

Al₃V 表面氧吸附的第一性原理研究

高翔¹, 张桂凯², 向鑫², 罗丽珠¹, 汪小琳³

(1. 表面物理与化学重点实验室, 四川 江油 621908)

(2. 中国工程物理研究院 材料研究所, 四川 江油 621907)

(3. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘要: 采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 计算了低指数 Al₃V 表面的表面能, 分析其稳定性; 然后采用最稳定表面研究了 Al₃V 表面的 O 吸附行为以及合金元素的影响。结果表明, 终止于 Al 原子的(110)面是最稳定的表面。O 原子倾向于吸附在(2×1)-(110)-Al 表面桥位, 且随着覆盖度增加, O 吸附的稳定性增加。从态密度 (density of states, DOS) 分析和 O 与表面各原子的间距可以推断, 该表面在氧化的初始阶段发生 Al 的氧化和 V 的内氧化, 氧化后有可能形成具有保护性的 Al₂O₃ 膜。合金元素 Ti 和 Cr 均倾向于占据表面第 2 层 V 原子位, 且都促进 O 原子在表面的吸附, 但二者的作用机制不同, Ti 与 O 相互作用较强, 从而降低了 Al 与 O 的相互作用, 在氧化过程中 Ti 与 Al 有可能同时氧化, 从而形成 Al 和 Ti 的混合氧化物; Cr 对于 Al 和 O 的相互作用有微弱的增强作用, 使得 O 的吸附更加稳定, 可能会促进 Al 的氧化, 从而形成保护性的 Al₂O₃。

关键词: 第一性原理; Al₃V 表面; 氧吸附

中图分类号: TL341; O647.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)12-4185-07

钒合金具有优良的高温力学性能和中子辐照低活性, 是聚变堆候选结构材料^[1,2]。为了大幅降低氦渗透进入或渗出结构部件造成的材料损伤以及对人员与环境的放射性危害, 需在结构材料表面制备阻氦涂层^[3,4]。由富 Al 合金层作为过渡层、Al₂O₃ 膜作为外层而组成的铝化物阻氦涂层是中国、欧盟和印度公认的较优阻氦涂层之一^[4-6]。Peng 等^[7]通过离子液体镀 Al+热处理+氧化处理在 V 合金表面成功制备铝化物阻氦涂层, 其中热处理过程中形成的富 Al 过渡层由 Al₃V 层、Al₈V₅ 层和 V(Al)固溶体层组成。随后需要通过氧化处理使富 Al 过渡层表面形成致密的 Al₂O₃ 膜以获得良好的阻氦效果。因而研究 Al₃V 的氧化行为和微观机制有助于理解 V 合金表面铝化物阻氦涂层的形成过程及优化制备工艺。

Al 和过渡族金属组成的三铝金属间化合物 (Al₃TM, TM=Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb 等)具有密度小, 熔点高, 比强度高优点, 有用作高温结构材料的潜质^[8-10]; 在铝合金中作为析出相有细化晶粒, 提高再结晶温度等作用^[11-13], 但其在室温下的脆性以及高温下较弱的抗氧化性则大大限制了其作为结构材料的应用^[14]。因此目前多采用第一性原理方法研究其晶体结

构, 热力学性质, 相稳定性和电子特性等^[8-11], 以期找到改善室温脆性的方法。为研究其抗氧化性能, 研究了 Al₃Nb^[14]和 Al₃Sc^[15]的表面性质, 但未涉及氧化行为及微观机制的研究。

从热力学上看由于生成氧化物 V₂O₅ 和 Al₂O₃ 的自由能相近^[16], Al₃V 氧化时可能形成 V₂O₅ 和 Al₂O₃ 的混合物, 而是否形成致密的 Al₂O₃ 保护膜或者快速生长层则主要取决于金属和金属氧化物的活性, 同时也会受氧分压和合金化元素的影响^[17,18]。从理论上讲, 氧化的初始阶段是氧化过程的关键阶段, 理解氧化的微观机制对控制初始阶段的氧化有着非常重要的意义^[19,20]。第一性原理计算通过研究 O 原子在金属及化合物表面的吸附行为来理解金属及化合物氧化的初始阶段, 不仅能够提供丰富的原子尺度信息, 还可以解释很多实验结果, 是研究氧化微观机制的有利手段。

本研究采用第一性原理方法研究了 Al₃V 表面的氧化机制及合金化元素的影响, 包括 Ti、Cr 等合金元素在 Al₃V 表面的偏析, Al₃V 表面以及合金化 Al₃V 表面的氧吸附行为等。研究结果对理解 Al₃V 表面的氧化的微观机制、控制 Al₃V 氧化的初始阶段有非常重要的意义。

收稿日期: 2019-12-26

基金项目: 国家磁约束核聚变能发展研究专项 (2017YFE0300304, 2018YFE0313100); 国家自然科学基金 (11975213)

作者简介: 高翔, 男, 1985 年生, 博士, 表面物理与化学重点实验室, 四川 江油 621908, 电话: 0816-3620286, E-mail: gaoliang@caep.cn

1 计算模型及方法

1.1 计算方法

计算采用基于密度泛函理论的 CASTEP 软件包，势函数采用平面波超软赝势^[21]，采用广义梯度近似 (GGA) 的 PW91 函数^[22]处理交换关联能。经收敛性测试后平面波截断能均采用 400 eV，布里渊区 k 点的选取采用 Monkhorst-Pack 方法^[23]。几何结构优化采用 BFGS 算法^[24]，能量、原子之间相互作用力、应力和最大位移的收敛标准分别为 1.0×10^{-5} eV/atom, 0.5 eV/nm, 0.03 GPa, 5.0×10^{-5} nm。

1.2 块体计算及表面模型

首先计算了块体 $D0_{22}$ 结构 Al_3V 的基本性质， $D0_{22}-Al_3V$ 属于 $I4/mmm$ 空间群，V、Al1、Al2 原子分别占据 (0, 0, 0)、(0, 0, 0.5)、(0, 0.5, 0.25)。经收敛测试后平面波截断能选取为 400 eV， k 点选取为 $12 \times 12 \times 6$ 。计算得到 $D0_{22}-Al_3V$ 的晶格常数 a 和 c 分别为 0.3771 和 0.8316 nm，与实验值 (0.378 和 0.8322 nm^[25]) 和其它计算结果 (0.3773 和 0.8325 nm^[8], 0.3766 和 0.8312 nm^[26]) 相符。

Al_3V 表面采取平板模型，利用几何优化后的晶格构建了几种低指数面进行表面弛豫，分别是：(a) 终止于 AlV 原子的(001)面，(b) 终止于 Al 原子的(001)面，(c) (100)面，(d) 终止于 AlV 原子的(110)面，(e) 终止于 Al 原子的(110)面，(f) (111)面，其中(100)面和(111)面原子符合化学计量比。计算时在垂直表面方向加上 1.5 nm 的真空层，并将底面 3 层原子固定。表面模型如图 1 所示。

1.3 表面能

为了对比这些低指数表面的稳定性，计算了它们的表面能，计算公式如下^[13,14]：

$$\gamma_s = \frac{1}{2A} [E_{slab} - N_V \mu_{Al_3V}^{bulk} - (N_{Al} - 3N_V) \mu_{Al}] \quad (1)$$

式中， E_{slab} 为弛豫后表面的总能量， N_V 和 N_{Al} 为表面模型中 V 和 Al 的原子数， $\mu_{Al_3V}^{bulk}$ 和 μ_{Al} 分别为块体 Al_3V 和表面模型中 Al 原子的化学势， A 为表面面积。对于符合化学计量比的表面， $N_{Al} = 3N_V$ ，则

$$\gamma_s = \frac{1}{2A} (E_{slab} - N_V \mu_{Al_3V}^{bulk})$$

对于不符合化学计量比的表面， $N_{Al} \neq 3N_V$ ，要计算表面能，须确定表面中 Al 的化学势。Al 的化学势与块体 Al_3V 的化学势相关，假定 Al_3V 表面与块体 Al_3V 处于平衡，则有 $\mu_{Al_3V}^{bulk} = 3\mu_{Al} + \mu_V$ ；热力学上 $\mu_{Al_3V}^{bulk}$ 等于 Al_3V 的形成能 (ΔH_f^0) 与块体 Al 和 V 的化学势之和，即 $\mu_{Al_3V}^{bulk} = 3\mu_{Al}^{bulk} + \mu_V^{bulk} + \Delta H_f^0(Al_3V)$ 。另外由于 Al 和 V 在表面中更加稳定，则有 $\mu_{Al} \leq \mu_{Al}^{bulk}$ ， $\mu_V \leq \mu_V^{bulk}$ ，故有 $\frac{1}{3} \Delta H_f^0(Al_3V) \leq \mu_{Al} - \mu_{Al}^{bulk} \leq 0$ ，其中，

$$\Delta H_f^0(Al_3V) = \mu_{Al_3V}^{bulk} - 3\mu_{Al}^{bulk} - \mu_V^{bulk} = E_{Al_3V}^{bulk} - 3E_{Al}^{bulk} - E_V^{bulk}$$

计算得到的 $\Delta H_f^0(Al_3V)$ 为 -1.12 eV，与文献中的计算结果 -1.13 eV^[13]，-1.16 eV^[9] 相符。则：

$$\gamma_s = \frac{1}{2A} [E_{slab} - N_V \mu_{Al_3V}^{bulk} - (N_{Al} - 3N_V) (\mu_{Al} - \mu_{Al}^{bulk}) - (N_{Al} - 3N_V) \mu_{Al}^{bulk}] \quad (2)$$

通过以上公式计算出的表面能如图 2 所示。由图 2 可以看出，对于符合化学计量比的(100)面和(111)面，其表面能与 Al 的化学势无关。对于不符合化学计量比

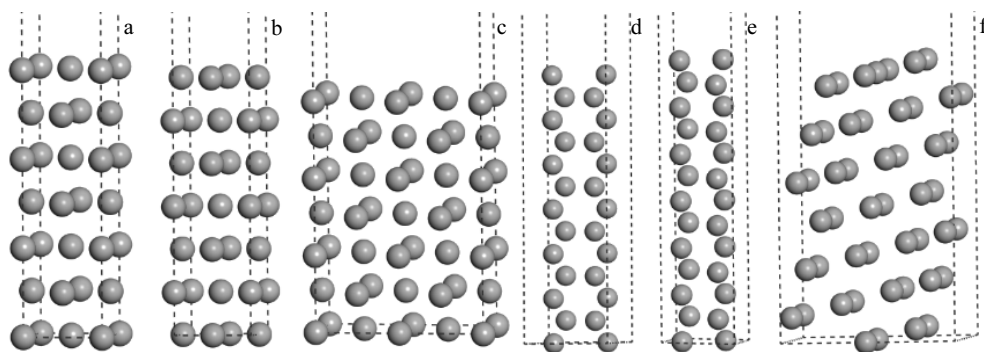


图 1 $D0_{22}-Al_3V$ 的低指数表面模型

Fig.1 Constructed low-index surface models of $D0_{22}-Al_3V$: (a) nonstoichiometric (001) surface with AlV termination, (b) nonstoichiometric (001) surface with Al termination, (c) stoichiometric (100) surface, (d) nonstoichiometric (110) surface with AlV termination, (e) nonstoichiometric (110) surface with Al termination, and (f) stoichiometric (111) surface (the pink and grey balls represent Al and V atoms, respectively)

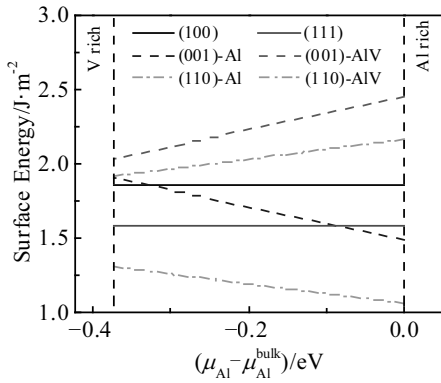


图 2 Al₃V 低指数表面的表面能与 Al 相对化学势的关系
Fig.2 Relationship between surface energies of low-index surfaces and chemical potential difference of Al

的表面, 终止于 AlV 原子的表面, 其表面能随 Al 化学势的增加而增加; 终止于 Al 原子的表面, 其表面能随 Al 化学势的增加而降低。富 Al 情况下, 各表面的稳定性为: (110)-Al>(001)-Al>(111)>(100)>(110)-AlV>(001)-AlV; 贫 Al 情况下, 各表面的稳定性为: (110)-Al>(111)>(100)>(001)-Al>(110)-AlV>(001)-AlV。在整个 Al 化学势范围内, (110)-Al 为最稳定的表面。

1.4 O 吸附表面模型

通过低指数表面能的计算可知, (110)-Al 为最稳定的表面, 故本研究构建了(2×1)-(110)-Al 表面, 以研究其氧吸附行为。图 3 展示出了一些可能的 O 原子吸附位, 其中 T、B₁、B₂、H₃ 和 H₄ 分别代表顶位、短桥位、长桥位、3 重空位和 4 重空位。

2 结果与讨论

2.1 表面吸附位和 O 的结合能

为了对比 O 在不同位置吸附的稳定性, 计算了 O 的结合能。O 的平均结合能可由下式计算:

$$E_b = \frac{1}{N_{O}^{atom}} (E_{O/Al_3V}^{slab} - E_{Al_3V}^{slab} - \frac{1}{2} N_{O}^{atom} E_{O_2}^{tot}) \quad (3)$$

式中, N_{O}^{atom} 是吸附的 O 原子数, E_{O/Al_3V}^{slab} 、 $E_{Al_3V}^{slab}$ 和 $E_{O_2}^{tot}$ 分别为 O 吸附 Al₃V 表面的能量、清洁 Al₃V 表面的能量和孤立 O₂ 分子的能量。O 的结合能越低, 则 O 原子吸附越稳定。

O 在不同吸附位的结合能如表 1 所示, 其中 O 在 B₂ 位吸附时, 由于第 2 层原子不同导致结合能也不同, O 原子位于第 2 层 Al 原子上方(B_{2a})时结合能较高, 为 -3.94 eV; O 原子位于第 2 层 V 原子上方(B_{2b})时结合能为 -3.41 eV。从表中数据可以看出, O 在三重空位(H₃)和桥位(B₁、B_{2a})吸附时结合能较低。这可能是由于在

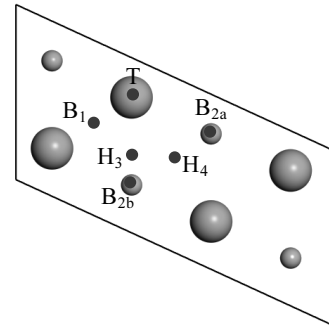


图 3 (2×1)-(110)-Al 表面可能的 O 原子吸附位
Fig.3 Top view of Al terminated (2×1)-(110) surface with possible oxygen adsorption sites (large and small balls represent the first and second surface layers, respectively; pink and grey balls represent Al and V atoms, respectively; the smallest red balls represent the possible oxygen adsorption sites)

表 1 O 在不同吸附位的结合能

Table 1 Oxygen binding energies at different adsorption sites (eV)

Adsorption site	T	B ₁	B _{2a}	B _{2b}	H ₃	H ₄
Binding energy	-4.09*	-4.09	-3.94	-3.41	-4.13	-3.50

*After optimizing, O atom moves to B₁ site

(110)-Al 表面的三重空位和短桥位吸附时, O 可以与邻近的 2 个 Al 原子形成强结合; 而在长桥位和四重空位吸附时, O 与周围 Al 原子的距离较远, 形成的结合较弱。因此本工作只研究了 O 在这几种位置吸附时, 不同覆盖度下 O 的结合能, 计算结果示于表 2 中。由表 2 中数据可以看出, 在较高的覆盖度下, O 在桥位吸附时结合能较低。这可能是由于覆盖度较高时, O 占据三重空位时距离较近, 由于静电斥力的影响, 导致平均结合能升高, 吸附稳定性降低; 而 O 占据桥位时, 则与 O 在 Al(111)表面的吸附行为类似, 即 O 的平均结合能随 O 覆盖度的增加而降低, 吸附稳定性增加^[27]。下文研究合金元素对表面 O 吸附的影响时采用 O 原子占据桥位的情况。

2.2 合金元素对 O 吸附的影响

本工作主要研究了合金元素 Ti 和 Cr 对 Al₃V 表面 O 吸附行为的影响。首先采用掺杂能(E_d)表征了合金元素在 Al₃V 表面掺杂的稳定性, 掺杂能定义为:

$$E_d = E_{Al_3V}^{doped} - E_{Al_3V}^{slab} - \sum_i \Delta N_i E_i \quad (4)$$

式中, $E_{Al_3V}^{slab}$ 和 $E_{Al_3V}^{doped}$ 分别表示掺杂前后表面模型的总能量。 ΔN_i 表示组元 i 增加的数量, E_i 表示组元 i 的能量。

表 2 不同覆盖度下 O 在不同吸附位的结合能

Table 2 Average oxygen binding energies at different adsorption sites with the coverage in the range of $0 < \theta \leq 1$ (eV)

Adsorption site	Oxygen coverage, 0.25 ML	Adsorption site	Oxygen coverage, 0.5 ML	Adsorption site	Oxygen coverage, 0.75 ML	Adsorption site	Oxygen coverage, 1 ML
B ₁	-4.09	B ₁ B ₁	-4.0	B ₁ B _{2a} B ₁	-4.15	B ₁ B _{2a} B ₁ B _{2b}	-4.22
B _{2a}	-3.94	B ₁ B _{2a}	-4.15	H ₃ H ₃ H ₃	-4.0	H ₃ H ₃ H ₃ H ₃	-3.98
B _{2b}	-3.41	H ₃ H ₃	-4.05				
H ₃	-4.13						

由图 3 看出, Al₃V-(2×1)-(110)-Al 表面第 1 层为 4 个 Al 原子, 第 2 层为 2 个 Al 和 2 个 V 原子, 因此合金元素 Ti 和 Cr 可能取代第 1 层 Al 原子, 也可能取代第 2 层 Al 原子或 V 原子, 合金元素在不同位置的掺杂能列于表 3 中。由表 3 中数据可以看出, 合金元素 Ti 和 Cr 取代第 2 层 V 原子时能量最低, 说明 Ti 和 Cr 均倾向于占据第 2 层 V 原子位。另外, Ti 取代 V 原子的掺杂能为负, Cr 取代 V 原子的掺杂能为正, 说明 Ti 更易偏析在表面。

通过计算 Ti 和 Cr 取代第 2 层 V 原子后 O 原子在表面的结合能, 研究了合金元素对 Al₃V-(110)-Al 表面 O 原子吸附的影响。计算结果如表 4 所示, 纯净表面的 O 结合能也列于表 4 中。由表 4 可以看出, 与纯净

表面相比, 覆盖度为 0.25 ML 时, Ti 掺杂 Al₃V 表面 O 吸附的稳定性大大增加, 随着覆盖度增加, 吸附 O 的稳定性先降低后升高。相比之下, Cr 掺杂表面 O 吸附的稳定性提升, 但结合能随覆盖度的变化不明显。从结合能上来看, Ti 和 Cr 的掺杂均有使 O 吸附更加稳定的趋势, 说明 Ti 和 Cr 促进了 O 原子在表面的吸附。

2.3 表面结构

为了方便分析, 对吸附在表面 B₁B_{2a}B₁B_{2b} 位的 O 原子分别编号为 O1, O2, O3 和 O4, O 原子吸附在表面后与邻近 Al 原子的间距列于表 5 中。覆盖度为 0.25 ML 时, O 原子吸附在 B₁ 位, 与邻近 2 个 Al 原子的距离为 0.174 nm, 与第 2 层 V 原子的距离为 0.326 nm, 这说明 O 原子与邻近 2 个 Al 原子形成强结合。覆盖度为 0.5 ML 时, O 原子分别吸附在 B₁ 和 B_{2a} 位, 由于表面第 1 层的 Al 原子间距较远, B_{2a} 位的 O2 原子分别与第 1 层和第 2 层的 2 个 Al 原子形成强结合, 间距分别为 0.179 和 0.195 nm。覆盖度为 1 ML 时, 吸附在 B_{2b} 位的 O4 原子分别与第 1 层的 Al 原子和第 2 层的 V 原子形成强结合, O-Al 间距为 0.182 nm, O-V 间距为 0.198 nm。随覆盖度增加, 同样位置吸附的 O-Al 间距有降低的趋势, 与结合能降低的趋势相对应。

掺杂 Ti 原子后, 覆盖度为 0.25 ML 时, O 原子与邻近 2 个 Al 原子的距离为 0.178 nm, 值得注意的是, O-Ti 原子间距为 0.227 nm。虽然 Ti 原子位于表面第 2 层, 但由于 Ti 原子与 O 原子之间较强的相互吸引, 导致 Ti 原子向表面移动, O 原子向体内移动, 且 O 原子

表 3 合金元素替代 Al₃V-(110)表面 Al 原子或 V 原子的掺杂能
Table 3 Doped energy (E_d) for alloying elements at Al₃V-(110) surface with the depth of defective layer (eV)

Replaced atom	1st layer (Al)	2nd layer (Al)	2nd layer (V)
E _d (Ti)	0.96	0.10	-0.51
E _d (Cr)	1.15	0.86	0.41

表 4 合金元素掺杂 Al₃V-(110)表面的 O 原子结合能
Table 4 Average oxygen binding energies at doped Al₃V-(110) surface (eV)

Oxygen coverage/ML	0.25	0.5	0.75	1
E _b (Ti alloyed surfaces)	-4.40	-4.16	-4.11	-4.28
E _b (Cr alloyed surfaces)	-4.28	-4.30	-4.26	-4.28
E _b (Al ₃ V surfaces)	-4.09	-4.15	-4.15	-4.22

表 5 不同覆盖度时 Al₃V-(110)表面的 O-Al 间距

Table 5 Distance between O and Al atoms of Al₃V-(110) surface at different oxygen coverages ($\times 10^{-1}$ nm)

Oxygen coverage/ML	0.25		0.5		0.75			1			
	O1	O1	O1	O2	O1	O2	O3	O1	O2	O3	O4
Al ₃ V surfaces	1.74	1.73	1.79	1.95*	1.72	1.78	1.75	1.72	1.80	1.71	1.82
Ti alloyed surfaces	1.78	1.77	1.79	1.98	1.73	1.80	1.74	1.71	1.80	1.71	1.83
Cr alloyed surfaces	2.27(Ti)	1.72	1.78	1.94	1.71	1.89	1.75	1.71	1.89	1.71	1.94(Ti)
			1.78			1.78			1.80		1.81
			1.94			1.90			1.87		2.05(Cr)

*One of the Al atoms adjacent to O2 is in the second layer; one of the adjacent atoms to O4 is the V(Ti/Cr) atom in the second layer

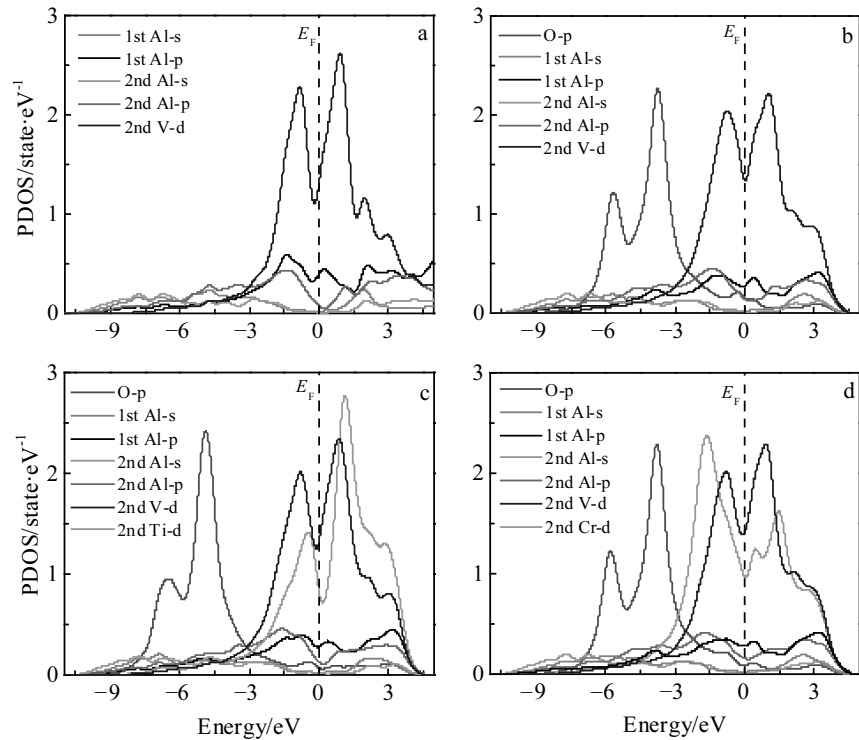
图 4 Al_3V 表面层原子的分波态密度

Fig.4 PDOS of Al_3V surfaces: (a) clean surface, (b) 0.25 ML oxygen adsorbed surface, (c) 0.25 ML oxygen adsorbed on Ti alloyed surface, and (d) 0.25 ML oxygen adsorbed on Cr alloyed surface

与 Al 原子的间距增加。较高覆盖度下 Ti 掺杂表面的 O-Al 间距也增加。在同样的覆盖度下, 掺杂 Cr 原子使 O-Al 间距稍有降低, 与 Cr 掺杂表面 O 结合能降低的情况相对应。

2.4 态密度

为了深入理解合金元素对 Al_3V 表面 O 吸附行为的影响, 采用电子态密度分析了原子之间的相互作用, 图 4 给出了表面层各原子的分波态密度。由图 4a 可以看出, 第 1 层 Al 原子的 p 电子与第 2 层 V 原子的 d 电子在 $-3\sim 0$ eV 范围内杂化, 第 2 层 Al 原子与第 2 层 V 原子的相互作用较弱, 在 $-2\sim 0$ eV 范围内有 pd 电子杂化。

由图 4b 可以看出, O 原子吸附在表面后, 第 1 层 Al 原子与第 2 层 V 原子的电子向低能量区域转移, 第 1 层 Al 原子的 s 电子和 p 电子与 O 原子的 p 电子主要在 $-7\sim -3$ eV 范围内有较强的相互作用, 分别在 -5.70 和 -3.80 eV 处产生较强的杂化峰。第 2 层 Al 原子的 p 电子与 O 原子的 p 电子主要在 $-7\sim -3$ eV 范围内杂化。V 原子的 d 电子与 O 原子的 p 电子没有产生明显的杂化峰。结合 O 原子与表面各原子的间距来看, 覆盖度较低时, O 与表面 Al 原子相互作用较强, 与 V

原子几乎无相互作用; 覆盖度为 1 ML 时, O4 原子与 V 原子有相互作用。因此可以推断, 在氧化的初始阶段首先发生 Al 的氧化, 随着氧化的进行, 发生 V 的氧化, 由于 V 原子位于表面第 2 层, 且 V 的浓度较低, 故为内氧化。 Al_3V -(110)-Al 表面氧化后有可能形成具有保护性的 Al_2O_3 膜。

由图 4c 可以看出, 表面掺杂 Ti 原子后, Ti 原子的 d 电子与 O 原子的 p 电子在 $-5.5\sim -4$ eV 能量区域杂化, 在 -4.75 eV 处产生杂化峰。Al 原子与 O 原子的相互作用减弱, 第 1 层 Al 原子的 s 电子和 p 电子与 O 原子的 p 电子分别在 -6.90 和 -4.96 eV 处产生杂化峰; 第 2 层 Al 原子与 O 原子的电子杂化明显减弱。另外, 在 $-3\sim 0$ eV 能量区域内, Ti 原子的 d 电子主要与第 1 层 Al 原子的 p 电子杂化, 与表面原子结构分析中 Ti 原子向表面移动的情况相对应。因此 Ti 原子的掺杂导致 O 原子与 Al 原子的结合减弱, 而杂化峰向低能量区域移动使得表面体系的稳定性增加。

由图 4d 可以看出, 表面掺杂 Cr 原子后, Cr 原子与 O 原子没有明显的相互作用, 且对 Al 原子与 O 原子的相互作用也无明显的影响。在 $-3\sim 0$ eV 能量区域内, Cr 原子的 d 电子主要与第 2 层 Al 原子的 p 电子

杂化。由于 Cr 原子有更多的 d 电子, 因此 Cr 原子掺杂的表面体系稳定性增加, 但增加的幅度不大。

从态密度的分析来看, 虽然 Ti 和 Cr 掺杂均使得 O 吸附的稳定性增加, 但二者的机理有区别, 因此对于表面的氧化行为会产生不同的影响。Ti 与 O 的相互作用较强, Ti 掺杂降低了 Al 与 O 的相互作用, 并且 TiO₂ 与 Al₂O₃ 的自由能接近^[16], 因此在氧化过程中 Ti 与 Al 有可能同时氧化, 从而形成 Al 和 Ti 的混合氧化物。Cr 掺杂对于 Al 和 O 的相互作用有微弱的增强作用, 使得 O 的吸附更加稳定, 可能会促进 Al 的氧化, 从而形成保护性的 Al₂O₃。

3 结 论

1) 采用第一性原理方法研究了 Al₃V 表面的氧吸附行为以及合金元素的影响。首先通过表面能研究了 Al₃V 表面的稳定性, 结果表明(110)-Al 是最稳定的表面。然后构建(2×1)-(110)-Al 表面模型, 研究了 Al₃V 表面的氧吸附行为, 并计算了 Ti 和 Cr 在表面的掺杂能, 研究了合金元素对表面氧吸附行为的影响。O 倾向于吸附在表面桥位, 且随着覆盖度增加, O 吸附的稳定性增加。

2) Al₃V-(110)-Al 表面在氧化的初始阶段发生 Al 的氧化和 V 的内氧化, 氧化后有可能形成具有保护性的 Al₂O₃ 膜。

3) Ti 和 Cr 均倾向于占据表面第 2 层 V 原子位, 且 2 种合金元素都促进 O 原子在该表面的吸附, 但二者的作用机制不同, Ti 与 O 相互作用较强, 从而降低了 Al 与 O 的相互作用, 在氧化过程中 Ti 与 Al 有可能同时氧化, 从而形成 Al 和 Ti 的混合氧化物。Cr 对于 Al 和 O 的相互作用有微弱的增强作用, 使得 O 的吸附更加稳定, 可能会促进 Al 的氧化, 从而形成保护性的 Al₂O₃。

参考文献 References

- [1] Muroga T, Chen J M, Chernov V M *et al.* *J Nucl Mater*[J], 2014, 455(1-3): 263
- [2] Xiang Xin(向 鑫), Zhang Guikai(张桂凯), Wang Xiaolin(汪小琳) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(2): 522
- [3] Dolan M D, Kellam M E, McLennan K G *et al.* *Int J Hydrogen Energy*[J], 2013, 38(23): 9794
- [4] Sasaki T, Yakou T. *Surf Coat Tech*[J], 2006, 201(6): 2131
- [5] Aiello A, Ciampichetti A, Benamati G. *J Nucl Mater*[J], 2004, 329-333: 1398
- [6] Zhang G K, Li J, Chen C A *et al.* *J Nucl Mater*[J], 2011, 417(1-3): 1245
- [7] Peng X X, Zhang G K, Yang F L *et al.* *Int J Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(21): 8935
- [8] Chen Z, Zhang P, Chen D *et al.* *J Appl Phys*[J], 2015, 117(8): 085 904
- [9] Boulechfar R, Meradji H, Ghemid S *et al.* *Solid State Sci*[J], 2013, 16: 1
- [10] Boulechfar R, Ghemid S, Meradji H *et al.* *Physica B: Condensed Matter*[J], 2010, 405(18): 4045
- [11] Zhang Xudong(张旭东), Wang Shaoqing(王绍青). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2013, 49(4): 501
- [12] Li J, Zhang M, Zhou Y *et al.* *Appl Surf Sci*[J], 2014, 307: 593
- [13] Li J, Qi Y, Zhang M *et al.* *Surf Sci*[J], 2014, 624: 1
- [14] Jiao Z, Liu Q J, Liu F S *et al.* *Appl Surf Sci*[J], 2017, 419: 811
- [15] Sun S P, Li X P, Wang H J *et al.* *Appl Surf Sci*[J], 2014, 288: 609
- [16] Liang Yingjiao(梁英教), Che Yinchang(车荫昌). *Handbook of Inorganic Materials Thermodynamics*(无机物热力学数据手册)[M]. Shenyang: Northeast University Press, 1993: 45
- [17] Xu C H, Gao W, Gong H. *Intermetallics*[J], 2000, 8(7): 769
- [18] Young D J, Naumenko D, Wessel E *et al.* *Metal Mater Trans A*[J], 2011, 42(5): 1173
- [19] Schmiedgen M, Graat P C J, Baretzky B *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2002, 415(1-2): 114
- [20] Zhao L L, Lin J P, Zhang L Q *et al.* *J Mater Res*[J], 2010, 25(6): 1204
- [21] Vanderbilt D. *Phys Rev B*[J], 1990, 41(11): 7892
- [22] Perdew J P, Wang Y. *Phys Rev B*[J], 1992, 45(23): 13 244
- [23] Monkhorst H J, Pack J D. *Phys Rev B*[J], 1976, 13(12): 5188
- [24] Fischer T H, Almlöf J. *J Phys Chem*[J], 1992, 96(24): 9768
- [25] Maas J H, Bastin G F, Van Loo F J J *et al.* *Journal of Applied Crystallography*[J], 1984, 17(2): 103
- [26] Jahnátek M, Krajčí M, Hafner J. *Phys Rev B*[J], 2005, 71(2): 024 101
- [27] Kiejna A, Lundqvist B I. *Phys Rev B*[J], 2001, 63(8): 85 405

First-Principles Study on the Adsorption of Oxygen on Al_3V Surfaces

Gao Xiang¹, Zhang Guikai², Xiang Xin², Luo Lizhu¹, Wang Xiaolin³

(1. Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Jiangyou 621908, China)

(2. Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Jiangyou 621907, China)

(3. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Based on the density-functional theory, the stability of low-index surfaces of Al_3V intermetallic was analyzed by first-principles calculations. The adsorption of oxygen on Al_3V surface and the effects of alloying elements were studied with the most stable surface. The results show that Al-terminated (110) surface is the most stable surface. The adsorption of oxygen prefers to occur at bridge sites of the surface, and it becomes more stable when the coverage increases. It can be inferred from the density of states (DOS) analysis and the distance between O and other atoms that at the initial stage, the oxidation of Al atoms and internal-oxidation of V atoms occur, suggesting the protective Al_2O_3 scale can be formed after oxidation. Ti and Cr atoms prefer to substitute V atoms in the 2nd layer. The substitution of the atoms can improve the adsorption stability of oxygen on the surface, while their mechanisms are different. On the one hand, interactions between Ti and O atoms are strong, so the interactions between Al and O atoms are weakened after Ti substitution occurs, which means both Ti and Al can be oxidized to form mixed oxides. On the other hand, Cr substitution slightly enhances the interactions between Al and O atoms, which makes the O adsorption more stable; as a result, the oxidation degree of Al atoms may improve, and thus the protective Al_2O_3 scale can be formed.

Key words: first-principles; Al_3V surfaces; oxygen adsorption

Corresponding author: Wang Xiaolin, Ph. D., Professor, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, P. R. China, Tel: 0086-816-2483157, E-mail: xlwang@caep.cn