

文章编号: 1007-4627(2019)02-0256-05

氦团簇及氦间隙原子在钨中的稳定性研究

周良付¹, 张婧¹, 何文豪¹, 苏雪^{1,2}, 杨冬燕¹, 李玉红^{1,†}

(1. 兰州大学核科学与技术学院, 兰州 730000;

2. 华北水利水电大学, 郑州 450045)

摘要: 首先采用分子动力学方法研究了在钨中预存氦-空位团簇 (He_nV_{22}) 后氦原子结合能与氦-空位比的关系。研究发现: 当氦-空位比小于 4.5 时, 氦原子结合能随氦-空位比呈线性减小趋势; 当氦-空位比大于 4.5 时, 氦原子的结合能随氦-空位比出现剧烈振荡的现象, 这种现象是由于钨中预存氦-空位团簇随机挤出位错环使体系能量骤降所导致的。与此同时, 氦-空位团簇周围出现了一些处于亚稳态的 fcc 结构和 hcp 结构的钨。为了研究氦团簇周围压强对钨基体相变的影响, 本文利用第一性原理对钨的三种结构进行了高压相变计算, 发现静水压力不能使钨的三种结构互相转变。另外, 通过对 bcc 钨和 fcc 钨中四面体间隙氦原子和八面体间隙氦原子电荷密度差的计算, 发现 bcc 钨中四面体间隙氦原子的稳定性高于八面体间隙氦原子的稳定性, 而在 fcc 钨中四面体间隙氦原子的稳定性弱于八面体间隙氦原子的稳定性。

关键词: 氦-空位团簇; 结合能; 间隙氦原子; 分子动力学模拟; 第一性原理

中图分类号: TL341; O561 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11804/NuclPhysRev.36.02.256

1 引言

钨具有高熔点 (3400 °C)、优良的热传导性以及抗物理溅射等优点, 因此, 钨是潜在等离子体托卡马克装置的面向等离子体材料 (plasma facing materials, PFMs)。由于 PFMs 直接面对等离子区的高温、高热、聚变中子以及氢的同位素和氦离子的辐照, 直接影响 PFMs 的服役性能以及聚变堆核能系统寿命^[1-2]。由于氦原子在金属中会聚集成团簇, 进而加剧钨的肿胀, 导致钨表面变得粗糙、起泡以及沿晶脆性断裂^[3-4], 所以对钨中氦行为的理解是核聚变材料领域的重要问题之一, 基于此, 本文拟对氦团簇及氦间隙原子与钨的相互作用进行研究。

经典分子动力学 (MD) 模拟是一种运用牛顿运动方程模拟原子或分子物理运动的数值模拟方法, 已被用于 PFMs 的研究, 如氦团簇、氦泡以及氦泡引起的脆化现象在金属钨表面的形成过程^[5-6]。同时, 第一性原理也广泛应用于氦间隙原子在金属中相互作用的研究^[7]。Morishita 等^[8]运用 MD 方法计算了 bcc 铁中氦-空位团簇对氦、空位以及铁自间隙原子的结合能的影响, 揭示了氦-空位团簇在 bcc 铁中的生长过程是氦团簇结合或挤出基体自间隙原子、空位以及氦原子相互竞争的过程^[8]。Becquart 等^[9]通过第一性原理计算了 bcc 钨中四

面体间隙氦和八面体间隙氦的形成能, 发现四面体间隙氦的形成能低于八面体间隙的形成能。另外, 实验中也观察到, 在一定温度下氦泡的直径大小具有饱和性^[10], 即当氦泡生长到一定大小时不再随辐照剂量的增加继续长大, 且会有极少量的 fcc 钨出现。bcc 钨到 fcc 钨的相转变可能是氦间隙原子从四面体间隙迁移到八面体间隙所致, 也可能是由于氦泡周围的高压环境引起 bcc 钨的晶格常数发生改变引起的^[11]。

为了更进一步理解氦泡在钨中的生长机制以及氦间隙原子在钨中的稳定性, 本文将运用分子动力学和第一性原理计算预存氦-空位团簇对四面体间隙氦的结合能, bcc 钨与 fcc 钨的高压相转变以及间隙氦在 bcc 钨和 fcc 钨中的电荷密度差, 并系统分析氦-空位团簇对氦结合能的影响变化, 钨受氦离子辐照后的相变机制以及间隙氦在 bcc 钨和 fcc 钨中的稳定性。

2 模型与方法

2.1 氦团簇对间隙氦的结合能

我们采用 MD 方法研究氦-空位团簇 (He_nV_m) 对单个氦原子结合能的影响, 选用由 Juslin 和 Wirth^[12]发展的势函数来描述钨原子自身的相互作用, 以及钨原子与氦原子的相互作用, 并采用 Beck 势^[13]来描述氦

收稿日期: 2018-11-22; 修改日期: 2019-02-21

基金项目: 国家自然科学基金项目 (11775102, 11475076)

作者简介: 周良付 (1992-), 男, 四川彭州人, 硕士研究生, 从事核技术及应用; E-mail: zhoulf17@lzu.edu.cn

† 通信作者: 李玉红, E-mail: liyuhong@lzu.edu.cn.

原子自身的相互作用, 该势的短程部分与 Morishita 方法^[8]符合。本文通过这套完整的势函数描述钨与氦以及它们自身的相互作用, 该势函数的优点在于, 在绝热条件下计算得到的基本能量与从头算的结果几乎完全一致, 并能够准确地描述晶体中的各种缺陷构型。

在计算过程中本文采用了分子动力学程序包 LAMMPS, 通过较大模拟盒子的符合计算以及在保证精确度的情况下, 选用了 $30 a_0 \times 30 a_0 \times 30 a_0$ 含 54 000 个原子的模拟盒子, 其中 a_0 是 bcc 钨的晶格常数。在以盒子中心, 一个晶格长度为半径的球形区域内删除最邻近的钨格点原子 (包含 22 个钨格点原子), 然后往其中加入一定比例的氦原子形成氦-空位团簇。计算首先采用 LAMMPS 的静力学模块对模拟体系进行平衡, 然后在 300 K 的温度下进行动力学平衡 50 fs, 最后再进行静力学平衡。如图 1 所示, 在热力学平衡过程中的氦-空位团簇, 其中蓝色原子为氦原子, 绿色原子为热弛豫过程中被氦-空位团簇挤出并附着在其表面的 W 自间隙原子。

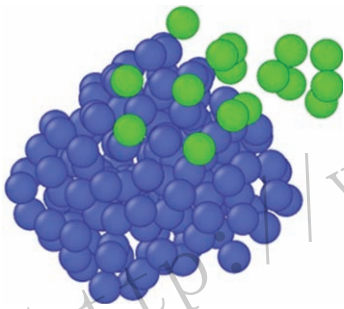


图 1 (在线彩图) 预存氦-空位团簇 He_nV_{22} 在热弛豫中的结构图

图中蓝色的原子为 He 原子, 绿色的原子为被氦团簇挤出附着在其表面的 W 间隙原子。

预存 He_nV_m 团簇对氦原子的结合能 $E_b(\text{He})$ 可以根据公式 $E_b(\text{He}) = E(\text{He}_n\text{V}_m + \text{He} + \text{W}_{\text{bulk}}) - E(\text{He}_{n+1}\text{V}_m + \text{W}_{\text{bulk}})$ 计算得到。其中 He_nV_m 表示具有 n 个氦原子 m 个空位的氦-空位团簇, $E(\text{He}_n\text{V}_m + \text{He} + \text{W}_{\text{bulk}})$ 为含有一个 He_nV_m 团簇和一个四面体间隙氦原子的钨基体经结构弛豫后体系的总能量; $E(\text{He}_{n+1}\text{V}_m + \text{W}_{\text{bulk}})$ 为含一个 $\text{He}_{n+1}\text{V}_m$ 团簇的钨基体经结构弛豫后体系的总能量, 这些总能量均在第二次静力学平衡中得到。

2.2 钨的高压相转变以及钨中含氦间隙原子的电荷密度差

在计算 bcc 钨与 fcc 钨的高压相转变以及 bcc 钨和 fcc 钨中含间隙氦的电荷密度差时, 本文分别选用了 $4a_0 \times 2a_0 \times 2a_0$ 和 $2a_0 \times 2a_0 \times 2a_0$ 均含 32 个原子体

系的四方和立方模拟盒子。采用了第一性原理商业软件包 VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package)^[14-15]。电子交换关联能部分是在广义梯度 (GGA) 下采用 PW91 赝势进行近似处理, 并用 Monkhorst-Pack 方法对布里渊区特殊 k 网格点进行采样测试。本文最终对 bcc 钨和 fcc 钨分别使用的格点分割方案为 $3 \times 6 \times 6$ 和 $5 \times 5 \times 5$, 平面波截断能选取为 350 eV。

3 结果与讨论

3.1 氦团簇对单个氦原子结合能的变化

在计算预存氦-空位团簇对单个氦原子的结合能时, 首先将预存氦-空位团簇 He_nV_m 中空位的个数固定为 22, 采用逐渐增加氦原子的个数来增加预存氦-空位团簇 He_nV_{22} 的氦-空位比, 并计算不同氦-空位比下的氦-空位团簇对单个氦原子结合能 (如图 2)。当氦-空位比小于 4.5 时, 如图 2 中内插图所示, 氦-空位团簇对氦原子的结合能随氦-空位比的增大成线性减小趋势; 当氦-空位比大于 4.5 时, 氦-空位团簇对单个氦原子的结合能曲线出现了剧烈振荡。经过分析发现, 在氦-空位比大于 4.5 后预存氦-空位团簇出现了沿 $\langle 111 \rangle$ 方向随机挤出柏氏矢量为 $1/2 \langle 111 \rangle$ 的位错环 (如图 3) 引起了含 $\text{He}_{n+1}\text{V}_{22}$ 的模拟体系的总能量急剧减小, 而含 He_nV_{22} 和一个四面体间隙氦原子的模拟体系中没有出现氦-空位团簇对位错环的挤出, 从而使得模拟体系之间的能量相差很大, 因此出现了计算的 He_nV_{22} 对氦原子的结合能增大的现象。同时当氦-空位比足够大时, 氦-空位团簇周围富集了很多被其挤出钨自间隙原子, 若此时氦-空位团簇结合了周位的 W 自间隙原子, 就会使得氦-空位团簇的氦-空位比增加。此时氦-空位团簇如果继续结合氦原子, 氦-空位团簇就会沿着氦-空位比减小的方向演化。通过计算得出此时氦-空位团簇对氦原子的结合能为负值, 这一结果表明氦-空位团簇周围富集的 W 自间隙原子抑制氦-空位团簇的生长。通过以上分析我们认为, bcc 钨中氦-空位团簇的氦-空位比达到足够大时, 可以通过沿 $\langle 111 \rangle$ 方向发射位错环将氦-空位团簇周围的 W 自间隙原子发射出去来减小氦-空位团簇对 W 自间隙原子结合的概率, 从而增大对氦原子结合的概率。因此氦-空位团簇可以在 W 中通过发射 $1/2 \langle 111 \rangle$ 位错环来促进生长。这一结果与 Xie 等^[16]通过研究氦-空位团簇演化过程中压强和半径随氦-空位团簇长大并在某一压强突变点发射位错环的结果一致, 也与氦-空位团簇在钛中的行为相似^[17]。

同时, 我们计算了在 bcc 钨中氦-空位团簇 He_{22}V_m

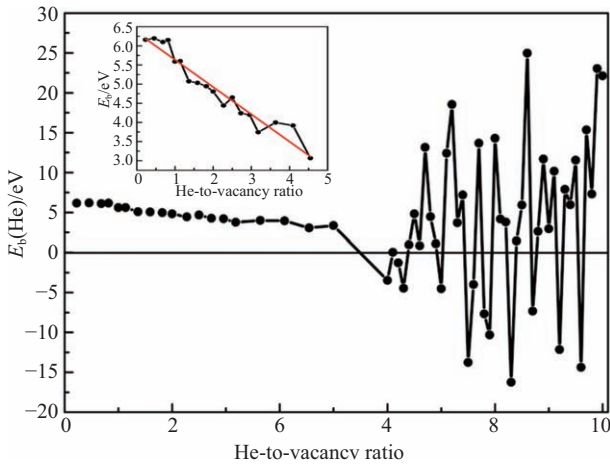


图 2 (在线彩图) 随氦原子的逐渐增加, 预存氦-空位团簇 He_nV_{22} 对氦原子的结合能随氦-空位比的变化曲线

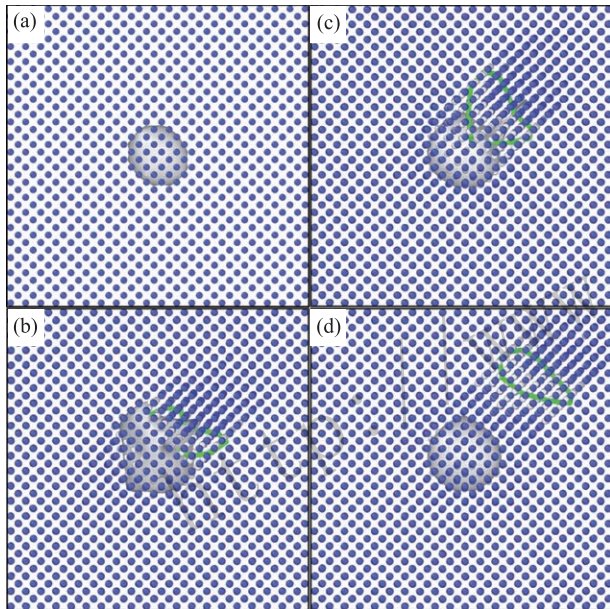


图 3 (在线彩图) bcc 钨中氦-空位团簇沿 $\langle 111 \rangle$ 方向挤出柏氏矢量为 $1/2\langle 111 \rangle$ 的位错环挤出机制 (a) 是通过静态弛豫后的结构; (d) 是氦泡挤出了位错环; (b) 和(c) 是(a) 和(d) 的中间态。图中大的灰色的球状物是氦泡, 小的蓝色球是钨原子, 绿色的闭合曲线是位错环的位错线。

随着空位数逐渐增加, 不同氦-空位比的氦-空位团簇 He_{22}V_m 对单个氦原子的结合能。如表 1 列出了氦-空位团簇 He_{22}V_m 随着空位数 m 的增加, 不同氦-空位比 $r(22/m)$ 下氦-空位团簇 He_{22}V_m 对氦原子的结合能。

表 1 氦-空位团簇 He_{22}V_m 对应不同空位数 m 值下对氦原子的结合能

m	$r(22/m)$	$E_b(\text{He})/\text{eV}$
8	2.75	4.07
14	1.57	5.13
34	0.65	6.08
40	0.55	6.21

通过与图 2 对比发现, 含氦原子不同的氦-空位团簇, 只要它们的氦-空位比相同则它们对氦原子的结合能也是相同的, 这与氦-空位团簇在铁中的情况相同^[8]。

同时, 在模拟分析氦-空位团簇 He_nV_{22} 的位错环挤出机制时, 我们发现当氦-空位比达到 4.5 后, 氦团簇周围会有极少量亚稳状态的 fcc 钨相生成(见图 4), 这一现象与 Tan 等^[11] 在钨的氦等离子体辐照实验中观察到的一致, 同时也发现到有极少量亚稳状态 hcp 钨相存在。

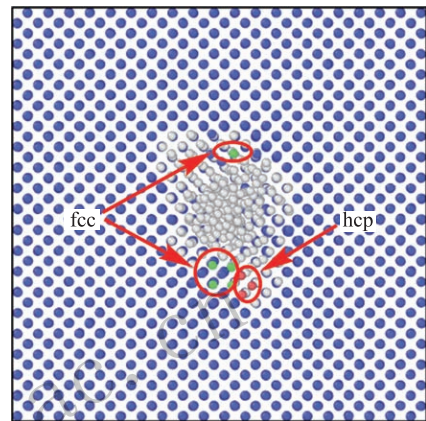


图 4 (在线彩图) 当氦-空位团簇的氦-空位比达到 4.5 以上时, 在氦-空位团簇周围发现了极少量亚稳结构的 fcc 钨相和 hcp 钨相

图中蓝色小球表示 bcc 钨原子, 灰色小球代表氦原子, 绿色小球代表 fcc 钨原子, 红色小球代表 hcp 钨原子。

3.2 金属钨高压相变的第一性原理研究

一个相对稳定的结构应该具有较低的 Gibbs 自由能 $Gibbs(P, T) = E + PV + TS$, 其中 P, T, E, S 分别为静水压力、体积、温度和熵。由于第一性原理采用了绝热近似 ($T = 0$), 因此 Gibbs 自由能可写为 $Gibbs(P, T) = E + PV$, 因此, 可以通过计算一定静水压强 P 下的 Gibbs 自由能来确定相的稳定性。Gibbs 自由能越低的相越稳定, 如果发生结构相变, 则两体系的 Gibbs 自由能曲线会存在交点, 交点对应的压强即为转变压强。图 5 为 bcc 钨、fcc 钨以及 hcp 钨三种结构相对于零压下 bcc-W 的 Gibbs 自由能随着静水压强增加的变化曲线, 由于图 5 中三条曲线没有交点, 表明静水压力不会使 bcc 钨发生相变, 因此我们推断钨受氦离子辐照后出现的相转变可能由其他原因引起的^[11]。同时, 本文计算得到的 bcc 钨与 fcc 钨的优化结构参数 3.1745 \AA 和 4.0261 \AA 与实验值 3.1648 (JCPDS #88-2339) 和 4.06 (JCPDS #88-2339) 值符合较好。而 hcp 钨的结构参数截至目前还未见报道, 本文通过 DFT 方法得到的优化结构参数 $a_0 = 2.6673 \text{ \AA}$, $c_0 = 5.1677 \text{ \AA}$, 可以为后续研究提供参考。

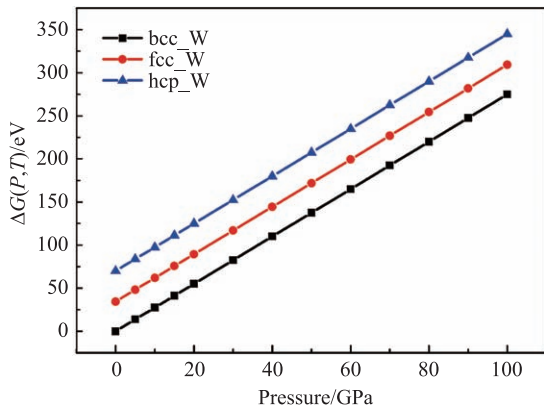


图 5 (在线彩图) 含 32 个原子体系的晶体钨的吉布斯自由能随压强的变化

3.3 间隙氦在 bcc 钨和 fcc 钨中的电荷密度差

为了研究间隙氦原子在金属钨相变前后的稳定性, 我们采用 DFT 方法分别计算了 bcc 钨和 fcc 钨中四面体间隙氦原子和八面体间隙氦原子的电荷密度差。基于 Zhao 等^[18]通过第一性原理研究得出的结论, 氦间隙原子位于 bcc 结构 W 中四面体间隙位和八面体间隙位时钨原子会从氦原子那里获得 0.11 的电子, 说明 bcc 结构的 W 中间隙位氦原子与钨原子结合的键强相当, 因

此我们拟通过分析差分电荷密度分布来加以区别。由于 bcc 晶体结构和 fcc 晶体结构的高度对称性, 我们选取了 {001} 面的电荷密度差来加以说明 (如图 6)。

图 6 中 (a) 和 (b) 分别为 bcc 钨和 fcc 钨中四面体间隙氦原子 (T_He) 和八面体间隙氦原子 (O_He) 的电荷密度差结构, 从图中可以得出结论: 在 bcc 钨中四面体间隙氦原子与周围钨原子的相互作用强于八面体间隙氦原子与周围钨原子的相互作用, 而在 fcc 钨中四面体间隙氦原子与周围钨原子的相互作用弱于八面体间隙氦原子与周围钨原子的相互作用。因此, bcc 钨中四面体间隙氦原子的稳定性高于八面体间隙氦原子的稳定性, 而在 fcc 钨中四面体间隙氦原子的稳定性弱于八面体间隙氦。由此得出, 在 bcc 钨中氦原子更倾向于形成四面体间隙原子, 在 fcc 钨中氦原子更倾向于形成八面体间隙原子。同时, Zhou 等^[19]研究了一系列 fcc 金属 (Pd, Al, Au, Pt, Ag) 和 bcc 金属 (W, Mo, Fe, Cr, V) 中四面体间隙原子和八面体间隙氦原子的形成能, 发现 fcc 金属中氦原子易于形成八面体间隙原子, 而在 bcc 金属中氦原子易于形成四面体间隙原子。我们从电荷密度差的角度所得的 fcc 钨和 bcc 钨氦中间隙氦原子稳定性结果与 Zhou 等^[19]得到的结论是一致的。

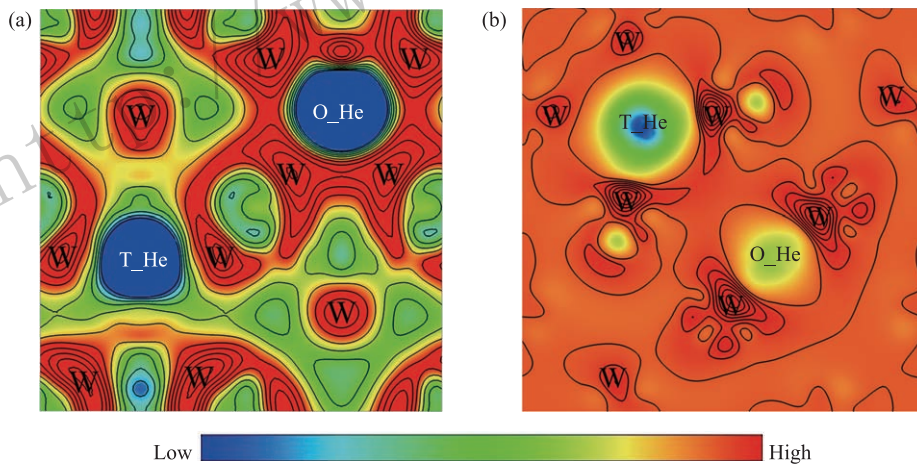


图 6 (在线彩图) 四面体间隙氦原子和八面体间隙氦原子在 bcc 钨 (a) 和 fcc 钨 (b) 中的电荷密度差
图中四面体间隙氦原子、八面体间隙氦原子以及钨原子分别用 T_He, O_He 和 W 标出。

4 结论

本文采用分子动力学方法研究了钨中一定空位数的氦-空位团簇 (He_nV_{22}) 对氦原子结合能随氦-空位比的变化。发现当氦-空位比小于 4.5 时, 氦-空位团簇对氦原子的结合能呈线性减小的趋势。当氦-空位比大于 4.5 时, 氦-空位团簇对氦原子的结合能出现了剧烈振荡的现象, 造成这一现象的原因是由于钨中预存氦-空位团

簇随机挤位错环, 从而使体系能量骤降所导致的; 同时, 我们发现当氦-空位比大于 4.5 时, 氦-空位团簇周围出现了一些处于亚稳态的 fcc 结构和 hcp 结构的钨, 随后我们通过 DFT 方法对钨的三种结构高压相变计算, 发现静水压力不会使钨的三种结构互相转变。

在此基础上, 本文采用 DFT 方法分别计算了 bcc 钨和 fcc 钨中四面体间隙原子和八面体间隙原子的电荷密度差, 发现 bcc 钨中四面体间隙氦原子的稳定性高于

八面体间隙氦原子的稳定性,而在 fcc 钨中四面体间隙氦原子的稳定性弱于八面体间隙氦原子的稳定性。所以,在 bcc 钨中氦原子更倾向于形成四面体间隙原子,而在 fcc 钨中氦原子更倾向于形成八面体间隙原子。

致谢 感谢中国科学院近代物理研究所先进核能材料研究室高宁研究员给出的意见和帮助。

参考文献:

- [1] JOACHIM R, TSITRONE E, LOARTE A, *et al.* *Journal of Nuclear Materials*, 2009, **390-391**: 1.
- [2] BARABASH V, FEDERICI G, MATERA R, *et al.* *Physica Scripta*, 1999, **T81**: 74.
- [3] EVERETT E B. *Journal of Nuclear Materials*, 1998, **258-263** : 7.
- [4] YOSHIDA N, HIROOKA Y. *Journal of Nuclear Materials*, 1998, **258-263**: 173.
- [5] HENRIKSSON K O E, NORDLUND K, KEINONEN J. *Nucl Instr and Meth B*, 2006, **244**: 377.
- [6] HENRIKSSON K O E, NORDLUND K, KEINONEN J, *et al.* *Physica Scripta*, 2004, **T108**: 95.
- [7] BECQUART C S, DOMAIN C. *Nucl Instr and Meth B*, 2007, **225**: 23.
- [8] MORISHITA K, SUGANO R, WIRTH B D, *et al.* *Nucl Instr and Meth B*, 2003, **22**: 76.
- [9] CHARLOTTE S, BECQUAR T, CHRISTOPHE D. *Phys Rev Lett*, 2006, **97**: 196402.
- [10] MIYAMOTO M, MIKAMI S, NAGASHIMA H, *et al.* *Journal of Nuclear Materials*, 2015, **463**: 333.
- [11] TAN X, LUO L, CHEN H, *et al.* *Scientific Reports*, 2015, **5**: 12755.
- [12] JUSLIN N, WIRTH B D. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, **432**: 61.
- [13] BECK D E. *Molecular Physics*, 1968, **14**: 311.
- [14] KRESSE G. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, **192-193**: 222.
- [15] KRESSE G, FURTHMILLER J. *Computational Materials Science*, 1996, **6**: 15.
- [16] XIE H, GAO N, XU K, *et al.* *Acta Materialia*, 2017, **141**: 10.
- [17] WANG J, HOU Q, SUN T, *et al.* *Journal of Applied Physics*, 2007, **102**: 093510.
- [18] ZHAO Q, ZHANG Z, LI Y, *et al.* *Science and Technology of Nuclear Installations*, 2017, **2017**: 1.
- [19] ZHOU H B, JIN S, SHU X L, *et al.* *Europhysics Letters*, 2011, **96**: 66001.

Study on the Stability of Helium Clusters and Interstitials of Helium in Tungsten

ZHOU Liangfu¹, ZHANG Jing¹, HE Wenhao¹, SU Xue^{1,2}, YANG Dongyan¹, LI Yuhong^{1,†}

(1. School of nuclear science and technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, china;
2. North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450045, China)

Abstract: In this paper, the molecular dynamics method was used to study the binding energy of a helium atom with the helium-vacancy cluster (He_nV_{22}) in tungsten. As a result, when the heliumvacancy ratio was less than 4.5 the binding energy decreased with the helium-vacancy ratio linearly. When the heliumvacancy ratio was larger than 4.5 the binding energy appeared vibrating extremely. After analyzing kinetic processes, it was found that the phenomenon was due to the helium-vacancy cluster extruding dislocation loop form the tungsten body randomly which leading to the energy of the system dropping sharply. At the same time, the helium-vacancy cluster was surrounded by some metastable fcc-tungsten and heptungsten. Trying to explain the phenomenon, we employed the firstprinciples calculation to study the phase transformation of tungsten under high-pressure. We found that the phase transformation can not occur under hydrostatic pressure. Moreover after analyzing the charge density difference, we found that the stability of the tetrahedral interstitial helium atom was higher than that of the octahedral interstitial helium atom in bcc-tungsten, whereas the stability of the tetrahedral interstitial helium atom was weaker than the stability of the octahedral interstitial helium atom in the fcc-tungsten

Key words: helium-vacancy cluster; binding energy; interstitial helium atom; molecular dynamics simulation; firstprinciple

Received date: 22 Nov. 2018; Revised date: 21 Feb. 2019

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (11775102,11475076)

† Corresponding author: LI Yuhong, E-mail: liyuhong@lzu.edu.cn.