

杂质 P 对 α -Fe 中刃型位错上扭折电子结构的影响*

陈丽群^{1)†} 于涛²⁾ 王崇愚^{2)B)} 邱正琛¹⁾

1) 中南林业科技大学理学院, 长沙 410004)

2) 钢铁研究总院功能材料研究所, 北京 100081)

3) 清华大学物理系, 北京 100084)

(2007 年 4 月 13 日收到, 2007 年 5 月 14 日收到修改稿)

利用离散变分方法和 DMol 方法, 研究了 P 对 bcc Fe 中 [100] [010] 刃型位错上扭折电子结构的影响, 计算了杂质偏聚能、原子间相互作用能、电荷密度及态密度. 计算结果表明, 微量 P 引入体系后, 电荷发生了重新分布, P 原子得到电子, 其周围 Fe 原子失去电子. 由于 P 原子的 3p 轨道与近邻 Fe 原子的 3d4s4p 轨道之间杂化, 使 P 原子与近邻 Fe 原子间有较强的相互作用, 不利于扭折的迁移, 使位错运动受阻, 有利于材料强度的提高. 同时, 杂质 P 原子与基体原子间的成键主要是 d-p 轨道起作用, 使得它们之间的成键有较强的方向性, 有可能使材料韧性降低.

关键词: 电子结构, 刃型位错, 扭折, 杂质元素

PACC: 7115M, 6170L, 6170E

1. 引言

实际材料中不可避免地存在各种缺陷, 位错是其中主要的一类结构缺陷, 其形成及运动决定着材料的力学、化学性质及光电特性等, 而位错运动被认为是通过扭折的形成及迁移来实现的^[1]. 位错运动及扭折特性一直是材料科技工作者关注的主题之一.

一些研究表明^[2,3]: 位错芯区能够俘获轻杂质 (C, N, O, B, P, S 等) 并形成 Cottrell 气团, 偏聚到位错芯区的杂质原子与位错及扭折产生交互作用, 从而影响材料的许多性质. Gornostyrev 等人^[4]研究了二维 Frenkel-Kontorova 模型中杂质-扭折相互作用, 他们发现在低温时, 杂质可导致双扭折的形成, 加速位错运动-固溶软化, 随着温度的升高, 杂质阻止扭折的运动, 导致从固溶软化到固溶硬化的转变. Wen 等人^[5]用分子动力学方法研究了氢对 bcc Fe 中螺型位错上扭折形成及运动的影响, 当扭折对在氢处成核时, 氢向更强的成键格位平移, 使激活能减少——固

溶软化, 而氢向更弱的成键格位平移时, 使激活能增加, 位错运动受阻——固溶硬化. 当扭折对在扩展中遇到氢时, 氢会阻碍扭折对的侧向运动, 即固溶硬化. 我们对 bcc Fe 中 [100] [010] 刃型位错上扭折与杂质 B 的相互作用进行了第一性原理研究^[6], 结果表明 B 的 2s2p 轨道与近邻 Fe 原子的 3d4s4p 轨道杂化, 使 B 与近邻 Fe 原子之间的相互作用加强, 阻碍扭折的迁移, 起到固溶强化的作用.

研究发现在钢铁中加入微量的 P 元素, 能提高钢的强度, 但是, 当钢铁中的 P 含量偏高时, 有可能在奥氏体晶界位置处或铁素体晶界处出现富磷区域, 造成钢的冷脆. 而有关 P 与位错、扭折间的相互作用研究很少, 牛原等人^[7]使用 DMol 团簇方法研究了 bcc Fe 中 [100] [010] 刃型位错及掺杂 (碳、氮、磷) 体系的电子结构, 计算结果表明位错芯区有俘获轻杂质的作用, 掺 P 原子后使体系更稳定. 本文对 bcc Fe 中 [100] [010] 刃型位错上扭折与杂质 P 的相互作用进行了第一性原理研究, 利用基于密度泛函理论的 DMol^[8,9] 和离散变分方法 (DVM)^[10,11] 计算了杂质偏聚能、原子间相互作用能、电荷分布及态密度等物

* 国家重点基础研究发展计划项目 (批准号: 2006CB605102) 和中南林业科技大学引进高层次人才项目启动基金 (批准号: 06y016) 资助的课题.

† E-mail: clqun123@sohu.com

理参量.

2. 方法和模型

团簇模型常用来研究缺陷体系的电子性质^[12,13], DMol 方法和 DVM 可以使用团簇模型来研究真实体系而不需要很大的计算量. DMol 方法和 DVM 比较最大的特点是可以计算模型中每个原子的能量梯度. 根据原子上能量梯度的大小优化原子构型. 本文使用 DMol 方法弛豫计算获得掺 P 扭折体系对应于基态的原子结构, 然后利用 DVM 对用 DMol 方法优化得到的掺杂模型计算其原子间相互作用能、电荷密度分布和态密度分布.

基于位错及扭折的基本理论^[14], 使用分子动力学方法建立了 bcc Fe 中 $[100][010]$ 刃型位错芯及相应扭折的原子构型^[15,16]. $[100][010]$ 刃型位错平衡构型如图 1(a) 所示, 沿位错线方向有二个不等价的 (001) 原子面 A 和 B, 此构型具有 C_{2v} 的对称性; 相应扭折的原子构型具有 C_2 的对称性, 如图 1(b) 所示. 为了更清楚地了解位错与扭折结构之间的关系,

图 2 给出了位错和扭折上沿位错线方向原子面之间关系的示意表示.

P 在 Fe 中是间隙式杂质, 同时仅考虑微量掺杂, 即单杂质模型, 因此间隙原子 P 被放置在图 1(b) 中所示的位置. 由于间隙原子的存在会引起周围 Fe 原子格位的局域畸变, 因此用 DMol 方法对上述掺杂模型进行结构优化, 在 DMol 的计算过程中, 原子梯度和原子位移收敛标准分别为 10^{-3} Ry/a.u. 和 10^{-4} nm, 结合能收敛到 10^{-5} Ry.

利用从 DMol 方法弛豫结果得到的掺杂扭折模型, 用 DVM 计算该模型的原子间相互作用能、电荷密度及态密度. 扭折计算模型包含有 209 个原子, 沿位错线方向取七层, 其堆垛秩序是 $ABA'B'A'BA$, 由于扭折结构复杂, 图 1(b) 仅画出了扭折上相邻三原子面 $A'B'A'$. 在 DVM 计算中, 电荷密度和库仑势的计算采用自洽电荷(SCC)近似, 而交换关联势取 von Barth-Hedin^[17]形式. 原子轨道取单格位轨道基(SSO), 加漏斗势以引进束缚轨. 如果各原子轨道集居数在相邻两步自洽迭代中的差值的方均根收敛至 10^{-5} , 则表示计算结果收敛.

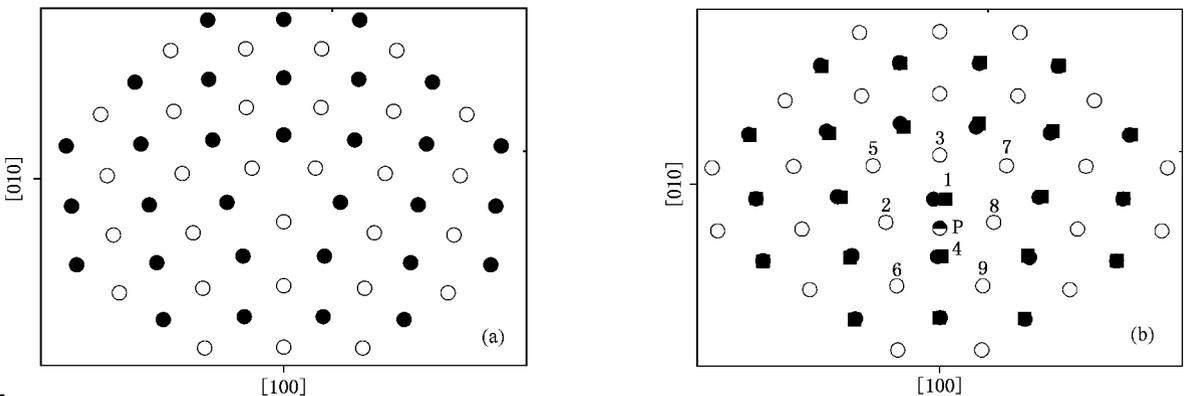


图 1 位错与掺杂扭折模型 (a) $[100][010]$ 刃型位错芯结构 (b) $[100][010]$ 刃型位错上的扭折模型(方形、空心圆和实心圆分别表示扭折中三个相邻的 B', A' (位错中 A) 和 B (位错中 B) 原子面)

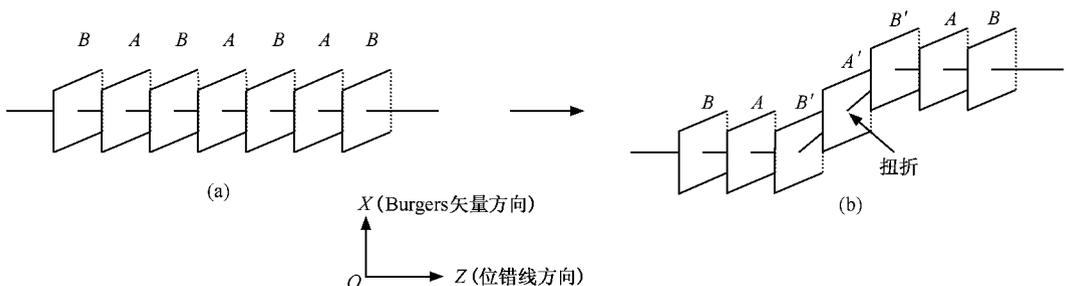


图 2 刃型位错和扭折上对应原子面之间的关系示意图 (a) $[100][010]$ 刃型位错 (b) $[100][010]$ 刃型位错上扭折

3. 计算结果与讨论

3.1. 能量分析

杂质偏聚能可用来确定杂质原子位于缺陷处的相对稳定性及杂质原子朝缺陷偏聚的趋势. 杂质偏聚能定义为^[2]

$$E_{\text{seg}} = \frac{E_{\text{b}}^{\text{dop}} - E_{\text{b}}^{\text{clean}}}{N} \quad (1)$$

其中 N 表示掺杂体系中杂质原子的总个数, $E_{\text{b}}^{\text{dop}}$ 是掺杂体系的结合能, $E_{\text{b}}^{\text{clean}}$ 是未掺杂体系的结合能. 用 DMol 方法计算 P 在扭折上的偏聚能为 -6.69 eV, 偏聚能为负且绝对值较大, 这说明掺 P 后体系更稳定.

为了研究原子间相互作用, 用 DVM 计算了原子间相互作用能 E_{lm} , 原子 l 和原子 m 间的相互作用能定义为^[18,19]

$$E_{lm} = \sum_n \sum_{\alpha\beta} N_n a_{n\alpha l}^* a_{n\beta m} H_{\alpha\beta m}, \quad (2)$$

通常一个负得越多的原子间相互作用能意味着这两个原子之间的相互作用越强. 利用(2)式, 计算了掺杂体系和纯扭折体系中一些典型原子间的相互作用能, 计算结果列于表 1.

表 1 掺杂扭折和纯扭折体系中一些典型原子对的原子间相互作用能

| 原子对 | P-Fe1 | P-Fe2 | P-Fe4 | Fe2-Fe5 | Fe3-Fe5 |
|----------------------|-------|-------|-------|---------|---------|
| E_{lm} (纯扭折) eV | — | — | — | -1.80 | -1.92 |
| E_{lm} (掺 P 扭折) eV | -2.37 | -2.98 | -2.03 | -0.88 | -1.98 |

从表 1 可以看到, 在掺杂体系中, 杂质原子 P 与近邻基体原子 Fe1, Fe2 和 Fe4 之间的相互作用较强, 且比掺杂前基体原子本身之间的相互作用强得多. 基体原子本身之间的相互作用与纯扭折体系中对对应原子对比较, Fe3-Fe5 原子对的相互作用稍有加强, 而 Fe2-Fe5 原子对之间的相互作用有所减弱. 可见, 杂质原子 P 的引入, 使 P 原子与它邻近的基体原子之间的成键加强, 这说明 P 不利于扭折的迁移, 阻碍位错的运动, 有可能提高材料的强度.

3.2. 电荷密度

通过对原子轨道集居数的分析, 能够了解原子轨道间的电荷转移情况, 有助于分析原子间相互作用. 由于 s 电子轨道波函数空间分布为球形, 有很高的对称性, 而 p, d 电子轨道波函数空间分布有一定

的方向性, 对称性不高, 可以认为 s 轨道 Mulliken 集居数的增加有利于材料韧性的增强, p, d 轨道 Mulliken 集居数的增加会使成键的各向异性增强而不利于增强材料的韧性. P 掺入体系后会引发电荷重新分布, 表 2 列出了掺杂原子及其近邻的基体 Fe 原子的不同价轨道的 Mulliken 集居数. 从表 2 中可以看出, P 原子得到电子, 近邻 Fe 原子(Fe1, Fe2, Fe3, Fe4)失去电子, 这与金属非金属的电负性是一致的. P 得到的电荷全部被分配到 3p 轨道, 且 P 本身的 3s 轨道也转移一部分电荷到 3p 轨道, 近邻 Fe 原子失去的电荷主要由 4s 提供, 4p 轨道也失去少量电荷, 且 4s, 4p 失去的电荷除转移到杂质 P 的 3p 轨道外, 一部分转移到自身的 3d 轨道, 即杂质原子和基体原子 s 轨道上的电荷均减少, 而 p, d 轨道上的电荷增加, 这一特征说明杂质原子 P 对体系韧性有可能不利.

表 2 掺 P 原子扭折体系中杂质原子及近邻 Fe 原子价轨道 Mulliken 集居数 N , $\Delta Q = N - Z_{\text{val}}$, Z_{val} 是每个原子的标准价轨道集居数,

| 原子 | Fe 原子标号同图 1 | | | | | ΔQ |
|-----|-------------|-------|-------|-------|-------|------------|
| | 3s | 3p | 3d | 4s | 4p | |
| P | 1.597 | 3.731 | — | — | — | 0.328 |
| Fe1 | — | — | 6.357 | 0.661 | 0.935 | -0.047 |
| Fe2 | — | — | 6.362 | 0.625 | 0.914 | -0.099 |
| Fe3 | — | — | 6.397 | 0.617 | 0.844 | -0.142 |
| Fe4 | — | — | 6.369 | 0.661 | 0.810 | -0.160 |

根据电荷密度差分图可以明显看出原子间的成键和电荷得失情况, 差分电荷密度定义为在重叠区掺杂体系中原子的电荷密度与相应自由原子的电荷密度之差. 掺杂体系中, 扭折中心原子面 A' 的差分电荷密度示于图 3(a), 为了比较, 纯扭折中, 中心原子面 A' 的差分电荷密度也示于图 3(b). 由图 3(a) 可以看出, 掺入 P 后, 电荷发生了重新分布, P 得到电子, 近邻 Fe2, Fe3 失去电子, 这与 Mulliken 集居数分析的结果是一致的. 与图 3(b) 比较发现: Fe3 和 Fe5 原子在纯扭折体系和掺杂扭折体系中电荷分布类似, 并都有电荷聚集, 而基体原子 Fe2—Fe5 和 Fe2—Fe6 之间的电荷分布发生了改变, 比纯扭折体系中对对应原子间的电荷有所减少, 掺杂后, Fe3 和 Fe5 原子仍有较强的相互作用, 而 Fe2—Fe5 和 Fe2—Fe6 原子间的相互作用减弱. 杂质原子 P 与 Fe2 和 Fe8 原子间有大量电荷聚集, 这说明 P 与近邻基体原子间有较强的相互作用, 从而阻止扭折的迁移和位错的运动. 这些结果与原子间相互作用能

的结果是一致的.

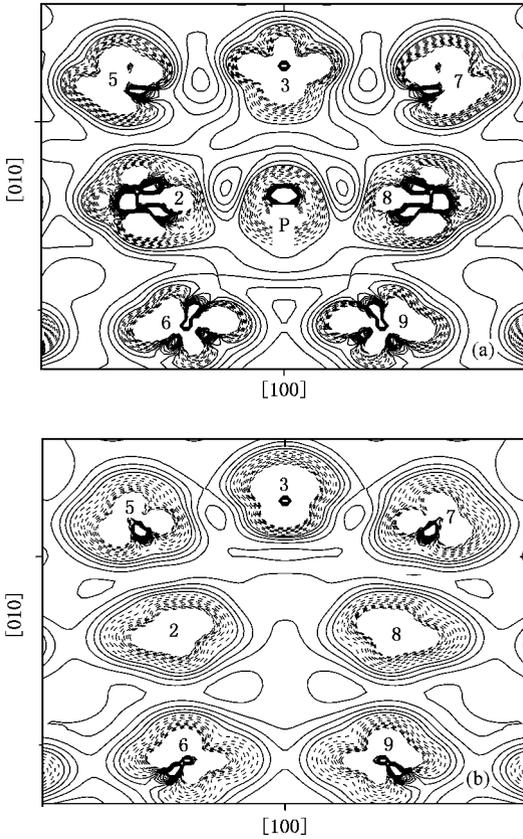


图3 掺杂扭折和纯扭折体系中,扭折中心原子面 A' 上的差分电荷密度 (a) 掺 P 扭折;(b) 纯扭折(等值线间隔为 $0.0005e \text{ a.u.}^{-3}$,实线表示电荷密度增加,虚线表示电荷密度减少,图中所标数字与图1中一致)

3.3. 态密度

为了进一步理解杂质原子对扭折上原子间成键的影响,利用 Lorentz 展宽方法得到了杂质原子和其近邻 Fe 原子的局域态密度(LDOS),示于图4.

考虑到杂质原子周围的局域对称性,仅画出了不等价的近邻 Fe 原子的 LDOS.从图4可以看出,掺 P 后,P 近邻的基体原子的 LDOS 在 Fermi 附近明显减少,减少的电子朝能量更深的成键区转移,使非键区的电子数减少,从而使体系更加稳定.此外,从图4还可以看出,杂质 P 的 3s 轨道以一个孤立的峰分布在低能态,与近邻 Fe 原子的相互作用很弱,而 3p 轨道与近邻 Fe 原子的 3d 4s 4p 轨道在 $-7.5\text{eV} - 4.5\text{eV}$ 范围内有重叠,这表明 P 的 3p 轨道与近邻 Fe1, Fe2, Fe3, Fe4 原子的 3d 4s 4p 轨道有较强的杂化.从态密度也反映了杂质 P 与基体原子间的成键

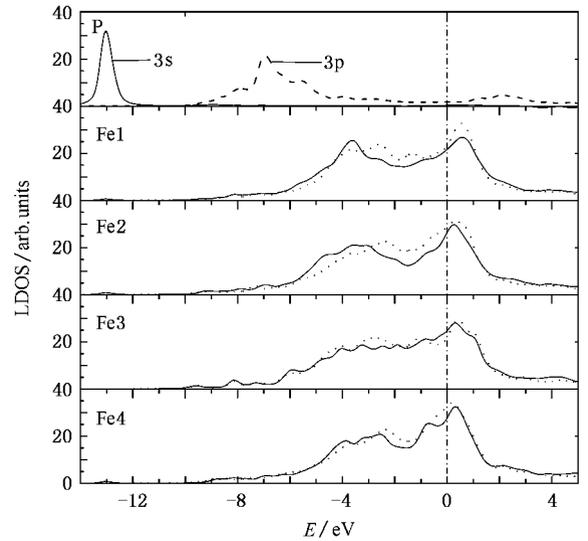


图4 掺杂扭折中杂质和一些基体原子的局域态密度(实线和虚线分别表示掺杂和未掺杂扭折体系中 Fe 原子轨道的态密度分布.对于杂质 P,实线和虚线分别表示 s 和 p 轨道的态密度分布.费米面已移到零,原子标号对应于图1)

主要是 d, p 轨道起作用,使得它们之间的成键有较强的方向性,从而影响材料的韧性,这与上述 Mulliken 集居数的结果是一致的.

4. 结 论

使用基于密度泛函理论的第一性原理自洽离散变分方法和 DMol 方法,研究了轻杂质元素 P 对 bcc Fe 中 $[100][010]$ 刃型位错上扭折的能量和电子结构的影响,计算得到负的杂质偏聚能表明 P 有朝扭折偏聚的趋势.原子间相互作用能、电荷密度及态密度等参量的计算结果表明:P 进入扭折后,P 与近邻基体原子间的相互作用加强,不利于扭折迁移,阻止位错的运动,有可能提高材料强度,P 也引起体系中原子的电荷重新分布,Fe 原子失去电子,主要由 4s 轨道提供,其中 4p 轨道也失去了少量电子,P 得到电子,并将得到的电子主要分配在 3p 轨道上,Fe 原子的 3d 轨道也从 4s4p 轨道上得到电子.这表明杂质 P 的 3p 轨道与基体原子的 3d4s4p 轨道有较强的杂化,P 和基体原子的 s 轨道上电荷均减少,而 P 原子的 p 轨道和 Fe 原子 d 轨道上的电荷增加,即杂质原子与基体原子间的成键主要是 d, p 轨道起作用,使得它们之间的成键有较强的方向性,从而可能降低材料的韧性.

- [1] Alexander H 1986 *Dislocation in Solids* (North-Holland : Amsterdam) p115 - 118
- [2] Yan J A , Wang C Y , Duan W H , Wang S Y 2004 *Phys. Rev. B* **59** 214110
- [3] Feng Y Q , Wang C Y 2000 *Alloys and Compounds* **312** 219
- [4] Gornostyrev Yu N , Katsnelson M I , Stroev A Y , Trefilov A V 2005 *Phys. Rev. B* **71** 094105
- [5] Wen M , Fukuyama S , Yokogawa K 2003 *Acta Mater.* **51** 1767
- [6] Chen L Q , Qiu Z C , Wang C Y , Yu T 2007 *J. Alloys and Compounds* **428** 49
- [7] Niu Y , Zhao D L , Wang C Y 2001 *Acta Metall. Sin.* **37** 239 (in Chinese) [牛 原、赵栋梁、王崇愚 2001 金属学报 **37** 239]
- [8] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [9] Delley B 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 7245
- [10] Ellis D E , Painter G S 1970 *Phys. Rev. B* **2** 2887
- [11] Delley B , Ellis D E , Freeman A 1983 *J. Phys. Rev. B* **27** 2132
- [12] Chen Z Z , Wang C Y 2006 *Chinese Phys.* **15** 0604
- [13] Xu L , Tang C Q , Dai L , Tang D H , Ma X G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1048 (in Chinese) [徐 凌、唐超群、戴 磊、唐代海、马新国 2007 物理学报 **56** 1048]
- [14] Hirth J P , Lothe J 1968 *Theory of Dislocations* (New York : McGraw-Hill)
- [15] Chen L Q , Wang C Y , Yu T 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5980 (in Chinese) [陈丽群、王崇愚、于 涛 2006 物理学报 **55** 5980]
- [16] Chen L Q , Wang C Y , Yu T 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 023715
- [17] Barth U Von , Hedin L 1972 *J. Phys. C : Solid State Phys.* **5** 1615
- [18] Wang C Y , Zhao D L 1994 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **318** 571
- [19] Wang F H , Wang C Y 1998 *Phys. Rev. B* **57** 289

Effect of impurity P on electronic structure of kink in the edge dislocation of α -iron^{*}

Chen Li-Qun^{1†} Yu Tao²⁾ Wang Chong-Yu^{2B)} Qiu Zheng-Chen¹⁾

1 \checkmark College of Sciences , Central South University of Forestry & Technology , Changsha 410004 , China)

2 \checkmark Institute of Functional Materials , Central Iron and Steel Research Institute , Beijing 100081 , China)

3 \checkmark Department of Physics , Tsinghua University , Beijing 100084 , China)

(Received 13 April 2007 ; revised manuscript received 14 May 2007)

Abstract

Using the first-principles self-consistent discrete variational method based on density functional theory , we have investigated the effect of impurity P on the electronic structure of the kink on the [100 \checkmark 010) edge dislocations in bcc iron. Furthermore , we have calculated the segregation energy , the interatomic energy , the local density of states and the charge density. Our results show that the P atom procures electrons from its neighboring Fe atoms when trace P is introduced into interstitial sites in the kink. It is found that the interactions between impurity P atom and neighboring Fe atoms are strengthened due to the strong hybridizations between P-p with Fe-3d4s4p states. The migration of kink and dislocation motion are impeded by P , which may be beneficial to increase the strength of material. Meanwhile , the bonding between the impurity P and the host Fe atoms are mainly ascribed to contribution of p and d states , which leads to the bonding between them to have strong orientation. This is not beneficial to the toughness of materials.

Keywords : electronic structure , edge dislocation , kink , impurity element

PACC : 7115M , 6170L , 6170E

^{*} Project supported the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2006CB605102) , and Science Foundation of Central South University of Forestry & Technology (Grant No. 06y016).

[†] Corresponding author. E-mail : clqun123@sohu.com