

文章编号: 1004-0609(2005)11-1859-05

Ag 低指数表面非谐效应的分子动力学模拟^①

杨剑瑜¹, 胡望宇^{1, 2}

(1. 湖南大学 应用物理系, 长沙 410082;

2. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 应用分子动力学, 结合分析型嵌入原子模型研究了 Ag 低指数面的声子频率、声子线宽度、原子振动振幅和层结构因子随温度的变化关系。结果表明, 计算值与已有的实验数据比较相符; (110) 面的原子振动振幅表现出明显的各向异性; 由声子频率随温度变化关系得到的非谐常数表明 (111) 面的非谐效应最弱。计算出的反映表面长程有序特征的层结构因子表明, (111) 面没有表面熔化, 而 (100)、(110) 面分别在低于体熔点的 100 K 与 250 K 时出现了表面熔化。

关键词: 表面非谐效应; 分子动力学; 嵌入原子模型

中图分类号: O 736

文献标识码: A

Molecular dynamics simulation of anharmonic effects for low Miller index surfaces of Ag

YANG Jian-yu¹, HU Wang-yu^{1, 2}

(1. Department of Applied Physics, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The anharmonic effect of temperature on phonon frequency, line width, vibrational amplitude and structure factor of atoms for the low index surface of Ag were studied by molecular dynamics simulation and the analytic embedded atom method. The results show that the calculated values agree with the experimental data. The mean square amplitude of (110) plane surface exhibits anisotropic behavior. The calculated anharmonic constants indicate that the anharmonic effect of (111) plane is the smallest. The surface melting temperature is determined by calculating layer order structure factor. The (111) plane surface does not exhibit surface melting, but the (100) and (110) plane surfaces begin to melt at 100 K and 250 K below bulk melting temperature, respectively.

Key words: surface anharmonic effect; molecular dynamics; embeded atom method

表面非谐效应与表面扩散、热膨胀、相变等有重要关系, 对它的研究显得尤为重要。晶体的各向异性, 使得表面非谐效应强弱随元素和表面不同而不同。本文作者利用分析型嵌入原子模型(Embedded atom method, EAM)结合分子动力学计算反映 Ag 低指数表面非谐效应的几个物理量, 从而得到非谐效应随表面取向的关系。

1 理论模型与计算方法

从原子尺度上研究材料的结构和性能的关键是确定原子间的相互作用势函数。嵌入原子方法在 20 世纪 80 年代初期由 Daw 和 Baskes 提出^[1]。由于其简单方便, 且物理本质较为深刻, 已成功应用于计

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50371026)

收稿日期: 2005-07-15; 修订日期: 2005-08-20

作者简介: 杨剑瑜(1971-), 男, 讲师, 博士研究生

通讯作者: 胡望宇, 教授, 博士; 电话: 0731-8823971; E-mail: Wangyuhu2001cn@yahoo.com.cn

算材料的体性质、晶界、原子团簇等方面^[2]。本文作者运用分析型 EAM 模型^[3~5]研究 Ag 的表面非谐效应,并运用此模型计算了 Ag 的表面声子谱^[6]。

在某一温度下,在等压等温(NPT)分子动力学下,计算出 Ag 在某一温度下,零压时完整晶格的晶格常数,然后利用这个晶格常数构建表面, x 、 y 方向运用周期性边界条件, z 方向运用自由边界条件。(111) 和(100) 面分别为 21 层各由 4 032 和 2 688 个原子组成,(110) 面由 31 层 2 976 个原子组成。在等容等温(NVT) 分子动力学下,表面弛豫到平衡状态后,系统在平衡状态下运行较长的时间,统计出 Ag 3 个低指数面的各种非谐性质。

2 结果与讨论

2.1 表面声子态密度与线宽度

表面声子态密度可以通过计算动力学结构因子或位移自关联函数得到。由于原子的位置难以确定,一般情况下可以通过修正后的速度自关联函数^[7]计算。运用高斯函数光滑声子态密度,然后由声子态密度可以计算出表面声子线宽度(表面模在半峰值时的半频宽)。

图 1 所示为 Ag 3 个低指数面在二维布里渊区边界上 $S_1(z)$ 模的频率、线宽度随温度变化的关系。利用本模型结合分子动力学(MD)与晶格动力学(LD)^[6]计算出表面声子频率,将其与实验结果(Exp)列于表 1。由表 1 可看出,通过分子动力学计算出的(111) 和(100) 面在 $\bar{M}$ 点,(110) 面在 $\bar{Y}$ 点的几个典型表面波频率与晶格动力学计算结果与实验结果相当吻合。Bracco 等^[8]测得 Ag(110) 面 $S_1(x)$ 、 $S_1(z)$ 两个表面模的线宽度都是 40 GHz,计算得到两个表面模的线宽度都为 110 GHz,且两者大致相符。由图 1 可看出,随着温度的增加,频率一般逐渐减小,而线宽度则逐渐增加,声子频率与线宽度几乎同步变化。(100) 与(110) 面的 $S_1(z)$ 模线宽度分别在 800 K 与 700 K 时突然增加,表明在此温度下,两个表面表现出较强的非谐效应。

通常假设表面声子频率随温度的变化在一级近似下与简谐近似下的表面声子频率成一定比例。从以上得到的表面声子频率随温度变化关系可以计算衡量表面非谐效应强弱的一个重要参数,即非谐常数。它与温度无关,能很好地描述表面非谐效应,计算公式如下^[9]:

$$h\omega(T) = h\omega_0 - X_e h\omega_0(2n_0 + 1) \quad (1)$$

式中 X_e 为非谐常数; ω_0 为简谐近似下的表面声

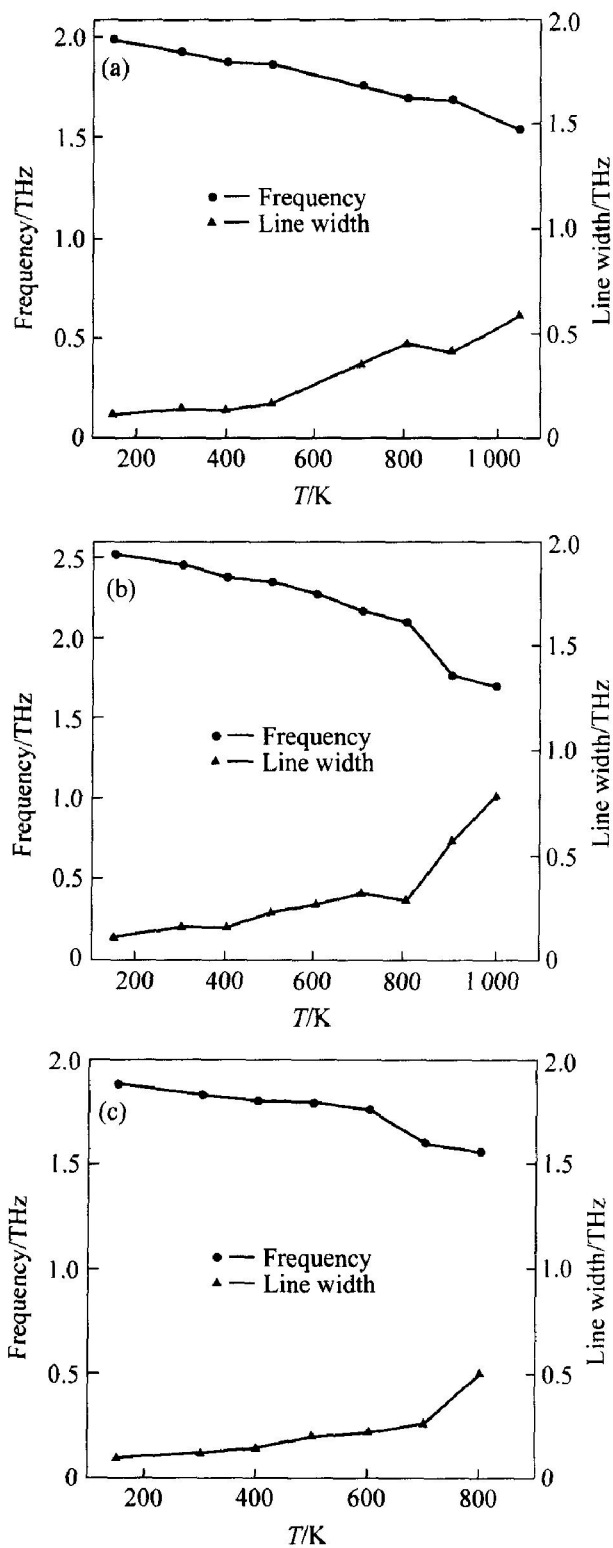


图 1 3 个面 $S_1(z)$ 模的频率、线宽度与温度的变化曲线

Fig. 1 Change curves of frequency, line width and temperature of three surfaces for $S_1(z)$ mode

(a) $-(111)\bar{M}$; (b) $-(100)\bar{M}$; (c) $-(110)\bar{Y}$

子频率; $\omega(T)$ 是温度为 T 时同一个表面模的频率; $n_0 = [\exp(h\omega_0/kT) - 1]^{-1}$ 。用最外层沿 x 、 y 、 z 方向极化的表面模计算了 3 个面的非谐常数。(111) 面沿 x 、 y 、 z 方向的非谐常数分别是 0.005 5,

0.001 6, 0.003 2; (100) 面的为 0.007 8, 0.007 8, 0.007 1; (110) 面的为 0.013 3(0.007 2), 0.006 4, 0.006 3。相对于(111)面,(100)和(110)面的非谐常数较大,说明其表现出的非谐效应较强。

表 1 Ag 低指数面在 300K 时表面声子频率

Table 1 Calculated phonon frequencies (ω) of low index surface of Ag at 300 K				
Surface	Mode	Frequency of MD/ THz	Frequency of LD/ THz	Experimental frequency/ THz
(111)	$S_1(sv)$	1.95	2.02	$2.19 \pm 0.02^{[10]}$
	$R_1(sv)$	3.09	3.11	$3.10 \pm 0.10^{[10]}$
	$S_1(x)$	2.03	2.07	
	$S_2(sp)$	4.02	4.23	$4.40 \pm 0.10^{[10]}$
	$R_2(sv)$	4.80	4.85	$5.10 \pm 0.10^{[10]}$
(100)	$S_1(x)$	3.04	3.14	
	$S_1(y)$	3.04	3.14	
	$S_1(z)$	2.45	2.54	$2.40^{[11]}$
(110)	$S_1(x)$	1.14	1.23	
	$S_1(y)$	1.49	1.57	
	$S_1(z)$	1.83	1.91	$1.89^{[11]}$
	$S_1(x_2)$	2.84	3.01	$3.14^{[11]}$

2.2 原子振动振幅平方

原子振动振幅的平方 $\langle u^2 \rangle$ 可以通过统计每一层原子的位置得到^[7]。在简谐近似下,原子振动振幅的平方与温度呈线性关系。图 2 所示为本研究计算得到的 Ag 3 个低指数面的原子振动振幅平方与温度的关系^[12]。某些高温下原子的 $\langle u^2 \rangle$ 并未在图中列出,是由于在此温度时,表面原子扩散或蒸发,统计出的 $\langle u^2 \rangle$ 已没有意义。

从图 2 可以看出,在温度较低时, $\langle u^2 \rangle$ 与温度近似成线性关系;随温度升高,其值加速增加。3 个面在同一温度下(如 600 K)时,(110)面的 $\langle u^2 \rangle$ 最大,(100)面的次之,而(111)面的最小。从原子振动振幅平方的比较,(110)面表现出最强的非谐效应。(110)面整个温度范围内最外层原子振动振幅平方都表现出各向异性,且 z 方向的原子振动振幅平方小于 x, y 方向的原子振动振幅平方,但第二层 z 方向的原子振动振幅平方大于 x, y 方向的原子振动振幅平方,且大于第一层 z 方向的原子振动振幅平方。这是由于(110)面开放的表面结构,第二层原子的软通道^[13]直接与真空(相当于硬壁)相联,使得第二层原子相对第一层原子有更大的振动空间,而平行于 x 方向(即 $[110]$ 方向)的原子具有最大的振动空间,因此 x 方向原子的原子振动振幅平方最大。

Busch 等^[14]测量了 300 K 下 Ag(110)面原子的

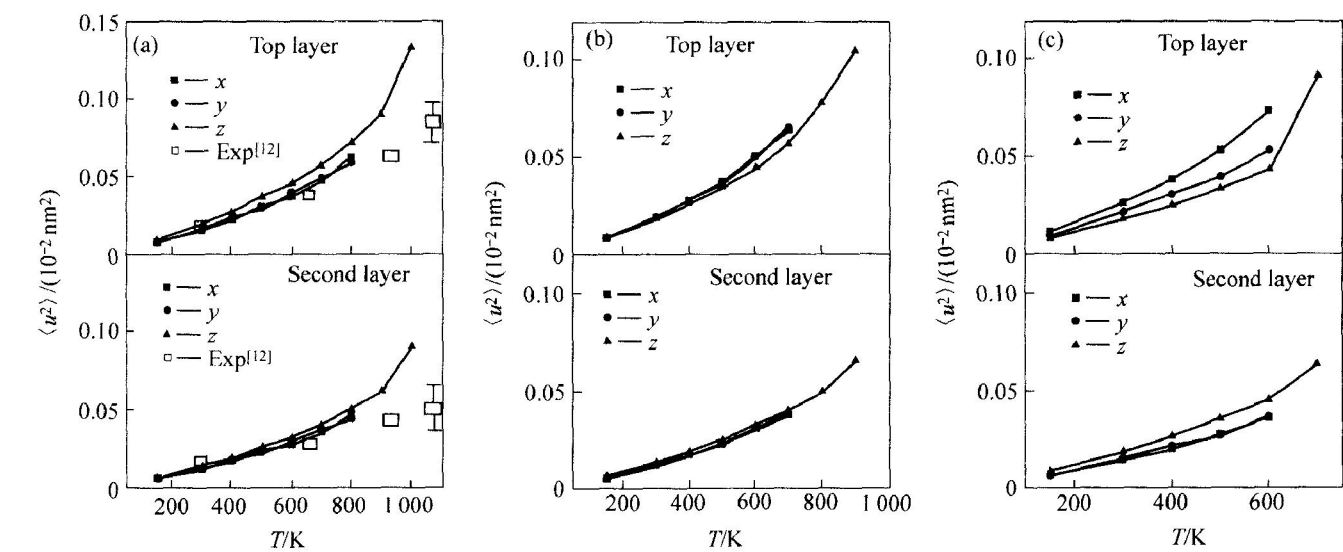


图 2 Ag 低指数面原子振动振幅平方与温度的关系

Fig. 2 Relationship between atoms vibrational amplitudes square of three surfaces and temperature

(a) $-(111)\bar{M}$; (b) $-(100)\bar{M}$; (c) $-(110)\bar{Y}$

原子振动振幅平方, 本研究的结果与实验结果及其他理论结果的比较列于表 2。由表 2 可看出, 本研究的计算值与实验值非常吻合, 实验值也表现出第一层 x 方向的原子振动振幅平方大于其他两个方向的原子振动振幅平方, 且第二层 z 方向的原子振动振幅平方与第一层相差不远, 而 Rahman 等^[15] 的计算结果与实验值相差甚远, 且未能很好地反映 (110) 面第一层 x 方向原子振动振幅平方大于其他两个方向的原子振动振幅平方。

表 2 300 K 时 (110) 面原子振动振幅平方与实验值及其他理论值的比较

Table 2 Comparison of atoms mean square vibrational amplitudes measured by Busch with calculated results and other theory results for (110) surface at 300 K (10^{-2} nm^2)

Results	$\langle u_{1x}^2 \rangle$	$\langle u_{1y}^2 \rangle$	$\langle u_{1z}^2 \rangle$
Present	0.025	0.020	0.017
Exp ^[14]	0.022 ± 0.002	0.015 ± 0.002	0.016 ± 0.002
Rahman ^[15]	0.014	0.012	0.0136
Results	$\langle u_{2x}^2 \rangle$	$\langle u_{2y}^2 \rangle$	$\langle u_{2z}^2 \rangle$
Present	0.013	0.014	0.018
Exp ^[14]	0.015 ± 0.002	0.011 ± 0.002	0.016 ± 0.002
Rahman ^[15]	—	—	—

2.3 层结构因子

长程有序可以通过统计结构因子 (structure factor)^[7] $S(\mathbf{k}_l)$ 来衡量, $\mathbf{k}$ 是二维倒格矢, $S(\mathbf{k}_l)$ 反映了第 l 层沿 $\mathbf{k}$ 方向的原子有序化程度。图 3 所示为 3 个低指数面第一层的 $S(\mathbf{k}_l)$ 与温度的关系, $\mathbf{k}$ 分别沿平行于表面的 x 、 y 方向。由图 3 可看出, $S(\mathbf{k}_l)$ 随温度的升高不断减小, 表明无序度增加。(111) 面在整个计算温度范围内都没有出现表面熔化 (一般认为当结构因子接近于 0 时, 表面熔化)。当接近于体熔点 (本模型计算的完整晶格熔点为 1150 K) 时, (001) 面出现了表面熔化, (110) 面发生表面熔化温度比熔点低 250 K 左右^[16]。计算结果还表明, 表面结构因子小于体内结构因子, 说明随温度的升高, 晶格从外向内逐层失去有序性。

3 结论

1) 在整个计算温度范围内, 表面声子频率随温度升高逐渐软化, 线宽度逐渐增加。

2) 由表面声子频率计算的非谐常数结果表明, (110) 和 (100) 面的非谐性较大。

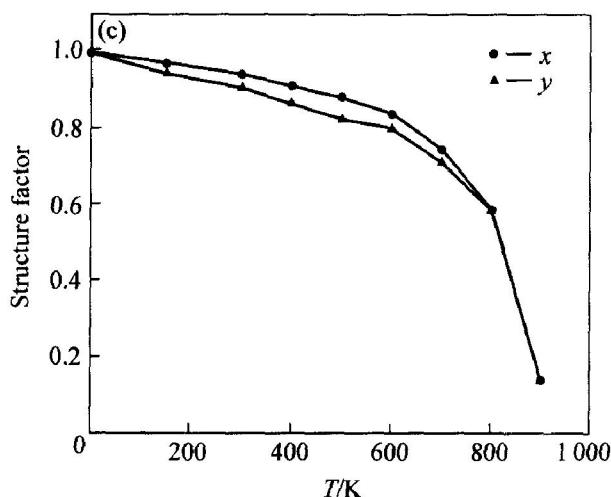
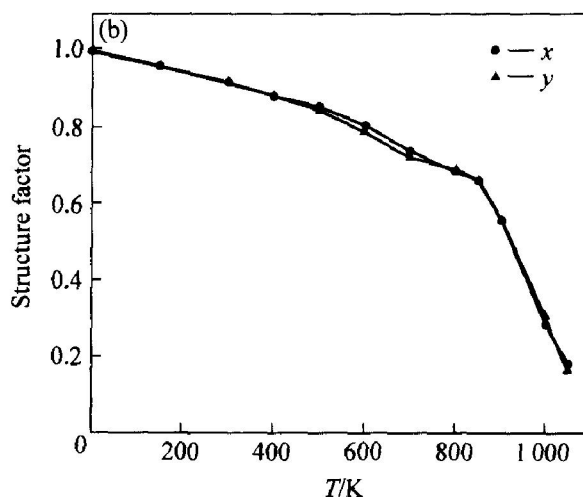
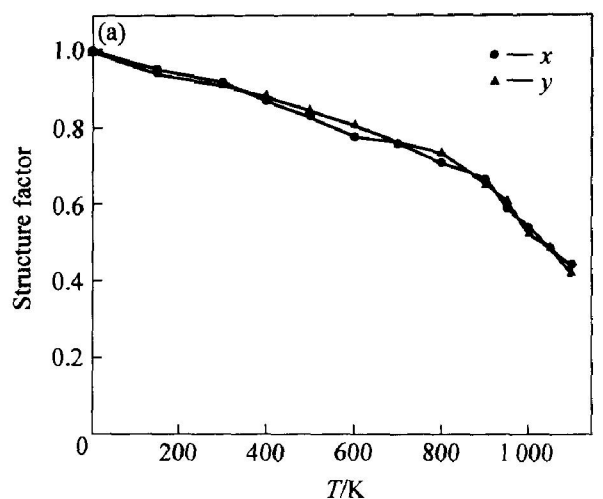


图 3 Ag 3 个低指数面第一层沿 x 、 y 方向的结构因子与温度的关系

Fig. 3 Relationship between structure factors along x , y direction of first layer for three low index surfaces of Ag and temperature (a) $-(111)\bar{M}$; (b) $-(100)\bar{M}$; (c) $-(110)\bar{Y}$

3) 原子振动振幅平方的计算结果说明 (110) 面表现出最强的非谐效应。

4) 计算出的层间结构因子说明, (111) 面表面

未熔化, 而(100)和(110)则在低于体熔点时出现了表面熔化。

5) (110)面表现出最强的非谐效应, 而密排的(111)面最稳定。

REFERENCES

- [1] Daw M S, Baske M I. Embedded-atom method: derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals[J]. *Phys Rev B*, 1984, 29(12): 6443 - 6453.
- [2] Daw M S, Foiles S M, Baske M I. The embedded-atom method—a review of theory and applications[J]. *Mater Sci Rep*, 1993, 9(7-8): 251 - 310.
- [3] HU Wang-yu, ZHANG Bang-wei, HUANG Ba-ryun, et al. Analytic modified embedded atom potentials for HCP metals[J]. *J Phys Condens Matter*, 2001, 13(6): 1193 - 1213.
- [4] Hu W Y, Fukumoto M. The application of the analytic embedded atom potentials to alkali metals[J]. *Modelling Simul Mater Sci Eng*, 2002, 10(6): 707 - 726.
- [5] HU Wang-yu, DENG Hu-qiu, YUAN Xiao-jian, et al. Point-defect properties in HCP rare earth metals with analytic modified embedded atom potentials[J]. *Eur Phys J B*, 2003, 34(2): 429 - 449.
- [6] 杨剑瑜, 邓辉球, 胡望宇. Ag(110)表面声子谱的分析型 EAM 模型计算[J]. *物理学报*, 2004, 53(6): 1946 - 1951.
YANG Jian-yu, DENG Hu-qiu, HU Wang-yu. Surface phonon on Ag(110): a study by means of analytic embedded-atom method[J]. *Acta Phys Sin*, 2004, 53(6): 1946 - 1951.
- [7] AL-Rawi A N, Kara A, Rahman T S. Anharmonic effects on Ag(111): a molecular dynamics study[J]. *Surf Sci*, 2000, 446(1-2): 17 - 30.
- [8] Bracco G, Bruschi L, Tatarek R, et al. Anomalous linewidth behaviour of the S₃ surface resonance on Ag(110)[J]. *Euro Phys Lett*, 1996, 34(9): 687 - 692.
- [9] AL-Rawi A N, Kara A, Rahman T S. Comparative study of anharmonicity: Ni(111), Cu(111), and Ag(111)[J]. *Phy Rev B*, 2002, 66(16): 165439.
- [10] Ponjee M W G, Flipse C F J, Denier A W. Experimental observation of vibrational modes on Ag(111) along $\overline{\Gamma M}$ and $\overline{\Gamma K}$ [J]. *Phys Rev B*, 2003, 67(17): 174301.
- [11] Tatarek R, Bracco G, Tommasini F, et al. Surface resonant phonons of Ag(110) [J]. *Surf Sci*, 1989, 211 - 212(2): 314 - 322.
- [12] Botez C E, Elliott W C, Miceli P F. Thermal expansion of the Ag(111) surface measured by X-ray scattering[J]. *Phys Rev B*, 2001, 63(15): 113404.
- [13] Marari N, Vanderbilt De. Vita A D, et al. Thermal contraction and disordering of the Al(110) surface [J]. *Phys Rev Lett*, 1999, 82(16): 3296 - 3299.
- [14] Busch W B, Gustafsson T. Temperature dependence structure of clean Ag(110) studied by medium energy ion scattering[J]. *Surf Sci*, 1998, 407(1): 7 - 15.
- [15] Rahman T S, Tian Z J, Black J E. Surface disordering roughening and premelting of Ag(110) [J]. *Surf Sci*, 1997, 374(1-3): 9 - 16.
- [16] Molenbroek A M, Frenken J W M. Anharmonicity but absence of surface melting on Al(001)[J]. *Phys Rev B*, 1994, 50(15): 11132 - 11141.

(编辑 李艳红)