

# 稀土La在 $\alpha$ -Fe中占位倾向及对晶界影响的第一性原理研究\*

王海燕<sup>1)2)†</sup> 高雪云<sup>3)</sup> 任慧平<sup>1)2)</sup> 张红伟<sup>1)</sup> 谭会杰<sup>1)</sup>

1) (内蒙古科技大学材料与冶金学院, 包头 014010)

2) (内蒙古白云鄂博矿多金属资源综合利用重点实验室, 包头 014010)

3) (中冶东方工程技术有限公司长材事业部, 包头 014010)

(2014年1月16日收到; 2014年3月30日收到修改稿)

本文采用重合位置点阵理论构建了 $\alpha$ -Fe的 $\Sigma 3[110](112)$ 对称倾转晶界模型, 通过基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法研究了稀土La元素在 $\alpha$ -Fe中的占位倾向. 结果表明, La在 $\alpha$ -Fe晶界的杂质形成能最低, 因而La原子倾向于占据晶界区; 掺杂La前后的 $\alpha$ -Fe晶界电子结构计算结果显示, La占位于 $\alpha$ -Fe晶界会使体系中的电荷发生重新分配, 将提供更多电子用于晶界区成键, 使得Fe原子得到更多的电子, 这将导致掺杂区原子间结合有离子化趋势, 从而使La与晶界区相邻Fe原子之间的相互作用加强, 也使晶界原子与晶界两侧Fe原子的键合加强, 从能量角度解释了材料宏观力学性能变化的原因; 计算同时发现, La加入后, 也使晶界上的原子成键区态密度左移, 降低了体系的总能量, 使晶界结构更为稳定.

**关键词:** La,  $\alpha$ -Fe, 晶界, 第一性原理

**PACS:** 81.05.Bx, 81.40.-z

**DOI:** 10.7498/aps.63.148101

## 1 引言

钢中固溶度极低的稀土, 含量有微小变化, 就可以导致钢的组织性能有明显变化, 这早已为人所熟知<sup>[1-3]</sup>. 然而, 由于稀土理化性质的特殊性, 极易受到钢中氧与其他杂质元素的干扰, 导致在实际研究中, 稀土在钢中存在状态的精确表征、分布稳定性的控制以及稀土对材料的组织结构影响规律等相关研究较为困难. 因此, 在很长时间内, 稀土在钢中的存在形式和作用机理仍存在较多争议, 研究钢中稀土微合金化一直是物理冶金研究的难题.

我国稀土矿中, 镧系的稀土族元素里, 在普通钢里有效的仅为La与Ce, 利用好高丰度的La与Ce元素, 是关系到稀土资源利用的关键课题. 关于

稀土元素La, Ce在钢铁与有色金属中的作用机理, 已有较多的实验和理论方面的探索, 大多是在对微合金元素的溶解、析出以及相关回复、再结晶、相变的影响, 从电子结构层次讨论稀土元素在Fe基合金中作用规律的研究还鲜有报道. 采用基于第一性原理赝势方法及密度泛函理论计算, 考虑热力学能量变化, 从取代的势能计算推测掺杂原子的取代位置, 可能是探索稀土存在形式与作用机理的一种有效方法<sup>[4,5]</sup>.

本文基于密度泛函理论(DFT), 结合平面波赝势方法, 基于超纯化设计的思想, 在单一体系下, 从电子结构层次来研究钢中基本元素Fe与稀土La的交互作用. 采用DFT讨论稀土La元素在 $\alpha$ -Fe中的占位倾向, 并探究其在优先占位方式下的作用机理, 进而分析稀土La对Fe基材料宏观力学性能的影响, 丰富稀土原子在钢中存在状态与作用机理的

\* 国家自然科学基金(批准号: 51101083)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: windflower126@163.com

理论体系.

## 2 计算方法与结构模型

本文采用基于DFT结合平面波赝势方法的CASTEP软件进行计算<sup>[6]</sup>. 计算中采用广义梯度近似(GGA), 通过修改的Perdew-Burke-Ernzerhof函数进行交换相关势修正, 自洽求解Kohn-Sham方程, 原子采用超软赝势, 最大截止能为350 eV, 计算收敛精度为 $2 \times 10^{-6}$  eV/atom. *K* 网格采用 $5 \times 5 \times 1$ , 采用基于Pulay的密度混合方案进行结构优化.

利用重位点阵模型CSL (coincidence site lattice) 理论<sup>[7-9]</sup> 构建初始BCC Fe的 $\Sigma 3[110] (112)$  对称倾转晶界模型, 以 $[110]$ 晶向为旋转轴, 将两部分晶体旋转 $109.47^\circ$  拼接而成, 如图1所示. 在已报道的利用第一性原理对晶界进行模拟计算的工作中<sup>[10,11]</sup>, 采用相似的方法可以得出合理的结论, 证明该方法可靠的.

该晶界模型沿 $[110]$ 方向堆垛顺序为... ABABAB ..., 选取3层原子; 沿 $[112]$ 方向堆垛顺序为... ABCABCABC ..., 选取11层原子; 沿 $[11\bar{1}]$ 方向堆垛顺序为... ABCABCABC ..., 选取12层原子, 共选取68个原子. 对于表面模型, 则选取与晶界 $\Sigma 3[110] (112)$ 相应的 $(112)$ 平面, 即去掉晶界模型的上半部分, 获得BCC Fe  $(112)$ 表面模型. 首先对各晶界和表面模型进行结构优化, 在此基础上, 进行相关数据的计算.

## 3 计算结果与讨论

在图1所建立的晶界模型中, 用La原子分别替换Fe0 (晶界区)、Fe1 (晶内区), 以及表面模型中Fe0处的Fe原子, 进行结构优化. 利用(1)式计算La原子在 $\alpha$ -Fe晶内、晶界和表面的杂质形成能<sup>[12]</sup>:

$$\Delta E = E_b(T + IMP) - E_b(T), \quad (1)$$

其中,  $E_b(T + IMP)$ 为含La原子体系的结合能,  $E_b(T)$ 为不含La原子体系的结合能.

La原子在 $\alpha$ -Fe晶内、晶界和表面的杂质形成能计算结果见表1. 由表1可以看出, 从表面到晶内再到晶界, La原子在 $\alpha$ -Fe中的杂质形成能逐渐减小, 与表面和晶内占位相比, La在晶界占位时体系的能量最低, 也即La原子在 $\alpha$ -Fe的晶界存在可

使结构更为稳定, 因此, La原子趋向于偏聚在 $\alpha$ -Fe晶界区.

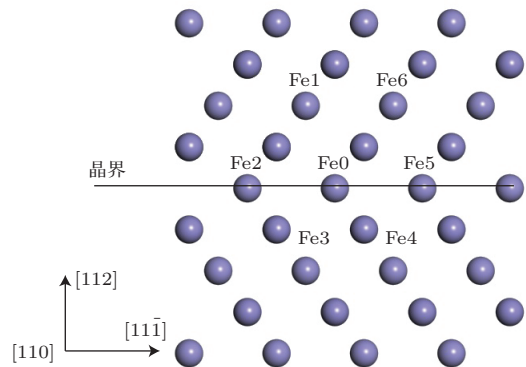


图1  $\alpha$ -Fe的 $\Sigma 3[110] (112)$ 晶界模型

表1 La原子在 $\alpha$ -Fe中表面、晶内、晶界区的杂质形成能

元素	$\Delta E_{Sur}$	$\Delta E_{Bulk}$	$\Delta E_{GB}$
La	-3.605	-9.203	-9.766/eV

表2为掺杂La原子前后, La所在 $(110)$ 面上近邻各原子的Mulliken布居分布, 从中可以看出参与成键各原子间电荷的转移. 表2显示, La原子在晶界替换Fe原子后, 为体系贡献了7.87 e电子. 与此同时, 其周围的Fe原子由之前的失去少量电子变为得到较多电子. 值得注意的是, 与已报道的一般合金掺杂在BCC Fe晶界与Fe原子成键的电子组态相比<sup>[12]</sup>, 由于稀土La原子的加入, Fe原子的s和p轨道上保有了更多的电子.

从La和Fe原子的电子组态出发可以对上述现象进行分析. Fe的外层电子组态为 $4s^2 3d^6$ , 为3d壳层未充满, 而La的外层电子组态为 $5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ , 为5d壳层未充满. 为使系统稳定, d壳层应达到半充满或全充满状态, 因此, La原子的外层电子跳跃到Fe原子外层, 使后者外层趋于充满状态. 由于Fe原子3d轨道电子增加, 对s和p轨道的屏蔽作用加强, 使得Fe原子外层s和p轨道对系统成键的贡献有所减少<sup>[13,14]</sup>.

为了进一步研究La加入对 $\alpha$ -Fe晶界的作用机理, 计算了掺杂La原子前后 $\alpha$ -Fe晶界的电子结构<sup>[15]</sup>, 以分析差分电荷密度和电子态密度变化规律.

图2给出了 $\alpha$ -Fe晶界掺杂La原子前后晶界Fe0(La)原子所在 $(110)$ 面的差分电荷密度分布, 以分析La在晶界掺杂对跨晶界两侧Fe原子的作用. 图中深色区域表示电子缺失, 浅色区域表示电子富集.

表2  $\alpha$ -Fe 晶界掺杂 La 原子前后的 Mulliken 布居分布 (e)

原子	轨道	$N_0$	$N$
Fe(La)	4s(6s)	0.56	0.10
	4p(5p)	0.66	0.11
	3d(5d)	6.70	2.92
	电荷	0.09	7.87
Fe1	4s	0.56	0.84
	4p	0.65	0.79
	3d	6.69	6.77
	电荷	0.10	-0.41
Fe2	4s	0.56	0.77
	4p	0.66	0.84
	3d	6.70	6.74
	电荷	0.08	-0.35
Fe3	4s	0.56	0.84
	4p	0.65	0.79
	3d	6.68	6.77
	电荷	0.12	-0.40
Fe4	4s	0.56	0.69
	4p	0.65	0.79
	3d	6.69	6.72
	电荷	0.10	-0.19
Fe5	4s	0.56	0.77
	4p	0.65	0.86
	3d	6.70	6.74
	电荷	0.09	-0.36
Fe6	4s	0.56	0.69
	4p	0.64	0.79
	3d	6.68	6.71
	电荷	0.11	-0.19

由图 2(a) 和 (b) 可以看出, 掺杂 La 前后, 体系中的电荷发生了重新分配, 原子之间的相互作用变化较大. 与纯  $\alpha$ -Fe 晶界相比, 掺杂 La 原子后, Fe1—Fe6 周围的电子密度均有所增加, 而 La 原子周围在沿晶界方向很大范围内的电子密度明显减少<sup>[16]</sup>. 这表明, 由于 La 的加入, 晶界掺杂区域呈现由金属键结合向离子键结合变化的趋势, 这也解释了 La 在  $\alpha$ -Fe 晶界偏聚能较小的原因. 进一步分

析不同区域的电荷密度分布可以发现, 位于晶界的 La 和 Fe2, Fe5 之间的电子云方向性明显增强. 与掺杂 La 之前相比, Fe2 与晶界两侧的 Fe7 和 Fe8 之间存在很强的电子云重叠区, 其电子共有化有所增强. 此外, Fe5 与晶界两侧的 Fe4, Fe6 原子之间的作用也有所增加, 且方向明显. 这表明 La 原子加入后, 与晶界上相邻原子间的键合增强, 也使晶界原子与晶界两侧的 Fe 原子发生了较强的相互作用, 对偏聚区的 Fe 原子产生了束缚, 从而起到强化晶界的效果<sup>[17]</sup>.

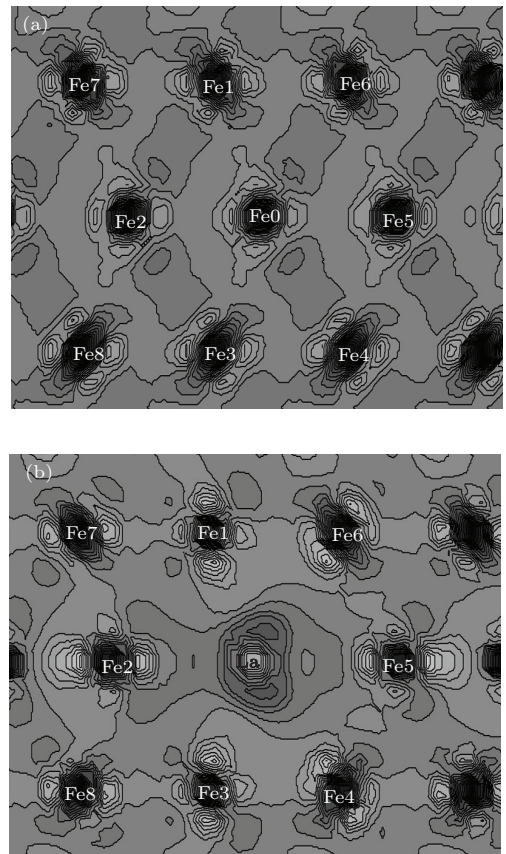


图2  $\alpha$ -Fe  $\Sigma 3[110]$  (112) 晶界 (110) 面差分电荷密度分布 (a) 游离; (b) 掺杂

从图 3(a) 可以看出, 掺杂 La 原子前, 围绕置换原子 Fe0, Fe1, Fe3, Fe4 和 Fe6 的电子态密度基本相同, 而位于晶界上的 Fe2 和 Fe5 的电子态密度则和 Fe0 基本相同. 图 3(b) 表明, 在 -16—-17 eV 范围内, Fe 原子的 4p 和 4s 轨道出现微小的峰值, 与 La 的 5p 轨道发生了相互作用<sup>[18,19]</sup>; 在 0—-7.5 eV 范围内, Fe 原子的 4s 和 4p 轨道与 La 的 5p 和 6s 轨道也发生了相互作用. 对于晶界处的 Fe2 和 Fe5 原子而言, 在费米能级左侧 0—-1 eV 范围内, 其 3d 轨道出现的峰值与晶界处 La 原子的

6s轨道发生了作用。

此外,对于图3(b)所示掺杂晶界的Fe2和Fe5的3d轨道态密度而言,其费米能级左侧的峰在

成键区所占比例增加,这表明这两个原子对体系成键态能量的贡献也随之增加,降低了体系的总能量。

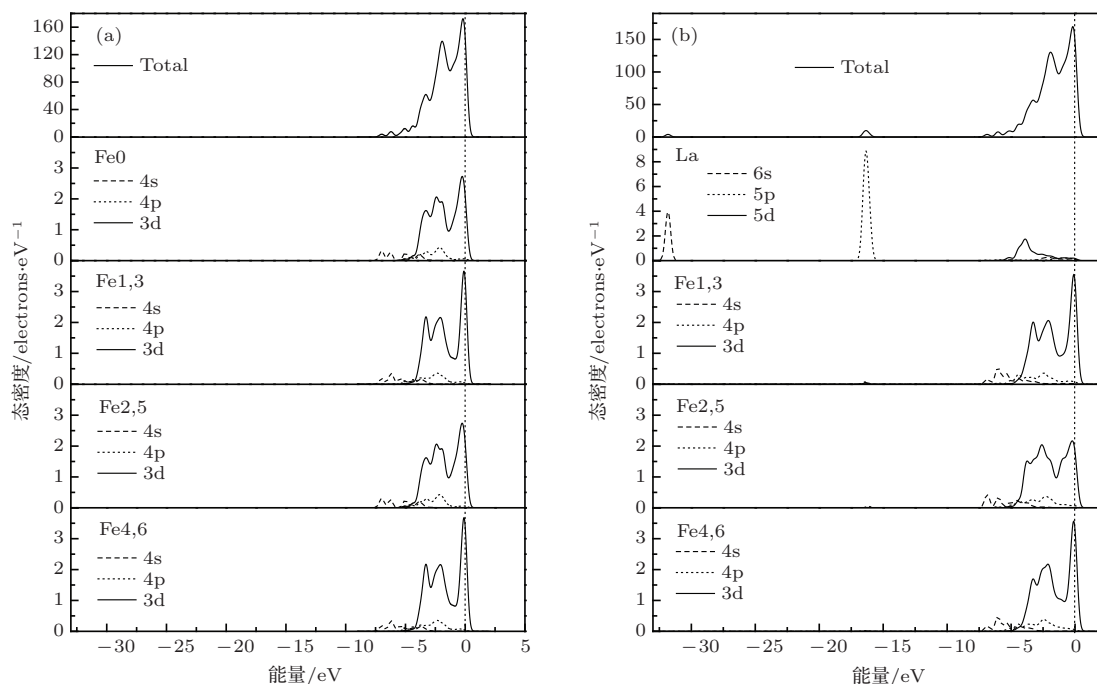


图3  $\alpha$ -Fe  $\Sigma 3[110]$  (112) 晶界电子态密度 (a) 游离; (b) 掺杂

## 4 结 论

采用密度泛函理论的平面波超软赝势方法,计算了La在晶体内、晶界和自由表面的杂质形成能,结果表明,在 $\alpha$ -Fe中La倾向于偏聚于晶界区。La掺杂前后 $\alpha$ -Fe晶界电子结构的计算结果显示:La在 $\alpha$ -Fe晶界区的存在可提供更多电子用于成键,Fe原子得到更多的电子,使得La与晶界区相邻Fe原子之间的相互作用向离子键结合变化,也使晶界原子及晶界两侧的Fe原子的键合加强,这将会引起材料宏观力学性能的变化;同时,局域态密度的计算结果表明,La加入后,与体系内Fe原子外层轨道之间发生了较为强烈的相互作用,同时使晶界Fe原子3d轨道在成键区的态密度所占比例增加,降低了体系的总能量,使晶界结构更为稳定。

## 参考文献

[1] Ji J W 2001 *Rare Earth* **22** 7 (in Chinese) [戴景文 2001 稀土 **22** 7]  
 [2] Warren M, Garrison J, James L M 2005 *Mater. Sci. Eng. A* **55** 299

[3] Wang L M, Lin Q, Yue L J 2008 *J. Alloys. Compd.* **451** 534  
 [4] Garcés J, Gonzalez R, Vajda P 2009 *Phys. Rev. B* **79** 054113  
 [5] Seletskaja T, Osetsky Y, Stoller R E 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134103  
 [6] Segall M D, Philip Lindan J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens. Matter.* **14** 2717  
 [7] Zhou H B, Jin S, Zhang Y, Lu G H 2011 *Prog. Nat. Sci.: Mater.* **21** 240  
 [8] He X F, Terentyev D, Yang W 2011 *At. Energy Sci. Tech.* **45** 902 (in Chinese) [贺新福, D. Terentyev, 杨文 2011 原子能科学技术 **45** 902]  
 [9] Liu G L, Li R D 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3482 (in Chinese) [刘贵立, 李荣德 2004 物理学报 **53** 3482]  
 [10] Zhang Y, Lü G H, Deng S H, Wang T M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2901 (in Chinese) [张颖, 吕广宏, 邓胜华, 王天民 2006 物理学报 **55** 2901]  
 [11] Masatake Y, Motoyuki S, Hideo K 2005 *Science* **307** 393  
 [12] Shang J X, Zhao D L, Wang C Y 2003 *Sci. China E* **33** 19 (in Chinese) [尚家香, 赵栋梁, 王崇愚 2003 中国科学E辑 **33** 19]  
 [13] Chen S Y, Liu C S 1998 *J. At. Mol. Phys.* **15** 347 (in Chinese) [陈岁元, 刘常升 1998 原子与分子物理学报 **15** 347]  
 [14] Wan W J, Yao R H, Geng K W 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 067103 (in Chinese) [万文坚, 姚若河, 耿魁伟 2011 物理学报 **60** 067103]



- [15] Meng Z H, Li J B, Guo Y Q, Wang Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 107101 (in Chinese) [孟振华, 李俊斌, 郭永权, 王义 2012 物理学报 **61** 107101]
- [16] Mao P L, Yu B, Liu Z, Wang F, Ju Y 2013 *J. Mag. Alloy* **1** 256
- [17] Becquart C S, Domain C 2011 *Metall. Mater. Trans. A* **42** 852
- [18] Niu L, Wang X Z, Zhu J Q, Gao W 2013 *Chin. Phys. B* **22** 017101
- [19] Gou H Y, Gao F M, Zhang J W, Li Z P 2011 *Chin. Phys. B* **20** 016201

## First-principles characterization of lanthanum occupying tendency in $\alpha$ -Fe and effect on grain boundaries\*

Wang Hai-Yan<sup>1)2)†</sup> Gao Xue-Yun<sup>3)</sup> Ren Hui-Ping<sup>1)2)</sup> Zhang Hong-Wei<sup>1)</sup> Tan Hui-Jie<sup>1)</sup>

1) (School of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

2) (Key Laboratory of Integrated Exploitation of Bayan Obo Multi-Metal Resources, Baotou 014010, China)

3) (Beris Engineering and Research Corporation, Baotou 014010, China)

( Received 16 January 2014; revised manuscript received 30 March 2014 )

### Abstract

The  $\alpha$ -Fe  $\Sigma 3[110]$  (112) symmetrical tilt grain boundary model is established by the coincidence site lattice theory. First-principles plane wave ultrasoft pseudopotential method based on the density functional theory is used to calculate the La occupying tendency in  $\alpha$ -Fe. The results show that La elements tend to be located at grain boundary in the  $\alpha$ -Fe since the impurity formation energy keeps lowest. On this basis, the electronic structure of La doped in  $\alpha$ -Fe grain boundary is also calculated. The results indicate that the charges in the system are redistributed to provide more electrons for the grain boundary bonding when the La occupies  $\alpha$ -Fe grain boundary. Meanwhile, Fe atoms obtain more electrons, and the La doped region combination has the ion-tendency toward strengthening the interaction between La atom and Fe atoms in the adjacent boundary region, and the Fe atom bonds in the grain boundaries and on both sides of the grain boundary also strengthen, which is the reason why the mechanical properties change from the energy point of view. Moreover, La addition also makes the atomic density of states on the grain boundary move to the left, reduce the total energy of the system, and make the grain boundary more stable.

**Keywords:** La,  $\alpha$ -Fe, grain boundaries, first-principles

**PACS:** 81.05.Bx, 81.40.-z

**DOI:** 10.7498/aps.63.148101

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51101083).

† Corresponding author. E-mail: [windflower126@163.com](mailto:windflower126@163.com)