

# A Study on Solidification and Amorphous Crystallization of Metal Ag by Molecular Dynamics Simulation\*

Wei Huang, Gongying Liang<sup>#</sup>

Department of Material Physics, School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an  
Email: whuang84@126.com, <sup>#</sup>gyliang@mail.xjtu.edu.cn

Received: Jun. 18<sup>th</sup>, 2013; revised: Jun. 27<sup>th</sup>, 2013; accepted: Jul. 10<sup>th</sup>, 2013

Copyright © 2013 Wei Huang, Gongying Liang. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

**Abstract:** The melting and solidification of Ag was simulated by molecular dynamics method. The structural transformation of Ag during the metal solidification and amorphous crystallization was analyzed based on the variations of the internal energy, radial distribution function (RDF), common neighbor analysis (CNA), and atomic visualization technique. The simulation results showed that the embryonic crystals similar to body-centered cubic (bcc-like) structure (about 11%) already exist in the liquid metal, the content of bcc increases with cooling and it is up to 31% near the solidifying. About 24% bcc structure has in the amorphous structure. The volume per atom of bcc is larger than that of fcc, which is beneficial in the cooling liquid metal and amorphous structure. In the nucleation process, bcc-like embryonic crystals can be used as the nucleus with disorder atoms near the bcc to transform fcc crystal. There is no fcc and hcp structure in the cooling melt and amorphous structure. They are formed in the solidification directly.

**Keywords:** Molecular Dynamics Simulation; Amorphous Ag; Crystallizing Nucleation; Structure Transformation

## 金属银凝固与非晶晶化过程的分子动力学模拟\*

黄 维, 梁工英<sup>#</sup>

西安交通大学理学院材料物理系, 西安  
Email: whuang84@126.com, <sup>#</sup>gyliang@mail.xjtu.edu.cn

收稿日期: 2013年6月18日; 修回日期: 2013年6月27日; 录用日期: 2013年7月10日

**摘 要:** 文章采用分子动力学方法, 以金属银为对象, 模拟了面心立方金属的凝固和非晶化过程, 借助于体系的内能变化、径向分布函数(RDF)、公共近邻分析(CNA)、原子可视化技术对凝固和晶化形核过程中的结构演变细节进行了描述。模拟结果表明, 液态金属中就存在 11% bcc 结构的短程有序集团, 随着液态金属不断过冷, bcc 集团逐渐增加, 在凝固前达到最高的 31%, 在非晶形成时, bcc 集团大约有 24%。当最近邻原子距离相同时, bcc 结构单位原子所占体积大于 fcc 结构, 有利于在液态金属和非晶中存在。这些 bcc 结构作为结晶时的非自发形核的核心, 与周围的无序原子一起迅速转变为 fcc 结构和少量的 hcp 结构。在过冷液体和非晶系统中并没有发现 fcc 和 hcp 的结构, fcc 结构为凝固和非晶晶化的很短周期中迅速转变而成。

**关键词:** 分子动力学模拟; 非晶 Ag; 晶化形核; 结构转变

### 1. 引言

\*资助信息: 高等学校博士学科点专项科研基金(20090201110043)的资助。

<sup>#</sup>通讯作者。

金属从液态向晶体转变的过程中到底是首先形成什么结构的晶胚? 形核过程中它们是如何转变的? 这个问题一直是人们争论的焦点。Alexander 等人

通过 Landau 理论研究认为所有的金属在开始都应该先形成 bcc 结构, 然后再转变成为 fcc 或 hcp 结构<sup>[1]</sup>。但也有不少研究者认为, 各种不同的金属应直接形成相应晶体结构的晶核, 后继续生长<sup>[2,3]</sup>。

在早期的凝固理论研究中, 晶体的形核与生长主要是依靠实验的方法<sup>[4,5]</sup>, 但是到目前为止, 实验仍难以对金属的初期形核的过程进行有效的观察。面心立方金属在形核的最初阶段是什么结构? 一直是凝固理论研究中争论的焦点<sup>[6,7]</sup>。当前, 以原子为计算单元的分子动力学模拟方法的日益成熟, 为我们研究探索液态金属的形核过程提供了一个重要手段。近年来, 利用分子动力学来研究液态金属的形核过程, 得出了一些十分有益的结论。但是由于许多结论是利用原子的统计结果, 当计算原子数较少时会有一些偏差。非晶晶化过程具有与金属液态形核过程相似的现象, 并具有转变过程较长和直接观察的优点<sup>[8]</sup>, 也可以用来讨论金属的凝固转变。

本文以面心立方银为对象, 借用较大的计算原子数, 进行金属银在凝固和非晶晶化过程的结构转变, 探讨单元 fcc 金属在凝固和非晶晶化转变过程中的初期形核细节。依据体系 Ag 的内能变化、径向分布函数(RDF)、公共近邻分析(CNA)和原子可视化技术, 对凝固和晶化形核过程中的结构演变进行了详细的分析。

## 2. 模拟方法

分子动力学模拟体系的初始构型由  $20 \times 20 \times 20$  的 fcc 银元胞组成, 共 32,000 个原子, 时间步长为 1 fs, 采用三维周期性边界条件, Nose/Hoover 控温控压方法<sup>[9,10]</sup>。首先让体系在 298 K 下驰豫 100 ps, 然后以  $4 \times 10^{12}$  K/s 的速率升温至 1498 K。该温度略高于金属银的熔化温度, 并以 Ag 的熔点来验证模拟过程中作用势选取的是否合适。体系在 1498 K 驰豫 100 ps, 得到平衡液态结构, 再分别以  $5 \times 10^{13}$  K/s、 $1 \times 10^{12}$  K/s 的速率降温至 298 K。调整冷却速率, 以得到完全的非晶态银。非晶结构在 298 K 驰豫 50 ps 后, 以  $1.5 \times 10^{12}$  K/s 的速率升温至 748 K。在模拟过程中每隔 1000 步记录一次体系的能量、体积及构型信息。

嵌入原子势(EAM)被作为计算的作用势<sup>[11,12]</sup>, 在 EAM 中, 原子体系的总能量可表示如下:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_i) \quad (1)$$

式中,  $\phi_{ij}(r_{ij})$  为传统对势;  $F_i(\rho_i)$  为  $i$  原子的嵌入势;  $\rho_i$  为  $i$  原子所在位置处的电子密度, 可表示为:

$$\rho_i = \sum_{j,j \neq i} f_j(r_{ij}) \quad (2)$$

$r_{ij}$  为  $i, j$  两原子间的距离。嵌入能函数、电子密度、对势函数及相关参数的确定参考文献[13]。

径向分布函数(RDF)被用来描述液态和非晶态等的无序体系, 其定义为<sup>[14,15]</sup>:

$$g(r) = \rho(r) / \rho_0 \quad (3)$$

式中,  $\rho(r)$  表示距离某个原子  $r$  处的粒子数密度,  $\rho_0$  表示体系的平均密度。近邻原子排列结构标志了体系结构的变化。最近邻原子的排列直接决定了体系的短程堆积结构。

公共近邻分析(CNA)通过两个原子及其与周围共有原子之间的成键关系来描述原子的堆积结构<sup>[16,17]</sup>。当两个原子间的距离小于径向分布函数第一峰谷所确定的最近邻距离时, 称两个原子成键。CNA 技术采用四个整数(ijkl)来表征原子所属的状态, 表 1 表示了不同结构对应的键对。

通常金属液体和非晶体可由缺陷多面体结构组成, 可看作由多数正二十面体(1551)团簇及部分缺陷二十面体团簇(1551,1541,1431)交互作用而形成的网状结构。而 fcc 结构以 1421 为特征键对; 1421 和 1422 键对表征 hcp 型晶体结构; 表征 bcc 结构的特征键对为 1661 和 1441。

通过在模拟过程中定时记录原子坐标的方法, 即可用可视化技术来描述体系的结构。某原子径向分布函数第一峰内的原子, 即为该原子最邻近的原子数, 而第二峰内的原子为次邻近的原子数。利用这两个范围内的原子位置的变化, 可以直观的观察体系短程结构的转变。

Table 1. The relationship of structure and CNA  
表 1. 键对与体系结构关系

结构	非晶、液态	bcc	fcc	hcp
CNA	1551、1541、1431	1441+ 1661	1421	1421+ 1422

### 3. 模拟结果与分析

图 1 表示了由分子动力学模拟的 Ag 的加热和冷却曲线。从图中可以看出，体系的内能在 1280 K 时有一个突然的转变，即发生了 Ag 的熔化。由于模拟中采用了非常快的加热速度，故温度略高于银在平衡状态下的熔点(1233 K)是可以接受的。熔化温度的确定也说明了该模拟体系中 EAM 原子作用势的选取是正确的。

从图中快速冷却的曲线也可以看出，如果冷却速度为  $1 \times 10^{12}$  K/s 时，体系在冷却过程中会发生晶化凝固，如果冷却速度为  $5 \times 10^{13}$  K/s 时，体系中没有发生任何相变，这种情况，体系得到的是完全的非晶组织。文章利用这两种方式得到的体系进行形核过程的讨论。

图 2 表示了成为液态银在两种冷却速度条件下的径向分布函数(RDF)。从图中可以看出，在  $1 \times 10^{12}$  K/s 时，过冷液体在 558 K 开始发生晶化凝固，到室温已

成为完整的晶体。但在  $5 \times 10^{13}$  K/s 冷却时，非晶结构短程有序的状态仍然保持到室温。

图 3 表示了两种不同冷却速度时，各温度条件下

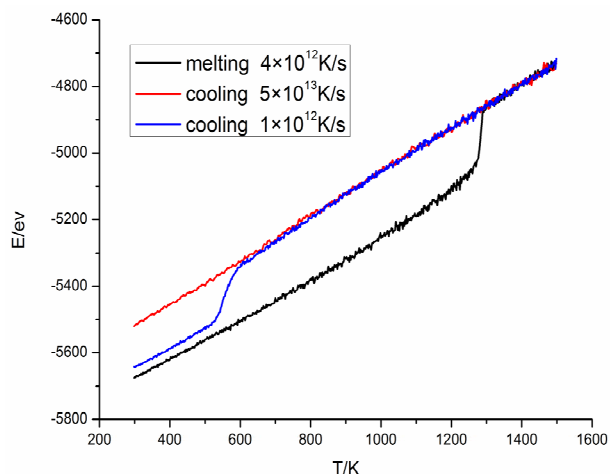


Figure 1. Variation of internal energy of Ag during heating and cooling

图 1. 银在加热和冷却过程中的能量变化

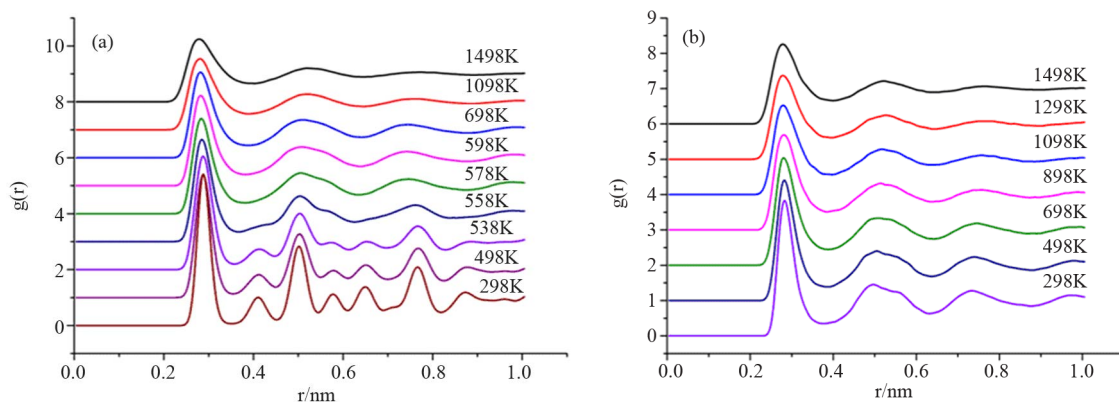


Figure 2. The RDF curves of Ag during cooling with different cooling rates: (a)  $1 \times 10^{12}$  K/s; (b)  $5 \times 10^{13}$  K/s

图 2. 液体冷却过程中体系的 RDF: (a)  $1 \times 10^{12}$  K/s; (b)  $5 \times 10^{13}$  K/s

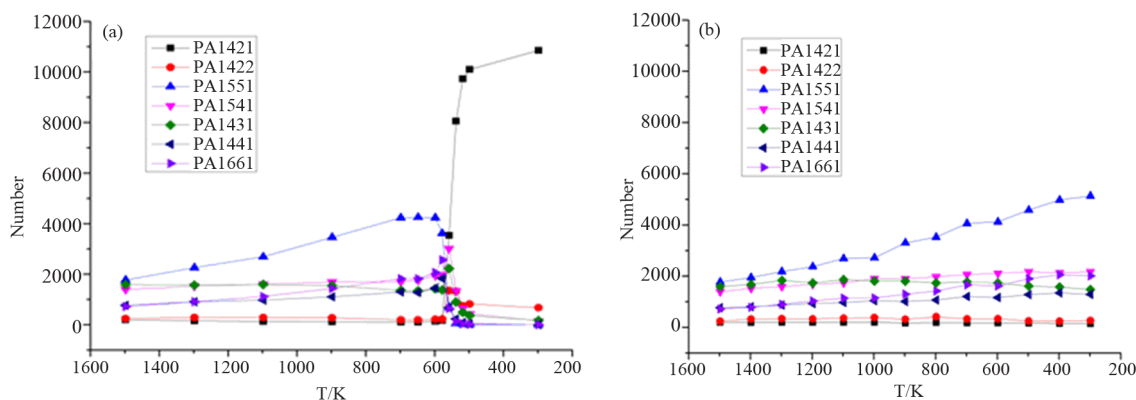


Figure 3. The CNA of Ag during cooling with different cooling rates: (a)  $1 \times 10^{12}$  K/s; (b)  $5 \times 10^{13}$  K/s

图 3. 液态银在两种冷却速度下的 CNA: (a)  $1 \times 10^{12}$  K/s; (b)  $5 \times 10^{13}$  K/s

的键对分析。从这两张图中可以看出，表征非晶结构的 1551, 1541, 1431 键对，在体系中占据了绝大多数，而表征 fcc 和 hcp 的 1421 和 1422 从液态到凝固前可以忽略，在整个非晶形成过程中也基本没有出现。表征 bcc 的 1441 和 1661 键对，在液态就已存在，其比例大约为 11%。而且随着液体过冷的增加，bcc 的含量在逐渐增加，到结晶时有一个瞬间的增加到 31%，而在形成非晶时该比例为 24%。

由于在凝固的 CNA 曲线上，晶体的形成几乎是同时产生的(只有 10 ps)，难以分析整个结晶过程的变化。为了更好的了解 Ag 在形核时的转变过程。文中采用了分析和观察非晶晶化的方法。图 4 给出了非晶升温过程中体系原子平均能量随时间的变化关系。可以看出，体系能量的变化过程分为以下几个阶段：从初始到  $t_1$  时刻，是在 298 K 下弛豫，体系能量基本不变；从  $t_1$  到  $t_2$ (523 K)时刻，温度增加，体系能量增加；从  $t_2$  到  $t_4$ (613 K)，体系能量经历了一个增加放缓到迅速下降的过程，其后，体系始能量随之增加。在  $t_2$  到  $t_4$  时刻内，体系能量下降，表明体系有潜热放出，据此可以判定在相应的温度范围内发生了晶化转变。

$t_2$  对应了晶化开始温度， $t_2$  到  $t_3$  这段时间可以认为是大量晶核的形成阶段。从  $t_3$  到  $t_4$  阶段是晶核的长大阶段，达到临界尺寸的晶核团簇快速长大，并与周围原子或团簇融合，出现长程有序结构。同时可以看出，从晶化开始到晶化结束大约有 60 ps 左右，可以

比采用凝固曲线更容易分析结晶过程。

从图 4 中的 RDF 可以看出，在 50 ps 时，只有最邻近的第一个峰原子是有序的。当在 200 ps 时，第二个峰原子开始有序化，260 ps 时，第二个峰原子有序化已很明显。

图 5 表示了非晶 Ag 体系在加热的过程中，CNA 的变化情况。可以看出，从 0~200 ps 期间，体系中主要的键对是 1551, 1541 和 1431，同时也存在少量的 1441 和 1661 键对，而 1421 和 1422 几乎没有。这说明，体系的结构是以非晶结构为主，同时存在少量的 bcc 结构，而没有 fcc 结构。bcc 结构占总体系的 24% 左右。与冷却过程相反，随着温度的升高，正 20 面体(1551)逐渐减少，缺陷 20 面体(1541, 1431)不断增加。对于 1441 和 1661 来说，与凝固曲线相比，在 0~200 ps 之间，bcc 相对量变化很小。

在 200~260 ps 期间，键对 1551, 1541 和 1431，以及 1441 和 1661 迅速减少，而 1421 迅速增加，此时 1422 键也出现，当加热时间达到 260 ps 以后，整个体系中就只存在 1421 和很少的 1422，1421 键要占到 90% 以上。其他键对都消失了。这说明在晶化过程中，非晶结构和 bcc 结构都转变成为 fcc 结构和少量的 hcp 结构。

从图 2 的 RDF 可以看出，在结晶凝固的时候，存在一个从液态到最后形成 fcc-Ag 的过程，在此过程中，最邻近的原子位置始终在 0.288 nm 左右，直到

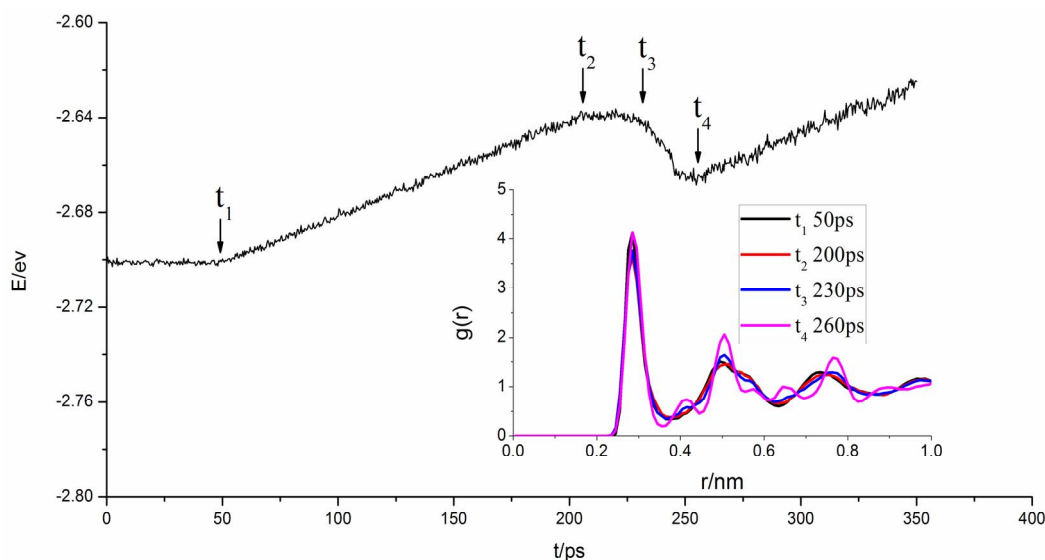


Figure 4. The RDF curves of internal energy variation of amorphous Ag during heating  
图 4. 非晶银在加热时的内能变化的 RDF

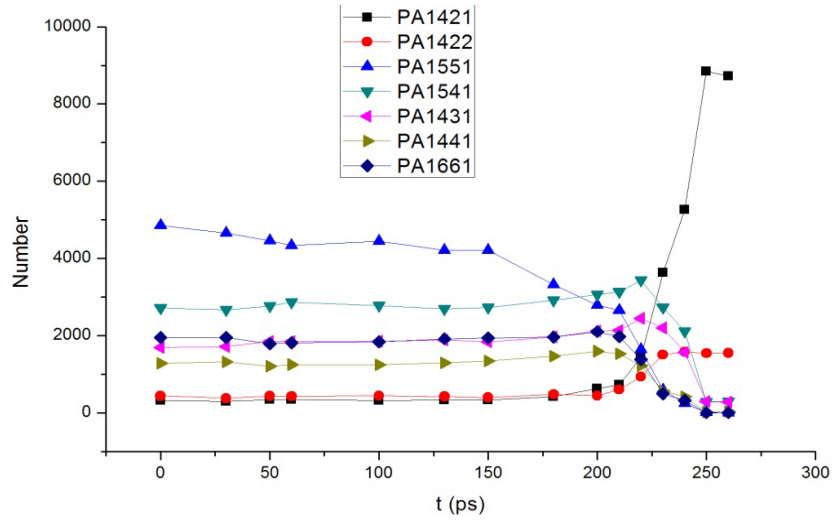


Figure 5. The CNA of amorphous Ag during heating  
图 5. 非晶体系在加热过程的键对变化

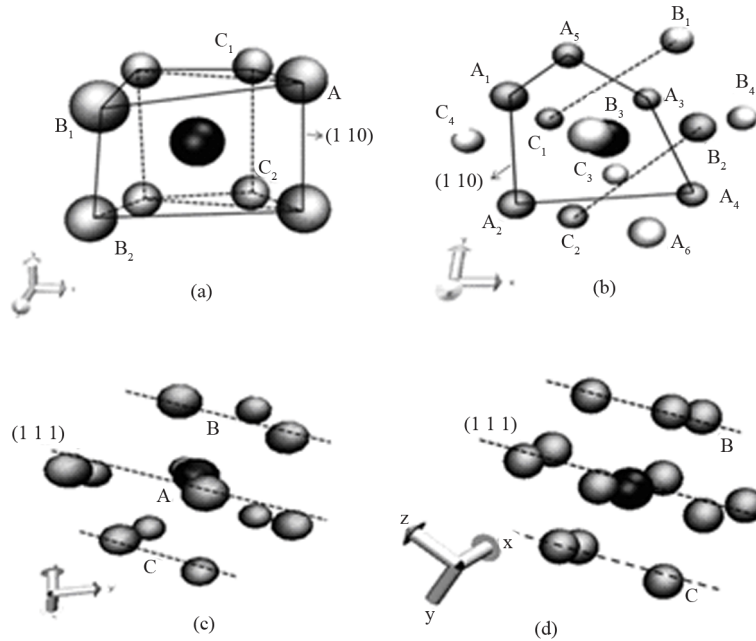


Figure 6. Position changes of atoms during crystallization under different time: (a) 50 ps, within the nearest neighbor distance; (b) 50 ps, within the second nearest neighbor distance; (c) 200 ps; (d) 260 ps  
图 6. 非晶晶化时不同阶段原子的位置变化: (a) 50 ps, 最邻近距离内; (b) 50 ps, 次邻近距离内; (c) 200 ps; (d) 260 ps

538 K 以后, 次临近(0.407 nm)的原子才形成。如果在过冷的液体中形成的是 bcc 结构, 单位原子所占的体积要大于 fcc 结构, 这样更有利于在液态和非晶中存在。

图 6 为利用可视化技术描述的短程有序集团中, 以一个 bcc 为晶胚转变为 fcc 结构的过程。图 4(a)表示了加热开始时, 最近邻的原子组成的一个类 bcc 结构, 以 A 原子面(110)晶面为例, 则该原子面与上面

的 B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>和下面的 C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>原子共同组成了 bcc 的堆垛。如果将次近邻的原子(RDF II 峰)考虑进来, 则构成了图 4(b)。在图中, (110)晶面增加了 A<sub>5</sub>和 A<sub>6</sub>原子, (110)晶面上方增加了 B<sub>3</sub>和 B<sub>4</sub>原子, (110)晶面下方增加了 C<sub>3</sub>和 C<sub>4</sub>原子, 正好为 bcc 结构的最邻近和次邻近的 14 个原子。随着加热过程的进行(图 4(c)), (110)平面上的 6 个 A 原子逐渐向等距离转变, 而(110)晶面上方与下方距离稍远的 B<sub>4</sub>和 C<sub>4</sub>原子逐渐远离。此时,

bcc 的(110)晶面就转化为 fcc 的(111)晶面的雏形。当到 260 ps 时, 12 个原子成为等距离的最邻近原子。此时, 一个以 fcc 结构(111)晶面的 ABCABC 密堆积就完全形成。在 fcc 结构形成时, 如果 C 原子面上的原子以[111]轴旋转了 60°完成堆垛, 则成为 hcp 结构的 ABAB 密堆积。

#### 4. 结论

面心立方金属银的过冷液态和非晶之中本身就存在 bcc 结构, 随着过冷程度的增大, bcc 结构逐渐增多, 在凝固前达到最大(31%)。在液态金属过冷过程中和非晶形成是没有 fcc 和 hcp 结构。非晶晶化具有非常类似于液态金属凝固时的结构变化过程, 且有比凝固过程更长的转变时间, 有利于分析晶体形成过程。在凝固过冷液体和非晶结构中的短程有序集团, 以 bcc 结构存在具有比 fcc 大的单位原子体积, 有利于在过冷液体和非晶中存在。这些 bcc 结构的短程有序集团在最后结晶时将成为非自发形核的核心, 与周围的无序原子瞬间转变为 fcc-Ag 晶体。

#### 参考文献 (References)

- [1] S. Alexander, J. McTague. Should all crystals be bcc? Landau theory of solidification and crystal nucleation. *Physical Review Letters*, 1978, 41(10): 702-705.
- [2] J. Liu, J. Z. Zhao and Z. Q. Hu. Kinetic details of the nucleation in supercooled liquid metals. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(3): 031903.
- [3] Y. Zhao, J. Z. Zhao and Z. Q. Hu. Molecular dynamics simulation of the nucleation in a supercooled Ni<sub>3</sub>Al. *Acta Metallurgica Sinica*, 2008, 44(10): 1157-1160.
- [4] P. R. ten Wolde, M. J. Ruiz-Montero and D. Frenkel. Numerical calculation of the rate of crystal nucleation in a Lennard-Jones system at moderate undercooling. *The Journal of Chemical Physics*, 1996, 104(24): 9932-9947.
- [5] N. Iqbal, N. H. Van Dijk, S. E. Offerman, et al. Real-time observation of grain nucleation and growth during solidification of aluminium alloys. *Acta Materialia*, 2005, 53(10): 2875-2880.
- [6] S. J. Khan, C. M. Sorensen and A. Chakrabarti. Computer simulations of nucleation of nanoparticle superclusters from solution. *Langmuir*, 2012, 28(13): 5570-5579.
- [7] S. H. Xu, H. W. Zhou, Z. W. Sun, et al. Formation of an fcc phase through a bcc metastable state in crystallization of charged colloidal particles. *Physical Review E*, 2010, 82(1): 010401.
- [8] D. C. Wu, G. Y. Liang, L. Li, et al. Microstructural investigation of electrochemical hydrogen storage in amorphous Mg-Ni-La alloy. *Materials Science and Engineering: B*, 2010, 175(3): 248-252.
- [9] W. G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, 1985, 31(3): 1695-1697.
- [10] W. G. Hoover. Constant-pressure equations of motion. *Physical Review A*, 1986, 34(3): 2499-2500.
- [11] M. S. Daw, M. I. Baskes. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals. *Physical Review Letters*, 1983, 50(17): 1285-1288.
- [12] M. S. Daw, M. I. Baskes. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, 1984, 29(12): 6443-6453.
- [13] X. W. Zhou, H. N. G. Wadley, R. A. Johnson, et al. Atomic scale structure of sputtered metal multilayers. *Acta Materialia*, 2001, 49(19): 4005-4015.
- [14] F. A. Celik, S. Kazanc, A. K. Yidiz, et al. Pressure effect on the structural properties of amorphous Ag during isothermal annealing. *Intermetallics*, 2008, 16(6): 793-800.
- [15] R. L. Andrew. *Molecular modeling: Principle and practice*. Berlin: Springer-Verlag, 1996: 357-359.
- [16] J. D. Honeycutt, H. C. Andersen. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters. *The Journal of Physical Chemistry*, 1987, 91(19): 4950-4963.
- [17] H. Tsuzuki, P. S. Branicio and J. P. Rino. Structural characterization of deformed crystals by analysis of common atomic neighborhood. *Computer Physics Communications*, 2007, 177(6): 518-523.