

Pt-Rh 二元合金系表面偏聚的分析型 EAM 模型计算*

邓辉球 胡望宇 舒小林 赵立华 张邦维

(湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘要 应用分析型 EAM 多体势和 Monte Carlo 模拟方法研究了 Pt-Rh 合金系的表面偏聚情况. 模拟结果显示, 不同 Pt 含量的合金以及不同的表面, 最外层都富集 Pt 原子, 次外层富集 Rh 原子, 剖面成分呈振荡分布. (111) 面和 (100) 面的成分偏聚量差别较大: (111) 面的 Pt 原子偏聚量较 (100) 面小得多, 且前者只有最表面 3 层原子发生偏聚, 而后的成分偏聚影响表面至少 10 层. 模拟结果与已有理论和实验结果符合得很好.

关键词 表面偏聚, EAM 模型, Monte Carlo 模拟, Pt-Rh 合金

中图分类号 TG146.3, O485 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2001)05-0467-05

MONTE CARLO SIMULATION OF SURFACE SEGREGATION IN Pt-Rh ALLOYS WITH AN ANALYTIC EAM MODEL

DENG Huiqiu, HU Wangyu, SHU Xiaolin, ZHAO Lihua, ZHANG Bangwei
College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082

Correspondent: DENG Huiqiu, Tel: (0731)8821643, E-mail: hqdeng@163.net

Manuscript received 2000-09-12, in revised form 2001-01-12

ABSTRACT The (111) and (100) surface segregations of Pt-Rh binary alloys are studied by Monte Carlo simulation technology with a modified analytical EAM potential. The simulation results show that the two top-surfaces are enriched with Pt atoms, the sub-surfaces enriched with Rh, so appears an oscillation-like distribution concentration. The detailed oscillatory behaviors of the composition depth profiles of the (111) and (100) surfaces are quite different. The amount of segregation of Pt in the (111) surface is significantly less than that in the (100) surface. The oscillation distribution occurs in more than ten surface layers for (100), while only three surface layers for (111). The simulation results are in good agreement with other theoretical and experimental results.

KEY WORDS surface segregation, EAM model, Monte Carlo simulation, Pt-Rh alloy

由于合金表面晶格对称性的破坏, 合金各组元将在其表面层重新分布, 发生表面偏聚现象, 并直接影响到许多表面特性如催化、氧化、腐蚀、摩擦和磨损等. 表面偏聚已经成为表面科学理论与实验研究的热点之一^[1]. 在理论研究方面, 有 Miedema^[2] 和 Chelikowsky^[3] 的热力学理论, 基于第一性原理的电子理论^[4]、基于准原子概念的嵌入原子方法 (EAM) 理论^[5,6] 和基于二次动量矩的 F-S 理论^[7]. 其中 EAM 理论最为有效, 但也只是零星计算了 Ni-Cu, Co-Ni, Cu-Pd 等^[8] 合金系的表面偏聚现象, 远未形成系统的理论. 其根本原因就在于这种形式

的 EAM 理论是对合金系采用逐个数值拟合的方式进行的, 无分析形式, 因而不具有普适性. 为了解决这一问题, 80 年代末 Johnson 发展了分析型 EAM 模型^[9], 并成功地计算了 fcc 二元合金系的形成热和表面能等. Zhang 等^[10] 提出了新的原子间势函数和非球对称能量修正项, 计算的二元合金系统的热力学性质, 与实验结果的定量符合程度相当令人满意. 最近 Hu 等^[11] 在 Zhang 等人的模型基础上, 建立了关于 bcc, fcc 和 hcp 结构金属等分析型嵌入原子理论, 成功地处理了其自扩散特性和热力学性质.

Pt-Rh 合金由于具有高的热稳定性、耐腐蚀性等优良特性而被广泛应用^[12]. 离子散射谱 (ISS)^[13]、Auger 能谱 (AES)^[14,15] 和原子探针 (FIM-AP)^[16,17] 等实验手段对 Pt-Rh 合金系的 (111) 和 (100) 表面成分和剖面成分分布进行了大量研究, 发现 Pt 在最表面层富集,

* 国家自然科学基金 19874018, 教育部跨世纪优秀人才计划基金和教育部骨干教师资助计划资助项目

收到初稿日期: 2000-09-12, 收到修改稿日期: 2001-01-12

作者简介: 邓辉球, 男, 1973 年生, 博士生

Rh 在次外层富集, 剖面成分呈振荡分布. 但在表面有 S 原子等杂质的影响下, Rh 与 S 在最外层共同偏析^[16]. Pt, Rh 原子的尺寸相近, 应变能对表面成分偏聚的影响不大. 另外, Pt-Pt, Rh-Rh 和 Pt-Rh 键能差别小, Pt 和 Rh 的升华热接近, 致使许多经典的理论模型无法解释这类合金系的表面偏聚问题. 因此从理论的角度来研究 Pt-Rh 合金的表面层成分分布是很有意义的. 在本文中应用文献 [10,11] 提出的修正的分析型 EAM 模型, 结合 Monte Carlo 模拟方法, 计算了 Pt-Rh 合金系不同表面方向的偏聚和剖面成分分布, 发现在最外层富集 Pt, 次外层富集 Rh, 剖面成分呈振荡分布. 与已有的实验结果比较, 理论模拟的符合程度相当好.

1 理论模型和计算方法

1.1 修正的分析型 EAM 模型

EAM 模型最早是由 Daw 和 Baskes 根据准原子概念和密度泛函理论导出的一个半经验理论^[18]. 在 Johnson 模型^[9]基础上, Zhang 等^[10]发展了分析型 EAM 模型, 其基本形式为

$$E_t = \Sigma F(\rho_i) + \Sigma \phi(r_{ij})/2 + \Sigma M(P_i) \quad (1)$$

$$\rho_i = \Sigma' f(r_{ij}) \quad (2)$$

$$P_i = \Sigma' f^2(r_{ij}) \quad (3)$$

其中 E_t 是系统的总能量, ρ_i 是原子 i 处的电子密度, $F(\rho_i)$ 是嵌入一个原子到电子密度为 ρ_i 处的能量, $f(r_{ij})$ 是原子的电子密度球对称分布函数, r_{ij} 是原子 i 和 j 之间的间距, $\phi(r)$ 是两体相互作用势, P_i 为电子密度的二次项, $M(P_i)$ 是修正项, 用来描述原子电子密度非球对称分布所引起的系统总能量的变化. 函数 $F(\rho)$, $M(P)$ 和 $f(r)$ 分别采用以下形式

$$F(\rho_i) = -F_0[1 - n \ln(\rho_i/\rho_e)](\rho_i/\rho_e)^n \quad (4)$$

$$M(P_i) = \alpha(P_i/P_e - 1)^2 \exp[-(P_i/P_e - 1)^2] \quad (5)$$

$$f(r) = f_e(r_{1e}/r)^6 \quad (6)$$

$$f_e = [(E_c - E_{1f})/\Omega]^{3/5} \quad (7)$$

其中, f_e 为平衡位置的电子密度, Ω 为原子的平均体积. n, α 和 F_0 为模型参数, 按照现在计算的能量-距离关系曲线尽量和 Rose 方程^[19] 计算的能量曲线相一致的原则可以确定出

$$n = [\Omega(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})/(216E_{1f}C_{44})]^{1/2} \quad (8)$$

$$\alpha = \Omega(C_{12} - C_{44})/32 - n^2 F_0/8 \quad (9)$$

$$F_0 = E_c - E_{1f} \quad (10)$$

式中, E_{rmc} 为结合能, E_{1f} 为单空位形成能.

在计算时只考虑最近邻和次近邻原子之间的相互作用, 元素 Pt, Rh 的两体势 $\phi(r)$ 在 r_c 处截尾. 当 $r > r_{2e}$ 时用三次样条函数作两体势 $\phi(r)$ 的截尾函数, 且在截尾距离 $r = r_c$ 时截尾函数光滑趋近于零. 具体的分段表达式为

$$\phi(r) = \begin{cases} k_0 + k_1(\frac{r}{r_{1e}})^2 + k_2(\frac{r}{r_{1e}})^4 + k_3(\frac{r_{1e}}{r})^{12} & (r < r_{2e}) \\ l_0 + l_1(\frac{r}{r_{2e}} - 1) + l_2(\frac{r}{r_{2e}} - 1)^2 + l_3(\frac{r}{r_{2e}} - 1)^3 & (r_{2e} \leq r < r_c) \\ 0 & (r \geq r_c) \end{cases} \quad (11)$$

$$r_c = r_{2e} + \frac{3}{4}(r_{3e} - r_{2e}) \quad (12)$$

以上各式中下标 e 均表示平衡状态时的值, r_{1e}, r_{2e} 和 r_{3e} 分别表示平衡时原子间最近邻、次近邻和第三近邻距离. 对于合金势函数本文中采用类似于 Johnson 的线性叠加法来表示. 这种新的合金势函数考虑了不同种类原子尺寸的影响, 具体形式为^[11]

$$\phi^{AB}(r) = \frac{1}{2} \left[\frac{\Omega_B f^B(r)}{\Omega_A f^A(r)} \phi^A(r) + \frac{\Omega_A f^A(r)}{\Omega_B f^B(r)} \phi^B(r) \right] \quad (13)$$

其中 A 和 B 分别指原子 A 和 B , Ω_A, Ω_B 指原子 A 和 B 的体积. 在该模型中, 模型参数通过拟合纯金属元素的结合能 E_c 、单空位形成能 E_{1f} 、晶格常数 a 以及弹性模量 C_{11}, C_{12} 和 C_{14} 来确定. 该模型的最大优点是, 只需要元素的各种物理特性, 即可通过所构筑的合金势计算合金的物理性能.

1.2 表面偏聚的计算机模拟方法

1.2.1 Monte Carlo 模拟方法 Monte Carlo 方法是基于统计力学原理, 根据微观统计规律来解释可观察到的宏观物理性质. 根据巨正则系综的统计规律, 存在状态 X_i 的几率 $f(X_i)$ 为^[20]

$$f(X_i) = (V/\Lambda_A^3)^{N_A} (V/\Lambda_B^3)^{N_B} \exp[-(E_{X_i} - N_A \mu_A - N_B \mu_B)/kT] \quad (14)$$

其中 V 是系统的体积, E_{X_i} 是状态 X_i 的能量, N_A 和 N_B 分别是 A 和 B 原子的数目, Λ_A, Λ_B 和 μ_A, μ_B 分别是原子 A, B 的 De Broglie 波长和化学势, k 是 Boltzmann 常数, T 是系统的温度. 从状态 X_i 到 X_j 的 Markov 过程的跃迁几率 P_{ij} 为 (设一个 B 原子取代一个 A 原子)

$$P_{ij} = f(X_j)/f(X_i) = (\Lambda_A^3/\Lambda_B^3) \exp[-(\Delta E_{X_i} + \Delta \mu)/kT] \quad (15)$$

按照 Metropolis 算法^[21], 在状态 X_i 向 X_{i+1} 的演化过程中, 当系统的能量变化 $\Delta E \leq 0$ 时, 接受 X_{i+1} 状态; 当 $\Delta E > 0$ 时, 取一个 0 与 1 之间的随机数 R , 若 $P_{i,i+1} \geq R$, 则接受 X_{i+1} 状态, 否则不接受这一状态. 在 Markov 链经过 N 步 (N 足够大) 以后, 可以认为体系从随机的初始状态出发, 最后达到了平衡状态的附近, 对 Markov 链上的微观状态继续抽样, 计算其平均值和相应的偏差.

1.2.2 体成分的确定 取条块状作为计算区域, 其中每个面有 64 个原子, 8 层共计 512 个原子. 在空间三个方向应用周期性边界条件以减小所取体积大小对计算结果的影响. 每个原子平均的 Monte Carlo 步数为 3000(即 3000MCS/A). 在温度为 T 时, 选一 $\Delta\mu$ 值以计算体成分, 通过调整 $\Delta\mu$ 值反复计算, 直到达到所期望的成分.

1.2.3 表面偏聚的计算 取条块状计算区域, 在 y, z 方向应用周期性边界条件, x 方向则不具有周期性边界条件, 在 x 方向边界外为真空区域. (100) 面每层取 72 个原子, (111) 面每层取 64 个原子, 共 21 层. 用前面得到的 $\Delta\mu$ 值计算表面偏聚, 每个原子平均的 Monte Carlo 步数为 15000MCS/A. 本文所用的计算程序是在 Foiles 等人的 MC92 程序基础上结合 Zhang 和 Hu 等人修正的分析型 EAM 势改编而成. 程序允许系统有两种不同的方式朝平衡态方向演化: (1) 原子位置可以作小的位移——模拟原子的振动与弛豫; (2) 在总的原子数不变的情况下, 原子类型可以任意变化——模拟合金中原子之间通过相互扩散而达到平衡状态. Pt, Rh 的输入物理参数见表 1, 由分析型 EAM 模型确定的模型参数见表 2. 本文中系统温度设定为 1000 K, 在模拟过程中系统的温度、体积和原子总数目都保持恒定. 选取 Pt 的原子分数分别为 26%, 40%, 56% 和 76% 的 4 组合金成分进行计算机模拟.

2 实验结果与讨论

从理论模型直接定性地预测二元合金的表面偏聚现

象, 需要计算杂质原子在基体表面的偏聚能 ΔE^{seg} . 表面偏聚能定义为一个杂质原子在表面位置和远离表面的区域所引起的系统能量之差. ΔE^{seg} 值为正时, 表示杂质原子在表面偏聚. 实验上还没有可靠地测定表面偏聚能的方法, 实验数据的缺乏制约了理论模型的发展. 经验方法如 Miedema 理论能够正确预测大部分合金系统中的表面偏聚元素^[22], 但它不能计算表面及剖面成分分布, 且预测精度有限. Christensen 等^[23] 应用第一性原理计算的 Rh 原子在 Pt(111) 面的表面偏聚能为 -0.24 eV. 应用本文中建立的分析型 EAM 模型计算得到: 对于 (111) 和 (100) 面, 杂质 Rh 原子在 Pt 基体中的表面偏聚能分别为 -0.697 eV 和 -0.966 eV, 表面的开放度越大其偏聚能越大. 所以在 PtRh 合金系中, 不但可以直接预测 Pt 将在表面偏聚, 而且可以预测在 (100) 面 Pt 的偏聚程度比 (111) 面大, 这可以很好地解释下面用 Monte Carlo 方法模拟的结果.

用 EAM 模型与 Monte Carlo 方法模拟 Pt-Rh 合金系的 (111) 面, 从表面往里不同原子层的剖面成分分布如图 1 所示. 图中第 11 层为正中间, 第 1 和 21 层为最外层, 虚线为计算机模拟时设定的各组合金的体成分. 图 1 清楚地显示最表面层与近表面层的成分差别: 所有的合金中表面各层的成分均显示出振荡分布, 并影响到第三层. 将表面成分与体成分相减, 即可比较各表面成分偏聚量的大小及其与体成分的关系, 如图 2 所示. 与相应的体成分比较, 最外层大量富集 Pt 原子而缺少 Rh 原子; 次外层的情况则刚好相反, Rh 原子富集而 Pt 原子减少; 第三层 Pt 原子仍然富集, 但比最外层富集的程度低得多, 第四层的 Pt 和 Rh 原子已经与体成分一致. 由不同 Pt 成分的模拟结果比较可知, 随着 Pt 含量的增加, Pt 原子的偏聚程度增大. 当体成分中 Pt 原子达到较大含量时, 表面与中间成分差别变小, 表面偏聚程度相应地又变小了. Tsong 小组的 AP-TOF 实验^[17] 与断键模型 (bond breaking model) 模拟结果^[24] 认为, 在 (111) 面的偏聚发生在表面两层. 这表明本文模拟结果是比较合理的.

表 1 Pt, Rh 元素的输入物理参数

Table 1 Input physical quantities for Pt and Rh metals

Metal	a , nm ^[27]	E_c , eV ^[28]	E_{1f} , eV ^[9]	C_{11} , GPa ^[29]	C_{12} , GPa ^[29]	C_{44} , GPa ^[29]
Pt	0.39239	5.84	2.90	340	276	221
Rh	0.38041	5.75	1.30	396	233	84

表 2 Pt 和 Rh 元素相应的 EAM 模型参数

Table 2 EAM model parameters for Pt and Rh metals, $F_0, k_i, l_i (i = 0, 1, 2, 3)$

Metal	n	f_e	F_0 , eV	α	k_3 , eV	k_2 , eV	k_1 , eV	k_0 , eV	l_3 , eV	l_2 , eV	l_1 , eV	l_0 , eV
Pt	0.4972	0.4926	4.64	0.4223	0.0975	-0.0669	0.4955	-0.7256	31.0744	-10.5051	0.8928	-0.0008
Rh	0.2995	0.3822	2.85	0.0012	0.2411	-0.1799	1.2687	-1.8159	77.9742	-26.0936	2.1504	0.0055

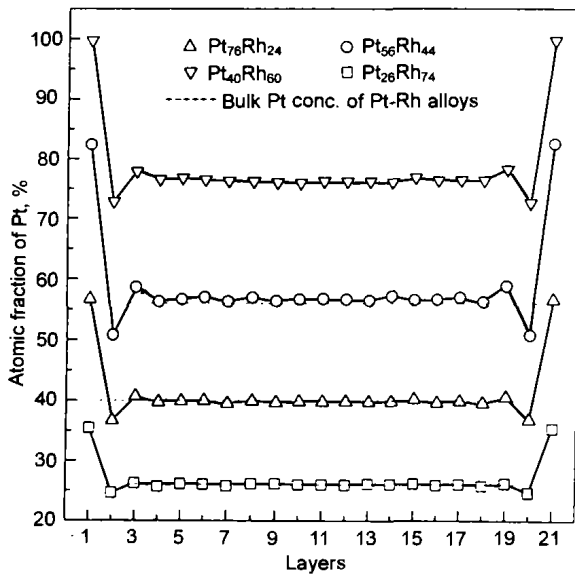


图 1 模拟 Pt-Rh 合金的 (111) 面剖面成分分布

Fig.1 Simulated concentration profiles of Pt-Rh (111) surface (layers 1 and 21 being the most outer layers, layer 11 the middle one)

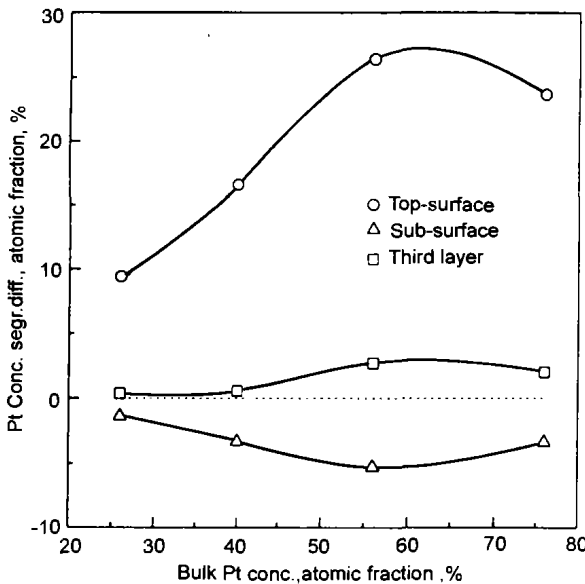


图 2 不同表面层成分偏聚量

Fig.2 The Pt concentration difference between the surface layers and the bulk

图 3 为计算机模拟 Pt-Rh 合金系 (111) 面最外层和次外层偏聚结果与文献中的实验和理论结果比较图。EAM 模型模拟 $Pt_{56}Rh_{44}$ (111) 面的结果为最外层和次外层 Pt 含量分别是 82.4% 和 50.7%。Langeveld^[14] 用 Auger 能谱研究了 $Pt_{62}Rh_{38}$ 多晶片的表面偏聚, 发现温度从 800 K 升到 1000 K 时, 表面层的 Pt 含量也从 80% 增加到 89%; 继续升温到 1500 K, Pt 含量保持不变。Tsong^[17] 用原子探针测出 $Pt_{55}Rh_{45}$ 合金 (111) 面的 Pt 含量为 73% 和 35%。他们用断键模型对 $Pt_{55.2}Rh_{44.8}$ 模

拟的结果为 Pt 含量为 80%^[24]。Legrand^[25] 等用紧束缚 Ising 模型 (TBIM) 计算的 $Pt_{55}Rh_{45}$ 表面 Pt 含量分别为 70% 和 48%。这些实验和理论结果与本文模拟结果非常相近。实验发现表面偏聚的程度与表面原子的排列结构有关, 原子排列越紧密其表面成分偏聚程度也越低^[26]。在 fcc 结构中, (111) 面为密排面, 其上的原子排列程度比 (100) 面紧密得多。为了进一步检验此分析型模型的正确性, 模拟了 $Pt_{56}Rh_{44}$ 合金的 (100) 和 (111) 表面偏聚情况, 如图 4 所示。(100) 面的成分剖面分布比 (111)

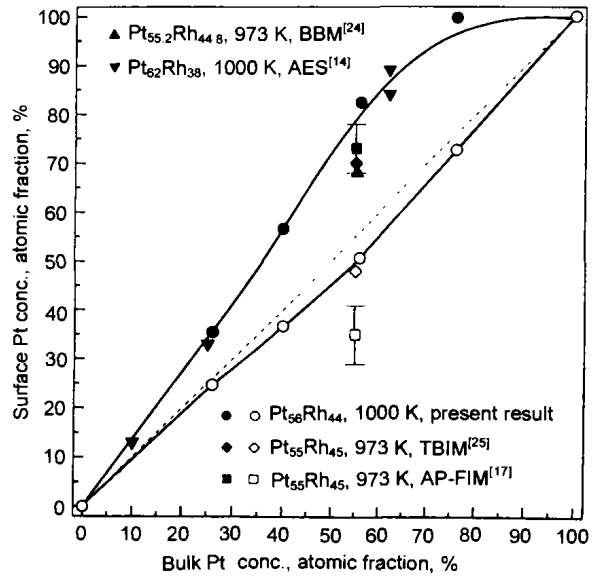


图 3 (111) 面的最表面和次表面 Monte Carlo 模拟结果与实验数据对比

Fig.3 A comparison between the results of Monte Carlo simulations and the available experimental data for the Pt concentration in the (111) surface (Solid symbols: top surface, Open symbols: Sub-surface)

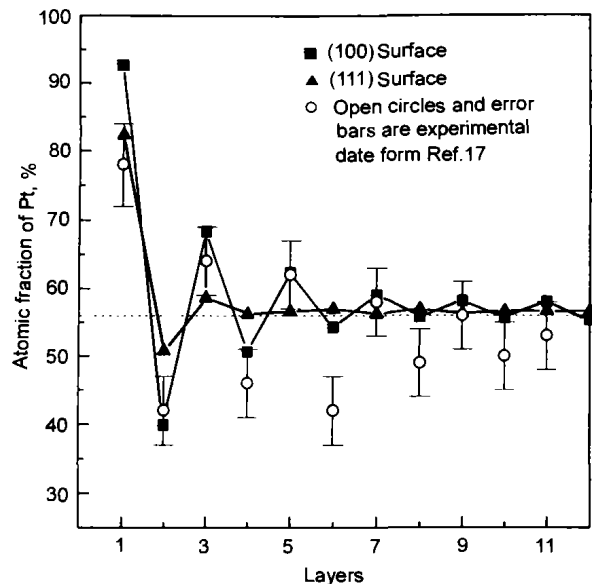


图 4 $Pt_{56}Rh_{44}$ 合金 (111) 和 (100) 面的剖面成分分布

Fig.4 Composition depth profile of the (111) and (100) surface of $Pt_{56}Rh_{44}$

面振荡大得多。(111) 面的成分变化只有最外三层, 而 (100) 面的成分在表面第十层仍存在振荡. 图 4 中的空心圆为 Tsong^[17] 的实验结果, 实验证实 (100) 面剖面成分第十层也存在成分偏聚. 可见本文中的 (100) 面模拟结果与实验结果也是一致.

3 结论

应用 Zhang 和 Hu 等人修正的分析型 EAM 模型势, 结合基于 Metropolis 算法的 Monte Carlo 模拟方法研究了 Pt-Rh 合金系 (Pt 成分分别为 26%, 40%, 56%, 76%) 的表面偏聚情况. 模拟结果显示, 不同 Pt 含量的合金以及不同的表面, 最外层都富集 Pt 原子, 次外层富集 Rh 原子, 剖面成分呈振荡分布. (111) 面和 (100) 面的成分偏聚量差别较大: (111) 面的 Pt 原子偏聚量较 (100) 面小得多, 且前者只有表面三层原子发生偏聚, 而后的成分偏聚影响表面至少十层. 本文中的模拟结果与已有理论和实验结果符合得很好.

感谢美国 Sandia 国家实验室的 S.M.Foiles 提供计算源程序.

参考文献

- [1] Dowben P A, Miller A. *Surface Segregation Phenomena*. Florida: CRC Press, USA, 1990: 1
- [2] de Boer F R, Boom R, Mattens W C M, Miedema A R, Niessen A N. *Cohesion in Metals*. Amsterdam: North-Holland, Elsevier Science Publishers B V, 1988: 84
- [3] Chelikowsky J R. *Surf Sci*, 1984; 139: 249
- [4] Mulherjee S. *Phys Rev*, 1982; B25: 739
- [5] Foiles S M. *Phys Rev*, 1985; B32: 7685
- [6] Rittner J D, Foiles S M, Seidman D N. *Phys Rev*, 1994; B50: 12004
- [7] Finnis M W, Sinclair J E. *Phil Mag*, 1984; A50: 45
- [8] Deurinck P D, Creemers C. *Surf Sci*, 1998; 419: 62
- [9] Johnson R A. *Phys Rev*, 1989; B39: 12554
- [10] Zhang B W, Ouyang Y F, Liao S Z, Jin Z P. *Physica*, 1999; B262: 218
- [11] Hu W Y, Xu H D, Shu X L, Yuan X J, Gao B X, Zhang B W. *J Phys D: Appl Phys*, 2000; 33: 711
- [12] Robson G C. *Platinum*. London: Matthey, 1985: 1
- [13] Williams, Nelson G C. *Appl Surf Sci*, 1979; 3: 409
- [14] Van Langeveld A D, Niemantsverdriet J W. *Surf Sci*, 1986; 178: 880, 1987; 189/190: 1129
- [15] Sano N, Sakurai T. *J Vac Sci Technol*, 1990; A8: 3421
- [16] Ahmad M, Tsong T T. *J Chem Phys*, 1985; 83: 388, *Surf Sci*, 1985; 149: L7
- [17] Ren D M, Tsong T T, Ahmad M. *Surf Sci*, 1987; 184: L439, *Phys Rev*, 1993; B47: 3944
- [18] Daw M S, Baskes M I. *Phys Rev*, 1984; B29: 3022
- [19] Rose J H, Smith J R, Guinea F, Ferante J. *Phys Rev*, 1984; B29: 2963
- [20] Foiles S M. In: Dowben P A, Miller A eds, *Surface Segregation Phenomena*, Florida: CRC Press, USA, 1990: 79
- [21] Metropolis N, Rosenbluth A, Rosenbluth M, Teller A, Teller E. *J Chem Phys*, 1953; 21: 1087
- [22] Chelikowsky J R. *Surf Sci*, 1984; 139: L197
- [23] Christensen A, Ruban A V, Stoltze P, Jacobsen K W, Shriver H L, Norskov J K. *Phys Rev*, 1997; B56: 5822
- [24] Florencio J, Ren D M, Tsong T T. *Surf Sci*, 1996; 345: L29
- [25] Bernard Legrand, Guy Treglia. *Surf Sci*, 1990; 236: 398
- [26] Sakurai T, Hashizume T, Jimbo A, Sakai A. *Phys Rev Lett*, 1985; 55: 514
- [27] Barrett C S, Massalski T B. *Structure of Metals*, 3rd, Oxford: Pergamon Press, 1980: 629
- [28] Kittel C. *Introduction to Solid Physics*. 5th, New York: John Wiley & Sons, 1976: 64
- [29] Brandes E A. *Smithells Metal Reference Book*. London: Butterworths, 1983: 15
- [30] Holloway P H, Williams F L. *Appl Surf Sci*, 1982; 10: 1