

## 第一性原理方法研究 He 掺杂 Al 晶界力学性质\*

王晓中<sup>1)2)</sup> 林理彬<sup>2)</sup> 何捷<sup>2)</sup> 陈军<sup>1)†</sup>

1) (北京应用物理与计算数学研究所, 计算物理实验室, 北京 100083)

2) (四川大学物理系, 辐射物理及技术教育部重点实验室, 成都 610064)

(2010年3月31日收到; 2010年10月18日收到修改稿)

基于密度泛函理论方法, 本文开展了氦掺杂 Al $\Sigma$ 3 ((111)/180°) 晶界数值模拟拉伸试验. 计算结果表明, He 在晶界中最低杂质形成能为 2.942 eV, 偏析到晶界的偏析能为 0.085 eV; 在拉伸条件下, 清洁  $\Sigma$ 3 晶界的理论拉伸强度为 9.65 GPa, 拉伸断裂从晶界界面开始; 而 He 掺杂后, 晶界的理论拉伸强度下降到 7.14 GPa, 在断裂发生前应力曲线中出现平台效应, 拉伸断裂从包含 He 杂质的界面开始. 通过对比键长和电荷密度分布, 本文认为 He 的满壳层电子结构一方面导致了 He 与 Al 之间仅有弱的电荷相互作用, 另一方面 He 满壳层电子结构的电荷屏蔽效应也导致了周围 Al—Al 键的弱化, 这是系统拉伸强度下降的主要原因.

**关键词:** He, 晶界, 第一性原理计算, 力学性质

**PACS:** 71.15.Mb, 71.55.Ak, 62.20.de, 62.20.mm

## 1. 引言

在聚变核反应堆中, 快中子辐照时出现的 (n, p) 和 (n,  $\alpha$ ) 核嬗变反应会在金属材料中产生大量的氢、氦等元素. 由于氦不溶于基体材料, 积累的氦将聚集、沉淀, 从而形成氦泡<sup>[1]</sup>. 实验已经发现, 较高温度下, 氦原子易于扩散到晶界、相界及位错处聚集并形成氦泡<sup>[2]</sup>. 氦泡的存在将改变材料内部的微观结构, 造成局域晶格畸变和应力分布变化, 使材料出现硬化和脆化效应, 缩短使用寿命<sup>[3-8]</sup>. 多年来, 氦在金属材料中扩散等效应的研究已经有了许多理论和实验报道. 第一性原理研究表明, 在  $\alpha$ -Fe 中以间隙或替代形式存在的 He 原子与 Fe 原子之间仅有较弱的相互作用, 两种形式的 He 原子在材料中都具有较低的迁移能, 因此在低温下便可以产生迁移<sup>[9]</sup>. 杨丽等人<sup>[10]</sup>对 He 在多种过渡金属中形成能的计算发现, 在金属 Fe, Cr, Mo 中 He 以替代形式掺杂的形成能比间隙掺杂形成能更低; 而在金属 V, Nb 中则相反, 间隙掺杂形成能比替代掺杂更低. 分子动力学方法和蒙卡方法是研究 He 的扩散机理

和与金属材料内部微缺陷相互作用机理的主要手段. 祝等人<sup>[11]</sup>运用分子动力学方法研究了氦泡对金属 Al 的力学性能的影响, 他们的计算结果显示, 金属材料的弹性模量随氦泡半径的增大而减小. Gao 和 Heinisch 等人<sup>[12]</sup>对氦在  $\alpha$ -Fe 晶界  $\Sigma$ 3 和  $\Sigma$ 11 中的扩散性质研究显示, 氦的扩散机理与晶界的局部结构相关, 氦原子在金属晶界中是以间隙原子的机理进行扩散. 同时, Gao 等人也对间隙掺杂的氦原子与金属 Fe 中位错的相互作用进行了研究, 发现氦原子以一种管道扩散的机理在位错中扩散. 在氦泡形成机理的理论研究方面, Trinkaus 等人<sup>[13]</sup>建立了高温下氦泡在晶界内部和晶界处成核和生长模型. 尽管实验和计算模拟都表明氦泡可以在材料中稳定存在, 并且由于它的存在, 辐照材料的力学性质发生了很大的改变, 但是到目前为止, 氦对金属材料力学性能影响的物理机理还需要进一步深入研究.

本文主要运用第一性原理方法开展了 He 掺杂金属 Al 晶界的理论拉伸实验, 研究了在 Al 晶界中以间隙形式存在的 He 原子对材料力学性质的影响. 因为具有较低的放射能, 金属 Al 已用于反应堆壁材料<sup>[14,15]</sup>. 第一性原理理论拉伸试验是通过第一

\* 国家自然科学基金委员会和中国工程物理研究院联合基金 (批准号: 10774017, 10475058, 10976004), 国防科研重点实验室基金 (批准号: 9140C6904020807, 9140C6901031004) 和中国工程物理研究院科学技术发展基金 (批准号: 2010A0201008, 2009A0101001) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: jun\_chen@iapcm.ac.cn

性原理方法,应用 Nielsen-Martin 应力理论计算作用在系统上的平均应力,由此得到材料的理论拉伸强度.该方法已经在  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [16,17],金属 Al 晶界[18]等材料的力学性能的研究中得到广泛运用.在本文中研究中,我们计算了 He 掺杂前后 Al $\Sigma$ 3 晶界的弹性系数、应力-应变关系,并通过对电荷密度分布、原子间键长和原子构型的分析,了解 He 掺杂对材料力学性能的影响机理.

## 2. 计算方法和模型

本文使用了密度泛函理论的第一性原理平面波赝势 VASP<sup>[19]</sup> 程序包 (vienna ab initio simulation package) 计算材料的电子结构.计算中系统电子波函数采用平面波函数,其平面波函数截断能  $E_{\text{cut}}$  取为 520 eV;布里渊区的积分采用了 Monkhorst-Pack 特殊  $k$  网格点方法,计算选取了  $6 \times 6 \times 6$  的  $k$  网格点.计算收敛设置为:能量收敛小于  $10^{-4}$ ,每个原子的剩余力小于  $10^{-2}$  eV/Å.

理想 Al 晶体为 fcc 结构,其晶格常数为 3.05 Å.在本文的研究中,我们根据晶界的重位点阵 (CSL) 理论,建立了包含两个反向晶界的周期性 Al 晶体  $\Sigma$ 3 (111)/180°晶界模型,如图 1 所示.该模型包含了 96 个原子,其弛豫后的晶格常数见表 1.同时,为了计算  $\Sigma$ 3 晶界形成能,我们也建立一个包含 96 个原子的 fcc 结构 Al 理想晶体模型 ( $4 \times 3 \times 2$  晶胞),并计算得到系统的最优结构和总能.按照如下公式计算:  $E_{\text{form}} = (E_{\text{GB}} - E_{\text{cry}})/S$ , (其中  $E_{\text{cry}}, E_{\text{GB}}, S$  分别为计算的 fcc 结构 Al 理想晶体总能、清洁晶界总能和晶界面积),我们计算得到 Al $\Sigma$ 3 晶界的形成能为 1.862 J/m<sup>2</sup>.同时,为了判断晶界模型的大小对计算结果的影响,我们也建立了一个包含 160 个原子的更大的  $\Sigma$ 3 晶界模型,该模型增加了晶粒结构部分的 Al 原子数目,晶界部分与 96 个原子的晶界模型是一致的.新的模型计算得到的晶界形成能为 1.883 J/m<sup>2</sup>,与 96 个原子的晶界模型计算结果较好地符合.这也可以从我们的晶界原子结构简单解释,从原子的成键构型分析可知,  $\Sigma$ 3 晶界界面的原子除了部分 Al—Al 键长增大以外 (部分键长增大到 3.04 Å,而晶粒中平均 Al—Al 键长为 2.93 Å),原子配位构型与晶粒原子相似.因此,晶界对晶粒内部原子结构影响较小.考虑到计算量的因素,我们在下面的计算中使用了 96 个原子的晶界模型.

表 1 Al $\Sigma$ 3 晶界计算模型的晶格常数(单位:Å)

	$a$	$b$	$c$	体积
Al $\Sigma$ 3 晶界	9.83	5.78	14.00	795.44
He-Al $\Sigma$ 3 晶界	9.91	5.88	13.94	812.29

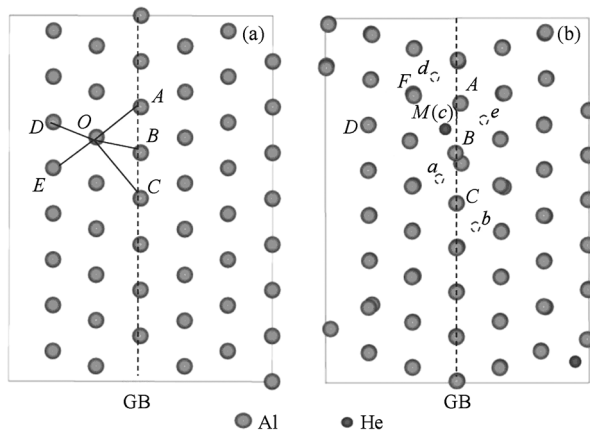


图 1 Al $\Sigma$ 3 晶界的计算原子模型图 (a) 清洁晶界; (b) He 掺杂晶界 (大些字母标记原子是键长分析参考原子,虚线圆圈和小写字母标记位置是计算的 He 掺杂可能间隙位置)

对于 He 掺杂晶界模型,考虑到在晶界中原子的结构比较疏松,我们主要研究了 He 作为间隙子存在的情况.在清洁晶界模型基础上,我们在每一个晶界区掺入了一个 He 原子,其掺杂浓度为 2%.为了得到 He 原子掺杂的能量最优结构,我们设计了五种在晶界中可能的 He 原子间隙掺杂位置,如图 1(b)所示的  $a, b, c, d, e$ , 他们都位于晶界 Al 原子与晶粒 Al 原子构成的四面体结构中. He 的掺杂形成能  $\Delta E$  采用如下公式计算:  $\Delta E = E_{\text{He} + \text{GB}} - (E_{\text{GB}} + E_{\text{He}})$ , 其中  $E_{\text{He} + \text{GB}}, E_{\text{GB}}$  和  $E_{\text{He}}$  分别表示 He + 晶界、清洁晶界和单个 He 原子的能量.对于单个 He 原子的能量的计算,我们在 He +  $\Sigma$ 3 晶界模型中去掉除 He 原子外的全部 Al 原子,利用该模型计算得到的总能可以认为是单个 He 原子的能量.在表 2 中我们列出了不同掺杂位置的形成能.同时,我们也计算了 He 原子在 Al 晶粒内部的杂质形成能.对于 He 原子在 Al 晶粒内部的杂质形成能,我们采用了 He 在完整晶体中的形成能作为在晶粒中的形成能,计算结果表明其形成能为 3.027 eV.从表 2 可知,在晶界中各个位置掺杂的 He 原子形成能都比在晶粒内部的杂质形成能更低,说明了 He 原子更偏爱于在晶界处聚集,这与实验现象<sup>[2]</sup>相一致.而在不同的晶界掺杂位置中,模型 3 的掺杂形成能最低,即 He 原子位于由两个晶界内的 Al 原子和两个晶粒中 Al

原子构成的四面体的中心. 同时, 我们可以利用计算公式  $E = \Delta E_{\text{CB}} - \Delta E_{\text{cry}}$  ( $\Delta E_{\text{cry}}$  和  $\Delta E_{\text{CB}}$  分别表示在晶粒和晶界中 He 形成能), 计算得到 He 从晶粒偏析到晶界的偏析能为 0.085 eV. 如此低的偏析能说明 He 原子愿意从晶粒偏析到晶界中. 在表 1 中, 我们也列出了模型 3 的 He 掺杂系统优化晶格常数. 我们发现, He 掺杂后, 晶界在  $a, b$  方向分别膨胀了 0.8% 和 1.7%, 而在  $c$  方向收缩了 0.4%, 系统的体积在 He 掺杂之后膨胀了 2.1%.

表 2 Al $\Sigma$ 3 晶界中六种不同位置 He 掺杂形成能(单位:eV)

掺杂位置	$a$	$b$	$c$	$d$	$e$	完整晶体
杂形成能	3.008	2.956	2.942	3.012	3.012	3.027

本文对于拉伸理论模拟实验采用了如下方式开展: 我们首先沿晶界的法线方向, 即  $a$  轴方向, 引入一个单轴拉伸应变

$$\varepsilon = (l_s - l_0)/l_0, \quad (1)$$

其中,  $l_s$  为应变  $\varepsilon$  时晶胞  $a$  轴方向长度,  $l_0$  为初始晶胞在  $a$  轴方向的长度. 同时利用第一性原理方法对原子结构进行弛豫, 使系统在拉伸形变下达到能量最优结构, 按照该方法进一步拉伸, 直到系统发生断裂. 在拉伸条件下, 作用在整个系统的应力可以根据 Nielsen-Martin 方法<sup>[20]</sup> 计算,

$$\sigma_i = \frac{1}{V} \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_i}, \quad (2)$$

即总能量  $E$  对应变张量  $\varepsilon_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, 6, \varepsilon_i$  是 Voigt 方法标记的应变分量), 再除以晶胞体积  $V$ . 在拉伸过程中, 我们也考虑了系统泊松效应, 即在系统弛豫过程中我们让  $b, c$  方向发生适当收缩以保证系统在这两个方向的应力为零. 在拉伸试验中的每一步, 能量弛豫直到达到收敛精度.

### 3. 结果和讨论

#### 3.1. 力学参数的研究

我们首先计算了包含晶界的周期性系统在拉伸和剪切条件下的弹性响应常数 ( $C_{ij}$ ). 计算采用了如下公式:  $C_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j}$ ,  $V$  是系统体积,  $\varepsilon_i$  和  $\varepsilon_j$  (其中  $i, j = 1, 2, 3, \dots, 6$ ) 是 Voigt 方法标记的应变分量, 即弹性响应常数是系统能量 ( $E$ ) 对应变张量的二阶微分. 在计算中我们计算系统在不同形变下的总能量, 采用能量拟合方法计算得到  $C_{11}, C_{12}$  与  $C_{44}$ , 计算

方法的详细介绍见文献[21]. 这里需要说明的是, 我们计算的弹性响应常数是基于我们的周期性模型, 与完整晶体 Al 的 fcc 结构弹性常数并不一致. 在表 3 中我们列出了利用以上方法计算得到的 Al 晶体和实验值<sup>[22]</sup>、Al $\Sigma$ 3 晶界和 He +  $\Sigma$ 3 晶界的弹性响应常数  $C_{11}, C_{12}$  与  $C_{44}$ . 在包含了晶界以后, 清洁晶界的三种弹性响应常数 ( $C_{11}, C_{12}$  与  $C_{44}$ ) 相比完整晶体时都变小, 其中  $C_{11}$  减小了 3.0%,  $C_{12}$  和  $C_{44}$  分别减小了 13.2% 和 14.2%. 也就是说, 晶界的存在对于材料的拉伸强度影响相对较小, 而对于系统的剪切强度影响较大. 而在掺杂 He 以后, 材料的弹性模量进一步变小. 相比于完整晶体,  $C_{11}$  降低了 7.2%, 而  $C_{12}$  和  $C_{44}$  分别降低了 33.3% 和 32.8%. 从以上各项值也可以了解到, He 在晶界中存在以后, 材料的剪切强度比拉伸强度下降更大. 进一步, 我们计算体模量  $B$  和剪切模量的比值, 讨论 He 存在前后晶界的力学强度变化. 由 Pugh 经验公式<sup>[23]</sup> 可知:  $G/B$  值可以用于判断材料韧性,  $G/B$  越大材料越脆. 相对于清洁晶界对材料脆性的影响 ( $G/B$  值上升 1.9%), He 掺杂晶界对材料脆性的影响更为显著 ( $G/B$  值上升 5.9%). 在下面的电子结构计算中, 我们将从 He 存在后导致原子间成键的变化进一步讨论 He 对材料力学性质的影响机理.

表 3 计算的 Al $\Sigma$ 3 晶界的弹性系数(单位:GPa)

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$B$	$G$	$G/B$
实验值 <sup>[21]</sup> ( $T=298$ K)	106.9	60.8	28.2	76.16	26.14	0.343
实验外推值 <sup>[21]</sup> ( $T=0$ K)	114.3	61.9	31.6	79.36	29.44	0.371
Al 晶体	118.8	53.6	31.7	75.33	32.06	0.425
Al $\Sigma$ 3 晶界	115.2	46.5	27.2	69.40	30.06	0.433
He + Al $\Sigma$ 3 晶界	110.3	35.7	21.3	60.56	27.7	0.457

#### 3.2. 清洁和 He 掺杂晶界的拉伸应力计算

图 2 所示是第一性原理拉伸试验得到的清洁和 He 掺杂后 Al $\Sigma$ 3 晶界的应力-应变曲线. 如前所述, 我们的加载方向是沿着  $a$  轴方向, 即沿晶界法向方向. 对于清洁 Al $\Sigma$ 3 晶界, 未拉伸时, 应力值接近于 0, 说明体系结构得到了优化. 从图 2 中看到, 随着应变的增加, 应力随之增大, 在应变达到 16% 时, 拉伸方向的应力达到最大值 9.65 GPa. 之后在进一步拉伸作用下应力却发生陡降, 在应变为 20% 时应力下降为 4.23 GPa. 对比系统的原子结构和后面的键长分析, 我们发现系统应变达到 16% 时系统开始从晶

晶界面处断裂. 因此, 我们可以认为,  $\text{Al}\Sigma 3$  晶界的理论拉伸强度为 9.65 GPa, 对应的临界应变为 16%.

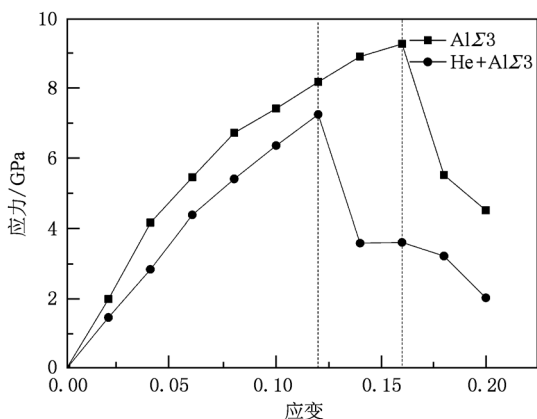


图2 拉伸作用下掺杂前后 Al 晶界的应力-应变图

对于  $\text{He} + \Sigma 3$  晶界, 应力应变曲线可以分为三个阶段, 见图 2. 在第一阶段, 应变从 2% 到 12%, 应力随应变的增大而增大, 这一效应与清洁晶界模型相同. 系统在应变 12% 时应力达到第一个最大值 7.14 GPa. 对比在相同应变下的应力值, 包含了 He 以后, 系统的拉伸应力比清洁晶界低 2% 到 10%. 第二阶段是应变从 12% 到 16%, 在此阶段,  $\text{He} + \Sigma 3$  晶界系统表现出一些新特点: 应力在应变为 12% 时产生了第一次下降, 但是在进一步拉伸下, 应力并没有像清洁晶界一样连续下降, 而是表现为一个平台效应, 在应变 16% 时达到第二个极值点 2.27 GPa. 第三阶段, 应变从 16% 以后, 应力在此阶段开始迅速回落. 从以上分析可知, 在拉伸作用下,  $\text{He} + \Sigma 3$  晶界系统发生了两次应力的下降, 分别发生在应变为 12% 和 16%. 从原子结构图和后面的键长分析可知, 在 12% 时系统并没有发生真正的断裂行为, 而

是在第二次应力下降时系统开始从晶界处发生断裂. 因此, 我们认为,  $\text{He} + \Sigma 3$  晶界系统的临界断裂应力应为第一个极值点, 即 7.14 GPa. 对比 He 掺杂前后的应力应变曲线, He 原子一方面降低了材料的拉伸强度, 另一方面也导致了晶界的断裂机理发生变化. 在下面的电子结构分析中, 我们将指出两种不同机理的物理本质.

为了进一步了解 He 掺杂对晶界力学行为影响的物理本质, 我们分析了在拉伸作用下系统原子间键长变化. 在作键长分析时, 对于清洁晶界, 我们选取了一个在晶粒内靠近晶界面面的 Al 原子 (标记为 O 原子) 作为参考原子, 主要分析了在不同的拉伸应变下 O 原子与周围 Al 原子键长的变化; 而对于  $\text{He} + \Sigma 3$  晶界, 我们主要分析 He 原子 (标记为 M 原子) 与周围 Al 原子的键长变化, 见图 3 所示. 图 3 (a) 是清洁晶界 Al $\Sigma 3$  原子 O 与周围原子的键长随应变的变化图, 其中, OA, OB, OC 键是 O 原子与晶界面原子的成键, 而 OD, OE 是 O 原子与 Al 晶粒内部原子的成键 (见图 1 (b) 所标示原子编号), 纵坐标为相对键长  $L/L_0$  ( $L_0$  为应变为零时各键键长). 从图中可知, 对于清洁 Al $\Sigma 3$  晶界, 在应变小于 16% 时, 随着应变的加大, 所选择的键长 OA, OB, OC 和 OE 都随着应变的增大而增加; 在应变达到 16% 之后, 分析的键长出现不同的变化, 其中 OA, OB 和 OC 快速增加, 而 OD 和 OE 则减少. 也就是说, 在应变大于 16% 时, 在晶粒内部参考原子 O 和晶界面原子间的 OA, OB, OC 键开始迅速拉长直至最后断裂. 而 O 原子与晶粒内部原子的成键 OD, OE 则随着应变的增大而收缩. 也就是说, 在拉伸作用下系统从晶界面发生断裂, 晶界面原子由于与晶界内原子的相互作用减弱而向分裂. 这一效应与下面

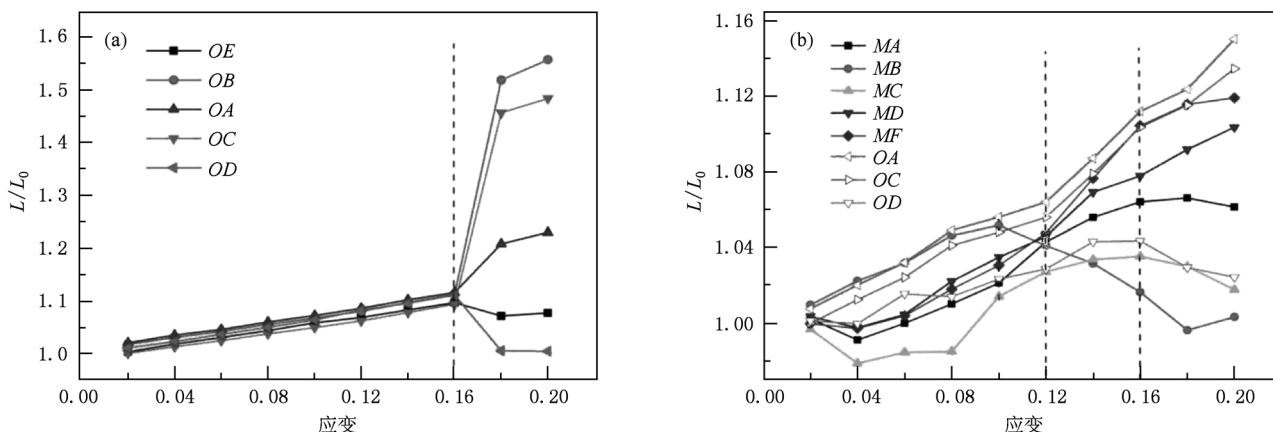


图3 拉伸作用下掺杂前(a)后(b)晶界附近参考键长随应变变化图

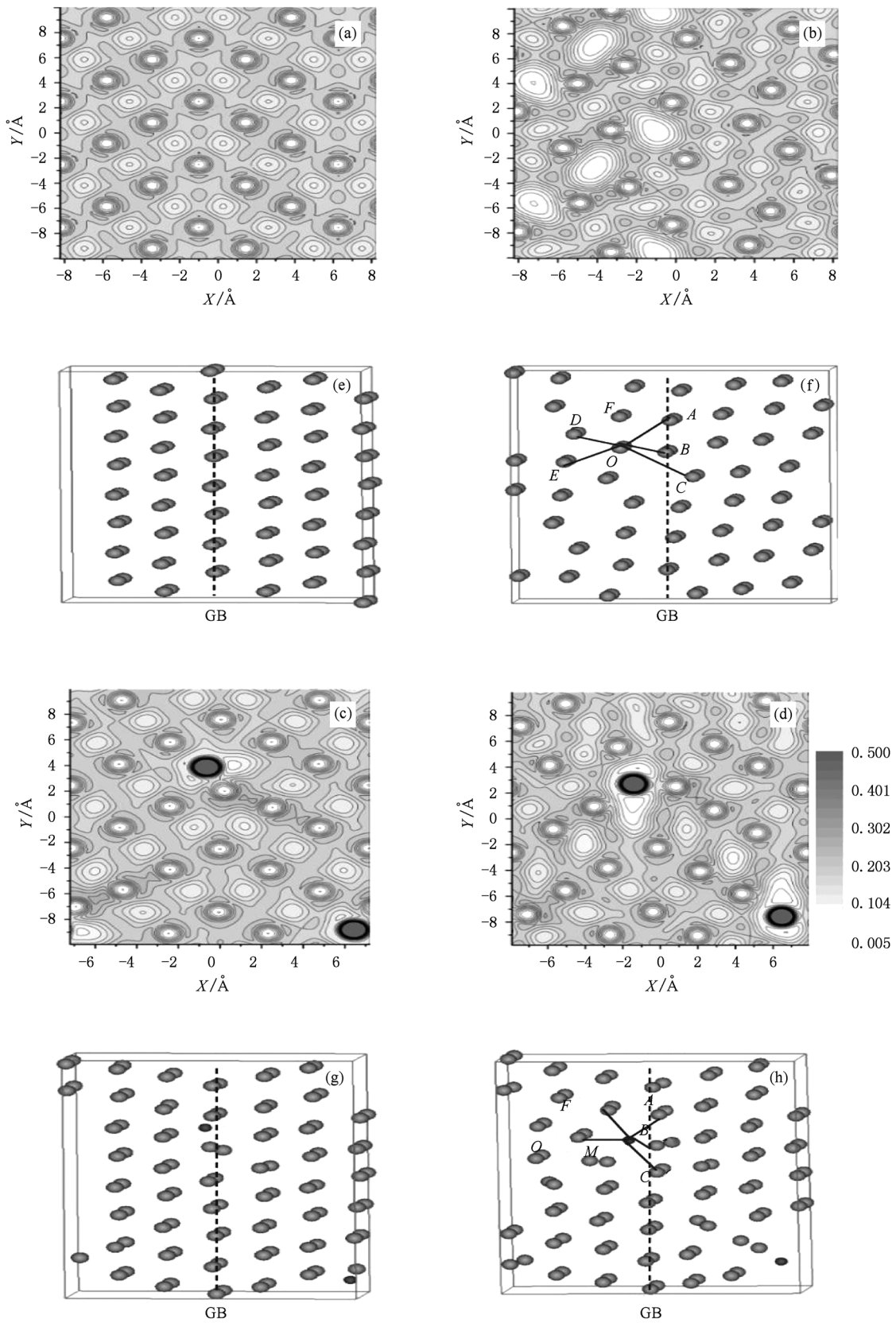


图4 清洁和He掺杂 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶界的价电荷密度在 $xy$ 平面分布( $z=1.12 \text{ \AA}$ )((a)–(d))和对应的原子结构图((e)–(h)) (a)和(e)应变2%的清洁晶界;(b)和(f)应变16%的清洁晶界;(c)和(g)应变2%的He掺杂晶界;(d)和(h)应变12%的He掺杂晶界

的电子结构分析是一致的. 我们的分析表明, 在多晶结构的材料中, 系统在拉伸条件下的断裂行为首先从晶界界面开始. 这一结论与别的晶界模型的理论计算结论是相一致的<sup>[17,18]</sup>.

对于 He +  $\Sigma 3$  晶界, 原子键长的变化则更加复杂, 见图 3(b). 其中,  $MA, MB, MC$  是 He 原子与晶界界面 Al 原子  $A, B, C$  的成键;  $MO, MF$  是 He 原子与晶粒内部 Al 原子  $O$  和  $F$  的成键;  $OA$  和  $OC$  是晶粒内部 Al 原子  $O$  与晶界界面 Al 原子  $A, C$  成键;  $OD$  是晶粒内部 Al 原子  $O$  与晶粒内部 Al 原子  $D$  的成键. 在分析键长时, 我们参照应力的分析方法, 将键长变化过程分为三个阶段. 在第一阶段, 即应变从 2% 到 12%, 在此阶段  $MA, MC, MF, MO$  和  $OD$  键先有一个轻微收缩, 然后, 随着应变的增大键长增大;  $MB, OA$  和  $OC$  键长一直随着应变的增大而增大. 在应力变化的第二阶段, 在拉伸应变  $> 12\%$  时, 分析的键长发生了不同的变化, 其中  $MB$  键长迅速收缩, 其余各个键长仍保持增长. 其中,  $MA, MO, OA$  和  $OC$  键长增长速度大于  $MC, MF, OD$  键. 在拉伸的第三阶段 ( $> 16\%$  时),  $MA, MB, MC$  和  $OD$  键收缩, 而  $MO, MF, OA$  和  $OC$  键长开始快速增大, 这表明 He 原子和晶界界面原子开始与晶粒分离, He 原子向晶界界面原子靠近. 结合前面的图 2 中的应力分析, 我们知道, 在应变大于 12% 时, 应力发生第一次下降, 在应变在 12%—16% 之间, 应力变化表现为一个平台, 在应变 16% 时发生第二次下降. 对比键长变化, 我们认为, 在第一个应力下降点对应于  $MB$  键长的收缩和  $MO, MF$  键长增大导致的局部 He—Al ( $MO, MF$ ) 键相互作用的减弱, 同时, He 原子周围的 Al—Al 键 ( $OA$  和  $OC$ ) 也出现了键长增大导致了 Al—Al 相互作用的减弱; 而在应变 16% 时发生的第二个应力下降点则是对应于  $MO, MF, OA$  和  $OC$  键长的增大而导致的断键, 系统从晶界界面处开始发生断裂, 这一效应与清洁晶界的断裂情况相一致. 也就是说, 应力曲线中的平台效应可以归因于 He 原子的掺杂导致的局部键长的断裂和局部应力的下降.

为了说明以上对键长的分析, 我们在图 4 给出了清洁和 He 掺杂晶界在不同应变下  $xy$  平面电荷密度图 ( $z = 1.2 \text{ \AA}$ ) 和对应的原子结构图. 从原子间的电荷密度的分布大小我们可以判断原子间金属键的强弱. 对于清洁 Al $\Sigma 3$  晶界, 在应变为 2% 时, 见图 4(a) 所示, 在晶粒原子间的电荷密度分布为 0.05 到 0.5 之间, 而在晶界界面处电荷密度分布的最小

值为 0.03. 这说明, 在晶界界面间金属原子的金属键是弱于晶体结构内部金属原子间相互作用. 随着应变的加大, 在原子间的电荷密度分布逐步变小, 这预示着原子间的成键变弱. 在应变达到 16% 时 (见图 4(b)), 在晶界界面处出现了电荷密度的低密度分布, 部分原子之间的电荷密度分布接近于零, 说明在晶界处 Al—Al 原子间成键开始断裂. 在图 4(e) 和 (f) 分别是应变为 2% 和 16% 所对应的原子结构图. 结合前面的键长分析可知, 随着拉伸的发展, 晶界界面的原子开始向晶粒收缩.

对于 He +  $\Sigma 3$  晶界系统, He 原子周围区域与系统其他区域存在不同的电荷分布. 晶粒中 Al—Al 原子之间的电荷分布与清洁晶界的电荷密度分布相似, 其电荷密度变化区间在 0.05 到 0.5. 但是在 He 原子周围, 由于 He 原子自身特点: 核外电子满壳层排布, 不易和其他原子结合. 这导致了 He 周围形成了环状的低电荷密度区 (其分布值小于 0.01). 随着拉伸发展, 在 He 原子周围形成更大面积的低电荷密度区. 应变 12% 时, 在 He 原子周围的电荷密度分布最小值接近与零. 我们认为, 由于 He 原子的存在, 一方面屏蔽了 He 周围 Al—Al 间的电荷相互作用, 另一方面 He—Al 间仅有弱的电荷相互作用. 表现于宏观应力, 在应变为 12% 时的第一次应力下降是由于 He 周围的 He—Al 键断裂. 但是, 在系统其他区域, 金属 Al—Al 之间仍保持较好的金属成键, 这是在应变 12%—16% 之间出现应力平台的主要原因. 在应变达到 16% 以后, 晶界界面附近 Al—Al 之间的电荷密度分布逐步变小, 表示界面处 Al—Al 金属键开始断裂, 这导致了系统应力的第二次下降. 在图 4(g) 和 (h) 分别是对应的应变为 2% 和 12% 时原子结构图. 从图 4(h) 可知, He 原子开始向晶界中心靠近, 并在 He 原子周围形成更大的空洞.

## 4. 结 论

应用基于密度泛函的第一性原理方法, 我们开展了 He 的 Al $\Sigma 3$  晶界的理论拉伸试验. 计算结果包括了材料的弹性系数、应力-应变关系、键长、电荷密度分布等. 对比清洁和 He 掺杂晶界的相关结果, 我们得出如下结论:

1. 相比于在晶粒中掺杂, He 在晶界中具有最低的杂质形成能 (2.942 eV) 和较低的偏析能 0.085 eV, 说明 He 原子更愿意偏析到晶界.

2. He 掺杂以后导致系统的弹性模量强度下降,对系统的剪切的影响大于对拉伸强度的影响.

3. He 掺杂之后,晶界的理论拉伸强度下降,在应力曲线中出现平台效应. 通过对比键长和电荷密

度分布,我们认为 He 的满壳层电子结构导致了 He 与基质材料 Al 之间仅有弱的电荷相互作用,这是导致拉伸强度下降一个主要原因.

- [1] Zinkle S J 2005 *Phys. Plas.* **12** 058101
- [2] Raineri V, Coffa S, Szilagy E, Gyulai J, Rimini E 2000 *Phys. Rev. B* **61** 937
- [3] Usmar S G, Wright R N 1992 *Phys. Rev. B* **46** 69
- [4] Katoh Y, Ando M, Kohyama A 2003 *J. Nucl. Mater.* **323** 251
- [5] Yamamoto N, Chuto T, Murase Y 2004 *J. Nucl. Mater.* **329** 993
- [6] Yang L, Zu X T, Xiao H Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 091915
- [7] Birtcher R C, Donnelly S C, Templier C 1994 *Phys. Rev. B* **50** 764
- [8] Clinton De W, Siclen Van, Wright R N, Usmar S G 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 3892
- [9] Chu-Chun Fu, Willaime F 2005 *Phys. Rev. B* **72** 064117
- [10] Yang L, Zu X T, Wang X Y, Liu K Z 2008 *J. of University of Electronic Science and Technology of China* **37** 558 (in Chinese) [杨莉、祖小涛、王小英、刘柯钊、王治国 2008 电子科技大学学报 **37** 558]
- [11] Wang H Y, Zhu W J, Song Z F, Liu S J, Chen X R, 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]
- [12] Gao F, Heinisch H, Kurtz R J 2006 *J. Nuclear Mater.* **351** 133
- [13] Trinkaus H 1985 *J. Nucl. Mater.* **133** 105
- [14] Benny Glam, Shalom Eliezer, Daniel Moreno, Dan Eliezer, 2009 *J. Nuclear. Mater.* **392** 413
- [15] Izui K, Hoiou K, Furuno S, Kino T 1984 *J. Electron Microscopy* **33** 381
- [16] Chen J, Rulis P, Ouyang L, Misra A, Ching WY 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 256103
- [17] Chen J, Ouyang L, Ching W Y 2005 *Acta Mater* **53** 4111
- [18] Zhang Y, Lü G H, Deng S H, Wang T M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2902 (in Chinese) [张颖、吕广宏、邓胜华、王天民 2006 物理学报 **55** 2902]
- [19] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>
- [20] Nielsen O H, Martin R M 1985 *Phys. Rev. B* **32** 3780
- [21] Patile S K R, Khare S V, Tuttle B R, Bording J K, Kodambaka S 2006 *Phys. Rev. B* **73** 104118
- [22] Hyland R W, Stiffler J R 1991 *Scripta Metall. Mater.* **25** 473
- [23] Pugh S F 1954 *Philos. Mag.* **45** 823

# The first principles study on mechanical properties of He doped grain boundary of Al\*

Wang Xiao-Zhong<sup>1)2)</sup> Lin Li-Bin<sup>2)</sup> He Jie<sup>2)</sup> Chen Jun<sup>1)†</sup>

1) (*Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100083, China*)

2) (*Department of Physics and Key Laboratory for Radiation Physics and Technology of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610064, China*)

(Received 31 March 2010; revised manuscript received 18 October 2010)

## Abstract

According to the first principles methods, we theoretically study the mechanical properties of He doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grain boundary (GB). Our results show that He has the lowest formation energy 2.942 eV in GB and low segregation energy 0.085 eV from bulk to GB. Under the extending tensile, the clean GB has a theoretical strength of 8.95 GPa, and the crack appears first from the GB. While, after the He doping, the tensile strength reduces to 7.14 GPa, and one flat effect is present in the curve of strain-stress. By analyzing the variation of the bond-length and the charge distribution, we believe that He-induced reduction of tensile strength is probably ascribed to the weaker interaction between He and Al atoms as well as the weakening Al-Al bonds, owing to the charge screening by full-shell electron structure of He.

**Keywords:** He, grain boundary, first-principle method, mechanics property

**PACS:** 71.15.Mb, 71.55.Ak, 62.20.de, 62.20.mm

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China and NSAF (Nos. 10774017, 10475058, 10976004), The Foundation of National Key Laboratory (Grant Nos. 9140C6904020807, 9140C6901031004), and Development Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant Nos. 2010A0201008, 2009A0101001).

† Corresponding author. E-mail: jun\_chen@iapcm.ac.cn