

LaS/CeS 与 γ -Fe 异相界面性质的第一性原理计算

周 印, 计云萍, 齐建波, 辛浩浩, 李一鸣

(内蒙古科技大学 材料与冶金学院(稀土学院), 内蒙古 包头 014010)

摘 要: 为了探讨 LaS/CeS 与 γ -Fe 两相之间的异相界面性质, 采用边-边匹配(E2EM)模型计算了 LaS/CeS 与 γ -Fe 两相之间晶体学上的原子匹配情况, 基于晶体学计算结果, 采用基于密度泛函理论的第一性原理, 从原子尺度计算了 LaS/CeS 与 γ -Fe 之间的界面结合性质与界面能。晶体学计算表明, LaS/CeS 与 γ -Fe 之间沿匹配列的原子间距错配度最小值为 10.63%/10.52%, 密排面间距错配度最小值为 2.04%/3.32%; LaS 与 γ -Fe 之间粗略的位向关系为: $[110]_{\text{LaS}}//[100]_{\gamma\text{-Fe}} \& (2\bar{2}\bar{2})_{\text{LaS}}//(\bar{0}0\bar{2})_{\gamma\text{-Fe}}$ 和 $[100]_{\text{LaS}}//[10\bar{1}]_{\gamma\text{-Fe}} \& (0\bar{2}\bar{2})_{\text{LaS}}//(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\gamma\text{-Fe}}$; CeS 与 γ -Fe 之间粗略的位向关系为: $[110]_{\text{CeS}}//[100]_{\gamma\text{-Fe}} \& (2\bar{2}\bar{2})_{\text{CeS}}//(\bar{0}0\bar{2})_{\gamma\text{-Fe}}$ 和 $[100]_{\text{CeS}}//[10\bar{1}]_{\gamma\text{-Fe}} \& (0\bar{2}\bar{2})_{\text{CeS}}//(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\gamma\text{-Fe}}$ 。基于预测的晶体学位向关系, 采用相干界面近似构建了 6 种不同终端界面模型, 第一性原理计算表明, LaS/CeS 与 γ -Fe 之间原子匹配错配度最低界面的粘附功为 $4.78 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}/3.65 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, 界面结合强度较高, 界面键合以金属键为主。异相界面能计算表明, LaS/CeS 与 γ -Fe 两相之间的原子匹配错配度越小, 界面能越低, 原子匹配错配度最小时, 界面能分别为 $-0.58 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}/-3.43 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, 计算结果能够为 LaS/CeS 与 γ -Fe 之间的晶体学匹配提供能量学依据。

关键词: 界面能; 电子结构; 第一性原理计算; E2EM

中图分类号: O647

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)12-4551-10

稀土在钢中的应用一直是稀土资源综合利用的重点内容之一, 其中镧、铈在钢中应用的研究最为广泛, 添加镧、铈对钢凝固组织的影响也一直备受关注^[1,2]。以往的研究表明, 添加镧、铈能够细化钢的铸态组织, 认为其作用机制之一是添加镧、铈形成的高熔点稀土硫化物及稀土氧化物夹杂均可作为凝固时初生相异质形核的核心^[3-6]。作为凝固过程中异质形核的有效核心, 首先需要满足以下条件^[1]: 在合金凝固前保持固相; 在熔液中热力学稳定, 不分解、不与合金熔液反应。此外, 根据经典的异质形核理论, 作为异质形核核心的质点与形核相之间的界面能越低, 其异质形核的效用越高。两相界面能的影响因素包括两相之间的晶体学匹配、电负性差及作为异质核心质点的尺寸等^[7]。然而, 精确确定两相之间的界面能较为复杂, 通常认为最主要的影响因素是两相之间晶体学上的匹配。两相在晶体学上的匹配越好, 二者之间的界面能越低, 理论上其中一个相作为另一个相异质形核核心的效用越大。有关高熔点镧、铈夹杂物作为钢液凝固初生相异质形核核心的效用, 以往多是应用二维错配度理论从晶体学角度进行评价。相比二维错配度理论, 近年来提出的评价异质形核效用的晶体学几何模型—边-边匹配模型(E2EM)^[8]并不考虑两相之间保持何种点阵

对应关系, 而是考查两相在界面上的原子匹配情况。边-边匹配模型不仅能够计算两相之间界面原子匹配错配度, 而且能够预测两相之间的位向关系, 已成功用于解释铸态金属及合金的晶粒细化机制并用来寻找有效的异质形核质点^[9-11]。

目前, 基于密度函数理论的第一性原理计算是合金界面研究中一种非常有效的方法^[12-14]。本研究针对钢液凝固时高熔点的 LaS/CeS 夹杂, 利用边-边匹配模型计算其与 γ -Fe 之间的原子匹配错配度, 并预测二者之间的晶体学位向关系。在此基础上, 采用基于密度泛函理论的第一性原理, 从原子尺度计算 LaS/CeS 与 γ -Fe 之间的界面能和界面结合性, 为高熔点 LaS/CeS 夹杂物作为凝固时初生 γ -Fe 异质形核核心的晶体学计算提供能量学依据。

1 计算方法

1.1 晶体学计算

为了评价高熔点 LaS/CeS 作为 γ -Fe 异质形核核心的效用, 采用边-边匹配模型从晶体学角度计算两者的原子匹配错配度并预测二者的位向关系。计算最关键的步骤为: 一是确定两相的密排原子列与密排面, 二是计算两相密排列上原子间距错配度 (Misfit) 和两

收稿日期: 2021-12-14

基金项目: 国家自然科学基金 (51761034)

作者简介: 周 印, 男, 1995 年生, 硕士生, 内蒙古科技大学材料与冶金学院(稀土学院), 内蒙古 包头 014010, E-mail: 1084952187@qq.com

相密排面面间距错配度 (Mismatch)。计算公式如下^[8]:

$$\text{Misfit} = \frac{|r_M - r_P|}{r_P} \quad (1)$$

$$\text{Mismatch} = \frac{|d_M - d_P|}{d_P} \quad (2)$$

其中, r_M 和 r_P 分别为形核相和质点沿匹配方向的原子间距, d_M 和 d_P 分别表示形核相和质点中密排晶面的面间距。

此外, 遵循匹配原子列必须在匹配晶面上的原则, 可以构建两相可能的位向关系。以往研究中边-边匹配模型的经验判据为 Misfit 与 Mismatch 值均小于 10%^[15], 两相之间原子匹配错配度值越小, 意味着从晶体学上一个相作为另一个相异质形核核心的效用越大。然而, 对于不同体系, 该经验判据值可能仍需修正。

1.2 第一性原理计算

为了对高熔点 LaS/CeS 作为 γ -Fe 异质形核核心的可能性进行能量学评价: 首先进行第一性原理计算可靠性的验证, 然后进行表面收敛性判定、计算表面能; 在此基础上, 基于采用 E2EM 模型学预测得到的 LaS/CeS 与 γ -Fe 之间的晶体学位向关系构建二者的界面模型, 计算界面能, 探讨异相界面性质。从能量学角度对晶体学计算进行验证。

本工作基于自旋极化的密度泛函理论, 采用 VASP(Vienna Ab-initio simulation package)^[16]软件包进行计算。以缀加投影波方法^[17](projector augmented wave, PAW)来描述离子实和价电子之间的相互作用, 电子间交换关联能采用广义梯度近似(GGA)中的 PBE (Perdew-Burke-Ernerhof)^[18]泛函, 其中 Ce 的 $5s^25p^65d^14f^16s^2$ 、La 的 $5s^25p^65d^16s^2$ 、S 的 $3s^23p^4$ 、Fe 的 $3d^64s^2$ 轨道电子被确定为价电子。由于 La、Ce 体系的强关联效应, 对 La 的 5d 和 Ce 的 4f 轨道考虑了库伦作用(+U), U 值为 6 eV^[19, 20]。平面波截断能 E_{cut} 取 400 eV, 体相优化时布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack (以 Gamma 点为中心) 的 $9 \times 9 \times 9$ 进行网格划分, 为了评估所选参数的准确性, 使用 LDA、GGA-PBE 2 个泛函来计算体相的晶格常数以及体积, 并与其他计算和试验结果进行对比, 结构优化后的结果如表 1 所示^[21-23, 24-28]。可见, 使用 GGA-PBE 泛函计算得到的 γ -Fe 晶格常数 $a=b=c=0.3636$ nm, 与实验值 $a=b=c=0.3654$ nm^[21]相差小于 0.5%; LaS 和 CeS 计算所得晶格常数分别为 $a=b=c=0.6025$ nm、 $a=b=c=0.5642$ nm, 与实验值 $a=b=c=0.5848$ nm^[22]、 $a=b=c=0.5776$ nm^[23]比较接近(相差不到 3%), 且与其他计算结果符合较好。因此, GGA-PBE 泛函计算具有足够的可信度, 可以保证下一步研究的准确性。

表 1 计算得到的 γ -Fe、LaS 和 CeS 的晶格常数并与其它文献和实验数据比较

Table 1 Comparison of calculated lattice constants of γ -Fe, LaS and CeS with other references and experimental data

Structure	Method	$a=b=c/\text{nm}$	$V_0/\times 10^{-3}\text{nm}^3$
γ -Fe	LDA ^{this work}	0.3372	38.3
	GGA-PBE ^{this work}	0.3636	48.1
	GGA-PBE ^[24]	0.3446	40.9
	GGA-PW91 ^[25]	0.3472	41.9
	Exp. ^[21]	0.3654	48.8
LaS	LDA ^[26]	0.5812	-
	LDA ^{this work}	0.5907	206.2
	GGA-PBE ^{this work}	0.6025	218.7
	GGA-PW91 ^[27]	0.5868	-
CeS	Exp. ^[22]	0.5848	200.0
	LDA ^{this work}	0.5591	174.8
	GGA-PBE ^{this work}	0.5642	179.6
	GGA-PBE ^[28]	0.5595	107.0
	Exp. ^[23]	0.5776	192.7

表面和界面计算的 K 点采用 VASPKIT^[29]以网格密度为 0.04 的 Monkhorst-Pack 方式撒点, 计算时真空层均为 1.2 nm^[20, 30], 以确保足够的真空层来避免周期性表面构型的相互作用。对表面模型进行收敛性测试以确定合理的层数。根据相关位向关系构建界面模型, 以确保界面性质计算的准确性。自洽场运算中, 用共轭梯度法进行结构弛豫以最小化能量, 自洽收敛精度为每个原子能量低于 1.0×10^{-4} eV, 每个弛豫原子上的 Hellmann-Feynman 力不超过 0.3 eV/nm。

2 结果与讨论

2.1 错配度及位向关系预测

γ -Fe 具有 fcc 结构, 其晶格常数为 $a=0.3654$ nm^[21]。LaS 与 CeS 具有相同的晶体结构, 为 fcc 结构, 其晶格常数分别为 $a=0.5848$ nm^[22]、 $a=0.5776$ nm^[23], LaS/CeS 每个晶胞内含 4 个 La/Ce 原子、4 个 S 原子。利用边-边匹配模型计算的 γ -Fe 与 LaS/CeS 的密排列 (近密排列) 和密排面 (近密排面) 如表 2 所示, 其中, SS 表示直线型原子列; ZZ 表示 Z 字型原子列。按照公式(1)、(2)分别计算了 LaS/CeS 与 γ -Fe 之间沿密排列的原子间距错配度和密排面面间距错配度, 结果如表 3 所示。预测得到的 LaS/CeS 与 γ -Fe 之间粗略的位向关系如下:

$$\text{OR1-A: } [100]_{\text{LaS}} // [10\bar{1}]_{\gamma\text{-Fe}} \& (02\bar{2})_{\text{LaS}} // (1\bar{1}1)_{\gamma\text{-Fe}};$$

$$\text{OR2-A: } [110]_{\text{LaS}} // [100]_{\gamma\text{-Fe}} \& (22\bar{2})_{\text{LaS}} // (00\bar{2})_{\gamma\text{-Fe}};$$

$$\text{OR1-B: } [100]_{\text{CeS}} // [10\bar{1}]_{\gamma\text{-Fe}} \& (02\bar{2})_{\text{CeS}} // (1\bar{1}1)_{\gamma\text{-Fe}};$$

OR2-B: $[110]_{\text{CeS}} // [100]_{\gamma\text{-Fe}} \& (2\bar{2}\bar{2})_{\text{CeS}} // (00\bar{2})_{\gamma\text{-Fe}}$ 。

利用边-边匹配模型的晶体学计算表明, LaS/CeS 与 γ -Fe 之间密排面面间距的错配度值均小于经验判据 10%, 沿匹配列的原子间距错配度值比经验判据 10% 略高。以下基于该晶体学计算结果, 采用第一性原理计算 LaS/CeS 与 γ -Fe 之间的异相界面性质, 从能量角度探讨 LaS/CeS 作为 γ -Fe 异质形核核心的效用。

2.2 表面性能

2.2.1 表面收敛

对于 LaS/CeS 作为 γ -Fe 异质形核核心可能存在的不同位向关系, 分别对 γ -Fe 的 $(1\bar{1}1)$ 、 $(00\bar{2})$ 面和 LaS/CeS 的 $(0\bar{2}\bar{2})$ 、 $(2\bar{2}\bar{2})$ 面切面构建表面模型。为了精确计算表面性质, 所构建表面模型其内部需满足与体相性质相近^[20,30]。

表 2 γ -Fe 与 LaS/CeS 的密排列 (近密排列) 和密排面 (近密排面)

Table 2 Dense arrangement (near-dense arrangement) and close-packed plane (near-dense plane) of γ -Fe and CeS

Phase	CP rows	Interatomic spacing/nm	Type	CP planes	Interplanar spacing/nm
γ -Fe	$\langle 2\bar{1}1 \rangle$	0.224	ZZ	{111}	0.211
	$\langle 10\bar{1} \rangle$	0.258	SS	{020}	0.183
	$\langle 100 \rangle$	0.365	SS	{022}	0.129
LaS	$\langle 100 \rangle$	0.292	SS	{002}	0.292
	$\langle 110 \rangle$	0.414	SS	{022}	0.207
	$\langle 10\bar{1} \rangle$	0.506	SS	{222}	0.169
CeS	$\langle 100 \rangle$	0.289	SS	{002}	0.289
	$\langle 110 \rangle$	0.408	SS	{022}	0.204
	$\langle 10\bar{1} \rangle$	0.500	SS	{222}	0.167

表 3 γ -Fe 与 LaS/CeS 沿匹配列的原子间距错配度和密排面间距错配度

Table 3 Interatomic spacing misfit and interplanar spacing mismatch of γ -Fe and CeS

Matching rows	Misfit/%	Matching type	Matching plane	Mismatch/%
$\langle 100 \rangle_{\text{LaS}} // \langle 10\bar{1} \rangle_{\gamma\text{-Fe}}$	10.63	SS-SS	$\{022\}_{\text{LaS}} // \{111\}_{\gamma\text{-Fe}}$	2.04
$\langle 110 \rangle_{\text{LaS}} // \langle 100 \rangle_{\gamma\text{-Fe}}$	11.63	SS-SS	$\{222\}_{\text{LaS}} // \{020\}_{\gamma\text{-Fe}}$	8.23
$\langle 100 \rangle_{\text{CeS}} // \langle 10\bar{1} \rangle_{\gamma\text{-Fe}}$	10.52	SS-SS	$\{022\}_{\text{CeS}} // \{111\}_{\gamma\text{-Fe}}$	3.32
$\langle 110 \rangle_{\text{CeS}} // \langle 100 \rangle_{\gamma\text{-Fe}}$	10.52	SS-SS	$\{222\}_{\text{CeS}} // \{020\}_{\gamma\text{-Fe}}$	9.58

Note: // —Matching

对于非极性表面 γ -Fe 的 $(1\bar{1}1)$ 、 $(00\bar{2})$ 面, 可根据表面能随原子层数增加的收敛性来确定满足计算所需的原子层厚度。表面能计算采用公式(3)^[31-33]:

$$E_{\text{surf}} = \frac{E_{\text{slab}} - \left(\frac{N_{\text{slab}}}{N_{\text{bulk}}}\right)E_{\text{bulk}}}{2A} \quad (3)$$

式中, E_{slab} 和 E_{bulk} 分别表示表面层结构和晶体结构单元的总能量, $N_{\text{slab}}/N_{\text{bulk}}$ 分别表示表面层结构和晶体结构中的原子个数, A 是表面模型表面积。如表 4 所示, 随着原子层的增加, γ -Fe 的 $(1\bar{1}1)$ 面表面能在 2.23~2.24 J·m⁻² 之间波动; γ -Fe 的 $(00\bar{2})$ 面在不小于 5 层时, 表面能收敛于 2.18 J·m⁻², 这与实验值 1.95 J·m⁻²^[25] 具有很好的一致性。因此, 采用 5 个原子层的 γ -Fe 表面模型足以满足后续计算, 其表面模型如图 1 a、1b 所示。

对于 LaS 不同表面终端, 采用表面模型弛豫区的原子间距随原子层数增加的收敛变化来确定保持体相

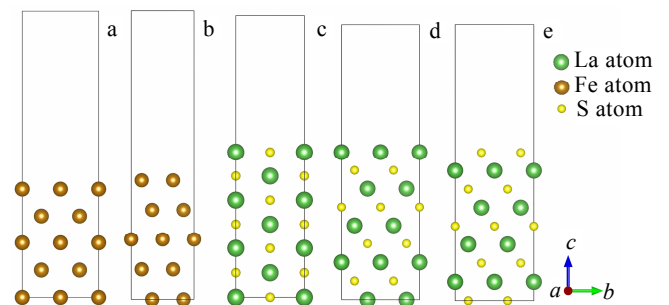


图 1 γ -Fe 和 LaS 表面模型

Fig.1 Surface configurations of γ -Fe and LaS: (a) surface configuration of γ -Fe $(1\bar{1}1)$; (b) surface configuration of γ -Fe $(00\bar{2})$; (c) surface configuration of LaS $(0\bar{2}\bar{2})$; (d) La terminated surface configuration of LaS $(2\bar{2}\bar{2})$; (e) S terminated surface configuration of LaS $(2\bar{2}\bar{2})$

表 4 不同层数的 γ -Fe (00 $\bar{2}$) 面的表面能

Table 4 Surface energies of γ -Fe (00 $\bar{2}$) plane at different layers

Layer	Surface energy/J·m ⁻²	
	(1 $\bar{1}$ 1)	(00 $\bar{2}$)
5	2.23	2.18
7	2.24	2.18
9	2.24	2.16
11	2.23	2.18

性质所需的最少原子层数。同时,为了消除伪偶极子效应,在表面收敛测试时采用固定中间 3 层的对称模型(除 5 层结构外)。表 5 分别给出了 LaS 的(0 $\bar{2}\bar{2}$)、(2 $\bar{2}\bar{2}$)面随原子层增加层间距的变化情况。从表 5 中可以看出,LaS 表面的层间弛豫效应主要集中在最上面的 3 个原子层内,弛豫后原子层间距的由外向内变化越来越小,且 LaS(2 $\bar{2}\bar{2}$)面的 La 端面所有表面模型的最外层和次外层弛豫最小,S 原子终端表面(S 端面)变化最大,这表明 La 端面可能更稳定。当表面构型分别不小于 7、9、9 层时,内层原子间距与体相相比基本无变化,可以保证内部具有体相性质,LaS 的(0 $\bar{2}\bar{2}$)表面以及(2 $\bar{2}\bar{2}$)表面的 La 端面和 S 端面表面模型如图 1c~1e 所示。

对于 CeS 的不同终端表面,采用 Yamamoto^[34]的方法对表面模型的最外层和次外层进行弛豫,其结果见表 6。结果表明,CeS 各端面的层间弛豫都很大,且 CeS(2 $\bar{2}\bar{2}$)面的 Ce 端面层间弛豫最小,S 端面最大,因此 Ce 端面可能更稳定,这一现象与 LaS 表面情况一致。当表面构型分别不小于 9、7、7 层时,最外层

层间弛豫变化趋于收敛。此外,LaS/CeS 的(0 $\bar{2}\bar{2}$)、(2 $\bar{2}\bar{2}$)表面均未观察到表面重构现象,可能是由于选取的表面超胞太小,后续研究工作将会关注表面重构对界面的影响。

2.2.2 表面稳定性

LaS/CeS 表面的原子种类对 LaS/CeS 与 γ -Fe 界面结合起着重要作用。LaS/CeS 的(0 $\bar{2}\bar{2}$)表面模型原子数符合化学计量比,表面能采用公式(1)计算得 $\delta_{LaS(0\bar{2}\bar{2})}=0.94 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$; $\delta_{CeS(0\bar{2}\bar{2})}=-2.46 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

LaS/CeS 的(2 $\bar{2}\bar{2}$)表面为极性表面且原子数不符合化学计量比,在计算表面能时考虑 La/Ce 和 S 的化学势有利于准确确定表面在实际环境中的稳定性。其表面能公式(4)^[35,36]如下:

$$\delta = \frac{E_{\text{slab}} - N_{\text{La/Ce}}\mu_{\text{La/Ce}} - N_{\text{S}}\mu_{\text{S}} + PV - TS}{2A} \quad (4)$$

式中, E_{slab} 为表面构型的总能量, A 为表面积, $N_{\text{La/Ce}}$ 、 N_{S} 分别为表面构型中 La/Ce、S 的原子个数, $\mu_{\text{La/Ce}}$ 、 μ_{S} 为表面模型中 La/Ce、S 的化学势, P 、 V 、 T 、 S 分别代表系统的压力、体积、温度和熵。计算在 0 K 下进行, PV 和 TS 项可以忽略不计。

表面结构弛豫后,LaS/CeS 体相化学势应与表面相中 La/Ce、S 元素的化学势处于平衡状态。表面模型中 La/Ce、S 的化学势 $\mu_{\text{La/Ce}}^{\text{slab}}$ 、 $\mu_{\text{S}}^{\text{slab}}$, LaS/CeS 的化学势 $\mu_{\text{LaS/CeS}}^{\text{bulk}}$ 以及其在 0 K 时的生成热 ΔH_f^0 与 $\mu_{\text{La/Ce}}^{\text{bulk}}$ 、 $\mu_{\text{S}}^{\text{bulk}}$ 之间存在如下关系:

表 5 LaS 的(0 $\bar{2}\bar{2}$)/(2 $\bar{2}\bar{2}$)面的表面弛豫

Table 5 Surface relaxation of the clean surface of LaS (0 $\bar{2}\bar{2}$)/(2 $\bar{2}\bar{2}$)(change of the interlayer spacing d_{ij} as a percentage of the spacing in the bulk)

d_{ij}	Interlayer spacing relaxation of (0 $\bar{2}\bar{2}$) surface/%				Interlayer spacing relaxation of (2 $\bar{2}\bar{2}$) surface/%							
					La-terminated				S-terminated			
	5	7	9	11	5	7	9	11	5	7	9	11
d_{12}	3.63	3.34	3.48	3.59	-0.90	-1.23	-0.28	-0.16	24.68	23.82	24.25	24.03
d_{23}	-1.15	-0.36	-1.14	-0.69	0.63	1.14	1.37	2.40	-11.63	-13.83	-11.73	-12.62
d_{34}	-	-	-0.37	-0.64	-	-	-0.94	-1.53	-	-	-2.06	-2.63
d_{45}	-	-	-	-0.09	-	-	-	-0.19	-	-	-	2.31

表 6 CeS 的(0 $\bar{2}\bar{2}$)/(2 $\bar{2}\bar{2}$)面的表面弛豫

Table 6 Surface relaxation of the clean surface of CeS (0 $\bar{2}\bar{2}$)/(2 $\bar{2}\bar{2}$)(change of the interlayer spacing d_{ij} as a percentage of the spacing in the bulk)

d_{ij}	Interlayer spacing relaxation of (0 $\bar{2}\bar{2}$) surface/%				Interlayer spacing relaxation of (2 $\bar{2}\bar{2}$) surface/%							
					Ce-terminated				S-terminated			
	5	7	9	11	5	7	9	11	5	7	9	11
d_{12}	-5.97	-7.60	-7.36	-7.46	-3.39	-2.55	-2.71	-2.17	14.01	12.31	12.60	12.55
d_{23}	-10.38	-8.21	-9.13	-9.01	-8.10	-7.04	-7.24	-6.73	-16.05	-21.40	-21.39	-21.10

$$\mu_{\text{LaS/CeS}}^{\text{bulk}} = \mu_{\text{La/Ce}}^{\text{slab}} + \mu_{\text{S}}^{\text{slab}} \quad (5)$$

$$\mu_{\text{LaS/CeS}}^{\text{bulk}} = \mu_{\text{La/Ce}}^{\text{bulk}} + \mu_{\text{S}}^{\text{bulk}} + \Delta H_f^0 \quad (6)$$

形成稳定化合物各元素的化学势必须小于单元素晶体相中的化学势, 即:

$$\Delta\mu_{\text{La/Ce}} = \mu_{\text{La/Ce}}^{\text{slab}} - \mu_{\text{La/Ce}}^{\text{bulk}} < 0 \quad (7)$$

$$\Delta\mu_{\text{S}} = \mu_{\text{S}}^{\text{slab}} - \mu_{\text{S}}^{\text{bulk}} < 0 \quad (8)$$

将式(5)、式(7)代入式(4)可得表面能与 La/Ce 化学势的关系式(9):

$$\delta = [E_{\text{slab}} + (N_{\text{S}} - N_{\text{La/Ce}})\Delta\mu_{\text{La/Ce}} + (N_{\text{S}} - N_{\text{La/Ce}})\mu_{\text{La/Ce}}^{\text{bulk}} - N_{\text{S}}\mu_{\text{LaS/CeS}}^{\text{bulk}}] / 2A \quad (9)$$

其中, $\mu_{\text{La/Ce}}^{\text{bulk}}$ 表示 La/Ce 晶体完全弛豫后单个原子的能量, $\mu_{\text{LaS/CeS}}^{\text{bulk}}$ 表示体相 LaS/CeS 每分子式的能量。联立式(6)~式(8)可知 $\Delta\mu_{\text{La/Ce}}$ 的取值范围为:

$$\Delta H_f^0 \leq \Delta\mu_{\text{La/Ce}} \leq 0 \quad (10)$$

本计算中 LaS、CeS 在 0 K 下的生成热分别为 -5.27、-5.01 J·m⁻²。计算了 CeS/LaS 的 (2 $\bar{2}\bar{2}$) 表面能随 $\Delta\mu_{\text{La/Ce}}$ 化学势的变化如图 2 所示。众所周知, 表面能越低, 表面越稳定^[37]。在所研究的化学势范围内, 在低 La/Ce 化学势时, S 原子终端表面比 La/Ce 原子终端表面更稳定。随着 $\Delta\mu_{\text{La/Ce}}$ 的增大, La/Ce 端面表面能降低, S 端面表面能升高, 表明在 S 化学势较低时, La/Ce 端更稳定。同时, 在较宽的有效化学势内, La/Ce 端比 S 端更稳定, 这与表面收敛分析结果是一致的。可以推测, 在 LaS/CeS 的 (2 $\bar{2}\bar{2}$) 表面, La/Ce 原子终端表面在热力学上是更加有利的, 遗憾的是, 目前缺乏相关的实验和理论数据与之相比较。

2.3 界面性能

2.3.1 界面模型建立

基于表面收敛测试结果, 以及边-边匹配晶体学理论预测的位向关系构建 LaS/CeS 与 γ -Fe 界面模型, 分别为 OR1-A、OR2-A_{La-terminated}、OR2-A_{S-terminated}、OR1-B、OR2-B_{Ce-terminated}、OR2-B_{S-terminated} 界面, 其中图 3 为 LaS 与 γ -Fe 的 OR1-A、OR2-A_{La-terminated}、OR2-A_{S-terminated} 界面模型。采用 1×1 超胞几何模型模拟 LaS/CeS 与 γ -Fe 界面, 其中 5 层 γ -Fe 表面放置在 LaS/CeS 表面之下。构建界面模型时, 除了使 LaS/CeS 的密排晶面与 γ -Fe 的密排晶面平行, 还通过绕垂直于表面的轴线旋转, 以便对齐 LaS/CeS 和 γ -Fe 在密排晶面上的密排晶向, 从而产生 OR1、OR2 位向关系。为了补偿失配并满足周期性边界条件^[38], 在不考虑缺陷生成能的情况下, 采用相干界面近似, 界面基矢取 LaS/CeS 与 γ -Fe 表面基矢的平均值, 拉伸或压缩 7% 构建半共格界面。对于每一个界面几何构型, 通过最小化所有原子上的 Hellmann-Feynman 力来获得最终的界面结构。

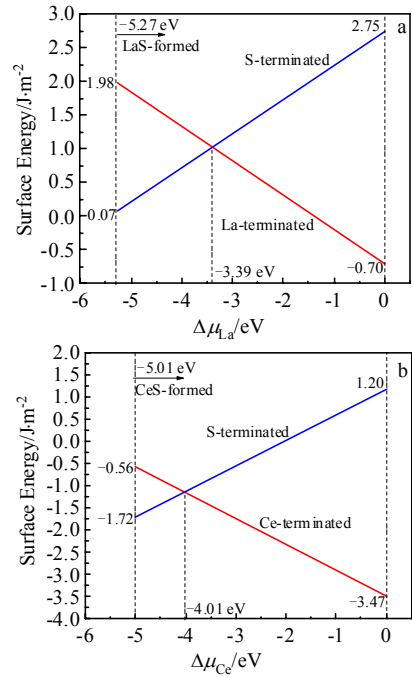


图 2 LaS(2 $\bar{2}\bar{2}$)表面和 CeS(2 $\bar{2}\bar{2}$)表面的表面能随 $\Delta\mu_{\text{La/Ce}}$ 变化的关系

Fig.2 Variations of different surface energies of LaS(2 $\bar{2}\bar{2}$) surface (a) and CeS(2 $\bar{2}\bar{2}$) surface (b) with $\Delta\mu_{\text{La/Ce}}$

2.3.2 粘附功和界面能

界面粘接力的大小可以用理想界面粘附功来定性地描述, 数值上等于界面被分离成 2 个自由表面的可逆功^[28]。理想界面粘附功越大, 界面相互作用越强。LaS/CeS 与 γ -Fe 界面粘附功可用如下公式^[20, 28]计算:

$$W_{\text{ad}} = \frac{E_{\gamma\text{-Fe}} + E_{\text{RES}} - E_{\text{RES}/\gamma\text{-Fe}}}{A} \quad (11)$$

式中, $E_{\text{RES}/\gamma\text{-Fe}}$, $E_{\gamma\text{-Fe}}$, E_{RES} 分别表示 LaS/CeS 与 γ -Fe 在同一界面模型中的弛豫后的界面总能量以及相应孤立的 γ -Fe、LaS、CeS 表面模型总能量, A 表示界面模型的界面面积。

表 7 为 LaS/CeS 与 γ -Fe 界面 2 种位向关系的不同界面模型的粘附功 W_{ad} 的计算结果。可以看出, LaS 与 γ -Fe 以 OR1-A 位向关系构成的界面其界面粘附性大于以 OR2-A 位向形成的界面。CeS/ γ -Fe 则以 OR2-B 位向构成的 Ce 终端界面粘附功最大, OR1-B 界面粘附功略小, OR2-B 位向构成的 S 原子终端界面粘附力最小。对于 LaS、CeS 以 OR1 位向关系构成的界面, 两者粘附功相差不大; 以 OR2 构成的终端界面, 均表现为 La/Ce 终端界面粘附性更强, 且 CeS 的同类型终端界面粘附功大于相应的 LaS 终端界面。此外, 从 W_{ad} 可以看出 2 个自由表面形成界面时, 体系均放热,

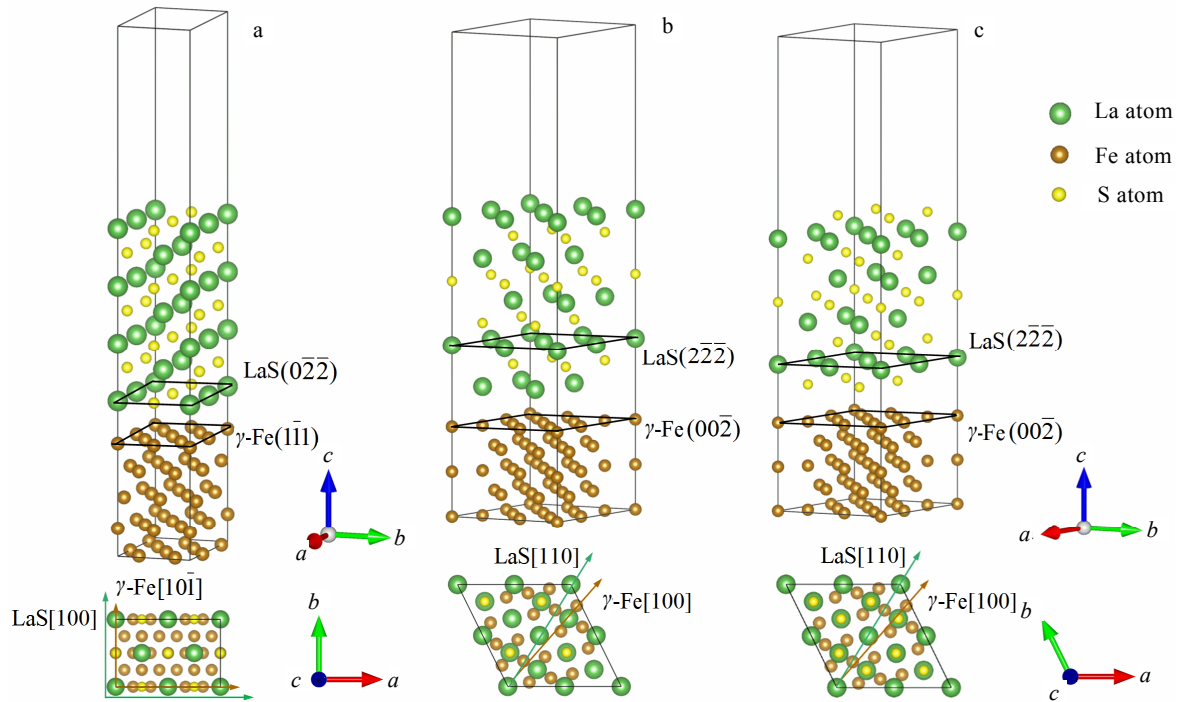


图 3 LaS/ γ -Fe 界面模型

Fig.3 Interface models of LaS/ γ -Fe: (a) OR1-A interface; (b) OR2-A_{La-terminated} interface; (c) OR2-A_{S-terminated} interface

表明不同界面结构均是稳定存在的。

判断界面稳定性的另一个判据是界面能 γ ，界面能是在 2 个自由表面上形成界面时的阻力。一般来说，界面能越小，界面结构越稳定。其计算公式^[20,24,33]为：

$$\gamma = \delta_{\gamma\text{-Fe}} + \delta_{\text{LaS/CeS}} - W_{\text{ad}} \quad (12)$$

式中， $\delta_{\gamma\text{-Fe}}$ 和 $\delta_{\text{LaS/CeS}}$ 分别为同一界面模型中 γ -Fe 和 LaS/CeS 所对应表面的表面能， W_{ad} 为界面模型的粘附功。

图 4 是 LaS/CeS 与 γ -Fe 不同终端的界面能计算结果。对于 OR1 位向构成的界面，界面能不受元素化学势影响，是一个定值；以 OR2 位向构成的界面，其稳定性受 $\Delta\mu_{\text{La/Ce}}$ 的影响，S 原子终端界面的界面能均随 $\Delta\mu_{\text{La/Ce}}$ 的增加而增加，La/Ce 原子终端界面与之相反。由图 4a 可以看出，OR1-A 界面能最低，界面最稳定，其原子间距错配度以及面间距错配度分别为 10.63%、2.04%，均比 OR2-A 界面错配度低，这与边-边匹配晶体学理论的假设是一致的，即两相之间原子匹配错配度越小，界面能越低。当 $\Delta\mu_{\text{La}}$ 在 $-5.27 \sim -4.72$ eV 时，OR2-A 的 S 终端界面结构稳定性大于 La 终端界面；当 $\Delta\mu_{\text{La}}$ 在 $-4.72 \sim 0$ eV 时，界面稳定性发生颠覆。从图 4b 可以看出，在整个 $\Delta\mu_{\text{Ce}}$ 化学势范围内，OR2-B 的 S 终端界面的界面能大于 Ce 终端，表明 Ce 终端界面比 S 终端更稳定。并且，在所研究化学势范围内，OR1-B 界面能整体上比 OR2-B 界面能低。从晶体学计算结果可以

表 7 6 种界面模型的粘附功

Table 7 Adhesion work (W_{ad}) of six interface models

Model	$W_{\text{ad}}/\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$
OR1-A	4.78
OR2-A La-terminated	2.64
OR2-A S-terminated	1.28
OR1-B	3.65
OR2-B Ce-terminated	4.47
OR2-B S-terminated	2.31

看出，OR1-B 与 OR2-B 具有相同的原子间距错配度 (10.52%)，OR1-B 具有更小的面间距错配度 (3.32%)，因此 OR1-B 具有更低的界面能，这与图 4b 结果是一致的。对比 OR1-A 与 OR1-B 界面能、原子以及面间距错配度可以发现，OR1-B 具有更低的界面能 ($-3.43 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$)，此时原子间距错配度略小于 OR1-A。面间距错配度略大于 OR1-A，由此可见，原子匹配错配度对两相界面能的影响较面间距错配度大。

2.3.3 界面电子结构和成键特性

为了研究界面的电子结构，计算了弛豫后的界面模型电子局域化函数 (ELF)，结合界面原子的 Bader 电荷布居分析以及投影态密度 (PDOS) 对界面成键特性进行了分析。ELF 可通过下述公式计算^[39]：

$$\text{ELF} = \frac{1}{1 + \left(\frac{D_r}{D h_r}\right)^2} \quad (13)$$

其中， D_r 是真实电子气密度， $D h_r$ 是均匀电子气密度。

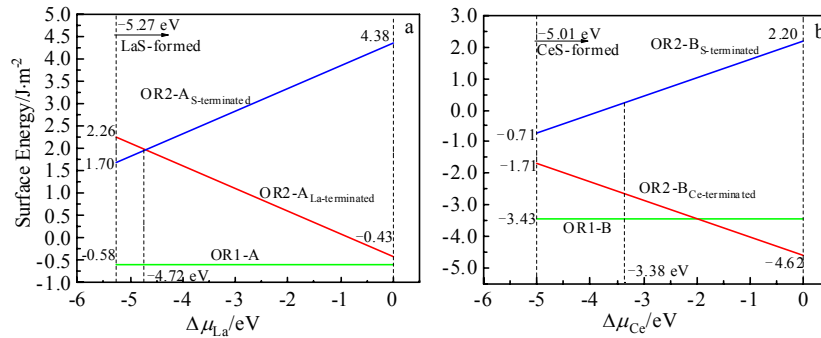


图 4 不同终端界面随 $\Delta\mu_{La/Ce}$ 变化的界面能

Fig.4 Variations of interface energies of LaS and γ -Fe model (a) and CeS and γ -Fe model (b) with $\Delta\mu_{La/Ce}$

不同端面界面模型在 0.1 eV/Bohr^3 时的 ELF 内截面如图 5 所示。可以观察到在界面附近存在 ELF 为 $0.2\sim 0.3$ 区域，此区域价电子定域性较低，形成类似电子气的空间分布区域，在界面附近形成离子键。从图 5a、5b、5d、5e 中 Bader 电荷转移可以发现，以 OR1 位向以及 OR2 位向的 La/Ce 原子终端构成的界面 Fe 原子整体表现为得电子，电子得失均比 OR2 位向 S 原子终端界面要大得多，表现出更强的界面结合能力，这与 W_{od} 计算结果一致。图 5c、5f 中 OR2 位向的 S

原子终端界面由于 S 的强电负性，Fe 原子整体表现为失电子，S 原子得电子，形成离子键，且 OR2-B 界面较 OR2-A 界面失电子更多，原子间交互作用更强。图 5b、5e 中 OR2 位向的 La/Ce 原子终端界面电子的积累集中在 Fe 原子上，而电子的损耗主要在 La/Ce 原子附近，界面电子转移主要来自 Fe 和 La/Ce 原子，且 La 失电子数最多，失去 1.64 个电子。此外，由于 La、Ce 在 f 轨道电子存在差异，Ce 的电子局域性强于 La 原子。

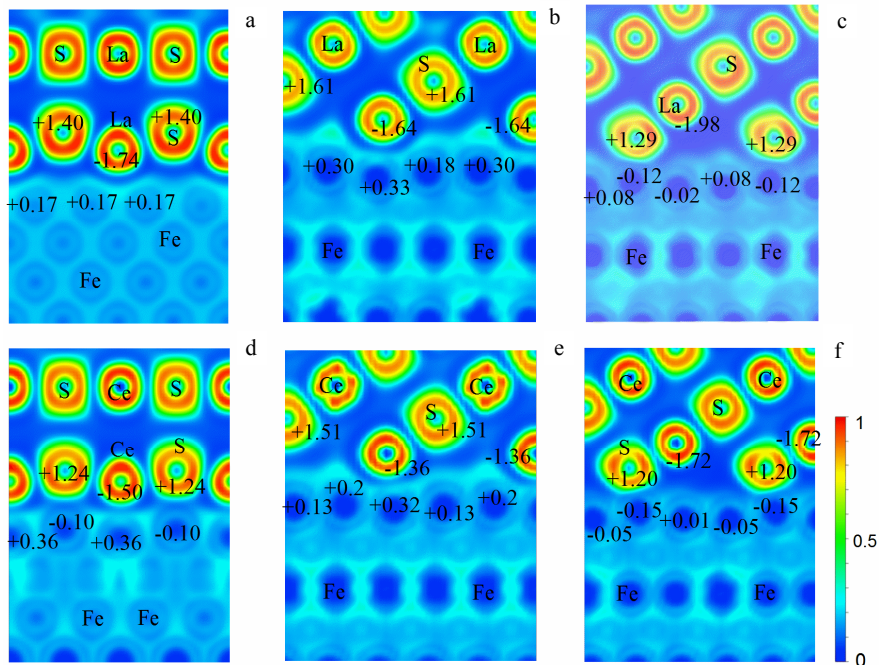


图 5 LaS/CeS 与 γ -Fe 在 Isosurface level= 0.1 eV/Bohr^3 时的 ELF 内截面图

Fig.5 ELF cross section images of LaS/CeS and γ -Fe interface: (a) OR1-A interface; (b) OR2-A_{La-terminated} interface; (c) OR2-A_{S-terminated} interface; (d) OR1-B interface; (e) OR2-B_{Ce-terminated} interface; (f) OR2-B_{S-terminated} interface (isosurface level= 0.1 eV/Bohr^3) (the numbers marked in the section denote the Bader charges (eV) of interfacial atoms. Positive and negative denote gain and loss of electrons, respectively)

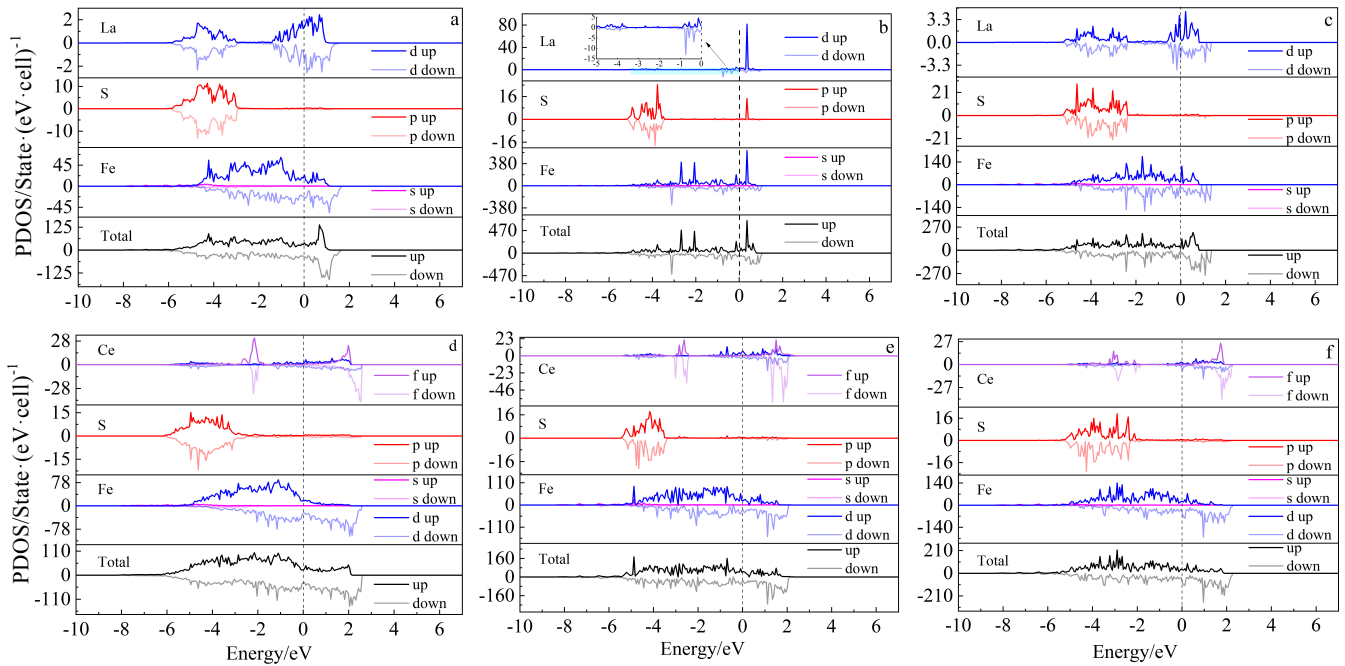


图 6 LaS/CeS 与 γ -Fe 界面在费米能级附近的投影态密度图

Fig.6 PDOS of the LaS/CeS and γ -Fe interfaces near the Fermi energy: (a) the OR1-A interface; (b) the OR1-B_{La-terminated} interface; (c) the OR1-B_{S-terminated} interface; (d) the OR2-A interface; (e) the OR2-B_{Ce-terminated} interface; (f) the OR2-B_{S-terminated} interface

不同终端界面模型在费米面附近的 PDOS 如图 6 所示, 虚线表示费米能级位置, 从图 6a~6f 可以看出, 费米能级处的总态密度(TDOS)均远大于零, 从峰的重叠情况来看主要由 Fe 的 3d 轨道贡献, 表明界面均具有很强的金属性质。图 6a~6c 中, 费米能级附近价带主要由 Fe 的 3d 轨道、S 的 3p 轨道和 La 的 5d 轨道贡献, 其中图 3a、3c, La 的 5d 轨道和 S 的 3p 轨道具有重叠的尖峰, 表明体系 La 原子和 S 原子之间存在共价键。从图 6d~6f 可以看出, 价带主要由 Fe 的 3d 轨道、S 的 3p 轨道和 Ce 的 5d、5f 轨道贡献, Ce 的 5f 轨道存在很高的尖峰, 表明在该区域内 f 轨道的电子比较局域。

界面电子结构分析表明, LaS/CeS 与 γ -Fe 形成的界面主要以金属键为主, 且以 OR1 位向形成的界面其界面结合强度较大, 以 OR2 位向形成的 S 原子终端界面结合能力最弱。

总之, 通过 LaS/CeS 与 γ -Fe 两相之间的异相界面性质的第一性原理计算, 为采用边-边匹配模型对 LaS/CeS 作为 γ -Fe 异质形核核心的晶体学计算提供了能量学依据。当然, 理论计算都需要实验来验证, 目前作者正在开展相关实验研究工作, 后续将持续报道。

3 结论

1) 采用边-边匹配模型进行晶体学计算表明, LaS 与 γ -Fe 沿密排列的原子间距错配度和密排面面间距错配度最小值分别为 10.63% 和 2.04%, 两相之间存在粗略的位向关系为: $[110]_{LaS} // [100]_{\gamma-Fe} \ \& \ (2\bar{2}\bar{2})_{LaS} // (00\bar{2})_{\gamma-Fe}$ 和 $[100]_{LaS} // [10\bar{1}]_{\gamma-Fe} \ \& \ (0\bar{2}\bar{2})_{LaS} // (1\bar{1}\bar{1})_{\gamma-Fe}$; CeS 与 γ -Fe 沿密排列的原子间距错配度和密排面面间距错配度最小值分别为 10.52% 和 3.32%, 两相之间存在粗略的位向关系为: $[110]_{CeS} // [100]_{\gamma-Fe} \ \& \ (2\bar{2}\bar{2})_{CeS} // (00\bar{2})_{\gamma-Fe}$ 和 $[100]_{CeS} // [10\bar{1}]_{\gamma-Fe} \ \& \ (0\bar{2}\bar{2})_{CeS} // (1\bar{1}\bar{1})_{\gamma-Fe}$ 。

2) 通过计算 LaS/CeS 极性表面 $(2\bar{2}\bar{2})$ 的表面能表明, 在有效化学势范围内, 当 La/Ce 化学势较低时, S 原子终端表面比 La/Ce 原子终端表面更稳定; 随着 La/Ce 化学势的增大, La/Ce 原子终端表面的表面能降低, S 原子终端表面表面能升高; 在较宽的有效化学势内, La/Ce 原子终端表面比 S 原子终端表面更稳定。LaS/CeS $(0\bar{2}\bar{2})$ 与 γ -Fe $(1\bar{1}\bar{1})$ 形成的界面较 LaS/CeS $(2\bar{2}\bar{2})$ 与 γ -Fe $(00\bar{2})$ 界面具有较大的粘附功、较小的界面能, 界面键合以金属键为主。

3) 基于边-边匹配模型预测的LaS/CeS与 γ -Fe之间的位向关系构建异相界面, 采用第一性原理计算界面能可知, LaS/CeS与 γ -Fe两相之间的原子间匹配错配度越小, 界面能越低。第一性原理计算结果为LaS和CeS作为 γ -Fe的异质形核核心提供了能量学依据。

参考文献 References

- [1] Ji Y P, Zhang M X, Ren H P. *Metals-Open Access Metallurgy Journal*[J], 2018, 8(11): 884
- [2] Pan F, Zhang J, Chen H L *et al. Materials*[J], 2016, 9(6): 417
- [3] Luo S, Shen Z S, Yu Z M *et al. Steel Research International*[J], 2020, 92: 3
- [4] Wang H, Bao Y P, Zhao M *et al. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*[J], 2019, 26: 1372
- [5] Tuttle R. *International Journal of Metalcasting*[J], 2021, 3:1
- [6] Wurlitzer M, Tonn B. *International Journal of Cast Metals Research*[J], 2019, 32(3): 1
- [7] Bramfitt B L. *Metallurgical Transactions*[J], 1970, 1(7): 1987
- [8] Zhang M X, Kelly P M. *Scripta Materialia*[J], 2005, 52(10): 963
- [9] Li M, Li J M, Qiu D *et al. Philosophical Magazine*[J], 2016, 96(15): 1556
- [10] Ali Y, Qiu D, Jiang B *et al. Scripta Materialia*[J], 2016, 114(15): 103
- [11] Ji Y P, Li Y M, Zhang M X *et al. Metallurgical & Materials Transactions A*[J], 2019, 50(4): 1787
- [12] Li J, Cui Y M, Chen Y B *et al. Materials Today Communications*[J], 2019, 12: 100 743
- [13] Polfus J M, Norby T, Bredesen R. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2015, 119(42): 23 875
- [14] Yang T X, Wei M Z, Ding Z Y *et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2020, 143: 109 479
- [15] Ali Y, Qiu D, Jiang B *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2015, 619(15): 639
- [16] Kresse G, Furthmuller J. *Physical Review B*[J], 1996, 54(16): 11 169
- [17] Kresse G, Joubert D. *Physical Review B*[J], 1999, 59(3): 1758
- [18] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Physical Review Letters*[J], 1996, 77(18): 3865
- [19] Guo W B, She Z Y, Yang S *et al. Ceramics International*[J], 2020, 46(15): 24 737
- [20] Yang J, Huang J H, Fan D Y *et al. Applied Surface Science*[J], 2016, 384: 207
- [21] Straumanis M E, Kim D C. *International Journal of Materials Research(Formerly Zeitschrift Fuer Metallkunde)*[J], 1969, 233(4): 1519
- [22] Beckenbaugh W, Evers J, G Güntherodt *et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 1975, 36(4): 239
- [23] Donni A, Furrer A, Fischer P *et al. Physica B Condensed Matter*[J], 1993, 186-188: 541
- [24] Jiao X Y, Fu W T, Shao W *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2021, 259: 124 194
- [25] Yu J, Lin X, Wang J J *et al. Applied Surface Science*[J], 2009, 255(22): 9032
- [26] Lu Z W, Singh D J, Krakauer H. *Physical Review B*[J], 1988, 37(17): 10 045
- [27] Soyalp F. *Computational Materials Science*[J], 2008, 43(2): 313
- [28] Zenasni M, Monir M, Baltach H *et al. Materials Research Express*[J], 2017, 4(9): 095 903
- [29] Wang V, Nan X, Liu J C *et al. Computer Physics Communications*[J], 2021, 267: 108 033
- [30] Arya A, Carter E A. *Surface Science*[J], 2004, 560(1-3): 103
- [31] Li Y F, Gao Y M, Xiao B *et al. Computational Materials Science*[J], 2011, 50(3): 939
- [32] Boateng I W, Tia R, Adei E *et al. Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2017, 19(10): 7399
- [33] Yang T X, Wei M Z, Ding Z Y *et al. Calphad*[J], 2020, 69: 101 768
- [34] Yamamoto K. *Physical Review B*[J], 1999, 60(23): 87 575
- [35] Reuter K, Scheffler M. *Physical Review B*[J], 2001, 65(3): 321
- [36] Wang X G, Chaka A, Scheffler M. *Physical Review Letters*[J], 2000, 84(16): 3650
- [37] Li K, Sun Z G, Wang F *et al. Applied Surface Science*[J], 2013, 270: 584
- [38] Zhao X B, Yuan X M, Liu S *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2017, 695: 1753
- [39] Becke A D, Edgecombe K E. *The Journal of Chemical Physics*[J], 1990, 92(9): 5397

First-Principles Calculations of Interface Characteristics Between LaS/CeS and γ -Fe

Zhou Yin, Ji Yunping, Qi Jianbo, Xin Haohao, Li Yiming

(School of Materials and Metallurgy (School of Rare Earth), Inner Mongolia University of Science and Technology,
Baotou 014010, China)

Abstract: In order to investigate the heterogeneous-interface characteristics between LaS/CeS and γ -Fe, the atomic matching mismatch between LaS/CeS and γ -Fe from the crystallographic point view was calculated by the edge-to-edge matching (E2EM) model. On the basis of the crystallographic calculations, the first-principle calculation based on the density functional theory was performed to calculate the interfacial bonding characteristics and the interface energy between LaS/CeS and γ -Fe on the atomic scale. The crystallographic calculations indicate that the minimum of the interatomic spacing misfit between LaS/CeS and γ -Fe along the matching direction is 10.63%/10.52%, and the minimum of interplanar spacing mismatch is 2.04%/3.32%. The rough orientation relationships (ORs) are predicted as follows: $[110]_{\text{LaS}} // [100]_{\gamma\text{-Fe}}$ & $(2\bar{2}\bar{2})_{\text{LaS}} // (00\bar{2})_{\gamma\text{-Fe}}$ and $[100]_{\text{LaS}} // [10\bar{1}]_{\gamma\text{-Fe}}$ & $(0\bar{2}\bar{2})_{\text{LaS}} // (1\bar{1}\bar{1})_{\gamma\text{-Fe}}$; $[110]_{\text{CeS}} // [100]_{\gamma\text{-Fe}}$ & $(2\bar{2}\bar{2})_{\text{CeS}} // (00\bar{2})_{\gamma\text{-Fe}}$ and $[100]_{\text{CeS}} // [10\bar{1}]_{\gamma\text{-Fe}}$ & $(0\bar{2}\bar{2})_{\text{CeS}} // (1\bar{1}\bar{1})_{\gamma\text{-Fe}}$. Based on the predicted ORs, six interface models with different atomic terminations were constructed by the coherent interface approximation. The first-principles calculations show that the adhesion work of the interface between LaS/CeS and γ -Fe with the lowest interatomic mismatch is $4.78 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}/3.65 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, which indicates the larger bonding strength of the interface between LaS/CeS and γ -Fe with the lower interatomic mismatch. The interface bond was dominated by the metal bond. The calculations of interface energy between LaS/CeS and γ -Fe indicate that the smaller the interatomic mismatch is, the lower the interface energy is obtained. The interface energy between LaS/CeS and γ -Fe with the lowest interatomic mismatch is $-0.58 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}/-3.43 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$. The first-principles calculations can provide the theoretical foundations from the energetics point view for the crystallographic matching between LaS/CeS and γ -Fe.

Key words: interface energy; electronic structure; first-principles; E2EM

Corresponding author: Ji Yunping, Ph. D., Professor, School of Materials and Metallurgy (School of Rare Earth), Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, P. R. China, E-mail: jyp@imust.edu.cn