

# 用改进嵌入原子法计算 Cu 晶体的表面能<sup>\*</sup>

张建民<sup>1,2)</sup> 徐可为<sup>2)</sup> 马 飞<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062)

<sup>2)</sup> 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

(2002 年 12 月 5 日收到, 2002 年 12 月 25 日收到修改稿)

用改进嵌入原子法(MEAM)计算了 Cu 晶体 12 个晶面的表面能. 结果表明, 密排面(111)的表面能最小. 其他晶面的表面能随其晶面与(111)晶面夹角的增加而增加. 据此可以粗略地估计各晶面表面能的相对大小. 给出的几何结构因子的确定方法及结果可以直接用于计算其他面心立方晶体的表面能及其他特性. 在 Cu, Ag 等面心立方薄膜中出现(111)择优取向或织构的机理是表面能的最小化.

关键词: 改进嵌入原子法, 铜, 表面能, 计算

PACC: 6150C, 6810C, 6820, 7110

## 1. 引言

Al, Cu 及其合金常用作大规模集成电路(LSI)和超大规模集成电路(ULSI)的内连导线和地线. 与 Al 相比, Cu 具有电阻率低和熔点高两大优点. 前者有利于减小焦耳热和 RC 电路的弛豫时间, 因而提高集成电路的工作频率. 后者有利于提高集成电路的抗电迁移和应力迁移能力<sup>[1]</sup>. 近年来, 常用 Cu 代替 Al 作为集成电路的内连导线. 为了进一步提高集成电路的工作频率、可靠性和使用寿命, 人们对 Cu 膜的微结构(包括晶粒尺寸及其分布、择优取向或织构、缺陷类型和密度)及其相关的物理、化学和力学性能进行了深入研究.

Ohmi 等<sup>[2,3]</sup>在(100)和(111)取向的 Si 基体上沉积 Cu 膜时发现, 当用低能量的离子轰击时, Cu 膜的择优取向为(100)和(111); 当用高能量的离子轰击时, Cu 膜的择优取向为(111). 但经退火处理后, 起初的(111)取向几乎全部转变为(100)取向, 且形成了直径约为 100  $\mu\text{m}$  的异常大晶粒. Tracy 等<sup>[4]</sup>采用各种不同方法沉积 Cu 膜, 并对膜的织构进行了深入研究. 结果发现, 主要的择优取向为(111)(100), (110)和(511). 我们曾用透射电子显微镜(TEM)和 x 射线衍射(XRD)方法对经 300  $^{\circ}\text{C}$ , 2 h 退火的 Ag 和

Cu 自由膜和(111)取向的 Si 基体上 Ag 和 Cu 附着膜的异常晶粒生长和织构变化进行了实验研究, 发现 Ag 和 Cu 沉积膜均有(111)和(100)择优取向. 但经退火处理后, Ag 和 Cu 自由膜的(111)织构加强. 相反, Si 基体上的 Ag 和 Cu 附着膜的(100)和(110)织构加强<sup>[5]</sup>. 为解释以上实验结果, 我们根据弹性理论<sup>[6]</sup>和多晶膜的屈服强度公式<sup>[7]</sup>计算了面心立方多晶膜中不同取向晶粒的应变能密度. 结果表明, 在屈服之前, 5 个较小的应变能密度对应的晶粒取向依次为(100)(510)(410)(511)和(310); 在屈服膜中, 5 个较小的应变能密度对应的晶粒取向依次为(110)(100)(511)(411)和(211)<sup>[8]</sup>. 可见, 除(111)外的其他几个择优取向的出现可归因于应变能的最小化. 那么(111)择优取向的出现只能归因于表面能的最小化. 因为从面心立方晶体中的原子排列情况考虑, 其密排面(111)对应的表面能应为最小.

由于存在织构, 使 Cu 膜的物理、化学和力学性能发生各向异性. 已有大量文献报道, 文献 9, 10 的研究发现, 在 Cu 的(100)面形成氧化物或硅化物的速率比(111)面大得多. 文献 11—15 对 Cu, Al 和 Ag 膜的研究均发现, 就(100)和(111)两个织构而言, (100)织构越强, 残余压应力越大, 电阻率越大. 反之(111)织构越强, 残余张应力越大, 电阻率越小.

要研究退火膜织构的演变机理, 必须从异常晶

\* 国家自然科学基金(批准号: 50271038, 59931010)资助的课题.

粒生长入手.我们针对柱状晶薄膜,建立了异常晶粒生长理论模型,导出了异常晶粒生长速率公式.指出薄膜中的晶粒生长,除像传统的整体材料中的晶粒生长一样考虑晶界能外,还应当同时考虑表面能、界面能和应变能<sup>[16]</sup>.

有关金属和共价材料的经验或半经验的原子级模拟和计算方法有许多种.如分子动力学和蒙特卡罗模拟方法、第一原理计算方法、ab initio 方法、有效媒质理论、密度函数理论等. Carlsson 曾对这些方法进行了回顾性分析<sup>[17]</sup>.基于密度函数理论<sup>[18,19]</sup>, Daw 和 Baskes<sup>[20,21]</sup>建立了嵌入原子法(embedded-atom method, EAM).这一半经验方法先后成功地用于金属的氢脆<sup>[20]</sup>、点缺陷(杂质和空位)<sup>[21-23]</sup>、表面结构<sup>[20,22]</sup>和重构<sup>[24,25]</sup>、合金的表面偏析<sup>[26]</sup>和相稳定性<sup>[27]</sup>、过渡金属中的声子色散<sup>[28]</sup>、液态过渡金属<sup>[29]</sup>等特性的研究.由于该方法建立在金属键模型基础上,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(modified embedded-atom method, MEAM)<sup>[30,31]</sup>.尽管 EAM 方法和其他方法已用于表面能的计算,但仅限于 3 个低指数晶面,即(100), (110)和(111)<sup>[21,22,31-35]</sup>.我们给出了 MEAM 有关几何结构因子的确定方法及参数.以 Cu 为例,计算了 12 个不同晶面的表面能,并与实验结果进行了比较.有关其他几个面心立方金属和体心立方金属的计算结果将另文发表.

## 2. 计算方法——MEAM

晶体的自由表面指其与真空接触的界面.与晶体内部原子不同,表面原子只是部分地与其他原子相结合,相邻原子数(或原子间结合键数)比晶体内部少.因而它们的能量高于内部原子而形成表面能.表面能与晶体表面的许多特性密切相关,这些表面特性包括表面吸附<sup>[36,37]</sup>、表面腐蚀与氧化<sup>[9]</sup>、表面催化 and 晶体生长<sup>[38-41]</sup>.

晶体表面能的大小与表面原子的排列情况有关,原子密排面具有最小的表面能(如面心立方金属的(111)面和体心立方金属的(110)面).此外,表面能还与表面曲率有关,曲率愈大,表面能也愈大.

最初的 EAM<sup>[20,21]</sup>认为固体中的每个原子可以视为镶嵌在由其他原子组成的基体里的一个“杂

质”,固体的总能量可以表示为

$$E = \sum_i E_i, \quad (1)$$

式中  $E_i$  表示第  $i$  个原子对总能量的贡献,它可以进一步表示为

$$E_i = F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(R_{ij}), \quad (2)$$

式中  $F_i$  是在除第  $i$  个原子外的其他原子组成的基体中再嵌入第  $i$  个原子所需的能量,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  $\bar{\rho}_i$  的函数.  $\phi_{ij}$  是第  $i$  个原子和第  $j$  个原子间的静电相互作用能,  $R_{ij}$  是第  $i$  个原子和第  $j$  个原子间的距离.

对体内原子,  $-E_i$  即为该固体的升华能(sublimation energy)  $E_s$ ,但表面上的原子具有较高的能量,把差值  $E_i - (-E_s)$  对所有原子求和后再除以表面面积将会得到表面能面密度.

把(2)式代入(1)式后得固体的总能量为

$$E = \sum_i \left[ F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(R_{ij}) \right]. \quad (3)$$

若与第  $i$  个原子(或称第  $i$  类原子)最近邻的原子个数为  $Z_i$ ,并把由这  $Z_i$  个最近邻的原子组成的平衡点阵称为  $i$  类原子的参考结构.为了简便,用  $Z_i$  对背景电子密度归一化,

$$E_i = F_i(\bar{\rho}_i/Z_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(R_{ij}). \quad (4)$$

对由单原子组成的均匀晶体,若仅考虑最近邻原子间的相互作用,那么  $i$  类原子组成的参考结构中每个原子的能量可以统一地表示为

$$E_i^u(R) = F_i(\bar{\rho}_i^0(R)/Z_i) + \frac{Z_i}{2} \phi_{ii}(R), \quad (5)$$

式中  $\bar{\rho}_i^0(R)$  是  $i$  原子参考结构的背景电子密度,  $R$  是最近邻原子间的距离.假设  $E_i^u(R)$  已知,并用其表示(确定)  $i$  类原子间的相互作用,

$$\phi_{ii}(R) = \frac{2}{Z_i} \{ E_i^u(R) - F_i(\bar{\rho}_i^0(R)/Z_i) \}. \quad (6)$$

假设  $i$  类原子和  $j$  类原子间的相互作用也具有以上形式,即

$$\phi_{ij}(R_{ij}) = \frac{2}{Z_i} \{ E_i^u(R_{ij}) - F_i(\bar{\rho}_i^0(R_{ij})/Z_i) \}. \quad (7)$$

把(7)式代入(4)式得任意原子布局中  $i$  类原子对总能量的贡献为

$$E_i = \frac{1}{Z_i} \sum_{j \neq i} E_i^u(R_{ij}) + \left[ F_i(\bar{\rho}_i/Z_i) - \frac{1}{Z_i} \sum_{j \neq i} F_i(\bar{\rho}_i^0(R_{ij})/Z_i) \right], \quad (8)$$

式中等号右端第一项为最近邻原子构成的参考点阵中各原子能量的平均值,第二项为在背景电子密度中嵌入  $i$  原子的嵌入能与在最近邻原子构成的参考点阵中嵌入  $i$  原子的平均嵌入能之差,实际上是相对于参考点阵而不是孤立原子的一个新的嵌入能。

由(8)式可以导出未松弛表面能或堆垛层错能

$$E_{(x)}^f = \sum \left[ E_i^0 \frac{Z_i - Z_d}{Z_i} + F_i(\bar{\rho}_i^x/Z_i) - \frac{Z_d}{Z_i} F_i(\bar{\rho}_i^0/Z_i) \right] / A_{(x)}, \quad (9)$$

式中  $E_i^0$  是参考点阵最小能量的负值(即升华能),  $\bar{\rho}_i^x$  是与表面最近邻的原子在  $i$  处(或  $i$  原子)产生的背景电子密度,  $Z_d$  是与  $i$  处(或  $i$  原子)最近邻的原子个数,  $A_{(x)}$  是表面上每个原子所占的面积。如前所述,对理想晶体,体内的每个原子周围的情况都相同,如对面心立方晶体,每个原子最近邻的原子个数(即配位数)均为 12。而对由几个晶面构成的表面层内的原子而言,即使只考虑最近邻原子,当位于不同晶面(第一、第二或第三)上时,其周围情况则不同,因此(9)式需要对不同环境(晶面)原子类型求和。

在 EAM 法中,假设固体中每个原子的电子密度和孤立的单原子一样为球对称分布,并用各原子在  $i$  处产生的电子密度的线性叠加来确定背景电子密度,即

$$\rho_i^{(0)} = \sum_{j \neq i} \rho_j^{\alpha(0)}(R_{ij}), \quad (10)$$

式中  $\rho_j^{\alpha(0)}(R_{ij})$  为距位置  $i$  为  $R_{ij}$  的第  $j$  个原子在  $i$  处的原子电子密度。

显然,这样确定的背景电子密度对以金属键为主的材料还比较适应,但对以共价键为主的材料(如 Si 和 Ge)则不适应。实际上,即使是在金属键晶体中,原子电子密度的分布和孤立单原子的情况不同,必然受到邻近原子的影响而具有一定的方向性。因此,在 1987 年, Baskes 考虑固体中原子电子密度的方向性(或键角)对这一简单的背景电子密度进行了修正,建立了 MEAM<sup>[30]</sup>。

可以采用多种不同的修正方法<sup>[30,31,34]</sup>。根据用极坐标表示的类氢原子的波函数知,对应磁量子数  $m=0$  的轨道沿  $z$  方向有扩展,其他  $m \neq 0$  的轨道都有通过  $z$  方向的节面,这些有扩展的轨道可表示为<sup>[42]</sup>

$$s^{l=0} = 1, \quad (11)$$

$$p^{l=1} = \sqrt{3} \cos \theta, \quad (12)$$

$$d^{l=2} = \frac{\sqrt{5}}{2} (3 \cos^2 \theta - 1). \quad (13)$$

采用以下三部分修正<sup>[34]</sup>:

$$(\rho_i^{(1)})^2 = \sum_{\alpha} \left[ \sum_{j \neq i} x_{ij}^{\alpha} \rho_j^{\alpha(1)}(R_{ij}) \right]^2, \quad (14)$$

$$(\rho_i^{(2)})^2 = \sum_{\alpha, \beta} \left[ \sum_{j \neq i} x_{ij}^{\alpha} x_{ij}^{\beta} \rho_j^{\alpha(2)}(R_{ij}) \right]^2 - \frac{1}{3} \left[ \sum_{j \neq i} \rho_j^{\alpha(2)}(R_{ij}) \right]^2, \quad (15)$$

$$(\rho_i^{(3)})^2 = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \left[ \sum_{j \neq i} x_{ij}^{\alpha} x_{ij}^{\beta} x_{ij}^{\gamma} \rho_j^{\alpha(3)}(R_{ij}) \right]^2, \quad (16)$$

式中  $x_{ij}^{\alpha} = R_{ij}^{\alpha}/R_{ij}$ ,  $R_{ij}^{\alpha}$  是原子  $j$  相对于原子  $i$  的位置矢量的  $\alpha$  分量。和 EAM 方法不同, MEAM 用各部分背景电子密度平方的加权之和来定义总的背景电子密度

$$(\bar{\rho}_i)^2 = \sum_{l=0}^3 t_i^{(l)} (\rho_i^{(l)})^2, \quad (17)$$

式中  $t_i^{(l)}$  ( $l=0-3$ ) 是权重因子,作为相对比较并不失一般性,可取  $t_i^{(0)}=1$ 。利用(17)式,可以写出(5)——(9)式中的参考点阵背景电子密度  $\bar{\rho}_i^0$  和(9)式中的表面背景电子密度  $\bar{\rho}_i^x$  (这里用上标 0 表示参考点阵,即在完整晶体中与第  $i$  个原子最近邻(也可以包括到次近邻)的那几个原子构成的平衡点阵;用上标  $x$  表示平行于表面的晶面指数 ( $hkl$ ))

$$(\bar{\rho}_i^0)^2 = \sum_{l=0}^3 t_i^{(l)} s_i^{(l)0} (\rho_i^{\alpha(1)}(R))^2, \quad (18)$$

$$(\bar{\rho}_i^x)^2 = \sum_{l=0}^3 t_i^{(l)} s_i^{(l)x} (\rho_i^{\alpha(1)}(R))^2, \quad (19)$$

式中因子  $s_i^{(l)x}$  ( $l=0-3$ ) 为待求的几何结构因子。

### 3. 几何结构因子 $s_i^{(l)x}$ 的确定

把(10)——(16)式代入(17)式,并注意对未松弛的单原子均匀晶体,若仅考虑间距为  $R$  ( $=R_{ij}$ ) 的最近邻原子时,原子电子密度  $\rho_i^{\alpha(1)}(R)$  可以从求和号内移出,然后与(19)式比较得

$$s_i^{(0)x} = (Z_d)^2, \quad (20)$$

$$s_i^{(1)x} = \sum_{\alpha} \left[ \sum_{j \neq i} x_{ij}^{\alpha} \right]^2, \quad (21)$$

$$s_i^{(2)x} = \sum_{\alpha, \beta} \left[ \sum_{j \neq i} x_{ij}^{\alpha} x_{ij}^{\beta} \right]^2 - \frac{1}{3} (Z_d)^2, \quad (22)$$

$$s_i^{(3)x} = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \left[ \sum_{j \neq i} x_{ij}^{\alpha} x_{ij}^{\beta} x_{ij}^{\gamma} \right]^2. \quad (23)$$

可见,参数  $s_i^{(l)x}$  ( $l=0-3$ ) 完全由晶体几何结构决定。在直角坐标系中(21)——(23)式可进一步表示为

$$s_i^{(1)\kappa} = \left[ \sum_{j \neq i} x_{ij}^x \right]^2 + \left[ \sum_{j \neq i} x_{ij}^y \right]^2 + \left[ \sum_{j \neq i} x_{ij}^z \right]^2 \quad (24)$$
$$s_i^{(2)\kappa} = \left[ \sum_{j \neq i} (x_{ij}^x)^2 \right] + \left[ \sum_{j \neq i} (x_{ij}^y)^2 \right] + \left[ \sum_{j \neq i} (x_{ij}^z)^2 \right] + 2 \left\{ \left[ \sum_{j \neq i} x_{ij}^x x_{ij}^y \right]^2 + \left[ \sum_{j \neq i} x_{ij}^x x_{ij}^z \right]^2 + \left[ \sum_{j \neq i} x_{ij}^y x_{ij}^z \right]^2 \right\} - \frac{1}{3} (Z_d)^2, \quad (25)$$

$$s_i^{(3)\kappa} = \left[ \sum_{j \neq i} (x_{ij}^x)^2 \right] + \left[ \sum_{j \neq i} (x_{ij}^y)^2 \right] + \left[ \sum_{j \neq i} (x_{ij}^z)^2 \right] + 6 \times \left[ \sum_{j \neq i} x_{ij}^x x_{ij}^y x_{ij}^z \right]^2 + 3 \left\{ \left[ \sum_{j \neq i} (x_{ij}^x)^2 x_{ij}^y \right]^2 + \left[ \sum_{j \neq i} (x_{ij}^x)^2 x_{ij}^z \right]^2 + \left[ \sum_{j \neq i} (x_{ij}^y)^2 x_{ij}^z \right]^2 + \left[ \sum_{j \neq i} (x_{ij}^y)^2 x_{ij}^x \right]^2 + \left[ \sum_{j \neq i} (x_{ij}^z)^2 x_{ij}^x \right]^2 + \left[ \sum_{j \neq i} (x_{ij}^z)^2 x_{ij}^y \right]^2 \right\}. \quad (26)$$

表 1 面心立方完整晶体(  $x=0$  )和 12 个表面(  $x=(hkl)$  )的几何结构因子  $s_i^{(l)\kappa}$  (  $l=0-3$  )  
表面层内  $i$  类原子的最近邻原子个数  $Z_d$ 、表面上每个原子所占的面积  $A_{(x)}$  (  $a_i^0$  )<sup>2</sup>

	$Z_d$	$s_i^{(0)\kappa}$	$s_i^{(1)\kappa}$	$s_i^{(2)\kappa}$	$s_i^{(3)\kappa}$	$A_{(x)}$ ( $a_i^0$ ) <sup>2</sup>
完整晶体( $x=0$ )	12	144	0	0	0	—
( 100 )	8	64	8	2/3	5	1/2
( 110 )	7	49	9	2/3	6	$\sqrt{2}/2$
	11	121	1	2/3	1	
( 111 )	9	81	6	3/2	15/4	$\sqrt{3}/4$
( 210 )	6	36	10	0	7	$\sqrt{5}/2$
	11	121	1	2/3	1	
	9	81	5	1	7/2	
( 211 )	7	49	9	2/3	6	$\sqrt{6}/2$
	10	100	3	7/6	9/4	
	9	81	6	3/2	15/4	
( 221 )	7	49	9	2/3	6	3/2
	9	81	6	3/2	15/4	
	9	81	6	3/2	15/4	
	11	121	1	2/3	1	
表面 ( $x=(hkl)$ )						
( 310 )	6	36	10	0	7	$\sqrt{10}/2$
	8	64	8	2/3	5	
	9	81	5	1	7/2	
	11	121	1	2/3	1	
( 311 )	10	100	3	7/6	9/4	$\sqrt{11}/4$
	7	49	9	2/3	6	
( 322 )	10	100	3	7/6	9/4	$\sqrt{17}/2$
	7	49	9	2/3	6	
	9	81	6	3/2	15/4	
	9	81	6	3/2	15/4	
	9	81	6	3/2	15/4	
( 331 )	7	49	9	2/3	6	$\sqrt{19}/4$
	9	81	6	3/2	15/4	
	11	121	1	2/3	1	
( 410 )	6	36	10	0	7	$\sqrt{17}/2$
	11	121	1	2/3	1	
	8	64	8	2/3	5	
	8	64	8	2/3	5	
	9	81	5	1	7/2	
( 411 )	8	64	8	2/3	5	$3\sqrt{2}/2$
	7	49	9	2/3	6	
	10	100	3	7/6	9/4	
	7	49	9	2/3	6	
	10	100	3	7/6	9/4	

结合面心立方晶体的 12 个最近邻原子的空间坐标,利用(20)–(26)式确定的完整晶体( $x = 0$ )和 12 个表面( $x = (hkl)$ )的几何结构因子  $s_i^{(l),x}$  ( $l = 0-3$ ),表面层内  $i$  类原子的最近邻原子个数  $Z_d$  和表面上每个原子所占的面积  $A_{(x)}$  ( $a_i^0$ ) ( $a_i^0$  为晶格常数)列在表 1 中。

4. Cu 晶体表面能的计算

要利用(9)式计算 Cu 晶体的表面能,还需要给出适当的嵌入函数  $F_i(\rho)$  和原子电子密度函数  $\rho_i^{(l)}(R)$ 。本文取 Baskes 等给出的形式<sup>[30-31,34]</sup>

$$F_i(\rho) = A_i E_i^0 \rho \ln \rho, \tag{27}$$

$$\rho_i^{(l)}(R) = e^{-b}, \tag{28}$$

$$b = \beta_i^{(l)} \left( \frac{R}{R_i^0} - 1 \right), \tag{29}$$

式中  $A_i$  为待求参数,  $E_i^0$  为升华能,  $R_i^0$  为最近邻原子间距。若忽略表面原子的松弛和层结构,可取 ( $R = R_i^0$ ),由(28)和(29)两式可知

$$\rho_i^{(l)}(R) = 1. \tag{30}$$

因此,由(18)–(19)式表示的参考点阵背景电子密度  $\bar{\rho}_i^{(0)}$  和表面背景电子密度  $\bar{\rho}_i^x$  简化为

$$\bar{\rho}_i^0 = \left( \sum_{l=0}^3 t_i^{(l)} s_i^{(l),0} \right)^{\frac{1}{2}}, \tag{31}$$

$$\bar{\rho}_i^x = \left( \sum_{l=0}^3 t_i^{(l)} s_i^{(l),x} \right)^{\frac{1}{2}}. \tag{32}$$

把 Cu 的升华能  $E_i^0 = 3.54$  (eV)<sup>[43]</sup>,配位数  $Z_i = 12$ ,晶格常数  $a_i^0 = 0.3615$  (nm),最近邻原子间距  $R_i^0 = \frac{\sqrt{2}}{2} a_i^0 = 0.25564$  (nm)以及文献<sup>[34]</sup>确定的 Cu 晶体的有关参数 ( $A_i = 1.07$ ,  $t_i^{(0)} = 1$ ,  $t_i^{(1)} = 3.14$ ,  $t_i^{(2)} = 2.49$ ,  $t_i^{(3)} = 2.95$ )和本文确定的  $Z_d$ ,  $s_i^{(l),x}$  ( $l = 0-3$ ,  $x = 0$  或  $hkl$ ),  $A_{(x)}$  (见表 1)等值分别代入(31)–(32), (27)和(9)式,可求得 Cu 晶体不同表面 ( $hkl$ ) 的表面能密度  $\gamma_s^{(hkl)}$ ,其结果列在表 2 中(其中括号内的值为没有考虑键角修正采用 EAM 法计算所得的结果<sup>[22]</sup>)。

根据立方晶系两个晶面 ( $h_1 k_1 l_1$ ) 和 ( $h_2 k_2 l_2$ ) 间的夹角公式

$$\cos \theta = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{((h_1)^2 + (k_1)^2 + (l_1)^2)((h_2)^2 + (k_2)^2 + (l_2)^2)}} \tag{33}$$

可求得各晶面与 (111) 晶面间的夹角  $\theta$ ,其结果一并

列在表 2 中。表面能面密度  $\gamma_s^{(hkl)}$  随各晶面与 (111) 面夹角  $\theta$  的变化关系如图 1 所示。可以看出,对应面心立方的密排面 (111) 的表面能为最小,和预期结果一致。其他各晶面的表面能随其与 (111) 面夹角的增加具有增加的趋势。因此,可以利用各晶面与 (111) 晶面夹角的大小粗略估计表面能的相对大小。

表 2 Cu 晶体不同表面 ( $hkl$ ) 的表面能面密度  $\gamma_s^{(hkl)}$  及其与 (111) 面的夹角  $\theta$

( $hkl$ )	$\gamma_s^{(hkl)}/\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$	$\theta(^{\circ})$
(100)	1650.6(1280)	54.74
(110)	1640.9(1400)	35.26
(111)	1408.6(1170)	0
(210)	1713.0	39.23
(211)	1611.5	19.47
(221)	1521.2	15.79
(310)	1733.2	43.09
(311)	1644.7	29.50
(322)	1549.1	11.42
(331)	1624.5	21.99
(410)	1729.6	45.56
(411)	1678.8	35.26

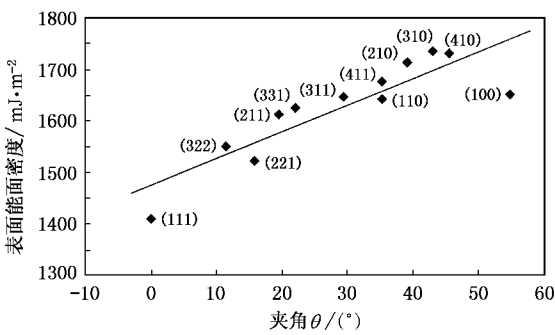


图 1 表面能面密度  $\gamma_s^{(hkl)}$  随各晶面与 (111) 晶面夹角  $\theta$  的变化

5. 结 论

根据 MEAM 计算的 Cu 晶体不同表面的表面能,可得到以下几个结论:

- 1) 密排面 (111) 的表面能最小。因此,在 Cu 沉积膜<sup>[2-5]</sup>和退火膜<sup>[5]</sup>中出现 (111) 择优取向或织构的机理可归因于表面能的最小化。
- 2) 对应表面能为最小值的 5 个表面依次为 (111)–(221)–(322)–(211) 和 (331),因此从表面能的

最小化考虑,这些取向的晶粒将依次优先生长.这一点和应变能的计算结果<sup>[8]</sup>不同,说明对应应变能为最小值的取向所对应的表面能不一定为最小.因此,在实际应用中,应同时考虑表面能和应变能.

3)其他晶面的表面能随其与(111)面夹角的增大具有增大的趋势.因此,可以利用各晶面与(111)晶面夹角的大小粗略估计表面能的相对大小.

4)本文给出的几何结构因子的确定方法及结果可直接用于其他面心立方金属表面能及其他特性的计算,也可类推到其他晶体结构(如体心立方、密排六方及金刚石结构等).

5)对3个低指数晶面(即(100)、(110)和(111)),考虑键角修正的MEAM方法计算的结果明显高于原EAM方法计算的结果.但对所考虑的12个晶面表面能面密度求算术平均值值得 $1625 \text{ mJ/m}^2$ ,仍然低于实验测得的Cu多晶体的表面能面密度平均值( $1790 \text{ mJ/m}^2$ )<sup>[44]</sup>.其原因是(1)计算的晶面数较少(2)在计算平均值时,没有考虑各晶面的多重因子(如对应高表面能的(310)面和低表面能的(111)面的多重因子分别为48和8)(3)对计算的几个晶面没有考虑表面原子的松弛或赝结构.

- 
- [1] Murarka S P 1997 *Mater. Sci. Eng. R* **19** 87
- [2] Ohmi T, Saito T, Shibata T *et al* 1988 *Appl. Phys. Lett.* **52** 2236
- [3] Ohmi T, Saito T, Otsuki M *et al* 1991 *J. Electrochem. Soc.* **138** 1089
- [4] Tracy D P, Knorr D B 1993 *J. Electronic. Mater.* **22** 611
- [5] Zhang J M, Xu K W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 135 (in Chinese)  
[张建民、徐可为 2003 物理学报 **52** 135]
- [6] Nye J F 1985 *Physical Properties of Crystals* (London: Oxford University Press) Chap 8
- [7] Zhang J M, Xu K W 2002 *J. Adv. Mater.* **34** 51
- [8] Zhang J M, Xu K W 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2562 (in Chinese)  
[张建民、徐可为 2002 物理学报 **51** 2562]
- [9] Young F W, Cathcart J V, Gwathmey A T 1956 *Acta Metal.* **4** 145
- [10] Chang C A 1990 *J. Appl. Phys.* **67** 566
- [11] Huang T C, Lim G, Parnigiani F *et al* 1985 *J. Vac. Sci. Technol. A* **3** 2161
- [12] Roy R A, Cuomo J J, Yee D S 1988 *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** 1621
- [13] Bai P, Yang G P, Lu T M 1990 *Appl. Phys. Lett.* **56** 198
- [14] Burnett A F, Cech J M 1993 *J. Vac. Sci. Technol. A* **11** 2970
- [15] Kim S P, Choi H M, Choi S K 1998 *Thin Solid Films* **322** 298
- [16] Zhang J M, Xu K W, Zhang M R 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1207 (in Chinese) [张建民、徐可为、张美荣 2003 物理学报 **52** 1207]
- [17] Carlsson A E 1990 *Solid State Physics: Advances in Research and Applications* Ehrenreich H, Turnbull D ed (Boston: Academic Press) Vol 43
- [18] Nørskov K K, Lang N D 1980 *Phys. Rev. B* **21** 2131
- [19] Stott M J, Zaremba E 1980 *Phys. Rev. B* **22** 1564
- [20] Daw M S, Baskes M I 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1285
- [21] Daw M S, Baskes M I 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6443
- [22] Foiles S M, Baskes M I, Daw M S 1986 *Phys. Rev. B* **33** 7983
- [23] Adams J B, Foiles S M, Wolfer W G 1989 *J. Mater. Res.* **4** 102
- [24] Daw M S, Foiles S M 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 2756
- [25] Dodson B W 1987 *Phys. Rev. B* **35** 880
- [26] Foiles S M 1985 *Phys. Rev. B* **32** 7685
- [27] Foiles S M, Daw M S 1987 *J. Mater. Res.* **2** 5
- [28] Daw M S, Hatcher R D 1985 *Solid State Communications* **56** 697
- [29] Foiles S M 1985 *Phys. Rev. B* **32** 3409
- [30] Baskes M I 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 2666
- [31] Baskes M I, Nelson J S, Wright A F 1989 *Phys. Rev. B* **40** 6086
- [32] Smith J R, Banerjee A 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 2451
- [33] Johnson R A 1988 *Phys. Rev. B* **37** 3924
- [34] Baskes M I 1992 *Phys. Rev. B* **46** 2727
- [35] Adams J B, Foiles S M 1999 *Phys. Rev. B* **41** 3316
- [36] Cao S, Tang J C, Wang L *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1756 (in Chinese) [曹松、唐景昌、汪雷等 2001 物理学报 **50** 1756]
- [37] Li B, Bao S N, Zhuang Y Y *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 202 (in Chinese) [李波、鲍世宁、庄友谊等 2003 物理学报 **52** 202]
- [38] Liu J L, Zhang Y Q, Luo H W *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 275 (in Chinese) [刘家璐、张延庆、罗宏伟等 1998 物理学报 **47** 275]
- [39] Tang B Y, Yang G W, Ren Z A *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 518 (in Chinese) [唐璧玉、杨国伟、任志昂等 2000 物理学报 **49** 518]
- [40] Zhao L Z, Shen M Y, Goto T 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1540 (in Chinese) [赵立竹、申猛燕、後藤武生 2001 物理学报 **50** 1540]
- [41] Tang X M, Wei S Z, Mao Z S *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1126 (in Chinese) [汤晓明、魏赛珍、毛祖遂等 1999 物理学报 **48** 1126]
- [42] Zhang J M 2000 *J. Shaanxi Normal Univ.* **28** 40 (in Chinese) [张建民 2000 陕西师范大学学报 **28** 40]
- [43] Smith C J 1976 *Metal Reference Book* (London: Butterworths)
- [44] Tyson W R, Miller W A 1977 *Surf. Sci.* **62** 267

# Calculation of surface energy of Cu crystal with modified embedded-atom method<sup>\*</sup>

Zhang Jian-Min<sup>1,2)</sup> Xu Ke-Wei<sup>2)</sup> Ma Fei<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>( College of Physics and Information Technology , Shaanxi Normal University , Xi'an 710062 , China )

<sup>2)</sup>( State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials , Xi'an Jiaotong University , Xi'an 710049 , China )

( Received 5 December 2002 ; revised manuscript received 25 December 2002 )

## Abstract

The surface energies on 12 different planes of Cu crystal have been calculated with modified embedded-atom method. The results show that the lowest surface energy, as predicted, corresponds to the close-packed plane ( 111 ) of face-centered cubic ( FCC ) structure. The surface energies on other planes show a tendency to increase with increasing angle between the planes and ( 111 ) plane. So the relative values in surface energy for other planes could be estimated by their geometric relationship. The geometric structure factors and the methods applied to determine them could be used directly for surface energy and other property calculations in the materials with FCC structure. The ( 111 ) texture observed extensively in Cu, Ag and other FCC films results from the surface energy minimization.

**Keywords** : modified embedded-atom method , Cu , surface energy , calculation

**PACC** : 6150C , 6810C , 6820 , 7110

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 50271038 and 59931010 ).