

氧原子在 $Zr(0001)$ 表面附近的扩散^{*}

姚蕊[†] 王福合 周云松

(首都师范大学物理系,北京 100048)

(2008 年 12 月 23 日收到 2009 年 1 月 16 日收到修改稿)

在密度泛函理论计算的基础上,利用微动弹性带(nudged elastic band)方法研究了氧原子在 $Zr(0001)$ 表面附近的扩散.首先计算了氧原子从稳定的表面面心立方(SFCC)位置向表面六角密排位置的扩散激活能(0.77 eV),然后计算了氧原子从稳定的 SFCC 位置扩散到表面下第 1 层与第 2 层之间的八面体间隙位置,再继续向表面下第 2 层与第 3 层之间的八面体间隙位置扩散的激活能,在此过程中氧原子需克服两个能垒,其激活能分别为 2.14 和 2.57 eV.结果表明,氧原子在 $Zr(0001)$ 表面上方的扩散比较容易,而氧原子向 $Zr(0001)$ 表面下的扩散相对较难.

关键词: $Zr(0001)$ 表面,微动弹性带,氧的扩散

PACC: 6610C, 7115M, 8160B

1. 引 言

由于锆具有中子吸收截面低、抗腐蚀性及高温稳定性好等优点,因而锆及其合金被广泛应用于核工业中^[1].对氧原子在金属表面的吸附和扩散问题的理解是非常重要的,因为这是对氧化、腐蚀和多相催化等问题理解的基础^[2].

在实验方面已有许多研究成果^[3-8],由低能电子衍射实验结果分析得出在低温下当氧原子的覆盖度为 0.5 和 1.0 单层(ML)时,一半的氧原子将吸附在 $Zr(0001)$ 表面下第 1 层与第 2 层之间的八面体间隙(记为 $Octa(1,2)$)位置,而另一半氧原子则位于表面下第 2 层与第 3 层之间的八面体间隙(记为 $Octa(2,3)$)位置^[3,4].另一实验表明^[8],当氧原子吸附在 $Zr(0001)$ 表面时,其功函数减小,随着氧吸附量的增加功函数逐渐增大,直到氧吸附量达到一定程度时,功函数稳定在一个饱和值.对达到吸附饱和的样品在 560 K 温度下退火时,其功函数减小 0.3 eV,并且其表面结构由原来弥散的 $\sqrt{1 \times 1}$ 结构变成清晰的 $\sqrt{2 \times 2}$ 结构.

在理论方面,利用密度泛函理论(DFT)也做了许多研究^[1,9,10].当氧原子的覆盖度为 0.5ML 和 1.0ML 时,在局域密度近似下,计算结果表明,氧原

子在 $Zr(0001)$ 表面吸附的最稳定位置是表面下第 2 层与第 3 层之间的八面体间隙 $Octa(2,3)$ 位置^[1,9];而在广义梯度近似(GGA)下,氧原子吸附在表面面心立方(SFCC)位置最稳定^[9].最近,王福合等^[10,11]考虑到吸附氧原子之间具有排斥作用,提出了多层吸附模型,即当氧原子的覆盖度 θ 较大($\theta \geq 0.5ML$)时,氧原子吸附在分别隔一层的 SFCC, $Octa(2,3)$ 和 $Octa(4,5)$ 等位置上最稳定,并很好地解释了实验结果中功函数的变化及表面结构变化.但是,上述工作只研究了氧原子的稳定吸附位置,并没有涉及氧原子的扩散.本文利用基于 DFT 的维也纳从头算模拟程序包(VASP),研究了氧原子在 $Zr(0001)$ 表面附近的扩散情况.计算结果表明,氧原子在 $Zr(0001)$ 表面上的扩散比较容易,需要克服的能垒为 0.77 eV,而氧原子向锆体内扩散相对较难,需要克服两个高度分别为 2.14 和 2.57 eV 的能垒.

2. 理论方法和模型

本文所用的计算方法是基于 DFT^[12,13] 的 VASP^[14-16] 程序.电子交换关联能采用 GGA 方法中的 PW91 方法^[17],对芯电子采用投影缀加平面波赝势^[18,19],为了保证计算结果的收敛性,采用 400 eV 作为平面波的截断能.我们对晶体锆的结构进行了

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50871071)资助的课题.

[†] E-mail: yaorui006@sina.com

优化计算,计算出的晶格常数为 $a = 0.3235 \text{ nm}$, $c = 0.5153 \text{ nm}$,这与实验结果($a = 0.323 \text{ nm}$, $c = 0.515 \text{ nm}$)^[20]符合很好.

锆的晶体结构是六角密排结构,每两层为一个循环周期.在计算 Zr(0001)表面能时,采用包含 7ML 金属原子和 7ML 锆原子厚度的真空层组成的 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 单胞,其结构如图 1 所示.

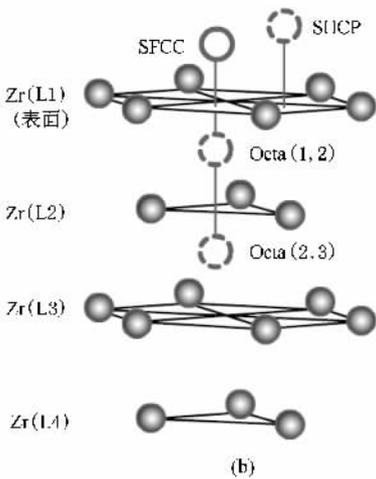
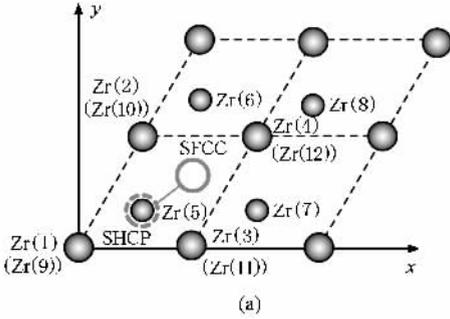


图 1 氧原子在 Zr(0001)表面附近的吸附位置及其可能扩散路径.实心球为锆原子,其大小分别表示表面第 1 层(L1)和第 2 层(L2)锆原子.实线圆为氧原子最稳定的吸附位置 SFCC,虚线圆表示氧原子可能扩散的亚稳定位置.(a)计算中所用的 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 结构顶视图.(b)立体结构示意图.

采用 Monkhorst-Pack 方案^[21]产生 $9 \times 9 \times 1$ 的 K 点网格.根据文献[10],比较稳定的氧原子吸附位置分别为 SFCC、表面六角密排(SHCP)、Octa(1,2)和 Octa(2,3)等.这里用 Octa(i, j)表示第 i 层与第 j 层之间的八面体位置.在计算中,底部的四层原子被固定在晶体位置上,而上面的三层锆原子和吸附氧原子进行弛豫,直到每个原子所受的力小于 0.1 eV/nm 时,认为体系中的原子已经稳定.

微动弹性带(NEB)方法是在绝热近似的基础上,在初态和末态之间寻找最小能量路径(MEP)的

方法^[22],它是寻找过渡态的有效方法之一.该方法可以给出氧原子在两个亚稳态中沿着一个连续的路径进行扩散时的鞍点位置及鞍点能量,从而给出氧原子的扩散激活能.在利用 NEB 方法计算原子的扩散时,在初态和末态之间等间隔地插入一些像点.在这些像点上计算原子的受力时,在原子的扩散路径方向上加一个弹性力 $F_i^s|_{\parallel}$,而在垂直于扩散路径的方向上保持真实力 $\nabla V(R_i)|_{\perp}$ 的大小,这样,第 i 个像点 R_i 处原子所受到的力为

$$F_i = F_i^s|_{\parallel} - \nabla V(R_i)|_{\perp},$$

式中,

$$F_i^s|_{\parallel} = K[(R_{i+1} - R_i) - (R_i - R_{i-1})] \cdot \hat{\tau}_i \hat{\tau}_i,$$

$$\nabla V(R_i)|_{\perp} = \nabla V(R_i) - \nabla V(R_i) \cdot \hat{\tau}_i.$$

这里 $\hat{\tau}_i$ 表示路径切线方向的基矢,弹性力 $F_i^s|_{\parallel}$ 称为“nudging”^[22].这个力使原子在所选路径的像点处做振动,弹性力 $F_i^s|_{\parallel}$ 并没有影响到垂直于路径方向上原子的弛豫,并且当弛豫的条件满足 $\nabla V(R_i)|_{\perp} = 0$ 时,就得到了该像点处的最小能量.

3. 计算结果及讨论

3.1. 氧原子在 Zr(0001)表面上的扩散

在 Zr(0001)表面上,氧原子的最稳定吸附位置为 SFCC,其次为 SHCP.我们计算了氧原子从最稳定的 SFCC 位置向次稳定的 SHCP 位置扩散的路径,其最小能量路径如图 2 所示.图 2 中的横坐标表示计算中的像点位置,纵坐标表示氧原子位于各像点位置时体系的相对能量.由图 2 可以看出,当氧原子在

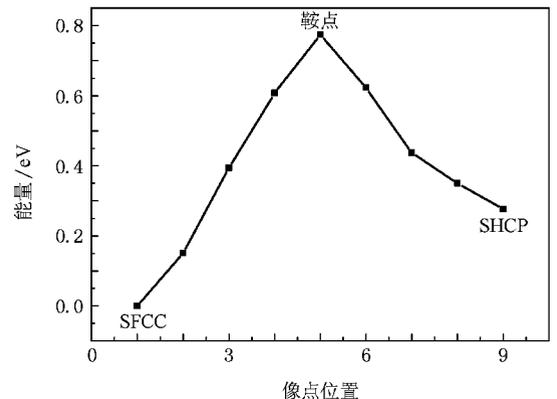


图 2 氧原子在 Zr(0001)表面上从 SFCC 位置扩散到 SHCP 位置的最小能量路径

Zr(0001) 表面上扩散时,由 SFCC 位置扩散到 SHCP 位置所需要克服的能垒为 0.77 eV.

为了对氧原子在 Zr(0001) 面上扩散的情况有更深入的理解,分别计算了氧原子位于初态(SFCC)、末态(SHCP)和鞍点位置时的差分电子云密度,其定义为

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{ad}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{Zr}}^{\text{free}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{O}}^{\text{free}}(\mathbf{r}).$$

这里 $\rho_{\text{ad}}(\mathbf{r})$ 为吸附体系的电子云密度, $\rho_{\text{Zr}}^{\text{free}}(\mathbf{r})$ 和 $\rho_{\text{O}}^{\text{free}}(\mathbf{r})$ 分别为自由的锆原子和自由的氧原子位于单胞中相应位置时总的电子云密度,由此可以探讨在扩散过程中原子之间成键情况的变化.

图 3 给出氧原子分别位于初态(SFCC)、末态(SHCP)和鞍点位置时的差分电子云密度.从图 3 可以看出,当氧原子分别位于 SFCC 和 SHCP 位置时,其最近邻的锆原子失去电子,而氧原子得到电子,氧原子分别与 Zr(2), Zr(3), Zr(4) 和 Zr(1), Zr(2), Zr(3) 形成很强的离子键,体系能量比较低.当氧原子位于鞍点位置时,氧原子只与 Zr(2) 和 Zr(3) 形成很强的键(由于 Zr(2) 和 Zr(3) 不在所画的截面内,所以在图 3 中未显示出其成键情况),但此时氧原子与 Zr(1) 和 Zr(4) 的相互作用较弱,所以在鞍点处体系的能量较高.

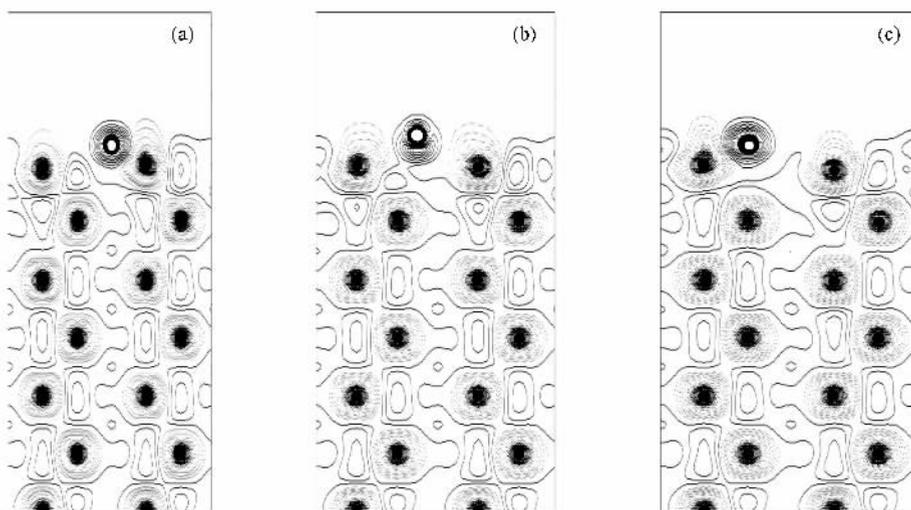


图 3 氧原子分别位于 SFCC 位置、鞍点位置和 SHCP 位置时在沿包含氧原子的单胞对角面上的差分电子云密度.大空心圆表示氧原子,实心圆表示锆原子;实线表示电子云增加,虚线表示电子云减小.
(a) SFCC 位置 (b) 鞍点位置 (c) SHCP 位置

接着,我们从分波态密度的角度对氧原子的扩散做进一步的分析.氧原子分别位于 SFCC 和鞍点位置的分波态密度如图 4 所示.当氧原子位于最稳定的 SFCC 位置时,氧原子的 s 和 p 电子分别与最近邻的 Zr(2), Zr(3) 和 Zr(4) 该 3 个原子几乎等价,图 4 中只给出了 Zr(4) 的态密度的 s, p 和 d 电子在电子能级为 -18.3 和 -5.0 eV 附近有较强的相互作用,而与次近邻的 Zr(1) 原子几乎没有相互作用.当氧原子扩散到表面鞍点位置时,氧原子与最近邻的 Zr(2) 和 Zr(3) 原子发生强烈相互作用,主要体现在氧的 2p 电子与 Zr 的 4d 电子之间的杂化,而与 5s 和 5p 电子几乎无相互作用.另外,氧原子与次近邻的 Zr(1) 和 Zr(4) 原子几乎没有相互作用,由于位于鞍点位置的氧原子的最近邻原子数比位于稳定 SFCC 位置的最近邻原子数少,使得氧原子位于鞍点位置

时体系的能量比位于 SFCC 位置的能量高.

3.2. 氧原子向 Zr(0001) 表面下的扩散

根据王福合等^[10]的多层吸附模型计算结果,当氧原子的覆盖度 θ 大于 0.5ML 时,部分原子吸附在 SFCC 位置,而另一部分原子应该扩散到第 2 层与第 3 层、第 4 层与第 5 层等之间的八面体位置(Octa(2,3), Octa(4,5))等.因此,我们选择氧原子的扩散路径为从 SFCC 到 Octa(1,2),然后再到 Octa(2,3).扩散的路径如图 1(b) 所示,沿该扩散通道的最小能量路径如图 5 所示.

图 5 中的横坐标表示计算中的像点位置,纵坐标表示氧原子位于各像点位置时体系的相对能量,图中第一个峰表示氧原子从 SFCC 位置扩散到第 1 层与第 2 层之间的八面体位置 Octa(1,2) 所需克服

势垒的能量(2.14 eV),第二个峰表示氧原子从 Octa(1,2)扩散到第2层与第3层之间的八面体位置 Octa(2,3)所需克服势垒的能量(2.57 eV).图5表明,氧原子从 Zr(0001)表面的 SFCC 向体内扩散时,每遇到一个金属原子层就需要克服一个能垒,能垒的高度远大于氧原子在 Zr(0001)面上扩散时的能垒高度,所以氧原子向锆体内的扩散相对较难.

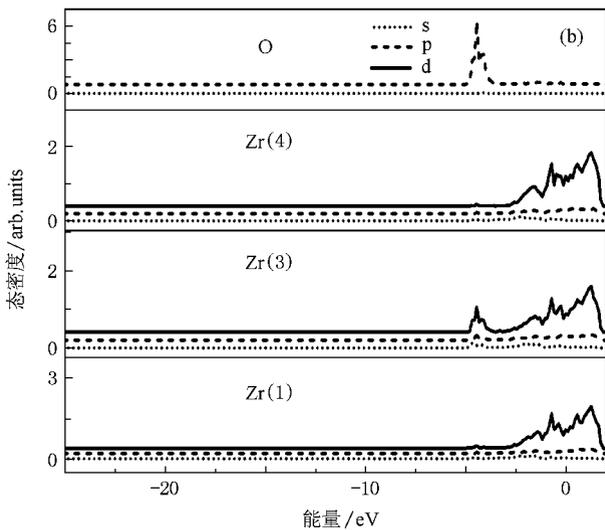
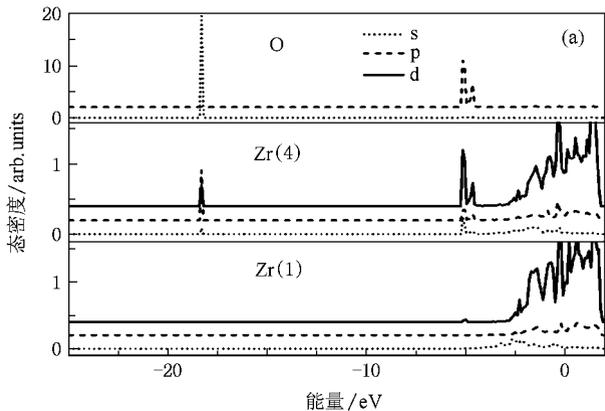


图4 氧原子分别位于 SFCC 和鞍点位置时的分波态密度 (a)位于 SFCC 位置 (b)位于鞍点位置

下面对氧原子分别位于鞍点(1,2)和(2,3)位置时近邻原子位置的变化进行分析.鞍点位置是氧原子正好位于相应的金属层内,此时体系的能量为极大值.表1列出了氧原子在鞍点位置时,与干净表面体系中各相应原子位置相比其坐标位置的变化和氧原子与近邻原子间的距离.当氧原子分别位于稳定位置 SFCC, Octa(1,2)和 Octa(2,3)时,氧原子与最近邻原子间的距离分别为 0.209, 0.225 和 0.229 nm.当氧原子位于鞍点位置时,其与近邻原子的距离均

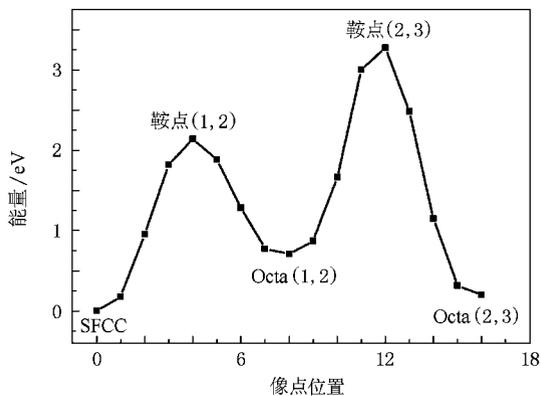


图5 氧原子从 SFCC 位置扩散到 Octa(2,3)过程中的最小能量路径

小于上述距离,同层近邻的锆原子被氧原子向外推挤,同时该原子层均向表面方向移动,使层间距变大.

表1 氧原子位于鞍点位置时与近邻原子间的距离及其引起近邻原子位置的变化(相对于干净表面体系中各相应原子的位置)

| 氧原子位置 | 锆原子 | $\Delta x/\text{nm}$ | $\Delta y/\text{nm}$ | $\Delta z/\text{nm}$ | r/nm |
|---------|-------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------|
| 鞍点(1,2) | Zr(2) | -0.0153 | 0.0088 | 0.0118 | 0.202 |
| | Zr(3) | 0.0000 | -0.0177 | 0.0118 | 0.204 |
| 鞍点(2,3) | Zr(4) | 0.0153 | 0.0088 | 0.0118 | 0.202 |
| | Zr(5) | -0.0124 | -0.0069 | 0.0256 | 0.200 |
| 鞍点(2,3) | Zr(6) | 0.0000 | 0.0151 | 0.0256 | 0.201 |
| | Zr(7) | 0.0123 | -0.0079 | 0.0255 | 0.200 |

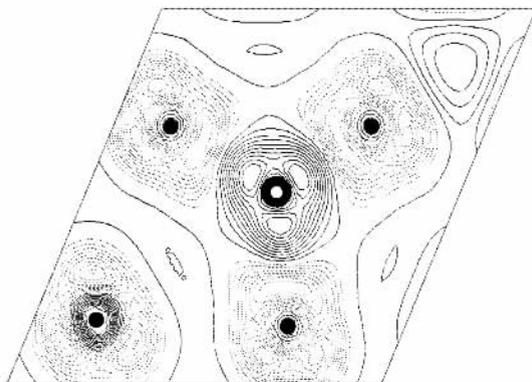


图6 氧原子位于鞍点(1,2)位置时的差分电子云密度.给出的截面为沿包含第1层原子 Zr(1), Zr(2), Zr(3)和 Zr(4)在内的面;其中实心圆表示锆原子,空心圆表示氧原子;实线表示电子云增加,虚线表示电子云减小

下面从差分电子云密度的角度对氧原子向锆体

内的扩散进行分析.图6所示为氧原子从 SFCC 位置扩散到第1层与第2层之间的八面体位置 Octa(1,2)的过程中,氧原子在鞍点(1,2)位置的差分电子云密度.从图6可以看出,表面层中与氧原子形成最近邻的3个锆原子(Zr(2),Zr(3),Zr(4))失去电子,而氧原子得到电子,形成较强的离子键,而与同一平面的Zr(1)几乎没有相互作用.同时还可看出,此时氧原子最近邻的Zr(2)和Zr(3)原子与Zr(1)原子之间的键被减弱.

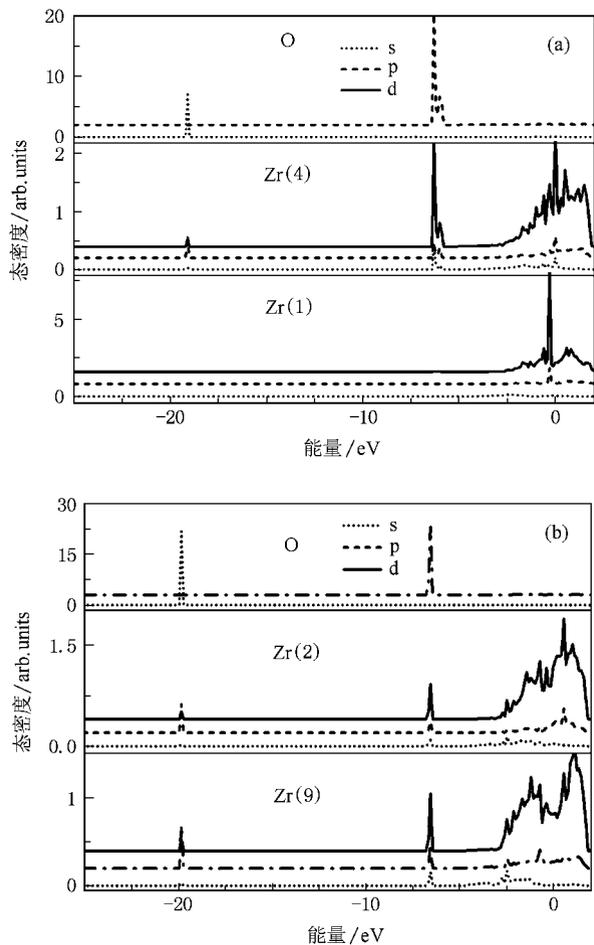


图7 氧原子分别位于鞍点(1,2)位置和亚稳定位置 Octa(1,2)时的分波态密度 (a)氧原子位于鞍点(1,2)位置 (b)氧原子位于 Octa(1,2)位置

接下来通过分波态密度对扩散过程中电子结构

的变化进行分析.图7给出了氧原子分别位于鞍点(1,2)和亚稳定点 Octa(1,2)时的分波态密度,而位于 SFCC 位置的分波态密度见图4(a).

当氧原子分别位于 SFCC、鞍点(1,2)和 Octa(1,2)位置时,氧原子的 2s 电子与最近邻锆原子的 5p 电子作用最强,其次是 4d 电子,与 5s 电子的作用最弱.氧原子的 2p 电子与最近邻锆原子的 4d 电子作用最强烈,与锆原子的 5p 电子和 5s 电子作用次之.对比 SFCC、鞍点(1,2)和 Octa(1,2)位置的分波态密度,发现 SFCC 位置的峰出现在 -18.3 和 -5.0 eV 附近,鞍点(1,2)位置的峰出现在 -19.1 和 -6.3 eV 处,Octa(1,2)位置的峰出现在 -19.85 和 -6.67 eV 处.从峰的位置看,当氧原子向体内扩散时峰的位置向低能端移动.当氧原子扩散到鞍点(1,2)位置时,与位于 SFCC 位置时相比,低能处峰的面积较小,说明此时氧原子的 2s 电子与锆原子各轨道的相互作用较弱,而高能处峰的面积较大,说明此时氧原子的 2p 与锆原子各轨道的相互作用较强.总体效果是此时体系的能量增高.当氧原子扩散到 Octa(1,2)时,低能处和高能处峰的面积都较大,说明氧原子的 2s 和 2p 电子与锆原子各轨道的相互作用都较强,且此时氧原子的配位数为 6,从而使此时体系的能量相对较低,形成一亚稳定位置.当氧原子从 Octa(1,2)再扩散到 Octa(2,3)时,其能量变化的原因与此相似.

4. 结 论

基于 DFT,利用 NEB 方法计算了氧原子在 Zr(0001)表面附近的扩散.计算结果表明,氧原子在表面上从稳定的 SFCC 位置到 SHCP 位置的扩散相对容易,其扩散激活能为 0.77 eV;而氧原子从稳定的 SFCC 位置扩散到表面下 Octa(1,2)位置,然后继续到 Octa(2,3)位置相对较难,在此过程中氧原子需克服两个能垒,其激活能分别为 2.14 和 2.57 eV.通过对差分电子云和分波态密度变化的分析,讨论了产生上述现象的原因.

[1] Yamamoto M, Chan C T, Ho K M, Naito S 1996 *Phys. Rev. B* **54** 14111
 [2] Stampfl C, Ganduglia-Pirovano M V, Rruter K, Scheffler M 2002 *Surf. Sci.* **500** 368

[3] Wang Y M, Li Y S, Mitchell K A R 1995 *Surf. Sci.* **342** 272
 [4] Wang Y M, Li Y S, Mitchell K A R 1995 *Surf. Sci. Lett.* **343** 1167
 [5] Wang Y M, Li Y S, Mitchell K A R 1997 *Surf. Sci.* **380** 540
 [6] Hui K C, Milne R H, Mitchell K A R, Moore W T, Zhou M Y 1985

- Solid State Commun.* **56** 83
- [7] Zhang C S ,Flinn B J ,Mitchell I V ,Norton P R 1991 *Surf. Sci.* **245** 373
- [8] Griffiths K ,Vac J 1988 *Sci. Technol. A* **6** 210
- [9] Jomard G ,Pasturel A 2001 *Appl. Surf. Sci.* **177** 230
- [10] Wang F H ,Liu S Y ,Shang J X ,Zhou Y S ,Li Z Y ,Yang J L 2008 *Surf. Sci.* **602** 2212
- [11] Liu S Y ,Wang F H ,Zhou Y S ,Shang J X 2007 *J. Phys. : Condens. Matter* **19** 226004
- [12] Hohenberg P ,Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** 864
- [13] Kohn W ,Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [14] Kresse G ,Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 13115
- [15] Kresse G ,Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [16] Kresse G ,Furthmuller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [17] Perdew J P ,Chevary J A ,Nosko S H ,Jackson K A ,Pederson M R ,Singh D J ,Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [18] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [19] Kresse G ,Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [20] Kittel C 1996 *Introduction to Solid State Physics* (7th Ed.) (New York : John Wiley & Sons) p13
- [21] Monkhorst H J ,Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [22] Henkelman G ,Uberuaga B P ,Jonsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9978

Diffusion of oxygen atom near Zr(0001) surface^{*}

Yao Rui[†] Wang Fu-He Zhou Yun-Song

(Department of Physics ,Capital Normal University ,Beijing 100048 ,China)

(Received 23 December 2008 ; revised manuscript received 16 January 2009)

Abstract

Based on the density functional theory calculations , the diffusion of oxygen atoms near the Zr(0001) surface is studied by using the nudged elastic band method. Firstly , the active energy of diffusion of oxygen atoms from the surface face-centred cubic (SFCC) sites into surface hexagonal close-packed sites in Zr(0001) surface is calculated. The active energy for the diffusion is 0.77 eV. Secondly , the active energy of diffusion of oxygen atoms from the SFCC into octahedral interstitial sites between the second and third layers Octa(2,3) via octahedral interstitial sites between the first and second layers Octa(1,2) is calculated too. There are two energy barriers for oxygen atom to overcome. The active energies are 2.14 and 2.57 eV , respectively. As a result , the diffusion of oxygen atom above the Zr(0001) surface is easier than the diffusion into the subsurface.

Keywords : Zr(0001) surface , nudged elastic band , diffusion of oxygen

PACC : 6610C , 7115M , 8160B

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50871071).

[†] E-mail : yaorui006@sina.com