

氦在bcc和fcc过渡金属中稳定性的理论研究

杨莉^{1,2}, 祖小涛¹, 王小英³, 刘柯钊³, 王治国¹

(1. 电子科技大学物理电子学院 成都 610054; 2. 西华师范大学物理与电子信息学院 四川 南充 637002;
3. 中国工程物理研究院表面物理与化学国家重点实验室 四川 绵阳 621907)

【摘要】采用基于密度泛函理论的从头算对bcc和fcc过渡金属中氦原子的稳定性进行了研究。计算结果表明,除了V和Nb外,不管是bcc还是fcc,氦都是在替换位置最稳定。对于间隙位置,在bcc过渡金属中,氦在四面体位置比八面体位置更稳定,而在fcc过渡金属中,间隙氦的稳定位置没有规律可循。对有磁性的bcc Fe和fcc Ni进行自旋和非自旋极化研究,发现金属的磁性对间隙氦的稳定位置没有直接的影响。

关键词 bcc过渡金属; 密度泛函理论; fcc过渡金属; 氦
中图分类号 O483 **文献标识码** A

Theoretical Study on the Stability of Helium in bcc and fcc Transition Metals

YANG Li^{1,2}, ZU Xiao-tao¹, WANG Xiao-ying³, LIU Ke-zhao³, and WANG Zhi-guo¹

(1. School of Applied Physics, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054;
2. School of Physics and Electronic Information, China West Normal University Nanchong Sichuan 637002;
3. National Key Laboratory for Surface Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics Mianyang Sichuan 621907)

Abstract The relative stability of single He defect in bcc and fcc metals is investigated using ab initio calculations based on density functional theory (DFT). The calculations reveal that for all metals involved, except for V and Nb, the substitutional position is the most stable. Furthermore, the tetrahedral site is energetically more favorable for the He interstitial than the octahedral site in the bcc metals, but the relative stability of He defects in the fcc metals is not definitive. The He formation energies in bcc Fe and fcc Ni at the tetrahedral and octahedral sites with or without spin polarization are investigated. It is interesting to find that the magnetism of host atoms does not directly affect the relative stabilities of He interstitial sites.

Key words bcc transition metal; DFT theory; fcc transition metal; helium

氦与金属的相互作用一直是核聚变和核裂变反应堆研究中很重要的问题^[1]。研究金属中氦的基本行为在实验和理论上都是有意义的。由于氦在材料中的溶解度很低,氦原子易于在缺陷(如空位、位错和晶界)处聚集成核,继而成长为氦泡或者空洞^[2]。在材料中形成的氦泡会导致空洞肿胀、高温脆化,从而降低材料的机械性能^[3-4]。

对辐照损伤方面,原子尺度上建立氦在金属中的定量行为信息是获得更大尺度上氦对金属性能影响的基础。这些信息很难通过实验直接得到,但可借助理论研究得出。不管对bcc还是fcc金属,经验认为替换位置的空间最大,八面体间隙的空间次之,四面体间隙的空间最小,而氦原子的核外电子正好

填满1s轨道,不易成键,因此氦原子在金属中占据的可能位置依次是替位、八面体间隙、四面体间隙。到目前为止,基于对势的有效介质理论曾计算了氦的形成能,发现在bcc金属(K, Fe, Ni, Mo, W)中,四面体和八面体间隙位置的稳定性基本相当,而在fcc Ni中,八面体比四面体间隙更稳定^[5]。最近,文献[6]采用从头算研究了bcc Fe中氦缺陷的形成能,却发现四面体比八面体间隙氦的形成能低,认为是因为铁的磁性影响了间隙氦的稳定位置:氦的引入导致了Fe基体磁矩的变化,这种变化影响到原子在局域空间的弛豫,从而使得氦原子的稳定位置与经验预期不同。但是文献[7]通过计算He最近邻的铁的磁矩,发现四面体和八面体间隙氦使得最近邻的Fe的磁矩

收稿日期: 2007-12-21; 修回日期: 2008-03-02

基金项目: 教育部“新世纪优秀人才支持计划”(NCET-04-0899)

作者简介: 杨莉(1968-),女,博士,副教授,主要从事氦在金属中行为方面的研究。

分别增加了 $0.09 \mu_B$ 和 $0.03 \mu_B$, 相对C和N引入对Fe的影响是可以忽略的。氦的引入导致Fe电子结构的变化对Fe的磁矩影响很小, 因此, 文献[7]认为Fe的磁矩变化对氦的相对稳定位置没有直接的影响, 从头算和经验观点关于氦在间隙位置的形成能差异有待进一步研究。因而, 本文采用基于密度泛函理论从头算对多种bcc和fcc过渡金属中氦的稳定性进行了研究。

1 计算模型和方法

本文使用了VASP^[8-10]程序包。该程序采用平面波基组展开电子波函数, 用赝势计算核芯与价电子的相互作用。对不同的金属, 电子和核之间的相互作用采用最适于其自身的投影缀加平面波(PAW)或超软赝势(US), 但交换和相关函数都采用了广义梯度近似(GGA)里的PW91。采用包含54和108个原子的周期性超单元分别模拟bcc和fcc中的点缺陷和纯晶体, 结构优化时不仅对原子坐标进行优化, 对超单元的体积和形状也进行优化。平面基组展开的动能截断值为500 eV。对于引入的He, 采用PAW赝势来描述氦的性质, 交换相关函数采用GGA里的PW91。对Fe和Ni还考虑了自旋极化。

2 计算结果与讨论

2.1 bcc过渡金属

bcc过渡金属中的四面体间隙氦、八面体间隙氦和替位氦的形成能见表1所示。从表1中可以看出, V、Nb金属很特殊, 替换位置的形成能最高, 其原因可能是氦在这族元素的金属中不易形成固溶体。对其他过渡金属, 替换位置的形成能都是最低。无论金属是否有磁性, bcc金属中四面体比八面体间隙氦形成能低, 两者的差别对Fe、Cr、Mo、V和Nb分别为0.19、0.16、0.17、0.23、0.30 eV。如果以文献[6]的观点认为基体中的磁性影响了氦在间隙位置的稳定情况, 那么没有磁性的Cr、Mo、V和Nb中间隙氦应该更倾向于在八面体位置, 但计算结果却并非如此。

为了证实并非Fe的磁性对间隙氦的稳定性有影响, 本文计算了不考虑自旋极化的Fe中氦在四面体和八面体间隙的形成能。因为无磁性的Fe在正常情况下是不稳定的, 所以进行无磁性计算时, 固定原子坐标, 或者考虑先在自旋极化的条件下优化原子结构, 然后利用优化后的结构进行无磁性计算, 发现这两种情况得到的结果都是四面体比八面体间隙

氦更稳定。

表1 氦缺陷在bcc金属中不同位置的形成能

bcc	Fe	Cr	Mo	V	Nb
E_o^f /eV	4.68	5.32	5.32	3.24	3.48
E_t^f /eV	4.49	5.16	5.15	3.01	3.18
E_s^f /eV	4.31	4.98	4.39	4.69	4.47

E_o^f : He在八面体间隙的形成能; E_t^f : He在四面体间隙的形成能; E_s^f : He在替换位置的形成能。

进一步分析He和最近邻Fe (FN-Fe)的总电子态密度(DOS), 发现不考虑磁性的时候, He和最近邻的Fe之间存在着相互作用, 当He在四面体间隙位置时, He与最近邻的Fe成键比He在八面体间隙位置的要强, 如图1a所示。所以虽然He是闭壳层电子结构, 但核外电子还是与Fe有相互作用, 正是这种相互作用导致了He在2种间隙位置的形成能出现异常。图1b显示He在不同间隙位置对近邻Fe原子的总电子态密度的影响没有明显的差别, 这是因为一个间隙He对Fe原子的影响本身就很微弱。实线和虚线分别代表当He在八面体和四面体间隙位置时He和最近邻Fe的总电子态密度。超单元的费米能为0.00eV。

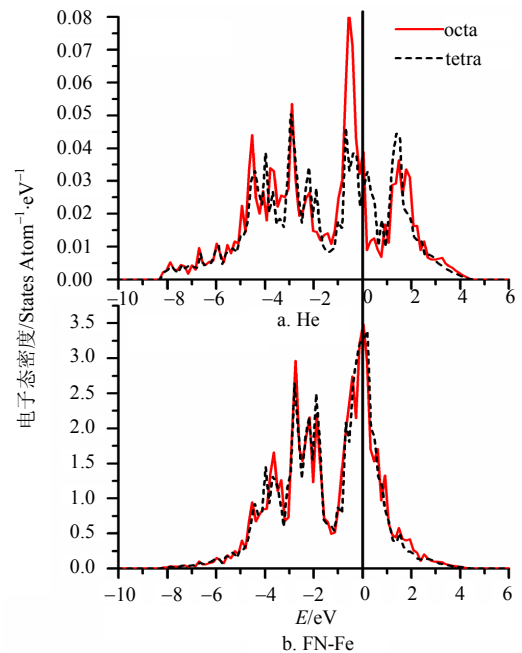


图1 间隙He和He最近邻Fe原子的总电子态密度

2.2 fcc过渡金属

fcc过渡金属中的四面体间隙氦、八面体间隙氦和替位氦的形成能见表2。从表2中可以看出对于考虑磁性的Ni, 四面体比八面体更稳定; 而对于Ag和Pd, 八面体比四面体氦更稳定; 对Cu而言, 四面体和八面体的形成能相当, 仅相差0.02 eV。

表2 氦缺陷在fcc金属中不同位置的形成能

Fcc	Ni	Cu	Ag	Pd
E_o^f/eV	4.65	3.82	2.68	3.58
E_t^f/eV	4.50	3.80	2.79	3.70
E_s^f/eV	3.23	2.58	1.60	2.24

为了确定Ni的磁性是否对间隙氦的稳定位置有影响, 计算了108个原子的超单元中氦缺陷和它邻近Ni原子的磁矩, 如表3所示。纯fcc晶体中Ni的磁矩为 $0.612 \mu_B$ 。从表3中可见He缺陷的引入对最近邻和次近邻Ni的磁矩有不同程度的影响, 第一近邻Ni原子的磁矩随着He和Ni之间距离的增加而增加。其中弛豫和固定原子坐标导致第一近邻Ni原子的磁矩差距最大($-0.185 \mu_B$)的对应的是He处于四面体间隙位置, 这与bcc Fe中的情况相反。在bcc Fe中, He最近邻Fe原子的磁矩变化最大的对应的是八面体间隙氦^[6], 而bcc Fe和fcc Ni中都是四面体间隙位置比八面体间隙位置更稳定, 其原因可能是由于它们的结构不同。对于bcc Fe, Fe磁矩变化最大的对应的是八面体间隙氦, 此时He和Fe之间的距离最大; 而对fcc Ni, Ni磁矩变化最大的对应的是四面体间隙氦, 此时He和Fe之间的距离仍然最大。因此, 基体原子磁矩的变化与He缺陷和基体原子之间距离有关, 与He的稳定没有直接关系。

表3 氦缺陷和它近邻Ni原子的磁矩

	He μ/μ_B	1st Ni		2nd Ni	
		r/nm	μ/μ_B	r/nm	μ/μ_B
octa, unrelaxed	0.018	17.60	0.506	30.48	0.616
octa, relaxed	0.01	19.32	0.563	30.61	0.615
tetra, nrelaxed	0.002	15.24	0.302	29.18	0.607
tetra, relaxed	0.011	17.67	0.487	29.39	0.606
sub, unrelaxed	0.000	24.88	0.613	35.19	0.602
sub, relaxed	0.000	25.06	0.618	35.03	0.604

为了进一步确定Ni的磁性是否对间隙氦的稳定位置有影响, 本文还在不考虑磁性的情况下计算了Ni中的四面体与八面体氦形成能, 发现无论是否考虑磁性, 只要是优化原子的坐标, 四面体间隙都比八面体形成能低, 而固定原子坐标不考虑磁性, 氦原子则更倾向于在八面体间隙。

3 结论

本文采用基于密度泛函理论的VASP程序包研

究了单个氦在过渡金属中的稳定位置, 计算结果显示: 不管是bcc还是fcc结构的过渡金属, 单个氦原子在其中的稳定位置, 一般都是替换位置最稳定, 除了Nb族元素外。间隙氦的稳定位置与金属结构有关系, 对于bcc结构金属, 不管是否有磁性, 都是四面体间隙比八面体间隙更稳定; 而对于fcc结构金属, 间隙氦的稳定位置没有规律可循, 但都与氦和邻近的基体原子之间的相互作用有关。

参 考 文 献

- [1] ZINKLE S J. Fusion materials science: Overview of challenges and recent progress[J]. Phys Plas, 2005, 12: 058101.
- [2] YANG L, ZU X T, XIAO H Y, et al. Atomistic simulation of helium-defect interaction in alpha-iron[J]. Appl Phys Lett, 2006, 88(9): 091915.
- [3] KATOH Y, ANDO M, KOHYAMA A. Radiation and helium effects on microstructures, nano-indentation properties and deformation behavior in ferrous alloys[J]. J Nucl Mater, 2003, 323: 251-262.
- [4] YAMAMOTO N, CHUTO T, MURASE Y, et al. Correlation between embrittlement and bubble microstructure in helium-implanted materials[J]. J Nucl Mater, 2004, 329-333: 993-997.
- [5] NIELSEN B B, VAN VEEN A. The lattice response to embedding of helium impurities in bcc metals[J]. J Phys F: Met Phys, 1985, 15: 2409-2420.
- [6] SELETSKAIA T, OSETSKY Y, STOLLER R E, et al. Magnetic interactions influence the properties of helium defects in iron[J]. Phys Rev Lett, 2005, 94: 046403.
- [7] FU C C, WILLAIME F. Ab initio study of helium in α -Fe: Dissolution, migration, and clustering with vacancies[J]. Phys Rev B, 2005, 72: 064117.
- [8] KRESSE G, HAFNER J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals[J]. Phys Rev B, 1992, 47: 558-561.
- [9] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Phys Rev B, 1996, 54: 11169-11186.
- [10] 李登峰, 肖海燕, 祖小涛, 等. Ni(100)表面吸附Sn的第一性原理研究[J]. 电子科技大学学报, 2007, 36(4): 663-665.

LI Deng Feng, XIAO Hai Yan, ZU Xiao Tao. First-principles study of Sn adsorption on Ni(100) surface[J]. Journal of University of Electronic Science and Technology of China, 2007, 36(4): 663-665.

编辑 税红