

异质界面诱发晶构转变的界面应变机制

宋先达^{1,2}, 江 勇^{1,2,3}, 曹富华^{1,2}

(1. 中南大学, 湖南 长沙 410083)

(2. 有色金属材料教育部重点实验室, 湖南 长沙 410083)

(3. 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 以 Fe/Ni 界面为例, 对 bcc/fcc 型异质相界面的原子结构和能量学开展第一性原理计算研究, 确定了满足 {111}Ni/{110}Fe (K-S)关系的界面精细原子结构, 并进一步推断该界面处的晶构转变只在临近界面的 Ni(111)原子层。其诱发机制主要是界面应变, 而与界面原子磁矩的变化无关。

关键词: Fe/Ni; 异质界面; 相变; 界面应变; 第一性原理

中图分类号: TG111

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)05-1573-06

异质相界面普遍存在于各种结构材料、电子材料和功能材料中。例如, 在 Fe-Cu、Fe-Ni、Fe-Ag 和双相不锈钢等薄膜或合金材料中, 存在大量由体心立方相和面心立方相形成的 bcc/fcc 界面, 其结构和性质对整个材料体系的宏观性能影响极大。深入认识这类界面的原子结构、电子结构以及相关能量学特征, 以期精准调控这些材料的物理和化学性质, 已成为近十年来材料研究领域的热点和前沿问题。

随着科学技术的不断发展, 高分辨电子显微镜^[1,2]、扫描隧道显微镜^[3]、电子能量损失谱 (EELS)^[4]、原子探针场离子显微镜^[5,6]、实时 X 射线衍射^[7]、聚焦离子束切割等先进实验表征和制样技术不断涌现和成熟, 能够从不同层面对异质界面开展原子尺度的直接观察, 也由此发现了很多新的实验现象。例如, 采用低能电子衍射 (LEED)^[8]和表面扩展 X 射线吸收精细结构^[9]等研究 fcc/bcc 异质相界面结构时发现, 界面一侧附近 2~4 个原子层的 fcc 相常常存在有明显的晶构转变。在 Fe/Ni 多层气相原子沉积实验中^[10], 实时 X 射线衍射观察发现, Fe 基体上的 Ni 沉积层出现了 bcc 和 fcc 2 种结构的衍射峰, 且在 Ni 沉积层内部晶构变化呈渐进的特点。对于 Fe、Ni 这样的磁性材料, 界面附近晶体结构的改变还常常会伴随磁畴变化, 以致界面磁学性质和器件功能的改变。另外, Ni 也经常作为耐蚀耐磨层包覆到 Fe 基体上^[11], 如果界面出现晶构转变, 会直接影响到界面结合强度乃至整个涂层的可靠性。

fcc/bcc 界面虽然是一种常见的异质相界面, 但对其晶构转变机制的研究甚少。从微观尺度上, 界面精细原子结构至少包括界面基本位向关系、原子配位关系和界面应变等主要信息, 它们共同决定着界面的物理化学性质和能量学特征。一般而言, 对于完全非共格的异质相界面, 两相之间保持各自独立的晶格, 界面应变为零, 对应的界面结合强度也很低, 在实际制备中应尽可能避免, 通常也不是理论研究的兴趣所在。而在完全共格的异质相界面中, 两相原子在同一界面平面内具有相同的晶格占位^[12], 界面成键足够克服所需的共格应变形成较强的界面结合。实际的异质相界面常常介于 2 种之间, 由晶格差异诱发的失配位错来平衡弹性应变能和化学结合能, 形成非完全共格的界面。无论是完全或非完全共格界面, 都包含有不同程度的界面应变, 对界面结构及其性能的稳定性产生重要影响。充分认识界面精细原子结构及其应变, 是正确理解材料界面现象, 实现材料宏观性能科学调控的重要前提。

单纯依赖实验研究手段, 往往难以获得对界面问题的深入认知。第一性原理计算是近年来迅速发展起来的一种材料界面研究新方法^[13-15]。本工作基于第一性原理密度泛函理论计算, 以共格 Fe/Ni 异质相界面为例, 对实验所观察到的界面诱发晶构转变现象开展初步的理论研究。通过控制变量法, 对可能影响界面晶构转变的若干因素 (界面原子层数、界面应变、原子磁距等) 逐一进行计算考察, 为阐明异质界面诱发

收稿日期: 2018-05-10

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51471189); 国家重大基础研究计划 (“973” 计划) 项目子课题 (2014CB644001-2)

作者简介: 宋先达, 男, 1990 年生, 硕士生, 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-88830263, E-mail: 304198100@qq.com

晶构转变机制提供理论基础。本研究主要由以下几个部分组成：(1) 缺陷热力学建模结合第一性原理总能计算，确定具有能量学优势的 Fe/Ni 共格界面位向关系；(2) 基于该位向关系，进一步计算确定具有能量学优势的界面精细原子结构；(3) 通过控制变量法，计算和讨论 Fe/Ni 界面晶构转变的主要诱发机制。

1 计算方法

所有的结构弛豫和能量计算，均采用基于密度泛函理论的计算程序包 (vienna ab initio simulation package VASP)。VASP 采用周期性边界条件和平面波基组^[16]。电子与离子核之间的相互作用采用 (projector augmented wave, PAW^[17]) 方法描述，交换关联泛函采用广义梯度近似的 (perdew-burke-ernzerhof, PBE) 方法^[18]。布里渊区积分采用 Mohkhorst-Pack 的 k 点采样网格。经能量收敛测试，平面波截断能确定为 400 eV，单胞体性质计算采用 18×18×18 的 k 点网格，表面和界面超胞计算采用 18×18×1 的 k 点网格。电子迭代自洽计算的收敛判据为 10⁻⁵ eV/atom，离子弛豫自洽计算采用 Conjugate-Gradient 算法，收敛判据为 Hellman-Feynman 原子间力小于 0.2 eV/nm。计算时均考虑了自旋极化作用。

2 结果和讨论

2.1 体相及表面计算

Fe 和 Ni 的体相计算中，对单胞体积-总能曲线的拟合采用 Murnaghan 状态方程：

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B_0'} \left[\frac{(V_0/V)^{B_0}}{B_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B_0 - 1} \quad (1)$$

式中，V₀ 为基态下的单胞体积，V 为某一偏离基态的单胞体积，B₀ 为体弹性模量，B₀' 为体弹性模量对压强的一阶导系数，E₀ 为赝势计算得到的基态晶胞能量。体相计算的结果见表 1。可以看出，晶格常数的计算值与实验值误差在 1% 左右，体弹性模量的计算值与实验值误差在 10% 左右，均在可接受范围内。

表 1 Fe 和 Ni 体相计算

Table 1 Bulk calculation of Fe and Ni

Bulk	bcc-Fe	fcc-Ni
	0.283	0.352
a/nm	0.282~0.287 ^[19]	0.345~0.354 ^[20]
	186.2	193.8
B ₀ /GPa	189.6 ^[21]	180 ^[22]

Fe 和 Ni 的表面能计算公式为：

$$\sigma_i = \frac{1}{2A} (E_0 - N_i \mu_i) \quad (2)$$

其中，A 和 N_i 分别为表面超胞的面积和原子数，E₀ 和 μ_i 分别为赝势计算得到基态下表面晶胞的总能和单个原子的化学势，下标 i 为区分 Fe 或 Ni。表 2 为 Fe 和 Ni 几种主要低指数晶面的表面能的计算结果。可以看到，Fe 和 Ni 低指数晶面的稳定性排序分别为：Fe(110)>(100)>(111)和 Ni(111)>(100)>(110)，其中最稳定的表面 Fe(110)和 Ni(111)分别对应各自的最密排面。基于各自的最密排面来构建异质界面 Fe(110)/Ni(111)，与文献中实验观察报道的结果吻合^[10]。

2.2 界面精细原子结构

基于最低能量表面的原则构建 Fe(110)/Ni(111)共格界面，最常见的位向关系为 {111}Ni//{110}Fe, <110>Ni//<111>Fe (K-S 型)。进一步考察具有 K-S 型位向关系的不同共格应变类型。在气相沉积制备薄膜材料的实验中，沉积层与基体之间的界面应变，主要受到基体晶格的影响。如果不考虑共格应变，具有 K-S 型关系的界面两侧原子会形成一种随机性的界面结构 (如图 1 中所示)。这样的无序 K-S 型界面类似失效的脱黏界面，界面等同于 2 个不相干的自由表面，由化学键合提供的界面结合强度几乎为零。这种等同于界面完全失效的情形，不应在本研究范围。而当异质相能够克服晶格失配而形成共格界面时，界面原子的共格匹配可能通过以下几种典型方式实现：(1) 模式 I: Fe(110) 表面层原子经历较大变形，去匹配无应变的 Ni(111)晶格；(2) 模式 II: Ni(111)表面层原子经历较大变形，去匹配无应变的 Fe(110) 晶格；(3) 模式 III: 2 种晶格各自经历相对较小的变形，形成共格界面。这 3 种典型的界面共格匹配模式对应的界面应变分别为：应变 I (Strain I) ε_{Fe[111]}}=-1.6%，γ_{Fe(110)}}=-17.6%；应变 II (Strain II) ε_{Ni[110]}}=1.6%，γ_{Ni(111)}}=17.6%；应变 III (Strain III) ε_{Ni[110]}}=0.8%，γ_{Ni(111)}}

表 2 Fe 和 Ni 主要低指数晶面的表面能计算

Table 2 Calculated surface energies of major low-index surfaces of Fe and Ni

Metal	Surface	σ _{calcu} /J·m ⁻²	σ _{expt} /J·m ⁻²
	(100)	2.45	
Fe	(110)	2.27	2.42~2.48 ^[23,24]
	(111)	2.60	
	(100)	2.14	
Ni	(110)	2.22	2.24~2.28 ^[20,25]
	(111)	1.75	

=8.8%, $\epsilon_{Fe[111]}=-0.8\%$, $\gamma_{Fe(110)}=-8.8\%$, 其中 ϵ 和 γ 分别表示某一晶向上的主应变和某个面上的剪切应变。图 1 中虚线框分别代表这 3 种应变模式下可能形成的最小可重复的界面共格单元。

Fe(110)/Ni(111)共格界面的构建,除了应变模式的不同,还需进一步考虑界面原子的配位关系。垂直于界面方向,界面一侧的 Fe(110)以 bcc 晶型 ABABAB 方式堆垛,另一侧的 Ni(111)以 fcc 晶型 ABCABCABC 方式堆垛。而在界面上,可以考虑 3 种典型高对称性的界面原子配位类型,即相对于 Fe(110)面上的 Fe 原子, Ni(111)面的 Ni 原子可能处于其顶上位(top)、桥位(bridge)和中空位(hollow)。3 种共格匹配模式结合 3 种配位类型,可以构建 9 种可能的界面结构模型。图 2 为计算采用的界面超胞,均采用三明治结构和周期性边界条件设置,真空层设定为 1.2 nm。通过对 9 种界面超胞的计算,最终确定界面精细原子结构和相应形成能。

2.3 界面能及晶构转变

无论何种界面结构,通过缺陷热力学总可以把界面能的计算公式表达为^[14]

$$\gamma = \frac{1}{2A}(E_0 - N_{Ni}\mu_{Ni}^0 - N_{Fe}\mu_{Fe}^0) - \sigma_{surface} \quad (3)$$

式中, A 为界面超胞中所包含的界面面积, E_0 为界面超胞的总能, μ_i 和 N_i 分别表示超胞内各组成元素的标准化学势(即单位原子自由能)和原子个数, $\sigma_{surface}$ 为界面超胞中包含的额外表面能。由于界面超胞的构建包含了共格应变,而各元素的标准化学势和各相的表面能计算都不考虑应变,通过式(3)计算得到的界面能将包含应变能的贡献。

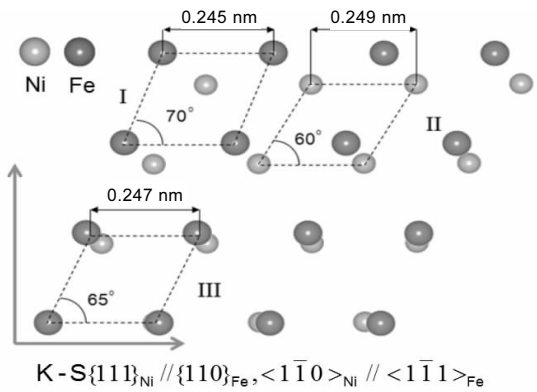


图 1 具有 K-S 型关系的 Fe(110)/Ni(111) 随机结构界面和 3 种典型的共格匹配模式 (I, II 和 III)

Fig.1 A random-structured Fe/Ni interface under the K-S orientation relationship and the three typical commensuration modes (I, II, and III) reaching coherency

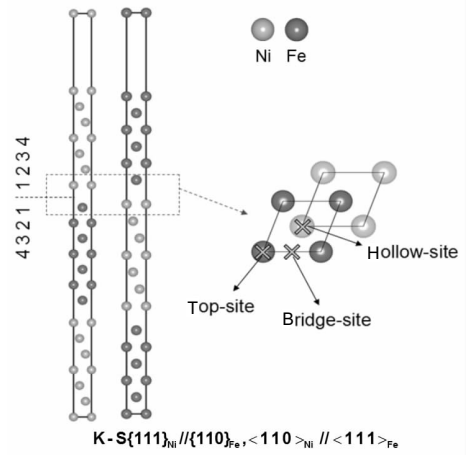


图 2 分别以 Ni 或 Fe 为基体构建的 K-S 型关系 Fe(110)/Ni(111) 共格界面超胞

Fig.2 Supercells of Fe(110)/Ni(111) coherent interfaces with Ni or Fe being the matrix. (the cross symbols represent three high-symmetry interfacial coordination types for the successive Ni(111) atoms with respect to the Fe(110); the layers near the interface are indexed by numbers, from the interface towards the bulk interior)

表 3 为界面结构弛豫计算得到的不同应变模式和配位类型的 Fe(110)/Ni(111)共格界面的界面能和界面间距。由表 3 所示,无论哪种应变模式,以中空配位构建的 Fe(110)/Ni(111)共格界面能总是最低,这一结果与 Lu Song 等^[26]对类似的 Fe/Ag 异质界面结构的计算预测一致。同时,界面间距和界面能在变化趋势上有明显对应关系。

为方便讨论共格应变对界面诱发晶构转变的可能作用,先考察应变量较大的共格模式 I 和 II,以突出应变的作用并兼顾计算效率。基于应变模式 I 和 II,

表 3 不同应变模式和配位类型的 Fe(110)/Ni(111)共格界面能和界面间距

Table 3 Interface energies (γ) and interfacial spacings (d) for coherent Fe(110)/Ni(111) interfaces with different

Strain modes		Interfacial coordination		
		Top	Bridge	Hollow
I	$\gamma/J\cdot m^{-2}$	2.43	2.21	1.96
	d/nm	0.1945	0.1934	0.1921
II	$\gamma/J\cdot m^{-2}$	2.15	1.84	1.56
	d/nm	0.1927	0.1886	0.1836
III	$\gamma/J\cdot m^{-2}$	2.04	1.73	1.24
	d/nm	0.1920	0.1861	0.1806

分别选择以 Fe、Ni 为基体构建了 4 个三明治型界面模型：Fe/Ni/Fe (Strain I)、Ni/Fe/Ni (Strain I)、Fe/Ni/Fe (Strain II) 和 Ni/Fe/Ni (Strain II)。完全弛豫后得到的界面结构见图 3。应变 I 模式下，为匹配无应变的 Ni(111)晶格以形成 K-S 关系的共格界面，界面处 Fe(110) 层原子上经历了较大的切应变 ($\gamma_{Fe}=-17.6\%$)，但如图 3a 所示，未发生界面晶构变化，界面处的 Fe(110) 层仍然能够保持其原有的 bcc 堆垛方式。应变 II 模式下，为匹配无应变的 Fe(110)晶格形成共格界面，界面处 Ni(111)层原子上经历了同样大小的切应变，如图 3b 所示，却发生了晶构转变。从图 3b 可以看到，无论是否以 Ni(111)为基体，界面 Ni 层原子在较大的切应变下 ($\gamma_{Ni}=17.6\%$)，堆垛由原来的 fcc 方式自动转变成 bcc 方式。

根据应变模式 III 重新构建的 Ni/Fe/Ni 和 Fe/Ni/Fe 界面超胞，完全弛豫计算后得到的界面结构，与应变模式 II 结果完全一样，见图 3b。说明当应变减小到 8.8%，界面 Ni 层原子仍然可以发生同样的 fcc→bcc 晶构转变。据此可以初步判断，诱发界面 Ni 层发生晶构转变可能存在临界应变。当在 Fe(110)基体上气相生长 Ni 薄膜，或者在 Ni(111)基体上气相生长 Fe 薄膜时，形成的 Fe(110)/Ni(111)共格界面的应变已经超过临界应变，诱发了界面附近的 Ni 层发生晶构转变，形成具有 bcc 堆垛结构的 Ni 相，而 Fe 相仍然能维持 bcc 结构不变。

以上计算结果，已经展示了特定的界面共格应变，可以诱发晶构转变，但这一转变是否可以不依赖于界面的存在，而只与 Ni(111)原子层所受应变有关？诱发晶构转变的临界变形量大致为多少？为回答这些问题，在界面超胞中移除所有的 Fe 原子层，替换以不同层数的 Ni(111)原子，对超胞施加不同大小的切应变 ($\gamma=0, 3, 5, 8, 16, 25, \%$)，并采用完全相同的计算参数重新进行全弛豫计算，计算结果如表 4 所示。可以看到，但界面并不存在时，只要 Ni(111)表面原子层所受切应变 γ 增加到 8%时，即接近应变模式 III 对应的应变变量时，Ni(111)层原子会发生晶构转变，从 -ABCABCA-的 fcc 堆垛方式自发转变为 -ABABAB-的 bcc 堆垛方式。而诱发 Ni(111)层原子发生晶构转变的临界变形量，应在 5%~8%之间。对 Fe(100)原子层重复相同的计算，始终没有发现晶构转变的现象。

不同应变下 Fe/Ni 界面附近的原子间距不同，对原子磁矩存在一定的影响，而应变导致的原子磁矩变化在界面晶构转变中是否发挥作用，值得考察。图 4 为计算得到的不同应变下共格界面附近各层 Fe 和 Ni 原子磁矩的变化。计算结果发现，相比于体相中的原

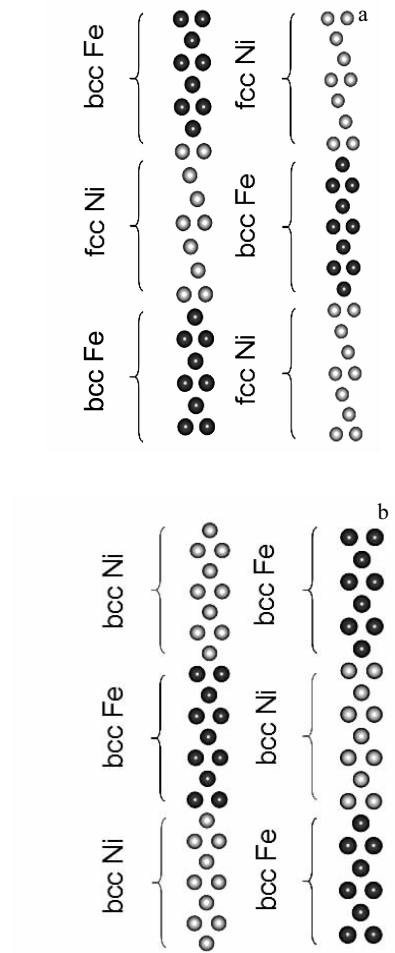


图 3 不同应变模式下完全弛豫得到的 Fe(110)/Ni(111)共格界面结构

Fig.3 Fully relaxed coherent interface structures of the Fe(110)/Ni(111) under different commensuration strain modes: (a) Strain I and (b) Strain II (or III)

表 4 不同应变下 Ni(111)晶格的稳定相结构

Table 4 Stable phase structures of Ni(111) under different strains

Number of layers	Strain, $\gamma/\%$				
	3	5	8	16	25
7	fcc	fcc	bcc	bcc	bcc
10	fcc	fcc	bcc	bcc	bcc
13	fcc	fcc	bcc	bcc	bcc
16	fcc	fcc	bcc	bcc	bcc

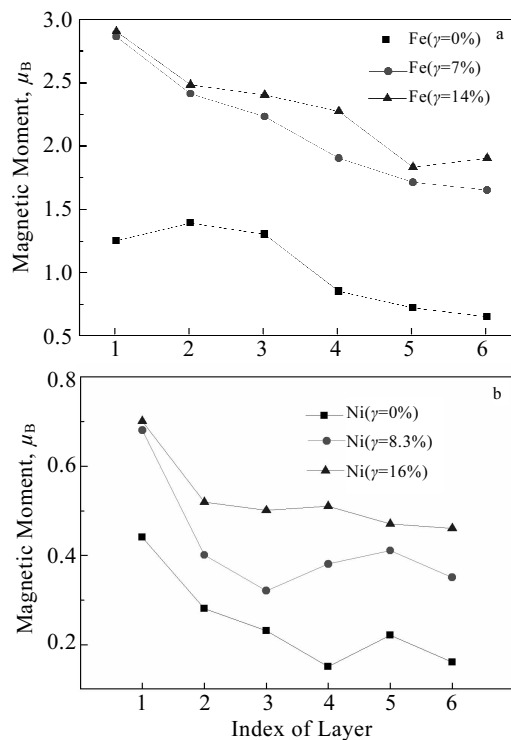


图4 不同应变下邻近界面原子层(1-6层)上的原子磁矩
Fig.4 Atomic magnetic moments of Fe (a) and Ni (b) on near-interface layers (1-6L) under different strain modes

子磁矩, 界面两侧近邻的 Fe 和 Ni 原子磁矩均有较大的增加, 靠近界面的第一层原子获得了较体相原子更高的磁矩。Fe 和 Ni 的原子磁矩随应变量的增加而明显增大, 随原子层数的增加而减小, 并趋近稳定。进一步地, 为考察原子磁矩变化对晶构转变的可能作用, 在计算中去除自旋极化, 在不同应变下重复表 4 的计算, 发现结果完全相同。至此, 可以推断, 共格应变虽然对界面附近 Fe 和 Ni 的原子磁矩造成不同程度的影响, 但晶构转变与界面原子磁矩的变化无明显相关, 其诱发机制可基本确定为界面应变。

3 结论

1) 通过缺陷热力学建模和第一性原理计算, 确定了 K-S 位向关系下热力学稳定的 Fe(110)/Ni(111)共格界面精细原子结构。

2) 进一步计算显示, Fe(110)/Ni(111)共格界面晶构转变的诱发机制主要是界面应变的作用, 且晶构转变只在临近界面的 Ni(111)原子层中发生。当应变超过某一临界值(5%~8%)时, Ni(111)原子层容易发生 fcc \rightarrow bcc 的晶构转变, 而同样应变下 Fe(110) 原子层始终

保持结构稳定。

3) 该界面的晶构转变与界面原子磁矩无直接关系。应变作用下, 界面两侧近邻原子层上的原子磁矩均有明显增大, 但完全不考虑原子磁矩的计算能够准确重复晶构转变的现象和所需的临界应变条件, 基本确定界面原子磁矩的变化对晶构转变没有贡献。

参考文献 References

- [1] Groen H, Kooi B, Vellinga W *et al. Philosophical Magazine A*[J], 1999, 79: 2083
- [2] Ikuhara Y, Pirouz *Microsc Rec Tech*[J], 1998, 40(3): 206
- [3] Zhang Chun(张纯), Wang Richu(王日初). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(10): 1271
- [4] Muller D A, Shashkov D A, Benedek R *et al. Phys Rev Lett*[J], 1998, 80: 4741
- [5] Chan D, Seidman D N, Merkle K L *et al. Phys Rev Lett*[J], 1995, 75: 1118
- [6] Shashkov D A, Muller D A, Seidman D N *et al. Acta Materialia*[J], 1999, 47: 3953
- [7] Wang Ping(王平), Liu Jing(刘静). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(9): 2232
- [8] Müller S, Bayer P. *Physical Review Letters*[J], 1995, 74: 765
- [9] Magnan H, Chandresris D. *Physical Review Letters*[J], 1991, 67: 859
- [10] Lennart H, Soroka I. *Journal of Physics: Conference Series* [J], 2010, 217: 012 112
- [11] Vaz C, Bland J, Lauhoff G. *Reports of Progress in Physics* [J], 2008, 71: 056501
- [12] Gumbsch P, Daw M S, Foiles S M *et al. Physical Review B* [J], 1991, 43: 13833
- [13] Ryota N, Koji S. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2009, 19: 988
- [14] Jiang Yong, Xu Chanhui, Lan Guoqiang. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23: 180
- [15] Yang Litong, Jiang Yong, Odette G *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 103: 474
- [16] Kresse G, Furthmüller J. *Physical Review B*[J], 1996, 54: 11169
- [17] Kresse G, Joubert D. *Physical Review B*[J], 1999, 59(3): 1758
- [18] Perdew J, Burke K, Ernzerhof M *et al. Physical Review Letters*[J], 1996, 77(18): 3865
- [19] Kittile C. *Introduction to Solid State Physic*, 5th ed[M]. New

- York: Wiley, 1976
- [20] Häglund J, Guillermet F A, Grimvall G *et al. Physical Review B*[J], 1993, 48(16): 11685
- [21] Shawagfeh N, Khalifeh J. *Physica B*[J], 2002, 321: 222
- [22] Vitos L, Ruba A, Skriver H L *et al. Surface Science*[J], 1998, 411: 186
- [23] De Boer F R, Boom R, Mattens W C M *et al. Cohesion in Metals*[M]. Dutch: North Holland, 1988
- [24] Tyson W, Miller W. *Surf Sci*[J], 1977, 62: 267
- [25] Murr L E. *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys*[M]. New Jersey: Addison Wesley, 1975
- [26] Lu Song, Hu Qingmiao, Punkkinen M P J *et al. Physical Review B*[J], 2013, 87(22): 224 104
- [23] De Boer F R, Boom R, Mattens W C M *et al. Cohesion in*

Heterointerface Induced Crystallographic Transformation: Interfacial Strain Mechanism

Song Xianda^{1,2}, Jiang Yong^{1,2,3}, Cao Fuhua^{1,2}

(1. Central South University, Changsha 410083, China)

(2. Key Lab for Nonferrous Materials of Ministry of Education, Changsha 410083, China)

(3. National Key Lab for Powder Metallurgy, Changsha 410083, China)

Abstract: Taking the Ni(111)/Fe(110) interface as an exemplary case, we investigate the atomic structures, energetic, and the responsible phase transition mechanism of fcc/bcc heterogeneous interfaces from the first principles. The results predict the most energy favored structure to be $\{111\}_{\text{fcc}}/\{110\}_{\text{bcc}}$ (K-S). The crystallographic transition occurs only within the near-interface Ni layers. The responsible mechanism is mainly due to interfacial commensuration strains, without involving the change of atom magnetic moments at the interface.

Key words: Fe/Ni; heterointerface; crystallographic transition; interfacial strain; first principles

Corresponding author: Jiang Yong, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88830263, E-mail: yjiang@csu.edu.cn