

用 MAEAM 法计算 Ag/Ni 的界面能*

张建民 辛 红 魏秀梅

(陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062)

(2004 年 3 月 16 日收到, 2004 年 5 月 15 日收到修改稿)

采用改进分析型嵌入原子法计算了 Ag(111)/Ni(001) 和 Ag(001)/Ni(111) 扭转界面的能量, 结果表明: 对 Ag(111)/Ni(001) 界面, 当扭转角等于 0° (或 30°) 时界面能最小, 这一择优扭转角取向和 Gao 等人的实验结果一致; 同样, 对 Ag(001)/Ni(111) 界面, 当扭转角等于 0° (或 30°) 时界面能最小; 从界面能最小化考虑, Ag(001)/Ni(111) 扭转界面的择优扭转角也为 0° (或 30°).

关键词: Ag/Ni 界面, 界面能, 计算, 改进分析型嵌入原子法, 近重合位置点阵

PACC: 6150C, 6810C, 6820, 7110

1. 引 言

附着在不同基体上的薄膜材料已广泛用于机械、电子、能源、信息等领域. 和整体材料相比, 薄膜材料具有相对大的表面和界面, 表面和界面的结构及性能对膜-基复合体的结构及性能具有重要影响, 如晶粒尺寸及分布^[1]、择优取向或织构^[2]、薄膜的屈服强度^[3]、膜-基结合强度等. 因此对表面和界面的结构及性能的研究一直是物理学与材料科学研究领域的一个热点. 现已发展了许多测量、计算和表征方法. 其中原子级的模拟和计算方法就包括: 分子动力学方法^[4]、蒙特卡罗模拟方法^[5]、准原子近似方法^[6]、有效介质理论^[7]、密度泛函理论^[8,9]等. Carlsson 曾对这些方法进行了回顾性分析^[10]. 基于准原子和密度函数理论, 1984 年, Daw 和 Baskes 建立了嵌入原子法 (EAM)^[11]. 这一半经验方法先后成功地用于金属的氢脆^[12]、点缺陷(杂质和空位)^[11,13,14]、表面结构^[12,13]和重构^[15,16]、表面偏析^[17]和相稳定性^[18]、过渡金属中的声子色散^[19]、液态过渡金属^[20]等特性的研究. 由于该方法是基于金属键模型建立的, 因此当用于共价键材料(如 Si 和 Ge)时发现计算出的弹性常数和实验值明显不同. Baskes 等人考虑键角的影响, 对 EAM 方法进行了改进, 建立了改进嵌入原子法 (MEAM)^[21,22]. 上世纪 80 年代末 Johnson 发展了分

析型嵌入原子法 (AEAM)^[23,24], 但计算含有 Pd 成分合金的热力学性质时与实验结果偏差甚大. Baskes 的 MEAM 模型对 Pd 合金的计算也不理想^[25]. 1999 年 Zhang 等人在 Johnson 的 AEAM 模型基础上, 给出了一种新的原子间相互作用的势函数并把晶体中原子电子密度的非球形对称分布对能量的贡献以修正项的形式表述, 建立了改进分析型嵌入原子法 (MAEAM)^[26], 并成功地应用于常用的三种晶体结构 (bcc, fcc 和 hcp)^[27].

本文采用 Zhang 等人的 MAEAM 方法, 计算了 Ag(111)/Ni(001) 和 Ag(001)/Ni(111) 扭转界面的界面能. 结果表明: 当扭转角等于 0° (或 30°) 时, Ag(111)/Ni(001) 界面的界面能最小, 与 Gao 等人^[28]的转晶法实验结果一致; 对 Ag(001)/Ni(111) 界面, 对应界面能最小的扭转角等于 0° (或 30°); 从界面能的最小化考虑, 在 (111) 取向的 Ni 单晶基片上异向外延的 (001) 取向的 Ag 膜的择优扭转角应为 0° (或 30°).

2. 计算方法

2.1. 重合位置点阵的确定

对两种晶体的任意两个晶面构成的界面(作为近似处理, 可以忽略界面原子的非规则排列, 认为界

* 国家自然科学基金(批准号: 50271038)资助的课题.

面是由两个完整晶面结合而成),总存在一些重合(或近重合)位置,由于原子排列的平移周期性,可以用最小重合位置点阵单元来描述.

立方点阵中格点(或原子)的位置,可以用三个单位正交基矢(即标准基矢: $e_1 = [100]$, $e_2 = [010]$ 和 $e_3 = [001]$)描述.若界面是由点阵 1 的($h_1 k_1 l_1$)晶面和点阵 2 的($h_2 k_2 l_2$)晶面组成,这两个晶面的二维原胞基矢 a_i^1 和 a_i^2 可分别用三个单位正交基矢表示

$$(a_i^1) = V_1(e_j) \quad (i = 1, 2; j = 1, 2, 3), \quad (1)$$

$$(a_i^2) = V_2(e_j) \quad (i = 1, 2; j = 1, 2, 3), \quad (2)$$

其中 V_1, V_2 是联系二维原胞基矢 a_i^1, a_i^2 和标准基矢 e_j 的 2×3 阶矩阵.

设晶格 1 相对于晶格 2 绕过某一选定重合点(即坐标原点)的界面法向扭转 θ 角后有重合点,这些重合位置就形成了二维重合位置点阵(2-D CSL).它们可用其最小重复单元(即二维重合位置原胞)表示.其基矢或由点阵 1 的($h_1 k_1 l_1$)晶面的二维原胞基矢 a_i^1 经传递矩阵 U_1 或由点阵 2 的($h_2 k_2 l_2$)晶面的二维原胞基矢 a_i^2 经传递矩阵 U_2 表示

$$(X_i^1) = U_1(a_j^1) \quad (i = 1, 2; j = 1, 2), \quad (3)$$

$$(X_i^2) = U_2(a_j^2) \quad (i = 1, 2; j = 1, 2). \quad (4)$$

U_1 和 U_2 是元素分别为 u_{ij}^1 和 u_{ij}^2 ($i, j = 1, 2$) 的 2×2 阶矩阵.如果所选取的二维原胞基矢 a_i^1 和 a_i^2 ($i = 1, 2$) 都是正交的,则扭转角 θ 可用下式求得:

$$\theta = \tan^{-1}(u_{12}^1 a_2^1 / u_{11}^1 a_1^1) \pm \tan^{-1}(u_{12}^2 a_2^2 / u_{11}^2 a_1^2). \quad (5)$$

假设界面是由面心立方晶体 1 的(001)面和面心立方晶体 2 的(111)面组成,这两个晶面的两个正交基矢列在表 1 中.界面原子的重合程度可以由 U_1 和 U_2 确定的二维重合密度的倒数表征^[29]

$$\Sigma_1^* = \frac{A}{A_1} = \frac{X_1^1 \times X_2^1}{a_1^1 \times a_2^1} = |u_{11}^1 u_{22}^1 - u_{12}^1 u_{21}^1|, \quad (6)$$

$$\Sigma_2^* = \frac{A}{A_2} = \frac{X_1^2 \times X_2^2}{a_1^2 \times a_2^2} = 2|u_{11}^2 u_{22}^2 - u_{12}^2 u_{21}^2|, \quad (7)$$

其中 A 为界面上二维重合位置原胞的面积, A_1 和 A_2 分别为(001)晶面和(111)晶面的最小重复单元的面积.

表 1 面心立方晶体的(001)和(111)晶面的正交基矢

	a_1	a_2
(001)	$\frac{a}{2}[110]$	$\frac{a}{2}[1-10]$
(111)	$\frac{a}{2}[-110]$	$\frac{a}{2}[11-2]$

二维重合位置点阵原胞的周期长度可用 X_i^1 或 X_i^2 的模表示

$$P_i^1 = |X_i^1| \quad (i = 1, 2), \quad (8)$$

$$P_i^2 = |X_i^2| \quad (i = 1, 2), \quad (9)$$

当 $P_i^1 = P_i^2$ ($i = 1, 2$) 时,有精确重合.但是在有限界面上这种条件很难满足,作为近似处理,可以考虑近重合并引入失配度^[30]

$$F_1 = \frac{2|P_1^1 - P_1^2|}{P_1^1 + P_1^2}, \quad (10)$$

$$F_2 = \frac{2|P_2^1 - P_2^2|}{P_2^1 + P_2^2} \quad (11)$$

精确重合时, F_1 和 F_2 都等于零.结合重合程度给出的判据为 $\Sigma_i^* < 50, F_i < 0.06$ 或 $50 < \Sigma_i^* < 150, F_i < 0.01$ ($i = 1, 2$).

基于上面的公式及判据我们编制了 Matlab 程序,根据 Ag 和 Ni 的晶格常数 $a_{Ag} = 0.40857\text{nm}$ 和 $a_{Ni} = 0.35236\text{nm}$ ^[31] 确定的扭转角 θ 、二维重合密度的倒数 $\Sigma_{Ni}^*/\Sigma_{Ag}^*$ 、传递矩阵 U_1 ($= U_{Ni}$) 和 U_2 ($= U_{Ag}$) 的元素 u_{ij}^{Ni} 和 u_{ij}^{Ag} ($i = 1, 2; j = 1, 2$) 以及对应的失配度 F_i ($i = 1, 2$) 列在表 2 中.

(111)(001)界面的错位周期是 30° ,又结合镜面对称性,只需考虑 $0^\circ-15^\circ$ 范围内的扭转角^[28].

2.2. 界面能

2.2.1. MAEAM 法

MAEAM 法的基本公式为^[27,32]

$$E_{\text{total}} = \sum_i F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_i \phi(r_{ij}) + \sum_i M(P_i), \quad (12)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} f(r_{ij}), \quad (13)$$

$$P_i = \sum_{j \neq i} f^2(r_{ij}), \quad (14)$$

其中 E_{total} 是系统的总能量, $F(\rho_i)$ 是在除第 i 个原子外的其他原子组成的基体中再嵌入第 i 个原子的嵌入能,它仅是其他原子在第 i 个原子所在处产生的背景电子密度 $\rho_i = \sum_{j \neq i} f(r_{ij})$ 的函数,其中 $f(r_{ij})$ 为单个孤立原子的球形电子密度分布函数, r_{ij} 是第 i 个原子和第 j 个原子间的距离; $\phi(r_{ij})$ 是第 i 个原子和第 j 个原子间的相互作用能; $M(P_i)$ 是对最初嵌入原子法系统能量的修正,其中 P_i 为实际晶体中原子电子密度的非球形对称的贡献.嵌入函数 $F(\rho_i)$ 、原子间的相互作用能 $\phi(r_{ij})$ 、能量修正函数 $M(P_i)$ 和电子密度函数 $f(r_{ij})$ 分别为

表 2 Ag/Ni 扭转界面参数及能量

Ag	Ni	$\theta(\text{°})$	$\Sigma_{\text{Ag}}^*/\Sigma_{\text{Ni}}^*$	u_{i1}^{Ag}	u_{i2}^{Ag}	u_{i1}^{Ni}	u_{i2}^{Ni}	F_i	E/mJm^{-2}
(111)	(001)	0.00	12/14	6	0	7	0	0.0060	1047.5
				0	1	0	2	0.0043	
		7.13	56/65	7	0	8	-1	0.0068	1232.3
				0	4	1	8	0.0035	
		9.46	30/37	5	0	6	-1	0.0479	1233.2
				0	3	1	6	0.0094	
15.00	24/30	3	3	5	5	0.0161	1263.3		
				-3	1	-3	3	0.0546	
(001)	(111)	0.00	18/28	6	0	7	0	0.0061	941.6
				0	3	0	2	0.0042	
		3.69	36/48	6	9	6	6	0.0443	1208.6
				0	6	0	4	0.0043	
		9.46	37/56	6	-1	7	0	0.0076	1215.4
				1	6	0	4	0.0179	
15.00	18/40	6	6	5	5	0.0162	1319.5		
				0	3	-3	1	0.0043	

注 :上部数字 $i = 1$,下部 $i = 2$.

$$F(\rho_i) = -F_0[1 - n \ln(\rho_i/\rho_e)](\rho_i/\rho_e)^n, \quad (15)$$

$$\phi(r_{ij}) = k_0 + k_1(r_{ij}/r_{1e})^2 + k_2(r_{ij}/r_{1e})^4 + k_3(r_{1e}/r_{ij})^2, \quad (16)$$

$$M(P_i) = \alpha(P_i/P_e - 1)^2 \exp[-(P_i/P_e - 1)^2], \quad (17)$$

$$f(r_{ij}) = f_e(r_{1e}/r_{ij})^f, \quad (18)$$

其中下标 e 表示平衡状态 , r_{1e} 表示在平衡状态下纯元素晶体中原子的最近邻距离 .

对原子体积及周围电子密度分别为 Ω_A 和 Ω_B 及 $f^A(r)$ 和 $f^B(r)$ 的两种不同原子间的相互作用能

可进一步表示为^[27]

$$\phi^{AB}(r) = \frac{1}{2} \left[\frac{\Omega_B f^B(r)}{\Omega_A f^A(r)} \phi^A(r) + \frac{\Omega_A f^A(r)}{\Omega_B f^B(r)} \phi^B(r) \right]. \quad (19)$$

计算中所用的 Ag 和 Ni 纯金属的晶格常数 a , 结合能 E_c , 单空位形成能 E_{1V}^f , 弹性模量 C_{11} , C_{12} , C_{44} 的输入参数^[31]列在表 3 中 . 利用文献^[31]给出的面心立方晶体的有关参数的计算公式计算的 MAEAM 模型参数列在表 4 中 .

表 3 Ni 和 Ag 的输入参数^[31]

	a/nm	E_c/eV	E_{1V}^f/eV	$C_{11}/\text{eV} \cdot \text{nm}^{-3}$	$C_{12}/\text{eV} \cdot \text{nm}^{-3}$	$C_{44}/\text{eV} \cdot \text{nm}^{-3}$
Ni	0.35236	4.44	1.45	1540	960	760
Ag	0.40857	2.95	1.10	770	570	280

表 4 Ni 和 Ag 的 MAEAM 模型参数

	n	f_e	F_0/eV	α	k_0/eV	k_1/eV	k_2/eV	k_3/eV
Ni	0.303658	28.97763	2.99	-0.03404	-0.16499	0.00324	-0.00044	0.000638
Ag	0.312895	16.64406	1.85	-0.02168	-0.12455	0.002004	-0.0003	0.000369

2.2.2. 界面能的计算

采用 Gao 等人给出的界面能的计算公式^[33]

$$E = \frac{1}{A} \left[\sum_l \sum_j^{J_{\text{Ni}}} (E_{ij}^{\text{Ni}} - E_c^{\text{Ni}}) + \sum_l \sum_j^{J_{\text{Ag}}} (E_{ij}^{\text{Ag}} - E_c^{\text{Ag}}) \right], \quad (20)$$

其中 A 为界面上二维重合位置原胞的面积 , E_{ij}^{Ni} 和 E_{ij}^{Ag} 分别是分布在界面处的 Ni 和 Ag 的第 l 层晶面上第 j 个原子的能量 , E_c^{Ni} 和 E_c^{Ag} 分别是 Ni 和 Ag 块体内原子的能量 , L_{Ni} 和 L_{Ag} 分别是需要考虑的对界面能有贡献的 Ni 和 Ag 晶面的层数 . 对不同晶面构

成的界面,需要考虑的晶面层数不同.根据文献[34]的分析,对由面心立方晶体的(001)和(111)晶面构成的界面,仅考虑最近邻时只需要计算单层晶面即可.在忽略界面原子排列的松弛效应时计算的 Ag(111)/Ni(001)和 Ag(001)/Ni(111)扭转界面的界面能列在表 2 的第 10 列中.界面能随扭转角的变化曲线如图 1 所示.

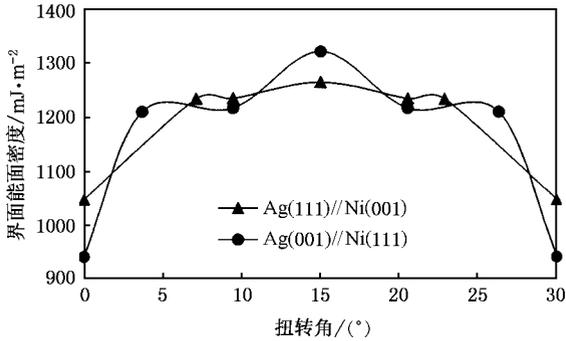


图 1 Ag(111)/Ni(001)和 Ag(001)/Ni(111)扭转界面的界面能随扭转角的变化曲线

3. 结果与讨论

1)从图 1 看出,对 Ag(111)/Ni(001)界面,当扭转角 θ 等于 0°(或 30°)时,界面能最小.因此从界面能的最小化考虑,Ag(111)/Ni(001)扭转界面的择优扭转角 θ 为 0°(或 30°).这一结论和 Gao 等人用转晶法所做的实验结果一致^[28].他们对烧结在(001)取向的单晶 Ni 基体上的(111)取向的 Ag 晶体在 450°C 退火 3h 后发现,其扭转角从起初的 14°和 24°分别转到 0°和 30°.

2)对 Ag(001)/Ni(111)界面,当扭转角 θ 等于 0°(或 30°)时,界面能最小.因此从界面能的最小化考虑,Ag(001)/Ni(111)扭转界面的择优扭转角 θ 也应为 0°(或 30°).尚未见到有关的实验报道.我们拟采用类似于 Gao 等人的实验方法进行验证.

3)我们曾采用 MEAM 分别计算了面心立方^[34]、体心立方^[35]和金刚石立方^[36]不同晶面的表面能.有关(111)和(001)取向的 Ag 和 Ni 表面能面密度列在表 5 中.和表 2 中第 10 列计算的界面能比较得,尽管 Ag(111)/Ni(001)扭转界面的界面能随扭转角 θ 变化,但其最大值(1263.3mJ·m⁻²)小于 Ag(111)面的表面能(1091.16mJ·m⁻²)和 Ni(001)面的表面能(2433.53mJ·m⁻²)的算术平均值;同样,Ag(001)/Ni(111)扭转界面的最大界面能(1319.5mJ·m⁻²)也小于相关晶面表面能(分别为 1275.21 和 2035.49mJ·m⁻²)的算术平均值.于是我们得出结论:由两种不同晶体的任意两个晶面构成界面时,界面能比对应的两个晶面的表面能的算术平均值小.

表 5 (111)和(001)取向的 Ag 和 Ni 表面能面密度(单位: mJ/m²)

	(111)	(001)
Ag	1091.16	1275.21
Ni	2035.49	2433.53

4)比较表 2 的第 4 列和第 10 列可知:对应高重合度(Σ_{Ag}^* 和 Σ_{Ni}^* 均为较小值)界面的界面能不一定比低重合度(Σ_{Ag}^* 和 Σ_{Ni}^* 均为较大值)界面的界面能小.例如,对 Ag(111)/Ni(001)界面,扭转角等于 15°时(对应的 $\Sigma_{Ag}^*/\Sigma_{Ni}^*$ 为 24/30)的重合性要好于扭转角等于 7.13°(对应的 $\Sigma_{Ag}^*/\Sigma_{Ni}^*$ 为 56/65)时的重合性,但是界面能却是后者(1232.3mJ·m⁻²)小于前者(1263.3mJ·m⁻²);同样对 Ag(001)/Ni(111)界面,扭转角等于 15°时($\Sigma_{Ag}^*/\Sigma_{Ni}^*$ 为 18/40)的重合性要好于扭转角为 9.46°($\Sigma_{Ag}^*/\Sigma_{Ni}^*$ 为 37/56)时的重合性,但界面能仍是后者(1215.4 mJ·m⁻²)小于前者(1319.5mJ·m⁻²).

5)在本文界面能的计算过程中,只考虑了最近邻原子并忽略了原子在界面处的松弛现象.更精确地计算还应当考虑第二近邻、第三近邻等,以及界面原子的松弛现象.

[1] Zhang J M, Xu K W and Ji V 2003 *Appl. Surf. Sci.* **218** 267
 [2] Zhang J M, Xu K W and Zhang M R 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1027 (in Chinese) [张建民、徐可为、张美荣 2003 物理学报 **52** 1207]
 [3] Zhang J M, Xu K W and Zhang M R 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1234 (in Chinese) [张建民、徐可为、张美荣 2003 物理学报 **52** 1234]

[4] Cong H R, Bian X F, Zhang J X and Li H 2002 *Mater. Sci. Engin. A* **326** 343
 [5] Deng H Q, Hu W Y, Shu X L, Zhao L H and Zhang B W 2002 *Surf. Sci.* **517** 177
 [6] Stott M J and Zaremba E 1980 *Phys. Rev. B* **22** 1564
 [7] Norskov J K 1982 *Phys. Rev. B* **26** 2875

- [8] Nørskov K K and Lang N D 1980 *Phys. Rev. B* **21** 2131
- [9] Stott M J and Zaremba E 1980 *Phys. Rev. B* **22** 1564
- [10] Carlsson A E 1990 *Solid State Physics : Advances in Research and Applications* Ehrenreich H , Turnbull D ed (Boston : Academic Press) Vol 43
- [11] Daw M S and Baskes M I 1984 *Phys. Rev. B.* **29** 6443
- [12] Daw M S and Baskes M I 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1285
- [13] Foiles S M , Baskes M I and Daw M S 1986 *Phys. Rev. B.* **33** 7983
- [14] Adams J B , Foiles S M and Wolfer W G 1989 *J. Mater. Res.* **4** 102
- [15] Daw M S and Foiles S M 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 2756
- [16] Dodson B W 1987 *Phys. Rev. B* **35** 880
- [17] Foiles S M 1985 *Phys. Rev. B* **32** 7685
- [18] Foiles S M and Daw M S 1987 *J. Mater. Res.* **2** 5
- [19] Daw M S and Hatcher R D 1985 *Solid State Communications* **56** 697
- [20] Foiles S M 1985 *Phys. Rev. B* **32** 3409
- [21] Baskes M I 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 2666
- [22] Baskes M I , Nelson J S and Wright A F 1989 *Phys. Rev. B* **40** 6086
- [23] Johnson R A 1988 *Phys. Rev. B* **37** 3924
- [24] Johnson R A 1989 *Phys. Rev. B* **39** 12554
- [25] Baskes M I 1992 *Phys. Rev.* **46** 2727
- [26] Zhang B W *et al* 1999 *Physica B* **26** 218
- [27] Hu W Y , Zhang B W , Shu X L and Huang B Y 1999 *J. Alloys Compd.* **287** 159
- [28] Gao Y , Dregia S A and Shewmon P G 1989 *Acta Metal.* **37** 3165
- [29] Wolf D 1989 *Acta Metal.* **37** 1983
- [30] Matthews J W 1979 *In Dislocations in Solids* . Part II 461
- [31] Zhang B W , Hu W Y and Shu X L 2002 *Theory of Embedded Atom Method and Its Application to Materials Science*(Changsha : Hunan University Press [in Chinese] 张邦维、胡望宇、舒小林 2002 嵌入原子方法理论及其在材料科学中的应用(长沙 : 湖南大学出版社))
- [32] Ouyang Y F and Zhang B W 1993 *Sci. Bull.* **38** 1816(in Chinese) [欧阳义芳、张邦维 1993 科学通报 **38** 1816]
- [33] Gao Y , Dregia S A and Shewmon P G 1989 *Acta Metal.* **37** 1627
- [34] Zhang J M , Ma F and Xu K W 2004 *Chin. Phys.* **13** 1082
- [35] Zhang J M , Ma F and Xu K W 2003 *Surf. Interface Anal.* **35** 662
- [36] Zhang J M , Ma F , Xu K W and Xin X T 2003 *Surf. Interface Anal.* **35** 805

Interface-energy calculation for Ag/Ni twist boundaries with MAEAM^{*}

Zhang Jian-Min Xin Hong Wei Xiu-Mei

(College of Physics and Information Technology , Shaanxi Normal University , Xi ' an 710062 , China)

(Received 16 March 2004 ; revised manuscript received 15 May 2004)

Abstract

Interface-energies of Ag(111)/Ni(001) and Ag(001)/Ni(111) twist boundaries have been calculated with the modified atom-embedded analysis method(MAEAM). The results show that , for Ag(111)/Ni(001) twist boundary , the lowest energy is corresponding to the twist angle $\theta = 0^\circ$ (or 30°) , this preferable twist angle orientation is consistent with the experimental results reported in the literature. For Ag(001)/Ni(111) twist boundary , similarly , the lowest energy is corresponding to $\theta = 0^\circ$ (or 30°). From interface energy minimization , the preferable twist angle is 0° (or 30°) for Ag(001)/Ni(111) twist boundary too.

Keywords : Ag/Ni interface , interface energy , calculation , MAEAM , near-CSL

PACC : 6150C , 6810C , 6820 , 7110

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No.50271038).