

fcc 金属层错能的 EAM 法计算^{*}

张建民^{1)†} 吴喜军¹⁾ 黄育红¹⁾ 徐可为²⁾

1) 陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062)

2) 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

(2005 年 4 月 22 日收到, 2005 年 5 月 26 日收到修改稿)

采用嵌入原子法(EAM)计算了 Cu, Ag, Au, Ni, Al, Rh, Ir, Pd, Pt 和 Pb 等 10 种面心立方(fcc)金属的层错能, 除 Rh 和 Ir 两种金属外, 其他金属的计算结果和实验结果基本一致.

关键词: 面心立方金属, 层错能, EAM

PACC: 6170, 7110

1. 引 言

金属和合金中的面缺陷包括晶界、亚晶界、孪晶界、相界、堆垛层错、外表面等. 和点缺陷与线缺陷(位错)一样, 面缺陷对金属及其合金的物理、化学和力学性能具有重要影响. 尽管层错的形成几乎不产生点阵畸变, 但它破坏了晶体的周期性, 使层错附近原子的能量增加. 堆垛层错能(stacking fault energy, SFE)与材料中层错的滑移和相变等物理过程有关, 且对于以层错形核为主要形核机理的相变, 其相变驱动力是层错能的函数^[1]. 层错能的大小决定了全位错分解成两个不全位错的难易程度, 层错能越低, 分解过程越易进行^[2]. 人们曾采用多种方法测量金属的层错能^[3,4], 如低温蠕变测量法、电子显微镜扩展位错结点法、孪晶的临界切应力法和加工硬化等. 但不同的测量方法得到的结果相差较大. 为此人们又采用多种理论计算方法来获得层错能, 如量子力学算法、热力学算法. 但量子力学计算难以给出多价金属 Al 的层错能的精确值^[5], 热力学算法所得到的层错能都是某一特定温度(室温、马氏体相变温度、相变平衡温度)的函数^[6]. 基于密度泛函理论^[7,8], 1984 年 Daw 和 Baskes 建立了嵌入原子法(embedded-atom method, EAM)^[9,10]. 我们曾采用该方法对晶界^[11-13]和外表面^[14]的结构和能量进行了计算机模拟研究, 其结果和实验结果基本一致. 本文用

EAM 法计算 Cu, Ag, Au, Ni, Al, Rh, Ir, Pd, Pt 和 Pb 等 10 种面心立方金属的层错能, 并和实验结果进行比较.

2. 计算方法

2.1. 面心立方晶体中的堆垛层错

面心立方(fcc)晶体中{111}面与密排六方(hcp)晶体中{0001}面的原子排列方式相同. 但面心立方结构是以{111}面按 ABCABC... 顺序堆垛而成, 而密排六方结构则是以{0001}面按 ABAB...(或 ACAC...)顺序堆垛而成. 如果上述堆垛顺序出现差错就形成堆垛层错(简称层错)^[15]. 面心立方结构中堆垛层错有两种类型: 内禀型(或抽出型)和外禀型(或插入型). 内禀型(ABABC...)相当于在正常堆垛顺序中抽去了 C 层原子面, 这时抽出层附近的几个原子层间形成了密排六方结构的晶体(ABAB).

2.2. 嵌入原子法(EAM)

EAM 理论认为晶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”, 晶体的总能量 E_t 可以表示为

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

其中 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

^{*} 国家重点基础研究发展计划(973 计划)批准号 2004CB619302 和国家自然科学基金(批准号 50271038)资助的课题.

[†] E-mail: jianm.zhang@yahoo.com

$$E_i = F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}), \quad (2)$$

其中 F_i 是在除第 i 个原子外的其他原子组成的基体中嵌入第 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 ρ_i 的函数. ϕ_{ij} 和 r_{ij} 分别是第 i 个原子和第 j 个原子间的静电相互作用势能和距离. 对于由 N 个同种原子组成的纯金属, 若忽略表面效应可以认为每个原子的能量相同, 因此 (1) 和 (2) 式可简化为^[16]

$$E_t = NE, \quad (3)$$

$$E = F(\rho) + \frac{1}{2} \sum_m N_m \phi(r_m), \quad (4)$$

其中

$$\rho = \sum_m N_m f(r_m), \quad (5)$$

E 为每个原子的能量, N_m 为某一原子的第 m 近邻的原子个数, r_m 为某一原子与第 m 近邻原子间的距离. $f(r_m)$ 为位于第 m 近邻的一个原子在某一原子处所产生的电子密度. 采用 Johnson 给出的 fcc 金属的原子电子密度及相互作用势^[17, 18]

$$f(r_m) = f_e \left(\frac{r_{1e}}{r_m} \right)^\beta, \quad (6)$$

$$\phi(r_m) = \phi_e \left(\frac{r_{1e}}{r_m} \right)^\gamma, \quad (7)$$

其中 $f_e = \frac{E_c}{S_\beta \Omega_e}$, $S_\beta = \sum_{m=1}^M \frac{N_{me}}{(k_m)^\beta}$, $\phi_e = \frac{2E_c}{S_\gamma}$, $S_\gamma = \sum_{m=1}^M \frac{N_{me}}{(k_m)^\gamma}$, r_{1e} 为平衡状态下完整晶体中的最近邻

原子间距, 上标 β 和 γ 为待求参数, E_c 为结合能, Ω_e 为平衡状态下原子的体积, \sum 表示对所考虑的 M 个近邻原子壳层求和, N_{me} 为平衡状态下某一原子的第 m 近邻原子壳层上具有的原子个数, $k_m = \frac{r_m}{r_{1e}}$.

嵌入能函数采用 Rydberg 函数的形式^[19]

$$F(\rho) = -E_c(1 - \ln x) - 6\phi_e y, \quad (8)$$

其中 $x = \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^{\alpha/\beta}$, $y = \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^{\gamma/\beta}$, $\rho_e = \frac{E_c}{\Omega_e}$, B 为体弹性模量. 模型中所用的参数 f_e , ϕ_e , α , β , γ , S_β 和 S_γ 可由晶格常数 a , 平衡状态下原子体积 Ω_e , 结合能 E_c , 单空位形成能 E_{1f} , 体弹性模量 B 和 Voigt 平均剪切模量 G 计算得到. 其中参数 α , β , γ 由下列关系求取^[19].

$$\alpha = 3\sqrt{\frac{\Omega_e B}{E_c}}, \quad (9)$$

$$E_{1f} = \frac{E_c}{\beta}(\gamma - \beta), \quad (10)$$

$$15\Omega_e G = E_c(\gamma - \beta), \quad (11)$$

体弹性模量 B 和 Voigt 平均剪切模量 G 可由考虑晶体的弹性常数求取^[20], 计算中所用的 Cu, Ag, Au, Ni, Al, Rh, Ir, Pd, Pt 和 Pb 等 10 种 fcc 金属的弹性常数 C_{11} , C_{12} , C_{44} 及由这三个弹性常数求得的体弹性模量 B 和 Voigt 平均剪切模量 G 列在表 1 中.

表 2 列出了 10 种金属的晶格常数 a , 结合能 E_c , 单空位形成能 E_{1f} 等输入参数以及求得的模型参数.

表 1 10 种 fcc 金属的弹性常数 (eV/nm³)

金属	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G
Cu	1056.3 ^[21]	762.5 ^[21]	470.6 ^[21]	860.43	341.12
Ag	768.7 ^[21]	575.0 ^[21]	282.5 ^[21]	639.56	208.24
Au	1187.5 ^[21]	1006.3 ^[21]	264.4 ^[21]	1066.71	194.92
Ni	1543.8 ^[21]	956.3 ^[21]	762.5 ^[21]	1152.12	575.00
Al	725.0 ^[21]	405.0 ^[21]	193.1 ^[21]	511.61	179.89
Rh	2475.0 ^[22]	1456.3 ^[22]	525.0 ^[22]	1795.81	518.73
Ir	3562.5 ^[21]	1937.5 ^[21]	2062.5 ^[21]	2333.31	1437.50
Pd	1400.0 ^[21]	1081.2 ^[21]	474.5 ^[21]	1187.52	332.21
Pt	2168.7 ^[21]	1568.7 ^[21]	478.1 ^[21]	1768.73	406.90
Pb	306.9 ^[23]	258.1 ^[23]	94.8 ^[23]	274.35	66.65

表 2 10 种金属的参数值

金属	输入参数			模型参数						
	a/nm	E_c/eV	E_{11}/eV	f_e	ϕ_e	α	β	γ	S_β	S_γ
Cu	0.36147 ^[21]	3.49 ^[21]	1.17 ^[21]	21.32	0.552	5.09	6.21	8.30	13.86	12.65
Ag	0.40857 ^[21]	2.95 ^[21]	1.10 ^[21]	12.24	0.465	5.92	5.93	8.15	14.14	12.70
Au	0.40788 ^[21]	3.81 ^[21]	0.90 ^[21]	16.67	0.601	6.37	6.67	8.25	13.47	12.67
Ni	0.35236 ^[21]	4.44 ^[21]	1.70 ^[21]	29.52	0.708	4.98	6.34	8.76	13.75	12.53
Al	0.40496 ^[21]	3.39 ^[21]	0.64 ^[21]	15.56	0.539	4.59	5.00	11.50	13.38	12.57
Rh	0.38041 ^[25]	5.75 ^[21]	2.90 ^[21]	26.75	0.887	6.21	4.95	7.45	15.62	12.96
Ir	0.38389 ^[21]	6.94 ^[21]	3.50 ^[21]	37.95	1.141	6.51	7.61	11.44	12.93	12.16
Pd	0.32898 ^[24]	3.89 ^[21]	1.30 ^[21]	28.34	0.581	4.94	5.06	6.75	15.42	13.38
Pt	0.39239 ^[21]	5.84 ^[21]	2.90 ^[21]	23.62	0.879	6.44	4.61	6.89	16.37	13.28
Pb	0.49500 ^[23]	2.03 ^[23]	0.58 ^[23]	4.88	0.320	6.07	6.38	8.19	13.71	12.68

2.3. 层错能的计算

由于密排六方结构的近邻距离包含了面心立方结构的所有近邻距离,因此以密排六方结构的近邻距离为参考,表 3 中分别列出了面心立方、密排六方

和单个内禀层错结构中每个原子的第一至第七近邻原子的个数(为了保证层错能计算的精确性,考虑到密排六方结构的第七近邻),可以看出,除第一和第二近邻原子个数相同外,三种结构的第三至第七近邻原子个数均发生了变化。

表 3 面心立方、密排六方和单个内禀层错结构中每个原子的第一至第七近邻原子的个数

r_{me}	r_{1e}	r_{2e}	r_{3e}	r_{4e}	r_{5e}	r_{6e}	r_{7e}
距离	$\frac{\sqrt{2}}{2}a$	a	$\frac{2\sqrt{3}}{3}a$	$\frac{\sqrt{6}}{2}a$	$\frac{\sqrt{66}}{3}a$	$\sqrt{2}a$	$\frac{\sqrt{10}}{2}a$
N_m^{fcc}	12	6	0	24	0	12	24
N_m^{hcp}	12	6	2	18	12	6	12
N_m^{in}	12	6	1	21	6	9	18

分析表明,只有包含层错在内的 4 个 {111} 晶面上原子的周围情况不同于面心立方结构的情况,因而对层错能有贡献,但每个原子对层错能的贡献相同,因此内禀型堆垛层错能(面密度) $E_{\text{st}}^{\text{in}}$ 可由下式求得

$$E_{\text{st}}^{\text{in}} = \frac{4\Delta E}{A} = \frac{16\sqrt{3}(E_{\text{in}} - E_{\text{fcc}})}{3a^2}, \quad (12)$$

其中 E_{in} 和 E_{fcc} 分别为层错结构和面心立方结构中每个原子的能量, $A = \frac{\sqrt{3}}{4}a^2$ 为 {111} 晶面上每个原子的平均面积, a 为平衡时面心立方结构的晶格常数。由 (4) 式得

$$E_{\text{in}} - E_{\text{fcc}} = F(\rho_{\text{in}}) - F(\rho_{\text{fcc}}) + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^7 (N_m^{\text{in}} - N_m^{\text{fcc}}) \phi(r_m), \quad (13)$$

其中

$$\rho_{\text{in}} = \sum_{m=1}^7 N_m^{\text{in}} \phi(r_m), \quad (14)$$

$$\rho_{\text{fcc}} = \sum_{m=1}^7 N_m^{\text{fcc}} \phi(r_m), \quad (15)$$

把 (6)–(8) 式代入 (13)–(15) 式,最后再代入 (12) 式求得的 Cu, Ag, Au, Ni, Al, Rh, Ir, Pd, Pt 和 Pb 等 10 种 fcc 金属的单个内禀层错能列在表 4 中。为便于比较,实验值列在表 4 中的第三列。可以看出,除 Rh 和 Ir 两种金属外,其他金属的计算值和实验值比较接近。

表 4 层错能的理论计算值与实验值的比较 (mJ/m²)

金属	理论值	实验值 ^[26–28]
Cu	74.59	40.45, 169
Ag	44.19	30.32, 24–47
Au	61.58	43.16, 58
Ni	90.99	64–140, 90, 410
Al	146.47	166
Rh	291.34	750
Ir	41.36	300
Pd	244.27	180
Pt	356.08	322
Pb	20.49	50

3. 结 论

1. 由于嵌入原子法(EAM)中的嵌入函数,势函数均为简单的函数形式,用其计算层错能比用量子力学计算简单且计算精度高.

2. 计算中采用球对称函数描述原子电子密度并用其线性叠加作为基体的电子密度,这对于处理

诸如 Cu, Ag, Au, Ni, Al, Rh, Ir, Pd, Pt 和 Pb 等 10 种面心立方金属元素是合理可行的. 由于它们的 d 壳层几乎是填满电子的,而 s 壳层电子是球对称分布的.

3. 计算结果表明 Cu, Ag, Au, Ni, Al, Pd, Pt 和 Pb 等 8 种面心立方金属的计算值同实验值比较接近. 而 Rh 和 Ir 的计算值与实验值相差较大,其原因可能是所采用的势函数不适应这两种金属.

- [1] Xu Z Y, Hsu T Y 1997 *Sci. Chin. E* **27** 289
- [2] Liu X J, Lin X Y, Chen S R 1998 *Acta Metall. Sin.* **34** 903 (in Chinese) [刘向军、林信远、陈士仁 1998 金属学报 **34** 903]
- [3] Feng D, Wang Y N 1964 *Metals Physics* (Beijing : Science Press) (in Chinese) [冯 端、王业宁 1964 金属物理(北京:科学出版社)]
- [4] He G, Zhao H B, Rong Y H 1999 *Journal of Shanghai Jiaotong University* **33** 765 (in Chinese) [何 刚、赵恒北、戎咏华 1999 上海交通大学学报 **33** 765]
- [5] Atree W, Plaskett J S 1956 *Phil. Mag.* **1** 885
- [6] Wan J F, Chen S P, Xu Z Y 2001 *Sci. Chin. E* **31** 385 (in Chinese) [万见峰、陈世朴、徐祖耀 2001 中国科学(E 辑) **31** 385]
- [7] Nørskov K K, Lang N D 1980 *Phys. Rev. B* **21** 2131
- [8] Stott M J, Zaremba E 1980 *Phys. Rev. B* **22** 1564
- [9] Daw M S, Baskes M I 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1285
- [10] Daw M S, Baskes M I 1984 *Phys. Rev. Lett.* **B 29** 6443
- [11] Zhang J M, Wei X M, Xin H 2004 *Surf. Interf. Anal.* **36** 1500
- [12] Zhang J M, Xin H, Wei X M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 237 (in Chinese) [张建民、辛红、魏秀梅 2005 物理学报 **54** 237]
- [13] Zhang J M, Wei X M, Xin H 2005 *Chin. Phys.* **14** 1015
- [14] Zhang J M, Xu K W, Ma F 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1993 (in Chinese) [张建民、徐可为、马 飞 2003 物理学报 **52** 1993]
- [15] Shi C X and Li H D 2004 *Material Science and Engineering Manual* (Beijing : Chemistry Industry Press) (in Chinese) [师昌绪、李恒德 2004 材料科学与工程手册(北京:化学工业出版社)]
- [16] Guo Z, Rong Y, Chen S 1999 *Mater. Trans. JIM.* **40** 328
- [17] Johnson R A 1989 *Phys. Rev. B* **39** 12554
- [18] Johnson R A 1990 *Phys. Rev. B* **41** 9717
- [19] Oh D J, Johnson R A 1988 *J. Mater. Res.* **3** 471
- [20] Zhang B W, Hu W Y, 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)]
- [21] Deng H Q, Hu W Y 2002 *Surf. Sci.* **517** 177
- [22] Brandes E A 1983 *Smithells Metal reference Book* (London : Butterworths Press)
- [23] Zhang B W 1993 *Phys. Rev. B* **48** 3022
- [24] LU Y Y, Bin W D 2004 *The Metallurgy of Noble Metals* (Changsha : Central South University Press) (in Chinese) [卢宜源、宾万达 2004 贵金属冶金学(长沙:中南大学出版社)]
- [25] Barrett C S, Massalski T B 1980 *Structure of Metals* (Oxford : Pergamon Press)
- [26] Gruzicic M, Dong P 1995 *Mat. Sci. Eng. A* **201** 194
- [27] Hirth J P, Lothe J 1982 *Theory of Dislocations* (New York : Wiley Interscience Press)
- [28] Thorntor P R, Hirsch P B 1958 *Phil. Mag.* **3** 738

Energy calculation of the stacking fault in fcc metals by embedded-atom method^{*}

Zhang Jian-Min¹⁾ Wu Xi-Jun¹⁾ Huang Yu-Hong¹⁾ Xu Ke-Wei²⁾

¹⁾ College of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

²⁾ State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 22 April 2005; revised manuscript received 26 May 2005)

Abstract

The stacking fault energies of fcc metals have been calculated by the embedded-atom method for 10 fcc metals, Cu, Ag, Au, Ni, Al, Rh, Ir, Pd, Pt and Pb. The calculated values are in good agreement with experimental results, that of Rh and Ir excepted.

Keywords: fcc metals, stacking fault energy, embedded-atom method

PACC: 6170, 7110

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (973 Program) (Grant No. 2004CB619302) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50271038).