

对 Re、Os 析出的总结，以及 Os、Ta 对 Re 析出影响的研究思路

20200902 杨天任

一、间隙调节的 Re/Os 团簇热力学稳定性

1. X<sub>1</sub>SIA 的稳定性

注：该结构总有 N+1 个原子（正常 bcc 有 N 个 W 原子）

计算形成能

$$E_{SIA}^f = E_{(N+1)W} - \frac{N+1}{N}E_{NW}, \quad (1)$$

$$E_{X-W}^f = E_{NW+X} - E_{(N-1)W+X} - \frac{1}{N}E_{NW}, \quad (2)$$

并考虑 semi-core electrons，结果如下：

**Table 1**

Formation energy (in eV) of SIA and Re/Os-W mixed dumbbell along different directions in 128-atom supercell and 250-atom supercell. Calculations without and with 5p semi-core electrons are denoted as w/o sc and w/sc, respectively. Some available ab initio values from Refs. [40,44,59] are also presented for comparison.

Supercell size	Present work									Ref. [44]				Ref. [40]		Ref. [59]	
	128 (4 × 4 × 4)						250 (5 × 5 × 5)			128				128		250	
	w/o sc			w/sc			w/o sc			w/o sc		w/sc		w/o sc		w/sc	
Semi-core	SIA	Re-W	Os-W	SIA	Re-W	Os-W	SIA	Re-W	Os-W	SIA	Re-W	SIA	Re-W	Re-W	Os-W	SIA	
<111>	9.62	8.85	8.01	9.94	9.12	8.24	9.63	8.84	8.00	9.82	9.21	10.09	9.44	9.21	8.13	10.42	
<11h>	9.57	8.77	/	/	9.08	/	9.58	8.78	/	9.78	9.14	10.10	9.41	9.14	/	/	
<110>	9.94	8.86	7.75	10.32	9.14	7.96	9.93	8.85	7.73	10.15	9.23	10.49	9.48	9.24	7.87	10.68	
<100>	11.60	10.79	9.87	11.91	11.03	10.07	11.58	10.74	9.79	/	/	/	/	10.24	10.40	12.81	

稳定结构为：

SIA: <111> Re-W:<11h> Os-W:<110> 且越来越小，说明越来越稳定

2. X 原子与一个 SIA 的相互作用：X<sub>n</sub>SIA(n=0,1,2,...)的键能

键能如下

$$E_{sim}^b = E_{NW+X} + (k-1)E_{(N-1)W+X} - E_{(N-k+1)W+kX} - (k-1)E_{NW}, \quad (3)$$

$$E_{seq}^b = E_{(N-k+2)W+(k-1)X} + E_{(N-1)W+X} - E_{(N-k+1)W+kX} - E_{NW}, \quad (4)$$

下图是根据第一原理计算得到的最稳定结构

疑问：什么情况下求形成能，什么情况下求键能？二者适合处理什么问题？

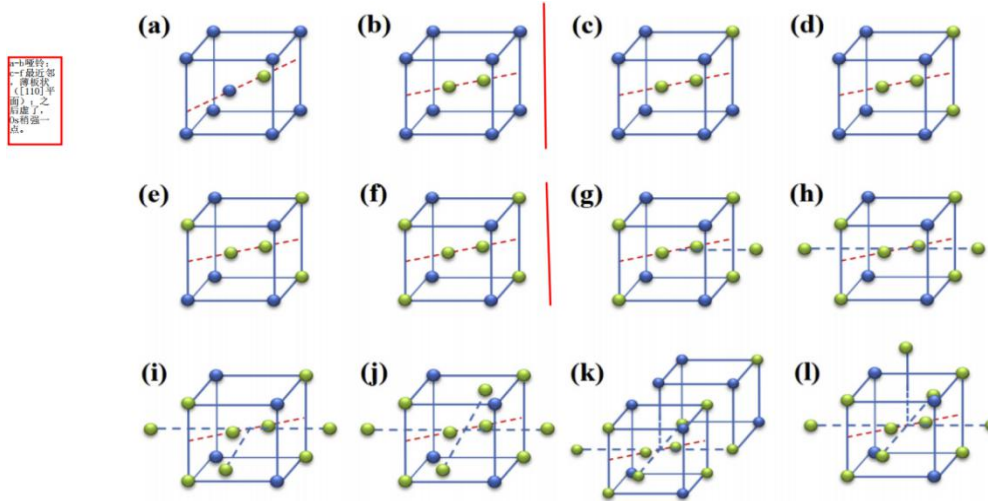


Fig. 1. (Color online) Schematics representation of the most stable configurations found from first principle calculations for: (a) X1-SIA,  $\langle 111 \rangle$  ( $h1 \sim 0.4$ ) for Re-SIA and  $\langle 110 \rangle$  for Os-SIA, (b) X2-SIA, (c) X3-SIA, (d) X4-SIA, (e) X5-SIA, (f) X6-SIA, (g) X7-SIA, (h) X8-SIA, (i) X9-SIA, (j) Xe-SIA, (k) Re11-SIA, and (l) Os11-SIA. X represents Re or Os. The TE atoms are denoted by the green spheres, and the W atoms by blue spheres. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

下图是相应的键能

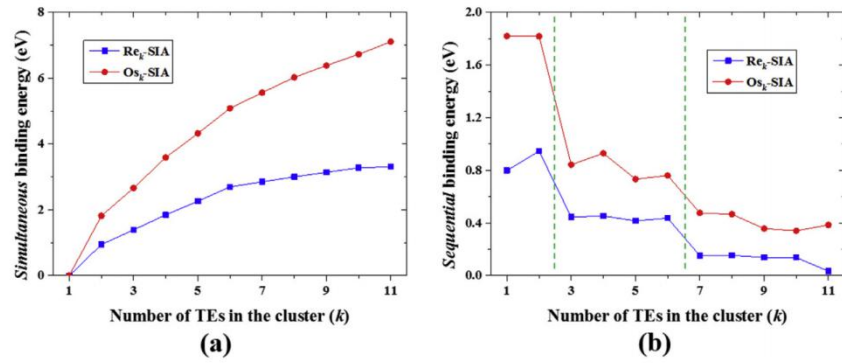


Fig. 2. (Color online) Binding energy of Xk-SIA ( $k = 1-11$ ) clusters as a function of the number of TEs in the cluster in the (a) simultaneous way and (b) sequential way. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

根据图 2，X-SIA 可以像图 1 一样捕获更多 X 原子，形成 X<sub>n</sub>SIA，且更容易形成 a-f 所示的二维平板结构（与空穴调解的形成三维球不同）。

疑问：实际上不会形成 c-l?

再计算成核自由能的改变  $\Delta G$ ，公式如下：

$$\Delta G = (\Delta H + H_s) - T\Delta S_{vib} - T\Delta S_{config}, \quad (5)$$

进行一定近似，忽略亚稳定情形，只考虑最稳定，得到下图

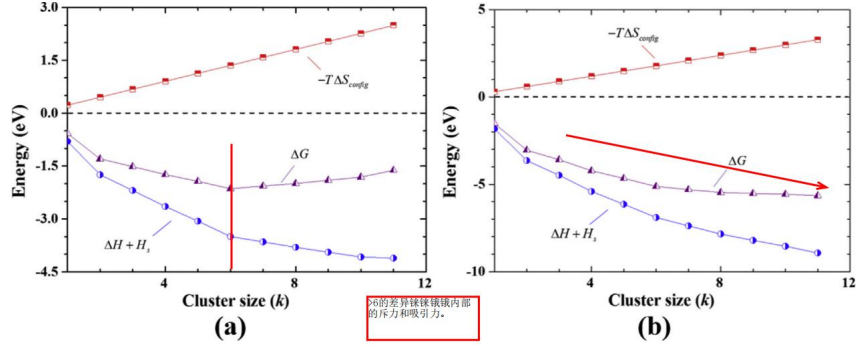


Fig. 3. (Color online) Total nucleation free energy change due to the formation of (a) Re/SIA clusters in W-3.80 at.%Re and (b) Os/SIA clusters in W-1.38 at.%Os. The configurational entropy loss is estimated at 800 K and the concentration of 0.01 at.% SIA. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

不必说，促进作用。

3. X 原子与一个 SIA 的相互作用：X<sub>n</sub>SIA<sub>m</sub>(m,n=1,2,3,...)的键能  
此部分遇上类似，较简略。键能如下

$$E^b = E_{(N+n)W} + mE_{(N-1)W+X} - E_{(N+n-m)W+mX} - mE_{NW}, \quad (7)$$

结果如下

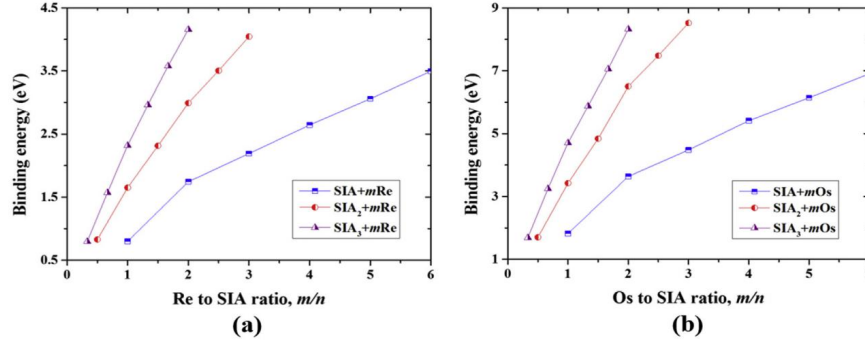


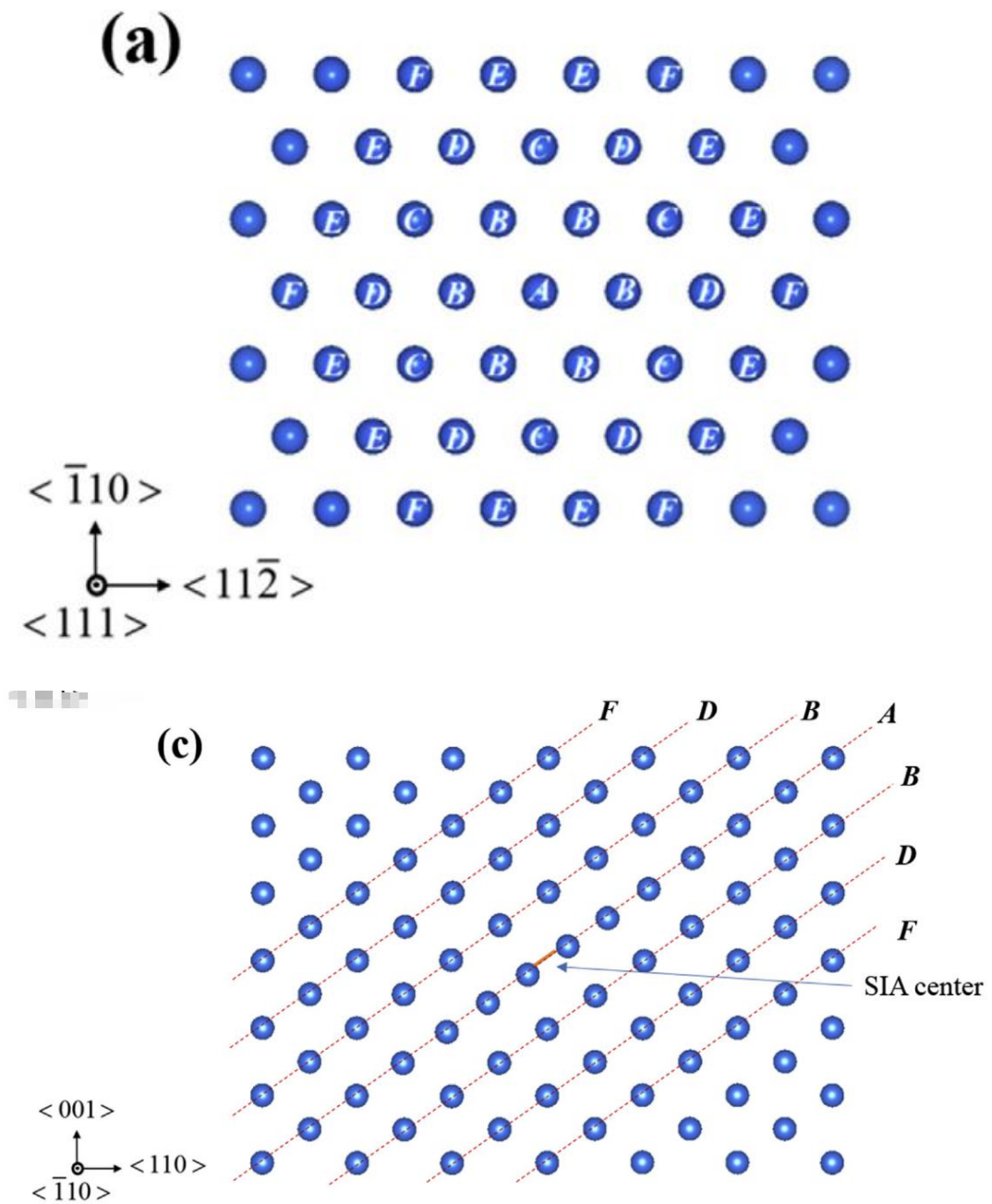
Fig. 4. (Color online) Binding energies of multiple (a) Re and (b) Os atoms in mono-SIA, di-SIA and tri-SIA clusters as the function of Re/Os to SIA ratio, m/n. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

第一部分总结：热力学可行。

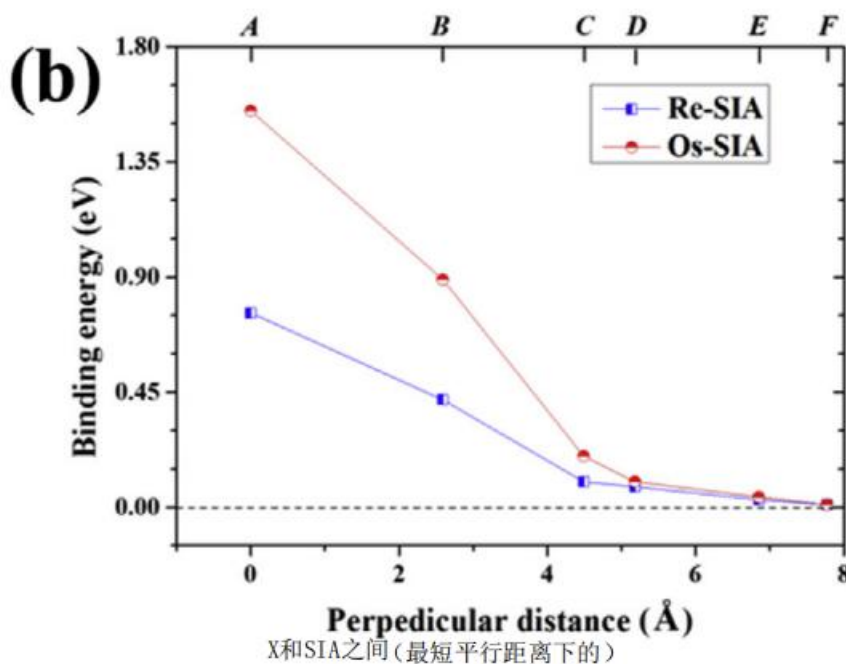
二、Re/Os 成团的动力学过程

1. 一个 SIA 与 X 的配对

画出不同的晶向



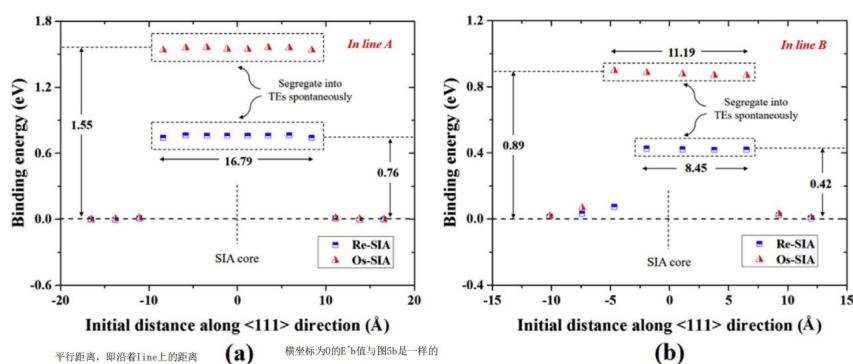
求出 X 位于不同 line 上（即垂直距离不同）时与 SIA 的键能，如下图



疑问：

是不是：只能证明 X-SIA 的 X 在 SIA 的位置（即 Pd=0，line A）最佳，而不能证明在该位置的具体方向（如 Os-SIA 的<110>方向）？或者说，前面的 3.1.1X-W 构型为什么确实放在 line A 中心上？

平行方向（沿 line）上的 SIA 与 X 之间的键能如图



**Fig. 6.** (Color online) Binding energy of Re/Os-SIA pair with different configurations. (a) Single Re/Os atom is set at different sites in line A; (b) Single Re/Os atom is set at different sites in line B. The atomic configurations of line A and line B are shown in Fig. 5 (c). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

因此，我们认为当二者距离大于 8.40Å 时 SIA 沿<111>迁移，距离小于 8.40Å 时 SIA 被 SS-X 捕获，形成 Re/Os-W 的混合哑铃结构，方向在一 1 节里已提到。

疑问：为什么说是 SIA 迁移，而不是 Re/Os 迁移？实际上，之前只提到过 Re/Os 在空位调节的作用下迁移的势垒比较大，难道说仅因为空位（团）调节的迁移方式势垒高，(SS-)Re/Os 就没与迁移方式了，只能坐等 SIA 迁移过来与之作用形成 IS-Re/Os？

“This suggests that SIA segregating to Re/Os is an exothermic process.”这里提到的 segregating to 如何翻译，是什么意思？

捕获具体过程如图所示：



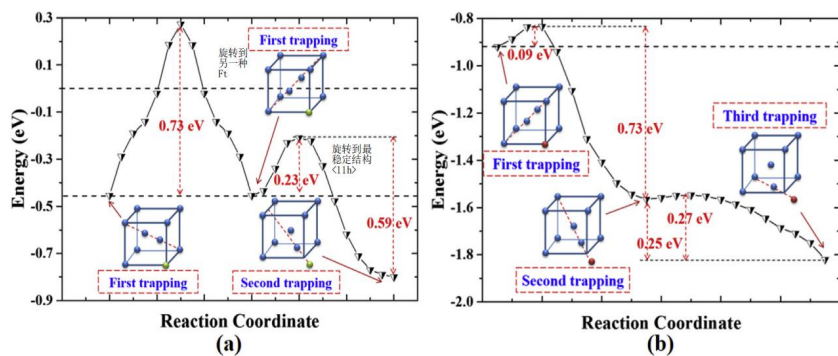
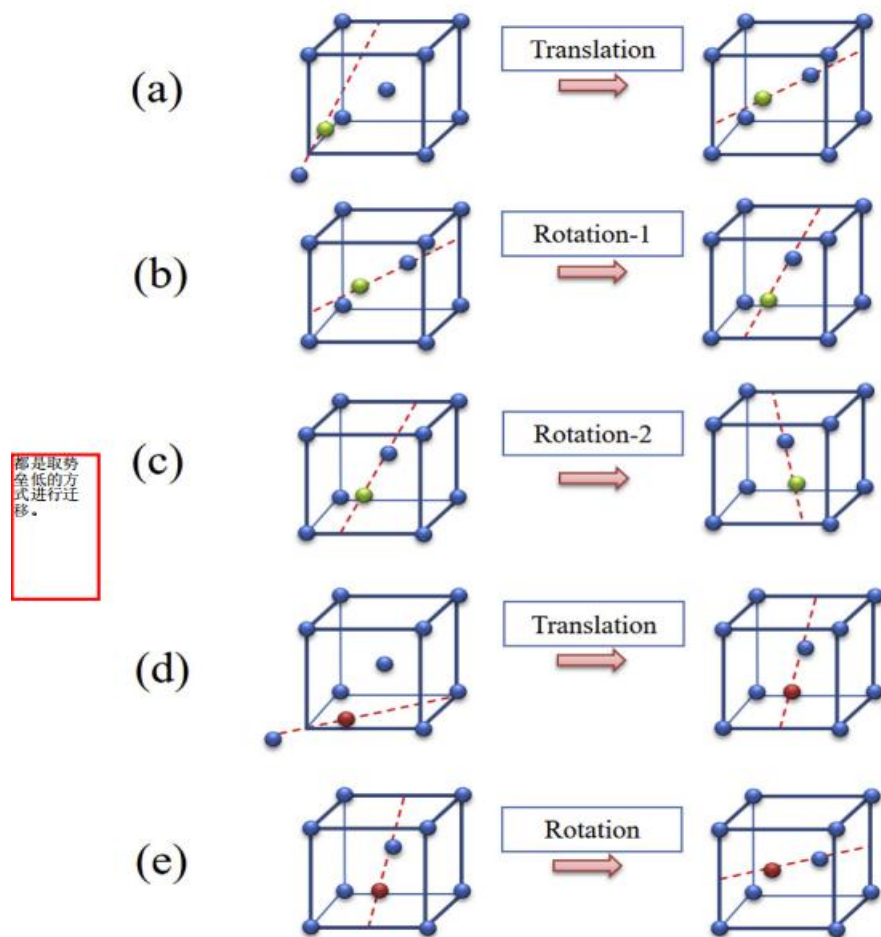


Fig. 7. (Color online) SIA migration energy profiles and the corresponding configurations in W. (a) SIA migration towards a single Re atom. (b) SIA migration towards a single Os atom. The green, red and blue spheres represent Re, Os and W, respectively. The zero point is the energy of  $\langle 111 \rangle$  SIA in the bulk W far away from the Re and Os. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

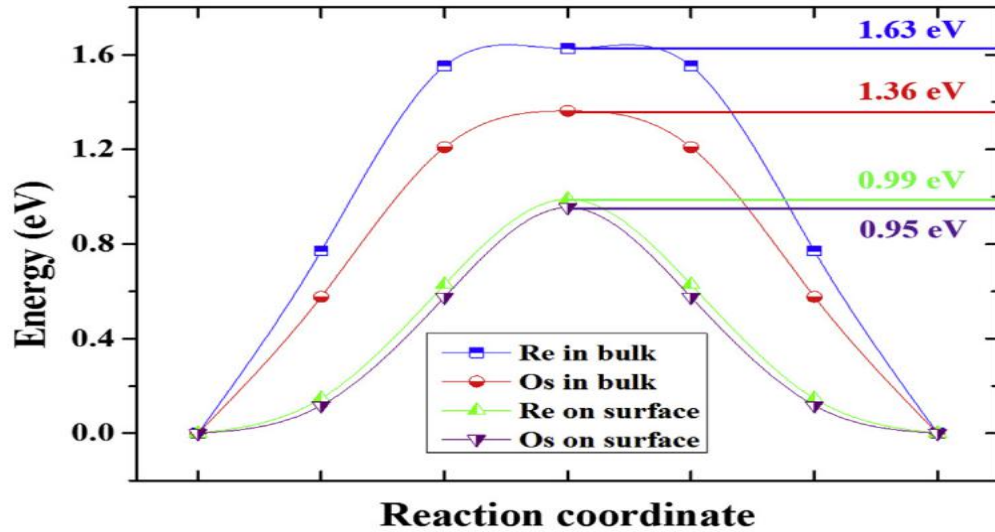
## 2. 间隙调节下 Re/Os 的迁移

IS-Re/Os 有如下运动方式，包括平移、旋转，（最高）势垒分别为 0.11eV、0.40eV，远低于 SS-X 在空位、空位团调节的迁移势垒。



都是取势垒最低的方式进行迁移。

Fig. 8. (Color online) (a) (b) and (c) Possible migration paths of IS-Re (Re-W  $\langle 111 \rangle$  dumbbell). (d) and (e) Possible migration paths of IS-Os (Os-W  $\langle 110 \rangle$  dumbbell). The labels are the same as in Fig. 7. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)



**Fig. 10.** (Color online) Migration energy barriers of SS-Re and SS-Os via vacancy-mediated method and VC-mediated path (approximated to the migration on W (110) surface). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

### 3. 间隙调节的 Re/Os 成团

两种方式，IS-Re/Os 的聚集成块，IS-Re/Os segregation towards SS-Re/Os。考虑到 SS-Re/Os 浓度更大，考虑后者。

据下表，

**Table 2**  
The binding energy and the interaction range of vacancy/SIA with Re/Os, as well as the energy barrier of vacancy/SIA segregation towards Re/Os within its interaction range. The migration energy barriers of vacancy and SIA in bulk are also presented. All energies are given in eV and the interaction ranges are given in the number of lattice sites.

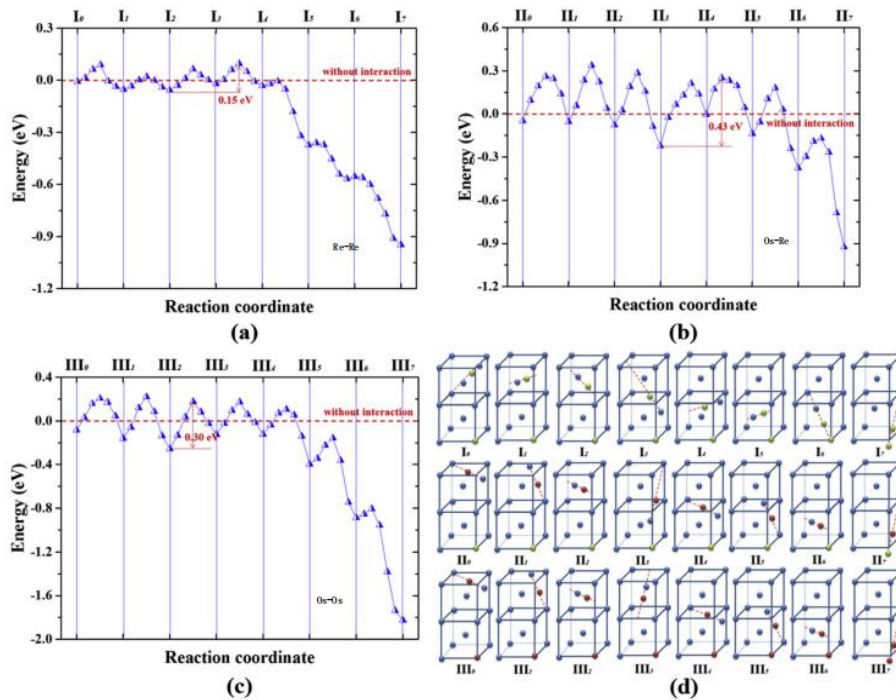
		SIA	Vacancy
Re	Binding energy	0.80	0.24
	Interaction range	31	14
	Energy barrier for segregation	$\leq 0.23$	$\geq 1.49$
Os	Binding energy	1.82	0.54
	Interaction range	37	14
	Energy barrier for segregation	$\leq 0.09$	$\geq 1.28$
Migration energy barrier in bulk W		$\leq 0.05$	1.65

IS-Os 的数量更多。

疑问：这里的 **energy barrier for segregation** 是什么意思？按照数据（0.23 和 0.09eV，可能来自图 7），是 SIA 向(SS-)Re、Os 原子迁移的势垒。**energy barrier for segregation** 是迁移势垒吗？而且，为什么认为是 SIA 迁移？

疑问：迁移势垒又怎么计算？通过计算得到 IS-Re/Os 的旋转、平移运动的势垒是 0.11、0.40eV，这也被称为其迁移势垒。与 **energy barrier for segregation** 有何不同？

迁移反应的能量变化如下



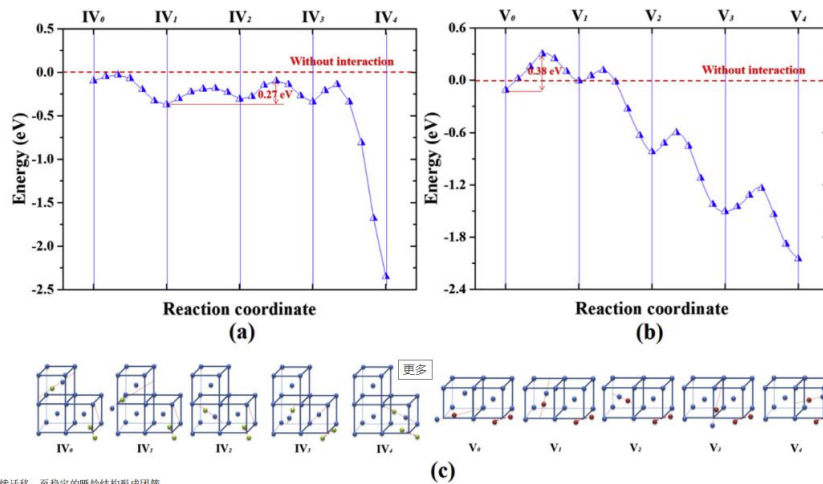
**Fig. 11.** (Color online) Migration energy profiles of IS-Re and IS-Os in W with an SS-Re/Os atom. (a) IS-Re migration towards the most stable site surrounding the SS-Re. (b) IS-Os migration towards the most stable site surrounding the SS-Re. (c) IS-Os migration towards the most stable site surrounding the SS-Os. (d) Corresponding atomic configurations of IS-Re/Os segregation towards SS-Re/Os. The maimed migration energy barrier is given. The labels are the same as in Fig. 7. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

ReSIA+Re→Re\_2SIA，形成 Re-Re、Re-Os、Os-Os 哑铃。由于能量极低，该结构是稳定的，难以迁移或分解。

疑问：同样，为什么 SS-Re/Os 不动而是 IS-Re/Os 动？

三、辐照引发的 Re/Os 析出的间隙调节机制

间隙原子 IS-Re/Os 继续迁移，向以上三种哑铃结构迁移，反应的能量变化如下



**Fig. 12.** (Color online) Migration energy profile of IS-Re and IS-Os in W with the ReIS-ReSS/OsIS-OsSS pair. (a) IS-Re migration towards the most stable site surrounding the ReIS-ReSS pair. (b) IS-Os migration towards the most stable site surrounding the OsIS-OsSS pair. (c) Corresponding atomic configurations of IS-Re/Os segregation towards ReIS-ReSS/OsIS-OsSS pair. The labels are the same as in Fig. 7. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

这里 ReSIA+ReRe→Re\_3SIA\_2，这种结构的稳定性已经论证了。

疑问：为什么 SS-Re/Os 不动，Re/Os-Re/Os 哑铃也不动（这个不动可能因为能量低？能量低说明其稳定，不能说明其不能换个位置待着），只有 IS-Re/Os 动（因为它迁移势垒低，如表 2 所示）？

（以上内容来自 3-JNM）



Os 对 Re 聚集析出的影响的关键:

Re 聚集析出的机制是什么, Os 如何参与到该机之中?

①SIA 向 SS-Re 迁移, 形成 IS-Re; ②IS-Re 向 SS-Re 迁移, 形成 Re-Re 哑铃; ③IS-Re 向 Re-Re 哑铃迁移, 从而聚集析出。

Os 与 Re 有相同的聚集析出的机制。①SIA 可以向 SS-Os 迁移, 从而减少 IS-Re 的形成; ②IS-Re 少了, 减少了 Re-Re 哑铃形成; ③减少了 IS-Re 向 Re-Re 哑铃迁移从而聚集的过程。

Re 聚集的机制	Os 对 Re 聚集可能的影响
①SIA 向 SS-Re 迁移, 形成 IS-Re	SIA 可以向 SS-Os 迁移, 从而减少 IS-Re 的形成
②IS-Re 向 SS-Re 迁移, 形成 Re-Re 哑铃	IS-Re 少了, 减少了 Re-Re 哑铃形成
③IS-Re 向 Re-Re 哑铃迁移, 从而聚集析出	减少了 IS-Re 向 Re-Re 哑铃迁移从而聚集的过程

然而, 虽然 IS-Re 少了, 但是 IS-Os 多了, IS-Os 同样可以向 SS-Re 迁移, 形成 Re-Os 混合哑铃, 该混合哑铃如何捕获 Re、Os, 待分析。

而且此机制不能完全解释实验现象: Re 与 Os 在相同的位置聚集。若 Re-Re 哑铃捕获 Re, Os-Os 哑铃捕获 Os, Re-Os 哑铃都捕获, 则应该还有 Re、Os 各自独立的聚集区域。

以下研究思路:

①SIA、SS-Re、SS-Os 都存在时求解总键能, 得到最稳定结构

②通过研究  $\text{Re}_m\text{-Os}_n\text{-SIA}_k$  的成核自由能、总键能, 分析 Re-Re, Re-Os, Os-Os 结构分别如何吸引捕获 Re 和 Os 原子, 并与哑铃结构单独捕获一种原子的情况作比较

③研究  $\text{Re}_m\text{-Os}_n\text{-SIA}_k$  里的 Re、Os 原子的迁移(平移、旋转)势垒, 分析其迁移方式, 比较与 Re、Os 分别迁移的差别

(以下来自 kong2014)

关于聚集析出方面对 Ta 的研究较少, 已知

1. Ta 与点缺陷的相互作用更为复杂。

①Ta 与空位的相互作用很弱, 可以被忽略, Ta 在很大程度上对空缺透明。

②对于 SIA,

沿<111>有强排斥相互作用,

当 Ta 占据垂直的邻位时, 存在弱吸引力,

因此 Ta 阻碍 SIA 的扩散。疑问: 为什么能得出结论 Ta 阻碍 SIA 的扩散?

因此, Ta 不聚集, 且阻碍 Re 的聚集——3-JNM。

③溶质 Ta 在一定程度上增加了空位和间隙的复合, 从而降低了点缺陷的浓度。

Ta 与点缺陷的相互作用比 Re 与点缺陷的作用要弱得多, 意味着 Ta 对缺陷复合的影响比 Re 的要小。

2. Ta-Re 对键能极低, 表明 Ta、Re 原子之间的相互作用很弱, 因此, 在 W-Re 合金中引入

Ta 几乎不对 Re 造成影响。疑问：这是落伍了吗？

研究 Ta 对 Re 聚集的抑制机制，首先要研究 Re 的聚集机制，这方面已有很好的研究成果。那么，Ta 如何与 Re 和 SIA 作用？

以下研究思路：

①Ta 与 SIA 的相互作用与 Re/Os 很不同，Ta-Re-SIA 体系的键能是怎样的？Ta 的存在如何抑制 Re 与 SIA 的作用？

②像研究  $\text{Re}_n\text{SIA}$  复合体不同结构的键能一样，研究  $\text{Ta}_m\text{Re}_n\text{SIA}_k$  不同结构的键能，研究 Ta 对 Re、SIA 迁移组合的影响，分析 Ta 存在时 SIA 的扩散机制是怎样的，为什么 Ta 的存在影响 SIA 与 Re 的结合。

③此外，还可能有其他因素起着重要作用，比如溶解度与应变的关系等【溶解度应该也和溶质分子与溶剂分子的键能（相互作用）有关，但是具体起什么样的作用还有待研究】

或者，还有可能有其他因素在抑制聚集的机制，需要更全面的研究。