

NiAl 中 Ni 空位对杂质 C 原子的多重俘获及温度效应的第一性原理研究

胡雪兰 罗阳 赵若汐 胡艳敏 张艳峰 宋庆功

First-principles studies of multiple trapped impurity C by Ni vacancy and temperature effects in NiAl intermetallics

Hu Xue-Lan Luo Yang Zhao Ruo-Xi Hu Yan-Min Zhang Yan-Feng Song Qing-Gong

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 206101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.206101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.206101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I20>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金属元素掺杂对 TiAl 合金力学性能的影响

[Influence of metal element doping on the mechanical properties of TiAl alloy](#)

物理学报.2016, 65(7): 077101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.077101>

直拉单晶硅中洁净区形成后铜沉淀行为的研究

[Investigation of copper precipitation in denuded zone in Czochralski silicon](#)

物理学报.2013, 62(7): 076103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.076103>

点缺陷对硼掺杂直拉硅单晶 p/p<sup>+</sup> 外延片中铜沉淀的影响

[Effect of point defects on copper precipitation in heavily boron-doped Czochralski silicon p/p<sup>+</sup> epitaxial wafer](#)

物理学报.2012, 61(23): 236102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.236102>

# NiAl中Ni空位对杂质C原子的多重俘获及温度效应的第一性原理研究\*

胡雪兰<sup>1)†</sup> 罗阳<sup>1)</sup> 赵若汐<sup>1)</sup> 胡艳敏<sup>1)</sup> 张艳峰<sup>1)</sup> 宋庆功<sup>2)</sup>

1)(中国民航大学中欧航空工程师学院, 天津 300300)

2)(中国民航大学理学院, 天津 300300)

(2016年6月29日收到; 2016年7月25日收到修改稿)

本文应用基于密度泛函理论的第一原理方法, 研究了NiAl金属间化合物中Ni空位对杂质C元素的多重俘获. 研究表明: 在Ni空位存在时, 单个C原子最易于存在于空位中心附近的富Ni八面体间隙位置且与邻近的Ni原子和Al原子之间存在共价键形式的相互作用. 多个C原子在NiAl中倾向于以“Sequential”的方式被Ni空位俘获, 进而形成 $C_nV_{Ni}$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) 团簇. 通过电荷密度和差分电荷密度分析得到, 当Ni空位俘获多个C原子后, C原子之间有着优先于自身成键的特性. 进一步, 我们应用热力学模型计算了温度对于 $C_nV_{Ni}$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) 团簇浓度及空位浓度的影响. 研究表明本征Ni空位的浓度会随着温度的升高而升高. 在NiAl金属间化合物中, 大多数的杂质C原子会被Ni空位俘获而不是存在于远离Ni空位的八面体间隙位置. 由于C原子被Ni空位俘获的过程是一个放热过程, 使得体系温度升高, 因此会进一步激发更多的Ni空位产生. 但是在一定的温度范围内(温度小于700 K时), Ni空位均以 $C_nV_{Ni}$  团簇的形式存在.

**关键词:** NiAl金属间化合物, 杂质碳, 多重俘获, 温度效应

**PACS:** 61.72.sh, 71.20.Lp, 61.72.Yx, 61.72.sd

**DOI:** 10.7498/aps.65.206101

## 1 引言

NiAl金属间化合物具有熔点高(1638 °C)、密度小(5.86 g/m<sup>3</sup>)、热导率佳(70—80 W/(m·K))、杨氏模量高(240 GPa), 以及较好的高温抗氧化性等特点<sup>[1-3]</sup>, 一直以来被认为是具有开发应用前景的航空航天新型高温结构材料, 但是在室温条件下, 其可塑性差、韧性差, 在高温条件下, 其强度低, 因此阻碍了它的实用化<sup>[1-3]</sup>.

杂质元素是在NiAl金属间化合物制备过程中不可去除的元素. 目前研究表明, 即使是极其微量的杂质也会对NiAl金属间化合物力学性能有着严重的影响<sup>[4-6]</sup>, C是NiAl金属间化合物中的杂质元素之一<sup>[5,6]</sup>. 本组之前研究表明杂质C易于

存在于NiAl的富Ni八面体间隙, 且杂质C的存在减小了NiAl的局域硬度, 并且减小了NiAl的局部脆性和塑性变形阻力, 因此有益于改善NiAl的韧性<sup>[7]</sup>. 这与实验研究结果非常符合<sup>[8,9]</sup>.

NiAl金属间化合物中容易形成由于原子热振动引入的热空位, 当温度高于 $0.33T_m$  ( $T_m$ 为熔点温度)时, 热空位浓度明显增加. 在接近熔点温度时空位浓度可达2%, 通过热淬这些空位可保留到室温<sup>[10]</sup>. 空位的存在会对周围的电子产生吸引作用, 使其偏离自己的平衡位置, 最终会导致晶格畸变的发生, 进而对其力学性能有着直接的影响. 现有研究表明, 在金属中杂质原子C易于被空位俘获形成碳空位复合物( $C_nV$ )显著地改变材料的微结构, 导致力学性能的变化<sup>[11-15]</sup>. 如金属W中C和空位之间存在很大的结合能, 容易形成碳空位复合

\* 国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 51201181)和中国民航大学科研启动基金(批准号: 08QD14X)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: huxlemma@163.com

物 ( $C_nV$ ,  $n = 1, 2, 3, 4$ ). 碳空位复合物的存在抑制了W中的氢起泡<sup>[11,12]</sup>.

本文应用第一原理方法对NiAl金属间化合物中Ni空位 ( $V_{Ni}$ ) 对杂质C原子的多重俘获进行了研究. 我们分析了杂质C与空位的形成能来确定碳与Ni空位团簇 ( $C_nV_{Ni}$  团簇) 的类型. 通过热力学及统计力学模型分析了温度对  $C_nV_{Ni}$  团簇的浓度的影响.

## 2 计算模型和方法

本文运用基于密度泛函的第一原理方法, 使用VASP (Vienna *ab initio* Simulation Package) 计算软件<sup>[16]</sup>. 离子-电子的相互作用由超软赝势来描述, 交换相关函数由广义梯度近似来描述<sup>[17]</sup>. 平面波的截止能量为25 Ry. 理想的B2-NiAl的超晶胞由54个原子组成. 超晶胞根据Monkhorst-Pack方案取样于  $(3 \times 3 \times 3)$   $k$  点网格. 根据最优化的晶格参数, 取值为2.89 Å, 与实验值一致<sup>[18]</sup>.

## 3 结果与讨论

### 3.1 $C_nV_{Ni}$ 团簇的形成方式及类型

#### 3.1.1 $C_1V_{Ni}$ 团簇的形成

图1为Ni空位存在时一个C原子可能稳定存在的几种位置. 由于之前研究表明, NiAl中的杂质C原子为间隙原子, 易于占据富Ni八面体间隙位置<sup>[7]</sup>. 因此在Ni空位存在时我们只考虑了Ni空位中心和Ni空位紧邻的间隙位置. 其中位置1表示Ni空位中心处; 位置2表示Ni空位中心与邻近Al原子连线的中心; 位置3表示Ni空位最近邻的富Ni八面体间隙; 位置4表示Ni空位最近邻的四面体间隙处; 位置5表示Ni空位最近邻的富Al八面体间隙; 位置6表示Ni空位次近邻的八面体间隙处. 我们通过计算杂质C原子占据不同位置的形成能来确定单个C原子在Ni空位附近的最稳定位置. 形成能公式如下:

$$E_c^f = E_{NiAl-C}^T - E_{NiAl}^T - E_C, \quad (1)$$

其中  $E_{NiAl}^T$  表示仅含Ni空位体系的总能量,  $E_{NiAl-C}^T$  则是含有Ni空位和杂质C占据不同位置时体系的总能量,  $E_C$  代表着一个孤立的C的能量, 其值为  $E_C = 8.01$  eV<sup>[19]</sup>.

通过计算可以看到形成能最低位置是位置3, 即空位附近的富Ni八面体间隙处. 形成能大小为  $-14.65$  eV, 数值为负, 表明Ni空位可以自主俘获周围的杂质C原子, 形成  $C_1V_{Ni}$  团簇.

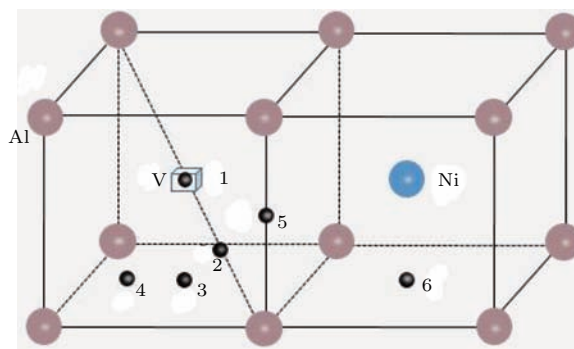


图1 (网刊彩色) Ni空位存在时一个C原子可能稳定存在的几种位置, 其中V表示Ni空位所在位置, 1到6为Ni空位中心和Ni空位紧邻的间隙位置

Fig. 1. (color online) Six high-symmetry sites for single C atom at the vicinity of a Ni vacancy. Where V represents the location of the Ni vacancy, site 1 to 6 for the Ni vacancy center and the interstitial near Ni vacancy.

#### 3.1.2 多个碳原子加入方式讨论

计算空位对多个C原子俘获时, 需要考虑两种不同的俘获方式.

第一种情况, 当多个C原子同时被一个Ni空位俘获, 即“Simultaneous”时, 我们计算C原子的平均俘获能  $E_C^{trap}$ , 公式如下:

$$E_C^{trap} = \frac{1}{n} [E_{V+nC} - E_V] - [E_{NiAl,C} - E_{ref}], \quad (2)$$

其中,  $E_V$  表示的是一个纯空位体系的能量,  $E_{V+nC}$  表示的是空位俘获  $n$  个C原子时的能量,  $E_{NiAl,C}$  表示的是含有一个八面体间隙C原子的NiAl体系的能量,  $E_{ref}$  则是一个纯NiAl体系的能量.

第二种情况, 当多个C原子逐个被一个Ni空位俘获, 即“Sequential”时, 我们计算C原子的俘获能  $E_C^{trap}$ , 公式如下:

$$E_C^{trap} = [E_{V+nC} - E_{V+(n-1)C}] - [E_{NiAl,C} - E_{ref}], \quad (3)$$

式中,  $E_{V+(n-1)C}$  是Ni空位俘获  $n-1$  个C原子时体系的能量.

与对  $C_1V_{Ni}$  团簇形成方式的研究方法类似, 俘获最低为  $C_nV_{Ni}$  团簇稳定存在形式. 当俘获能为正时, 表明超过Ni空位对杂质C原子的俘获能力, 此碳空位团簇不能稳定存在.

图2表示Ni空位俘获不同数目的C原子后的结构图(图2(a)—图2(d))和不同C原子数分别以两种方式进入时各自的俘获能(图2(e)). 由图2(a)可以看到, 当Ni空位俘获1个C原子时, C原子的最稳定位置为八面体间隙偏离空位中心处(近八面体间隙). 此时它的俘获能为 $-0.05$  eV, 表明 $C_1V_{Ni}$ 团簇可以稳定地存在于NiAl金属间化合物中. 当第二个C原子进入之后, 会占据另外一个近八面体间隙处(图2(b)), 且以两种方式进入的俘获能均降低. 其中以“Simultaneous”方式进入时, 平均俘获能为 $-0.68$  eV, 以“Sequential”方式进入时俘获能为 $-1.31$  eV. 俘获能的降低表明在NiAl金属间化

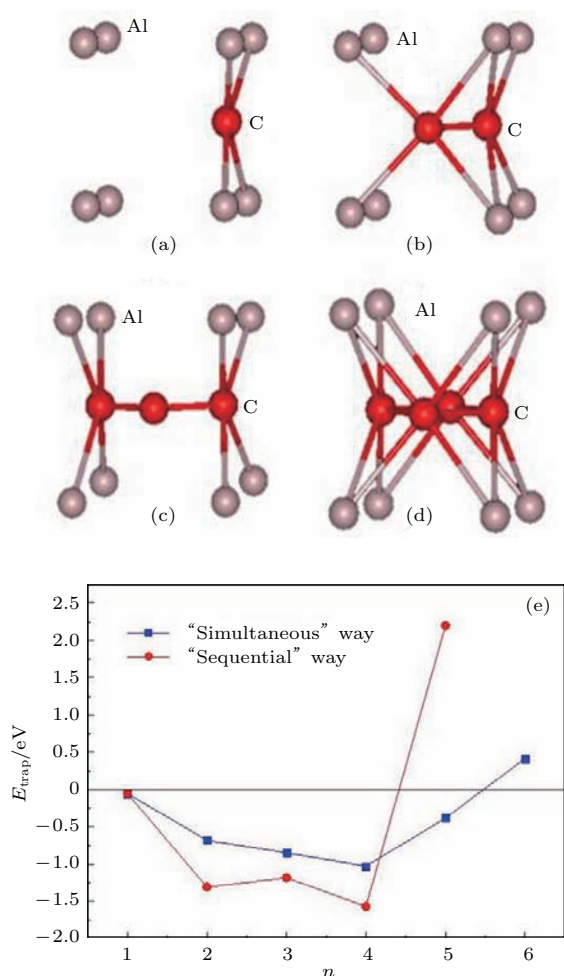


图2 (网刊彩色) 不同的碳空位团簇 $C_nV_{Ni}$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ )的晶胞结构图((a)—(d))和俘获能图((e)). 其中图(e)中能量0点为C原子在NiAl中富Ni八面体间隙位置时的形成能

Fig. 2. (color online) Structure of  $C_nV_{Ni}$  clusters ((a), (b), (c) and (d) for  $n$  equals 1, 2, 3 and 4 respectively); (e) the trapping energy of C as a function of the number of atom embedded at the Ni monovacancy in NiAl. The zero-point energy is the energy of C in the OIS far away from the vacancy.

合物中 $C_2V_{Ni}$ 团簇比 $C_1V_{Ni}$ 团簇更加稳定. 随着Ni空位俘获C原子的数目增加, 第三个和第四个C原子的最稳定位置分别为其他的近八面体间隙位置, 且C原子和空位中心保持在同一平面内(图2(c)和图2(d)). 且随着C原子数的进一步增加, 平均俘获能逐渐减小. 值得注意的是, 两种方式下, 俘获能均在俘获4个杂质C原子时达到最低. 即对于可能的 $C_nV_{Ni}$ 团簇,  $C_4V_{Ni}$ 团簇最稳定. 不同的是, 当以“Simultaneous”方式进入时, 俘获6个C原子, 平均俘获能变为正值, 即一个Ni空位最多可以同时俘获5个C原子. 当以“Sequential”方式进入时, Ni空位俘获第五个C原子时俘获能达到正值. 即这种俘获方式下, 一个Ni空位最多可以俘获4个C原子.

通常情况下, C原子最终以何种方式进入空位与其浓度有着直接的关系. 当C浓度含量高的时候, C原子以“Simultaneous”的方式进入的概率更大; 在C浓度较低的情况下, C原子以“Sequential”进入空位概率更大. 杂质C原子在NiAl中的质量浓度通常是ppm数量级<sup>[5,6]</sup>, 也就是C浓度含量低的情况. 因此对于C原子进入NiAl中空位的情况, 我们认为是以“Sequential”的方式进入. 所以NiAl中的单独Ni空位时候对于C原子的俘获数量最多为四个, 多种形式的碳空位团簇 $C_nV_{Ni}$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ )同时存在, 且 $C_4V_{Ni}$ 团簇最稳定.

### 3.2 电荷密度和差分电荷密度

图3为Ni空位俘获不同C原子后的电子密度图. 其中图3(a)和图3(b)为Ni空位俘获一个C原子时C-Ni所在平面和C-Al所在平面的电子密度图. 由图3(a)和图3(b)可以清晰地看到杂质C原子和最近邻的Ni原子, 以及杂质C原子和最近邻的Al原子之间均存在相互作用, 且它们之间的相互作用有明显的方向性. 因此我们推断当Ni空位俘获一个C原子后, C原子和最近邻的Ni原子之间以及C原子和最近邻的Al原子之间均存在共价键形式的相互作用. 由图3(c), 图3(d)和图3(e)分别为Ni空位俘获两个, 三个和四个杂质C原子时C原子所在平面(也是C-Ni所在平面)的电荷密度图. 由于这三种情况下C—Al之间相互作用与图3(b)相似, 因此没有依次列出这三种情况下C—Al所在平面的电荷密度图. 由图3(c), 图3(d)和图3(e)分析可以看到, 当Ni原子俘获两个C原子, 三个C



原子和四个C原子后每个C原子和近邻的Ni原子之间均有共价键存在,而且C原子之间有着强烈的共价键形式的相互作用.由C原子之间的电荷密度(亮蓝色)高于C原子与Ni原子之间的电荷密度(深蓝色)可知,当Ni空位俘获多个C原子后,C—C之间存在着强烈的相互作用.

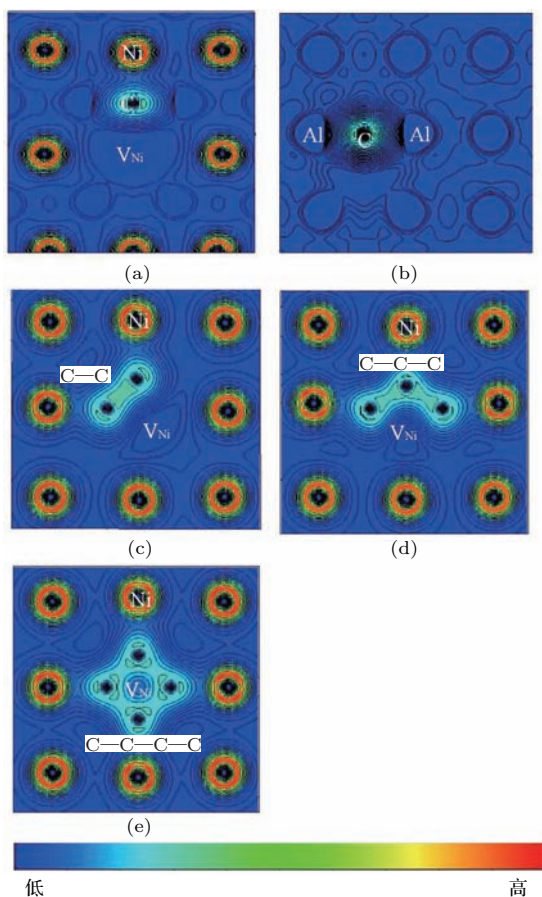


图3 (网刊彩色) Ni空位俘获不同C原子的电子密度图  
Fig. 3. (color online) Charge density distributions for the  $C_1V_{Ni}$ (a),  $C_2V_{Ni}$ (b),  $C_3V_{Ni}$ (c) and  $C_4V_{Ni}$ (d) clusters.

图4为Ni空位俘获多个C原子与Ni空位俘获一个C原子时的差分电荷密度图.其中黄色代表电荷密度增加,蓝色代表电荷密度减小.由图4可以清楚地看到,在Ni空位俘获 $n$  ( $n = 2, 3, 4$ )个C原子后,C原子周围电荷密度有明显的电荷转移.C—C之间的电荷密度增加,其他方向电荷密度减小.说明被Ni空位俘获的多个C原子之间存在具有共价键性质的相互作用,且C原子之间有着优先于自身成键的特点.这点在W空位俘获杂质C原子的研究也有类似的现象<sup>[11,12]</sup>.

由图2(c)和图2(d)可知Ni空位俘获的第三个C原子和第四个C原子更易于存在于Ni空位

周围与其他两个C原子共面的位置,这正是由于C—C之间的优先成键决定的,C原子共面的情况下更有利于C—C之间共价键相互作用,也就是说能最低的原子结构是由原子之间的相互作用决定的.

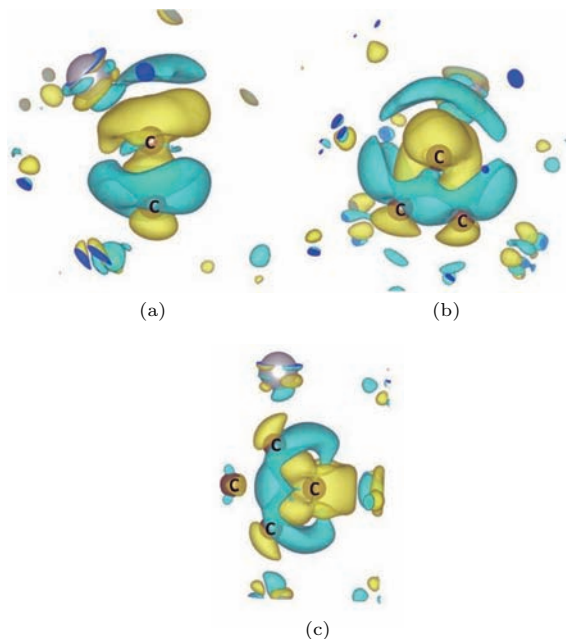


图4 (网刊彩色) Ni空位俘获两个C原子(a),三个C原子(b)和四个C原子(c)时的差分电荷密度图

Fig. 4. (color online) The deformation charge density in the case of  $C_2V_{Ni}$ (a),  $C_3V_{Ni}$ (b) and  $C_4V_{Ni}$ (c) clusters.

### 3.3 温度效应

NiAl中的Ni空位浓度包括本征Ni空位(没有俘获C原子的Ni空位)和 $C_nV_{Ni}$ 团簇中的空位均受温度的影响.根据统计力学模型,位于单位体积内某个特殊的位置的C原子的浓度通过玻耳兹曼分布可以表示为

$$n_j^c = \frac{N_c N}{Z} e^{-E_j^c/(kT)}, \quad (4)$$

其中, $j$ 表示经过NiAl晶格中的所有位置 $N$ , $E_j^c$ 表示C在该位置的形成能, $N_c$ 表示所有C原子数量, $k$ 和 $T$ 是玻耳兹曼常数以及绝对温度. $Z$ 表示配分函数,展开可得

$$\begin{aligned} Z &= \sum_j N_j e^{-E_j^c/(kT)} \\ &= N_v e^{-E_v^c/(kT)} + N_{NiAl} e^{-E_{NiAl}^c/(kT)}, \end{aligned} \quad (5)$$

因此, C原子在空位附近与在远离空位的八面体间隙位置(以下称本征区域)的浓度比为

$$\begin{aligned} \frac{n_v^c}{n_{\text{NiAl}}^c} &= \frac{N_C N_v}{N_{\text{NiAl}}} e^{-(E_v^c - E_{\text{NiAl}}^c)/(kT)} \\ &= \frac{N_C N_v}{N_{\text{NiAl}}} e^{-E_c^{\text{trap}}/(kT)}, \end{aligned} \quad (6)$$

式中,  $n_v^c$ 表示空位附近单位体积内C原子数量,  $n_{\text{NiAl}}^c$ 则表示在本征区域内单位体积内C原子数量,  $N_v$ 表示一定温度条件下空位的总数量,  $N_{\text{NiAl}}$ 表示一定温度下原子总数,  $E_c^{\text{trap}}$ 则表示不同C原子数量在空位中的俘获能.  $N_v/N_{\text{NiAl}}$ 表示一定温度下NiAl晶体中空位的浓度, 因此又可以表达成:

$$c_v = N_v/N_{\text{NiAl}} = \frac{1}{e^{E_v^F/(kT)} + 1}, \quad (7)$$

式中,  $E_v^F$ 表示空位在NiAl中的形成能, 由(6)式和(7)式推导可以得出:

$$\frac{n_v^c}{n_{\text{NiAl}}^c} = \frac{N_C e^{-E_c^{\text{trap}}/(kT)}}{e^{E_v^F/(kT)} + 1}. \quad (8)$$

由于NiAl金属间化合物的最高使用温度可以达到1250 °C [7] 我们将空位在NiAl中的形成能  $E_v^F$  和各类  $C_nV_{\text{Ni}}$  团簇的平均俘获能以及温度范围300—1500 K代入(8)式中, 可以得到  $C_nV_{\text{Ni}}$  团簇在NiAl中不同温度条件下C原子在空位附近以及本征区域中的浓度比, 如图5所示.

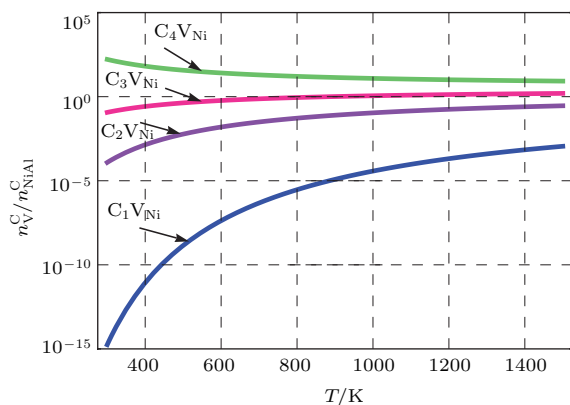


图5 C原子在  $C_nV_{\text{Ni}}$  团簇中的浓度和在远离Ni空位的八面体间隙位置的浓度比随温度变化

Fig. 5. The ratio of C atoms in the Ni vacancy (for the  $C_1V_{\text{Ni}}$ ,  $C_2V_{\text{Ni}}$ ,  $C_3V_{\text{Ni}}$  and  $C_4V_{\text{Ni}}$  clusters) over those in the intrinsic region at the different temperatures.

由图5可以看出, 不同的  $C_nV_{\text{Ni}}$  团簇浓度比例变化趋势不尽相同.  $C_1V_{\text{Ni}}$ ,  $C_2V_{\text{Ni}}$  和  $C_3V_{\text{Ni}}$  团簇中C原子的浓度与在本征区域C原子的浓度比例随着温度的增加而升高; 而稳定性较好的  $C_4V_{\text{Ni}}$  团

簇中C原子的浓度与在本征区域C原子的浓度比例都随着温度的升高呈轻微下降的趋势. 另外, 除了  $C_4V_{\text{Ni}}$  团簇之外, 其他情况下C原子被空位俘获的浓度均小于在本征区域的浓度. 其中最稳定的  $C_4V_{\text{Ni}}$  团簇在较高的温度下, 空位俘获C原子的数量明显大于本征区域内C原子的数量. 也就是说NiAl金属间化合物中的杂质C原子, 大部分会被空位俘获, 以  $C_nV_{\text{Ni}}$  形式存在.

由于较大的结合能,  $C_nV_{\text{Ni}}$  团簇变得非常稳定, 因此大多数的C原子在室温或较高的温度下直接被空位俘获形成  $C_nV_{\text{Ni}}$  团簇, 而不是稳定存在于本征区域. 温度的增加将会激活许多热空位的产生, 这些空位反过来会进一步增加间隙C原子被俘获的概率, 因此杂质C原子在  $C_nV_{\text{Ni}}$  团簇中的浓度与在本征区域的浓度比随着温度的升高而升高. 另外, 温度的升高使得原子的活动能力增强, 因此在  $C_4V_{\text{Ni}}$  团簇中的部分C原子受温度的激发脱离空位的束缚, 因此  $C_4V_{\text{Ni}}$  团簇中C原子浓度与在本征区域C原子的浓度比例都随着温度的升高呈现了轻微下降的趋势.

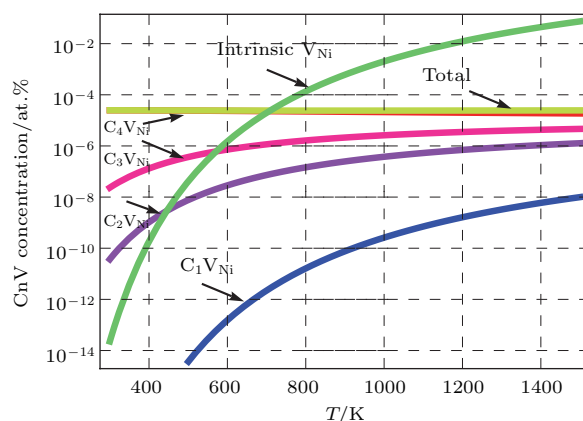


图6 本征Ni空位和不同  $C_nV_{\text{Ni}}$  团簇随温度变化图

Fig. 6. Concentration of intrinsic Ni vacancy and  $C_nV_{\text{Ni}}$  clusters in NiAl at the different temperatures.

接下来我们分析  $C_nV_{\text{Ni}}$  团簇和本征空位在不同温度下浓度的变化. C原子在NiAl中的浓度约为appm量级 [5,6], 通过(8)式我们能够得到图6. 其中所有俘获C原子的空位表示为“Total”. 由图5可以看到, 本征Ni空位的浓度随着温度的升高不断增加. 这与温度会激发更多空位的产生的结论相符合. 对比NiAl中本征Ni空位与俘获C原子的空位总的浓度, 能够得出随着C原子的加入, 在一定温度范围内(小于700 K时)俘获C原子的总空

位浓度比其本征空位浓度高出很多. 分析可知这是由于  $C_nV$  团簇在形成的过程中是一个持续放热的过程, 因此在其形成过程中体系将会释放一定量的能量. 例如, 在 Ni 空位情况下,  $C_1V_{Ni}$  形成过程中将会释放 0.053 eV 的能量, 同样从  $C_1V_{Ni}$  到  $C_2V_{Ni}$ ,  $C_2V_{Ni}$  到  $C_3V_{Ni}$  以及  $C_3V_{Ni}$  到  $C_4V_{Ni}$ , 分别释放了 0.68, 0.85 以及 1.27 eV 的能量, 从而会使体系温度升高, 进一步会使得空位的浓度增加. 如在温度 600 K 下空位总的浓度比其本征空位浓度高出了约  $10^3$  倍之多. 也就是说 C 原子的加入能够有效地促进 NiAl 中 Ni 空位的形成, 但是在一定的温度范围内 (温度小于 1000 K 时), Ni 空位均以  $C_nV_{Ni}$  团簇的形式存在. 类似的现象在 W<sup>[11,12]</sup> 及  $\alpha$ -Fe<sup>[13]</sup> 中也可以看到.

在金属材料中, 空位是材料裂纹产生的源头之一, 因此 Ni 空位的存在会对 NiAl 金属间化合物的力学性能产生严重影响. 而 Ni 空位俘获周围的杂质 C 原子以  $C_nV_{Ni}$  团簇存在将使得 Ni 空位周围原子作用力增强, 会有效抑制裂纹的产生, 进而对 NiAl 的力学性能有一定的改善作用.

## 4 结 论

本文应用了基于密度泛函理论的第一原理方法对 NiAl 金属间化合物中 Ni 空位对杂质 C 原子的多重俘获及温度效应进行了研究. 研究表明在 Ni 空位存在时, 单个 C 原子能够稳定存在于空位中心周围的八面体间隙位置. Ni 空位能够以“Sequential”方式对 C 原子进行多重俘获且最多俘获 4 个 C 原子, 形成  $C_nV_{Ni}$  团簇. 对  $C_nV_{Ni}$  团簇原子结构和电子密度的研究表明, 单个 C 原子加入时, C 原子会与最近邻的 Ni 和 Al 原子之间产生共价键形式的相互作用. 随着多个 C 原子的加入, 多个 C 原子在 Ni 空位附近组成“共面”结构. C—C 之间存在共价键性质的相互作用且表现出优先自身成键的特性. 当 Ni 空位俘获 4 个 C 原子, C—C 之间的相互作用达到最强, 且  $C_4V_{Ni}$  团簇的平均俘获能最低, 表明  $C_4V_{Ni}$  团簇结构最稳定. 由于较大的结合能,  $C_nV_{Ni}$  团簇变得非常稳定, 因此大多数的 C 原子在室温或较高的温度下直接被空位俘获形成  $C_nV_{Ni}$  团簇, 而不是稳定存在于本征区域. Ni 空位随着温度的升高而增大, 并且大多数的 Ni 空位以  $C_nV_{Ni}$  团簇的形式存在. 由于 Ni 空位俘获 C 原子后形成

$C_nV_{Ni}$  团簇的过程是一个持续放热的过程, 释放的热量会使得体系的温度进一步升高, 进而促进更多的空位产生. 因此 C 原子被 Ni 空位俘获的同时, 会激发更多的空位产生. 但是在一定的温度范围内 (温度小于 700 K 时), Ni 空位均以  $C_nV_{Ni}$  团簇的形式存在. 这种团簇的存在会有效地抑制空位处的裂纹产生, 对 NiAl 金属间化合物的力学性能产生影响.

## 参考文献

- [1] Hou S X, Liu D Y, Liu Z D, Ma Y M 2007 *Heat Treat. Met.* **32** 60 (in Chinese) [侯世香, 刘东雨, 刘宗德, 马一民 2007 金属热处理 **32** 60]
- [2] Sun Y, Liu R Y, Zhang J S, Zhu M L 2003 *Mater. Rev.* **17** 10 (in Chinese) [孙岩, 刘瑞岩, 张俊善, 祝美丽 2003 材料导报 **17** 10]
- [3] Li H, Han P, Qi Y H, Tong S W 2006 *J. Liaoning University of Technology* **26** 394 (in Chinese) [李慧, 韩萍, 齐义辉, 佟圣旺 2006 辽宁工学院学报 **26** 394]
- [4] Stoloff N S 1996 *Microstructure and Properties of Materials* **1** 53
- [5] Djajaputra D, Cooper B R 2001 *Phys. Rev. B* **64** 085121
- [6] Djajaputra D, Cooper B R 2002 *Phys. Rev. B* **66** 205108
- [7] Hu X L, Ma J, Dou H W, Niu Y F, Zhang Y F, Song Q G 2014 *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* **6** 637
- [8] Li H 2007 *M. S. Thesis* (Liaoning: Liaoning Institute) (in Chinese) [李慧 2007 硕士学位论文 (辽宁: 辽宁工学院)]
- [9] Qi Y H, Li H, Han P, Guo J T 2008 *Rare Metal Mater. and Eng.* **37** 887 (in Chinese) [齐义辉, 李慧, 韩萍, 郭建亭 2008 稀有金属材料与工程 **37** 887]
- [10] Zhang L Z 2007 *M. S. Thesis* (Beijing: Chinese Academy) (in Chinese) [张兰芝 2007 硕士学位论文 (北京: 中国科学院)]
- [11] Liu Y L, Dai Z H, Wang W T 2014 *Comput. Mater. Sci.* **83** 1
- [12] Liu Y L, Zhou H B, Zhang Y, Duan C 2012 *Comput. Mater. Sci.* **62** 282
- [13] Hautojarvi P, Johansson J, Vehanen A 1980 *Phys. Rev. Lett.* **44** 1326
- [14] Domains C, Becquart C S, Foct J 2004 *Phys. Rev. B* **69** 144112
- [15] Gui L J, Liu Y L, Jin S, Zhang Y, Lu J H, Yao J E 2013 *J. Nucl. Mater.* **442** S688
- [16] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [17] Vanderbilt D R 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [18] Monkhorst M J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [19] Jiang D E, Carter E A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 214103
- [20] Fu C C, Meslin E, Barbu A 2008 *Solid State Phenom.* **139** 157
- [21] Forst C J, Slycke J, van Vliet K J 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 175501

# First-principles studies of multiple trapped impurity C by Ni vacancy and temperature effects in NiAl intermetallics\*

Hu Xue-Lan<sup>1)†</sup> Luo Yang<sup>1)</sup> Zhao Ruo-Xi<sup>1)</sup> Hu Yan-Min<sup>1)</sup>  
Zhang Yan-Feng<sup>1)</sup> Song Qing-Gong<sup>2)</sup>

1) (Sino-European Institute of Aviation Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

2) (College of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

( Received 29 June 2016; revised manuscript received 25 July 2016 )

## Abstract

By using a first-principles pseudopotential method based on the density functional theory and Vienna *ab initio* Simulation Package (VASP), we investigate the multiple trapping of C by Ni vacancy ( $V_{Ni}$ ) and its temperature effects in NiAl intermetallics. A single C atom is energetically and favorably situated at the Ni-rich octahedron interstitial site that surrounds Ni vacancy, which is shown via calculating the formation energy of C atom in NiAl with Ni vacancy system. Single C atom prefers to interact with neighboring Ni atom and Al atom to form a covalent bond. In NiAl intermetallics, C atoms prefer to be trapped in the Ni vacancy in the “sequential” way, thus easily forming the  $C_nV_{Ni}$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) clusters, in which the  $C_4V_{Ni}$  clusters are most energetically favorable. It is interesting to find that when C atoms are trapped by Ni vacancy, all the C atoms themselves prefer to be combined with each other to form a bond, surrounding Ni vacancy. With the C atoms further added, both the charge density and the deformation charge prefer to bind with each other despite the Ni or Al environment and the intrinsic bonding properties of C—C bond contain obvious covalent characteristics. Furthermore, using first-principles calculations combined with statistical model, we quantitatively predict point defect concentration as a function of temperature in NiAl intermetallics. It is concluded that the concentration of intrinsic Ni vacancies ( $V_{Ni}$ ) will obviously increase as temperature increases. With the increase of temperature, the concentration of C atoms in the  $C_nV_{Ni}$  cluster is higher than that at the intrinsic position. Besides, it indicates that most of C atoms in NiAl intermetallics are trapped by Ni vacancy, which is due to the larger binding energy of the  $C_nV_{Ni}$  clusters and most of the C atoms are trapped directly by vacancies at room temperature or high temperature to form  $C_nV_{Ni}$  clusters. Since the formation of  $C_nV_{Ni}$  clusters is a process of heat releasing which will further increase the temperature of the NiAl system and produce more and more Ni vacancies, we can conclude that much more vacancies are created as a result of the presence of C impurity in NiAl intermetallics. However, the Ni vacancies exist in the form of  $C_nV_{Ni}$  clusters from our calculation in a certain temperature range (less than 700 K). The existence of this kind of  $C_nV_{Ni}$  cluster can effectively restrain the generations of cracks in the vacancies, which will produce some influences on the mechanical properties of NiAl intermetallic compound. Consequently, our results will provide a valuable reference for understanding the effects of C and vacancy on the mechanical properties of the NiAl intermetallics.

**Keywords:** NiAl intermetallic, impurity carbon atoms, trapping, heating effects

**PACS:** 61.72.sh, 71.20.Lp, 61.72.Yx, 61.72.sd

**DOI:** 10.7498/aps.65.206101

\* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51201181) and the Scientific Research Fund of Civil Aviation University of China (Grant No. 08QD14X).

† Corresponding author. E-mail: [huxlemma@163.com](mailto:huxlemma@163.com)