

TiAl 合金薄膜在冷却过程中结构变化的原子尺度计算研究*

宋成粉 樊沁娜 李蔚 刘永利 张林†

(东北大学理学院, 沈阳 110004)

(2010年7月16日收到; 2010年9月16日收到修改稿)

采用基于嵌入原子势模型的分子动力学方法模拟了熔融 TiAl 合金薄膜分别在急冷降温 and 连续降温两个冷却过程中微观结构的变化. 通过应用原子平均能量、对分布函数和键对分析技术等对薄膜内原子局域结构进行的分析. 研究表明, 在降温过程中, 薄膜内局域结构出现分阶段变化的特点. 在急冷降温过程中, 薄膜结构的变化可以分为 3 个阶段, 而在连续降温过程中, 薄膜内局域结构的变化分为 2 个阶段.

关键词: 分子动力学, TiAl 合金, 薄膜, 计算机模拟

PACS: 31.15.xv, 61.66.Dk, 73.61.At, 83.10.Rs

1. 引言

进入 21 世纪以来, 微机电系统 (micro electro mechanical system, 简记为 MEMS) 已广泛地应用于许多科学和工程的活动领域如数据存储、显示、汽车应用、无线通信、环境监控、医疗和生物化学等^[1]. 许多微机电系统中要采用一种压电双晶片结构, 如微开关、微阀和微泵等. 这种压电双晶片结构可以通过控制热学、静电或其他方式来表现不同的机械性能, 在很大程度上压电双晶片结构材料的特性决定了 MEMS 器件的寿命和可靠性. 时至今日, 大多数压电双晶片结构是由氧化物和导体材料的双层结构所组成, 其中 Al 薄膜是构成导体材料的主要部件. 但以这种材料组成的压电双晶片的性能还远没有完善. 例如, 当温度较高时 Al 薄膜存在着析出物和应力梯度等. 这就急需寻找具有更优良性能的压电双晶片用导电材料. TiAl 合金薄膜以其大弹性模量、高硬度、良好热稳定性和低密度等特点因而成为新型 MEMS 器件中纯 Al 薄膜的有力替代品^[2].

在合金薄膜形成的过程中, 为了提高这类薄膜的强韧性, 通常采用快速凝固等非平衡过程^[3,4], 通

过仔细的控制冷却温度和时间条件等, 得到预想的微观结构. 这就需要我们了解在冷却过程中薄膜内微观结构是如何演化的. 尽管我们常将原子的运动作为这些结构形成的解释, 但是真实的实验很难去观察何种局域结构更易形成等. 在研究这些系统的微观过程中, 分子动力学方法在原子尺度上提供了探究这种结构变化的可能^[5-11].

本文采用基于嵌入原子方法 (embedded atom method, 简记为 EAM) 的正则系综分子动力学 (molecular dynamics, 简记为 MD) 模拟, 对初始态为熔融状态的 TiAl 合金薄膜在急冷和连续降温至不同温度时的局域结构变化进行计算研究. 根据原子平均能量、原子对分布函数和键对分析等随温度所发生的变化, 分析 TiAl 合金薄膜在急冷和连续降温过程中, 薄膜的局域结构随冷凝温度的变化.

2. 分子动力学模拟方法

原子间的相互作用势采用 Farkas 等^[12] 提出的用于 TiAl 合金模拟的 EAM, 体系的总能为

$$E_t = \sum_i F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \phi(r_{ij}), \quad (1)$$

其中, ρ_i 是其他原子在原子 i 处产生的电荷密度,

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: G2011CB606403) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 90405001) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zhanglin@imp.neu.edu.cn

$F(\rho_i)$ 是将原子 i 嵌入到电子密度为 ρ_i 处所具有的能量, r_{ij} 是原子 i 和原子 j 之间的距离, $\phi(r_{ij})$ 是原子 i 和原子 j 之间的两体势.

模拟系统采用 NVT 分子动力学模拟方法, γ -TiAl 合金具有 $L1_0$ 型的面心四方结构, 轴比为 1.02. $a_0 = 3.99 \text{ \AA}$, 为 TiAl 合金的晶格常数. 在模拟中构造 $10a_0 \times 10a_0 \times 50a_0$ 的原胞, 对于所构造的合金块体在 X, Y, Z 方向上均使用周期性边界条件. 对含 20000 个粒子的 TiAl 合金块体结构加热到 2300 K 使其完全融化, 然后在此温度下弛豫 300000 时间步长, 每个时间步长对应 $1 \times 10^{-15} \text{ s}$, 以得到平衡液态结构, 使起始构型为合金熔点以上的熔融态. 在熔融状态下, 在 Z 方向上从块体中央截取厚度为 $10a_0$ 的 TiAl 薄膜作为模拟的体系, 此体系包含 3907 个粒子 (1960 个 Ti 原子, 1947 个 Al 原子). 图 1(a) 和 (b) 分别显示了 2300K 时薄膜的对分布函数曲线和原子堆积结构. 由图 1(a) 中可见, 对分布函数曲线具有典型的液态结构特点, 即从左到右存在着被展宽的峰高越来越低的对分布函数峰, 图 1(b) 的原子

堆积结构也表明此温度下薄膜处于无序结构.

对所截取的 TiAl 薄膜施加急冷降温 and 连续降温, 急冷降温过程为将薄膜从 2300 K 急冷到 2000, 1800, 1600, 1400, 1200, 1000, 800, 600, 400 和 200 K 等温度, 在每个模拟温度, 用 9.8×10^6 个时间步使所模拟体系达到平衡, 随后的 2×10^4 个时间步所记录下来的原子轨迹用于取热力学平均值. 连续降温过程为对所截取的 TiAl 薄膜以 100 K 为温度间隔从 2300 K 连续降温直至 200 K, 每降温 100 K, 在每个温度弛豫 10^7 个时间步, 其中后 2×10^4 个时间步所记录下来的原子轨迹取热力学平均值. 计算中所涉及的函数有

$$E_{av} = \langle U \rangle / N, \tag{2}$$

$$g(r) = \frac{V}{N} \left\langle \sum_{i \in N} \cdot \sum_{j \neq i \in N} \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_{ij}) \right\rangle, \tag{3}$$

其中, E_{av} 是原子平均能量, U 为体系的总能量, N 是体系的原子数量. 对分布函数 $g(r)$ [13] 给出了在相同原子密度下, 原子随机分布时, 找到相距为 \mathbf{R} 的一对原子的概率, V 是所模拟体系的体积.

键对分析技术 (HA) [14] 是指用两个原子及其与周围共有原子之间的成键关系来描述这对原子在体系中的局域结构. 当两个原子之间的距离小于对分布函数第一峰所确定的最近邻距离时, 则称这两个原子成键. 键对分析技术采用指数 i, j, m 和 n (称为 HA 指数) 来表征原子对的成键关系, i 表示构成原子对的两个原子是否成键, $i = 1$ 表示这两个原子成键, $i = 2$ 表示这两个原子不成键; j 表示这两个原子周围与这两个原子同时成键的原子数; m 表示这两个原子共有成键原子间的成键数; n 是为了唯一确定某一类键对任意给定的. 其中 fcc 结构以 1421 为特征键对, 在 hcp 晶体中含有同等数量的 1421 和 1422 键对, 1551 键对是二十面体结构的表征, 1431 键对表征一定程度的无序性, 这种键对在液态和非晶态中大量存在.

3. 模拟结果与讨论

图 3 显示了将熔融薄膜在急冷和连续降温两个过程中不同温度下的原子平均能量的变化. 由图 3 中可见, 随着温度的降低, 在温度高于 1000 K 时, 在两个降温过程中的原子平均能量变化都呈线性下降, 这说明体系的结构仍为液态结构. 当冷却温度降低为 800 K 时, 连续降温过程中的能量出现了较

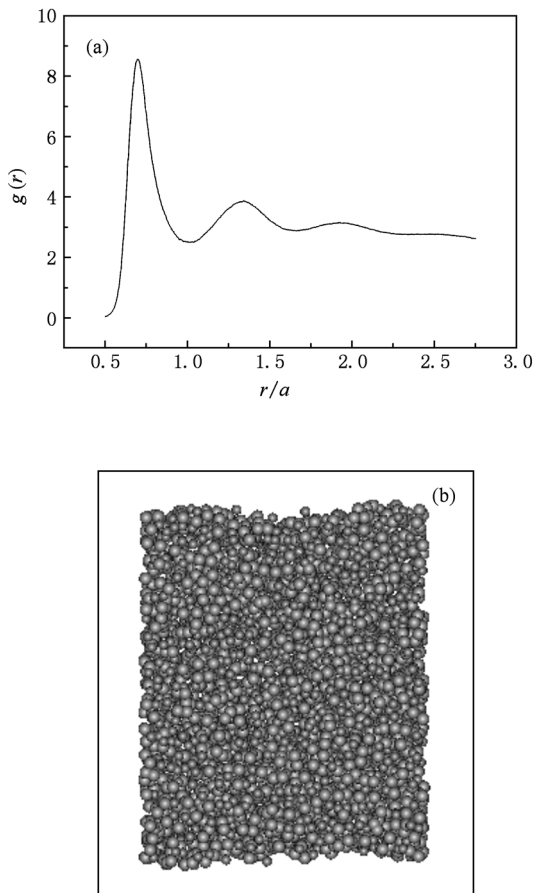


图 1 TiAl 合金薄膜 2300 K 时的对分布函数曲线 (a) 和原子堆积结构图 (b)

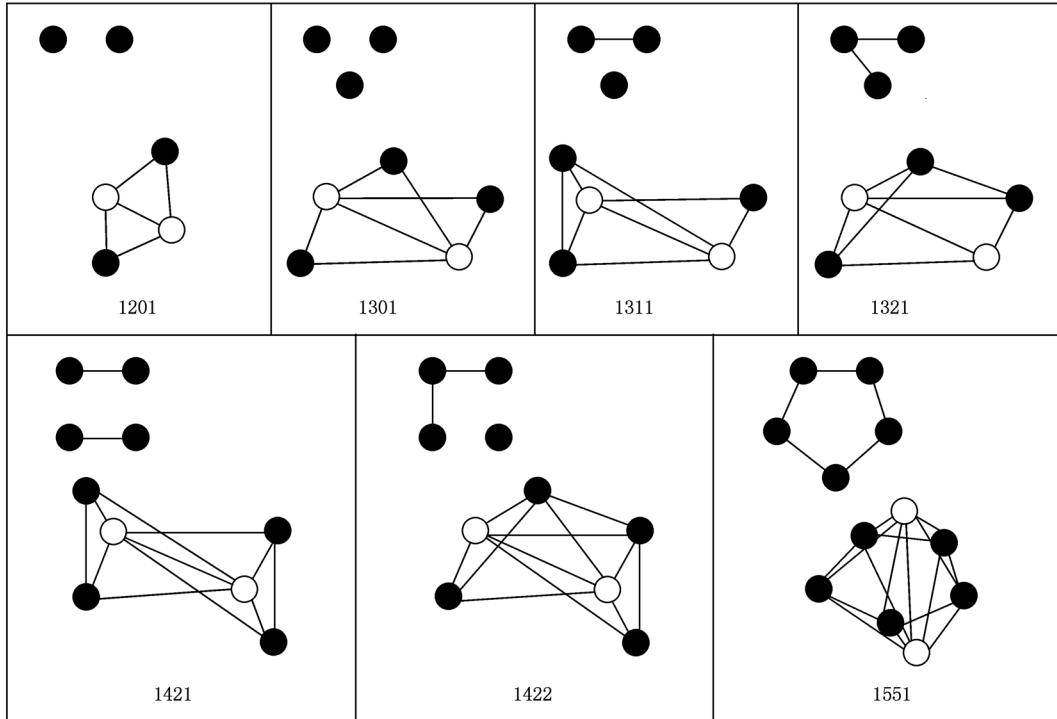


图2 几种原子链对几何结构的示意图

大幅值的降低,这说明此温度下,体系的结构发生了转变.而在急冷降温过程中,能量幅值的较大降低发生在急冷温度为 600 K 时.随着冷却温度的继续降低,在 800—200 K 的温度区间内,连续降温过程中原子平均能量曲线再次出现线性下降的行为.但对于急冷降温过程,急冷温度的降低使得原子平均能量表现出在 400 K 时的上升和在随后温度区间内的下降.图 4 的对分布函数曲线进一步给出了体系结构的变化.

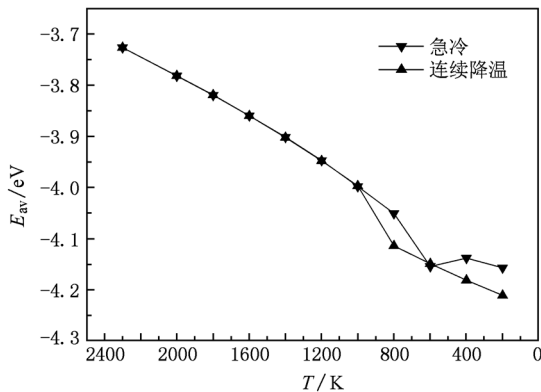


图3 TiAl 合金薄膜在急冷和连续降温过程中原子平均能量随温度的变化

图 4(a) 和(b) 分别显示了 TiAl 合金薄膜在急冷和连续降温两个过程中在温度为 1200, 1000,

800, 600, 400 和 200K 时的对分布函数曲线.可以看出,随着温度的降低,第一个峰越来越窄,且峰值逐渐增加.说明在冷却过程中,合金薄膜体系的有序度得到增强,并且这种有序度随冷却温度的不同而变化.在图 4(a) 和(b) 都可以看到,当温度高于 1000 K 时,对分布函数曲线仍呈现典型的液态结构.当温度被急冷至 600 K 时,对分布函数曲线在 $1.0a_0$ 处出现一个峰,在 $1.3a_0$ 附近的峰高变高且峰宽变窄,同时也出现了其他的一些小峰,这说明薄膜内原子具有了大块的有序区域,薄膜开始具备晶态结构特征,进一步的计算表明,在急冷温度为 650—550 K 的温度区间内,该薄膜都具有上述的晶态结构特征.但是当急冷温度低于 400 K 时,对分布函数曲线中在 $1.3a_0$ 附近的峰劈裂为两个峰,这说明在这个急冷温度下的薄膜结构尽管出现了一定数量的局域有序结构,但作为整体并不具备晶态结构特征.如图 4(b) 所示,在连续降温过程中,当温度降低到 800 K 以下时,对分布函数曲线表现出与温度高于 1000 K 不同的结构特点,这时,在 $r \leq 1.5a_0$ 的范围内可以明显地看到 1 个主峰和 3 个小峰,主峰的峰值明显高于其他的 3 个峰,在这个温度下主峰的峰高也明显高于其他较高温度时的第 1 主峰,并且它的峰宽与其他温度下的峰宽相比也明显地

变窄. 这些对分布函数曲线各峰的变化说明, 当温度降低至 800 K 时, TiAl 合金薄膜已经从液态结构开始转变为晶态结构. 随着温度的继续降低, 尽管在各温度下的对分布函数仍表现出类似 800 K 时的样式, 但是随着温度的逐步降低, 对分布函数曲线各峰的高度也随之逐渐升高, 峰宽逐渐变窄, 这一

趋势表明, 随温度降低, 原子的有序度增加. 为了更好地理解薄膜体系被冷却到不同温度下体系局部微观结构的变化, 图 5 (a) 和 (b) 分别显示了 1421, 1422, 431 和 1551 这 4 类键对相对数量在急冷和连续降温两个过程中随温度的变化, 这里的键对相对数量由某一类键对数量除以键对的总数.

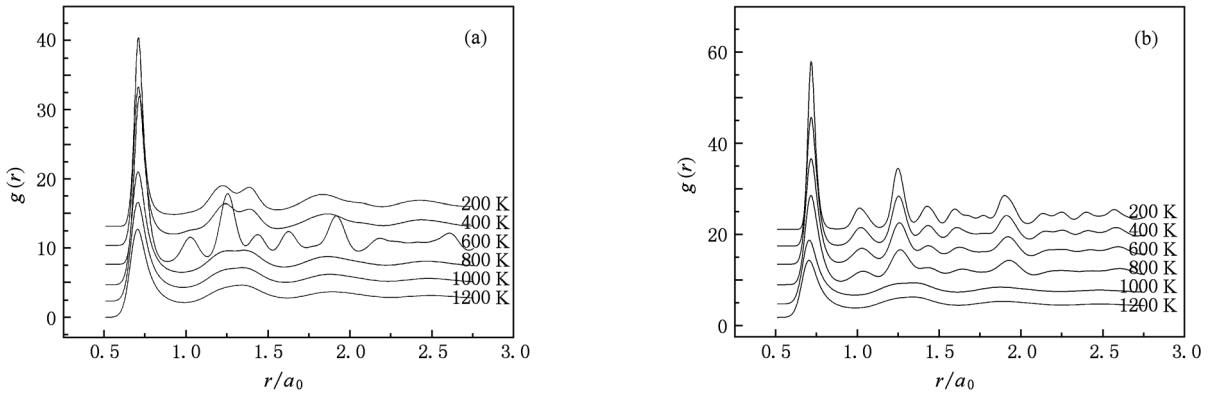


图 4 在温度冷却到 1200, 1000, 800, 600, 400 和 200 K 时的对分布函数曲线 (a) 急冷; (b) 连续降温

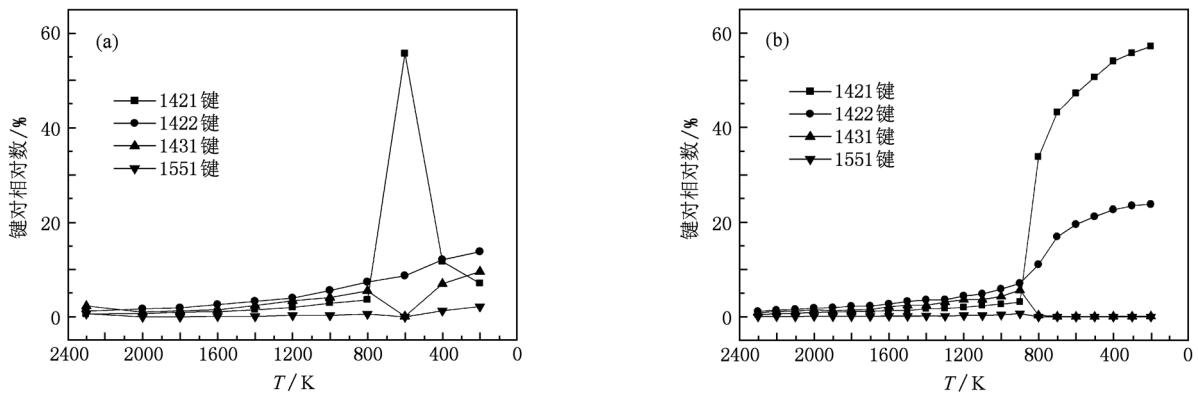


图 5 TiAl 合金薄膜中 1421, 1422, 1431 和 1551 键对相对数目随温度的变化曲线 (a) 急冷; (b) 连续降温

由图 5(a) 中可见, 在急冷温度高于 1000 K 时, 1421, 1422, 1431 和 1551 键对数目都很少, 只有微小的增加, 这说明随着急冷温度的降低, 薄膜体系内原子尽管可以形成少量的局域有序结构, 但作为整体, 薄膜体系中的原子仍处于无序状态. 随着急冷温度降低到 600 K 时, 一个明显的变化是表征面心立方结构的 1421 键对出现了显著的增加, 它的增加幅度达到了键对总数的 50% 以上. 考虑到薄膜表面上有相当数量的原子不会形成 1421 键对, 如此大比例的 1421 键对数量可以说明此温度下, 薄膜已经具备了晶态结构的特征, 即有相当数量的原子位于面心立方晶体结构的格点上, 这也就解释了图 4 (a) 中对分布函数曲线上在 $1.0a_0, 1.3a_0$ 及其后出

现的各个特征峰, 这些峰的位置分别对应晶体中第二近邻, 第三近邻及以更外近邻位置上可以出现的原子对. 但是随着急冷温度的进一步降低, 1421 键对相对数目出现急剧下降. 当急冷温度为 200 K 时, 其相对数量小于 1431 键对和 1422 键对, 这说明此温度下薄膜的结构已非面心立方结构. 在急冷温度区间 600—200 K 范围内, 1431 和 1551 键对则呈现出与 1421 键对相反的变化行为, 当急冷温度为 600 K 时, 这两个键对相对数量下降为几乎为 0, 但在更低的急冷温度条件下, 这两个键对相对数量却出现了上升的趋势. 对于 1422 键对, 随着急冷温度降低, 这个键对的相对数量表现为上升的趋势. 这 4 类键对在急冷温度为 400 和 200 K 时的存在表明, 在这

两个急冷温度下的薄膜内分布着相当数量的局域有序结构,这使得对分布函数在这两个温度下 $1.3a_0$ 附近的峰出现了劈裂.

图 5(b) 显示了当温度以连续降温形式降低时,键对相对数目随温度的变化. 当温度高于 1000 K 时,这 4 种键对相对数目都缓慢增加,这说明所模拟体系内部尽管随着温度的降低开始形成少量的有序结构,但作为整体,体系仍为液态结构. 但是当温度由 1000 K 降低至 800 K 时,1421 键对出现了突然的陡增,与之类似,1422 键对也出现了明显增加. 在这个冷却温度,1431 键对骤减几乎变为 0,1551 键对也出现了减少,接近于 0. 说明在这一温度范围内体系的结构发生了转变,由液态结构转变为晶态结构,这种晶态结构在以 fcc 结构为主的同时,伴随着相当数量的 hcp 局域结构. 随着温度的继续降低,1421 键对和 1422 键对继续增加,但增加的幅度逐渐减小. 温度降至 300 K 时,1421 键对占 55% 左右,1422 键对占近 25%. 1431,1551 键对几乎为 0. 这说明在持续降温到 800 K 以下时,薄膜内的面心立方结构区域不断扩大,薄膜体系表现为晶态.

4. 结 论

采用基于嵌入原子方法的分子动力学分别模拟了厚度为 4 nm 的初始态为熔融态的 TiAl 合金薄膜在急冷降温过程和连续降温过程中温度对体系局域结构变化的影响. 通过对原子平均能量、对分布函数和局域原子键对分析技术的分析表明,降温过程对所模拟薄膜体系中原子的运动产生影

响,进而影响了体系中原子局域堆积结构的变化. 不同的降温过程对多种结构形式出现的影响表现为:在急冷降温过程中,当急冷温度较高时,体系内原子仍发生频繁的位置交换,这时不易形成较稳定的局域原子堆积结构;随着急冷温度的降低,薄膜内开始形成一些较稳定的面心立方原子堆积局域结构,伴随着原子在薄膜内的运动,所形成的原子堆积局域结构开始出现长大的现象;当急冷温度较低时,原子在薄膜内的运动受到抑制,使得所形成的原子堆积结构很难出现长大的现象. 这样就使得薄膜体系在急冷到不同温度时,出现了在较高的温度区间内,薄膜具有液态结构特点;随着温度的降低,薄膜内原子主要形成面心立方结构;当急冷温度更低时,薄膜内部原子形成一定数量局域有序结构的三阶段特点. 在温度被连续降低到较低温度时,薄膜体系内开始出现有序的原子堆积局域结构,随着温度的持续降低,原子在薄膜内可以进行比较充分的运动,这时伴随着新的有序原子堆积局域结构的形成,原有的原子堆积有序结构也在发生着长大,并在低于某一温度时出现了原子有序堆积结构的大量出现,薄膜结构的转变从而表现为两个阶段,即在较高的温度区间内,薄膜具有液态结构特点;随着温度的降低,薄膜内原子在主要形成面心立方有序结构的同时,出现了相当数量的密排六方结构. 模拟结果表明,不同的降温过程和不同的温度区间内会出现具有不同特点的薄膜结构,这样在制备该类薄膜材料过程中,合理选择冷却过程和温度等工艺条件可以得到某些具有特定结构的薄膜.

- [1] Zhou Z Y, Wang Z L, Lin L W 2007 *Micro-System and Nano Technology* (Beijing: Science Press) p271 (in Chinese) [周兆英、王中林、林立伟 2007 微系统和纳米技术 (北京: 科学出版社) 第 271 页]
- [2] Qu X X, Zhang Q X, Zou Q B, Balasubramanian N, Yang P, Zeng K Y 2002 *Mater. Sci. Semicond. Processing* **5** 35
- [3] Morris M A, Leboeuf M 1997 *Mater. Sci. Engng. A* **224** 1
- [4] Imayev R M, Gabdullin N K, Salishchev G A, Senkov O N, Imayev V M, Froes F H 1999 *Acta Mater.* **47** 1809
- [5] Fan Q N, Li W, Zhang L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2428 (in Chinese) [樊沁娜、李蔚、张林 2010 物理学报 **59** 2428]
- [6] Xu S N, Zhang L, Zhang C B, Qi Y 2007 *Acta Metall. Sin.* **43** 379 (in Chinese) [徐送宁、张林、张彩碚、祁阳 2007 金属学报 **43** 379]
- [7] Zhang L, Zhang C B, Qi Y 2007 *Chin. Phys.* **16** 77
- [8] Zhang L, Zhang C B, Qi Y 2008 *Phys. Lett. A* **372** 2874
- [9] Zhang L, Zhang C B, Qi Y 2009 *Physica B* **404** 205
- [10] Zhang L, Sun H X 2009 *Solid State Commun.* **149** 1722
- [11] Zhang L, Sun H X 2009 *Chin. J. Chem. Phys.* **22** 69
- [12] Farkas D 1994 *Modeling Simul. Mater. Sci. Engng.* **2** 975
- [13] Allen M P, Tildesley D J 1987 *Computer Simulation of Liquid* (Oxford: Clarendon Press)
- [14] Honeycutt J D, Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950

Atomic-scale study of structural change of TiAl alloy film during the cooling process^{*}

Song Cheng-Fen Fan Qin-Na Li Wei Liu Yong-Li Zhang Lin[†]

(College of Science, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

(Received 16 July 2010; revised manuscript received 16 September 2010)

Abstract

Microstructural changes of molten TiAl films are investigated by using molecular dynamics simulations within the framework of embedded atom method in quenching and continuous cooling processes. Atomic local structures in these films are analyzed by using atom average energy, pair distribution functions, and pair analysis technique. The local structure changes in the TiAl films can be divided in to three stages on quenching, and they are divided in to two stages on continuous cooling.

Keywords: molecular dynamics, TiAl alloy, thin film, computer simulation

PACS: 31.15.xv, 61.66.Dk, 73.61.At, 83.10.Rs

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G2011CB606403) and the Fundamental Research Funds of the Central Universities (Grant No. 90405001).

[†] Corresponding author. E-mail: zhanglin@imp.neu.edu.cn