



异质固液界面台阶自由能的计算研究

梁洪涛¹, 孙得彦¹, Brian B. Laird², 杨洋^{1*}

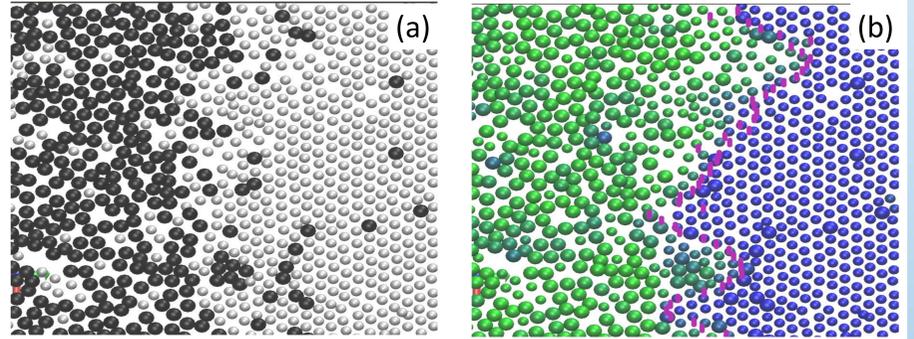
1. 华东师范大学物理学系, 上海, 200241, 中国

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

简介

在材料科学中, 许多重要的现象发生在固液界面。在光滑的固液界面中, 存在的台阶具有非常重要的作用。例如VLS机理生长晶须过程、在固体中的液态杂质的形状和移动现象等, 都存在成核和台阶生长过程。但是, 由于在实验上很难直接观察到界面内的台阶, 表征台阶性质的一个重要物理量—台阶自由能很难在实验上直接测量。H.Gabrisch et al.(Acta Mater. 2001)根据经典成核理论在实验上通过测量液态杂质形状间接获得了台阶自由能。目前仅有一篇关于Si固液界面台阶自由能的计算研究(Frolov and Asta, JCP, 2012), 该研究中提出的计算方法也是一种基于经典成核理论的间接测量方法。

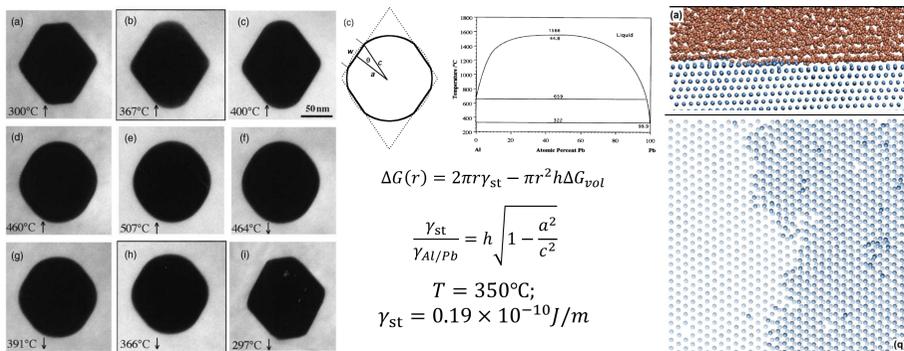
毛细波涨落方法是一种直接计算界面自由能的方法。该方法已成功应用于各种二维粗糙界面体系。本次研究的动机和目标是: 1) 检验异质固液界面中台阶的波动是否遵守经典毛细波理论预言。2) 拓展毛细波涨落方法直接计算特定温度下异质固液界面台阶自由能。



选取的界面层原子, 黑色(较大)原子为铅原子、灰色(较小)原子为铝原子(a)。界面层原子使用颜色表示序参量大小(序参量值较小的用绿色表示, 序参量较大的用蓝色表示)以及通过序参量确定的台阶位置(台阶位置用紫色表示)(b)。

Al-Pb合金

- Al-Pb合金体系是研究异质固液界面的理想模型体系。
- 有较好的EAM势, 可以很好的模拟该体系。Laird, Asta, Yang已通过分子动力学方法成功构建该体系下的台阶。



[H.Gabrisch et al, Acta Mater. 49,4259(2001)] [Y. Yang et al, Acta Mater.60,4960(2012)]

研究方法

建立Al-Pb固液界面平衡态-MD模拟

- 使用LAMMPS建立体系
- 时间步长: 2fs
- 模拟时长: 50ns
- 相互作用势: EAM
- 温度: 750K
- 分别建立八个不同尺寸体系模拟

确定界面层位置-密度分析

- 对整个模拟时间内计算垂直于界面方向上原子密度分布
- 通过密度分布图, 选取界面层位置

使用序参量方法确定台阶位置

- 序参量:

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

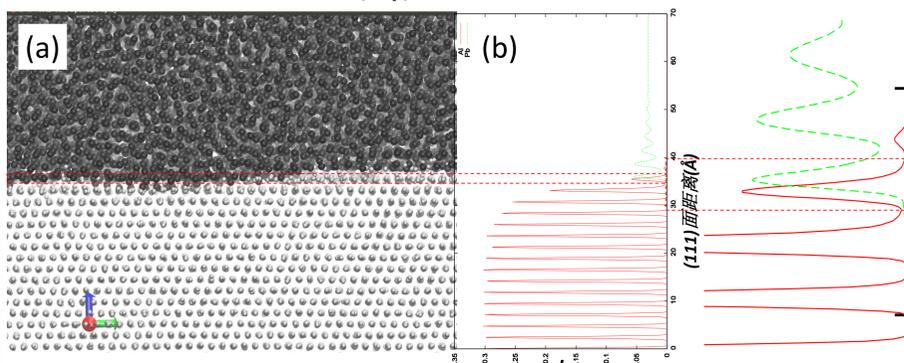
- N_b 为选定的倒格矢数目, Z 为近邻原子数目, \vec{r} 为近邻原子的相对位置向量, \vec{b} 为倒格矢向量。
- 对于理想固体序参量为1, 对于理想的液体序参量为0.

分析台阶震动谱, 使用毛细波理论得出台阶自由能

- 根据毛细波方法, 可得震动谱符合:

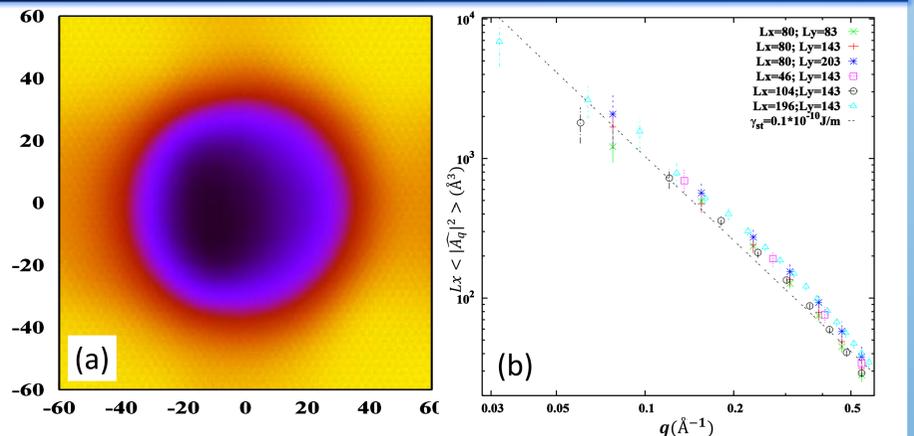
$$\langle |\hat{A}_q|^2 \rangle = \frac{k_B T}{L_x \gamma_{st} q^2}$$

- L_x 为台阶长度, γ_{st} 为台阶自由能, k_B 为波尔兹曼常数, T 为温度, q 为波数, $|\hat{A}_q|^2$ 为相应 q 的振幅的平方。



构建存在台阶的体系(a), 并通过沿着垂直于(111)面方向的原子数密度分布(b)选取界面层位置。

结果



(a) 岛状台阶体系的平面内密度分布图。该图表明750K下Al-Pb固液界面台阶自由能是各向同性的。

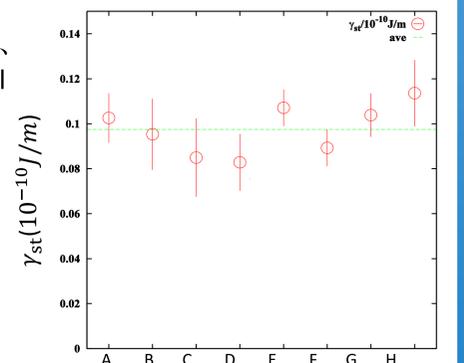
(b) 六个不同体系台阶涨落的震动谱, 在 $q < 0.6$ 的范围内遵守经典毛细波理论预言。

我们认为毛细波涨落方法同样适用于一维台阶体系的自由能计算。

体系	原子数	$L_x(\text{\AA})$	$L_y(\text{\AA})$	$\gamma_{st}^l (10^{-10} \text{J/m})$	$X_{Al}^l (\%)$	$X_{Pb}^s (\%)$
A	42581	80	83	0.10(1)	19(1)	1.4(1)
B	73266	80	143	0.10(2)	19(2)	1.6(2)
C	103906	80	203	0.09(2)	18(2)	1.9(2)
D	41883	46	143	0.08(1)	22(5)	1.8(2)
E	115168	127	143	0.11(1)	20(2)	1.9(2)
F	177921	196	143	0.09(1)	20(1)	1.8(2)
G	94205	104	143	0.10(1)	20(2)	1.6(2)
H	252899	277	143	0.11(2)	20(1)	1.7(1)

- 上表分别列出了8个体系的原子数、大小、台阶自由能以及界面层内Al在液态中的浓度和Pb在固体中的浓度。

- 右图为通过八个体系计算的台阶自由能大小, 以及平均值大小。最终平均台阶自由能为:
 $\gamma_{st} = 0.097 \pm 0.012 \times 10^{-10} \text{J/m}$



结论

- 我们第一次将CFM应用到固液界面体系的一维台阶中, 并说明CFM可以很好的应用于该体系中。
- 应用该方法计算750K(111)Al-Pb固液界面台阶自由能, 得到 $\gamma_{st} = 0.097 \pm 0.012 \times 10^{-10} \text{J/m}$ 。
- 本工作可以推广到更多体系台阶自由能的计算, 如不同温度、浓度条件下的固液界面台阶以及表面台阶等。