

α -铁中位移级联过程中缺陷的生成和 He-空位复合物的形成*

杨 莉¹⁾²⁾ 祖小涛^{1)†} 肖海燕¹⁾ 杨树政²⁾ 刘柯钊³⁾ Fei Gao⁴⁾

¹⁾ 电子科技大学应用物理系, 成都 610054)

²⁾ 西华师范大学物理与电子信息学院, 南充 637002)

³⁾ 中国工程物理研究院四川材料与工艺研究所, 绵阳 621700)

⁴⁾ Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA 99352)

(2005 年 2 月 28 日收到, 2005 年 3 月 25 日收到修改稿)

运用分子动力学方法研究了不同 He 浓度和不同级联能下含 He 的 α -Fe 低温时的位移级联过程. 模拟的主要撞击原子 (PKA) 的能量 (E_p) 即级联能) 从 500eV 变化到 5keV, 辐照温度为 100K, He 的浓度从 1% 变化到 5%. 比较了不同 He 浓度下的 Fe-He 混合物和纯 α -Fe 的位移级联过程, 发现在含有 He 的 α -Fe 中总的 Fe 和 He 的 Frenkel 对与纯的 α -Fe 的 Frenkel 对的数目相当. 当 He 的浓度较低时, 含有 He 的 α -Fe 中的 Frenkel 对比 α -Fe 的要低. 随 He 的浓度增加, 有 He 的 α -Fe 中的 Frenkel 对比 α -Fe 中的高, 这主要与 He 在金属中的性质有关. 本研究证明了位移级联过程可以直接导致 He 泡的成核. 对不同级联能和不同 He 浓度下 Fe 的位移级联过程的模拟, 发现在同样的级联能下, 随着 He 浓度的增加, He 成团的几率增大. 在同样的 He 浓度下, 随着级联能的增加, He 成团的几率也同样增加, 并分析了级联下 He 泡的形成机制.

关键词: Fe, 位移级联, He-空位复合物, 分子动力学

PACC: 7115Q, 6170, 6155F, 3640B

1. 引 言

在聚变或裂变反应堆中, 由于中子辐照产生的 (n, α) 核反应或贮氙材料中氙衰变会产生大量的氦. 氦基本上不溶于材料基体, 因此积累的氦将聚集、沉淀, 形成氦-空位 (He-V) 复合物, 甚至形成氦泡. 在较高温度下, 氦泡易于在晶界、相界及位错处聚集长大, 导致反应堆材料出现空洞肿胀, 从而使材料发生脆化或表面出现泡状, 变得粗糙, 使得材料的宏观性能下降. 因此, 氦在材料中的产生和演变受到了很大的关注^[1,2].

早在 20 世纪 60 年代中期就开始了材料中氦的研究. 到现在为止, 有很多不同的实验手段和理论方法对它进行了较详细地研究, 涉及的材料有 Ni, Cu, Al, Mo, Nb, V 和各种类型的不锈钢等, 实验手段

有正电子湮没谱 (PAS) 方法^[3]、热解吸光谱测定法 (TDS)^[4]、透射电子显微镜 (TEM)^[4] 和离子束微细加工 (IBM)^[5] 等. 其中理论研究方面有分子动力学 (MD)^[1]、分子静力学 (MS)^[6] 和动力学 Monte-Carlo (KMC)^[1,7-9] 等方法, 研究了 Fe 中 He-V 复合物的各种能量, 分析了 Fe-Fe, Fe-He 和 He-He 的相互作用, 以及 He 间隙原子和 He-V 复合物的热稳定性和迁移情况. 分子动力学方法是一种计算机模拟方法, 近几年, 用它研究辐照损伤, 主要分析缺陷的产生, 缺陷形成机制以及缺陷团的形成^[10-13]. 本文应用分子动力学方法模拟了在低温下不同级联能和不同氦浓度下 Fe 的位移级联过程, 分析了在不同的级联能和不同氦浓度下缺陷的形成, 以及级联中 He-空位团的形成机制, 与纯 Fe 中的缺陷的产生情况进行了比较, 分析了随着级联能和氦浓度的变化, He-V 复合物的形成情况.

* 国家自然科学基金 (批准号: 10376006) 和新世纪优秀人才支持计划资助.

† 通讯联系人. E-mail: xtzu@uestc.edu.cn

2. 相互作用势和模拟方法

本文采用了 Finnis-Sinclair 势函数描述 Fe 与 Fe 之间的相互作用,此势被广泛地应用于铁中的位移级联的研究^[10,41].对于 Fe-He 之间的相互作用,本文采用了 Wilson 的势函数^[14].该势是基于从头计算的结果拟合而成.然而对于 He-He 之间的相互作用,本文采用了 Beck 的对势^[15].对于位移级联的模拟,为了正确描述高能的相互作用,将 Beck 的势函数进行了进一步修正,修正后的势函数光滑地与 Ziegler-Biersack-Littmark^[16]进行了连接.为了保证模拟的正确性,首先对本文使用的 Fe-Fe、Fe-He 和 He-He 相互作用势进行详细地验证,并与实验值进行比较.用该相互作用势计算得到理想的体心立方 Fe 晶体 (bcc) 和面心立方 He 晶体 (fcc) 的聚合能分别为 -4.316 和 -0.00568 eV/原子, Fe (bcc) 中空位形成能和自间隙原子形成能分别为 1.704 eV 和 4.878 eV,前者与实验值 1.5 eV^[17] 符合较好; Fe (bcc) 中间隙 He 原子和替位 He 的形成能分别为 5.249 eV 和 3.24 eV,前者与实验值 5.36 eV^[2] 符合较好.

分子动力学方法被应用于位移级联过程以及缺陷的产生的模拟.所用的程序 (MOLDY) 采用了连接胞方法来处理原子之间的相互作用,为了避免表面效应的影响,本文采用了周期性边界条件和常体积方法.为了更接近实际情况,我们把不同浓度的 He 随机替代 Fe (bcc) 中的 Fe. 所模拟晶体的尺寸大小参考了模拟 α -Fe 的情况^[10].例如,128000 个原子用于模拟 5 keV 位移级联过程,其中晶体大小为 $40a_0 \times 40a_0 \times 40a_0$,其中 a_0 为 Fe 的晶格常数.为了避免沟道效应,PKA 的方向都选高指数方向 135°.为了保证级联发生在模拟的箱体中,主要撞击原子的位置要根据级联能的大小进行调整.所有的位移级联事件,晶体温度都选为 100 K. 所模拟的 PKA 能量从 500 eV 变化到 5 keV. 首先建立一个平衡状态下的晶体,这通常需要约 10 ps 的时间.然后赋予一个 Fe 原子一定动能 E_p ,级联过程便开始了.根据级联能的大小,模拟的级联过程在 10 — 15 ps,因为对于一般金属和合金的级联过程, 5 — 10 ps 后缺陷的数目和尺寸都趋于稳定^[10],由于我们模拟的 Fe 中有 He, He 的迁移激活能很低,不容易趋于稳定,所以模拟的时间增加了,为 11 — 20 ps. 为了让模拟结果接近真实情况,每种 He 浓度和 PKA 能量下模拟了 10 个位移级

联事件,对模拟结果进行统计平均.

3. 缺陷的产生、分布和氦空位复合物的形成

为了研究带有一定能量的 He 对 Fe 性质的影响,我们模拟了不同 He 浓度下的 Fe-He 混合物和纯 α -Fe 中的位移级联过程.判断粒子发生离位的标准是粒子从它的理想晶格位置移动了至少 $0.26a_0$ (a_0 为晶格常数).对于该值的选取依据有两方面,一方面是不能太小,否则会导致由于热振动而出现假的点缺陷,另一方面是不能太大,否则会导致有的点缺陷判断不出来,从而使得级联过程中总的间隙原子的数目和总的空位的数目不相等.在纯 α -Fe 中,粒子发生离位的标准一般选取为 $0.3a_0$,现在粒子发生离位的标准小于在纯 α -Fe 中的标准,这主要是 He 和 Fe 可以形成哑铃状的构形,它们之间的距离比 Fe 的哑铃状缺陷之间的距离要小.

本文中,我们着重分析在位移级联事件后的缺陷产生、分布以及氦-空位复合物的形成.有关不同浓度氦下 Fe 位移级联的动力学过程将作另外的报道.

图 1 给出了 100 K 温度下, E_p 为 5 keV 时有 1% 、 2% 和 3% He 的 Fe 级联过程中趋于稳定时缺陷的分布,以及纯 Fe 在同样的温度和 E_p 下趋于稳定时的缺陷分布.从图中可以看出,模拟的纯 Fe 晶体的区域中心为空位,间隙粒子分布在空位区域的周围,但含有 He 的 Fe 中的缺陷分布情况则不同,此时区域中心不仅仅是空位,还有空位和 He 形成的复合物.这是因为 He 易与空位结合,形成 $He_n V_m$ ($m > n$) (即少数 He 与多个空位) 复合物.从图中还可以看出,随着 He 浓度的增加,点缺陷的数目增加.现在的模拟首次证明了 He-V 复合物可以在位移级联过程中直接形成,后面我们将详细讨论 He-V 复合物的形成情况.

图 2 给出了 Frenkel 缺陷对的数目随级联能 E_p 的变化.由图 2 可以看出,它们总的 Frenkel 对的数目相当,差别不大,当 He 的浓度为 1% 时,Fe 中的 Frenkel 对数目比纯 α -Fe^[18] 的要偏低,但随 He 的浓度增加,Fe 中的 Frenkel 对数目比纯 α -Fe 的要偏高,这主要与 He 在金属中的性质有关.在含 He 的 Fe 中,级联碰撞后形成的点缺陷中的 Fe 主要重新占据了 He 的位置,因而形成 Frenkel 对很少,总的 Frenkel 对主要由 He 贡献.当 He 的浓度较低时,形成的 He

点缺陷的数目也较低,这就导致 He 的浓度为 1% 时,含有 He 的 Fe 中总的 Frenkel 对数目比纯 α -Fe^[18] 的偏低;当 He 的浓度增加时,He 点缺陷的数目迅速增大,这就导致 He 的浓度大于 1% 时,含有

He 的 Fe 中总的 Frenkel 对数目比纯 α -Fe 的要偏高. 这与实验分析相符. 在辐照条件下,辐照产生的自间隙原子运动到氦原子所占据的空位,与空位复合,同时将氦原子发射到间隙位.

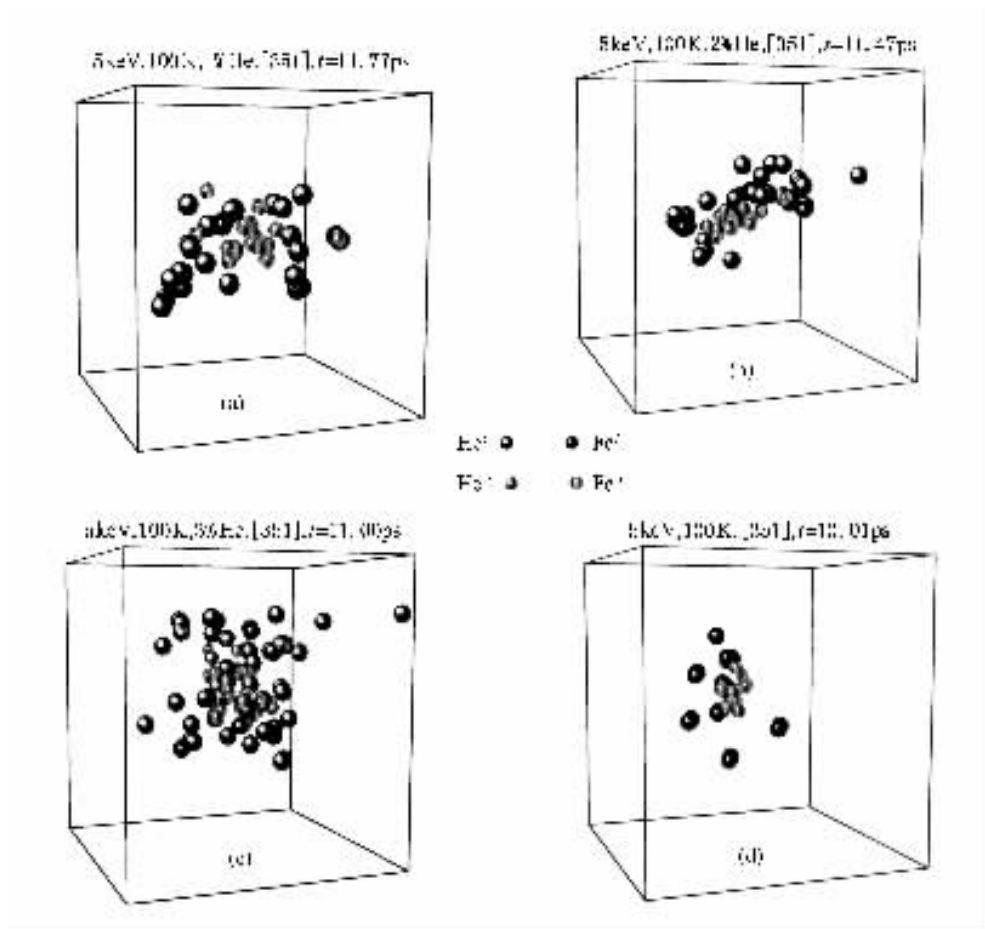


图 1 用分子动力学模拟的级联中,温度为 100K,PKA 能量为 5keV 时,分别含 1%He(a),2%He(b),3%He(c) 的 Fe 与纯 Fe(d) 的点缺陷分布图

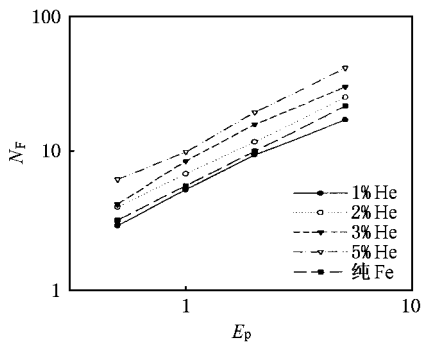


图 2 取对数后的 $N_F - E_p$ 的函数关系图

温度为 100K 时,不同级联能和不同 He 浓度下 Fe 的位移级联过程中发现了 He-V 复合缺陷. 级联中形成的替位氦原子也就是 HeV 复合缺陷,HeV 是

最简单的 He-V 复合缺陷,也是形成最多的 He-V 复合缺陷. 这从能量角度可以解释,Fe 中 He 原子和替位 He 的形成能分别为 5.249eV 和 3.244eV,前者比后者大 3.005eV,所以 He 点缺陷主要以替位氦原子(即 HeV)出现^[2,49].

位移级联中形成的一种重要的 He-V 复合缺陷—— $He_n V_m (m \leq n)$,主要出现在级联的周围区域. 当 He 的浓度为 1% 时, E_p 为 500eV 时没有形成 $He_n V_m (m \leq n)$,因为此时 He 的浓度很低,级联能也很低,形成 $He_n V_m (m \leq n)$ 的可能性很小. 而当 E_p 增加到 1keV 时,在少数级联过程中发现了三个 He 原子和一个空位形成的稳定 $He_3 V$ 复合物,以及不太稳定的两个 He 和一个空位的哑铃状 $He_2 V$ 复合物. 图 3 就是 Fe 中有 1%He 时, E_p 为 1keV 时,形成

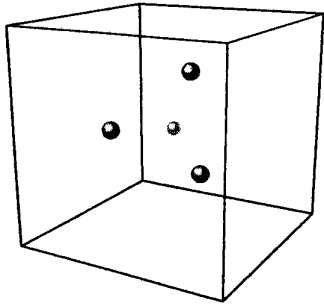


图 3 3 个 He 与 1 个空位形成的 He₃V 复合物

的三个 He 原子和一个空位的稳定 He₃V 复合物,三个氦原子形成三角形的顶点,三角形的中心是空位.哑铃状 He₂V 复合物不太稳定的原因可能跟两个 He 原子与空位的距离有关,如果空位与两个氦原子的距离越对称,则越稳定.当 E_p 增为 2keV 时,多数级联中都出现了 He_nV_m (m ≤ n),而且形成了一个 He、一个空位和一个 Fe 的哑铃状结构.当 E_p 继续增加为 5keV 时,He-V 复合物的结构越来越丰富,有两个 Fe、一个 He 和一个空位的复合物,也有两个 He、一个 Fe 和一个空位的复合物,这两种类型的复合物的稳定性也较差,因为 He 与空位的结合能较高,所以 He 易跳入空位里,形成替位 He 原子,从而导致这种结构消失.当 He 的浓度为 2% 时, E_p 为 500eV 时就形成了 He₂V 和 HeVFe,随着 E_p 增加, He_nV_m (m ≤ n) 出现的概率越来越大.图 4 只给出了 He₃V 和 He₂V 两种类型的 He_nV_m (m ≤ n) 复合物在每个级联中出现的平均个数随氦浓度和级联能的变化情况,但由此可以看出, He 的浓度越大,或者 E_p 越大,形成 He_nV_m (m ≤ n) 复合物的概率越大.

位移级联中形成的另一种重要的 He-V 复合缺陷——He_nV_m (m > n),主要出现在级联的中心区域.当 He 的浓度为 1% He 时, E_p 为 500eV 时, PKA 方向为 [- 135 度] 时出现了 HeV₄ 复合物,随着 E_p 增加到 5keV,有 HeV₂, HeV₃, HeV₄, He₂V₄ 和 He₂V₅ 出现. E_p 从 500eV 到 5keV,当 He 的浓度为 2% He 时,出现的最大 He_nV_m (m > n) 为 He₄V₉; 当 He 的浓度为 3% He 时,出现的最大 He_nV_m (m > n) 为 He₅V₁₅; 当 He 的浓度为 5% He 时,出现的最大 He_nV_m (m > n) 为 He₁₅V₂₃. 由此可见随着氦浓度的增加, He-V 复合物在不断增大.图 5 给出了 He_nV_m (m > n, m > 2) 复合物的平均个数随氦浓度和级联能的变化情况.由图 5 可以看出, He 的浓度越大,或者 E_p 越大,形成

He_nV_m (m > n) 复合物的概率越大.

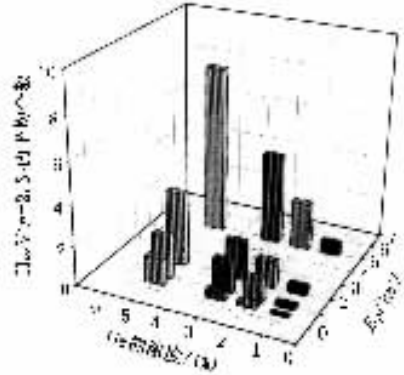


图 4 每个级联中 He-V (He₃V 和 He₂V) 复合物的平均个数随氦浓度和级联能的变化关系

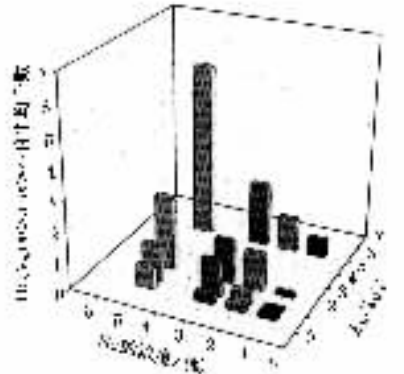


图 5 每个级联中 He_nV_m (m > n, m > 2) 复合物的平均个数随氦浓度和级联能的变化关系

位移级联中形成的 He-V 复合物为氦泡的形成奠定了基础,随着 Fe 中引入氦量的增加以及氦原子的迁移, Fe 中的氦原子将会不断聚集以至形成氦泡^[2,19].

4. 结 论

本文采用分子动力学方法(MD)模拟了在低温下铁中有氦的级联现象,与纯 Fe 的级联过程比较,发现离位峰的分布情况有所不同,位移级联过程导致了 He_nV_m (m > n) 复合物,以及 He_nV_m (m ≤ n) 复合物的形成. He_nV_m (m > n) 主要形成于位移级联的中心区域,而 He_nV_m (m ≤ n) 主要在位移级联的周围区域.含有氦的铁中的 Frenkel 缺陷对主要由氦贡献,随着氦浓度和级联能的增加, He-V 复合物的出现明显增加,而且 He-V 复合物不断增大,因此氦泡

形成的几率也越来越大. 现在的结果首次证明了位 移动级联过程可以直接导致 He 泡的成核.

- [1] Morishita K , Sugano R and Wirth B D 2003 *J. Nucl. Mater.* **323** 243
- [2] Wang P X and Song J S 2002 *Helium in Materials and the Permeation of Tritium* (Beijing : National defence industry press [王佩璇、宋家树 2002 材料中的氦及氚渗透(北京 : 国防工业出版社)]
- [3] Amarendra G , Viswanathan B , Bharathi A *et al* 1992 *Phys. Rev. B* **45** 10231
- [4] Kalin B A , Chernov I I , Kalashnikov A N *et al* 1996 *J. Nucl. Mater.* **233** 1142
- [5] Katoh Y , Ando M and Kohyama A 2003 *J. Nucl. Mater.* **323** 251
- [6] Morishita K , Sugano R , Wirth B D *et al* 2003 *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **202** 76
- [7] Caturla M J , Diaz de la Rubia T and Fluss M 2003 *J. Nucl. Mater.* **323** 163
- [8] Soneda N , Ishino S , Takahashi A *et al* 2003 *J. Nucl. Mater.* **323** 169
- [9] Bringa E M , Wirth B D , Caturla M J *et al* 2003 *Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B* **202** 56 .
- [10] Phythian W J , Stoller R E , Foreman A J E *et al* 1995 *J. Nucl. Mater.* **223** 245
- [11] Gao F , Bacon D J , Flewitt P E J *et al* 1997 *J. Nucl. Mater.* **249** 77
- [12] Wooding S J , Howe L M , Gao F *et al* 1998 *J. Nucl. Mater.* **254** 191
- [13] Wang Y X , Wang B Y , Rong Z W *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1325 [in Chinese] [王月霞、王宝义、荣周文等 1998 物理学报 **47** 1325]
- [14] Wilson W D and Johnson R D 1972 *Rare Gases in Metals : Interatomic Potentials and Simulation of Lattice Defects* (New York : Plenum) p375
- [15] Beck D E 1968 *Mol. Phys.* **14** 311
- [16] Biersack J P and Ziegler J F 1982 *Nucl. Instr. and Meth.* **194** 93
- [17] Li C 1996 *Theory of Metals* (Harbin : Harbin Institute of Technology Press [in Chinese] [李超 1996 金属学原理(哈尔滨 : 哈尔滨工业大学出版社)]
- [18] Bacon D J , Gao F and Osetsky Yu N 2000 *J. Nucl. Mater.* **276** 1
- [19] Trinkaus H and Singh B N 2003 *J. Nucl. Mater.* **323** 229

Defect production and formation of helium-vacancy clusters in cascades of α -iron with different concentration of helium *

Yang Li¹⁾²⁾ Zu Xiao-Tao^{1)†} Xiao Hai-Yan¹⁾ Yang Shu-Zheng²⁾ Liu Ke-Zhao³⁾ Fei Gao⁴⁾

¹⁾Department of Applied Physics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

²⁾School of Physics and Electronics Information, China West Normal University, Nanchong 637002, China)

³⁾Sichuan Institute of Materials and Technology, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

⁴⁾Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA 99352, U. S. A)

(Received 28 February 2005 ; revised manuscript received 25 March 2005)

Abstract

The low-temperature displacement cascades in α -Fe with different concentrations of substitutional He atoms are simulated by molecular dynamics (MD) methods. Primary knock-on atom (PKA) energy, E_p , from 500eV to 5keV is considered for irradiation temperature of 100K. The concentration of He in Fe varies from 1% to 5%. The results are compared with those obtained in pure α -Fe. We find the number of Frenkel pairs (N_F) in Fe with low concentration of He atoms is nearly equal to those in pure Fe, but increases with increasing He concentration. The present study demonstrates for the first time that He-vacancy bubbles can be nucleated directly from displacement cascades, even at low temperature at which the vacancies are not mobile. However, the efficiency of He-vacancy clusters increases with increasing the concentration of He for the same energy recoils, and increases with increasing E_p for the same concentration of He. The mechanisms of He bubble nucleation in displacement cascades are discussed in detail.

Keywords : Fe, displacement cascade, He-vacancy complex, molecular dynamics

PACC : 7115Q, 6170, 6155F, 3640B

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10376006) and the Program for New Century Excellent Talents in University.

† Corresponding author. E-mail : xtzu@uestc.edu.cn