

铁中刃型位错芯的电子结构*

王 崇 愚

(冶金部钢铁研究总院,北京 100081; 中国科学院国际材料物理中心,沈阳 110015)

岳 勇 曾 跃 平

刘 福 绥

(冶金部钢铁研究总院,北京 100081) (北京大学物理系,北京 100871)

摘 要

本文基于弹性应力场理论对位错中心进行了点阵修正,建立了刃型位错芯的初始原子坐标,并以此为基础,用分子动力学方法进行自洽计算,给出了弛豫后的位错芯的原子组态。又从弛豫修正的原子坐标出发,用 Recursion 方法计算了体系的电子结构,发现刃型位错导致简并量子态分裂、Fermi 能级移动;同时还给出了由形变引起的 Fermi 能级的变化 $\Delta E_F(r)$,并基于 $\Delta E_F(r)$ 表式计算了位错芯态的电荷分布,预期了位错芯对杂质的俘获作用。

关键词 位错芯、电子结构

位错是晶体中一类重要的结构缺陷,其几何特征及运动行为,决定着多种固体材料的特性。有关位错的几何特性,弹性理论以及电镜实验,已发展到比较完善和相对深层次的阶段。但由于弹性理论通常为采用连续介质模型计算位错的长程应力场,加之只以 Burgers 矢量及弹性模量表征位错性质的局限性,因之不能对位错特别是位错芯的局域行为给出准确的描述;至于直接观察位错的原子结构的实验技术也有待发展。因此,对位错电子结构的研究是必要的。

能带论在研究扩展态缺陷位错芯时遇到的困难是位错芯是一类没有平移对称性、不能运用周期性边界条件的复杂畸变结构。而一般情况下,第一原理的分子动力学模式用于处理位错芯问题时会因此受到一定限制。同时,我们估计,分子动力论和密度泛函相结合的方法^[1]在处理大的复杂体系时,可能存在自洽收敛的困难。为此,本文提出另一模式,从弹性应力场理论^[2-4]出发并结合分子动力论^[5,6]进行自洽计算,建立位错芯的原子结构。然后用紧束缚 Hamilton 及 Recursion 方法^[7],计算刃型位错的电子结构。与周期结构相比,观察其相对变化。本文分析讨论了 Fermi 能级的移动、芯态电荷分布以及态密度及体系能量。

1992-03-12 收稿,1992-07-22 收修改稿。

* 国家自然科学基金及中国科学院国际材料物理中心资助项目。

1 原子结构和参数选择

考虑到位错弹性应力场理论^[2-4]已经相当成功地描述了位错结构的一些重要特征,我们通过求解表征刃型位错形变特征的双调和方程,给出刃型位错芯的初始原子组态。这里强调指出上述方法所得原子组态仅仅是用于弛豫计算的初始原子位置。在此基础上,用分子动力学方法^[5,6],采用自洽迭代方式对位错芯进行弛豫,修正位错芯原子坐标,由此建立自洽收敛的位错芯原子结构。在弛豫过程中,本文用可以处理立方金属形变问题的 Morse 势^[8-10]表征原子间相互作用。

刃型位错属于平面形变问题,可归于在满足边界条件下,求解双调和方程:

$$\nabla^4 \varphi = (\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2)^2 \varphi = 0, \quad (1)$$

式中 φ 为应力函数。对于无限介质

$$\varphi = Dr \ln r \sin \theta. \quad (2)$$

在圆柱体中,满足边界条件的应力函数为

$$\varphi = Dr \ln r \cdot \sin \theta + \frac{B}{r} \sin \theta + cr^3 \sin \theta, \quad (3)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} D &= -\mu b/[2\pi(1-\nu)], \\ &= \{r_0^2 r_1^2/[2(r_0^2 + r_1^2)]\} \cdot D, \\ C &= -D/[2(r_0^2 + r_1^2)]. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

式中, μ 为弹性模量, ν 为泊松比, b 为 Burgers 矢量的长度, r_0 和 r_1 分别为圆柱体内、外壁半径。由应力函数 φ 及应变与位移的关系,可求得平面问题的位移。因为由上述弹性理论所得原子位置仅仅是作为下一步弛豫的初始坐标,故位移分量取下述近似形式:

$$\begin{aligned} u_x &= -\frac{D}{\mu} \left[(1-\nu)\theta + \frac{\sin^2 \theta}{4} \right], \\ u_y &= \frac{D}{\mu} \left[\frac{1-2\nu}{2} \ln r + \frac{\cos 2\theta}{4} \right], \\ u_z &= 0. \end{aligned} \quad (5)$$

位错应力场理论指出,刃型位错在上半平面 ($z > 0$) $\sigma_{zz} < 0$, 相当于压力,即上半平面对应插入半原子面的受压区,下半平面 ($z < 0$), $\sigma_{zz} > 0$, 相当于张力。

根据(5)式,可建立刃型位错的初始坐标表式:

$$\begin{aligned} X' &= X + u_x, \\ Y' &= Y + u_y, \\ Z' &= Z. \end{aligned} \quad (6)$$

考虑到连续介质模型在位错芯部的限制,本文对位错芯作了点阵模型修正,取位错芯的内半径 $r_0 = b$, 方程(4)中参数分别取为

$$\begin{aligned} \theta &= \arctg Y/X \quad (\theta = 0-\pi), \\ r &= (X^2 + Y^2)^{1/2}, \quad b = \sqrt{3}/2 \cdot a_0, \\ a_0 &= 2.87 \text{ \AA}, \quad \nu = 0.3, \\ \mu &= 8.1 \times 10^{-10} \text{ 与 } dznc/\text{\AA}^2. \end{aligned}$$

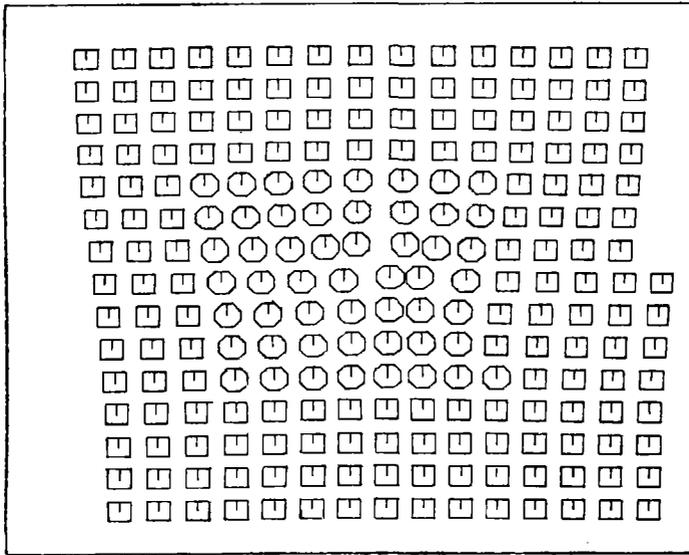


图 1 位错的原子结构

按照上述解析式及相关取值,我们建立了数值计算程序,给出了刃型位错的初始原子坐标。之后,运用分子动力论进行自洽计算,给出弛豫后的位错芯的原子结构。能量阈值为 5.0×10^{-4} , Morse 势参数为 $D = 0.3198\text{eV}$, $\alpha = 1.4594 \text{ \AA}^{-1}$, $r_0 = 2.5872 \text{ \AA}$ 。计算结果示于图 1。本文给出的原子结构图反映了刃型位错芯态结构畸变特征: 疏松的中心区, 附加的半原子面及微倾的原子列。

2 电子结构计算的理论方法

本文所用 Recursion 方法属实空间 Green 函数方法,以给出格点信息(态密度)为特征。这种描述适用于研究非均匀体系的局域细节。Recursion 方法的模型特点是将量子力学问题转化为以正交基集 $\{u_n\}$ 及实参数值 $\{a_n\}, \{b_n\}$ 表达的链模型。 $\{u_n\}$ 满足递推关系:

$$H|u_n\rangle = a_n|u_n\rangle + b_{n+1}|u_{n+1}\rangle + b_n|u_{n-1}\rangle, \tag{7}$$

(7)式描述 Hamiltonian 在轨道上的作用,由递推关系式出发,可证在正交归一基表象, Hamiltonian 矩阵可表示为三对角形式:

$$H^{Tri} = \begin{bmatrix} a_0 & b_1 & & & \\ b_1 & a_1 & b_2 & & \\ & b_2 & a_2 & b_3 & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots \\ & & & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix}. \tag{8}$$

Green 算子表式:

$$G(E) = [E - H^{Tri}]^{-1}. \tag{9}$$

由此可以证明局域 Green 函数具有连分数形式。在 LCAO 表象中, l 格点的 α 轨道局域态密度为

$$n_{\alpha l} = \sum_n |a_{n,\alpha l}|^2 \delta(E - E_n) \\ = -\pi^{-1} \text{Im} \{ E - a_0 - b_1^2 / [E - a_1 - b_2^2 / (E - a_2 - \dots)] \}^{-1}. \quad (10)$$

易见, Recursion 方法作为一种数学方法是获得任意一个算符的谱性质的有效工具, 可用于计算有序或无序体系的电子结构。

考虑 Green 函数的渐近行为, 对态密度的计算本文采用长链模型 ($L = 30$)。为了平滑分立谱, 我们使用局域态密度的不定积分收敛性^[11], 给出光滑的局域态密度。

Recursion 方法作为一种以矩阵变换和递推关系为特点的数学方法, 并不依赖于体系的周期性, 关键是如何正确给出体系的 Hamiltonian 量。本文采用普适参数法建立体系 Hamiltonian 矩阵, 在 LCAO 表象及近邻近似下, 紧束缚 Hamiltonian 矩阵简化为含有大量零矩阵元的稀疏矩阵。用 Slater-Koster 积分^[12]建立 Hamiltonian 矩阵元。Slater-Koster 积分为:

$$E_{S-K} = \sum_m f(V_{AB}) V_{l'l'm}, \quad (11)$$

式中 $f(V_{AB})$ 为原子对连线的余弦函数。因此, Hamiltonian 矩阵的建立, 关键在于给出跃迁积分 $V_{l'l'm}$

$$V_{l'l'm} = \langle lm | H | l'm \rangle, \quad (12)$$

式中 $|lm\rangle$ 为原子轨道, l, m 分别为角量子数和磁量子数。

本文用 Harrison 参数法^[13], 给出轨道跃迁积分。

3 计算结果和讨论

3.1 Fermi 面上电子态与位错缺陷

3.1.1 Fermi 能级

当体系中原子处于结构的或化学的不等价状态, 可通过自洽计算给出相应于电荷转移的附加势 ΔE_i , 当将 ΔE_i 加到 Hamiltonian 矩阵对角元上则可计算出 Fermi 能级^[14], 但对于复杂畸变的位错芯结构, 用 Recursion 方法自洽求出相应于体系中所有原子的附加势 ΔE_i , 从而给出 Fermi 能级则是一个非常复杂的问题。为了避免这一困难, 我们实行了用统计法确定体系 Fermi 能级的方案, 它不需要自洽, 也不要求预先确定体系中的电荷分布, 只需整个体系满足电中性。由于此方法包含了体系中的全体原子, 因此可以比较准确地给出位错芯体系的 Fermi 能级。本文用于电子结构计算的位错芯体系共有 7471 个原子。用于计算 Fermi 能级的公式为

$$N = \sum_l \sum_a \int_{-\infty}^{E_F} n_{\alpha l}(E) dE, \quad (13)$$

即 E_F 可以由体系中电子总数确定。式中 N 为整个体系的“态数”。用于统计模式的初始基为

$$u_0 = \sum_{l=1}^n \sum_{\alpha=1}^0 |\alpha l\rangle$$

$$- \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ +1 \\ \vdots \\ -1 \\ +1 \\ \vdots \end{bmatrix}_{\alpha \times n}, \quad (14)$$

式中 α 为分波标志, l 为格点标志, n 为体系中原子总数. 列矩阵元按统计分布取 +1 和 -1. 由此得到的铁的刃型位错体系的 Fermi 能为 $E_F = -0.897\text{Ryd}$, 而相应的周期晶体 Fermi 能为 $E_F = -0.900\text{Ryd}$. 计算结果表明, 结构缺陷相当于一种微扰.

3.1.2 简并态分裂

为了观察结构缺陷对电子态的扰动, 我们取长链模型计算了刃型位错中心格点对应的 Green 函数连分数参数 $\{a_n\}$ 及 $\{b_n\}$ 及与 d 电子相对应的分波结构能 E_{dl} , 并与周期晶体结果相比较, 结果发现位错明显导致周期晶体简并量子态分裂, 典型结果示于图 2 及图 3.

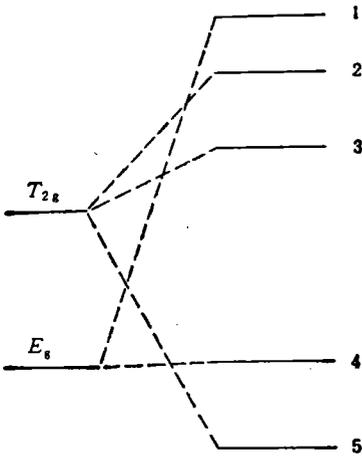


图 2 位错芯中中心原子的 d 电子能级劈裂图

1— $d3x^2 - r^2$, $E = -0.6560\text{Ryd}$.; 2— dxz , $E = -0.6639\text{Ryd}$.; 3— dyz , $E = -0.6729\text{Ryd}$.; 4— $dx^2 - y^2$, $E = -0.7119\text{Ryd}$.; 5— dxy , $E = -0.7299\text{Ryd}$

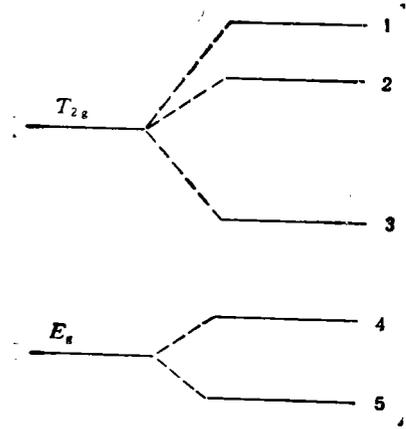


图 3 晶体中中心原子 d 电子能级劈裂图

1— dxz , $E = 0.6907\text{Ryd}$.; 2— dyz , $E = -0.6908\text{Ryd}$.; 3— dxy , $E = -0.6928\text{Ryd}$.; 4— $dx^2 - y^2$, $E = -0.7283\text{Ryd}$.; 5— $d3x^2 - y^2$, $E = -0.7290\text{Ryd}$

简并量子态分裂导致态在能量空间的弥散, 考虑到轨道成键条件, 我们认为, 位错结构中的背景原子可能易于和杂质复合, 产生杂化轨道, 并因此伴随新的物性. 此外, 能级分裂将导致电子云分布的各向异性, 而此恰恰与位错运动相关.

3.1.3 Fermi 能级移动与原子团尺寸

为了观察原子团尺寸效应, 我们计算了包含不同原子数的几种原子团, 结果列于表 1. 计算结果表明, 原子团尺寸的变化并不改变 Fermi 能级的移动方向. 这意味着当原子团增大时, Fermi 能趋近于周期晶体的值, 也即本文所选的原子团尺寸已达到使 Green 函数收敛的合适尺寸.

表 1 包含不同原子数的几种原子团

结构	原子团尺寸	原子总数	Fermi 能 (Ryd)
周期	$NX = NY = NZ = 32$	7471	-0.9000
位错	$NX = NY = NZ = 32$	7471	-0.8970
周期	$NX = NY = NZ = 18$	1241	-0.8893
位错	$NX = NY = NZ = 18$	1241	-0.8851
周期	$NX = NY = NZ = 14$	559	-0.8899
位错	$NX = NY = NZ = 14$	559	-0.8852

3.2 体系总能量的相对变化

体系总能量可以表示为^[14]

$$\begin{aligned}
 u &= u_1 + u_{ee}, \\
 u_1 &= \sum_n E_n - \sum_i u_{ie}, \\
 u_{ie} &= \int_{-\infty}^{E_F} \sum_i \sum_o E_{noil}(E) dE, \\
 u_{ee} &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i'} \frac{Z_i Z_{i'}}{R_{ii'}} - \frac{1}{2} \left[\iiint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + u_{ee} \right],
 \end{aligned} \tag{15}$$

式中 u_{ee} 是所谓的静电项, 而 u_{ee} 中的第一项是铁离子芯的 Coulomb 排斥能; 第二项是电子电荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ 的 Coulomb 能; u_{ee} 是交换关联项。 E_n 是单电子本征值, u_1 是单电子能量, 此能量几乎包含所有的依赖于结构的能量。

电子电荷密度的 Coulomb 能可分解为两部分, 一是原子间的静电能; 一是原子内的能量; u_{ee} 对原子间的静电能贡献很小, 可以忽略。对于密堆积结构, 考虑到 W-S(Wigner-Seitz) 近似^[15], 正离子间的相互作用能及价电荷间的 Coulomb 相互作用能能被相消。至于原子内的价电子的 Coulomb 能和静电能 u_{ee} 中的 u_{ee} 的差别, 与 Δu_1 相比, 认为是很小的, 其中

$$\Delta u_1 = u_1 (\text{缺陷}) - u_1 (\text{周期晶体}),$$

故总能量差别的主要部分就是 Δu_1 。这种分析方法意味着 Recursion 方法非常适于研究由于结构缺陷引起的电子结构的相对变化。基于上述思想, 我们就层错和孪晶作了一组研究, 且计算结果已被实验所证实^[16,17]。

我们的兴趣在于计算位错结构相对于周期晶格, 体系总能量的变化, 考虑零级近似, 对于位错和周期晶体两种情况, 原子平均能量差为

$$\frac{1}{N} \left[\sum_i (U_{ii})^{\text{位错}} - \sum_i (U_{ii})^{\text{周期}} \right] = 0.02 \text{Ryd/原子},$$

式中 N 为原子总数。这表明, 位错结构不是热力学稳定态, 而只是一种局域缺陷态。

3.3 位错芯的电荷分布

3.3.1 基本考虑及有关计算式

本文取价态近似(体心立方铁的电子组态取为 $3d^6 4s^2$)。当讨论位错芯区电荷分布时, 我们将 Fermi 能表示为一级近似形式^[18]

$$E_F = 3.7(r/a_0)^{-2}, \tag{16}$$

式中 a_0 为 Bohr 半径。上式中表征电子密度的 r , 与电子关联特性及结构缺陷密切相关,

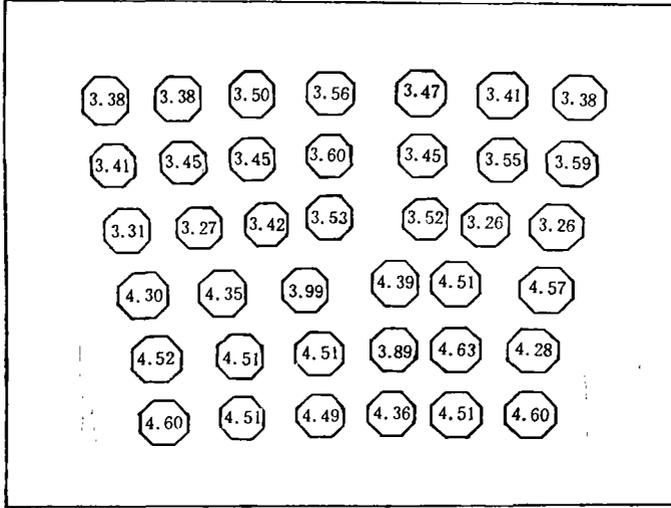


图 4 位错芯电荷分布

可以预期位错将通过对 r_i 的影响, 而与 Fermi 能相联系, 从而引起电荷的重新分布。Cottrell^[19] 和 Friedel^[3] 对位错芯部电子分布作过讨论。Hosson^[20] 在位错电子结构的研究中也提到这一问题。本文根据电子态密度及 Fermi 能级的计算, 给出位错芯部的电荷分布, 示于图 4。

为了研究 Fermi 能对位错局域形变的依赖性, 我们定义: 形变引起的 Fermi 能级移动为

$$\Delta \mathcal{E}_F(r_i) = [dE_F(r_i)/dr_i] \cdot \Delta r_i \quad (17)$$

可以认为上式是形变势的一种表征。

利用(16)式, 则有

$$\begin{aligned} \Delta \mathcal{E}_F(r_i) &= [dE_F(r_i)/dr_i] \cdot \Delta r_i \\ &= -2E_F \cdot \frac{\Delta r_i}{r_i} = -2E_F \delta, \end{aligned} \quad (18)$$

式中 $\delta = (r_i - r_i^0)/r_i^0$ 。

考虑到刃型位错的形变特征, 直观可见, 对应于插入半原子面的受压平面 $\delta < 0$, 反之下半原子面, 受张力作用, $\delta > 0$ 。

按照刃型位错芯原子结构坐标, 我们给出对应于受压区域平均形变率 $\delta = -0.01132$, 受张力区域 $\delta = 0.01616$ 。

由(18)式可以给出, 相应的 $\Delta \mathcal{E}_F(\delta)$ 分别为

$$\begin{aligned} \Delta \mathcal{E}_F(\delta < 0) &= 0.01122 \text{ Ryd}, \\ \Delta \mathcal{E}_F(\delta > 0) &= -0.02900 \text{ Ryd}. \end{aligned}$$

按照给出的 $\Delta \mathcal{E}_F(\delta)$, 修正晶体铁的 Fermi 能级, 并考虑体系电荷不变的性质, 则可由位错结构的 $(E_F)^{di}$ 定出位错芯部各个原子上的电荷数。从而产生位错芯部电荷分布的图象。

3.3.2 计算结果及讨论

按照位错芯非均匀形变 δ 的大小及符号可以得到, 由非均匀形变引起的 Fermi 能级移动

以及位错芯的电荷分布。计算结果示于图 4。如理论所预期,压缩区的电荷倾向于流向膨胀区,且因此在位错芯区形成电偶极子。本文只给出局域不均匀形变引起的电荷重新分布,至于位错芯电荷的平衡分布则应计入电偶极子引起的电场对电荷分布的修正。

从图 4 易见,在位错中心畸变严重区域形成了一个从受压区向受张区延伸的异极电荷分布区,它是位错结构中荷异极电荷原子的陷阱。一般而言,位错上半平面有俘获荷负电荷原子的作用,而 $\delta > 0$ 的下半平面有俘获荷正电荷原子的作用。根据这种考虑并联系杂质与位错交互作用的弹性理论,我们预期电负性较强的间隙型轻杂质,如碳、氮等将与刃型位错有较强的相互作用,形成杂质—位错复合体。在扩散条件充分的状态下,间隙型原子将可能被吸引到刃型位错芯的受张力区域,形成所谓的 Cottrell 气团。聚集于位错芯的溶质原子对位错运动产生阻力、有钉扎位错的作用,使位错脱出溶质原子作用所需外加应力,相当于屈服点,有关低碳钢屈服点的实验现象反映了位错与杂质的交互作用。金属合金中形成 Cottrell 气团的量子力学背景与位错芯区电荷转移或电子云重新分布相关。本文有关位错芯的电子结构计算预期了杂质的电子效应及其对材料力学特性的可能影响(有关杂质与位错复合体的电子结构将在另文中给出)。

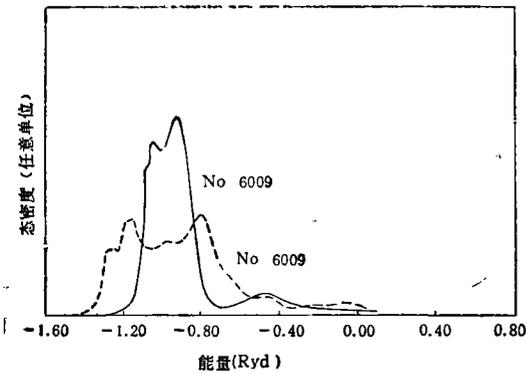


图 5 晶体和位错中 6009 号原子的态密度
实线为晶体,虚线为位错

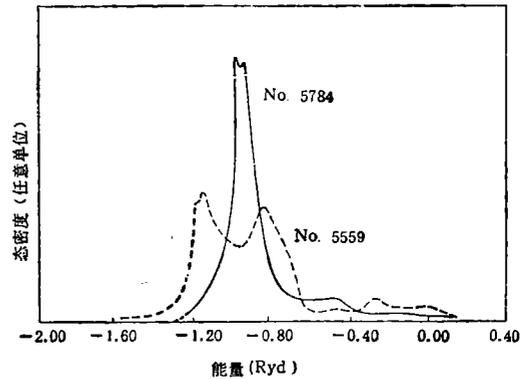


图 6 位错中 5559 和 5784 号原子的态密度

3.4 局域态密度

将晶体中心原子(6009)与处于刃型位错芯且对应于最疏松环境的原子(5784)相比,易见,位错芯电子态在能量空间明显弥散,这是位错导致简并态分裂的直接反映(图 5)。

对位错芯电子态密度分析发现,原子周围环境敏感影响格点局域态密度。近邻数分别为: No.5559 近邻数为 4, No.5784 近邻数为 9 和 No.5574 近邻数为 8, No.5799 近邻数为 5。图 6,7“原子对”的局域态密度有较大差异,显然,这是原子结构的直接影响。位错芯中第 5559 号原子的态密度远离固态中的铁原子特征。位错芯态,即使是相邻原子之间,局域态密度也可表现出较大差异,就物性而言,不是位错芯个别原子的行为,而是一类整体缺陷的行为。

4 结 论

(1) 刃型位错导致简并态分裂, Fermi 能级移动,电荷重新分布。

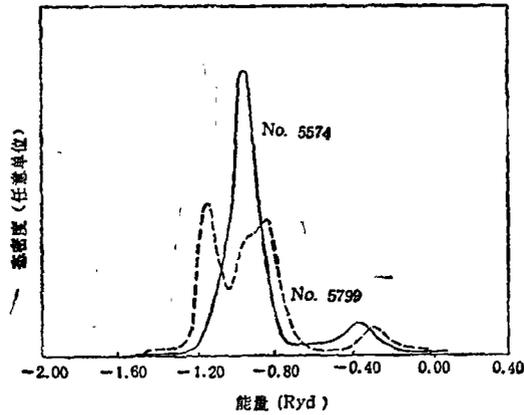


图 7 位错中 5574 和 5799 号原子的态密度

(2) 基于我们给出的 $\Delta\mathcal{E}_r(\delta)$, 计算了位错芯态的电荷分布, 给出了刃型位错电荷转移的特征及数值。

(3) 基于电子结构计算, 我们预期刃型位错芯对电负性较强的轻杂质具有俘获作用。相应的聚集于位错芯形成 Cottrell 气团的溶质原子将构成对位错运动的阻力, 影响材料的力学特性。

致谢 博士生赵栋梁和王立根参加了本文部分工作; 绘制了插图, 在此一并表示谢意。

参 考 文 献

- [1] Car, R., Parrinello, M., *Phys. Rev. Lett.*, 1985, 55(22): 2471.
- [2] Nabarro, F. R. N., *Adv. Physics*, 1952, 1: 271.
- [3] Friedel, J., *Dislocations*, Pergamon, New York, 1964.
- [4] Cottrell, A. H., *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*, Chrenden Press, Oxford, 1953.
- [5] Gibson, J. B. et al., *Phys. Rev.*, 1960, 120: 1229.
- [6] Dahl, Jr, R. E., et al., *Computer Physics Communications*, 1971, 2: 301.
- [7] Haydock, R., in *Solid State Physics* (eds. Ehrenreich, H. et al.), Vol. 35, Academic, New York, 1980, 216.
- [8] Girifalco, L. A., Weizer, V. G., *Phys. Rev.*, 1959, 114: 687.
- [9] Hashimoto, M. et al., *Acta, Metall.*, 1984, 32(1): 1.
- [10] Milstein, F., *Phys. Status Solidi.*, 1971, 48B: 681.
- [11] Nex, C. M. M., *J. Phys.*, 1978, B11: 653.
- [12] Slater, J. C., Koster, G. F., *Phys. Rev.*, 1954, 94: 1498.
- [13] Harrison, W. A., *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Publisher: San Francisco, 1980.
- [14] Heine, V., in *Solid State Physics* (eds. Ehrenreich, H. et al.), Vol. 35, Academic, New York, 1980, 90.
- [15] Seitz, F., *Modern Theory of Solids*, McGraw-Hill, New York, 1940.
- [16] Wang Chong-yu et al., *Phys. Rev.*, 1990, B41(3): 1359.
- [17] Wang Chong-yu et al., *Phys. Rev.*, 1990, B41(10): 6591.
- [18] Ashcroft, N. W., *Solid State Physics* (ed. Holt), Rinehart and Winston, 1976.
- [19] Cottrell, A. H. et al., *Phil. Mag.*, 1953, 44: 1064.
- [20] de. Hosson, J. TH. M., *Inter. J. Quantum Chemistry*, 1980, 15: 575.