

AlPb固液界面台阶结构与台阶自由能的分子动力学研究

梁洪涛¹, 孙得彦¹, Brian B. Laird², 杨洋^{1*}

1. 华东师范大学物理学系, 上海, 200241, 中国

2. Department of Chemistry, University of Kansas, Lawrence,
Kansas 66045, United States

目录

1、研究背景

- A. 台阶，台阶自由能
- B. 台阶自由能的研究意义
- C. 台阶自由能的计算方法

2、研究动机、目标和理论基础

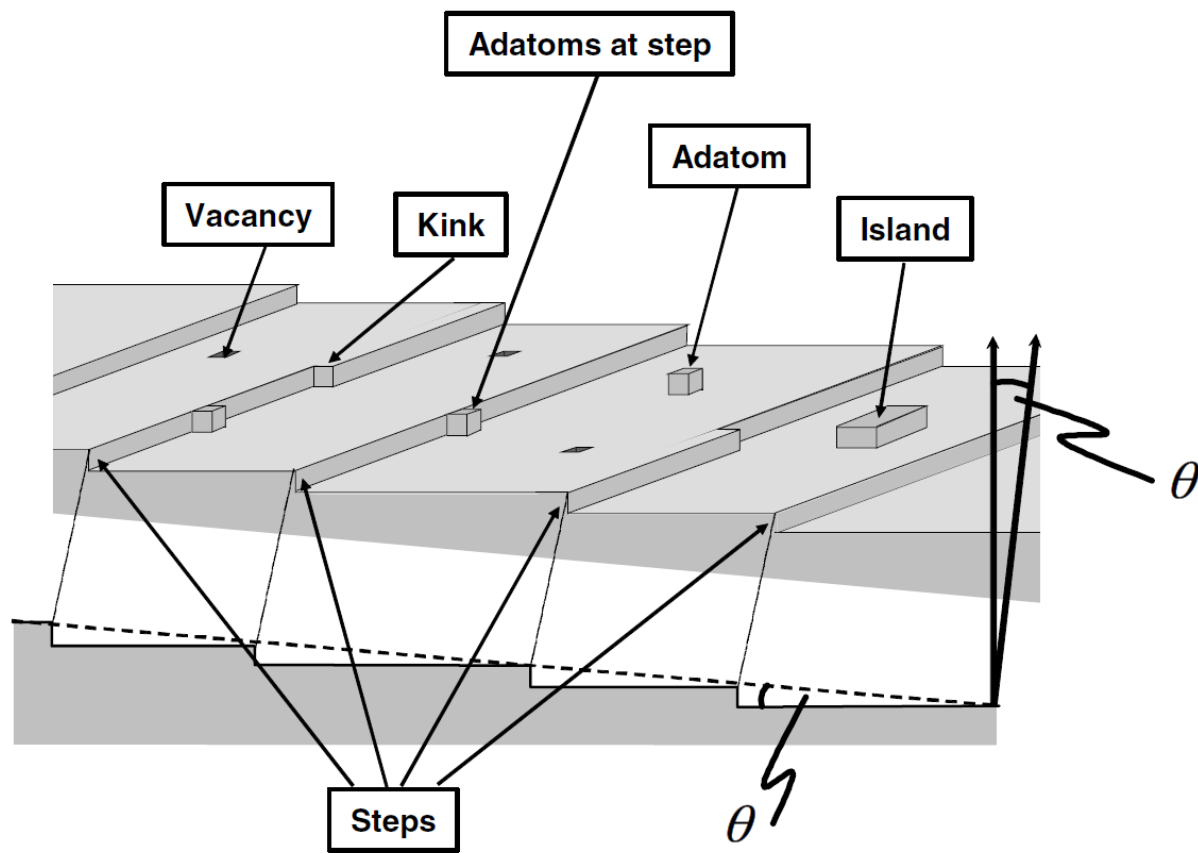
3、研究方法和模拟细节

4、模拟结果

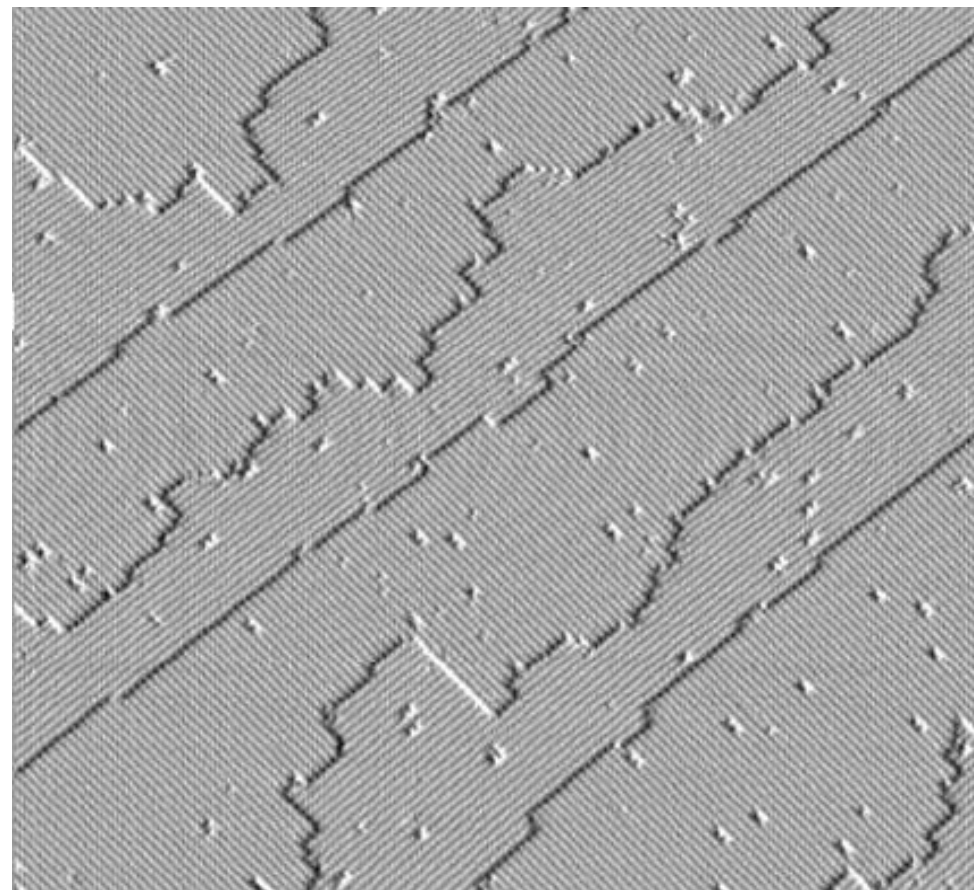
5、面内结构分析

6、总结

1、研究背景：台阶，台阶自由能



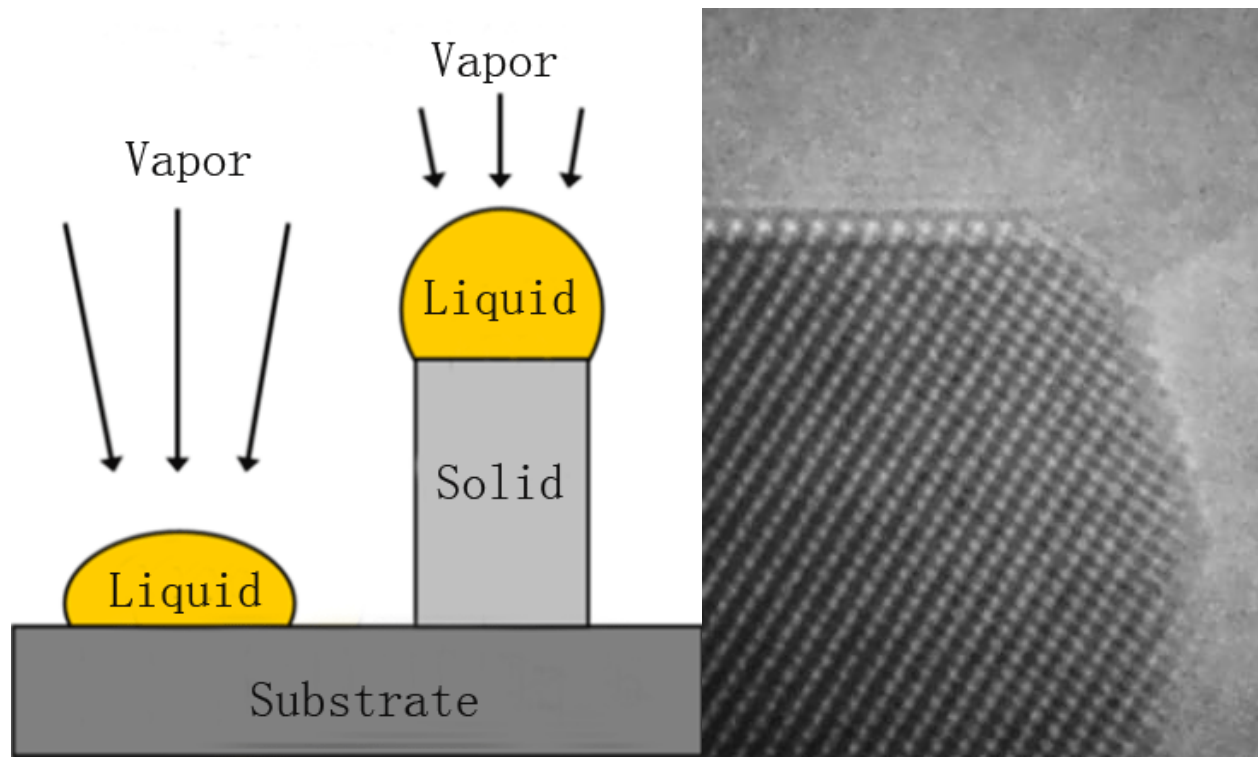
固体表面示意图



Si (100) 表面STM图

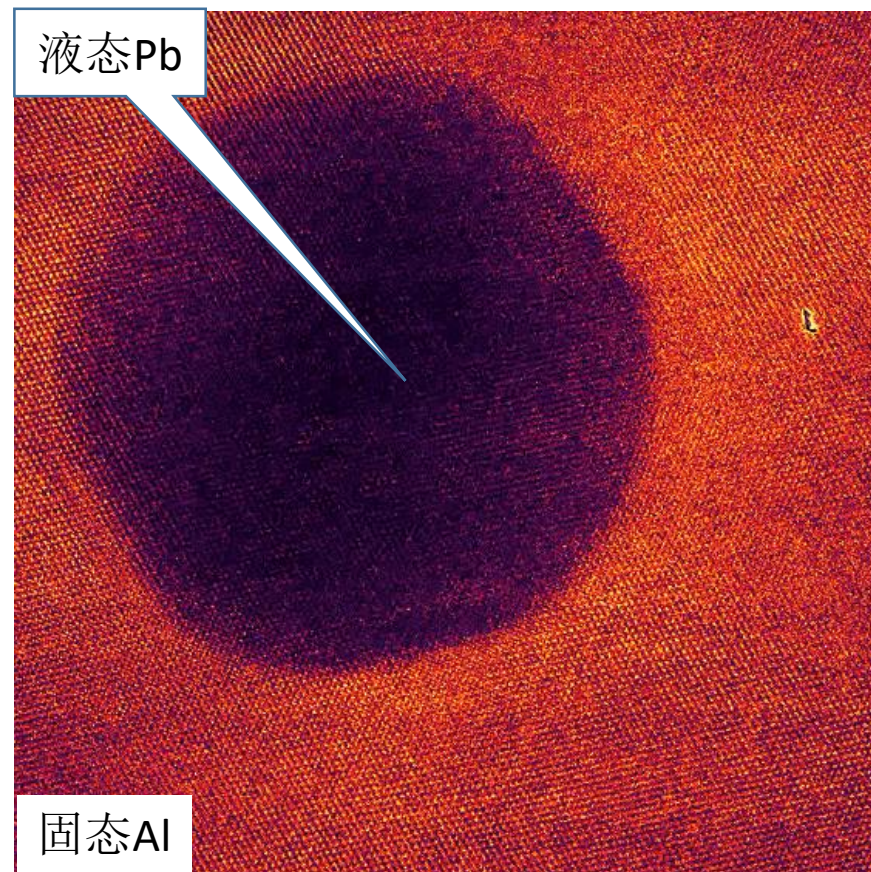
台阶自由能是表征形成长度单位台阶难易程度的物理量。

1、研究背景:台阶自由能的研究意义



纳米材料在纳米器件以及催化作用等方面具有很大的应用，其中在VLS一层一层生长晶须过程中，形成台阶是整个过程的第一步。

Sang Ho Oh et al, Science. 489,93(2010)

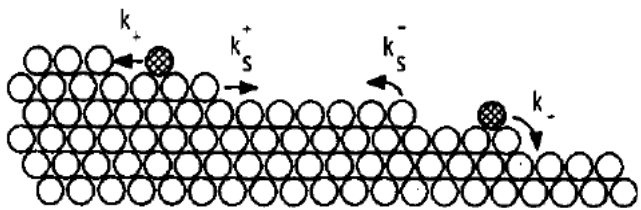


在异质固液界面成核理论中，台阶自由能的大小将影响成核的大小等。以及液态杂质在固体中的迁移速度等。

*E. Johnson et al., J. Mater. Sci. (2005), and
Privately provided by Uli Dahmen.*

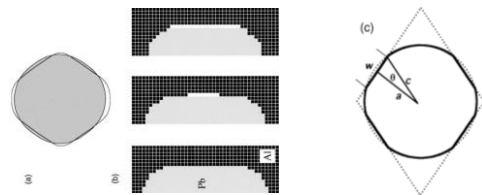
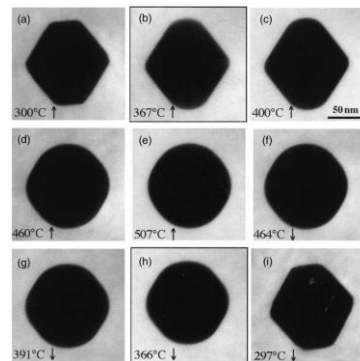
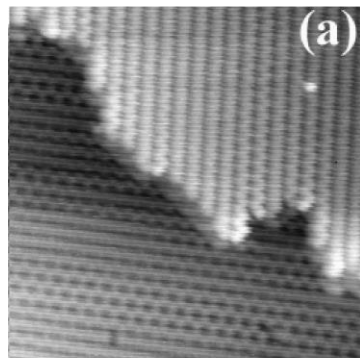
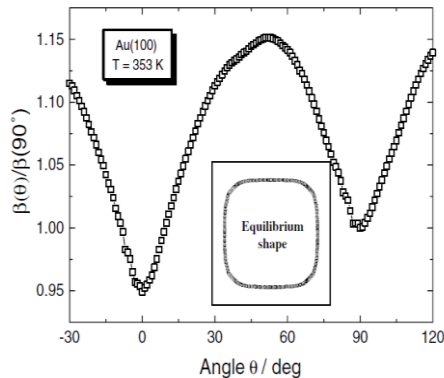
1、研究背景:台阶自由能的计算方法

70年代左右



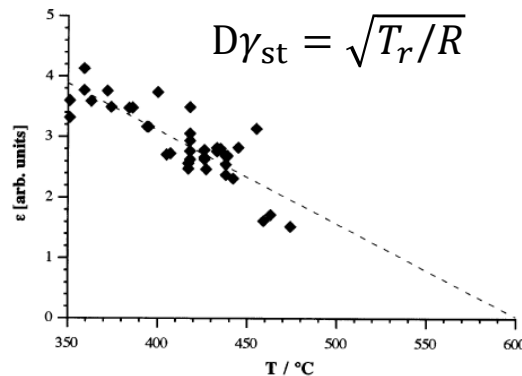
Richard L. Schwoebel, Journal of Applied Physics, 49, 2 (1969)

2000年左右



$$\Delta G(r) = 2\pi r \gamma_{st} - \pi r^2 h \Delta G_{vol}$$

$$D\gamma_{st} = \sqrt{T_r/R}$$



$$\frac{\gamma_{st}}{\gamma_{Al/Pb}} = h \sqrt{1 - \frac{a^2}{c^2}}$$

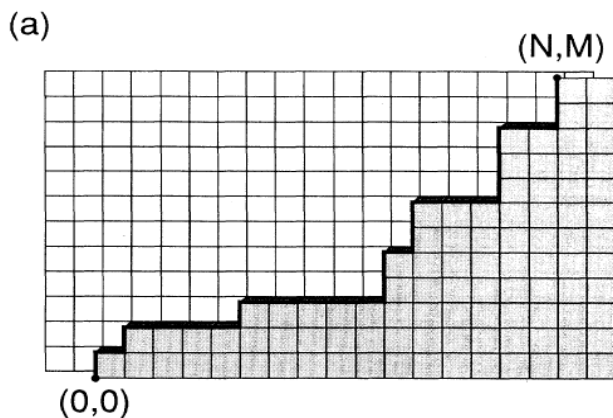
$$T = 623K;$$

$$\gamma_{st} = 0.19 \times 10^{-10} J/m$$

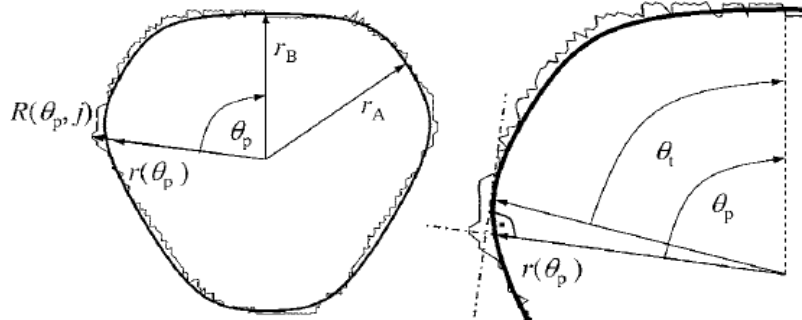
H. Gabrisch, L. Kjeldgaard, E. Johnson and U. Dahmen, Acta mater. 49, 4259 (2001)

solid-on-solid model

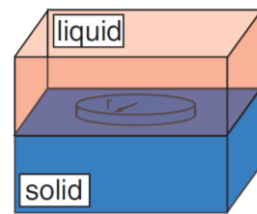
G Bilalbegovic, J. Phys. A: Math. Gen. 22, L833-L836 (1989)



Ch. Bombis and H. Ibach, Surface Science 564, 201-210 (2004)
H. J. W. Zandvliet, PHYSICAL REVIEW B 75, 9972 (2000)

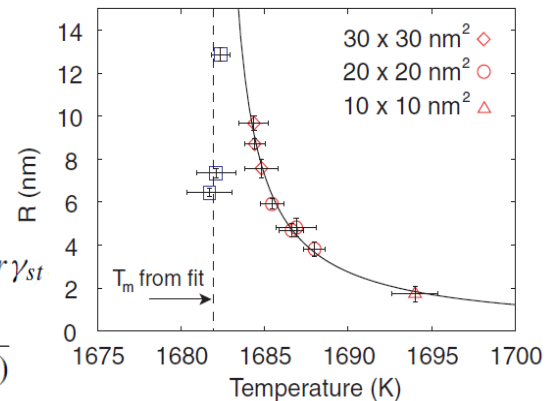


Julian Ikononov, Kirilka Starbova, and Harald Ibach, PHYSICAL REVIEW B 75, 245411 (2007)



$$G = -\Delta\mu\rho_A\pi r^2 + 2\pi r\gamma_{st}$$

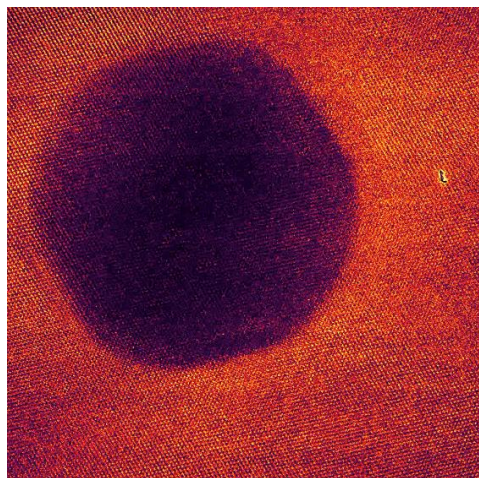
$$R = \frac{\gamma_{st} T_m}{\rho_A H_m (T_m - T)}$$



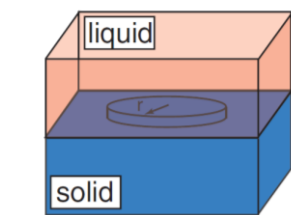
$$\gamma_{st} = 0.103 \pm 0.005 \times 10^{-10} J/m$$

T. Frolov and M. Asta, J. Chem. Phys. 137, 214108 (2012)

2、研究动机和理论基础

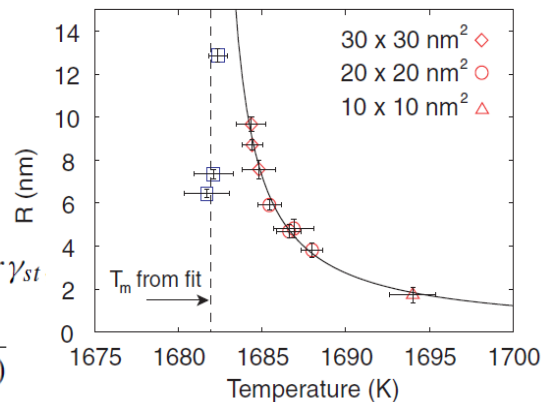


E. Johnson et al., J. Mater. Sci. (2005), and Privately provided by Uli Dahmen.

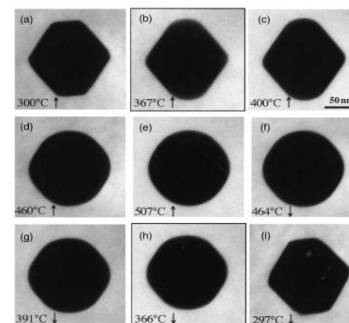


$$G = -\Delta\mu\rho_A\pi r^2 + 2\pi r\gamma_{st}$$

$$R = \frac{\gamma_{st}T_m}{\rho_A H_m(T_m - T)}$$



$\gamma_{st} = 0.103 \pm 0.005 \times 10^{-10} \text{ J/m}$
T. Frolov and M. Asta, J.Chem.Phys. 137,214108(2012)

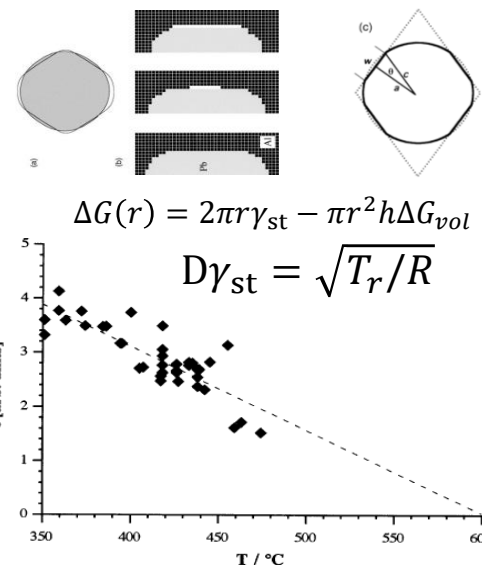


$$\frac{\gamma_{st}}{\gamma_{Al/Pb}} = h \sqrt{1 - \frac{a^2}{c^2}}$$

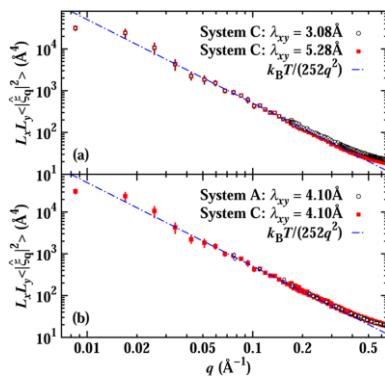
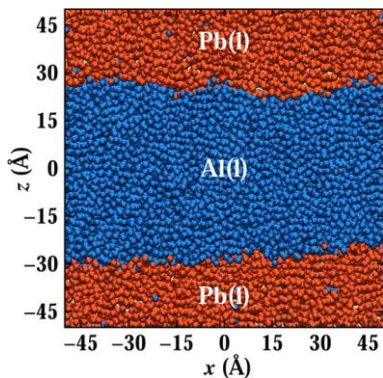
$$T = 623\text{K};$$

$$\gamma_{st} = 0.19 \times 10^{-10} \text{ J/m}$$

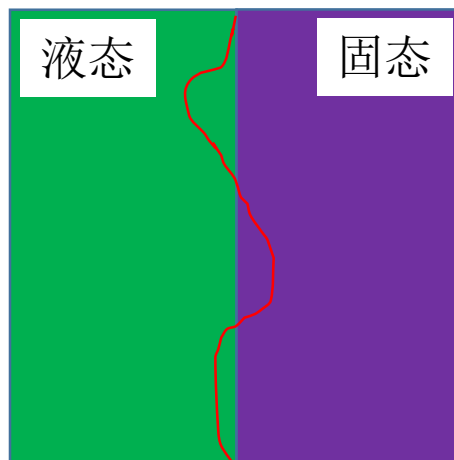
H.Gabrisch, L.Kjeldgaard, E.Johnson and U. Dahmen, Acta mater. 49,4259(2001)



目标：使用分子动力学模拟结合一种直接测量方法计算Al-Pb体系固液界面台阶自由能。



毛细波理论在计算二维表面或者界面能已经被应用。
Y. Yang and Brian B. Laird, J. Phys. Chem. B, 118,(2014)



$$H = \widetilde{\gamma}_{st} \int \left[\sqrt{1 + (\nabla \xi(x))^2} - 1 \right] dx$$

$$H = \frac{1}{2} \widetilde{\gamma}_{st} L_x \sum_{q \neq 0} q^2 |\widehat{\xi}_q|^2$$

$$\xi(x) = \sum_{q \neq 0} \widehat{\xi}_q \exp(iqx)$$

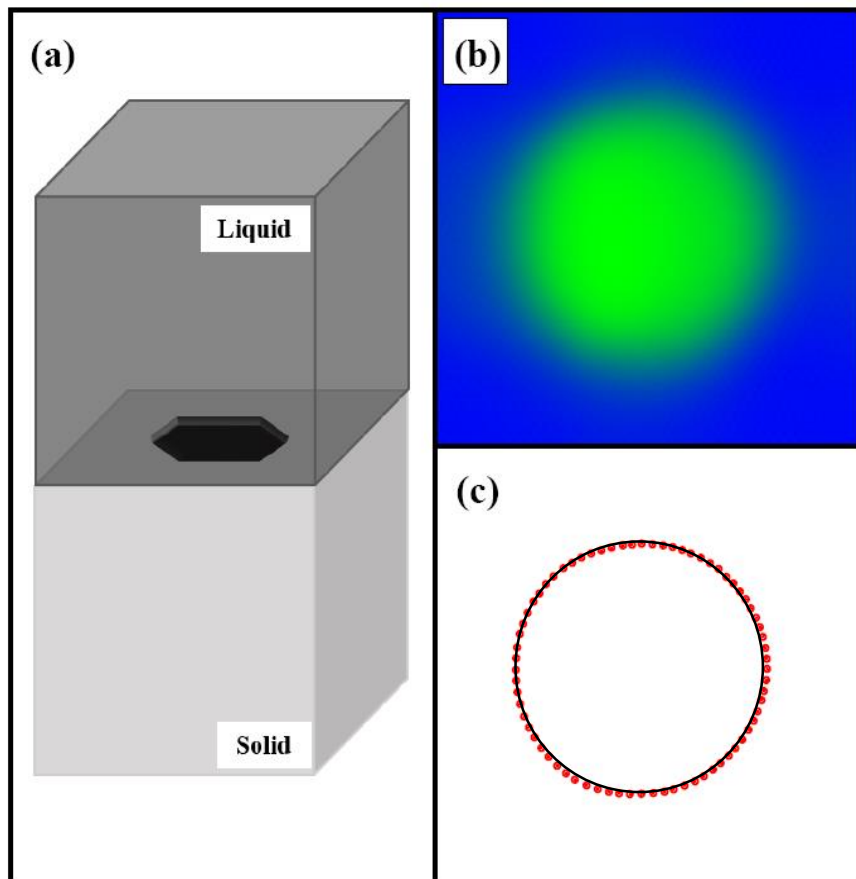
$$\langle |\widehat{\xi}_q|^2 \rangle = \frac{k_B T}{L_x \widetilde{\gamma}_{st} q^2}$$

试图将毛细波理论方法拓展到固液界面一维台阶体系中。

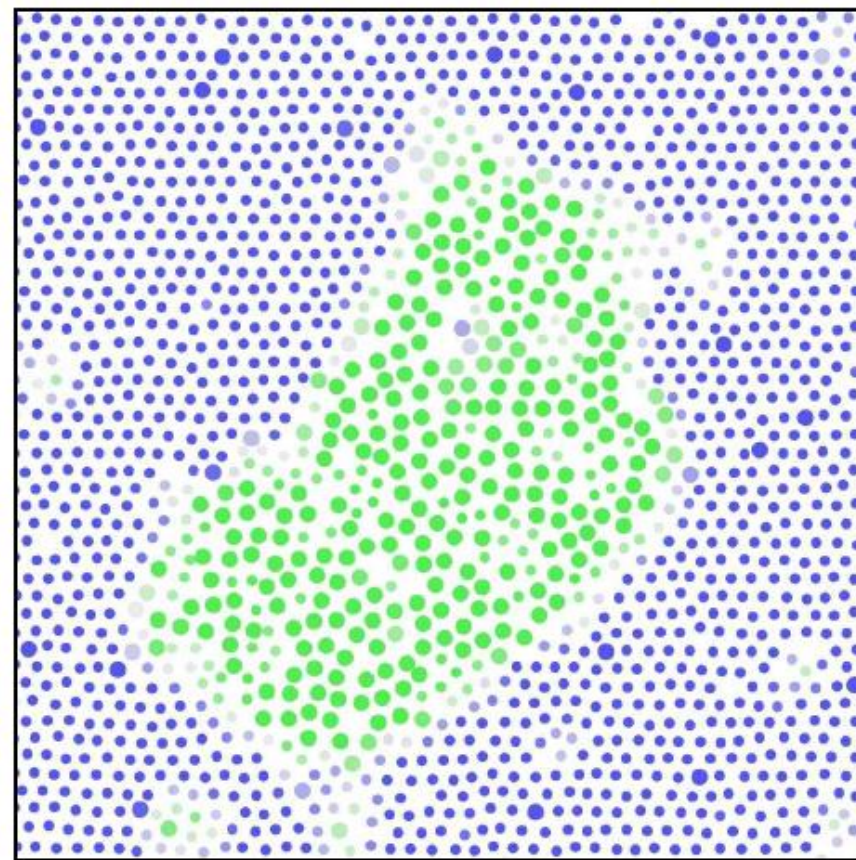
2、研究动机和理论基础

$$\langle |\widehat{\xi}_q|^2 \rangle = \frac{k_B T}{L_x \widetilde{\gamma}_{st} q^2} \quad \widetilde{\gamma}_{st} = \gamma_{st} + \frac{\partial^2 \gamma_{st}}{\partial \theta^2}$$

$$\frac{\partial^2 \gamma_{st}}{\partial \theta^2} = 0 \quad \langle |\widehat{\xi}_q|^2 \rangle = \frac{k_B T}{L_x \gamma_{st} q^2}$$



验证体系的建立



$$\varphi = \left| \frac{1}{N_b} \frac{1}{Z} \sum_r \sum_b \exp(i \vec{b} \cdot \vec{r}) \right|^2$$

Phys. Rev. B **66**, 144104 (2002).

3、研究方法和模拟细节

使用LAMMPS模拟；时间步长：2fs；模拟时长：50ns；相互作用势：EAM；温度：750K；

建立Al-Pb固液
界面平衡态



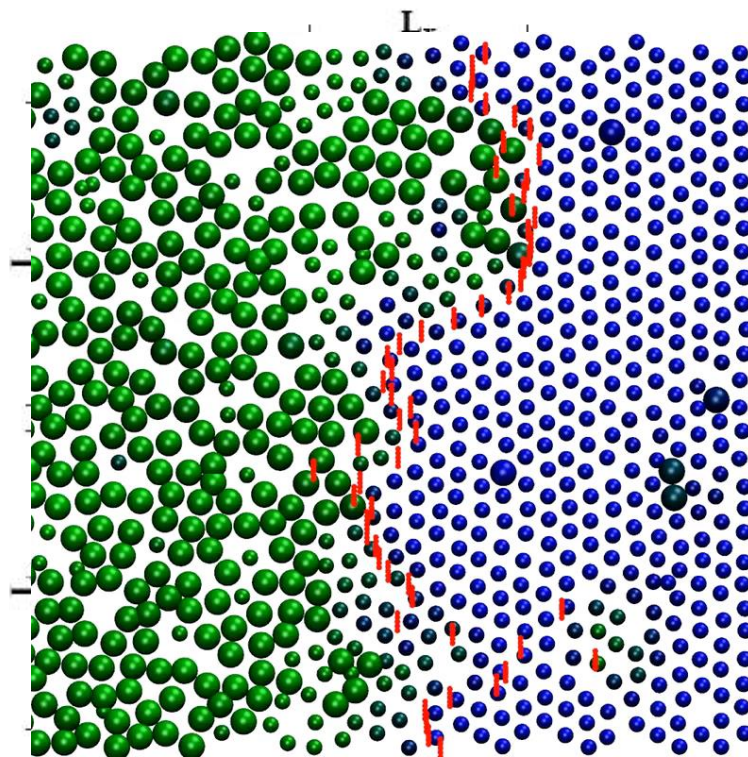
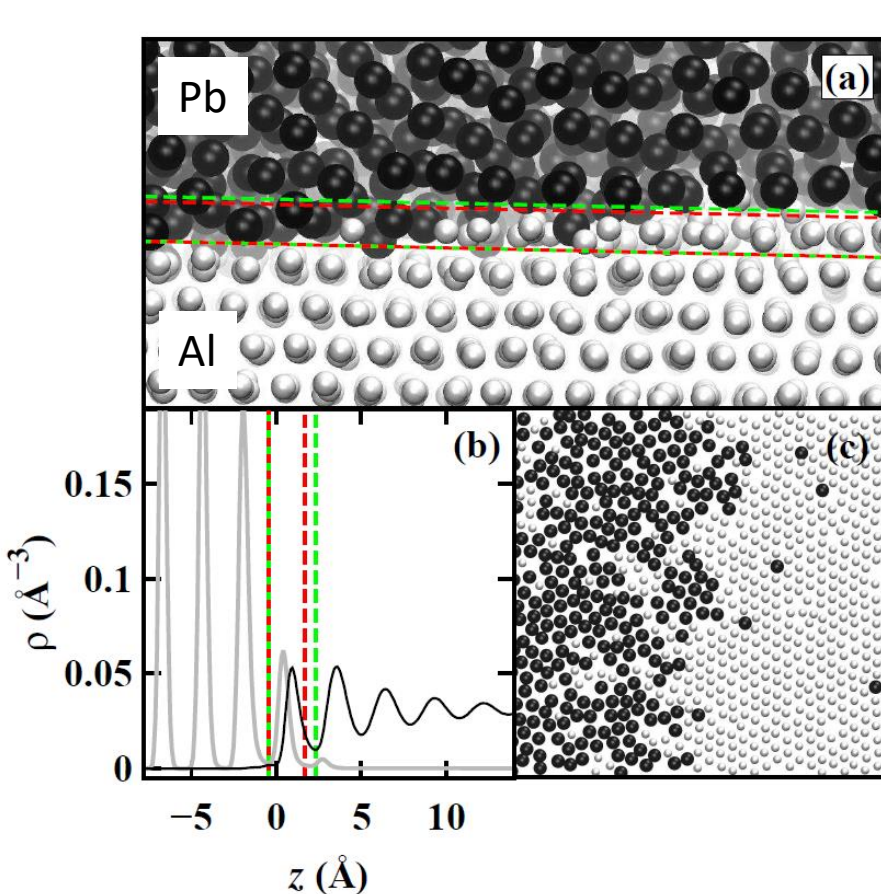
确定界面层位置



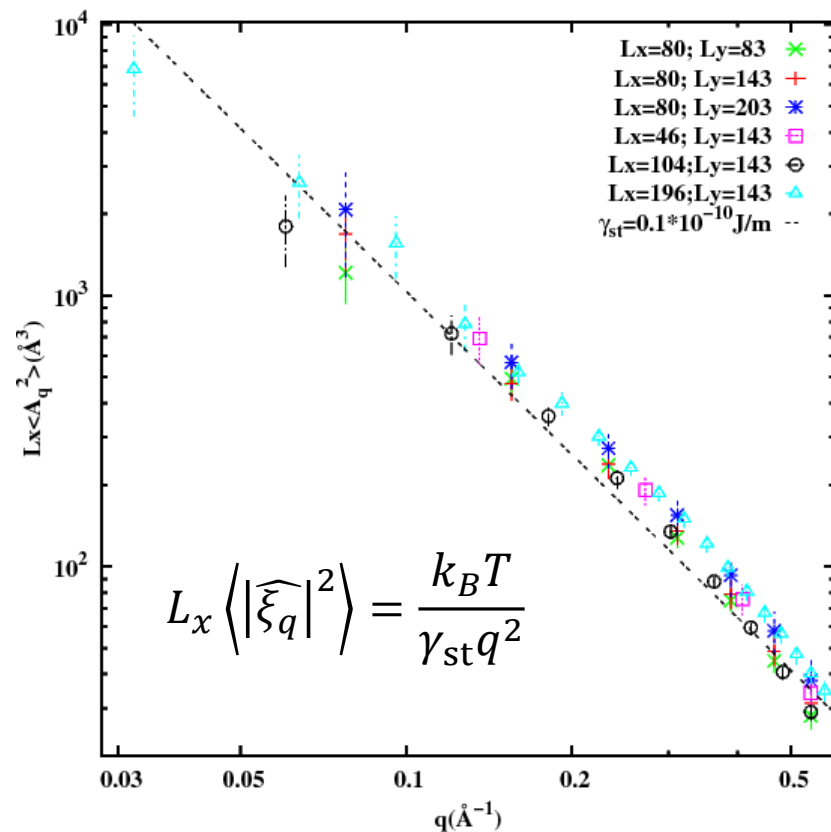
使用序参量方法确定台阶位置



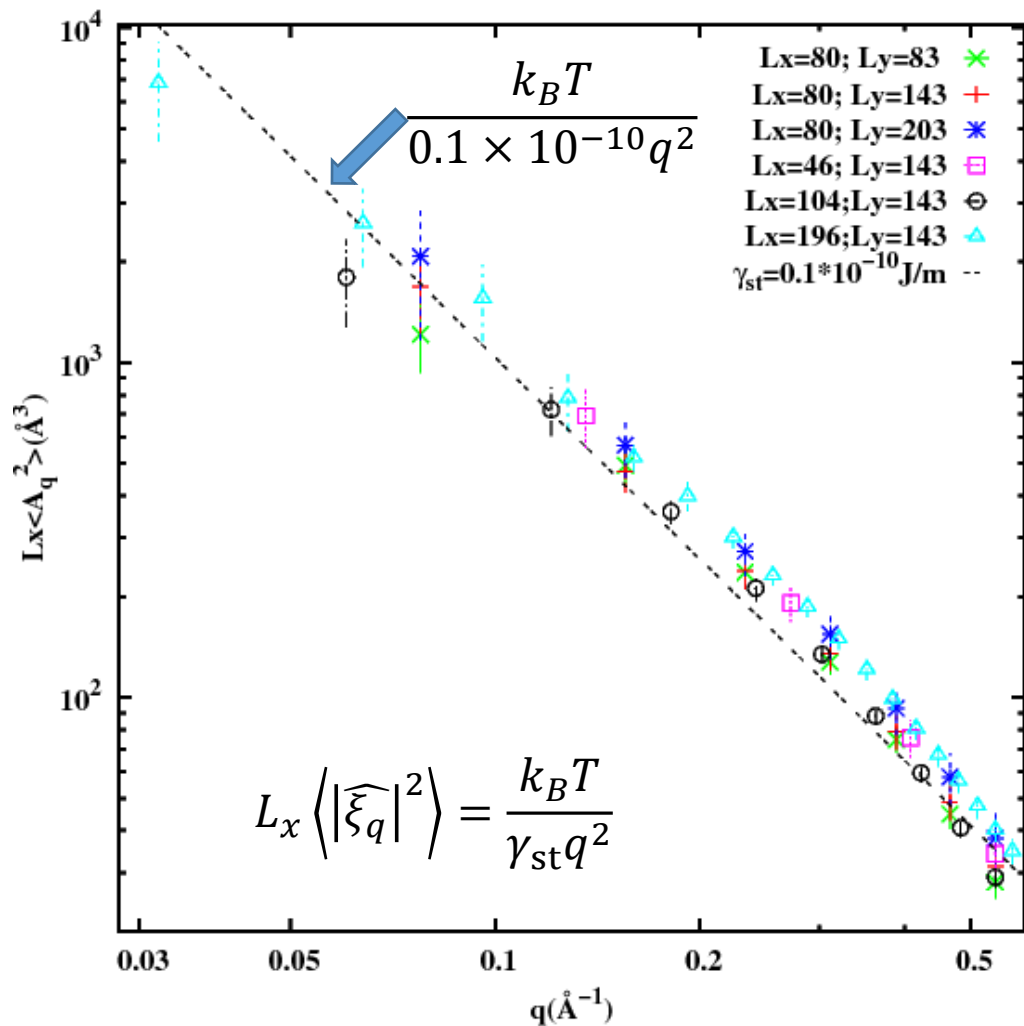
分析台阶震动谱，使用毛细
波理论得出台阶自由能



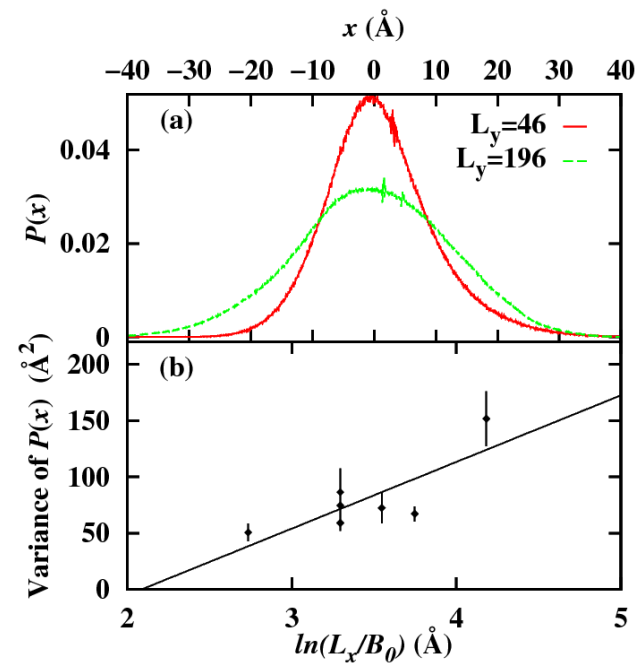
$$\varphi = \left| \frac{1}{N_b} \frac{1}{Z} \sum_r \sum_b \exp(i\vec{b} \cdot \vec{r}) \right|^2$$



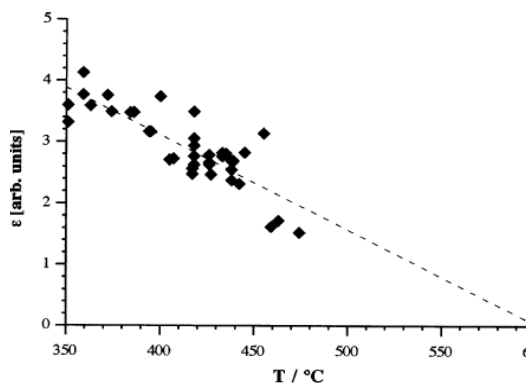
4、模拟结果



体系	原子数	$L_y(\text{\AA})$	$L_x(\text{\AA})$	γ_{st} (10^{-10} J/m)
A	42581	80	83	0.10(1)
B	73266	80	143	0.10 (2)
C	103906	80	203	0.09(2)
D	41883	46	143	0.08(1)
E	115168	127	143	0.11 (1)
F	177921	196	143	0.09 (1)
G	94205	104	143	0.10(1)



台阶涨落的宽度与台阶长度的关系。台阶越长，涨落幅度越大。

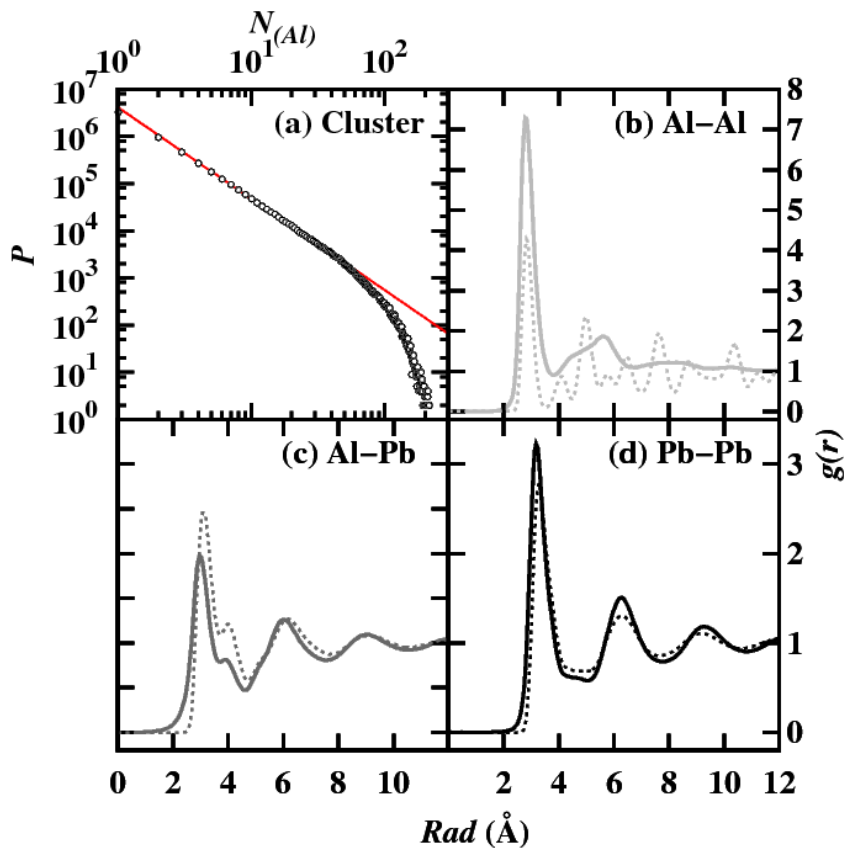


$T = 623\text{K};$
 $\gamma_{st} = 0.19 \times 10^{-10} \text{ J/m}$
 $T = 873\text{K};$
 $\gamma_{st} = 0.0 \text{ J/m}$
 $T = 750\text{K};$
 $\gamma_{st} = 0.094 \times 10^{-10} \text{ J/m}$

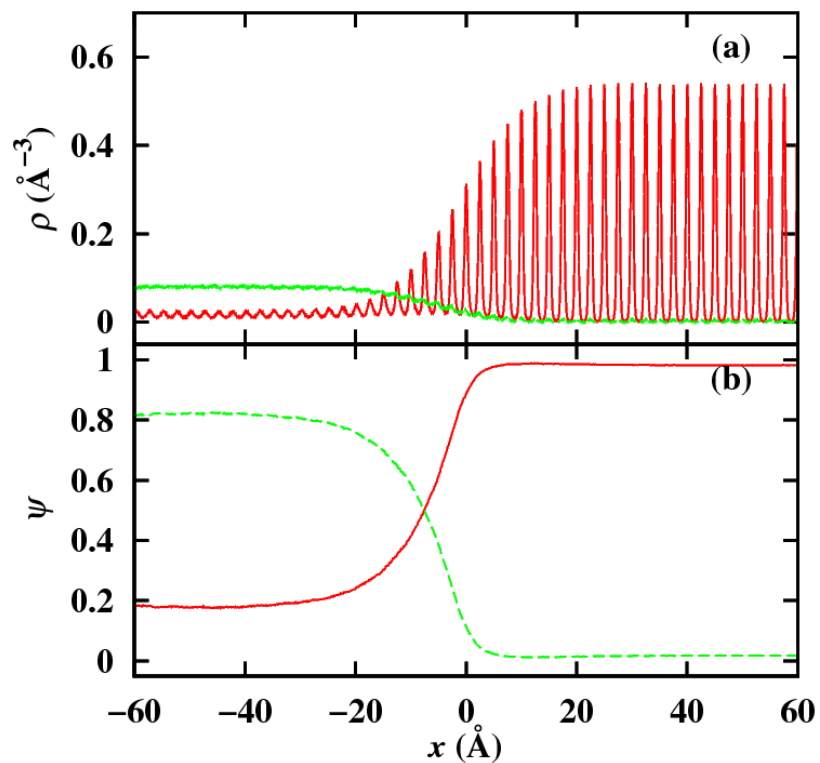
$$\begin{aligned}
 \langle |\tilde{\xi}|^2 \rangle &= \frac{k_B T}{4 \pi^2 \gamma} \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \frac{d\vec{q}}{q^2}, \\
 &= \frac{k_B T}{2 \pi \gamma} \ln \left(\frac{L}{B_0} \right),
 \end{aligned}$$

Phys. Rev. E, **60**, 6708–6713 (1999)

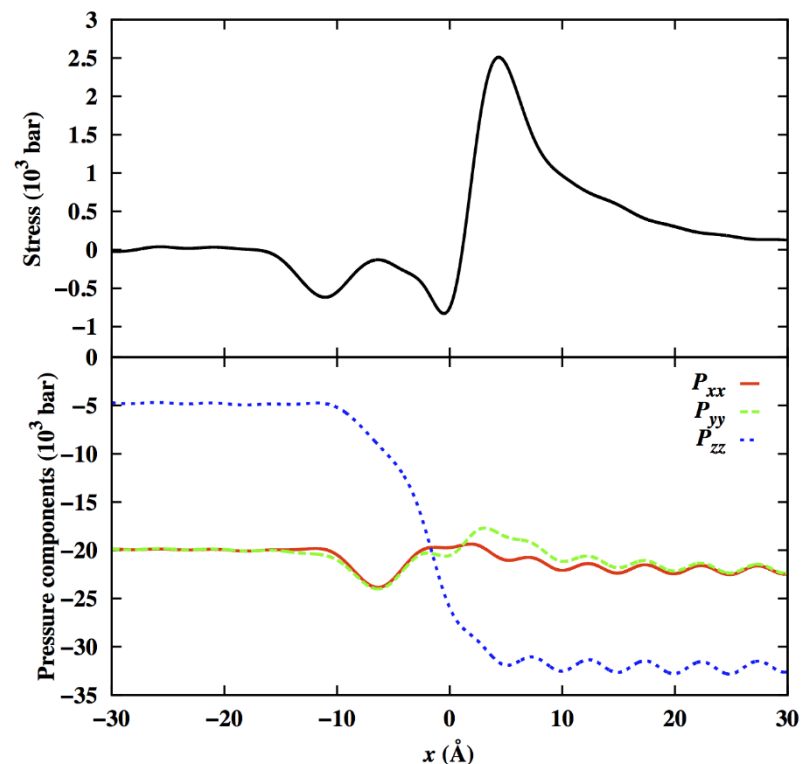
5、面内结构分析—界面相图与块体有很大不同



上图是界面层液态Pb中Al团簇的原子个数统计分布，以及RDF分析。



上图是界面层密度和浓度分布，红色为Al绿色为Pb。上图说明在界面层中，固态Al中较少的含有Pb，而液态Pb中含有较多的Al，与块体有很大不同，块体浓度在750K大约在0.2%左右，而在界面层中接近20%。



上图是界面层的压力分量，以及 p_{xx} - p_{yy} 的分布情况。可以看出在界面层中压力与块体有很大不同。

6、总结

- 本次报告首先介绍了台阶和台阶自由能，以及很多关于台阶自由能的研究。针对目前研究情况，我们研究了固液界面台阶体系。
- 由于实验技术的限制，我们采用分子动力学模拟，结合毛细波涨落方法成功的得到了Al-Pb体系固液界面的台阶自由能。
- 我们拓展了CFM的适用范围，验证了该方法适用于计算固液界面内的台阶自由能。该方法同样也适用于其它体系。
- 我们对界面层原子的结构进行了分析，发现在界面层原子所处环境与块体中有很大的区别。

Thank You ! ! !