和 $L1_0$ 型NiAl合金, 尚无可供比较的实验或理论结果. 从量值上来看, 本文计算的形成能和Farkas等<sup>[25]</sup>用原型EAM理论所得结果一致.

### 3.2 合金化元素 Mo, Ta, W 在 NiAl<sub>3</sub>, NiAl, Ni<sub>3</sub>Al 中的择优占位

在研究杂质原子的择优占位时, 把该原子 (Mo, Ta, 或 W) 分别置换超晶胞中心处的 Ni 或 Al 原子, 由于置换原子具有不同原子半径和外层电子排布,

在该处必然产生晶格畸变. 弛豫后, 可以得到杂质原子置换 Ni 或 Al 原子后系统总能量的变化, 即占位能, 以及杂质原子占据在 Ni 或 Al 原子格点上对系统总能量的贡献, 即格位能<sup>[4]</sup>. 以 Mo 占据 Ni 格位为例, 占位能和格位能的表达式分别是

$$\epsilon_{\text{dop}}^{\text{Ni-Mo}} = E_{\text{Ni-Mo}} - E_{\text{per}}, \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{Mo(Ni)}} = & F_{\text{Ni}}(\rho) + 0.5 \times (N_1 \phi_{\text{MoAl}}(r_{1e}) \\ & + N_2 \phi_{\text{MoNi}}(r_{2e}) \\ & + N_3 \phi_{\text{MoAl}}(r_{3e}) + \dots), \quad (14) \end{aligned}$$

其中  $\epsilon_{\text{dop}}^{\text{Ni-Mo}}$  和  $\epsilon_{\text{Mo(Ni)}}$  分别表示 Mo 占据 Ni 格位的占位能和格位能.  $E_{\text{Ni-Mo}}$  和  $E_{\text{per}}$  分别表示 Mo 占据 Ni 格位时体系的总能量和完整二元 Ni-Al 合金系统的总能量. (14) 式右  $N_i (i = 1, 2, 3, \dots)$  表示各种结构的近邻原子数, 其余各符号意义见 (4) 式和 (12) 式. 计算所得占位能和格位能列于表 5.

表 4  $L1_2$  型 NiAl<sub>3</sub>,  $L1_2$  型 Ni<sub>3</sub>Al,  $L1_0$  型 NiAl 和  $B_2$  型 NiAl 中点缺陷的形成能 (单位: eV)

	NiAl <sub>3</sub> ( $L1_2$ )	Ni <sub>3</sub> Al ( $L1_2$ )	NiAl ( $B_2$ )	NiAl ( $L1_0$ )
Ni 空位 ( $V_{\text{Ni}}$ )	2.243	1.506 1.523 <sup>[3]</sup>	2.104 0.74 <sup>[23]</sup> 0.45 <sup>[24]</sup> 1.36 <sup>[25]</sup>	2.110
Al 空位 ( $V_{\text{Al}}$ )	0.845	1.615 2.212 <sup>[3]</sup>	0.924 1.97 <sup>[23]</sup> 1.84 <sup>[24]</sup> 1.03 <sup>[25]</sup>	0.958
Ni 反位置 ( $\text{Ni}_{\text{Al}}$ )	-1.387	-0.092 0.759 <sup>[3]</sup>	-1.596 0.74 <sup>[23]</sup> 1.12 <sup>[24]</sup> -0.89 <sup>[25]</sup>	-1.251
Al 反位置 ( $\text{Al}_{\text{Ni}}$ )	2.009	1.142 0.675 <sup>[3]</sup>	2.107 2.36 <sup>[23]</sup> 2.19 <sup>[24]</sup> 1.94 <sup>[25]</sup>	1.853

表 5 Mo, Ta, W 在 NiAl<sub>3</sub>, NiAl, Ni<sub>3</sub>Al 中的格位能和占位能

合金基体	第三组元	Ni 格位		Al 格位	
		占位能/eV	格位能/eV	占位能/eV	格位能/eV
NiAl <sub>3</sub> ( $L1_2$ )	Mo	2.783	-5.478	1.266	-5.690
	Ta	4.182	-6.121	2.219	-6.608
	W	2.806	-6.933	1.476	-7.042
Ni <sub>3</sub> Al ( $L1_2$ )	Mo	1.694	-5.761	0.102	-6.383
	Ta	1.638	-7.349	-0.377	-8.266
	W	1.140	-7.617	0.059	-7.954
NiAl ( $B_2$ )	Mo	3.375	-5.248	0.908	-6.318
	Ta	4.055	-6.298	1.305	-7.651
	W	2.989	-6.982	0.969	-7.778
NiAl ( $L1_0$ )	Mo	0.677	-5.464	-0.934	-5.892
	Ta	1.357	-6.561	-0.644	-7.250
	W	0.365	-7.155	-0.869	-7.373

为了便于比较, 杂质原子在 Ni-Al 合金中的占位能与该元素的对应关系绘于图 1(a)  $L1_2$  型  $NiAl_3$ , (b)  $L1_2$  型  $Ni_3Al$ , (c)  $B_2$  型  $NiAl$ , (d)  $L1_0$  型  $NiAl$ . 其中横坐标为杂质原子种类, 括号中依次注明其原子序数、周期及族序数. 纵坐标为其对应的占位能.

由表 5 和图 1 可以得出如下结论: 对于以上四种结构的 Ni-Al 合金, 杂质原子 Mo, Ta, W 占据 Al 位的占位能都明显低于 Ni 位, 相应格位能也是 Al 位低于 Ni 位. 表明三种原子都优先占据 Al 格位. 考虑晶格畸变产生的影响, 12 配位金属中的离子半径对于 Ni 和 Al 分别为 1.25 Å 和 1.43 Å<sup>[27]</sup>; 对于三种杂质原子 Mo, Ta 和 W 分别为 1.40 Å, 1.47 Å 和 1.41 Å<sup>[27]</sup>, 显然占据 Al 格位将产生更小的晶格畸变, 故而更优先. 值得注意的是其中还出现了负的占位能, 如 Ta 占据  $L1_2$  型  $Ni_3Al$  中的 Al 格位, 其占位能为 -0.377 eV; Mo, Ta, W 占据  $L1_0$  型  $NiAl$  中的 Al 格位, 占位能分别为 -0.934 eV, -0.644 eV, -0.869 eV. 说明此时杂质原子使系统总能量降低, 使系统比掺杂前更稳定. 故而在  $L1_2$  型  $Ni_3Al$  中掺入 Ta 原子, 在  $L1_0$  型  $NiAl$  中掺入 Mo, Ta 或 W 都可以提高合金的稳定性. 另外由图 1 可见在杂质原子占据 Al 位置时对于四种结构的 Ni-Al 合金, 其占位能都是 Mo, W 略低于 Ta, 而其格位能由高到低依

次为 Mo, Ta, W ( $L1_2$  型  $Ni_3Al$  除外, 这种结构 Ta 具有最低的格位能 -8.266 eV). 元素外层电子的数目与排布方式对其择优占位影响显著<sup>[28]</sup>. Ni, Al 的最外层电子排布分别为  $3d^84s^2, 3s^23p^1$ ; 三种杂质原子 Mo, Ta, W 最外层电子排布分别为  $4d^55s^1, 5d^36s^2, 5d^46s^2$ . 除了 Al 之外, Ni, Mo, Ta, W 均为 d 壳层不满的过渡族元素, 可从合金系统的电子态密度图得出相关信息. 从图 1 可见同属 VIB 族的 Mo 和 W 具有相近的占位能, 而明显低于 VB 族的 Ta. 就现有数据而言, 周期数的影响要强于族序数. 但是未计算同一周期或同族的所有或多数元素, 因而不能得出系统的结论. 在已有的研究结果中, Allaverdoba 等<sup>[9]</sup> 用 X 射线衍射实验发现在  $NiAl$  中 Mo, Ta, W 优先占据 Al 位, 然而 Terada 等<sup>[10]</sup> 通过测量热导率得出 Mo, Ta 优先占据 Ni 位的结论; 而理论研究方面, Song 等<sup>[8]</sup> 用第一性原理计算发现 Mo, Ta, W 可能占据两种格位而占 Al 位更优先. Jiang 等<sup>[5]</sup> 用第一性原理研究发现在  $NiAl$  中 Ta 优先占据 Al 位, 而 Mo 和 W 的占位与成分和温度有关. Chiba 等<sup>[29]</sup> 研究发现  $L1_2$  型  $Ni_3Al$  中 Mo, Ta, W 总是占据 Al 位而与成分无关. 已有的研究中未见关于具体占位能和格位能的报道.

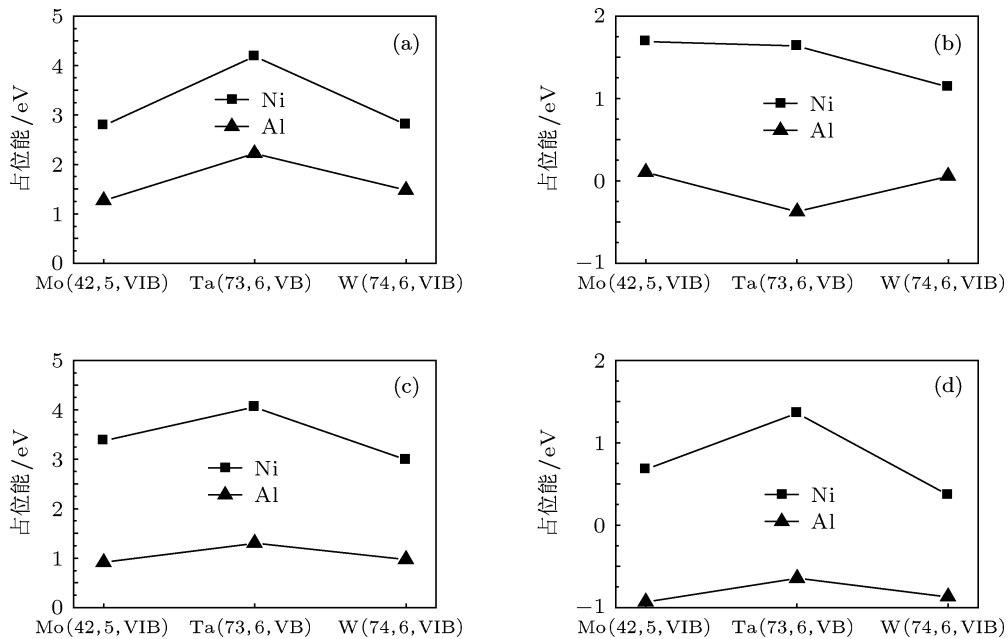


图 1 第三组元原子在 Ni-Al 合金中的占位能 (a)  $L1_2$  型  $NiAl_3$ ; (b)  $L1_2$  型  $Ni_3Al$ ; (c)  $B_2$  型  $NiAl$ ; (d)  $L1_0$  型  $NiAl$

## 4 结论

用多体势结合分子动力学计算了理想化学配比时  $L1_2$  型  $NiAl_3$ ,  $L1_2$  型  $Ni_3Al$ ,  $L1_0$  型  $NiAl$  和  $B_2$  型  $NiAl$  的晶格常数, 结合能以及合金形成热; 分析了结构性点缺陷在上述  $Ni_xAl_{1-x}$  合金系统中的存在形式; 结果表明偏离理想化学配比时主要的结构

缺陷形式是反位置. 前述结果与其他研究相符合, 验证了本文所用多体势模型的可行性. 在此基础上研究了合金化元素 Mo, Ta, W 在  $Ni_xAl_{1-x}$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) 中的择优占位行为. 计算了相应的占位能和格位能. 结果表明: 对于前述四种结构 Ni-Al 合金, 第三组元元素 Mo, Ta, W 都优先占据 Al 格位.

- [1] Lazar P, Podloucky R 2006 *Phys. Rev. B* **73** 104114
- [2] Liu C T, Horton J A 1995 *Mater. Sci. Eng. A* **395** 192
- [3] Yu S, Wang C Y, Yu T 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3212 (in Chinese) [于松, 王崇愚, 于涛 2007 物理学报 **56** 3212]
- [4] Anderson I M, Duncan A J, Bentley J 1999 *Intermetallics* **7** 1017
- [5] Chao J 2007 *Acta Mater* **55** 4799
- [6] Bozzolo G, Noebe R D, Honey F 2000 *Intermetallics* **8** 7
- [7] Jiang C, Sordelet D J, Gleeson B 2006 *Scripta Materialia* **54** 405
- [8] Song Y, Guo Z X, Yang R, Li D 2001 *Acta Mater.* **49** 1647
- [9] Allaverdoba N V, Portnoy V K, Kucherenko L A, Ruban A V, Bogdanov V I 1988 *J Less-Common Metals* **141** 191
- [10] Terada Y, Ohkubo K, Mohri T, Suzuki T 2002 *Mater. Sci. Eng. A* **329** 468
- [11] Cai J, Ye Y Y 1996 *Phys. Rev. B* **54** 8398
- [12] Johnson R A 1989 *Phys. Rev. B* **39** 12554
- [13] Gong H R, Kong L T, Liu B X 2004 *Phys. Rev. B* **69** 024202
- [14] Gong H R, Kong L T, Lai W S, Liu B X 2002 *Phys. Rev. B* **66** 104204
- [15] Zhang R F, Kong L T, Gong H R, Liu B X 2004 *J. Phys. Condens. Matter* **16** 5251
- [16] Liu Y X, Wang X, Ma Y Q, Zhang C H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 0358 (in Chinese) [刘艳侠, 王逊, 马永庆, 张程华 2008 物理学报 **57** 0358]
- [17] Smithells C J 1976 *Metal Reference Book* 5th (London: Butterworths) p136
- [18] Villas P, Calvert L 1991 *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2nd (ASM International, Materials Park, OH) p328
- [19] Hultgren R, Desai P D, Hawkins D T, Gleiser N, Kelly K K 1973 *Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys* (ASM Metals Park OH) p253
- [20] Song X L, Zhang J M, Xu K W 2007 *J. Alloys and Compounds* **436** 23
- [21] Wurschum R, Badura-Gergen K, Kummerle E A, Grupp C, Schaefer H E 1996 *Phys. Rev. B* **54** 849
- [22] Pike L M, Chang Y A, Liu C T 1997 *Acta. Mater.* **45** 3707
- [23] Meyer B, Fahnle M 1999 *Phys. Rev. B* **59** 6072
- [24] Jiang C, Besser M F, Sordelet D J, Gleeson B 2005 *Acta. Mater.* **53** 2101
- [25] Farkas D, Mutasa B, Vailhe C, Ternes K 1995 *Modeling Simul. Mater. Sci. Eng.* **8** 201
- [26] Wurschum R, Grupp C, Schaefer H E 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 97
- [27] Kittel C 2005 *Introduction of solid state physics* 8th (New York: Wiley)
- [28] Hao Y L, Yang R, Song Y 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **365** 85
- [29] Chiba A, Shindo D, Hanada S 1991 *Acta Mater.* **39** 13

# Site-preference of Mo/Ta/W alloying additions in $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ )\*

Wang Fang<sup>1)†</sup> Zhang Jian-Min<sup>2)</sup> Xue Hong<sup>1)</sup>

1) (Department of Physics and Electric Engineering, Weinan Normal University, Weinan 714000, China)

2) (College of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

(Received 5 December 2012; revised manuscript received 14 March 2013)

## Abstract

The characteristic properties including equilibrium lattice constants, elastic constants, cohesive energies and alloy formation energies, of stoichiometric  $L1_2$  type  $\text{NiAl}_3$ ,  $L1_2$  type  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $L1_0$  type  $\text{NiAl}$  and  $B_2$  type  $\text{NiAl}$ , are calculated using a constructed  $n$ -body potential model combined with molecular dynamics. Furthermore, the types of point defects in the ordered  $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) systems in the nonstoichiometric case are discussed, to validate the model. The present calculation shows that the point defects are the antisites. It is in good agreement with other investigations. Then the  $n$ -body potential calculations are performed to investigate the site preference of ternary elements Mo/Ta/W alloying additions in the  $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$  systems. The occupation site of the ternary elements are analyzed based on the occupational energy minimizing. And the results show obviously that the occupational sites of Mo/Ta/W are the Al site.

**Keywords:**  $n$ -body potential, Ni-Al alloy, occupational site

**PACS:** 34.20.Gj, 78.40.Kc, 31.15.-p

**DOI:** 10.7498/aps.62.133401

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51071098), and the Education Department of Shaanxi province, China (Grant Nos. 12JK0991, 12JK0989).

† Corresponding author. E-mail: wf\_sx@yahoo.cn