

应变效应对金属 Cu 表面熔化影响的分子动力学模拟^{*}

王海龙 王秀喜[†] 梁海弋

(中国科学技术大学中国科学院材料力学行为和设计重点实验室, 合肥 230026)

(2004 年 11 月 18 日收到, 2005 年 3 月 11 日收到修改稿)

采用 Mishin 镶嵌原子势, 通过分子动力学方法模拟了金属 Cu 的(110)表面在不同应变下的熔化行为, 分析了表面熔化过程中系统结构组态和能量的变化以及固液界面迁移情况. 金属 Cu 的(110)表面在低于热力学熔点的温度下发生预熔化, 准液体层的厚度随温度升高而增加. 当温度高于热力学熔点时, 固液界面的移动速度与温度成正比, 外推得到热力学熔点为 1380K, 与实验结果 1358K 吻合良好. 应变效应(包括拉伸和压缩)导致热力学熔点降低, 并促进表面预熔化进程. 在相同温度条件下, 准液体层的厚度随应变绝对值的增加而增大. 应变效应导致的固相自由能增加是金属 Cu(110)表面热稳定性下降的主要因素, 且表面应力和应变方向的异同也会影响表面预熔化的进程.

关键词: 表面预熔化, 热力学熔点, 表面应力, 分子动力学

PACC: 6842, 6500, 6185

1. 引言

大量实验结果表明, 物质在熔化过程中宏观性质发生骤变, 而宏观性质是由微结构决定的. 物质微结构的演变很难由实验获得, 计算机模拟技术成为了解这些信息的重要手段. 近些年, 采用基于有效介质理论的多体势函数^[1-4]的分子动力学(MD)方法, 成功地模拟了不同金属原子体系的运动变化过程^[5-12]. 金属表面原子运动与内部原子有很大不同, 其热力学性质表现出很明显的非谐效应, 成为分子动力学模拟的热点^[13-16].

Lutsko 等人^[5]模拟了金属 Cu 表面缺陷导致的熔化过程, 确认了在实际熔化中表面处于支配地位. 模拟结果表明当温度高于热力学熔点 T_m 时, 固液界面向晶体内扩展; 当温度达到热力学熔点 T_m 时, 固液界面自由能相等, 维持共存状态的温度. Foiles^[6]用界面移动速度外推方法模拟多种金属的热力学熔点, 与实验结果符合很好. Häkkinen^[8]模拟了金属 Cu 不同底指数晶向指数表面的预熔化现

象, 发现金属 Cu 表面热稳定性与表面的密排顺序一致. (110)表面在低于热力学熔点的温度时发生明显的预熔化现象. 近年来, Kojima 和 Susa^[7]和 Resende 等人^[9]采用不同的原子势能函数, 对金属表面热熔化现象的原子机理做了更为精细的模拟和分析.

在薄膜的异向生长过程中, 薄膜与基底晶格常数的不匹配导致应变效应, 这是影响薄膜表面热力学行为的重要因素^[10, 11, 17]. 本文以金属 Cu 为研究对象, 采用 Mishin 等人于 2001 年^[18]提出的镶嵌原子势对不同应变下金属 Cu(100)表面熔化过程进行分子动力学模拟, 采用径向分布函数、结构有序参数和缺陷原子数等方法分析能量变化及其微结构转化特性, 模拟熔化过程中系统结构组态和能量的变化以及固液界面运动情况, 估算不同应变下(110)表面的热力学熔点和初始预熔化温度, 定量描述应变效应对金属 Cu 表面熔化微观过程的影响.

2. 原子之间的相互作用

镶嵌原子势^[1, 2](embedded atom method, EAM)是

^{*} 国家自然科学基金项目(批准号: 10172081)资助的课题.

[†] 联系作者. E-mail: xxwang@ustc.edu.cn

基于有效介质理论的半经验的多体势函数,适合模拟金属及其合金原子间的相互作用,可表示为

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j V(r_{ij}) + \sum_i F(\rho_i), \quad (1)$$

$$\rho_i = \sum_j \Phi(r_{ij}). \quad (2)$$

(1) 式中 $V(r_{ij})$ 采用传统对势形式, $F(\rho_i)$ 表示依赖于电子云密度 ρ_i 的嵌入能。(2) 式中电子云密度 ρ_i 是表征周围原子 j 作用的 $\Phi(r_{ij})$ 的线性叠加, r_{ij} 表示 i 与 j 原子间距离. 函数的具体形式和参数可以通过 Acland 等人^[3]拟合得到. Mishin 等人于 2001 年^[18]结合第一原理的计算结果,采用更多的参数进行拟合,得到了具有更高精度的金属 Cu 嵌入原子势. 本文采用这种原子势进行计算.

3. 结构分析方法

3.1. 径向分布函数^[19]

径向分布函数(RDF) $g(r)$ 与衍射得到的干涉函数互为 Fourier 变换,是理论和实验对照的基本依据,也是描述液态和无序体系的基本函数. 它反映了以一个粒子为中心,在半径 $r-r+dr$ 的空间范围内发现另一个粒子的概率,描述了一个原子与周围其它原子按距离分布情况. 理想晶格结构,在不同近邻位置出现峰值,温度升高导致峰值减弱甚至消失,关键峰值的消失表明熔化开始. 径向分布函数的定义为

$$g(r) = \frac{2V}{N^2} \langle \sum \delta(r - r_{ij}) \rangle, \quad (3)$$

式中 V 为系统的体积, N 为系统中的原子数目, r_{ij} 为原子间的位置矢量.

在二维情况下,径向分布函数可写成如下形式:

$$g(r) = \frac{2A}{N^2} \langle \sum \delta(r - r_{ij}) \rangle, \quad (4)$$

式中 A 为系统的面积, r_{ij} 为原子间的面内位置矢量.

3.2. 结构有序参数^[20]

结构有序参数(SOP) $\xi(k)$ 是局部密度函数(local density) $\rho(r)$ 的 Fourier 变换,是描述体系长程有序,有序无序相变的重要参数. 理想晶体结构的有序参数为 1,温度升高热振动加剧时,有序参数降低,发生相变后液态的有序参数接近 0. $\rho(r)$ 和 $\xi(k)$ 的定义分别如下:

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^{N_a} \delta(r - r_j), \quad (5)$$

$$\xi(k) = \frac{1}{N_a} \sum_{j=1}^{N_a} \exp(-ik \cdot r_j), \quad (6)$$

其中 N_a 是原子总数, k 为晶体的倒格子矢量, r_j 为原子 j 的位置矢量. 对于二维情况, N_a 是面内原子总数, k 为晶体的面内倒格子矢量.

3.3. 缺陷原子数^[21]

缺陷原子数 N_{def} 是度量系统结构有序的参数,它是时间 t 和温度 T 的函数,定义 r_{def} 为第一近邻和第二近邻的中间值(当前温度的晶体晶格常数),如果一个原子的 r_{def} 范围内原子数不等于面心立方最近邻原子数目,则此原子为缺陷原子. 发生固液相变后的原子为缺陷原子, r_{def} 远大于理想晶体原子振动幅值. 固态原子一定不是缺陷原子. 缺陷原子数目的变化表征了熔化的进程.(7) 式给出熔化速度与缺陷原子数目随时间曲线变化斜率的关系:

$$v(T) = (d_0/N_0) \partial N_{\text{def}}(t, T) / \partial t, \quad (7)$$

其中 d_0 为原子层间距离, N_0 为每层原子数.

4. 熔化基本理论

不同温度下,固液界面移动速度与两相自由能的差值 $\Delta G = G_s - G_l$ 存在如下关系^[22, 23],

$$v_{sl} = \frac{D_1 d_1}{\Lambda^2} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \right], \quad (8)$$

其中 Λ 为液相原子平均自由程, d_1 为液相薄膜的厚度, D_1 为液相自扩散系数. $\Delta G = G_s - G_l = (T - T_m) \Delta S$, ΔS 为两相熵的差值, T_m 为热力学熔点,将 ΔG 代入(8)式,并对指数函数近似展开,可得到

$$\begin{aligned} v_{sl} &= \frac{D_1 d_1}{\Lambda^2} \left[1 - \exp\left(\frac{(T - T_m) \Delta S}{RT}\right) \right] \\ &\approx - \frac{D_1 d_1 \Delta S}{\Lambda^2 RT} (T - T_m) \\ &= \text{const} (T - T_m). \end{aligned} \quad (9)$$

利用(9)式可以外推出不同应变下的热力学熔点.

在低于熔点的温度下,金属表面可能会形成液体吸附层,发生预熔化现象^[7]. 发生预熔化后自由能的变化如下^[10],

$$\Delta G = l_0 \lambda \left(1 - \frac{T}{T_m} \right) + (\gamma_{sl} + \gamma_{lv} - \gamma_{sv})$$

$$+ \kappa(l) - \frac{Y\epsilon^2}{2} - \sigma^{(s)}\epsilon, \quad (10)$$

其中 l 为液体吸附层厚度, λ 为单位质量的焓, ρ 为液体密度, γ_{sl} 、 γ_{lv} 和 γ_{sv} 分别为固液界面能系数、液气界面能系数和气固界面能系数, $\kappa(l)$ 为固液界面和液气界面之间的等效作用势. 如果上式中的第二项为正, 即 $(\gamma_{sl} + \gamma_{lv} - \gamma_{sv}) > 0$, 则表面保持结构稳定; 反之表面发生预熔化. 存在平衡厚度 $\kappa(T)$, 其值随着温度的升高而增大. 式中后两项代表应变效应的影响, $\frac{Y\epsilon^2}{2}$ 为应变能的减小, $\sigma^{(s)}\epsilon$ 为表面能的改变, 其中 Y 为等效杨氏模量, $\sigma^{(s)}$ 为表面与界面应力之和.

5. 模拟结果与讨论

5.1. 模拟的基本过程

初始原子构型为半无限大金属板, 实际尺寸为 $6a \times 6a \times 30a$, a 为不同温度下金属 Cu 的晶格常数 (热膨胀系数由体熔化模拟结果得到), 共 60 层 4320 个原子, 最底部 5 层固定. 原子模型包含一个 (110) 的自由表面, 垂直此自由表面的方向施加周期性边界条件. 采用 Langvin 等温控制方法的 Verlet 形式^[24] 求解分子动力学方程, 时间步长取为 2fs. 第一步, 模拟不同应变下 1300K—1600K 固液界面的移动速度, 并记录相应的缺陷原子数目的变化. 第二步, 模拟不同应变下 0K—1300K 表面原子的预熔化过程, 记录平面径向分布函数、平面结构有序参数和缺陷原子数目的变化. 施加平面双向等轴拉伸或压缩应变, 类似于薄膜生长过程的晶格失配, 应变数值分别为 -0.03 和 0.03.

5.2. 对热力学熔点的影响

图 1(a) 是在 1300K 下分别经过 0.1ns 和 0.2ns 后 (110) 平面的结构有序参数对比图, 表面的几个原子层为熔化态, 内部原子层仍然保持晶体状态, 固液界面的位置不随时间变化. 图 1(b) 是在 1500K 下分别经过 0.1ns 和 0.2ns 后 (110) 平面的结构有序参数对比图, 靠近表面的原子层呈现为熔化态, 内部原子层仍然保持晶体状态, 0.2ns 时刻的固液界面比 0.1ns 时刻更靠近内部, 说明熔化过程从表面触发逐渐向内部推进. 图 2 为金属 Cu 在 1500K 温度下的表面熔化过程示意图, 可以很清楚地观察到熔化过程

中界面的迁移情况.

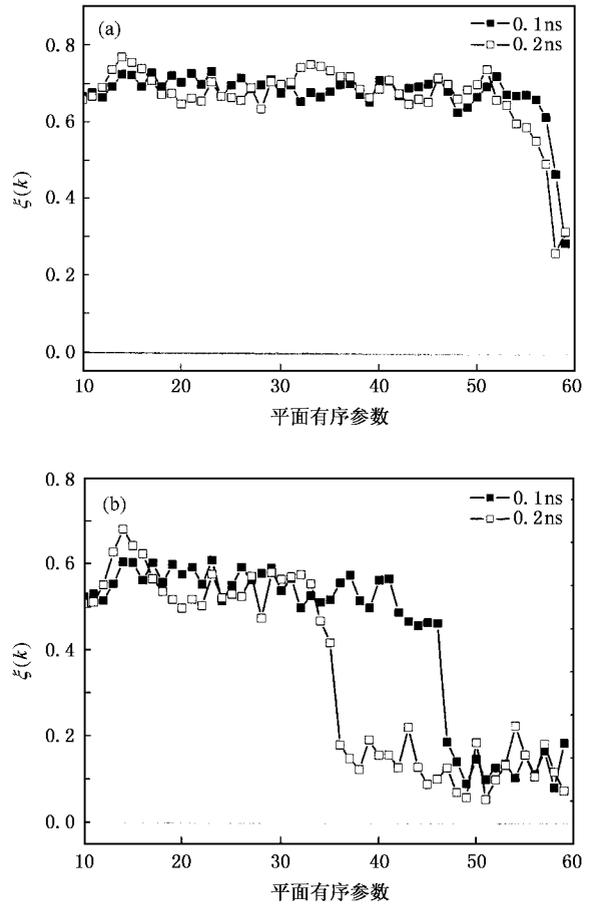


图 1 在 1300K (a) 与 1500K (b) 下 0.1ns 和 0.2ns 时刻的 (001) 平面结构有序参数图

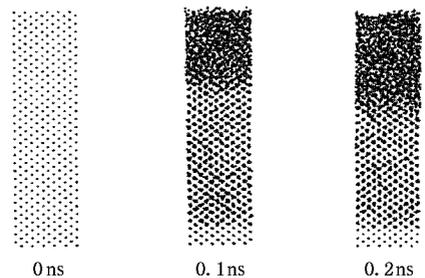


图 2 1500K 铜表面熔化过程示意图

图 3 给出了在 1300K, 1400K, 1450K, 1500K, 1550K 和 1600K 下缺陷原子数目随时间变化曲线, 开始阶段存在自由表面弛豫, 仅考虑时间步数大于 10000 曲线段的变化情况. 1300K 曲线斜率基本为零, 缺陷原子数目保持不变, 说明此温度低于热力学熔化温度. 1350—1550K 缺陷原子数目基本呈线性增长, 说明此温度范围高于热力学熔点, 且温度越高

熔化速度越快.图 4 为表面熔化速度与温度关系曲线,温度范围为 1400—1500K,根据(9)式采用线性拟合,可以外推到速度为零,得到热力学熔点为 1380K,与实验结果 1358K 非常接近.

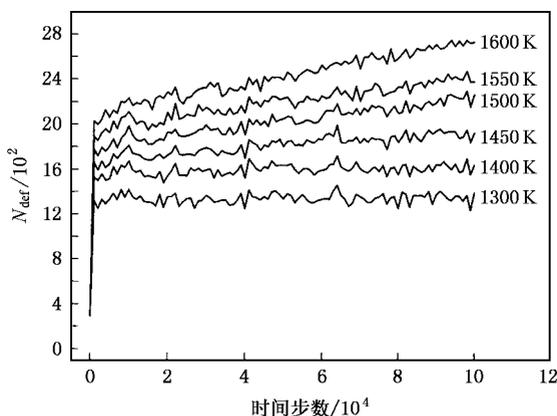


图 3 不同温度下缺陷原子数与时间步数关系曲线

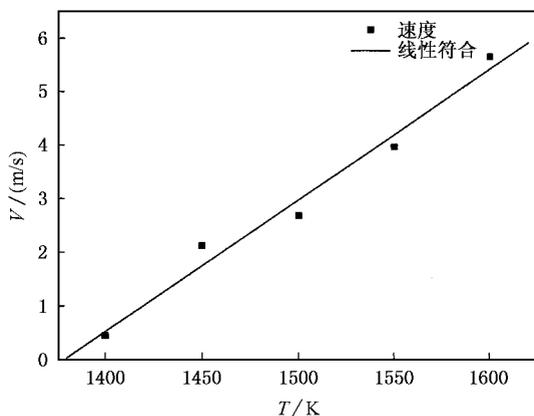


图 4 表面熔化速度-温度关系曲线外推到速度为零

分别施加 -0.03 和 0.03 的应变,热力学熔点的线性过程外推过程同上,可得到不同应变下的等效热力学熔点.二种应变的等效热力学熔点分别为 1329K 和 1333K .实际中薄膜与基底晶格失配程度远大于 0.03 ,对薄膜的热力学熔点的影响更大.

把(10)式的第一项和第四项合并,写成如下形式:

$$\Delta G = l\rho\lambda \left(\frac{T_m^*(\epsilon) - T}{T_m} \right) + (\gamma_{s1} + \gamma_{1v} - \gamma_{sv}) + V(l) - \sigma^{(s)}\epsilon, \quad (11)$$

$$T_m^*(\epsilon) = \left(1 - \frac{Y\epsilon^2}{2\rho\lambda} \right) T_m. \quad (12)$$

当温度达到等效热力学熔点 $T_m^*(\epsilon)$ 时,固液界面能够稳定的向内扩展.应变效应导致固态应变能

增加,却不会改变液相的能量,因此等效热力学熔点随着应变绝对值的增加而降低,且与应变的方向无关.采用 Mishin 镶嵌原子势能,可得到 $Y/2\rho\lambda$ 的数值约为 44.1 .根据(12)式可以估算出等效热力学熔点.如表 1 所示,等效热力学熔点的估算结果与模拟结果大致相同.

表 1 等效热力学熔点模拟与估算结果的比较

ϵ	$T_m - T_m^*$	$Y\epsilon^2 T_m/2\rho\lambda$
-0.03	47	54.7
0.03	51	54.7

5.3. 对表面预熔化的影响

图 5 给出了温度由 0K 升至 1300K 过程中表面 3 层原子(110)平面结构有序参数变化曲线.可以看到,在相同温度下越靠近表面的原子结构有序参数越小,随着温度的升高各层结构有序参数均有所降低,温度达到 1100K 时,结构表层结构有序参数下降很快.这表明此时开始发生表面预熔化现象.

图 6 是表面原子在 $0-1300\text{K}$ 的温度范围内(110)平面内径向分布函数图.显然,随着温度的升高分布函数的峰逐渐趋于平坦,当温度超过 1100K 后径向分布函数的第二主峰消失,这是固液相变的重要标志,也表明此时表层原子已经发生了预熔化,初始预熔化温度约为 1100K .

图 7 为不同应变下表层原子结构有序参数—温度曲线.可以看到,相同温度下结构有序参数随应变绝对值的增加而降低.在应变作用下的表面原子层优先发生预熔化,其中拉伸应变比压缩应变导致表面热稳定性下降更为明显.

图 8 为不同应变下缺陷原子数目—温度曲线.显然,在相同温度下应变作用使表面预熔化现象更容易发生,且拉伸应变的作用更加明显.实际的薄膜与基底的晶格失配程度大于模拟的应变数值,其对薄膜的表面预熔化的影响不可忽略,造成表面热稳定性下降幅度更大.

若处于热力学平衡态(11)式应该等于零.第一项中应变导致等效热力学熔点 $T_m^*(\epsilon)$ 降低,必然使平衡态液体层厚度的增加,应变所导致固相应变能的变化是影响表面熔化的主要因素.拉伸应变与表面应力方向一致,而压缩应变与表面应力方向相反,拉、压应变导致式中最末一项的符号相反,对预熔化过程产生相反的影响.

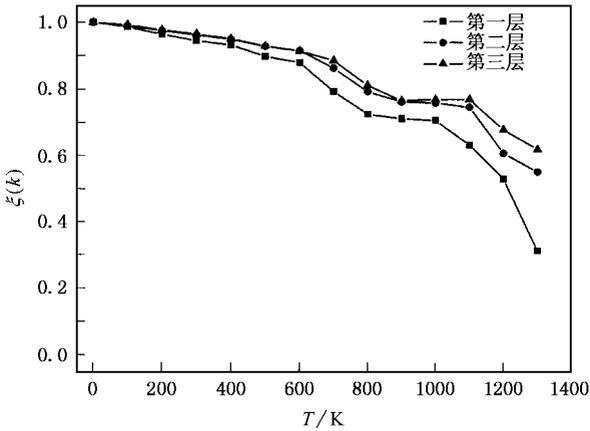


图 5 表面 3 层原子平面结构有序参数-温度曲线

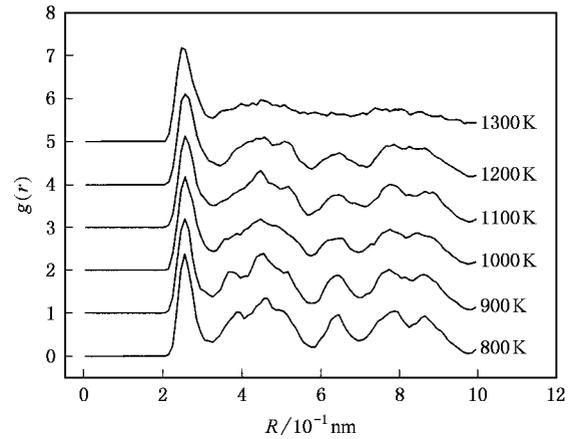


图 6 不同温度下平面径向函数分布图

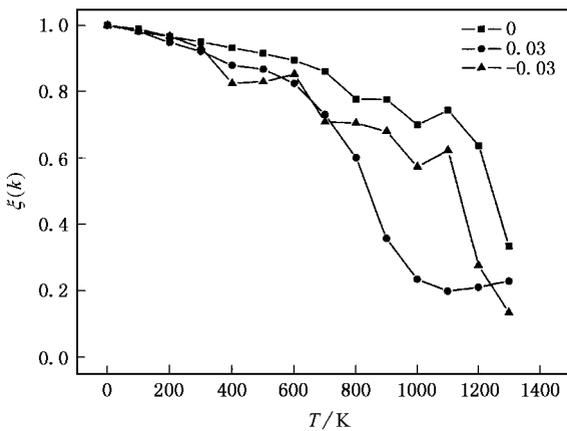


图 7 不同应变下下层原子结构有序参数-温度曲线

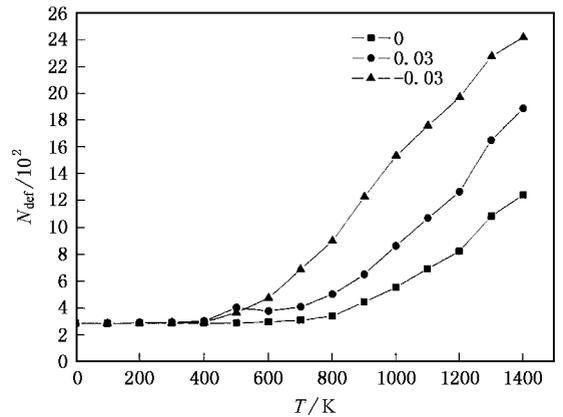


图 8 不同应变下缺陷原子数时间关系曲线

6. 结 论

Cu(110)表面在低于热力学熔点的温度发生表面预熔化,预熔化层的厚度随着温度升高而增加.温度高于热力学熔点,固液界面的移动速度与温度成正比,外推得到热力学熔点为 1380K,与实验结果 1358K 吻合良好.应变导致金属 Cu 的热力学熔点降低,效果与应变方向无关,当应变绝对值达到 0.03

时热力学熔点下降约 50K.在相同的温度下,表面预熔化层的厚度也随应变的增加而加厚.

应变导致固相应变能的升高,却并不改变液相的能量,应变所导致固相应变能的变化是影响表面熔化的主要因素.由于拉伸应变与表面应力方向一致,其效果更为明显.薄膜与基底失配导致的应变效应,会很大程度影响薄膜表面的热力学性能,必然会导致表面热稳定性的降低.

[1] Daw M S and Baskes M I 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1285

[2] Daw M S and Baskes M I 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6443

[3] Ackland G J, Tichy G, Vitek V and Finnis M W 1987 *Philos. Mag. A* **56** 735

[4] Finnis M W and Sinclair J E 1984 *Philos. Mag. A* **50** 45

[5] Lutsko J F, Wolf D, Phillpot S R and Yip S 1989 *Phys. Rev. B* **40** 2841

[6] Foiles S M and Adams J B 1989 *Phys. Rev. B* **40** 5909

[7] Kojima R and Susa M 2002 *High Temperatures-High Pressures* **34** 639

- [8] Häkkinen H and Manninen M 1992 *Phys. Rev. B* **46** 1725
- [9] Resende F J , Carvalho V E , Costa B V and Castilho C M C 2004 *Brazilian Journal of Physics* **34** 414
- [10] Tartaglino U and Tosatti E 2003 *Surf. Sci.* **532** 623
- [11] Deng J X and Chen G H 2000 *Chin. Phys.* **9** 459
- [12] Zhang J M , Xin H and Wei X M 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 237
(in Chinese) 张建民、辛 红、魏秀梅 2005 物理学报 **54** 237]
- [13] Xie G F , Wang D W and Ying C T 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 2254 (in Chinese) 谢国锋、王德武、应纯同 2003 物理学报 **52** 2254]
- [14] Xiang S , Zhuang J and Liu L 1998 *Acta. Phys. Sin.* **47** 678 [向嵩、庄 军、刘 磊 1998 物理学报 **47** 678]
- [15] Zhuang J and Liu L 1997 *Acta. Phys. Sin.* **46** 2418 [庄 军、刘磊 1997 物理学报 **46** 2418]
- [16] Jia Z M , Yang G Q , Cheng Z N , Liu X H and Zou S C 1994 *Acta. Phys. Sin.* **43** 606 [郑正明、杨根庆、程兆年、柳襄怀、邹世昌 1994 物理学报 **43** 609]
- [17] Müller P and Kern R 2003 *Surf. Sci.* **529** 59
- [18] Mishin Y , Mehl M J , Papaconstantopoulos D A , Voter A F and Kress J D 2001 *Phys. Rev. B* **63** 224106
- [19] Waseda Y 1980 *The Structure of Non-crystalline Materials* (New York : Mcgraw-Hill)
- [20] Rapaport D C 1995 *The Art of Molecular Dynamics Simulation* (Cambridge : Cambridge University Press)
- [21] Lutsko J F , Wolf D , Yip S , Phillpot S R and Nguyen T 1988 *Phys. Rev. B* **38** 11572
- [22] Wolf D , Okamoto P R , Yip S , Lutsko J F and Kluge M 1990 *J. Mater. Res.* **5** 286
- [23] Broughton J Q , Gilmer G H and Jackson K A 1982 *Phys. Rev. Lett.* **49** 1496
- [24] Paterlini M G and Ferguson D M 1998 *J. Chem. Phys.* **236** 243

Molecular dynamics simulation of strain effects on surface melting for metal Cu^{*}

Wang Hai-Long Wang Xiu-Xi[†] Liang Hai-Yi

(Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials of Chinese Academy of Sciences ,
University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China)

(Received 18 November 2004 ; revised manuscript received 11 March 2005)

Abstract

Molecular dynamics simulations of surface melting process at different strain values were performed for metal Cu(110). The variation of the structure and energy in the system and the movement of the interface position between solid and liquid during surface melting were observed. The interaction between atoms in the system adopts the embedded atom potential proposed by Mishin. Cu(110) surface premelts below thermal melting point and the thickness of quasi-liquid film grows with temperature increasing. Beyond the thermal melting point, the velocity of the interface between solid and liquid is linearly proportional to temperature, the melting point is extrapolated to be 1380K which accords with the experimental data of 1358K. Strain lowers the melting point and accelerates the premelting process. The thickness of quasi-liquid grows with increasing strain at the same temperature. The increase of solid free energy induced by strain is the main factor that decreases surface thermal stability, the direction of strain relative to the surface stress also effects the premelting process.

Keywords : thermal melting point , surface premelting , surface stress , molecular dynamics

PACC : 6842 , 6500 , 6185

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 10172081).

[†] Correspondent author. E-mail : xxwang@ustc.edu.cn