

远程作用对晶体生长的影响 ——Monte-Carlo 模拟

郑兆勃 胡兹莆

(中国科学技术大学物理系)

1980年1月29日收到

提 要

本文推导了在考虑了分子与分子、离子与离子之间远程相互作用时,不同情况下的动力学常数普遍表达式;并用计算机模拟方法模拟了不同情况下的界面形貌和生长速度。结果表明,即使对以范德瓦耳斯力相互作用的分子晶体,长程相互作用也是不能忽略的;对于AB型离子晶体,则必须考虑长程相互作用。为了解决对长程相互作用的计算困难,我们采用了中性组合法。

一、引 言

人们在对晶体生长理论的研究中,曾提出了许多模型,如 Jackson 模型, Temkin 模型等等^[1]。近年来,人们在这些模型的基础上,用计算机模拟法(即 Monte-Carlo 法)对晶体界面形貌和生长动力学的理论进行了许多研究工作,取得了许多有益的成果^[2-6]。但是在这些讨论中,无论是对以范德瓦耳斯力相互作用的分子晶体,还是对以库仑力相互作用的离子晶体,都只考虑了分子或离子间的第一近邻相互作用。

大家知道,对于简立方晶格结构的分子晶体,每个分子有6个第一近邻、12个第二近邻。由于分子晶体的键结合能与距离的6次方成反比,所以第二近邻与该分子的键结合能为第一近邻的1/8。在这种情况下,随分子间距离的加大,键能下降很快。但是,当12个第二近邻都存在时,其总影响相当于1.5个第一近邻的作用,这是一个不可忽略的数值。

对 NaCl 型极性晶体,由于离子之间主要是以库仑力相互作用,库仑能仅随距离成反比下降,因此是长程相互作用。在这种情况下,如果仅考虑第一近邻相互作用,不能不说是一个严重的缺陷。

要考虑长程相互作用,必须解决下面两个问题:1) 建立一个便于计算,基本符合实际的流体相的模型。(在流体相为气相时,由于 $\phi_{ii} \approx 0$, $\phi_{ij} \approx 0$, 问题比较简单。但对于熔体情况,必须要考虑熔体结构模型。)2) 如果我们要将所有的远程作用都计算进去,无疑是不可能的,因此必须建立一个误差尽可能小,而运算次数又不至于太多的近似方法。本文对极性键晶体与分子晶体都推导了流体相为气相的动力学常数表达式;提出了不同情况下的熔体结构模型,从而推导了动力学常数的一般表达式;用中性组合法解决了 NaCl 型晶体难于计算远程作用的困难,并分别对上述情况进行了计算机模拟。

二、物理模型

设所讨论的晶相粒子按简单立方点阵排列, 考虑一个具有 N 个粒子的(001)面, 采用周期性边界条件^[2,4]; 面上的粒子, 不是属于晶相, 就是属于流体相, 不存在中间相; 固相粒子只能落在固相粒子上面, 不能悬空。

设我们考虑到第 M 近邻相互作用 ($M = 1, 2, 3, \dots$)。

$$C_{p_1 p_2 \dots p_m} = N_{p_1 p_2 \dots p_m} / N,$$

$$C'_{p_1 p_2 \dots p_m} = N'_{p_1 p_2 \dots p_m} / N.$$

这里 $N_{p_1 p_2 \dots p_m}$ 为晶相界面上某种粒子的个数, 这种粒子的晶相第一近邻有 p_1 个, 晶相第二近邻为 p_2 个... 晶相第 m 近邻有 p_m 个. 对简单立方晶格: p_1 取值为 1 至 5; p_2 取值为 0 至 12; p_3 取值为 0 至 8... $C_{p_1 p_2 \dots p_m}$ 为这种粒子在界面上占的百分比. $N'_{p_1 p_2 \dots p_m}$ 为液相界面上、具有晶相近邻数分别为 $p_1, p_2, \dots, p_m$ 的位置的个数; $C'_{p_1 p_2 \dots p_m}$ 为这种位置在界面占的百分比。

设 $K_{p_1 p_2 \dots p_m}$ 为单位时间、具有晶相近邻数为 $p_1, p_2, \dots, p_m$ 的粒子进入流体相的几率. $K^+_{p_1 p_2 \dots p_m}$ 为单位时间流体进入具有近邻数为 $p_1, p_2, \dots, p_m$ 的空位成为晶相粒子的几率。

在晶体生长时有

$$R = d \Sigma (K^+_{p_1 p_2 \dots p_m} C^+_{p_1 p_2 \dots p_m} - K_{p_1 p_2 \dots p_m} C_{p_1 p_2 \dots p_m}).$$

这里 R 为生长速度, d 为晶面间距. 显然在界面平衡时, $R = 0$,

$$N_{p_1 p_2 \dots p_m} K_{p_1 p_2 \dots p_m} = N'_{p_1 p_2 \dots p_m} K^+_{p_1 p_2 \dots p_m},$$

即

$$K_{p_1 p_2 \dots p_m} / K^+_{p_1 p_2 \dots p_m} = N'_{p_1 p_2 \dots p_m} / N_{p_1 p_2 \dots p_m}.$$

我们用文献[4]中的方法, 从微观可逆性原理可得

$$K_{p_1 p_2 \dots p_m} / K^+_{p_1 p_2 \dots p_m} = \exp[(E_B - E_A) / kT]. \quad (1)$$

这里 E_B 为在晶相近邻数分别为 $p_1, p_2, \dots, p_m$ 的位置的晶相粒子与周围粒子的相互作用位能, E_A 为在半晶位置的晶相粒子所具有的位能. $E_B - E_A$ 为一个晶相粒子从半晶位子迁入晶相近邻数为 $p_1, p_2, \dots, p_m$ 的位置引起的能量变化. 如图所示. k 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度。



图1 构形A与构形B

下面分别对不同情况求(1)式的具体表达式。

三、动力学常数表达式的推导

1. 流体相为气相

用 $-\phi_{ff}$, $-\phi_{sf}$, $-\phi_{ss}$ 分别表示流体粒子与流体粒子对、固体粒子与流体粒子对、

固体粒子与固体粒子对的相互作用位能。当流体相为气相时, $\phi_{ff} \approx 0$, $\phi_{if} \approx 0$, 因此只需考虑界面上粒子与晶格中粒子的远程相互作用, 问题大大简化。

$$\begin{aligned} E_B - E_A &= \left[\sum_{i=1}^M - (p_i \phi_{iss}) \right] - \left[\sum_{i=1}^M \left(-\frac{1}{2} p_{imax} \phi_{iss} \right) \right] \\ &= \sum_{i=1}^M \left(\frac{1}{2} p_{imax} - p_i \right) \phi_{iss}. \end{aligned}$$

这里 $-\phi_{iss}$ 表示该晶相粒子与其第 i 晶相近邻的相互作用位能, p_i 为第 i 晶相近邻的个数, p_{imax} 为最多能拥有的第 i 近邻的个数, 例如对简单立方晶格, $p_{1max}=6$, $p_{2max}=12 \dots$. 因此

$$K_{p_1 p_2 \dots p_m} / K_{p_1 p_2 \dots p_m}^+ = \exp \left[\sum_{i=1}^M \left(\frac{1}{2} p_{imax} - p_i \right) \phi_{iss} / kT \right].$$

因为在气相生长时, 流体粒子落入界面成为晶相粒子的几率与落入的位置无关^[4], 所以

$$K_{p_1 p_2 \dots p_m}^+ = K^+.$$

又因为在两相平衡时, 在半晶位置上, 晶相粒子消融的几率和生长的几率相等。即

$$\text{当 } p_i = \frac{1}{2} p_{imax}, K_{p_1 p_2 \dots p_m} = K_{p_1 p_2 \dots p_m}^+ = K^+.$$

我们用 $K_{\frac{1}{2} p_{imax}}$ 表示半晶位置生长或消融的几率, 得

$$K_{p_1 p_2 \dots p_m} = K_{\frac{1}{2} p_{imax}} \exp \left[\sum_{i=1}^M \left(\frac{1}{2} p_{imax} - p_i \right) \phi_{iss} / kT \right].$$

设

$$K_0 = K_{\frac{1}{2} p_{imax}} \exp \left(\sum_{i=1}^M \frac{1}{2} p_{imax} \phi_{iss} / kT \right),$$

则

$$K_{p_1 p_2 \dots p_m} = K_0 \exp \left[- \sum_{i=1}^M \left(p_i q_i \frac{\gamma}{2} \right) \right]. \quad (2)$$

这里

$$\gamma = 2 \frac{\phi_{iss}}{kT}, \quad q_i = \frac{\phi_{iss}}{\phi_{1ss}}.$$

对于以范氏力相互作用的分子晶体, 相互作用能与距离的 6 次方成反比, 对简单立方晶格 $r_2 = \sqrt{2} r_1$, 所以

$$q_2 = \frac{\phi_{2ss}}{\phi_{1ss}} = \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^6 = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^6 = \frac{1}{8}.$$

在仅考虑一、二近邻相互作用时, (2) 式为

$$K_{p_1 p_2} = K_0 \exp \left[- \left(p_1 + \frac{p_2}{8} \right) \frac{\gamma}{2} \right]. \quad (2')$$

对于以库仑力相互作用的离子晶体,

$$q_2 = \frac{-1}{\sqrt{2}}, \quad q_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \dots$$

2. 流体相为熔态

当流体相为熔态时,要考虑长程相互作用,这就不仅要考虑界面上粒子与晶体中远程粒子的相互作用,还必须考虑界面上的粒子与远程的流体相粒子的相互作用。我们首先必须解决熔体结构模型问题。文献[8]指出,用X光对许多熔体进行结构分析,发现熔体结构在熔点附近,有一定程度的短程有序,并且与晶体结构有许多相似之处。在简单立方晶格的晶体结构中,每一粒子有一定数目的第一近邻,一定数目的第二近邻…。如 $p_1 = 6$, $p_2 = 12$, $p_3 = 8$ 。在熔体中也具有一定的短程有序,例如第一近邻个数为 5, 第二近邻个数为 11 等等。当然这是一个由径向分布函数所得出的平均值,但我们确实可以用一个晶体结构的配位数、乘上一个修正因子来描述熔态近邻的配位数。当然熔体中近邻间的间距也有所变化,但在许多情况下变化不大,我们忽略这一变化。设晶格结构的第 i 近邻的个数为 p_{imax} , 则熔态结构的第 i 近邻的个数为 $p_{imax}g_i$ 。 g_i 为小于 1 的修正因子。当 $g_i = 1$ 时为准晶格结构。如熔体的第一近邻有 5 个,则 $g_1 = 5/6$; 第二近邻有 11 个, $g_2 = 11/12$ 。

现考虑界面上一粒子,有 p_i 个晶相第 i 近邻,则有 $(p_{imax} - p_i)g_i$ 个液相第 i 近邻。在半晶位置上的晶相粒子,它与周围粒子的总键能为

$$\sum_{i=1}^M - \left(\frac{1}{2} p_{imax} \phi_{iss} + \frac{1}{2} p_{imax} \phi_{isf} g_i \right).$$

在半晶位置上的流体相粒子,它与周围粒子的总键能为

$$\sum_{i=1}^M - \left(\frac{1}{2} p_{imax} \phi_{isf} + \frac{1}{2} p_{imax} \phi_{iff} g_i \right).$$

所以当半晶位置上一晶相粒子变为流体相粒子时,总能量变化为

$$\sum_{i=1}^M \left[\frac{1}{2} p_{imax} \phi_{iss} - \frac{1}{2} p_{imax} \phi_{iff} g_i - (1 - g_i) \frac{1}{2} p_{imax} \phi_{isf} \right].$$

同理可推出一个在晶相近邻数分别为 $p_1, p_2, \dots, p_m$ 的位置上的熔相粒子,变为晶相粒子时,其能量变化为

$$\sum_{i=1}^M \{ -p_i \phi_{iss} + (p_{imax} - p_i) \phi_{iff} g_i - [p_{imax} g_i - p_i(1 + g_i)] \phi_{isf} \}.$$

所以

$$\begin{aligned} E_B - E_A &= \sum_{i=1}^M \left[\left(\frac{1}{2} p_{imax} - p_i \right) \phi_{iss} + \left(\frac{1}{2} p_{imax} - p_i \right) \phi_{iff} g_i \right. \\ &\quad \left. - (1 + g_i) \left(\frac{1}{2} p_{imax} - p_i \right) \phi_{isf} \right] \\ &= \sum_{i=1}^M \left\{ \left(\frac{1}{2} p_{imax} - p_i \right) [\phi_{iss} + \phi_{iff} g_i - (1 + g_i) \phi_{isf}] \right\}. \end{aligned} \quad (3)$$

从这个通式,可以讨论以下几种特殊情况:

1) 当 $g_i = 1$ 时,为准晶格模型。(3)式化为

$$E_B - E_A = \sum_{i=1}^M \left(\frac{1}{2} p_{i\max} - p_i \right) (\phi_{iss} + \phi_{iff} - 2\phi_{ist}). \quad (3.1)$$

设

$$\frac{\phi_{iss}}{\phi_{iss}} \doteq \frac{\phi_{iff}}{\phi_{iff}} \doteq \frac{\phi_{ist}}{\phi_{ist}} = q_i,$$

可得动力学常数表达式

$$K_{p_1 p_2 \dots p_m} = K_0 \exp \left(\sum_{i=1}^M -p_i q_i \frac{\gamma}{2} \right). \quad (4.1)$$

2) 当 $g_i < 1$, 但可以假定各种近邻的 g_i 相同, 即 $g_i = g$ ($i = 1, 2, 3, \dots, M$), 则

$$E_B - E_A = \sum_{i=1}^M \left\{ \left(\frac{1}{2} p_{i\max} - p_i \right) [\phi_{iss} + g\phi_{iff} - (1+g)\phi_{ist}] \right\}. \quad (3.2)$$

设 $\gamma' = 2[\phi_{iss} + \phi_{iff}g - (1+g)\phi_{ist}]/kT$,

$$\frac{\phi_{iss}}{\phi_{iss}} \doteq \frac{\phi_{iff}}{\phi_{iff}} \doteq \frac{\phi_{ist}}{\phi_{ist}} = q_i,$$

则可得

$$K_{p_1 p_2 \dots p_m} = K_0 \exp \left(\sum_{i=1}^M -p_i q_i \frac{\gamma'}{2} \right). \quad (4.2)$$

3) 当晶体和熔体完全浸润时有 $\phi_{sti} = \phi_{iff}$ ^[1], (3)式化为

$$E_B - E_A = \sum_{i=1}^M \left(\frac{1}{2} p_{i\max} - p_i \right) (\phi_{iss} - \phi_{iff}). \quad (3.3)$$

我们注意到此式与 g_i 无关. 设

$$\gamma'' = 2(\phi_{iss} - \phi_{iff})/kT,$$

同样可得

$$K_{p_1 p_2 \dots p_m} = K_0 \exp \left(\sum_{i=1}^M -p_i q_i \frac{\gamma''}{2} \right). \quad (4.3)$$

从以上讨论可知, 只要满足上述三个条件之一, 就可以得出动力学常数表达式 (4.1), (4.2), (4.3), 他们的差别仅在于 γ 值的含义不同. 对分子晶体从熔态中生长, 仅考虑第一、第二近邻, 这公式可化为

$$K_{p_1 p_2} = K_0 \exp \left[\left(-p_1 - \frac{1}{8} p_2 \right) \frac{\gamma'}{2} \right]. \quad (4.4)$$

只要从 X 光分析中找到 g , 就可由 (4.4) 式计算.

对于离子晶体, 级数 $\sum p_i q_i \frac{\gamma}{2}$ 有正项有负项, 收敛极慢. 若只考虑几个近邻, 必然误差很大, 若 M 值取得很大, 将大大延长计算时间, 使计算机无法模拟. 为解决这个问题, 我们采用了计算马德隆常数中使用的中性组合法^[7].

我们在计算中取一立体的中性区. 图 2 给出了 NaCl 型晶体的最小三维中性区. 在这立体中性区中, 面中心的离子只有 1/2 在此立方体内, 这样的离子有 6 个. 棱边上的离子只有 1/4 在此立方体内, 这样的离子有 12 个. 在角上的离子只有 1/8 在立方体内, 这样的离子有 8 个. 在这中性区中总电荷为

$$e + 6 \times \frac{(-1)e}{2} + 12 \times \frac{e}{4} + 8 \times \frac{(-1)e}{8} = 0.$$

在这样的中性区中,既包括晶相粒子,也有熔相粒子.当用中性组合法考虑中心离子与周围离子的键结合能时,取第一中性区与取第二中性区的差值很小,随中性区的扩大,级数收敛很快.这样,我们在前述推导中,考虑界面附近每个粒子与中心离子的键能时,只需考虑某中性区中粒子的作用,即可得出一定精度的结果.

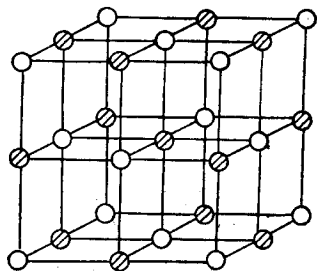


图2 NaCl 型晶体的最小三维中性区

对于离子键晶体,

$$q_2 = -1/\sqrt{2}, q_3 = 1/\sqrt{3},$$

采用最小的三维中性区后,(4.1),(4.2),(4.3)式化为

$$K_{p_1 p_2 \dots p_m} = K_0 \exp \left[\left(-\frac{p_1}{2} + \frac{p_2}{4\sqrt{2}} - \frac{p_3}{8\sqrt{3}} \right) \frac{\gamma}{2} \right]. \quad (4.5)$$

四、生长速度表达式

在晶体生长时,流体相与晶相的化学势不等,即 $\Delta\mu \neq 0$. 由生长理论知道^[4]:

$$K_{p_1 p_2 \dots p_m} / K^+ = \exp [(G'_{p_1 p_2 \dots p_m} - G') / N_0 k T]. \quad (5.1)$$

这里 $G'_{p_1 p_2 \dots p_m}$ 表示近邻数分别为 $p_1, p_2, \dots, p_m$ 的晶相粒子的克分子自由能. G' 为液相粒子的平均克分子自由能. 因为我们讨论的流体相为气相或熔相, K^+ 与落入界面的位置无关.

因为 $G' = G'_{eq} + N_0 \Delta\mu$. 这里 G'_{eq} 为两相平衡时的液相平均克分子自由能,它与平衡时半晶位置的晶相粒子的克分子自由能相等. 所以

$$\begin{aligned} (G'_{p_1 p_2 \dots p_m} - G') / N_0 k T &= (G'_{p_1 p_2 \dots p_m} - G'_{\frac{1}{2} p_{i \max}} - N_0 \Delta\mu) / N_0 k T \\ &= \sum_{i=1}^M \left(\frac{1}{2} p_{i \max} - p_i \right) q_i \frac{\gamma}{2} - \frac{\Delta\mu}{k T}, \end{aligned}$$

$$K_{p_1 p_2 \dots p_m} / K^+ = \exp \left[\sum_{i=1}^M \left(\frac{1}{2} p_{i \max} - p_i \right) q_i \frac{\gamma}{2} - \frac{\Delta\mu}{k T} \right],$$

得

$$K^+ = K_{\frac{1}{2} p_{\max}} \exp(\Delta\mu / k T), \quad (5.2)$$

$$K_{p_1 p_2 \dots p_m} = K_0 \exp \left(\sum_{i=1}^M p_i q_i \frac{\gamma}{2} \right). \quad (5.3)$$

(5.2), (5.3) 式为晶体生长时的动力学常数表达式.

五、模拟结果和讨论

我们用上面推导的动力学常数表达式,在计算机上分别对分子晶体和离子晶体的界

表 1 仅考虑第一近邻时 $\gamma = 3.5$ 的平衡形貌

5	5	5	6	5	5	5	5	5	5	5	5	6	5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5	5	4	4	5	5	5	5	7	5	5	5	5	5
4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
5	5	3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
5	5	5	4	4	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	6	5	5	5	5	5	5	5	5	6	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	6	5
4	4	4	5	5	5	5	5	5	5	6	5	5	5	5	5	5	5	4
5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5	4
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	6	5	5	5
6	5	5	5	5	5	5	6	5	5	6	5	5	7	6	7	5	5	5
5	5	5	5	5	5	6	6	6	6	6	6	6	6	6	7	6	5	6
5	5	5	5	5	4	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	5	6
5	6	5	5	5	4	4	6	6	6	6	6	6	7	6	5	6	5	5
6	6	6	5	5	4	4	5	6	6	6	5	5	5	4	6	6	5	5
5	6	6	5	5	5	6	6	6	6	5	5	5	4	4	5	5	6	5
5	5	6	5	5	6	5	5	5	5	5	5	5	6	6	6	6	6	5
5	6	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5	7	6	5	6	5	5	5
5	5	5	5	5	5	5	6	6	5	5	5	5	5	5	5	5	6	5
4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5

面形貌和生长过程进行了模拟,得出了一些有意义的结果。

1. 分子晶体 文献[3]在仅考虑第一近邻相互作用时进行了界面形貌和生长过程的模拟,得出当 $\gamma = 3$ 时界面是极粗糙的,晶体生长速度与驱动力成线性关系;当 $\gamma = 3.5$ 时界面是半粗糙的;当 $\gamma = 4$ 时界面才是光滑的,我们也用同样的方法得出了类似的结果,见表 1。

现在考虑了第二近邻相互作用,即用(2')式对界面进行模拟。在模拟中,每“拿走”一个晶相粒子,除了要考虑它同层的 4 个第一近邻外,还要在上层、下层、同层中计算它的第二近邻,即求出 p_1 , p_2 的值。模拟的结果指出, $\gamma = 3.5$ 时界面是光滑的; $\gamma = 3$ 时界面是半粗糙的; $\gamma = 3$ 时的生长速度与驱动力的函数曲线也不是直线,见表 2,图 3。

这一结果也适用于(4.4)式,所不同的仅是 γ 值的含义。

这些结果表明,使即对以范氏力相互作用的分子晶体,其长程作用也是不能忽略的。

2. NaCl 型离子晶体 对离子晶体,我们用中性组合法、即用(4.5)式对多层界面的平衡形貌进行了模拟。在模拟中,假设正负离子的排列是完全有序的,即每一个正离子的六

表3 $\gamma = 11$ 时NaCl型离子晶体界面的平衡形貌

5	5	5	4	5	6	4	5	5	5	5	5	5	7	5	5	5	5	5
3	4	4	5	5	5	3	5	5	5	5	5	5	7	5	5	5	5	5
3	6	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	6	5	8
5	5	5	5	6	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	6	6	5
5	5	5	5	5	6	4	4	4	5	6	6	6	5	5	5	5	5	5
6	6	6	6	5	6	6	6	6	5	6	6	7	7	7	7	7	7	4
4	4	4	4	4	4	4	4	6	5	5	5	5	5	6	6	7	5	4
4	4	4	5	5	4	4	4	4	5	5	6	4	5	6	5	5	5	4
6	5	5	5	5	7	5	5	5	5	5	6	4	5	5	6	5	5	5
7	5	5	5	5	6	5	4	4	4	4	4	4	4	6	6	5	5	5
5	5	5	5	5	5	5	6	4	7	5	5	5	5	6	6	6	6	5
5	5	5	5	5	5	5	5	5	7	7	5	5	5	5	5		5	5
5	4	4	4	6	6	6	5	5	6	6	6	6	5	5	5	5	5	6
5	5	5	6	6	6	6	5	5	6	6	4	4	5	5	6	5	5	5
5	8	5	6	6	6	5	5	4	6	6	6	6	6	5	5	5	5	5
5	6	5	6	6	6	6	5	5	6	3	5	5	6	5	5	5	5	5
6	6	6	6	5	5	5	5	5	6	5	5			5		6		5
5	3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	6	5	5
6	5	5	5	5	6	6	6	5		3	5	5	5	5	5	5		5
6	5	5	4	4	4	4	6	5	7	5	6	3	3	5	6	5	5	5

为晶相粒子的总数, J^- 为从界面拿走的晶相粒子总数, R 为一无量纲的生长速度比值. 当 $\Delta\mu/kT$ 分别为 0.1, 0.2, ..., 0.5 时, 可以得到不同的生长速度 R .

我们在计算机上分别模拟了 $\gamma = 7, 9, 11$ 和 13 的 NaCl 型离子晶体界面形貌见表 3. 得到的固液界面是十分粗糙的, 生长速度很快, 这和实验中从熔态生长卤化物单晶界面极粗糙, 生长速度很快的事实一致.

讨论

1) 对分子晶体, 当 γ 值相同时, 在考虑了第二近邻的作用之后, 界面变得更平坦, 生长速度也更加缓慢. 这是由于计及第二近邻之后, 键结合能增大了引起的. 由于分子晶体中键能随距离增大下降很快, 一般只需考虑第一、第二近邻即可.

2) 对 NaCl 型极性晶体, 由于必须考虑长程作用, 使问题复杂化, 我们的中性组合法却可能是一个既考虑了熔体结构, 又不使计算机运算次数过多的方法.

上述推导中得出的(4.5)式, 是基于 NaCl 型熔体的准晶格结构模型. 应该指出, 这一模型把熔体描述得过于有序了, 并且忽略了生长过程中可能产生的无序情况. 这是这一

模型与方法的不足之处。但是,另一方面我们看到,X射线衍射方法对 NaCl 型熔体结构的分析指出,在熔体中每个离子为异号离子所包围,因此静电的屏蔽作用是很强的,从电的分布均匀性看,熔体与晶体是类似的。从径向分布函数可以得出 g_1 为 4 至 5;而与近邻的间距增加不大,同时熔体的温度越低,这一短程有序情况就越与晶体相似。我们讨论的固液平衡界面,其熔体温度就在熔点;晶体生长,其温度还低于熔点,因此这些情况的熔体短程有序与晶体十分相似。另外,我们在中性组合法中,只取了前三个近邻,这样对界面一个粒子,只要求其周围一二层熔体离子是准晶格结构,更远的离子只要求是正负电荷均匀分布,有强烈屏蔽作用就行。这时中性组合法就可能得出较好的结果。

我们认为对 NaCl 型离子晶体必须考虑长程相互作用,而我们的方法仅是解决这个问题的一步。

参 考 文 献

- [1] P. Hartman, *Crystal Growth an Introduction*, 263, (North-Holland, Amsterdam, 1973).
- [2] F. F. Abraham and G. M. White, *J. Appl. Phys.*, **41**(1970), 1841.
- [3] G. H. Gilmer and P. Bennema, *J. Crystal Growth*, **13/14**(1972), 148.
- [4] G. H. Gilmer and P. Bennema, *J. Appl. Phys.*, **43**(1972), 1347.
- [5] G. H. Gilmer, *J. Crystal Growth*, **42**(1977), 3.
- [6] T. A. Cherepanova, *J. Crystal Growth*, **44**(1978), 537.
- [7] 苟清泉, 固体物理学简明教程, (1978).
- [8] A. R. Ubbelohde, *Melting and Crystal Structure*, 135, (Oxford, 1965).

THE EFFECT OF LONG RANGE INTERACTION ON CRYSTAL GROWTH — MONTE-CARLO SIMULATION

ZHENG ZHAO-BO HU ZHI-PU

(Dept. of Physics, University of Science and Technology of China)

ABSTRACT

In this article, the general expressions of kinetic rate constants under different conditions have been derived, with the long range interaction between molecules or between ions being considered. The interface configuration and the growth rate under different conditions have been simulated by using Monte-Carlo simulation method. The results show that, even in the case of molecular crystals in which only Van de Waals force acts, the long range interaction still cannot be ignored; as in AB type ionic crystals, the long range interaction must be taken into account. In order to surmount the difficulty of Calculating long range interaction, we adopt the neutral combination method.

淬入空位在 AuCu 有序化过程中的作用

施 天 生

(中国科学院上海冶金研究所)

1980年2月20日收到

提 要

本文通过电阻测量研究了淬火和退火温度对 AuCu 合金有序化过程的影响,结果表明:

1. AuCu 合金的有序化过程可分为两个阶段:

- 1) 局部有序或有序相成核阶段,电阻上升;
- 2) 有序相(或畴)长大阶段,电阻下降。

2. 淬火后低温退火时, AuCu 有序化主要是通过过饱和的淬入空位在金属中的移动而实现的。有序化的速度正比于淬入空位的浓度和移动率。

3. 通过有序化速度随淬火温度和退火温度的变化,测得 AuCu 中空位的形成能 E_f 和移动激活能 E_m 相应为 0.95 eV 和 0.81 eV。

4. 在等温退火时, AuCu 中淬入空位以二级反应的规律衰变,有序化所引起的电阻变化与退火时间的对数值,在退火一段时间后,变成直线关系。

一、引 言

大家知道,在面心立方金属中,原子扩散借助于空位,扩散系数 D 正比于空位浓度 C_v 和空位的移动率 M_v 。三者与温度 T 有下列关系:

$$C_v = k_1 \exp(-E_f/kT), \quad (1)$$

$$M_v = k_2 \exp(-E_m/kT), \quad (2)$$

$$D = D_0 \exp(-Q/kT). \quad (3)$$

这里, k_1 , k_2 , D_0 一般为与温度无关的常数; E_f , E_m , Q 相应为空位形成能、空位移动激活能和自扩散激活能。而且

$$E_f + E_m = Q. \quad (4)$$

(4)式的成立说明扩散是通过空位机构进行的。面心立方金属中的情况大体上正是这样^[1]。

可以设想,当试样从高温淬火时,处于热平衡状态的空位被凝结下来,在随后的退火过程中,这些过饱和和淬入空位将逐渐移至相应的尾间中衰变掉。空位移动引起原子扩散。如果试样处于热力学不平衡状态,那末原子扩散的结果必然使它趋向平衡状态。所以,过饱和空位的衰变常常伴随试样由不平衡状态向平衡状态的转变。这种转变对物理性质的影响常比过饱和空位的衰变过程更明显。

由于空位浓度随温度以指数律增加,所以淬入空位的浓度远大于退火温度下平衡空位的浓度。过饱和和淬入空位的存在将大大加速原子扩散和由扩散控制的各种转变过程。

因此,通过对淬火试样中这类转变过程的动力学研究,可以反过来研究空位的性质。

Seitz^[2] 首先用过饱和淬入空位这个概念来解释 Al 合金时效过程中异乎寻常的扩散速度。这个思想后来在 Al 合金中的聚集过程^[3], Cu 合金中的短程序形成过程^[4] 等研究中得到了证实。同时,通过对这类转变过程的研究,求得了相应合金中的空位形成能 E_f 和空位移动激活能 E_m 。

Brinkman 等^[5] 首先提出利用 Cu_3Au 有序化过程来研究过饱和淬入空位。但由于 Cu_3Au 中有序化过程的复杂性,只定性地肯定了过饱和淬入空位加速有序化的事实。Benci 等^[12] 仔细地研究了淬入空位对 Cu_3Au 有序化过程的影响,求得了 Cu_3Au 中空位的形成能和移动能,但由于过程的复杂性,留下了不少疑问。Kuczynski 等^[6] 发现 AuCu 中淬火温度愈高,有序化速度愈快,但他们完全忽视了淬入空位的作用。

本工作的目的在于通过淬火、退火温度对 AuCu 有序化速度影响的研究,阐明淬入空位在 AuCu 有序化过程中的作用。反过来,通过对 AuCu 有序化过程的研究来探讨 AuCu 合金中淬入空位的衰变规律,测定 AuCu 中空位的形成能和移动能。

二、实 验

取纯度为 99.999% 的 Au 和 Cu 按 1:1 原子配比于光谱纯石墨坩埚中真空熔炼成 AuCu 合金。经冷锻和均匀化处理后,再冷拉成 $\phi 0.5 \text{ mm}$ 的细丝。

合金的晶格常数为 $3.8770 \text{ \AA} \pm 0.0001 \text{ \AA}$, 表明成分十分接近 50-50 a/o 的 AuCu 合金。

把总长度为 200 mm 的细丝试样焊到试样架上(见图 1), 试样中部点焊上两条 $\phi 0.05 \text{ mm}$ 的 Pt 丝作电位导线。电位导线间的距离约 100 mm。

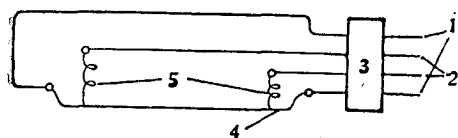


图 1 试样架子

- 1——电流导线; 2——电位导线;
3——绝缘体; 4——AuCu 试样;
5——Pt 丝

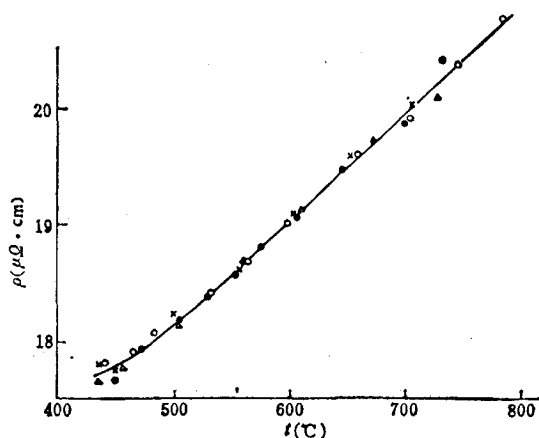


图 2 AuCu 合金电阻率随温度变化的参考曲线

试样架子夹在淬火装置上,通直流电加热,下置一半满的水槽,加热时,试样平行水面,离水面约 10 mm。通过测量试样电阻确定加热温度。为此事先测定了 AuCu 合金电阻率随温度变化的参考曲线(见图 2)。