

fcc 金属表面能的各向异性分析及表面偏析的预测

王博^{1)2)†} 张建民¹⁾ 路彦冬³⁾ 甘秀英²⁾ 殷保祥²⁾ 徐可为⁴⁾

1) (陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062)

2) (石河子大学生态物理重点实验室, 石河子 832003)

3) (石河子大学校长办公室, 石河子 832003)

4) (西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

(2009年1月6日收到; 2010年4月27日收到修改稿)

本文将元素变量(φ^* 和 n_{ws}) 和 MAEAM 相结合, 从原子尺度上对 10 种 fcc 金属 Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Rh, Al, Ir 和 Pb 的 38 个不同晶面的表面能进行模拟计算及各向异性分析. 结果表明, fcc 金属的密排面(111)的表面能最小, 则该晶粒取向优先生长, 与实验结果和第一原理的 LMTO-ASA 计算结果一致; 各个晶面的表面能均随着其他晶面与(111)晶面的夹角 $\cos\theta_{(hkl)}$ 的增长而呈线性增长关系, 因此利用(111)面可推导出其他各面的表面能量. 并利用图解法解释了表面能与表面偏析能之间的关系, 得到具有较低表面能的杂质(溶质)才会偏析到具有较高表面能的基体(溶剂)的表面, 产生表面偏析现象这一结论.

关键词: FCC 金属, MAEAM, 表面能, 表面偏析

PACS: 66.30.-h, 31.15.bw, 65.40.gp, 45.70.mg

1. 引言

近年来, 由于金属薄膜在催化、氧化、腐蚀^[1,2]、摩擦润滑和晶粒外延生长等诸多方面的广泛应用, 对金属薄膜的表面结构和特性的研究就成为表面物理学研究的重要组成部分. 金属表面能是表征金属薄膜材料表面特性的重要物理参量, 其与晶体表面的许多特性都密切相关, 如表面偏析和表面吸附等. 表面能是形成单位新表面需做的恒温可逆功, 一般用劈裂功法、溶解热法、零蠕变法^[3]、毛细渗透法、熔融延伸法和接触角法等实验方法来测定, 但利用实验手段获得精确的金属表面能是十分困难的. 因此理论研究就显得尤为重要, 基于准原子概念的半经验理论嵌入原子法(EAM)^[4,5]、分子动力学^[6]、蒙特卡罗模拟方法^[7]、密度函数理论^[8]和基于第一性原理的电子理论^[9]等都是很有效的理论方法, 其中由第一性原理的线性糕模轨道-原子球形近似(LMTO-ASA)方法^[10]计算出的表面能量与实

验结果符合的最好, 但是由于这种方法的耗时太多, 应用起来很不方便.

本文在对计算机要求不是很高的情况下, 将元素变量(功函数 φ^* 和电子密度 n_{ws}) 和改进分析型嵌入原子法(MAEAM)^[11]模拟方法相结合, 从原子尺度上对 10 种 fcc 金属 Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Rh, Al, Ir 和 Pb 的 38 个晶面的表面能进行模拟计算及各向异性分析, 并将计算结果与实验值及用第一性原理计算的结果进行了比较, 从而在一定程度上验证 MAEAM 模型的可靠性. 发现 fcc 金属的密排面(111)的表面能最小, 该晶粒取向优先生长, 38 个晶面的表面能随着其与其他晶面夹角的增长而呈线性增长关系. 进一步利用图解法对区分 90 种合金是否具有偏析性质做了较准确的预测, 得到具有较低表面能的杂质(溶质)才会偏析到具有较高表面能的基体(溶剂)的表面, 产生表面偏析现象这一结论. 在我们先前的文章中, 利用 MAEAM 已经成功地研究了金属界面^[12,13]、晶界^[14,15]、表面吸附^[16]和点缺陷^[17,18]等的性质.

† E-mail: wangbo_tea@sina.com

2. 计算方法

2.1. 元素变量(φ^* 和 n_{ws})

本文采取一种简单的金属表面能计算方法,其基于 Miedema 理论的两个元素变量^[11]: φ^* 为实验测定的功函数,及 n_{ws} 是以 Wigner-Seitz 晶胞为边界的纯金属电子密度. 功函数自 1973 年被 Miedema 提出,已做了数度调整,并发现其与 Pauling 的电负性 X_p 和金属元素的电子化学势均有近似的线性关系,故功函数也叫做电负性参数或电子化学势. 相对于功函数 φ^* 来讲,电子密度 n_{ws} 的实验资料缺乏,理论计算结果较少. 本文采取 MAEAM 模型计算纯金属电子密度. 利用这两个参量计算纯金属的表面能量,公式如下^[19]:

$$\gamma = C \frac{n_{ws}^{5/3}}{(\varphi^* - 0.6)^2} \left(\frac{\text{erg eV}^2}{\text{cm}^2 (\text{density units})^{5/3}} \right), \quad (1)$$

C 是一个与结合能有关的待定参数. 将这一公式推广到合金,可得到合金的表面能量表达式:

$$\gamma = C \frac{\bar{n}_{ws}^{5/3}}{(\bar{\varphi}^* - 0.6)^2} \left(\frac{\text{erg eV}^2}{\text{cm}^2 (\text{density units})^{5/3}} \right), \quad (2)$$

φ^* 和 $n_{ws}^{1/3}$ 的平均值分别定义为 $\bar{\varphi}^* = \frac{1}{2}(\varphi_A^* + \varphi_B^*)$

和 $\bar{n}_{ws}^{1/3} = \frac{1}{2}[(n_{ws}^{1/3})_A + (n_{ws}^{1/3})_B]$, γ_A 和 γ_B 分别为构成合金的溶质和溶剂的表面能. 合金溶质和溶剂的表面能差为

$$\gamma_B - \gamma_A = 3176 \frac{\bar{n}_{ws}^{5/3}}{(\bar{\varphi}^* - 0.6)^2} \left[5 \frac{\Delta n_{ws}^{1/3}}{\bar{n}_{ws}^{1/3}} - \frac{2\Delta\varphi^*}{\bar{\varphi}^* - 0.6} \right] \left(\frac{\text{erg eV}^2}{\text{cm}^2 (\text{density units})^{5/3}} \right). \quad (3)$$

由于溶质的表面能小于溶剂的表面能是合金偏析的必要条件之一,因此表面偏析的条件关系式可表示为

$$\Delta\varphi^* > \frac{5}{2} [(\bar{\varphi}^* - 0.6) / \bar{n}_{ws}^{1/3}] \Delta n_{ws}^{1/3}. \quad (4)$$

2.2. 改进分析型嵌入原子法

MAEAM 法的基本公式为^[20]

$$E_{\text{total}} = \sum_i F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \phi(r_{ij}) + \sum_i M(P_i), \quad (5)$$

$$\rho_i = \sum_{j(\neq i)} f(r_{ij}), \quad (6)$$

$$P_i = \sum_{j(\neq i)} f^2(r_{ij}), \quad (7)$$

其中 E_{total} 是系统的总能量, $F(\rho_i)$ 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 个原子的嵌入能,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,其中 $f(r_{ij})$ 为单个孤立原子的球型电子密度分布函数, r_{ij} 是第 i 个原子和第 j 个原子间的距离; $\phi(r_{ij})$ 是第 i 个原子和第 j 个原子间的相互作用能; $M(P_i)$ 是对最初嵌入原子法系统能量的修正,其中 P_i 为实际晶体中原子电子密度的非球型对称的贡献. 在计及更远近邻的情况下,嵌入函数 $F(\rho_i)$ 、原子间的相互作用能 $\phi(r_{ij})$ 、能量修正函数 $M(P_i)$ 和电子密度函数 $f(r_{ij})$ 分别为^[21,22]

$$F(\rho_i) = -F_0 \left[1 - n \ln \left(\frac{\rho_i}{\rho_e} \right) \right] \left(\frac{\rho_i}{\rho_e} \right)^n, \quad (8)$$

$$\phi(r_{ij}) = k_0 + k_1 \left(\frac{r_{ij}}{r_{1e}} \right) + k_2 \left(\frac{r_{ij}}{r_{1e}} \right)^2 + k_3 \left(\frac{r_{ij}}{r_{1e}} \right)^6 + k_4 \left(\frac{r_{ij}}{r_{1e}} \right)^{-12} + k_5 \left(\frac{r_{ij}}{r_{1e}} \right)^{-1}, \quad (9)$$

$$M(P_i) = \alpha \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\ln \left| \frac{P_i}{P_e} \right| \right)^2 \right] \right\}, \quad (10)$$

$$f(r_{ij}) = f_e \left(\frac{r_{1e}}{r_{ij}} \right)^6, \quad (11)$$

下标 e 表示平衡状态, r_{1e} 表示在平衡状态下纯元素晶体中原子的最近邻距离. 本文选用的平衡状态的电子密度 f_e 为^[22]

$$f_e = \left(\frac{E_c - E_{1f}}{\Omega} \right)^{3/5}, \quad (12)$$

式中 $\Omega = \frac{a^3}{4}$ 为 fcc 金属中每个原子所占的体积.

(8)–(10) 式中的参数 $n, \alpha, F_0, k_0, k_1, k_2$ 和 k_3 可根据所考虑 fcc 金属的结合能 E_c 、单空位形成能 E_{1f} 、晶格常数 a 及弹性常数 C_{11}, C_{12} 和 C_{44} 分别由下列各式求得:

$$n = \sqrt{\frac{\Omega(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})}{(216E_{1f}C_{44})}}, \quad (13)$$

$$\alpha = \frac{\Omega(C_{12} - C_{44})}{32} - \frac{n^2 F_0}{8}, \quad (14)$$

$$F_0 = E_c - E_{1f}, \quad (15)$$

$$k_0 = -\frac{E_{1f}}{7} - \frac{\Omega(-57111C_{11} + 57111C_{12} + 51519C_{44})}{471800}, \quad (16)$$

$$k_1 = \frac{\Omega(-52563C_{11} + 52563C_{12} + 33327C_{44})}{269600}, \quad (17)$$

$$k_2 = \frac{\Omega(147456C_{11} - 147456C_{12} - 59049C_{44})}{1887200}, \quad (18)$$

$$k_3 = \frac{1536\Omega(-C_{11} + C_{12} + 4C_{44})}{412825}. \quad (19)$$

根据张邦维等的分析, (9)式表示的相互作用势 $\phi(r_{ij})$ 只适用于原子间距小于第二近邻 r_{2e} 的情况^[21], 对于距离大于 r_{2e} 时, 可使用一个三次条样函数作为截尾函数

$$\begin{aligned} \phi(r_{ij}) = & l_0 + l_1 \left(\frac{r_{ij}}{r_{2e}} - 1 \right) + l_2 \left(\frac{r_{ij}}{r_{2e}} - 1 \right)^2 \\ & + l_3 \left(\frac{r_{ij}}{r_{2e}} - 1 \right)^3, \quad (r_{2e} < r_{ij} \leq r_c). \end{aligned} \quad (20)$$

式中参数 l_0, l_1, l_2, l_3 和截尾距离 r_c 分别为

$$l_0 = k_0 + k_1 s^2 + k_2 s^4 + k_3 s^{-12}, \quad (21)$$

$$l_1 = 2k_1 s^2 + 4k_2 s^4 - 12k_3 s^{-12}, \quad (22)$$

$$l_2 = -\frac{2l_1}{(\gamma - 1)} - \frac{3l_0}{(\gamma - 1)^2}, \quad (23)$$

$$l_3 = \frac{l_1}{(\gamma - 1)^2} + \frac{2l_0}{(\gamma - 1)^3}, \quad (24)$$

$$r_c = r_{2e} + 0.75(r_{3e} - r_{2e}), \quad (25)$$

这里, r_{2e} 和 r_{3e} 分别为平衡状态下第二近邻和第三近邻的距离, $s = \frac{r_{2e}}{r_{1e}}$ 和 $\gamma = \frac{r_c}{r_{2e}}$.

计算中所用的 10 种 fcc 金属的晶格常数 a ^[23], 结合能 E_c ^[24], 单空位形成能 E_{1f} ^[25], 弹性模量 C_{11}, C_{12}, C_{44} ^[26] 等输入参数列在表 1 中, 利用文献[11]给出的 fcc 金属的有关参数的计算公式计算的 MAEAM 模型参数列在表 2 中.

表 1 10 种 fcc 金属的输入参数

金属	$a/\text{\AA}$	E_c/eV	E_{1f}/eV	$C_{11}/\text{eV}\cdot\text{nm}^{-3}$	$C_{12}/\text{eV}\cdot\text{nm}^{-3}$	$C_{44}/\text{eV}\cdot\text{nm}^{-3}$
Cu	3.6147	3.49	1.17	1050	760	470
Ag	4.0857	2.95	1.10	770	570	280
Au	4.0788	3.81	0.90	1190	1010	260
Ni	3.5236	4.44	1.45	1540	960	760
Pd	3.8907	3.89	1.30	1400	1080	450
Pt	3.9239	5.84	1.20	2120	1720	520
Rh	3.8401	5.75	2.90	2470	1450	1380
Al	4.0496	3.39	0.64	650	460	270
Ir	3.8389	6.94	3.50	3550	1940	2060
Pb	4.9500	2.03	0.58	306.9	258.1	94.8

表 2 10 种 fcc 金属的 MAEAM 模型参数 $\alpha, F_0, k_i, l_i (i=0, 1, 2, 3)$ (eV)

金属	f_c	n	α	F_0	k_0	k_1	k_2	k_3	l_0	l_1	l_2	l_3
Cu	0.3767	0.2722	0.0855	2.3200	-0.6011	0.4265	-0.0721	0.0695	-0.0355	0.5390	-2.6446	4.1359
Ag	0.2638	0.3129	0.1319	1.8500	-0.4951	0.3211	-0.0475	0.0591	-0.0419	0.5137	-1.6724	0.5876
Au	0.3472	0.4404	0.3271	2.9100	-0.4517	0.3062	-0.0469	0.0547	-0.0256	0.4642	-2.8060	5.6523
Ni	0.4593	0.3037	0.0339	2.9900	-0.7820	0.5190	-0.0699	0.1023	-0.0221	0.9382	-8.8013	23.8030
Pd	0.3525	0.3643	0.2469	2.5900	-0.6634	0.4477	-0.0665	0.0820	-0.0329	0.7107	-4.9574	11.2690
Pt	0.4926	0.4992	0.4219	4.6400	-0.7167	0.4857	-0.0646	0.0966	-0.0021	0.8916	-10.3630	30.5250
Rh	0.3822	0.2995	-0.0009	2.8500	-1.8142	1.2661	-0.1790	0.2411	0.0055	2.1545	-26.1470	78.1380
Al	0.3400	0.3643	0.0530	2.7500	-0.4245	0.3062	-0.0461	0.0556	0.0044	0.4772	-6.1288	18.6410
Ir	0.4282	0.3296	-0.0998	3.4400	-2.5278	1.7663	-0.2282	0.3577	0.0974	3.3462	-49.9870	158.4500
Pb	0.1614	0.3202	0.1362	1.4500	-0.3290	0.2499	-0.0466	0.0364	-0.0149	0.2475	-1.3626	2.4853

3. 结果与讨论

3.1. 表面能的计算及各向异性分析

金属的表面能受晶面取向影响产生了晶体的

各向异性,其对晶面的择优取向提供附加驱动力.表3列出了10种fcc金属Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Rh, Al, Ir和Pb的38个晶面参数.从表中可以看出,不同的晶面对晶体结构的影响深度和广度不同,这些晶面参数适合于任何仅考虑最近邻原子影响的fcc金属.

表3 38个晶面(hkl)的晶面参数: Z_d 为表面层内i类原子的最近邻原子个数, $A_{(x)}/(a_i^0)^2$ 为表面上每个原子所占的面积

(hkl)	Z_d	$A_{(x)}/(a_i^0)^2$	(hkl)	Z_d	$A_{(x)}/(a_i^0)^2$	(hkl)	Z_d	$A_{(x)}/(a_i^0)^2$
Perfect	12		(421)	6			7	
(100)	8	0.50000		8			9	
(110)	7			10	2.29129	(531)	6	
	11	0.70711		7			8	
(111)	9	0.43301		11			10	1.47902
(210)	6		(430)	6			11	
	9	1.11803		11	2.50000	(532)	6	
	11			7			9	
(211)	7		(431)	6			7	
	9	1.22475		8			10	3.08221
	10			10			8	
(221)	7			11			11	
	9	1.50000		11	2.54951	(533)	7	
	11			7			10	1.63936
(310)	6			9			9	
	8	1.58114		7		(540)	6	
	9		(433)	10			11	
	11			9	2.91548		7	3.20156
(311)	7			7			9	
	10	0.82916	(441)	11	2.87228	(541)	6	
(320)	6			9			7	3.24037
	11	1.80278	(443)	7	3.20156		11	
	9			11			9	
	7			9			10	
(321)	6		(510)	6			8	
	9			11		(542)	6	
	11	1.87083		8	2.54951		9	
	8			9			11	3.35410
	10		(511)	7			7	
(322)	7			10	1.29904	(544)	7	
	10	2.06155		8			10	3.77492
	9		(520)	6			9	
(331)	7			9	2.69258	(551)	7	
	9	1.08973		8			11	1.78536
	11			11			9	
(332)	7		(521)	6		(552)	7	
	11	2.34520		7			11	3.67424
	9			10	2.73861		9	
(410)	6			11		(553)	7	
	11			9			11	1.92029
	8	2.06156	(522)	7			9	
	9			10	2.87228	(554)	7	
(411)	7			9			11	
	10	2.12132	(530)	6			9	4.06202
	8			11	2.91548			

利用本文的方法 MAEAM 计算了 10 种 fcc 金属 38 个不同晶面的电子密度 n_{ws} , Miedema 给出了功函数 $\phi^{[11]}$, 再利用元素变量与 MAEAM 的结合获得表面能 γ , 其中由第一性原理中的 LMTO-ASA 方法^[10]和 EAM^[27]计算得到的(100), (110)和(111)晶面的表面能也均列于表 4 中. 从表 4 的结果发现, 以能量最小化为原则, (111)晶面是 fcc 金属晶体的最密排面, 因为 fcc 晶体的最密排面(111)的表

面能量比其他各个面的表面能量都要小, 这与一般规律(表面的开放度越大表面能量就越大)一致^[28]. fcc 晶体密排面(111)的择优取向都归因于其表面能的最小化, 因此 fcc 金属(111)面是晶体的最稳定结构^[29-33]. (100), (110)和(111)晶面的表面能与第一性原理中的 LMTO-ASA 方法计算的结果比较, 符合得很好, 与 EAM 相比, 计算结果要精确得多, 这说明本文的计算方法是可行的.

表 4 10 种 fcc 金属 38 个晶面的电子密度 n_{ws} ($[eV/nm^3]^{3/5}$)、表面能 γ (mJ/m^2) 及其与(111)面的夹角 $\theta_{(hkl)}$, 功函数 ϕ^* (eV) 来自 Miedema 理论^[11], 由 LMTO-ASA 方法^[10]和 EAM^[27]计算得到的(100), (110)和(111)晶面表面能

(hkl)	$\theta_{(hkl)}$		Cu	Ag	Au	Ni	Pd	Pt	Rh	Al	Ir	Pb
(100)	54.74	n_{ws}	6.0272	4.2207	5.5556	7.3482	5.6401	7.8809	6.1157	5.4402	6.8504	2.5816
		E	2088.8	1198.4	1746.5	2879.2	1870	2515.7	2840.1	957.81	3735.6	423.36
			2090 ^[10]	1200 ^[10]	1710 ^[10]		1900 ^[10]	2480 ^[10]	2900 ^[10]		3810 ^[10]	
			1280 ^[27]	705 ^[27]	918 ^[27]	1580 ^[27]	1370 ^[27]	1650 ^[27]				
(110)	35.26	n_{ws}	9.5892	6.715	8.8389	11.691	8.9733	12.538	9.73	8.6552	10.899	4.1073
		E	2044	1173.7	1707.5	2817	1829.9	2445.8	2794.3	920.09	3680.2	412.47
			2310 ^[10]	1290 ^[10]	1790 ^[10]							
			1400 ^[27]	770 ^[27]	980 ^[27]	1730 ^[27]	1490 ^[27]	1750 ^[27]				
(111)	0.00	n_{ws}	7.8297	5.4828	7.217	9.5457	7.3267	10.238	7.9446	7.0671	8.899	3.3536
		E	1978.7	1137.6	1650.4	2726.1	1771.4	2343.6	2727.3	865.01	3599.3	396.57
			1960 ^[10]	1120 ^[10]	1610 ^[10]	2630 ^[10]	1880 ^[10]	2350 ^[10]	2780 ^[10]		3410 ^[10]	
			1170 ^[27]	620 ^[27]	790 ^[27]	1450 ^[27]	1220 ^[27]	1440 ^[27]				
(210)	39.23	n_{ws}	8.7603	6.1345	8.0748	10.68	8.1976	11.454	8.8889	7.907	9.9568	3.7522
		E	2059.5	1182.3	1721	2838.5	1843.8	2470	2810.1	933.13	3699.3	416.23
(211)	19.47	n_{ws}	7.997	5.6	7.3712	9.7496	7.4833	10.456	8.1143	7.218	9.0892	3.4253
		E	2006.5	1153	1674.7	2764.7	1796.3	2387.1	2755.8	888.46	3633.7	403.33
(221)	15.79	n_{ws}	6.7806	4.7482	6.2501	8.2668	6.3451	8.866	6.8802	6.1202	7.7068	2.9043
		E	1991.2	1144.5	1661.3	2743.4	1782.6	2363.1	2740.1	875.54	3614.8	399.61
(310)	43.09	n_{ws}	8.1004	5.6724	7.4666	9.8758	7.5801	10.592	8.2193	7.3114	9.2068	3.4696
		E	2038.9	1170.9	1703	2809.9	1825.3	2437.8	2789	915.8	3673.9	411.23
(311)	29.50	n_{ws}	7.7234	5.4084	7.1191	9.4162	7.2273	10.099	7.8368	6.9711	8.7783	3.3081
		E	2019.6	1160.3	1686.2	2783	1808.1	2407.7	2769.3	899.54	3650	406.53
(320)	36.81	n_{ws}	6.8956	4.8287	6.356	8.4069	6.4526	9.0162	6.9968	6.2239	7.8374	2.9535
		E	2030.9	1166.5	1696	2798.7	1818.1	2425.2	2780.8	909.01	3663.9	409.27
(321)	22.21	n_{ws}	8.8597	6.2041	8.1664	10.801	8.2906	11.584	8.9897	7.9967	10.07	3.7948
		E	2003.9	1151.5	1672.4	2761.1	1794	2383	2753.1	886.25	3630.5	402.7
(322)	11.42	n_{ws}	4.7509	3.3269	4.3792	5.7922	4.4458	6.212	4.8207	4.2882	5.3998	2.0349
		E	1979.2	1137.9	1650.9	2726.8	1771.9	2344.5	2727.9	865.47	3600	396.7
(331)	22.00	n_{ws}	9.3335	6.5359	8.6032	11.379	8.734	12.204	9.4705	8.4244	10.608	3.9977
		E	2001.4	1150.2	1670.3	2757.7	1791.8	2379.2	2750.6	884.18	3627.4	402.1
(332)	10.02	n_{ws}	4.3369	3.037	3.9976	5.2875	4.0584	5.6707	4.4006	3.9145	4.9293	1.8576

续表

(hkl)	$\theta_{(hkl)}$		Cu	Ag	Au	Ni	Pd	Pt	Rh	Al	Ir	Pb
		E	1982.7	1139.8	1653.9	2731.6	1775	2349.9	2731.4	868.38	3604.2	397.54
(410)	45.56	n_{WS}	6.2127	4.3505	5.7266	7.5744	5.8136	8.1234	6.3039	5.6076	7.0613	2.661
		E	2068.1	1187	1728.5	2850.4	1851.5	2483.4	2818.9	940.38	3710	418.33
(411)	35.26	n_{WS}	4.4395	3.1088	4.0921	5.4125	4.1543	5.8048	4.5046	4.0071	5.0458	1.9015
		E	2034.7	1168.6	1699.4	2804	1821.6	2431.2	2784.7	912.26	3668.7	410.21
(421)	28.13	n_{WS}	6.9051	4.8354	6.3648	8.4184	6.4615	9.0287	7.0064	6.2325	7.8482	2.9576
		E	2018.6	1159.7	1685.3	2781.7	1807.2	2406.1	2768.3	898.71	3648.8	406.29
(430)	36.07	n_{WS}	4.9725	3.482	4.5834	6.0623	4.6531	6.5017	5.0455	4.4882	5.6516	2.1298
		E	2033.8	1168.1	1698.5	2802.7	1820.8	2429.8	2783.8	911.47	3667.5	409.98
(431)	25.07	n_{WS}	8.5698	6.0011	7.8992	10.448	8.0193	11.205	8.6956	7.7351	9.7402	3.6706
		E	2009.6	1154.7	1677.4	2769.1	1799.1	2392	2759	891.07	3637.6	404.09
(433)	8.05	n_{WS}	3.3594	2.3525	3.0965	4.0957	3.1436	4.3926	3.4087	3.0322	3.8182	1.4389
		E	1977.6	1137	1649.5	2724.5	1770.4	2341.9	2726.2	864.08	3597.9	396.3
(441)	25.24	n_{WS}	2.623	1.8368	2.4178	3.1979	2.4545	3.4297	2.6615	2.3675	2.9813	1.1235
		E	2014.4	1157.4	1681.6	2775.8	1803.4	2399.5	2763.9	895.13	3643.5	405.26
(443)	7.33	n_{WS}	3.1769	2.2246	2.9283	3.8732	2.9728	4.1539	3.2235	2.8675	3.6108	1.3607
		E	1972.7	1134.3	1645.2	2717.7	1766	2334.2	2721.2	859.95	3591.9	395.1
(510)	42.80	n_{WS}	5.0237	3.5179	4.6306	6.1247	4.701	6.5687	5.0974	4.5344	5.7098	2.1517
		E	2039	1170.9	1703.1	2810	1825.4	2437.9	2789.1	915.85	3673.9	411.24
(511)	38.94	n_{WS}	7.2496	5.0766	6.6824	8.8385	6.784	9.4792	7.356	6.5435	8.2398	3.1052
		E	2033.6	1168	1698.4	2802.5	1820.6	2429.5	2783.6	911.3	3667.3	409.93
(520)	41.37	n_{WS}	4.7567	3.331	4.3845	5.7993	4.4512	6.2196	4.8265	4.2934	5.4064	2.0374
		E	2037.7	1170.2	1702	2808.2	1824.3	2435.9	2787.8	914.78	3672.4	410.93
(521)	32.51	n_{WS}	5.9148	4.1419	5.4519	7.2111	5.5348	7.7338	6.0016	5.3387	6.7226	2.5334
		E	2025.4	1163.4	1691.2	2791.1	1813.2	2416.7	2775.2	904.4	3657.1	407.94
(522)	25.24	n_{WS}	3.4099	2.3878	3.1431	4.1573	3.1909	4.4586	3.46	3.0778	3.8757	1.4605
		E	2009.7	1154.8	1677.5	2769.2	1799.2	2392.1	2759.1	891.14	3637.7	404.11
(530)	37.62	n_{WS}	4.2639	2.9858	3.9302	5.1984	3.99	5.5752	4.3264	3.8486	4.8462	1.8263
		E	2034.7	1168.6	1699.3	2804	1821.6	2431.2	2784.7	912.25	3668.7	410.2
(531)	28.56	n_{WS}	8.9144	6.2424	8.2169	10.868	8.3418	11.656	9.0452	8.0461	10.132	3.8182
		E	2016.8	1158.7	1683.7	2779.1	1805.5	2403.2	2766.4	897.15	3646.5	405.84
(532)	20.51	n_{WS}	6.2331	4.3648	5.7454	7.5993	5.8328	8.1501	6.3246	5.626	7.0845	2.6698
		E	2001.1	1150	1670	2757.2	1791.5	2378.7	2750.3	883.91	3627	402.02
(533)	14.42	n_{WS}	5.9744	4.1837	5.507	7.2839	5.5907	7.8118	6.0621	5.3925	6.7904	2.559
		E	1986.7	1142.1	1657.4	2737.2	1778.6	2356.2	2735.5	871.77	3609.2	398.52
(540)	35.76	n_{WS}	3.8829	2.719	3.579	4.7339	3.6334	5.077	3.9398	3.5047	4.4132	1.6631
		E	2039.1	1171	1703.2	2810.2	1825.5	2438.1	2789.3	915.98	3674.1	411.28
(541)	27.02	n_{WS}	5.9289	4.1518	5.465	7.2283	5.5481	7.7523	6.0159	5.3514	6.7387	2.5395
		E	2015.2	1157.8	1682.3	2776.9	1804.1	2400.8	2764.8	895.83	3644.5	405.46
(542)	18.79	n_{WS}	3.7063	2.5954	3.4163	4.5186	3.4682	4.8461	3.7607	3.3453	4.2125	1.5875

续表

(hkl)	$\theta_{(hkl)}$	Cu	Ag	Au	Ni	Pd	Pt	Rh	Al	Ir	Pb
	E	1999.5	1149.1	1668.6	2755	1790.1	2376.2	2748.7	882.57	3625.1	401.64
(544)	6.21 n_{WS}	2.5946	1.8169	2.3915	3.1632	2.4279	3.3925	2.6326	2.3419	2.9489	1.1113
	E	1978.4	1137.5	1650.2	2725.7	1771.2	2343.3	2727.1	864.81	3599	396.51
(551)	27.22 n_{WS}	5.6969	3.9893	5.2511	6.9455	5.3309	7.4489	5.7805	5.142	6.475	2.4401
	E	2016.7	1158.6	1683.6	2778.9	1805.4	2403.1	2766.3	897.06	3646.4	405.82
(552)	19.47 n_{WS}	2.7682	1.9385	2.5516	3.3749	2.5904	3.6195	2.8088	2.4986	3.1463	1.1857
	E	2007.3	1153.5	1675.4	2765.9	1797.1	2388.4	2756.7	889.17	3634.8	403.54
(553)	12.27 n_{WS}	5.2966	3.709	4.8821	6.4574	4.9564	6.9255	5.3743	4.7807	6.02	2.2686
	E	1987	1142.2	1657.7	2737.6	1778.8	2356.6	2735.8	872	3609.6	398.58
(554)	5.77 n_{WS}	2.5039	1.7534	2.308	3.0527	2.3431	3.274	2.5407	2.26	2.8459	1.0725
	E	1978	1137.2	1649.8	2725.1	1770.8	2342.5	2726.6	864.42	3598.4	396.39
	φ^*	4.45 ^[11]	4.35 ^[11]	5.15 ^[11]	5.20 ^[11]	5.45 ^[11]	5.65 ^[11]	5.40 ^[11]	4.20 ^[11]	5.55 ^[11]	4.10 ^[11]

从表 4 中我们还可以获得 fcc 晶体其他各个晶面与最密排(111)面的夹角 $\cos\theta_{(hkl)}$, 其夹角公式为

$$\cos\theta_{(hkl)} = \frac{h+k+l}{\sqrt{3 \cdot (h^2+k^2+l^2)}} \quad (26)$$

图 1 展示了 10 种 fcc 金属的表面能与其他各个晶面(hkl)和最密排(111)面的夹角 $\cos\theta_{(hkl)}$ 的关系, 并获得了表面能的各向异性规律: 其他晶面的表面能均随着夹角 $\cos\theta_{(hkl)}$ 的增长而呈线性增长关系, 因此利用(111)面可以推导出其他各晶面的表面能量.

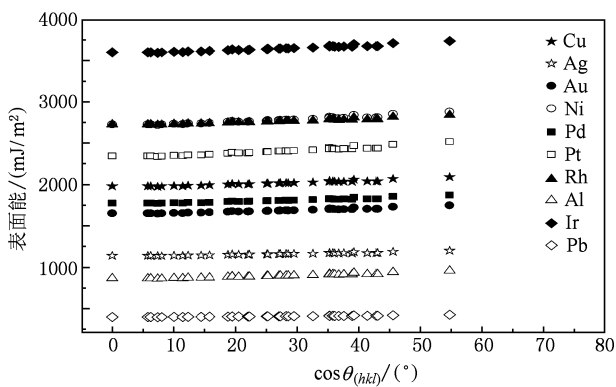


图 1 晶面(hkl)与夹角 $\cos\theta_{(hkl)}$ 之间的关系

3.2. 表面偏析的预测

杂质或溶质在表面、界面、晶界或相界上的偏析直接与许多表面及界面现象相关^[34], 二元合金的各成分表面能差是促使表面偏析产生的主要驱动力, 在图 2 中充分解释了表面偏析能 E_1 和杂质与基

体表面能差 $\Delta Q = Q_{imp} - Q_{hos}$ 之间的关系, 图中 72 个数据点中有 66 个(除了 Au 在 Ag, Ag 在 Au, Cu 或 Pt 在 Pd, Ni 在 Pt, 和 Ir 在 Rh 基体)都处在第一和第三象限. 这就说明表面偏析能 E_1 的正(负)值对应于杂质与基体表面能差 ΔQ 的正(负)值. 符合具有较低表面能的杂质(溶质)才会偏析到具有较高表面能的基体(溶剂)表面, 产生表面偏析现象这一规律.

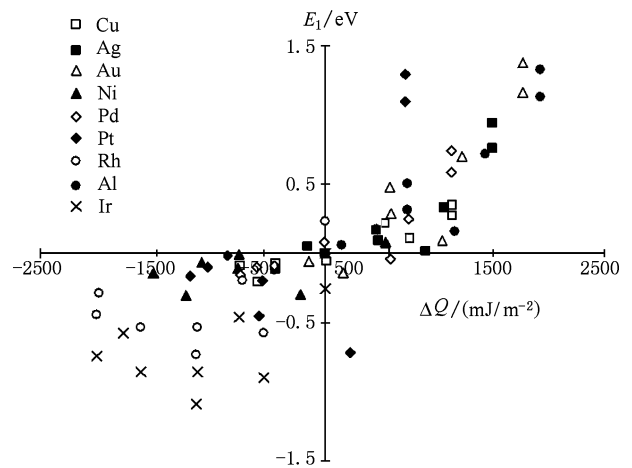


图 2 表面偏析能 E_1 和九个 fcc 金属 Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Rh, Al 和 Ir 中的杂质与基体表面能差之间的关系 $\Delta Q = Q_{imp} - Q_{hos}$ 之间的关系

4. 结 论

本文计算出的表面能, 相对于其他的理论结

果,更接近于使用第一性原理 LMTO-ASA 计算出的表面能,说明元素变量对金属表面能大小具有重要影响,也表明本文所用方法和模型的可靠性和优越性.

计算及分析结果表明,fcc 金属密排面(111)表面能最小,即密排面(111)是 fcc 金属最稳定的表面,这个晶粒取向优先生长,与实验结果一致.

其他晶面的表面能随着其与(111)面夹角的增大而呈线性增长关系,因此利用(111)面就可以推导出其他各面的表面能量.从二元合金的各成分表面能差是促使表面偏析产生的主要驱动力这一原理出发,得到具有较低表面能的杂质才会偏析到具有较高表面能的基体表面,产生表面偏析现象这一结论.

- [1] Hasson G, Boos Y, Iherbeval J 1972 *Surf. Sci.* **31** 115
- [2] Figuera J, Carter C B, Bartelt N C 2003 *Surf. Sci.* **531** 29238
- [3] Wang X M, Shang C J, Yang S W 2005 *Acta Metall. Sin.* **41** 1256 (in Chinese)[王学敏、尚成嘉、杨善武 2005 金属学报 **41** 1256]
- [4] Finnis M W, Sinclair J E 1984 *Philos. Mag.* A **50** 45
- [5] Deurinck P D, Creemers C 1998 *Surf. Sci.* **419** 62
- [6] Zhang C, Tang X, Wang Y L, Zhang Q Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5791 (in Chinese)[张超、唐鑫、王永亮、张庆瑜 2005 物理学报 **54** 5791]
- [7] He J H, Carosella C A, Hubler G K, Qadri S B, Sprague J A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 235406
- [8] Fritschea L, Kollerb J 2003 *J. Solid State Chem.* **176** 652
- [9] Geng W T 2003 *Phys. Rev. B* **68** 233402
- [10] Skriver H L, Rosengaard N M 1992 *Phys. Rev. B* **46** 7157
- [11] 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)]
- [12] Ma F, Zhang J M, Xu K W 2004 *Surf. Interface Anal.* **36** 355
- [13] 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]
- [14] Zhang J M, Wei X M, Xin H 2005 *Appl. Surf. Sci.* **243** 1
- [15] Zhang J M, Huang Y H, Wu X J, Xu K W 2006 *Appl. Surf. Sci.* **252** 4936
- [16] Shu Y, Zhang J M, Xu K W 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4103 (in Chinese)[舒瑜、张建民、徐可为 2006 物理学报 **55** 4103]
- [17] Zhang J M, Song X L, Zhang X J, Xu K W, Ji V 2006 *Surf. Sci.* **600** 1277
- [18] Zhang J M, Song X L, Zhang X J, Xu K W 2006 *J. Phys. Chem. Solids.* **67** 7
- [19] Hamilton J C 1979 *Phys. Rev. Lett.* **42** 989
- [20] Zhang B W, Ouyang Y F, Liao S Z, Jin Z P 1999 *Phys. B* **26** 218
- [21] Zhang B W, Ouyang Y F 1993 *Phys. Rev. B* **48** 3022
- [22] Hu W Y, Zhang B W, Shu X L, Huang B Y 1999 *J. Alloys Compd.* **287** 159
- [23] Barrett C S, Massalski T B 1980 *Structure of Metals* (Pergamon Press; Oxford)
- [24] Kittel C, 1976 *Introduction to Solid State Physics* (Wiley; New York)
- [25] Johnson R A 1989 *Phys. Rev. B* **39** 12554
- [26] Gray D E 1972 *American Institute of Physics Handbook*, McGraw-Hill Book Company; New York
- [27] Foils S M, Baskes M I, Daw M S 1986 *Phys. Rev. B* **33** 7983
- [28] Deng H Q, Hu W Y, Shu X L 2001 *Acta Metall. Sin.* **37** 467 (in Chinese)[邓辉球、胡望宇、舒小林 2001 金属学报 **37** 467]
- [29] Wang Y, Song Z X, Xu K W 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 7248 (in Chinese)[汪渊、宋忠孝、许可为 2007 物理学报 **56** 7248]
- [30] Bai P, Yang G P, Lu T M 1990 *Appl. Phys. Lett.* **56** 198
- [31] Wong C C, Smith H I, Thompson C V 1986 *Appl. Phys. Lett.* **48** 335
- [32] Zhang J M, Xu K W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 0145 (in Chinese)[张建民、许可为 2003 物理学报 **52** 0145]
- [33] Zhang J M, Xu K W 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2562 (in Chinese)[张建民、许可为 2002 物理学报 **51** 2562]
- [34] Pan J L, Ni J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 0413 (in Chinese)[潘江陵、倪军 2006 物理学报 **55** 0413]

Anisotropy analysis of surface energy and prediction of surface segregation for fcc metals

Wang Bo^{1)2)†} Zhang Jian-Min¹⁾ Lu Yan-Dong³⁾ Gan Xiu-Ying²⁾ Yin Bao-Xiang²⁾ Xu Ke-Wei⁴⁾

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

2) (Key Laboratory of Ecophysics, Shihezi University, Shihezi 832003, China)

3) (Headmaster's office, Shihezi University, Shihezi 832003, China)

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

(Received 6 January 2009; revised manuscript received 27 April 2010)

Abstract

In the atomic scale, the surface energy anisotropy analysis of 38 surface planes of 10 fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Rh, Al, Ir and Pb have been simulated by using the elemental variables φ^* and n_{ws} and modified analytical embedded-atom method (MAEAM). The results show that the close-packed surface (111) of fcc metals which have the lowest surface energies will grow preferentially, the surface energies for all the other surface planes increase linearly with $\cos\theta_{(hkl)}$, where $\cos\theta_{(hkl)}$ are the angles between the surface planes (hkl) and (111), which is consistent with the experimental and the linear-muffin-tin-orbital atomic-sphere approximation (LMTO – ASA) results. A graphical approach which correctly explains the relation of the surface segregation energy and surface energy is employed. We conclude that the surface segregation takes place or not is mainly determined by the rule that an impurity (solute) with lower surface energy will segregate to the surface of the host (solution) with higher surface energy.

Keywords: fcc, MAEAM, surface energy, surface segregation

PACS: 66.30.–h, 31.15.bw, 65.40.gp, 45.70.mg

† E-mail: wangbo_tea@sina.com