

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ МНОГОГРАННИКОВ В МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА $\text{Ni}_{60}\text{Ag}_{40}$

А. Ю. Прядильщиков^{a*}, *А. Т. Косилов*^a, *А. В. Евтеев*^{a,b}, *Е. В. Левченко*^{a,b}

^a Воронежский государственный технический университет
394026, Воронеж, Россия

^b The University of Newcastle, Callaghan
NSW 2308, Australia

Поступила в редакцию 4 февраля 2008 г.

В рамках метода молекулярной динамики и статистико-геометрического анализа изучены закономерности формирования структуры перколяционного кластера из взаимопроникающих и контактирующих между собой икосаэдров в процессе стеклования сплава $\text{Ni}_{60}\text{Ag}_{40}$. Представлены результаты анализа морфологии кластеров, образованных только из взаимопроникающих икосаэдров, и характера их сопряжения в перколяционном кластере.

PACS: 61.43.Bn, 61.43.Dq, 61.82.Bg, 64.70.P-, 64.70.Q-

1. ВВЕДЕНИЕ

Структура расплавов, аморфных твердых тел до сих пор остается одной из наиболее актуальных и до конца не решенных проблем физики неупорядоченных систем [1]. Фундаментальная идея об определяющей роли перколяционного перехода при стекловании, впервые сформулированная в рамках модели свободного объема в работе [2], позволила за последние годы существенно продвинуться в раскрытии закономерностей атомной перестройки в процессе самоорганизации аморфных материалов вблизи температуры стеклования [3–11]. Однако структура фрактальных кластеров, продиктованных физикой процессов стеклования, остается нераскрытой и является предметом самостоятельного изучения.

Экспериментальные результаты изучения ближнего порядка расположения атомов в расплавах и металлических стеклах чистых металлов и сплавов [12–18] свидетельствуют о том, что как в жидком, так и твердом аморфном состоянии структура проявляет икосаэдрическую симметрию, объемная доля которой растет в процессе закалки. Однако

ограниченные возможности инструментальных методов исследования не позволяют ответить на вопрос о закономерностях самоорганизации икосаэдрических структурных элементов и их перестройки в процессе стеклования. В этой связи большие надежды возлагаются на молекулярно-динамическое моделирование процессов стеклования. Этот метод позволяет анализировать пространственно-временные срезы конденсированной среды на всех этапах ее эволюции. Так, в работах [4–7] молекулярно-динамическим методом в рамках модели парного межчастичного взаимодействия на примере железа было показано, что в основе процессов стеклования чистых металлов в результате закалки из жидкой фазы лежит образование перколяционного кластера из взаимопроникающих и контактирующих между собой икосаэдров, в вершинах и центрах которых находятся атомы.

Аналогичные результаты были получены и в рамках модели двухкомпонентного сплава $\text{Ni}_{60}\text{Ag}_{40}$ [8], при построении которой использовались многочастичные потенциалы взаимодействия, рассчитанные в рамках метода погруженного атома. Как и в случае железа, в основе структурной перестройки сплава

*E-mail: alexeypr@inbox.ru

ва $\text{Ni}_{60}\text{Ag}_{40}$ в процессе стеклования при закалке из расплава также лежит образование перколяционного кластера из взаимопроникающих и контактирующих между собой икосаэдров, в центрах которых находятся преимущественно атомы Ni. Сформированная структура стекла состоит из плотноупакованного, пронизывающего весь объем разветвленного фрактального каркаса, образованного взаимопроникающими и контактирующими между собой икосаэдрами, на который приходится около 60 % всех атомов, и оставшейся структуры расплава, которая содержит около 40 % атомов.

Отсутствие трансляционной симметрии в перколяционном кластере вызывает трудности анализа его атомной структуры. Здесь необходим подход, который был бы основан на учете типа сопряжения между икосаэдрами и числа таких сопряжений для каждого икосаэдра. В настоящей работе на основе статистико-геометрического анализа взаимного расположения икосаэдров в модели металлического стекла $\text{Ni}_{60}\text{Ag}_{40}$ представлены результаты, раскрывающие некоторые закономерности структурной организации перколяционного кластера, а также морфологию и размерные характеристики его субструктурных элементов.

2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Исходная модель расплава плотностью 9829 кг/м^3 была построена при $T = 2300 \text{ К}$ путем случайной плотной упаковки 60000 атомов Ni и 40000 атомов Ag в основном кубе с периодическими граничными условиями. Взаимодействие между атомами рассчитывали в рамках метода погруженного атома [19]. Закалка расплава производилась со скоростью $4.4 \cdot 10^{12} \text{ К/с}$ в интервале температур от 2300 К до 0.

Методика молекулярно-динамического расчета состояла в численном интегрировании уравнений движения с временным шагом $\Delta t = 1.5 \cdot 10^{-15} \text{ с}$ по алгоритму Верле. Процедура закалки имела циклический характер и сводилась к ступенчатому понижению температуры на $\Delta T = 20 \text{ К}$, поддержанию этой температуры в системе на протяжении $1000\Delta t$ и последующему отжигу в адиабатических условиях в течение $2000\Delta t$. Таким образом, продолжительность одного цикла составляла $3000\Delta t$ или $4.5 \cdot 10^{-12} \text{ с}$. Температура рассчитывалась путем усреднения полученных данных в течение последних 1000 шагов каждого цикла.

После каждого цикла методом статической релаксации атомы переводились в равновесные поло-

жения, фиксируя тем самым состояние системы при $T = 0$.

Структурная организация металлического стекла $\text{Ni}_{60}\text{Ag}_{40}$ изучалась в рамках статистико-геометрического анализа путем построения многогранников Вороного и кластерного анализа икосаэдрических координационных многогранников. Изучение структуры перколяционного кластера, формирование которого лежит в основе стеклования сплава [8], проводилось путем разбиения его на малые по размеру нанокластеры, образованные только взаимопроникающими икосаэдрами, и последующего анализа распределения их по размерам и морфологическим признакам.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Икосаэдры в зависимости от их взаимного расположения в структуре стекла могут быть изолированными друг от друга, иметь общие вершины, грани или образовывать взаимопроникающие пары, как это показано на рис. 1. О наличии всех четырех вариантов взаимного сопряжения икосаэдров в структуре модели металлического стекла системы $\text{Ni}_{60}\text{Ag}_{40}$ свидетельствует показанная на рис. 2 парная функция радиального распределения атомов, находящихся в центрах икосаэдров. Первый пик соответствует контакту взаимопроникающих икосаэдров, второй — контакту икосаэдров по граням, а третий — контакту икосаэдров по вершинам. Штриховая вертикальная линия разделяет области взаимопроникающих и контактирующих между собой икосаэдров (слева) и изолированных друг от друга икосаэдров (справа).

Подобный характер взаимного расположения координационных многогранников наблюдается в кристаллах. Например, структуру ГЦК-кристалла можно представить как систему взаимопроникающих координационных многогранников — кубооктаэдров. Функция распределения для такой структуры представляет собой систему узких пиков для первой, второй, третьей и т. д. координационных сфер, которым соответствуют расстояния между центрами взаимопроникающих, контактирующих по граням, ребрам и т. д. кубооктаэдров. Совместимость симметрии кубооктаэдра с трансляционной симметрией обеспечивает заполнение кристаллического пространства взаимопроникающими кубооктаэдрами без каких-либо нарушений периодичности в расположении атомов [20].

Симметрия икосаэдров, содержащих оси пятого порядка, не совместима с трансляционной симметрией, поэтому заполнение пространства взаимопро-

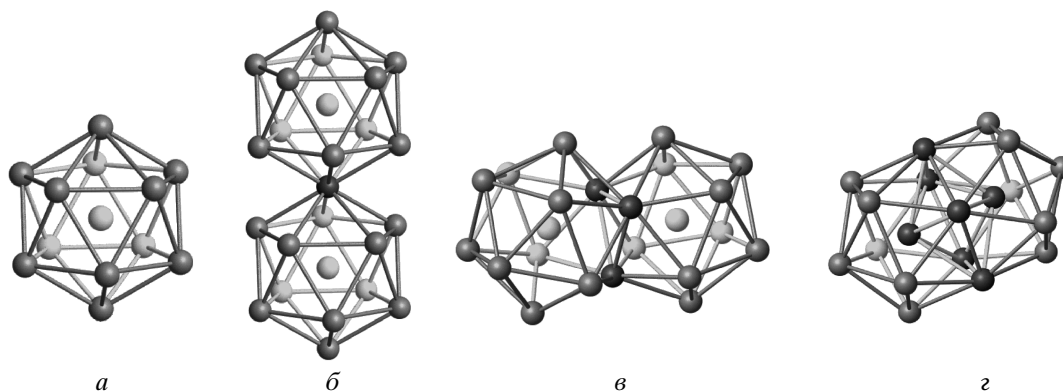


Рис. 1. Варианты взаимного расположения икосаэдров в металлическом стекле: *a* — изолированный икосаэдр, *б* — контакт по общей вершине, *в* — контакт по общей грани, *г* — взаимопроникающие икосаэдры

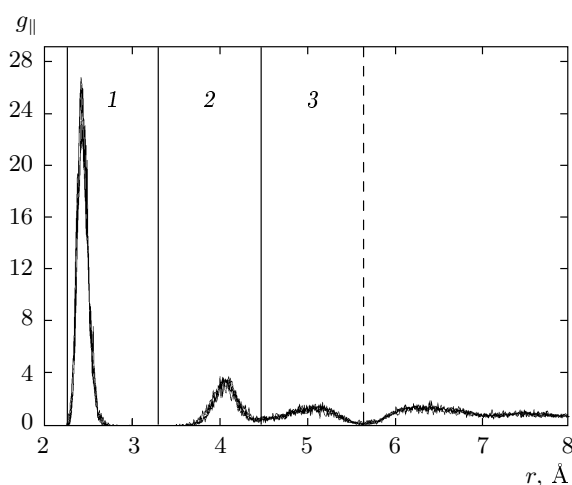


Рис. 2. Парная функция радиального распределения атомов, находящихся в центрах икосаэдров аморфного сплава $Ni_{60}Ag_{40}$

никающими икосаэдрами невозможно без нарушения периодичности их размещения, накопления полей внутренних напряжений. Поэтому представленные на рис. 2 пики парного радиального распределения атомов размыты. Устойчивыми структурными образованиями только из взаимопроникающих икосаэдров могут быть малые по размеру политетраэдрические нанокластеры — квазикристаллы, которые подобно зернам в нанокристаллических плотноупакованных металлических материалах имеют максимальную упаковку атомов и минимальную энергию. Взаимные контакты между такими нанокластерами, т. е. контакты икосаэдров, принадлежащих соседним нанокластерам по граням и вершинам, обеспечивают перколяцию. В настоящей работе исследования структуры организации проведены только для пер-

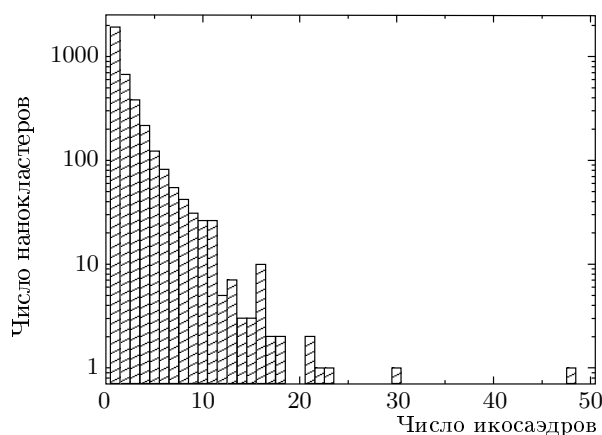


Рис. 3. Распределение нанокластеров по числу образующих эти нанокластеры взаимопроникающих икосаэдров для модели стекла $Ni_{60}Ag_{40}$ при $T = 0$

коляционного кластера, образованного взаимопроникающими и контактирующими между собой икосаэдрами.

На рис. 3 представлены результаты изучения распределения нанокластеров по количеству образующих эти нанокластеры икосаэдров в статически релаксированной модели стекла $Ni_{60}Ag_{40}$. Максимальное число нанокластеров приходится на одиночные икосаэдры, каждый из которых содержит по 13 атомов. С ростом числа икосаэдров в нанокластере число таких нанокластеров резко уменьшается. Некоторые наиболее крупные одиночные нанокластеры содержат 20 и более икосаэдров. Максимальный нанокластер содержал 48 икосаэдров, в построении которых задействовано 167 атомов.

На рис. 4 показаны взятые из модели для некоторых нанокластеров примеры взаимного расположе-

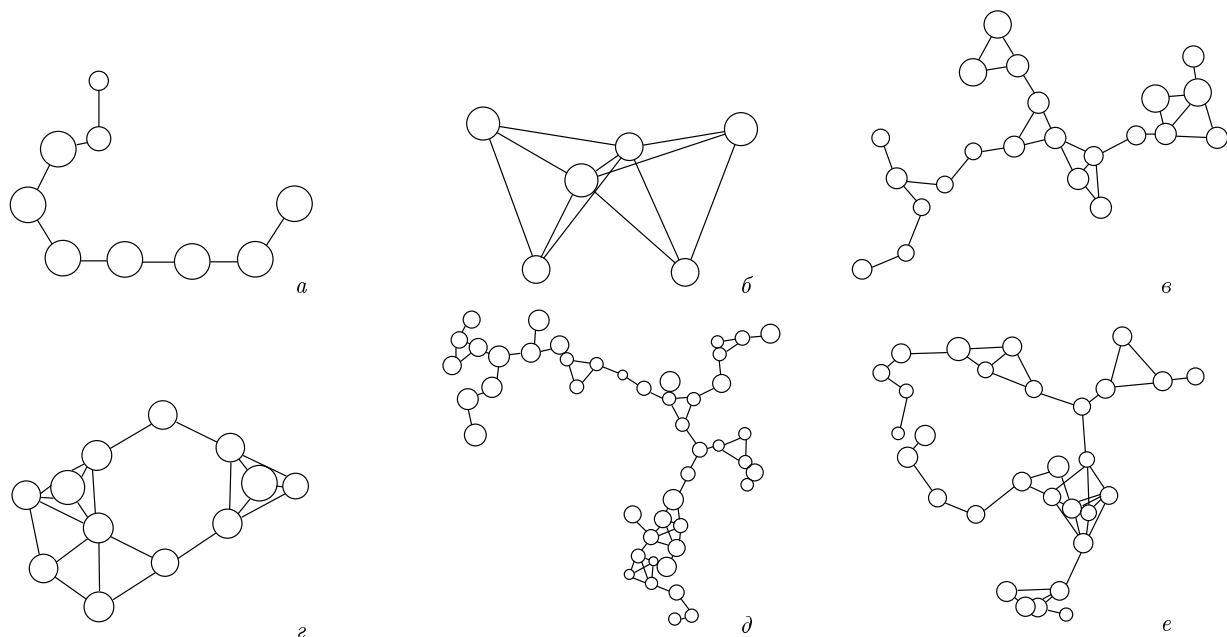


Рис. 4. Взаимное расположение атомов, находящихся в центрах взаимопроникающих икосаэдров, для некоторых кластеров модели стекла $Ni_{60}Ag_{40}$ при $T = 0$

ния атомов, находящихся только в центрах икосаэдров. Линии соединяют соседние атомы, находящиеся в центрах двух взаимопроникающих икосаэдров. Каждый кластер имеет определенное число икосаэдров N , количество взаимопроникающих связей между икосаэдрами Z и общее число атомов в кластере M . Соотношение между числом икосаэдров в кластере N и числом взаимопроникающих связей между икосаэдрами Z характеризует степень компактности нанокластера. Минимальной степенью компактности обладают нанокластеры, образующие цепочки из взаимопроникающих икосаэдров. В этом случае выполняется условие $Z = N - 1$, а число связей для каждого икосаэдра не превышает двух. Пример такого нанокластера, представленного атомами, находящимися в центрах взаимопроникающих икосаэдров, показан на рис. 4а. На рис. 4б показана конфигурация нанокластера максимальной степени упаковки. Нанокластер содержит 6 икосаэдров, в построении которого задействовано 30 атомов, и 12 взаимопроникающих связей. Основная доля нанокластеров имеет промежуточную степень компактности. Примеры таких нанокластеров показаны на рис. 4в-е.

Распределение нанокластеров по степени их компактности иллюстрирует рис. 5. Каждая точка на рисунке указывает на наличие одного или нескольких кластеров, образованных N икосаэдрами, которые имеют Z взаимопроникающих связей. На верх-

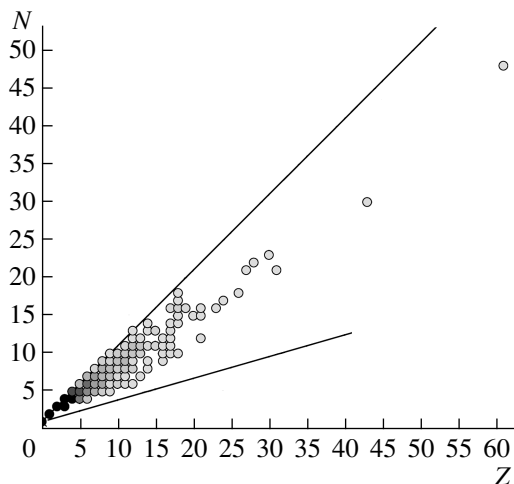


Рис. 5. Распределение нанокластеров по числу содержащихся в них икосаэдров N и числу взаимопроникающих связей Z при $T = 0$; верхняя ограничительная линия удовлетворяет условию $Z = N - 1$, нижняя ограничительная линия соединяет икосаэдр ($N = 1, Z = 0, M = 13$) и кластер Бергмана [15] ($N = 13, Z = 42, M = 45$). Цветовой градиент указывает на количество нанокластеров с определенными значениями Z и N (темнее — больше)

ней ограничительной линией, удовлетворяющей условию $Z = N - 1$, расположены нанокластеры с мини-

мальной степени компактности (цепочки икосаэдров). Нижняя ограничительная линия проходит через два наиболее высокосимметричных плотноупакованных кластера — икосаэдр и кластер Бергмана [21].

Как отмечалось в работе [8], формирование перколяционного кластера из взаимопроникающих и контактирующих между собой икосаэдров в процессе закалки является результатом последовательного присоединения атомов к треугольным граням политетраэдрических зародышей, которые всегда присутствуют в исходном расплаве. При этом каждый вновь присоединившийся атом увеличивает число тетраэдров в зародыше на единицу. Известно [22], что при образовании икосаэдра из таких равносторонних тетраэдров возникает угловой «дефицит» в $7^{\circ}20'$, что в конечном итоге приводит к появлению внутренних напряжений. Эти напряжения в значительной степени возрастают, если в процессе дальнейшего присоединения тетраэдров к исходному икосаэдру атомы, находящиеся в его вершинах, оказываются центральными атомами вновь образованных икосаэдров. Максимальные напряжения возникают, когда все 12 вершинных атомов оказываются в центрах новых икосаэдров. Поэтому энергетически более выгодно увеличение размера кластера не в трех измерениях, а в одном. При этом образуются преимущественно разветвленные цепочки из взаимопроникающих икосаэдров. Максимальное число взаимопроникающих связей для одного икосаэдра обычно не превышает 6–7.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что в основе структурной организации перколяционного кластера, образованного взаимопроникающими и контактирующими между собой икосаэдрами, металлического стекла $\text{Ni}_{60}\text{Ag}_{40}$ лежат малые по размеру квазикристаллы-нанокластеры. Нанокластеры представляют собой разветвленные цепочки взаимопроникающих икосаэдров, либо отдельные икосаэдры. Количество нанокластеров резко увеличивается с уменьшением их размеров. Число икосаэдров в нанокластерах находится в пределах от 1 до примерно 20, а число атомов, задействованных в их построении, — соответственно от 13 до примерно 80. В процессе стеклования рост таких нанокластеров из разных зародышей сопровождается их «столкновениями» друг с другом и появлением между ними контактов. Объединение отдельных нанокластеров в перколяционный, на который прихо-

дится более 60 % атомов, является ключевым этапом в формировании металлического стекла.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Spaepen, *Nature* **408**, 781 (2000).
2. M. H. Cohen and G. S. Grest, *Phys. Rev. B* **20**, 1077 (1979).
3. N. N. Medvedev, A. Geiger, and W. Brostow, *J. Chem. Phys.* **93**, 8337 (1990).
4. А. В. Евтеев, А. Т. Косилов, Е. В. Левченко, *Письма в ЖЭТФ* **76**, 115 (2002).
5. А. В. Евтеев, А. Т. Косилов, Е. В. Левченко, *ЖЭТФ* **126**, 600 (2004).
6. А. В. Евтеев, А. Т. Косилов, Е. В. Левченко, и др., *ЖЭТФ* **128**, 607 (2005).
7. А. В. Евтеев, А. Т. Косилов, Е. В. Левченко и др., *ФТТ* **48**, 577 (2006).
8. А. Ю. Прядильщиков, А. Т. Косилов, А. В. Евтеев и др., *ЖЭТФ* **132**, 1352 (2007).
9. М. И. Ожован, *Письма в ЖЭТФ* **79**, 769 (2004).
10. М. И. Ожован, *ЖЭТФ* **130**, 944 (2006).
11. M. I. Ojovan and W. E. Lee, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 11507 (2006).
12. H. Reicherd, O. Klein, H. Dosch et al., *Nature* **408**, 839 (2000).
13. T. Schenk, D. Holland-Moritz, V. Simonet et al., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 075507-1-4 (2002).
14. D. Holland-Moritz, T. Schenk, R. Bellissent et al., *Non-Cryst. Sol.* **312**, 47 (2002).
15. A. Di Cicco, A. Trapananti, S. Faggioni et al., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 135505-1-4 (2003).
16. W. K. Luo, H. W. Sheng, F. M. Alamgir et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 145502 (2004).
17. H. W. Sheng, W. K. Luo, F. M. Alamgir et al., *Nature* **439**, 419 (2006).
18. P. Ganesh and M. Widom, *Phys. Rev. B* **74**, 134205-1-7 (2006).
19. S. M. Foiles, *Phys. Rev. B* **32**, 3409 (1985).
20. Б. К. Вайнштейн, *Современная кристаллография*, т. 1, Наука, Москва (1979).
21. G. Bergman, J. L. T. Waugh, and L. Pauling, *Acta Cryst.* **10**, 254 (1957).
22. В. А. Лихачев, В. Е. Шудегов, *Принципы организации аморфных структур*, Изд-во Санкт-Петербургского университета, Санкт-Петербург (1999).