

带有碳杂质的钨中氢稳定性的第一性原理研究*

金硕† 孙璐

1) (北京航空航天大学, 物理科学与核能工程学院, 北京 100191)

(2011年1月19日收到; 2011年7月4日收到修改稿)

应用第一性原理计算方法研究了碳(C)原子对钨(W)中氢(H)原子稳定性的影响. 本征W中, 当C-H间距离为 $\sim 2.5 \text{ \AA}$ 时, H的溶解能出现最低值, 此时为H最稳定的位置. W中存在空位时, 由于C的影响, H占据的最佳电子密度面值为 0.10 \AA^{-3} . 研究发现, W中单空位最多能容纳10个H原子, 且不能形成H分子, 不同于没有C存在的情况, 表明C对W中H稳定性存在很大影响. 此外, 当两个C原子存在于空位中时, H占据的最佳电子密度面值变为 0.13 \AA^{-3} .

关键词: 氢(H), 碳(C), 钨(W), 第一性原理方法

PACS: 61.82.Bg, 81.05.Uw, 61.72.Ji

1 引言

在核反应装置中, 钨(W)和W合金^[1-3]凭借其低溅射腐蚀量, 良好的热学性能, 如高熔点、高导热率, 被认为是目前最有前途的面对等离子体壁的候选材料. 实验上已经证明^[4,5], 面对等离子体材料(PFM)要承受极高束流的H同位素氘(D)和氚(T)的轰击, 从而导致W材料表面以及体内产生大量的空洞和杂质, 进一步导致W表面的起泡问题. 相关工作表明, 在不同的金属, 如W、铬(Cr), 铝(Al)中, 氢(H)可以促进空位的形成^[6-8], 而H同位素又可以被空位所俘获^[9-12]. 近期的研究工作应用第一性原理方法, 计算W中H和空位的相互作用能以及H的动力学扩散行为, 提出了H泡形成的微观空位俘获机理, 对W中氢致起泡问题有了初步的探究^[13].

碳(C)与金属以及金属合金的相互作用问题具有重要的科学和技术价值^[14-17], 并且在材料物理领域有广泛的应用. C是W中一种常见的杂质, 而且C的存在会影响W中H的滞留行为^[18]. C和W都作为面向等离子体壁材料被应用在ITER项目的偏滤器部分^[19]. 所以研究W中C和H间的相互作用是十分必要的. 一些实

验^[18]已经阐释了W中植入C后对D滞留现象的影响. 实验结果发现, 同时加入C的情况下D的滞留量要低于顺序加入C的情况下D的滞留量. 然而, 在计算方面, 现在只有很少的理论工作研究C对W中H的俘获行为的影响.

第一性原理计算方法是一种被广泛使用的计算方法, 而且第一性原理方法在研究和预测很多材料系统的结构和性能中起着越来越关键的作用^[20-23]. 在本文中, 应用第一性原理计算方法, 讨论本征W及有空位缺陷存在的W中杂质C对于H稳定性的影响. 这些工作可以为进一步研究有C存在情况下, W中H的起泡行为打下基础. 本文的计算结果也可以为W基材料作为PFM的设计和和应用提供理论依据.

2 计算方法

第一性原理计算方法通过基于密度泛函理论(DFT)^[24,25]的VASP软件包^[26,27]中嵌入的平面波赝势方法来实现. 利用Perdew和Wang开发的广义梯度近似(LDA)^[28]和缀加投影波势(PAW)^[29]来实现总能量计算方法. 平面波截止能取为350 eV. 选取包含54个原子的体心立方W超晶胞作为计

* 国家自然科学基金(批准号: 50871009, 51001006)和北航“唯实”人才培养基金(批准号: YWF-11-03-Q-080)资助的课题.

† E-mail: jinshuo@buaa.edu.cn

算对象. 根据 Monkhorst-Pack 方法^[30]产生 $3 \times 3 \times 3$ 的 k 点. 经计算优化得到 W 的平衡晶格常数为 3.17 \AA , 和实验值的 3.16 \AA ^[31] 符合很好. 弛豫超晶胞大小和原子坐标分别到平衡态, 几何结构优化的收敛条件为作用在所有原子的力均小于 $10^{-3} \text{ eV \AA}^{-1}$.

3 结果与讨论

3.1 本征 W 中 C 和 H 的作用

单个 C 原子愿意占据在八面体间隙位 (OIS), 其溶解能为 $+0.78 \text{ eV}$ ^[32]. 另一方面, 单个 H 原子愿意占据在四面体间隙位 (TIS), 溶解能为 $+0.88 \text{ eV}$ (相对于 H 分子能量值的一半, 即为 -3.38 eV)^[33].

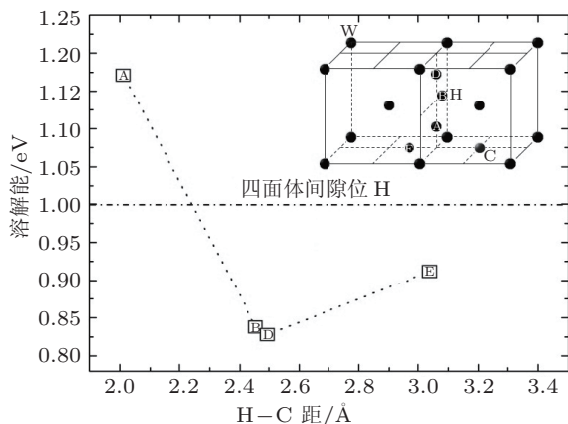


图 1 本征 W 中 $H-C$ 的溶解能随 $H-C$ 距离变化的函数

原子在绝对零度 (0 K) 下会振动, 振动所具有的能量就称为原子的零点能. H 原子由于其质量很小, 所以 H 的零点振动能相对于其他金属原子要大得多, 所以有必要考虑 H 的零点能^[34,35]. 经过计算, $W-H$ 系统中 H 溶解在四面体间隙位和八面体间隙位的零点能分别为 0.263 eV 和 0.256 eV , 加上零点能的修正后, H 在本征 W 中四面体间隙位和八面体间隙位的溶解能分别为 1.00 eV 和 1.38 eV . 根据计算结果, H 的零点能对 H 在本征 W 中的溶解行为存在一定的影响, 但并没有改变 H 在四面体间隙位和八面体间隙位的相对稳定性. 为研究本征 W 中 C 和 H 相互作用, 把一个 C 原子放在八面体间隙位, 而 H 则占据 C 周围的不同四面体间隙位, 如图 1 所示的 A, B, D, E 位置. 本征 W 中 $H-C$ 溶解能

的定义为

$$E_{H-C}^{\text{solution}} = E_{54W,H,C} - E_{54W,C(OIS)} - \frac{1}{2}E_{H_2}, \quad (1)$$

其中, $E_{54W,H,C}$ 为同时含有 C 和 H 时 54 个 W 原子超晶胞的总能量, $E_{54W,C(OIS)}$ 为带有一个八面体间隙位 C 本征 W 超晶胞的能量, $\frac{1}{2}E_{H_2}$ 为 H 分子能量值的一半 (-3.38 eV).

溶解能的计算结果表明, 在本征 W 中, $H-C$ 的溶解能是 $H-C$ 距离的函数, C 可以影响本征 W 中间隙 H 原子的分布. 在距离小于 $\sim 2.3 \text{ \AA}$ 时 (图 1 中 A 点, 1.17 eV), 由于 $H-C$ 间距离很短, $H-C$ 之间表现出强烈的排斥作用. 超过这个距离, H 从 C 中得到格外的能量, H 的溶解能小于没有 C 存在时 H 在本征 W 中四面体间隙位的溶解能 (1.00 eV). 溶解能最低点出现在 $H-C$ 距离为 2.5 \AA (图 1 中 D 点, 0.83 eV), 此时为有 C 存在时本征 W 中 H 最稳定的位置. 由于 $H-C$ 间距离大于 CH_4 分子的 $C-H$ 键长 (1.084 \AA)^[36], C 和 H 并没有成键. 随着 $H-C$ 距离的增加, $H-C$ 间的溶解能增加, 并趋近于没有 C 存在时, H 在四面体间隙位的溶解能, 此时 $C-H$ 间距离 $\sim 3.0 \text{ \AA}$ (图 1 中 E 点). 另一方面, 在本征 W 中, $C-W$ 的距离约为 2.2 \AA , 这与实验上 $C-W$ 化合物的键长^[37] 相一致, 表明 C 和 W 之间存在很强的键合作用.

3.2 有空位情况下 C 和 H 的作用

空位作为一种金属中典型的缺陷, 在俘获 H 原子和 C 原子的过程中扮演着关键的角色. 研究表明, 空位可以降低其附近的电荷密度, 从而提供一个“最佳等电子密度面”, 使得大量的 H 原子能够结合在其内表面, 当 H 原子达到一个临界密度时, H 分子明显形成, 这表明氢泡初步成核^[13]. W 中存在空位时, C 原子最稳定的位置是距离空位中心 $\sim 1.31 \text{ \AA}$, 但靠近八面体间隙的位置, 此位置上有更大的俘获能 -1.93 eV ^[32]. C 和 W 之间的距离为 $\sim 2.2 \text{ \AA}$, 与无空位存在时的 $C-W$ 键长相近, 即 C 和 W 之间也存在键合作用.

我们考虑有空位存在时 W 中 C 和 H 间的相互作用. 逐渐把 H 原子加入到空位当中, 并在每一步计算时优化体系结构使得 H 原子找到最佳的占位构型. 尽管 C 原子存在, H 原子俘获的初期同样遵从“最佳电子密度原则”^[13], 即 H 倾向于结合在空位周围的最佳等电子密度面上. 如图 2 所示, 单个 H 原子加入钨-碳-空位 ($W-C-V$) 体系,

其最佳电子密度为 0.10 \AA^{-3} , 低于没有 C 时的情况 (0.11 \AA^{-3})^[13]. 这是因为 C 的存在导致了空位体积的膨胀.

由于 C 和 W 有强烈的键合作用, 前 5 个 H 原子倾向于占据远离 C 原子的最佳电子密度位置, 如图 3 所示, 图中的电子密度面是指 H 占据此位置的最佳等电子密度值, 并非电荷分布. 随着更多的 H 原子被加入到空位中, 最佳电子密度面逐渐收缩, 以至于不再有一个最佳电子密度面以容纳 H 原子. 我们看到, 加入第 6 个 H 原子后, H 原子被迫停留在 C 原子附近 (图 4(a)), 因为远离 C 原子已经没有最佳电子密度区域存在 (图 3(e)). 电荷密度分布 (图 4(b)) 表明 C 和第 6 个 H 之间电荷密度更高, 二者有强烈的吸引作用. 形成的 C-H 键长为 1.08 \AA , 与 CH_4 分子的 C-H 键 (1.084 \AA)^[36] 相近. 我们注意到, 在加入第 6 个 H 原子后, 最佳电子密度区域消失, H 原子与 C 原子形成 C-H 键 (图 4).

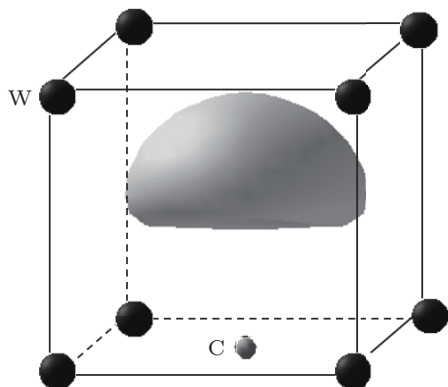


图 2 C 原子存在时 H 在空位附近的最佳电子密度面

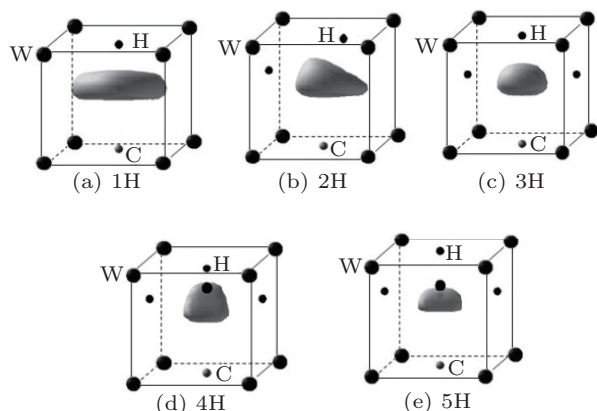


图 3 W 中含 C 原子的空位中俘获 1—5 个 H 原子的原子构型和相应的最佳电子密度面

如图 5, 继续加入第 7—10 个 H 原子后, H 原子与 C 原子仍然形成稳定的 C—H 键, 其键长分别

为 1.09 \AA , 1.19 \AA 和 1.09 \AA . C—H 键的形成表明 C, H 之间吸引作用强烈, H 的占位不再满足最佳电子密度面原则. 当第 10 个 H 原子加入到空位中时, C—H 键仍然存在, 键长为 1.16 \AA , 但是 H 已经跑出 W 超晶胞, 所以 C 的存在致使 W 不能再容纳更多的 H 原子. 我们计算了第 7—10 个 H 原子最稳定构型中 H—H 间的最短距离, 分别为 1.564 \AA , 1.565 \AA , 1.709 \AA 和 1.261 \AA , 均大于 H 分子键长 0.75 \AA , 表明并没有 H 分子形成.

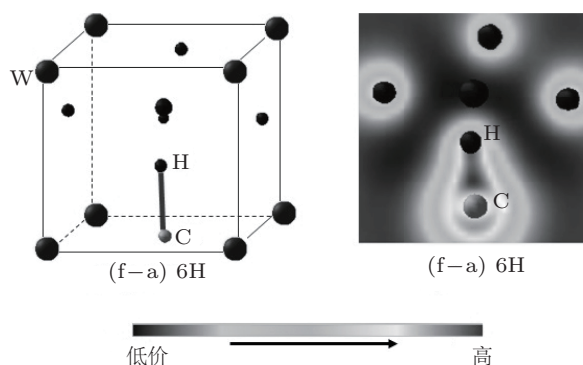


图 4 (f-a) W 中 6 个 H 原子被含有 C 原子的空位俘获的原子构型; (f-b) 对应的电荷密度分布

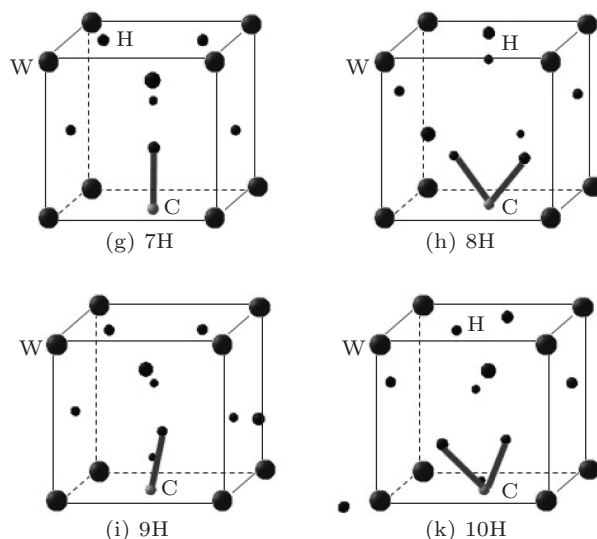


图 5 W 中有 C 存在的空位中 7—10 个 H 原子的稳定构型

我们进一步探讨了两个 C 原子同时存在于 W 中的情况. 研究表明, 两个 C 分别愿意占据两个不同的八面体间隙位^[32]. 我们的计算发现, 单个 H 原子愿意占据八面体间隙位附近, 如图 6 所示. 而此时 H 的最佳电子密度为 0.13 \AA^{-3} , 高于没有 C 存在时的情况 (0.11 \AA^{-3}), 空位中的电子密度值明显增大, 理论上不利于 H 的俘获.

3.3 H 原子的俘获能

我们把每个 H 原子的平均俘获能 (E_H^{trap}) 定义为

$$E_H^{\text{trap}} = \frac{1}{n} [E_{(N-1)W,CV,nH} - E_{(N-1)W,CV}] - [E_{NW,H(TIS)} - E_{NW}], \quad (2)$$

其中, $E_{(N-1)W,CV,nH}$ 和 $E_{(N-1)W,CV}$ 分别为 W-C-空位系统含 n 个 H 原子和不含 H 原子的能量. $E_{NW,H(TIS)}$ 和 E_{NW} 分别为本征 W 中含一个四面体间隙位 H 原子和不含 H 原子的能量. E_H^{trap} 为负值表明相对于 H 扩散进入 n 个不同的四面体间隙位中, H 原子在被空位俘获的过程中获得了能量.

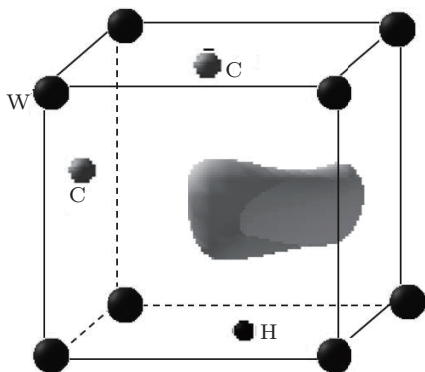


图 6 两个 C 原子存在于 W 中空位时 H 原子的最佳电子密度面

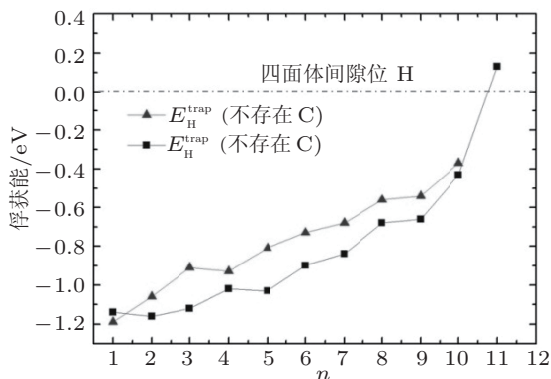


图 7 H 在 W 单空位中的平均俘获能随着 H 原子个数变化曲线

平均俘获能作为被 W 中空位俘获的 H 原子个数的函数曲线如图 7 所示. 单个 H 原子在没有 C 存在的空位中的俘获能为 -1.16 eV , 表明空位对 H 原子有强烈的俘获作用^[19]. 当 C 原子存在时, 单个 H 原子的俘获能基本上没有变化 (-1.19 eV), 因为第一个 H 原子占据远离 C 原子的位置, C 原子对 H 的俘获影响不大. 随着 H 原子个数的增加, 由于 C 和 H 间的吸引作用, 俘获能随之增加, C 原子对 H 俘获的影响明显增大. 当 H 原子个数达到 10 个时,

俘获能相对于 H 原子在 TIS 中的能量仍为负值. 这表明 H 原子更容易在有 C 原子存在的空位中稳定存在. 第 11 个 H 加入时, 计算结果表明已经没有足够大的空间容纳这个 H 原子, 所以 W 中有 C 原子存在于空位中时, 最多只能同时俘获 10 个 H 原子.

作为对比, 我们同样给出了没有 C 存在于空位中 H 原子的平均俘获能 (见图 7). 可以看到, C 的存在增大了 H 原子的平均俘获能, 使 H_n -空位复合物无法稳定存在. 因此, 当 C 存在时, H 原子更容易从空位中逃离出来而被 C 空位复合物所俘获. 这说明 C 对 W 中 H 的俘获有很大影响. 此外, H 原子的俘获方式是依赖于 H 原子在 W 中的浓度. 在高浓度 H 原子的情况下, 多个 H 原子可以同时被俘获, 我们所计算的 H 的俘获行为即属于这种情况.

计算俘获能的过程中我们并没有考虑零点能的修正, 因为在有空位存在 W-H-C 体系, H 零点能影响微小, 且没有改变俘获能的整体趋势.

4 结论

我们利用第一性原理方法研究了 C 对 W 中 H 原子稳定性的影响. 需要说明的是当我们选取包含 128 个原子的超晶胞重复以上计算时, 结果一致, 说明选取 54 个原子的超晶胞进行计算已经足够. 结果表明, 在本征 W 中, C-H 距离 $\sim 2.5 \text{ \AA}$ 时, H 的溶解能为最低值, 此时为 H 在有 C 存在的本征 W 中最稳定位置. 小于这个距离, H-C 间相互排斥. H-C 距离超过 2.5 \AA 时, 随着 H-C 距离的增加, H 的溶解能增大. 本征 W 中, C 和 W 的距离为 $\sim 2.2 \text{ \AA}$, 与 C-W 复合物相近, 表明 C 和 W 存在键合作用. 当空位中存在 C 原子时, H 倾向于远离 C 原子, 而结合在一个最佳电子密度面上, 这个电子密度值为 0.10 \AA^{-3} . 随着更多的 H 原子加入, 最佳电子密度面不断收缩, 直至加入第 6 个 H 原子, 最佳电子密度面消失, 此时 C—H 原子之间成键, 且强度高于 C-W 键. 第 7—10 个 H 原子仍与 C 原子结合形成 C-H 键, 此时等电子密度面原则不再适用, 直至第 11 个 H 原子无法再被容纳. 2 个 C 原子存在于 W 中时, H 占据的最佳电子密度面的电子密度值为 0.13 \AA^{-3} , 空位中有更高的电子密度, 理论上是不利于 H 的俘获的. C 原子的存在增大了被空位俘获的 H 原子的俘获能, 表明 C 原子对 W 中 H 的俘获行为及稳定性有明显的影响.

- [1] Kaufmann M, Neu R 2007 *Fus. Eng. Des.* **82** 521
- [2] Pamela J, Matthews G F, Philpps V, Kamendje R 2007 *J. Nucl. Mater.* **363–365** 1
- [3] Doerner R P 2007 *J. Nucl. Mater.* **363–365** 32
- [4] Luo G N, Shu W M, Nishi M 2005 *J. Nucl. Mater.* **347** 111
- [5] Shu W M, Wakai E, Yamanishi T 2007 *Nucl. Fusion* **47** 201
- [6] Jiang D E, Carter E A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 214103
- [7] Fukai Y, Okuma N 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 1640
- [8] Lu G, Kaxiras E 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 105501
- [9] Rouquette J, Dolejs D, Kantor I Y, McCammon C A, Frost D J, Prakupenka V B, Dubrovinsky L S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 121912
- [10] Domain C, Becquart C S, Foct J 2004 *Phys. Rev. B* **69** 144112
- [11] Vehanen A, Hautajarvi P, Johansson J, Ylikauppila J, Moser P 1982 *Phys. Rev. B* **25** 762
- [12] Tapasa k, Barashev A V, Bacon D J, Osetsky Y N 2007 *Acta Materialia* **55** 1
- [13] Liu Y L, Zhang Y, Zhou H B, Liu F, Luo G N, Lu G H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 172103
- [14] Hautajarvi P, Johansson J, Vehanen A, Ylikauppila J, Moser P 1980 *Phys. Rev. Lett.* **44** 1326
- [15] Follstaedt D M, Knapp J A, Pope L E, Yost F G, Picraux S T, 1984 *Appl. Phys. Lett.* **45** 529
- [16] Santaniello A, Moller W, Roth J 1989 *J. Appl. Phys.* **65** 3400
- [17] Omuro K, Miura H 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 2961
- [18] Oya Y, Inagaki Y 2009 *J. Nucl. Mater.* **622** 390
- [19] Causey R, Wilson K, Venhaus T, Wampler W R 1999 *J. Nucl. Mater.* **266–269** 467
- [20] Duan C, Liu Y L, Zhou H B, Zhang Y, Jin S, Lu G H 2010 *J. Nucl. Mater.* **404** 119
- [21] Zhang Y, Lu G H, Deng S H, Wang T M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2901 (in Chinese) [张颖, 吕广宏, 邓胜华, 王天民 2006 物理学报 **55** 2901]
- [22] Lu G H, Deng S H, Wang T M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 134106
- [23] Zhang Y, Lu G H, Deng S 2007 *Phys. Rev. B* **75** 174101
- [24] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [25] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [26] Hohenberg G P, Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- [27] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [28] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [29] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [30] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [31] Kittel C 1996 *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed. (Wiley, New York, 1996)
- [32] Liu Y L, Zhou H B, Zhang Y, Jin S, Lu G H 2010 *J. Phys. Condens. Mat.* **22** 445504
- [33] Zhou H B, Liu Y L, Jin S, Zhang Y, Luo G N, Lu G H, 2010 *Nucl. Fus.* **50** 025016
- [34] Heinola K, Ahlgren T, Norlund K, Keinonen J 2010 *Phys. Rev. B* **82** 094102
- [35] Jiang B, Wan F R, Geng W T 2010 *Phys. Rev. B* **81** 134112
- [36] Melissas V S, Truhlar D G 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 3542
- [37] Toth L E 1971 *Transition Metal Carbides and Nitrides* (Academic new York, 1971)

Stability of hydrogen in tungsten with carbon impurity: a first-principles study*

Jin Shuo[†] Sun Lu

(School of Physics and Nuclear Energy Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

(Received 19 January 2011; revised manuscript received 4 June 2011)

Abstract

Stability of hydrogen (H) in tungsten (W) with carbon (C) impurity is investigated by using the first-principles method. In intrinsic W, C exhibits a weak attractive interaction with H at a distance of $\sim 2.5 \text{ \AA}$, and it is the most stable site of H in the bulk W with C. In the presence of the monovacancy in W, H prefers to bind onto an isosurface of the same charge density of 0.10 \AA^{-3} , due to the existence of C. Our research finds that the monovacancy in W can contain only ten H atoms and H molecule cannot be formed in comparison with the result without C, suggesting a strong effect of C on H stability in W. When two C atoms exist in the vacancy, the charge density of the isosurface that H binds onto is 0.13 \AA^{-3} .

Keywords: hydrogen (H), carbon (C), tungsten(W), first-principles method

PACS: 61.82.Bg, 81.05.Uw, 61.72.Ji

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos.50871009 and 51001006), and the “WeiShi” Foundation of Beihang University (Grant No. YWF-11-03-Q-080).

[†] E-mail: jinshuo@buaa.edu.cn