

第一性原理研究 Zn 偏析对 Cu Σ 5 晶界的影响

孟凡顺 李久会 赵星

First-principles study on the effects of Zn-segregation in Cu Σ 5 grain boundary

Meng Fan-Shun Li Jiu-Hui Zhao Xing

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica 63, 237102 (2014) DOI: 10.7498/aps.63.237102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.237102>

当期内容 View Table of Contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/volumn/home.shtml>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Ge 掺杂对 InI 导电性能影响的第一性原理研究](#)

王永贞, 徐朝鹏, 张文秀, 张欣, 王倩, 张磊
2014, 63(23): 237101. 全文: [PDF](#) (361KB)

[金属 Fe 与间隙 H 原子相互作用的密度泛函研究](#)

张凤春, 李春福, 文平, 罗强, 冉曾令
2014, 63(22): 227101. 全文: [PDF](#) (4191KB)

[应力对硅烯上锂吸附的影响](#)

李细莲, 刘刚, 杜桃园, 赵晶, 吴木生, 欧阳楚英, 徐波
2014, 63(21): 217101. 全文: [PDF](#) (736KB)

[Ti 掺杂 W₁₈O₄₉ 纳米线的电子结构与 NO₂ 敏感性能的第一性原理研究](#)

秦玉香, 刘梅, 化得燕
2014, 63(20): 207101. 全文: [PDF](#) (3021KB)

[Cr, Mo, Ni 在 \$\alpha\$ -Fe\(C\) 中占位、键合性质及合金化效应的第一性原理研究](#)

文平, 李春福, 赵毅, 张凤春, 童丽华
2014, 63(19): 197101. 全文: [PDF](#) (1512KB)

第一性原理研究 Zn 偏析对 Cu Σ 5 晶界的影响*

孟凡顺 李久会 赵星†

(辽宁工业大学理学院, 锦州 121001)

(2014年6月24日收到; 2014年8月4日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了 Zn 偏析 Cu 晶界的原子构型和电子结构, 分析了 Zn 偏析对 Cu 晶界力学性能的影响. 结果表明, Zn 以替换方式偏析到晶界处, Zn—Cu 与 Cu—Cu 的成键方式类似, 均为含有共价成分的金属键. Zn 偏析导致少量电荷集聚于 Zn 与近邻 Cu 之间, 有限地增强了晶界的结合. 拉伸过程中 Zn 的 d 轨道定域性增强, Zn 与近邻 Cu 间的电荷密度下降, 削弱了 Zn—Cu 键, 导致晶界断裂发生在 Zn—Cu 间.

关键词: 第一性原理, Cu 晶界, Zn 偏析, 拉伸测试

PACS: 71.15.Mb, 61.72.Mm, 62.20.mm, 68.35.Dv

DOI: 10.7498/aps.63.237102

1 引言

杂质的偏析会引起晶界结合的变化, 对金属材料的力学性能造成较大影响^[1]. 纯金属, 特别是强度较低的纯金属的力学性能可以通过加入一定量的其他元素得到改进. Cu 在工业上被大量应用于导电、导热领域, 但由于其较低的强度而很少被用作结构材料. 加入一定量的 Zn 或 Al 可以大幅提升 Cu 的强度及延展性, 进而扩大 Cu 的应用范围. Zn 以固溶体形式存在于 Cu-Zn 合金中, 其含量可变范围较大.

Flanagan 和 Smoluchowski^[2] 研究了不同温度下 Zn 沿 Cu 晶界的扩散行为, 表明 Cu 晶粒与 Zn 薄膜取向的夹角影响 Zn 的扩散速率, 扩散活化能也依赖于该角度. Achter 等^[3] 利用电子探针测微仪测量了 823 K 下 Zn 蒸汽沿 Cu 晶界及在 Cu 晶体中的扩散系数. Abbati 等^[4] 通过紫外光电子能谱获得了 295 K 下 Cu-Zn 体系的扩散系数. Zikry 和 Georgy^[5,6] 在 473 K 下对纯铜及含 28 wt% Zn 的 Cu-Zn 合金进行了蠕变实验, 结果表明, Zn 在 Cu 晶界处偏析形成的第二相颗粒能有效阻塞晶体中位错的滑移, 降低稳态蠕变的速率, 并研究了温度

和 Zn 沿 Cu 晶界的重新分布及扩散对上述阻塞现象的影响. 上述研究表明存在 Zn 在 Cu 晶体中扩散的现象, 也存在 Zn 向 Cu 晶界处偏析的现象, 且 Zn 在 Cu 晶体中的扩散速率明显小于其沿 Cu 晶界扩散的速率.

基于密度泛函理论的第一性原理方法为从电子层次揭示杂质偏析的机理提供了强有力的工具. Rice-Wang 热力学模型^[7] 为预测杂质对晶界结合的强化作用与弱化作用提供了简洁的理论依据. 近年来, 有大量利用第一性原理方法研究杂质向晶界偏析的论文发表^[1,8-29], 但有关 Zn 在 Cu 晶界中偏析的机理及对晶界的影响尚未见报道. 本文利用第一性原理方法计算了 Zn 偏析 Cu 晶界的原子构型和电子结构, 分析了 Zn 偏析对 Cu 晶界力学性能的影响及其原因.

2 计算方法

晶界结构模型是基于位置重合点阵 (coincident site lattice, CSL) 的层晶模型, 如图 1 所示. 其中, x, y, z 轴分别沿着 [001], [130], [310] 方向, 晶界模型尺寸为 $3.6345 \text{ \AA} \times 5.7465 \text{ \AA} \times 14.6413 \text{ \AA}$. 该模型由有一个共用面的两个 13 层晶粒组成, 各层

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB606403) 和辽宁省教育厅基金 (批准号: L2010179) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zhao-heng-xing@126.com

原子分别使用1—13及-2—-13标记,用0标记晶界平面上的间隙位.两个晶粒[310]方向的夹角为36.9°, CSL的位置重合密度为1/5,所加真空层厚度为12 Å.结构优化过程亦考虑因Zn偏析引起的晶界尺寸变化,变化量将基于纯净Cu晶界的尺寸.

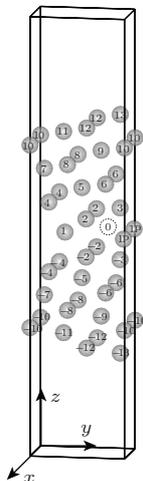


图1 CuΣ5 (310) [001] 晶界超晶胞模型

本文的第一性原理拉伸计算采用基于密度泛函理论结合缀加投影平面波方法的VASP软件包[30,31],交换关联势采用广义梯度近似框架下的Perdew-Burke-Ernzerhof泛函[32]处理,平面波截断能为320 eV,采用7×4×1的Monkhorst-Pack型K点网格,结构弛豫采用共轭梯度法,能量收敛标准为10⁻⁵ eV,力收敛标准为每个原子的剩余力小于0.02 eV·Å⁻¹.

计算过程中固定两侧各4层原子的相对位置,使其保持面心立方(FCC)晶体结构.第一性原理拉伸方法与文献[14]相同:以很小的幅度移动固定原子层,完全弛豫其他原子,并忽略泊松效应以节省计算量.该方法模型尺寸在拉伸方向上不易过大.有关计算的细节及下面与清洁Cu晶界比较的数据可参考文献[22].

3 结果与讨论

3.1 偏析位置与偏析能

Zn与Cu的原子半径十分接近(Cu 1.28 Å; Zn 1.37 Å),Zn应更倾向于以替换方式偏析且不易偏析到晶界中心的间隙位置.对Zn可替换占据的位置,不但考虑了晶界平面上的位置1和1p,也考虑了其近邻的位置2和3.

为确定Zn偏析到晶界处的最佳位置,计算了Zn可能偏析占据的所有位置的总能量,期间伴随着晶界模型尺寸较原CSL模型在晶界平面法向上的变化.能量最低结构所对应的即为Zn偏析的最佳位置与Zn偏析晶界平衡结构的尺寸.图2给出了Zn偏析到不同位置的总能量与晶界尺寸的关系.比较明显的是,Zn偏析到位置0时能量较偏析到其他位置的能量高很多,且晶界尺寸膨胀了约0.6 Å.这表明晶界的空隙不足以容纳一个Zn原子.Zn偏析到位置1,1p,2,3时的体系总能量比较接近,晶界尺寸均膨胀0.1 Å左右,与两原子半径的差别接近.当Zn偏析到位置1时体系能量最低.可见Zn将首先偏析到位置1.

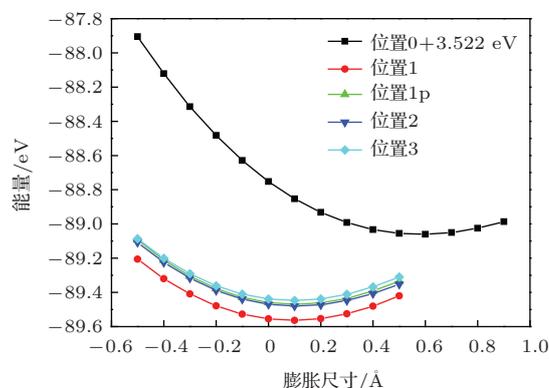


图2 (网刊彩色) Zn偏析到Cu晶界后超晶胞能量随[310]方向尺寸的变化(铜FCC晶体中1个原子的平均结合能为3.522 eV)

研究杂质对晶界的影响,首先要确定是否存在使杂质原子向晶界处偏析的驱动力.偏析能 E_{seg} 是杂质在晶界位置与在块体位置结合能的差值,其大小可以定性描述杂质向晶界偏析驱动力的大小,由下式计算:

$$E_{\text{seg}}(\text{Zn}) = (E_{\text{GB}}^{\text{Zn}} - E_{\text{GB}}) - (E_{\text{bulk}}^{\text{Zn}} - E_{\text{bulk}}), \quad (1)$$

其中, $E_{\text{GB}}^{\text{Zn}}$ 与 $E_{\text{bulk}}^{\text{Zn}}$ 分别表示一个Zn占据晶界位置和块体位置的体系总能量; E_{GB} 与 E_{bulk} 分别表示清洁Cu晶界和块体的体系总能量.此处用来计算 E_{bulk} 及 $E_{\text{bulk}}^{\text{Zn}}$ 的体系为包含27层原子的具有FCC结构的层晶模型,与晶界模型尺寸接近.所有Zn可能偏析位置相应的偏析能如表1所列.Zn偏析到位置1的偏析能为-0.181 eV,表明Zn具有较为明显的驱动力偏析到晶界处,位置1p及其附近的位置2和3的偏析能均为负值,表明当Zn浓度比较高时,位置1p,2,3都可能充当偏析位.Zn偏析到位置0的偏析能为+0.372 eV,表明存在明显的阻力阻碍Zn偏析到此处.

表1 Zn 偏析到晶界不同位置的偏析能、脆化势、晶界结合影响、断裂能、理论拉伸强度及临界应变

位置	偏析能/eV·atom ⁻¹	脆化势/eV·atom ⁻¹	强化/弱化	断裂能/J·m ⁻²	理论拉伸强度/GPa	临界应变/%
0	0.372	0.305	弱化	-0.65	5.47	13.8
1	-0.181	-0.198	强化	3.02	9.69	16.9
1p	-0.087	-0.291	强化	2.64	9.07	12.2
2	-0.097	0.411	弱化	2.13	7.98	12.2
3	-0.065	0.945	弱化	2.16	8.11	12.2

利用计算得到的Zn的偏析能,应用McLean公式^[33]及Zn在块体中的浓度可估算出某温度下Zn在晶界处的浓度:

$$\frac{C_{GB}}{1 - C_{GB}} = C_{bulk} \exp\left(\frac{-E_{seg}}{RT}\right), \quad (2)$$

其中, C_{GB} 与 C_{bulk} 表示Zn在晶界和块体中的浓度, T 表示绝对温度, R 表示理想气体常数. (2)式中的偏析能 E_{seg} 采用位置1, 1p, 2, 3等4个位置所对应的偏析能平均值以考虑偏析原子间的相互作用^[34]. 在 $C_{bulk} = 28 \text{ wt\%}$ 的Cu-Zn合金中, 温度为473 K时, $C_{GB} = 80\%$, 意味着Cu晶界平面内的位置几乎都被偏析到此处的Zn所占据, 这与实验所观察到的现象一致^[5]. 该结果表明, 晶界处Zn的浓度远高于块体中Zn的浓度, 可见晶界位置是Zn在Cu晶体中扩散的优先位置.

3.2 脆化势

脆化势 (embrittlement potential) 的概念来源于由Rice和Wang^[7]发展的热力学模型, 它用来描述由塑性开裂钝化 (plastic crack blunting) 与脆性边界断裂 (brittle boundary separation) 间竞争产生的晶粒脆化机理. 脆化势的正负可定性预测偏析杂质对晶界结合的影响.

杂质与表面和晶界化学作用的强弱可以由其相应束缚能表示, 计算方法如下:

$$\Delta E_{GB} = E_{GB}^{Zn} - E_{GB} - E_{Zn}, \quad (3)$$

$$\Delta E_{FS} = E_{FS}^{Zn} - E_{FS} - E_{Zn}, \quad (4)$$

其中, E_{FS} 和 E_{FS}^{Zn} 分别表示清洁Cu表面和有Zn吸附在Cu表面上体系的总能量. E_{FS}^{Zn} , E_{FS} 是在拉伸结束后包含Zn部分的基础上进行的计算. 依据(3)式计算 ΔE_{GB} 时, 须按体系Cu的原子数目对 E_{GB} 进行修正. 根据Rice-Wang模型, 脆化势的定义式为

$$\Delta E = \Delta E_{GB} - \Delta E_{FS}$$

$$= (E_{GB}^{Zn} - E_{GB}) - (E_{FS}^{Zn} - E_{FS}). \quad (5)$$

Zn偏析到晶界不同位置的脆化势在表1中列出. Zn偏析到位置1与1p的脆化势分别为-0.198与-0.291 eV·atom⁻¹, 负值表示Zn的偏析对晶界结合起到强化作用; Zn偏析到其他位置的脆化势均为正值, 表明Zn的偏析对晶界结合起到弱化作用. 由此可见, 同种杂质元素偏析到同一晶界的不同位置对晶界结合产生的影响是不同的. 因此不能利用脆化势来笼统预测偏析杂质对晶界结合的影响. 这在利用Rice-Wang模型预测杂质偏析对晶界结合影响时是需要格外注意的.

3.3 Griffith断裂能和理论拉伸强度

晶界结合的强度可通过Griffith断裂能与理论拉伸强度来定量描述. 图3(a)给出了Zn偏析到晶界位置1的第一性原理拉伸应变-能量曲线. 由图3(a)可知, 随着应变增大, 体系能量随之增大, 当应变达到18.3%时, 体系能量达到极大值, 而后急剧下降到应变为19.7%所对应的局域极小值, 在应变为19.7%—26.5%, 能量随应变近似呈一次线性变化, 而应变大于34.6%后能量趋于恒定. 图中应变为18.3%附近出现尖峰的原因及性质将在以后的工作中进行深入讨论.

Griffith断裂能可由单位面积上的平衡晶界体系的总能量 E_{GB} 与断裂后所形成的两个自由表面能量 E_{FS} 的差值获得. 其定义式为 $W_{sep} = (E_{GB} - E_{FS1} - E_{FS2})/S$. 若晶界断裂后的两部分距离较远, 作用较弱, 则可由下式计算:

$$W_{sep} = \frac{E_{GB-sep} - E_{GB}}{S}, \quad (6)$$

其中, E_{GB-sep} 为拉伸计算最终结构所对应的体系能量, S 为晶界模型的横截面积. 由此可得Zn偏析到晶界处位置1的Griffith断裂能为 $3.02 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, 大于清洁Cu晶界所对应的 $2.24 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, 表明Cu晶界的结合因Zn的偏析而得到加强.

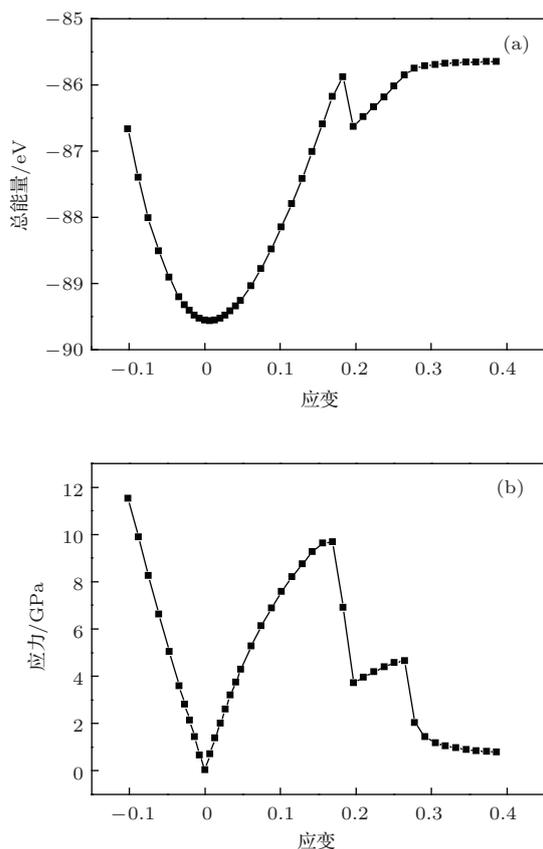


图3 (a) Zn 偏析 Cu 晶界应变-能量关系; (b) Zn 偏析 Cu 晶界应变-应力关系

图3(b)给出了Zn偏析到位置1的第一性原理拉伸应变-应力曲线。由图3(b)可知,该变化规律与能量-应变变化规律相似。当应变为16.9%时,应力达到极大值9.69 GPa,之后随着应变增大,应力急剧下降,在应变为19.7%时应变到达一局域极小值3.71 GPa,应变为19.7%—26.5%,应力随应变均匀变化,而应变大于26.5%后应力随应变增大而迅速下降,在应变为34.6%时趋于恒定。故该体系的理论拉伸强度为9.69 GPa,临界应变为17.0%,略高于清洁Cu晶界的9.45 GPa,13%。可见其延展性得到有效改善,但理论拉伸强度却提高有限。在压缩应变小于10%的过程中,应变与应力按胡克定律变化,该形变应为弹性形变。

从应变-应力曲线看出,当应变在19.7%—26.5%之间时,出现了应力的平台区,这是因为在应变为19.7%时,在晶界位置出现了Zn与4个Cu形成的Zn位于交点的“X”形键合,此结构维持了该应变区间的应力表现,直到应变为27.8%时一个Cu—Zn键的断裂对应了应力的迅速下降,标志着晶界断裂为两部分。该现象亦出现在Zn偏析到位置1p的拉伸过程,原因与此相同,Zn偏析到其他位置的拉伸过程则未出现此现象。

Zn偏析到其他位置的Griffith断裂能、理论拉伸强度及临界应变均在表1中列出,Zn偏析对晶界结合影响的趋势与Rice-Wang热力学模型的预测基本一致。断裂后的原子构型如图4(h)—(j)所示。Zn在断口表面的位置因偏析位置的不同而不同,这导致了Zn在断口表面束缚能的不同,进而影响了前述脆化势的计算。

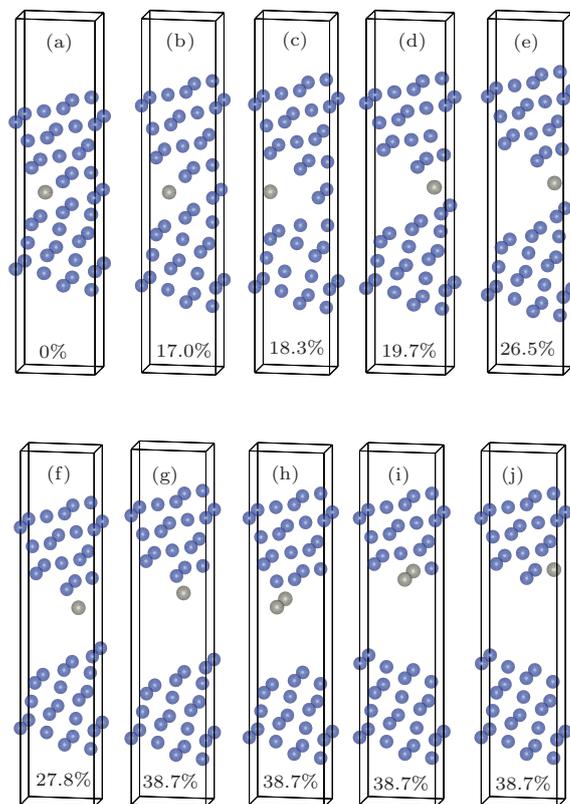


图4 (网刊彩色) (a)—(g)表示Zn偏析Cu晶界拉伸过程中不同应变的原子构型; (h), (i), (j)分别表示Zn偏析到位置1p, 位置2及位置3的拉伸断裂后的原子构型图; 蓝色小球代表Cu原子, 灰色小球代表Zn原子

3.4 电荷密度和态密度

电荷密度在分析原子间成键性质中具有重要作用,化学键的增强与减弱都可以由电荷的集聚或耗散来直接显示^[8]。图5给出了纯净Cu晶界、Zn位于Cu晶界位置1、Zn位于Cu晶体中的平衡结构及Zn偏析晶界拉伸应变为17%的电荷密度。比较图5(a)与(b),Zn替代Cu(1)后,两系统的电荷密度并未发生显著变化。位置1(Cu/Zn)与近邻Cu间的电荷密度为0.2 e·a.u.⁻³左右,与Cu—Cu键相近。为排除因晶界处的特殊原子结构造成的电荷密度的差异性较小,本文将Zn替换了纯Cu晶体中的一个Cu,如图5(c)所示。仔细比较Zn与其周围Cu间的电荷密度,与Cu—Cu相比,确实存在电荷密

度的变化,但这个变化是微不足道的.因此仅从电荷密度方面是不易得出 Zn 偏析对 Cu 晶界性质影响原因的.故又依据下式计算了 Zn 偏析晶界的差分电荷密度 $\Delta\rho$,

$$\Delta\rho = \rho_{\text{GB-Zn}} - \rho_{\text{GB-Cu}}, \quad (7)$$

其中, $\rho_{\text{GB-Zn}}$ 为 Zn 偏析晶界的电荷密度, $\rho_{\text{GB-Cu}}$ 为 Zn 被 Cu 替换后的晶界电荷密度.图 6 给出了不同视角下的差分电荷密度.

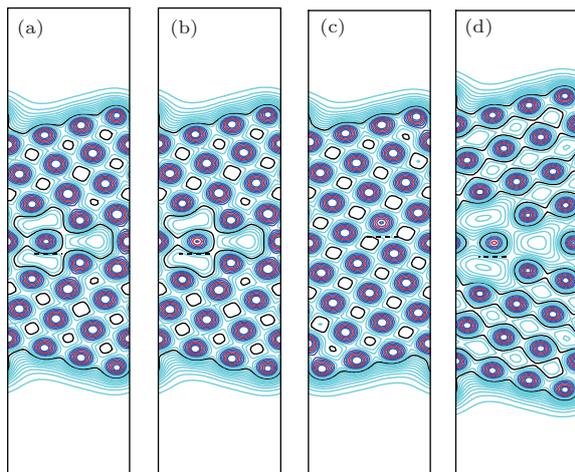


图 5 (网刊彩色) (a) 纯净 Cu 晶界平衡结构 (004) 面的电荷密度; (b) Zn 偏析 Cu 晶界平衡结构 (004) 面的电荷密度; (c) ZnCu 块体平衡结构 (004) 面的电荷密度; (d) Zn 偏析 Cu 晶界、拉伸应变变为 17% 时体系 (004) 面的电荷密度; 虚线位置对应的分别是 Cu, Zn, Zn, Zn 在 (004) 面的投影, 等高线间隔为 $0.02 \text{ e}\cdot\text{a}\cdot\text{u}^{-3}$

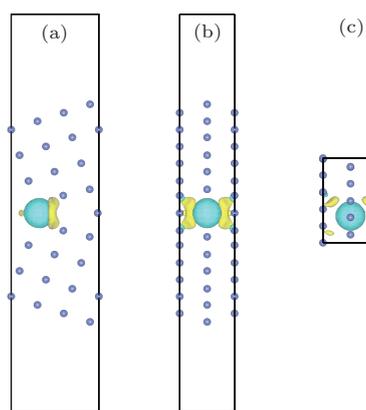


图 6 (网刊彩色) 不同视角下, Zn 偏析 Cu 晶界平衡结构的体系差分电荷密度, 黄色表示电荷集聚, 蓝绿色表示电子耗散 (等势面为 $0.001 \text{ e}\cdot\text{a}\cdot\text{u}^{-3}$) (a) 从 [001] 方向观察; (b) 从 [130] 方向观察; (c) 从 [310] 方向观察

从图 6 可以看出, 电荷的耗散主要集中在 Zn 的 4s 轨道, 这与 Zn 和 Cu 的电负性相对应 (Zn:1.65; Cu:1.90). 但是, Zn 的 d 轨道能量较低, 定域性很强, 即使二者的电负性差别较大, 也

只是有很少量的 Zn 的 s, p 轨道电子向 Cu 转移, 存在于 Cu—Zn 间. 与 Zn 近邻的 Cu 的 d 轨道也有极少量电荷的耗散, 但相对于布居数接近 10 的 d 轨道, 该部分电子的失去几乎是可以忽略的. Zn 和 Cu 之间电荷的集聚具有明显的方向性, 主要存在于 Zn(1)—Cu(2), Zn(1)—Cu(-2) 及 Zn(1)—Cu(1p) 间, 该电子的集聚表明 Zn—Cu 键强于其近邻的 Cu—Cu 键. 这正好解释了 Zn 偏析到位置 1 使得晶界结合得到了加强. 需要特别指出的是, 图 6 中积聚电子的等势面为 $0.001 \text{ e}\cdot\text{a}\cdot\text{u}^{-3}$, 是 Cu—Zn 或 Cu—Cu 间电荷密度的 0.5% 左右, 可见这种加强作用是非常有限的, 这与理论拉伸强度的变化程度基本相符. 另外, Zn(1)—Cu(2) 键长 (2.689 \AA) 大于 Zn(1)—Cu(1p) 键长 (2.626 \AA), 由图 5 (b) 可知, 前者的成键电荷密度低于后者, 故在拉伸过程中前者先于后者断裂 (见图 4 (b), (c)).

如图 4 (a)—(g) 所示, 从 Zn 偏析晶界断裂过程的原子构型图可见, 较强的 Zn—Cu 键先于较弱的 Cu—Cu 键断裂. 这在其他有杂质偏析晶界的第一性原理拉伸计算中是很少出现的. 在 SiC 晶界 [35] 中, 较弱的 Si—C 键先于较强的 C—C 键断裂; 在 S 偏析 Al 晶界 [36] 中, 较弱的 Al—S 键先于较强的 Al—Al 键断裂. 本文从 Cu 及 Zn 与其近邻原子成键特征入手, 以寻找产生这种异常现象的原因. 图 7 (a), (b), (c) 分别给出了晶界平衡结构及应变变为 17% 的 Cu(8) 及 Zn(1), Cu(1p), Cu(2), Cu(3) 的局域态密度图.

比较图 7 (a) 与 (b) 可看出, Cu(8) 与晶界平面附近的 Cu(1p), Cu(2), Cu(3) 各轨道的状态数分布相似, 表明它们的成键方式相近. 在晶界平衡结构中, Cu 与近邻原子的成键包含了两部分: 以 d 轨道为主的金属键及含有少量 s 轨道的以 pd 杂化轨道为主的共价键, 由于 d 轨道拥有更多的布居数, 因此金属键在该体系中占据主导地位. Zn 的 s, p 轨道的峰值和带宽均与 Cu 相似. 与 Cu 相比, Zn 的 d 轨道电子定域性很强, 峰值位于 -7.1 eV 处, 仅有部分 d 轨道电子参与到了与周围 Cu 的金属键中. Zn 的 s, p 杂化轨道参与了 Zn—Cu 共价键, 其强度略强于 Cu—Cu 间的共价键. 在晶界平衡结构中, Cu 与 Zn 的电子分布差别相对较小, 故从电荷密度图上不易区分.

比较图 7 (b) 与 (c) 可知, 拉伸应变变为 17.0% 时, 体系能量整体上移, Cu 的 d 轨道带宽变窄, 与其近邻原子的成键特征变化较小, 能量高于 -1.25 eV 电子构成的共价键则转变为类金属键, s, p 轨道的电

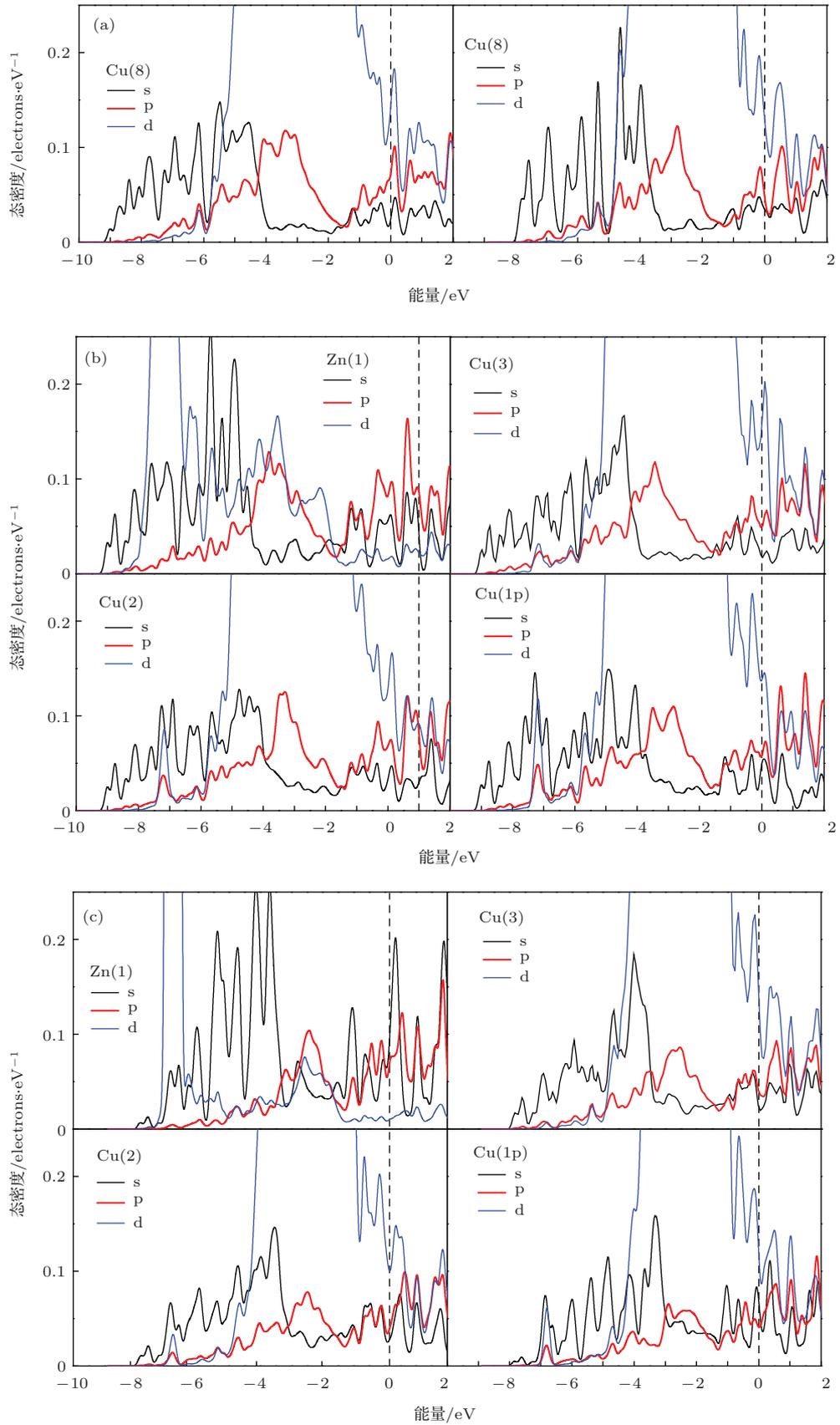


图7 (网刊彩色) (a) Zn 偏析 Cu 晶界位置 8 在平衡结构(左)和拉伸应变为 17%(右)的局域态密度; (b), (c) 分别表示 Zn 偏析 Cu 晶界中 Zn(1), Cu(3), Cu(2), Cu(1p) 在晶界平衡结构及拉伸应变为 17% 的局域态密度

子布居数明显减小. 而 Zn 却发生了较大变化, d 轨道定域性更加严重, 峰值几乎未随体系能量整体升高而变化, 位于 -6.8 eV 处, 不参与任何价键作用. 在 -5 eV 到 -1.25 eV 区间的 d 轨道电子显著降低, 致使 Zn—Cu 间的电荷密度明显低于近邻 Cu—Cu 间的电荷密度 (如图 4(d) 所示), 金属键作用被大幅削弱, 这直接导致晶界断裂发生在 Zn—Cu 间. Zn 与近邻 Cu 间的共价键部分亦变为类金属键, 由 Zn 的 s, p 轨道参与构成, 强度有限.

在 P 偏析 Fe Σ 3 晶界的第一性原理拉伸中^[17], 由于 Fe—P 间的类共价键降低了其电子流动性, 导致 Fe—P 键较 Fe—Fe 键容易断裂. 此处 Zn 的 d 轨道的定域性较强, 同样降低了电子流动性, 使得 Zn—Cu 键较 Cu—Cu 键容易断裂, 二者机理相似.

4 结 论

本文应用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了 Zn 偏析对 Cu 晶界力学性能的影响. Zn 以含有共价成分的金属键与近邻原子作用, Zn 的偏析有限提高了 Cu 晶界的结合强度. Zn 的 d 轨道定域性较强, 导致 Zn—Cu 间的金属键强度在晶界拉伸过程中被大幅削弱, 故晶界断裂从 Zn—Cu 键开始.

参考文献

- [1] Liu L H, Zhang Y, Lü G H, Deng S H, Wang T M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4428 (in Chinese) [刘利花, 张颖, 吕广宏, 邓胜华, 王天民 2006 物理学报 **55** 4428]
- [2] Flanagan R, Smoluchowski R 1952 *J. Appl. Phys.* **23** 785
- [3] Achter M R, Birks L S, Brooks E J 1959 *J. Appl. Phys.* **30** 1825
- [4] Abbati I, Braicovich L, Jona P 1978 *Phys. Rev. B* **18** 6615
- [5] Zikry M B, Georgy K H 1989 *Phys. Stat. Sol. (a)* **112** K91
- [6] Zikry M B, Georgy K H 1992 *Acta Phys. Hung.* **72** 7
- [7] Rice J R, Wang J S 1989 *Mater. Sci. Eng. A* **107** 23
- [8] Zhang S J, Kontsevoi O Y, Freeman A J, Olson G B 2011 *Acta Mater.* **59** 6155
- [9] Zhang S J, Kontsevoi O Y, Freeman A J, Olson G B 2010 *Phys. Rev. B* **82** 224107
- [10] Zhang S J, Kontsevoi O Y, Freeman A J, Olson G B 2011 *Phys. Rev. B* **84** 134104
- [11] Zhang S J, Kontsevoi O Y, Freeman A J, Olson G B 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 231904
- [12] Yamaguchi M, Shiga M, Kaburaki H 2005 *Science* **307** 393
- [13] Geng W T, Wang J S, Olson G B 2005 *Science* **309** 1677c
- [14] Tian Z X, Yan J X, Xiao W, Geng W T 2009 *Phys. Rev. B* **79** 144114
- [15] Geng W T, Freeman A J, Olson G B 2006 *Mater. Trans.* **47** 2113
- [16] Yuasa M, Mabuchi M 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 505705
- [17] Yuasa M, Mabuchi M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 094108
- [18] Yuasa M, Nishihara D, Mabuchi M, Chino Y 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 085701
- [19] Lü G H, Zhang L 2012 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **55** 2305
- [20] Zhou H B, Jin S, Zhang Y, Lü G H 2011 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **54** 2164
- [21] Zhang L, Shu X L, Jin S, Zhang Y, Lü G H 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 375401
- [22] Meng F S, Zhao X, Li J H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 117102 (in Chinese) [孟凡顺, 赵星, 李久会 2013 物理学报 **62** 117102]
- [23] Li J H, Zhao X, Wang D S, Meng F S 2013 *Acta Metal. Sin. Eng. Lett.* **26** 675
- [24] Yuasa M, Mabuchi M 2013 *Philos. Mag.* **93** 635
- [25] Lejček P, Šob M 2014 *J. Mater. Sci.* **49** 2477
- [26] Zhang Y, Lü G H, Kohyama M, Wang T M 2009 *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **17** 015003
- [27] 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]
- [28] Li C X, Dang S H, Wang L P, Zhang C L, Han P D 2014 *Chin. Phys. B* **23** 037102
- [29] Zhou H B, Jin S, Zhang Y, Shu X L, Niu L L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 056104
- [30] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [31] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [32] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [33] McLean D 1957 *Grain Boundaries in Metals* (London: Oxford University Press)
- [34] Yamaguchi M, Nishiyama Y, Kaburaki H 2007 *Phys. Rev. B* **76** 035418
- [35] Kohyama M 1999 *Philos. Mag. Lett.* **79** 659
- [36] Zhang Y, Lü G H, Deng S H, Wang T M, Xu H, Kohyama M, Yamamoto R 2007 *Phys. Rev. B* **75** 174101

First-principles study on the effects of Zn-segregation in Cu Σ 5 grain boundary^{*}

Meng Fan-Shun Li Jiu-Hui Zhao Xing[†]

(School of Science, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

(Received 24 June 2014; revised manuscript received 4 August 2014)

Abstract

The atomic and electronic structures of a Cu grain boundary with segregated Zn have been calculated by the first-principles method based on density functional theory and the effect of Zn segregation on Cu grain boundary is also analyzed. Results show that Zn is segregated to the Cu grain boundary in the way of substitution. Both Cu and Zn have the similar bonding characteristic with their neighbors, which are metallic bonds with a little covalentlike component. The Cu grain boundary with segregated Zn has strengthened the cohesion across the boundary slightly as compared with the clean Cu grain boundary because a small amount of charge accumulation is found between Zn and near neighboring Cu atoms due to the segregation of Zn. Grain boundary with segregated Zn would be fractured between Zn and Cu atoms because the d orbit of Zn is much more localized during the tensile test, resultsing in the weakness of Zn—Cu bond.

Keywords: first-principles, Cu grain boundary, Zn segregation, tensile test

PACS: 71.15.Mb, 61.72.Mm, 62.20.mm, 68.35.Dv

DOI: 10.7498/aps.63.237102

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB606403) and the Project of Education Department of Liaoning Province, China (Grant No. L2010179).

[†] Corresponding author. E-mail: zhao-heng-xing@126.com