

氧原子在 α 钛晶体中扩散的第一性原理研究

杨亮 王才壮 林仕伟 曹阳

First-principles investigation of oxygen diffusion mechanism in α -titanium crystals

Yang Liang Wang Cai-Zhuang Lin Shi-Wei Cao Yang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 116601 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.116601

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.116601>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I11>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

缓冲层对量子阱二能级系统中电子子带间跃迁光吸收的影响

Buffer layer influence on light absorption of electron intersubband transition in binary energy level systems of quantum wells

物理学报.2017, 66(7): 077301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.077301>

石墨烯吸附Li团簇的第一性原理计算

The first-principle calculation on the Li cluster adsorbed on graphene

物理学报.2017, 66(5): 057301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.057301>

双势垒抛物势阱磁性隧道结隧穿磁阻及自旋输运性质的研究

Study on tunneling magnetoresistance effects in parabolic well magnetic tunneling junction with double barriers

物理学报.2016, 65(15): 157301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.157301>

Heusler合金 $\text{Co}_2\text{MnAl}(100)$ 表面电子结构、磁性和自旋极化的第一性原理研究

First-principles study of the electronic structure, magnetism, and spin-polarization in Heusler alloy $\text{Co}_2\text{MnAl}(100)$ surface

物理学报.2015, 64(14): 147301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147301>

不同N掺杂构型石墨烯的量子电容研究

Quantum capacitance performance of different nitrogen doping configurations of graphene

物理学报.2015, 64(12): 127301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.127301>

氧原子在 α 钛晶体中扩散的第一性原理研究*杨亮¹⁾²⁾ 王才壮^{3)†} 林仕伟²⁾ 曹阳^{2)‡}

1)(南京理工大学化工学院, 南京 210094)

2)(海南大学材料与化工学院, 海口 570228)

3)(Division of Materials Sciences and Engineering, Ames Laboratory, Ames 50011, USA)

(2016年12月27日收到; 2017年1月16日收到修改稿)

在材料领域杂质原子的迁移是一个基础而永恒的主题. 采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了氧原子在 α 钛(α -Ti)晶体中的间隙占位情况, 并计算了氧原子稳定占位点间隙能、电子态密度、电荷差分密度及其邻近钛原子的位移情况. 采用基于过渡态搜索理论的CI-NEB (climbing image nudged elastic band)方法预测了稳定态氧原子在 α -Ti晶体中的扩散路径、扩散势垒及相应的跳转频率, 并由此推算出氧原子在不同位点之间跳转的扩散系数. 研究表明, 间隙氧原子在六角密排钛晶体结构中一共有七种占位, 但仅存在三个可稳定占据的间隙位点: 八面体中心位点、六面体中心位点及0.28 nm 钛—钛键中心位点. 各稳定间隙位点之间的扩散具有不对称性, 因此可确定三种稳定间隙氧原子位点间存在七条独立扩散路径. 获取计算不同路径扩散系数所需要的微观参数, 包括扩散势垒、扩散长度、不同扩散路径上鞍点氧原子的跳转频率, 最终预测了不同间隙位点之间氧原子的扩散系数值, 其中八面体中心扩散到邻近键位的扩散系数与实验值相符合. 通过对间隙氧原子扩散行为的深入了解, 希望能对控制钛合金中氧的扩散、提高钛金属中氧的含量及相关研究提供基础理论支持.

关键词: 第一性原理, 钛, 扩散

PACS: 66.30.-h, 73.20.At, 74.62.Dh

DOI: 10.7498/aps.66.116601

1 引言

近年来, 钛及其合金已经成为十分重要的临床植入体材料^[1], 主要是由于其重量轻、力学性能优秀且与人骨力学性能相仿, 尤其是其优良的生物相容性、植入后无金属离子溶出等优点大大拓展了钛及其合金材料的医学应用前景^[2]. 纯钛植入体并无生物活性, 但纯钛表面经过处理后形成的氧化物膜层具有一定的生物活性, 因此科研人员利用各种方法对钛进行表面氧化改性以提高其生物相容性^[3,4]. 目前常用的钛表面处理方法主要有热处理法^[5]、微弧氧化法^[6]、阳极氧化法^[7]、激光热处理

等^[8], 通过以上方法对钛金属表面进行氧化处理可以改善其生物相容性及抗腐蚀性. 钛表面氧化处理过程也会引入微量的氧原子扩散进入钛基底原子间隙内并以间隙氧原子形式存在, 已有研究证明氧原子很容易溶于钛金属并形成钛氧固溶体^[9,10], 更深入的研究发现^[11-13]钛金属及其合金溶入间隙氧原子可改变钛合金的塑性^[14]、疲劳、断裂性能、表面摩擦性能^[15]及硬度等^[16]力学性能, 同时也会引起扭曲和滑移变形等一系列潜在问题. 目前, 钛表面改性研究领域十分活跃, 但对钛氧固溶体形成过程、内在机理和影响因素的研究相对较少且不够深入. 虽然钛氧固溶体研究可追溯到20世纪60年代, 但由于当时实验手段的限制, 研究者们

* 国家自然科学基金(批准号: 51361009)、海南大学青年基金(批准号: qnjj1239)和海南省自然科学基金(批准号: 20155216)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: czwang@msn.com

‡ 通信作者. E-mail: cy507@hainu.edu.cn

获得的结果相对较为宽泛. 随着检测手段的不断进步, 尤其是同位素技术及核共振技术的成熟及应用, 到20世纪80年代中期, 实验结果已有所改善, 但是由于间隙氧在钛金属中的扩散系数一般小于 $10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 目前的实验手段所测实验结果误差较大, 且扩散微观机理尚不清楚.

随着计算科学的快速发展, 计算机性能的提升、超级计算机计算能力的不断突破以及专业软件的进化成熟为理论研究材料微观结构及形成机理提供了条件. 基于密度泛函理论的第一性原理为设计材料及预测材料性质提供了可靠方法, 借此可深入研究间隙氧原子与钛晶体的结合能、扩散路径、扩散势垒, 并预测扩散系数等.

本文基于第一性原理, 确定了间隙氧原子在 α -Ti (α -Ti) 晶体中的三个稳定间隙位及相应的结合能量, 并利用 CI-NEB (climbing image nudged elastic band) 方法预测了间隙氧原子7种扩散路径及相应扩散势垒, 并由此计算了鞍点氧原子的有效频率及跳转频率, 最终预测了不同扩散路径及不同温度下间隙氧原子的扩散系数. 这对控制钛合金中氧的扩散、提高钛金属中氧的含量及相关研究具有重要指导意义.

2 模型构建

目前已发现纯钛金属主要有 α -Ti 和 β -Ti 两种同素异形体, 在温度低于 1155 K 时, 钛金属主要以 α -Ti 形式存在. 医用钛植入体服役环境温度接近体温, 在 300 K 附近, 因此主要研究 α -Ti 晶体与间隙氧的相互作用. α -Ti 晶体结构为密排六方晶体 (hcp) 结构, 所属空间群为 194, $P6_3/mmc$, 晶格常数 $a = b = 0.2933 \text{ nm}$, $c = 0.4638 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. 钛原子占据的位置为 $(1/3, 2/3, 1/4)$ 和 $(2/3, 1/3, 3/4)$. 计算过程中为使间隙氧原子之间不产生相互作用, 采用包涵 54 个钛原子的 $3 \times 3 \times 3$ 钛超胞模型作为计算初始模型, 在内嵌间隙氧原子之前, 先对该超胞结构进行结构弛豫, 使其达到能量最稳定状态.

3 计算方法

采用基于第一性原理密度泛函理论的 VASP (Vienna *ab initio* Simulation Package) 软件包 [17,18]. 计算模型使用平面波基函数和周期性边

界条件, 离子和电子的相互作用采用投影缀加波方法计算, 电子交换关联能采用广义梯度近似 (GGA) 处理, 电子波函数以平面波函数处理, 平面波截断能取 350 eV, 保证对所有元素均有足够精度. 计算布里渊区积分时, 选取 $5 \times 5 \times 5$ 的中点抽样网格点, 采用 Γ 点为中心的 Monkhorst-Pack 方法产生 K 点, 离子和电子终止迭代标准分别设为能量差小于 10^{-4} 和 10^{-4} eV. 最小扩散能量路径采用 CI-NEB 方法 [19] 结合 VASP 方法确定, 获取间隙氧原子在不同位置之间的迁移行为, 并利用计算所得的能量势垒结合扩散位移和鞍点原子的跳转频率预测不同位点之间的扩散系数.

4 结果与讨论

4.1 结构优化

为了更好地比较第一性原理计算采用 GGA 方法优化后晶格常数与真实晶格常数之间的差异, 首先对 α -Ti 晶格进行结构优化处理, 获得最稳定的晶格结构. 由表 1 数据可以发现, 计算得出的 α -Ti 晶格常数和实验值十分接近, 误差值约为 1%, 表明计算所采用的势函数比较适合, 截断能及迭代终止能量设置值相对合理, 为后续计算的准确性提供了保障.

表 1 α -Ti 晶格常数的计算值和初始值
Table 1. Original parameters and calculated results of α -Ti cell crystal.

Lattice constant	Original	Calculated	Error/%
a/nm	0.2951	0.2920	1.0279
b/nm	0.2951	0.2920	1.0279
c/nm	0.4679	0.4619	1.2719
$\alpha/(\circ)$	90.0000	90.0000	0
$\beta/(\circ)$	90.0000	90.0000	0
$\gamma/(\circ)$	120.0000	120.0000	0

4.2 确定氧原子的占位

α -Ti 晶体为密排六方晶体结构, 按晶体学理论可知其存在七种间隙位置可供氧原子占据 [20]: 两种键间隙位 (CR)、八面体位 (OC)、四面体位 (TE)、六面体位 (HE) 及两种面间隙位 (BS) (四面体与八面体共面间隙位和八面体之间共面的面间隙位), 具体占位如图 1 (b) 所示.

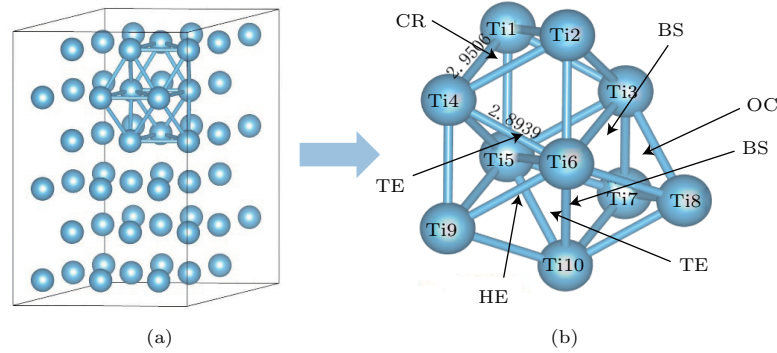


图1 间隙氧原子在 α -Ti晶体中的占位示意图 (a) 晶体结构; (b) 间隙位

Fig. 1. Schematic of interstitial sites occupied by one interstitial oxygen atom in α -Ti: (a) The crystal structure; (b) interstitial sites.

为计算氧原子占据不同间隙位时的能量, 定义间隙能计算公式为

$$E_I = E_{Ti+O} - E_O - \frac{N+1}{N} E_{Ti}, \quad (1)$$

式中 E_I 为氧原子溶入钛晶体形成的间隙能; E_{Ti+O} , E_O 和 E_{Ti} 分别为存在间隙氧原子时总原子数为 $N+1$ 的钛氧固溶体的能量、孤立氧原子的能量和 N 个钛原子晶体的能量. 采用(1)式定义了间隙氧原子占据不同间隙位置时的间隙能大小并可由此判断其结构稳定性.

由结合能计算结果可知, 在图1所示的七种间隙位中, 间隙氧原子仅能存在一个键间隙位(键长0.28 nm)、一个八面体中心位和一个六面体中心位共三个稳定占据位, 其他间隙位均不稳定, 在计算过程中氧原子会迁移到这三个稳定位. 氧原子间隙能量计算结果如表2所示, 不同间隙位的能量分布规律与相关文献一致, 氧原子占据八面体中心位时能量最低, 达到2.8339 eV, 意味着该位置是间隙氧存在的最稳定占位点; 氧原子在键位可以稳定存在, 但能量较八面体位和六面体位分别高1.35和

0.12 eV, 为亚稳态占位点, 在外界能量扰动下容易迁移到其他稳定位置.

表2 钛晶体中氧原子的间隙能

Table 2. Interstitial energy of oxygen in α -Ti.

间隙位	CR	OC	HE
间隙能/eV	-1.4828	-2.8339	-1.6056

为了从晶体结构形变角度分析间隙氧原子存在对其周围钛原子的影响, 计算间隙氧原子存在时最邻近的钛原子受到影响而产生的位移畸变, 如图2所示. 当间隙氧原子稳定在六面体占位时, 由于六面体位中心空间较八面体小, 与氧原子在同一平面的三个钛原子均向背离氧原子方向有较大的位移, 位移量达到0.024 nm, 但与氧原子共线的另外两个钛原子受到中心氧原子的吸引面向氧原子方向有较小的位移, 以填充其他三个钛原子远离产生的空隙. 当间隙氧原子占据两个钛原子(键长为0.28 nm)的键位时, 由于钛—钛键键长较短, 氧原

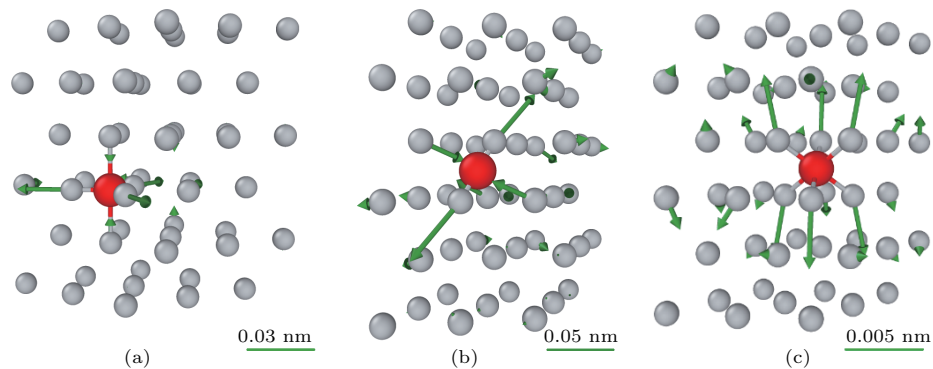


图2 (网刊彩色) α -Ti晶体中原子位移示意图(氧原子为红色, 钛原子为灰色) (a) HE位; (b) CR位; (c) OC位
Fig. 2. (color online) Schematic of atom displacement vectors in the α -Ti crystal (oxygen atoms and titanium atoms are represented by red balls and gray balls, respectively): (a) HE site; (b) CR site; (c) OC site.

子的插入使每个钛原子均向背离氧原子的方向产生较大位移, 每个钛原子的位移量均达到 0.062 nm. 两个钛原子移动较大, 与键长方向垂直的两个钛原子均面向氧原子方向有较大的位移. 当氧原子位于八面体中心时, 由于八面体中间空间较大, 氧原子占据体积小, 氧原子的引入对其周围六个钛原子的影响不大, 每个钛原子均向背离氧原子的方向有较小的位移, 位移量仅为 0.0062 nm, 为氧占据键位时周围钛原子移动距离的 1/10 左右.

间隙氧原子在 α -Ti 中与近邻钛原子的分波态密度 (PDOS) 分布如图 3 所示, 图中显示出与轨道相对应的态密度峰. 在接近费米能级的能量附近, 电子态密度主要由 Ti-p 轨道电子和 Ti-d 轨道电子贡献, 氧原子 O-s 轨道电子和 O-p 轨道电子贡献很小, 不能有效成键. 在 -6—7.5 eV 能量区间内, O-p 轨道电子与 Ti-d 轨道电子的态密度分布一致, 强度分布相差不大, 表现为较强的 O-p 与 Ti-d 轨道杂化, 钛原子与氧原子形成共价键, 电子由 Ti 原子转到 O 原子. 在 -20 eV 附近 O-s 轨道电子与 Ti-p 电子有较弱的相互作用, 但由于峰高与 Ti-p 和 O-p 作用相差悬殊, 对钛氧共价键的形成几乎没有贡献.

为了更直观地分析间隙氧原子固溶后对 α -Ti 晶体中氧原子周围钛原子电子分布的影响, 考察了间隙氧原子稳定占位点差分电荷密度分布, 如图 4 所示, 二维差分电荷密度分布选取中心氧原子与最邻近钛原子形成的平面, 其中红色区域代表该区域得电子, 蓝色区域代表该区域缺电子. 由

图 4 可看出, 氧原子所在区域呈红色而近邻钛原子区域呈蓝色或近似蓝色, 说明间隙氧原子从近邻钛原子得到电子; 八面体间隙氧原子的差分电荷图呈圆形 (图 4 (a)), 六面体中心氧原子差分电荷近似呈三角形, 而键位氧原子差分电荷呈哑铃状, 说明由于间隙氧原子与周围钛原子距离不同, 氧原子与近邻钛原子的键合作用差异较大.

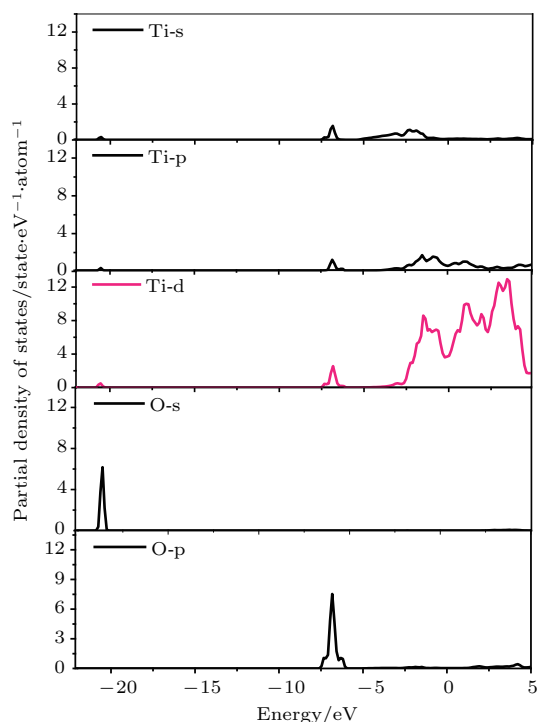


图 3 间隙氧原子在 α -Ti 晶体中的分波态密度 (费米能级能量为零)

Fig. 3. The atomic PDOS for the interstitial oxygen atoms in α -Ti, where the Fermi level is located at zero energy.

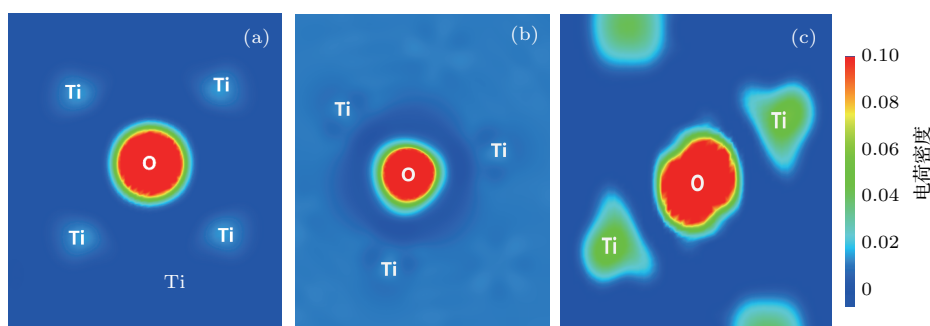


图 4 (网刊彩色) 二维差分电荷密度 (a) OC 位; (b) HE 位; (c) CR 位

Fig. 4. (color online) 2D charge density difference: (a) OC site; (b) HE site; (c) CR site.

4.3 氧原子扩散路径

α -Ti 晶体中氧原子可稳定存在的间隙占位点主要有三种, 即八面体位、六面体位和键位. 每个八

面体位在 Z 轴方向有两个八面体位与之相邻, 同时每个八面体位被六个六面体位和六个键位包围, 因此每个八面体中心氧原子有三种扩散路径: OC \rightarrow OC, OC \rightarrow HE 和 OC \rightarrow CR. 每个六面体位被六个

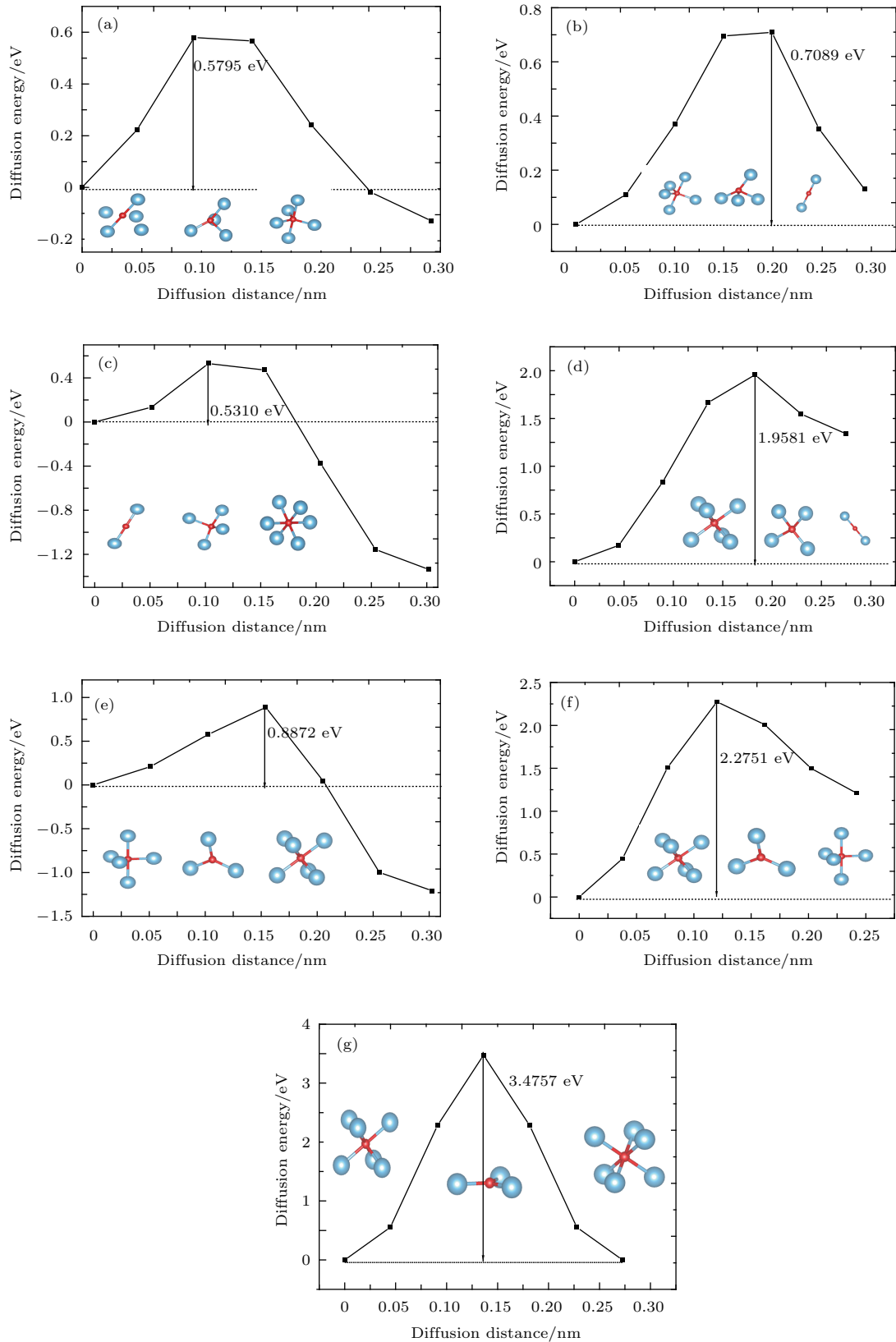


图5 (网刊彩色) 间隙氧原子沿不同路径的扩散能图 (a) CR→HE; (b) HE→CR; (c) CR→OC; (d) OC→CR; (e) HE→OC; (f) OC→HE; (g) OC→OC

Fig. 5. (color online) Calculated diffusion energy profiles for an interstitial oxygen atom diffusing along different directions: (a) CR→HE; (b) HE→CR; (c) CR→OC; (d) OC→CR; (e) HE→OC; (f) OC→HE; (g) OC→OC.

八面体位和六个键位包围, 所以六面体中心氧原子有两种扩散路径: HE→OC和HE→CR. 键位是两个八面体和两个六面体共用边, 位于所在钛—钛键中心的氧原子可以扩散到所在的八面体和六面体中, 故有两种扩散路径: CR→OC和CR→HE. 氧原子不同位置之间的扩散具有不对称性, 同为OC位和HE位之间的扩散, 由OC位到HE位的扩散势垒与HE位到OC位的扩散势垒并不相同, 且势垒相差比较大, 因此需要计算三种稳定位点之间的七条独立扩散路径.

利用第一性原理结合CI-NEB过渡态搜索方法计算间隙氧原子在不同稳定位点之间的扩散过程, 选取一个稳定位点为初态, 另一位点为终态, 为提高计算效率, 中间插入五个过渡态位点. 由计算结果可以看出, 由OC位向其他位点的扩散均较难发生, 扩散势垒均大于1.9581 eV (188.9181 kJ/mol), 如此大的扩散势垒使扩散在室温或实验室温度下很难发生, 换言之, 如果氧原子扩散到OC位后就很难在自然条件下进行再扩散, 会成为固定间隙原子锚在该位置而阻止其他间隙氧原子的扩散. CR位向OC位及HE位的扩散势垒较小, 但扩散势垒等价温度也高达6000 K以上, 常温下的扩散概率较低. 比较七条扩散路径的势垒能量可知, 在自然状态下氧原子自发扩散到钛晶格内部的概率很低, 因此完美的钛晶体可以长期稳定存在.

比较扩散方向相反的两相同位点之间的扩散路径, 可以看出氧原子在钛晶体中的扩散具有方向性, 同为CR位与HE位之间的扩散, 由CR位到HE位的扩散需要克服0.5795 eV的扩散势垒, 而由HE位向CR位的扩散需要克服0.7089 eV的扩散势垒, 两者之间的能量差为0.13 eV. 其他相同位点之间的扩散也存在类似方向性情况.

4.4 不同路径扩散系数的计算

由原子跃迁概率可将扩散系数近似表达为

$$D = L^2 \omega, \quad (2)$$

式中 D 为扩散系数; L 为原子扩散位移, 测量原子扩散始末位置得到; ω 为原子跳转概率.

基于过渡态理论, 原子的跳转概率可写为^[21]

$$\omega = v^* \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (3)$$

式中 ΔE 为扩散势垒, k_B 为玻尔兹曼常数, $k_B = 1.3806 \times 10^{-23}$ J/K, T 为系统温度, v^* 为具有 N 个自由度的系统有效频率^[22], 可近似由Vineyard定义得到:

$$v^* = \frac{\prod_{i=1}^{3N} v_i}{\prod_{j=1}^{3N-1} v_j}, \quad (4)$$

式中 v_i 为初始态原子第 i 个自由度的简正频率; v_j 为鞍点位置原子第 j 个自由度的简正频率; N 为计算原子的自由度.

因此, 氧原子在钛晶体中的扩散系数可写为

$$D = L^2 \frac{\prod_{i=1}^{3N} v_i}{\prod_{j=1}^{3N-1} v_j} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right). \quad (5)$$

由(5)式可知, 氧原子在钛晶体中的扩散不仅取决于扩散势垒大小和温度高低, 还与扩散路径长度及原子所经历环境的振动频率直接相关. 因此, 扩散系数大小仅由温度及扩散势垒决定的Arrhenius经验公式推算不够准确^[23], 没有考虑扩散长度及振动频率的重要影响.

扩散路径由过渡态搜索方法确定后, 利用第一性原理计算获得势垒能量及鞍点位置氧原子的有效频率(如表3所列), 计算结果与文献^[24]利用第一性原理方法得到的结果差别不大, 由此利用(5)式估算的扩散系数与文献^[24]中利用核共振技术测量得到的结果基本一致, 扩散系数实验结果 $D = 2.01 \times 10^{-6}$ m²·s⁻¹. 将此计算结果代入(5)式可得体系温度为300—1000 K时氧原子在 α -Ti中扩散系数的对数与温度倒数的Arrhenius图. 由图6(a)可见, 随着温度升高, 扩散系数呈不同程度的增长趋势. 由于OC起点位的扩散势垒能量高, 有效频率高, 扩散系数随温度的升高提高很快; 其他扩散起点位的扩散势垒能较低, 有效频率不大, 扩散系数变化不大; HE→CR扩散路径扩散势垒低(0.7089 eV), 有效频率低, 在整个温度区间内扩散系数均较低, 在450 K附近扩散系数被OC→OC扩散路径反超. 图6(b)为OC→CR扩散路径的密度泛函理论计算结果预测的扩散系数与文献^[23]中实验测量扩散系数的对比, 发现理论计算值比实验测量值低, 但是随温度变化的趋势一致.

表3 α -Ti 晶体中间隙氧原子的扩散能量及跳转频率
Table 3. Migration energy and attempt frequency of interstitial oxygen atoms in α -Ti crystal.

Diffusion path	E/eV	Diffusion distance/nm	v^*/THz	Reference E/eV	Reference v^*/THz [24]	Diffusion rate $D/m^2 \cdot s^{-1}$
OC \rightarrow OC	3.4757	0.2727	3.3571	3.850	13.67	2.4959×10^{-7}
OC \rightarrow CR	1.9581	0.2752	13.4182	1.883	27.92	1.0163×10^{-6}
OC \rightarrow HE	2.2751	0.2422	4.6765	2.061	12.24	2.9228×10^{-7}
CR \rightarrow OC	0.5310	0.3022	11.4572	0.575	11.19	1.0465×10^{-6}
CR \rightarrow HE	0.5795	0.2924	15.0012	0.596	3.60	1.2827×10^{-6}
HE \rightarrow OC	0.8872	0.3029	3.9154	0.833	10.45	3.5915×10^{-7}
HE \rightarrow CR	0.7089	0.2930	11.0085	0.676	5.70	5.0306×10^{-8}

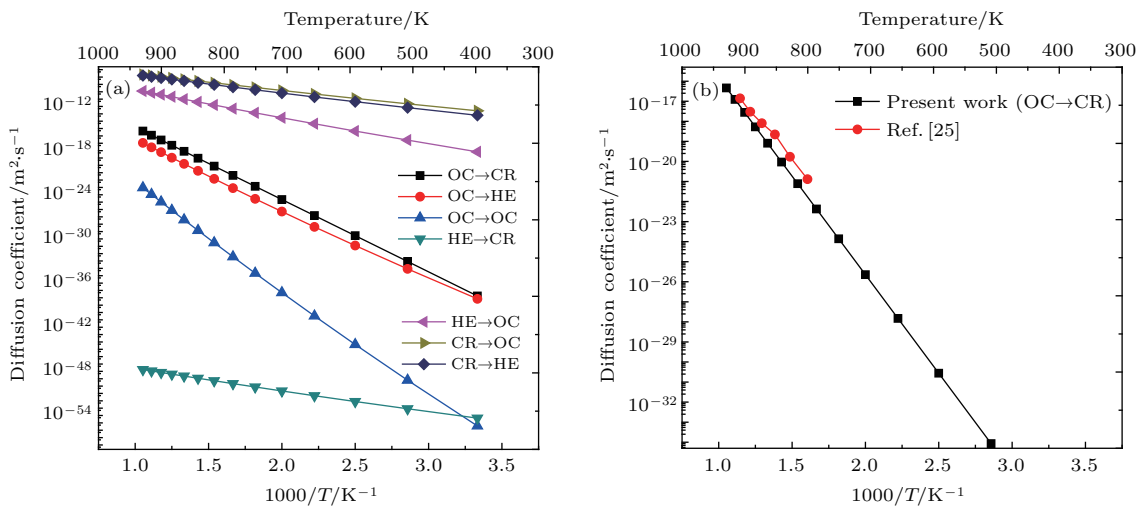


图6 (网刊彩色) α -Ti 中氧原子扩散系数的计算结果及实验数据 (a) 计算结果; (b) OC \rightarrow CR 扩散路径的扩散系数与文献 [25] 数据对比

Fig. 6. (color online) Analytical results and experimental data of oxygen diffusivity in α -Ti: (a) Calculated diffusion coefficients; (b) diffusion coefficient of OC \rightarrow CR diffusion path compared with the published experimental data in Ref. [25].

5 结 论

本文采用密度泛函理论的第一性原理结合过渡态搜索方法(CI-NEB算法)对间隙氧原子在 α -Ti晶体中的扩散行为进行研究. 采用GGA对晶体参数进行优化, 晶体结构常数与实验值相差1%左右. 对间隙氧原子在钛晶格中的七种可能占位点进行计算, 结果仅存在三种位点供氧原子稳定存在, 且以八面体中心位点能量最低, 结构变形小, 最为稳定. 利用CI-NEB算法结合第一性原理对三种稳定位点间的七种不同扩散路径进行预测, 结果以最稳定的八面体位为起始点的扩散势垒最大, 扩散最难

发生. 通过计算扩散路径鞍点位置氧原子有效频率及扩散距离等参数预测了不同路径的扩散系数随温度的变化趋势, 以最稳定的八面体位为起始点的扩散对温度最敏感, 相同两稳定位点之间的扩散具有方向性, 仅一个方向的扩散更容易发生.

希望本文能为其他类氧非金属元素(碳、氮等)在钛内部的扩散提供一种研究思路, 同时可为研究其他具有六角密排结构类钛金属(镁、锆等)存在间隙氧的扩散行为提供理论方法. 此外, 通过深入理解间隙氧原子在钛晶体中的扩散路径和扩散行为, 还可为合理控制氧在钛金属中的扩散过程或改变间隙氧在钛合金中的含量及其他相关研究提供理论支持.

参考文献

- [1] Leea T C, Koshyb P, Abdullaha P H Z, Idrisa M I 2016 *Surf. Coat. Technol.* **301** 20
- [2] Chen S H, Ho S C, Chang C H, Chen C C 2016 *Surf. Coat. Technol.* **302** 215
- [3] Li N B, Xiao G Y, Liu B, Wang Z, Zhu R F 2016 *Surf. Coat. Technol.* **301** 121
- [4] Hung W C, Chang F M, Yang T S, Ou K L 2016 *Mater. Sci. Eng. C* **68** 523
- [5] Anioek K, Kupka M, Barylski A 2016 *Wear* **356–357** 23
- [6] Shokouhfar M, Allahkaram S R 2016 *Surf. Coat. Technol.* **291** 396
- [7] Li X, Chen T, Hu J, Li S J, Zou Q, Li Y F, Jiang N, Li H, Li J H 2016 *Colloids Surf. B* **144** 265
- [8] Zhou Y, Wen F, Song B, Zhou X, Teng Q, Wei Q S, Shi Y S 2016 *Mater. Des.* **89** 1199
- [9] Kang D S, Lee K J, Kwon E P, Tsuchiyama T 2015 *Mater. Sci. Eng. A* **623** 120
- [10] Hang W, Chen W Z, Sun J Y, Jiang Z Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 016601
- [11] Satko D P, Shaffer B J, Tiley S J, Semiatin S L 2016 *Acta Mater.* **107** 377
- [12] Oh J M, Lee B G, Cho S, Lee S W, Choi G, Lim J W 2011 *Met. Mater. Int.* **17** 733
- [13] Santhanam A T, Reedhill R E 1971 *Metall. Trans. B* **2** 2619
- [14] Shang S L, Zhou B C, Wang W Y, Ross A J, Liu X L, Hu Y J, Fang H Z, Wang Y, Liu Z K 2016 *Acta Mater.* **109** 128
- [15] Qu J, Blau P J, Howe J Y 2009 *Scripta Mater.* **60** 10
- [16] Bailey R, Sun Y 2015 *Surf. Coat. Technol.* **28** 34
- [17] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B Condens. Matter.* **54** 11169
- [18] Joubert D P 1999 *Phys. Rev. B Condens. Matter.* **1758** 1775
- [19] Henkelman G, Jónsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9901
- [20] Scotti L, Mottura A 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 084701
- [21] Mantina M, Wang Y, Chen L Q 2009 *Acta Mater.* **57** 4102
- [22] Vineyard G H 1957 *J. Phys. Chem. Solids* **3** 121
- [23] Wu H H, Trinkle D R 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 4
- [24] Scotti L, Mottura A 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 8
- [25] Bregolin F L, Behar M, Dymont F 2007 *Appl. Phys. A* **83** 37

First-principles investigation of oxygen diffusion mechanism in α -titanium crystals*

Yang Liang¹⁾²⁾ Wang Cai-Zhuang^{3)†} Lin Shi-Wei²⁾ Cao Yang^{2)‡}

1) (School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

2) (College of Materials and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China)

3) (Division of Materials Sciences and Engineering, Ames Laboratory, Ames 50011, USA)

(Received 27 December 2016; revised manuscript received 16 January 2017)

Abstract

How impurity atoms move through a crystal is a fundamental and renewed issue in condensed matter physics and materials science. Diffusion of oxygen (O) in titanium (Ti) affects the formation of titanium-oxides and the design of Ti-based alloys. Moreover, the kinetics of initial growth of titania-nanotubes via anodization of a titanium metal substrate also involves the diffusion of oxygen. Therefore, the understanding of the migration mechanism of oxygen atoms in α -Ti is extremely important for controlling oxygen diffusion in Ti alloys.

In this work, we show how the diffusion coefficient can be predicted directly from first-principles studies without any empirical fitting parameters. By performing the first-principles calculations based on the density functional theory (DFT) through using the Vienna *ab initio* Simulation Package (VASP), we obtain three locally stable interstitial oxygen sites in the hexagonal closed-packed (hcp) lattice of titanium. These sites are octahedral center (OC) site, hexahedral center (HE) site, and Ti—Ti bond center crowdion (CR) site with interstitial energies of -2.83 , -1.61 , and -1.48 eV, respectively. From the interstitial energies it follows that oxygen atom prefers to occupy the octahedral site. From electronic structure analysis, it is found that the Ti—O bonds possess some covalent characteristics and are strong and stable. Using the three stable O sites from our calculations, we propose seven migration pathways for oxygen diffusion in hcp Ti and quantitatively determine the transition state and diffusion barrier with the saddle point along the minimum energy diffusion path by the climbing image nudged elastic band (CI-NEB) method. The microscopic diffusion barriers (ΔE) from the first-principles calculations are important for quantitatively describing the temperature dependent diffusion coefficients D from Arrhenius formula $D = L^2 v^* \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$, where v^* is the jumping frequency and L is the atomic displacement of each jump. The jumping frequency v^* is determined from

$$v^* = \frac{\prod_{i=1}^{3N} v_i}{\prod_{j=1}^{3N-1} v_j},$$

where v_i and v_j are the vibration frequency of oxygen atom at the initial state and the transition state respectively. This analysis leads to the formula for calculating the temperature dependent diffusion coefficient by using the microscopic parameters (v_i and ΔE) from first-principles calculations

$$D = L^2 \frac{\prod_{i=1}^{3N} v_i}{\prod_{j=1}^{3N-1} v_j} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51361009), the Foundation for Young Scientist of Hainan University, China (Grant No. qnjj1239), and the Natural Science Foundation of Hainan Province, China (Grant No. 20155216).

† Corresponding author. E-mail: czwang@msn.com

‡ Corresponding author. E-mail: cy507@hainu.edu.cn

without any fitting parameters.

Using the above formula and the vibration frequencies and diffusion barriers from first-principles calculations, we calculate the diffusion coefficients among different interstitial sites. It is found that the diffusion coefficient from the octahedral center site to the available site nearby is in good agreement with the experimental result, i.e., the diffusion rate D is $1.0465 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ with ΔE of 0.5310 eV. The jump from the crowdion site to the octahedral interstitial site prevails over all the other jumps, as a result of its low energy barrier and thus leading to markedly higher diffusivity values. The diffusion of oxygen atoms is mainly controlled by the jump occurring between OC and CR sites, resulting in high diffusion anisotropy. This finding of oxygen diffusion behavior in Ti provides a useful insight into the kinetics at initial stage of oxidation in Ti which is very relevant to many technological applications of Ti-based materials.

Keywords: first-principles, titanium, diffusion

PACS: 66.30.-h, 73.20.At, 74.62.Dh

DOI: [10.7498/aps.66.116601](https://doi.org/10.7498/aps.66.116601)