

## Sn 的分析型键级势\*

安荣<sup>1)2)</sup> 刘威<sup>2)†</sup> 王春青<sup>1)2)</sup> 田艳红<sup>2)</sup>

1) (哈尔滨工业大学, 微系统与微结构制造教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

2) (哈尔滨工业大学, 先进焊接与连接国家重点实验室, 哈尔滨 150001)

(2013年1月21日收到; 2013年3月11日收到修改稿)

基于类似于 Tersoff-Brenner 模型的键级势架构, 从 Sn 的 5 种几何构型的基本物性第一性原理计算结果和实验结果出发, 通过 Levenberg-Marquardt 方法建立了 Sn 的分析型键级势. 利用得到的相互作用势和分子动力学方法, 计算了 Sn 的  $\beta$  相和体心四方晶体相的晶体结构、结合能、键距、键能以及体变模量, 并进而计算了 Sn 的  $\alpha$  和  $\beta$  相的自由能、内能和熵随温度的变化. 结果表明,  $\beta$  相和体心四方晶体相的基本物性以及  $\alpha \leftrightarrow \beta$  相变温度计算结果与实验值符合良好, 建立的分析型键级势可用于 Sn 基钎料合金性质的大尺度分子动力学模拟.

**关键词:** 原子间相互作用势, Sn, 分子动力学, 第一性原理

**PACS:** 81.20.Vj, 34.20.Cf, 31.15.xv, 71.15.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.62.128101

## 1 引言

Sn 是一种重要的电子材料, 它本身及其合金或化合物作为软钎焊材料<sup>[1-4]</sup>和电极材料<sup>[5,6]</sup>广泛用于电子行业. Sn 属于周期表第四主族的金属元素, 具有有趣而反常的性质. 第四主族内除 Sn 以外, 其他元素常温常压相晶体结构只包含单一的化学键, 位于 Sn 上方的 C, Si 和 Ge 形成由共价键连接起来的金刚石结构, 而位于 Sn 下方的 Pb 具有由金属键连接起来的面心立方结构. Sn 则与此不同, 它的化学键表现出一部分共价性和一部分金属性. 常压下 Sn 的相图突出地反映了这种成键特点: 在 286 K 以下, Sn 形成拥有金刚石结构的灰色晶体 ( $\alpha$ -Sn), 但它的带隙为零; 而在这个温度以上,  $\alpha$ -Sn 转变为四方晶系晶体 ( $\beta$ -Sn),  $\beta$ -Sn 表现出较多的金属性质, 而且在较低的温度 (505 K) 熔化. 由于 Sn 的原子间相互作用具有共价键和金属键双重特性, 获得可靠的 Sn 原子间相互作用势成为 Sn 基合金或化合物分子动力学研究的关键问题.

目前应用广泛的 Sn 的修正型嵌入原子势<sup>[7]</sup>比较好地刻画了 Sn 晶体的金属键特性, 成功地用于

描述高温下 Sn 晶体的熔化<sup>[8]</sup>和扩散<sup>[9]</sup>行为, 但不太适合于体现 Sn 晶体共价键特性的常温或低温物理行为的模拟, 比如  $\alpha \leftrightarrow \beta$  相变以及  $\alpha$ ,  $\beta$ , 体心四方晶体相结构预测等.

本文在用第一性原理方法计算多种 Sn 相的基本物理性质的基础上, 根据类似于 Tersoff-Brenner 模型的键级势架构, 建立了 Sn 的分析型键级势, 并利用该键级势计算了  $\beta$  相和体心四方晶体相的结构及随温度变化的晶格振动熵差导致的  $\alpha \leftrightarrow \beta$  相变.

## 2 势能模型

## 2.1 分析型键级势能量函数

本文采用一种类似于 Tersoff-Brenner 模型的短程键级势<sup>[10]</sup>, 该势模型可以在一个方程框架内同时描述共价键和金属键<sup>[11]</sup>. 虽然该模型没有显式地包含长程相互作用, 但是 Sn 的马德隆能量远小于共价结合能, 而且马德隆能量隐式地包含于来自试验或第一性原理计算的输入参数, 所以使用该短程势模型描述 Sn 晶体内的离子-共价相互作用

\* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 51005055) 和微系统与微结构制造教育部重点实验室 (批准号: HIT.KLOF.2009013) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: w\_liu@hit.edu.cn

是合理的.

根据 Tersoff-Brenner 模型, 总势能描述为全部键能之和:

$$E = \sum_i \sum_{j(>i)} f'_{ij}(r_{ij}) \left[ V_{ij}^R(r_{ij}) - \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2} V_{ij}^A(r_{ij}) \right], \quad (1)$$

其中,  $r_{ij}$  代表原子  $i$  和  $j$  之间的距离. 把排斥对势能和吸引对势能写成 Morse 势的形式

$$\begin{aligned} V^R(r) &= \frac{D_0}{S-1} \exp[-\beta\sqrt{2S}(r-r_0)], \\ V^A(r) &= \frac{SD_0}{S-1} \exp[-\beta\sqrt{2/S}(r-r_0)], \end{aligned} \quad (2)$$

其中,  $D_0$  是二聚物的键能,  $S$  是可调参数, 参数  $\beta$  由二聚物的基态振动频率确定. 需要注意的是, 当原子间距离趋于零的时候, 该模型的排斥能等于一个有限值.

若只考虑近邻的键合, 通过一个截断函数限制相互作用于只包含近邻的球形范围之内, 将大大提高实际应用中的计算效率, 即

$$f'(r) = \begin{cases} 1 & r \leq R-D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\{\pi(r-R)/(2D)\} & |R-r| \leq D, \\ 0 & r \geq R+D \end{cases} \quad (3)$$

其中,  $R$  是截断半径,  $D$  是截断函数作用区间长度.

为了准确地模拟包含共价键的晶体的变形行为, 键级参数  $B_{ij}$  必须包含键角依赖子函数. Tersoff<sup>[12]</sup> 提出了 Si, C 和 Ge 的包含键角变量的键级函数, 之后 Brenner<sup>[13]</sup> 用更精确的键级函数模拟碳氢化合物. 此外, 还有其他类似的势函数被提出来描述 Si 和 C<sup>[14]</sup>, 而且最近的研究<sup>[15,16]</sup> 通过直接的动量展开方法得到了分析型键级势函数. 尽管所有这些方法具有方程形式细节上的不同, 但是导出的键级势的键角依赖子函数都非常类似. 因此, 本文采用 Brenner 提出的键角依赖子函数表达式, 它是键级势之和表达式中的角度依赖项  $g'(\theta)$ , 因此,  $B_{ij}$  可以表示为

$$\begin{aligned} B_{ij} &= (1 + \chi_{ij})^{-1/2}, \\ \chi_{ij} &= \sum_{k(\neq i,j)} f'_{ik}(r_{ik}) g'_i(\theta_{ijk}) \exp[2\delta_{ik}(r_{ij} - r_{ik})], \end{aligned} \quad (4)$$

其中,  $\theta_{ijk}$  是原子  $i$  和  $j$  之间的化学键与原子  $i$  和  $k$  之间的化学键的夹角.

Brenner 根据动量展开的二次近似选择的键级势满足平方根关系, 而且在拟合过程中, 键级势的平方根关系保持不变. 角度依赖项  $g'(\theta)$  表示为

$$g'(\theta_{ijk}) = \gamma \left( 1 + \frac{c_*^2}{d_*^2} - \frac{c_*^2}{[d_*^2 + (h_* + \cos \theta_{ijk})^2]} \right), \quad (5)$$

当  $c = 0$  时, 角度依赖项同角度无关, 等于  $\gamma$ , 即总势函数退化成类似于 Finnis-Sinclair 型的短程 EAM 势<sup>[11]</sup>.

虽然该势函数是半经验的, 但是对于吸引排斥相互作用来说, 可自由调节的参数不超过 6 个. 若已知二聚物分子的结合能和基态波长, 那么可以方便地得到参数  $\beta$

$$\beta = k \frac{2\pi c}{\sqrt{2D_0/\mu}}, \quad (6)$$

其中,  $D_0$  是二聚物分子的结合能,  $k$  是基态波长,  $\mu$  是约化质量.

参数  $S$  可以通过 Pauling 方程确定, 它描述平衡键距  $r_b$  和单个键能  $E_b$  之间的关系:

$$E_b = -D_0 \exp[-\beta\sqrt{2S}(r_b - r_0)]. \quad (7)$$

为了重现不同构型的晶格参数和晶体结合能, 构造的原子间相互作用势必须满足 (7) 式的键能-键距关系. 只有这样, 势函数才能移植到拟合输入几何构型数据库之外的其他构型.

为了提高精度和便于程序实现, 本文给出分析型键级势的更一般的表达式, 并且尽可能采用无量纲的可调参数. 与 Tersoff-Brenner 模型相同, 把总势能写成全部键能之和

$$\begin{aligned} E &= \sum_i \sum_{j(>i)} f(r_{ij}) [A_r \exp(-Z_r r_{ij}) B_r \\ &\quad - A_a \exp(-Z_a r_{ij}) B_a], \end{aligned} \quad (8)$$

其中, 参数  $A_r$ ,  $A_a$ ,  $Z_r$  和  $Z_a$  同 Tersoff-Brenner 模型中的参数  $D_0$ ,  $S$ ,  $\beta$  和  $r_0$  之间具有如下对应关系

$$\begin{aligned} A_r &= \frac{D_0}{S-1} \exp(\beta r_0 \sqrt{2S}), \\ A_a &= \frac{SD_0}{S-1} \exp(\beta r_0 \sqrt{2/S}), \\ Z_r &= \beta \sqrt{2S}, \quad Z_a = \beta \sqrt{2/S}. \end{aligned} \quad (9)$$

参照 (3) 式, 截断函数  $f(r)$  描述为

$$f(r) =$$

$$\begin{cases} 1 & r < r_{\min} \\ \frac{1}{2} \left[ 1 + \cos \left( \frac{r - r_{\min}}{r_{\max} - r_{\min}} \pi \right) \right] & r_{\min} < r < r_{\max} \\ 0 & r_{\max} < r \end{cases} \quad (10)$$

其中,  $r_{\min}$  是下截断半径,  $r_{\max}$  上截断半径, 而且有

$$\begin{aligned} r_{\min} &= R - D, \\ r_{\max} &= R + D. \end{aligned} \quad (11)$$

$B_r$  和  $B_a$  的形式完全相同, 可以描述为

$$B = [1 + (\alpha Z)^n]^{-\frac{1}{2n}}, \quad (12)$$

其中,  $\alpha$  和  $n$  是可调参数. 不包含键角依赖于函数的  $Z$ , 可以写成

$$Z = \sum_{k \neq i, j} r_{ik} [f(r_{ik}) \exp[\lambda^m (r_{ij} - r_{ik})^m]], \quad (13)$$

其中, 幂指数  $m$  是可调参数. 包含键角依赖于函数的  $Z$ , 则可以写成

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{k \neq i, j} r_{ik} [f(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda^m (r_{ij} - r_{ik})^m]], \\ g(\theta_{ijk}) &= 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2}, \end{aligned} \quad (14)$$

如果  $n, m = 1$ , 那么一般形式的分析型键级势退化为 Tersoff-Brenner 型键级势, 则有  $\alpha = \gamma$  和  $\lambda = 2\delta$ .

由于排斥势的键角依赖性不强, 本文中  $B_r$  的  $Z$  采用 (13) 式的形式. 而吸引势具有明显的方向性, 因此  $B_a$  的  $Z$  取 (14) 式的形式.

## 2.2 第一性原理计算

在低温 ( $< 286$  K) 低压 (比如大气压) 条件下, Sn 的最稳定结构是金刚石结构的  $\alpha$ -Sn, 它是一种带隙很窄的半导体.  $\alpha$ -Sn 属于 227 号晶体学空间群并具有  $Fd-3m$  对称性.  $\alpha$ -Sn 晶体的单胞含有等价的 8 个原子, 位于  $8a$  格点  $(0, 0, 0)$ , 每个原子都有 4 个第一近邻, 见图 1(c). 当温度大于 286 K 的时候,  $\alpha$ -Sn 转变为四方晶系晶体 ( $\beta$ -Sn), 开始表现出较明显的金属性质, 它具有较低的熔点 (505 K).  $\beta$ -Sn 属于 141 号晶体学空间群且具有  $I4_1/amd$  对称性.  $\beta$ -Sn 晶体的单胞含有等价的 4 个原子, 位于  $4a$  格点  $(0, 0, 0)$ , 每个原子都有 4 个第一近邻和 2 个第二近邻, 见图 1(d). 另外, 即使温度低于 286 K, 只要施加很小的压力 (0.75—0.80 GPa), 也可以促使  $\alpha$ -Sn 向  $\beta$ -Sn 转变. 该转变引发 20% 的体积收缩, 这和 Sn 基钎料焊点的锡脆现象密切相关. 当压力大于约 10 GPa 时,  $\beta$ -Sn 转变为体心四方晶体 (body-centered-tetragonal, bct) 相, 在一定的温度范围内, bct-Sn 的晶格常数  $c$  和  $a$  之比 ( $c/a$ ) 在 0.85—1.06 范围内浮动, 并随着压力的增加,  $c/a$  等于 1 的 bct 相逐渐占主导地位. bct-Sn 属于 139 号晶体学空间群且具有  $I4/mmm$  对称性. bct-Sn 晶体的单胞含有等价的 2 个原子, 位于  $2a$  格点  $(0, 0, 0)$ , 每个原子都有 8 个第一近邻、2 个第二近邻和 4 个第三近邻, 见图 1(f).

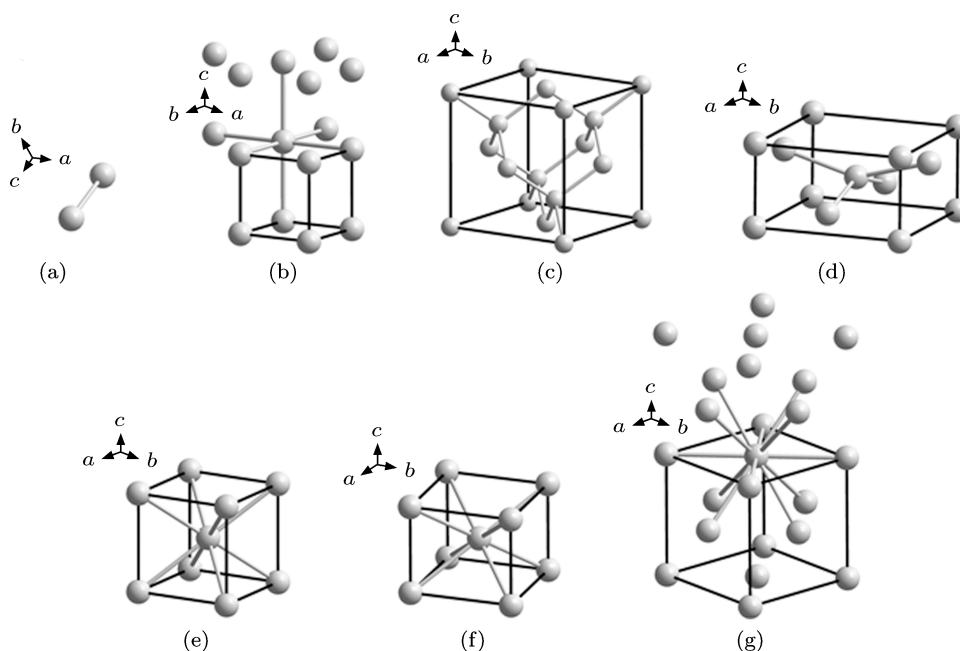


图1 Sn的不同构型 (a) 二聚物; (b) sc-Sn; (c)  $\alpha$ -Sn; (d)  $\beta$ -Sn; (e) bct-Sn; (f) bcc-Sn; (g) fcc-Sn

当压力增加到30—45 GPa时,开始发生bct-Sn向体心立方晶体(body-centered-cubic, bcc)相的转变(此时 $c/a$ 等于1的相已完全占主导地位)<sup>[17]</sup>. bcc-Sn具有类似W的晶体结构,单胞内的每个原子都有8个第一近邻(图1(e)).除了以上4种真实的Sn相以外,本文的第一性原理计算还采用了假想的简单立方晶体(simple-cubic, sc)相和面心立方晶体(face-centered-cubic, fcc)相(见图1(b)和(g))作为初始构型,因为它们可以反映晶体表面和空位附近的几何构型及成键状态.另外,为了确定势函数部分参数,还考虑了Sn的二聚物(见图1(a)).

由于缺乏完整的有关Sn的不同构型的实验数据,而且各文献中的实验条件并不一致,数据之间缺少可比性,本文通过第一性原理方法计算出Sn的势函数拟合所需的全部参考数据.第一性原理计算使用Vanderbilt型超软赝势和PW91-GGA型电子交换关联能泛函.选择Sn的五种真实和两种假想初始构型(图1)进行几何优化,以得到拟合参考数据,每一个构型的第一性原理计算参数和计算结果分别列于表1和表2.计算收敛条件如下:作用在原子上的力和应力分别小于0.1 eV/nm和0.02 GPa,

原子的位移小于 $5 \times 10^{-5}$  nm,单原子总能变化小于 $5 \times 10^{-6}$  eV.根据计算出的能量-体积数据拟合Birch-Murnaghan状态方程<sup>[18,19]</sup>,导出了每个构型的最小总能、晶格常数和体变模量.

表1 第一性原理计算参数

	截断能/eV	$k$ 点数目	$k$ 点网格
Sn <sub>2</sub> (二聚物)	280	9	$3 \times 3 \times 2$
sc-Sn	280	20	$8 \times 8 \times 8$
$\alpha$ -Sn	280	20	$4 \times 4 \times 4$
$\beta$ -Sn	280	120	$4 \times 4 \times 8$
bcc-Sn	280	35	$8 \times 8 \times 8$
bct-Sn	280	250	$6 \times 6 \times 7$
fcc-Sn	280	35	$6 \times 6 \times 6$

表2 二聚物的结构和能量

	键距/nm	键能 $D_0$ /eV	基态频率 $\omega_0$ /cm <sup>-1</sup>
实验值 <sup>[20]</sup>	0.274	0.94	190
理论值 <sup>[21-23]</sup>	0.270—0.294	0.91—1.29	189
第一性原理计算值	0.268	3.79	268
键级势计算值	0.260	3.79	268

表3 sc-Sn的结构和能量

	平均原子体积/ $10^{-2}$ nm <sup>3</sup>	晶格常数 $a_0$ /nm	键距 $r_b$ /nm	平均原子结合能/eV	键能/eV	体变模量/GPa
第一性原理计算值	2.57	0.295	0.295	4.17	1.39	61
键级势计算值	2.63	0.298	0.298	4.61	1.54	93

表4  $\alpha$ -Sn的结构和能量

	平均原子体积/ $10^{-2}$ nm <sup>3</sup>	晶格常数 $a_0$ /nm	键距 $r_b$ /nm	平均原子结合能/eV	键能/eV	体变模量/GPa
实验值 <sup>[24,25]</sup>	3.41	0.648—0.649	0.281	3.14	1.57	43, 53
理论值 <sup>[17,26-29]</sup>	3.25—3.86	0.638—0.676	0.276—0.293	2.95—3.94	1.89	43—88
第一性原理计算值	3.30	0.642	0.278	4.26	2.13	45
键级势计算值	3.33	0.643	0.279	4.86	2.43	45

表5  $\beta$ -Sn的结构和能量

	平均原子 体积/ $10^{-2}$ nm <sup>3</sup>	晶格 常数 $a_0$ /nm	晶格 常数 $c_0$ /nm	键距 ( $N_1$ )/nm	键距 ( $N_2$ )/nm	平均原子 结合能/eV	体变 模量/GPa
实验值 <sup>[29-31]</sup>	2.67—2.71	0.581—0.583	0.316—0.318	0.301—0.302	0.316—0.318	3.10—3.13	55—58
理论值 <sup>[17,26-29]</sup>	2.52—3.06	0.570—0.616	0.310—0.326	0.295—0.319	0.310—0.326	2.92—3.69	41—93
第一性原理计算值	2.49	0.566	0.311	0.294	0.311	4.14	78
键级势计算值	2.48	0.566	0.310	0.293	0.310	4.49	77

表 6 bcc-Sn 的结构和能量

	平均原子体积/ $10^{-2} \text{ nm}^3$	晶格常数 $a_0/\text{nm}$	键距/ $\text{nm}$	平均原子结合能/ $\text{eV}$	键能/ $\text{eV}$	体变模量/ $\text{GPa}$
实验值 <sup>[32]</sup>	1.78	0.329	0.285	—	—	—
理论值 <sup>[26,28]</sup>	2.60—2.65	0.373—0.375	0.323—0.325	3.62	0.905	50—53
第一性原理计算值	2.54	0.371	0.321	4.06	1.01	40
键级势计算值	2.35	0.361	0.313	4.29	1.07	42

表 7 bct-Sn 的结构和能量

	平均原子 体积/ $10^{-2} \text{ nm}^3$	晶格 常数 $a_0/\text{nm}$	晶格 常数 $c_0/\text{nm}$	键距 ( $N_1$ )/ $\text{nm}$	键距 ( $N_2$ )/ $\text{nm}$	键距 ( $N_3$ )/ $\text{nm}$	平均原子 结合能/ $\text{eV}$	体变 模量/ $\text{GPa}$
实验值 <sup>[32]</sup>	2.27	0.368	0.335	0.310	0.335	0.368	—	—
理论值 <sup>[26,28]</sup>	2.65—2.71	0.389—0.398	0.342—0.350	0.329—0.332	0.342—0.350	0.389—0.398	3.65	52—55
第一性原理计算值	2.54	0.390	0.334	0.323	0.334	0.390	4.08	65
键级势计算值	2.53	0.387	0.337	0.322	0.337	0.387	4.11	65

表 8 fcc-Sn 的结构和能量

	平均原子体积/ $10^{-2} \text{ nm}^3$	晶格常数 $a_0/\text{nm}$	键距/ $\text{nm}$	平均原子结合能/ $\text{eV}$	键能/ $\text{eV}$	体变模量/ $\text{GPa}$
理论值 <sup>[17,26,28]</sup>	2.50—2.69	0.464—0.476	0.328—0.337	3.61	0.602	51—57
第一性原理计算值	2.54	0.466	0.330	4.08	0.680	60
键级势计算值	2.57	0.468	0.331	3.99	0.665	59

### 3 键级势拟合

本文首先拟合调整 Sn 的分析型键级势的独立参数 ( $D_0$ ,  $r_0$ ,  $\beta$  和  $S$ ), 然后调整其他的互相耦合的参数. 对势项中的参数将根据二聚物性质选取, 而且通过改变参数, 调整能量 - 键距关系的斜率, 使之尽量符合参考数据. 最后以体变模量和构型结构参数作为参考数据, 通过 Levenberg-Marquardt 方法<sup>[20]</sup> 同时拟合分析型键级势中剩余的可调参数.

从 Pauling 关系 (见 (7) 式) 可知, 只要确定了  $D_0$ ,  $r_0$  和  $\beta$ , 那么原则上  $S$  是唯一的可调参数. 第一性原理计算得到的二聚物键距很好地再现了试验键距, 但第一性原理结合能远大于试验结果 (表 2). 由于缺少更多的有关试验数据, 无法判定它的准确度, 而且同时缺乏 Sn 的其他构型的完整的试验结合能数据, 因此本文采用第一性原理结合能作

为  $D_0$ , 同时调整  $r_0$  以达到最佳的拟合效果. 另外, 根据 (6) 式选择参数  $\beta$ , 它反映了同基态频率对应的波长.

通过变化参数  $S$ , 可调整 Pauling 的能量 - 键距方程 ((7) 式) 的斜率, 以拟合键能 - 键距数据. 图 2 是分别由第一性原理及分析型键级势描述的 Sn<sub>2</sub> (二聚物),  $\alpha$ -Sn, sc-Sn, bcc-Sn 和 fcc-Sn 相的键能 - 键距关系.

最后通过 Levenberg-Marquardt 方法<sup>[33]</sup> 同时拟合所有角度参数以及其他参数, 以重现上述 5 种 Sn 构型的结构和能量参数 (见表 2—8). Sn 的分析型键级势所有可调参数的最终值列于表 9 和表 10.

表 9 Pauling 方程式的可调参数值

$S$	$\beta/\text{nm}^{-1}$	$D_0/\text{eV}$	$r_0/\text{nm}$
1.41	14.36	3.795	0.26

表 10 Sn 的分析型键级势的可调参数值

$A_r/\text{eV}$	$A_a/\text{eV}$	$Z_r/\text{nm}^{-1}$	$Z_a/\text{nm}^{-1}$	$r_{\min}/\text{nm}$	$r_{\max}/\text{nm}$	$B_r$				$B_a$						
						$\alpha/\text{nm}^{-1}$	$n$	$m$	$\lambda/\text{nm}^{-1}$	$\alpha/\text{nm}^{-1}$	$n$	$m$	$\lambda/\text{nm}^{-1}$	$c$	$d$	$h$
4896	1115	24	17	0.33	0.36	0.01	1	3	17	0.4	0.77	1	17	2.2	0.8	0.2

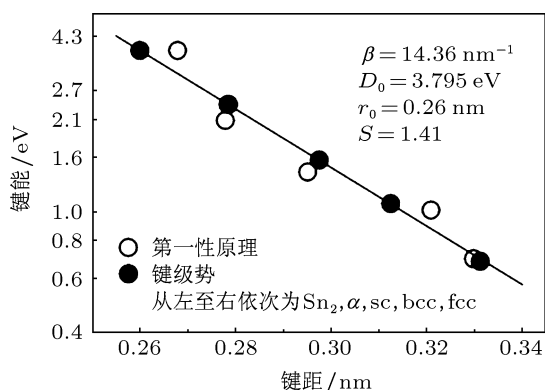


图2 不同 Sn 构型的键能 - 键距关系

## 4 Sn 的分析型键级势应用

### 4.1 结构及物性预测

本文利用已建立的分析型键级势预测了  $\beta$ -Sn 和 bct-Sn 的晶体结构、结合能、键距、键能以及体变模量 (见表 5 和表 7). 基于分析型键级势的分子动力学预测数据与第一性原理计算结果符合良好. 对  $\beta$ -Sn 来说, 平均原子体积误差  $\Delta V_{\text{atom}}/V_{\text{atom}} < 0.4\%$ , 晶格常数误差  $\Delta a/a < 0.002\%$ , 晶格常数误差  $\Delta c/c < 0.4\%$ , 平均原子结合能误差  $\Delta E_{\text{coh}}/E_{\text{coh}} < 8\%$ , 键距误差  $\Delta r_b/r_b < 0.04\%$ , 体变模量误差  $\Delta B/B < 0.9\%$ . 对于 bct-Sn 则有,  $\Delta V_{\text{atom}}/V_{\text{atom}} < 0.7\%$ ,  $\Delta a/a < 0.8\%$ ,  $\Delta c/c < 0.8\%$ ,  $\Delta E_{\text{coh}}/E_{\text{coh}} < 0.9\%$ ,  $\Delta r_b/r_b < 0.3\%$ ,  $\Delta B/B < 0.2\%$ . 用简单的相互作用势函数准确地描述相对复杂的  $\beta$ -Sn 晶体的性质是很不容易的. 一般来讲, 在分子动力学模拟过程中, 可以把键级势函数看作一种局域性的探测器, 它只能根据周围结构环境确定键的强度和键长. 由于  $\beta$ -Sn 晶体中的共价型键 (N1) 和金属型键 (N2) 具有特定的键角和键距, 因此分析型键级势具有根据周围几何构型区分这两种成键类型的潜在能力. 从表 5 可见, 尽管分析型键级势计算结果有些低估了  $\beta$ -Sn 晶体中共价型键和金属型键的长度, 但本文构建的 Sn 原子间相互作用势函数能够区分共价型键和金属型键, 且计算得到的所有晶胞参数较好地符合实验数据.

### 4.2 相变预测

Sn 的  $\alpha \leftrightarrow \beta$  相变是典型的熵驱动结构转变, 它由两相的晶格振动特征所决定. 振动熵和许多现象有关, 例如高温下金属的体心立方相的稳定性,

过度金属合金中的马氏体相变. 在过去的 30 多年来, 有关固体结构相变的问题是基于密度泛函理论的结构计算方法应用最为成功的研究领域之一. 然而, 由于无法正确地计算晶格振动的影响, 这些研究基本局限于压力驱动下 (绝对零度下) 的相变. 长久以来, 从头计算研究需要评估不同相在某一温度下的相对稳定性, 因此它回避自由能计算, 只有少数几个研究尝试着使用第一性原理分子动力学或热力学方法进行有关计算. 而最近兴起的密度泛函微扰理论虽然可以算出晶格振动能, 但仅适用于低温条件, 且计算成本极高. 本文通过已构建的 Sn 的分析型键级势, 并利用分子动力学方法研究了 Sn 的  $\alpha \leftrightarrow \beta$  相变, 分别计算了两相的自由能随温度的变化.

由于 Sn 的  $\alpha \leftrightarrow \beta$  相变温度只是熔点的约 60%, 本文计算忽略了非简谐作用. 因此, 自由能可以表示为

$$F(V, T) = U(V, T) - TS(T),$$

$$S(T) = k_B \sum_j \ln \left[ 2 \sinh \left( \frac{\hbar \omega_j}{2k_B T} \right) \right], \quad (15)$$

其中,  $U(V, T)$  是晶体内能,  $S(T)$  是晶体熵,  $k_B$  是 Boltzman 常数,  $\omega_j$  是晶格振动简正频率.

在简谐近似下, 晶格各简正坐标所代表的振动是相互独立的, 因而可以认为这些振子构成接近独立的子系, 直接写出它们的统计平均能量

$$\bar{E}_j(T) = \frac{1}{2} \hbar \omega_j + \frac{\hbar \omega_j}{\exp \left( \frac{\hbar \omega_j}{k_B T} \right) - 1}, \quad (16)$$

式中前一项为常数, 一般称为零点能, 后一项代表平均热能. 那么晶体内能  $U(V, T)$  可以写为

$$U(V, T) = E_0(V) + \sum_j \bar{E}_j(T), \quad (17)$$

其中  $E_0(V)$  是晶体静态势能. 代入振动频率分布函数  $g(\omega)$ , 则晶体内能可以写为

$$U(V, T) = E_0(V) + \int g(\omega) \left[ \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{\exp \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) - 1} \right] d\omega. \quad (18)$$

同样地, 晶体熵可以写为

$$S(T) = \int g(\omega) \left\{ \frac{1}{T} \frac{\hbar \omega}{\exp \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) - 1} \right.$$

$$-k_B \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \right] \right\} d\omega. \quad (19)$$

计算得到的  $\alpha$  相的静态势能比  $\beta$  相低 853 cal/mol. 考虑零点能, 在绝对零度,  $\alpha$  相的内能则比  $\beta$  相低 742 cal/mol (1 cal = 4.1868 J). 另一方面, 具有较大的静态势能的  $\beta$  相拥有较小的振动频率. 这表明,  $\beta$  相在高温有较大的熵, 温度升高将有可能引发相变. 事实上, 根据能量均分定律可知, 随温度升高两相的内能差将趋于常数, 因此它们的相对稳定性由两者的熵差决定. 为了简单起见, 假设每个结构 ( $\alpha$  或  $\beta$  相) 具有单一的特征振动频率 (Einstein 模型), 两个结构的熵差可以近似表示为  $\Delta S \approx 3k_B \ln(\omega_\beta/\omega_\alpha)$ . 因此, 在足够高的温度下, 熵差对自由能差的贡献  $-T\Delta S$  将超过内能差, 所以  $\beta$  相将变得更稳定.

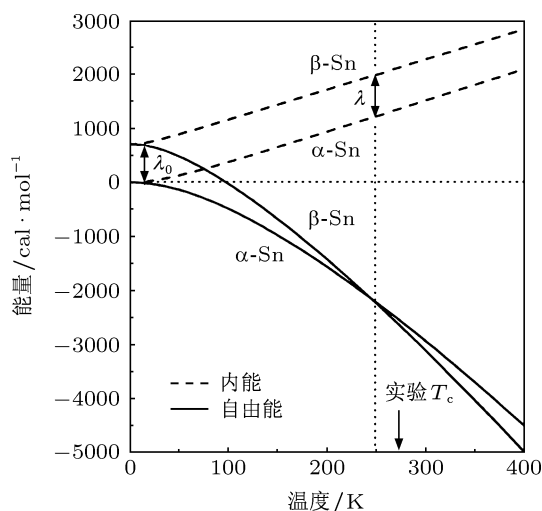


图 3  $\alpha$  和  $\beta$  相的自由能和内能随温度的变化曲线

图 3 和图 4 清楚地表明了以上的过程. 图 3 是  $\alpha$  和  $\beta$  相的自由能和内能随温度变化曲线. 随温度增加, 两相的内能增大, 它们的内能差逐渐趋于约

738 cal/mol (它约等于  $1.05\lambda_0$ ,  $\lambda_0$  是绝对零度下的两相内能差). 自由能曲线向下弯曲, 两相自由能差随温度准线性下降, 而且当  $T_c = -25^\circ\text{C}$  时等于零. 计算得到的相变温度 ( $T_c = -25^\circ\text{C}$ ) 较好地符合实验值 ( $T_c^{\text{exp}} = 13^\circ\text{C}$ ). 图 4 显示了  $\alpha$  和  $\beta$  相的振动熵随温度的变化, 根据 Einstein 模型, 由两相熵差的渐近值可得  $\omega_\alpha/\omega_\beta \approx 2.8$ , 它很好地符合两相的边界振动频率之比.

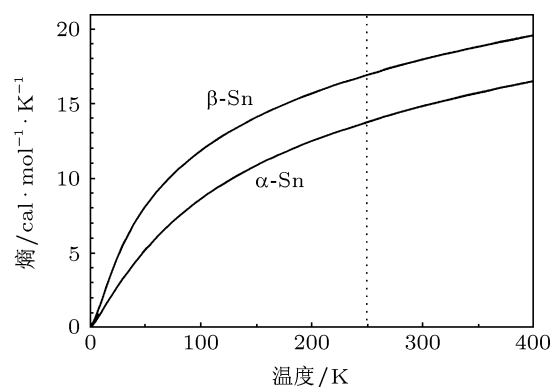


图 4  $\alpha$  和  $\beta$  相的熵随温度的变化曲线

## 5 结论

根据 Sn 的不同几何构型的第一性原理计算结果, 在 Tersoff-Brenner 模型基础上建立了 Sn 的分析型键级势, 并结合分子动力学方法计算了  $\beta$ -Sn 和 bct-Sn 的晶体结构、结合能、键距、键能以及体变模量, 并且利用建立的键级势结合分子动力学方法计算了  $\alpha$  和  $\beta$  相的自由能、内能和熵随温度的变化. 结果表明, 构建的势函数能较好地地区分  $\beta$  相的共价型键和金属型键, 能够反映各种 Sn 相的成键特点, 可用于 Sn 及其合金与化合物, 特别是 Sn 基钎料合金性质的分子动力学研究.

[1] Huang M L, Chen L D, Zhou S M, Zhao N 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 1981 (in Chinese) [黄明亮, 陈雷达, 周少明, 赵宁 2012 物理学报 **61** 1981]  
 [2] Lu Y D, He X Q, En Y F, Wang X, Zhuang Z Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1942 (in Chinese) [陆裕东, 何小琦, 恩云飞, 王歆, 庄志强 2009 物理学报 **58** 1942]  
 [3] Liang Y F, Shui J P, Chen G, Zhu Z G 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1327 (in Chinese) [梁云峰, 水嘉鹏, 陈刚, 朱震刚 2000 物理学报 **49** 1327]  
 [4] Zeng K, Tu K N 2002 *Mater. Sci. Eng. R-Rep.* **38** 55  
 [5] Hou X H, Hu S J, Shi L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2109 (in Chinese) [侯贤华, 胡社军, 石璐 2010 物理学报 **59** 2109]

[6] Idota Y, Kubota T, Matsufuji A, Maekawa Y, Miyasaka T 1997 *Science* **276** 1395  
 [7] Ravelo R, Baskes M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 2482  
 [8] Bernard S, Maillat J B 2002 *Phys. Rev. B* **66** 012103  
 [9] Dong H, Moon K S, Wong C P 2005 *J. Electron. Mater.* **34** 40  
 [10] Brenner D W 2000 *Phys. Status Solidi B* **217** 23  
 [11] Brenner D W 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 1022  
 [12] Tersoff J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 16349  
 [13] Brenner D W 1990 *Phys. Rev. B* **42** 9458  
 [14] Khor K E, Sarma S D 1988 *Phys. Rev. B* **38** 3318  
 [15] Oleinik I I, Pettifor D G 1999 *Phys. Rev. B* **59** 8500

- [16] Conrad D, Scheerschmidt K 1998 *Phys. Rev. B* **58** 4538  
 [17] Aguado A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 212104  
 [18] Albe K 1997 *Phys. Rev. B* **55** 6203  
 [19] Bondybey V E, Heaven M C, Miller T A 1983 *J. Chem. Phys.* **78** 3593  
 [20] Jo C, Lee K 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7268  
 [21] Majumder C, Kumar V, Mizuseki H, Kawazoe Y 2001 *Phys. Rev. B* **64** 233405  
 [22] Majumder C, Kumar V, Mizuseki H, Kawazoe Y 2005 *Phys. Rev. B* **71** 035401  
 [23] Buchenauer C J, Cardona M, Pollak F H 1971 *Phys. Rev. B* **3** 1243  
 [24] Thewlis J, Davey A R 1954 *Nature* **174** 1011  
 [25] Cheong B H, Chang K J 1991 *Phys. Rev. B* **44** 4103  
 [26] Christensen N E, Methfessel M 1993 *Phys. Rev. B* **48** 5797  
 [27] Pavone P, Baroni S, Gironcoli S D 1998 *Phys. Rev. B* **57** 10421  
 [28] Ihm J, Cohen M L 1981 *Phys. Rev. B* **23** 1576  
 [29] Rayne J A, Chandrasekhar B S 1960 *Phys. Rev.* **120** 1658  
 [30] Vaboya S N, Kennedy G C 1970 *J. Phys. Chem. Solids.* **31** 2329  
 [31] Liu M, Liu L G 1986 *High Temp-High Press* **18** 79  
 [32] Moré J J 1977 *The Levenberg-Marquardt Algorithm: Implementation and Theory* (Berlin: Springer Verlag) p105

## Analytical bond-order potential for Sn\*

An Rong<sup>1)2)</sup> Liu Wei<sup>2)†</sup> Wang Chun-Qing<sup>1)2)</sup> Tian Yan-Hong<sup>2)</sup>

1) (Key Laboratory of Micro-Systems and Micro-Structures Manufacturing, Ministry of Education, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

2) (State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(Received 21 January 2013; revised manuscript received 11 March 2013)

### Abstract

An analytical bond-order potential based on Tersoff-Brenner model for Sn is developed using the Levenberg-Marquardt optimization algorithm with the first-principles calculations on fundamental physical properties of five configurations of Sn, and with the available experimental results. The potential is used to determine the crystal structures, binding energies, bond distances and strengths, and bulk modulus of the  $\beta$ -Sn and body-centered-tetragonal Sn, and to predict the changes in free energy of the  $\alpha$  and  $\beta$  phase with temperature. Result indicate that the calculated basic properties of the phases and the predicted transition temperature from  $\alpha$  to  $\beta$  phase are in good agreement with the reported experimental data. The proposed interatomic potential is short-ranged and quickly evaluated, and it could be used to distinguish covalent bond from metallic bond in the phases, so it is very useful for large-scale molecular dynamics simulations of Sn-based solder.

**Keywords:** interatomic potential, Sn, molecular dynamics, first-principles

**PACS:** 81.20.Vj, 34.20.Cf, 31.15.xv, 71.15.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.62.128101

\* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51005055) and the Key Laboratory of Micro-Systems and Micro-Structures Manufacturing of the Education Ministry of China (Grant No. HIT.KLOF.2009013).

† Corresponding author. E-mail: w.liu@hit.edu.cn