

Моделирование стеклования тонкого слоя расплава алюминия при сверхбыстром охлаждении в изобарических условиях

Е. М. Кирова^{+*×1)}, Г. Э. Норман^{+*}, В. В. Писарев^{+*×}

⁺Московский физико-технический институт (ГУ), 141701 Долгопрудный, Россия

^{*}Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия

[×]Высшая школа экономики (НИУ), 101000 Москва, Россия

Поступила в редакцию 30 июля 2019 г.

После переработки 1 августа 2019 г.

Принята к публикации 1 августа 2019 г.

Показано, что резкое возрастание вязкости, изменение скорости распада корреляций, возникновение неравновесности и появление поперечного звука в тонкой пленке расплава алюминия при быстром охлаждении происходят в одном и том же температурном интервале. Анализ проведен с помощью автокорреляционных функций сдвиговых напряжений, рассчитанных методом молекулярной динамики. Зависимости от скорости охлаждения указывают на переход метастабильного в аморфное состояние, а не на фазовый переход.

DOI: 10.1134/S0370274X19170119

Введение. Поведение простых жидкостей при быстром охлаждении исследуется как экспериментально, так и методом молекулярной динамики (МД) [1–6], а также теоретически [7–14]. В работах по атомистическому моделированию, в основном, используются структурные [2] и динамические [4, 5, 15–19] критерии. Калориметрический и дилатометрический метод определения температуры стеклования наиболее часто используются в эксперименте [9, 11, 20]. Калориметрический метод был применен и в МД расчетах [5, 21–23]. Было установлено, что калориметрическая температура стеклования резко отличается от температуры перехода, полученной при помощи структурных и динамического критериев. Различие в температурах было зафиксировано в экспериментах для полистирола [20] и в МД расчетах для силикатного стекла [24] и расплава алюминия [5]. Прояснению характера перехода метастабильного расплава в аморфное состояние при быстром охлаждении и определению температурных границ перехода и служит данная работа.

МД модель расплава. Процесс изобарного охлаждения. Для удобства сравнения выбрана процедура, аналогичная [5]. Использовался потенциал погруженного атома [25] с параметризацией, предложенной в работе [26]. В начальной конфигурации атомы располагались в узлах гранцентрированной

кубической решетки с периодом $a_0 = 4.08 \text{ \AA}$, соответствующем точке плавления. Расчет проводился для 32800 атомов, которые располагались в виде пленки, занимающей нижнюю половину объема $20a_0 \times 20a_0 \times 40a_0$ с использованием периодических граничных условий. Наличие свободного пространства в расчетной ячейке позволяло изменяться объему пленки во время процесса охлаждения, что обеспечивало постоянство околонулевого давления. Подход со стеклованием пленки со свободным объемом выбран, чтобы не вводить искусственные времена релаксации, связанные с работой баростата. Релаксация давления происходит за счет упругих свойств материала, как и в экспериментах по сверхбыстрому охлаждению наноразмерных капель и пленок [27, 28]. В процессе охлаждения поверхность остается перпендикулярной к оси z .

В начальный момент времени атомы получали случайные (по величине и направлению) скорости со средней величиной, соответствующей кинетической температуре $T = 2000 \text{ K}$ в начале расчета. Далее в течение 900 пс наблюдалось плавление кристалла (температура равновесного плавления алюминия 930 K [25, 29]). После этого система охлаждалась до 1500 K и проводилась дополнительная термализация в течение 5 пс при новой температуре. Затем проводилось быстрое охлаждение расплава с постоянной скоростью от 1500 до 300 K путем масштабирования скоростей атомов. Каждые 50 K сохранялось промежуточное состояние системы.

¹⁾e-mail: kirova@phystech.edu

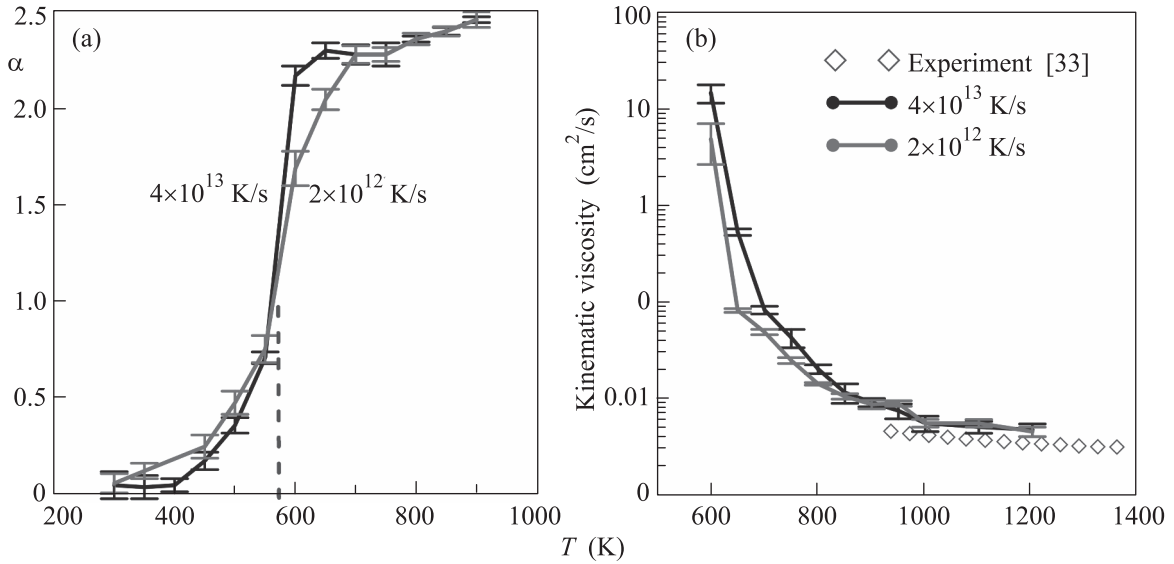


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Зависимость показателя α от температуры. Точки с указанием погрешности – МД результаты, линии проведены для наглядности. Черная линия и точки – для скорости охлаждения $4 \cdot 10^{13}$ К/с, красная – для $2 \cdot 10^{12}$ К/с. Пунктирная вертикаль указывает температуру, ниже которой значение вязкости расходится. (б) – Зависимость кинематической вязкости от температуры. Обозначения как на рис. 1а. Экспериментальные данные [33] показаны ромбами

Далее из каждого из сохраненных состояний запускались расчеты при постоянной температуре. Для устранения некоторой остаточной неравновесности скорости всех атомов масштабировались каждые 100 фс в течение первых 100 пс, чтобы температура оставалось постоянной. Затем, считая равновесие в системе установившимся, запускались NVE расчеты с постоянными числом частиц N , объемом V и средней энергией E [30] длиной 600 пс для вычисления свойств расплава. Такое разделение процесса, зависящего от времени, и равновесной диагностики сохраненных состояний рассмотрено в [31]. Интегрирование уравнений движения проводилось с шагом 1 фс. Расчеты проводились для двух скоростей охлаждения 2×10^{12} и 4×10^{13} К/сек. Использовался МД-пакет LAMMPS.

Автокорреляционные функции сдвигового напряжения. Сдвиговое напряжение P_{xy} рассчитывается по формуле

$$P_{xy} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N [m_i v_x^i v_y^i - x^i F_y^i] = \frac{\Pi_{xy}^i}{V}, \quad (1)$$

где V – объем системы, m_i – масса i -го атома, x^i, y^i – координаты, $v_{x,y}^i$ – компоненты скоростей, F_y^i – y -я компонента силы, действующей на атом. Поскольку величина V меняется при расчете, будем рассматри-

вать автокорреляционные функции (АКФ) сдвигового напряжения Π_{xy}

$$S_{\gamma\epsilon}(t) = \langle \Pi_{\gamma\epsilon}(0) \Pi_{\gamma\epsilon}(t) \rangle, \quad (2)$$

где $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по ансамблю, t – время. Для набора статистики, для каждого из макросостояний в интервале от 1200 до 300 К МД-запуски, описанные выше, повторялись 30 раз с новыми розыгрышами начальных скоростей при $T = 2000$ К. Статистическая независимость полученных микросостояний обеспечивалась расходимостью МД траекторий [30, 32]. Дополнительно проводилось усреднение вдоль каждой траектории. Для этого расчет АКФ повторялся через каждые 75 пс в течение 600 пс. Таким образом, в усреднении использовались восемь АКФ. Рассчитывались АКФ в плоскости пленки $S_{\parallel} = S_{xy}$ и в плоскости, перпендикулярной к пленке, $S_{\perp} = (S_{xz} + S_{yz})/2$.

Асимптотическое поведение S_{\parallel} , вязкость. Эта функция характеризует распад корреляций в системе и важна для вычисления вязкости, значение которой равно интегралу от $S_{\parallel}(t)$. Во всем рассмотренном температурном диапазоне при больших временах эта функция выходит на степенной закон $S_{\parallel}(t) \propto t^{-\alpha}$. Результаты расчетов $\alpha(T)$ представлены на рис. 1а. Функция близка к постоянным значениям для равновесного расплава и низких степеней переохлаждения. При температурах ниже $T_g^+ \approx 700$ К на-

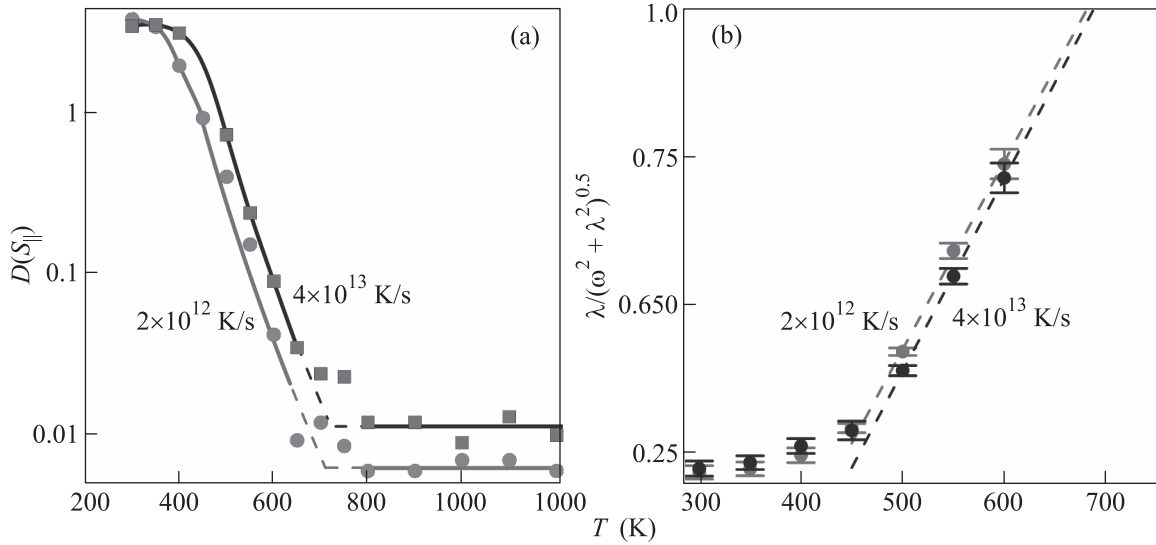


Рис. 2. (Цветной онлайн) (а) – Температурная зависимость дисперсии $D[S_{\parallel}]$. Обозначения как на рис. 1а. (б) – Зависимости $\lambda(T)/[\omega^2(T) + \lambda^2(T)]^{1/2}$ от температуры. Обозначения как на рис. 1а. Черный и красный пунктир – линейная аппроксимация по последним трем МД-точкам

чинается резкий спад, который выходит на вторую константу при $T_g^- \approx 400$ К. В переходной области значение $\alpha(T)$ переходит через единицу при температуре около 600 К, таким образом, вязкость ниже этой точки формально становится бесконечной. При больших температурах для равновесного расплава получено удовлетворительное согласие с результатами измерений Ладьянова и др. [33] (рис. 1б).

Возникновение неравновесного состояния.

Интересной чертой поведения $S_{\parallel}(t)$ при низких температурах является возникновение сильного разброса между функциями $S_{\parallel}^i(t)$, рассчитанными для разных, i -х МД-траекторий внутри набора из 30 траекторий. Для количественной оценки этого эффекта введем интегральную дисперсию $D[S_{\parallel}]$ относительно среднего по 30 траекториям $S_{\parallel}^{ave}(t)$

$$D[S_{\parallel}] = \frac{1}{N_{\text{traj}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{traj}}} \int_0^{t_{\text{max}}} (S_{\parallel}^i(t) - S_{\parallel}^{ave}(t))^2 dt, \quad (3)$$

где $N_{\text{traj}} = 30$ – число независимых МД-запусков одного и того же процесса охлаждения, $t_{\text{max}} = 15$ пс – верхняя граница расчетного интервала. Зависимость $D[S_{\parallel}]$ от температуры показана на рис. 2а. Разброс при температуре от 1200 до 800 К практически нулевой и не зависит от температуры. Это следствие того, что при высоких температурах время релаксации или время стабилизации АКФ много меньше времен охлаждения и расчета.

Во время дальнейшего охлаждения разброс траекторий начинает быстро возрастать при $T_g^+ \approx$

≈ 700 К. Это признак того, что охлаждение переходит из квазиравновесного в неравновесный режим, поскольку МД-траектории имеют макроскопически идентичные начальные условия.

При понижении температуры время релаксации становится соизмеримым со временем охлаждения системы, т.е. система в процессе охлаждения не успевает прийти к равновесию [14]. Речь идет о том, что распределение частиц по пространству, т.е. потенциальная энергия начинает отставать от распределения частиц по скоростям.

Таким образом, мы получили прямое подтверждение того, что состояние, в которое перешел расплав, неравновесное. Ранее были получены лишь косвенные подтверждения неравновесности, например, гистерезис по теплоемкости [5].

При $T_g^- \approx 400$ К рост $D[S_{\parallel}]$ прекращается, т.е. неравновесность достигает максимального значения и стабилизируется.

Поперечные колебания в пленке. Функции $S_{\parallel}(t)$ и $S_{\perp}(t)$ начинают отличаться друг от друга при низких температурах. $S_{\perp}(t)$ приобретает осцилляционный характер и может быть хорошо аппроксимирована стандартным выражением [34] для затухающих колебаний $a \exp(-\lambda t) \cos(\omega t + \alpha)$, где λ – коэффициент затухания, обусловленный трением среды, $\omega = 2\pi/\tau$ и τ – частота и период колебаний, также зависящие от трения среды, т.е. от λ . Величины a и α – несущественные константы. В нашем случае изменение трения определяется изменением температуры, т.е. $\lambda = \lambda(T)$, $\omega = \omega(T)$.

Для уточнения границ области переходного режима затухающих колебаний можно попытаться воспользоваться соотношением $\omega^2(T) = \omega_0^2 - \lambda^2(T)$ [34], где ω_0 – частота свободных колебаний в отсутствии трения, откуда следует уравнение для определения верхней граничной температуры: $\lambda(T_g^+) = \omega_0$. Однако величина ω_0 также зависит от температуры в силу изменения упругих свойств с температурой и функция $\omega_0(T)$ остается неизвестной. Поэтому обобщим это уравнение для случая, когда известны только $\lambda(T)$ и $\omega(T)$,

$$\lambda(T_g^+) = [\omega^2(T_g^+) + \lambda^2(T_g^+)]^{1/2}. \quad (4)$$

Граничную температуру $T_g^+ \approx 700$ К можно определить из уравнения (4) экстраполяцией температурной зависимости $\lambda(T)/[\omega^2(T) + \lambda^2(T)]^{1/2}$, представленной на рис. 2б. Отметим, что Траченко и Бражкин [35] предложили рассматривать увеличение длины распространения поперечного звука как критерий перехода из жидкого в твердое аморфное состояние. Согласованное прекращение резкого изменения коэффициента затухания и частоты колебаний при температурах ниже 400 К свидетельствует о том, что существует переходная область и нижняя граничная температура T_g^- , когда колебания стабилизируются.

Обсуждение. Представленные результаты показали, что анализ всех рассмотренных явлений: рост корреляций и вязкости, переход в неравновесное состояние и появление поперечного звука, – дали близкие значения T_g^+ и T_g^- . Согласие между этими эффектами говорит о том, что это – разные проявления одного и того же явления: перехода переохлажденно-металлического расплава (метастабильной жидкости) в аморфное состояние (стекло). Таким образом, аморфное вещество представляет собой неравновесное твердоподобное состояние.

По всем трем использованным критериям этот переход сильно растянут по температуре в процессе охлаждения. Часто используемую температуру стеклования T_g можно оценить как середину интервала между T_g^+ и T_g^- . Это значение находится в согласии с калориметрической температурой стеклования, полученной для той же системы [5].

Сопоставим теперь наши результаты с зависимостью от скорости охлаждения, характерной для фазовых переходов первого рода, для которых чем выше скорость охлаждения, тем большая степень метастабильности достигается. Однако наши результаты показывают обратную картину. При меньшей скорости охлаждения кривые для вязкости (рис. 1б), $D[S_{||}]$ (рис. 2а), $\lambda(T)/[\omega^2(T) + \lambda^2(T)]^{1/2}$ (рис. 2б) и $\alpha(T)$ смещаются в область больших, а не меньших темпера-

тур, т.е. температура перехода в “замороженное” состояние растет, а не падает с увеличением скорости охлаждения. Это означает, что наблюдаемые изменения связаны не с переходом в термодинамически устойчивую фазу, а в неравновесное стеклообразное состояние, для которого температура перехода, действительно, должна возрастать с повышением скорости охлаждения [36].

Статья подготовлена при поддержке гранта Российского научного фонда #18-19-00734 (Г. Э. Норман, теоретический анализ зависимости декремента затухания от температуры) и гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ #5922.2018.8 (В. В. Писарев, Е. М. Кирова, получение автокорреляционных функций, вычисление коэффициента вязкости, теоретический анализ зависимостей дисперсии и декремента затухания).

Авторы благодарят Суперкомпьютерные центры ОИВТ РАН и Межведомственный суперкомпьютерный центр РАН за предоставленное вычислительное время.

1. N. V. Priezjev and M. A. Makeev, *J. Non-Cryst. Solids* **495**, 95 (2018).
2. Y. Waseda and H. S. Chen, *Phys. Status Solidi A* **49**, 387 (1978).
3. Y. Qi, T. Cagin, Y. Kimura, and W. A. Goddard, *Phys. Rev. B* **59**, 3527 (1999).
4. A. Takeuchi and A. Inoue, *Mater. Sci. Eng.* **304**, 446 (2001).
5. L. N. Kolotova, G. E. Norman, and V. V. Pisarev, *J. Non-Cryst. Solids* **429**, 98 (2015).
6. A. I. Fedorchenko, *J. Cryst. Growth* **475**, 362 (2017).
7. В. А. Полухин, Н. А. Ватолин, *Расплавы* **2**, 194 (2018).
8. В. А. Полухин, Н. А. Ватолин, *УФН* **84**, 498 (2015).
9. J. W. P. Schmelzer and T. V. Tropin, *J. Non-Cryst. Solids* **407**, 170 (2015).
10. J. W. P. Schmelzer, *J. Chem. Phys.* **074512**, 136 (2012).
11. T. V. Tropin, J. W. P. Schmelzer, and C. Schick, *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 129 (2011).
12. M. G. Vasin, S. G. Menshikova, and M. D. Ivshin, *Physica A* **449**, 64 (2016).
13. R. E. Ryltsev, B. A. Klumov, N. M. Chtchelkatchev, and K. Y. Shunyaev, *J. Chem. Phys.* **149**, 164502 (2018).
14. Д. С. Сандитов, М. И. Ожован, *УФН* **189**, 113 (2019).
15. H. Jónsson and H. C. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2295 (1988).
16. C. A. Angell, *Science* **267**, 1924 (1995).
17. Y. D. Fomin, V. V. Brazhkin, and V. N. Ryzhov, *Phys. Rev. E* **86**, 011503 (2012).

18. Y.D. Fomin, V.N. Ryzhov, and V.V. Brazhkin, *J. Phys.: Condens. Matter.* **25**, 285104 (2013).
19. R.E. Ryltsev, N.M. Chtchelkatchev, and V.N. Ryzhov, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 025701 (2013).
20. P. Badrinarayanan, W. Zheng, Q. Li, and S.L. Simon, *J. Non-Cryst. Solids.* **353**, 2603 (2007).
21. V. Wessels, A.K. Gangopadhyay, and K.K. Sahu, *Phys. Rev. B.* **83**, 94116 (2011).
22. M.D. Halls, D. Yoshidome, and T.J. Mustard, *J. Imaging Soc. Jpn.* **54**, 561 (2015).
23. P.N. Patrone, A. Deinstfrey, A.R. Browning, S. Tucker, and S. Christensen, *Polymer* **87**, 246 (2016).
24. C. Balbuena, C. Brito, and D.A. Stariolo, *J. Phys.: Cond. Matter.* **26**, 155104 (2014).
25. M.S. Daw and M. Baskes, *Phys. Rev. B* **29**, 6443 (1984).
26. X. Liu, W. Xu, S.M. Foiles, and J.B. Adams, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1578 (1998).
27. L. Zhong, J. Wang, H. Sheng, and S. Mao, *Nature* **512**, 177 (2014).
28. A.P. Baikov, V.A. Ivanchenko, V.I. Motorin, S.L. Musher, and A.F. Shestak, *Phys. Lett. A* **113**, 38 (1985).
29. D.V. Minakov and P.R. Levashov, *Phys. Rev. B* **92**, 224102 (2015).
30. G.E. Norman and V.V. Stegailov, *Mathematical Models and Computer Simulations* **5**, 305 (2013).
31. A.Y. Kuksin, I.V. Morozov, G.E. Norman, V.V. Stegailov, and I.V. Valuev, *Mol. Simul.* **31**, 1005 (2005).
32. В.В. Писарев, *ЖФХ* **88**, 1382 (2014).
33. V.I. Ladyanov, A.L. Beltyukov, S.G. Menshikova, and A.U. Korepanov, *Phys. Chem. Liq.* **52**, 46 (2014).
34. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Курс Теоретической Физики. Механика*, Наука, М. (1988), т. 1.
35. K. Trachenko and V.V. Brazhkin, *J. Phys.: Condens. Matter.* **21**, 425104 (2009).
36. М.В. Волькенштейн, О.Б. Птицын, *ЖТФ* **26**, 2204 (1956).