

# Ag(110)表面声子谱的分析型 EAM 模型计算\*

杨剑瑜 邓辉球 胡望宇†

(湖南大学应用物理系,长沙 410082)

(2003 年 8 月 4 日收到,2003 年 9 月 9 日收到修改稿)

应用晶格动力学,结合分析型 EAM 模型,计算了 Ag(110)表面声子频率和振动极化方向,通过比较弛豫与未弛豫表面的计算结果,发现弛豫后的结果与 He 原子散射实验数据符合得很好,表面振动的极化局域特征符合表面的二维对称性,沿  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$  方向的  $S_2$  和  $S_3$  表面模也和实验结果一致.

关键词:表面声子谱,弛豫,EAM,极化

PACC:6322,6830

## 1. 引言

表面振动性质是表面物理研究的重要内容,表面的许多物理过程都与其有关.表面声子谱的研究对表面的扩散、相变,及原子和分子与表面的相互作用等动力学过程的了解都是非常重要的,对表面的能量转移和耗散的定量研究也是必不可少的.

表面声子谱的计算一般有以下几种方法:第一种方法是第一原理计算,由于其计算复杂,难以推广,并且利用“冻声子”(frozen phonon)方法计算力常数时,对表面声子极化方向的假设有较大任意性<sup>[1,2]</sup>.第二种方法是用力常数分别拟合体的及表面的声子色散曲线及弹性常数,利用两体中心势模型计算<sup>[3]</sup>.这种方法忽略了多体项,且根据元素的不同而拟合出的力常数具有很大不确定性,Nelson 等<sup>[4]</sup>讨论了这种方法确定的表面力常数,认为这种方法存在明显的不合理性.且这种方法只能在已知实验数据的情况下进行计算,不能对表面声子谱进行预测.第二种方法是利用经验或半经验的模型势<sup>[4,5]</sup>计算,这种方法能自治地给出表面力常数的变化并预测表面声子谱,不涉及第一原理计算中遇到的大计算量的困难,简单明了,其准确性决定于所构筑的势函数,并且可以用此方法进一步研究表面热膨胀<sup>[6]</sup>等性质.

对于 fcc 金属的(110)面,由于有较大的表面弛

豫<sup>[7]</sup>,甚至是表面重构<sup>[8]</sup>(110)表面声子谱的研究有助于说明表面是否存在重构或者有重构的趋势,因此它更能体现振动与表面原子结构之间的关系.由于结构的多样性,(110)面具有更多的表面振动模,更复杂的振动极化形式.Nelson<sup>[4]</sup>,Luo<sup>[5]</sup>等利用 EAM 模型计算了 Cu 的(111)面、(100)面的声子谱,但还没有利用 EAM 模型计算(110)面的表面声子谱.最近 Shobhana<sup>[2]</sup>用第一原理计算了 Ag(110)面的表面声子谱,但计算得到的混合模, $S_2$ , $S_3$  表面模与实验结果不一致.鉴于此,我们利用自己发展的分析型 EAM 模型研究 Ag(110)面的表面振动特性,包括表面声子谱曲线和表面模的极化方向,来解释实验结果.

## 2. 理论模型和计算方法

### 2.1. 分析型 EAM 模型

从原子尺度上研究材料的结构和性能的关键是确定原子间的相互作用势函数.基于准原子概念的嵌入原子方法(embedded-atom method, EAM)是一种半经验的多体势函数计算方法,其发展源于密度泛函理论,即认为原子系统的能量可由其电子密度的函数精确给出.上世纪 80 年代初期由 Daw 和 Baskes 最先提出<sup>[9]</sup>.由于其简单方便,且物理本质较为深刻,已成功应用于计算材料的体性质、晶界、原子团

\*教育部跨世纪优秀人才培养计划 批准号 2001144 资助的课题.

†电话 0731-8821643.

簇等方面<sup>[10]</sup>.但在 Daw 和 Baskes 最初的 EAM 模型中,所有的计算都采用数值拟合方法,未给出具体函数.由于模型参数的确定不是分析型的,不能直接与具体的物理参数相联系,只适用所处理的特定系统,如对元素计算的参数不能推广到其他合金系统,这就使 EAM 理论的应用受到很大限制.80 年代末 Johnson 发展了分析型 EAM 理论<sup>[11]</sup>,Zhang 等在 Johnson 的基础上提出了新的原子间势函数和非球对称能量修正项<sup>[12]</sup>,他们所提出的分析型 EAM 理论<sup>[13-16]</sup>对 fcc、bcc 和 hcp 各种结构的金属皆能进行描述,且能处理负 Cauchy 压的元素,成为一个普适分析型 EAM 模型.其基本形式为<sup>[15]</sup>

$$E = F(\rho) + \frac{1}{2} \sum_m \phi(r_m) + M(P), \quad (1)$$

$F(\rho)$  表示电子密度分布函数, $M(P)$  为电子密度修正项,式中  $m$  代表第  $m$  近邻原子.

$$F(\rho) = -F_0 \left[ 1 - n \ln \left( \frac{\rho}{\rho_e} \right) \right] \left( \frac{\rho}{\rho_e} \right)^n, \quad (2)$$

$$\rho = \sum_m f(r_m), \quad (3)$$

$$f(r) = f_e \left( \frac{r_1}{r_e} \right)^6. \quad (4)$$

$F_0$  的确定依据平衡条件下的能量关系得到

$$F_0 = E_c - E_{1f}, \quad (5)$$

修正项  $M(P)$  的分析表达式为

$$M(P) = \alpha \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \ln \left| \frac{P}{P_e} \right| \right)^2 \right] \right\}. \quad (6)$$

对于 fcc 金属,参量  $P$  表示为

$$P = \sum_m f^2(r_m). \quad (7)$$

fcc 金属的对势函数采用如下形式:

$$\begin{aligned} \phi(r) = & k_0 + k_1 \left( \frac{r}{r_{1e}} \right) + k_2 \left( \frac{r}{r_{1e}} \right)^2 \\ & + k_3 \left( \frac{r}{r_{1e}} \right)^6 + k_4 \left( \frac{r}{r_{1e}} \right)^{-12} \\ & + k_5 \left( \frac{r}{r_{1e}} \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (8)$$

在本文使用的模型中,下标带  $e$  的物理量表示其处于平衡状态.fcc 金属原子间相互作用计算到第五近邻的原子, $\phi(r)$  函数的截尾距离  $r_{ce} = r_5 + k_{ce}(r_6 - r_5)$  其中  $k_{ce}$  是一调节参数.在截尾处,势函数值和热函数的一阶导数均为零,

$$\phi'(r_{ce}) = 0, \phi(r_{ce}) = 0. \quad (9)$$

fcc 金属的电子密度分布函数  $f(r)$  计算到第六近邻

的原子,在第六近邻与第七近邻的四分之三处截尾,截尾距离

$$r_{cf} = r_6 + k_{cf}(r_7 - r_6), \quad (10)$$

其中  $k_{cf}$  取为 0.75.在该模型中,模型参数通过拟合元素的结合能  $E_c$ ,单空位形成能  $E_{1f}$ ,晶格常数  $a$  以及弹性常数  $C_{11}, C_{12}, C_{44}$  来确定.

由于在嵌入原子模型中电子密度的计算与该原子周围的配位数有关,因此该模型自然能够分辨体内与在表面附近的原子间相互作用的差别,以及它们在不同表面结构的差异,而不需引入任何可调参数就可以利用晶格动力学或分子动力学计算元素或合金的表面声子频率和一些表面性质.如 Beurderf<sup>[17]</sup> 运用 EAM 计算了 fcc 金属的一些表面性质,Shen<sup>[18]</sup> 应用 EAM 计算了 Al 表面的多层弛豫,得到了比较理想的结果.

## 2.2. 计算方法

根据表面晶格动力学理论<sup>[19]</sup>,总能量关于原子位移的二阶导数即为原子间的力常数.利用面间力常数求出表面晶格动力学矩阵,进而求解久期方程,可得表面声子谱曲线及其对应频率的极化向量.

## 3. 计算结果和讨论

### 3.1. 表面弛豫的计算

运用分析型 EAM 模型,利用能量最小原理,计算了 Ag 原子的(110)面的表面弛豫.实验及理论计算已表明 Ag(110)面没有重构发生<sup>[20]</sup>.相对于完整晶格,面间距变化的计算结果如表 1 所示.

实验测量 Ag(110)第 1,2 层间距收缩 0.008—0.011nm<sup>[7]</sup>,本文计算出表面第 1,2 层间距减少 0.0068nm,与实验结果比较符合,实验测定第 2,3 层间距增加 0.003—0.006nm<sup>[7]</sup>,本文计算也表明表面间距增大,表现出振荡的弛豫效果,但数值与实验结果稍有差异,可能的原因有以下两点:一是实验测定的低能电子衍射谱强度曲线与计算谱相比较得到的表面弛豫往往随实验及所选取的模型不同而不同<sup>[21,22]</sup>;二是所利用的分析型 EAM 模型没有考虑表面电子态的形成问题,而表面电子态的形成可以使表面处电荷密度增加<sup>[23]</sup>,例如 Daw 的 EAM 模型<sup>[24]</sup> 计算出的弛豫同样也偏小.

表 1 Ag(110)表面弛豫

	$\Delta_{12}$	$\Delta_{23}$	$\Delta_{34}$	$\Delta_{45}$
本模型	0.0064	-0.0007	0.0012	-0.0004
Daw <sup>[24]</sup>	0.0074	-0.0005		
exp <sup>[7]</sup>	0.008—0.011	-0.003—0.006		

注:  $\Delta$  相对完整晶格面间距变化, + 表示面间距减小, - 表示面间距增加, 单位: nm.

表 2 体内面间力常数及其他面与第一层面作用的力常数的对角元  $\Phi_{\alpha\alpha}(ij)$

单位: N/m

	$\Phi_{xx}(12)$	$\Phi_{yy}(12)$	$\Phi_{zz}(12)$	$\Phi_{xx}(13)$	$\Phi_{yy}(13)$	$\Phi_{zz}(13)$	$\Phi_{xx}(14)$	$\Phi_{yy}(14)$	$\Phi_{zz}(14)$
体内	-18.6	-43.7	-18.3	1.63	1.63	-23.6	0.0	0.16	-0.32
未弛豫	-15.4	-34.9	-21.0	1.28	1.04	-22.8	0.0	0.18	-0.64
弛豫	-19.5	-44.5	-23.2	1.92	1.6	-31.9	0.0	0.19	-0.80

### 3.2. 弛豫与未弛豫表面声子谱计算结果比较

利用薄板模型 (slab model), 沿 XY 平面具有周期性, 沿 Z 轴方向因存在上下两个表面而不具有周期性. 为避免上下两个表面长波振动互相影响, 选取 181 原子层数进行计算. 表 3 是几种典型的表面模在二维布里渊区边界弛豫与未弛豫表面声子频率及实验值的比较.

表 3 弛豫与未弛豫情况下 典型表面模在二维布里渊区边界声子频率 单位: THz

模式	在 $\bar{X}$ 点频率			在 $\bar{Y}$ 点频率		
	弛豫	未弛豫	实验值	弛豫	未弛豫	实验值
$S_1$	2.0	1.97	$2.0^{[26]}$	1.23	1.20	$1.25^{[27]}$
$S_2$	2.38	2.11		1.58	1.42	
$S_3$				1.91	1.80	$1.85^{[27]}$
$S_0$	2.0	2.03	$2.0^{[26]}$			
$S_7$				3.01	2.75	$3.07^{[27]}$

根据 Allen<sup>[19]</sup> 的表示,  $MS_0$  在  $\bar{X}$  点表示为  $S_0$ ,  $MS_7$  在  $\bar{Y}$  点表示为  $S_7$ . 由表 3 知,  $S_1$  和  $MS_0$  两表面模在表面弛豫前后变化很小, 而  $S_2, S_7$  变化较大,  $S_7$  弛豫后频率比弛豫前增加 0.26THz, 更接近于实验值. 很明显, 表面弛豫使面间距总体收缩, 因而面间力常数增大, 从而使声子频率增大.

### 3.3. 弛豫后的表面声子谱曲线及讨论

按照以下几个判据可确定是否为表面模<sup>[19]</sup>: 1) 若某种振动模式的色散关系是偏离出体模带区域, 如在体模带的最下面或最上面, 或在两个体模带的

中间, 则它必定是表面模. 2) 在体模带中有一段色散的振动模式与该体模带的振动极化方向完全不同, 则此应该是表面模. 3) 当观察到体模带中某些色散的振动与体模带振动方式完全相同, 但此振动模的振幅随层数的增加呈现明显的衰减行为, 也可判断为表面模. 我们计算了 181 层原子的 Ag(110) 面沿  $\bar{1}\bar{X}$  和  $\bar{1}\bar{Y}$  方向的表面声子谱曲线, 如图 1 所示.  $\Delta$  是实验数据, 灰色背景是体模.

中间, 则它必定是表面模. 2) 在体模带中有一段色散的振动模式与该体模带的振动极化方向完全不同, 则此应该是表面模. 3) 当观察到体模带中某些色散的振动与体模带振动方式完全相同, 但此振动模的振幅随层数的增加呈现明显的衰减行为, 也可判断为表面模. 我们计算了 181 层原子的 Ag(110) 面沿  $\bar{1}\bar{X}$  和  $\bar{1}\bar{Y}$  方向的表面声子谱曲线, 如图 1 所示.  $\Delta$  是实验数据, 灰色背景是体模.

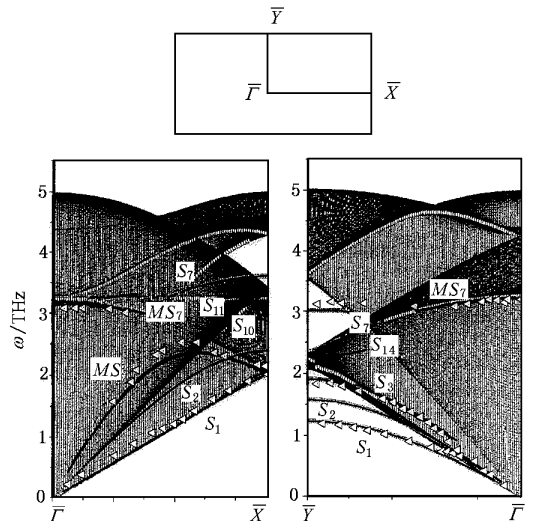


图 1 Ag(110) 面 181 层原子表面声子谱曲线 (沿  $\bar{1}\bar{X}, \bar{1}\bar{Y}$  方向), 黑线表示表面模,  $\Delta$  表示实验数据<sup>[25, 26]</sup>

根据反射对称, 表面模应该由两部分组成, 一部分极化在表面上, 另一部分极化在垂直表面方向上. 沿  $\bar{1}\bar{X}$  方向, 发现有 7 支表面模, 沿  $\bar{1}\bar{Y}$  方向有 6 支表面模.  $S_1, S_3, MS_7, S_7$  极化在 YZ 面上,  $S_2$  完全极

化在  $X$  方向,计算结果完全符合表面二维对称性.图 2 和图 3 是几个表面模在  $\bar{X}, \bar{Y}$  点的极化和振动局域模式图.横坐标表示层数,纵坐标表示极化向量大小.根据本征矢确定,即  $|e_{\alpha}|, i$  表示层数,  $\alpha$  为极化方向,即  $X, Y, Z$ .  $S_0, MS_0, S_1, S_7, MS_7, S_{11}$  都是极化在  $XZ$  面上,  $S_2, S_{10}$  完全极化在  $Y$  方向上.由图 2, 3 知,这几个表面模的振幅随层数的增加呈现出衰减,具有表面模的典型特征.在  $\bar{X}$  点,  $S_0$  振动主要局域在第 2 层,  $S_1, S_2, S_7$  振动主要局域在第 1 层,而  $S_{10}, S_{11}$  振动主要局域在第 3 层,与 Narasimhan<sup>[2]</sup> 的计算结果相同;在  $\bar{Y}$  点,  $S_1$  振动局域在第 2 层,  $S_2, S_7$  振动局域在第 1 层,与这三支表面模在  $\bar{X}$  点振动局域方式相同.

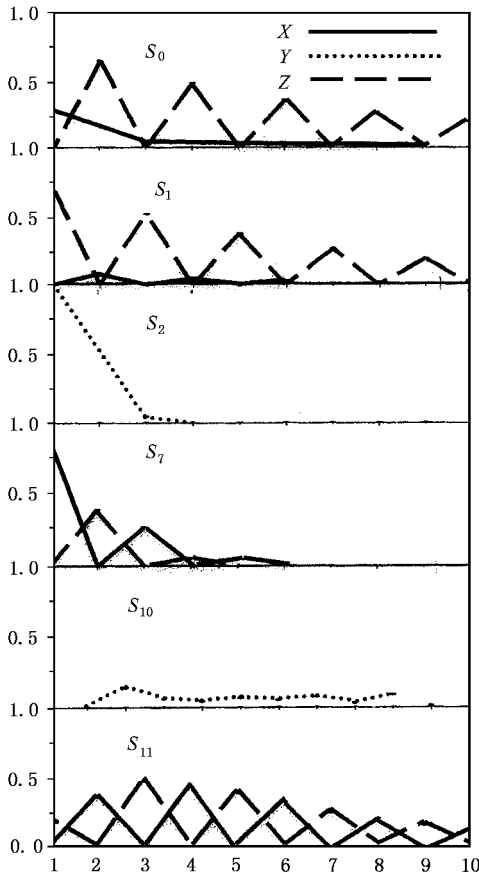


图 2 表面模在  $\bar{X}$  点极化与振动局域示意图

在上述表面模中,  $\bar{X}$  方向的  $MS_0, S_1, MS_7, \bar{Y}$  方向的  $S_1, S_3, MS_7$  用 He 原子散射实验<sup>[25, 26]</sup>已观察到.沿  $\bar{X}$  方向,  $S_1, MS_7$  计算结果与实验符合得相当好,  $MS_0$  有一段比实验结果稍小.沿  $\bar{Y}$  方向,  $S_1, S_3, MS_7$  与实验结果符合得很好,  $S_7$  比实验结果稍小. Narasimhan<sup>[2]</sup>用第一原理计算的结果  $MS_7, MS_0$

也与实验结果相差较大. Nelson<sup>[27]</sup>利用 Daw 的 EAM 模型计算了 Cu(111)和 Ag(111)面的声子谱曲线,同样发现不能很好处理振动主要在第二层极化的表面模.混合模主要是长距离作用引起的,仅考虑最近邻相互作用是不够的,我们的模型考虑到了第五近邻.

从计算得到的  $MS_0$  与  $MS_7$  的振动极化方向来看,表面模有避免交叉(avoid crossing)的迹象.从  $\bar{\Gamma}$  点开始,  $MS_7$  具有较强的  $Z$  方向极化,在向  $\bar{X}$  点靠近过程中,  $Z$  方向极化逐渐减弱,而  $X$  方向极化逐渐增强;对于  $MS_0$  正好相反,从  $\bar{X} \rightarrow \bar{\Gamma}$  过程中,  $Z$  方向极化逐渐减弱,而  $X$  方向极化逐渐增强,与实验结果<sup>[25]</sup>相符.

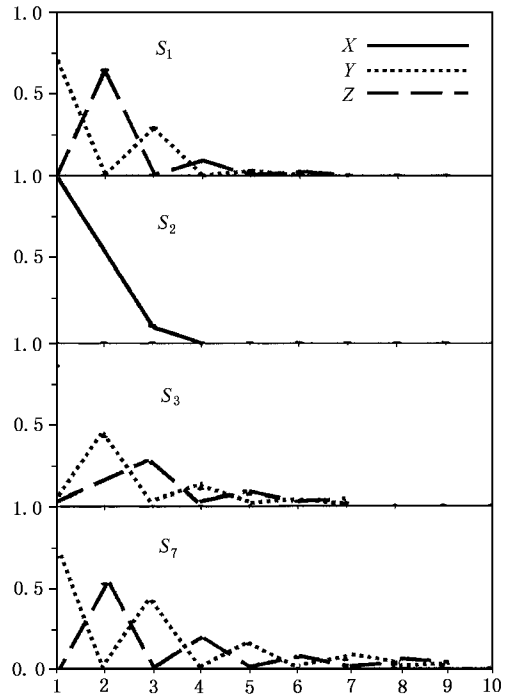


图 3 表面模在  $\bar{Y}$  点极化与振动局域示意图

沿  $\bar{Y}$  方向,  $S_2, S_3$  很接近, Tatarek<sup>[26]</sup>等用 He 原子散射测量的 Ag(110)声子谱曲线,然后通过力常数模型计算未发现  $S_2$ ,但他们提到在  $0.05\text{nm} \leq q \leq 0.06\text{nm}$  测量  $S_3$  时,发现有较大的谱宽度,好像是存在两个表面模.稍后 YANG<sup>[3]</sup>利用晶格动力学,根据力常数模型计算了 Ag(110)的表面声子谱,发现了  $S_2$ ,但却与  $S_3$  的实验数据完全重合.最近 Narasimhan<sup>[2]</sup>用第一原理计算的结果也是  $S_2$  与  $S_3$  的实验数据几乎重合.根据 He 原子散射实验的特征,该实验对沿  $Z$  方向极化的振动比较敏感,结合我们计算的结果可以认为  $S_2$  完全极化在  $X$  方向,

$S_3$  极化在  $Z$  方向, 实验结果是可靠的.

## 4. 结 论

根据能量最小化原理计算了 Ag(110) 面的表面弛豫, 发现弛豫后, 面间作用力增强, 表面模的频率更接近于实验值.

利用晶格动力学, 根据我们构筑的分析型 EAM 模型计算了充分弛豫的 Ag(110) 表面声子谱曲线,

与实验数据在全部区间符合很好. 表面模的振动极化方向及大小, 符合表面的二维对称性, 与第一原理计算结果吻合, 但远比第一原理计算简单. 所预测的沿  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$  方向的  $S_2$  与  $S_3$  振动频率大小与极化方向可解释实验结果.

以上的结果表明, 利用分析型 EAM 模型计算表面声子谱, 不需拟合任何有关表面的实验数据, 可准确合理预测表面弛豫、表面声子谱频率和表面振动极化方向.

- 
- [ 1 ] Ho K M and Bohnen K P 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 9349
- [ 2 ] Shobhana Narasimhan 2002 *Surf. Sci.* **496** 331
- [ 3 ] Yang L Q and Rahman T S 1989 *Surface. Sci.* **215** 147
- [ 4 ] Nelson J S, Sowa E C and Daw M S 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 1977
- [ 5 ] Luo N S and Xu W L 1989 *Acta. Phys. Sin.* **38** 900 (in Chinese)  
[ 罗宁胜、徐文兰. 1989 物理学报 **38** 900 ]
- [ 6 ] Barreteau C, Raouafi F, Desjonqueres M C and Spanjaard D 2002 *Surf. Sci.* **519** 15
- [ 7 ] Kuk Y 1984 *Phys. Rev. B* **30** 5811
- [ 8 ] Foiles S M 1987 *Surf. Sci.* **L779**
- [ 9 ] Daw M S and Baskes M I 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6443
- [ 10 ] Daw M S, Foiles S M and Baskes M I 1993 *Mater. Sci. Rep.* **9** 251
- [ 11 ] Johnson R A 1988 *Phys. Rev. B* **37** 3924
- [ 12 ] Zhang B W *et al* 1999 *Physica B* **26** 218
- [ 13 ] Hu W Y *et al* 2002 *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **10** 707
- [ 14 ] Hu W Y *et al* 2002 *Comput. Mater. Sci.* **23** 175
- [ 15 ] Hu W Y *et al* 2001 *J. Phys.: Condens. Matter.* **13** 1193
- [ 16 ] Hu W Y *et al* 2000 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33** 711
- [ 17 ] Van Beurden P and Kramer G J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 165106
- [ 18 ] Shen S G *et al* 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 2198 [ in Chinese ] 申三国等 1997 物理学报 **46** 2198 ]
- [ 19 ] Allen R E, Alldredge G P and de Wette F W 1997 *Phys. Rev. B* **4** 1648
- [ 20 ] Takahiro, Yamagishi, Takahashi K and Onzawa T 2000 *Surf. Sci.* **445** 18
- [ 21 ] Davis H L, Noonan J R and Jenkins L H 1979 *Surf. Sci.* **83** 559
- [ 22 ] Kleiman G G and Burkstrand J M 1975 *Surf. Sci.* **50** 493
- [ 23 ] Jayanthi C S, Bilz H and Kress W 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 795
- [ 24 ] Foiles S M, Baskes M I and Daw M S 1986 *Phys. Rev. B* **33** 7983
- [ 25 ] Bracco G, Tatarek R and Tommasini F 1987 *Phys. Rev. B* **36** 2928
- [ 26 ] Tatarek R, Bracco G and Tommasini F 1989 *Surf. Sci.* **211** – **212** 314
- [ 27 ] Nelson J S, Daw M S and Sowa E C 1989 *Phys. Rev. B* **40** 1465

# Surface phonons on Ag(110): A study by means of analytic embedded-atom method\*

Yang Jian-Yu Deng Hui-Qiu Hu Wang-Yu

(Department of Applied Physics, Hunan University, Changsha 410082, China)

(Received 4 August 2003; revised manuscript received 9 September 2003)

## Abstract

The surface phonons on Ag(110) are studied in the present paper by means of the lattice dynamics and an analytic embedded-atom method (EAM). The phonon frequencies and disperse curves with surface relaxation are in good agreement with the data obtained by the helium atom scattering experiments. The polarization and localization of surface vibration are in accord with the two-dimensional symmetry in the surface. The  $S_2$  and  $S_3$  surface modes along  $\overline{\Gamma Y}$  direction are predicted, which are in agreement with the helium atom scattering experiments.

**Keywords**: surface phonons, relaxation, EAM, polarized

**PACC**: 6322, 6830

\* Project supported by the Trans-Century Training Program Foundation for the Talents of the Ministry of Education of China (Grant No 2001144).