

He 原子掺杂铝材料的第一性原理研究*

刘显坤¹⁾²⁾ 刘颖^{1)†} 钱达志²⁾ 郑洲²⁾

1) (四川大学材料科学与工程学院, 成都 610065)

2) (中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

(2009 年 11 月 20 日收到; 2010 年 5 月 5 日收到修改稿)

采用基于第一性原理的平面波超软赝势方法, 结合广义梯度近似(GGA), 计算了铝及铝晶胞间隙位置掺入 He 原子后体系的几何结构、电子结构、总体能量和电荷布居值. 计算结果表明: 随着氦在金属铝中逐渐形成, 铝晶胞体系会发生晶格畸变, 但总的趋势是 He 在铝体系的八面体位置的晶格畸变小于其在四面体位置的晶格畸变. He 在铝晶胞八面体和四面体间隙的杂质形成能分别为 1.3367 eV 和 2.4411 eV. 由此可知, He 在铝晶胞中最稳定位置是八面体间隙位置. 同时, 文中还从原子尺度层面分析了 He 原子在铝晶胞中的占位及其键合性质, 讨论了铝体系引入 He 后对体系能带结构、态密度和价电荷密度的影响.

关键词: 铝材料, 第一性原理, 形成能

PACC: 7115A, 7115M

1. 引 言

1965 年 Barnes 报道了 20/25/Nb 和 PE16 钢材受到中子辐照后会引发高温氦脆现象, 从此, 金属材料内的氦行为研究, 特别是氦的产生、固溶稳定性、扩散或迁移研究开始受到人们广泛关注^[1-5]. 材料中引入氦的方式有很多种, 如储氦材料中氡的衰变会产生氦, 聚变堆、裂变堆结构材料受中子辐照(n, α)会使材料内产生并积累氦, 聚变堆第一壁材料表面受氦、氘等离子体聚变产物(α)粒子的轰击造成氦积累, 以及高通量散裂中子源中高能质子与靶、包壳、窗材料间的核反应(p, α)也会在这些材料中产生高浓度的氦等等. 氦是一种惰性元素, 在材料中溶解度很低, 容易迁移、聚集甚至与材料内的缺陷(如空位、位错和晶界)发生相互作用, 形成稳定的氦泡核, 进而成长为氦泡或者空洞. 氦泡会导致空洞肿胀, 材料延伸率、蠕变断裂时间及疲劳寿命显著减低(俗称氦脆), 严重影响材料的机械性能和使用寿命^[6-8]. 为降低氦脆效应, 国内外已经在 He 行为方面做了大量研究: 实验方面, 研究手段从常规的力学性能测试, 透射电镜直接观察氦泡形貌和利用热解吸谱法外, 各种核物理分析方法也被用

来从实验角度研究材料中 He 的微观行为, 如用扰动角关联(PAC)技术研究 He 原子的运动^[9,10], 用正电子湮没(PA)技术研究 He 缺陷的结构和运动^[11], 离子束分析技术研究材料成分、结构和深度分布^[12], 电子能损谱研究氦泡的压力, 中子或 X 射线小角度散射(SAN + S, SAXS)等研究氦泡的点阵应力^[13,14]等; 理论方面, 已经开始用分子动力学或者 Monte Carlo 方法来模拟材料中 He 的行为, 如用分子动力学方法模拟 Cu 中多个空位形成的空洞与 He 原子、氢原子的相互作用^[15], 用 Monte Carlo 法模拟 Ni 中氦泡形成位错环以及位错环的运动^[16], 用第一性原理研究氦对金属材料的结构和稳定性的影响等^[17-19].

铝及其合金核性能好、成本低廉, 是一种优质并首选的反应堆堆芯结构和核元件包壳材料. 铝晶体为面心立方结构, 电子数目较少, 质量较轻, 通常可以用之来模拟研究其他面心立方结构材料的辐照损伤过程, 如用铝来替代 δ 铀研究铀的辐照损伤^[20], 可以从不同角度评估和预测铀的自损伤效应. 最近的研究也表明, 铝或铝合金是未来替代不锈钢作为具有抗辐照、抗等离子体(Plasma)中毒等优良特性的新型聚变堆包壳候选材料, 开展铝及其合金内的氦行为研究, 具有直接应用价值. 实验方

* 中国工程物理研究院创新基金(批准号: 2005CX003)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: liuying5536@163.com

面,国内有人开展了铝在中子辐照前后其形貌的变化研究^[21],理论研究方面国外也有不少相关研究报告^[22-24],但对铝晶胞间隙位置氦原子的迁移和含 He 铝晶胞的能带结构、态密度和电荷密度分布等方面的研究报道还比较少.为进一步认识铝中 He 的迁移和聚集行为,探讨间隙原子引起材料微观结构和宏观性能的变化机理,本文采用基于第一性原理的赝势平面波方法,对含间隙氦原子铝超胞杂质体系的能带结构、态密度以及电荷布居分布进行了全面计算,并对结果做了详细分析.

2. 理论模型和计算方法

2.1. 理论模型

铝是面心立方 (fcc) 结构,空间群为 $fm\bar{3}m$,晶格常数为 $a = b = c = 4.0495 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. 一般认为,铝的晶胞内存在两种间隙位置:一种是由 4 个 Al 原子构成的四面体间隙 (δ 位);另一种是由 6 个

Al 原子构成的八面体间隙 (ϵ 位). 当铝晶胞体系中有 He 存在时,因 He 原子半径较小,当 He 含量较少时,通常只考虑其占据晶胞内的间隙位置,本文中为了揭示 He 原子在铝晶胞中的占位以及对其键合性质的影响规律,计算时采用在 $2 \times 2 \times 2$ 的 Al 超胞模型间隙位置内,引入一个 He 原子缺陷的包含 32 个原子计算模型,模型图如图 1 所示.

2.2. 计算方法

本文所有的计算工作是基于密度泛函理论 (DFT) 的框架下完成的. 在 DFT 理论方法中,将描述固体电子运动的薛定谔方程用如下式表示:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} - \sum_q \frac{z_q}{|r - R_q|} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d'r' + V_{xc} \right] \Psi_r(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r), \quad (1)$$

式中 $\Psi_i(r)$ 表示单电子的波函数, $\rho(r)$ 表示多电子密度,式左边括号中各项依次表示体系中有效电子的动能、各原子核与电子之间的相互作用势、电子的库仑势及电子与电子之间的交换关联势,整个计

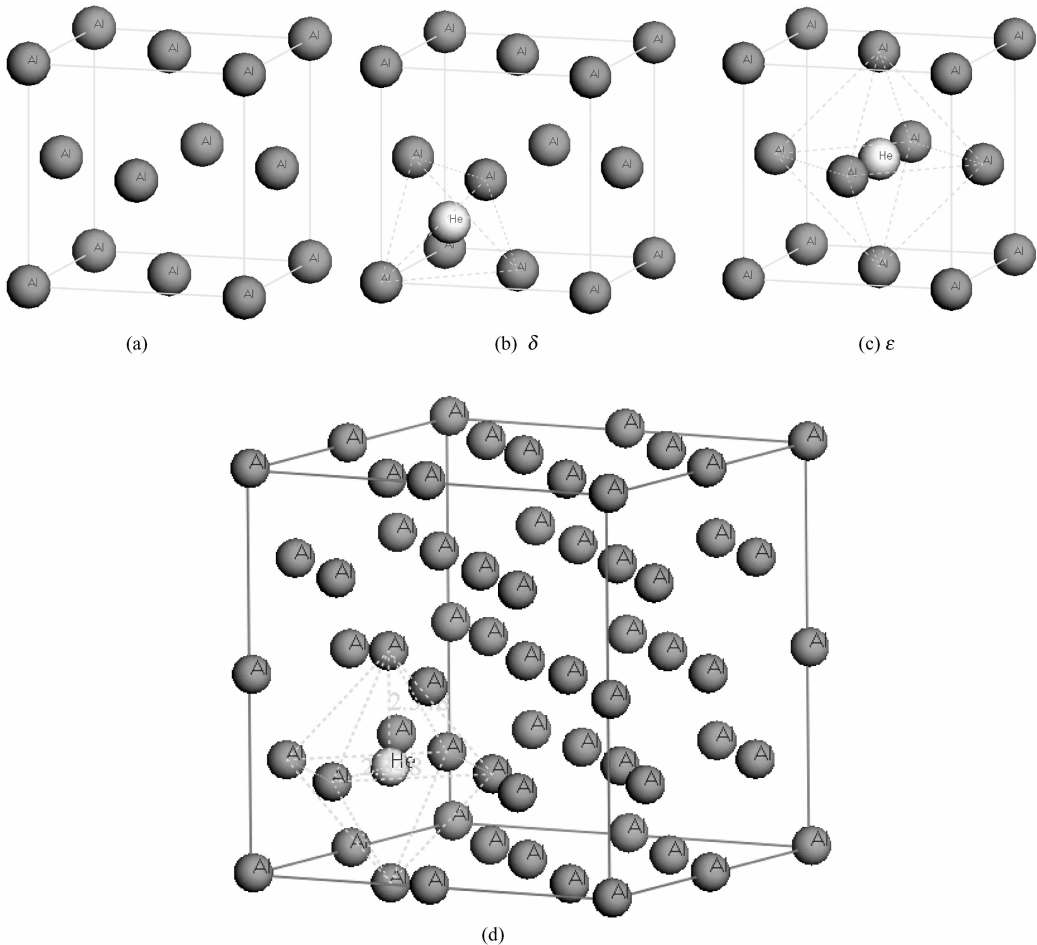


图 1 Al 及 Al-He 晶胞模型图 (a) Al 单胞; (b) He 在四面体间隙; (c) He 在八面体间隙; (d) Al-He 计算超胞模型

算均是采用 CASTEP^[25] 软件包完成的. CASTEP 是一个基于密度泛函理论的从头算量子力学程序, 利用总能量平面波赝势方法, 将粒子势用赝势替代, 电子波函数用平面波基组展开, 电子-电子相互作用的交换和相关势 (V_{XC}) 由局域密度近似 (LDA) 或广义梯度近似 (GGA) 进行校正, 该方法是目前较为准确的电子结构计算的理论方法^[26,27]. 本文中的 V_{XC} 采用 GGA 中的 PBE^[28] 形式处理, 电子波函数通过平面波基组展开, 为减少平面波基矢个数, 采用超软赝势^[29] (USP) 来描述离子实与价电子之间的相互作用势, 对结构的优化采用 BFGS 算法, 选取 Al 和 He 原子的价电子组态分别为 $3s^23p^1$ 和 $1s^2$, 其他轨道电子则视为芯电子. 平面波截断能取为 340 eV, 迭代计算时每个原子的总能量收敛设为 2.0×10^{-6} eV, 每个原子上的力低于 0.005 eV/nm, 公差偏移小于 0.0002 nm, 应力偏差小于 0.1 GPa, 计算时先对晶胞进行结构优化, 然后再进行单点能和其他性质的计算.

3. 计算结果与讨论

3.1. 晶体结构

为了得到体系的稳定结构, 比较铝超胞间隙位置在 He 原子掺杂前和掺杂后其晶体结构的变化, 分别建立了三种晶胞模型, 并在实验晶格常数附近对晶胞体积和总能量进行了结构优化计算, 计算结果见表 1. 从表 1 可以看出, 无论在晶胞四面体还是八面体间隙位置内引入 He 原子, 均会使晶胞体积增大, 不同的是 He 原子在晶胞四面体内的体积变化量 (1.61%) 大于八面体 (0.20%). 表 2 还给出了体系中 He 位于两种间隙位置时与其近邻 Al 原子间的距离变化规律, 从表 2 可以看出, 当 He 原子位于铝晶胞的四面体位置 (即 δ 位置) 时, 与之近邻的 Al 原子向外推移了 0.52 Å; 当 He 在八面体间隙位 (即 ϵ 位置) 时, 其近邻 Al 原子向外只移动了

表 1 不同铝晶胞的结构参数

体系	总能量/eV	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$\alpha/(\text{°})$	$\beta/(\text{°})$	$\gamma/(\text{°})$	ΔV	E_{imp}/eV
纯 Al 超胞	-1805.9497	8.1951	8.1951	8.1951	90.00005	89.9999	90.00005		
Al-He δ	-1880.7425	8.0749	8.0751	8.5768	89.8962	90.1248	95.9250	1.61%	2.4411
Al-He ϵ	-1881.8374	8.1895	8.1895	8.1895	89.9887	89.9918	90.0013	0.20%	1.3367

表 2 He 原子位于不同间隙位的结构参数

体系	掺杂位置	$d_{\text{Al-He}}$ (第一近邻)/Å		$\Delta d/\text{Å}$	$d_{\text{Al-He}}$ (第二近邻)/Å		$\Delta d/\text{Å}$
		优化前	优化后		优化前	优化后	
Al-He	δ	1.753	2.273	0.52	1.753	2.451	0.69
	ϵ	2.025	2.348	0.323	-	-	-

0.323 Å. 从总的晶格畸变情况来看, He 在 Al 体系八面体间隙的晶格畸变小于其在四面体间隙位置. 可见, He 在 ϵ 位置时能量更低, 体系更趋于稳定.

3.2. 形成能

形成能是材料发生化学或物理杂质掺杂反应后其结构稳定性的判据之一, 一般体系的杂质形成能可以采用如下公式计算获得:

$$E_{\text{imp}} = E_{\text{tot}}(X\text{-He}) - E_{\text{tot}}(X) - E_{\text{tot}}(\text{He}), \quad (2)$$

式中 E_{imp} 表示 Al-He 体系的杂质形成能 (正值表示体系吸热, 负值表示体系放热), X 表示 Al 体系, He 表示氦原子, $E_{\text{tot}}(X\text{-He})$ 表示包含氦原子的 Al-He 体系的总能量, $E_{\text{tot}}(X)$ 表示纯 Al 体系总能量,

$E_{\text{tot}}(\text{He})$ 表示一个自由氦原子的能量. 本文中分别计算了 He 原子掺入 Al 体系四面体和八面体位置后的杂质形成能, 计算结果见表 1. 从表 1 可以看出, He 原子在八面体间隙的杂质形成能 (1.3367 eV) 明显低于其在四面体面体间隙位置的形成能 (2.4411 eV). 可见, 从能量角度来看, He 在 Al 体系中优先占据八面体间隙位置, 与上述晶体结构分析的结果相一致.

3.3. 电子结构

3.3.1. 能带结构和态密度

为了分析和比较掺杂前、后 He 原子对铝晶胞电子结构的影响, 也为了获知掺杂 He 原子与体系

中 Al 原子间的相互作用,我们计算了纯铝超晶胞和 He 原子位于结构稳定性较强的八面体间隙位置两种结构模型的电子结构,包括能带结构、态密度和电荷密度分布及其电荷布居值,计算结果见图 2 和图 3(图中费米能级已变换为 0 eV).从图 2 能带结构图可以看出,纯 Al 的价带和导带相互交错并都穿过了费米能级,说明铝本身具有典型的金属性.当

晶胞间隙位置(八面体)中引入 He 原子后,能带结构发生了明显变化(图 2(b)),在 -14.98 eV 附近出现了一条新的能带,很明显这是由于加入的 He 原子产生的,且整个能带图与 He 原子引入前相比变得较为平缓,说明电子的局域性增强.结合图 3 中的分态密度图,发现费米能级附近以 Al-3p 电子为主构成,同时也有少量的 Al-3s 电子,在 -14.98 eV

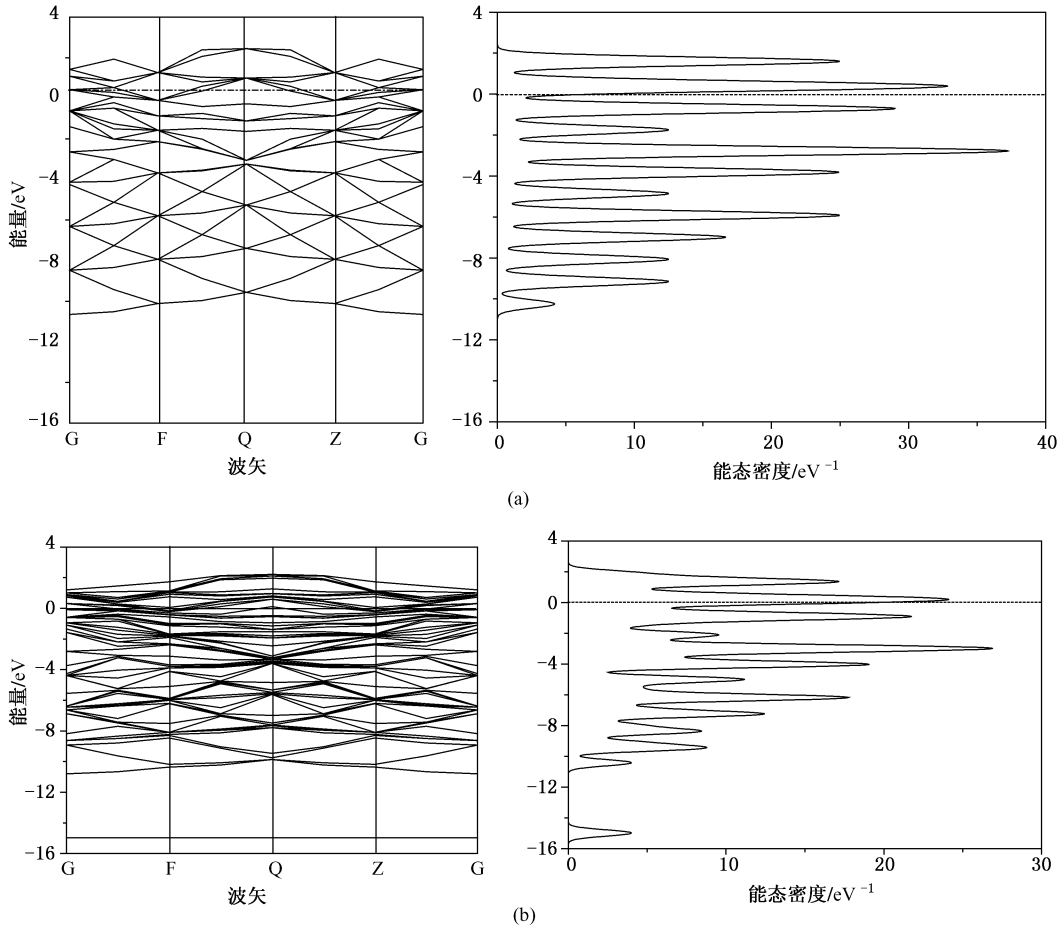


图 2 能带结构及态密度图 (a) 纯 Al; (b) Al-He 体系

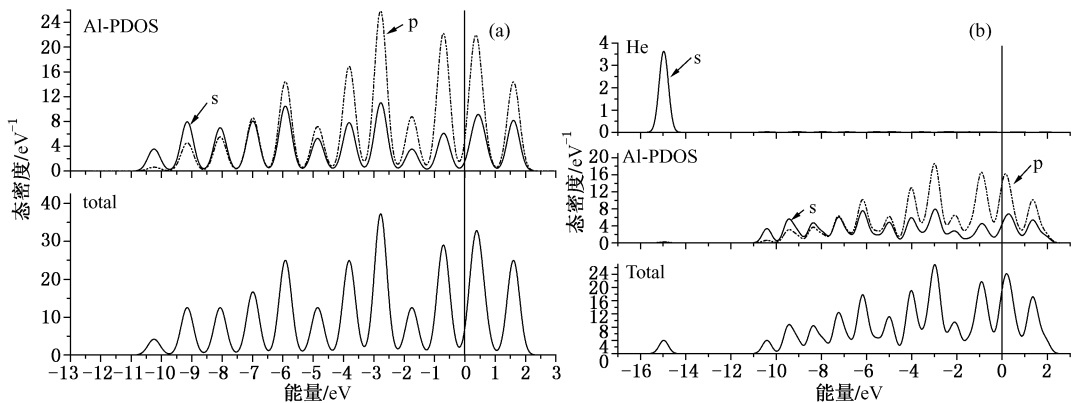


图 3 体系的分态密度图 (a) 纯 Al; (b) Al-He 体系

附近的态密度峰是由 He 的 1s 轨道电子提供,且具有较强的局域性,与纯 Al 体系相比,Al 原子态密度向高能级方向有微小的移动,但移动幅度较小;而且整个态密度的强度呈减弱趋势,弥散性基本保持不变,并与氢原子的态密度在 -14.95 eV 附近形成一共振峰,此处的态密度主要是由 He-1s 电子和 Al-3P 轨道电子及部分 Al-3s 轨道电子相互杂化贡献.可见,引入的 He 原子与原体系中邻近 He 原子的 Al 原子之间发生了成键,它们之间存在较强的相互作用.

3.3.2. 电荷密度与布居数分析

通过分析体系电荷密度分布图和电子布居数,可以了解固体物质中原子间的成键情况、电荷分布、电荷转移和化学性质.为了研究 He 原子的掺杂机理及对 Al 体系结构的影响,我们计算了该体系中掺杂和未掺杂 He 原子两种情况下的电荷密度分布和电荷集居分布.图 4 给出了纯 Al 体系和 He 原子

占据 Al 体系八面体的(001)面的电荷分布图,从图 4 可以看出,He 原子周围电荷密度比较小,说明 He 原子失去了部分电子,但 Al 原子周围的电荷密度也不大,说明 He 原子也只是失去了很少的一部分电子,Al 的电荷分布呈球对称分布. He 与近邻 Al 原子之间的电荷密度较大,可见它们之间具有较强的相互作用.表 3 给出了 He 原子占据八面体位置时的电荷布居数^[30]和 Mulliken 重叠密度,从表 3 也可以看出,纯 Al 晶胞中的 Al 原子之间的 Mulliken 重叠密度为正值,说明这些成键原子间的相互作用以共价键为主;而 He—Al 键上的负值则表明这两个原子之间主要存在离子性相互作用,且 He 原子失去了较少部分的电子.与 He 近邻的 6 个 Al 原子与 He 之间的键长均相等(2.34844 Å),电荷数均是 -0.06 ,说明这些原子在优化时弛豫度相当,它们均只得到了一少部分电子,但是从总的效果来看,Al 表现的还是较强的金属特性.

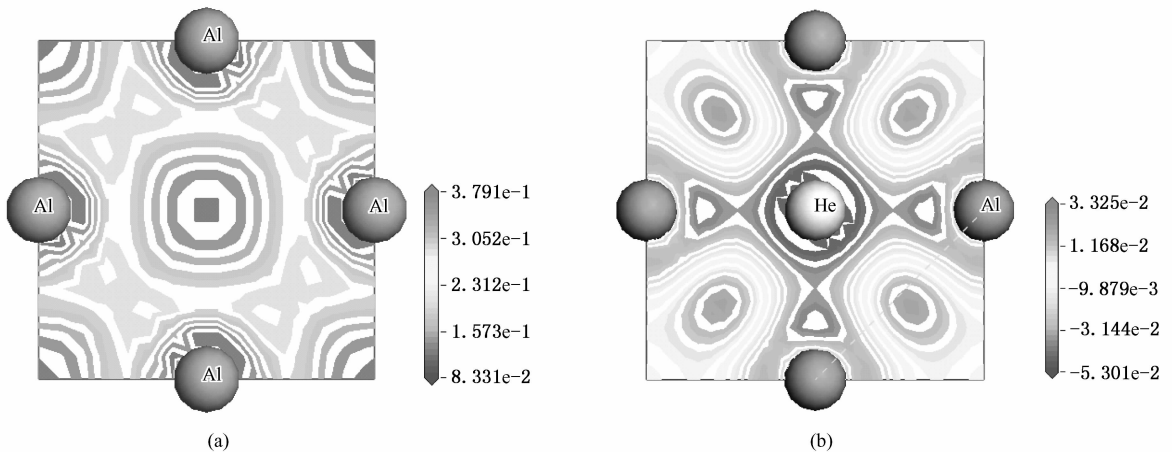


图 4 电荷密度图 (a)纯 Al 的(002)面; (b)He 原子在 Al-He 体系(002)面

表 3 体系中的电荷布居数与 Mulliken 重叠密度

模型	原子	S	P	Mulliken 重叠布居密度	总布居数	电荷数
纯 Al	Al	1.12	1.88	0.35	3.00	0.00
Al-He(八面体)	Al(第一近邻)	1.14	1.87	-0.06	3.01	-0.01
	He	1.95	0.00	-	1.95	0.05

4. 结 论

本文采用第一性原理的平面波超软赝势方法,对纯 Al 体系和 He 原子掺杂 Al 间隙位置体系结构的总体能量、形成能和电子结构进行了理论计算,分析了 He 原子引入 Al 体系后对其电子结构和成

键特性的影响. He 在 Al 体系四面体和八面体中的杂质形成能分别为 5.2921 eV 和 5.1509 eV,在八面体中的晶格畸变小于四面体,这均说明 He 在八面体位置更为稳定. He 进入 Al 体系后失去电子,与其最近邻的 Al 原子也失去电子,其余 Al 原子得到电子,He 与 Al 之间形成离子性相互作用,在低能级处此类作用较为明显.

- [1] Barnes R S 1965 *Nature* **206** 1307
- [2] Donnelly S E 1985 *Radiat. Eff.* **90** 1
- [3] Trinkaus H, Singh B N 2003 *J. Nucl. Mat.* **323** 229
- [4] Anton M, Thierry W 2006 *Nature Materials* **5** 679
- [5] Zinkle S J 2005 *Phys Plas.* **12** 058101
- [6] Katoh Y, Ando M 2003 *J. Nucl. Mater.* **323** 251
- [7] Yamamoto N, Chuto T, Murase Y 2004 *J Nucl Mater.* **329** 993
- [8] Yang L, Zu X T 2006 *Appl Phys Lett.* **88** 091915
- [9] Wichert Th 1983 *Radat. Eff.* **78** 177
- [10] Sekiguchi H, Wata7nabe H, Sakanoto I 1985 *J. Nucl. Mater.* **133** 468
- [11] Kogel G, Triftshausen W 1983 *Radiat. Eff.* **78** 221
- [12] Lewis M B, Allen W R 1987 *Nucl. Inst. & Methods in Phys.* B **22** 499
- [13] Schwahn D, Li Qiang 1988 *Annual convention 1988 of the Austrian physics society*, Vienna(Austria), Sep. 3-7, 1988 P26
- [14] Haubold H G, Lin J S 1982 *J. Nucl. Mater.* **111** 709
- [15] Shimomura Y, Guinan M W 1993 *J. Nucl. Mater.* **205** 374
- [16] Meconville G T, Menke D A 1995 *Fusion Techn.* **28** 1227
- [17] Yang L, Zu X T, Wang X Y 2008 *Journa of University of Electronic Science and Technology of China* **36** 663
- [18] Chen M, Wang J, Hou Q 2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** 1149 (in Chinese) [陈敏、汪俊、侯氢 2009 物理学报 **58** 1149]
- [19] Wang J, Hou Q 2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** 6408 (in Chinese) [汪俊、侯氢 2009 物理学报 **58** 6408]
- [20] Chen C A 2003 *Ph. D. Dissertation* (Mianyang: China Academe of engineering and Physics (in Chinese) [陈长安 2003 博士学位论文(绵阳:中国工程物理研究院])
- [21] Zhao F, Wan K B, Wan F R, Zhou X M 2006 *Nuclear Physics Review.* **23** 161 (in Chinese) [赵飞、万奎贝、万发荣、周显明 2006 原子核物理评论 **23** 161]
- [22] Zhu Z Z, Hung M C 1996 *Chinese Science Bulletin.* **41** 1651 (in Chinese) [朱梓忠、黄美纯 1996 科学通报 **41** 1651]
- [23] Wang L, Zhao J J, Wang Y J 2007 *Journal of Atomic and Molecular Physics.* **24** 559 (in Chinese) [王璐、赵纪军、王英杰 2007 原子与分子物理学报 **24** 559]
- [24] Wang H Y, Zhu W J, Song Z F, Liu S J, Chen X Y, He H L 2008 *Acta. Phys. Sin.* **57** 3703 (in Chinese) [王海燕、祝文军、宋振飞、刘绍军、陈向荣、贺红亮 2008 物理学报 **57** 3703]
- [25] Segall M D, Lindan P, Prober M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens Matter* **14** 2717
- [26] Keiji W, Masatoshi S, Hideaki T 2001 *Electrochemistry* **69** 407
- [27] Keiji W, Masatoshi S, Hideaki T 1999 *J. Electrochemistry Chem.* **473** 250
- [28] Perdew J D, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [29] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [30] Mulliken R S 1955 *J. Chem. Phys.* **23** 1833

First-principles study of helium atom doped interstitial sites of Al^{*}

Liu Xian-Kun¹⁾²⁾ Liu Ying^{1)†} Qian Da-Zhi²⁾ Zheng Zhou²⁾

1) (*College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

2) (*Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academe of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

(Received 20 November 2009; revised manuscript received 5 May 2010)

Abstract

The geometry structure, electronic structure, total energy, Mulliken charges of He atom in the Al octahedral site and tetrahedral site were studied by first-principle plane-wave pseudopotential method and GGA. The calculation results indicated that the crystal lattice of Al was changed when He atom enter to the interstitial of Al, but the total results are the change of crystal lattice in octahedral site smaller than tetrahedral site. For Al system, the impurity formation energies of helium atom are 1.3367 and 2.4411 eV in the octahedral site and tetrahedral site, respectively. It is found that for He atom the best stable state is octahedral of Al. At the same time, the site occupancy and its effect of He atom in crystal cell was analysis in this article, and the effects of helium atom in Al system on band structure and density of states and valence electron density are discussed.

Keywords: Al material, first-principles, formation energy

PACC: 7115A, 7115M

* Project supported by the Innovation Foundation of China Academe of Engineering Physics (Grant No. 2005CX003).

† Corresponding author. E-mail: Liuying5536@163.com