

Al 辐照损伤初期的第一性原理研究

高云亮 朱芑江 李进平

First-principle study of initial irradiation damage in aluminum

Gao Yun-Liang Zhu Yuan-Jiang Li Jin-Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 057104 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.057104

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.057104>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I5>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金红石  $\text{TiO}_2$  本征缺陷磁性的第一性原理计算

A first-principles study on magnetic properties of the intrinsic defects in rutile  $\text{TiO}_2$

物理学报.2017, 66(3): 037101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.037101>

钙钛矿结构  $\text{SnTiO}_3$  铁电相变的第一性原理研究

Ferroelectric phase transition of perovskite  $\text{SnTiO}_3$  based on the first principles

物理学报.2016, 65(23): 237101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.237101>

单层  $\text{SbAs}$  和  $\text{BiSb}$  的表面修饰调控

Effects of surface regulation on monolayers  $\text{SbAs}$  and  $\text{BiSb}$

物理学报.2016, 65(21): 217101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.217101>

单层二硫化钼多相性质及相变的第一性原理研究

First-principles study on multiphase property and phase transition of monolayer  $\text{MoS}_2$

物理学报.2016, 65(12): 127101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.127101>

B,N 协同掺杂金刚石电子结构和光学性质的第一性原理研究

First-principle studies of the electronic structures and optical properties of diamond crystal co-doped with B and N

物理学报.2016, 65(8): 087101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.087101>

## Al辐照损伤初期的第一性原理研究\*

高云亮<sup>1)</sup> 朱荒江<sup>1)†</sup> 李进平<sup>2)</sup>

1)(火箭军工程大学核工程系, 西安 710025)

2)(中国科学院力学研究所, 高温气体动力学国家重点实验室, 北京 100190)

(2016年7月23日收到; 2016年12月1日收到修改稿)

采用密度泛函理论框架下的第一性原理平面波赝势方法, 对 Al 辐照损伤初期产生的本征点缺陷和 He 缺陷进行了研究. 通过晶体结构、缺陷形成能和结合能, 分析比较了缺陷形成的难易程度及对晶体稳定性的影响, 并从态密度、差分电荷密度和电荷布居的角度, 分析了其电子机理. 结果表明: 对于同类型的缺陷, 其造成的晶格畸变越大, 体系稳定性越低, 缺陷形成的难度越大. 同类型缺陷形成的难易程度由易到难依次为空位(置换位原子)、八面体间隙原子和四面体间隙原子, 但相同位置的本征缺陷的形成难度小于 He 缺陷. 间隙原子容易与空位结合, 且 Al 原子与空位结合的能力强于 He 原子. 间隙 Al 原子和 He 原子主要存在于八面体, 且缺陷原子引起部分电子向更高能级转移, 并导致与其最邻近的 Al 原子之间的共价作用减弱, 从而降低了体系稳定性. 间隙 Al 原子与最邻近的 Al 原子之间产生了强烈的共价作用, 而 He 原子和最邻近 Al 原子之间主要为范德瓦耳斯力和较弱的离子键, 这是含 He 缺陷的体系稳定性更低的重要原因.

关键词: Al, 辐照损伤, 点缺陷, 第一性原理

PACS: 71.55.Ak, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.66.057104

## 1 引言

在核材料以及反应堆堆芯结构和核元件包壳结构材料中, 辐照损伤是一种重要损伤形式, 尤其是长期的高能中子和  $\alpha$  粒子的辐照, 将在材料基体中产生 He 原子, 进而形成氦泡和孔洞, 对材料的结构和性能造成显著影响<sup>[1-4]</sup>. 铝及其合金具有热中子吸收截面(0.23 b,  $1 \text{ b} = 10^{-28} \text{ m}^2$ )及活化截面(0.21 b)小、经济适用性好等特点, 是一种重要的核工业结构材料<sup>[5]</sup>. 此外, 由于 Al 和  $\delta$ -Pu 具有相同的晶格类型, 而且它们在某些力学性能上也存在一定的相似性, 因而在实验和理论上常用 Al 替代  $\delta$ -Pu 进行相关研究和计算<sup>[6]</sup>.

对 Al 材料辐照损伤效应及其机理的研究, 在理论和实践上都有着重要的意义, 受到研究人员的

广泛重视. 实验研究方面, 除直接对辐照老化后的部件进行微观结构观测和宏观性能测试之外, 还采用离子注入、辐射源辐照等方法研究 He 原子、质子、电子等粒子在 Al 基体中的行为, 以及对材料结构和性能的影响<sup>[6-8]</sup>. 理论研究方面, 第一性原理、Monte Carlo 以及分子动力学等方法已经比较广泛地应用于 Al 辐照损伤的研究, 其中第一性原理方法主要应用于原子和电子层次的研究, 如刘显坤等<sup>[9]</sup>采用第一性原理方法研究了 He 在 Al 晶胞中的间隙占位情况, Zeb 等<sup>[10]</sup>采用第一性原理方法计算了 Al 中 H 和 He 的电子阻止本领. Monte Carlo 和分子动力学方法则主要应用于更宏观层次的研究, 如 Bringa 等<sup>[11]</sup>采用 Monte Carlo 方法模拟了氦泡通过扩散机理的形成过程, 王海燕等<sup>[12]</sup>采用分子动力学方法研究了氦泡尺寸和压力对 Al 弹性性能的影响. 在辐照损伤初期, 材料中的缺陷

\* 国家自然科学基金(批准号: 11472280, 51272298)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhu\_yuanjiang@163.com

以点缺陷为主, 一般而言, 材料中点缺陷的浓度很低, 但却对其性质有着很大影响<sup>[13-16]</sup>. 此外, 点缺陷也是形成其他高维度缺陷的基础, 因而点缺陷的研究对于分析缺陷的发展机理和理解材料辐照损伤效应具有重要意义.

尽管Al辐照损伤的研究报道已经相当广泛, 但对于辐照损伤初期点缺陷及其相互作用的系统性研究还比较少见. 为完善相关研究, 并从电子结构的角度分析其机理, 本文采用基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)的第一性原理方法<sup>[17]</sup>, 研究了辐照损伤初期的本征点缺陷和He缺陷对Al结构稳定性和电子结构的影响, 计算了不同类型缺陷之间的相互作用, 并探讨了缺陷原子与Al相互作用的电子机理.

## 2 计算模型与方法

单晶Al为面心立方结构, 空间群为 $Fm\bar{3}m$ , 实验晶格常数为0.40495 nm. 本文建立了 $2 \times 2 \times 2$ 的超胞模型, 并在此基础上, 构建了各类缺陷模型. 其中本征点缺陷包括铝空位( $Al_V$ ), 四面体间隙 $Al(Al_T)$ 和八面体间隙 $Al(Al_O)$ ; He缺陷包括置换位 $He(He_S)$ , 四面体间隙 $He(He_T)$ 和八面体间隙 $He(He_O)$ , 图1为各点缺陷的位置示意图. 计算采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法, 选取Al原子和He原子的价电子组态分别为 $Al\ 3s^2 3p^1$ 和 $He\ 1s^2$ , 并采用超软赝势(ultrasoft pseudo-potential, USP)<sup>[18]</sup>描述价电子和离子实之间的相互作用. 交换关联能用广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)下的PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 泛函<sup>[19]</sup>来描述. 在进行相关性质计算前, 先采用BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) 算法<sup>[20]</sup>, 对计算模型进行几何优化, 使结构充分弛豫. Brillouin区的特殊 $k$ 网格点的取样采用Monkhorst-Pack方案<sup>[21]</sup>, 收敛性测试结果表明,  $k$ 网格取为 $27 \times 27 \times 27$ , 截断能取为550 eV时, 足以使Al单胞的能量收敛于0.1 meV/atom. 在 $k$ 网格取为 $27 \times 27 \times 27$ , 截断能取为550 eV的条件下, Al单胞晶格常数的优化结果为0.40491 nm, 与实验值0.40495 nm非常接近. 对于计算采用的 $2 \times 2 \times 2$ 的超胞,  $k$ 网格取为

$14 \times 14 \times 14$ , 截断能取为550 eV, 以保证能量收敛精度达到0.1 meV/atom.

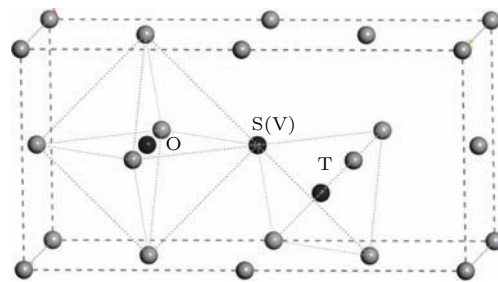


图1 Al晶胞中点缺陷位置示意图(O代表八面体间隙; T代表四面体间隙; S代表置换位; V代表空位)

Fig. 1. Sketch map of the positions of point defects in aluminum cell (O stands for octahedral interstice; T stands for tetrahedral interstice; S stands for substituted site; V stands for vacancy).

## 3 计算结果与分析

### 3.1 晶体结构和稳定性分析

#### 3.1.1 本征点缺陷

完美超胞及3种本征点缺陷模型优化前后的晶体结构如图2所示, 相应结构参数见表1. 由优化结果可知, 缺陷导致晶格常数发生不同程度的变化, 其中, 间隙Al使得其值增大, 且 $Al_T$ 导致的增大幅度大于 $Al_O$ , 而 $Al_V$ 使得晶格常数减小, 但幅度相对较小. 为进一步阐述本征缺陷对晶体结构的影响, 本文对晶体内部原子位置的相对变化情况进行了分析. 从图2可以看出, 优化后四面体间隙和八面体间隙的体积显著增大, 结合表1可知, 缺陷原子与其最邻近的Al原子之间的距离 $d_1$ 以及间隙原子所在的四面体和八面体的棱长 $d_2$ 均明显增大, 且 $Al-Al_T$ 体系中的 $d_1, d_2$ 的增大幅度大于 $Al-Al_O$ 体系. 空位到与其最邻近的Al原子之间的距离减小, 表明Al原子向空位偏移. 总体来看, 自间隙原子对晶体结构造成的畸变远大于空位, 而自间隙原子中,  $Al_T$ 造成的畸变又大于 $Al_O$ . 实际上, 就缺陷位置的自由体积 $V$ 而言, 存在 $V_V > V_O > V_T$ 的关系, 畸变的程度与自由体积大小存在相反的关系, 说明缺陷与晶体的相互作用与缺陷位置的自由体积密切相关. 所以, 如果仅从自由体积和畸变程度来判断本征缺陷形成的难易程度 $D$ , 结果应为 $D_T > D_O > D_V$ .

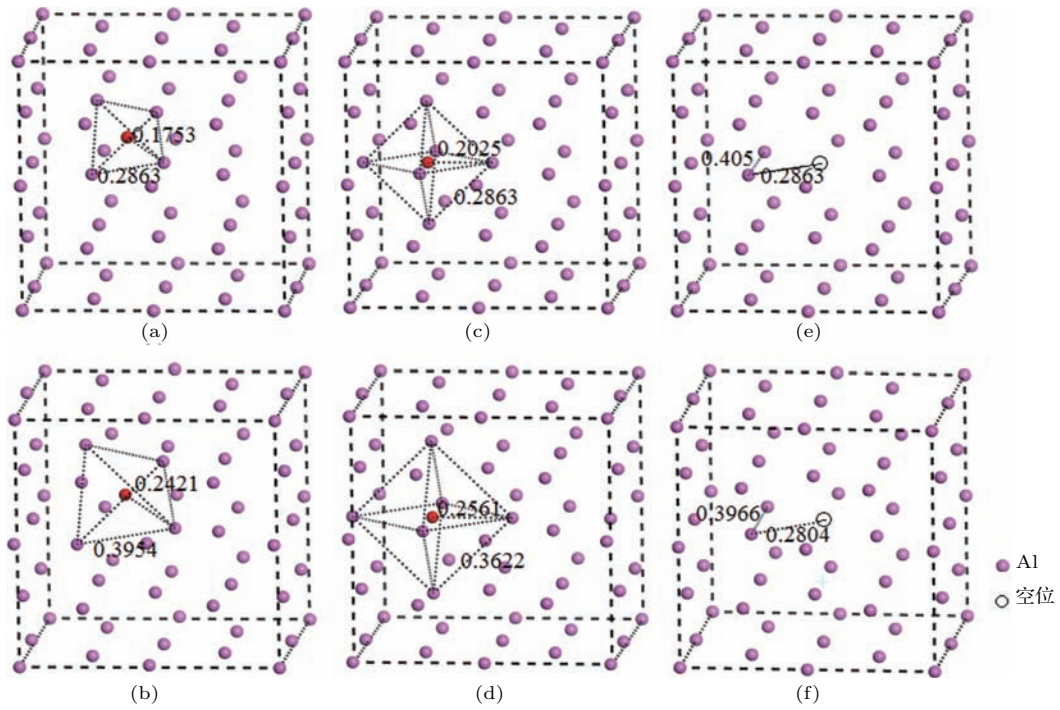


图2 本征点缺陷模型优化前后的晶体结构 (a) Al-Al<sub>T</sub>; (b) 优化后的 Al-Al<sub>T</sub>; (c) Al-Al<sub>O</sub>; (d) 优化后的 Al-Al<sub>O</sub>; (e) Al-Al<sub>V</sub>; (f) 优化后的 Al-Al<sub>V</sub>

Fig. 2. Crystal structures of native point defect models before and after optimization: (a) Al-Al<sub>T</sub>; (b) optimized Al-Al<sub>T</sub>; (c) Al-Al<sub>O</sub>; (d) optimized Al-Al<sub>O</sub>; (e) Al-Al<sub>V</sub>; (f) optimized Al-Al<sub>V</sub>.

表1 完美晶体和本征点缺陷模型优化前后的结构参数

Table 1. Structural parameters of perfect and native point defect models before and after optimization.

体系	$a = b = c/\text{nm}$	$\alpha = \beta = \gamma/(\circ)$	$d_1/\text{nm}$		$d_2/\text{nm}$		体积变化率/%
			优化前	优化后	优化前	优化后	
完美 Al 超胞	0.8098	90	—	—	—	—	0
Al-Al <sub>T</sub>	0.8300	90	0.1753	0.2421	0.2863	0.3954	7.69
Al-Al <sub>O</sub>	0.8280	90	0.2025	0.2561	0.2863	0.3622	6.87
Al-Al <sub>V</sub>	0.8072	90	0.2863	0.2804	—	—	-0.98

为了深入比较本征点缺陷形成的难易程度, 本文从形成能的角度进行了分析. 在不考虑体系带电的情况下, 缺陷形成能可按 (1) 式进行计算 [22]:

$$E_F = E_{\text{def}} - E_{\text{per}} - \sum_i n_i \mu_i, \quad (1)$$

(1) 式中  $E_F$  为缺陷形成能,  $E_{\text{def}}$  含缺陷的超胞总能量,  $E_{\text{per}}$  为理想超胞总能量,  $n_i$  为超胞中  $i$  原子增加或减少的数目 (增加为正, 减少为负),  $\mu_i$  为  $i$  原子化学势. Al 的化学势即为基态 Al ( $Fm\bar{3}m$ ) 中, 平均每个 Al 原子的能量. 3 类本征点缺陷的形成能计算结果如表 2 所示. 可以看出, 本征点缺陷的形成能均为正, 表明缺陷形成过程吸热, 且空位形成

能的计算值与实验值 [23] 比较符合. 可以根据形成能对缺陷形成的难易程度进行判断, 即其值越大, 缺陷的形成难度也越大, 因此由表 2 得到的结论是  $D_T > D_O > D_V$ , 与从晶体结构得到的结论一致. 还可看出, 空位的形成能远小于间隙原子的形成能, 这也与由畸变得到的结论相符合.

表2 本征点缺陷的形成能

Table 2. Formation energy of native point defects.

缺陷	Al <sub>T</sub>	Al <sub>O</sub>	Al <sub>V</sub>
形成能/eV	3.3165	2.4512	0.6481
实验值	—	—	0.67 [23]



通过结合能可以进一步计算缺陷对晶体结构稳定性的影响. 结合能定义为自由原子结合成晶体时所释放的能量, 亦即将晶体分解为自由原子所需要的能量. 结合能数值越大, 表明原子间的结合力越强, 晶体结构也就越稳定. 结合能的定义式<sup>[24]</sup>如下:

$$E_b = \frac{1}{n}(E_{\text{tot}} - \sum_i N_i E_{\text{atom}}), \quad (2)$$

其中,  $E_b$  为结合能,  $E_{\text{atom}}$  为自由原子能量,  $E_{\text{tot}}$  为体系总能量,  $n$  为体系原子总数,  $N_i$  为体系中  $i$  原子数. 采用建立一定大小的晶胞, 并在中心添加一个 Al 原子的方法计算其自由能. 经计算可知, 当晶格常数大于 3.5 nm 后, 能量趋于恒定, 可以将此时的能量作为 Al 原子的自由能, 其值约为 -52.7403 eV. 结合能的计算结果如表 3 所示. 分析表中数据可知, 相对于完美超胞, 各缺陷体系的结合能均有一定程度的下降, 表明其稳定性也相应降低, 且在各缺陷体系中, Al-Al<sub>V</sub> 稳定性最强, Al-Al<sub>O</sub> 次之, Al-Al<sub>T</sub> 的稳定性最差, 这也从结合能的角度说明了 3 类本征缺陷的形成难易程度应为  $D_T > D_O > D_V$ .

表 3 本征点缺陷模型的结合能

Table 3. Binding energy of native point defect models.

体系	完美 Al 超胞	Al-Al <sub>T</sub>	Al-Al <sub>O</sub>	Al-Al <sub>V</sub>
结合能/eV	3.7305	3.6300	3.6444	3.7096

### 3.1.2 He 缺陷

在与本征点缺陷相对应的位置加入 He 原子, 构建了 3 种 He 缺陷模型, 即 Al-He<sub>T</sub>, Al-He<sub>O</sub> 和 Al-

He<sub>S</sub>. 优化后得到的结构参数如表 4 所示. 由表 4 可知, He 缺陷导致晶格常数发生不同程度的增大. 其中, He<sub>T</sub> 导致的增幅最大, He<sub>O</sub> 次之, He<sub>S</sub> 只导致微小的增幅. 分析晶体内部原子位置的相对变化情况可知, He 原子与其最邻近的 Al 原子之间的距离  $r_1$  以及间隙原子所在的四面体和八面体的棱长  $r_2$  均明显增大, 且 Al-He<sub>T</sub> 体系中的  $r_1, r_2$  的增幅大于 Al-He<sub>O</sub> 体系. 值得注意的是, 尽管 He<sub>S</sub> 与其最邻近的 Al 原子之间的距离减小, 但却导致与其次邻近的 Al 原子之间的距离增大, 最终使得晶格常数增大. 同样地, 如果只根据缺陷位置自由体积和缺陷造成的畸变来判断缺陷形成的难易程度, 结果应为  $D_T > D_O > D_S$ , He 原子在晶格中占位的优先顺序应为  $S > O > T$ .

He 缺陷的形成能及体系的结合能分别列于表 5 和表 6. 考虑到氦气为单原子气体, 其化学势近似等于 He 原子的自由能, 所以本文的计算中, 以 He 的自由能作为其化学势的计算值. 本文计算的 He 原子自由能为 -77.3179 eV, 与实验值 -79.0471 eV<sup>[25]</sup> 比较符合, 误差约为 2.18%. 由表 5 可知, He<sub>T</sub> 的形成能最大, 其次依次为 He<sub>O</sub> 和 He<sub>S</sub>, 说明三者形成的难易程度为  $D_T > D_O > D_S$ , He 的占位优先顺序为  $S > O > T$ , 与从晶体结构角度得到的结论一致. 从结合能也可以看出, 稳定性最强的为 Al-He<sub>S</sub>, 其次依次为 Al-He<sub>O</sub> 和 Al-He<sub>T</sub>, 所以从结合能的角度也可以得出 He 原子占位的优先顺序为  $S > O > T$ .

表 4 He 缺陷模型优化前后的结构参数

Table 4. Structural parameters of helium defect models before and after optimization.

体系	$a = b = c/\text{nm}$	$\alpha = \beta = \gamma/(\circ)$	$r_1/\text{nm}$		$r_2/\text{nm}$		体积变化率/%
			优化前	优化后	优化前	优化后	
Al-He <sub>T</sub>	0.8189	90	0.1753	0.2165	0.2863	0.3536	3.38
Al-He <sub>O</sub>	0.8176	90	0.2025	0.2284	0.2863	0.3230	2.92
Al-He <sub>S</sub>	0.8101	90	0.2863	0.2852	—	—	0.10

表 5 He 缺陷的形成能

Table 5. Formation energy of helium defects.

缺陷	He <sub>T</sub>	He <sub>O</sub>	He <sub>S</sub>
形成能/eV	3.4068	3.2169	1.6194

表 6 He 缺陷模型的结合能

Table 6. Binding energy of helium defect models.

体系	完美 Al 超胞	Al-He <sub>T</sub>	Al-He <sub>O</sub>	Al-He <sub>S</sub>
结合能/eV	3.7305	3.5142	3.5200	3.5633

### 3.1.3 复合缺陷

前文的计算结果表明, 同类型缺陷的占位稳定性顺序是一致的, 即晶格点稳定性最强, 八面体间隙稳定性次之, 四面体间隙稳定性最差. 而在实际的辐射环境中, 各类型缺陷是同时存在的, 且缺陷之间存在一定的相互作用, 其中最典型的一个例子是, 空位对于间隙原子有很强的俘获能力. 通过空位和间隙原子的形成能, 可以计算空位与间隙原子的结合能, 其计算式为

$$E_i^b = E_i^F - E_S^F - E_V^F, \quad (3)$$

其中  $E_i^b$  为间隙  $i$  与空位的结合能,  $E_i^F$  为间隙  $i$  的形成能,  $E_S^F$  为置换  $i$  的形成能 (对于 Al 原子, 其值为 0),  $E_V^F$  为空位形成能. 各类间隙原子与空位的结合能计算结果如表 7 所示. 从表 7 中可以看出, 结合能均为正, 表明各类间隙原子与空位结合的过程放热, 反应很容易进行. 进一步比较可知, 间隙 Al 原子与空位的结合能都大于间隙 He 原子, 表明间隙 Al 原子将优先与空位结合; 同种原子的四面体间隙原子与空位的结合能大于八面体间隙原子, 表明四面体间隙原子将优先与空位结合.

表 7 间隙原子与空位的结合能

Table 7. Binding energy of interstitials and vacancies.

间隙原子	Al <sub>T</sub>	Al <sub>O</sub>	He <sub>T</sub>	He <sub>O</sub>
与空位结合能/eV	2.6684	1.8031	1.1393	0.9494

为了验证上述结论, 本文通过建立并优化相关复合缺陷的方法进行了进一步的研究. 由形成能的分析已知, 对于同种间隙原子, 其优先占位为八面体间隙, 因而本文主要以八面体间隙缺陷为研究对象. 本文建立了 Al<sub>O</sub>-Al<sub>V</sub>, He<sub>O</sub>-Al<sub>V</sub>, Al<sub>O</sub>-Al<sub>V</sub>-He<sub>O</sub> 以及 He<sub>S</sub>-Al<sub>O</sub> 等 4 种复合缺陷模型, 优化前后的晶体结构如图 3 所示. 由图 3(a)—图 3(d) 可知, 经优化后, 八面体间隙原子最终移动到空位处, 与空位发生结合; 从图 3(e) 和图 3(f) 可以看出, 处于等价八面体间隙位置的 Al 原子和 He 原子经优化后, 只有 Al 向空位靠拢, He 原子的相对位置未发生明显改变, 只是导致其周围原子向远离 He 的方向偏移; 而从图 3(g) 和图 3(h) 可以看出, 八面体间隙的 Al 原子甚至可以抢占置换位 He 原子的位置, 使其移动到八面体间隙. 通过模型的优化, 进一步表明间隙原子容易与空位结合, 且 Al 原子与空位的结合能力强于 He 原子. 实际上, 在真实的体系中, 辐照损伤和修复是同时进行的, 产生的自间隙原子会迅速复位而很难被观测到, 因而一般辐照损伤的观测多在低温环境中进行; 由于空位和自间隙原子一般是以 Frenkel 对的形式产生, 而且在不考虑原子逸出的情况下, 晶体中没有多余的空位存在, 因而尽管 He 在置换位最稳定, 但实际上 He 主要存在于八面体间隙.

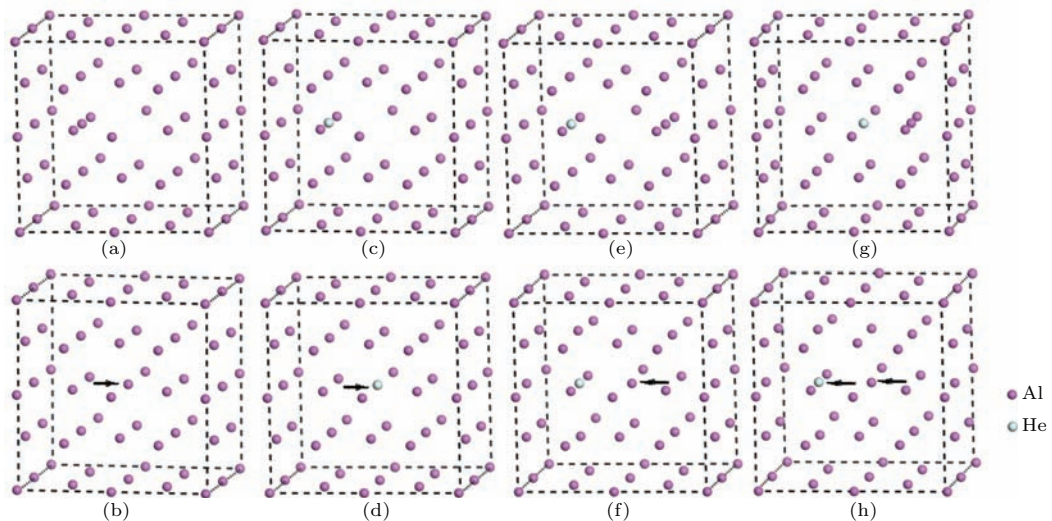


图 3 复合点缺陷模型优化前后的晶体结构 (a) Al<sub>O</sub>-Al<sub>V</sub>; (b) 优化后的 Al<sub>O</sub>-Al<sub>V</sub>; (c) He<sub>O</sub>-Al<sub>V</sub>; (d) 优化后的 He<sub>O</sub>-Al<sub>V</sub>; (e) Al<sub>O</sub>-Al<sub>V</sub>-He<sub>O</sub>; (f) 优化后的 Al<sub>O</sub>-Al<sub>V</sub>-He<sub>O</sub>; (g) He<sub>S</sub>-Al<sub>O</sub>; (h) 优化后的 He<sub>S</sub>-Al<sub>O</sub>

Fig. 3. Crystal structures of compound point defect models before and after optimization: (a) Al<sub>O</sub>-Al<sub>V</sub>; (b) optimized Al<sub>O</sub>-Al<sub>V</sub>; (c) He<sub>O</sub>-Al<sub>V</sub>; (d) optimized He<sub>O</sub>-Al<sub>V</sub>; (e) Al<sub>O</sub>-Al<sub>V</sub>-He<sub>O</sub>; (f) optimized Al<sub>O</sub>-Al<sub>V</sub>-He<sub>O</sub>; (g) He<sub>S</sub>-Al<sub>O</sub>; (h) optimized He<sub>S</sub>-Al<sub>O</sub>.

### 3.2 电子结构分析

通过前文的计算分析可知, 同种原子位于不同的缺陷位置时, 对晶格造成的畸变越大, 对应的缺陷形成能也越大. 但是对比处于相同缺陷位置的Al原子和He原子可以看出, 尽管Al原子造成的晶格畸变大于He原子, 但其形成能却小于He原子, 说明两者与晶格Al的成键性能发挥了主导作用. 为了研究缺陷原子与晶格Al的成键作用, 本文对含缺陷体系的电子结构进行了计算. 由于间隙Al原子和He原子主要存在于八面体间隙, 因而本文以八面体缺陷体系为研究对象.

#### 3.2.1 态密度和分态密度

图4为Al-Al<sub>0</sub>体系和Al-He<sub>0</sub>体系以及完美超胞的总态密度, 图中费米能级已经置零. 可以看出, 缺陷原子对晶体的态密度都造成了明显的影响, 相对于完美超胞, 缺陷体系-1 eV附近的态密度峰消失, 而在1—2 eV的范围内出现新的态密度峰, 并且缺陷导致态密度价带底向高能级方向移动, 表明缺陷导致部分电子向更高能级转移, 这在一定程度

上解释了缺陷体系稳定性下降的原因. 此外还可看出, He原子在-15—-16 eV的区域内引入了缺陷能级.

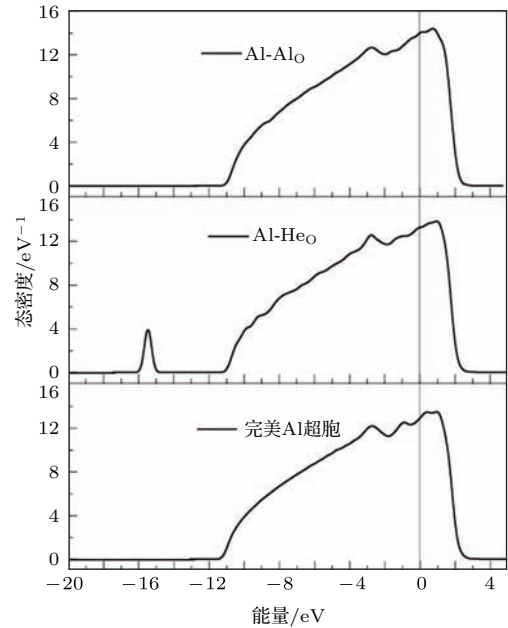


图4 完美晶体和八面体间隙缺陷体系的态密度  
Fig. 4. Density of states of perfect and octahedral interstitials systems.

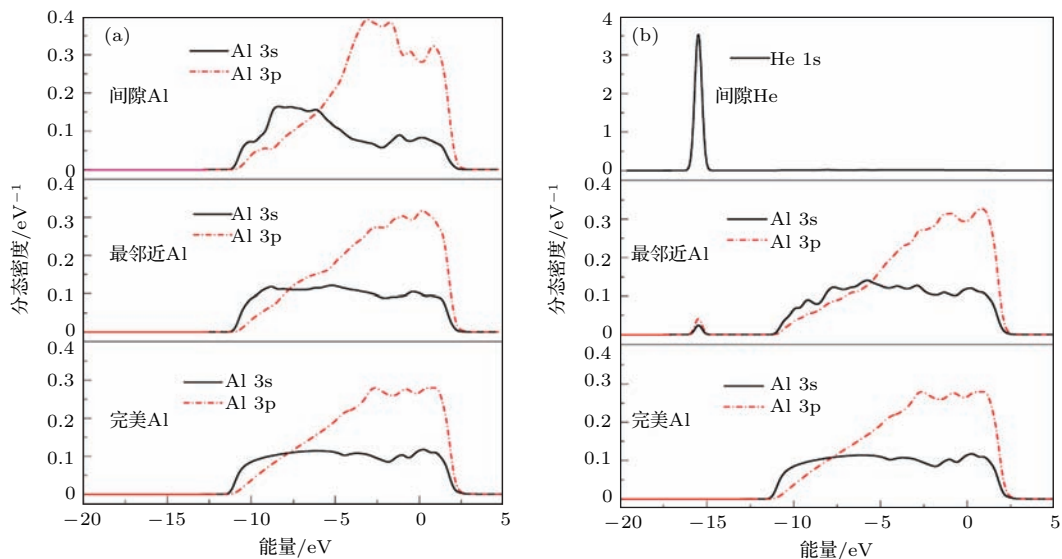


图5 完美晶体中的Al原子及八面体间隙原子和与其最邻近Al原子的分态密度 (a) 八面体间隙Al; (b) 八面体间隙He  
Fig. 5. Partial density of states of perfect Al, octahedral interstitials and their nearest Al: (a) Octahedral Al; (b) octahedral He.

为了进一步研究各轨道电子之间的相互作用, 本文计算了缺陷原子、与缺陷原子最邻近的Al原子以及完美超胞中Al原子的分态密度, 结果如图5(a)和图5(b)所示. 从完美超胞中Al原子的分态密度可以看出, Al的3s和3p电子在-2.5—0 eV

的区域发生“共振”现象, 表明两者存在一定程度的杂化; Al<sub>0</sub>和He<sub>0</sub>对最邻近的Al原子的态密度造成了显著的影响, 两者均导致部分3p电子向更高的能级转移, 而且可以看出, Al<sub>0</sub>的3p电子的态密度曲线与横坐标围成的面积明显大于完美超胞中



的Al原子,表明其3p轨道得到部分电子;Al-HeO体系中, -15— -16 eV的区域内的态密度峰主要由He的1s电子贡献,且He的1s电子引起邻近Al原子的3s和3p电子在此区域内形成共振峰,表明它们之间发生了一定的成键作用,但是由于这部分电子数非常少,Al原子和He原子之间的相互作用实际上并不强.

### 3.2.2 差分电荷密度

为了更加直观地了解间隙原子对体系电子结构的影响,本文计算了Al-Al<sub>O</sub>体系和Al-HeO体系

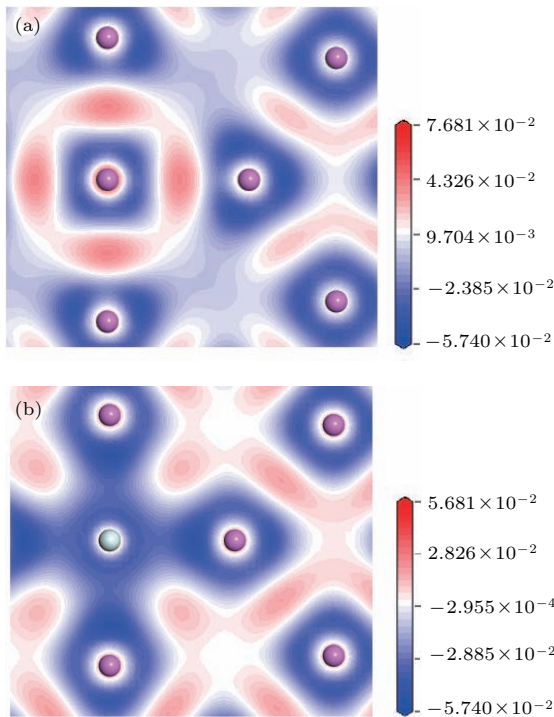


图6 Al-Al<sub>O</sub>和Al-HeO体系的差分电荷密度 (a) Al-Al<sub>O</sub>; (b) Al-HeO

Fig. 6. Charge density differences of Al-Al<sub>O</sub> and Al-HeO systems: (a) Al-Al<sub>O</sub>; (b) Al-HeO.

的差分电荷密度,结果如图6(a)和图6(b)所示,其中蓝色表示电荷的缺失,红色表示电荷的富集.从图6(a)可以看出,Al<sub>O</sub>和与其最邻近的Al原子之间出现明显的电荷富集,表明它们共享这部分电荷,原子之间具有明显的共价行为,且其共价作用强于体系中其他Al原子之间的共价作用.而从图6(b)中可以看出,He原子和Al原子之间没有出现明显的电荷转移和共用现象,表明它们之间主要为范德瓦耳斯力,相互作用较弱.以上分析也说明了Al-Al<sub>O</sub>体系的稳定性强于Al-HeO体系.此外还可看出,两种缺陷原子均导致其最邻近的Al原子之间的共价行为减弱,这也在一定程度上解释了缺陷体系稳定性下降的现象.

### 3.2.3 电荷布居

为了对轨道电子的转移和成键情况进行定量化描述,本文对Al-Al<sub>O</sub>体系和Al-HeO体系以及完美超胞进行了Mulliken布居分析<sup>[26]</sup>,结果如表8所列.由表8可知,完美超胞中Al原子间的键布居值为正,表明Al原子之间以共价作用为主.引入缺陷原子后,电荷布居情况发生明显改变:Al<sub>O</sub>得到大量的电荷,这部分电荷主要分布在其3p轨道上,与分态密度的分析结果一致;He<sub>O</sub>失去少量电荷,虽然与其最邻近的Al电荷总数保持不变,但部分3p电子向3s轨道转移.从键布居值来看,Al<sub>O</sub>与其最邻近的Al原子之间的键布居值大于完美超胞中的Al原子之间的键布居值,表明其共价作用更强.而He<sub>O</sub>与其最邻近的Al原子之间的键布居值为负值但其值较小,表明两者之间主要为范德瓦耳斯力,同时也存在较弱的离子键.这也与差分电荷密度的分析结果一致.

表8 完美晶体和八面体缺陷体系的Mulliken布居分析  
Table 8. Mulliken population of perfect and octahedral defect systems.

体系	原子	轨道电子数		电荷总数	净电荷	键布居
		s	p			
完美超胞	Al	1.12	1.88	3.00	0.00	0.19
Al-Al <sub>O</sub>	Al <sub>O</sub>	1.14	2.23	3.37	-0.37	0.59
	最邻近Al	1.13	1.89	3.02	-0.02	
Al-HeO	He	1.94	0.00	1.94	0.06	-0.08
	最邻近Al	1.19	1.81	3.00	0	



## 4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法对 Al 辐照损伤初期的 6 种点缺陷进行了研究. 从晶体结构、缺陷形成能和结合能的角度分析比较了缺陷形成的难易程度和缺陷对晶体结构稳定性的影响, 并分析了其电子机理. 主要结论如下:

1) 缺陷均会引起晶体晶格畸变和稳定性下降, 且对于同种类型缺陷, 造成的晶格畸变越大, 晶体稳定性越低;

2) 本征点缺陷中, Al<sub>V</sub> 最容易形成, 其次为 Al<sub>O</sub> 和 Al<sub>T</sub>. 而 He 缺陷中, He<sub>S</sub> 最容易形成, 其次为 He<sub>O</sub> 和 He<sub>T</sub>. 相同位置的本征点缺陷比 He 缺陷更容易形成;

3) 间隙原子容易与空位结合, 且间隙 Al 原子与空位的结合能力强于 He 原子, 导致 He 原子不能稳定地存在于空位, 而主要存在于八面体间隙;

4) Al 原子和 He 原子存在于八面体间隙时, 将引起部分电子向更高能级转移, 并使与其最邻近的 Al 原子之间的共价行为减弱, 导致体系稳定性降低. 间隙 Al 原子与最邻近的 Al 原子之间有着强烈的共价行为, 而间隙 He 原子与最邻近的 Al 原子之间存在较弱的离子键, 但主要为范德瓦耳斯力, 相互作用较弱, 这是 Al-Al<sub>O</sub> 体系稳定性强于 Al-He<sub>O</sub> 体系的主要原因之一.

## 参考文献

- [1] Vigneron J P, Lousse V, Lucas A A, Obtaka K 2003 *J. Opt. Soc. Am. B* **20** 2297
- [2] Katoh Y, Ando M, Kohyama A 2003 *J. Nucl. Mater.* **323** 251
- [3] Yang L, Zu X T, Xiao H Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 091915
- [4] Jiao Z, Ham N, Was G S 2007 *J. Nucl. Mater.* **367–370** 440
- [5] Yu J N 2007 *Effect of Material Irradiated* (Beijing: Chemical Industry Press) p5 (in Chinese) [郁金南 2007 材料辐照效应 (北京: 化学工业出版社) 第 5 页]
- [6] Chen C A 2003 *Ph. D. Dissertation* (Mianyang: China Academy of Engineering Physics) (in Chinese) [陈长安 2003 博士学位论文 (绵阳: 中国工程物理研究院)]
- [7] Shahzad K, Qureshi F J, Taj J, Awais A, Hussain J, Akram W, Honey S, Ahmad I, Malik M 2016 *Nucl. Sci. Tech.* **27** 33
- [8] Li J, Gao J, Wan F R 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 026102 (in Chinese) [李杰, 高进, 万发荣 2016 物理学报 **65** 026102]
- [9] Liu X K, Liu Y, Qian D Z, Zhen Z 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6450 (in Chinese) [刘显坤, 刘颖, 钱达志, 郑洲 2010 物理学报 **59** 6450]
- [10] Zeb M A, Kohanoff J, Portal D S, Artacho E 2013 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **303** 59
- [11] Bringa E M, Wirth B D, Caturla M J, Stolken J, Kalantar D 2003 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **202** 56
- [12] Wang H Y, Zhu W J, Song Z F, Liu S J, Chen X R, He H L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3703 (in Chinese) [王海燕, 祝文军, 宋振飞, 刘绍军, 陈向荣, 贺红亮 2008 物理学报 **57** 3703]
- [13] Chen J, Long Y 2012 *Eur. Phys. J. B* **85** 345
- [14] Liu C S, Nicholas K, Demos S G, Radousky H B 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 015505
- [15] Liang L, Ma M W, Tan X H, Xiang W, Wang Y, Cheng Y L 2015 *Acta Metall. Sin.* **51** 107 (in Chinese) [梁力, 马明旺, 谈效华, 向伟, 王远, 程焰林 2015 金属学报 **51** 107]
- [16] Zhao J L, Zhang W Q, Li X M, Feng J W, Shi X 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 1495
- [17] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [18] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [19] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [20] Pfrommer B G, Cote M, Louie S G 1997 *J. Comput. Phys.* **131** 233
- [21] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [22] van de Walle C G, Neugebauer J 2004 *J. Appl. Phys. Rev.* **95** 3851
- [23] Mantina M, Wang Y 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 215901
- [24] Ma Q M, Xie Z, Wang J, Liu Y, Li Y 2007 *Solid State Commun.* **142** 114
- [25] Wei Q J 1990 *Electronic Micro-analysis of Materials* (Beijing: Metallurgy Industry Press) p186 (in Chinese) [魏全金 1990 材料电子显微分析 (北京: 冶金工业出版社) 第 186 页]
- [26] Mulliken R S 1955 *J. Chem. Phys.* **23** 1841

# First-principle study of initial irradiation damage in aluminum\*

Gao Yun-Liang<sup>1)</sup> Zhu Yuan-Jiang<sup>1)†</sup> Li Jin-Ping<sup>2)</sup>

1) (*Department of Nuclear Engineering, Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China*)

2) (*State Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

( Received 23 July 2016; revised manuscript received 1 December 2016 )

## Abstract

Aluminum and its alloy play an important role in nuclear industry, where irradiation damage continually occurs and significantly affects the structures and physical properties of materials: especially long-term  $\alpha$  irradiation can lead to the formation of helium bubbles and holes in the substrate. During the initial irradiation damage, point defects are the major defects. Studying the point defects is of great significance for understanding the irradiation damages and the mechanism of defect development. In this paper, three possible intrinsic point defects (Al vacancies, Al tetrahedral interstitials and Al octahedral interstitials) and three possible helium defects (substituted He, He tetrahedral interstitials and He octahedral interstitials) produced by initial irradiation damage in aluminum are studied by the first-principle plane wave pseudo-potential method within the framework of density functional theory. The formation of the defects and their effects on the stability of the system are compared through crystal structure, formation energy and binding energy. Besides, the electronic mechanism is analyzed from the point of view of density of states (DOS), partial density of states (PDOS), electron density difference and charge populations. It is shown that for the same type of defects, the greater the lattice distortions, the lower the stability of system is and the more difficult the formation of defects. For the formation of the same type of defects, the extent of difficulty in forming defects is in the following order: vacancies (substituted atoms), octahedral interstitials, and tetrahedral interstitials. However, for the same sites, although the intrinsic defects cause greater lattice distortions than the helium defects, they are in fact relatively easier to form, which indicates that the difference between the bonding performances of Al and He plays a leading role in determining the interaction between defects and the aluminum substrate. Besides, the results of binding energy and optimization show that interstitials readily combine with vacancies, and Al has stronger combining ability than He. On the whole, interstitials mainly exist in octahedral interstices, and both octahedral Al and He can cause some electrons to transfer to higher energy levels, lead to some weakening of the covalent interaction between atoms nearest to the interstitials, and eventually reduce the stability of the system. And further study shows that the bond between interstitial Al and its nearest atom features a strongly covalent state, while the interaction between He and its nearest atom is dominated by van der Waals force with weak ionic bond, which accounts for the lower stability of system doped with helium defects.

**Keywords:** Al, irradiation damage, point defect, first-principles

**PACS:** 71.55.Ak, 71.15.Mb

**DOI:** [10.7498/aps.66.057104](https://doi.org/10.7498/aps.66.057104)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11472280, 51272298).

† Corresponding author. E-mail: [zhu\\_yuanjiang@163.com](mailto:zhu_yuanjiang@163.com)