

金属铝中层错能的缀加球面波法 第一性原理计算

金庆华 王平基 丁大同

南开大学物理系, 天津 300071

王 鼎 盛

中国科学院物理研究所, 北京 100080

1991 年 10 月 25 日收到

将层错周期地置入超晶胞中, 当超晶胞有足够大的设置尺度时, 相邻超晶胞中的层错彼此间相互作用很小, 从而以如此方式计算单一层错能量成为可能. 用第一性原理途径(缀加球面波方法)计算了金属铝中的内禀和外延层错能, 其理论值分别是 $\Gamma_{isf} = 154 \text{ erg/cm}^2$ 和 $\Gamma_{esf} = 138 \text{ erg/cm}^2$, 与实验值符合较好.

PACC: 6170P; 7125P

一、引 言

早期关于金属铝层错能的实验报道, 数值分布在 $100\text{--}280 \text{ erg/cm}^2$ 之间. 形成分散的原因除了被观测样品在制备上难于一致外, 还涉及获取数据中种类繁多的实验途径以及相应物理模型等因素. 例如基于孪生晶界面能法有 200 erg/cm^2 的报道^[1]; 基于低温蠕变法有 200 erg/cm^2 的报道^[2]; 基于微应变观测有 100 erg/cm^2 的报道^[3]. 据 Reed 和 Schramm 评述, 较为直接可靠的实验途径是退火位错环法. 即使来自这一种实验途径也有高达 280 erg/cm^2 ^[4] 和低至 110 erg/cm^2 ^[5] 的不同说法. Reed 和 Schramm 提出金属铝层错能的最佳估计值 163 erg/cm^2 则是得自 1965 年以后几种退火位错环法实验报道值的平均^[6]. 估算金属铝层错能的理论工作多基于赝势方法 (DSPP), 理论值分布于 $50\text{--}200 \text{ erg/cm}^2$ ^[7,8]. 有关问题的第一性原理计算报道尚不多见. 面对众说纷纭的实验数据, 这种不引用任何实验参数的纯理论计算结果会有独特的参考或论证价值.

层错是原子层的正常堆垛次序发生局域差错. 它使缺陷附近的能量升高, 但由于未改变密堆积的本质, 缺陷域原子能量的增值甚小, 只相当于结合能的 0.01 左右.

对于 fcc 结构有两种层错. 一是所谓内禀 (intrinsic) 层错, 相当于在按理想顺序堆垛的层次中抽出一层原子, 示意如

$$\cdots ABCABCABC \cdots \rightarrow \cdots ABCABABC \cdots.$$

另一种是外延 (extrinsic) 层错, 相当于在按理想顺序堆垛的层次中插入一层原子, 示意如

$$\cdots ABCABCABC \cdots \rightarrow \cdots ABCABACABC \cdots.$$

本文报道用缀加球面波 (ASW) 方法对金属铝的两种层错能进行第一性原理 (ab initial) 计算的结果。

二、ASW 方法

ASW 方法引用了 Andersen 的 LMTO 计算方案^[9], 采纳局域密度近似 (Heding-Ludquist 势)^[10], 布里渊区不可约域波矢 k 样点集合的选取沿用了 Chadi 和 Chen^[11,12] 的办法。第一性原理计算元素金属的电子结构, 特别在包括结合能、体弹性模量等结合特性方面的成功, 已得到证实^[13-15]。它的一个特征是对总能量的所有贡献 (除 Madelung 能外) 均得自因形成固体而被压缩到相应有限体积原子球的计算。这种特征有利于进一步提供层错域不同结构处境原子偏离理想结构的能量分布。

鉴于层错能比结合能小两个数量级, 对其作第一性原理计算的困难是被公认的, 必须慎重论证理论结果的可靠性。为此我们对本计算作了三方面考核。(1) 以立方系的模式作程序输入, 按面心立方计算与以六角系的模式作程序输入, 按立方密积计算金属铝原子平均能量, 考核其结果的等价性。(2) 确认 Muffin-tin 半径 (R_{muf}) 的选取已使总能量达到极小, 原子平均能量的计算输出值对计算输入值 R_{muf} 微小变化的依赖已不敏感。以

表 1 用立方系和六角系两种模式计算得到 fcc 铝原子能量值的等价性, Muffin-tin 半径的取值已使能量计算处在极小值范围

	立方基包输入	六角基包输入
晶格常数 (au)	$a = 7.48520$ $a = b = c$	$a = b = 5.29285$ $c = 2.44950a$
原子坐标	面心立方	立方密积
布里渊区不可约域取样 K 点数	64	162
R_{muf} (au)	2.92510	2.92510
每原子能量 (Ry)	-483.8385	-483.8386
R_{muf} (au)	2.92490	2.92490
每原子能量 (Ry)	-483.8386	-483.8385

表 2 铝的 fcc 结构具有较 hcp 更低的能量, ASW 的计算正确论证金属铝取 fcc 相更稳定

	fcc 结构 (...ABCABC...)	hcp 结构 (...ABABAB...)
晶格常数 (au)	$a = 5.29285$ $c = 2.44950$	$a = 5.29285$ $c = 1.63300 a$
基包的原子数	3	2
布里渊区不可约域取样 K 点数	162	216
每原子能量 (Ry)	-483.8385	-483.8365
基包总能量 (Ry)	-1451.51548	-967.672812

上两项考核结果见表1。(3)相稳定性: 第一性原理的计算结果应不违反金属铝 fcc 相较 hcp 相稳定的事实,即用 ASW 自洽计算所得金属铝取立方密积 (fcc) 结构的能量较其取六角密积 (hcp) 结构的能量为低。从表2可看出, hcp 相中每个原子的平均能量较 fcc 相高 0.0020 Ry。这个结果既从理论上论证了金属铝 hcp 相是不稳定的,另一方面也论证了本计算的可靠程度。后者是很重要的,因为下一步要讨论的层错能是直接与此两种结构的能量差别有关。

三、层错能的计算

对三维刚球密堆积方式的描述可归结为二维密排刚球(刚球呈正三角形排布)面的堆垛顺序。最常见的有 hcp(*ABABAB*...) 和 fcc(*ABCABC*...)。显然还有无限多种可能的顺序,我们称其为多型体 (polytype)。

层错是二维面缺陷,二维密排原子层在堆垛次序上发生局域差错。认为这种面缺陷的出现相当于发生切变是很好的近似,因而这种缺陷不带来原子所占体积的改变。在计算层错能时,把层错周期地安排在沿堆垛子方向上扩展了的超晶胞 (supercell)^[16] 中。对于 fcc 结构的内禀层错,超晶胞可表示成某种重复周期的多型体,在一个周期中的堆垛顺序为 *ABCBC(ABC)ⁿ*; 当 *n* 取 0, 1, 2, ... 整数时,超晶胞中涉及的原子层数目 *N* 相应为 5, 8, 11, ... 等等。类似地对于 fcc 结构的外延层错,超晶胞重复周期的堆垛顺序可表示为 *ABAC(ABC)^m*; 当 *m* 取 0, 1, 2, 3, ... 时,超晶胞中涉及的原子层数目 *M* 相应为 4, 7, 10, 13, ... 等等^[17]。在具体计算上述出现一次层错的超晶胞总能量时,其结果与超晶胞在 *x* 方向设定的延伸尺度有关。因为这个尺度反比于层错密度,显然这个尺度选取得大一些,层错之间互作用就小,计算结果就理想。然而计算量随卷入原子数而急剧增长,精度也要降低,所以 *n, m* 的选取只能是有限的。

在本工作中我们从正常 *ABC* 顺序的九个原子层中抽出一层形成 *ABCABABC* 八原子层周期建立计算超晶胞。显然周期中出现了一次 fcc 内禀层错(相当于以上讨论中 *n* = 1 的情况)。以 ASW 第一性原理计算得到内禀层错超晶胞的总能量 *E_{ISF}* 后,按下式获取内禀层错能 Γ_{ISF} 的理论值:

$$\Gamma_{ISF} = \frac{E_{ISF} - E_{fcc} \times 8/3}{\sqrt{3} a^2/2}. \quad (1)$$

类似地,从正常 *ABC* 顺序的九个原子层中插入一层形成 *ABCABACABC* 十原子层周期建立计算超晶胞。显然在周期中出现了一次 fcc 外延层错(相当于以上讨论中 *m* = 2 的情况)。以 ASW 第一性原理计算得到外延层错超晶胞的总能量 *E_{ESF}* 后,按照下式获取外延层错能 Γ_{ESF} 的理论值:

$$\Gamma_{ESF} = \frac{E_{ESF} - E_{fcc} \times 10/3}{\sqrt{3} a^2/2}, \quad (2)$$

其中 *E_{fcc}* 是金属铝理想 fcc 结构的晶胞能量。(1)和(2)式的意义是包含层错的超晶胞能量与折算成相同体积的 fcc 理想结构能量的差值除以超晶胞底面积,得到单位面积因出现层错导致的能量增额。

内禀层错超晶胞中位处各层的铝原子能量的计算结果见表3。各层铝原子偏离理想的 fcc 结构原子能量 (-483.8385 Ry) 的分布见图1。内禀层错超晶胞总能量是 -3870.7033 Ry , 据此计算金属铝内禀层错能是 $\Gamma_{\text{ISF}}^{\text{AL}} = 154 \text{ erg/cm}^2$ 。

表3 内禀层错超晶胞中位处各层的铝原子能量的 ASW 计算值

层	铝原子能量 (Ry)
A	-483.8383
B	-483.8383
C	-483.8384
A	-483.8377
B	-483.8372
A	-483.8372
B	-483.8377
C	-483.8384

内禀层错总能量 $E_{\text{ISF}} = -3870.7033 \text{ Ry}$ 。

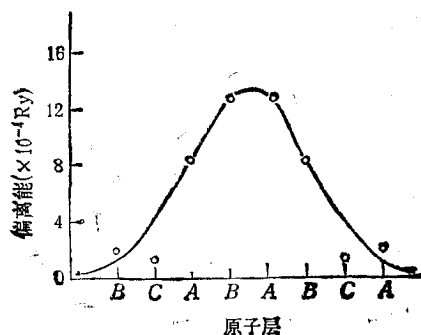


图1 内禀层错域各层铝原子偏离其理想 fcc 结构原子能量分布图

外延层错超晶胞中,位处各层的铝原子能量的计算结果见表4。各层铝原子偏离理想的 fcc 结构原子能量的分布见图2。外延层错超晶胞总能量是 -4838.3807 Ry , 据此计算

表4 外延层错超晶胞中位处各层的铝原子能量的 ASW 计算值

层	铝原子能量 (Ry)
A	-483.8384
B	-483.8383
C	-483.8384
A	-483.8380
B	-483.8377
A	-483.8375
C	-483.8377
A	-483.8380
B	-483.8384
C	-483.8383

外延层错能量 $E_{\text{ESF}} = -4838.3807 \text{ Ry}$ 。

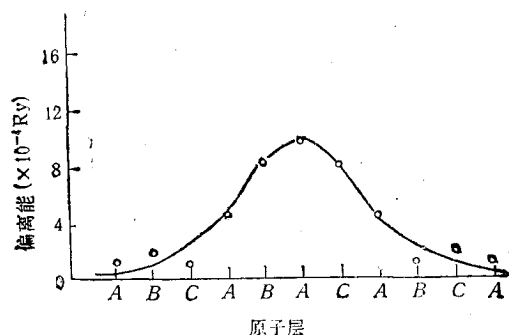


图2 外延层错域各层铝原子偏离其理想 fcc 结构原子能量分布图

金属铝外延层错能是 $\Gamma_{\text{ESF}}^{\text{Al}} = 138 \text{ erg/cm}^2$.

四、讨论与结论

从图 1 和图 2 看出在超晶胞边界上铝原子已具有十分接近其理想 fcc 结构的能量, 所以估计由于超晶胞尺度有限而对本计算引入的误差不会很大.

本计算的主要结论是:

1. 两种层错中心部位的铝原子能量相对于理想 fcc 结构的偏离为正值, 均未超过 hcp 与 fcc 结构原子能量的差额 0.002Ry . 这意味着对于 hcp 结构来说, 上述层错能是负值, 从而在一定程度上支持非稳相 hcp($ABABAB\cdots$) 能通过自发插入“C”缺陷的方式连续地转变成 fcc 相的观点^[18].

2. 金属铝层错能与 fcc 和 hcp 结构原子能量的差额有密切关系, 在数值上约等于

$$\Gamma_{\text{ISF,ESF}} \sim \frac{2 \times (E_{\text{hcp}}^{\text{atom}} - E_{\text{fcc}}^{\text{atom}})}{\sqrt{3} a^2/2}.$$

3. 金属铝的内禀层错能与外延层错能十分相近. 这种计算结果是 fcc 结构特征的合理体现, 因为两种层错各自都可分解成两个孪晶面. 孪晶面之间的相互作用被认为是很小的, 所以内禀层错能与外延层错能均近似为孪晶能的两倍.

内禀层错域两个孪晶面距离比外延层错域的小, 可以设想内禀层错域两个孪晶面的作用会强一些, 也许这是造成金属铝的内禀层错能略高于外延层错能的原因.

4. 出现层错使晶格局域能量升高的范围大约只涉及 10 个原子层.

5. 层错能第一性原理计算前提是绝对零度, 室温情况的讨论则因涉及熵而复杂化. 实验观测一般在室温下进行, 很少有外推到 0K 的层错能数据. 在不计较上述因素的情况下, 我们的计算值 $\Gamma_{\text{ISF,ESF}} = 154, 138 \text{ erg/cm}^2$ 与 Reed 和 Schramm 推荐的金属铝层错能实验平均值 163 erg/cm^2 的符合程度是令人满意的.

- [1] R. Fullman, *J. Appl. Phys.*, **22**(1951), 448.
- [2] P. R. Thornton and P. B. Hirsch, *Phil. Mag.*, **3**(1958), 738.
- [3] A. R. Rosenfield and B. L. Averbach, *Acta Metall.*, **8**(1960), 624.
- [4] J. W. Edington and R. E. Smallman, *Phil. Mag.*, **11**(1965), 1109.
- [5] J. P. Tartour and J. Washburn, *Phil. Mag.*, **18**(1968), 1257.
- [6] R. P. Reed and R. E. Schramm, *J. Appl. Phys.*, **45**(1974), 4705.
- [7] R. E. Beissner, *Phys. Rev.*, **B8**(1973), 5432.
- [8] J. P. Simon, *J. Phys. F*, **9**(1979), 425.
- [9] O. K. Andersen, *Phys. Rev.*, **B12**(1975), 3060.
- [10] L. Hedin and B. J. Lundquist, *J. Phys. C*, **4**(1971), 2063.
- [11] D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B8**(1973), 5747.
- [12] S. L. Cunningham, *Phys. Rev.*, **B10**(1974), 4988.
- [13] A. R. Williams, J. Kubler and C. D. Gelatt, Jr., *Phys. Rev.*, **B9**(1979), 6094.
- [14] Jin Qinghua Ding Datong and Wang Dingsheng, *Chin. Phys. Lett.*, **5**(1988), 193.
- [15] Jin Qinghua Ding Datong and Wang Dingsheng, *Phys. Lett.*, **A138**(1989), 513.
- [16] M. Y. Chou, M. L. Cohen and S. G. Louis, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 7979.
- [17] P. Denteneer and W. van Haeringen, *J. Phys. C*, **20**(1987), L883.
- [18] A. Zangwill and R. Bruinsma, *Comments Cond. Mat. Phys.*, **13**(1987), 1.

AUGMENTED SPHERICAL WAVE FIRST-PRINCIPLE CALCULATION ON THE STACKING-FAULT ENERGY OF ALUMINIUM

JIN QING-HUA WANG PING-JI DING DA-TONG

Department of Physics, Nankai University, Tianjin, 300071

WANG DING-SHENG

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080

(Received 25 October 1991)

ABSTRACT

The stacking-faults are placed in a supercell which is repeated periodically. By choosing the supercell large enough, so that faults in neighboring cells do not interact much, the energy of one stacking fault may then be calculated. A first principle method (Augmented Spherical Wave Method) is used to calculate the energies of the intrinsic and extrinsic stacking faults in aluminium. The values found are $\Gamma_{ISF} = 154 \text{ erg/cm}^2$ and $\Gamma_{ESF} = 138 \text{ erg/cm}^2$ respectively. The results are quite reasonable as compared with experimental data.

PACC: 6170P; 7125P