

杂质对 Nb₂GeC 性质影响的第一性原理研究

陈俊俊 段济正 张学智 姜欣 段文山

Theoretical investigation of the effects of impurity on the properties of Nb₂GeC

Chen Jun-Jun Duan Ji-Zheng Zhang Xue-Zhi Jiang Xin Duan Wen-Shan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 238101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.238101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.238101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I23>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Ca²⁺ 掺杂对 CdO 多晶热电性能的影响

High temperature thermoelectric performance of Ca²⁺ doped CdO ceramics

物理学报.2015, 64(21): 218101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.218101>

H 掺杂 α-Fe₂O₃ 的第一性原理研究

First-principles calculation for hydrogen-doped hematite

物理学报.2015, 64(11): 116301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.116301>

BaTiO₃/SrTiO₃(1:1) 超晶格的晶格动力学、介电和压电性能的第一性原理研究

First-principles study of the lattice dynamics dielectric and piezoelectric response in BaTiO₃/SrTiO₃ (1:1) superlattice

物理学报.2014, 63(12): 126301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.126301>

Cu-Co 共掺杂 ZnO 光电性质的第一性原理计算

First-principles calculations on the electronic and optical properties of ZnO codoped with Cu-Co

物理学报.2014, 63(4): 046301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.046301>

基于阻抗模型解析的氧化锆固体电解质组织结构演变模型

Microstructure evolution model of zirconia solid electrolyte based on AC impedance model analysis

物理学报.2012, 61(9): 098102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.098102>

杂质对Nb₂GeC性质影响的第一性原理研究*

陈俊俊¹⁾ 段济正²⁾ 张学智²⁾ 姜欣³⁾ 段文山^{1)†}

1)(西北师范大学与物理与电子工程学院, 兰州 730070)

2)(中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

3)(中国科学院宁波工业技术研究院, 宁波 315201)

(2015年6月17日收到; 2015年8月5日收到修改稿)

为进一步研究Nb₂GeC在辐照环境中的稳定性, 本文研究了O, H和He杂质在Nb₂GeC中的稳定情况. 所有杂质的研究都是从替代和间隙两个方面来进行的, 计算得到了替代和间隙的形成能, 存在替代和间隙时Nb₂GeC的晶格常数, 以及单胞体积, 并且与完美的晶胞进行了比较. 此外, 通过电荷密度分布和Mulliken电荷, 分析了O, H, He杂质对Nb₂GeC的电子性质的影响.

关键词: MAX相, 第一性原理, 杂质

PACS: 81.05.Je, 63.20.dk, 73.20.Hb

DOI: 10.7498/aps.64.238101

1 引言

能源一直是人类社会最关心的问题. 近年来, 各国已经投入大量的研究来发展核能. 与传统能源相比, 核聚变能是一种洁净, 安全的经济型能源, 并且几乎是取之不尽, 用之不竭的. 在核聚变的研究和发展过程中, 材料问题是亟待解决的高难问题之一^[1,2]. 在核聚变反应堆中, 14 MeV的高能中子能够对结构材料产生严重的损伤. 嬗变反应中生成大量的氢和氦, 积累产生气泡, 引起材料的辐照肿胀和变形, 最终导致材料脆化和硬化^[3-5]. 因此, 在核聚变反应堆中, 结构材料必须具有优越的物理和机械性能, 才能承受快中子引起的肿胀、脆化等辐照损伤. 为了提高热效率, 反应堆部件必须在高温下工作, 而在高温环境中, 材料的氧化机理可能会限制其应用, 因此结构材料必须有良好的抗氧化性^[6]. 结构材料在辐照环境中的表现和稳定性是核聚变实现和利用的关键因素之一^[7-9].

$M_{n+1}AX_n$ ($n = 1, 2, 3$, M 一般是早期过度金属元素, A 是第三或第四主族元素, X 是C或者

N元素)相作为一种新型的三元陶瓷材料, 被认为是存在许多潜在应用可能的高温结构材料, 尤其是在核工业方面^[10-12], 因为这种材料具有非常优良的性质: 一方面, 它像陶瓷一样, 密度较小, 热膨胀系数也较小, 模量较高, 还有很好的抗高温和氧化性; 另一方面, 它又像金属, 具有良好的导热导电性, 容易加工, 并且能够有效地抵抗热冲击^[13-17]. Nb₂GeC是最近发现的一种MAX相, 被预测是最稳定的化合物, 并且已经被Eklund等人通过薄膜合成进行了验证^[18]. Shein等人利用第一性原理对Nb₂GeC的结构、弹性和电子性质进行了研究^[19], Ali等人则研究了其硬度, 热力学和光学性质^[20], 对于存在空位的情况我们也在之前发表的文章中做了详细的研究^[21].

Nb₂GeC作为一种可能的结构材料, 进一步研究其在辐照环境中的表现和稳定性显得非常必要. 为了深入理解O, H和He的引入对Nb₂GeC造成的脆化^[22], 本文利用第一性原理研究了O, H和He杂质对Nb₂GeC的结构和电子性质的影响. 对于O, H和He杂质, 我们从替代和间隙两个方面来研

* 国家自然科学基金(批准号: 11275156)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: duanws@nwnu.edu.cn

究, 分别得到了替代和间隙的形成能, 研究了杂质原子在 Nb₂GeC 中的稳定情况.

2 计算方法

第一性原理计算采用以密度泛函理论 (DFT) 为基础的平面波赝势总能量计算方法, 通过 Material Studio 的 CASTEP 模块来实现 [23,24]. 电子和离子间的相互作用采用超软赝势来描述, 交换关联函数采用广义梯度近似 (GGA) 的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 函数. 平面波的能量截断值和布里渊区网格分别被设置为 450 eV 和 $7 \times 7 \times 3$. 自洽计算的终止条件被设置为总能量收敛到 1.0×10^{-6} eV/atom, 每个无约束原子上的最大应力小于 0.05 GPa, 最大位移小于 0.001 Å. 我们采用周期性边界条件描述晶体, 用 $2 \times 2 \times 1$ 超胞 (32 个原子) 来计算. H, He 和 O 替代是分别用 H, He, O 原子替代 Nb, Ge, C 原子, 而间隙子是在超胞中添加一个 H, He 或 O 原子. 间隙子被考虑添加在两个不同的位置, 即八面体中心和 A 层三角形中心, 这两个位置被认为是间隙子能够存在的最稳定位置 [25–28]. 替代形成能和间隙子形成能用下面的公式给出 [29–31]:

$$E_{f(\text{O,H,He}_{\text{sub}})} = E_{\text{def}}^{\text{sub}} - E_{\text{perf}} + \mu - \varepsilon, \quad (1)$$

$$E_{f(\text{O,H,He}_{\text{int}})} = E_{\text{def}}^{\text{int}} - E_{\text{perf}} - \varepsilon, \quad (2)$$

$E_{f(\text{O,H,He}_{\text{sub}})}$ 是 Nb₂GeC 中一个原子被 O, H, He 替代之后的能量, $E_{f(\text{O,H,He}_{\text{int}})}$ 是在 Nb₂GeC 超胞中加入一个 O, H, He 间隙子的能量, E_{perf} 是完美晶胞的能量, μ 是元素 (Nb, Ge, C) 在纯净物中的化学势, ε 是 H, He, O 原子在 H₂, He₂, O₂ 中的化学势.

元素的化学势依赖于温度和压强, 在 Nb₂GeC 中, 我们给出了 Nb, Ge 和 C 三种元素化学势的变化范围, 它们的参考态分别取 Nb-rich, Ge-rich 和 C-rich, 满足关系 [32,33]:

$$\mu_{\text{Nb}} \leq \mu_{\text{Nb}}(\text{Nb metal}), \quad (3)$$

$$\mu_{\text{Ge}} \leq \mu_{\text{Ge}}(\text{Ge metal}), \quad (4)$$

$$\mu_{\text{C}} \leq \mu_{\text{C}}(\text{Diamond}). \quad (5)$$

根据方程 (1), 我们可知在 Nb₂GeC 中各元素的化学势在 Nb-poor, Ge-poor 和 C-poor 下的情况满足以下关系:

$$\mu_{\text{Nb}} = \frac{1}{2} \{ \mu_{\text{Nb}_2\text{GeC}} - \mu_{\text{Ge}}(\text{Ge metal})$$

$$- \mu_{\text{C}}(\text{Diamond}) \}, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Ge}} &= \mu_{\text{Nb}_2\text{GeC}} - 2\mu_{\text{Nb}}(\text{Nb metal}) \\ &\quad - \mu_{\text{C}}(\text{Diamond}), \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \mu_{\text{C}} &= \mu_{\text{Nb}_2\text{GeC}} - 2\mu_{\text{Nb}}(\text{Nb metal}) \\ &\quad - \mu_{\text{Ge}}(\text{Ge metal}). \end{aligned} \quad (8)$$

气体的化学势强烈地依赖于温度和压强, H, He 和 O 的化学势 $\mu_{\text{H,He,O}}$ 的参考态是可变的. 我们给一个特定的范围, $\mu_{\text{H,He,O}}^{\text{min}} \leq \mu_{\text{H,He,O}} \leq \mu_{\text{H,He,O}[\text{H}_2, \text{He}_2, \text{O}_2]}$, 这里 $\mu_{\text{H,He,O}[\text{H}_2, \text{He}_2, \text{O}_2]}$ 是 H, He, O 元素分别在纯净 H₂, He₂, O₂ 中的化学势, $\mu_{\text{H,He,O}}^{\text{min}}$ 如下:

$$\mu_{\text{H,He,O}}^{\text{min}} = E_{\text{per}} - E_{f(\text{O,H,He}_{\text{int}})}, \quad (9)$$

$E_{f(\text{O,H,He}_{\text{int}})}$ 代表包含一个 H, He 或 O 间隙子 Nb₂GeC 的总能量.

3 结果与讨论

3.1 氧杂质

当 Nb₂GeC 中的一个原子被氧原子替代之后, 我们对替代后的结构进行了优化, 发现氧原子的坐标发生了变化, 表 1 列出了被替代的各原子的坐标和替代之后经过优化得到的氧原子的坐标, 以及晶格常数的变化. 从表 1 可以看出, 氧只在替代碳之后, 还处在原来的位置. 替代铌和锆之后, 原子的位置都发生了很大变化, 主要表现在 Z 方向上. O 原子替代 Nb 原子的结构弛豫之后, O 原子基本处在了 Ge 层, 而 O 原子替代 Ge 原子之后, O 原子向靠近 Nb 层和 C 层的方向迁移. 将表 1 给出的晶格常数和单胞体积与完美晶胞的结果进行比较 [17], 发现晶格常数 a 变化不大, 只在氧替代铌之后有略微增加, 晶格常数 c 有明显地减小, 单胞体积 V 也有明显的减小. 从表 1 可以看出, 在氧充足的条件下, 氧替代铌, 锆和碳的形成能分别是 -5.7806 eV, -8.3537 eV 和 -8.8492 eV, 在氧贫乏的条件下, 氧替代铌, 锆和碳的形成能分别是 -2.1348 eV, -0.9338 eV, -0.4383 eV. 可以看出, 氧替代铌的形成能最大, 而氧替代碳的形成能最小. 这与我们之前计算得到的空位形成能的结果非常类似 [17], 铌原子对应的两种形成能都是最高的, 锆和碳对应的两种形成能都很接近. 与 Nb, Ge 和 C 空位形成能相比, 氧替代的形成能明显偏

低, 并且都小于零. 就氧原子替代碳原子的形成能而言, Ti_2AlC 中是 -4.1 eV, V_2AlC 中是 -2.5 eV, Cr_2AlC 中是 -1.4 eV^[30], 可以看出, Nb_2GeC 中的氧原子替代碳原子的形成能明显偏低, 这说明 Nb_2GeC 比 Ti_2AlC , V_2AlC 和 Cr_2AlC 等材料 O 杂质更容易形成, 从能量上可以看出其高温抗氧化性能相对较弱. 我们也对氧替代之后 Nb_2GeC 的电荷密度分布情况做了研究, 如图 1. 根据电荷密度分布的情况, 我们可以讨论氧替代结构的电子性质. 以前研究的结果显示, 完美的 Nb_2GeC 晶胞中主要存在两种相互作用, Nb—C 共价键和 Nb—Ge 金属键^[19,21], 这可以在图 1 中得到验证. 从图 1(a) 可以看出, 当一个 Ge 原子被 O 原子替代之后, O 原子明显地靠近了 Nb 层, 这说明它们之间存在较强的相互作用, 在图 1(b) 中可以得到验证. Nb 原子和 O 原子周围的电荷密度分布为 0.3. Nb—O 键的键长为 2.118 Å. 从图 1 中还可以看出, O 原子和 C 原子之间的电荷密度分布为 0.45, 而 C 原子和 Nb 原子之间的电荷密度分布为 0.6, 这说明 C—O 键比 Nb—C 键稍弱. 从图 1(b) 中可以看出, 当一个 Nb 原子被 O 原子替代之后, 与前面原子坐标变化的分

析结果一致, O 原子基本处在了 Ge 层, 这说明它们之间也存在较强的相互作用, Ge—O 键的键长为 1.985 Å. 从 Mulliken 布居分析可知, Nb—O 键的布居数为 0.25, Ge—O 键的布居数为 0.32, C—O 键的布居数为 -0.03 , 可以看出, Nb—O 键和 Ge—O 键的共价性较强, 而 C—O 键属于离子键.

我们研究了两种氧间隙情况, 即氧间隙子占据八面体中心位置 (O_{int-O}) 和 A 层三角形中心 (O_{int-T}) 位置. 含有氧间隙的晶胞结构弛豫之后, 得到了晶格常数, 单胞体积, 见表 2. 与完美晶胞相比, 氧间隙子位于八面体中心或是铝层三角形中心, 晶格常数 a 都相对增加, 而晶格常数 c 和单胞体积 V 都减小. 表 2 也列出了两种氧间隙子的形成能, 与其他材料中的间隙子形成能比较, Nb_2GeC 中这两种氧间隙子的形成能都很低 (Ti_2AlC 中是 -4.4 eV, V_2AlC 中是 -3.6 eV, Cr_2AlC 中是 -3.2 eV^[34]), 这说明 Nb_2GeC 中两种氧间隙子都很稳定. 此外, 将这两种氧间隙子的形成能进行比较, 八面体中心的氧间隙子的形成能更低, 因此 O 杂质在 Nb_2GeC 中优先占据八面体中心的位置.

表 1 O 原子替代 Nb, Ge, C 原子后 Nb_2GeC 中原子的坐标, 晶格常数, 单胞体积, 以及 O 替代的形成能
Table 1. The coordinate of atoms, lattice parameters, unitcell volume of Nb_2GeC with O substitution, and formation energies of O substitution.

缺陷	被替代原子坐标	氧原子的坐标	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$	$E_{f(O_{sub})}/\text{eV}$ (O-rich)	$E_{f(O_{sub})}/\text{eV}$ (O-poor)
O_{sub-Nb}	(5/6, 2/3, 0.5816)	(5/6, 2/3, 0.7399)	3.2585	12.503	57.479	-5.7806	2.1348
O_{sub-Ge}	(1/6, 1/3, 0.7499)	(1/6, 1/3, 0.6803)	3.2195	12.851	57.678	-8.8492	-0.9338
O_{sub-C}	(0.5, 0.5, 0.5)	(0.5, 0.5, 0.5)	3.226	12.682	57.162	-8.3537	-0.4383

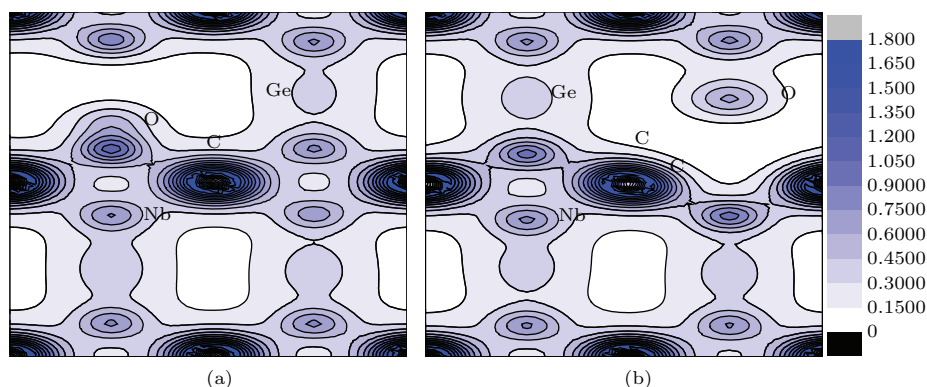


图 1 (网刊彩色) Nb_2GeC 的电荷密度分布 (a) 一个 Ge 原子被 O 原子替代; (b) 一个 Nb 原子被 O 原子替代

Fig. 1. (color online) Electron charge density of Nb_2GeC : (a) A Ge atom is substituted by O atom, (b) a Nb atom is substituted by O atom.

表2 存在O间隙子的Nb₂GeC的晶格常数, 单胞体积, 以及O间隙子的形成能

Table 2. The lattice parameters, unitcell volume of Nb₂GeC with O interstitial, and formation energies of O interstitial.

氧间隙子	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	$E_{f(O_{\text{int}})}/\text{eV}$ (O-rich)	$E_{f(O_{\text{int}})}/\text{eV}$ (O-poor)
O _{int-O}	3.2325	12.915	58.3394	-7.9154	0
O _{int-T}	3.2625	12.659	58.2475	-7.3919	0.5235

3.2 氢杂质

我们用一个H原子分别来替代Nb₂GeC中的Nb、Ge、C原子, 并且对替代后的结构进行了优化, 发现弛豫之后H原子并不总是处在被替代原子的位置上. 从表3可以看出, 当Ge原子和C原子被H原子替代之后, H原子刚好占据了Ge和C原子形成的空位位置, 而替代Nb原子的情况却并非如此, 弛豫之后, H原子迁移到了Ge层, 这与O替代Nb的情况非常类似. 将表3中给出的H替代之后

的晶胞的晶格常数, 单胞体积与完美的晶胞进行比较, 发现晶格常数 a 变化不大, 晶格常数 c 减小, 导致晶胞体积缩小, 尤其是H替代Ge原子的情况, 晶胞体积缩小了3.44%. 表3也给出了Nb₂GeC中各原子被H原子替代的形成能, 可以看出, H原子替代三种原子的形成能都比O原子的替代形成能更低. 就H原子分别替代Nb, Ge, C原子的形成能进行比较, 发现替代Nb原子的形成能最高, 替代C原子的形成能最低.

表3 H原子替代Nb, Ge, C原子后Nb₂GeC中原子的坐标, 晶格常数, 单胞体积, 以及H替代的形成能

Table 3. The coordinate of atoms, lattice parameters, unitcell volume of Nb₂GeC with H substitution, and formation energies of H substitution.

缺陷	被替代原子坐标	H原子的坐标	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	$E_{f(H_{\text{sub}})}/\text{eV}$ (H-rich)	$E_{f(H_{\text{sub}})}/\text{eV}$ (H-poor)
H _{sub-Nb}	(5/6, 1/6, 0.5857)	(5/6, 1/6, 0.7494)	3.2158	12.8108	57.381	-6.59973	3.15387
H _{sub-Ge}	(2/3, 1/3, 0.7499)	(2/3, 1/3, 0.7499)	3.2368	12.4777	56.6041	-8.23645	1.51715
H _{sub-C}	(0.5, 0.5, 0.5)	(0.5, 0.5, 0.5)	3.2265	12.6666	57.0871	-9.04447	0.70913

表4 存在H间隙子的Nb₂GeC的晶格常数, 单胞体积, 以及H间隙子的形成能

Table 4. The lattice parameters, unitcell volume of Nb₂GeC with H interstitial, and formation energies of H interstitial.

H间隙子	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	$E_{f(H_{\text{int}})}/\text{eV}$ (H-rich)	$E_{f(H_{\text{int}})}/\text{eV}$ (H-poor)
H _{int-O}	3.2559	12.613	57.7883	-9.7537	0
H _{int-T}	3.2679	12.5286	57.8045	-8.9879	0.7658

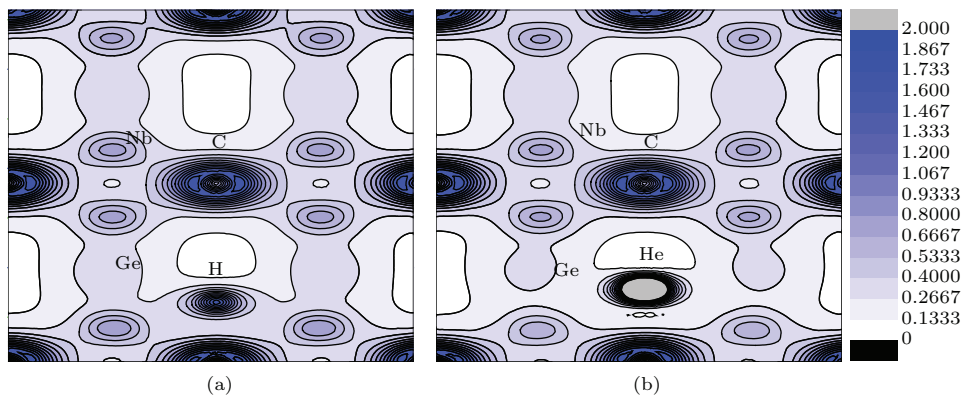


图2 Nb₂GeC的电荷密度分布 (a) H八面体间隙子; (b) He八面体间隙子

Fig. 2. (color online) Electron charge density of Nb₂GeC: (a) H octahedral interstitial; (b) He octahedral interstitial.

同样的,我们也研究了两种H间隙子,分别是八面体间隙子中心($H_{\text{int-O}}$)和Ge层三角形中心间隙子($H_{\text{int-T}}$).从表4可以看出,在 Nb_2GeC 中这两个位置插入H间隙子,都使得晶格常数 a 明显增加, c 减小,晶胞体积缩小.比较这两种情况的间隙子形成能,发现仍然是八面体间隙子的形成能较低.我们研究了存在八面体H间隙子的电荷密度分布情况,如图2(a).从图中可以看出,在H原子与C原子之间具有相同的电荷密度分布(0.4),H原子和Nb原子之间也具有较小的公用电子密度分布(0.4),这说明C—H键和Nb—H键强度相差不大.根据Mulliken布居分析可知,O原子与邻近的三个Nb原子和邻近的C原子之间的电子交换数目都分别为0.01,这进一步验证了C—H键和Nb—H键的强度相当.此外,C—H键和Nb—H键的布居数分别为-0.05和0.28,可以看出,这两种键分别为离子键和共价键,它们的键长分别为2.206 Å和2.065 Å.

3.3 氦杂质

我们也研究了He原子替代 Nb_2GeC 中的Nb、Ge、C原子的情况.表5列出了He原子与空位的位置坐标.可以看出,He原子与Nb空位的位置相比稍微偏高一些,这可能是由于Ge原子的吸引

导致的.He原子与邻近Ge原子的距离是2.607 Å.He原子基本上位于Ge原子和C原子移除之后产生的空位上.晶格常数的变化与H原子替代的情况类似,晶胞体积也是略微缩小.表5也给出了 Nb_2GeC 中各原子被He原子替代的形成能,可以看出,He原子替代三种原子的形成能都相对较高.这在情理之中,He元素属稀有气体元素,化学性质相当稳定,与周围原子很难成键.至于He原子分别替代Nb、Ge、C原子的形成能的高低顺序,与O替代和H替代的情况都有所不同,而是呈现这样的顺序: $E_f(He_{\text{sub-C}}) > E_f(He_{\text{sub-Nb}}) > E_f(He_{\text{sub-Ge}})$.同样的,从表5可以看出,在 Nb_2GeC 中插入He间隙子,使得晶格常数 a 增加, c 减小,晶胞体积缩小,造成晶体结构变形.比较这两种情况的间隙子形成能,仍然是八面体间隙子的形成能较低.这与O间隙,H间隙的形成能结果类似.就三种原子的间隙子形成能比较,He间隙子的形成能明显高于其他两种间隙子,H间隙子的形成能最低.事实上,替代形成能的大小也呈现出这样的顺序: $E_f(He_{\text{sub}}) > E_f(O_{\text{sub}}) > E_f(H_{\text{sub}})$.我们还研究了存在八面体He间隙子的电荷密度分布情况,如图2(b).从图中可以看出,He原子与其他原子之间的相互作用非常微弱,这说明He原子在高温或者辐照条件下不容易在 Nb_2GeC 中形成杂质^[35-38].

表5 He原子替代Nb, Ge, C原子后 Nb_2GeC 中原子的坐标,晶格常数,单胞体积,以及He替代的形成能
Table 5. The coordinate of atoms, lattice parameters, unitcell volume of Nb_2GeC with He substitution, and formation energies of He substitution.

缺陷	被替代原子坐标	H原子的坐标	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$	$E_f(He_{\text{sub}})/\text{eV}$ (He-rich)	$E_f(He_{\text{sub}})/\text{eV}$ (He-poor)
$He_{\text{sub-Nb}}$	(5/6, 1/6, 0.5857)	(5/6, 1/6, 0.6065)	3.2126	12.8913	57.469	-2.66102	0.95068
$He_{\text{sub-Ge}}$	(2/3, 1/3, 0.7499)	(2/3, 1/3, 0.7500)	3.2390	12.6823	57.495	-3.52981	0.08189
$He_{\text{sub-C}}$	(0.5, 0.5, 0.5)	(0.5, 0.5, 0.5)	3.2572	12.5685	57.609	-1.823	1.7887

表6 存在He间隙子的 Nb_2GeC 的晶格常数,单胞体积,以及He间隙子的形成能
Table 6. The lattice parameters, unitcell volume of Nb_2GeC with He interstitial, and formation energies of He interstitial.

氦间隙子	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$	$E_f(He_{\text{int}})/\text{eV}$ (H-rich)	$E_f(He_{\text{int}})/\text{eV}$ (H-poor)
$He_{\text{int-O}}$	3.2752	12.6099	58.4173	-3.6117	0
$He_{\text{int-T}}$	3.2775	12.6022	58.4418	-3.5582	0.0535

4 结论

本文通过第一性原理研究了 Nb_2GeC 中H、He、O杂质的形成,以及杂质原子对材料电子性

质的影响.第一性原理计算得到了H、He和O原子替代 Nb_2GeC 中各原子的替代形成能.比较替代形成能,发现H、He和O的替代形成能呈现这样的顺序: $E_f(He_{\text{sub}}) > E_f(O_{\text{sub}}) > E_f(H_{\text{sub}})$,表明H原子更容易被辐照引起的空位俘获,O原

子次之, He 原子最难. 具体到 O 替代, 三种形成能的大小顺序为: $E_{f(O_{\text{sub-Nb}})} > E_{f(O_{\text{sub-Ge}})} \approx E_{f(O_{\text{sub-C}})}$. 我们知道 O 原子替代 C 原子之后, 形成了很强的 C—O 键, 而 O 原子替代 Ge 原子之后, 靠近了 Nb 层, 形成了 Nb—O 键, O 原子替代 Nb 原子之后, 基本处在了 Ge 层, 形成了 Ge—O 键, 从图 1 观察到 C—O 键最强, Nb—O 键次之, Ge—O 键最弱, 键长分别为 3.256 Å, 2.118 Å 和 1.985 Å, 键的强度决定了 O 替代的形成能的顺序. 至于 H 替代, 替代形成能的大小顺序分别为: $E_{f(H_{\text{sub-Nb}})} > E_{f(H_{\text{sub-Ge}})} > E_{f(H_{\text{sub-C}})}$, 这也与键的强度有关, C—H 键和 Nb—H 键的键长分别为 2.206 Å 和 2.065 Å. He 替代的替代形成能的大小顺序为: $E_{f(He_{\text{sub-C}})} > E_{f(He_{\text{sub-Nb}})} > E_{f(He_{\text{sub-Ge}})}$, 可以看出 He 原子更容易被 C 空位俘获. 比较三种杂质对应的间隙子的形成能与替代形成能, 我们发现都是八面体中心的间隙子的形成能更低, 这表明 O, H 和 He 杂质都优先占据 Nb₂GeC 中的八面体位置. 进一步推测杂质原子可能在八面体位置上聚集, 积累, 形成气泡, 导致材料脆化. 当前的结果为进一步理解这些杂质在 Nb₂GeC 中的聚集和辐照损伤早期的气泡行为提供了初步的物理图像.

参考文献

- [1] Zhang P B, Zhao J J, Qin Y, Wen Bin 2011 *J. Nucl. Mater.* **49** 1
- [2] Barabash V, Peacock A, Fabritsiev S, Kalinin G, Zinkle S, Rowcliffe A, Rensman J W, Tavassoli A A, Marmy P, Karditsas P J, Gillemot F, Akiba M 2007 *J. Nucl. Mater.* **21** 367
- [3] Yang X Y, Lu Y, Zhang P 2015 *J. Nucl. Mater.* **465** 161
- [4] Liu W G, Qian Y, Zhang D X, Liu W, Han H 2015 *J. Nucl. Mater.* **465** 254
- [5] Jiang S N, Wan F R, Long Y, Liu C X, Zhan Q, Somei O 2013 *Acta Physica Sinica* **62** 166801 (in Chinese) [姜少宁, 万发荣, 龙毅, 刘传歆, 詹倩, 大贯惣明 2013 物理学报 **62** 166801]
- [6] Gurovich B A, Kuleshova E A, Frolov A S, Maltsev D A, Prikhodko K E, Fedotova S V, Margolin B Z, Sorokin A A 2015 *J. Nucl. Mater.* **465** 565
- [7] Ehrlich K, Bloom E E, Kondo T 2000 *J. Nucl. Mater.* **79** 283
- [8] Kurtz R J, Abe K, Chernov V M, Kazakov V A, Lucas G E, Matsui H, Muroga T, Odette G R, Smith D L, Zinkle S J 2000 *J. Nucl. Mater.* **70** 283
- [9] Stoneham A M, Catlow R, Lidiard A B 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* **16** S2597
- [10] Weber W J, Wang L M 1996 *N. Yu, Nucl. Instr. Meth. B* **116** 322
- [11] Riley D P, Kisi E H 2007 *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 2231
- [12] Nappé J C, Monnet I, Grosseau Ph, Audubert F, Guilhot B, Beauvy M, Benabdesselam M, Thomé L 2011 *J. Nucl. Mater.* **409** 53
- [13] Barsoum M W 2000 *Prog. Solid State Chem* **28** 201
- [14] Music D, Schneider J M 2007 *JOM* **59** 60
- [15] Eklund P, Beckers M, Jansson U, Högberg H, Hultman L 2010 *Thin Solid Films* **518** 1851
- [16] Barsoum M W, Radovic M 2011 *Annu. Rev. Mater. Res.* **41** 195
- [17] Wang J Y, Zhou Y C 2009 *Annu. Rev. Mater. Res.* **39** 415
- [18] Eklund P, Dahlqvist M, Tengstrand O, Hultman L, Lu J, Nedfors N, Jansson U, Ros é n J 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 035502
- [19] Shein I R, Ivanovskii A L 2013 *Physica B* **410** 42
- [20] Ali M S, Parvin F, Islam A K M A, Hossain M A 2013 *Comput. Mater. Sci.* **74** 119
- [21] Chen J J, Duan J Z, Wang C L, Duan W S, Yang L 2014 *Comput. Mater. Sci.* **82** 521
- [22] Tan X Y, Wang J H, Zhu Y Y, Zuo A Y, Jin K X 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 207301 (in Chinese) [谭兴毅, 王佳恒, 朱祎祎, 左安友, 金克新 2014 物理学报 **63** 207301]
- [23] Liu B, Wang J Y, Li F Z, Zhou Y C 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 181906
- [24] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [25] Zhao S J, Xue J M, Wang Y G, Huang Q 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 023503
- [26] Middleburgh S C, Lumpkin G R, Riley D 2013 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 3196
- [27] Zhao S J, Xue J M, Wang Y G, Huang Q 2014 *J. Phys. Chem. Solids* **75** 384
- [28] Xu Y G, Ou X D, Rong X M 2014 *Mater. Lett.* **116** 322
- [29] Oba F, Togo A, Tanaka I, Paier J, Kresse G 2008 *Phys. Rev. B* **77** 245202
- [30] Van de Walle C G, Neugebauer J 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3851
- [31] Sun X, Guo Y S, Wang X Q, Zhang Y 2012 *Chin. J. Chem. Phys.* **25** 261
- [32] Zhang S B, Northrup J E 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 2339
- [33] Lee S-G, Chang K J 1996 *Phys. Rev. B* **53** 9784
- [34] Baben M, Shang L, Emmerlich J, Schneider J M 2012 *Acta. Mater.* **60** 4810
- [35] Manzar A, Murtaza G, Khenata R, Masood Yousaf, Muhammad S, Hayatullah 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 067401
- [36] Hou Q Y, Guo S Q, Zhao C W 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 147101 (in Chinese) [侯清玉, 郭少强, 赵春旺 2014 物理学报 **63** 147101]
- [37] Qiu P Y 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 066201
- [38] Jia Y F, Shu X L, Xie Y, Chen Z Y 2014 *Chin. Phys. B* **23** 076105

Theoretical investigation of the effects of impurity on the properties of Nb₂GeC*

Chen Jun-Jun¹⁾ Duan Ji-Zheng²⁾ Zhang Xue-Zhi²⁾ Jiang Xin³⁾ Duan Wen-Shan^{1)†}

1) (College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

2) (Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

3) (Ningbo Institute of Industrial Technology, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

(Received 17 June 2015; revised manuscript received 5 August 2015)

Abstract

MAX phases are potential future materials used in the nuclear industry. Recently, a new MAX phase Nb₂GeC is predicted as the most stable compound, and confirmed by thin film synthesis. In the operation of fusion reactor, the accumulation and aggregation of helium and hydrogen produced from transmutation reactions would induce bubble formation and void swelling and further result in embrittlement and irradiation-induced hardening of the materials. High solubility and permeability of tritium and solubility of interstitial impurities like O, C, and N can also lead to embrittlement. In order to further investigate the characters of Nb₂Ge in irradiation environment, ab initio calculations are performed on the energetics of O, H and He impurities in Nb₂Ge. The study of all the impurities is carried out in two ways, substitutionally and interstitially. Formation energies due to substitution and interstitial are calculated, lattice parameters and unit cell volume of Nb₂GeC with substitutional or interstitial impurities are obtained, and its electronic property is analysed by Mulliken population and electron charge density. The formation energies of H substitution are lower than those of O substitution and He substitution, hence H atoms are trapped more easily by some irradiation-induced vacancies. The formation energies of O substitution indicate the sequence $E_{f(O_{\text{sub-Nb}})} > E_{f(O_{\text{sub-Ge}})} \approx E_{f(O_{\text{sub-C}})}$, which is related to the strength of bonds. Analysis on electron charge density and Mulliken population shows that C–O bond is stronger than Nb–O and Ge–O bond, and the bond lengths of C–O, Nb–O and Ge–O are 3.256, 2.118 and 1.985 Å respectively. Due to the interaction of O atom with Nb, Ge and C atoms in Nb₂Ge, the O atom would deviate from the vacancy, and goes to the deformed sites in the crystal structure. As for H substitution, the formation energies of substitution show the sequence $E_{f(H_{\text{sub-Nb}})} > E_{f(H_{\text{sub-Ge}})} > E_{f(H_{\text{sub-C}})}$. C–H and Nb–H are ionic bond and covalent bond respectively, and their bond lengths are 3.131 and 2.706 Å respectively. The formation energies of He substitution present the sequence: $E_{f(He_{\text{sub-C}})} > E_{f(He_{\text{sub-Nb}})} > E_{f(He_{\text{sub-Ge}})}$, and suggest that the He atom is the easiest to be trapped by C vacancy. All O, H and He interstitials make lattice parameter a increase, c decrease and unit cell V shrink. Besides, the results of substitution and interstitial formation energies show that O, H and He impurities prefer to stay on octahedral sites. These results could provide initial physical picture for further understanding the accumulation and bubble formation of impurities in Nb₂GeC.

Keywords: MAX phase, first principles, impurity

PACS: 81.05.Je, 63.20.dk, 73.20.Hb

DOI: 10.7498/aps.64.238101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11275156).

† Corresponding author. E-mail: duanws@nwnu.edu.cn