

# 铌对钨中氦行为影响的第一性原理研究\*

王欣欣 张颖 周洪波† 王金龙

(北京航空航天大学物理科学与核能工程学院, 北京 100191)

(2013年9月14日收到; 2013年11月4日收到修改稿)

采用第一性原理计算方法系统研究了合金化元素铌(Nb)对钨(W)中氦(He)溶解和扩散行为的影响. 研究发现, Nb的存在显著降低了He在W中的溶解能, Nb可以作为W中He捕陷中心, 在最稳定位置处Nb对He的捕陷能达到0.37 eV. 通过电荷分析发现, 这主要是因为Nb的存在引起了W中电荷密度的重新分布. 而He在W中的扩散能垒将随着He—Nb间距离的缩小逐渐降低, 这从动力学上表明He被Nb捕陷是可行的. 因此, Nb的存在将有利于W中He的聚集成泡.

**关键词:** 铌, 氦, 钨, 第一性原理方法

**PACS:** 61.82.Bg, 61.80.Lj, 61.82.-d

**DOI:** 10.7498/aps.63.046103

## 1 引言

核聚变是潜在的清洁安全能源. 可控热核聚变装置托卡马克以及未来反应堆中关键材料问题的解决将是决定聚变能源能否成功应用的关键之一. 在聚变堆材料中, 面对等离子体材料(plasma-facing material, PFM)的选择尤为关键. 钨(W)由于其高熔点、低物理溅射率、不与氢(H)发生化学刻蚀以及低的H滞留等特性被视为未来托卡马克装置中最有可能全面使用的PFM<sup>[1-3]</sup>. 然而在聚变等离子体环境下, W暴露在高通量氦(He)、氘、氚及中子等粒子的轰击之下, 存在着表面起泡和中子辐照脆化等问题, 这将严重影响等离子体的稳定性并降低PFM的使用寿命<sup>[4-6]</sup>. 其中He致W起泡及脆化问题是制约W作为PFM候选材料应用的重要方面. W的合金化是改善钨材料性能的方法之一.

关于纯W中He行为的研究在实验和理论上已取得了许多成果, Nishijima等<sup>[7]</sup>实验研究发现, 在低能等离子体辐照下, 若入射He离子能量超过5 eV, W表面温度高于约1600 K时, W表面便会

形成微米级的He泡和孔洞. Becquart和Domain<sup>[8]</sup>用第一性原理方法研究发现, 在本征W中四面体间隙位置为He的最稳定位置, He的扩散势垒为0.06 eV. He容易被空位、杂质、空位-杂质复合体及He原子所捕陷<sup>[9]</sup>. Seletskaja等<sup>[10]</sup>认为由于体心立方金属中间隙区域的电荷密度比空位中更高, 而He为闭壳层结构, 所以He更易于占据替代位. He在八面体间隙位的p轨道与金属d轨道的杂化趋势比He在四面体间隙位更明显, 是He在四面体间隙位更稳定的主要原因.

目前对于合金化元素对W中He行为的影响尚不清楚. 对于用在托卡马克装置中的W合金的主要实验研究当前仅限于普通溶质溶解硬化元素钽、钛(Ti)、钒和钼(Mo), 且主要集中在强度和热通量测试方面<sup>[11]</sup>. 在理论研究方面, 只有很少的工作研究W中合金化元素的行为. Becquart和Domain<sup>[12]</sup>研究了W中合金化元素Ti、铌(Nb)、Mo、铪等与空位、自间隙原子等点缺陷之间的相互作用, 认为He与合金化元素的相互作用强弱由W中合金化原子大小决定. 在各类合金化元素中, Nb具有高熔点、抗腐蚀、高温强度高、无感生放射性, 对W

\* 科技部国际热核聚变实验堆(ITER)计划专项(批准号: 2011GB108008, 2013GB109002)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20111102110038)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: hbzhou@buaa.edu.cn

合金起到固溶强化作用. 因此W-Nb合金极有可能作为未来PFM的一种选择. Seletskaiia等<sup>[10]</sup>用第一性原理方法分别计算了He在W中和He在Nb中八面体间隙位、四面体间隙位及替代位的形成能, 发现He在Nb中的间隙位的形成能比W中低, 即He更易于存在于Nb中. 然而, 到目前为止Nb对W中He行为的影响尚不清楚.

第一性原理计算是一种被广泛使用的计算方法, 可以精确计算材料的原子结构和电子结构, 由此确定物质基态的结构和性质, 目前已经被广泛应用于材料的原子、电子结构和物理性质的研究. 本文应用第一性原理计算方法研究了Nb对W中He溶解及扩散行为的影响, 以期W基合金材料作为PFM的设计和应用提供理论指导和参考依据.

## 2 计算方法

计算采用基于密度泛函理论<sup>[13,14]</sup>的第一性原理方法, 采用的计算软件是VASP<sup>[15,16]</sup>. 利用Perdew和Wang开发的广义梯度近似<sup>[17]</sup>和缀加投影波势<sup>[18]</sup>来实现总能量计算. 晶体的波函数用平面波基展开, 平面波截止能取为400 eV. 计算选取的体心立方W超晶胞中含有128个原子, 由Monkhorst-Pack方法<sup>[19]</sup>产生 $3 \times 3 \times 3$ 的k点. 经计算得到的优化后的W的平衡晶格常数(3.17 Å)和实验值(3.16 Å)<sup>[20]</sup>符合得很好. 分别弛豫超晶胞的体积和原子位置, 使其达到平衡态, 优化之后的几何结构收敛条件为作用在所有原子的力皆小于 $0.01 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-1}$ .

## 3 结果与讨论

### 3.1 Nb对W中He溶解行为的影响

为了研究Nb对He在W中溶解行为的影响, 我们首先计算了He在本征W中的溶解能. He在本征W中的溶解能定义为

$$E_{\text{He}}^{\text{sol}} = E_{\text{NW,He}} - NE_{\text{W}} - E_{\text{He}}, \quad (1)$$

其中 $E_{\text{NW,He}}$ 为含有N个W原子和一个He原子的超晶胞的总能量,  $E_{\text{W}}$ 为本征W中单个W原子的能量,  $E_{\text{He}}$ 为一个孤立He原子的能量.

计算结果如表1所示. He在四面体间隙位置的溶解能为6.11 eV, 比He在八面体间隙位置的溶

解能低0.21 eV, 表明He在四面体间隙位置比在八面体间隙位置稳定, 这与文献<sup>[9]</sup>的结果相一致.

表1 单个He原子在体心立方晶格(bcc)W中四面体间隙位置和八面体间隙位置的溶解能

位置	四面体间隙位置	八面体间隙位置
$E_{\text{He-W}}^{\text{sol}}/\text{eV}$	6.11	6.32
$E_{\text{He-W}}^{\text{sol}}/\text{eV}$	6.16 <sup>[9]</sup>	6.38 <sup>[9]</sup>

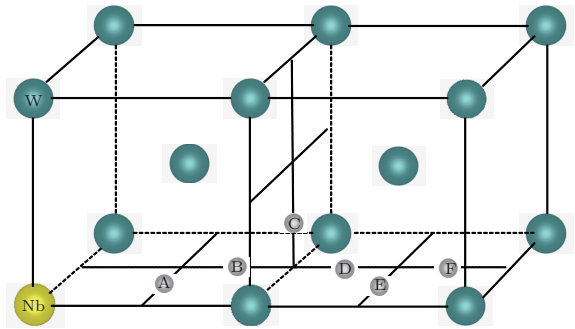


图1 W超晶胞中合金化元素Nb周围He可能的占位位置

为了研究Nb对He在W中的溶解行为的影响, 我们计算了He在W-Nb体系中的溶解能. 由于在本征W中Nb的最稳定位置为替位位置, 而He的最稳定位置为四面体间隙位置. 因此, 在计算中我们将一个Nb原子放在W中的替代位, He原子放在与Nb原子不同距离的四面体间隙位(A-F位置), 如图1所示. He在W-Nb体系中的溶解能定义为

$$E_{\text{He-Nb}}^{\text{sol}} = E_{127\text{W,Nb,He}} - E_{127\text{W,Nb}} - E_{\text{He}}, \quad (2)$$

其中 $E_{127\text{W,Nb,He}}$ 为含一个替位Nb原子和一个间隙He原子的127个W原子超晶胞的总能量,  $E_{127\text{W,Nb}}$ 为含一个替位Nb原子的127个W原子超晶胞的总能量. 计算过程中, 我们对原子位置和晶胞体积都进行了弛豫. 由于四面体间隙位置为He提供的空间小于其需要的空间, 弛豫后发现He嵌入将引起局部W晶格膨胀. 以He占据Nb最近邻四面体间隙位置(A位置)为例, 如图2所示, 弛豫之前He与其最近邻原子间的距离均为 $1.77 \text{ Å}$  [图2(a)]; 而弛豫之后He-Nb和He-W间距离分别增大为 $1.89$ 和 $1.95 \text{ Å}$  [图2(b)].

溶解能的计算结果如图3所示. 计算结果表明, He在W-Nb体系中的溶解能与He-Nb之间的距离密切相关. 当He占据距离Nb最近的四面体间隙位置(A位置)时, He的溶解能最低, 约为

5.74 eV. 随着He-Nb间距离的增大, He的溶解能逐渐升高, 并逐渐趋近于He在本征W中的溶解能. 当He占据与Nb最远的F位置时, He的溶解能与其在本征W中的溶解能一致, 此时He-Nb间距离约为5.78 Å, 这表明单个Nb原子对He的影响范围约为5.78 Å. 在此范围内, 与本征W相比, Nb的存在显著降低了He在W中的溶解能(如图3所示),

使He在W中溶解变得更容易.

更重要的是, 溶解能计算结果表明, 在W中Nb对He具有显著的吸引作用, Nb可以作为He的捕陷中心. 在最稳定位置处Nb对He的捕陷能达到0.37 eV, 这使得He非常倾向于偏析到Nb的周围, 进而聚集成泡. 由此, 我们认为合金化元素Nb的存在将有利于W中He泡的形成.

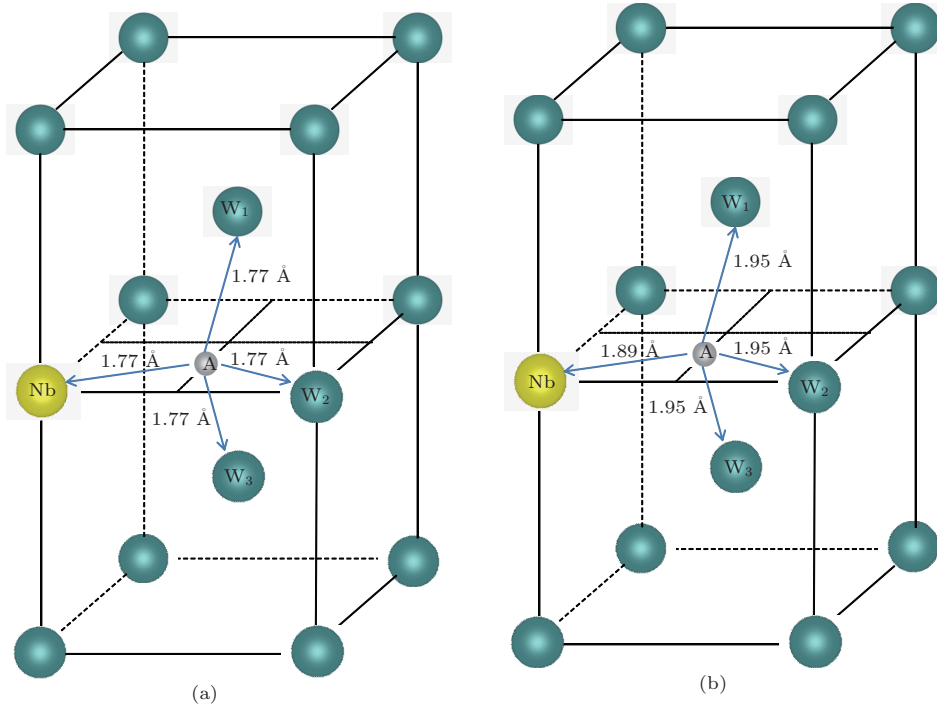


图2 He原子占据A位置 (a) 弛豫前和 (b) 弛豫后的原子结构

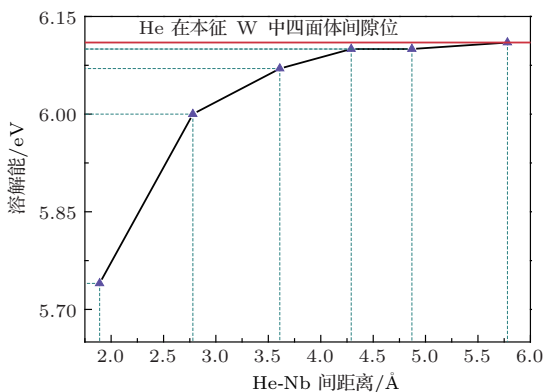


图3 W中He的溶解能随He-Nb间距离的变化关系

### 3.2 电荷密度、Bader有效电荷及态密度分析

He具有典型的闭壳层结构, 不易于与其他元素发生相互作用, 在材料中倾向于占据电荷密度较低的位置. 为了弄清楚Nb的存在引起He溶解能

降低的原因, 我们研究了Nb诱发的W原子结构和电荷分布等的变化. 研究发现, 虽然Nb原子替位W原子后引起的晶格结构变化可以忽略不计, 但是Nb原子的出现将显著影响W晶格局部(Nb原子近邻位置)电荷密度的分布. 与本征W中四面体间隙位置相比, Nb原子将使其近邻位置的四面体间隙位置的电荷密度显著降低, 电荷密度最低值出现在Nb原子最近邻位置处(A位置). A位置的电荷密度为 $0.257 \text{ \AA}^{-3}$ , 比本征W中四面体间隙位置的电荷密度低4.81%, 这使得A位置处He的溶解能比本征W中降低了6.06%. W-Nb体系中不同四面体间隙位置处(A-E位置)电荷密度的变化趋势随着与Nb原子间距离的增大而逐渐减弱, 在F位置处与本征W中趋于一致.

在不同环境中, He都倾向于保持其本身的电荷结构, 任何对He电荷结构的改变都会使体系的能量升高. 应用基于Bader理论<sup>[21]</sup>的Bader有效

电荷分析方法研究了Nb对W中He电荷结构的影响. Bader理论将实空间基于电子密度分布分成了若干子区域, 子区域的边界条件满足  $\nabla n(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{n}} = 0$ , 即通过表面的电子密度通量为零. 每个子区域对应系统中一个原子的影响范围, 子区域的体积为Bader有效体积, 子区域内包含的总电荷为Bader有效电荷. Bader有效电荷可以认为是原子所带的总电荷.

应用Henkelmann小组提供的程序分别计算了He原子占据W-Nb体系中A位置和本征W四面体间隙位置时的Bader有效电荷<sup>[22,23]</sup>. 如图4所示, He在A位置的Bader有效电荷为2.33e, 比He在本征W中四面体间隙位的Bader有效电荷低0.03e, 更接近于孤立He原子本身所带电荷数(2e). 由于He原子的闭壳层结构, He更倾向于占据使其Bader有效电荷接近于2e的位置, 即He的Bader有效电荷越趋近于2e, He在该位置越稳定, 相应He的溶解能也越低. 因此, He在W-Nb体系中A位置的溶解能比在本征W低.

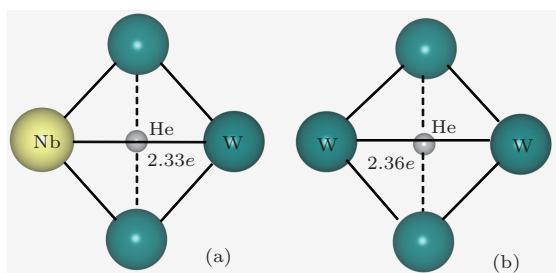


图4 He分别占据(a) W-Nb体系中A位置 and (b) 本征W中四面体间隙位时的Bader有效电荷

通过态密度分析, 发现He嵌入W晶格后, 由于He与最近邻W原子间的距离较小, He-p轨道被迫与W-d和Nb-d发生杂化. 图5分别给出了He占据W-Nb体系中A位置和本征W中四面体间隙位置的He-p轨道的局域电子态密度分布. 可以看到, He占据A位置时费米能级附近He-p轨道的峰值要低于其占据本征W中四面体间隙位置时相应的峰值, 这表明He占据A位置时He-p轨道的杂化趋势要比其在本征W中弱. 因此, He在W-Nb体系中更稳定.

### 3.3 W-Nb中He的扩散行为

通过溶解能计算发现Nb对W中He溶解具有显著的促进作用, He倾向于被捕陷在Nb的周围. 接下来通过计算He在Nb周围的扩散能垒研究Nb

对He捕陷的动力学过程. 应用Nudged-Elastic-Band (NEB)方法分别计算了He在本征W和W-Nb体系中的扩散势垒. NEB方法是在已知反应物和生成物之间寻找鞍点和最小能量路径的方法. 该方法沿着反应路径优化一系列过渡态, 找到过渡态可能的能量最低点<sup>[24]</sup>. 研究发现, 四面体间隙位置  $\rightarrow$  四面体间隙位置为He在W中的最佳扩散路径, He在本征W中扩散能垒为0.06 eV, 这与之前的研究结果相一致<sup>[25]</sup>.

如图6所示, A, B, C, D位置分别为Nb第一近邻、第二近邻、第三近邻、第四近邻的四面体间隙位置, A位置为He在W-Nb体系中最稳定位置之一. 在相邻四面体间隙位之间的扩散路径上, 插入3个过渡态, 计算相应过渡态的能量最低值, 从而得到相应路径的扩散势垒. He在远离Nb原子的W中相邻四面体间隙位置之间的扩散势垒与本征W中扩散势垒一致. 当He逐渐靠近Nb原子时, 如图6所示, 在第四近邻四面体间隙位(位置D)到第三近邻四面体间隙位(位置C)及第三近邻四面体间

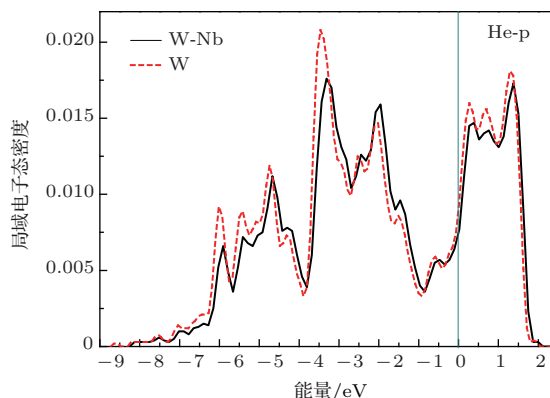


图5 W-Nb体系及本征W中He的p轨道局域电子态密度对比

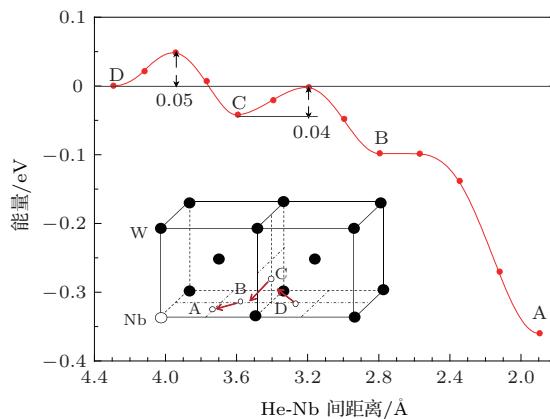


图6 在W-Nb体系中He向Nb原子周围扩散的能垒及扩散途径(箭头方向)

隙位到第二近邻四面体间隙位 (位置B) 之间的扩散势垒分别为 0.05 和 0.04 eV, 这比 He 在本征 W 中扩散能垒分别降低了 0.01 和 0.02 eV. 而 He 从第二近邻向第一近邻 (位置A) 扩散的能垒极小, 可以认为 He 占据第二近邻位置为亚稳状态, 极易向第一近邻扩散. 综上所述, He 偏聚到 W 中 Nb 原子周围在动力学上是可行的.

## 4 结 论

本文应用第一性原理方法研究了合金化元素 Nb 对 W 中 He 溶解和扩散行为的影响, 计算了 He 在 W-Nb 体系中的溶解能和扩散能垒. 研究结果显示: Nb 对 He 在 W 中的溶解具有显著的促进作用, He 在 Nb 最近邻位置处的溶解能比其在本征 W 中的溶解能低约 0.37 eV, 表明 Nb 对 He 具有很强的捕陷作用, 这主要是因为 Nb 的存在引起 W 中电荷密度重新排布; He 在 Nb 周围的扩散能垒随 He-Nb 间距离的减小逐渐降低, 这从动力学上表明 He 易于被 Nb 捕陷. 本文揭示了 Nb 对 He 在 W 中行为的影响规律, 可为进一步研究合金化元素对 W 中 He 的聚集行为影响的提供参考.

## 参考文献

- [1] Frost B R T 1999 *Nuclear Material* (Vol. 10A) (Beijing: Science Press) (in Chinese) [弗罗斯特 B R T 1999 核材料 (第 10A 卷) (北京: 科学出版社)]
- [2] Zhou Z J, Zhong Z H, Shen W P, Ge C C 2005 *Mater. Rev.* **19** 5 (in Chinese) [周张健, 钟志宏, 沈卫平, 葛昌纯 2005 材料导报 **19** 5]
- [3] Dux R, Neu R, Maggi C F, Peeters A G, Putterich T, Pereverzev G, Muck A, Ryter F, Stober J, Zaniol B, ASDEX Upgrade team 2004 *20th IAEA Fusion Energy Conference* Vilamoura, Portugal November 1-6, 2004 p6
- [4] Zou X Q, Xue J M, Wang Y G 2010 *Chin. Phys. B* **19** 036102
- [5] Liu S, Zheng H, Zhao Y, Xiong L Y, Wang L B, Yang X 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 756 (in Chinese)[刘实, 郑华, 赵越, 熊良钺, 王隆保, 杨勋 2003 物理学报 **52** 756]
- [6] Liu Y L, Jin S, Zhang Y 2012 *Chin. Phys. B* **21** 016105
- [7] Nishijima D, Ye M Y, Ohno N, Takamura S 2004 *J. Nucl. Mater.* **329-333** 1029
- [8] Becquart C S, Domain C 2007 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **255** 23
- [9] Becquart C S, Domain C 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 196402
- [10] Seletskaja T, Osetsky Y, Stoller R E, Stocks G M 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134103
- [11] Rieth M, Dudarev S L, Gonzalez de Vicente S M, Aktaa J, Ahlgren J, Antusch S, Armstrong D E J, Balden M, Baluc N, Barthe M F, Basuki W W, Battabyal M, Becquart C S, Blagoeva D, Boldryeva H, Brinkmann J, Celino M, Ciupinski L, Correiam J B, De Backer A, Domain C, Gaganidze E, Garcia-Rosales C, Gibson J, Gilbert M R, Giusepponi S, Gludovatz B, Greuner H, Heinola K, Hoschen T, Hoffmann A, Holstein N, Koch F, Krauss W, Li H, Lindig S, Linke J, Linsmeier C, Lopez-Ruiz P, Maier H, Matejcek J, Mishra T P, Muhammed M, Munoz A, Muzyk M, Nordlund K, Nguyen-Manh D, Opschoor J, Ordas N, Palacios T, Pintsuk G, Pippan R, Reiser J, Riesch J, Roberts S G, Romaner L, Rosinski M, Sanchez M, Schulmeyer W, Traxler H, Urena A, van der Laan J G, Veleva L, Wahlberg S, Walter M, Weber T, Weitkamp T, Wurster S, Yar M A, You J H, Zivelonghi A 2013 *J. Nucl. Mater.* **432** 482
- [12] Becquart C S, Domain C 2012 *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **16** 115
- [13] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 115
- [14] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 169
- [15] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- [16] Kohn W, Sham L 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [17] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 244
- [18] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [19] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [20] Kittel C 1996 *Introduction to Solid State Physics* (New York: John Wiley & Sons, Inc)
- [21] Bader R W F 1990 *Atoms in Molecules: A Quantum Theory, International Series of Monographs on Chemistry* (Oxford: Oxford University Press)
- [22] Henkelman G, Arnaldsson A, Jonsson H 2006 *Comput. Mater. Sci.* **36** 354
- [23] Sanville E, Kenny S D, Smith R, Henkelman G 2007 *J. Comput. Chem.* **28** 899
- [24] Sheppard D, Xiao P H, Chemelewski W, Johnson D D, Henkelman G 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 074103
- [25] Zhou H B, Liu Y L, Jin S, Zhang Y, Luo G N, Lu G H 2010 *Nucl. Fusion* **50** 115010

# Effects of niobium on helium behaviors in tungsten: a first-principles investigation\*

Wang Xin-Xin Zhang Ying Zhou Hong-Bo<sup>†</sup> Wang Jin-Long

(School of Physics and Nuclear Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

( Received 14 September 2013; revised manuscript received 4 November 2013 )

## Abstract

We investigate the effects of niobium (Nb) on helium (He) dissolution and diffusion behaviors in tungsten (W) using a first-principles method. The results show that Nb can effectively reduce the solution energy of He in the bulk W, which is because of the charge density redistribution. This leads to a strong attraction between He and Nb in W, and thus Nb can serve as a He trapping centre in W. The trapping energy of He is 0.37 eV at the most stable site surrounding Nb atom. It is demonstrated that the diffusion barrier of He towards Nb will decrease with the decreasing of He-Nb distance. This suggests that the kinetic process in which He is trapped by Nb is feasible. Therefore, the presence of Nb will facilitate the nucleating and blistering of He in W.

**Keywords:** niobium, helium, tungsten, first-principles method

**PACS:** 61.82.Bg, 61.80.Lj, 61.82.-d

**DOI:** [10.7498/aps.63.046103](https://doi.org/10.7498/aps.63.046103)

---

\* Project supported by the International Thermonuclear Experimental Reactor Program of the Ministry of Science and Technology of China (Grant Nos. 2011GB108008, 2013GB109002) and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20111102110038).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [hbzhou@buaa.edu.cn](mailto:hbzhou@buaa.edu.cn)