

液态 Ga-In 合金中的团簇分离现象*

杨磊 边秀房[†] 潘少鹏 秦敬玉

(山东大学材料科学与工程学院, 材料液固结构演变及加工教育部重点实验室, 济南 250061)

(2011 年 3 月 26 日收到; 2011 年 5 月 12 日收到修改稿)

与以往试验及模拟计算方法不同, 文章利用从头计算分子动力学研究了液态 Ga, In 及 Ga-In 合金的偏结构. 发现合金偏双体相关函数 $g_{\text{GaGa}}(r)$, $g_{\text{InIn}}(r)$ 的第一峰的位置分别与液态纯 Ga 和纯 In 的第一峰位置接近, $g_{\text{GaIn}}(r)$ 第一峰位置大于纯 Ga 和纯 In 第一峰位置的平均值, 说明液态 Ga-In 合金中异类原子呈现排斥倾向, Ga-Ga, In-In 团簇更容易出现. 在纯 Ga, 纯 In 中占据最高含量的 1311 键对在液态合金中占主导地位, 说明 Ga-Ga, In-In 团簇共存于液态 Ga-In 合金中. Voronoi 多面体分析发现, 随着 In 含量的增加, 在 $\text{Ga}_{100-x}\text{In}_x$ ($30 \leq x \leq 50 \text{ at.}\%$) 区域内, Ga 原子周围主配位数出现突变, 由 12 降为 10, 证明 Ga-Ga 和 In-In 团簇倾向于分离. 该研究结果不同于通常的微观不均匀模型, 揭示了液态 Ga-In 合金中团簇分离的机制.

关键词: Ga-In 合金, 液态结构, 从头计算分子动力学, 团簇分离

PACS: 61.20.Ja, 61.25.Mv

1 引言

液态金属合金的结构对其最终凝固组织有重要影响, 因此得到了广泛的研究. 与长程有序的晶态合金不同的是, 液态金属合金结构为短程有序, 对于短程有序的研究一直是凝聚态物理研究的一个重要分支. 液态金属合金中的原子由于相互作用而聚集, 大多数原子都处于不同结构的团簇组合当中. 团簇作为液态金属合金的基本结构单元, 其结构和性质及其演化规律对金属合金凝固起着非常重要的作用.

利用通常的 X 射线衍射实验难以得到液态二元合金的偏结构函数, 为了描述液态二元合金的结构随成分演化, Il'inskii 等^[1]提出了“微观不均匀模型”. 根据微观不均匀模型, 液态合金被认为由一到两种“微观原子集团”构成. 这一模型在许多二元合金中都是适用的, 例如具有简单共晶相图的 Ge-Sn^[2], Ga-Sn^[3] 等, 具有液-液相分离的 Ga-Bi^[4],

甚至具有复杂相图的 Ag-In^[5], Cu-Ge^[6], Fe-Al^[7], Fe-Si^[8], Ag-Sn^[9] 以及 Cu-Sn^[10] 等. 在这些合金体系的液态结构中, 异类原子形成的中间化合物或者类固溶体团簇对合金结构起重要作用. 在 Al-Ni 合金中, X 射线衍射^[11]、X 吸收精细谱^[12] 证明异类原子之间化学作用形成类准晶团簇对合金结构起重要作用. 在理论研究方面, Gu 等^[13] 通过从头计算分子动力学证明中间化合物团簇对二元合金体系 Fe-Si 合金液态结构起重要作用. Tasci 等^[14] 通过第一性原理计算证明在简单共晶 Au-Ge 合金体系中存在稳定的 Au_5Ge_2 化合物结构, Qin 等^[15] 研究了液态 Cu_6Sn_5 合金的液态结构, 证明了合金中 Cu—Sn 键和 Sn—Sn 键共存于合金中. 可以看出, 液态二元合金中, 异类原子之间形成团簇是人们对于二元合金液体结构的普遍认识. 是否存在同类原子聚集团簇, 这不仅是一重要的学术问题, 而且对金属液固转变等工程问题有重要意义, 但至今少有报道.

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2007CB613901)、国家自然科学基金 (批准号: 50871062, 50831003, 50971082) 和山东省自然科学基金 (批准号: Z2008F08) 资助的课题.

[†] E-mail: xfbian@sdu.edu.cn

低熔点 Ga-In, Ga-Sn 合金广泛用于保险丝、焊料以及医用温度计制备工业制备领域. 研究其液态合金结构, 对于理解这类材料的凝固特性以及润湿特性, 以及开发以此为基体的新材料具有重要意义. Gebhardt 等^[16] 通过 X 射线衍射方法研究了液态 Ga-In 合金 (包括纯 Ga 和纯 In) 结构, 并用微观不均匀模型对结构因子和双体相关函数变化做了解释, 他们认为, 在富 Ga 成分点, 合金中 Ga-Ga 团簇和 Ga₂₀In₈₀ 团簇共存, 在富 In 成分点, 合金中 Ga₂₀In₈₀ 团簇和 In-In 团簇共存, Ga₂₀In₈₀ 团簇是一种类固溶体结构. 由于普通的 X 射线衍射获得的是原子统计分布的结果, 难以获取偏结构函数, 因此无法确定 Ga-Ga, In-In 团簇能否共存于这一合金体系中.

从头算分子动力学 (AIMD) 方法得到的偏结构能直接反映出液态合金中团簇信息, 是一种研究合金局域结构的有效手段. 本文利用这一方法揭示了液态 Ga-In 合金中团簇分离现象及其机制.

2 计算方法

基于密度泛函理论^[17] 和赝势方法^[18,19], AIMD 用来获取可靠的液态 Ga-In 合金的结构信息, 计算采用广义梯度近似方法^[20] 的通用软件 VASP (Vienna *ab initio* simulation package)^[21,22]. 在我们的 AIMD 计算中, 使用了超软赝势和平面波基组^[23,24]. 模拟在一个正则系统中进行, 通过 Nosé 方式进行温度控制^[25].

在上面的条件下, 我们选择 Ga_{100-x}In_x ($x = 5, 15, 30, 40, 50, 60, 80$ at. %) 合金成分点以及纯 Ga 和纯 In 来进行计算, 温度设为恒定的 433 K. 计算在一个具备边界条件的包含 100 个原子的立方盒子中, 用于模拟液态 Ga-In 合金的结构. 计算中采用的数密度 ρ_1 已经列在表 1 中, 这个密度值经过外压 ± 10 kbar 优化, 数密度是指每立方埃中含有的原子数目. 计算中只用 Γ 点来采样布里渊区, 根据我们前期的部分工作^[26,27], 步长设为 3 fs, 对于液态合金而言, 体系在 433 K 下计算 9 ps 以达到平衡态.

偏双体相关函数可以用 (1) 式计算, 计算中采

用后 6 ps 的构型

$$g_{\alpha\beta}(r) = c_{\beta}^{-1} \rho_0^{-1} N_{\alpha}^{-1} \left\langle \sum_{\mu=1}^{N_{\alpha}} \sum_{\gamma=1}^{N_{\beta}} \delta\{\mathbf{r} - (\mathbf{r}_{\alpha\mu} - \mathbf{r}_{\beta\gamma})\} \right\rangle \quad (1)$$

在 (1) 式中, c_{β} 和 N_{α} 分别指代合金中 β 元素和 α 元素的含量和原子数目, ρ_0 指的是液态 Ga-In 合金的平均数密度, $\mathbf{r}_{\alpha\mu}$ 是指 α 元素周围第 μ 个原子的位置矢量, $\langle \cdots \rangle$ 表示平均时间.

3 结果及讨论

基于上述的计算参数, 我们通过 Faber-Ziman 方法^[28] 得出了双体相关函数曲线. 图 1 给出的是液态 Ga-In 合金总双体相关函数曲线, 黑线表示从头计算分子动力学模拟结果, 为了验证模拟结果的可靠性, 这里同时给出了 X 射线衍射^[16] 的结果, 用圆圈表示. 每个成分点的实验温度高于液相线 5 K, 低于模拟温度, 表 2 给出了文献 [16] 实验成分点的熔点. 考虑到成分点接近, 用 Ga₈₅In₁₅ 计算结果拟合共晶 Ga_{83.5}In_{16.5} 实验数据. 可以看出, 在液态下, 模拟与实验结果符合得很好, 说明我们计算的数据可以用来做偏结构的研究. 随着 In 含量的增加, 第一峰的位置右移, 这是由 In 原子半径大于 Ga 原子半径造成的.

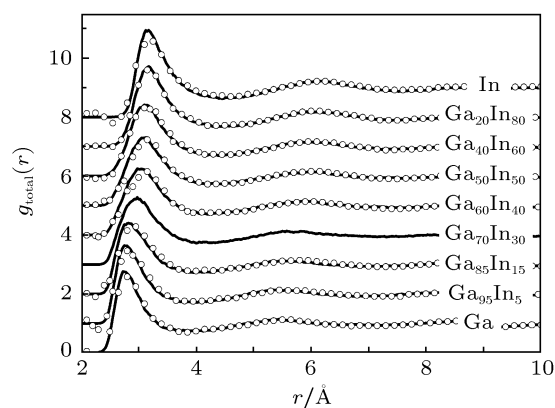


图 1 液态 Ga-In 合金总双体相关函数曲线

图 2 (a)–(c) 分别给出了液态 Ga-In 合金不同成分点的偏双体相关函数曲线 $g_{\text{GaGa}}(r)$, $g_{\text{GaIn}}(r)$, $g_{\text{InIn}}(r)$. 从图像中可以看出, 在液态 Ga-In 合金体系中, 偏双体相关函数曲线中第二峰高度与第一峰高度相比较弱, 液体中第一峰高度指团簇短程有序

度,表明这一体系液态结构主要是由短程序而非中程序决定,这与某些金属-金属二元液态合金不同,比如 Fe-Al^[29]、Cu-Ni^[30].一般认为,中程序的存在与中间化合物的形成有关^[29],而 Ga-In 体系的这种结构特点预示着不容易存在中间化合物,这一点与 Ga-In 相图一致.表 1 给出了双体相关函数第一峰位置的数值,其中 r_{GaGa} , r_{GaIn} , r_{InIn} , r_{total} 分别指代 $g_{\text{GaGa}}(r)$, $g_{\text{GaIn}}(r)$, $g_{\text{InIn}}(r)$, $g_{\text{total}}(r)$ 中第一峰位置. Δr 是表征异类原子间结合的一个参数,通过以下公式计算得出

$$\Delta r = \frac{r_{\text{GaIn}} - 0.5(r_{\text{Ga}} + r_{\text{In}})}{0.5(r_{\text{Ga}} + r_{\text{In}})} \times 100\%, \quad (2)$$

r_{Ga} , r_{In} 分别指代液态纯 Ga 和纯 In 的第一配位距离,这里取 2.75 Å 和 3.15 Å.这里采用的是计算的数据,来自于图 2(a) 和 (c).这两个值与文献 [31,32] 中报道的纯 Ga 和纯 In 的第一配位距离符合得很好,文献 [31] 中,纯 Ga 在 448 K 时的第一配位距离为 2.82 Å,在 [32] 中,纯 In 近熔点的第一配位距离为 3.14 Å.一般而言, Δr 大于 0,异类原子倾向于排斥分离, Δr 小于 0,异类原子倾向于键合.

从表 1 中可以看出,当 In 原子百分含量从 5% 增加到 50% 时, r_{total} 有明显的变化,从 2.77 Å 增加到 3.11 Å,预示着此区域内合金局域结构有一定的变化,这与 Ga 和 In 原子尺寸半径差异大有关.而 In 原子百分含量超过 50% 时, r_{total} 数值变化不大,合金的整体结构趋于稳定.液态纯 Ga 和纯 In 的第一配位距离为 2.75 Å 和 3.15 Å,

合金中 r_{GaGa} 和 r_{InIn} 数值在 2.75 Å 和 3.20 Å 附近,与纯 Ga 和纯 In 的数值接近,并且 Δr 都大于 0,说明液态 Ga-In 合金中 Ga 与 In 原子倾向于排斥, Ga-Ga, In-In 团簇更容易出现.

我们把以上结果与液态 Ga-In 合金 X 射线衍射实验^[16] 的微观不均匀模型相比较.在微观不均匀模型中,液态 Ga-In 合金中存在类固溶体 $\text{Ga}_{20}\text{In}_{80}$ 团簇与 Ga-Ga (或者 In-In) 团簇共存的结构,这一模型认为 Ga 与 In 之间的相互作用很强,合金结构以类固溶体 $\text{Ga}_{20}\text{In}_{80}$ 团簇为主,这一模型的缺陷在于缺乏二元合金的偏结构信息,很难获取同类原子团簇在合金中的表现. AIMD 可以获取偏结构信息从而分析同类原子团簇对合金结构的影响,偏双体相关函数分析得出, Ga-Ga, In-In 团簇更容易出现,异类原子倾向于排斥而很难形成类固溶体结构.为了做进一步的解释,接下来我们通过结构分析手段做局域结构探讨.

键对分析技术^[33] 用两个原子及其与周围共有原子之间的成键关系来描述这对原子,它是研究液态结构演变规律的重要参数,能够有效地描述液态合金中几何结构演变的特点.一般我们用四个参数 (i, j, k, l) 来表征原子对间的这种成键关系. i 表示两个原子是否成键,若两个原子成键则 $i = 1$,反之 $i = 2$; j 表示两个成键原子分别与近邻原子构成的键对数目; k 表明近邻原子之间也成键的数目; l 标定在其他三个数字相同的情况下而组态还有差别的情况.

表 1 液态 Ga-In 合金数密度及双体相关函数第一峰的位置

合金成分	合金数密度			双体相关函数第一峰的位置				
	计算数密度 $\rho_1/\text{\AA}^{-3}$	数密度 $\rho_2/\text{\AA}^{-3}$	$\Delta\rho/\%$	$r_{\text{GaGa}}/\text{\AA}$	$r_{\text{GaIn}}/\text{\AA}$	$r_{\text{InIn}}/\text{\AA}$	$r_{\text{total}}/\text{\AA}$	$\Delta r/\%$
Ga	0.0485	0.0485	0	2.75	—	—	2.75	—
Ga ₉₅ In ₅	0.0479	0.0478	0.209	2.75	3.00	3.25	2.77	1.69
Ga ₈₅ In ₁₅	0.0464	0.0463	0.216	2.75	3.00	3.23	2.83	1.69
Ga ₇₀ In ₃₀	0.0433	0.0442	-2.04	2.75	3.00	3.23	2.99	1.69
Ga ₆₀ In ₄₀	0.0411	0.0427	-3.75	2.75	2.98	3.23	3.05	1.02
Ga ₅₀ In ₅₀	0.0391	0.0413	-5.33	2.73	3.00	3.15	3.12	1.69
Ga ₄₀ In ₆₀	0.0380	0.0397	-4.28	2.72	2.98	3.18	3.12	1.02
Ga ₂₀ In ₈₀	0.0354	0.0370	-4.32	2.80	2.96	3.17	3.15	0.339
In	0.0341	0.0341	0	—	—	3.15	3.15	—

表 2 实验成分点熔点

合金	Ga	Ga ₉₅ In ₅	Ga _{83.5} In _{16.5}	Ga ₆₀ In ₄₀	Ga ₅₀ In ₅₀	Ga ₄₀ In ₆₀	Ga ₂₀ In ₈₀	In
熔点/K	303	301	288	333	340	348	376	430

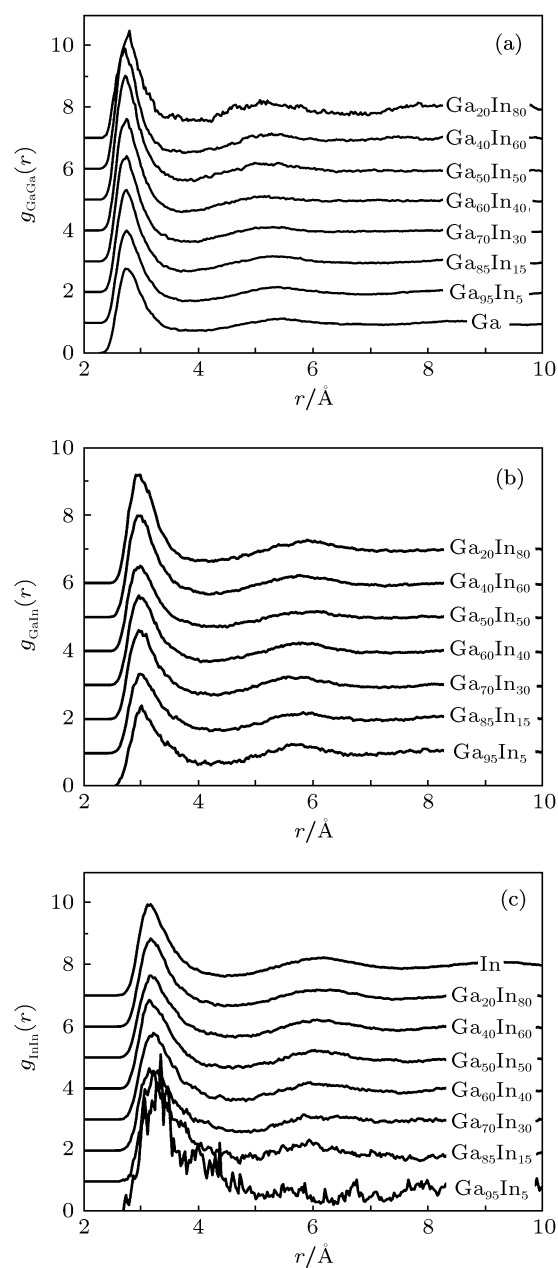
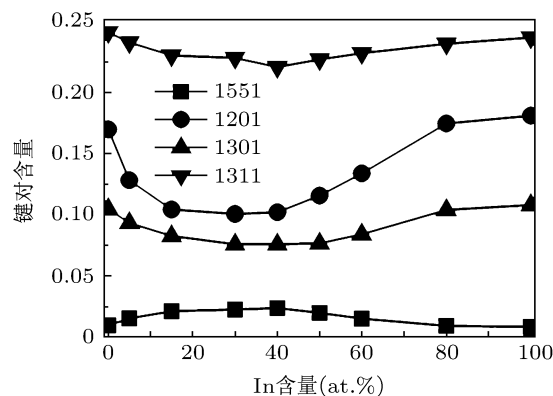
图 2 液态 Ga-In 合金偏双体相关函数曲线 (a) $g_{\text{GaGa}}(r)$; (b) $g_{\text{GaIn}}(r)$; (c) $g_{\text{InIn}}(r)$

图 3 给出了液态 Ga-In 合金中键对含量随成分的变化曲线. 这里给出了几种含量较大的键对, 此外, 还给出了 1551 键对的统计值, 1551 键对代表二十面体团簇. 从图 3 可以看出, 在液态纯 Ga, 纯 In 中, 1311 键对含量最高, 达到了 25%, 早期对于纯 Ga 的结构异常性研究发现, 1311 键对在其液

态结构中占有主导地位^[34], 这与 Ga—Ga 键合能力较强有关, 液态纯 In 也具有类斜交结构. 在液态 Ga-In 合金体系中, 1311 键对占最高含量, 说明液态 Ga-In 合金中 Ga-Ga, In-In 团簇共存, 这一点与前面的偏双体相关函数预测结果相一致. In 的加入很难破坏 Ga-Ga 团簇, In-In, Ga-Ga 团簇共同存在于液态合金中, 从而使液态合金中 1311 键对占据支配地位. 图 3 中还可以看出, 表征二十面体团簇的 1551 键对含量很低, 这种团簇存在于很多金属-金属合金中, 比如 Cu-Zr^[35], Ag-Cu^[36] 等, 这是液态 Ga-In 合金结构区别于其他合金体系的一个特点. 从图 3 中我们还可以看出, 每种键对在 Ga₆₀In₄₀ 成分点都存在一个最大或者最小值, 这是一种结构转变的结果.

图 3 液态 Ga_{100-x}In_x 合金中键对含量随成分的变化

这两种同类原子形成团簇对合金体系的结构演变有怎样的影响呢? 接下来我们又采用了 Voronoi 分析手段来研究 AIMD 中的结构构型. Voronoi 多面体是一种表征拓扑结构的多面体, 用 $\langle n_3, n_4, n_5, \dots, n_j \rangle$ 表示, n_j 是指构成多面体中 j 边形的数目, 每个多面体的几何信息反映了中心原子最近邻的局域堆垛关系, 这种分析手段在我们前期工作中得到了很好的应用^[26,27].

对于二元合金体系的结构演变来说, 研究组分中小原子周围的局域环境更有意义, 因为小原子更容易扩散到大原子团簇间隙从而使合金局域结构

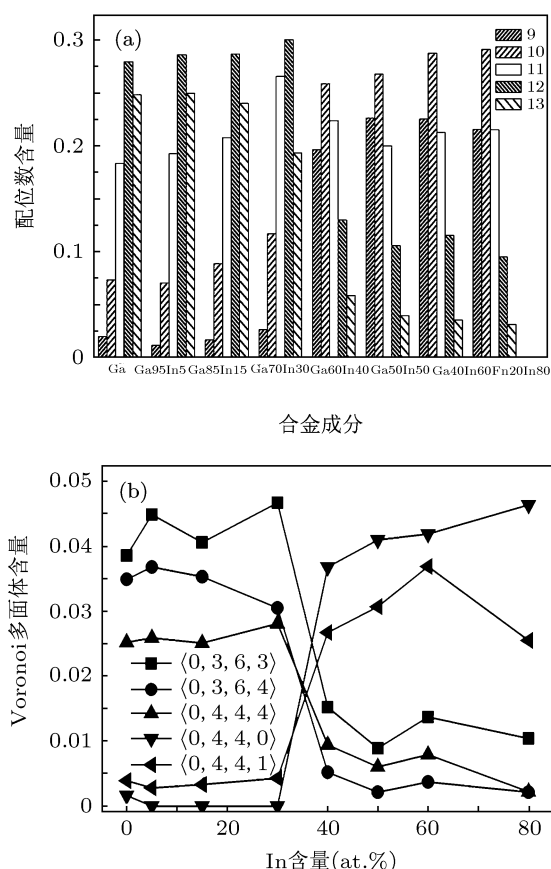


图4 液态 Ga-In 合金中 Ga 原子周围的 Voronoi 多面体统计
(a) Voronoi 配位数含量; (b) Voronoi 多面体指数含量

发生改变. 图 4 给出了液态 Ga-In 合金中 Ga 原子周围的 Voronoi 多面体统计. 图 4(a) 为 Voronoi 配位数随着成分的变化曲线, 横坐标表示合金成分点, 纵坐标指代各种配位数在所有多面体统计中的含量, 可以看出, 随着 In 含量的增加, 最明显的现象就是主配位数的变化, 当 In 原子百分比从 30% 增加为 40% 时, 主配位数值从 12 突然降为 10, 合金局域结构发生了突然转变, 并且发生在偏离共晶点 $\text{Ga}_{83.5}\text{In}_{16.5}$ 的区域. 图 4(b) 为 Ga 原子周围的 Voronoi 多面体指数含量随着成分的变化曲线, 纵坐标表示 Voronoi 多面体指数在所有统计中的含量, $\langle 0, 3, 6, 3 \rangle$, $\langle 0, 4, 4, 4 \rangle$, $\langle 0, 3, 6, 4 \rangle$, $\langle 0, 4, 4, 2 \rangle$ 和 $\langle 0, 4, 4, 0 \rangle$ 指数对应于变形多面体结构, 这些结构既不符合传统的 BCC, FCC, HCP 晶态结构, 也不是二十面体结构. 可以看出, 当 In 原子百分比从 30% 增加为 40% 时, Voronoi 多面体组分发生了很大的变化, $\langle 0, 3, 6, 3 \rangle$, $\langle 0, 4, 4, 4 \rangle$, $\langle 0, 3, 6, 4 \rangle$ 含量

突然递减为 0.5% 以下, 几近于 0, $\langle 0, 4, 4, 2 \rangle$ 和 $\langle 0, 4, 4, 0 \rangle$ 含量突然增加, 达到 2% 以上.

为了解释这种结构变化的原因, 表 1 中我们给出了计算中优化压力之后数密度 ρ_1 和数密度 ρ_2 , ρ_2 是根据原子按照硬球模型堆积计算出来的数值, 不考虑原子间的相互作用, $\Delta\rho$ 是指两者的差值, 计算公式为 $\Delta\rho = 100\% * (\rho_1 - \rho_2) / \rho_2$. $\Delta\rho$ 等于 0, 原子按照硬球模型堆积; $\Delta\rho$ 为正值, 原子之间存在键收缩, 有固溶体形成趋势; $\Delta\rho$ 为负值, 原子之间排斥, 出现分离倾向. 在 $\text{Ga}_{100-x}\text{In}_x$ ($0 < x \leq 15 \text{ at.}\%$) 区域时, $\Delta\rho$ 接近于 0, 体系倾向于硬球密堆结构, 随着 In 含量的增加, $\Delta\rho$ 数值变为负值, 说明此体系偏离硬球密堆模型, Ga-Ga, In-In 两种团簇倾向于分离. 我们可以对液态 Ga-In 合金的结构演变做出这样一种推测: 在 $\text{Ga}_{100-x}\text{In}_x$ ($0 < x \leq 30 \text{ at.}\%$) 成分点, Ga-Ga 的团簇占据主导地位, Ga 周围配位数趋向于 12, 随着 In 含量的增加, 当达到 $\text{Ga}_{100-x}\text{In}_x$ ($x \geq 40 \text{ at.}\%$) 成分点时, 由于 In-In 团簇的增加, 使得 Ga 的配位层上出现了部分 In 原子, 由于 In 是大原子, 使得整体配位数下降, 但是 Ga 原子很难进入 In-In 团簇中形成类固溶体结构, 所以配位数值降到 10, 而不是间隙固溶体的 6, 或类似于非晶态 $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ 合金中 P 周围配位数为 9^[37]. 在液态 Ga-In 合金中, Ga-Ga, In-In 团簇共存并且分离, 类固溶体 $\text{Ga}_{20}\text{In}_{80}$ 团簇出现的可能性很低, 合金的结构主要是由 Ga-Ga, In-In 团簇共同决定.

为了描述液态 Ga-In 合金中的团簇, 图 5 中给出了模拟过程中四个合金成分点的构型捕捉, 黑色的表示 Ga 原子, 灰色的表示 In 原子. 可以看出, 在图 5(a) 所示的 $\text{Ga}_{70}\text{In}_{30}$ 中, 存在 Ga-Ga, In-In 团簇共存的现象, 团簇不符合硬球密堆模型, 表现出分离的倾向; 随着 In 含量的增加, 在 $\text{Ga}_{60}\text{In}_{40}$ 成分点, 如图 5(b) 所示, 同类原子的团簇还是很明显, In 的加入很难破坏 Ga-Ga 团簇, 而仅使 Ga 原子的局域环境发生改变, 导致 Ga 周围配位数的下降; 当 In 原子含量达到 50% 及更高时, 如图 5(c) 和 (d) 所示, 体系结构趋于稳定, 总的双体分布函数第一峰的位置基本保持不变, 体系中 Ga-Ga, In-In 团簇共存. 这四个成分点的构型捕捉都可以看出 Ga-Ga, In-In 团簇表现出分离的倾向.

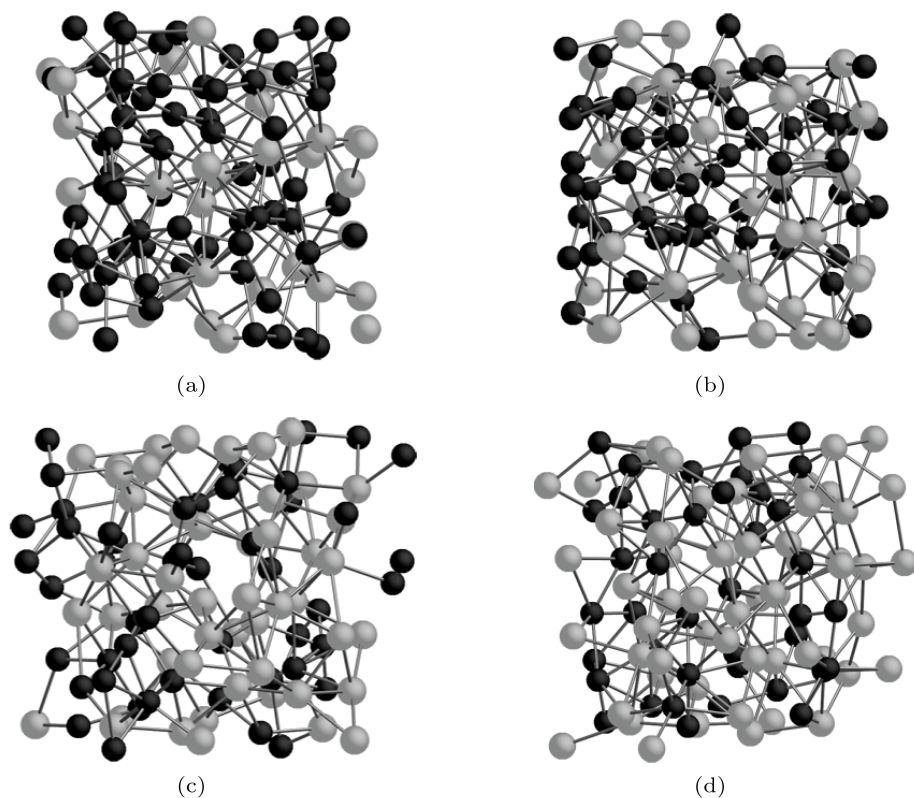


图5 模拟过程中的构型捕捉, Ga- 黑色球, In- 灰色球 (a) $\text{Ga}_{70}\text{In}_{30}$; (b) $\text{Ga}_{60}\text{In}_{40}$; (c) $\text{Ga}_{50}\text{In}_{50}$; (d) $\text{Ga}_{40}\text{In}_{60}$

4 结 论

1) 通过 AIMD 计算得出的偏双体相关函数、密度及局域结构分析, 证明液态 Ga-In 合金中异类原子之间排斥, Ga-Ga, In-In 同类原子团簇共存, 合

金结构主要是由这两种团簇决定的.

2) 随着 In 含量的增加, 在 $\text{Ga}_{100-x}\text{In}_x$ ($30 \leq x \leq 50 \text{ at.}\%$) 区域内, Ga 原子周围主配位数出现突变, 由 12 降为 10, 合金结构偏离硬球密堆模型, Ga-Ga 和 In-In 团簇倾向于分离.

- [1] Il'inskii A G, Korobov V A, Kaban I G, Slyusarenko S I 1995 *Phys. Met.* **14** 1040
- [2] Il'inskii A G, Slyusarenko S I, Hoyer W, Hinz W 1992 *Metallfizika* **14** 35
- [3] Il'inskii A G, Kaban I G, Slyusarenko S I, Hoyer W 1993 *Metallfizika* **15** 66
- [4] Bukhalenko V V, Il'inskii A G, Romanova A V, Slyusarenko S I, Chen S S 1992 *Metallfizika* **14** 42
- [5] Il'inskii A G, Mikhajlova L E, Romanova A V, Rosenfeld A V, Hoyer W 1990 *Magnetic and Electronic Properties of Materials* (Volume 2) (Naukova Dumka)
- [6] Kaban I, Halm Th, Hoyer W 2001 *J. Non-Cryst Solids* **288** 96
- [7] Il'inskii A G, Slyusarenko S, Slukhovskii O, Kaban I, Hoyer W 2002 *Mater. Sci. Eng. A* **325** 98
- [8] Il'inskii A G, Slyusarenko S, Slukhovskii O, Kaban I, Hoyer W 2002 *J. Non-Cryst Solids* **306** 90
- [9] Kaban I, Hoyer W, Il'inskii A, Slukhovskii O, Slyusarenko S 2003 *J. Non-Cryst Solids* **331** 254
- [10] Gruner S, Kaban I, Kleinhempel R, Hoyer W, Jovari P, Delaplane R G 2005 *J. Non-Cryst Solids* **351** 3490
- [11] Roik O S, Samsonnikov O V, Kazimirov V P, Sokolskii V E 2009 *J. Mol. Liq.* **145** 129
- [12] Egry I, Hennen L, Kehr M, Mathiak G, Panfilis S D, Pozdnyakova I, Zanghi D 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 064508
- [13] Gu T K, Qin J Y, Xu C Y, Bian X F 2004 *Phys. Rev. B* **70** 144204
- [14] Tasci E S, Sluiter M H, Pasturel A, Jakse N 2010 *Phys. Rev. B* **81** 172202
- [15] Qin J Y, Liu H, Gu T K, Bian X F 2009 *J. Phys.: Condens Matter*

- 21 155106
- [16] Gebhardt B, Halm T, Hoyer W 1995 *J. Non-Cryst Solids* **192-193** 306
- [17] Jones R O, Gunnarsson O 1989 *Rev. Mod. Phys.* **61** 689
- [18] Phillips J C 1958 *Phys. Rev.* **112** 685
- [19] Yin M T, Cohen M L 1982 *Phys. Rev. B* **25** 7403
- [20] Wang Y, Perdew J 1991 *Phys. Rev. B* **44** 13298
- [21] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [22] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [23] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [24] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [25] Nose S 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 511
- [26] Qin J Y, Gu T K, Yang L, Bian X F 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 201909
- [27] Qin J Y, Gu T K, Yang L 2009 *J. Non-Cryst Solids* **355** 2333
- [28] Faber T E, Ziman J M 1965 *Phil. Mag.* **11** 153
- [29] Qin J Y, Qin X B, Wang W W, Bian X F 2004 *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **14** 1068
- [30] Wang H R, Tian X L, Teng X Y, Shi Z Q, Ye Y F, Min G H, Qin J Y 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 233
- [31] Vahvaselka K S 1980 *Phys. Scr.* **22** 647
- [32] Iida T, Guthrie R I L 1993 *The Physical Properties of Liquid Metals* (Oxford: Clarendon Press) p35
- [33] Honeycutt J D, Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950
- [34] Tsay S F, Wang S 1994 *Phys. Rev. B* **50** 108
- [35] Wu S Q, Wang C Z, Hao S G, Zhu Z Z, Ho K M 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 021901
- [36] Qi L, Dong L F, Zhang S L, Ma M Z, Jing Q, Li G, Liu R P 2008 *Comput. Mater. Sci.* **43** 732
- [37] Luo W K, Ma E 2008 *J. Non-Cryst Solids* **354** 945

Cluster separation phenomena in liquid Ga-In alloys*

Yang Lei Bian Xiu-Fang[†] Pan Shao-Peng Qin Jing-Yu

(The Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution and Processing of Materials Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

(Received 26 March 2011; revised manuscript received 12 May 2011)

Abstract

Different from the previous experimental and simulating methods, *ab initio* molecular dynamics simulations are performed to investigate the partial structures of liquid Ga, In and Ga-In alloys. In liquid Ga-In alloys, the positions of first peaks in $g_{\text{GaGa}}(r)$ and $g_{\text{InIn}}(r)$ are close to those of the pure Ga and In, respectively, and the position of first peak in $g_{\text{GaIn}}(r)$ is larger than the average value of pure Ga and In, indicating that inhomogeneous atoms are prone to be repulsed and Ga-Ga and In-In clusters are easy to emerge in the system. The most popular 1311 pair bonds existing in liquid pure Ga and In are dominant in liquid alloys, proving that Ga-Ga and In-In clusters coexist in liquid Ga-In alloy. Through the Voronoi analysis, with In increasing, in the $\text{Ga}_{100-x}\text{In}_x$ ($30 \leq x \leq 50$ at.%) region, the main coordination number around Ga atoms abruptly decrease from 12 to 10, proving that Ga-Ga and In-In clusters are prone to be separated. These results are different from those obtained from the micro-inhomogeneous model and reveal the mechanism of cluster separation in liquid Ga-In alloy.

Keywords: Ga-In alloys, liquid structure, *ab initio* molecular dynamics, clusters separation

PACS: 61.20.Ja, 61.25.Mv

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB613901), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50871062, 50831003, 50971082), and the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. Z2008F08).

[†] E-mail: xfbian@sdu.edu.cn