

Al和O间隙原子对 α -Al₂O₃热力学性质影响的第一性原理计算

黄鳌 卢志鹏 周梦 周晓云 陶应奇 孙鹏 张俊涛 张廷波

Effects of the doping of Al and O interstitial atoms on thermodynamic properties of α -Al₂O₃: first-principles calculations

Huang Ao Lu Zhi-Peng Zhou Meng Zhou Xiao-Yun Tao Ying-Qi Sun Peng Zhang Jun-Tao Zhang Ting-Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 016103 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.016103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.016103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Cu离子注入单晶TiO₂微结构及光学性质的模拟研究

A simulation study of structural and optical properties in Cu ions implantation single-crystal rutile

物理学报.2016, 65(20): 206102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.206102>

阳离子空位磁矩起因探讨

Study on magnetic moment of cation-vacancy

物理学报.2015, 64(17): 176101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.176101>

铜钨合金高温高压性质的第一性原理研究

Properties of Cu_{1-x}W_x alloys at high pressure and high temperature from first-principles calculations

物理学报.2014, 63(20): 206501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.206501>

多元醇二元体系固-固相变机理的研究

Study of the solid-solid phase change in polyalcohol binary systems

物理学报.2014, 63(13): 136501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.136501>

沉淀剂对ZnO压敏陶瓷缺陷结构和电气性能的影响

The effects of precipitant on the defect structures and properties of ZnO varistor ceramics

物理学报.2013, 62(22): 226103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.226103>

Al和O间隙原子对 α -Al₂O₃热力学性质影响的第一性原理计算*

黄鳌¹⁾ 卢志鹏^{1)2)†} 周梦¹⁾ 周晓云¹⁾ 陶应奇¹⁾ 孙鹏¹⁾
张俊涛¹⁾ 张廷波¹⁾

1)(武警警官学院数学与物理学系, 成都 610213)

2)(中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900)

(2016年7月11日收到; 2016年10月16日收到修改稿)

Al粒子作为铝热剂中的主要金属还原剂, 通常会自发氧化而在表面形成Al₂O₃钝化层. Al和O原子的扩散渗透将使Al₂O₃壳层的结构和热力学性质发生变化进而对铝热剂的点火过程产生影响. 采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 结合准简谐德拜模型和晶格动力学理论, 计算并比较了 α -Al₂O₃, Al原子掺杂 α -Al₂O₃以及O原子掺杂 α -Al₂O₃在高温高压下的相关热力学性质, 讨论了Al和O原子掺杂对其热力学性质的影响. 结果表明: 在研究的温度和压力范围内, Al和O间隙原子的掺杂将使 α -Al₂O₃的体模量减小, 热容和热膨胀系数增大. 这一结果意味着对于外表面包覆Al₂O₃的纳米Al粒子而言, 高温高压下Al和O原子在Al₂O₃壳层中的扩散将使得Al₂O₃更具延展性而不利于发生剧烈散裂.

关键词: 间隙原子, 热力学性质, α -Al₂O₃, 第一性原理

PACS: 61.72.-y, 65.40.-b, 81.05.Je, 31.15.A-

DOI: 10.7498/aps.66.016103

1 引言

Al由于具有能量密度和燃烧热值高、反应活性大、杂质少、颗粒度高、成本低廉等一系列优点, 被广泛作为金属燃料和还原剂用于铝热剂、推进剂和复合含能材料中. 在实际应用中, Al粒子通常会自发氧化而在表面形成非晶态的Al₂O₃钝化层^[1,2]. 随着温度的升高, Al₂O₃将发生非晶态 $\rightarrow \gamma \rightarrow \theta/\delta \rightarrow \alpha$ 的结构相变最终生成 α -Al₂O₃^[3,4]. 显然, Al燃烧反应的进行与Al和氧化剂穿越Al₂O₃氧化层的输运行为有着密切联系. 因此, 点火过程中Al₂O₃氧化层的结构演化和热力学性质对Al粒子的点火性能和微观机理有着重要影响.

然而, 由于实验技术手段在时间和空间分辨

率上的限制, 现在还无法对Al粒子点火的快速高放热反应微观过程进行实时观测, 因此, 目前对于Al粒子的微观点火机理还存在着大量的争议. 这些争议的一个主要焦点就是: 点火过程中Al₂O₃壳层是否会发生断裂. Rai等^[5-7]利用高温透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)和单粒子质谱仪(single particle mass spectrometer, SPMS)对Al₂O₃包覆下的纳米Al粒子点火前后的结构形貌和化学组成进行了测量. 他们观测到热加载下Al₂O₃壳层的局部开裂以及反应后形成的氧化物空壳. 基于实验观测^[5-7]和分子动力学(molecular dynamics, MD)模拟^[8]结果, Rai等提出Al₂O₃包覆下纳米Al粒子的点火遵循扩散氧化机理: 点火过程由Al和O原子在Al₂O₃壳层中的扩散所控制. 然而, Levitas等^[9-12]则指出通过实验结果^[13]外推得到的800—900 °C下Al和O

* 国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 11502244)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: luzhipeng_2005@163.com

在 Al_2O_3 中的扩散系数约为 10^{-19} — 10^{-18} cm^2/s , 其扩散穿过 Al_2O_3 所需要的时间比Al粒子的点火反应时间高了约10个数量级, 从而使得扩散氧化机理难以解释实验观测的Al粒子点火反应行为. 因此, 他们提出一种新的点火机理——熔化分散机理: 在快速热加载(10^6 — 10^8 K/s)下, Al核迅速熔化引起体积膨胀($\sim 6\%$), 从而在 Al_2O_3 壳层内产生很大的环向拉应力(同时在Al核内产生很大压应力), 导致 Al_2O_3 壳层发生剧烈散裂, 从而将熔化的Al核裂解成大量裸露的微小Al团簇高速射入氧化剂中发生点火. 尽管熔化分散机理为实验观测到的Al粒子的点火反应行为提供了一些解释^[9-12], 但是随后对纳米Al粒子及其铝热剂在 10^5 — 10^6 K/s热加载速率下(点火时Al颗粒内部热加载速率达 10^7 K/s), 温度跃变/飞行时间质谱仪(temperature-jump time-of-flight mass spectrometer, T-Jump/TOFMS)和原位高分辨率透射电镜(*in site* HR-TEM)的实验测量^[14-18]均没有观测到任何纳米Al粒子散裂或者喷射的迹象.

事实上, 点火过程中Al核将发生热膨胀乃至熔化, 从而在 Al_2O_3 壳层内产生压力作用. 该压力效应耦合温度将使得 Al_2O_3 壳层的物理力学性质发生变化. 同时, 点火初期Al和O离子在 Al_2O_3 壳层中的扩散同样会对 Al_2O_3 壳层的结构和物理性质产生影响. 这些因素的相互影响和共同作用对点火过程中 Al_2O_3 壳层的结构演化和热力学行为起着至关重要的作用, 密切关系到点火过程中 Al_2O_3 壳层是否会发生局部开裂甚至剧烈散裂, 进而影响

到Al和O粒子在其中的运输机制. 因此, 在这一背景下, 本工作采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 结合准简谐德拜模型和晶格动力学理论, 研究了高温高压下Al和O间隙原子对 α - Al_2O_3 结构、状态方程和热力学性质的影响, 进而讨论了 Al_2O_3 壳层在Al粒子点火过程中发生散裂的可能性.

2 计算方法

2.1 第一性原理计算

采用基于密度泛函理论^[19,20]的平面波赝势方法的Castep程序^[21,22]. 电子间的交换关联作用选择广义梯度近似(GGA)中的Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)形式^[23], 离子实和价电子之间的相互作用采用Vanderbilt超软赝势^[24]. 布里渊区积分采用Monkhorst-pack方法^[25], 用 $5 \times 5 \times 5$ 的 k 点(网格原点位于 Γ 点)对布里渊区进行采样. 为了消除Pulay应力的影响, 计算中采用有限基组校正, 平面波基函数的截断能量取为550 eV, 计算的每个原子的总能偏差小于 5.0×10^{-7} eV时认为达到自洽收敛. 几何优化采用Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno算法, 自洽收敛的标准为: 计算的每个原子能量偏差小于 5.0×10^{-6} eV, 原子的最大Hellmann-Feynman力偏差小于 0.01 eV/Å, 最大应力偏差小于 0.02 GPa, 最大位移偏差小于 5.0×10^{-4} Å. 对更大的截断能(1000 eV)和更密的 k 点采样($21 \times 21 \times 21$)进行测试, 每个原子的总能变化不超过 0.002 eV, 晶格常数变化不超过 0.03% .

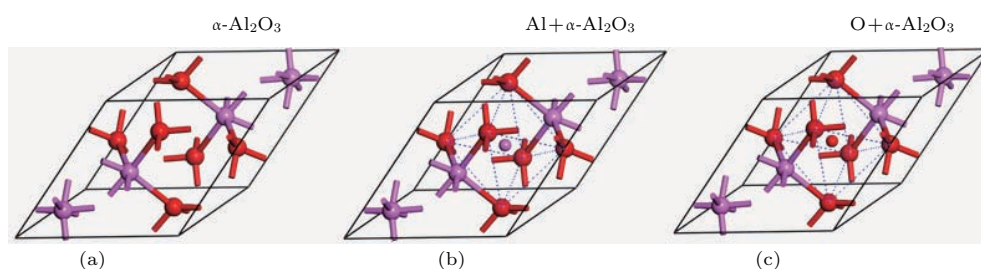


图1 (网刊彩色) α - Al_2O_3 , 间隙Al原子掺杂的 α - Al_2O_3 ($\text{Al}+\alpha$ - Al_2O_3) 以及间隙O原子掺杂的 α - Al_2O_3 ($\text{O}+\alpha$ - Al_2O_3) 的晶格结构模型; 其中红色球体为O原子, 紫色球体为Al原子, 虚线表示八面体间隙

Fig. 1. (color online) The structure model of α - Al_2O_3 (a), α - Al_2O_3 doped with Al interstitial atom (b) and O interstitial atom (c). Red, purple balls represent O and Al atoms, respectively; dash lines indicate the octahedral interstice.

图1给出了计算中所采用的 α - Al_2O_3 、间隙Al原子掺杂的 α - Al_2O_3 ($\text{Al}+\alpha$ - Al_2O_3) 以及间隙O原子掺杂的 α - Al_2O_3 ($\text{O}+\alpha$ - Al_2O_3) 的晶格结构模型. 其中, α - Al_2O_3 的原胞为具有三角晶系R-3C

对称性的斜方六面体(rhombohedral lattice), 每个原胞内包含2个 Al_2O_3 分子. 原胞的三个晶格矢量之间夹角 β 相等, 长度均为 a , 如图1(a)所示. 由于 α - Al_2O_3 晶格中最大的间隙位置为O原子

所构成的八面体间隙, 从而也是 Al 和 O 杂质原子最有可能所处的位置, 因此, 对于 Al+ α -Al₂O₃ 和 O+ α -Al₂O₃, 分别在 α -Al₂O₃ 原胞的 O 八面体中心分别引入一个 Al 原子和一个 O 原子, 如图 1(b) 和图 1(c) 所示. 计算过程中, 对 α -Al₂O₃, Al+ α -Al₂O₃ 和 O+ α -Al₂O₃ 分别取一系列不同体积优化晶胞形状和原子位置, 得到各个体积下最稳定(能量最低)的晶格结构. 获得的总能量与体积关系用 Birch-Murnaghan 状态方程^[26]进行拟合.

2.2 热力学性质的计算

基于准谐德拜模型^[27], 物质的非平衡 Gibbs 函数 $G^*(V, P, T)$ 其形式如下:

$$G^*(V, P, T) = E(V) + P(V) + A_{\text{vib}}(\Theta(V), T). \quad (1)$$

在 (1) 式中, Al₂O₃ 及其在 Al, O 原子掺杂情况下的每个原胞的总能量用 $E(V)$ 表示; P, V, T 分别表示对应的压强、体积和温度. 考虑温度的影响, 振动的 Helmholtz 自由能用 $A_{\text{vib}}(\Theta(V), T)$ 表示. 在准简谐近似下, $A_{\text{vib}}(\Theta(V), T)$ 可以表示为

$$A_{\text{vib}}(\Theta(V), T) = nKT[(9/8)(\Theta/T) + 3 \ln(1 - \exp(-\Theta/T)) - D(\Theta/T)], \quad (2)$$

其中, $\Theta(V)$ 为德拜温度, $D(\Theta/T)$ 为德拜积分, n 为一个原胞所含原子数, 对各向同性的固体, 可将 Θ 表示为:

$$\Theta = (\hbar/K)[6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) (B_S/M)^{1/2}, \quad (3)$$

$$f(\sigma) = \{3[2((2/3)(1 + \sigma)/(1 - 2\sigma))^{3/2} + ((1/3)(1 + \sigma)/(1 - \sigma))^{3/2}]^{-1}\}^{1/3}, \quad (4)$$

其中, M 为每个原胞的分子质量; 用 B_S 表示晶体压缩率的绝热体模量; σ 为泊松比, 可通过对 α -Al₂O₃ 弹性常数的计算获得^[28].

在此基础上, 定容热容 C_V 可以表示为

$$C_V = 3nk[4D(\Theta/T) - (3\Theta/T)/(e^{\Theta/T} - 1)]. \quad (5)$$

热膨胀系数 α 表示为

$$\alpha = - (d \ln \Theta(V) / d \ln V) \cdot (C_V / B_T V), \quad (6)$$

其中 B_T 为等温体模量.

3 结果分析与讨论

图 2 是计算得到的 α -Al₂O₃ 及其在 Al, O 间隙原子掺杂情况下 Al+ α -Al₂O₃ 和 O+ α -Al₂O₃ 的晶胞总能量 E 随晶胞体积 V 变化的关系曲线. 对 Al+ α -Al₂O₃ 和 O+ α -Al₂O₃ 晶格结构几何优化的结果表明, 对于 Al+ α -Al₂O₃ 和 O+ α -Al₂O₃, 杂质 Al 和 O 原子均位于 α -Al₂O₃ 原胞的 O 原子八面体间隙中心位置, 使得 Al+ α -Al₂O₃ 和 O+ α -Al₂O₃ 的

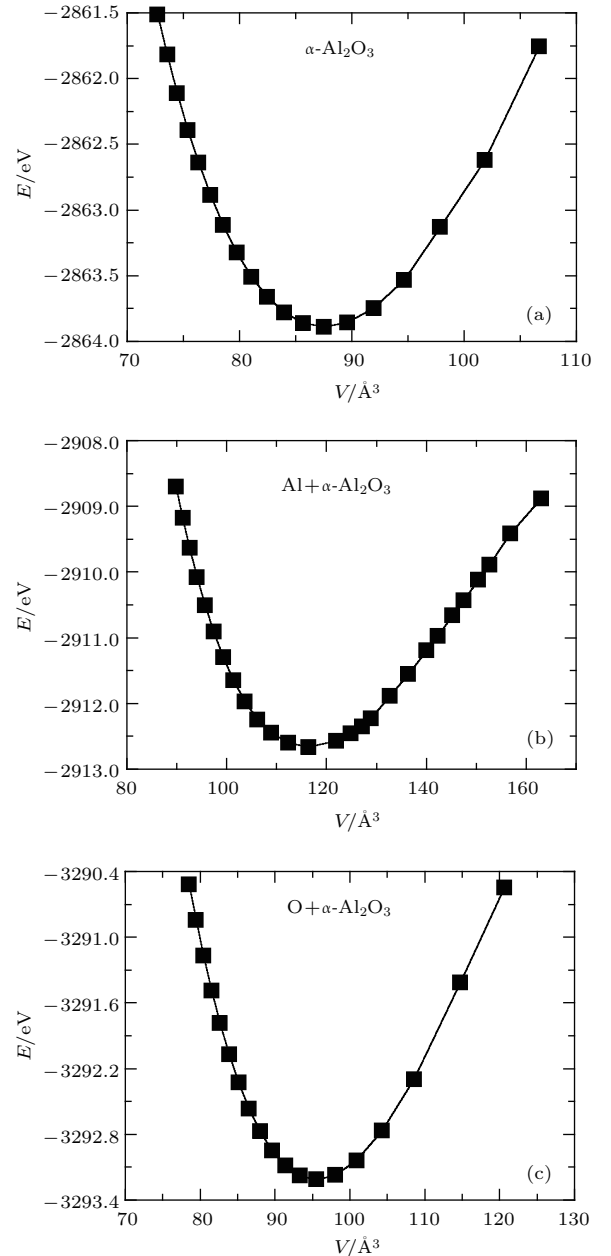


图 2 (a) α -Al₂O₃, (b) Al+ α -Al₂O₃ 以及 (c) O+ α -Al₂O₃ 晶胞总能量 E 随晶胞体积 V 的变化

Fig. 2. The evolution of the cell energy of α -Al₂O₃ (a), Al+ α -Al₂O₃ (b) and O+ α -Al₂O₃ (c) with the cell volume.

晶格对称性仍然与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相一致. 利用三阶 Birch-Marnaghan 方程^[26] 分别拟合三者的 $E(V)$ 关系, 获得零温零压下 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的平衡晶格参数 a 、晶格矢量夹角 β 、体模量 B 和体模量对压强的一阶导数 B' , 如表 1 所

列. 表 1 同时也给出了常温常压下 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的实验测量值^[29]. 从表 1 中可以看出, 零温零压下理论计算获得的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶格常数 a 和晶格矢量夹角 β 与常温常压实验值的相对误差均小于 1%, 原胞体积误差约为 3%.

表 1 计算得到的零温零压下 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及 $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的平衡结构参数
Table 1. The calculated equilibrium structure parameters of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ at K and 0 GPa.

System	Method	$V_0/\text{\AA}^3$	$a/\text{\AA}$	$\beta/(\circ)$	B/GPa	B'
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	GGA-PBE	87.467	5.179	55.29	226	4.07
	Expt. ^[29]	84.8	5.128	55.28	254	—
$\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	GGA-PBE	116.431	5.642	56.40	139	3.85
$\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	GGA-PBE	95.559	5.204	58.21	207	4.14

表 2 计算得到的零温零压体积和实验测量体积下 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的弹性常数
Table 2. The calculated elastic constants of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ at the equilibrium volume of 0 GPa and 0 K, and the experimental volume.

	Volume/ \AA^3	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{13}/GPa	C_{14}/GPa	C_{33}/GPa	C_{44}/GPa	C_{66}/GPa	B/GPa	G/GPa	σ
GGA-PBE	87.467	450.5	137.2	98.6	16.1	452.2	131.7	156.7	224.5	150	0.23
	84.8	485.	169.7	117.7	21.3	487.8	141.1	157.7	251.8	155.7	0.24
Expt. ^[30,31]	84.8	497	163	116	22	501	147	167	254	165	0.23

表 2 给出了零压体积和常温常压实验测量体积下, 理论计算获得的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 弹性常数, 并和实验测量值^[30,31] 进行了比较. 如表 2 所列, 由于 GGA-PBE 方法通常会略微高估晶格常数, 使得 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 零压下的原胞体积偏大, 从而导致零压下理论计算的弹性常数与常温常压实验值相比整体偏小. 尽管如此, 在相同的体积 (84.8 \AA^3) 下, 弹性常数的理论计算结果与实验测量结果^[30,31] 符合得很好. 这表明本文的计算方法能够准确描述 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中原子之间的相互作用. 此外, 由弹性常数计算获得的体模量 (224.5 GPa) 也与用三阶 Birch-Marnaghan 方程拟合 $E(V)$ 关系得到的体模量 (226 GPa) 相一致. 以上所有结果均表明了本工作采用的计算方法能够对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结构性质进行合理描述.

对比表 1 中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶格常数表明: $a_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} < a_{\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} < a_{\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$, $B_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} < B_{\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} < B_{\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$. 这说明 Al 和 O 间隙原子的掺杂使得 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶胞发生膨胀, 体模量减小. 事实上, Al 和 O 间隙原子

的掺杂将使得 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶格八面体间隙内电荷密度发生重叠而产生相互排斥, 从而使得 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶格发生膨胀. 与此同时, 由于掺杂后的晶格发生膨胀, 造成 Al_2O_3 中 Al-O 离子之间的排斥力减小, 吸引力增大, 从而使得晶格的体模量减小. 由于 Al 原子的核外电子数和原子半径大于 O 原子, 因此, Al 间隙原子引起 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶格膨胀和体模量减小的程度比 O 间隙原子引起的大.

在计算获得 $E(V)$ 关系曲线的基础上, 结合准简谐德拜模型, 研究了压强在 $-15\text{--}50 \text{ GPa}$, 温度在 $0\text{--}1800 \text{ K}$ 范围内 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的热力学性质演化以及 Al 和 O 间隙原子对其的影响.

图 3 给出了不同温度下, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的体模量 B 随压力 P 的演化. 如图 3 所示, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的体模量随压力和温度的变化趋势相一致: 温度一定时, 体模量随压强的增大而增大; 压力一定时, 体模量随温度的升高而降低. 而且, 随着压力的增加, 不同温度之间体模量的变化逐渐减小, 这表明随着压力的增大, 温度对体模量的影响逐渐减弱. 事实上,

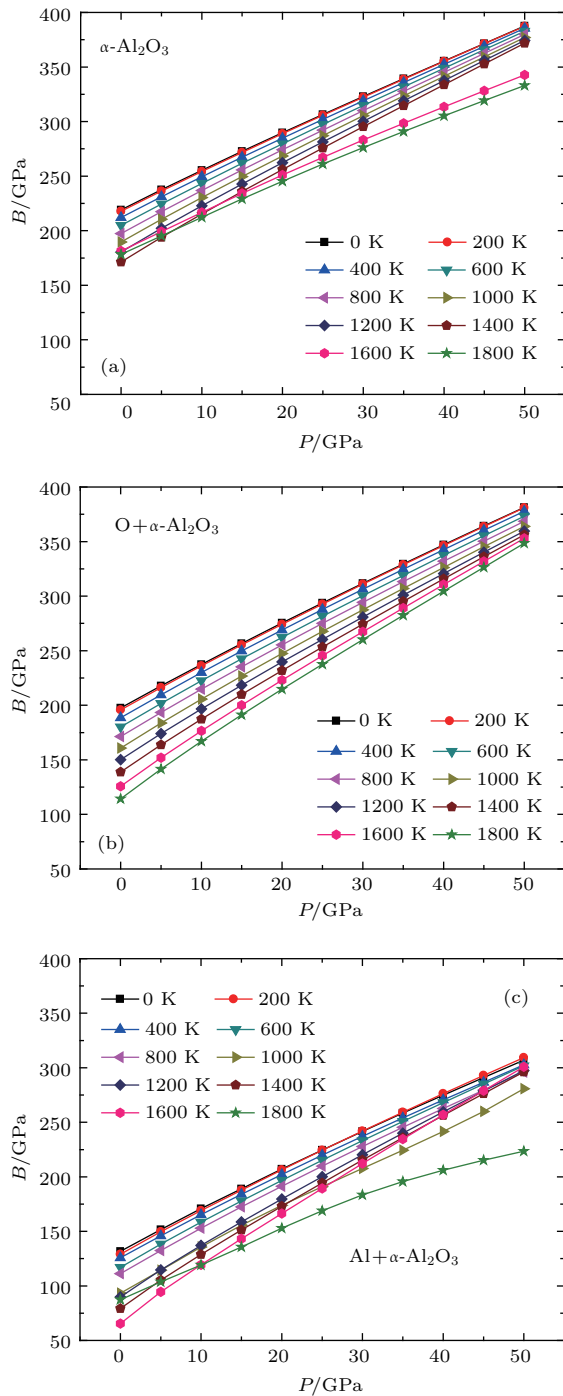


图3 (网刊彩色) (a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及 (c) $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 不同温度下体模量 B 随压力 P 的变化
 Fig. 3. (color online) The evolution of the bulk modulus of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a), $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b) and $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c) with the pressure at different temperatures.

对于大多数固体材料, 压力通常会抑制晶格振动的非谐效应而温度通常会加剧晶格振动的非谐效应, 因此, 增加压力对热力学性质的影响通常与降低温度所产生的影响是一致的. 从图3可以看出, 在 $T < 1400$ K 的范围内, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

和 $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的体模量 B 随压力 P 的变化基本成线性关系; 当 $T > 1400$ K 时, 体模量随压强的变化逐渐偏离了线性关系. 这表明, 随着温度的升高, 当 $T > 1400$ K 时, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶格振动表现出明显的非谐效应. 对比图3中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之间体模量随压力和温度的变化关系可以发现, 相同温度和压力下, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的体模量最大, $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的体模量最小, $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的体模量处于二者之间(如图6(a)所示). 这意味着 Al 和 O 间隙原子的掺杂使得 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的体模量减小, 从而导致 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 变软.

图4给出了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的体积热膨胀系数 α 随温度(图4(a)—(c)) 和压力(图4(d)—(f)) 的演化. 如图4(a)—(c) 所示, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的体积热膨胀系数随温度和压力的变化趋势基本一致. 三者的体积热膨胀系数随着温度升高而逐渐增大, 并且增加的趋势随温度的升高而逐渐减缓: 在低温区域, α 与 T^3 成正比; 随着温度进一步升高, α 随 T 的变化逐渐减缓, α 与 T 基本成线性正比关系. 然而, 在高温(1400 K 以上) 低压(0 GPa 和 10 GPa) 下, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的体积热膨胀系数随温度的变化又偏离了线性正比关系, 这表明高温(1400 K 以上) 低压下, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶格振动出现了明显的非谐效应, 与上述体模量的结果相一致. 从图4(d)—(f) 可以看出, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的体积热膨胀系数均随着压力的增加而减小. 在温度区域, 压力对体积热膨胀系数的影响很小; 然而, 随着温度的升高, 高温区域, 体积热膨胀系数随压力的增加几乎呈现出指数衰减. 这表明温度对体积热膨胀系数的影响显著大于压力对体积热膨胀系数的影响. 随着温度和压力的升高, 在高温高压下, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的体积热膨胀系数逐渐趋于恒定值. 对比 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 可以发现, 在相同压力和温度下, $\alpha_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} < \alpha_{\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} < \alpha_{\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ (如图6(b) 所示). 这表明, 在研究的温度和压力范围内, Al 和 O 间隙原子的掺杂导致 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的体积热膨胀系数明显增大, 从而将使得 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在高温下延展性提高.

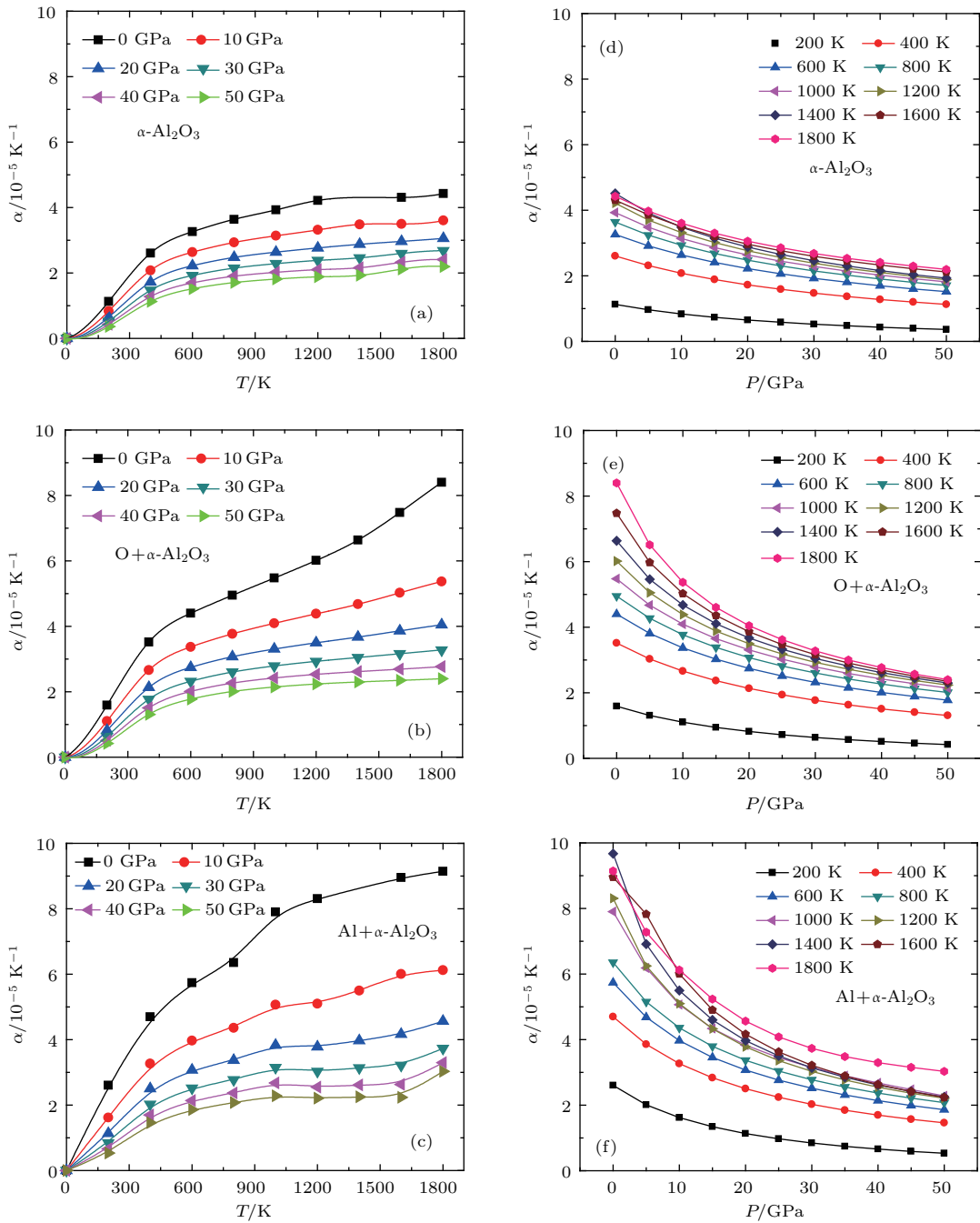


图4 (网刊彩色) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及 $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体积热膨胀系数随压力 P 和温度 T 的演化
 Fig. 4. (color online) The evolution of the volume thermal expansion coefficients of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ with the pressure and temperature.

图5给出了计算得到的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的定容热容 C_V 随温度和压力的演化. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的定容热容随着温度升高而增大并逐渐趋于一恒定值. 在低温区域, C_V 与 T^3 成正比, 符合德拜 T^3 定律; 随着温度的升高, 晶格振动的非简谐效应逐渐增加, 声子之间振动耦合而发生频繁的能量交换, 从而使得声子的振动符合能量均分定理, 因此, 定

容热容逐渐趋于Dulong-Petit极限. 从图5中可以看出, 随着温度的增加, 压力越低, 定容热容越早趋于Dulong-Petit极限. 这表明, 压力能够抑制晶格振动的非谐效应. 对比 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的定容热容发现, 在相同的温度和压力下 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (如图6(c)所示), 这表明, 在研究的温度和压力范围内, 相同温度和压力下, Al和O间隙原子的掺杂导

致 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的定容热容增大. 由于热容表示温度升高1 K物质所吸收的热量, 因此, 相同条件下 $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的温度变化比 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 要小.

综上所述, 为了更好地展示Al和O间隙原子的掺杂对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 热力学性质的影响, 图6分别计算得到了零压下 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体模量 B 、体积热膨胀系数 α 和定容热容 C_V

随温度 T 演化. 如图所示, Al和O间隙原子的掺杂将导致 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 其体模量减小、热膨胀系数增加、定容热容增大. 其中, Al间隙原子掺杂下体模量最小、定容热容以及热膨胀系数最大. 值得注意的是, 尽管图6只给出了压力为0 GPa时候的情况, 在研究的压力范围内(0—50 GPa), Al和O间隙原子的掺杂对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体模量、热膨胀系数和定容热容的

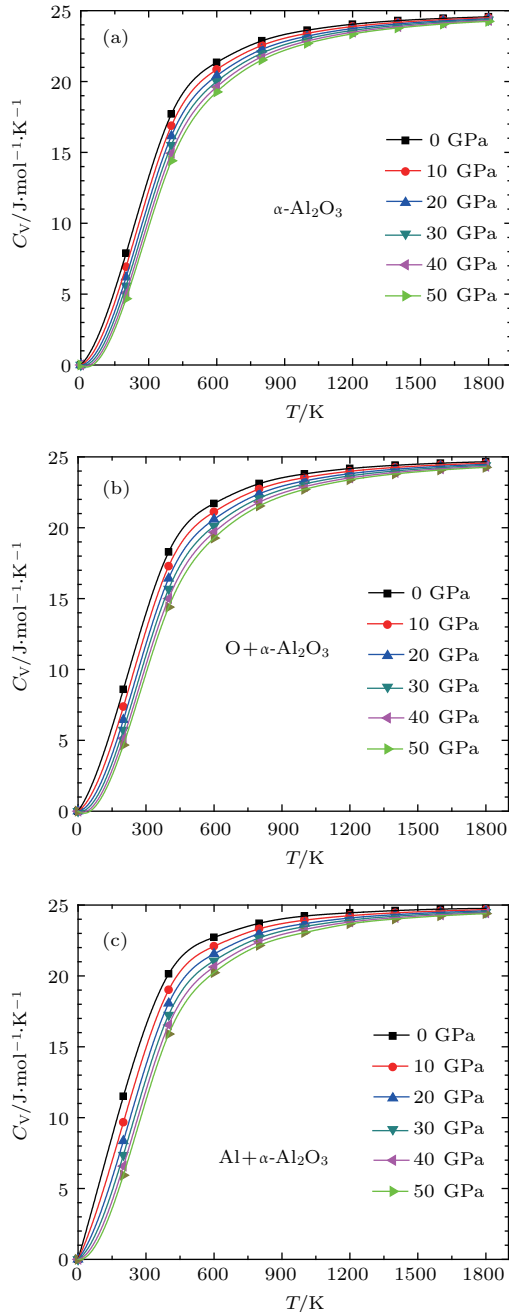


图5 (网刊彩色) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及 $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 定容热容 C_V 随压力 P 和温度 T 的演化

Fig. 5. (color online) The evolution of the constant volume heat capacities of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ with the temperature at different pressures.

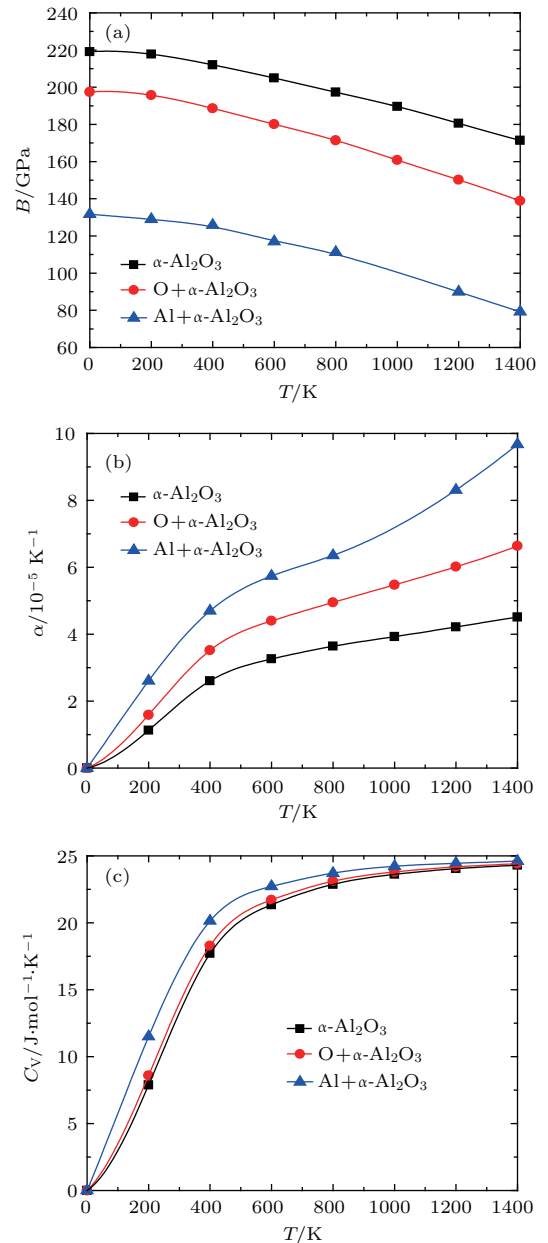


图6 (网刊彩色) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及 $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在零压 (a) 体模量 B , (b) 体积热膨胀系数 α 和 (c) 定容热容 C_V 随温度 T 的演化

Fig. 6. (color online) The evolution of the bulk modulus, volume thermal expansion coefficients and constant volume heat capacities of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{O}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ with the temperature.

影响均与其相一致. 这一结果意味着在 Al 粒子点火的过程中, Al 和 O 原子在 Al_2O_3 壳层发生扩散所形成的间隙原子缺陷将导致 Al_2O_3 壳层变软而更具延展性, 从而不利于 Al_2O_3 壳层发生剧烈散裂.

4 结 论

本工作采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 结合准简谐德拜模型, 研究高温高压下 Al 和 O 间隙原子对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构和热力学性质的影响, 计算获得了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al+ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 O+ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在高温高压下的体模量、体积热膨胀系数和定容热容. 研究表明: 压力将使得 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al+ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 O+ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的体模量增大, 体积热膨胀系数和定容热容减小; 而温度对它们的影响与压力相反, 呈现出压力的负效应. 在相同温度和压力条件下, Al 和 O 间隙原子的掺杂将导致 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体模量减小、热膨胀系数增加、定容热容增大, 从而使得在 Al 粒子点火的过程中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 壳层更具延展性而不利于发生剧烈散裂.

参考文献

- [1] Trunov M A, Schoenitz M, Dreizin E L 2006 *Combustion Theory and Modelling* **10** 603
- [2] Bockmon B, Pantoya M, Son S F, Asay B W, Mang J T 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 064903
- [3] Trunov M A, Schoenitz M, Zhu X Y, Dreizin E L 2005 *Combust. Flame.* **140** 310
- [4] Levin I, Brandon D 1998 *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 1995
- [5] Park K, Lee D, Rai A, Mukherjee D, Zachariah M R 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 7290
- [6] Rai A, Lee D, Park K, Zachariah M R 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 14793
- [7] Rai A, Park K, Zhou L, Zachariah M R 2006 *Combustion Theory and Modelling* **10** 843
- [8] Campbell T, Kalia R K, Nakano A, Vashishta P, Ogata S, Rodgers S 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 4866
- [9] Levitas V I, Asay B W, Son S F, Pantoya M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 071909
- [10] Levitas V I, Asay B W, Son S F, Pantoya M 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 083524
- [11] Levitas V I, Pantoya M L, Dikici B 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 011921
- [12] Levitas V I 2013 *Phil. Trans. R. Soc. A* **371** 20120215
- [13] Bergsmark E, Simensen C J, Kofstad P 1989 *Mater. Sci. Eng. A* **120** 91
- [14] Zhou L, Piekiet N, Chowdhury S, Zachariah M R 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 14269
- [15] Chowdhury S, Sullivan K, Piekiet N, Zhou L, Zachariah M R 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 9191
- [16] Sullivan K T, Chiou W A, Fiore R, Zachariah M R 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 133104
- [17] Jian G, Piekiet N W, Zachariah M R 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 26881
- [18] Egan G C, Sullivan K T, LaGrange T, Reed B W 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 084903
- [19] Hobenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [20] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [21] Payne M C, Teter M P, Allen D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [22] Milman V, Winkler B, White J A, Pickard C J, Payne M C, Akhmatkaya E V, Nobes R H 2000 *Int. J. Quantum Chem.* **77** 895
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1995 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [24] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [25] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [26] Murnaghan F D 1994 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30** 244
- [27] Blanco M A, Francisco E, Luaña V 2004 *Comput. Phys. Commun.* **158** 57
- [28] Schreiber E, Anderson O L, Soga N 1973 *Elastic Constants and Their Measurement* (New York: McGraw-Hill, Inc.) pp24–31
- [29] Lee W E, Lagerlof K P D 1985 *J. Electron Microsc. Tech.* **2** 247
- [30] Gladden J R, Jin H S, Maynard J D, Saxe P W, Page Y L 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 392
- [31] Hovis D B, Reddy A, Heuer A H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 131920

Effects of the doping of Al and O interstitial atoms on thermodynamic properties of α -Al₂O₃: first-principles calculations*

Huang Ao¹⁾ Lu Zhi-Peng^{1)2)†} Zhou Meng¹⁾ Zhou Xiao-Yun¹⁾ Tao Ying-Qi¹⁾ Sun Peng¹⁾
Zhang Jun-Tao¹⁾ Zhang Ting-Bo¹⁾

1) (Department of Mathematics and Physics, Officers College of CAPF, Chengdu 610213, China)

2) (Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics (CAEP), Mianyang 621900, China)

(Received 11 July 2016; revised manuscript received 16 October 2016)

Abstract

Al particles are widely used as a metal reductant in the thermite, and a native Al₂O₃ film always forms on the particle surface as a passivating oxide shell. The diffusions of Al and O atom through the oxide shell will influence the structure and thermodynamic properties of Al₂O₃, and thus the ignition process of the thermite. In this work, the thermodynamics properties of α -Al₂O₃, α -Al₂O₃ doped by Al interstitial atom and α -Al₂O₃ doped by O interstitial atom under high pressure and temperature are comparatively investigated by the first-principles calculations based on density-functional theory and quasi-harmonic Debye model. The effects of the doping of Al and O interstitial atoms on the thermodynamic properties of α -Al₂O₃ are discussed. The results indicate that the doping of the Al and O interstitial atoms will reduce the bulk modulus, and increase the volume thermal expansion coefficient and constant volume heat capacity of α -Al₂O₃. Therefore, the diffusions of Al and O atom will make the oxide shell more ductile, and adverse to the spallation during the ignition of Al particles.

Keywords: interstitial atoms, thermodynamic properties, α -Al₂O₃, first-principle

PACS: 61.72.-y, 65.40.-b, 81.05.Je, 31.15.A-

DOI: [10.7498/aps.66.016103](https://doi.org/10.7498/aps.66.016103)

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11502244).

† Corresponding author. E-mail: luzhipeng_2005@163.com