

非晶Ag晶化过程中不同类型晶核结构的识别与跟踪

李媛 彭平

Identification and tracking of different types of crystalline nucleiduring isothermal crystallization of amorphous Ag

Li Yuan Peng Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 076401 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20182188

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182188>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Cu偏析诱导Co团簇结构及性质异常的动力学模拟](#)

Dynamics simulation on the segregations of Cu induced Co-based cluster structures and their properties

物理学报. 2016, 73(12): 123601 <https://doi.org/10.7498/aps.65.123601>

[纳米尺度下气泡核化生长的分子动力学研究](#)

Molecular dynamics study of bubble nucleation on a nanoscale

物理学报. 2018, 75(23): 234702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180993>

[非绝热分子动力学的量子路径模拟](#)

Quantum trajectory simulation for nonadiabatic molecular dynamics

物理学报. 2017, 74(15): 153101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.153101>

[水滴撞击结冰过程的分子动力学模拟](#)

Molecular dynamics simulation of freezing process of water droplets impinging on cold surface

物理学报. 2018, 75(5): 054702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172174>

[微液滴在不同能量表面上润湿状态的分子动力学模拟](#)

Molecular dynamics simulation on the wetting characteristic of micro-droplet on surfaces with different free energies

物理学报. 2015, 72(21): 216801 <https://doi.org/10.7498/aps.64.216801>

非晶 Ag 晶化过程中不同类型晶核结构的识别与跟踪*

李媛 彭平†

(湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

(2018 年 12 月 13 日收到; 2019 年 2 月 14 日收到修改稿)

采用分子动力学模拟研究了非晶 Ag 的等温晶化过程, 通过原子轨迹逆向追踪法分析了不同类型晶体团簇的结构遗传与组态演化. 在团簇类型指数法的基础上, 根据基本团簇种类与联结方式不同, 提出了一种可区分 fcc 单晶、多晶与混晶团簇的分析方法. 在非晶 Ag 等温晶化过程中, 基于团簇结构的连续遗传性特征, 发展了一种可区分 fcc 单晶、多晶与混晶晶胚与晶核的结构分析技术. 结果发现: 不论临界尺寸还是几何构型, 不同类型的晶核结构都存在差异, 其中 fcc 单晶临界尺寸最小, 多晶次之, 混晶最大; fcc 单晶与多晶壳层原子中有少量 hcp 和 bcc 原子, 而混晶壳层则全部为非晶类原子, 并且 fcc 单晶、多晶与混晶的临界晶核都不是球型结构.

关键词: 形核, 分子动力学模拟, 团簇, 临界晶核

PACS: 64.60.qe, 64.70.dg, 71.15.Pd, 78.67.Bf

DOI: 10.7498/aps.68.20182188

1 引言

非晶晶化初期的形核及其相分离、相选择和形核竞争一直是材料与凝聚态物理研究的热点^[1-3]. 长期以来, 人们一直致力于发明一种设备或建立一种方法以检测和表征形核期间晶核的形成与长大^[4,5], 但受限于目前衍射、光谱与影像测试技术, 在高温与原位测试方面的困难, 一直没有取得大的进展^[6]. 计算机模拟作为有别于理论研究和实验测试的第三种方法提供了一种可能, 但在如何识别与表征晶胚与晶核的结构特征时却遇到了问题. 目前, 关于无序体系的微结构表征, 虽然已发展了局域序参数 (Q_4 与 Q_6)^[7]、Voronoi 多面体指数 $\langle m_3, m_4, m_5, m_6 \dots \rangle$ ^[8] 和原子团簇类型指数 $Z = \sum n / (ijkl)$ ^[9] 三种局域原子结构表征方法, 但对于晶胚与晶核这种几个纳米量级的大尺寸晶体团簇^[10], 却没有给

出明确的表征方法. 先前对晶体团簇的定义主要基于基本原子团间的共享原子数, 如以至少共享 3 个原子来定义基本晶体团簇的连通性, 赵九洲课题组^[11]从 Honeycutt-Andersen (H-A) 键型指数^[12]出发, 标度和跟踪了金属 Cu 体系中一个由 fcc 与 hcp 组成的 300 个原子左右的等温弛豫晶核; 以至少共享 1 个邻近原子来区分两个 bcc 团簇是否连通, 李茂枝课题组^[13]基于 Voronoi 多面体表征技术^[8], 分析了 $Zr_{85}Cu_{15}$ 合金过冷液体中 bcc 晶核的形状、尺寸与分布及其演化等. 而对于临界晶核的识别则主要依据模拟体系能量和晶体团簇数量以及被追踪团簇尺寸的突变来推定, 如吴永全课题组^[14]基于局域序参数技术, 分析和标度了过冷液体 Fe 中一个内部结构为 fcc/hcp 混合体但表面存在许多 bcc 原子的 fcc-Fe 临界晶核 ($N \approx 327$); 刘让苏课题组^[15]通过原子团类型指数法 (CTIM), 表征了过冷液态 Zn 等温晶化过程中一个临界晶粒

* 国家自然科学基金 (批准号: 51871096) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ppeng@hmu.edu.cn

尺寸 N 约为 90—150 个原子的 fcc/hcp 混晶晶核等。

考虑到先前对形核初期晶胚与晶核的识别主要基于体系热力学参数的变化^[11,14–16], 加上在晶核结构表征方面, 没有检测其原子组态结构是松散的扩展团簇还是致密的中程序结构, 即严格区分单晶、多晶, 还是混晶? 为此, 本文拟从相变的一个动力学特征参数 (即团簇结构遗传性^[9,17,18]) 出发, 根据经典形核理论^[19] 关于晶核 (可连续长大) 与晶胚 (有可能中途消失) 的概念, 重新定义一种可严格区分晶胚与晶核的团簇分析方法, 并应用于非晶 Ag 等温晶化时临界晶核的识别与标度。

2 模拟条件与方法

分子动力学模拟采用 LAMMPS (large-scale atomic/molecular massively parallel simulator) 程序^[20]. 嵌入原子势 (embedded atom method, EAM) 是金属模拟过程常用的原子间相互作用势^[21,22], 本文采用 Foiles 等^[23] 发展的 EAM 势. 首先使 10000 个 Ag 原子随机分布在一个立方盒中, 并给每个原子编号 (设定 ID). 采用等温等压 NPT 系综, 恒温恒压 ($P = 0$) 调节采用修正的 Nose-Hoover 法^[24], 求解运动方程采用 Verlet 算法^[25], 采用三维周期性边界条件, 时间步长设置为 1 fs. 模拟过程为: 首先让体系在 1600 K (Ag 的熔点约为 1235 K) 等温弛豫 100 ps 使之处于平衡态, 接着以 1×10^{14} K/s 的冷速冷却到 300 K 以形成非晶, 然后升温至 500 K 并等温弛豫 10000 ps, 期间每隔 10 ps 收集一次数据, 以记录体系能量和每个原子的空间坐标。

3 模拟结果与分析

3.1 体系能量与双体分布函数

图 1(a) 示出了 500 K 等温弛豫过程中体系平均每个原子能量 $E(t)$ 随时间 t 的变化. 对应着 0 ps, 100, 500, 2000 和 3000 ps, 其双体分布函数 $g(r)$ 分别如图 1(b) 所示. 从图 1 可见, 0 ps 时, $g(r)$ 曲线的第二峰劈裂, 其峰形呈典型的无定形结构特征, 表明体系属于非晶态; 但在 100 ps 时, $E(t)$ 明显减少, 并且 $g(r)$ 曲线第一峰与第二峰之间出现了一个微弱次峰, 第二峰的左侧也开始变得尖锐, 说明体系此时已开始晶化, 出现了中程序. 当 $t \geq$

2000 ps 时, $E(t)$ 骤减, 并且 $g(r)$ 曲线逐渐呈现出 fcc 谱线特征, 表明体系中已大量存在 fcc 长程有序结构。

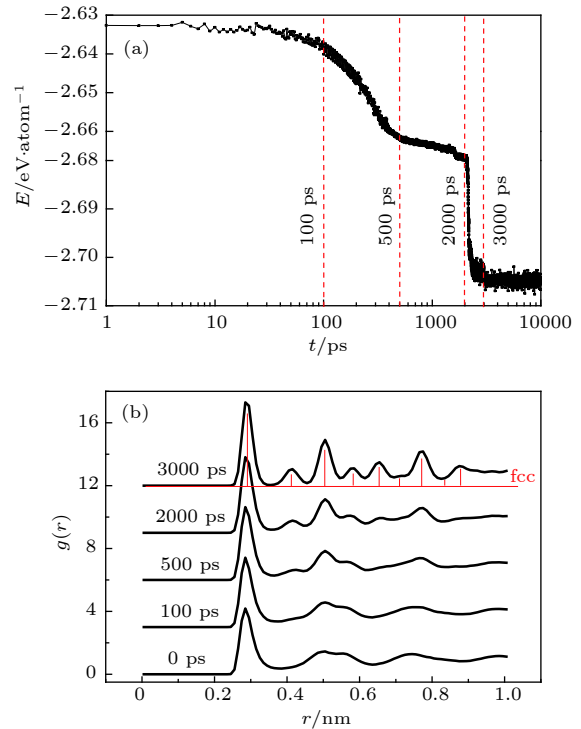


图 1 (a) 体系平均每个原子能量 E 与 (b) 双体分布函数 $g(r)$ 随弛豫时间 t 的变化

Fig. 1. (a) Systemic total energy per atom E and (b) pair distribution function $g(r)$ as a function of relaxation time t .

3.2 原子的团簇属性与空间分布

模拟体系中各原子的团簇属性及该中心原子与其近邻原子组成的局域原子组态 (即短程序) 采用基于 H-A 键型指数^[12] 的扩展原子团类型指数 ($Z, n/(ijkl), \dots$)^[26] 表征. 在这里, $Z = \sum n/(ijkl)$ 为与该中心原子组成基本原子团的近邻原子总数 (即配位数), $n/(ijkl)$ 表示中心原子与近邻原子所形成的各种 H-A 键对 ($ijkl$) 数目. 如由 1 个中心原子与 $Z = 12$ 个近邻原子形成 12 个 1421 键对的局域原子组态可表示为 (12 12/1421), 此时, 该中心原子的团簇属性即为 fcc 原子, 其局域原子结构则为 fcc 基本团簇. 相应地, 模拟体系中的 hcp 与 bcc 原子, 可分别表示为 (12 6/1421 6/1422) 和 (14 6/1441 8/1661). 至于非晶二十面体团簇 (记作 ico), 其 CTIM 指数则为 (12 12/1551).

图 2(a) 示出了 fcc, hcp, bcc 与 ico 这 4 种特征原子总数 N_{total} 随弛豫时间 t 的变化, 图 2(b) 则进一步给出了 fcc, hcp 与 bcc 晶体原子在 $t = 0, 30,$

100, 500, 2000 和 3000 ps 的空间分布. 从图 2(a) 可见, 在弛豫的初始阶段 10—100 ps 区间, 上述各类型团簇的数目变化都不明显; 但从 100 ps 开始, 则明显可见 ico 数目减少, 同时 fcc, hcp 及 bcc 数目迅速增加, 并且在 $t \approx 800$ ps 时 bcc 数目达到最大, 而 hcp 数目则在 $t \approx 2000$ ps 时迅速减少, 之后趋于稳定. 图 2(b) 进一步显示: 在 $t = 0$ ps 时, 体系中存在少量弥散分布的 fcc, hcp 和 bcc 晶体类原子; 从 $t \approx 30$ ps 开始, 晶体类原子逐渐增多, 并且部分聚集在一起; 其间 fcc, hcp 和 bcc 相互竞争共存 [27,28], 至 500 ps 时, 依稀可见 fcc 和 hcp 的分层排布; 在 $t = 2000$ ps 之后, 模拟体系即成为以 fcc 原子为主、同时存在大量 hcp 原子的层状结构 [29].

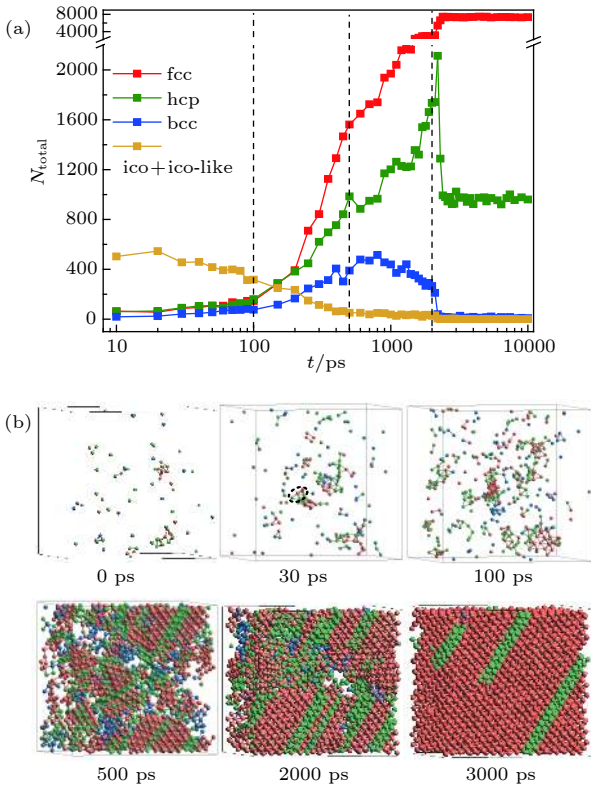


图 2 (a) 典型晶体原子数目 N_{total} 随弛豫时间 t 的变化; (b) 特征时间节点三类晶体原子的空间分布 (红色、绿色和蓝色球分别表示 fcc, hcp 和 bcc 原子)

Fig. 2. (a) Variation of number N_{total} of various crystalline atoms with relaxation time t ; (b) their spatial distributions at several special times, where red, green and blue balls represent fcc, hcp and bcc atoms, respectively.

3.3 fcc 中程序与单晶、多晶和混晶类团簇的区分

CTIM 只能描述以一个原子为中心的基本团簇 (即短程序), 然而图 2(b) 显示这些基本原子团

在系统中并非都是孤立存在的. 部分邻近的基本团簇间会相互联结, 形成尺寸更大的扩展团簇 [9,30–32]. 以 fcc 基本团簇为例, 图 3 示出了 2 个基本团簇分别通过顶点共享 (VS)、边共享 (ES)、面共享 (FS) 和交叉共享 (IS) 形成的 4 个最小扩展团簇. 不难发现: 只有在 IS 联结模式下, fcc 基本原子团的中心原子才能与共享原子形成一个 H-A 键 (即 1421 键). 此时, 相对于 VS, ES 和 FS 联结, IS 联结的扩展团簇共享原子最多、原子堆积致密、结构稳定性高 [9]. 因此, 对于 fcc 晶体类团簇而言, 只有以 fcc 基本键型 1421 键联结的 fcc 基本原子团才能被称为 fcc 中程序. 也就是说, 基本团簇间是否存在 H-A 键, 将是区分中程序与扩展团簇的唯一判据 [9]. 对于如 hcp 这种双键型构成的基本团簇来说, 其 IS 联结则存在 1421 与 1422 二种键型.

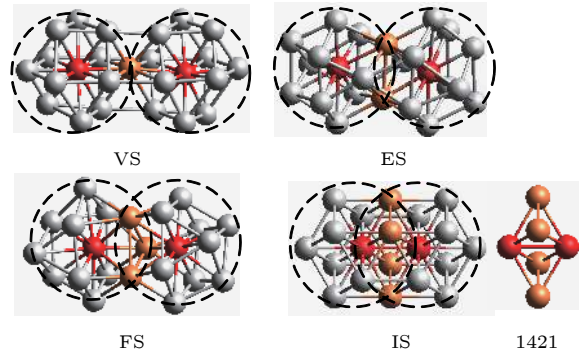


图 3 fcc 基本原子团的四种连接方式示意图 (红色、灰色和橙色球分别表示中心原子、表面原子和共享原子)

Fig. 3. Schematic diagram of VS-, ES-, FS- and IS-linkages between two basic fcc clusters, where red, gray and orange balls represent core atoms, shell atoms and shared atoms, respectively.

除了 fcc 原子外, 模拟体系中还存在 hcp 与 bcc 晶态原子, 这些晶态原子的局域原子组态结构间无疑也会存在 IS 联接, 只是不同基本团簇间的 H-A 键型不同而已. 这样, 为了区别 IS 联结时基本原子团种类与其间 H-A 键型的不同, 可定义: 以 IS 联接 (即存在 H-A 键对) 的同种团簇即为单晶团簇, 而异种原子团的 IS 联接则称为混晶团簇. 对于以 fcc 原子为主的晶体类团簇, fcc 单晶团簇无疑就是 fcc 中程序, 而 fcc 混晶团簇则存在 fcc/hcp, fcc/bcc 与 fcc/hcp/bcc 三种类型. 进一步, 考虑到 FS 也是一种比较致密的联结方式, 不仅常见于非晶合金中 [30–32], 而且数量往往比 VS 和 ES 高得多 [32], 因此, 以 FS 连接的 fcc 短程序或中程序本

文将定义为 fcc 多晶团簇. 这样, 针对图 2(b) 所示各种晶态原子 (特别是 fcc 原子) 的分布, 本文提供了一种可区分其集聚状态的结构分析方法.

作为示例, 本文选取图 2(b) 中 $t = 30$ ps 时虚线环绕的 fcc 原子集聚区, 分别给出了一个 fcc 单晶和 fcc/hcp 混晶以及 fcc 多晶的团簇结构示意图, 参见图 4. 在这里, 红色与绿色球分别表示 fcc 与 hcp 原子, 通过实线或虚线连接, 构成了团簇的芯部; 灰色球表示非 fcc, hcp 和 bcc 等晶态原子, 共同构成了团簇的壳层结构. 其中, 图 4(a) 表示的是中心原子编号分别为 3665 和 5104 的两个 fcc 基本团簇, 通过 IS 联结, 形成了一个包含 20 个原子的 fcc 单晶团簇; 图 4(b) 表示的是图 4(a) 所示 fcc 单晶团簇与中心原子编号分别为 3176 和 8228 的另一个 fcc 单晶团簇, 通过 FS 联结 (注: 3 个共享原子编号分别为 4737, 5668 和 6387), 形成了一个由 37 个原子组成的 fcc 多晶团簇; 而图 4(c) 表示的则是当计及不同类型晶体团簇的 IS 联结时, 图 4(a) 所示 fcc 单晶团簇中编号为 5294 的 hcp 原子从 fcc 壳层原子变成了 hcp 中心原子, 这样, 以 3665 和 5104 两个 fcc 原子为芯的单晶团簇就变成了一个以两个 fcc 原子 (即 3665 和 5104) 和一个 hcp 原子 (即 5294) 为芯的包含 27 个原子的 fcc/hcp 混晶团簇.

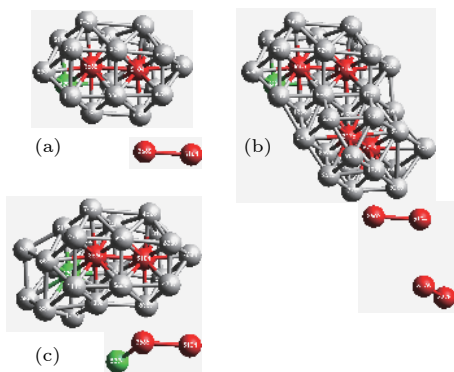


图 4 三种 fcc 扩展晶体团簇及其芯部原子示意图 (红色、绿色和灰色球分别表示 fcc 原子、hcp 原子和其他表面原子, 芯原子间实线表示 IS 联结, 虚线表示 FS 联结) (a) 单晶团簇; (b) 多晶团簇; (c) 混晶团簇

Fig. 4. Schematic diagram of three kinds of fcc extended clusters and their core atoms. Red, green and gray balls represent fcc, hcp, and other shell atoms, respectively. The solid line and dot line between core atoms represent IS-linkages and FS-linkages between fcc basic clusters, respectively. (a) Single-crystal cluster; (b) poly-crystal cluster; (c) hybrid-crystal cluster.

3.4 中程序与扩展团簇的遗传和演化

采用原子轨迹逆向追踪法^[32,33], 本文进一步分析了体系弛豫过程中 fcc 单晶、多晶与混晶团簇的遗传与演化. 在这里, 仅仅团簇的芯部 (即中心原子组合) 被追踪, 并且遗传被定义为相对于前一个状态保持部分中心原子不变的结构演化. 具体即在 t_1 时刻选取一个扩展团簇, 通过原子编号 ID, 追踪其前一个时刻 $t_2 < t_1$ 的结构形态, 定义与 t_1 时刻具有最多相同 ID 原子的同类型扩展团簇为前驱体, 进而以 $f(t_2) = n^s(t_2)/n(t_1)$ 表征被追踪团簇 t_2 时刻能遗传到 t_1 的遗传分数, 其中, $n(t_1)$ 为 t_1 时刻团簇的中心原子 (即芯原子) 总数, $n^s(t_2)$ 为遗传自上一个时刻 t_2 的中心原子数目. 显然, $f(t)$ 可表征被追踪团簇在 t 时刻的瞬态遗传分数. 以 $t = 3000$ ps 时体系中最大的 fcc 单晶、多晶与混晶团簇为例, 图 5 示出了它们在不同弛豫时间的芯原子数目 $n(t)$ 和瞬态遗传分数 $f(t)$. 由图 5 可见, 即使在体系能量 $E(t)$ 很少变化的 $t < 100$ ps 区间, 这些团簇也具有结构遗传性, 但 $f(t)$ 波动大, 说明体系正经历剧烈的原子重排. 在 200 ps 之后, $n(t)$

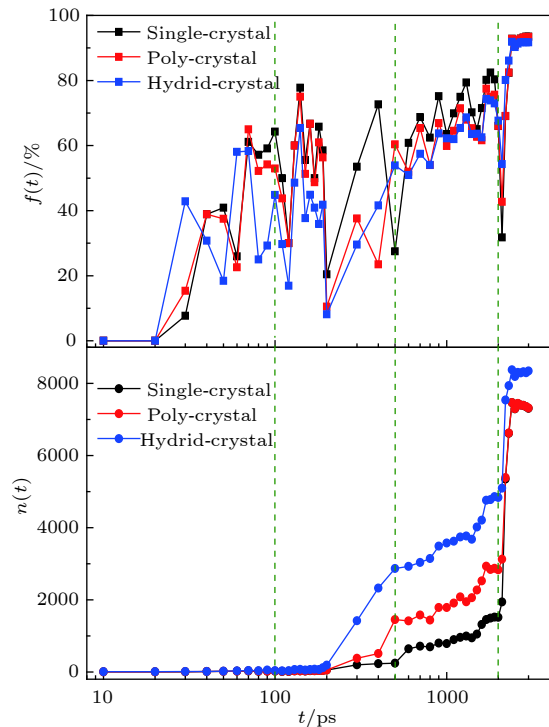


图 5 被追踪 fcc 团簇芯原子数目 $n(t)$ 及其可遗传分数 $f(t)$ 随弛豫时间 t 的变化

Fig. 5. Number of core atoms $n(t)$ and heritable fraction $f(t)$ of traced fcc extended clusters as a function of relaxation time t .

和 $f(t)$ 随弛豫时间 t 延长而逐渐增大, 并且相对于 fcc 多晶与混晶团簇, fcc 单晶团簇 $f(t)$ 更高, 同时明显可见, 混晶 $n(t)$ 最多, 多晶次之, 单晶最少. 表明此阶段 fcc 单晶、多晶与混晶团簇的演化主要以生长模式为主. 至 2000 ps 时, 对应着 $n(t)$ 的迅速升高, $f(t)$ 急剧变化, 尤其是 fcc 单晶团簇. 之后 $n(t)$ 和 $f(t)$ 趋于稳定. 表明 $t = 2000$ ps 前后, 伴随着大量其他结构属性的原子变成 fcc 原子, fcc 单晶团簇经历了一个从生长到合并再到生长的结构演变过程.

3.5 不同类型 fcc 晶胚与晶核结构的识别和标度

鉴于在 $t > 200$ ps 以后, 上述被追踪团簇的演化主要以生长为主, 在瞬态遗传的基础上, 本文进一步考察了它们在 200 ps 之前的连续遗传性^[34]. 在这里, 连续遗传被定义为: 在弛豫历经的各态中一直能检测到某个特征晶型的团簇碎片. 具体即: 从 $t_0 = 200$ ps 时刻开始, 以 Δt 为间隔, 连续逆向

追踪 t_0 之前每一个时刻 $t_i = (t_0 - i \cdot \Delta t)$ (其中 i 为记录的步数) 该特征团簇的前驱体, 并以 $n^c(t_i)$ 和 $\ell(t_i)$ 分别表征 t_i 至 t_0 每个时刻都存在的具有相同 ID 的中心原子数和这些具有相同 ID 中心原子间的 IS 或 FS 联结数目 (l_{IS}^c 或 l_{FS}^c), 直到 $\ell(t_n - \Delta t) = 0$. 则在 t_n 时刻, 可连续遗传中心原子仅构成最小 fcc 单晶、多晶或混晶的团簇碎片. 标记该时刻为连续遗传的起始时刻 $t_n = t_{\text{onset}}$, 其对应的前驱体即为可连续遗传团簇的初始结构. 按经典形核理论^[19], 本文认为可连续遗传的扩展团簇即为晶核, 不具备连续遗传性的扩展团簇则是晶胚, 而与 t_{onset} 时刻对应的晶核无疑就是临界晶核.

以 $\Delta t = 10$ ps 为例, 表 1 列出了图 5 所示 fcc 单晶、多晶与混晶团簇在不同弛豫时间 t 的芯原子总数 $n(t)$ 、可遗传至下一个时刻的原子数目 $n^s(t)$ 、可连续遗传的原子数目 $n^c(t)$ 及其中的 IS 和 FS 联结数 $l_{IS}^c(t)$ 和 $l_{FS}^c(t)$. 从表 1 可见, 对于同样的弛豫时间 t , 可连续遗传的原子数 $n^c(t)$ 总是小于遗传至下一个时刻的原子数 $n^s(t)$, 并且当 $n^c(t) \leq 1$ 时,

表 1 被追踪团簇在不同弛豫时间 t 的芯原子总数 $n(t)$ 、可遗传至下一个时刻的原子数目 $n^s(t)$ 、可连续遗传的原子数目 $n^c(t)$ 及其中的 IS 和 FS 联结数 $l_{IS}^c(t)$ 和 $l_{FS}^c(t)$

Table 1. The number of core atoms $n(t)$, the number $n^s(t)$ and $n^c(t)$ of heritable core atoms in transient and continuous heredities at relaxation time t as well as the number $l_{IS}^c(t)$ and $l_{FS}^c(t)$ of IS- and FS-linkages between heritable core atoms in the continuous heredity mode.

t/ps	Single-crystal				Poly-crystal					Hybrid-crystal			
	n	n^s	n^c	l_{IS}^c	n	n^s	n^c	l_{IS}^c	l_{FS}^c	n	n^s	n^c	l_{IS}^c
200	53				55					134			
190	38	31	31	82	41	31	31	82	0	117	56	56	116
180	38	25	22	38	39	25	22	38	0	66	42	33	52
170	36	19	13	20	36	19	13	20	0	78	27	17	21
160	36	24	11	15	39	24	11	15	0	69	35	13	15
150	27	20	8	8	28	20	8	8	1	52	26	9	8
140	30	21	7	7	30	21	7	7	1	70	34	8	7
130	30	18	6	5	30	18	6	5	1	65	34	6	5
120	14	9	3	1	16	9	3	1	1	37	11	3	1
110	14	7	1	0	17	7	1	0	0	29	11	1	0
100	22	9	1	0	24	9	1	0	0	37	13	1	0
90	21	13	1	0	23	13	1	0	0	52	20	1	0
80	18	12	1	0	20	12	1	0	0	35	16	1	0
70	27	11	1	0	31	13	1	0	0	41	18	1	0
60	22	7	1	0	24	7	1	0	0	32	9	1	0
50	18	9	1	0	18	9	1	0	0	20	10	1	0
40	13	7	0	0	13	7	0	0	0	14	7	0	0
30	2	1	0	0	7	2	0	0	0	11	2	0	0

$n^s(t)$ 仍然存在一个不小的数值, 表明瞬态遗传与连续遗传反映的是不同中心原子组态结构的演化特征.

以 fcc 单晶团簇为例, 图 6 进一步示出了它们芯部原子的演化路径与结构形态变化. 从图 6 可见, 虽然在 90—110 ps 区间一直存在不少瞬态可遗传原子, 但能连续遗传到 200 ps 的原子却只有 1 个孤立 fcc 原子, 即 1785, 此时 $l_{IS}^c(t)$ 始终为 0, 且团簇时大时小, 说明这个阶段 fcc 单晶团簇为不稳定晶胚. 在 $t = 120$ ps 时, fcc 单晶团簇中出现了 3 个可连续遗传的 fcc 原子, 即 8339, 1785 和 6873, 并且 8339 和 1785 间存在 IS 联结, 即 $l_{IS}^c(120 \text{ ps}) \geq 1$, 表明此时可连续遗传的 fcc 原子成为了一个建造

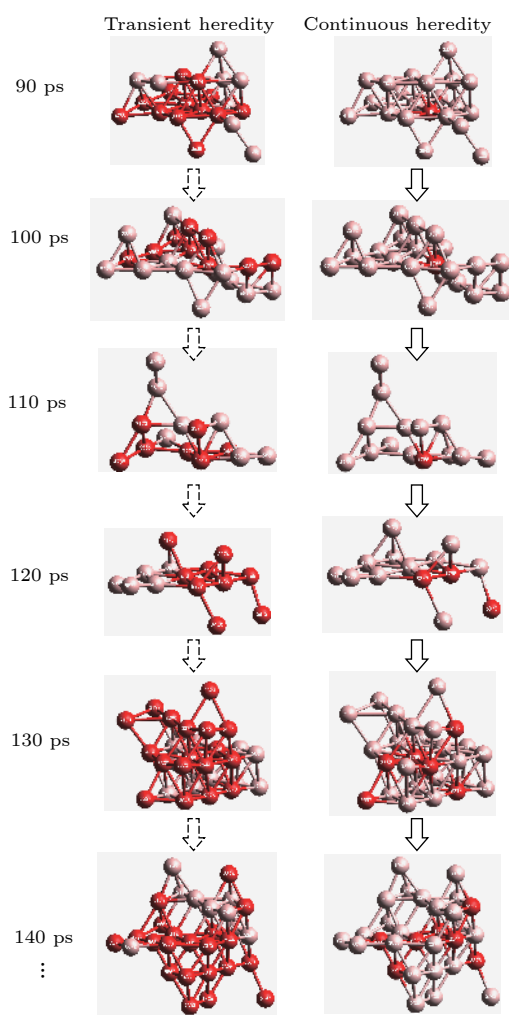


图 6 fcc 单晶团簇芯部原子的遗传与演化示意图. 左边为瞬态遗传, 右边为连续遗传, 深红色与浅红色球分别表示在两种遗传模式中可遗传和不具有遗传性的原子

Fig. 6. Schematic diagram of heredity and evolution of core atoms in the traced single-crystal cluster. Dark and light red balls represent heritable atoms and other atoms without heredity in transient and continuous heredities, respectively.

fcc 单晶团簇的中程序碎片. 当 $t \geq 120$ ps 时, 这个中程序碎片一直存在, 且团簇尺寸持续增大, 因此, $t = 120$ ps 可认为是连续遗传的起点 t_{onset} , 此时的 fcc 单晶团簇即为临界晶核.

为清晰起见, 图 7 进一步给出了 fcc 单晶临界晶核的团簇结构与几何构型. 作为比较, 图 7 同时给出了 fcc 多晶与混晶临界晶核的芯部与团簇结构形态. 从图 7 可见, fcc 单晶晶核临界最小, 芯部仅有 $n = 14$ 原子, 加上 64 个壳层原子, 总共不过 $N = 78$ 原子. 芯部原子呈近平面分布, 团簇结构呈近半球型, 尺寸约为 $1.6 \text{ nm} \times 1.0 \text{ nm} \times 1.1 \text{ nm}$, 并且壳层 (即表面) 还存在少量 hcp 和 bcc 原子. 与 fcc 单晶临界晶核比较, fcc 多晶临界晶核稍大 ($n = 16$, $N = 95$, 尺寸约为 $1.7 \text{ nm} \times 1.0 \text{ nm} \times 1.6 \text{ nm}$), 团簇结构呈近块体型, 但 fcc 混晶临界晶核则大得多 ($n = 37$, $N = 201$, 尺寸约为 $2.3 \text{ nm} \times 1.9 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$), 团簇结构呈山字型, 并且其壳层全部为非晶体类原子. 明显地, fcc 单晶、多晶与混晶的形核发生在体系能量突降之后与扩展晶体团簇尺寸陡增之前 (参见图 1 与图 5), 并且, 不同类型的晶核结构不论临界尺寸还是几何构型都存在差异.

值得指出的是, 上述结果虽然仅从一个团簇逆向追踪导出, 不能认为是非晶 Ag 等温晶化 fcc 形核时其临界晶核的真实结果. 但在今后对百万级大体系^[35] 的模拟研究中, 采用本文提出的团簇表征与跟踪方法, 通过对不同晶化阶段各种特征团簇的逆向追踪, 依据其统计分析结果, 应该可更加准确地给出非晶晶化形核的临界晶粒尺寸和结构形态.

4 结 论

1) 根据基本团簇种类与联结方式可将扩展晶体团簇分为三类: 以 IS 方式联结的 fcc 团簇为 fcc 单晶团簇, 以 FS 和 IS 方式联结的 fcc 团簇为 fcc 多晶团簇, 而以 IS 方式联结的 fcc, hcp 和 bcc 团簇则为混晶团簇.

2) 依据团簇结构遗传性特征可识别和表征 fcc 单晶、多晶与混晶的晶胚与晶核结构. 只有瞬态遗传性而不具有连续遗传性的为晶胚, 具有连续遗传性的称为晶核, 而与连续遗传起始点对应的扩展晶体团簇则为临界晶核.

3) 非晶 Ag 等温晶化过程中, fcc 单晶、多晶与混晶的形核发生在体系能量突降之后与扩展晶体

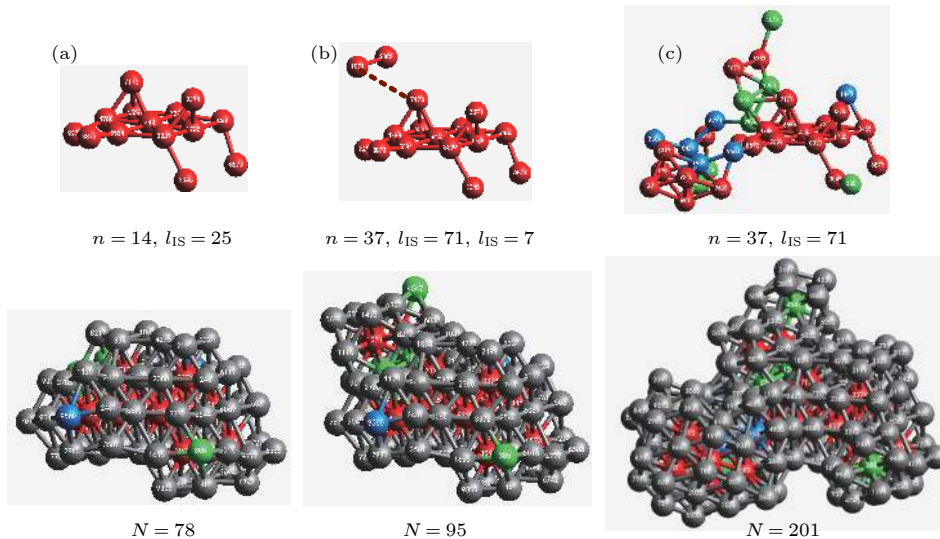


图 7 三种类型 fcc 临界晶核示意图 (a) 单晶核; (b) 多晶核; (c) 混晶核 (红色、绿色、蓝色和灰色球分别表示 fcc, hcp, bcc 和其他表面原子)

Fig. 7. Schematic diagram of critical crystalline nuclei and their core atoms. Red, green, blue and gray balls denote fcc, hcp, bcc and other shell atoms, respectively. (a) Single-crystal; (b) poly-crystal; (c) hybrid-crystal.

团簇尺寸陡增之前. 不同类型的晶核结构不论临界尺寸还是几何构型都存在差异, 其中 fcc 单晶临界尺寸最小, 多晶次之, 混晶最大; fcc 单晶与多晶壳层原子中有少量 hcp 和 bcc 原子, 而混晶壳层则全部为非晶体类原子, 并且 fcc 单晶、多晶与混晶的临界晶核都不是球型结构.

参考文献

- [1] Jiang Y H, Zou J T, Xiao P, Liang S H, Liu F, Gu B 2018 *J. Non-Cryst. Solids* **481** 608
- [2] Celik A F, Kazanc S 2013 *Physica B* **63**
- [3] Hoang V V, Long N T, Son D N 2014 *Comp. Mater. Sci.* **95** 491
- [4] Zhou K, Wang H P, Chang J, Wei B 2015 *Chem. Phys. Lett.* **639** 105
- [5] Gasser U, Weeks E R, Schofield A, Pusey P N, Weitz D A 2001 *Science* **292** 258
- [6] Lee B S, Burr G W, Shelby R M, Raoux S, Rettner C T, Bogle S N, Darmawikarta K, Bishop S G, Abelson J R 2009 *Science* **326** 980
- [7] Lechner W, Dellago C 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 114707
- [8] Brostow W, Chybicki M, Laskowski R, Rybicki J 1998 *Phys. Rev. B* **57** 13448
- [9] Wen D D, Peng P, Jiang Y Q, Tian Z A, Liu R S 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 196101 (in Chinese) [文大东, 彭平, 蒋元祺, 田泽安, 刘让苏 2013 物理学报 **62** 196101]
- [10] Kelton K F 1991 *Solid. State. Phys.* **45** 75
- [11] Liu J, Zhao J Z, Hu Z Q 2007 *Mat. Sci. Eng. A* **452** 103
- [12] Honeycutt J D, Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950
- [13] Wu Z W, Li M Z, Wang W H, Song W J, Liu K X 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 620
- [14] Li R, Wu Y, Xiao J 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 046102
- [15] Zhou L L, Liu R S, Tian Z A, Liu H R, Hou Z Y, Peng P 2016 *Sci. Rep.* **6** 31653
- [16] Yu D Q, Chen M, Yang H, Lü Y J 2009 *Phil. Mag. Lett.* **89** 44
- [17] Zhang S L, Wang L M, Zhang X Y, Qi L, Zhang S H, Ma M Z, Liu R P 2015 *Sci. Rep.* **5** 8590
- [18] Bai Y W, Bian X F, Qin J Y, Hu L N, Yang J F, Zhang K, Zhao X L, Zhang S, Huang Y Y, Yang C C 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 063106
- [19] Kalikmanov V I 2013 *Nucleation Theory* (Vol. 860) (Dordrecht: Springer) pp17-41
- [20] Plimpton S 1995 *Fast Parallel Algorithms for Short-range Molecular Dynamics* (Academic Press Professional, Inc.) pp1-19
- [21] Yang Z Y, Lu Z X, Zhao Y P 2009 *Comp. Mater. Sci.* **46** 142
- [22] Lei Y W, Sun X R, Zhou R L, Bo Z 2018 *Comp. Mater. Sci.* **150** 1
- [23] Foiles S M, Baskes M I, Daw M S 1986 *Phys. Rev. B* **33** 7983
- [24] Martyna G J, Tobias D J, Klein M L 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 4177
- [25] Verlet L 1967 *Health Phys.* **22** 79
- [26] Deng Y H, Wen D D, Peng C, Wei Y D, Zhao R, Peng P 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 066401 (in Chinese) [邓永和, 文大东, 彭超, 韦彦丁, 赵瑞, 彭平 2016 物理学报 **65** 066401]
- [27] Zhou L L, Yang R Y, Tian Z A, Mo Y F, Liu R S 2017 *J. Alloy. Compd.* **690** 633
- [28] Sun B, Sun Z W, Ouyang W Z, Xu S H 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 134904
- [29] Zhang H T, Mo Y F, Liu R S, Tian Z, Liu H R, Hou Z Y, Zhou L L, Liang Y C, Peng P 2018 *Mater. Res. Express* **5** 036507
- [30] Hou Z Y, Liu L X, Liu R S, Tian Z A, Wang J G 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 629
- [31] Lad K N, Jakse N, Pasturel A 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 3313
- [32] Wen D D, Peng P, Jiang Y Q, Liu R S 2013 *J. Non-Cryst. Solids* **378** 61
- [33] Hou Z Y, Liu L X, Liu R S, Tian Z A, Wang J G 2010 *Chem. Phys. Lett.* **491** 172

[34] Wen D D, Peng P, Jiang Y Q, Tian Z A, Liu R S, Dong K J 2014 *J. Non-Cryst. Solids* **388** 75

[35] Streitz F H, Glosli J N, Patel M V 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 225701

Identification and tracking of different types of crystalline nucleiduring isothermal crystallization of amorphous Ag^{*}

Li Yuan Peng Ping[†]

(School of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

(Received 13 December 2018; revised manuscript received 14 February 2019)

Abstract

The isothermal crystallization of amorphous Ag is investigated by a molecular dynamics (MD) simulation, and the heredity and evolution of different types of crystalline clusters are tracked and analyzed by a reverse tracking method of atom trajectories with the help of cluster-type index method (CTIM) based on Honeycutt-Anderson (H-A) bond-type index. According to the difference in the type of crystalline cluster and the linkage mode, i.e., vertex-sharing (VS), edge-sharing (ES), face-sharing (FS) and intercross-sharing (IS), a cluster analysis method which can efficiently characterize fcc single-crystal, fcc poly-crystal and fcc hybrid-crystal, is proposed. That is, the IS-linkage of fcc basic clusters, i.e., a fcc medium range order, is defined as a fcc single-crystal cluster. The extended cluster of fcc basic clusters linked by IS and FS modes is named fcc poly-crystal clusters. In the case of IS-linkages, if the majority of core atoms are fcc atoms, the extended cluster composed of fcc, hcp and bcc basic clusters will be regarded as a fcc hybrid-crystal cluster. Moreover, a structural analysis method of critical nuclei distinguishing embryosis also developed in terms of the hereditary characteristics of various crystalline clusters. In this scheme, the extended cluster which has only transient heredity and no continuous heredity is defined as an embryo, while it will be named nuclei if part of core atoms in extended clusters can keep cluster type of atoms unchanged and be continuously passed down in the early stage of crystallization. Thus, corresponding to the onset time/temperature of continuous heredity, the critical nuclei of fcc single-crystals, fcc poly-crystals and fcc hybrid-crystals can be identified and characterized. It is found that the nuclei of fcc crystals emerge after the steep drop of total energy of system and before the abrupt increase of sizes of tracked clusters. And regardless of critical sizes or geometric configurations, an evident difference exists among fcc single-crystal, hybrid-crystal clusters and fcc poly-crystal clusters, of which the fcc single-crystal nucleus is the smallest ($\sim 1.6 \text{ nm} \times 1.0 \text{ nm} \times 1.1 \text{ nm}$), followed by poly-crystal nucleus ($\sim 1.7 \text{ nm} \times 1.0 \text{ nm} \times 1.6 \text{ nm}$) and hybrid-crystal nucleus ($\sim 2.3 \text{ nm} \times 2.0 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$) in sequence. There are a few hcp and bcc atoms at surfaces, i.e. shells, of single-crystal and poly-crystal nucleus, but neither hcp nor bcc atom can be detected at the shell of fcc hybrid-crystal nucleus. And the configuration of fcc single-crystal, poly-crystal and hybrid-crystal critical nuclei are all non-spherical.

Keywords: nucleation, molecular dynamics simulation, cluster, critical nucleus

PACS: 64.60.qe, 64.70.dg, 71.15.Pd, 78.67.Bf

DOI: 10.7498/aps.68.20182188

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51871096).

† Corresponding author. E-mail: ppeng@hnu.edu.cn