

# 高压下 $\text{TiAl}_3$ 结构及热动力学性质的 第一性原理研究\*

王海燕 历长云<sup>†</sup> 高洁 胡前库 米国发

(河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454000)

(2012年7月12日收到; 2012年10月31日收到修改稿)

采用平面波赝势密度泛函理论研究了钛铝系金属间化合物  $\text{TiAl}_3$  的结构性质, 计算值与实验值及其他理论值相符合. 通过准谐德拜模型研究了  $\text{TiAl}_3$  的热动力学性质, 计算得到了相对体积 ( $V/V_0$ ) 与压强和温度的关系, 以及不同温度和压强下的热膨胀系数和热容. 与  $\text{TiAl}$  的计算结果进行对比, 发现随着温度的升高,  $\text{TiAl}$  的热膨胀系数增大的速度高于  $\text{TiAl}_3$ , 且随着压强的增大温度效应减弱;  $\text{TiAl}_3$  的热容值近似为  $\text{TiAl}$  的热容值的 2 倍.

**关键词:** 结构性质, 热动力学性质, 第一性原理, 高压

**PACS:** 81.40.Vw, 65.40.-b, 31.15.A-, 62.50.-p

**DOI:** 10.7498/aps.62.068105

## 1 引言

钛铝系金属间化合物主要包括  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{TiAl}$  和  $\text{TiAl}_3$  三种, 其中  $\text{TiAl}_3$  具有  $\text{D}_{022}$  超点阵结构, 可看作是  $\text{L}_{12}$  超点阵的衍生结构, 即在  $\text{L}_{12}$  超点阵结构的 (001) 面引入位移矢量为  $1/2\langle 110 \rangle$  的反相畴界获得. 它是含铝量最多的金属间化合物, 其密度 ( $3.3 \text{ g/cm}^3$ ) 比  $\text{TiAl}$  还小, 抗氧化性随着 Al 含量的增加也得到了明显的改善, 而且 Ti 在 Al 中的扩散速率低,  $\text{TiAl}_3$  与 Al 基体的错配度小 (2.0%), 优越的性能明显超过其他同类合金, 这使得  $\text{TiAl}_3$  成为潜在的低密度高温结构材料. 但是由于室温塑性、韧性太低, 所以目前还处于基础研究阶段, 尚未实现广泛应用<sup>[1,2]</sup>.

为解决上述问题, 多年以来, 国内外学者对  $\text{TiAl}_3$  金属间化合物进行了大量的探索和研究, 其中很多研究致力于对其结构相稳定性和电子性质的理解方面<sup>[3-8]</sup>. 为了改善  $\text{TiAl}_3$  的塑形, 科研人员添加了 C<sup>[9]</sup>, Si<sup>[10,11]</sup>, Cr<sup>[12]</sup> 等合金元素, 对加入合金元素后的扩散机制、掺杂占位、反应机制等进

行了研究. 目前, 对于  $\text{TiAl}_3$  化合物的研究主要是常压下的研究, 而对于高压下其结构和性质研究还较少. 特别是对于高压下  $\text{TiAl}_3$  金属间化合物热力学性质的研究, 实验上存在着较大的困难, 相关报道很少. 而第一性原理计算是一种可行的方法, 已经成功用于研究高压下材料的物性<sup>[13,16]</sup>. 本文利用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了  $\text{D}_{022}$  结构  $\text{TiAl}_3$  的基本结构性质, 通过准谐德拜模型研究了其热动力学性质, 如状态方程、热膨胀系数和热容等, 并与  $\text{TiAl}$  金属间化合物的热动力学性质进行了对比.

## 2 计算方法

在电子结构总能量的计算中, 本文采用基于平面波赝势的密度泛函理论计算方法, 使用由 Vanderbilt 建立的非局域超软赝势<sup>[17]</sup> 和 PBE 广义梯度近似交换相关函数 (PBE-GGA)<sup>[18]</sup>. 在电子结构计算中, 平面波截断能取 350 eV, Ti, Al 的价电子分别为  $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$  和  $3s^2 3p^1$ . 在  $\text{TiAl}_3$  金属间化合物  $\text{D}_{022}$  结构计算中, 布里渊区采用  $8 \times 8 \times 8$

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11147167, 51202058, 11104063)、河南省教育厅自然科学研究计划项目 (批准号: 2011A140007) 和河南理工大学引进人才基金 (批准号: Y2009-1) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: lucy1226@hpu.edu.cn

Monkhorst-Pack<sup>[19]</sup> 形式的特殊  $K$  点. 总能量差小于  $5 \times 10^{-7}$  eV/Atom 时认为达到自洽收敛.

我们采用准谐德拜模型<sup>[20]</sup> 研究  $\text{TiAl}_3$  的热力学性质. 在此模型中,  $\text{TiAl}_3$  的非平衡 Gibbs 函数  $G^*(V, P, T)$  形式如下:

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(V, T), \quad (1)$$

在等式 (1) 的右边,  $E(V)$  表示每个原胞的总能量,  $P$ ,  $V$  分别表示压强和体积,  $A_{\text{vib}}$  是振动的 Helmholtz 自由能. 考虑到准谐近似并使用声子态密度的德拜模型,  $A_{\text{vib}}$  可用如下形式表示<sup>[21,22]</sup>:

$$A_{\text{vib}}(\Theta; T) = nk_{\text{B}}T \left[ \frac{9}{8} \frac{\Theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\Theta/T}) - D(\Theta/T) \right], \quad (2)$$

其中  $\Theta(V)$  是德拜温度,  $D(\Theta/T)$  是德拜积分,  $n$  是每个原胞中包含的原子数. 对于各向同性的固体来说,  $\Theta$  可表达为<sup>[21]</sup>

$$\Theta = \frac{\hbar}{k_{\text{B}}} \left[ 6\pi^2 V^{1/2} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_{\text{S}}}{M}}, \quad (3)$$

$M$  是分子的质量,  $\sigma$  是泊松比率 (Poisson ratio), 其值取为 0.25<sup>[23]</sup>,  $f(\sigma)$  和  $B_{\text{S}}$  参阅文献 [24].  $B_{\text{S}}$  是用来表示晶体压缩率的绝热体弹模量, 可以表示为

$$B_{\text{S}} \sim B(V) = V \left( \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right). \quad (4)$$

非平衡 Gibbs 函数  $G^*(V, P, T)$  对体积求最小值, 即

$$\left( \frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0. \quad (5)$$

通过 (5) 式可以得到热状态方程, 且等温弹性模量  $B_{\text{T}}$ , 热容  $C_{\text{V}}$ , 热膨胀系数  $\alpha$  分别用如下形式表示:

$$B_{\text{T}}(P, T) = V \left( \frac{\partial^2 G^*(V; P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T}, \quad (6)$$

$$C_{\text{V}} = 3nk \left[ 4D(\Theta/T) - \frac{3\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} \right], \quad (7)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_{\text{V}}}{B_{\text{T}} V}, \quad (8)$$

其中  $\gamma$  是格林爱森 (Grüneisen) 参数.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 $\text{D0}_{22}$ 结构 $\text{TiAl}_3$ 的基本物性

$\text{TiAl}_3$  金属间化合物具有  $\text{D0}_{22}$  结构, 属于  $I4/mmm(\#139)$  空间群, 晶胞由两个面心立方格子

堆叠构成, 晶胞中有 2 个 Ti 原子和 6 个 Al 原子, Ti 原子占据晶胞的角顶位置和中心位置, Al 原子分别占据了晶胞的两个面心立方格子除堆叠界面中心外的所有面心位置以及堆叠界面 4 个角顶位置, 如图 1 所示.

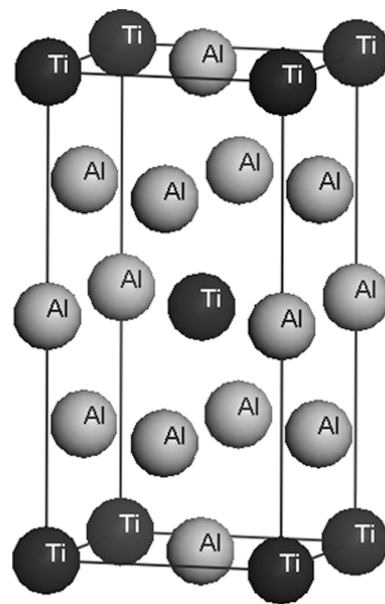


图 1  $\text{TiAl}_3$  的晶体结构, 灰色小球表示 Al 原子, 黑色小球表示 Ti 原子

将计算的总能量  $E$  和晶胞体积  $V$  用 Birch-Murnaghan 状态方程进行拟合, 其关系式如下<sup>[25]</sup>:

$$\begin{aligned} \Delta E(V) &= E - E_0 \\ &= B_0 V_0 \left[ \frac{V_n}{B'_0} + \frac{1}{1 - B'_0} + \frac{V_n^{1-B'_0}}{B'_0(B'_0 - 1)} \right], \quad (9) \end{aligned}$$

其中,  $E_0$  是零压下的静态能量,  $V_n = V/V_0$  是相对体积, 压强和相对体积的关系如下:

$$P = -\frac{dE}{dV} = \frac{B_0}{B'_0} \left[ V_n^{-B'_0} - 1 \right]. \quad (10)$$

$\text{D0}_{22}$  结构  $\text{TiAl}_3$  在零压和 0 K 下的晶格常数、体弹模量  $B_0$  及其对压强的一阶导数  $B'_0$ , 如表 1 所示. 从表 1 中可以看出, 我们计算得到的晶格常数  $a$ ,  $c$  轴比率  $c/a$ , 体弹模量  $B_0$  及其对压强的一阶导数  $B'_0$  与实验结果和其他理论计算结果符合得很好.

图 2 给出了计算的  $\text{TiAl}_3$  总能量和体积的关系. 其中, 实心点表示本文的计算结果, 空心点表示 Boulechfar 等<sup>[30]</sup> 使用 GGA 方法的计算结果,  $E_0$  表示  $\text{TiAl}_3$  在 0 K 下最稳定结构的原胞总能量. 从图中可以看出, 原胞体积对应的总能量减去最稳定结构原胞的总能量的差值在原胞体积 62—65  $\text{\AA}^3$  之间存在最低点, 实验上测得原胞体积  $V_0 = 63.75 \text{\AA}^3$ ,

可以看出我们的计算结果比 Boulechfar 等的计算结果更加接近实验值。

表 1 TiAl<sub>3</sub> 在零压和 0 K 下的晶格常数  $a, c$  轴比率  $c/a$ , 体弹模量  $B_0$  和体弹模量对压强的一阶导数  $B'_0$

| TiAl <sub>3</sub> | 本文     | 实验                                      | 其他计算   |
|-------------------|--------|---|--|
| $a/\text{Å}$      | 3.857  | 3.854 <sup>a</sup> , 3.85 <sup>b</sup>  | 3.84 <sup>d</sup> , 3.841 <sup>e</sup> , 3.844 <sup>f</sup> , 3.851 <sup>g</sup> |
| $c/\text{Å}$      | 8.644  | 8.584 <sup>a</sup> , 8.6 <sup>b</sup>   | 8.64 <sup>d</sup> , 8.585 <sup>e</sup> , 8.623 <sup>f</sup> , 8.578 <sup>g</sup> |
| $c/a$             | 2.241  | 2.227 <sup>a</sup> , 2.234 <sup>b</sup> | 2.25 <sup>d</sup> , 2.23 <sup>e</sup> , 2.242 <sup>f</sup> , 2.227 <sup>g</sup>  |
| $B_0/\text{GPa}$  | 102.86 | 105.6 <sup>c</sup>                      | 103 <sup>d</sup> , 104 <sup>e</sup> , 107 <sup>g</sup>                           |
| $B'_0$            | 4.24   | —                                       | 4.12 <sup>d</sup> , 3.93 <sup>f</sup>  |

<sup>a</sup>Ref.[26]; <sup>b</sup>Ref.[9]; <sup>c</sup>Ref.[27]; <sup>d</sup>Ref.[28]; <sup>e</sup>Ref.[29]; <sup>f</sup>Ref.[30]; <sup>g</sup>Ref.[31].

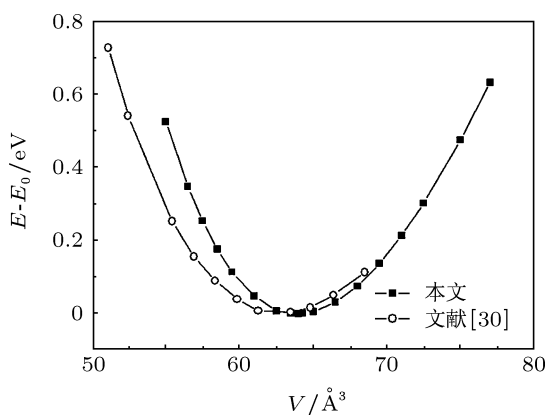


图 2 TiAl<sub>3</sub> 原胞的总能量随体积的变化关系

### 3.2 TiAl<sub>3</sub> 的热动力学性质

#### 3.2.1 状态方程

TiAl<sub>3</sub> 在不同温度和压强下的相对体积与压强的关系如图 3 所示. 从图 3(a) 中可知, 在等温压缩下, TiAl<sub>3</sub> 的相对体积  $V/V_0$  随压强  $P$  增加近似线性下降, 温度越高, 曲线的斜率越大, 表明温度越高 TiAl<sub>3</sub> 金属间化合物越容易压缩. 从图 3(b) 的等压曲线得知, TiAl<sub>3</sub> 的相对体积  $V/V_0$  随温度  $T$  增加而增大, 在低压下曲线变化比高压下明显. 体积随压强增加而降低, 随温度降低而减小, 说明增加压强与减小温度的效应是相同的.

#### 3.2.2 体弹模量 $B_0$

为了更进一步研究 TiAl<sub>3</sub> 的结构性质, 通过准谐德拜模型计算了 TiAl<sub>3</sub> 的体弹模量  $B_0$  随压强和温度的变化关系, 如图 4 所示. 从图中可以看出, 体弹模量  $B_0$  随压强的增大近似线性增大, 在给定的压强下体弹模量  $B_0$  随温度的增加急剧下降, 且低压下体弹模量下降比高压下明显. 当  $P = 0$  GPa 时, 体弹模量在 1500 K 和 0 K 之间的差值

为 24.28 GPa, 当压力  $P = 18$  GPa 时, 二者之间的差值仅为 2.37 GPa. 此外, 在低温下体弹模量随压强呈线性增大, 高温下体弹模量随压强的变化不再是线性关系, 高温低压下曲线的斜率要大于高温高压下的斜率. 图中空心点表示 Boulechfar 等<sup>[30]</sup> 在 0 K 下的计算结果, 与我们的结果非常符合.

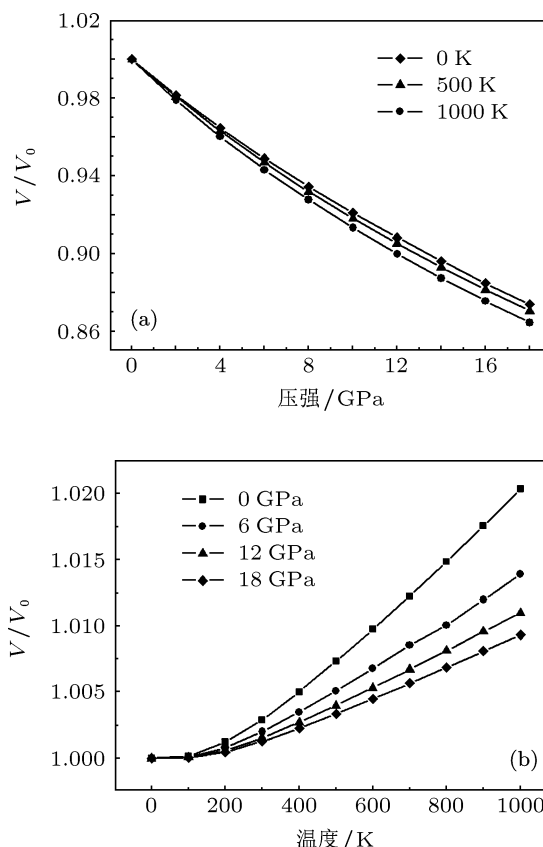


图 3 (a) 不同温度下, TiAl<sub>3</sub> 金属间化合物 D0<sub>22</sub> 结构的  $V/V_0$  与压强的变化关系; (b) 不同压强下, TiAl<sub>3</sub> 金属间化合物 D0<sub>22</sub> 结构的  $V/V_0$  与温度的变化关系; 其中  $V$  表示任意温度下的体积,  $V_0$  表示零温下的体积

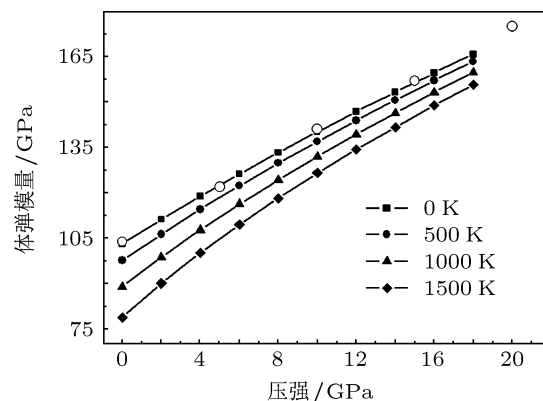


图 4 TiAl<sub>3</sub> 的体弹模量  $B_0$  在温度为 0, 500, 1000 和 1500 K 时随压强的变化关系 (空心点表示 Boulechfar 等<sup>[30]</sup> 0 K 下的计算结果)

### 3.2.3 热膨胀系数

D0<sub>22</sub> 结构 TiAl<sub>3</sub> 的热膨胀系数  $\alpha$  随压强和温度的变化关系曲线如图 5 所示. 可以看出, 对于一个给定温度, 热膨胀系数  $\alpha$  随着压强的增大而急剧地减小, 特别是在高温下越明显. 对于一个给定压强,  $\alpha$  随着温度的增加而增加, 在低温下变化迅速, 呈指数形式增加, 在高温部分随温度的变化变得平缓, 趋于线性增加. 尤为明显的是, 当压力  $P > 8$  GPa 时, TiAl<sub>3</sub> 的热膨胀系数在 600 K 和 1500 K 之间变化很小 ( $P = 18$  GPa 时仅为  $1.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), 这说明在高压下, 温度对热膨胀系数的影响非常小.

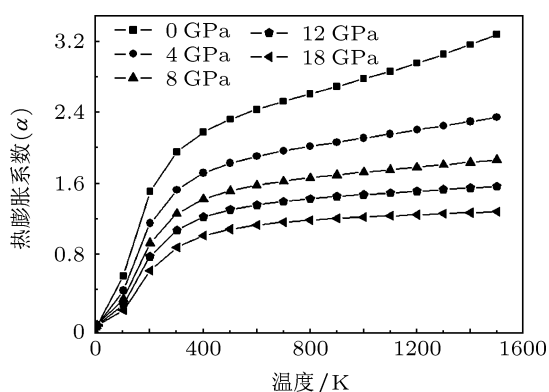


图 5 TiAl<sub>3</sub> 的热膨胀系数  $\alpha$  ( $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) 随压强和温度的变化关系

表 2 TiAl<sub>3</sub> 和 TiAl 在不同压强和不同温度下的热膨胀系数  $\alpha$  ( $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ )

| T/K  |                   | P/GPa |      |      |      |      |
|------|-------------------|-------|------|------|------|------|
|      |                   | 0     | 4    | 8    | 12   | 16   |
| 300  | TiAl <sub>3</sub> | 1.95  | 1.53 | 1.26 | 1.07 | 0.94 |
|      | TiAl              | 1.58  | 1.38 | 1.23 | 1.11 | 1.00 |
| 600  | TiAl <sub>3</sub> | 2.43  | 1.90 | 1.58 | 1.36 | 1.20 |
|      | TiAl              | 2.16  | 1.89 | 1.69 | 1.53 | 1.40 |
| 900  | TiAl <sub>3</sub> | 2.69  | 2.07 | 1.70 | 1.45 | 1.28 |
|      | TiAl              | 2.44  | 2.12 | 1.88 | 1.69 | 1.54 |
| 1200 | TiAl <sub>3</sub> | 2.96  | 2.20 | 1.78 | 1.51 | 1.32 |
|      | TiAl              | 2.71  | 2.32 | 2.03 | 1.82 | 1.64 |
| 1500 | TiAl <sub>3</sub> | 3.28  | 2.34 | 1.87 | 1.57 | 1.36 |
|      | TiAl              | 3.03  | 2.54 | 2.19 | 1.94 | 1.74 |

为了更好地研究金属间化合物 TiAl<sub>3</sub> 的热力学性质, 我们将本文的计算数据和以前计算的 TiAl 的数据<sup>[32]</sup>进行了比对. 表 2 列出了金属间化合物 TiAl<sub>3</sub> 和 TiAl 在不同的温度 (300, 600, 900, 1200, 1500 K) 和压强 (0, 4, 8, 12, 16 GPa) 下的热膨胀系数. 零压常温下金属间化合物 TiAl<sub>3</sub> 和 TiAl 的热膨胀系数  $\alpha$  的值分别为  $1.95 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  和

$1.58 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . 在 0 GPa 下, 金属间化合物 TiAl<sub>3</sub> 的热膨胀系数总是高于 TiAl; 随着温度的升高和压强的增大, 金属间化合物 TiAl<sub>3</sub> 的热膨胀系数慢慢低于 TiAl 的热膨胀系数. 压强为 0, 4, 8, 12, 16 GPa 时 TiAl<sub>3</sub> 的热膨胀系数从 300 K 到 1500 K 分别增加了 40.55%, 34.62%, 32.62%, 31.85%, 30.88%; TiAl 的热膨胀系数分别增加了 47.85%, 45.66%, 43.84%, 42.78%, 42.53%. 这意味着升高温度时, TiAl 的热膨胀系数增大的速度高于 TiAl<sub>3</sub>, 且随着压强的增大温度效应变小.

### 3.2.4 热容

在表 3 中, 我们列出了金属间化合物 TiAl<sub>3</sub> 和 TiAl 在不同的温度 (300, 600, 900, 1200, 1500 K) 和压强 (0, 4, 8, 12, 16 GPa) 下的热容  $C_V$ . 在零压常温下, TiAl<sub>3</sub> 的热容  $C_V$  为  $80.76 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . 压强从 0 GPa 增加到 16 GPa, 在 300, 600, 900, 1200 和 1500 K, 金属间化合物 TiAl<sub>3</sub> 的热容  $C_V$  分别减小了 9.27%, 2.67%, 1.25%, 0.72%, 0.39%; 金属间化合物 TiAl 的热容  $C_V$  分别减小了 6.76%, 2.03%, 0.96%, 0.55%, 0.39%. 随着压强的增大, 热容  $C_V$  在低温减小得比在高温下多, 原因在于增加压强和降低温度对材料来说是等效的. 对比相同温度下金属间化合物 TiAl<sub>3</sub> 和 TiAl 的热容值, 发现 TiAl<sub>3</sub> 的热容值近似为 TiAl 的二倍.

表 3 金属间化合物 TiAl<sub>3</sub> 和 TiAl 的热容  $C_V$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) 随压强和温度的变化关系

| T/K  |                   | P/GPa |       |       |       |       |
|------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|      |                   | 0     | 4     | 8     | 12    | 16    |
| 300  | TiAl <sub>3</sub> | 80.76 | 78.51 | 76.56 | 74.83 | 73.27 |
|      | TiAl              | 35.79 | 35.12 | 34.48 | 33.91 | 33.37 |
| 600  | TiAl <sub>3</sub> | 94.60 | 93.85 | 93.20 | 92.61 | 92.07 |
|      | TiAl              | 45.80 | 45.53 | 45.30 | 45.07 | 44.87 |
| 900  | TiAl <sub>3</sub> | 97.50 | 97.13 | 96.82 | 96.54 | 96.28 |
|      | TiAl              | 48.06 | 47.93 | 47.81 | 47.70 | 47.60 |
| 1200 | TiAl <sub>3</sub> | 98.52 | 98.30 | 98.12 | 97.96 | 97.81 |
|      | TiAl              | 48.87 | 48.80 | 48.73 | 48.66 | 48.60 |
| 1500 | TiAl <sub>3</sub> | 99.00 | 98.86 | 98.73 | 98.62 | 98.52 |
|      | TiAl              | 49.26 | 49.21 | 49.16 | 49.11 | 49.07 |

## 4 总结

采用第一性原理平面波赝势密度泛函理论研究了 TiAl<sub>3</sub> 金属间化合物 D0<sub>22</sub> 结构的基本结构性性质, 计算得到的晶格常数  $a, c$  体弹模量  $B_0$ , 体弹模量对压强的一阶导数  $B'_0$  与实验值和其他理论值符合得很好.

通过准谐德拜模型,成功地得到了相对体积  $V/V_0$  与压强和温度的关系以及弹性模量、热膨胀系数和热容与压强和温度的关系. 计算结果显示,弹性模量  $B_0$  随压强的增大近似线性增大,在给定的压强下弹性模量  $B_0$  随温度的增加急剧下降;在低温下体弹模量随压强呈线性增大,高温下体弹模量随压强的变化不再是线性关系,高温高压下

曲线的斜率要大于高温高压下的斜率. 通过对比高温高压下 TiAl 和 TiAl<sub>3</sub> 的热膨胀和热容,发现在 0 GPa 下,金属间化合物 TiAl<sub>3</sub> 的热膨胀系数总是高于 TiAl,随着温度的升高和压强的增大,金属间化合物 TiAl<sub>3</sub> 的热膨胀系数慢慢低于 TiAl 的热膨胀系数;相同温度下 TiAl<sub>3</sub> 的热容值近似为 TiAl 的二倍.

- [1] Zhang Y G, Han Y F, Chen G L 2001 *Structural Materials of Intermetallics* (Beijing: National Defense Industry Press) (in Chinese) [张永刚, 韩雅芳, 陈国良 2001 金属间化合物结构材料 (北京: 国防工业出版社)]
- [2] Yamaguchi M, Umakoshi Y, Yamane T 1987 *Philos. Mag. A* **55** 301
- [3] Asta M, Fontaine D, Schilfgaarde M, Sluiter M, Methfessel M 1992 *Phys. Rev. B* **46** 5055
- [4] Bastow T J, Foewood C T, Gibson M A, Smith M E 1998 *Phys. Rev. B* **58** 2988
- [5] Amador C, Hoyt J J, Chakoumakos B C, de Fontaine D 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 4955
- [6] Lue C S, Xie B X, Horng S N, Su J H, Lin J Y 2005 *Phys. Rev. B* **71** 195104
- [7] Saniz R, Ye L H, Shishidou T, Freeman A J 2006 *Phys. Rev. B* **72** 014209
- [8] Hong T, Watson-Yang T J, Guo X Q 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1940
- [9] Viala J C, Peillon N, Clochefert L, Bouix J 1995 *Mater. Sci. Eng. A* **203** 222
- [10] Zhu G L, Dai Y B, Shu D, Xiao Y P 2011 *Comput. Mater. Sci.* **50** 2636
- [11] Zhu G L, Shu D, Dai Y B, Wang J, Sun B D 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** S210 (in Chinese) [祝国梁, 疏达, 戴永兵, 王俊, 孙宝德 2009 物理学报 **58** S210]
- [12] Kogachi M, Kameyama A 1995 *Intermetallics* **3** 327
- [13] Ming X, Wang X L, Du F, Chen G, Wang C Z, Yin J W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 097102 [明星, 王小兰, 杜菲, 陈岗, 王春忠, 尹建武 2012 物理学报 **61** 097102]
- [14] Wang B, Liu Y, Ye J W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 186501 (in Chinese) [王斌, 刘颖, 叶金文 2012 物理学报 **61** 186501]
- [15] Du H J, Guo L C, Li D C, Yu D L, He J L 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 016403
- [16] Hao A M, Zhou T J, Zhu Y, Zhang X Y, Liu R P 2011 *Chin. Phys. B* **20** 047103
- [17] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [18] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [19] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [20] Blanco M A, Francisco E, Luana V 2004 *Comput. Phys. Commun.* **158** 57
- [21] Blanco M A, Martín Pendás A, Francisco E 1996 *J. Molec. Struct.: Theochem* **368** 245
- [22] Flórez M, Recio J M, Francisco E, Blanco M A 2002 *Phys. Rev. B* **66** 144112
- [23] Poirer J P 1991 *Introduction to the Physics of the Earth's Interior* (England: Cambridge University Press)
- [24] Francisco E, Blanco M A, Sanjurjo G 2001 *Phys. Rev. B* **63** 094107
- [25] Murnaghan F D 1944 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30** 244
- [26] Srinivasan S, Desch P B, Schwartz R B 1991 *Scr. Metall. Mater.* **25** 2513
- [27] Nakamura M, Kimura K 1991 *J. Mater. Sci.* **26** 2208
- [28] Ghosh G, van de Walle A, Asta M 2007 *J. Phase. Equil. Diffu.* **28** 9
- [29] Zhang H, Wang S Q 2010 *J. Mater. Sci. Technol.* **26** 1071
- [30] Boulechfar R, Ghemid S, Meradji H, Bouhafs B 2010 *Physica B* **405** 4045
- [31] Krajčič M, Hafner J 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 024101
- [32] Li X S, Wang H Y, Li C Y, Mi G F, Hu Q K 2012 *Commun. Theor. Phys.* **57** 141

# First-principles studies of the structural and thermodynamic properties of $\text{TiAl}_3$ under high pressure\*

Wang Hai-Yan Li Chang-Yun<sup>†</sup> Gao Jie Hu Qian-Ku Mi Guo-Fa

(School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

(Received 12 July 2012; revised manuscript received 31 October 2012)

## Abstract

In this paper, the structural properties of  $\text{TiAl}_3$  intermetallics are investigated by the plane-wave pseudopotential density functional theory method. The calculated results are consistent with experimental and other theoretical ones. Through the quasi-harmonic Debye model we calculate the thermodynamic properties and obtain the dependences of relative volume  $V/V_0$  on pressure  $P$  and temperature  $T$ , as well as the thermal expansion and specific heat coefficients under different temperatures and pressures. For the calculated results of  $\text{TiAl}$ , we find that the increase rate of thermal expansion coefficient of  $\text{TiAl}$  under the increase of temperature is higher than that of  $\text{TiAl}_3$ , and further, the effect of temperature weakens with the increase of pressure. The specific heat of  $\text{TiAl}_3$  is nearly twice that of  $\text{TiAl}$ .

**Keywords:** structural properties, thermodynamic properties, first-principles, high pressure

**PACS:** 81.40.Vw, 65.40.-b, 31.15.A-, 62.50.-p

**DOI:** 10.7498/aps.62.068105

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11147167, 51202058, 11104063), the Natural Science Research Project of Education Department of Henan Province, China (Grant No. 2011A140007) and Funds of Introduction of Talents of Henan Polytechnic University, China (Grant No. Y2009-1).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: lucy1226@hpu.edu.cn