

液态金属 In 凝固过程中微观 结构转变的模拟研究*

刘让苏[†] 覃树萍 侯兆阳 陈晓莹 刘凤翔

(湖南大学应用物理系,长沙 410082)

(2003 年 10 月 29 日收到,2003 年 12 月 15 日收到修改稿)

采用分子动力学方法对液态金属 In 的快速凝固过程进行计算机模拟跟踪研究.运用 HA 键型指数法和原子成团类型指数法分析了金属原子 In 的成键类型和形成的原子团簇结构.发现:与通常的液态金属(如 Al)相反,随着温度的降低,二十面体及与二十面体相关的 1551 键越来越少;与四方体,六角密堆积相关的 1421,1422 和 1431 键数目总和变化很小,而与菱面体相关的 1321,1311,1301 和 1201 的数目却随着温度的降低而显著增加,逐渐占据优势.最后形成一种新型的以菱面体结构为主、夹杂着立方体(fcc,bcc),六角密集等团簇结构所组成的非晶态结构,而原来在金属 Al 的非晶态结构中占绝对优势的二十面体及各种类型多面体团簇结构,在此已经完全消失.这正是非晶态金属 In 的 $g(r)$ 曲线分裂的第二峰的顺序为前低后高,而非晶态金属 Al 的 $g(r)$ 曲线(其分裂的第二峰的顺序为前高后低)明显不同的微观结构上的物理根源.

关键词:液态金属 In,微结构转变,团簇结构,分子动力学,计算机模拟

PACC:6120J,6125M,6470P,7115Q

1. 引言

众所周知,金属元素 In 是半导体工业中一种非常重要的原材料.由于它主要是以化合物的形式存在,如锑化铟(InSb),砷化铟(InAs)等,因而对其结构与性能的研究也以 In 的化合物为主^[1,2].目前对于纯金属 In 及其液态的结构与性能的研究只有很少的报道,主要涉及液态 In 的“热导率”^[3],液态结构与黏度之间的变化关系^[4]以及 In 熔体的“热收缩”现象^[5],均未涉及液态 In 的凝固过程.但为要深入理解金属元素 In 及其化合物的宏观性能与微观结构的关系,对纯金属 In 由液态到固态的凝固过程进行深入研究,是十分必要的.然而,在当前的实验条件下,要对液态金属的凝固过程进行跟踪研究,是非常困难的.随着计算机技术的飞速发展,现在有可能采用物理概念和物理图像都十分清晰的分子动力学方法,对液态金属的凝固过程进行模拟跟踪研究,并在液态金属 Al 及其合金的凝固过程、特别是在其

微团簇结构的形成与演变的研究中已经取得了许多重要的研究成果^[6-13].

本文在已有研究工作^[6,43]的基础上,进一步运用分子动力学方法模拟研究在晶态时其结构与 Al(其晶体为 fcc 结构)截然不同的液态金属 In(其晶体为四方晶系-tetragonal 结构)在快速凝固过程中微结构的形成与演变机理.这对于深入理解金属元素 In 的宏观性能与微观结构的关系,特别是其非晶态结构的形成机理及其微观过程,将有着重要的启示作用.

2. 计算机模拟条件与方法

模拟计算的条件为:将 500 个金属 In 原子放入一个立方盒中,按周期性边界条件和 Verlet 算法运行.原子间相互作用势采用由 Wang^[14,15]等所发展起来的广义非局域模型赝势理论中的双体有效势函数,其解析表达式为

* 国家自然科学基金(批准号:50071021,50271026)资助的课题.

[†]E-mail: liurangsu@sina.com, rslu@hnu.net.cn; Tel: 0731-8822817.

$$K(r) = (Z_{\text{eff}}^2/r) \left[1 - \left(\frac{2}{\pi} \right) \int_0^{\infty} dq F(q) \sin(rq) \chi(q) \right], \quad (1)$$

式中 Z_{eff} 和 $F(q)$ 分别表示有效离子价和归一化能量波数特性函数,其定义见文献 [14, 15]. 双体势截止距离为 20 a. u. (原子单位), 运行的时间步长为 10^{-15} s, 冷却速率为 2.56×10^{13} K/s.

模拟计算从略高于 In (熔点为 429.6K) 熔点的温度 434K 开始. 首先让系统等温运行 20000 步, 使之处于平衡态. 然后再让系统按给定的速度快速冷却至所拟定的温度 384, 334, 284, 234, 184K 等点. 在每一个温度点又让系统等温运行 8000 步, 以测量该系统的结构组态, 即每个原子的空间坐标等. 再利用 Honeycutt-Andersen (HA) 键型指数法^[16] 和原子成团类型指数法^[12, 13] 对系统进行结构分析, 测定各温度下有关原子成键类型和成团类型及其指数, 然后进行分析比较, 进一步探讨其变化规律.

3. 模拟计算结果与讨论

3.1. 双体分布函数

为了检测模拟结果的可信程度, 首先将由熔态 In 在 434K 时模拟计算所获得的双体分布函数 $g(r)$ 曲线与 Waseda 所获得的液态 In (433K 时) 的实验结果^[17] 同时示于图 1 中, 以便进行比较. 由图 1 明显可见, 模拟计算的结果与实验结果是相当符合的, 只是理论值的峰值强度比实验值稍高, 峰值位置略向右移, 总体上基本一致.

为了进一步研究液态金属 In 系统在凝固过程中微观结构的总体变化趋势, 将各个温度下的双体分布函数 $g(r)$ 示于图 2 中. 由图 2 可以看出, 在 434K 时, 即系统处于熔融态, 原子处于无序自由状态时, $g(r)$ 曲线为正常的液态曲线. 随着温度的降低, 第一峰的峰值不断上升, 这表明体系中的短程有序度在不断加强. 当温度从熔点下降到过冷态时, 在 334—284K 之间, 第二峰开始发生分裂. 随着温度逐步降低, 第二峰分裂成两个越来越明显的峰, 这正是非晶态金属结构的重要特征之一. 但它却与晶态时为面心立方结构的金属的 $g(r)$ 曲线 (如 Al, 其分裂的第二峰的顺序为前高后低^[6, 13]) 明显不同, 其分裂的第二峰的顺序为前低后高. 这一点, 正好是液态金属 In 的微观结构随温度的变化特征与液态金属 Al

不同的宏观体现, 在下面的键型分析、团簇结构分析中可以找到其微观结构上的物理根源. 这也说明本模拟获得的双体分布函数基本能反映系统的客观物理本质.

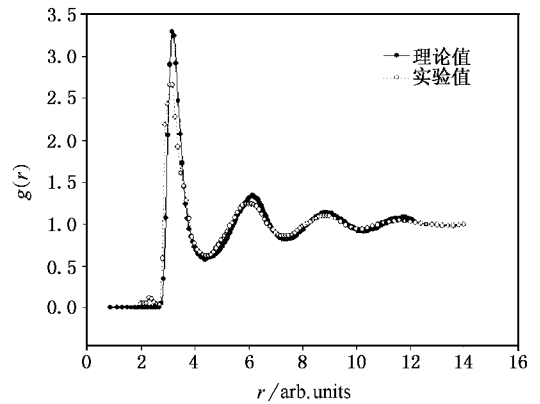


图 1 液态金属 In 熔态 434K 时的双体分布函数

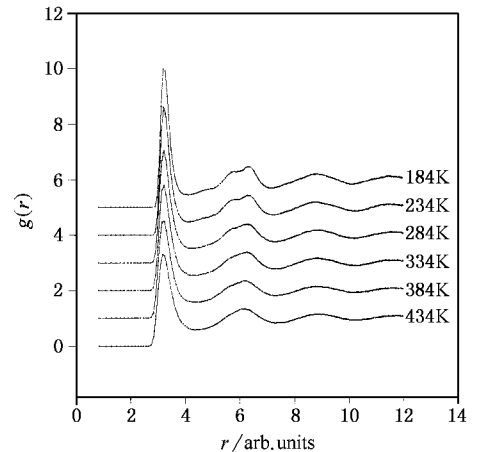


图 2 液态金属 In 凝固过程中 $g(r)$ 曲线随温度的变化关系

3.2. 键型指数分析

HA 键型指数法^[16] 是目前对液态、非晶态金属等无序系统的微观结构进行分析研究的一种重要方法. 有关 HA 键型指数法的详细描述, 见文献 [13, 16]. 在文献 [13] 中可以找到与当前模拟相关的主要键型指数的结构构形. 运用这些键型指数, 分析当前的模拟结果, 如表 1 和图 3(a)(b)(c) 所示. 表 1 中列出的是几种主要键型在系统的总成键数中所占的百分比随温度变化的情况 (所列数据不包括 1% 以下的其他键型).

在 HA 键型指数体系中^[16, 18], 在只考察成键的原子对 (即键型指数的第一个数码为 1) 时, 对于典

型的液态、非晶态和晶体结构,均可以找到它的特征键型作为代表,来进行深入研究.例如,对于典型的液态和非晶态结构,以 1551,1541,1431 键型的大量存在为特征;对于面心立方晶体(fcc),以 1421 键型的大量存在为特征;对于体心立方晶体(bcc),以 1661,1441 键型的大量存在为特征;对于六角密集晶体(hcp),以 1422,1421 键型的大量存在为特征;对于菱面体(rhombohedral),以 1311,1201 键型的大量存在为特征.

分析表 1 和图 3,可以得到以下结果.

1. 与二十面体结构相关的 1551 和 1541 键在 434K 时各占总数的 10.3% 和 14.9%. 两键占了所有键数的 25.2%. 随着温度的下降,1551,1541 键的数目先升后降,在液态下降到过冷态中,1551,1541 键数增多了.而在 334—284K 时,突然分别从 12.1%,16.3% 下降到 2.5% 4.9%. 之后继续下降,到 184K 时,1551,1541 键分别占总键数的 2.5% 4.9%. 两键在 184K 时只共占了总键数的 7.4%. 如图 3(a)所示.这说明在液态金属 In 的微观结构演变过程中,其处于支配地位的键型已不再是液态金属 Al 中的 1551 和 1541 键型,而是让位于后面所述的 1311,1422 键型了.这正是其双体分布函数 $g(r)$ 曲线分裂的第二峰的顺序为前低后高(而 Al 的分裂的第二峰的顺序为前高后低^[6,13]) 在键型分析中可以找到的微观结构上的物理根源.

表 1 不同 HA 键型的成键数与温度的关系(%)

T / K	434	384	334	284	234	184
键型						
1551	10.3	11.5	12.1	4.9	3.4	2.5
1541	14.9	15.4	16.3	9.2	6.7	4.9
1421	5.9	6.1	6.5	9.5	9.5	9.8
1431	22.3	22.3	21.7	17.7	16.0	12.8
1441	2.9	2.8	2.9	0.6	0.2	0.1
1422	13.3	12.9	14.3	18.2	19.2	19.2
1301	2.8	2.6	2.7	7.0	9.0	11.1
1311	9.9	9.7	8.3	16.7	19.7	21.6
1321	4.9	4.3	3.7	4.3	4.0	3.9
1201	1.5	1.2	0.8	3.6	4.7	6.0
1211	0.6	0.4	0.3	1.0	1.2	1.5
1661	2.6	2.7	2.9	0.5	0.1	0.0

2. 与 fcc, bcc 及 hcp 相关的 1661, 1441, 1431, 1421 和 1422 键型在 434K 时分别占总键数的 2.6%,

2.9%, 22.3%, 5.9% 和 13.3%. 它们的总和占总键数的 47.0%. 而当温度逐步降低时,键型的变化却不同.与 bcc 结构相关的 1661, 1441 键型逐渐减少,到 184K 时已经减少到了 0.1%, 即将消失.而与 fcc 和 hcp 结构相关的 1421 和 1422 键却是增加的,只是增加得较慢,在 184K 时,分别占总键数的 9.8% 和 19.2%, 即形成该二种结构的趋势和能力正在增加.而非晶态结构相关的 1431 键变化较大,其从 434K 时的 22.3% 降低到 184K 时的 12.8%, 下降幅度为 9.5%, 表明形成典型非晶的能力有所减弱.但其五种键型的总和却只有较小的变化,只从 434K 的 47.0% 降到 184K 的 41.9%. 如图 3(a)(b)所示.

3. 与菱面体结构相关的 1321, 1311, 1301, 1211, 1201 键型在 434K 时分别占总键数的 4.9%, 9.9%, 2.8%, 0.6%, 1.5%. 它们的总和占总键数的 19.8%. 1321 键数目随温度的降低变化不大; 1301, 1311 键数随温度降低而大大增加了,在 184K 时,已各占总键数的 11.1%, 21.6%. 其中 1311 键数的变化最大,增加幅度竟达 11.7%. 当温度降低到 184K 时,其总数占了总键数的 44.1%. 这说明与菱面体结构有关的键型在金属 In 凝固的微观结构演变过程中居于主导地位.如图 3(c)所示.

4. 在 334—284K 之间,几乎所有键型都发生了突变.而非晶态、菱面体结构相关的 1551, 1541, 1311 键数目变化最为明显.使得在这个温度区间以下,体系就由典型液态向着以菱面体结构为主、掺和着 fcc, hcp 结构的短程有序方向进行非晶转变.据此,可以认为液态金属 In 的玻璃转变温度 T_g 应在 334—284K 之间,若取其中间值时,其玻璃转变温度 T_g 约为 300K.

3.3. 原子团簇结构分析

为进一步研究液态金属 In 在凝固过程中的微观结构的演变机理,只研究其各种键型的转变是不够的,还必须具体深入到各种微结构的演变.在对液态金属 Al 凝固时微结构演变的研究中^[12,13],已经知道:在一定的温度条件下,某些特定的键型种类在一定数目时能组成具有各种不同构型的原子团簇多面体结构.对于由 1441, 1551, 1661 三种键型构成的各种不同类型团簇多面体的描述,我们已经在 Wang 等^[19]的基础上,建立了原子成团类型指数法,详见文献^[12,13].采用这种方法,例如,对于由 12 个 1551 键型能组成的以一个原子为中心,周围 12

个原子以五边形结构相互连接而成的二十面体结构,可简单表示为(12 0 12 0)等.采用原子成团类型指数法来描述液态金属 In 系统凝固过程的模拟结果,如表 2 所示.而对于由某些其他(非 1441,1551,1661)键型的不同组合所形成的其他系列多面体结构的描述,还需作进一步的研究.

表 2 原子团簇数与温度关系(%)

T/K	434	384	334	284	234	184
(12 0 12 0)	0.30	0.50	0.45	0.00	0.00	0.00
(14 0 12 2)	0.15	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00
(15 0 12 3)	0.05	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
(11 2 8 1)	0.10	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00
(12 2 8 2)	0.05	0.00	0.05	0.05	0.00	0.00
(13 2 8 3)	0.05	0.05	0.10	0.00	0.00	0.00
(14 2 8 4)	0.05	0.10	0.15	0.00	0.00	0.00
(15 2 8 5)	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
(13 1 10 2)	0.25	0.15	0.30	0.00	0.00	0.00
(14 1 10 3)	0.05	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
(15 1 10 4)	0.05	0.05	0.05	0.00	0.00	0.00
(16 1 10 5)	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
(12 3 6 3)	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
(13 3 6 4)	0.05	0.30	0.10	0.00	0.00	0.00
(14 3 6 5)	0.00	0.15	0.10	0.00	0.00	0.00
(15 3 6 6)	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
(12 4 4 4)	0.10	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
(14 4 4 6)	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00

由表 2 可见,在温度为 434—334K 的液态—过冷液态时,系统中存在着(12 0 12 0)等二十面体及各种多面体团簇结构达 9—14 种之多,这个温度区间以内只有少量的二十面体或缺陷二十面体团簇,但仍然以二十面体团簇居多,但在 334—284K 之间,这些多面体团簇的数目发生了显著变化,在这个温度以下,二十面体或缺陷二十面体等原子团簇结构就完全消失了.然而,由于在原子成团类型指数法中,只局限于由 1441,1551,1661 三种键型所组成的团簇(这在研究 Al 一类金属的凝固过程时是相当成功的),而在本文的模拟研究中,随着温度的降低,却是形成以 1431,1422,1421,1311,1301 等键型为主的团簇结构,如立方体、菱面体、六角密集及其他结构,因而,我们运用上述同样的方法就难于检测到这些原子团及团簇结构,并清晰地展现出来.

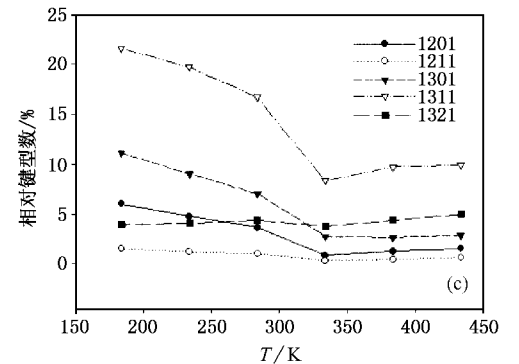
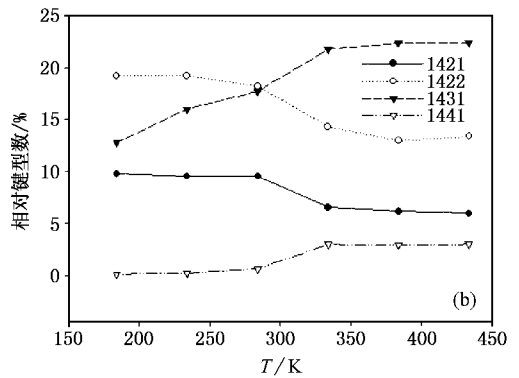
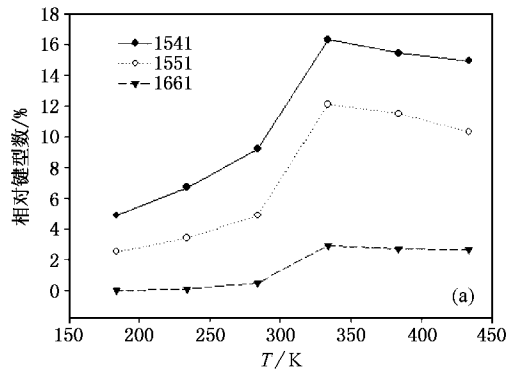


图 3 In 的各种 HA 键型与温度的关系

但由表 2 已经可以非常清楚地看到:在本文的金属 In 的非晶态结构中,原来在金属 Al 的非晶态结构中大量存在的与 1551 键型相关的二十面体及各种类型多面体团簇结构,已经荡然无存,完全被与 1311 键型相关的菱面体结构为主、夹杂着与 1422,1421,1311,1301 键型相关的立方体(fcc,bcc)、六角密集等其他团簇结构所取代.至于其具体的取代细节,还有待于进一步研究.这也正是其双体分布函数 $g(r)$ 曲线分裂的第二峰的顺序为前低后高(而 Al 分裂的第二峰顺序为前高后低^[6,13]) 在团簇结构分析中可以找到的团簇结构上的物理根源.

对于数量最多的、与 1311 键型相关的菱面体短

程有序结构,按照 HA 键型指数的定义,一个 1311 键型共涉及 5 个原子,可以作出它的示意图,如图 4 所示.这实际上是一个由五个原子组成的多面体结构.图中标示的 1,2,3,4,5 的原子,其中 1-3 为所考察的一对原子,它们都与 2,4,5 三个原子为近邻,而近邻中的 2-4 彼此成键,2-5,4-5 不成键(对于 1321 键型,则是 2-4 不成键,而 2-5,4-5 却彼此成键;对于 1301 键型,则是 2-4,2-5,4-5 彼此都不成键).当这种组态相互接合就形成了图示的菱面体短程有序结构.同样,对于 1421,1431 等键型也可以作出类似的结构示意图,此处不再重复.正是由这些键型所构成的各种团簇结构,汇集而成为整个非晶态结构.

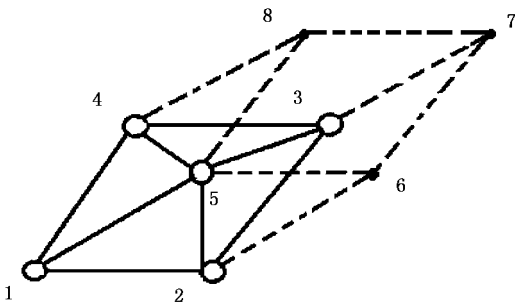


图 4 菱面体结构示意图

4. 结 论

根据上述模拟结果和讨论,关于液态金属 In 急冷过程中的成键类型及原子团转变特性可作如下结论:

1. 模拟所得的双体分布函数 $g(r)$ 曲线在液态时与实验结果基本相符,因而所得的有关微观结构的信息应能反映系统的客观物理本质.然而,在低温时,其分裂的第二峰的顺序为前低后高,与液态金属 Al 的 $g(r)$ 曲线明显不同(其分裂的第二峰的顺序为前高后低).

2. 在 In 由液态向非晶态转变的过程中,以 1311,1301 等与菱面体结构相关键型的变化最为明显,以 1661,1422,1421 等与 fcc, bcc 及 hcp 结构相关键型的变化为次,在凝固过程中对微观结构的变化起关键作用.最后形成以菱面体结构为主、夹杂着立方体(fcc, bcc)六角密集等其他团簇结构所构成的非晶态结构.而原来在金属 Al 的非晶态结构中大量存在的二十面体及各种类型多面体团簇结构,已经完全荡然无存.这正是其分裂的第二峰的顺序为前低后高,与液态金属 Al 的 $g(r)$ 曲线明显不同(其分裂的第二峰的顺序为前高后低)的微观结构上的物理根源.

3. 本模拟中观察到所有键型在 334—284K 之间变化幅度都很大,尤以 1311 键最为突出.同时在这个温度区间原子团簇的变化也很明显.可以推算得到 In 的玻璃转变温度 T_g 在 300K 左右.

4. 本模拟中大量出现的与菱面体结构相关的键型及其团簇结构,目前尚不能很好地采用现有的原子成团类型指数法来描述.这是因为该法中并没有涉及与菱面体有关的键型及其团簇结构,有待于进一步研究.

[1] Li H W and Wang T H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2501 (in Chinese) [李宏伟、王太宏 2001 物理学报 **50** 2501]

[2] Wang Q, Lu K Q and Li Y X 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1355 (in Chinese) [王强、陆坤权、李言祥 2001 物理学报 **50** 1355]

[3] Peralta-Martinez M V and Wakeham W A 2001 *Int. J. Thermophysics* **22** 395

[4] Wang Z H et al 2002 *J. Zibo University* **4**(4) 24 (in Chinese) [王忠华等 2002 淄博学院学报 **4**(4) 24]

[5] Cheng S J, Wang Z H and Wang H M 2002 *J. Shandong Institute of Technology* **16**(3) 36 (in Chinese) [程素娟、王忠华、王海梅 2002 山东工程学院学报 **16**(3) 36]

[6] Liu R S, Qi D W and Wang S 1992 *Phys. Rev.* **B 45** 451

[7] Lu J and Szpunar J A 1993 *Acta Metal. Mater.* **41** 2291

[8] Stepanyuk V S et al 1993 *J. Non-Cryst. Solids* **159** 80

[9] Liu R S and Li J Y 1995 *Acta Phys. Sin.* **44** 1582 (in Chinese) [刘让苏、李基永 1995 物理学报 **44** 1582]

[10] Li H, Bian X F and Wang G H 2001 *Mater. Sci. Eng. A* **298** 245

[11] Liu C S et al 2000 *Chin. Phys. Lett.* **17** 34

[12] Liu R S, Dong K J, Yu A B, Zou R P and Li J Y 2003 *J. Mater. Sci. Lett.* **22** 779

[13] Dong K J, Liu R S, Yu A B, Zou R P and Li J Y 2003 *J. Phys.: Condens. Matter.* **15** 743

[14] Wang S and Lai S K 1980 *J. Phys.* **F 10** 2717

[15] Li D H, Li X R and Wang S 1986 *J. Phys.* **F 16** 309

[16] Honeycutt J D and Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950

[17] Waseda Y 1980 *The Structure of Non-crystalline Materials* (New York: McGraw-Hill) p270

[18] Hu Z Q, Wang L H and Liu Y 1998 *Chinese J. Mater. Res.* **12**(1) (in Chinese) [胡壮麒、王鲁红、刘 1998 材料研究学报 **12**(1) 1]

[19] Qi D W and Wang S 1991 *Phys. Rev.* **B 44** 884

Simulation study of microstructure transition of liquid metal In during solidification processes^{*}

Liu Rang-Su[†] Qin Shu-Ping Hou Zhao-Yang Chen Xiao-Ying Liu Feng-Xiang

(Department of Physics ,Hunan University ,Changsha 410082 ,China)

(Received 29 October 2003 ; revised manuscript received 15 December 2003)

Abstract

A computer simulation tracking study for the rapid solidification processes of liquid metal In system has been performed by means of molecular dynamics method. Using the index method of Honeycutt-Andersen(HA)and the cluster bond-type index method, the bond-types ,clusters and cluster configurations of In atoms are analyzed. It has been found that ,contrary to conventional metals(such as Al) ,the relative number of 1551 ,1541 bond types ,related to the icosahedral configuration ,is decreased remarkably with decreasing temperature ;the total number of 1421 ,1422 and 1431 bond types ,related to the fcc and hcp structures ,only changes a little ;the total number of 1321 ,1311 ,1301 and 1201 bond types ,related to the rhombohedral structure ,increases remarkably ,and then gradually plays a dominant role. Finally ,the amorphous structure is formed mainly with rhombohedral structures and mixed up with clusters of cubic(fcc ,bcc)and hcp structures. However ,the icosahedral and various polyhedra structures ,which occupied a dominant position in the previous amorphous structure of metal Al ,vanish completely in the present amorphous structure of metal In. This is just the physical origin in microstructure for the obvious difference between the $g(r)$ curves of amorphous In having a splitting second peak with a lower front sub-peak and a higher behind one ,and the $g(r)$ curves of amorphous Al having a splitting second peak with a higher front sub-peak and a lower behind one.

Keywords : liquid metal In ,microstructure transition ,cluster structure ,molecular dynamics ,computer simulation

PACC : 6120J , 6125M , 6470P , 7115Q

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant Nos. 50071021 ,50271026).

[†] E-mail : liurangsu@sina.com ; rslu@hnu.net.cn ; Tel 0731-8822817.