

Метод капілярних флуктуацій та поверхнева енергія на межі рідина-кристалВалерій Плечистий¹, Степан Мудрий², Марта Дуфанець³, Ігор Штаблавий⁴¹аспірант ЛНУ ім. І.Франка, pl.walery@gmail.com²доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри фізики металів ЛНУ ім. І.Франка, stepan.mudryy@lnu.edu.ua³доктор філософії за спеціальністю прикладна фізика, доцент кафедри оптоелектроніки та інформаційних технологій ЛНУ ім. І.Франка, marta.dufanets@lnu.edu.ua⁴доктор фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики металів, ЛНУ ім. І. Франка, ihor.shtablavyi@lnu.edu.ua

Проведено розрахунок міжфазної поверхневої енергії на межі рідка-кристалічна фази для деяких щільно упакованих металів (Au, Cu, Al) та кремнію. Для обчислень використано метод капілярних флуктуацій за температур близьких до точки плавлення досліджених матеріалів. Формування двофазної системи на атомному рівні здійснювали за допомогою методу молекулярної динаміки з використанням пакету для класичної молекулярної динаміки LAMMS. Міжфазову жорсткість для матеріалів з різною кристалографічною орієнтацією границі фаз визначали з аналізу флуктуаційного спектру, який своєю чергою отримували шляхом перетворення Фур'є осциляцій міжфазної границі. Показано, що величина вільної енергії зростає в ряді в ряді Al→Au→Cu→Si.

Ключові слова: міжфазна енергія, межа розділу, метод молекулярної динаміки, метод капілярних флуктуацій.

Вступ. Міжфазні явища відіграють важливу роль у багатьох технологічних процесах, оскільки вони впливають на процеси зародкоутворення під час фазових перетворень в рідкому та кристалічному станах, а також процеси змішування композитів з рідкою матрицею та гомогенізації систем з незмішуванням в рідкому стані. З технологічної точки зору міжфазні явища відіграють важливу роль в багатьох сучасних методах обробки матеріалів, зокрема в галузі адитивних технологій. В цьому випадку, особливу увагу необхідно звертати на явища, які відбуваються на межі двох фаз при переході від матеріалів міліметрової чи мікрометрової розмірності до наноматеріалів.

Одним з основних параметрів, який визначає міжфазну взаємодію є поверхнева енергія на межі двох фаз. Для межі розділу рідина-газ у випадку однокомпонентної системи (наприклад рідини, яка межує з власною парою) величина міжфазної енергії співпадає з величиною поверхневого натягу [1], яку можна визначити експериментальними методами. Що стосується вимірювання поверхневої енергії рідина-кристал, то експериментальними методами її виміряти дуже складно. На сьогодні існують методи вимірювання цієї енергії лише для прозорих матеріалів [2-4] тоді як для непрозорих матеріалів міжфазну енергію визначають за результатами експериментів з переохолодженими рідинами відповідно до теорії гомогенної кристалізації [5-7].

Існує також низка теоретичних методів визначення вільної міжфазної енергії [8-12]. Найбільш популярні з них базуються на припущенні про гладку поверхню розділу

між рідкою та кристалічною фазами. Проте, для металів це припущення є хибним, що ставить під сумнів запропоновані теоретичні моделі. До теоретичних методів визначення міжфазної енергії можна віднести методи комп'ютерного моделювання, а саме метод Монте-Карло та молекулярної динаміки.

Використовуючи метод молекулярної динаміки було запропоновано два основних підходи до обчислення міжфазної енергії. Перший з них – метод стінки розділення в основі якого лежить термодинамічне визначення вільної міжфазної енергії як роботи, яка виконується за умови зростання площі поверхні на одиницю [13-15]. Другий підхід базується на дослідженні капілярних флуктуацій на межі двох фаз [16, 17].

В даній роботі здійснено розрахунок міжфазної енергії для кремнію та деяких металів (Al, Cu, Au) використовуючи метод капілярних флуктуацій за температури близької до точки плавлення кожного з досліджених матеріалів. Для моделювання було вибрано потенціали міжатомної взаємодії, використані нами для моделювання процесу дифузійної взаємодії кремнію з моношарами металу [18-20].

1. Методика обчислень

На першому етапі розрахунку міжфазної енергії проводили моделювання процесу плавлення матеріалу методом молекулярної динаміки, яке тривало не менше 100000 часових кроків, тривалість кожного з яких становила 1 фс. Координати атомів моделі зберігали в окремому файлі кожні 100 фс. Атомна комірка в процесі плавлення складалася з кристалічної та рідкої частини (Рис. 1), а міжфазна границя за товщиною становила близько 2 Å.

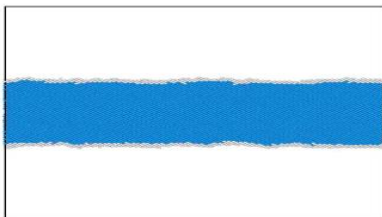


Рис. 1 Структура двофазної області алюмінію на останньому кроці моделювання.

Для визначення границі між рідкою та кристалічною фазами використали програмний інструмент OVITO, який дає змогу аналізувати файл з координатами атомів. В процесі аналізу структури міжфазної границі, комірку з атомами було відфільтровано за допомогою алгоритму Polyhedral Template Matching (PTM), та знайдено

межу, яка розділяє частину атомної комірки з розміщенням атомів, що відповідає структурі в кристалічному стані з тією частиною, структура якої відповідає розплаву. На наступному етапі було отримано усереднений профіль межі між рідкою та кристалічною фазами за багатьма часовими кроками а також обчислено середнє квадратичне значення амплітуди $\langle |A(k)|^2 \rangle$ осциляції міжфазної межі $h(y)$, отримане за допомогою швидкого перетворення Фур'є. Після цього можна розрахувати міжфазну жорсткість σ_n за формулою [21]:

$$\sigma_n = \frac{k_b T_m}{bW \langle |A(k)|^2 \rangle k^2} \quad (1)$$

де k_b - стала Больцмана, T_m – температура плавлення матеріалу під час моделювання, b – товщина розділу поверхні вздовж напрямку – y , яка є набагато меншою порівняно

з шириною шару W вздовж напрямку– x . $k = 2\pi K/W$ ($K = 1, 2, 3 \dots$) хвильове число, $A(k)$ - амплітуда флуктуацій профілю поверхні розділення фаз яку обчислюють як

$$A(k) = \frac{1}{W} \int_0^W h(y) \exp(iky) dy \quad (2)$$

З розрахованої міжфазної жорсткості σ_n можна обчислити усереднену за всіма напрямками вільну міжфазну енергію γ_0 , використовуючи рівняння для кристалографічних орієнтацій межі розділу, яку ми використовували при моделюванні

$$\sigma(n) = \gamma_0 \left[1 + \varepsilon_1 \left(\sum_i n_i^4 - \frac{3}{5} \right) + \varepsilon_2 \left(3 \sum_i n_i^4 + n_1^2 n_2^2 n_3^2 - \frac{17}{7} \right) \right] \quad (3)$$

де $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – параметри.

2 Результати та обговорення

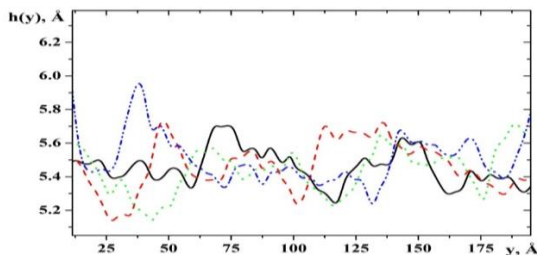


Рис. 2. Форма міжфазного профілю для алюмінію поблизу температури плавлення для кількох часових кроків.

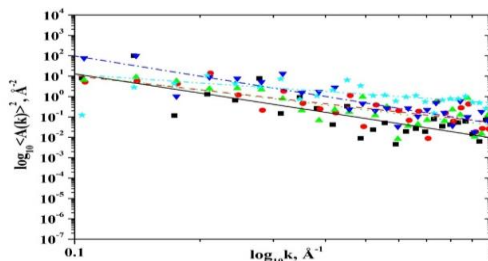


Рис. 3. Флуктуаційний спектр $\langle |A(k)|^2 \rangle$ для алюмінію побудований в логарифмічному масштабі.

Як видно з рис. 2, міжфазний профіль для алюмінію обчислений для різних часових кроків осцилює в межах 1 \AA відносно середнього значення. Осциляції в цьому випадку є набагато меншими за параметр ґратки алюмінію. Подібні результати було отримано і для інших досліджених матеріалів.

Для аналізу спектру амплітуди флуктуацій профілю поверхні розділу фаз $\langle |A(k)|^2 \rangle$ залежність (1) було про логарифмовано а результат наведено на рисунку 3. Як видно з рисунка, ця залежність є лінійною в середній області хвильових векторів і узгоджується з рівнянням

$$\lg \langle |A(k)|^2 \rangle = -2 \lg k + \lg \frac{k_b T_e}{bW \sigma_n} \quad (4)$$

У випадку менших та більших значень хвильових векторів ця залежність відрізняється від лінійної. Причиною таких відхилень є значна систематична похибка, яка пов'язана з різними причинами [22]. Зокрема, відхилення від лінійної залежності для малих k пов'язане з тим, що час релаксації для цієї області хвильових векторів є більшим порівняно з часом моделювання. Для великих значень k залежність (1) між міжфазовою жорсткістю та середньою величиною флуктуацій перестає бути справедливою, коли величина хвильового вектора стає співмірною з розміром кристалічної ґратки.

Міжфазну жорсткість на межі розділення рідина-кристал можна визначити за нахилом залежності $k_b T_c / bW \langle |A(k)|^2 \rangle$ від k^2 (Рис. 4). Таким чином було визначено міжфазову жорсткість для алюмінію (Рис. 5,а), міді, золота та кремнію для різних орієнтацій міжфазової поверхні, на основі яких визначено усереднене значення міжфазової енергії за орієнтаціями ($\sigma_{100}, \sigma_{110}, \sigma_{111}$). Для зазначених обчислень було використано рівняння (3) для різних орієнтацій поверхні:

$$\sigma_{100} = \gamma_0 \left(1 + \frac{18}{5} \varepsilon_1 - \frac{80}{7} \varepsilon_2 \right), \sigma_{110} = \gamma_0 \left(1 + \frac{39}{10} \varepsilon_1 - \frac{1155}{4} \varepsilon_2 \right), \sigma_{111} = \gamma_0 \left(1 + \frac{12}{5} \varepsilon_1 - \frac{1280}{63} \varepsilon_2 \right) \quad (5)$$

Розв'язавши ці рівняння, отримали усереднену величину міжфазової енергії.

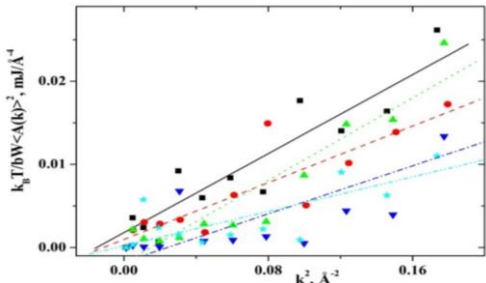


Рис. 4. Типові залежності для розрахунку міжфазної жорсткості.

Обчислені значення міжфазової енергії (Рис. 5.б) задовільно узгоджуються з експериментальними даними [23] та засвідчують зростання в ряді Al→Au→Cu→Si. Зокрема, міжфазова енергія γ_0 для кремнію при температурі $T = 1673$ К дорівнює 1.38 Дж/м², для міді $\gamma_0 = 0.86$ Дж/м², для золота $\gamma_0 = 0.82$ Дж/м², а для алюмінію $\gamma_0 = 0.75$ Дж/м².

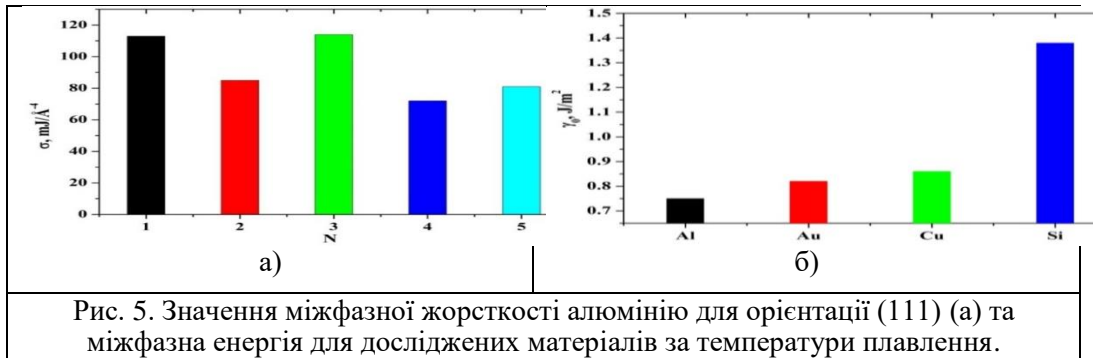


Рис. 5. Значення міжфазної жорсткості алюмінію для орієнтації (111) (а) та міжфазна енергія для досліджених матеріалів за температури плавлення.

Висновки. Метод капілярних флуктуацій використано для розрахунку міжфазової енергії для деяких щільно упакованих металів (Al, Au, Cu) та кремнію. Встановлено, що отримані результати обчислених значень енергії засвідчують зростання в ряді Al→Au→Cu→Si та добре узгоджуються з експериментальними значеннями. Крім того, встановлено також що міжфазна енергія для різних орієнтацій кристалічної фази змінюється у відповідності до нерівності $\gamma_{110} > \gamma_{100} > \gamma_{111}$. Використаний в даній роботі метод можна використати для дослідження міжфазної енергії для багатокомпонентних систем.

Література

1. *Ip S.W., Toguri J.M.* The Equivalency of Surface Tension, Surface Energy and Surface Free Energy. – J. Mater. Sci., 1994, vol. 29. № 3. P. 688–692.
2. *Hardy S. C.* A grain boundary groove measurement of the surface tension between ice and water, – The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics, 1977, 35. – P. 471-484.
3. *Dash, J.G., Hodgkin, V.A. & Wettlaufer, J.S.* Dynamics of Faceted Grain Boundary Grooves, – Journal of Statistical Physics, 1999, 95. – P. 1311–1322.

4. Wilen L. A. and Dash J. G. Giant facets at ice grain boundary grooves. – Science, 1995, 270. – P. 1184–1186.
5. Turnbull D. Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals. – J. Appl. Phys., 1950, 21. – P. 1022–1027
6. Mueller B. A. and Perepezko J. H. The undercooling of aluminum. – Metall. Trans., 1987, 18A P. 1143–1150.
7. Zengyun Jian, Kazuhiko Kuribayashi, Wanqi Jie Solid-liquid Interface Energy of Metals at Melting Point and Undercooled State, – MATERIALS TRANSACTIONS, 2002, vol. 43. – iss. 4. – P. 721-726
8. Spaepen F. A structural model for the solid-liquid interface in monatomic systems. – Acta Metall., 1975, 23. – P. 729–743.
9. Spaepen F. and Meyer R. B. The surface tension in a structural model for the solid-liquid interface. – Scripta Metall., 1976, 10. – P. 257–263.
10. Grananfy L., Tegze M. and Ludwig A. Solid-liquid interfacial free energy. – Mater. Sci. Eng., 1991, A133. – P. 577–580.
11. Spaepen F. The temperature dependence of the crystal-melt interfacial tension: a simple model. – Mater. Sci. Eng., 1994, A178. – P. 15–18.
12. Jiang Q., Shi H. X. and Zhao M. Free energy of crystal–liquid interface. – Acta Metall., 1999, 47. – P. 2109–2113.
13. Broughton J.Q., Gilmer G.H. Molecular Dynamics Investigation of the Crystal–Fluid Interface. VI. Excess Surface Free Energies of Crystal–Liquid Systems. – J. Chem. Phys., 1986, vol. 84. – № 10. – P. 5759.
14. Davidchack R.L., Laird B.B. Direct calculation of the hard sphere crystal/melt interfacial free energy. – Phys. Rev. Lett., 2000, vol. 85. – № 22. – P. 4751.
15. Davidchack R.L., Laird B.B. Direct calculation of the crystal–melt interfacial free energies for continuous potentials: application to the Lennard-Jones system. – J. Chem. Phys., 2003, 118. 16. – P. 7651.
16. Hoyt J., Asta M., Karma A. Method for Computing the Anisotropy of the SolidLiquid Interfacial Free Energy. – Phys. Rev. Lett., 2001, vol. 86. – № 24. – P. 5530.
17. Morris J.R., Song X. The anisotropic free energy of the Lennard-Jones crystal-melt interface. – J. Chem. Phys., 2003, vol. 119. – № 7. – P. 3920.
18. Plechystyy V., Shtablayvi I, Winczewski S., Rybacki K., Mudry S. and Rybicki J. Structure of the interlayer between Au thin film and Si-substrate: Molecular Dynamics simulations. – Mater. Res. Express, 2020, 7. – P. 026553
19. Plechystyy V., Shtablayvi I, Winczewski S., Rybacki K., Tsizh B., Mudry S. & Rybicki J. Effect of heat treatment on the diffusion intermixing and structure of the Cu thin film on Si (111) substrate: a molecular dynamics simulation study. – Molecular Simulation, 2021, 47:17. – P. 1381-1390.
20. Plechystyy, V., Shtablayvi, I., Tsizh, B. et al. Atomic composition and structure evolution of the solid-liquid boundary in Al-Si system during interfacial diffusion and contact melting. – J. Phase Equilib. Diffus., 2022, 43. – P. 256–265.
21. Guichao. HU, Chao Luo, Lingkang Wu et al Molecular dynamics simulation of solid/liquid interfacial energy of uranium. –Journal of Nuclear Materials, 2020, 538. – P. 152183.
22. Davidchack R.L., Morris J.R., Laird B.B. The anisotropic hard-sphere crystal-melt interfacial free energy from fluctuations. – J. Chem. Phys., 2006, 125. – P. 094710.
23. Jones H. The solid–liquid interfacial energy of metals: calculations versus measurements. – Materials Letters, 2002, 53. – P. 364–366.

Interfacial free energy at the liquid-solid phase boundary calculated by the method of capillary fluctuations

Valery Plechystyy, Stepan Mudry, Marta Dufanets, Ihor Shtablayvi

The interfacial free energy at the liquid-solid phase boundary was calculated for some close packed metals (Au, Cu, Al) and silicon. For calculations, the method of capillary fluctuations at temperatures close to the melting point of the studied materials was used. The formation of the two-phase system at the atomic level was carried out using the method of molecular dynamics simulations by means of the LAMMS classical molecular dynamics package. The interfacial stiffness for materials with different crystallographic orientation of the phase boundary was determined from the analysis of the fluctuation spectrum, which in turn was obtained by Fourier transformation of the oscillations of the interphase boundary. It was shown that the value of the free energy increases in the series Al→Au→Cu→Si.

Отримано 22.09.22.