

## Fe 中刃型位错扭折处掺 S 的电子结构 \*

陈丽群 邱正琛

(中南林业科技大学理学院, 长沙 410004)

**摘要** 用基于密度泛函理论的自洽离散变分方法研究了 bcc Fe 中 [100](010) 刃型位错扭折处掺 S 的电子结构, 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: S 引入体系后, 电荷发生了重新分布, S 原子得到电子, 其周围 Fe 原子失去电子, 且 S 原子的 3p 轨道与近邻 Fe 原子的 3d4s4p 轨道之间杂化, 使得它们之间的成键有较强的方向性, 可影响材料的韧性; 而近邻 Fe 原子因失去电子使自身之间相互作用比未掺杂时减弱, 有利于扭折的迁移, 可能影响材料的强度.

**关键词** bcc Fe, 电子结构, 刃型位错, 扭折, S 元素

中图分类号 TG111.2, TG142.1 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2007)10-1015-05

## ELECTRONIC STRUCTURE OF DOPING SULFUR KINK ON THE EDGE DISLOCATION IN IRON

CHEN Liqun, QIU Zhengchen

College of Sciences, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004

Correspondent: CHEN Liqun, Tel: (0731)5623191, E-mail: ldclqun@163.com

Manuscript received 2006-12-12, in revised form 2007-05-21

**ABSTRACT** Using the first-principles self-consistent discrete variational method (DVM) based on density functional theory, the effect of impurity S on the electronic structure of the kink on the [100](010) edge dislocations (ED) in bcc iron was investigated. The segregation energy, interatomic energy, local density of states and charge density were calculated. The results show that S atom obtained electrons from its neighboring Fe atoms when a S atom was introduced into interstitial sites in the kink. It was found that there are a strong hybridization between S-3p with Fe-3d4s4p states, which led to the strong orientation bonding between them and may not benefit to toughness of material. The interactions between the Fe atoms are decreased due to Fe atoms loss electrons, which is beneficial to the migration of kink, and may decrease the strength of material.

**KEY WORDS** bcc Fe, electronic structure, edge dislocation, kink, S element

位错是实际材料中普遍存在且重要的一类结构缺陷, 其几何特征及运动行为决定着材料的力学性质、化学行为及光电特性等. 一些研究表明<sup>[1-3]</sup>: 位错芯区有捕获轻杂质(C、N、O、B、P、S等)的作用, 偏聚到位错芯区的杂质原子与位错产生交互作用, 从而影响材料的许多性质.

位错线在滑移面上的弯折形成扭折, 扭折应该且必须被看成位错上的点缺陷, 其形成及迁移与位错运动密切相关. 在高 P-N 势垒的材料中, 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. 杂质与扭折的相互作用与多种因素如杂质类型、温度等密切相关. Gornostyrev 等人<sup>[5]</sup>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<sup>[6]</sup>用分子动力学方法研究了氢对 bcc Fe 中螺型位错上扭折对形成及运动的影响, 他们的研究表明: 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——固溶硬化. 对 bcc Fe 中 [100](010) 刃型位错上扭折与杂质 B<sup>[7]</sup> 及 Ni、Co<sup>[8]</sup> 之间的相互作用进行了第一原理研

\* 中南林业科技大学引进高层次人才项目启动基金资助课题 06y016  
收到初稿日期: 2006-12-12, 收到修改稿日期: 2007-05-21  
作者简介: 陈丽群, 女, 1964 年生, 副教授, 博士

究, 结果表明: B 与近邻 Fe 原子之间的相互作用加强, 阻碍扭折的迁移, 起到固溶硬化的作用, 而 Ni、Co 使扭折运动性增大, 有固溶软化作用.

扭折与杂质之间的相互作用是一个复杂的过程, 文献报道只有少量的原子层次上的模拟研究. 由于扭折高度及宽度只是 Burgers 矢量量级, 应具有量子效应背景, 有必要从电子层次对其进行研究. 本文对 bcc Fe 中 [100] (010) 刃型位错上扭折与杂质 S 的相互作用进行了第一原理研究, 利用基于密度泛函理论的离散变分方法 (DVM)<sup>[9,10]</sup> 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.

### 1 方法和模型

#### 1.1 理论方法

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,  $V_c$  是电子与核及电子与电子间的 Coulomb 势,  $V_{ex}$  是交换关联势. 分子轨道  $\psi_n(r)$  展开为原子基函数  $\phi_i(r)$  的线性组合

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

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 (SCC) 近似, 而交换关联势取 von Barth-Hedin<sup>[11]</sup> 形式. 原子内层轨道采取冻结近似, Fe 和 S 外层轨道分别取 3d4s4p 和 3s3p 为价轨. 原子轨道取单格位轨道基 (SSO), 加漏斗势以引进束缚价轨. 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  $10^{-5}$ , 则表示结果收敛.

#### 1.2 计算模型

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<sup>[12,13]</sup>, 示于图 1. 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图. 扭折计算模型包含有 209 个原子, 沿位错线方向取 7 层, 其堆垛秩序是 ABA'B'A'BA, 由于扭折结构复杂, 图 1a 仅画出了扭折上相邻 3 原子面 A'B'A'.

为了研究杂质对扭折电子结构的影响, 基于下列考虑选择掺杂模型: (1) 体系中应有容纳间隙原子的空隙; (2) 间隙原子的局域几何对称性; (3) 间隙原子周围环境应力场变化情况, 因此间隙原子被放置在图 1b 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, 对掺杂模型进行结构优化是必要的, 因此利用 Delley<sup>[14,15]</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.

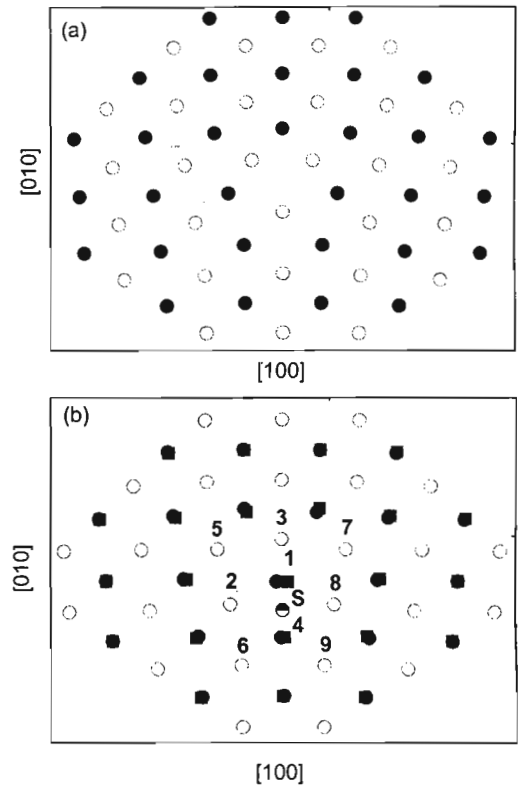


图 1 位错与掺杂扭折模型

Fig.1 Atomic models of the edge dislocation (ED) and the doping kink

- (a) [100](100) ED core, the open and solid circle symbols denote Fe atoms in the planes A and B, respectively
- (b) kink in the [100](010) ED, the solid circle, open circle and square symbols denote Fe atoms in the planes B', A' and B', respectively, which are the middle three layers in ABA'B'A'BA stacking sequence

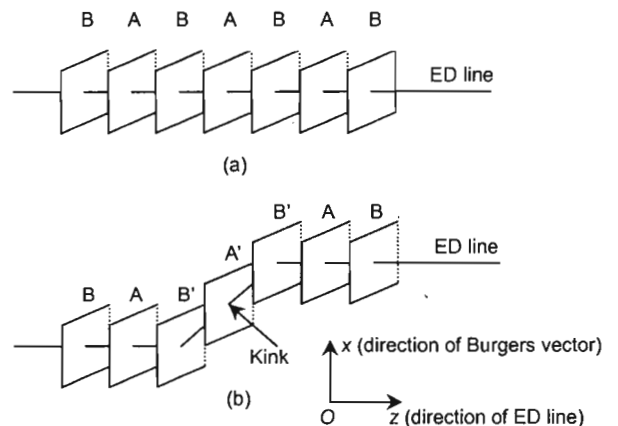


图 2 刃型位错和扭折上对应原子面之间的关系示意图

Fig.2 Schematic representation of the corresponding relation of atomic planes between the ED and the related kink

- (a) [100](010) ED (b) kink in the [100](010) ED

2 计算结果与讨论

2.1 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. 杂质偏聚能可定义为<sup>[1]</sup>

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

其中  $N$  表示掺杂体系中杂质原子的总个数,  $E_b^{\text{dop}}$  是掺杂体系的结合能,  $E_b^{\text{clean}}$  是未掺杂体系的结合能. 用 Dmol 方法计算 S 在扭折上的偏聚能为  $-6.35$  eV, 在位错上的偏聚能为  $-6.51$  eV, 两者数值很接近, 均为负值且绝对值较大, 这说明 S 有朝位错、扭折偏聚的趋势.

原子间相互作用能反映了两原子间相互作用情况, 原子  $l$  和原子  $m$  间的相互作用能定义为<sup>[16,17]</sup>

$$E_{lm} = \sum_n \sum_{\alpha\beta} N_n a_{n\alpha l}^* a_{n\beta m} H_{\alpha\beta m} \quad (4)$$

其中  $N_n$  是分子轨道  $\psi_n$  的电子占居数,  $\alpha$  和  $\beta$  分别为原子  $l$  和原子  $m$  的原子轨道,  $a_{n\alpha l} = \langle \phi_{\alpha l} | \psi_n \rangle$  是分子轨道展开成原子轨道线性组合的展开系数,  $a_{n\alpha l}^*$  是  $a_{n\beta m}$  的共轭矩阵元,  $H_{\alpha\beta m} = \langle \phi_{\alpha l} | \hat{H} | \phi_{\beta m} \rangle$  是与  $l$  原子基函数  $\phi_{\alpha l}$  和  $m$  原子基函数  $\phi_{\beta m}$  相联系的 Hamiltonian 矩阵元. 原子间相互作用能  $E_{lm}$  像通常的键序参量一样对两个原子之间的成键能力提供一个很好的评价,  $E_{lm}$  越负说明这两个原子之间的相互作用越强. 利用公式 (4), 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.

从表 1 可以看到, 在掺杂体系中, 杂质原子 S 与近邻基体原子 (Fe1、Fe2 和 Fe4, 见图 1b) 之间的相互作用较强, 但是, 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 原子对的相互作用几乎

没变; 而跨过滑移面的原子对 Fe2-Fe5 及相邻层原子对 Fe1-Fe2 和 Fe2-Fe4 之间的相互作用远小于纯扭折体系中对对应原子对的相互作用. 而 Fe1-Fe2 原子呈现非成键特性. 可见, 杂质原子 S 的引入, 使 S 原子与它邻近的基体原子之间有较强的相互作用. 但使周围基体原子本身之间的成键减弱, 这有利于扭折的迁移.

2.2 电荷密度

通过对原子轨道 Mulliken 占居数<sup>[18]</sup>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. 对于缺陷体系, 电荷的分布特征及电荷在杂质与其近邻基体原子间的转移对原子的成键状态有很大影响. 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 占居数的增加有利于材料韧性的增强, p、d 轨道 Mulliken 占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. S 掺入体系后会引发电荷重新分布, 表 2 列出了 S 原子及

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  $E_{lm}$

Table 1 The interatomic energies  $E_{lm}$  for selected atomic pairs (see Fig.1b) in the kink system with and without impurity

Atomic pair	Energy $E_{lm}$ (eV)	
	Clean kink	Kink with S
	S-Fe1	-
S-Fe2	-	-2.80
S-Fe4	-	-1.76
Fe2-Fe5	-1.80	-0.94
Fe3-Fe5	-1.92	-1.99
Fe1-Fe2	-1.92	-
Fe2-Fe4	-1.42	-0.08

表 2 纯扭折体系和掺 S 原子扭折体系中杂质原子及近邻 Fe 原子价轨道 Mulliken 占居数  $N$  及电荷变化  $\Delta Q (= N - Z_{\text{val}}, Z_{\text{val}}$  是每个原子的标准价轨道占居数)

Table 2 Mulliken populations  $N$  and charge differences  $\Delta Q$  in every valence orbital of impurity and its neighboring Fe atoms in the clean kink and the impurity-doped systems. Here  $\Delta Q = N - Z_{\text{val}}$  ( $Z_{\text{val}}$  is the standard number of valence electrons per atom)

System	Valence orbital	$N(\Delta Q)$				
		S	Fe1	Fe2	Fe3	Fe4
Clean kink	3d	-	6.328	6.339	6.294	6.331
	4s	-	0.754	0.747	0.785	0.767
	4p	-	0.897	0.935	1.054	0.890
		-	(-0.021)	(0.021)	(0.133)	(-0.012)
Kink with S	3s	1.722	-	-	-	-
	3p	4.471	-	-	-	-
	3d	-	6.365	6.371	6.398	6.378
	4s	-	0.665	0.642	0.630	0.666
	4p	-	0.927	0.907	0.860	0.804
		(0.193)	(-0.043)	(-0.080)	(-0.112)	(-0.152)

其近邻 Fe 原子不同价轨道的 Mulliken 电荷占居数, 纯扭折体系中相应 Fe 原子的 Mulliken 电荷占居数也列在同一表中. 从表中可以看到, 在纯扭折体系中, Fe1、Fe4 得电子, Fe2、Fe3 失电子, 电荷都是从 4s 轨道转移到 3d 与 4p 轨道, 可见相邻层原子 Fe1-Fe2 和 Fe2-Fe4 之间的相互作用较强. 对于掺 S 体系, 得到电子的是 S 原子的 3p 轨道和 Fe 原子的 3d 轨道, 失去电子的是 S 原子的 3s 轨道和 Fe 原子的 4s、4p 轨道, 但总的结果体现为 S 原子从近邻 Fe 原子 (Fe1、Fe2、Fe3、Fe4) 得到电子, 这与金属非金属的电负性是一致的. 可见 S 原子与近邻 Fe 原子之间的相互作用主要是通过 S 的 3p 轨道与 Fe 的 3d4s4p 轨道之间的杂化, S 原子与 Fe 原子之间的成键有较强的方向性, 从而影响体系的韧性. 此外 S 原子近邻 Fe 原子的电荷减少, 使得 Fe 原子之间的相互作用与纯扭折体系比较减弱, S 原子掺入后也影响体系的强度.

在体系中, 如果以非极性键为主导, 电荷分布均匀, 方向键较弱, 原子与原子之间的成键极为相似, 则体系的韧性较高; 而以极性键为主导, 电荷分布方向性较强, 方

向键较强, 原子与原子之间的成键差别很大, 则体系的脆性较大. 根据电荷密度差分图可以明显地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 3a, 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 3b. 由图 3a 可以看出, 掺入 S 后, 电荷发生了重新分布, S 得到电子, 近邻 Fe2、Fe3 失去电子, 这与 Mulliken 电荷占居数分析的结果是一致的. 与图 3b 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, 比纯扭折体系中对原子间的电荷有所减少. 由此可见, S 原子对基体原子电荷分布的影响是局部的, 且 S 的引入使近邻 Fe 原子失去电子, Fe 原子之间的相互作用减弱. 从图 3a 还可以看出, S 原子及近邻 Fe 原子的差分电荷分布都是非球对称分布, 整个体系的成键很不均匀, 有明显的方向性, 对材料的韧性不利.

### 2.3 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, 计算了 S 原子和其近邻 Fe 原子的分波态密度, 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 原子的态密度. 从图 4 可以看出, 杂质 S 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 S 的 3p 轨道与近邻 Fe1、Fe2、Fe4 原子的 4s 轨道在 -8.7 eV 处有一共振峰, 与 Fe3 的 4s 轨道在 -8.1 eV 处有一共振峰, 这表明 S 的 3p 轨道与近邻 Fe1、Fe2、Fe3、Fe4 原子的 4s 轨道有较强

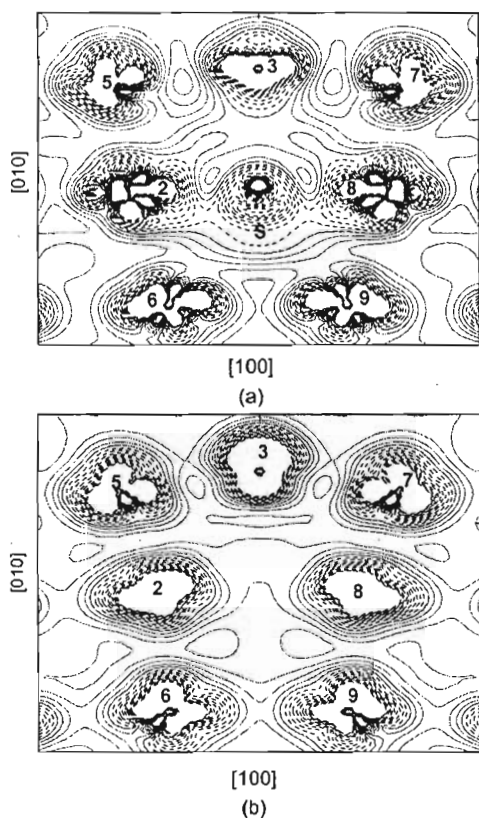


图 3 掺 S 扭折和纯扭折体系中, 扭折中心原子面 A' 上的差分电荷密度

Fig.3 The charge density differences on the central atomic plane A' of the kink with (a) and without (b) S. The contour spacing is  $0.002e \text{ (a.u.)}^{-3}$ , and solid (dashed) lines mean a gain (loss) of charge

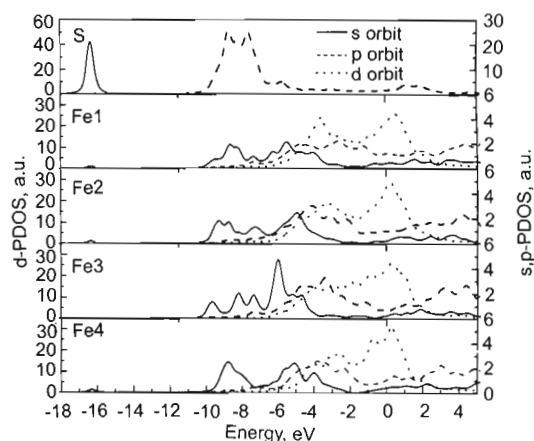


图 4 掺杂扭折中杂质和一些基体原子的分波态密度

Fig.4 Partial densities of state (PDOS) for the impurity atom and their neighboring Fe atoms in the kink with impurity. The Fermi energy level is shifted to zero

的杂化。此外,从图 4 还可以看出, S 的 3p 轨道与近邻 Fe1、Fe2、Fe3、Fe4 原子 3d4p 轨道之间也存在杂化。从态密度也反映了杂质 S 与基体原子间的成键主要是 S 的 3p 轨道与 Fe 的 3d4s4p 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 电荷占居数和差分电荷密度分析的结果是一致的。

### 3 结论

使用基于密度泛函理论的第一原理自洽离散变分方法,研究了纯杂质元素 S 对 bcc Fe 中 [100](010) 刃型位错上扭折的能量和电子结构的影响:

(1) 计算得到负的杂质偏聚能表明 S 有朝扭折偏聚的趋势。

(2) 原子间相互作用能、电荷密度及态密度等参量的结果表明: S 进入扭折后, S 与近邻基体原子间有较强的相互作用,基体原子本身之间的相互作用减弱,有利于扭折迁移,影响材料的强度。

(3) S 也引起体系中原子的电荷重新分布, S 得到电子,并将得到的电子主要分配在 S 的 3p 轨道上,其近邻 Fe 原子失去电子,失去的电子主要由 4s 轨道提供,其中 4p 轨道也失去了少量电子,但 3d 轨道也从 4s4p 轨道上得到电子。这表明杂质 S 的 3p 轨道与基体原子的 3d4s4p 轨道有较强的杂化, S 和基体原子的 s 轨道上电荷减少,而 S 的 3p 轨道和 Fe 的 3d 轨道上的电荷增加,使得它们之间的成键有较强的方向性,可能降低材料的韧性。

### 参考文献

- [1] Yan J A, Wang C Y, Duan W H, Wang S Y. *Phys Rev*, 2004; 59B: 214110
- [2] Niu Y, Zhao D L, Wang C Y. *Acta Metall Sin*, 2001; 37: 239  
(牛原, 赵栋梁, 王崇恩. 金属学报, 2001; 37: 239)
- [3] Feng Y Q, Wang C Y. *J Alloy Compd*, 2000; 312: 219
- [4] Alexander H. In: Nabarro F R N ed., *Dislocation in Solids*. Amsterdam: North-Holland, 1986: 115
- [5] Gornostyrev Y N, Katsnelson M I, Stroeve A Y, Trefilov A V. *Phys Rev*, 2005; 71B: 094105
- [6] Wen M, Fukuyama S, Yokogawa K. *Acta Mater*, 2003; 51: 1767
- [7] Chen L Q, Qiu Z C, Wang C Y, Yu T. *J Alloy Compd*, 2007; 428: 49.
- [8] Chen L Q, Qiu Z C. *Defect Diffus Forum*, 2007; 261: 37
- [9] Ellis D E, Benesh G A, Byrom E. *Phys Rev*, 1977; 16B: 3308
- [10] Guenzburger D, Ellis D E. *Phys Rev*, 1992; 45B: 285
- [11] Barth U Von, Hedin L. *J Phys C: Solid State Phys*, 1972; 5: 1615
- [12] Chen L Q, Wang C Y, Yu T. *Acta Phys Sin*, 2006; 55: 5980  
(陈丽群, 王崇恩, 于涛. 物理学报, 2006; 55: 5980)
- [13] Chen L Q, Wang C Y, Yu Tao. *J Appl Phys*, 2006; 100: 023715
- [14] Delley B. *J Chem Phys*, 1990; 92: 508
- [15] Delley B. *J Chem Phys*, 1991; 94: 7245
- [16] Wang C Y, Zhao D L. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1994; 318: 571
- [17] Wang C Y. *Acta Metall Sin*, 1997; 33: 54  
(王崇恩. 金属学报, 1997; 33: 54)
- [18] Mulliken R S. *J Chem Phys*, 1955; 23: 1833