

# In 在 Al(001) 表面偏析的模拟\*

刘建才 张新明 陈安 唐建国 刘胜旦

(中南大学材料科学与工程学院有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 长沙 410083)

(2009 年 7 月 12 日收到; 2010 年 12 月 7 日收到修改稿)

通过一种空位模型详细的描述了 In 在 Al(001) 表面的扩散偏析过程, 利用周期性密度泛函理论方法计算了这个偏析过程中每步构型的能量和 In 原子扩散的能量壁垒, 并对可能的偏析机理进行分析. 结果表明: In 原子从 Al(001) 表面第二层扩散偏析至表面层时, 系统的能量降低了 0.64 eV, 最大的扩散迁移壁垒为 0.34 eV; 而从表面更内层向表面第二层扩散时系统能量基本保持不变, 扩散需要克服的能量壁垒为 0.65 eV, 说明 In 原子在 Al(001) 表面只能由体内向表面扩散偏析. In 在 Al(001) 的清洁表面具有强烈的偏析趋势, 在热力学上是容易进行的.

关键词: 密度泛函理论, 表面偏析, 扩散, Al 合金

PACC: 6630J, 7115M

## 1. 引 言

高纯铝箔是生产高压铝电解电容器的重要材料, 通过合适的直流电化学腐蚀可使铝箔的表面积大幅度提高, 进而获得很高的比电容值<sup>[1]</sup>. 当然, 增加铝箔腐蚀面积的关键是铝箔表面的腐蚀发孔数量和均匀性. 近 10 年来, 人们通过在高纯铝箔中添加各种微量元素来增加铝箔的腐蚀发孔数量<sup>[2, 3]</sup>. 研究发现<sup>[4, 5]</sup>, 当微量元素能在铝箔表面富集时极易促进铝箔的发孔. 因为微量元素在表面偏析时可以改变合金表面的几何结构和电子状态, 在腐蚀时容易成为腐蚀形核的起点. 大量实验发现, 含微量 In 的铝箔可以增加铝箔的腐蚀发孔<sup>[6-8]</sup>. 进一步研究表明<sup>[6, 7]</sup>, In 在铝箔基体与表面中含量不同, 可以在铝箔表面强烈偏析, 在腐蚀时成为腐蚀起点, 增加发孔数量. 可以认为微量元素的表面偏析对铝箔的腐蚀发孔具有重要作用. 因此大量的现代实验技术用于研究微量元素在铝合金的表面偏析现象<sup>[9-11]</sup>. 由于实验条件限制, 仍然难以对微量元素的表面偏析行为进行明确分析, 也无法准确区分表面的表层和亚表层的成分差别. 也就是说还不能完全清楚表面偏析的具体细节, 特别是表面扩散偏析的过程还不清楚, 对表面偏析的驱动力和反应历程的了解还无法达到分子水平. 而在理论方面, 密度

泛函理论(DFT)广泛用于表面性质方面的研究, 能够准确预测和描述表面扩散的过程<sup>[12-15]</sup>.

在本文中, 基于第一性原理密度泛函理论的计算, 通过空位模型来研究杂质原子在 Al 表面扩散偏析的机理. 这个模型包括一个铝的层状表面和掺杂原子, 而杂质原子通过空位迁移到表面. 通过空位的形成, 杂质原子的移动, 以及空位的再生等一系列步骤来描述杂质原子的表面偏析过程. 本文主要研究了 In 原子在 Al(001) 表面的偏析行为, 在这个模型中忽略 In 原子的真实含量和相互作用, Al 的表面氧化等一切外在的对研究有影响的因素, 只重点关注由合金本身性质决定和驱使的动力学和热力学行为.

## 2. 计算模型和方法

元素的表面扩散偏析常常发生在铝箔的高温退火过程中, 合金中的空位就常作为金属原子的扩散通道. 在实验基础上, 设定杂质原子能够通过空位移动来完成表面偏析, 通过空位模型来描述可能的偏析机理. 如图 1 所示, 当金属原子由于各种原因离开表面时, 就在表面形成空位, 位于空位下方的杂质原子就会迁移到表层弥补空位. 这样在亚表层就产生一个新的空位, 表面层的原子或者基体的原子都可以通过移动来占有这个空位而形成另一个空位.

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2005CB623706)资助的课题.

通讯联系人. E-mail: xmzhang\_cn@yahoo.cn

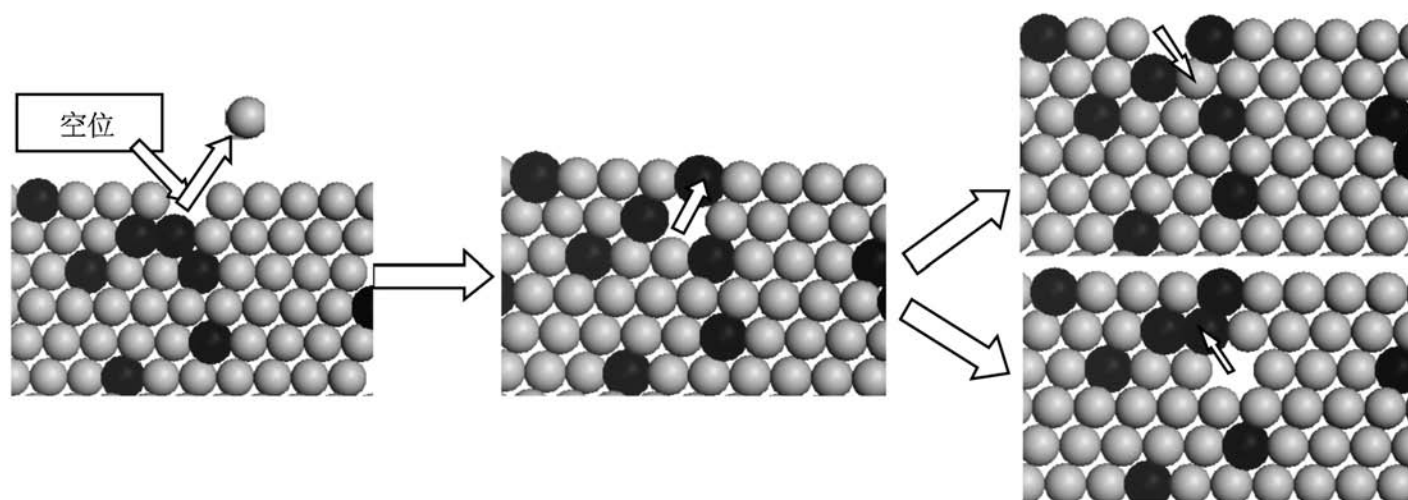


图 1 通过空位迁移的表面偏析机理 (杂质原子和铝原子分别用黑色和灰色表示)

由于高压用电子铝箔要求具有高的立方织构 (主要表面平面为 001 晶面), 微量元素很少 ( $10^{-6}$  数量级), 基本上可以认为是固溶在铝合金中, 因此本文的表面模型采用 Al (001) 表面层状模型. 考虑到计算精度与计算效率, 构建模型时采用包含 5 层 Al 原子的  $3 \times 3$  超晶胞结构, 层状表面之间有厚度约为 10 的真空区域, 从而可以忽略不同片层之间的相互作用. 设定空位最初的位置为表面层的中间处, 杂质原子 In 位于第二层的中间位置, 如图 2 构型 1 所示. 固定最底下的两层 Al 原子, 并对靠近表面层的 3 层原子进行弛豫, 得到能量最低的构型.

计算采用基于密度泛函理论的赝势平面波方法 CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) 软件包完成<sup>[16]</sup>. 采用广义梯度近似 (GGA) 来处理交换关联部分, 交换关联势取 PBE (Perdew-Burke-Emzerhof) 形式. 采用超软赝势 (Ultrasoft), 分别把 Al ( $3s^2 3p^1$ ) 和 In ( $4d^{10} 5s^2 5p^1$ ) 当做价电子, 而其他轨道电子则视为芯电子. 布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 形式的特殊  $k$  点方法,  $k$  点设置为 ( $3 \times 3 \times 1$ ), FFT (fast Fourier transform) 网格取 ( $12 \times 12 \times 12$ ). 在计算时动能截断点 ( $E_{\text{cut}}$ ) 取 350 eV, 增大  $E_{\text{cut}}$  为 450 eV 或  $k$  点为 ( $4 \times 4 \times 1$ ) 时, 体系的总能差别小于 0.02 eV. 结构模型采用 BFGS (Broyden Fletcher Goldfarb Shanno) 算法进行优化与弛豫, 自洽场运算 (SCF) 时应用 Pulay 密度混合法. 自洽计算时总能量收敛值设为  $1.0 \times 10^{-6}$  eV/atom, 每个原子上的力  $< 0.03$  eV/Å, 公差偏移  $< 0.001$ , 应力偏差  $< 0.05$  GPa. 将每步的构型用 CASTEP 模块进行结构优化后, 采用 “TS search” 中的 “Complete LST/QST”<sup>[17]</sup> 过渡态搜索方法寻找过渡态 (TS), 此方法将传统的 LST/QST (Linear Synchronous Transit/Quadratic Synchronous Transit) 算法与共轭梯度方法

结合使用, 能比较快速而准确地寻找到所需过渡态.

### 3. 结果与讨论

首先分析杂质原子 In 在 Al (001) 表面中从表面第二层移动到表面层的表面偏析过程. 这个偏析过程包括杂质原子的层间迁移, 空位在表面第二层内的移动和空位在表面层的再生, 如图 2 所示.

在结构 1 中, 空位首先在表面生成, 杂质原子 In 在表面第二层. 然后通过第一个过渡态 (TS1), 杂质原子移动到表面层, 留下一个空位在第二层. 计算表明, 系统总能降低了 0.30 eV, 表明 In 有强烈的向表面表层迁移的趋势; 而迁移壁垒 (或称扩散激活能) 为 0.03 eV, 说明这个扩散迁移容易发生. 要想继续完成表面偏析的过程, 必须在表面生成新的空位以使其他杂质原子可以继续往表面迁移. 在酸性介质中, 表面空位的生成可以通过溶解表面金属原子获得. 其他获得表面空位的方法, 即这里所描述的主要是通过空位的迁移. 这个过程通常分两阶段完成. 第一阶段 (图 2 构型 2 至 3) 为同层的最临近的 Al 原子与空位的交换, 第二阶段 (图 2 构型 3 至 4) 是表面 Al 原子与第二层的空位进行层间交换, 空位在表面层生成. 具体的迁移路径见图 2 构型 2 到 3, 层状结构模型能量没有变化, 可认为构型等同. 而同为第二层的 Al 原子移动到相邻空位需要克服 0.41 eV 的能量壁垒, 这个壁垒主要是空位附近其他 Al 原子在空位移动时产生的排斥力. 再接下来是表面层 Al 原子移动占据表面第二层的空位 (3 至 TS3), 只需要克服 0.26 eV 的迁移壁垒. 在过渡态 TS3 中, 相对于表面第二层来说, 迁移中的 Al 原子更靠近表面层, 预示从构型 3 到 4 步骤为放热步骤. 计算结果证实这一步放热 0.34 eV, 系统能量降低, 可以自发进行.

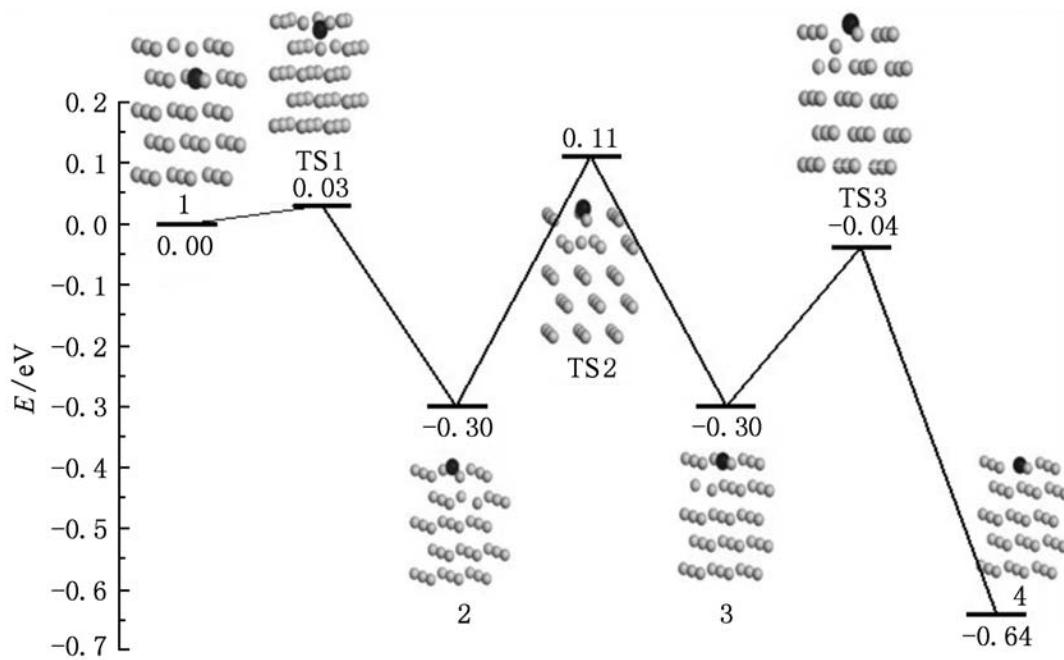


图2 In原子从表面第二层扩散到 Al(001) 表面层可能的迁移路径和能量变化图(黑色和灰色原子分别表示 In原子和 Al原子)

以前的实验和理论研究清楚的揭示了 Al-In 合金的清洁表面的偏析趋势<sup>[7, 8]</sup>, In 大量富集在 Al 表面. 本文的偏析模型可以成功的解释这些现象. 从构型 1 到 4 的路径描述了一个杂质原子从表面第二层偏析到 Al(001) 表面层的完整的过程. 这个过程是放热的, 能量降低(-0.64 eV), 这表示 In 的表面偏析在热力学上是自发进行的, 与以前的结果相符. 一旦空位在表面第二层形成, 那么只有表面的 Al 原子或者 In 原子可能移动到表面第二层的空位来. 这个步骤对应图 2 中的构型 3 到 4 或者 2 到 1 的转变. 比较这两个相互竞争的步骤, 我们发现后一个转变(0.33 eV)比前一个转变(0.26 eV)具有更大的能量壁垒, 说明 In 的反偏析是不可能发生的. 并且构型 4 的系统能量最低, 说明它很稳定. 由于表面层的 Al 迁移到表面第二层, 所以在表面又生成了一个空位, 有利于内层的 In 原子继续交换迁移到表面, 形成聚集.

用同样方法模拟了 In 原子从表面第三层扩散偏析到表面第二层的过程, 这个完整的过程见图 3. 在第一步中, 位于表面第三层 In 原子移动到表面第二层的空位处, 从构型 5 到 6 这个转变过程能量降低了 0.19 eV, 预示这步扩散是能量自发进行的. 但这步扩散所需要克服的能量壁垒(TS4: 0.09 eV)相对于从构型 1 到 2 的相同转变的能量更高, 这可能是由于空间的位阻效应: 表面层的半开放的空位能给迁移到此的金属原子提供宽敞的空间, 而在第二层的空位四周都被原子包围, 对其他原子的移动形成空间位阻. 比如说, In 原子与最邻近的 Al 原子的

距离由在 TS1 中的(2.766—2.811 Å)变为 TS4 的(2.782—2.784 Å), 表明层间距离被压缩了. 空位在层内的转移(TS5: 从构型 6 到 7)过程中, 能量壁垒为 0.65 eV; 而空位通过转移上层 Al 原子向下移(TS6: 从构型 7 到 8)扩散到表面第二层需要吸热 0.24 eV 才能完成, 不同于 3 到 4 这步的放热. 此外, 完成这步需要克服的能量为 0.80 eV, 也高于 3—4 步, 这意味着 Al 原子从表面第二层扩散到第三层比从表面层扩散到表面第二层的更难完成. 同时, 由于从 8 到 7 只需要克服 0.56 eV 的能垒, 远低于从 7 到 8 所需要克服能量(0.80 eV), 说明体系更容易发生从 8 到 7 的构型转变而不是从 7 到 8 的转变. 这表明第二层的空位易于向内层迁移, 进而可为内层杂质原子向表面扩散提供足够的空位. 对整个体系来说, 5—6, 6—7, 和 8—7 的扩散壁垒分别为 0.09, 0.65 和 0.56 eV, 因此层间扩散的 6—7 是 In 表面偏析扩散的主要控制步骤. 当然, 从图 3 可以看出, 5 到 8 过程中很容易发生 In 向表面移动扩散, 而靠近表面的 Al 原子不易下移, 但这个循环的每一步都只是轻微的放热或吸热, 所以只要给与足够的能量, 这个偏析过程就是可以逆转的, 并且这个偏析的方向还被其他的相关过程影响.

为了进一步阐述杂质原子的扩散过程的合理性, 我们通过扩散方程来说明扩散系数  $D$  与杂质原子和空位浓度的关系

$$D = \frac{1}{6} d^2 Z C_{\text{exp}} \frac{-G_m}{kT}, \quad (1)$$

这里,  $d = a/2$  是扩散原子每一步跳跃的距离, 对

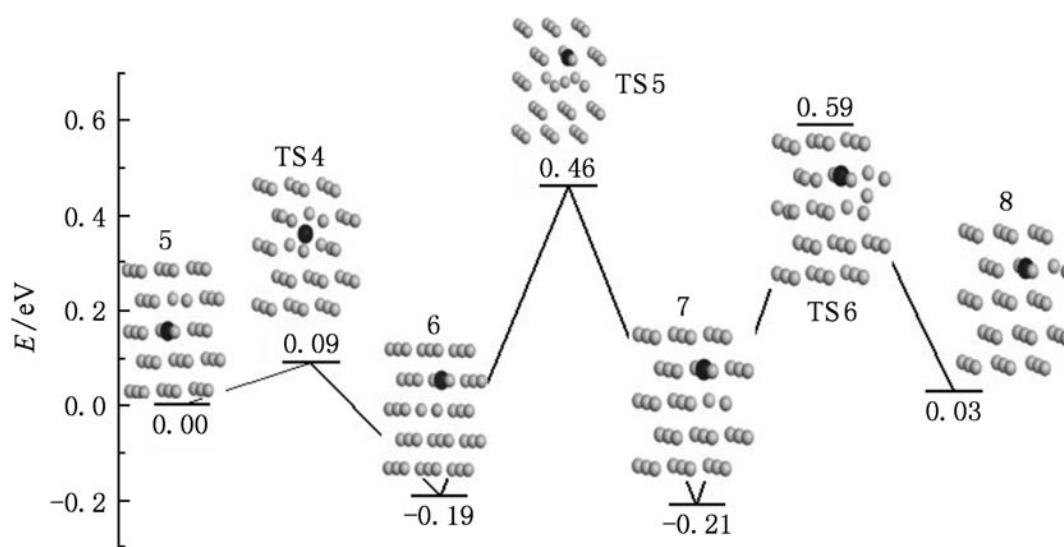


图3 In原子从表面第三层到Al(001)表面第二层可能的迁移路径和能量变化图(黑色和灰色原子分别表示In原子和Al原子)

于FCC晶体来说就是Al的晶格常数  $a = 4.0495$  ,  $Z$ 是原子的配位数 = 12, 是金属原子的震动频率, 大概为  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  [18]. 当  $G_m$  作为In原子掺杂的跃迁激活能 (0.60 eV) 时, 如果要计算杂质原子扩散时的空位浓度  $C_v$  只需要有一个确定的扩散常数就可以了. 实验报道 [19] 铝合金的扩散系数前指数因子为  $3.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ , 扩散激活能为 1.25 eV, 扩散系数  $D$  满足以温度  $T$  为函数的 Arrhenius 方程, 即

$$D = D_0 \exp(-Q/kT). \quad (2)$$

由此可以估计出完成扩散所需要的空位浓度. 作为比较, 也利用下式计算了本文扩散模型中的空位浓度:

$$C_v = A \exp\left(\frac{-u}{kT}\right), \quad (6)$$

式中  $A$  是材料常数, 其值常取 1,  $T$  为体系所处的热力学温度,  $k$  为波尔兹曼常数,  $u$  为空位形成能. 因为我们的模型中, 表面空位是通过原子移动来生成

表1 扩散时的空位浓度

温度 /K	空位浓度	
	实验值	本文计算值
300	$2.7 \times 10^{-11}$	$1.2 \times 10^{-11}$
500	$6.3 \times 10^{-7}$	$2.8 \times 10^{-7}$
700	$4.7 \times 10^{-5}$	$2.1 \times 10^{-5}$
1000	$1.1 \times 10^{-3}$	$5.3 \times 10^{-4}$

注: 表中空位浓度的实验值是指根据(1)式和实验扩散系数 [19] 计算得到的In原子扩散所需要的空位浓度, 本文计算值是利用本文计算结果得到的空位形成能和(3)式计算出的空位浓度.

的, 所以表面空位形成能就等于Al原子移动生成新空位的激活能, 模型中最大的激活能为 0.65 eV. 根据计算结果得到的空位形成能和(3)式计算出的空位浓度的结果列于表1, 和最近报道 [20] 的通过温度和Al晶体的空位形成和原子移动计算出的空位浓度非常接近. 计算结果与实验结果相符, 说明通过空位模型来模拟In在Al(001)表面扩散偏析的方法是合理可靠的.

## 4. 结 论

通过空位模型阐述杂质原子In在Al(001)表面的偏析过程, 它包括杂质原子的层间迁移, 空位的层内移动, Al原子与空位的层间交换, 空位发生再生使得表面偏析过程可以继续. 更重要的是, 这个模型提供了一个方法来估算偏析过程所要克服的能量壁垒, 而这是研究表面偏析动力学性质的关键. 密度泛函理论计算结果表明: In原子从Al(001)表面第二层扩散表面层并且完成空位再生的过程中, 体系放热, 能量降低 0.64 eV, 最大的扩散迁移壁垒为 0.34 eV; 而从表面更内层向表面第二层扩散这个循环中, 虽然其中有轻微吸热或者放热的过程, 但整个体系能量基本保持不变, 扩散需要克服的能量壁垒为 0.65 eV. 计算结果表明In在Al(001)的清洁表面具有强烈的表面偏析趋势, 在热力学上也是容易发生的.

- [1] Zhang X M, Meng Y, Zhou Z P, Zhou H Z 1999 *Chin. J. Nonferrous Met.* **9** 19 (in Chinese) [张新明、孟亚、周卓平、周鸿章 1999 中国有色金属学报 **9** 19]
- [2] Caicedo-Martinez C E, Koroleva E, Skeldon P, Thompson G E, Hoellrigl G, Bailey P, Noakes T C Q, Habazaki H, Shimizu K 2002 *J. Electrochem. Soc.* **149** B139
- [3] Arai K, Suzuki T, Atsumi T 1985 *J. Electrochem. Soc.* **132** 1667
- [4] Song J B, Mao W M, Yang H, Feng H P 2008 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **18** 879
- [5] Chen H C, Ou B L 2004 *J. Mater. Sci. -Mater. Electron* **15** 819
- [6] Lin W, Tu G C, Lin C F, Peng Y M 1997 *Corros. Sci.* **39** 1531
- [7] Andreev Y Y, Goncharov A V 2005 *Electrochim. Acta.* **50** 2629
- [8] Graver B, van Helvoort A, Walmsley J C, Nisancioglu K. Aluminium Alloys 2006, Pts 1 and 2, Zurich-Uetikon: Trans Tech Publications Ltd, 2006: 519—521, 673
- [9] Kim C, Chung Y C 2006 *Appl. Surf. Sci.* **252** 8380
- [10] Ndongmouo U T, Hontinfinde F 2004 *Surf. Sci.* **571** 89
- [11] Kravchuk T, Hoffman A 2007 *Surf. Sci.* **601** 87
- [12] Zhao W, Wang J D, Liu F B, Chen D R 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3352 (in Chinese) [赵巍、汪家道、刘峰斌、陈大融 2009 物理学报 **58** 3352]
- [13] Xu G G, Wu Q Y, Zhang J M, Chen Z G, Huang Z G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1924 (in Chinese) [许桂贵、吴青云、张健敏、陈志高、黄志高 2009 物理学报 **58** 1924]
- [14] Lin F, Zheng F W, Ouyang F P *Acta Phys. Sin.* **58** S193 (in Chinese) [林峰、郑法伟、欧阳方平 2009 物理学报 **58** S193]
- [15] Yao R, Wang F H, Zhou Y S *Acta Phys. Sin.* **58** S177 (in Chinese) [姚蕊、王福合、周云松 2009 物理学报 **58** S177]
- [16] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M J, Refson K, Payne M C 2005 *Z. Kristallogr.* **220** 567
- [17] Govind N, Petersen M, Fitzgerald G, King-Smith D, Andzelm J 2003 *Comput. Mater. Sci.* **28** 250
- [18] Porter D A, Easterling K E 2000 *Phase transformations in metals and alloys* [M]. Cheltenham: Stanley Thomes
- [19] Fradin F Y, Rowland T J 1967 *Appl. Phys. Lett.* **11** 207
- [20] Mantina M, Wang Y, Arroyave R, Chen L Q, Liu Z K, Wolverton C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 215901

## Simulation of surface segregation of In to Al(001) surface\*

Liu Jian-Cai Zhang Xin-Ming Chen Ming-An Tang Jian-Guo Liu Sheng-Dan

(Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

(Received 12 July 2009; revised manuscript received 7 December 2009)

### Abstract

A new vacancy model by using periodic density functional theory was used to describe the process of In segregation from clean Al surfaces via atomic movement through vacancies. The detailed segregation mechanism of impurity metal In to Al(001) surface planes is examined, carefully evaluating energy barriers for each step in the segregation process. The results show that the system energy is decreased by 0.46 eV and the highest energy barrier is 0.34 eV when the impurity atom In moves from the second layer to the topmost layer in the Al(001) slab. The system energy is almost constant when impurity atoms segregate from the third layer to the second layer. Higher energy (0.65 eV) was needed to overcome the energy barriers. So, In showing a strong segregation to the clean Al(001) surface is thermodynamically favorable.

**Keywords:** density functional theory, surface segregation, diffusion, Al alloys

**PACC:** 6630J, 7115M

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2005CB623706).

Corresponding author: E-mail: xmzhang\_cn@yahoo.cn