

Nb 掺杂  $\gamma$ -TiAl 金属间化合物的电子结构与力学性能

陈治鹏 马亚楠 林雪玲 潘凤春 席丽莹 马治 郑富 汪燕青 陈焕铭

Electronic structure and mechanical properties of Nb-doped  $\gamma$ -TiAl intermetallic compound

Chen Zhi-Peng Ma Ya-Nan Lin Xue-Ling Pan Feng-Chun Xi Li-Ying Ma Zhi Zheng Fu Wang Yan-Qing Chen Huan-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 196101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.196101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.196101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I19>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

非掺杂锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  铁磁性的第一性原理研究

Ferromagnetism of undoped anatase  $\text{TiO}_2$  based on the first-principles calculations

物理学报.2017, 66(5): 056101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.056101>

Al 和 O 间隙原子对  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  热力学性质影响的第一性原理计算

Effects of the doping of Al and O interstitial atoms on thermodynamic properties of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ :first-principles calculations

物理学报.2017, 66(1): 016103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.016103>

Cu 离子注入单晶  $\text{TiO}_2$  微结构及光学性质的模拟研究

A simulation study of structural and optical properties in Cu ions implantation single-crystal rutile

物理学报.2016, 65(20): 206102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.206102>

He 离子辐照 6H-SiC 引入缺陷的光谱研究

Spectra study of He-irradiation induced defects in 6H-SiC

物理学报.2014, 63(21): 216101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.216101>

$\text{Er}^{3+}$  在  $\text{KPb}_2\text{Br}_5$  晶体中的选择替位对上转换发光光谱的影响

Influence of site-selective doping of  $\text{Er}^{3+}$  on the upconversion spectra in  $\text{KPb}_2\text{Br}_5$

物理学报.2013, 62(21): 216101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.216101>

# Nb掺杂 $\gamma$ -TiAl金属间化合物的电子结构与力学性能\*

陈治鹏 马亚楠 林雪玲 潘凤春 席丽莹 马治 郑富  
汪燕青 陈焕铭<sup>†</sup>

(宁夏大学物理与电子电气工程学院, 银川 750021)

(2017年5月8日收到; 2017年7月13日收到修改稿)

运用基于密度泛函理论的第一性原理方法计算了Nb掺杂 $\gamma$ -TiAl金属间化合物的结构参数、能带结构、电子态密度及弹性常数. 结果表明: Nb替代Ti掺杂相比Nb替代Al掺杂的形成能低, Nb在替位掺杂时更倾向于取代Ti原子形成稳定的结构, Nb替代Ti掺杂能够提高 $\gamma$ -TiAl金属间化合物的抵御塑性变形能力、断裂强度和延展性; 与Nb替代Ti掺杂相比, Nb替代Al掺杂同样增强 $\gamma$ -TiAl金属间化合物的断裂强度且其增强延展性的效果更好, 但抵御塑性变形的能力有所削弱.

**关键词:** Nb掺杂,  $\gamma$ -TiAl金属间化合物, 电子结构, 力学性能

**PACS:** 61.72.-y, 71.20.Lp, 71.20.-b, 62.20.-x

**DOI:** 10.7498/aps.66.196101

## 1 引言

TiAl金属间化合物具有模量大、抗蠕变性能好等优点, 且使用温度有望达到900 °C以上, 与Ni基高温合金相差不多, 但与Ni基合金相比其密度很小, 因此一直被认为是理想的新型航空航天和发动机高温结构材料<sup>[1,2]</sup>. 尽管TiAl金属间化合物高温性能优良, 但其室温延展性较差、难以加工成型等缺点限制了TiAl金属间化合物的适用范围. 为了提高TiAl金属间化合物的综合性能, 众多的科研人员<sup>[3-10]</sup>进行了大量的理论和实验研究: 通过一定的第三种元素掺杂<sup>[11-13]</sup>来提高 $\gamma$ -TiAl金属间化合物的延展性并降低其脆性是一种常用的方法. 党宏丽等<sup>[14]</sup>运用密度泛函理论基础下的第一性原理方法<sup>[15,16]</sup>研究了 $\gamma$ -TiAl中难熔金属的合金化效应, 表明难熔金属Mo等在 $\gamma$ -TiAl中有明显的Ti占位倾向, 同时他们也发现Mo等难熔金属可以提高杂质元素与其邻近基体元素间的相互作用以及相

应原子之间的键合强度, 导致固溶强化效应, 影响 $\gamma$ -TiAl的力学性能. 李虹等<sup>[17]</sup>研究了Nb掺杂提高 $\gamma$ -TiAl抗氧化性的微观机理, 认为Nb掺杂能够明显降低氧化过程中氧原子的溶解和扩散, 从而阻碍表面的氧进入 $\gamma$ -TiAl基体的内部进行氧化, 与此同时Nb掺杂也减弱了Ti, Al空位的形成能力, 使得空位浓度逐渐降低, 阻碍内部金属原子扩散到表面发生氧化. 吴小霞等<sup>[18]</sup>基于密度泛函理论在广义梯度近似下研究了Cl原子在 $\gamma$ -TiAl(111)表面的吸附, 表明Cl原子的吸附一方面会减弱O原子与表面金属的结合, 另一方面由于Cl原子与O原子的吸附形成竞争, 从而减弱了 $\gamma$ -TiAl表面的氧化. 对第三种元素或多种元素掺杂对于 $\gamma$ -TiAl金属间化合物的影响以及其他相的TiAl金属间化合物的性能有了更深入的研究<sup>[19-25]</sup>. 例如, 王海燕等<sup>[26]</sup>利用第一原理方法深入研究了金属元素Cr, Mo和W等掺杂对 $\gamma$ -TiAl合金力学性能的影响. 宋庆功等<sup>[27]</sup>研究了杂质浓度对Zr替位掺杂 $\gamma$ -TiAl合金的结构延性和电子性质的影响, 表明Zr替代Al原

\* 国家自然科学基金(批准号: 11662014, 11764032)和西部一流大学重大创新项目(批准号: ZKZD2017006)资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: bschm@163.com

子后, Zr 原子与其邻近的 Ti 原子间的共价结合显著变弱, 金属性增强, 有利于改善材料的延性.

本文以 Nb 掺杂  $\gamma$ -TiAl 金属间化合物体系为研究对象, 运用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法系统地研究了不同浓度 Nb 掺杂对  $\gamma$ -TiAl 金属间化合物的晶体结构、稳定性、电子结构以及力学性能的影响, 分析 Nb 掺杂原子与  $\gamma$ -TiAl 金属间化合物的相互作用及掺杂浓度和掺杂方式对  $\gamma$ -TiAl 金属间化合物力学性能的影响机理.

## 2 计算结构和方法

### 2.1 计算结构

$\gamma$ -TiAl 为  $L1_0$  型面心四方结构, 空间群为  $P4/mmm$ , 其晶胞中包含 2 个 Ti 原子和 2 个 Al 原子, 晶格常数为  $a = b = 3.98 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.04 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . 为了研究不同掺杂浓度对  $\gamma$ -TiAl 基合金性能的影响, 以上述晶胞为基础构造了  $2 \times 2 \times 2$  包含 32 个原子的  $\gamma$ -TiAl 超晶胞, 其对应  $Ti_{16}Al_{16}$  体系, 如图 1(a) 所示, 其中灰线围成的立方体是超晶胞结构, 蓝线围成的立方体是超晶胞结构的布里渊区, 红线是布里渊区高对称点的计算路径, 用阿拉伯数字来表示 Nb 掺杂替代对应原子的

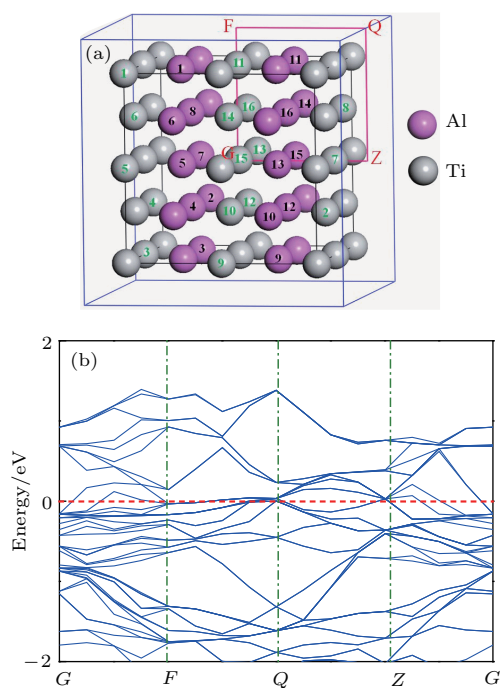


图1 (网刊彩色) (a)  $\gamma$ -TiAl 超晶胞示意图; (b) 能带结构图

Fig. 1. (color online) Schematic view of  $\gamma$ -TiAl supercell (a) and band structure of  $\gamma$ -TiAl (b).

位置. 图 1(b) 是  $Ti_{16}Al_{16}$  的能带结构图, 可以看到能带连续穿过费米能级, 体系表现出金属导电性. 在上述超胞中分别掺入 2, 4, 6 和 8 个 Nb 原子替代 Ti 或 Al 得到 8 种掺杂体系:  $Nb_2Ti_{14}Al_{16}$  (Nb 原子替换 7 和 15 号 Ti 原子),  $Nb_4Ti_{12}Al_{16}$  (Nb 原子替换 10, 12, 14 和 16 号 Ti 原子),  $Nb_6Ti_{10}Al_{16}$  (Nb 原子替换 10, 12, 13, 14, 15 和 16 号 Ti 原子),  $Nb_8Ti_8Al_{16}$  (Nb 原子替换 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 和 15 号 Ti 原子),  $Nb_2Ti_{16}Al_{14}$  (Nb 原子替换 8 和 12 号 Al 原子),  $Nb_4Ti_{16}Al_{12}$  (Nb 原子替换 4, 8, 12 和 16 号 Al 原子),  $Nb_6Ti_{16}Al_{10}$  (Nb 原子替换 4, 5, 7, 13, 15 和 16 号 Al 原子) 和  $Nb_8Ti_{16}Al_8$  (Nb 原子替换 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 和 16 号 Al 原子). 当 Nb 替换的浓度较高时, 应该是固溶而不再是掺杂, 为了表述方便, 在文中仍然用掺杂来进行描述.

### 2.2 计算方法

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法进行研究, 计算软件为 Materials Studio 的 CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) 模块. 计算中, 交换关联泛函选用广义梯度近似基础上的 Perdew-Burke-Ernzerhof<sup>[28]</sup> 方案进行处理, 离子实与价电子间的相互作用采用超软赝势来描述. 平面波截断能为 320 eV,  $k$  点取值为  $3 \times 3 \times 3$ . 迭代计算的收敛标准分别设置为: 原子作用力 0.3 eV/nm, 原子的能量变化量为  $1.0 \times 10^{-5}$  eV/atom, 原子的最大位移为 0.001  $\text{\AA}$ , 作用应力为 0.05 GPa. 为了获得平衡状态下晶体的结构参量等物理量, 对所有的计算体系采用拟牛顿算法进行几何优化, 然后在此基础上计算体系的能带、电子态密度和弹性常数等.

## 3 计算结果与分析

### 3.1 晶格结构与参量

为了便于进行对比分析, 将几何优化所得的各体系的晶格常量折合为  $\gamma$ -TiAl 晶胞对应的量值. 经过几何优化后, 纯  $\gamma$ -TiAl 的晶格常数和空间群与文献报道的实验数据符合得很好<sup>[18]</sup>, 这说明所用的计算方案和参数是合理的. 在对各掺杂体系的研究中, 本文均采用上述计算方案和参数. 经过几何优化后,  $Ti_{16}Al_{16}$  和 8 个掺杂体系的晶格常数和

空间群参见表 1. 可以看出, 几何优化后, 各个掺杂体系的晶格常数均发生变化, 其中 Nb<sub>6</sub>Ti<sub>10</sub>Al<sub>16</sub>, Nb<sub>2</sub>Ti<sub>16</sub>Al<sub>14</sub>, Nb<sub>6</sub>Ti<sub>16</sub>Al<sub>10</sub> 体系的空间群发生了变化, 其他体系的空间群保持不变, 这是掺杂体系的常见情况. 因为 Nb 替位掺杂以后, 掺杂体系的对称性可能降低, 所以空间群可能要发生变化. 另外, Nb 替代 Ti 形成的掺杂体系, 随着掺杂浓度的变化晶格常数变化平稳, 而 Nb 替代 Al 形成的掺杂体系, 随着掺杂浓度的变化晶格常数变化剧烈, 这说明一定浓度的 Nb 替代 Ti 掺杂不会引起体晶格发生很大变化, 但 Nb 替代 Al 掺杂有可能引起晶格畸变. 从纯  $\gamma$ -TiAl 体系和掺杂体系的轴比 ( $R = c/a$ ) 也可看出 Nb 替代 Ti 掺杂的掺杂浓度对体系的轴比影响不大, 轴比总体保持在 1 附近. 另外, 在 Nb 替代 Al 掺杂的掺杂浓度为 6.25 at%—12.5 at% 的范围内, 存在使轴比为 1 的掺杂浓度. 已有的研究表明 [29],  $\gamma$ -TiAl 基合金的延展性与轴比密切相关, 晶胞的轴比越接近与 1, 该合金的延性就越好. 因此, 在一定掺杂浓度范围, Nb 替代 Al 原子掺杂有利于改善  $\gamma$ -TiAl 基合金的延展性.

表 1 Nb 掺杂  $\gamma$ -TiAl 和纯  $\gamma$ -TiAl 体系的结构参数  
Table 1. Structural parameters of Nb-doped and pure  $\gamma$ -TiAl systems.

体系	结构参数				
	空间群	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$R = c/a$
TiAl	$P4/mmm$	4.007	4.007	4.067	1.015
Nb <sub>2</sub> Ti <sub>14</sub> Al <sub>16</sub>	$P4/mmm$	4.003	4.003	4.088	1.021
Nb <sub>4</sub> Ti <sub>12</sub> Al <sub>16</sub>	$P4/mmm$	3.999	3.999	4.108	1.027
Nb <sub>6</sub> Ti <sub>10</sub> Al <sub>16</sub>	$Pmmm$	4.002	4.006	4.122	1.030
Nb <sub>8</sub> Ti <sub>8</sub> Al <sub>16</sub>	$P4/mmm$	3.989	3.988	4.154	1.041
Nb <sub>2</sub> Ti <sub>16</sub> Al <sub>14</sub>	$Pmmm$	3.998	4.098	4.034	1.009
Nb <sub>4</sub> Ti <sub>16</sub> Al <sub>12</sub>	$P4/mmm$	4.108	4.108	3.956	0.963
Nb <sub>6</sub> Ti <sub>16</sub> Al <sub>10</sub>	$Pmmm$	3.890	4.152	4.215	1.084
Nb <sub>8</sub> Ti <sub>16</sub> Al <sub>8</sub>	$P4/mmm$	4.192	4.192	3.862	0.921

### 3.2 形成能与结构稳定性

平均形成能是衡量材料稳定性的重要指标之一. 一般来说, 原子的平均形成能越低, 该材料的稳定性越好. 对 Nb 掺杂的  $\gamma$ -TiAl 体系, 原子的平均形成能的计算公式如下:

$$E^f = (E^t - xE^{\text{Ti}} - yE^{\text{Al}} - zE^{\text{Nb}})/N, \quad (1)$$

其中:  $E^f$  为平均形成能;  $E^t$  为晶胞的总能量;  $E^{\text{Ti}}$ ,  $E^{\text{Al}}$  和  $E^{\text{Nb}}$  分别表示的是 Ti, Al 和 Nb 在单质结构、完全松弛状态下的单原子能量;  $N$  表示晶胞中的总原子数;  $x$ ,  $y$  和  $z$  分别表示晶胞中 Ti 原子数、Al 原子数和 Nb 原子数. 经过计算, 得到单质 Ti, Al 和 Nb 的单原子能量分别为  $-1603.09$ ,  $-56.47$  和  $-1551.62$  eV, 纯  $\gamma$ -TiAl 体系和 Nb 掺杂体系的总能与形成能见表 2. 结果表明, 所有 Nb 掺杂体系的形成能均为负值, 这意味着掺杂体系均具有较好的能量稳定性. 并且同一浓度的 Nb 替代 Ti 掺杂体系的形成能总比 Nb 替代 Al 体系的形成能低, 这表明 Nb 原子在替位掺杂时更倾向于取代 Ti 原子以形成稳定的结构, 这是由于 Nb 原子与 Ti 原子的原子半径相差不大而与 Al 原子的原子半径相差较多的缘故. 因此, Nb 原子掺杂时更倾向于占据 Ti 原子的位置以保持体系结构的稳定.

表 2 Nb 掺杂  $\gamma$ -TiAl 和纯  $\gamma$ -TiAl 体系的能量性质  
Table 2. Energy properties of Nb-doped and pure  $\gamma$ -TiAl systems.

体系	掺杂浓度/at%	$E^t/\text{eV}$	$E^f/\text{eV}$
TiAl		-26565.95	-0.41
Nb <sub>2</sub> Ti <sub>14</sub> Al <sub>16</sub>	6.25	-26462.82	-0.40
Nb <sub>4</sub> Ti <sub>12</sub> Al <sub>16</sub>	12.50	-2 6359.72	-0.40
Nb <sub>6</sub> Ti <sub>10</sub> Al <sub>16</sub>	18.75	-26255.98	-0.37
Nb <sub>8</sub> Ti <sub>8</sub> Al <sub>16</sub>	25.00	-26153.14	-0.38
Nb <sub>2</sub> Ti <sub>16</sub> Al <sub>14</sub>	6.25	-29554.58	-0.36
Nb <sub>4</sub> Ti <sub>16</sub> Al <sub>12</sub>	12.50	-32543.66	-0.32
Nb <sub>6</sub> Ti <sub>16</sub> Al <sub>10</sub>	18.75	-35530.63	-0.21
Nb <sub>8</sub> Ti <sub>16</sub> Al <sub>8</sub>	25.00	-38521.68	-0.24

### 3.3 掺杂体系的弹性性能

材料的弹性性质表征材料的结构稳定性和刚度, 决定了材料对于外力的响应, 是研究材料本构关系的重要内容. 理想的  $\gamma$ -TiAl 为 L1<sub>0</sub> 型超点阵结构, 晶体的弹性常数有 6 个独立变量 [30], Nb 掺杂后, 有些体系的空间群发生变化, 变为正交晶系晶体, 其弹性常数有 9 个独立变量 [30]. 体系的体积模量和剪切模量的计算公式如下 [31]:

$$B_V = [(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})]/9, \quad (2)$$

$$G_V = [(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23})]$$



$$-3(C_{44} + C_{55} + C_{66})/15, \quad (3)$$

其中:  $B_v$  为体积模量,  $G_v$  为剪切模量,  $C_{ij}$  为弹性常数. 不同浓度掺杂体系的弹性常数、体积模量、剪切模量以及体积模量与剪切模量比值的计算结果在表 3 中给出. 在以上所得数据的基础上, 可以通过 Pugh 判据 [32] 来判断 Nb 掺杂浓度对  $\gamma$ -TiAl 金属间化合物塑性性能变化的影响. Pugh 判据的基本准则为: 当温度在熔点温度的 1/3 以下时, 材料的断裂强度与体积模量  $B_v$  成正比, 材料抵御塑性变形的能力与剪切模量  $G_v$  成正比, 体积模量与剪切模量的比值 ( $B_v/G_v$ ) 可以表征金属的塑性变形能力, 即  $B_v/G_v$  值越高, 材料的延性越好. 从表 3 可以看出, 对于 Nb 替代 Ti 掺杂的体系, 体系的体积模量和体积模量与剪切模量之比随着掺杂浓度的升高而升高, 体系的剪切模量则先升高再减

小. 对于 Nb 替代 Al 掺杂的体系, 体系的体积模量和剪切模量随着掺杂浓度的升高, 先升高再减小再升高, 体系的体积模量与剪切模量之比则先升高再减小. 对于同一掺杂浓度的 Nb 替代 Ti 掺杂体系和 Nb 替代 Al 掺杂体系, 前者的体积模量和剪切模量总比后者大, 但对于体系的体积模量与剪切模量之比, 前者总比后者小, 而且掺杂体系的体积模量和体积模量与剪切模量之比都比纯  $\gamma$ -TiAl 体系大. 对于剪切模量, Nb 替代 Ti 掺杂体系比纯  $\gamma$ -TiAl 体系大, Nb 替代 Al 体系比纯  $\gamma$ -TiAl 体系小很多. 以上所述表明 Nb 替代 Ti 掺杂相比 Nb 替代 Al 掺杂能更好地提高材料的抵御塑性变形的能力, 并且能够提高材料的断裂强度. 这可能是由于 Nb 原子与 Ti 原子的原子半径相差不多, 错配度较低 [33]. 但在一定掺杂浓度范围, Nb 替代 Al 掺杂能更好地提高材料的延展性.

表 3 Nb 掺杂  $\gamma$ -TiAl 和纯  $\gamma$ -TiAl 体系的弹性常数  $C_{ij}$ 、体积模量  $B_v$ 、剪切模量  $G_v$  和  $B_v/G_v$

Table 3. The elastic constants  $C_{ij}$ , bulk modulus  $B_v$ , shear modulus  $G_v$  and  $B_v/G_v$  of Nb-doped and pure  $\gamma$ -TiAl systems.

体系	$C_{11}/\text{GPa}$	$C_{12}/\text{GPa}$	$C_{13}/\text{GPa}$	$C_{22}/\text{GPa}$	$C_{23}/\text{GPa}$	$C_{33}/\text{GPa}$	$C_{44}/\text{GPa}$	$C_{55}/\text{GPa}$	$C_{66}/\text{GPa}$	$B_v/\text{GPa}$	$G_v/\text{GPa}$	$B_v/G_v$
Ti <sub>16</sub> Al <sub>16</sub>	178.98	65.03	80.64	179.61	80.89	164.04	111.20	111.20	70.12	108.42	78.24	1.39
Nb <sub>2</sub> Ti <sub>14</sub> Al <sub>16</sub>	172.51	82.55	78.79	172.47	78.76	175.84	110.54	110.53	84.94	111.22	79.92	1.39
Nb <sub>4</sub> Ti <sub>12</sub> Al <sub>16</sub>	172.89	99.83	77.72	172.99	77.61	194.64	110.33	110.33	88.88	116.76	80.93	1.44
Nb <sub>6</sub> Ti <sub>10</sub> Al <sub>16</sub>	179.63	107.32	82.07	180.13	82.14	196.78	111.85	112.43	93.17	122.18	82.49	1.48
Nb <sub>8</sub> Ti <sub>8</sub> Al <sub>16</sub>	151.71	129.53	100.19	151.13	99.75	179.40	113.43	113.44	102.20	126.80	76.00	1.67
Nb <sub>2</sub> Ti <sub>16</sub> Al <sub>14</sub>	153.14	73.72	99.36	152.02	96.76	133.31	93.84	108.58	67.54	108.68	65.23	1.67
Nb <sub>4</sub> Ti <sub>16</sub> Al <sub>12</sub>	159.68	80.43	109.81	160.45	109.70	124.33	97.04	97.03	91.15	116.04	66.68	1.74
Nb <sub>6</sub> Ti <sub>16</sub> Al <sub>10</sub>	127.46	99.08	110.72	150.88	94.03	156.48	24.17	70.41	68.44	115.83	41.34	2.80
Nb <sub>8</sub> Ti <sub>16</sub> Al <sub>8</sub>	160.61	104.35	113.68	156.19	111.52	149.04	84.08	83.80	86.88	124.99	60.04	2.08

### 3.4 掺杂体系的电子结构

为了更深入地解释掺杂浓度对  $\gamma$ -TiAl 金属间化合物的力学性质影响, 我们对掺杂体系的能带、电子态密度 (density of states, DOS) 和分波态密度 (partial density of states, PDOS) 进行了计算.

#### 3.4.1 掺杂体系的能带

掺杂体系的能带结构如图 2 所示, 图中能量值为 0 eV 位置处的辅助线为费米能. 从图 2 可以看出, 各掺杂体系的能带在费米能级附近, 能级连续多次穿过费米能级, 这表明所有掺杂体系均具有金

属导电性. 从能带结构图中还可以看出各掺杂体系能带不对称, 因此其导电性为各向异性, 并且随着掺杂浓度的升高, 各掺杂体系的能带均变窄. 对于同一掺杂浓度的体系, Nb 替代 Ti 掺杂体系的能带总比 Nb 替代 Al 掺杂体系的能带宽. 能带越宽, 说明处于这个带中的电子的有效质量越小, 离域程度越大, 组成这条能带的原子轨道扩展性较强. 能带越窄, 这条能带上的电子局域性就越强, 有效质量相对较大. 因此可知 Nb 替代 Ti 掺杂相比替代 Al 掺杂更能形成稳定的结构, 这与计算平均形成能的结论一致.

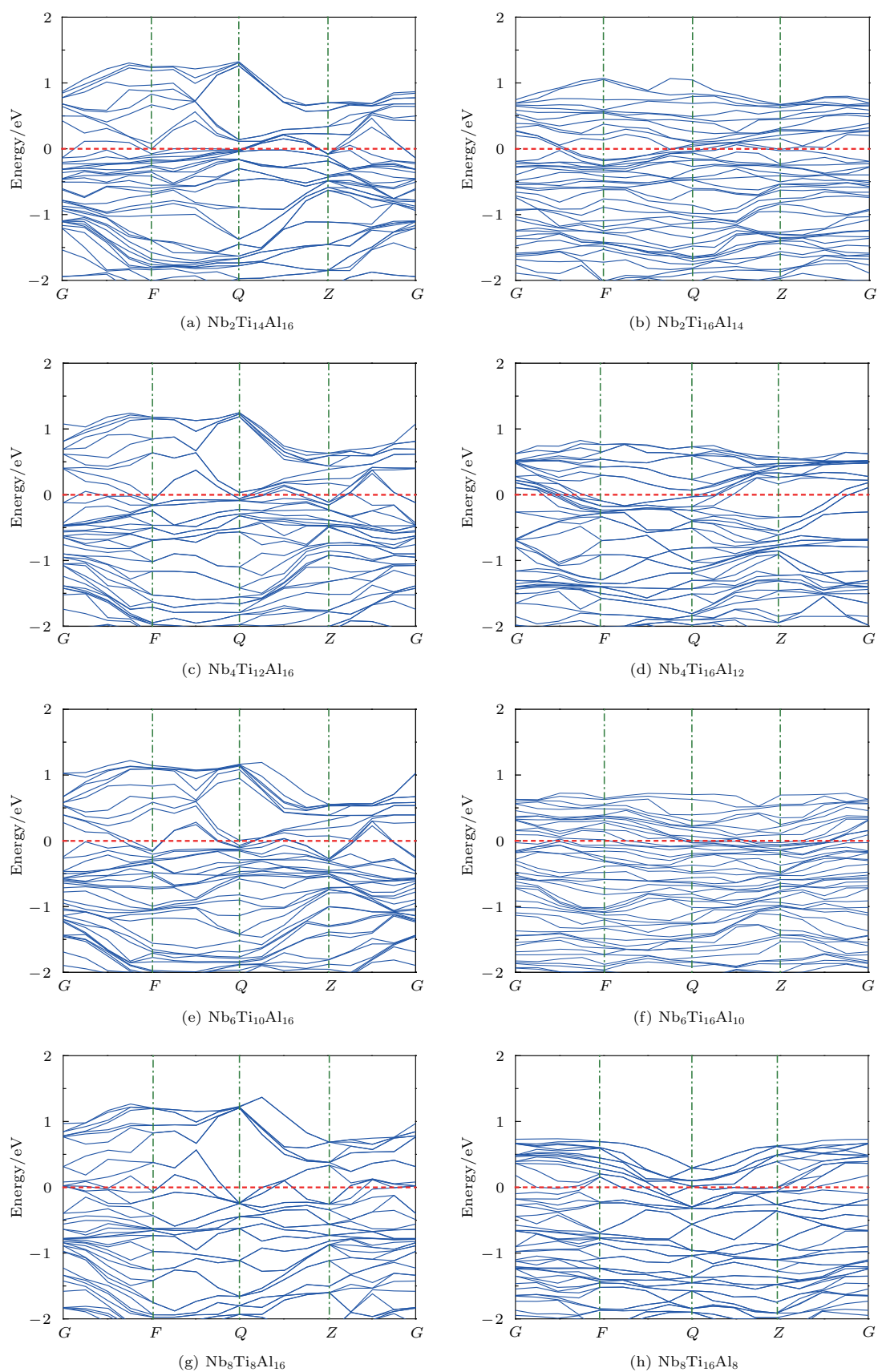


图2 Nb 掺杂  $\gamma$ -TiAl 体系的能带结构

Fig. 2. The band structures of Nb-doped  $\gamma$ -TiAl systems.

### 3.4.2 掺杂体系的电子态密度

掺杂体系的总态密度如图3所示, 其中图3(a)为Nb替代Ti掺杂体系的总电子态密度, 图3(b)为Nb替代Al掺杂体系的总电子态密度. 从图3可知, 各体系在费米能级处的电子态密度均远大于零, 这表明它们具有明显的电子导电性<sup>[34]</sup>, 属于金属导电材料. 同时图3也显示: 对于Nb替代Ti掺杂的体系, 随着掺杂浓度的升高, 费米能级处的电子态

密度降低, 能带宽度几乎保持不变; 对于Nb替代Al掺杂的体系, 随着掺杂浓度的升高, 费米能级处的电子态密度升高, 能带宽度变窄.

为了更好地对两种掺杂方法做对比, 这里给出了两类掺杂体系在同一浓度时的总电子态密度, 如图4所示. 同一掺杂浓度的两类体系费米能级处的电子态密度, Nb替代Al掺杂的体系总比替代Ti掺杂的体系大, 且随着掺杂浓度的升高, 两者之间的

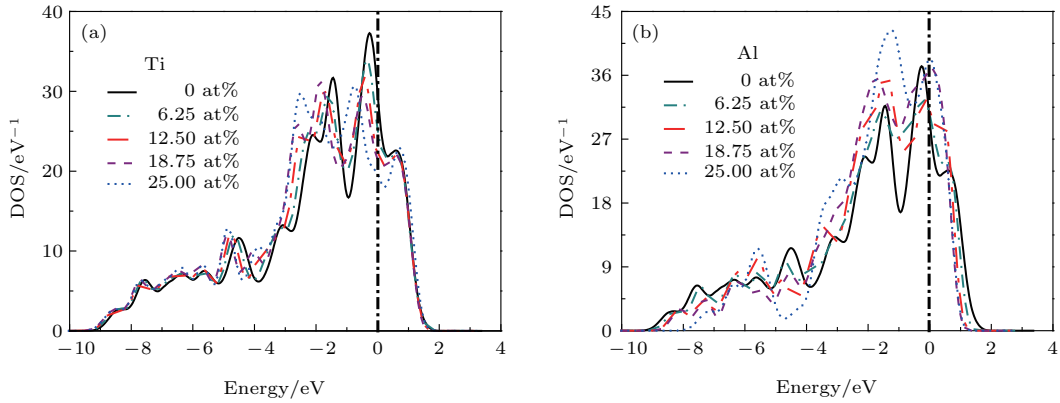


图3 (网刊彩色) Nb掺杂 $\gamma$ -TiAl体系在费米能级附近的总电子态密度

Fig. 3. (color online) The total density of states of Nb-doped  $\gamma$ -TiAl systems near Fermi energy.

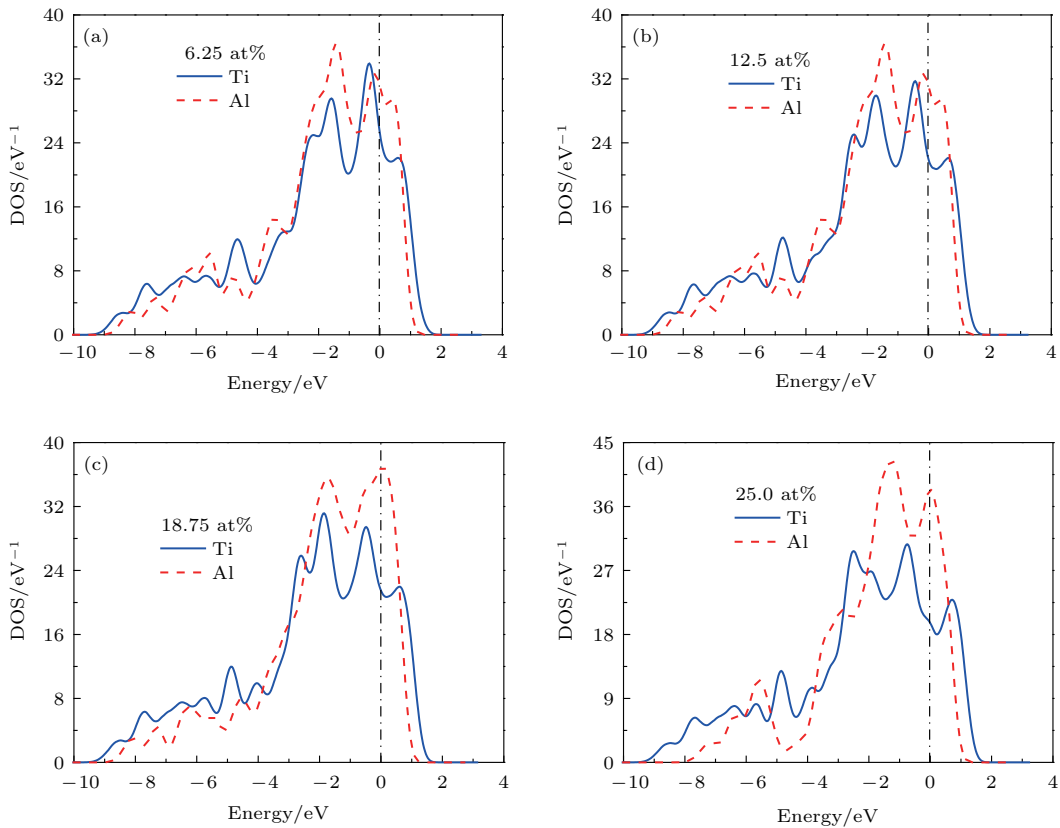


图4 (网刊彩色) 相同浓度Nb掺杂 $\gamma$ -TiAl体系的总电子态密度

Fig. 4. (color online) The total density of states of Nb-doped  $\gamma$ -TiAl systems at same concentrations.

差值越来越大. 由于费米能级处的电子态密度越小, 结构越稳定<sup>[26,27]</sup>. 从以上所述可知, Nb 替代 Ti 掺杂相比替代 Al 掺杂形成的结构更稳定, 这与前面计算所得结论一致. 我们知道费米面附近的电子态密度升高, 有利于抑制合金的脆性, 改善其延性<sup>[26,27]</sup>, 因此 Nb 替代 Al 掺杂能更好地提高  $\gamma$ -TiAl 的延性, 这与前面弹性性质计算所得的结论一致.

为了深入了解掺杂体系的电子性质和电子分布对其弹性性质的影响, 本文也计算了各掺杂体系原子的 PDOS, 见图 5. 图 5(a) 表明纯  $\gamma$ -TiAl 费米能级上 Ti 的 3d 电子占据主导地位, Ti 的 3p, 4s 电子和 Al 的 3p 电子有少量贡献, 在费米能级以下 Ti 的 3p 轨道电子和 Al 的 3p, 3s 轨道电子杂化形成较强的共价键. 图 5(b) 表明, Nb 替代 Ti 掺杂后, 新加入的 Nb 原子补充了 Ti 原子减少所引起的费米能级处态密度的减少, Ti 原子的 3d 轨道电子的态密度主峰向低能级稍有移动, 峰强度减弱, 峰变宽, 说明 Ti 原子对 3d 轨道电子束缚变弱, 离域性增加, Ti 原子的 3d 轨道电子与 Al 的 3p, 3s 轨道电子的相互作用变弱, 两者之间的共价键减弱, 金属键增强. Al 原子的态密度变化不大, 不过在费米能级以下 Nb 的 4d 电子与 Al 的 3p 电子杂化形成部分共价键, 新形成的共价键中由于 Nb 原子的 d 电子占据的宽度较 Ti 原子宽, 键强相比原来的 Ti—Al 共价键弱. 随着掺杂浓度的升高(图 5(b), 5(d), 5(f), 5(h)), Nb 原子的 d 轨道电子在费米能级处的态密度贡献变大. 另一方面, 在费米能级以下占据宽度大的 Nb 原子的 s, p, d 电子与 Ti 的 s, p, d 电子以及 Al 的 s, p 电子杂化形成比纯  $\gamma$ -TiAl 体系的 Ti—Al 共价键更弱的新共价键, 因此共价键减弱, 金属键增强, 这有利于改善材料的延性. 对于 Nb 替代 Al 掺杂(图 5(c), 5(e), 5(g), 5(i)), Ti 原子在费米能级处的态密度几乎保持不变, Al 原子的稍有减少, Nb 原子的添入增加了费米能级处的态密度, 且随着掺杂浓度的升高费米能级处的态密度增大, 金属键增强. 在费米能级以下时, Nb 占据能带较宽的 d 轨道电子与邻近的 Ti, Al 原子的电子杂化, 形成取代 Ti—Al 共价键的新共价键, 键能较弱, 金属键则增强, 随着掺杂浓度的增加, 上述相互作用进一步增加, 体系的延展性进一步提高. 因此与 Nb 替代

Ti 掺杂相比, Nb 替代 Al 掺杂能更好地改善材料的延性.

图 6 给出了 Nb, Ti 和 Al 原子的态密度随掺杂浓度的变化, 其中图 6(a)—6(f) 显示了 Nb 原子的 s, p, d 轨道电子的态密度随掺杂浓度的变化, 可以看出随着掺杂浓度的升高, Nb 原子的 s, p 轨道电子态密度的峰位向低能级移动, 峰强度增大, 峰变宽, 而 Nb 原子的 d 轨道电子态密度的主峰向低能区稍有移动, Nb 替代 Al 掺杂相比替代 Ti 掺杂峰强度大且更集中于费米能级处. 图 6(g)—6(l) 显示了 Ti 原子的 s, p, d 轨道电子的态密度随掺杂浓度的变化, 可见对于 Nb 替代 Ti 掺杂的体系, 随着掺杂浓度的提高, Ti 原子的 s, p 轨道电子态密度的峰位向低能级移动, 峰强度减小, 峰宽基本保持不变, 而 Nb 替代 Al 掺杂的体系, Ti 原子的 s, p 轨道电子态密度的峰位也向低能级移动, 峰强度和峰宽基本保持不变. 对于 Ti 原子的 d 轨道电子, Nb 替代 Ti 掺杂体系的主峰向低能级移动, Nb 替代 Al 体系的主峰向费米能级靠近. 图 6(m)—6(p) 给出了 Al 的 s, p 轨道电子的态密度随掺杂浓度的变化, 表明 Nb 替代 Ti 掺杂对 Al 的 s, p 轨道电子的态密度影响不大, 而 Nb 替代 Al 掺杂体系, Al 的 s, p 轨道电子的态密度主峰向低能级移动, 峰强变化不确定. 以上所述表明, Nb 替代 Ti 掺杂使得 Ti 原子的电子离域性增强, 其与 Al 原子的相互作用减弱, 而 Nb 替代 Al 掺杂使得 Ti 原子的 d 轨道电子在费米能级附近的局域性增加, 金属键增强, 即 Nb 替位掺杂可以改善  $\gamma$ -TiAl 金属间化合物的延性, 替代 Al 掺杂效果更好.

表 4 给出了各体系原子的电荷布居、键布居数以及键长. 可以发现所有的掺杂体系, Nb 和 Al 原子得电子, Ti 原子失电子. Nb 替代 Ti 掺杂的体系, 随着掺杂浓度的升高, Nb—Al 键的布居数升高, 键长稍有增加, 而 Nb 原子与邻近 Ti 原子间形成反键, 且键的布居数升高. 这表明两者间的共价结合随着掺杂浓度的升高而减弱, 有利于改善材料的延性. Nb 替代 Al 掺杂的体系, 随着掺杂浓度的升高, Nb—Ti 键的布居数在 0 附近波动, Nb—Al 键的布居数减小键长先增加再减小, 这意味着 Nb 与邻近的 Ti 原子形成离子键, 与邻近 Al 原子的共价结合变弱, 可以改善材料的延性.



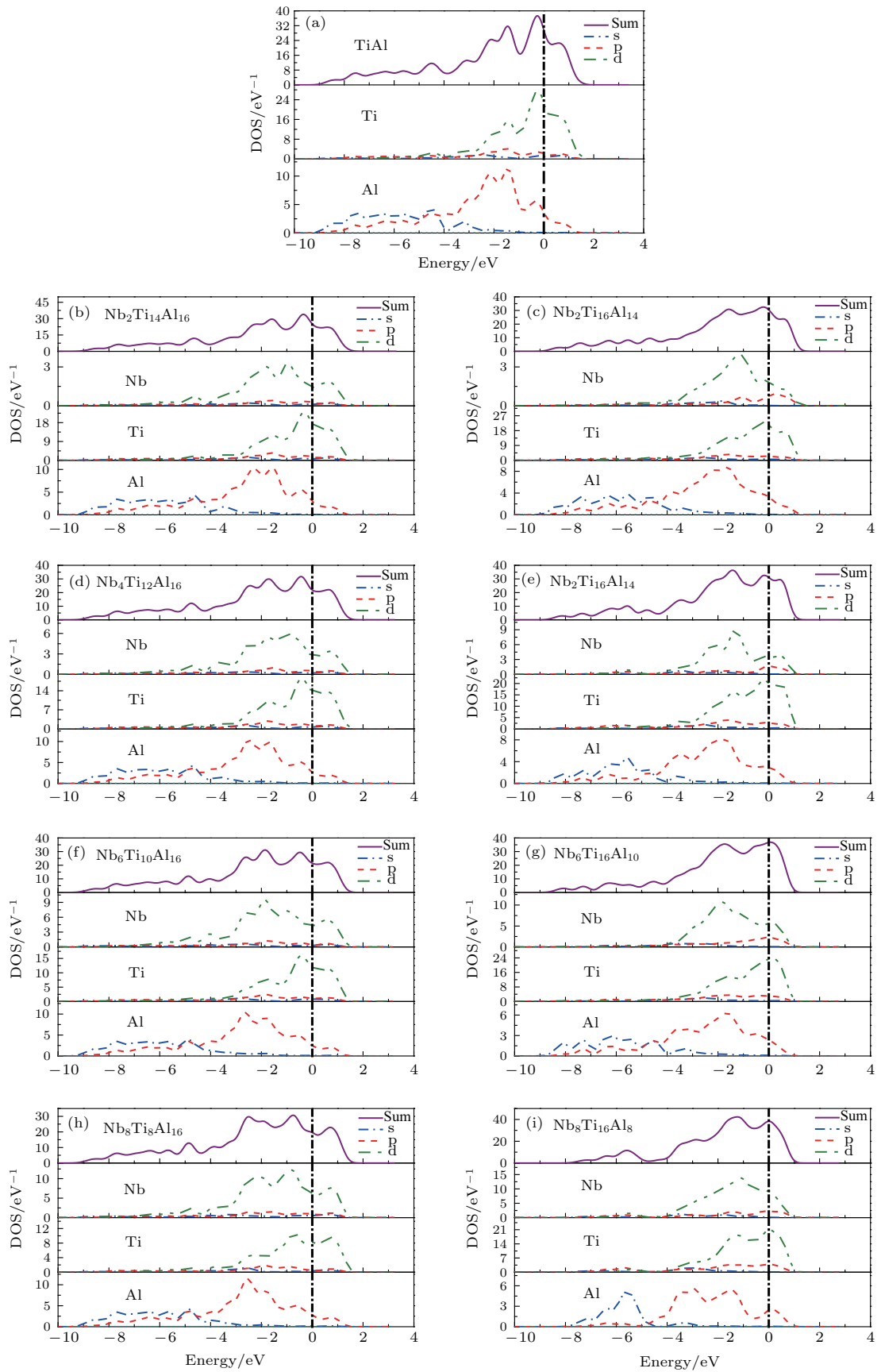
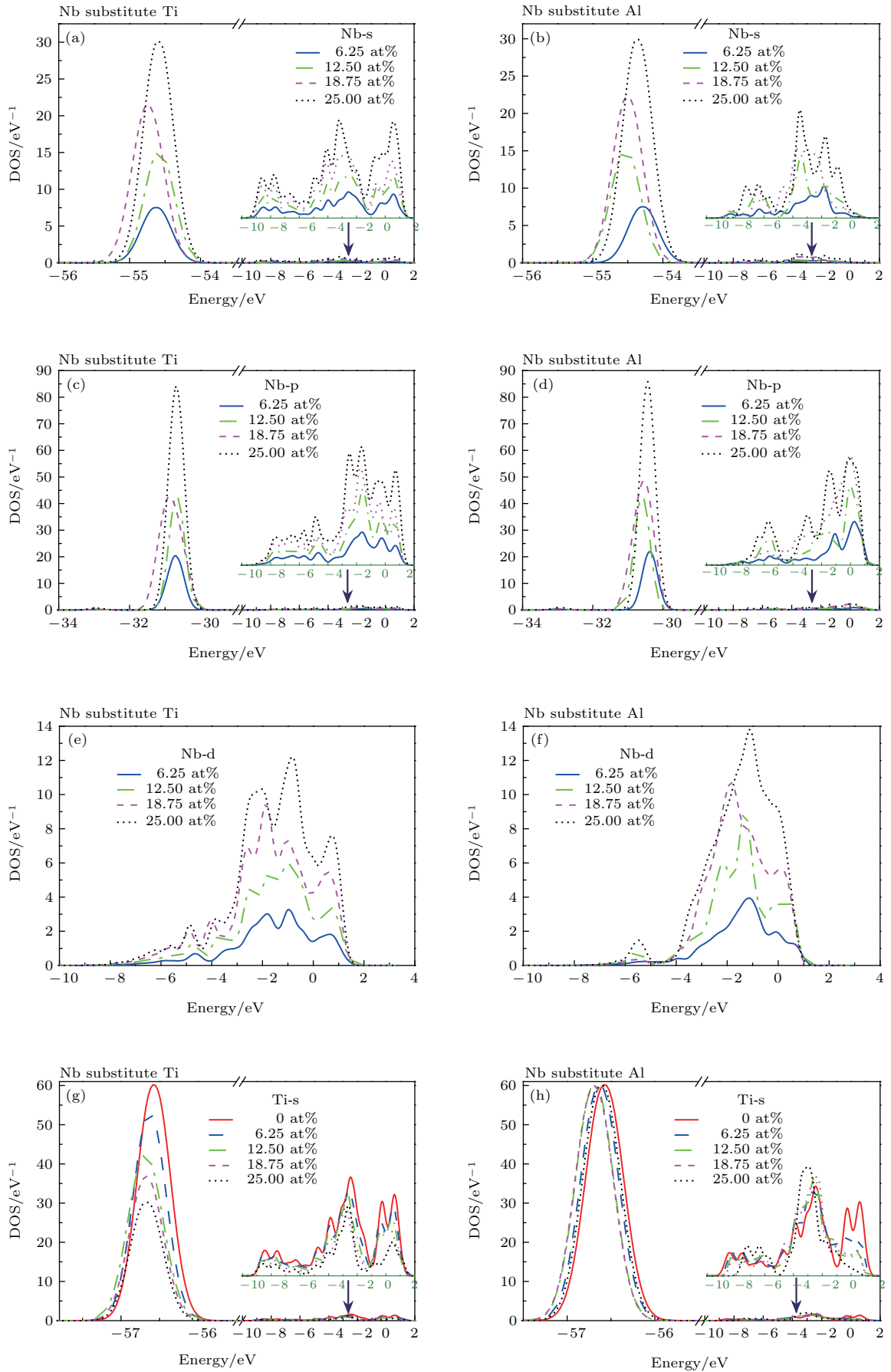


图5 (网刊彩色) 纯 $\gamma$ -TiAl和Nb掺杂 $\gamma$ -TiAl体系的PDOS

Fig. 5. (color online) The partial density of states of pure and Nb-doped  $\gamma$ -TiAl systems.



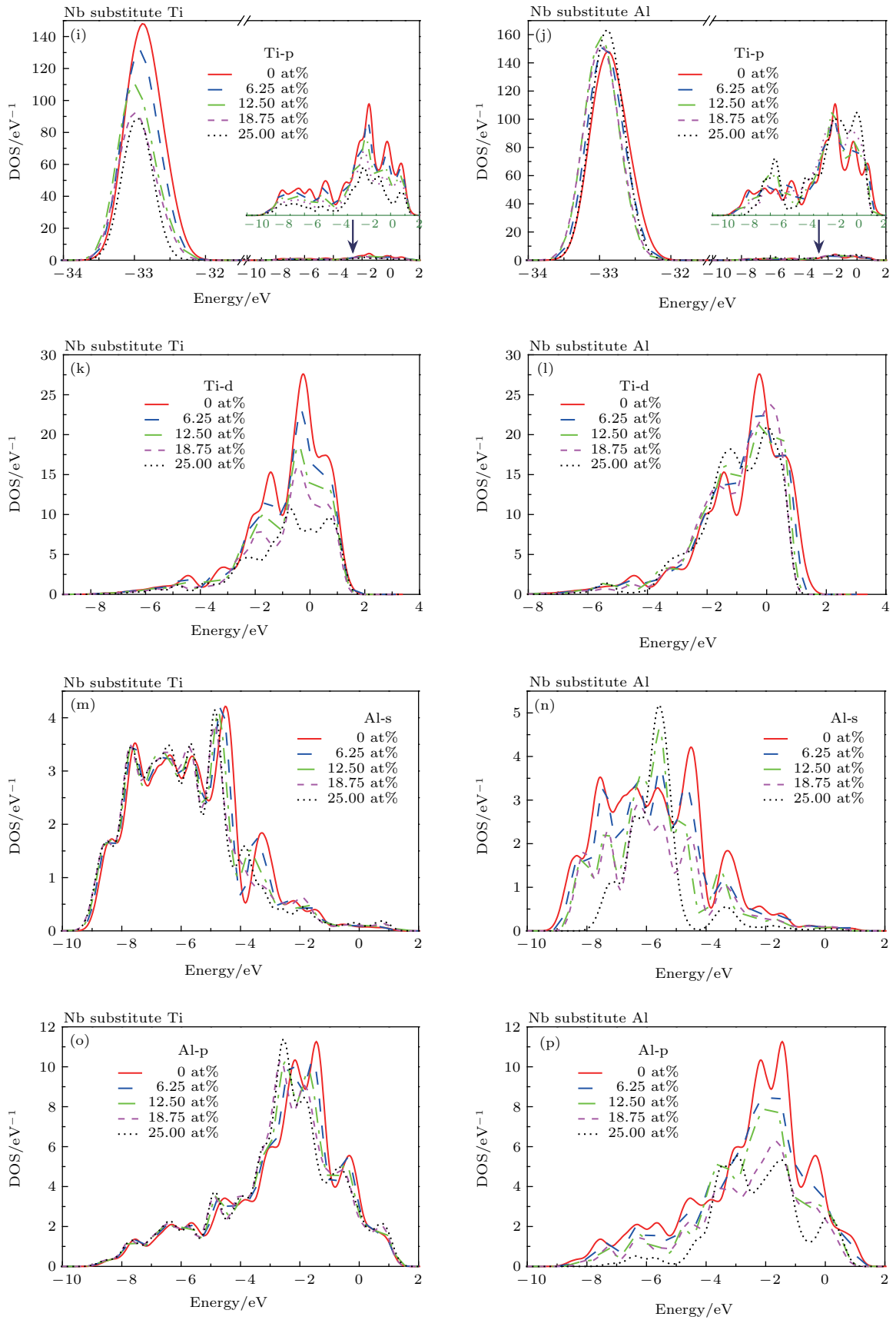


图6 (网刊彩色) Nb掺杂前后不同掺杂体系的Nb, Ti和Al原子中s, p和d电子的PDOS

Fig. 6. (color online) The partial density of states of s, p and d electrons of Nb, Ti and Al atoms in different systems with and without Nb doping.

表4 纯 $\gamma$ -TiAl和Nb掺杂体系的原子电荷与布居数  
Table 4. Charge and population of pure and Nb-doped  $\gamma$ -TiAl systems.

结构	原子	电荷布居	键类型	键布居	键长/Å
Ti <sub>16</sub> Al <sub>16</sub>	Ti	0.11	Ti—Al	0.21	2.85
	Al	-0.11			
Nb <sub>2</sub> Ti <sub>14</sub> Al <sub>16</sub>	Nb	-0.29			
	Ti	0.16	Nb—Ti	-0.03	2.83
	Al	-0.06	Nb—Al	0.21	2.87
Nb <sub>4</sub> Ti <sub>12</sub> Al <sub>16</sub>	Nb	-0.29			
	Ti	0.30	Nb—Ti	-0.07	2.83
	Al	-0.06	Nb—Al	0.22	2.88
Nb <sub>6</sub> Ti <sub>10</sub> Al <sub>16</sub>	Nb	-0.19			
	Ti	0.32	Nb—Ti	-0.10	2.82
	Al	-0.04	Nb—Al	0.23	2.89
Nb <sub>8</sub> Ti <sub>8</sub> Al <sub>16</sub>	Nb	-0.28			
	Ti	0.30	Nb—Ti	-0.10	2.82
	Al	-0.01	Nb—Al	0.20	2.88
Nb <sub>2</sub> Ti <sub>16</sub> Al <sub>14</sub>	Nb	-0.28			
	Ti	0.12	Nb—Ti	0	2.82
	Al	-0.09	Nb—Al	0.31	2.88
Nb <sub>4</sub> Ti <sub>16</sub> Al <sub>12</sub>	Nb	-0.38			
	Ti	0.20	Nb—Ti	-0.02	2.80
	Al	-0.06	Nb—Al	0.26	2.95
Nb <sub>6</sub> Ti <sub>16</sub> Al <sub>10</sub>	Nb	-0.32			
	Ti	0.21	Nb—Ti	0.02	2.70
	Al	-0.08	Nb—Al	0.31	2.79
Nb <sub>8</sub> Ti <sub>16</sub> Al <sub>8</sub>	Nb	-0.33			
	Ti	0.19	Nb—Ti	0.01	2.85
	Al	-0.04	Nb—Al	0.23	2.96

## 4 结 论

运用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了Nb掺杂 $\gamma$ -TiAl金属间化合物的电子结构与力学性能。得出结论如下: 1) Nb的掺入通常会改变体系的结构对称性从而使掺杂体系的空间点群发生变化, 计算结果显示除了Nb<sub>6</sub>Ti<sub>10</sub>Al<sub>16</sub>, Nb<sub>2</sub>Ti<sub>16</sub>Al<sub>14</sub>和Nb<sub>6</sub>Ti<sub>16</sub>Al<sub>10</sub>Nb三种掺杂体系的空间点群发生变化之外, 其他掺杂体系的空间点群保持不

变; 2) 计算所用8种掺杂体系的形成能随着掺杂浓度的增加而提高, 而且Nb更容易占据Ti的位置形成稳定的结构, 这一点从原子半径的尺度比较也可以得到相同的结论; 3) Nb掺杂削弱了Ti与Al之间的共价结合, 增强了他们之间的金属结合, 各掺杂体系均具有金属导电性, 这有利于改善 $\gamma$ -TiAl金属间化合物的室温脆性; 4) Nb替代Al掺杂体系有利于抑制合金的脆性、改善其延展性, 而Nb替代Ti掺杂体系能更好的提高材料的断裂强度, 相比于纯 $\gamma$ -TiAl体系, Nb掺杂 $\gamma$ -TiAl合金体系的断裂强度及其延展性都有所提升。

## 参考文献

- [1] Rananujan R V 2000 *Int. Mater. Rev.* **45** 217
- [2] Chen Y Y, Kong F T, Han J C, Chen Z Y, Tian J 2005 *Intermetallics* **13** 263
- [3] Wolf W, Podlucky R, Rogl P, Erschbaumer H 1996 *Intermetallics* **4** 201
- [4] Jones C, Farkas C 1996 *Comp. Mater. Sci.* **6** 231
- [5] Song Y, Yang R, Li D, Hu Z Q, Guo Z X 2000 *Intermetallics* **8** 563
- [6] Song Y, Guo Z X, Yang R 2002 *J. L. Met.* **2** 115
- [7] Hao Y L, Yang R, Song Y, Cui Y Y, Li D, Niinomi M 2004 *Intermetallics* **12** 951
- [8] Chao J 2008 *Acta Mater.* **56** 6224
- [9] Tang P Y, Tang B Y, Su X P 2011 *Comp. Mater. Sci.* **50** 1467
- [10] Wang L, Shang J X, Wang F H, Zhang Y 2013 *Appl. Surf. Sci.* **276** 198
- [11] Chang Y T, Sun Q L, Long Y, Wang M W 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 127501
- [12] Xu N N, Li G P, Lin Q L, Liu H, Bao L M 2016 *Chin. Phys. B* **25** 116103
- [13] Pan F C, Chen Z P, Lin X L, Zheng F, Wang X M, Chen H M 2016 *Chin. Phys. B* **25** 096108
- [14] Dang H L, Wang C Y, Yu T 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2838 (in Chinese) [党宏丽, 王崇愚, 于涛 2007 物理学报 **56** 2838]
- [15] Wang Y P, Wang Y P, Shi L B 2015 *Chin. Phys. Lett.* **32** 016102
- [16] Guan L, Tan F X, Jia G Q, Shen G M, Liu B T, Li X 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 087501
- [17] Li H, Wang S Q, Ye H Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** S224 (in Chinese) [李虹, 王绍青, 叶恒强 2009 物理学报 **58** S224]
- [18] Wu X X, Wang Q E, Wang F H, Zhou Y S 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7278 (in Chinese) [吴小霞, 王乾恩, 王福合, 周云松 2010 物理学报 **59** 7278]
- [19] 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]



- [20] Song Y, Xing F J, Dai J H, Yang R 2014 *Intermetallics* **49** 1
- [21] Wang B D, Dai J H, Wu X, Song Y, Yang R 2015 *Intermetallics* **60** 58
- [22] Karre R, Niranjana M K, Dey S R 2015 *Mater. Sci. Eng. C* **50** 52
- [23] Zhang S Z, Cui H, Li M M, Yu H, Vitos L, Yang R, Hu Q M 2016 *Mater. Design.* **110** 80
- [24] Li Z Z, Wei Y, Zhou H B, Lu G H 2016 *Eur. Phys. J. B* **89** 280
- [25] Hu H, Wu X Z, Wang R, Li W G, Liu Q 2016 *J. Alloy. Compd.* **658** 689
- [26] Wang H Y, Hu Q K, Yang W P, Li X S 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 077101 (in Chinese) [王海燕, 胡前库, 杨文明, 李旭升 2016 物理学报 **65** 077101]
- [27] Song Q G, Qin G S, Yang B B, Jiang Q J, Hu X L 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 046102 (in Chinese) [宋庆功, 秦国顺, 杨宝宝, 将清杰, 胡雪兰 2016 物理学报 **65** 046102]
- [28] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [29] Kawabata T, Tamura T, Izumi O 1993 *Metal. Trans. A* **24** 141
- [30] Nye J F 1985 *Physical Properties of Crystal Their Representation by Tensors and Matrices* (Oxford: Oxford University Press) pp140–141
- [31] Hill R 1952 *Proc. Phys. Soc.* **65** 349
- [32] Pugh S F 1954 *Philos. Mag.* **45** 823
- [33] Gao F M 2017 *Sci. Rep.* **7** 40276
- [34] Lin X L, Chen Z P, Pan F C, Chen H M 2016 *J. Ningxia University (Natural Science Edition)* **37** 332 (in Chinese) [林雪玲, 陈治鹏, 潘凤春, 陈焕铭 2016 宁夏大学学报 (自然科学版) **37** 332]

# Electronic structure and mechanical properties of Nb-doped $\gamma$ -TiAl intermetallic compound\*

Chen Zhi-Peng Ma Ya-Nan Lin Xue-Ling Pan Feng-Chun Xi Li-Ying Ma Zhi  
Zheng Fu Wang Yan-Qing Chen Huan-Ming<sup>†</sup>

(School of Physics and Electronic-Electrical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

( Received 8 May 2017; revised manuscript received 13 July 2017 )

## Abstract

This investigation aims at an Nb-doped  $\gamma$ -TiAl intermetallic compound system in which part of Ti or Al atoms are substituted by Nb atoms. The structural parameters, the energy band structures, the electronic densities of states and the elastic constants of Nb-doped  $\gamma$ -TiAl intermetallic compound are calculated and studied by using the first-principles method based on the density functional theory and other physical theory. The first-principle calculations presented here are based on electronic density-functional theory framework. The ultrasoft pseudopotentials and a plane-wave basis set with a cut-off energy of 320 eV are used. The generalized gradient approximation refined by Perdew and Zunger is employed for determining the exchange-correlation energy. Brillouin zone is set to be within  $3 \times 3 \times 3$   $k$  point mesh generated by the Monkhorst-Pack scheme. The self-consistent convergence of total energy is at  $1.0 \times 10^{-6}$  eV/atom. In view of geometry optimization, it is shown that doping with Nb can change the structural symmetry of the  $\gamma$ -TiAl intermetallic compound. The calculated formation energies indicate that the formation energy of the system in which Ti atom is replaced by Nb atom is smaller than that of Al atom replaced by Nb atom. Accordingly, they tend to substitute Ti atom when Nb atoms are introduced into the  $\gamma$ -TiAl system. The calculated band structures of Nb-doped  $\gamma$ -TiAl system show that they all have metallic conductivities, which implies that the brittleness of  $\gamma$ -TiAl intermetallic compound could be tailored by Nb-doping. The partial densities of states of the Nb-doped and pure  $\gamma$ -TiAl systems indicate that the intensity of covalent bond between Ti atom and Nb atom is weaker than covalent bond between Ti atom and Al atom while the Ti atoms are replaced by Nb atoms in the  $\gamma$ -TiAl system. What is more, the density of states near Fermi energy increases after Al atoms has been replaced by Nb atoms in the  $\gamma$ -TiAl system. This is an important factor for improving the ductility of  $\gamma$ -TiAl intermetallic compound. The calculated elastic constants, bulk modulus and shear modulus of Nb-doped  $\gamma$ -TiAl systems indicate that the ductility and the fracture strength of Nb-doped  $\gamma$ -TiAl system are both better than those of pure  $\gamma$ -TiAl system, especially in the system where part of Al atoms are replaced by Nb atoms. The plastic deformation capacity of Nb-doped  $\gamma$ -TiAl system is thus improved comparatively.

**Keywords:** Nb-doping, TiAl intermetallic compound, electronic structures, mechanical properties

**PACS:** 61.72.-y, 71.20.Lp, 71.20.-b, 62.20.-x

**DOI:** 10.7498/aps.66.196101

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11662014, 11764032) and the Major Innovation Projects for Building First-class Universities in China's Western Region (Grant No. ZKZD2017006).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [bschm@163.com](mailto:bschm@163.com)