

原子掺杂对单元材料结晶能力的影响*

彭 坤¹⁾ 明 辰¹⁾ 叶祥熙¹⁾ 张文献²⁾ 庄 军²⁾ 宁西京^{1)†}

1)(复旦大学现代物理研究所,教育部应用离子束物理重点实验室,上海 200433)

2)(复旦大学光科学与工程系,上海 200433)

(2009 年 8 月 12 日收到;2010 年 1 月 27 日收到修改稿)

2009 年我们建立了一个凝结势模型用以预测材料形成单晶体的能力,表明单元体材料(Ni, Al, Cu, Ar, Mg)的结晶能力随凝结势的增大而单调增强. 本文将凝结势模型应用于二元材料体系,并结合分子动力学模拟研究了 6% Al 原子掺杂对于 Ni 单晶材料结晶能力的影响. 模拟结果发现,Al 元素的掺杂会大大减弱 Ni 单晶的结晶能力,在此基础上提出了二元材料体系凝结势的定义,表明凝结势模型可广泛应用于预测二元体材料的结晶能力.

关键词: 单晶材料, 结晶学, 分子动力学, 凝结势模型

PACC: 6150C, 7115Q

1. 引 言

单晶材料与其相同化学组分的多晶材料相比,具有明显优越的力、热、光、电、磁特性^[1-4],制备体积更大、结构更完美的单晶材料是长期以来人们努力的目标. 事实上,不同材料形成单晶体的能力有很大差异. 例如,石英在一般条件下便可以形成线径为数十厘米的单晶体,而在各种极端条件(包括采用 2000 °C 高温和 10⁹ Pa 高压)下所能制备出的金刚石晶体也只有毫米量级线径^[1,5,6]. 因此,在新材料的设计中,不仅需要考察特定原子分子构型所对应的物理化学特性,还需要预测其形成单晶体的能力. 然而,当前已有的理论都难以对材料的结晶能力做出准确预测.

最近,我们建立了凝结势(condensing potential)模型用以预测材料的结晶能力^[7,8]. 由于凝结势的计算简单,利用一般的从头算法程序在普通个人计算机上即可实现,所以该理论模型有望成为一种简单、准确的评价材料结晶能力的理论方法. 应用该模型对于单元晶体材料 Ni, Al, Cu, Ar, Mg 结晶能力的研究表明,单元体材料的结晶能力随凝结势的增大而单调增强.

事实上,大量存在的和新设计的材料具有二元以上化学组分^[9-12],所以从理论上研究多元材料的

结晶能力具有更广泛的理论意义和应用背景. 以 Ni 基单晶高温合金为例,它是目前制造最先进燃气轮机涡轮叶片的首选材料. 通常,在 Ni 基体中掺入少量(质量比约 6%)的 Al 元素将大大提高合金的蠕变寿命^[9,13,14]. 那么,Al 元素的掺杂对纯 Ni 单晶的结晶能力会产生怎样的影响? 从已有的合金观点分析,Al 原子在 Ni 基中以固溶方式存在^[15-17],即一个 Al 原子替代一个 Ni 原子的晶格位,再考虑到 Al 原子所占比例很小,而其半径与 Ni 原子的半径差别不大(约 0.2 Å, 1 Å = 0.1 nm),因此不应对材料的结晶过程产生明显影响. 然而,实际情况远非如此.

本文首先用分子动力学方法对 Ni 单质的再结晶过程进行了大量的生长模拟,然后将 6% 的 Al 元素掺杂入 Ni 单质之中再进行相同条件下的生长模拟. 该模拟结果大大超出我们之所料,如此少量的 Al 掺杂却严重减弱了 Ni 单质的结晶能力,尤其在(111)晶面上,模拟生长出的单晶发生了大范围的晶格扭曲. 在此基础上,我们利用凝结势模型研究了凝结势与掺杂系统结晶能力的关系. 针对掺杂系统单晶材料具有两组元的特点,定义了二元单晶材料凝结势的表达式,表明该理论模型同样适用于预测掺杂体系的结晶能力,从而将凝结势理论从对单元材料结晶能力的预测拓展到对二元掺杂材料结晶能力的预测,为将该模型推广至研究多元材料的

* 国家自然科学基金(批准号:10574030)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xjning@fudan.edu.cn

结晶能力奠定了基础.

2. 结晶过程的分子动力学模拟

2.1. 模型与方法

为了考察掺杂原子对单晶材料结晶能力的影响,我们建立了一个分子动力学(MD)模型,分别模拟单质 Ni 熔体和掺杂了 6% Al 元素的混合 Ni 熔体的结晶过程. 在我们以前关于单质 Ni 结晶过程的 MD 模拟中^[7,8],生长体系的总原子数约为 2700. 为了更加准确地反映熔体的宏观生长行为,减少模拟过程的边界效应,本文采用了更大的原子体系. 考虑到宏观的晶体生长必需经历再结晶过程,我们的 MD 模型由籽晶部分和熔体部分组成. 以单质 Ni 晶体(100)面的生长为例(见图 1(b)),其中籽晶部分由 10 层原子组成,每层 200 个原子按 10×20 方式以理想的 Ni 晶格(晶格常数 3.523 \AA)排列于 fcc (100)面;整个体系由 4000 个原子组成,液态熔体部分由 2000 个原子组成. 体系在两维(2D)方向上(x, y)采用周期性边界条件. 模拟其他晶面生长的模型与图 1(b)相似,具体参数见表 1. 关于 6% Al

的掺杂体系,与 Ni 单质体系基本相同,只需在预先构造出的一个标准 $10 \times 20 \times 20$ 面心立方结构的 Ni 晶格中,以替位掺杂的方式,用 Al 原子随机替代部分 Ni 原子,并要求 Al 原子之间尽量不相邻(见图 1(c)),具体参数见表 1.

表 1 分子动力学模型的具体参数

晶面	边界	层原子排列	固态层数	熔体原子数	总原子数
(111)	2D(x, y)	10×20	10	2000	4000
(110)	2D(x, y)	20×10	10	2000	4000
(100)	2D(x, y)	10×20	10	2000	4000

生长模拟过程如下:首先保持籽晶层中的 10 层原子在完美晶格位上固定不动,而上部的 10 层原子在 2000 K (Ni 的熔点 T_m 为 1730 K)下弛豫 10 ps 以达到熔融混乱状态. 然后使体系在 900 K 下(约 $0.6 T_m$)^[7,8]弛豫直到所有的熔体完全生长为晶体(约 100 ps). 其间每隔 1 fs 从籽晶最底层选取 20 个原子根据(1)式进行速度恢复^[18],使得整个体系温度保持在 900 K 左右. 最后应用阻尼轨线方法(damped trajectory method)^[19,20],将体系冷却至低于 0.01 K,得到生长完成的晶体构型.

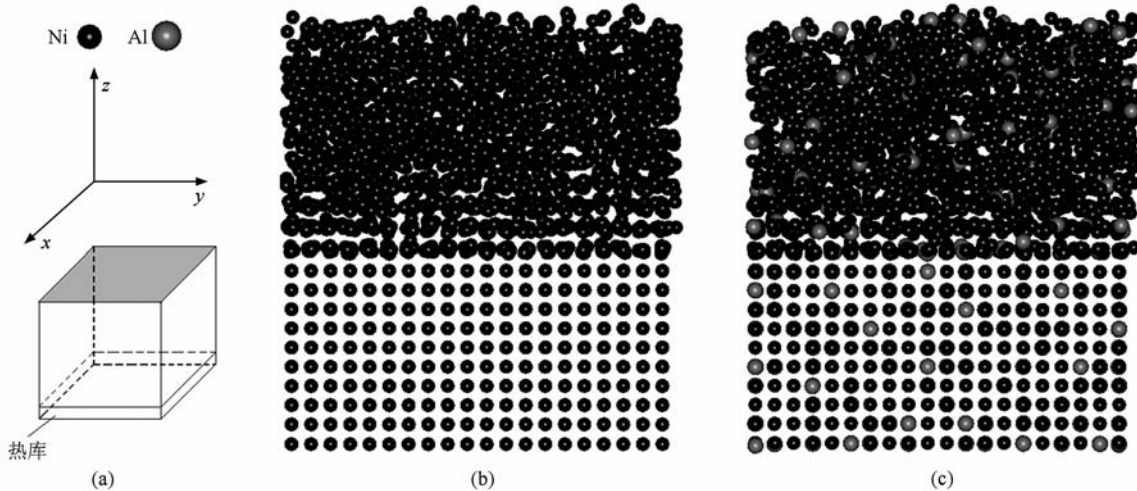


图 1 MD 模型示意图 (a) 基本结构, (b) Ni(100) 面的外延生长的侧视图构型, (c) 掺杂 6% Al 后 Ni(100) 面的外延生长的侧视图构型

为了保持系统温度恒定,在模拟热力学的弛豫过程中,我们让籽晶最底层与一个温度为 $T(900 \text{ K})$ 的热库相接触,如图 1(a)所示. 根据 Riley 和 Coltrin 的工作^[21],籽晶层原子与热库原子的碰撞使得最底层的某个原子 i 的速度 v_i^{old} 改变为

$$v_i^{\text{new}} = (1 - \theta)^{\frac{1}{2}} v_i^{\text{old}} + \theta^{\frac{1}{2}} v_i^T(\xi)$$

$$(i = x, y, z), \quad (1)$$

其中 θ 为 0—1 之间的一个参数, $v_i^T(\xi)$ 代表从 Maxwell 速度分布(温度为 T)中随机选取的速度分量. 模拟中,每隔 1 fs, θ 取在 0—1 之间的一个随机数,并从最底层任意选取原子按(1)式给速度重新赋值.

由于原子间相互作用势的准确性直接影响晶体的分子动力学生长模拟结果, 本文选择了能够较好描述过渡金属 Ni, Al 及 Ni-Al 之间相互作用的紧束缚(tight-binding 简记为, TB)势^[22]. N 原子体系的 TB 势可以写成

$$E^i = E_B^i + E_R^i, \quad (2)$$

其中

$$E_B^i = - \left\{ \sum_j \xi^2 e^{-2q(r_{ij}/r_0-1)} \right\}^{1/2}, \quad (3)$$

$$E_R^i = \sum_j A e^{-p(r_{ij}/r_0-1)}, \quad (4)$$

这里的(3), (4)两式分别描述了原子之间的相互吸引势和排斥势. 其中, r_{ij} 代表第 i 个原子和第 j 个原子间的距离, r_0 是晶体中原子间第一近邻距离, ξ 是一个有效的跳跃步长.

2.2. 模拟结果

模拟的主要结果如图 2 所示. 其中, 图 2(a) — (f) 分别代表 900 K 生长温度下, Ni 单质和掺杂 Al (6%) 后的合金在不同晶面生长后的构型俯视图.

显然, 同样生长条件下, Ni 单质 (100), (110) 和 (111) 面的新生长层远优于掺杂后的新生长层. 如图 2(a) 和 (b) 所示, 掺杂前 (100), (110) 方向上的生长已接近完美, 但是在掺杂后, 体系明显出现局部的晶格畸变(见图 2(d) 和 (e)); 在 (111) 方向上, 无掺杂情况下的生长(见图 2(c)) 不如 (100), (110) 晶面的生长完美, 而掺杂后体系发生了更加剧烈的晶格扭曲(见图 2(f)), 整个新生长层呈现无序结构并伴有螺旋状位错. 显然, 对于掺杂体系 (111) 晶面的生长更容易产生缺陷, 很难获得理想且线径较大的单晶体. 事实上, 实验中采用选晶器所得到的 Ni 基单晶合金材料大都是沿 (100) 晶面生长的, 与我们的模拟结果相符. 另外, 我们在大量的模拟中还发现, 生长时在 (110), (111) 晶面上的畸变方式具有一定的规律性, 即 (110) 方向上生长的晶体总会呈现对称分布的晶格畸变, 而 (111) 方向上则只发生左螺旋扭曲, 如图 2(e) 和 (f) 所示. 这种特殊的晶格缺陷将在我们以后的工作中得到进一步研究.

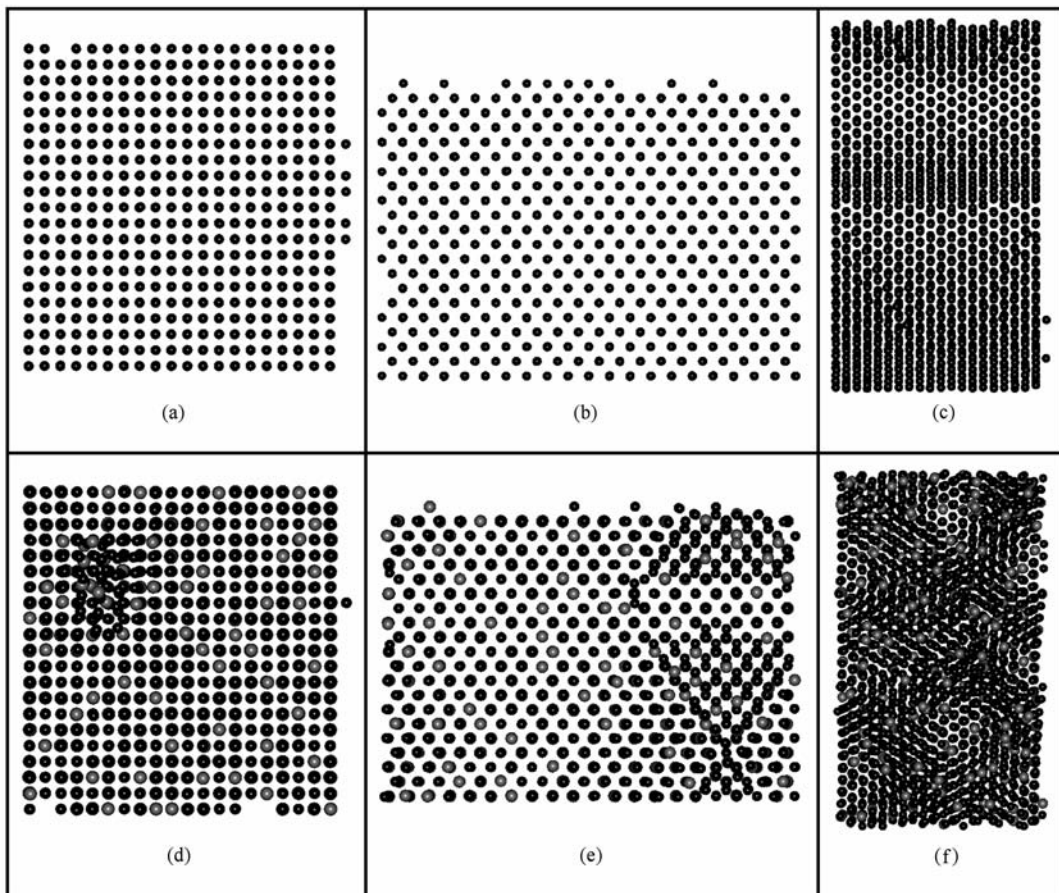


图 2 生长温度 900 K 下, (a), (b), (c) 分别为 Ni (100), (110), (111) 面生长完成后的俯视图构型; (d), (e), (f) 分别为加入 6% Al 后的对应的 Ni 体系 (100), (110), (111) 面生长完成后的俯视图构型

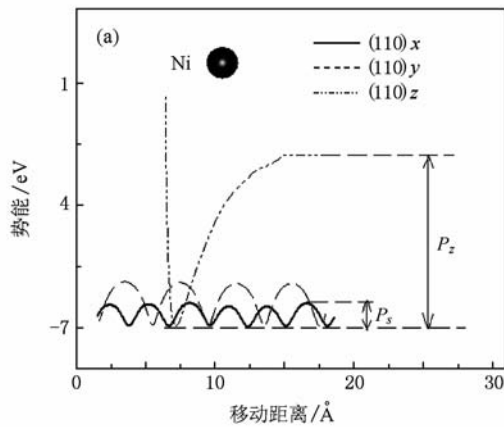
在原子水平上,也容易理解上述掺杂对结晶能力的影响.因为原子半径的区别,存在局域晶格失配,容易出现如异质形核、新相析出等明显有别于单元材料的生长行为.

3. 凝结势模型

分子动力学生长模拟直观地显示了原子掺杂对材料单晶结晶能力影响的结果,我们现在将应用凝结势模型系统地研究这种现象.

3.1. 二元体系中的凝结势

单元单晶材料的凝结势 CP 定义为^[7,8]



$$P = P_z \times P_s, \quad (5)$$

其中, P_z 表示原子沿垂直于晶面的方向接近晶面时“感受”到的势谷; P_s 表示原子在平行于晶面上移动时“感受”到的势谷,见图3.

考虑到二元体系中包含两个组元,同一晶面上不同类型的原子会具有不同的凝结势,所以整个体系凝结势的大小应是两种原子凝结势的加权平均.故二元体材料的凝结势表达为:

$$P_{MN} = M\% \times P_M + N\% \times P_N, \quad (6)$$

其中, P_M, P_N 分别为 M, N 原子在所计算材料晶面上的凝结势; $M\%, N\%$ 分别为两种原子在材料中所占的摩尔百分比.依据(6)式,我们得到的二元体系的凝结势见表2.

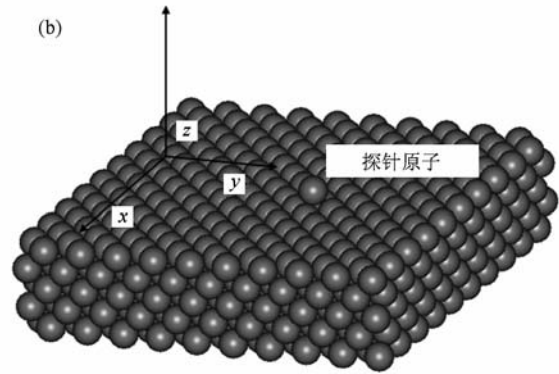


图3 (a) 掺杂体系(110)晶面上 Ni 原子“感受”到的势谷, (b) 凝结势扫描示意图

表2 Ni, Ni(6% Al) 在 900 K 温度下的 P_M, P_N, P_{MN}

温度	材料与晶面	P_{Ni}/eV^2	P_{Al}/eV^2	P_{MN}/eV^2
900 K	Ni(111)	0.600	0	0.600
	Ni(100)	1.777	0	1.777
	Ni(110)	2.240	0	2.240
	Ni(6% Al)(111)	0.364	0.419	0.371
	Ni(6% Al)(100)	1.555	1.869	1.593
	Ni(6% Al)(110)	2.162	2.304	2.179

由表2可见,掺杂后各个晶面的凝结势都有不同程度的减小,并且(111)面凝结势的减小更明显.这些结果定性地与我们的生长模拟结果相符合.但是掺杂后(110)面的凝结势并没有显著减小,而相应的结晶过程却远远劣于非掺杂的(110)面生长.显然,定义(6)式与这一现象矛盾.这不是偶然的,因为(6)式忽略了另一个因素.在掺杂体系中,由于掺杂原子与基底原子体积的差异,必然存在局域的晶格失配,由此导致局域应力的产生,进而增大了

位错的形成概率,降低材料的结晶能力.所以,计入原子半径差的影响后,我们将凝结势定义为

$$P_{mix} = P_{MN} \times \left[1 - \alpha \times \left(\frac{\Delta}{d} \right) \right], \quad (7)$$

其中, d 为基底材料原子半径, Δ 为基底原子与掺杂原子的半径差(绝对值), α 是一个与掺杂浓度有关的常数.关于 α 的进一步讨论与确定将在 3.3 节中进行.

3.2. 二元体系中的残缺度

残缺度(fault degree)是为了描述新生长晶体与完美晶体结构的区别而定义的物理量^[7,8].对于单质材料其表达式如下

$$C = |E_0 - E| / |E_0|, \quad (8)$$

其中, E 为新生长晶体在 0 K 时的总势能(静态势能),当新生长晶体的缺陷增多时,体系的静态势能增大,即 E 值增大; E_0 为相同数量的原子构成完美晶格结构时在 0 K 时的总势能(静态势能).显然,残缺度的值越小,新生长层越接近完美晶格结构,

表征材料形成单晶的能力越强.

关于二元体系残缺度的定义有一定复杂性,问题的关键在于如何定义(8)式中的 E_0 值.如果将其定义为掺杂后体系的静态势能,则因为掺杂原子取位的随机性便导致 E_0 不能惟一确定;如果将 E_0 视为非掺杂完美晶格的静态势能,又面临如下问题,如图4所示.图4(a)为掺杂前一种晶格构型的侧视图,图4(b)为掺杂后相应的侧视图,两者都是完美的单晶结构,都是理想的生长构型,也就是说图4(a)和(b)的构型的残缺度都应是零.如果将

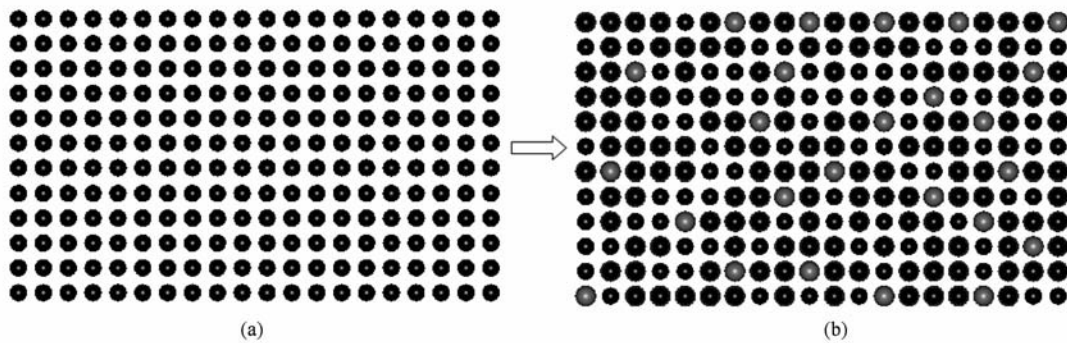


图4 掺杂前后晶格构型的比较 (a)掺杂前的晶格构型侧视图,(b)掺杂后的晶格构型侧视图

表3 Ni,Ni(6% Al)在900 K温度下,不同晶面生长的残缺度

温度	材料与晶面	E/eV	E_0/eV	C
900 K	Ni(111)	-18054.3	-18098.9	0.00247
	Ni(100)	-18060.1	-18066.5	0.00036
	Ni(110)	-17812.3	-17823.0	0.00060
	Ni(6% Al)(111)	-18278.43	-18386.88	0.00590
	Ni(6% Al)(100)	-18278.27	-18322.21	0.00240
	Ni(6% Al)(110)	-18053.40	-18096.93	0.00241

在重新确定 E_0 的基础上,我们沿用(8)式计算了沿各个晶面生长的晶体的残缺度值,具体结果见表3.其中与每一个晶面相应的数值均为8组独立生长模拟结果的平均.由表3可见,掺杂前(100)和(110)晶面生长的残缺度接近于零,表明此生长接近完美,而掺杂前(111)面生长的FD值(0.00247)较大,该结果定性地与图2所示结果符合.并且相同晶面生长方向上,掺杂后的残缺度远大于掺杂之前的结果,也与图2符合.

3.3. 凝结势与残缺度的关系

关于单质材料的凝结势模型表明^[7,8],利用残缺度-凝结势曲线可以评价单元单晶材料的结晶能

图4(a)结构的静态势能定义为(8)式中的 E_0 ,则给出图4(b)结构的残缺度会很大,因为异质原子的存在,导致图4(b)中的静态势能远远大于图4(a)的静态势能.所以在二元体系中,我们将掺杂体系的完美晶格构型(见图4(b))的静态势能定义为 E_0 更合理.考虑到Al替位掺杂的随机性,我们大量比较了掺杂分布变化对总势能 E_0 的影响,发现同样的掺杂浓度下,不同构型之间仅有 2×10^{-4} 左右的势能差别.故对于二元材料体系,我们将掺杂后的完美构型作为 E_0 的标准.

力,即残缺度随凝结势增大而按指数规律递减,对应结晶能力随凝结势的增大而增强.我们认为这种单调关系对于任何化学组分材料都应该适用,即只要计算出相应结晶温度下的凝结势,便能够从残缺度-凝结势曲线查知该材料在该温度下的结晶能力如何.

在本工作中,关于单质Ni生长的模拟结果与我们以前的结果符合(见图5).对于掺杂体系,定义(7)式中关于凝结势的表达存在一个尚未确定的常

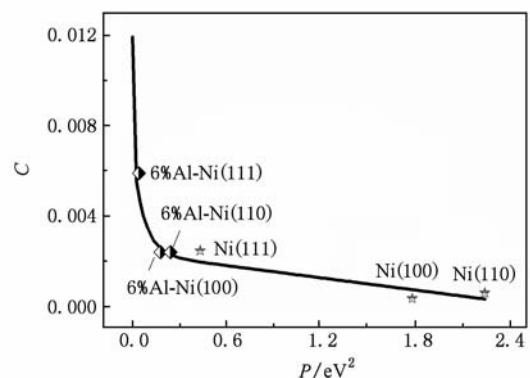


图5 6% Al-Ni和Ni在残缺度-凝结势曲线上的表示 实线表示利用凝结势模型得到的单质材料的残缺度-凝结势曲线^[7,8]

数 α . 这个常数反映了二元体系中发生局域晶格畸变的概率,与掺杂浓度密切相关,但不应依赖于体系的生长晶面和原子类型,因此 α 是一个仅以浓度为变量的函数. 至少,在相同的二元体系中, α 的取值对(100),(110)和(111)面的生长是固定不变的. 于是,我们选取掺杂体系中任意一个晶面方向上,如(111)晶面对应的 P_{MN} 和 C 值,将其调整到已经得到的关于单质材料的残缺度-凝结势曲线^[7,8]上,反推(7)式得到 α 值(约 7.209),然后将此值代入(7)式计算(100)和(110)晶面对应的凝结势 P_{mix} . 如果(110)和(100)晶面对应的 P_{mix} 和残缺度值都落在残缺度-凝结势曲线上,则说明 3.2 节中对于二元体系凝结势的定义是合理的.

表 4 是关于掺杂体系 P_{mix} 的计算结果,图 5 是对应的残缺度-凝结势曲线. 显然,掺杂体系的所有数据点都出现在已有的残缺度-凝结势单调曲线上,表明了定义(7)式的合理性,并且单晶材料的结晶能力随凝结势单调变化是一种普适关系.

表 4 Ni(6% Al) 在接近 900 K 温度下的 P_{MN} 和 P_{mix} 的数据

材料与晶面	P_{MN} / eV^2	$CP_{\text{mix}} / \text{eV}^2$
Ni(6% Al)(111)	0.371	0.041
Ni(6% Al)(100)	1.593	0.175
Ni(6% Al)(110)	2.179	0.240

4. 结 论

利用分子动力学模拟方法和凝结势模型研究了原子掺杂对单元材料结晶能力的影响,发现少量掺杂可导致基体材料结晶能力大幅度降低. 在此基础上,定义了二元体材料的凝结势,表明二元材料体系的结晶能力仍然随凝结势增大而单调增强. 由于凝结势的计算简单,该模型有望被广泛应用于预测二元材料的结晶能力. 在模拟计算中所使用的经验势未必十分精确,但上述结论与相互作用势函数没有直接关系,因为在动力学模拟和势能计算中使用了同样的函数.

- [1] Li Y D, Qian Y T, Liao H W, Ding Y, Yang L, Xu C Y, Li F Q, Zhou G 1998 *Science* **281** 246
- [2] Look D C 2001 *Mat. Sci. Engng. B- Solid* **80** 383
- [3] Laudise R A 1970 *The Growth of Single Crystals* (New York: Prentice-Hall)
- [4] Kumar K, Ramamoorthy K, Chandramohan R, Sankaranarayanan K 2006 *Cryst. Res. Technol.* **41** 217
- [5] Lou Z S, Chen Q W, Zhang Y F, Wang W, Qian Y T 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 9302
- [6] Isberg J, Hammersberg J, Johansson E, Wikstrom T, Twitchen D J, Whitehead A J, Coe S E, Scarsbrook G A 2002 *Science* **297** 1670
- [7] Ye X X, Ming C, Hu Y C, Ning X J 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 164711
- [8] Ye X X, Ming C, Hu Y C, Ning X J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3293 (in Chinese) [叶祥熙、明辰、胡蕴成、宁西京 2009 物理学报 **58** 3293]
- [9] Jia X, Liu A P, Liu Y Y, Wang J W, Tang W H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2572 (in Chinese) [贾曦、刘爱萍、刘洋溢、王君伟、唐为华 2009 物理学报 **58** 2572]
- [10] Zou J, Zhang L H, Zhou S M, Xu J, Han P, Zhang R 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4269 (in Chinese) [邹军、张连翰、周圣明、徐军、韩平、张荣 2005 物理学报 **54** 4269]
- [11] Xia H R, Zou Z Q, Zhang P L, Qin Z K 1993 *Chin. Phys.* **2** 825
- [12] Tang Z, Li C Z, Yin D, Zhu B P, Wang L L, Wang J F, Xiong R, Wang Q Q, Shi J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6532 (in Chinese) [汤征、李长真、尹镭、朱本鹏、汪丽莉、王俊峰、熊锐、王取泉、石兢 2006 物理学报 **55** 6532]
- [13] Kearsey R M, Beddoes J C, Jones P, Au P 2004 *Intermetallics* **12** 903
- [14] Zeng Q, Ma S W, Zheng Y R, Liu S Z, Zhai T 2009 *J. Alloys Compd.* **480** 987
- [15] Deei S C, Sikka V K 1996 *Intermetallics* **4** 357
- [16] Stoloff N S, Liu C T, Deevi S C 2000 *Intermetallics* **8** 1313
- [17] Devincere B, Kubin L P, Lemarchand C, Madec R 2001 *Mater. Sci. Engng. A* **309-310** 211
- [18] Gong X F, Wang L, Ning X J, Zhuang J 2004 *Surf. Sci.* **553** 181
- [19] Zhang Q, Buch V 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 5004
- [20] Raff L M 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 8901
- [21] Riley M E, Coltrin M E, Diestler D J 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 5934
- [22] Cleri F, Rosato V 1993 *Phys. Rev. B* **48** 22

Influence of doping on the crystallization ability of mono-component materials *

Peng Kun¹⁾ Ming Chen¹⁾ Ye Xiang-Xi¹⁾ Zhang Wen-Xian²⁾ Zhuang Jun²⁾ Ning Xi-Jing^{1)†}

1) (*Key Laboratory of Applied Ion Beam Physics Laboratory of Ministry of Education, Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

2) (*Department of Optics Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

(Received 12 August 2009; revised manuscript received 27 January 2010)

Abstract

Recently, we developed a condensing potential model to predict the ability for materials to form single crystals, and it showed that the ability of mono-component materials (Ni, Al, Cu, Ar, Mg) increases monotonically with the increasing condensing potentials. The present work applied the condensing potential model to binary-component materials. Via molecular dynamics simulations, we investigated the influence of 6 wt% Al doping on the crystallization ability of Ni crystal and found that the doping heavily decreased the crystallization ability. Then a condensing potential model for binary-component materials was developed and was shown as a promising tool to predict the crystallization ability of binary-component materials.

Keywords: single crystal, crystallography, molecular dynamics, condensing potential model

PACC: 6150C, 7115Q

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10574030).

† Corresponding author. E-mail: xjning@fudan.edu.cn