

Analysis of Self-Diffusion of FCC Transition Metals by Modified Analytical Embedded-Atom Method*

Guoxiang Chen[#], Xiaoli Li

School of Science, Xi'an Shiyou University, Xi'an
Email: [#]guoxchen@xsyu.edu.cn

Received: Nov. 17th, 2012; revised: Nov. 29th, 2012; accepted: Dec. 12th, 2012

Abstract: The energy during the process of self-diffusion in FCC transition metals Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au and Al has been calculated by using modified analytic embedded-atom method (MAEAM). For each kind of two diffusion mechanisms nearest-neighbor (NN) and next-nearest-neighbor (NNN), the energy curve is symmetric and the maximum value of the energy appears at the middle point of the diffusion path. Determined mono-vacancy formation energy E_{lv}^f , migration energy E_{lv}^m and activation energy Q_{lv} for self-diffusion agree well with available experimental data of NN diffusion and are better than those obtained by the embedded-atom method (EAM). Compared the energies corresponding to two diffusion mechanisms, the NN diffusion needs the lowest activation energy (and thus the lowest migration energy). So that, the NN mono-vacancy diffusion is favorable in FCC transition metals.

Keywords: Self-Diffusion; FCC Transition Metals; Vacancy

面心立方过渡金属自扩散的改进分析型嵌入原子法分析*

陈国祥[#], 李晓莉

西安石油大学理学院, 西安
Email: [#]guoxchen@xsyu.edu.cn

收稿日期: 2012年11月17日; 修回日期: 2012年11月29日; 录用日期: 2012年12月12日

摘要: 采用改进分析型嵌入原子法(MAEAM)计算了面心立方过渡金属 Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au 和 Al 自扩散过程中的能量。对于最近邻(NN)和次近邻(NNN)二种扩散机制, 其能量曲线均为对称曲线且能量的最大值均位于各自扩散路径的中点。计算得到的单空位形成能 E_{lv}^f 、迁移能 E_{lv}^m 和自扩散激活能 Q_{lv} 比用嵌入原子法(EAM)计算的结果更接近 NN 扩散的实验数据。计算结果表明 NN 扩散的激活能最低(迁移能也为最低), 因此面心立方过渡金属中的最可几扩散为单空位最近邻扩散。

关键词: 自扩散; 面心立方过渡金属; 空位

1. 引言

早在 1984 年, Finnis 等人^[1]用 F-S 模型计算了体心立方(BCC)过渡金属的空位形成能, 迁移能和自扩散激活能。1992 年, Guellil 等人^[2]用分析型嵌入原子

法(AEAM)也计算了自扩散过程中的这些值。但是他们都没有提供空位在 BCC 过渡金属中的自扩散过程。另外张邦维等人^[3]用 AEAM 模型研究过渡金属二元合金的稀溶解热与形成焓, 随后又调整势函数与嵌入函数以改进计算结果与实验结果的符合程度, 改进后的模型在处理过渡族 BCC 二元合金的稀溶解热与形成焓方面是成功的。但改进的模型依然不能处理 Cr

*资助信息: 陕西省教育厅科研计划项目(批准号: 11JK0822)资助的课题。

[#]通讯作者。

等负柯西压元素的问题, 这限制了方法的应用, 特别是对体心立方金属和金刚石结构材料, 因此张邦维建立了一个改进分析型嵌入原子法(MAEAM)^[4,5]。我们前期论文采用 MAEAM 成功的计算了七种 BCC 过渡金属(Fe、W、Mo、Cr、Ta、Nb 和 V)体内单空位形成能, 迁移能以及自扩散激活能^[6]。本文以 Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au 和 Al 七种面心立方(FCC)过渡金属为例, 采用 MAEAM 计算七种过渡金属体内单空位形成能, 迁移能和自扩散激活能。从能量最小化观点, 讨论了在 FCC 过渡金属中最可几的扩散即空位或原子在迁移过程中激活能最低的扩散。本文的计算结果相比其他模型的计算值, 要与实验数据更接近些, 这表明 MAEAM 能更有效的模拟 FCC 过渡金属自扩散。

2. 计算模型

在 MAEAM 模型中, 系统的总能量 E_{total} 表示为^[4]

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

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

$$P_i = \sum_{j(\neq i)} f^2(r_{ij}). \quad (3)$$

其中 $F(\rho_i)$ 是在除第 i 个原子外的其他原子组成基体中再嵌入第 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 $\rho_i = \sum_{j(\neq i)} f(r_{ij})$ 的

函数; $f(r_{ij})$ 是第 j 个原子在第 i 个原子所在处产生的电子密度; 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势; $M(P_i)$ 是修正项, 表示原子电子密度非球型对称分布所引起的系统总能量的变化。嵌入函数 $F(\rho_i)$ 、原子间的相互作用势 $\phi(r_{ij})$ 、修正项 $M(P_i)$ 和电子密度函数 $f(r_{ij})$ 采用如下形式^[3,4]

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

$$\phi(r_{ij}) = k_0 + k_1 (r_{ij}/r_{1e})^2 + k_2 (r_{ij}/r_{1e})^4 + k_3 (r_{1e}/r_{ij})^{12}, \quad (5)$$

$$M(P_i) = \alpha \left(\frac{P_i}{P_e} - 1 \right)^2 \exp \left[- \left(\frac{P_i}{P_e} - 1 \right)^2 \right], \quad (6)$$

$$f(r_{ij}) = f_e (r_{1e}/r_{ij})^6. \quad (7)$$

其中下标 e 表示平衡状态, r_{1e} 是平衡状态下第一近邻的距离。本文选用的平衡状态的电子密度为^[4]

$$f_e = \left((E_c - E_{1f}) / \Omega \right)^{3/5} \quad (8)$$

其中 $\Omega = a^3/4$ 为 FCC 金属中每个原子所占的体积。

公式(4)~(6)中的七个参数 n 、 F_0 、 α 、 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 , 弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} 由下列各式求得

$$n = \sqrt{\frac{\Omega(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})}{216E_{1f}C_{44}}}, \quad (9)$$

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

$$\alpha = \frac{1}{32} \Omega (C_{12} - C_{44}) - \frac{1}{8} n^2 F_0, \quad (11)$$

$$k_0 = -\frac{1}{9} E_{1f} - \frac{1}{42840} \Omega (5481C_{44} + 2989C_{12} - 2989C_{11}), \quad (12)$$

$$k_1 = \frac{1}{9520} \Omega (1311C_{44} + 939C_{12} - 939C_{11}), \quad (13)$$

$$k_2 = \frac{1}{1020} \Omega (-33C_{44} - 32C_{12} + 32C_{11}), \quad (14)$$

$$k_3 = \frac{8}{5355} \Omega (9C_{44} + C_{12} - C_{11}). \quad (15)$$

根据张邦维等^[3]的分析, (5)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, 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

$$\phi(r_{ij}) = l_0 + l_1 \left(\frac{r_{ij}}{r_{2e}} - 1 \right) + l_2 \left(\frac{r_{ij}}{r_{2e}} - 1 \right)^2 + l_3 \left(\frac{r_{ij}}{r_{2e}} - 1 \right)^3 \quad (r_{2e} < r_{ij} \leq r_c) \quad (16)$$

其中四个参数 l_0 、 l_1 、 l_2 、 l_3 和截尾距离 r_c 分别为

$$l_0 = k_0 + k_1 s^2 + k_2 s^4 + k_3 s^{-12}, \quad (17)$$

$$l_1 = 2k_1 s^2 + 4k_2 s^4 - 12k_3 s^{-12}, \quad (18)$$

$$l_2 = -\frac{2l_1}{\gamma - 1} - \frac{3l_0}{(\gamma - 1)^2}, \quad (19)$$

$$l_3 = \frac{l_1}{(\gamma - 1)^2} + \frac{2l_0}{(\gamma - 1)^3}, \quad (20)$$

$$r_c = r_{2e} + 0.75(r_{3e} - r_{2e}). \quad (21)$$

其中 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, $s = r_{2e}/r_{1e}$, $\gamma = r_c/r_{2e}$ 。

3. 自扩散过程中能量计算

在绝对温度为零度以上的任何温度下, 晶体的晶格中总会存在一些空位, 空位在晶格中的紊乱分布可以使熵增加。如果一个原子落在空位旁边, 它就可能跳进空位中, 如图 1 所示, 导致原子原来的位置变成空位, 另外邻近原子也可能占据这个新形成的空位, 使空位继续运动, 这就是空位扩散机制。在本文中通过移除完整晶体晶格中的一个原子的位置而形成单空位, 考虑到单空位朝它邻近原子的迁移过程等价于邻近原子向空位移动。图 2 示意单空位的不同扩散机制, 即最近邻(NN)、次近邻(NNN)二种扩散机制。

有关 Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au 和 Al 七种 FCC 过渡金属的输入参数和 MAEAM 模型参数分别列在表 1 和表 2 中。

在完整的立方金属晶格中, 在计算中对于空位所在位置的不同取相应的计算单元, 在计算单元的周围

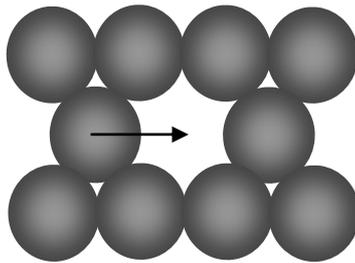


Figure 1. Vacancy diffusion mechanism
图 1. 空位扩散机制

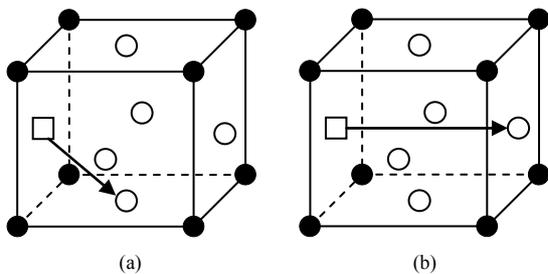


Figure 2. Two different migration mechanisms of mono-vacancy: (a) Nearest-neighbor (NN); (b) Next-nearest-neighbor (NNN). The solid circles represent top atoms, blank circles represent face atoms and blank squares represent vacancy
图 2. 单空位在面心立方过渡金属中的二种不同扩散机制: (a) 最近邻; (b) 次近邻。实心、空心圆环和空心方块分别代表顶、面上的原子以及空位

采用固定边界条件。通过从 n 层上移走一个原子到无穷, 从而在计算单元中形成空位结构, 单空位形成能 E_v^J 可以通过下式得到^[7]:

$$E_v^f = E_v^v - (E_t - E_c) \quad (22)$$

式中 E_v^v 和 E_t 是体系中存在空位和没有空位时的总能量。 E_c 是结合能, 弥补因原子数目的不同引入的能量变化。计算得到七种 FCC 过渡金属的形成能如表 3 所示, 比较实验数据和其他模型的计算结果, 本文的计算结果与实验相符的很好。

Table 1. Input physical parameters of seven-FCC transition metals
表 1. 七种 FCC 过渡金属的输入参数

参数	a (nm)	E_c (eV)	E_v^J (eV)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
Ni	0.35236	4.44	1.45	1540	960	760
Pd	0.38907	3.89	1.30	1400	1080	450
Pt	0.39239	5.84	1.20	2120	1720	520
Cu	0.36147	3.49	1.17	1050	760	470
Ag	0.40857	2.95	1.10	770	570	280
Au	0.40788	3.81	0.90	1190	1010	260
Al	0.40496	3.39	0.64	650	460	270

Table 2. MAEAM model parameters of seven-FCC transition metals
表 2. 七种 FCC 过渡金属的 MAEAM 模型参数

参数	Ni	Pd	Pt	Cu	Ag	Au	Al
n	0.304	0.364	0.499	0.272	0.313	0.440	0.364
f_c	0.459	0.353	0.493	0.377	0.264	0.347	0.340
F_0 (eV)	2.990	2.590	4.640	2.320	1.850	2.910	2.750
α	0.034	0.247	0.423	0.086	0.132	0.327	0.053
k_0 (eV)	-0.782	-0.663	-0.717	-0.601	-0.495	-0.451	-0.425
k_1 (eV)	0.519	0.448	0.486	0.426	0.321	0.306	0.306
k_2 (eV)	-0.070	-0.067	-0.065	-0.072	-0.047	-0.047	-0.046
k_3 (eV)	0.102	0.082	0.097	0.070	0.059	0.055	0.056

Table 3. Calculated the vacancy formation energy and other experimental data and theoretical calculations (in units of eV)
表 3. 本文计算的空位形成能及其他实验数据和理论计算值(单位 eV)

金属	Present work	Exp.data	EAM ^[10]
Ni	1.664	1.70 ^[8]	1.71
Pd	1.534	1.54 ^[9]	1.58
Pt	1.580	1.60 ^[9]	1.77
Cu	1.284	1.31 ^[8]	1.33
Ag	1.118	1.16 ^[8]	0.97
Au	0.929	0.92 ^[8]	1.04
Al	0.659	0.67 ^[8]	-

固体材料中的原子，无论以何种扩散机制从一个平衡位置迁移到另一个平衡位置都会受到周围原子的阻碍，为克服由于迁移带来的局部点阵畸变而引起的阻力，发生迁移的原子必须具有一定的能量，才能越过迁移过程中的势垒。势垒最高点(即鞍点，鞍点的确定通过把迁移原子放在迁移路径的各个点上，能量最高点即为鞍点)。迁移原子处于此位置时体系的总能量与平衡位置时的体系总能量差即为空位迁移能，表示为^[7]

$$E_m = E_t^{sad} - E_t^{eq} \quad (23)$$

式中， E_m 表示迁移能。 E_t^{sad} 和 E_t^{eq} 分别表示迁移原子在鞍点和迁移前的位置时体系的总能量。空位形成能与空位迁移能之和即为自扩散激活能 Q_{iv} ，表示为：

$$Q_{iv} = E_v^f + E_v^m \quad (24)$$

最近邻原子从起始位置到空位迁移过程中能量与位移曲线如图 3 所示。从图中可以得出，对所有的 FCC 过渡金属，能量曲线是对称的，能量曲线的最大值即鞍点出现在迁移途径的中点。对于这七种 FCC 过渡金属的单空位扩散，表 4 中列出了七种 FCC 过渡金属的形成能 E_v^f ，迁移能 E_v^m ，单空位扩散激活能 Q_{iv} ，相应的实验数据和分别由 Adams、Foiles、Wolfert 和 Foiles、Baskes、Daw 采用 EAM 计算的值也列于表中。比较实验数据和 EAM 模型的计算结果，本文的计算结果与实验相符的很好。

对于 NNN 扩散，次近邻原子从起始位置到空位迁移过程中能量与位移曲线如图 4 所示。从图中可得出类似图 3 的结论，能量曲线是对称的以及能量曲线的最大值出现在迁移途径的中点。但对所有的七种 FCC 过渡金属，NNN 扩散的激活能(或迁移能)都比

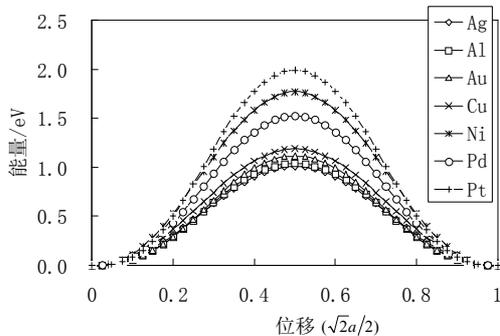


Figure 3. Energy during the process of the NN self-diffusion
图 3. 最近邻自扩散过程中的能量 - 位移曲线

NN 的高。分析原因可能是，当原子迁移到最近邻、次近邻扩散路径的中点时，迁移原子与最近原子的距离分别为 $\sqrt{11}a/4$ 、 $a/2$ 。由于迁移原子导致了一个能量的增加，且迁移原子的大多数能量来自于最近邻原子。对 NNN 扩散，计算的迁移能，激活能列在表 5 中。

Table 4. Formation energy, migration energy and activation energy for mono-vacancy diffusion in seven FCC transition metals (in units of eV)

表 4. 在 FCC 过渡金属中，计算的最近邻迁移能(E_{iv}^m)和激活能(Q_{iv}) (单位 eV)

金属	Value	Present work	Exp. data	EAM (AFW) ^[10]	EAM (FBD) ^[13]
Ni	E_{iv}^m	1.270	1.3 ^[11]	1.10	1.07
	Q_{iv}	2.934	2.88 ^[11]	2.81	2.70
Pd	E_{iv}^m	1.226	-	0.83	0.76
	Q_{iv}	2.760	2.76 ^[9]	2.41	2.20
Pt	E_{iv}^m	1.294	1.43 ^[9]	0.86	0.82
	Q_{iv}	2.874	2.67 ^[9]	2.63	2.50
Cu	E_{iv}^m	0.716	0.71 ^[12]	0.69	0.67
	Q_{iv}	2.000	2.09 ^[12]	2.02	1.95
Ag	E_{iv}^m	0.693	0.66 ^[12]	0.77	0.80
	Q_{iv}	1.811	1.82 ^[12]	1.74	1.77
Au	E_{iv}^m	0.812	0.83 ^[12]	0.65	0.66
	Q_{iv}	1.741	1.75 ^[12]	1.69	1.69
Al	E_{iv}^m	1.040	-	-	-
	Q_{iv}	1.699	-	-	-

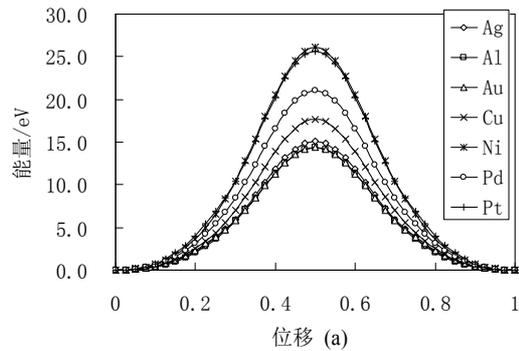


Figure 4. Energy during the process of the NNN self-diffusion
图 4. 次近邻自扩散过程中能量与位移曲线

Table 5. Migration energy and activation energy for mono-vacancy NNN diffusion in seven FCC transition metals (in units of eV)

表 5. 在 FCC 过渡金属中，计算的次近邻的迁移能(E_{iv}^m)和激活能(Q_{iv}) (单位 eV)

类型	Value	Ni	Pd	Pt	Cu	Ag	Au	Al
次近邻	E_{iv}^m	15.075	14.379	14.397	17.653	26.083	21.035	25.654
	Q_{iv}	16.539	15.173	15.667	18.837	27.201	21.984	26.313

通过比较表 4 可以得出,对于 FCC 过渡金属中的二种扩散机制,最低的激活能(或迁移能)对应着 NN 扩散,这意味着在 FCC 过渡金属中的最可几扩散为单空位 NN 扩散。

4. 结论

本文采用 MAEAM 计算了面心立方过渡金属 Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au 和 Al 自扩散过程中的能量。对于 NN 和 NNN 两种扩散机制,其能量曲线均为对称曲线且能量的最大值均位于各自扩散路径的中点。所确定的单空位形成能 E_{v}^f 、迁移能 E_{v}^m 和自扩散激活能 Q_{v} 比 EAM 计算的结果更接近 NN 扩散的实验数据。对应于 NN 扩散的激活能最低(迁移能也为最低)。因此,面心立方过渡金属中的最可几扩散为单空位最近邻扩散。

5. 致谢

本文感谢陕西省教育厅科研计划项目(11JK0822)的支持;感谢西安石油大学博士科研启动项目(2011BS024)的支持。

参考文献 (References)

[1] M. W. Finnis, J. E. Sinclair. A simple empirical N-body potential for transition metals. *Philosophical Magazine A*, 1984, 50(1):

45-55.
 [2] A. M. Guellil, J. B. Adams. The application of the analytic embedded atom method to bcc metals and alloys. *Journal of Materials Research*, 1992, 7(3): 639-652.
 [3] B. W. Zhang, Y. F. Ouyang. Theoretical calculation of thermodynamic data for bcc binary alloys with the embedded-atom method. *Physical Review B*, 1993, 48(5): 3022-3029.
 [4] W. Y. Hu, B. W. Zhang, X. L. Shu and B. Y. Huang. Calculation of formation enthalpies and phase stability for Ru-Al alloys using an analytic embedded atom model. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 287(1-2): 159-162.
 [5] W. Y. Hu, B. W. Zhang, B. Y. Huang, F. Gao and D. J. Bacon. Analytic modified embedded atom potentials for HCP metals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2001, 13(6): 1193-1213.
 [6] J. M. Zhang, G. X. Chen and K. W. Xu. Self-diffusion of BCC transition metals calculated with MAEAM. *Physica B*, 2007, 390(1-2): 320-324.
 [7] M. I. Pascuet, R. C. Pasianot and A. M. Monti. Computer simulation of surface-point defects interaction in hcp metals. *Journal of Molecular Catalysis A*, 2001, 167: 165-170.
 [8] W. Schüle, R. Scholz. On point defect and interactions in metals. Tokyo: University of Tokyo Press, 1982: 257.
 [9] B. T. A. Mckee, W. Trifhauser and A. T. Stewart. Vacancy-formation energies in metals from positron annihilation. *Physical Review Letters*, 1972, 28: 358-360.
 [10] J. B. Adams, S. M. Foiles and W. G. Wolfer. Self-diffusion and impurity diffusion of free metals using the five-frequency model and the embedded atom method. *Journal of Materials Research*, 1989, 4(1): 102-112.
 [11] N. L. Peterson. Isotope effect in self-diffusion in palladium. *Physical Review*, 1964, 136: A568-A574.
 [12] B. W. Zhang and W. Y. Hu, X. L. Shu. Theory of embedded atom method and its application to material science. Changsha: Hu`nan University Press, 2003: 84-85.
 [13] S. N. Foiles, M. I. Baskes and M. S. Daw. Embedded-atom-method functions for the FCC metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys. *Physical Review B*, 1986, 33(12): 7983-7991.