

# Fe 中刃型位错上扭折及掺杂体系的电子结构\*

陈丽群<sup>1)†</sup> 于 涛<sup>2)</sup> 夏灿芳<sup>1)</sup> 邱正琛<sup>1)</sup>

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)

(2008 年 12 月 27 日收到, 2009 年 1 月 21 日收到修改稿)

利用离散变分方法和 DMol 方法, 研究了体心立方 Fe 中  $1/2[111][\bar{1}10]$  刃型位错上扭折及掺杂 (N, O) 体系的电子结构. 能量(杂质偏聚能及格位能)计算结果表明, 杂质元素 N, O 进入扭折芯区的偏聚趋势, 这与位错扭折引起的晶格畸变有关. 同时, 在杂质元素周围有一些电荷聚集, 导致扭折上电荷的不均匀分布, 杂质原子得到电子, 其周围 Fe 原子失去电子. 由于 N 原子的 2p 轨道与近邻 Fe 原子的 3d4s4p 轨道之间杂化, 使 N 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, 而 O 与最近邻 Fe 原子之间的相互作用较弱. 杂质-扭折复合体的局域效应明显影响体系的电子结构、能量及性能.

关键词: 电子结构, 刃型位错, 扭折, 杂质元素

PACC: 7115M, 6170L, 6170E

## 1. 引 言

溶于 Fe 中的一些轻杂质元素(如 C, N, O, S 等)对钢铁的强度和韧性有重要的影响, 因此受到广泛关注. 轻杂质元素与晶体缺陷的相互作用(如位错、晶界、表面、微裂纹)主要影响钢铁的力学性质. Cottrell 和 Bilby<sup>[1]</sup> 研究发现, 在冷加工过程中由于晶格缺陷的存在使得 C 和 N 在 Fe 中的过饱和溶解大大加速, 他们首先提出在位错芯周围形成了 Cottrell 气团. 许多证据表明杂质原子沿着或靠近位错线的迁移要比通过完整晶体本身快得多. Smith 等<sup>[2,3]</sup> 用场离子显微镜观察了奥氏体 Fe 在淬火和室温退火时 C 原子朝位错线偏聚的过程, 发现约有 90% 的 C 原子朝位错线偏聚.

金属的力学性质被许多极其复杂的机制所控制, 而位错的结构及其运动是一个重要的因素. 位错运动被认为是通过扭折的成核及迁移来实现的<sup>[4]</sup>. 因此扭折在迁移过程中会与偏聚到位错芯的杂质原子发生相互作用, 对扭折动力学及材料性能产生重要的影响. Gornostyrev 等<sup>[4]</sup> 研究了二维 Frenkel-Kontorova 模型中杂质-扭折相互作用,

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<sup>[5]</sup> 用分子动力学方法研究了 H 对体心立方 (bcc) Fe 中螺型位错上扭折形成及运动的影响, 当扭折对在 H 处成核时, H 原子向更强的成键格位平移, 使激活能减少——固溶软化, 而 H 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 H 时, H 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<sup>[6]</sup>, 结果表明 B 原子的 2s2p 轨道与近邻 Fe 原子的 3d4s4p 轨道杂化, 使 B 原子与近邻 Fe 原子之间的相互作用加强, 阻碍扭折的迁移, 起到固溶硬化的作用. 文献 7, 8 曾用分子动力学方法对 bcc Fe 中  $[100]$  和  $1/2[111]$  刃型位错上扭折的形成及迁移进行了原子模拟, 发现  $[100]$  刃型位错上扭折的形成能和迁移能远大于  $1/2[111]$  刃型位错, bcc Fe 中扭折的形成及迁移主要发生在  $1/2[111]$  刃型位错. 本文对 bcc Fe 中  $1/2[111][\bar{1}10]$  刃型位错上扭折及掺杂效应进行了第一性原理研究, 利用基于密度泛函理论的 DMol<sup>[9,10]</sup> 和离散变分方法 (DVM)<sup>[11,12]</sup>

\* 国家自然科学基金(批准号: 10705055)和中南林业科技大学科研基金(批准号: 06Y016)资助的课题.

† E-mail: clqun123@sohu.com

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理参量.

## 2. 方法和模型

在单电子波动方程中,Hamilton 量为

$$H = -\frac{\nabla^2}{2} + V_C + V_{ex}, \quad (1)$$

式中,  $V_C$  为电子与核以及电子与电子之间的 Coulomb 势,  $V_{ex}$  为交换关联势. 分子轨道  $\psi_n(r)$  展开为原子基函数  $\varphi_i(r)$  的线性组合

$$\psi_n(r) = \sum_i C_{ni} \varphi_i(r), \quad (2)$$

式中  $C_{ni}$  为展开系数. DVM 计算中, 电荷密度和 Coulomb 势的计算采用自洽电荷近似, 而交换关联势取 Von Barth-Hedin<sup>[13]</sup>形式. 原子内层轨道采取冻芯近似, Fe, N 和 O 外层轨道分别取 3d4s4p 与 2s2p 和 2s2p 为价轨道. 原子轨道取单格位轨道基, 加漏斗势以引进束缚价轨道. 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  $10^{-5}$ , 则表示结果收敛.

使用分子动力学方法建立了 bcc Fe 中  $1/2[111]$  ( $\bar{1}10$ )刃型位错芯及相应扭折的原子构型<sup>[8,14]</sup>, 图 1 给出了扭折的原子结构. 为了更清楚地了解位错与扭折结构之间的关系, 图 2 示出了位错和扭折上沿位错线方向原子面之间的关系. 为了进行第一性原

理计算, 从分子动力学方法得到的扭折构型中取一团簇模型, 该模型包含有 218 个原子, 沿位错线方向取 9 层, 其堆垛次序是 CDEF'A'B'CDE. 由于扭折结构复杂, 图 1 仅画出了扭折上相邻的三个原子面 F'A'B'.

为了研究杂质对扭折电子结构的影响, 间隙原子被放置在图 1 中用 × 标记的位置, 由于间隙原子的存在会引起周围 Fe 原子格位的局域畸变, 因此利用 Delley<sup>[9,10]</sup>报道的 Dmol 方法对掺杂体系和同样大小的未掺杂扭折(称为纯扭折)体系进行结构优化, 然后利用 DVM 对上述模型进行电子结构计算.

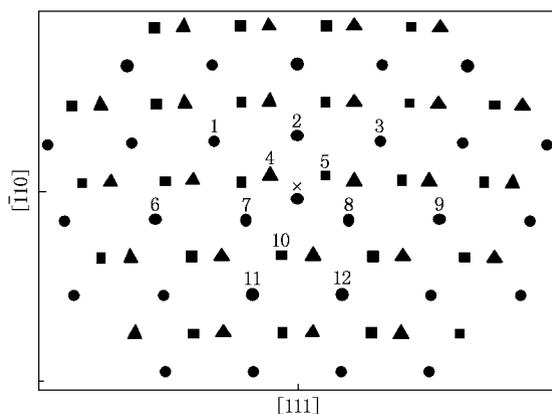


图 1  $1/2[111][\bar{1}10]$ 刃型位错上掺杂扭折模型. 方形、空心圆和实心圆分别表示扭折中三个相邻的 F', A' 和 B' 原子面上的原子. 图中标数字代表 Fe 原子的位置.

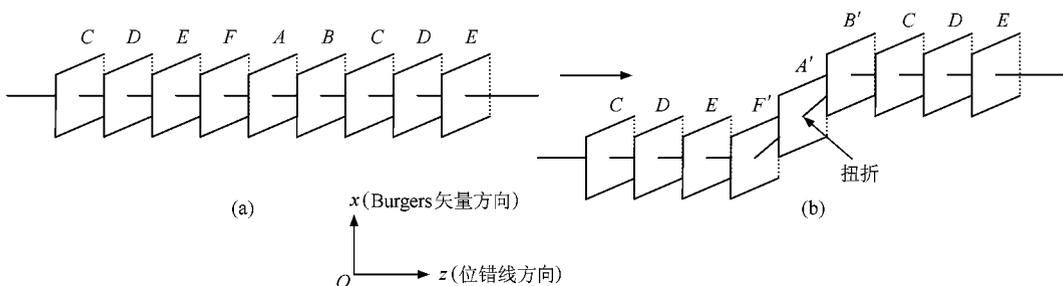


图 2 刃型位错和扭折上对应原子面之间的关系示意图 (a)  $1/2[111][\bar{1}10]$ 刃型位错 (b)  $1/2[111][\bar{1}10]$ 刃型位错上的扭折

## 3. 计算结果及讨论

### 3.1. 能量分析

杂质偏聚能定义为<sup>[15]</sup>:

$$E_{seg} = \frac{E_b^{dop} - E_b^{clean}}{N}, \quad (3)$$

式中,  $N$  为掺杂体系中杂质原子的总数,  $E_b^{dop}$  为掺杂体系的结合能,  $E_b^{clean}$  为未掺杂体系的结合能. 用 DMol 方法计算 N, O 在扭折上的偏聚能分别为  $-7.53$ ,  $-6.76$  eV, 偏聚能为负且绝对值较大, 这说明掺杂后体系更稳定, N 比 O 更易于偏聚在扭折处.

某原子的格位能<sup>[16]</sup>常用来描述体系中其他原子对该原子的影响, 原子格位能的绝对值越大, 说明该格位原子越稳定, 其定义为

$$E_s = \frac{\int_{-\infty}^{E_F} n(E) E dE}{\int_{-\infty}^{E_F} n(E) dE}, \quad (4)$$

式中  $n(E)$  为原子局域态密度,  $E_F$  为体系的费米能. 纯扭折和掺杂扭折中杂质原子和近邻 Fe 原子的格位能列于表 1 中. 从表 1 数据可以看出, 杂质原子的格位能比基体原子低很多, 这反映了扭折缺陷对 N, O 元素的俘获作用. 此外, 除掺 O 体系中 Fe(4) 和 Fe(5) 原子外, 二掺杂体系中其他基体原子的格位能都比纯扭折体系中对应原子的格位能低, 这说明杂质原子有利于体系的稳定, 但 O 的作用比 N 弱.

表 1 掺杂扭折和纯扭折体系中一些原子的格位能  $E_s$  (单位为 eV)

原 子	纯扭折	掺 N 扭折	掺 O 扭折
杂 质		-10.97	-11.67
Fe(2)	-4.58	-4.65	-5.02
Fe(5) & Fe(4)	-4.57	-4.64	-4.53
Fe(7) & Fe(8)	-4.25	-4.50	-4.56
Fe(10)	-4.36	-4.38	-4.43

表 2 纯扭折和掺杂扭折体系中杂质原子及近邻 Fe 原子价轨道 Mulliken 集居数  $N$

原 子	价轨道	纯扭折	掺 N 扭折	掺 O 扭折
杂 质	2s		1.665	1.790
	2p		3.849	4.588
	$\Delta Q$		0.514	0.378
Fe(2)	3d	6.352	6.341	6.371
	4s	0.693	0.716	0.719
	4p	0.950	1.045	0.888
	$\Delta Q$	-0.005	0.102	-0.022
	3d	6.336	6.347	6.361
Fe(4) & Fe(5)	4s	0.709	0.605	0.619
	4p	0.948	0.825	0.833
	$\Delta Q$	-0.007	-0.223	-0.187
	3d	6.338	6.358	6.352
Fe(7) & Fe(8)	4s	0.757	0.601	0.640
	4p	0.942	0.811	0.827
	$\Delta Q$	0.037	-0.230	-0.181

注  $\Delta Q = N - Z_{val}$ , 其中  $Z_{val}$  是每个原子的标准价轨道集居数.

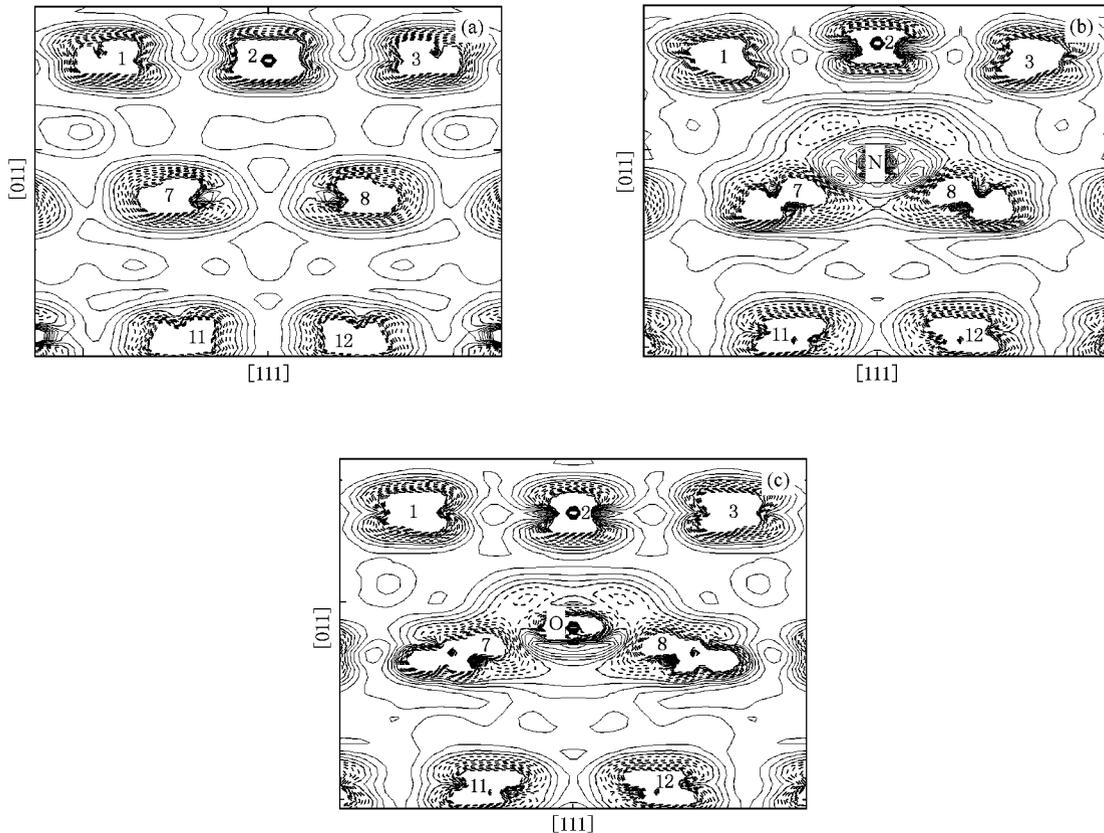


图 3 纯扭折和掺杂扭折体系中, 扭折中心原子面  $A'$  上的差分电荷密度分布. 等值线间隔为  $0.0005 e \cdot a.u.^{-3}$ , 实线表示电荷密度增加, 虚线表示电荷密度减少. 图中所标数字与图 1 一致. (a) 纯扭折 (b) 掺 N 扭折 (c) 掺 O 扭折

### 3.2. 电荷密度

杂质原子与基体原子间的电荷转移对原子间的成键起着重要的作用,表 2 列出了二掺杂体系中杂质原子及其近邻的基体 Fe 原子不同价轨道的 Mulliken 集居数<sup>[17]</sup>.从表 2 可以看出,N,O 原子从近邻 Fe 原子( $Fe(1)$ , $Fe(2)$ , $Fe(3)$ , $Fe(4)$ )分别得到了 0.514 和 0.378 个电子,近邻 Fe 原子失去电子,N 与近邻 Fe 原子之间交换的电荷多于 O 原子,说明 N 原子与近邻 Fe 原子之间的相互作用要强于 O 原子.N 和 O 得到的电荷全部被分配到 2p 轨道,且 N,O 本身的 3s 轨道也转移一部分电荷到 2p 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 N,O 的 2p 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.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,因而可以认为 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材料的韧性增强.由此可见,杂质 N,O 与基体原子 Mulliken 集居数的重新分布可能影响材料的韧性.

差分电荷密度图对原子间的成键及电荷得失情况给出了一个直观的图像,差分电荷密度定义为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.图 3 给出了纯扭折体系和掺杂体系中扭折中心原子面  $A'$  的差分电荷密度分布.从图 3 可以看出,与纯扭折体系相比较,掺杂体系的电荷发生了重新分布,N,O 得到电子,近邻  $Fe(7)$ , $Fe(8)$  失去电子,这与 Mulliken 集居数分析的结果一致.在图 3(b)中,N 和  $Fe(7)$ , $Fe(8)$  原子间聚集了较多的电荷,使 N 与近邻  $Fe(7)$ , $Fe(8)$  原子形成了较强的共价键,同时在  $Fe(2)$ , $Fe(7)$ , $Fe(8)$ ,N 原子间形成了较强的电荷关联区,使得这些原子之间具有强的相互作用,阻碍扭折的迁移.在图 3(c)中,O 得到的电荷不像 N 原子那样分布在其周围,而是具有明显的极化,因此 O 与近邻基体原子间可能形成了较弱的极性键.

### 3.3. 态密度

原子的局域态密度(LDOS)与原子间成键密切

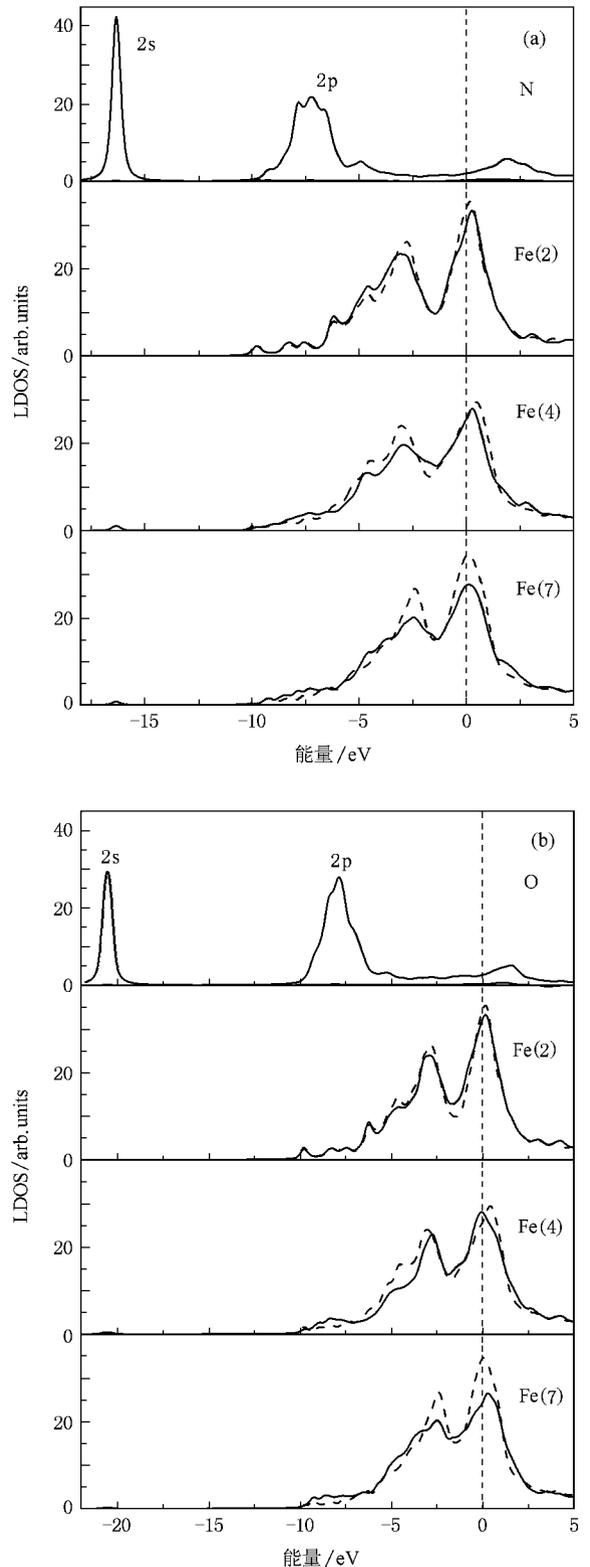


图 4 掺杂扭折中杂质和一些基体原子的 LDOS.实线和虚线分别表示掺杂和未掺杂扭折体系中 Fe 原子轨道的态密度分布;对于杂质,实线和虚线分别表示 s 和 p 轨道的态密度分布. Fermi 面已移至能量零点.(a) N 掺杂 (b) O 掺杂  
相关.为了进一步理解杂质原子对扭折上原子间成

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 LDOS(图 4)。

考虑到杂质原子周围的局域对称性,仅给出了不等价的近邻 Fe 原子的 LDOS。从图 4 可以看出,掺 N、O 后,杂质近邻的基体原子的 LDOS 在 Fermi 面附近明显减少,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,杂质 N、O 的  $2s$  轨道以一个孤立的峰分布在低能区,与近邻 Fe 原子的相互作用很弱,N 的  $2p$  轨道与近邻 Fe 原子的  $3d4s4p$  轨道在  $-10.0 \sim -4.0$  eV 范围内有重叠,O 在  $-10.0 \sim -6.0$  eV 范围内有重叠。这表明杂质原子与基体原子之间的相互作用是通过杂质原子的  $2p$  轨道与近邻 Fe( $2$ ),Fe( $4$ )(Fe( $5$ )),Fe( $7$ )(Fe( $8$ ))原子的  $3d4s4p$  轨道的杂化。态密度也反映了杂质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。

## 4. 结 论

使用基于密度泛函理论的第一性原理自洽

DVM 和 DMol 方法,研究了 bcc Fe 中  $1/2[111][\bar{1}10]$  刃型位错上扭折及掺杂体系的能量和电子结构,计算得到负的绝对值较大的杂质偏聚能和格位能,表明扭折有俘获 N、O 轻杂质元素的趋势。分析纯扭折和掺杂扭折体系中电荷密度及态密度的计算结果发现,N 和 O 元素的加入引起体系中原子电荷的重新分布,在 N 与近邻 Fe 原子之间有电荷聚集,形成了较强的共价键,且在 N 原子及周围 Fe 原子之间存在电荷关联区,这样的成键及电荷分布有利于材料强度的提高。而 O 原子与近邻 Fe 原子之间的成键明显不同于 N 原子,O 与近邻 Fe 原子之间形成的是较弱的极化键。同时,杂质原子近邻的 Fe 原子失去的电子,主要由  $4s$  轨道提供,杂质 N、O 原子得到电子,并将得到的电子主要分配在  $2p$  轨道上,Fe 原子的  $3d$  轨道也从自身的  $4s$ 、 $4p$  轨道上得到电子。这表明杂质 N 和 O 原子的  $2p$  轨道与基体原子的  $3d4s4p$  轨道有较强的杂化,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,可能影响材料的韧性。

- [1] Cottrell A H, Bilby B A 1949 *Proc. Phys. Soc. London A* **62** 49  
 [2] Miller M K, Beaven P A, Smith G D W 1981 *Metal. Trans. A* **12** 1197  
 [3] Chang L, Barnard S J, Smith G D W 1992 *Fundamentals of Aging and Tempering in Bainitic and Martensitic Steel Products* (Warrendale: ISS-AIME) p19  
 [4] Gornostyrev Y 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 Compd.* **428** 49  
 [7] Chen L Q, Wang C Y, Yu T 2007 *Chin. Sci. Bull.* **52** 2291

- [8] Chen L Q, Wang C Y, Yu T 2008 *Chin. Phys. B* **17** 662  
 [9] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508  
 [10] Delley B 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 7245  
 [11] Ellis D E, Painter G S 1970 *Phys. Rev. B* **2** 2887  
 [12] Delley B, Ellis D E, Freeman A 1983 *Phys. Rev. B* **27** 2132  
 [13] Von Barth U, Hedin L 1972 *J. Phys. C* **5** 1615  
 [14] 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]  
 [15] Yan J A, Wang C Y, Duan W H, Wang S Y 2004 *Phys. Rev. B* **59** 214110  
 [16] Wang C Y, Liu S Y, Han L G 1990 *Phys. Rev. B* **41** 1359  
 [17] Mülliken R S 1955 *J. Chem. Phys.* **23** 1833

# Electronic structure and doping effect of kink in edge dislocation of body-centred cubic iron<sup>\*</sup>

Chen Li-Qun<sup>1)†</sup> Yu Tao<sup>2)</sup> Xia Can-Fang<sup>1)</sup> Qiu Zheng-Chen<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> College of Science, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

<sup>2)</sup> Division of Functional Materials, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

( Received 27 December 2008 ; revised manuscript received 21 January 2009 )

## Abstract

The self-consistent discrete variational method and the DMol method, based on the density functional theory, are employed to study the electronic structure and the doping effect (N, O) of the kink in the  $1/2[111]\bar{1}10$  edge dislocation of body-centred cubic Fe. Our calculations of energies (impurity segregation energy and structural energy) show that N and O each have a strong segregation tendency to enter a kink region, which is related to the lattice distortion introduced by the kink. Furthermore, we find that there exist some charge accumulations between impurity and its neighbouring Fe atoms, resulting in unhomogeneous charge distribution in the kink. N and O atoms obtain electrons while the neighbouring Fe atoms lose electrons. It is found that the interactions between impurity N atom and neighbouring Fe atoms are strengthened due to the strong hybridizations between N-p and Fe-3d4s4p states. The migrations of kink and dislocation motion are impeded by N, which may be beneficial to an increase in strength of material. While the interaction between O and its neighbouring Fe atoms is weaker. The localized effect of impurity-kink complex distinctly affects the electronic structure and properties of the system.

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

**PACC** : 7115M, 6170L, 6170E

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10705055 ) and the Scientific Research Foundation of Central South University of Forestry and Technology, China ( Grant No. 06Y016 ).

<sup>†</sup> E-mail : clqun123@sohu.com