

## 过渡元素掺杂对Mo力学性能的第一性原理研究\*

郭元军 刘瑞萍† 杨致 李秀燕

(太原理工大学物理与光电工程学院, 太原 030024)

(2013年11月26日收到; 2014年1月10日收到修改稿)

基于密度泛函理论, 采用第一性原理方法计算了在Mo中掺杂摩尔百分比分别为2.08%和4.17%的过渡金属元素W, Ti, Cu和Fe后, 体系在 $[1\bar{1}1](110)$ 滑移系统上的广义层错能以及解理能, 并研究了掺杂元素对Mo的剪切形变以及脆性-韧性的影响. 研究发现, 掺杂W和Ti原子会使体系剪切形变的发生变得困难, 并使Mo材料变脆; 而掺杂Cu和Fe原子则会使体系剪切形变的发生变得相对容易, 并使Mo材料的韧性增强. 此外, 随着掺杂浓度的增加, 掺杂W会使体系剪切形变的发生变得更为困难, 并使Mo材料脆性更强; 而掺杂Fe则会使体系剪切形变的发生变得更为容易, 并使Mo材料的韧性更强.

**关键词:** 不稳定层错能, 解理能, 剪切形变, 脆性-韧性

**PACS:** 71.15.Mb, 71.20.Be, 61.72.Nn

**DOI:** 10.7498/aps.63.087102

## 1 引言

钼(Mo)是一种重要的具有体心立方晶格结构的过渡金属材料, 具有高熔点、高硬度、低的热膨胀系数以及高热导率等优良特性, 已经被广泛应用于钢铁工业、航空及核能技术和电子工业等领域. 而钼合金是以Mo为基体加入其他元素而构成的有色合金, 目前主要的合金元素有钨(W)、钛(Ti)、锆(Zr)、铪(Hf)、铜(Cu)、铁(Fe)及稀土元素等<sup>[1,2]</sup>. 钼合金具有良好的导热、导电性和低的膨胀系数, 并且在高温下(1100—1650 °C)具有高的强度, 可用于导弹的关键部件、涡轮机和融合反应堆等方面<sup>[3-5]</sup>. 然而, 由于钼及钼合金都具有低温脆性以及延展性差等特点, 因此它们在工程应用中受到了极大的限制<sup>[6-11]</sup>. 多年来, 在室温下提高钼及钼合金的塑性、脆性-韧性等力学性能并研发出具有更好性能、更高附加值的钼合金材料一直是国内外的一个主要研究目标. 在国外, 实验方面, Cockeram<sup>[12]</sup>研究了在应力作用下断裂韧性和增韧机理对加工Mo及Mo合金的影响, Sturm等<sup>[13]</sup>

研究了掺杂Si对Mo的强度和断裂韧性的影响; 在理论上, Dallas等<sup>[14]</sup>从化学角度出发研究了溶质如何软化纯金属Mo, Medvedeva等<sup>[15]</sup>则采用第一性原理的方法, 通过在Mo合金中掺杂过渡金属元素研究了Mo合金中的固溶软化, 随后, 他们采用第一性原理和原子论建模的方法研究了固溶软化以及V族和VI族体心立方过渡金属Mo合金的硬化<sup>[16]</sup>. 在国内, 最具代表性的是孙军等<sup>[3]</sup>在实验上通过在Mo合金中掺杂稀土氧化物发现细化稀土氧化物及钼晶粒均可有效提高钼合金的强度和延韧性. 从对Mo及其合金的研究可以发现, 合金化即通过掺杂其他元素制备出性能更优异的钼基复合材料是改善钼材料力学性能的主要途径, 并且在这方面已有大量研究. 但是, 在理论上有关合金元素对钼材料力学性能影响的微观机理的研究还鲜有报道.

本文基于常见的钼合金, 在微观层面研究了过渡金属元素W, Ti, Cu和Fe的掺杂对Mo的力学性能(主要是剪切形变、脆性、韧性和解理性能)的影响(由于Ti, Zr和Hf属于同一副族, 因此本文只对Ti进行了研究). 由于由Vitek提出的广义层错能

\* 国家自然科学基金(批准号: 11104199)和山西省自然科学基金(批准号: 2012011021-3)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: liuruiping@tyut.edu.cn

即 $\gamma$ 面<sup>[17]</sup>不仅是精确描述位错芯结构的一个关键因素<sup>[18-20]</sup>,而且对研究材料的剪切形变、脆性、韧性和解理性能等力学性能有重要影响<sup>[21-23]</sup>,并且近年来国内外学者也对体心立方金属材料的广义层错能进行了广泛研究<sup>[24-33]</sup>,因此,本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法从计算掺杂前后材料的广义层错能出发,研究了过渡元素掺杂对Mo材料力学性能的影响,并通过键长、结合能、电子态密度以及差分电荷密度几方面做了进一步分析.通过对Mo进行不同浓度的四种过渡元素掺杂后发现,对于 $[1\bar{1}1](110)$ 滑移系统,掺杂W和Ti原子会不利于体系剪切形变的发生并使体系脆性变强,而掺杂Cu和Fe原子则会使体系剪切形变的发生变得相对容易,并使体系韧性增强,且随着掺杂浓度的增加,W原子会使体系剪切形变的发生更为困难,并使体系脆性更强,而Fe原子则会使剪切形变的发生更为容易并使体系韧性更强.

## 2 计算方法和几何模型

### 2.1 计算方法

目前计算 $\gamma$ 面可以采用嵌入原子势法、修改的嵌入原子势法<sup>[34,35]</sup>以及基于密度泛函理论的第一性原理方法<sup>[21,36,37]</sup>.相比之下,采用第一性原理计算方法得到的结果更为精确.因此,本文在计算广义层错能时也采用了第一性原理方法.本文采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法,运用VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 软件进行了计算<sup>[38]</sup>.其中,以缀加投影波 (projector-augmented wave method, PAW)<sup>[39]</sup>描述离子实和价电子之间的相互作用,应用广义梯度近似 (GGA) 的Perdew-Wang (PW91) 泛函方案<sup>[40]</sup>处理电子间相互作用的交换关联能.计算过程中,平面波截断能为450 eV,几何优化和态密度对Brillouin区的积分计算采用的 $k$ 点网格分别为 $5 \times 5 \times 1$ 和 $9 \times 9 \times 1$  Monkhorst-Park方案.在结构优化过程中,考虑了原子在垂直于(110)滑移面方向上的弛豫,能量收敛精度设为每原子 $1 \times 10^{-4}$  eV,原子间相互作用力收敛标准为0.01 eV/Å.

### 2.2 模型构建

Mo为典型的体心立方晶体材料,在体心立方晶格中, $\{110\}$ 面是密排面, $\langle 111 \rangle$ 晶向是密

排方向,并且 $\langle 111 \rangle \{110\}$ 滑移系统是体心立方晶体材料中位错最易出现的方向,因此,本文选取 $[1\bar{1}1](110)$ 滑移系统为研究对象,示意图见图1(a).相比于厚度由14个原子层组成的超晶胞的 $\gamma$ 面,由12个原子层组成的超晶胞的 $\gamma$ 面其收敛值接近于 $0.50 \text{ mJ/m}^2$ ,因此选用厚度为12个原子层的 $2 \times 2$ 周期晶胞足以满足计算需要.并且,当真空层分别为15.00和18.00 Å时,计算结果波动小于0.10%,因此,本文选用真空层的厚度为15.00 Å,此外,本文采用GGA-PW91方案对Mo进行结构优化后的晶格常数为3.17 Å,而此值与实验值3.15 Å符合得很好<sup>[29]</sup>.

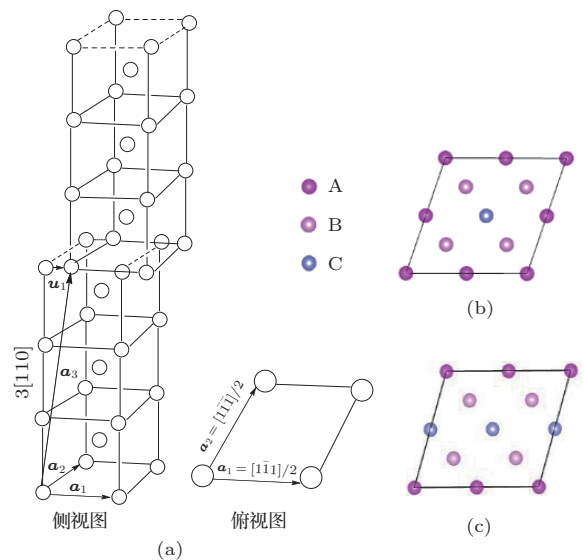


图1 (网刊彩色) (a)  $[1\bar{1}1](110)$ 滑移系统下计算总能量的结构示意图,在(110)面上的重复矢量等同于理想晶体原始的晶格矢量,由 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ 表示, $\mathbf{a}_3$ 表示在未畸变的晶胞里沿 $[110]$ 方向的矢量; (b)和(c)分别表示 $2 \times 2$  (110)晶面的单原子掺杂和双原子掺杂的界面图,其中,A和B分别为相邻两原子层上的同种原子,而C为界面上的掺杂原子

在选取稳定结构的过程中,本文对不同结构的模型做了界面形成能收敛测试.计算发现,图1(a)所示模型的形成能最低,因此,此模型是最稳定的,并且选择此模型进行计算研究是合理的.其中,界面形成能 $E_f^{[41]}$ 定义如下:

$$E_f = \frac{E_{\gamma/\gamma'} - E_{\text{bulk-}\gamma} - E_{\text{bulk-}\gamma'}}{A_i} - (E_\gamma - E_{\gamma'}), \quad (1)$$

$$E_\gamma = (E_{\text{bulk-}\gamma} - E_{\text{bulk-}\gamma'})/A_{s-\gamma}, \quad (2)$$

$$E_{\gamma'} = (E_{\text{slab-}\gamma'} - E_{\text{bulk-}\gamma'})/A_{s-\gamma'}, \quad (3)$$

式中 $\gamma$ 和 $\gamma'$ 分别是界面的两个面, $E_{\gamma/\gamma'}$ 是 $\gamma/\gamma'$ 界

面系统总能量,  $A_i$  是界面的面积,  $E_{\text{bulk}}$  是块材总能量,  $E_{\text{slab}}$  是切面的总能量,  $A_{s-\gamma}$  和  $A_{s-\gamma'}$  分别是切面的面积,  $E_\gamma$  和  $E_{\gamma'}$  分别是切面表面的形成能, 而界面形成能则被看作是通过体材来创建所需界面时产生的能量.

掺杂过程中, 掺杂的过渡金属元素的摩尔百分比分别为 2.08% 和 4.17% (分别对应单原子掺杂和双原子掺杂). 由于掺杂原子的位置位于滑移界面内时才能强烈影响 Mo 的滑移性能和解理性能<sup>[41]</sup>, 因此本文在进行掺杂时掺杂原子的位置在滑移面内, 对应的掺杂位置分别如图 1 (b) 和 (c) 所示.

### 3 结果与讨论

广义层错能即  $\gamma$  面是两个超晶胞发生滑移矢量  $\mathbf{u}$  从  $\mathbf{u} = 0$  到  $\mathbf{u} \neq 0$  的层错时的总能量差, 其中滑移矢量  $\mathbf{u}$  从  $0.0\mathbf{b}$  变化到  $1.0\mathbf{b}$ , 步长是  $0.1\mathbf{b}$ , 而  $\mathbf{b}$  是伯格斯矢量, 且  $\mathbf{b} = a\langle 111 \rangle / 2$ , 其中  $a$  是晶格常数. 不稳定层错能 ( $\gamma_{\text{us}}$ ) 为  $\gamma$  面的最大值, 它不仅对位错芯的结构起到关键作用, 而且  $\gamma_{\text{us}}$  的大小也决定了滑移过程的难易程度,  $\gamma_{\text{us}}$  越大, 滑移相对越困难, 反之亦然.

为了说明本文计算方法的正确性, 本文首先计算了 Mo 的广义层错能曲线, 计算结果如图 2 所示, 并与文献 [29] 中的结果进行了对比, 而文献 [29] 采用的计算方法与本文计算方法一致. 从图 2 可见, 本文得到的 Mo 的  $\gamma$  曲线与文献中的结果符合得很好, 因此, 本文采用的计算方法是合理正确的.

#### 3.1 掺杂对滑移性能的影响

为了研究掺杂对 Mo 滑移性能的影响, 本文分别计算了在 Mo 的  $[1\bar{1}1](110)$  滑移系统中掺杂不同浓度的过渡金属元素 (W, Ti, Cu, Fe) 后的广义

层错能曲线, 其中图 1 (b) 和 (c) 构型的计算结果分别如图 3 (a) 和 (b) 所示. 由图 3 可见, 掺杂 4 种过渡金属元素后, 广义层错能最大值  $\gamma_{\text{us}}$  都出现在  $\mathbf{u} = 0.5\mathbf{b}$  位置处, 而这与滑移面上的原子对称性是一致的. 与纯 Mo 的  $\gamma_{\text{us}} = 1.27 \text{ J/m}^2$  相比, 掺杂单原子的 W 和 Ti 后,  $\gamma_{\text{us}}$  都变大, 而掺杂单原子的 Cu 和 Fe 后,  $\gamma_{\text{us}}$  都变小, 并且掺杂 4 种元素后  $\gamma_{\text{us}}$  的大小顺序为  $\text{Ti} > \text{W} > \text{Mo} > \text{Fe} > \text{Cu}$ . 这说明, 相比于 Mo 体系沿  $[1\bar{1}1](110)$  滑移系统的剪切形变, 分别掺杂 W 和 Ti 原子后, 体系沿  $[1\bar{1}1](110)$  滑移系统的剪切形变变得要困难一些, 而分别掺杂 Cu 和 Fe 原子后, 体系沿  $[1\bar{1}1](110)$  滑移系统的剪切形变则变得相对要容易一些. 此外, 类似于单原子掺杂后的结果, 掺杂双原子 W 和 Ti 后,  $\gamma_{\text{us}}$  都变大, 而掺杂双原子 Cu 和 Fe 后,  $\gamma_{\text{us}}$  都变小, 但相比于单原子掺杂, 进行双原子 W 和 Fe 的掺杂后, 体系的  $\gamma_{\text{us}}$  变化非常大, 分别增大了 3.7% 和减小了 30%, 而这使得进行 4 种元素的双原子掺杂后的  $\gamma_{\text{us}}$  值的大小顺序变为  $\text{W} > \text{Ti} > \text{Mo} > \text{Cu} > \text{Fe}$ . 这说明, 随着掺杂浓度的增加, W 会使体系的剪切形变变得更加困难, 而 Fe 则会使剪切形变变得更加容易.

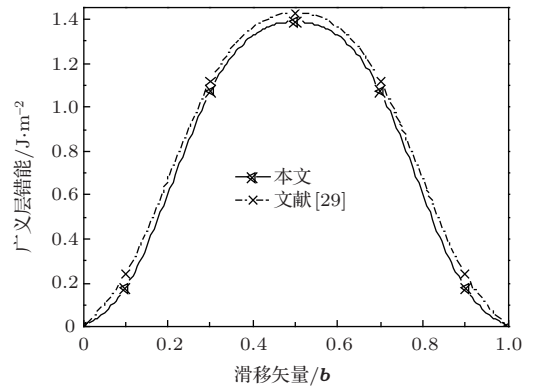


图 2 Mo 中  $[1\bar{1}1](110)$  滑移系统的广义层错能曲线

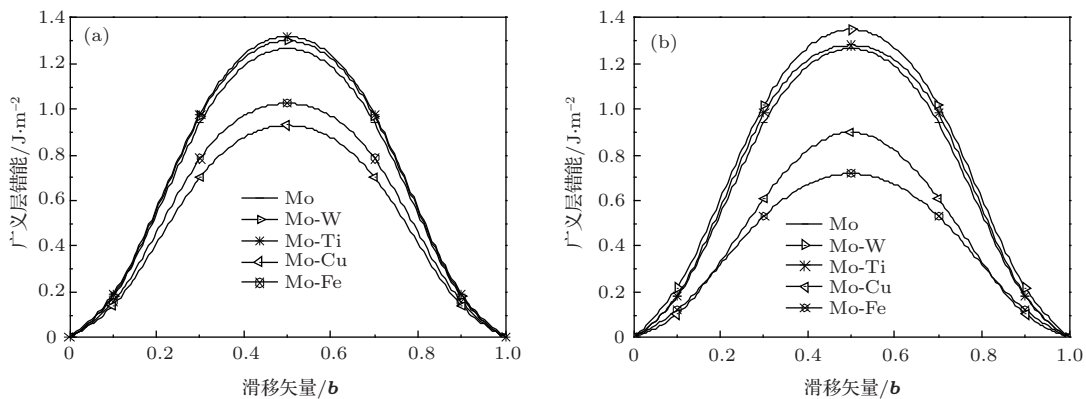


图 3 进行不同浓度掺杂后, 体系沿  $[1\bar{1}1](110)$  滑移系统的广义层错能曲线 (a) 单原子掺杂; (b) 双原子掺杂

### 3.2 掺杂对解理性能的影响

在原子水平, 固体的脆性-韧性行为可以用两个相互竞争的过程来描述: 1) 裂纹的打开; 2) 裂纹尖端的发射位错<sup>[42,43]</sup>. 其中, 过程 1) 被用来模拟解理能  $\gamma_{cl}$ , 过程 2) 中的发射位错则与  $\gamma_{us}$  紧密相关. 而解理能  $\gamma_{cl}$  的定义为固体分成两个半无限大的面时每单位面积所需要的能量, 作为解理实验中衡量实际能量成本的一个下界<sup>[44]</sup>, 公式为

$$\gamma_{cl} = \frac{E_{Mo}^{slab} + E_{Mo+RE}^{slab} - E_{Mo-RE}}{2A}, \quad (4)$$

其中,  $E_{Mo}^{slab}$ ,  $E_{Mo+RE}^{slab}$  和  $E_{Mo-RE}$  分别代表 6 层 Mo 的总能量、6 层 Mo 与掺杂原子混合后的总能量以及 12 层掺杂体系的总能量,  $A$  为面积. 在裂纹尖端, 当位错的发生有利于裂纹尖端的解理时, 材料将表现出韧性的特性<sup>[45]</sup>, 并且  $\gamma_{cl}/\gamma_{us}$  标志着一个裂纹扩展的能力, 随着  $\gamma_{cl}/\gamma_{us}$  的增大, 材料可能会变得更加柔软<sup>[42]</sup>, 即韧性变强.

为了研究不同浓度的过渡金属元素掺杂对 Mo 的脆性-韧性的影响, 本文采用  $\gamma_{cl}/\gamma_{us}$  作为评估标准进行了讨论, 计算结果如表 1 所示. 其中  $\Delta\gamma_{us}$  和  $\Delta\gamma_{cl}/\gamma_{us}$  的定义为

$$\Delta\gamma_{us} = \frac{\gamma_{us(Mo+RE)} - \gamma_{us(Mo)}}{\gamma_{us(Mo)}} \times 100\%, \quad (5)$$

$$\Delta\gamma_{cl}/\gamma_{us} = \frac{\gamma_{cl}/\gamma_{us(Mo+RE)} - \gamma_{cl}/\gamma_{us(Mo)}}{\gamma_{cl}/\gamma_{us(Mo)}} \times 100\%, \quad (6)$$

式中  $\gamma_{us(Mo+RE)}$  和  $\gamma_{us(Mo)}$  分别代表掺杂体系的不稳定层错能和 Mo 体系的不稳定层错能,  $\gamma_{cl}/\gamma_{us(Mo+RE)}$  和  $\gamma_{cl}/\gamma_{us(Mo)}$  则分别表示掺杂体系

的  $\gamma_{cl}/\gamma_{us}$  和 Mo 体系的  $\gamma_{cl}/\gamma_{us}$ . 如表 1 所示, 与 Mo 体系的  $\gamma_{cl}/\gamma_{us} = 2.28$  相比, 进行单原子 W 和 Ti 的掺杂后,  $\gamma_{cl}/\gamma_{us}$  都变小了, 而掺杂单原子的 Cu 和 Fe 后,  $\gamma_{cl}/\gamma_{us}$  都变大了. 这说明分别掺杂单原子的 W 和 Ti 可使材料 Mo 变脆, 而分别掺杂单原子的 Cu 和 Fe 可使材料 Mo 变柔软, 并且掺杂 Ti 后体系的脆性要强于掺杂 W 后体系的脆性, 掺杂 Cu 后体系的韧性要大于掺杂 Fe 后体系的韧性. 与单原子掺杂的结果类似, 掺杂双原子的 W 和 Ti 后可使材料 Mo 变脆, 而掺杂双原子的 Cu 和 Fe 可使材料 Mo 变柔软, 但是相比于单原子掺杂, 掺杂双原子 W 后体系的脆性要强于掺杂 Ti 后体系的脆性, 掺杂双原子 Fe 后体系的韧性要大于掺杂双原子 Cu 后体系的韧性. 这说明, 随着掺杂浓度的增大, 4 种元素对 Mo 的脆性-韧性的影响也有显著不同. 由表 1 中的  $\Delta\gamma_{cl}/\gamma_{us}$  值也可见, W 和 Fe 对体系的影响最为显著, 即随着掺杂浓度的增加, 掺杂 W 可增强材料 Mo 的脆性, 而掺杂 Fe 则可改善材料 Mo 的韧性.

### 3.3 晶体结构与电子性质

为了分析 4 种过渡金属元素 W, Ti, Cu 和 Fe 掺杂 Mo 后对 Mo 性能影响的微观机理, 本文计算了掺杂后体系的键长和结合能, 计算结果如表 2 所示. 其中结合能公式为

$$E_b = E(Mo) + E(Re) - E(Mo + Re), \quad (7)$$

其中, Re 代表掺杂原子,  $E(Mo)$ ,  $E(Re)$  和  $E(Re + Mo)$  分别代表 Mo 体系的总能量、掺杂原子的能量和掺杂后体系的总能量.

表 1 单原子及双原子掺杂的不稳定层错能  $\gamma_{us}/J\cdot m^{-2}$  和  $\gamma_{cl}/\gamma_{us}$

掺杂原子个数	掺杂元素	$\gamma_{us}/J\cdot m^{-2}$	$\Delta\gamma_{us}/\%$	$\gamma_{cl}/\gamma_{us}$	$\Delta\gamma_{cl}/\gamma_{us}/\%$
单原子	W	1.30	2.36	2.04	-10.5
	Ti	1.32	3.90	1.90	-16.67
	Cu	0.93	-26.80	2.52	10.53
	Fe	1.03	-18.90	2.39	4.82
双原子	W	1.35	6.30	1.07	-53.07
	Ti	1.28	0.79	2.00	-12.28
	Cu	0.90	-29.10	2.43	2.63
	Fe	0.72	-43.30	3.30	44.74

表2 掺杂原子与 Mo 原子之间的键长及结合能  $E_b$ 

掺杂原子个数	键	初始键长/Å	$b/2$ 处键长/Å	$\Delta/\text{Å}$	$E_b/\text{eV}$
单原子	Mo—W	2.7123	2.6991	0.0132	-318.4122
	Mo—Ti	2.7118	2.6982	0.0136	-322.2772
	Mo—Cu	2.7072	2.7018	0.0054	-316.0691
	Mo—Fe	2.7094	2.7034	0.0060	-317.3554
双原子	Mo—W	2.7132	2.6970	0.0162	-323.7162
	Mo—Ti	2.7115	2.6968	0.0147	-316.3158
	Mo—Cu	2.7080	2.6989	0.0091	-315.4231
	Mo—Fe	2.6964	2.6925	0.0039	-299.5798

注:  $\Delta$  为初始键长与  $b/2$  处键长的差值.

从表2可以看出, 不管是进行单原子掺杂还是双原子掺杂, 掺杂原子与 Mo 原子间的键长在  $[1\bar{1}1](110)$  滑移系统从初始位置到  $b/2$  的滑移过程中都有所减小, 但掺杂 W 和 Ti 原子后体系键长的减小程度要大于掺杂 Cu 和 Fe 原子后的减小程度. 这说明进行掺杂后, W 和 Ti 原子与 Mo 原子成键的强度要大于 Cu 和 Fe 原子与 Mo 原子成键的强度. 对于单原子掺杂, 由强到弱的顺序是 Ti, W, Fe, Cu; 对于双原子掺杂, 则是 W, Ti, Cu, Fe, 这与掺杂后体系的不稳定层错能  $\gamma_{us}$  的大小顺序一致, 但与  $\gamma_{cl}/\gamma_{us}$  的大小顺序相反. 这说明掺杂 W 和 Ti 原子后, W 和 Ti 原子分别与 Mo 原子成键的强度比较强, 而这使得体系剪切形变的发生变得困难并使体系脆性增强. 而掺杂 Cu 和 Fe 原子后, Cu 和 Fe 原子分别与 Mo 原子成键的强度较弱, 而这使得体系剪切形变的发生变得相对容易并使体系的韧性增强. 此外, 相比于单原子掺杂, 分别掺杂双原子的 W 和 Fe 后, 键长减小的幅度分别为最大和最小, 这说明随着掺杂元素浓度的增大, 在 Mo 中掺杂 W 原子后更不利于体系剪切形变的发生并使体系脆性更强, 而掺杂 Fe 原子后则使体系剪切形变的发生变得更加容易并使体系韧性更强.

在结合能方面, 由表2可明显看出, 不管是单原子掺杂还是双原子掺杂, 掺杂 W 和 Ti 原子后体系结合能的绝对值都要大于掺杂 Cu 和 Fe 原子后体系的结合能的绝对值. 对于单原子掺杂, 结合能绝对值的大小顺序为 Ti, W, Fe, Cu; 对于双原子掺杂, 则是 W, Ti, Cu, Fe; 并且掺杂 W 和 Ti 原子后体系的结合能要更接近于未掺杂时 Mo 体系的结合能  $-320.8240$  eV, 这说明掺杂 W 和 Ti 两种元素后体系的稳定性要强于掺杂 Cu 和 Fe 后体系的稳定性; 因此, 掺杂 W 和 Ti 原子会使体系剪切形变的

发生变得困难并使体系的脆性增强, 而掺杂 Cu 和 Fe 原子则会使体系剪切形变的发生变得容易并会使体系的韧性增强. 此外, 相比于单原子掺杂, 掺杂双原子的 W 和 Fe 后, 体系的结合能的绝对值分别变为最大和最小, 这说明, 随着掺杂浓度的增加, 掺杂 W 会更不利于体系剪切形变的发生并使体系脆性变得更强, 而掺杂 Fe 则更有利于体系剪切形变的发生并使体系的韧性变得更强. 这与键长方面的分析结果一致, 并解释了金属元素掺杂 Mo 后对 Mo 性能影响的微观机理.

为了进一步解释过渡金属元素掺杂对 Mo 的剪切形变及脆性-韧性性能的影响, 本文分别计算了对图1(b) 和 (c) 两种模型掺杂后的态密度和差分电荷密度. 通过计算发现, 由于体系费米能级附近的态主要由过渡金属的 d 电子态组成, 而每个原子的 s 电子和 p 电子的电子态都很小, 对结果分析没有决定性的影响, 所以本文只给出了各原子 d 电子的分态密度, 其中滑移到  $b/2$  处的态密度的计算结果如图4和图5所示.

由图4和图5可见, 在费米能级左右 5 eV 的范围内, 不管是进行单原子掺杂还是双原子掺杂, W 和 Ti 原子的 d 电子与 Mo 原子的 d 电子的态密度重叠程度要明显大于 Cu 和 Fe 原子的 d 电子与 Mo 原子的 d 电子的重叠程度. 因此, W 和 Ti 原子的 d 电子与 Mo 原子的 d 电子之间的杂化要强于 Cu 和 Fe 原子的 d 电子与 Mo 原子的 d 电子之间的杂化. 正是由于这种较强的 d-d 杂化, 使得 W 和 Ti 原子与 Mo 原子之间的成键强度要明显大于 Cu 和 Fe 原子与 Mo 原子间的成键强度, 从而使得 W 和 Ti 的掺杂会不利于体系剪切形变的发生并使体系脆性增强, 而掺杂 Cu 和 Fe 则有利于体系剪切形变的发生并使体系韧性增强. 此外, 在单原子掺杂中, Cu 原

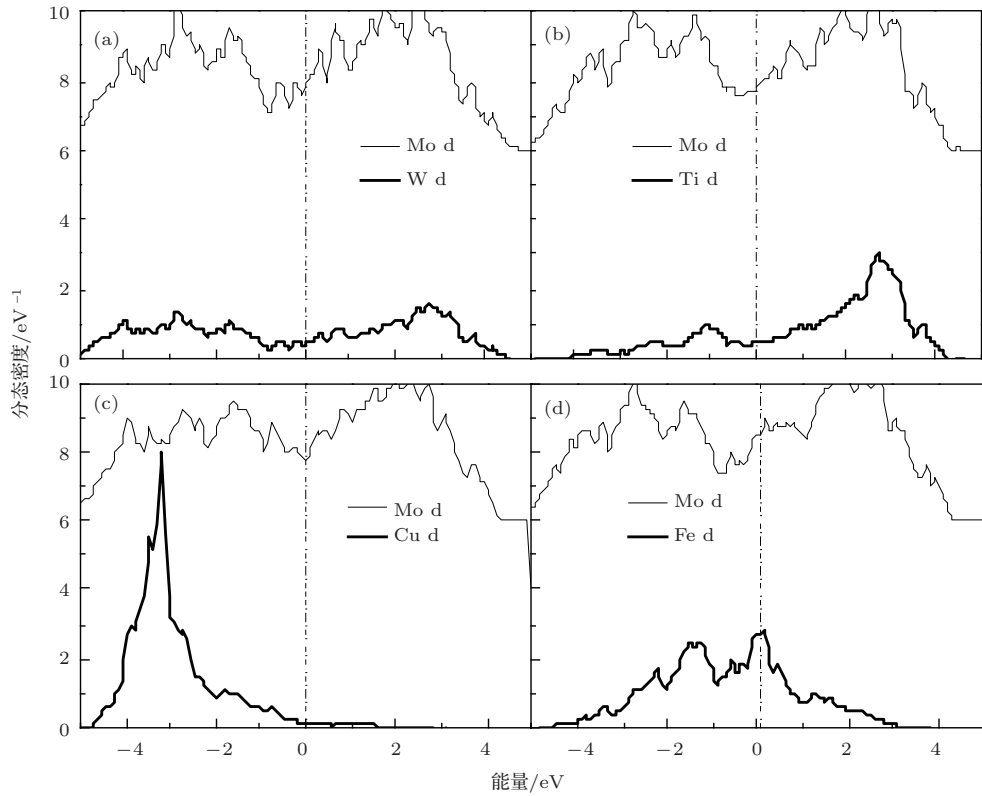


图4  $b/2$  滑移处单原子掺杂 Mo 后的分态密度 (a) W; (b) Ti; (c) Cu; (d) Fe

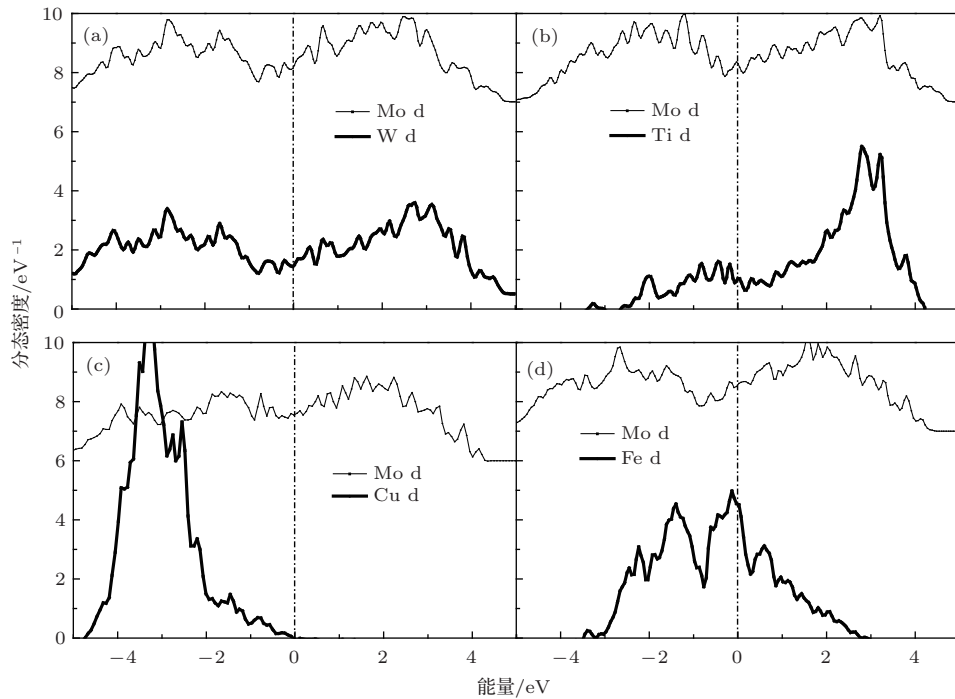


图5  $b/2$  滑移处双原子掺杂 Mo 后的分态密度 (a) W; (b) Ti; (c) Cu; (d) Fe

子的d电子局域化最为明显, 因此单原子掺杂时 Cu 和 Mo 的成键强度最弱, 而这与表 2 中的结果是一致的. 相比于单原子掺杂, 进行双原子掺杂后, W 和 Ti 原子的 d 电子与 Mo 原子的 d 电子的态密度重叠程度明显增强很多, 其中以 W 的 d 电子的态密度

变化最为显著, 而 Fe 原子的 d 电子局域化则明显增强. 因此, 随着掺杂浓度的增加, 掺杂 W 原子会使体系剪切形变的发生变得困难并使体系脆性增强, 而掺杂 Fe 原子则会使体系剪切形变的发生变得相对容易并使体系韧性增强, 这与之前在键长以及结

合能方面的分析都是一致的.

在差分电荷密度方面, 计算结果如图6所示. 由图可见, 在Mo中掺杂不同的原子后都出现了电子得失情况, 从而在原子之间形成了不同强度的金属键. 从图6(a)中的(1)和(2)两图可以看到, 掺杂W和Ti原子后, 在掺杂原子及Mo原子周围聚集了较多的电荷且电荷交叠区域大, 这表明原子之间的电荷转移强度较大, 原子与原子之间形成了较强的金属键. 相比于(1)和(2), (3)和(4)两图所呈

现的这一趋势相对较弱, 这说明W和Ti原子与Mo原子所成的键强于Cu和Fe原子与Mo原子所成的键. 类似于图6(a), 从图6(b)中也可得出同样的结果, 只是图6(b)中的电荷交叠区域明显增大, 而这则是由掺杂原子浓度的增大所引起的. 因此差分电荷密度的分析结果与键长、结合能以及分态密度的分析结果是一致的, 并且进一步解释了掺杂原子对Mo的滑移性能以及解理性能的影响的微观机理.

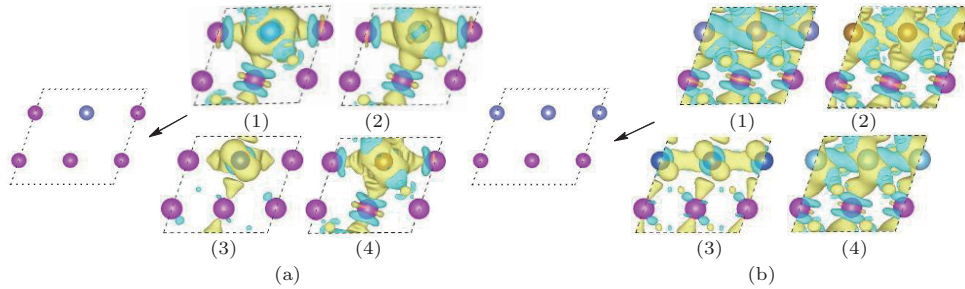


图6 (网刊彩色) (a)和(b)分别为图1(b)和(c)界面结构滑移 $b/2$ 时的差分电荷密度 (1)—(4)分别是掺杂W, Ti, Cu和Fe后的结果; 图中黄色区域表示得到电子而蓝色区域表示失去电子

## 4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了不同浓度的过渡金属元素W, Ti, Cu和Fe掺杂Mo后对Mo的滑移性能和解理性能的影响, 并通过键长、结合能、电子态密度以及差分电荷密度做了进一步分析, 其中掺杂原子的摩尔百分比分别为2.08%和4.17%, 分别对应单原子掺杂和双原子掺杂. 通过计算掺杂体系在 $[1\bar{1}1](110)$ 滑移系统上的广义层错能以及解理能发现, 掺杂W和Ti原子后, 体系的 $\gamma_{us}$ 变大,  $\gamma_{cl}/\gamma_{us}$ 变小; 而掺杂Cu和Fe原子后, 体系的 $\gamma_{us}$ 变小,  $\gamma_{cl}/\gamma_{us}$ 变大. 因此, W和Ti原子的掺杂会使体系剪切形变的发生变得困难并使Mo材料变脆, 而Cu和Fe原子的掺杂则会使体系剪切形变的发生变得相对容易并使Mo材料的韧性增强. 此外, 随着掺杂浓度的增加, W和Fe原子的掺杂对材料的影响更为显著, 即掺杂W会使体系剪切形变的发生变得更为困难并使Mo材料脆性更强, 而掺杂Fe则会使体系剪切形变的发生变得更为容易并使Mo材料的韧性更强.

## 参考文献

[1] Bai X Y, Chi A L 2012 *Non-Ferrous Mining and Metallurgy* **28** 54 (in Chinese) [白小叶, 迟爱玲 2012 有色矿

冶 **28** 54]

- [2] Cao W C, Liu J, Ren Y X 2006 *Rare Metals Lett.* **8** 25 (in Chinese) [曹维成, 刘静, 任宜霞 2006 稀有金属快报 **8** 25]
- [3] Liu G, Zhang G J, Jiang F, Ding X D, Sun Y J, Sun J, Ma E 2013 *Nat. Mater.* **12** 344
- [4] Perepezko J H 2009 *Science* **326** 1068
- [5] Dimiduk D M, Perepezko J H 2003 *Mater. Res. Soc. Bull.* **9** 639
- [6] Liu H, Ju J H, Zhang J L, Cui S, Xia M X 2011 *China Molybdenum Industry* **35** 26 (in Chinese) [刘辉, 巨建辉, 张军良, 崔顺, 夏明星 2011 中国铝业 **35** 26]
- [7] Wadsworth J, Nieh T G, Stephens J J 1988 *Int. Mater. Rev.* **33** 131
- [8] Cockeram B V 2009 *Metall. Mater. Trans.* **40A** 2843
- [9] Schneibel J H, Brady M P, Kruzic J J, Ritchie R O 2005 *Z. für Metall.* **96** 632
- [10] Cockeram B V, Smith R W, Hashimoto N, Snead L L 2011 *J. Nucl. Mater.* **418** 121
- [11] Byun T S, Li M, Cockeram B V, Snead L L 2008 *J. Nucl. Mater.* **376** 240
- [12] Cockeram B V 2010 *Mater. Sci. Eng. A* **528** 288
- [13] Sturm D, Heilmaier M, Schneibel J H, Jéhanno P, Skrotzki B, Saage H 2007 *Mater. Sci. Eng. A* **463** 107
- [14] Trinkle D R, Woodward C 2005 *Science* **310** 1665
- [15] Medvedeva N I, Gornostyrev Y N, Freeman A J 2005 *Phys. Rev. B* **72** 134107
- [16] Medvedeva N I, Gornostyrev Y N, Freeman A J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 212104
- [17] Vitek V 1968 *Philos. Mag.* **A 18** 773
- [18] Vitek V 1974 *Cryst. Lattice Defects* **5** 1
- [19] Joós B, Ren Q, Duesbery M S 1994 *Phys. Rev. B* **50** 5890

- [20] Hartford J, von Sydow B, Wahnstr G, Lunquiet B I 1998 *Phys. Rev. B* **58** 2487
- [21] Brandl C, Derlet P M, Swygenhoven H V 2007 *Phys. Rev. B* **76** 054124
- [22] Thomson R 1995 *Phys. Rev. B* **52** 7214
- [23] Sun Y, Kaxiras E 1997 *Philos. Mag. A* **75** 1117
- [24] Yan J A, Wang C Y, Wang S Y 2004 *Phys. Rev. B* **70** 174105
- [25] Chen L Q, Wang C Y, Yu T 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5980 (in Chinese)[陈丽群, 王崇愚, 于涛 2006 物理学报 **55** 5980]
- [26] Yun Y, Kwon S C, Kim W W 2007 *Comput. Phys. Commun.* **177** 49
- [27] Chen L Q, Yu T, Wang C Y, Qiu Z C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 443 (in Chinese)[陈丽群, 于涛, 王崇愚, 邱正琛 2008 物理学报 **57** 443]
- [28] Mei J F, Li J W, Ni Y S, Wang H T 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 066104 (in Chinese)[梅继法, 黎军顽, 倪玉山, 王华滔 2011 物理学报 **60** 066104]
- [29] Frederiksen S L, Jacobsen K W 2003 *Philos. Mag.* **83** 365
- [30] Wang S F 2006 *Chin. Phys.* **15** 1301
- [31] Chen L Q, Wang C Y, Yu T 2008 *Chin. Phys. B* **17** 0662
- [32] Zhang Y, Xie L J, Zhang J M, Xu K W 2011 *Chin. Phys. B* **20** 026102
- [33] Watanabe R 2007 *Strength, Fracture and Complex* **5** 13
- [34] Zhang J M, Wu J X, Huang Y J, Xu K W 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 393 (in Chinese)[张建民, 吴军喜, 黄育红, 徐可为 2006 物理学报 **55** 393]
- [35] Wei X M, Zhang J M, Xu K W 2007 *Appl. Surf. Sci.* **254** 1489
- [36] Hohenberg P C, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [37] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [38] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [39] Kresse G, Joubert J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [40] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [41] Wang C, Wang C Y 2008 *Surf. Sci.* **602** 2604
- [42] Rice J R 1992 *J. Mech. Phys. Solids* **40** 239
- [43] Fu C L 1990 *J. Mater. Res.* **5** 971
- [44] Gong H R 2009 *Intermetallics* **17** 562
- [45] Rice J R, Thomson R 1974 *Philos. Mag.* **29** 73

## Mechanical properties of transition metals doped Mo: a first-principals study\*

Guo Yuan-Jun   Liu Rui-Ping<sup>†</sup>   Yang Zhi   Li Xiu-Yan

(College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

( Received 26 November 2013; revised manuscript received 10 January 2014 )

### Abstract

For Mo doped with the transition metals W, Ti, Cu and Fe with the molar percentages of 2.08% and 4.17%, the generalized-stacking-fault energies and the cleavage energies along the direction  $[1\bar{1}1]$  in (110) plane are calculated by the first principles method based on the density functional theory, and the shear information and the brittle-ductile influences of the transition metals on the Mo material are investigated. It is found that doping W and Ti atoms can make the shear deformation difficult to happen and the brittleness of Mo enhanced, however, doping Cu and Fe atoms can make the shear deformation easy to happen and the ductility of Mo enhanced. Moreover, with the increase of doping concentration, the influences of W and Fe atoms are more obvious. Doping W atoms can make the shear deformation more difficult to happen and the brittleness of Mo stronger. Doping Fe atoms can make the shear deformation easier to happen and the ductility of Mo stronger.

**Keywords:** unstable stacking fault energy, cleavage energy, shear deformation, brittle-ductile

**PACS:** 71.15.Mb, 71.20.Be, 61.72.Nn

**DOI:** 10.7498/aps.63.087102

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11104199) and the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant No. 2012011021-3).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: liuruiping@tyut.edu.cn