

# МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СТЕКЛОВАНИЯ БИНАРНОГО СПЛАВА $Ni_{60}Ag_{40}$

*А. Ю. Прядильщиков\*, А. Т. Косилов, А. В. Евтеев, Е. В. Левченко*

*Воронежский государственный технический университет  
394026, Воронеж, Россия*

Поступила в редакцию 11 апреля 2007 г.

В рамках метода молекулярной динамики с использованием многочастичных потенциалов межатомного взаимодействия, рассчитанных в рамках метода погруженного атома, раскрыты закономерности эволюции атомной структуры сплава  $Ni_{60}Ag_{40}$  в процессе закалки из жидкого неупорядоченного состояния. Показано, что в основе структурной стабилизации аморфной фазы  $Ni_{60}Ag_{40}$  в процессе стеклования лежит образование перколяционного кластера из взаимопроникающих и контактирующих между собой икосаэдров, в вершинах которых расположены атомы никеля и серебра, а в центрах — преимущественно атомы никеля.

PACS: 61.43.Bc, 61.43.Dq, 61.82.Bg, 64.70.Pf

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Закономерности структурной организации металлических расплавов и стекол остаются ключевыми проблемами физики неупорядоченных систем. В последнее время появился ряд работ, в которых получены экспериментальные свидетельства наличия икосаэдрической симметрии в расплаве Pb [1], а также увеличения объемной доли икосаэдрического ближнего порядка при переохлаждении расплавов Fe, Ni, Zr [2], Co [3], Cu [4]. Появились и первые сообщения о структурной самоорганизации икосаэдров в металлических стеклах [5–7]. Так, в работах [5, 6, 8, 9], на примере железа в рамках метода молекулярной динамики с использованием парного потенциала межатомного взаимодействия Пака–Доямы было показано, что в основе структурной перестройки расплава при стекловании чистых металлов лежит процесс образования перколяционного кластера из контактирующих и взаимопроникающих икосаэдров, в вершинах и центрах которых расположены атомы.

Икосаэдрический ближний порядок был обнаружен и в двухкомпонентном металлическом стекле NiAg [10], полученном конденсацией из газовой фазы на охлажденную кремниевую подложку. Взаим-

ная нерастворимость компонентов этого сплава (положительная энтальпия смешения) создает предпосылки для отсутствия композиционного упорядочения. В то же время не исключено влияние топологического фактора на формирование икосаэдрического ближнего порядка в этой системе (размерное несоответствие параметров элементарных ячеек Ni и Ag составляет около 15%). В настоящей работе с целью установления закономерностей перестройки атомной структуры сплава  $Ni_{60}Ag_{40}$  в процессе стеклования при закалке из расплава, в котором атомы разного сорта изначально распределены случайным образом в объеме образца, проведен статистико-геометрический и кластерный анализ молекулярно-динамической модели этого сплава на всех этапах ее эволюции при понижении температуры. Полученные результаты являются развитием сформулированных в работах [5, 6, 8, 9] модельных представлений о структуре металлических стекол и атомных механизмах ее формирования применительно к двухкомпонентной системе.

## 2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ И МЕТОДИКИ КОМПЬЮТЕРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Молекулярно-динамическая модель сплава  $Ni_{60}Ag_{40}$  содержала 100000 атомов в основном кубе

\*E-mail: alexeypr@inbox.ru

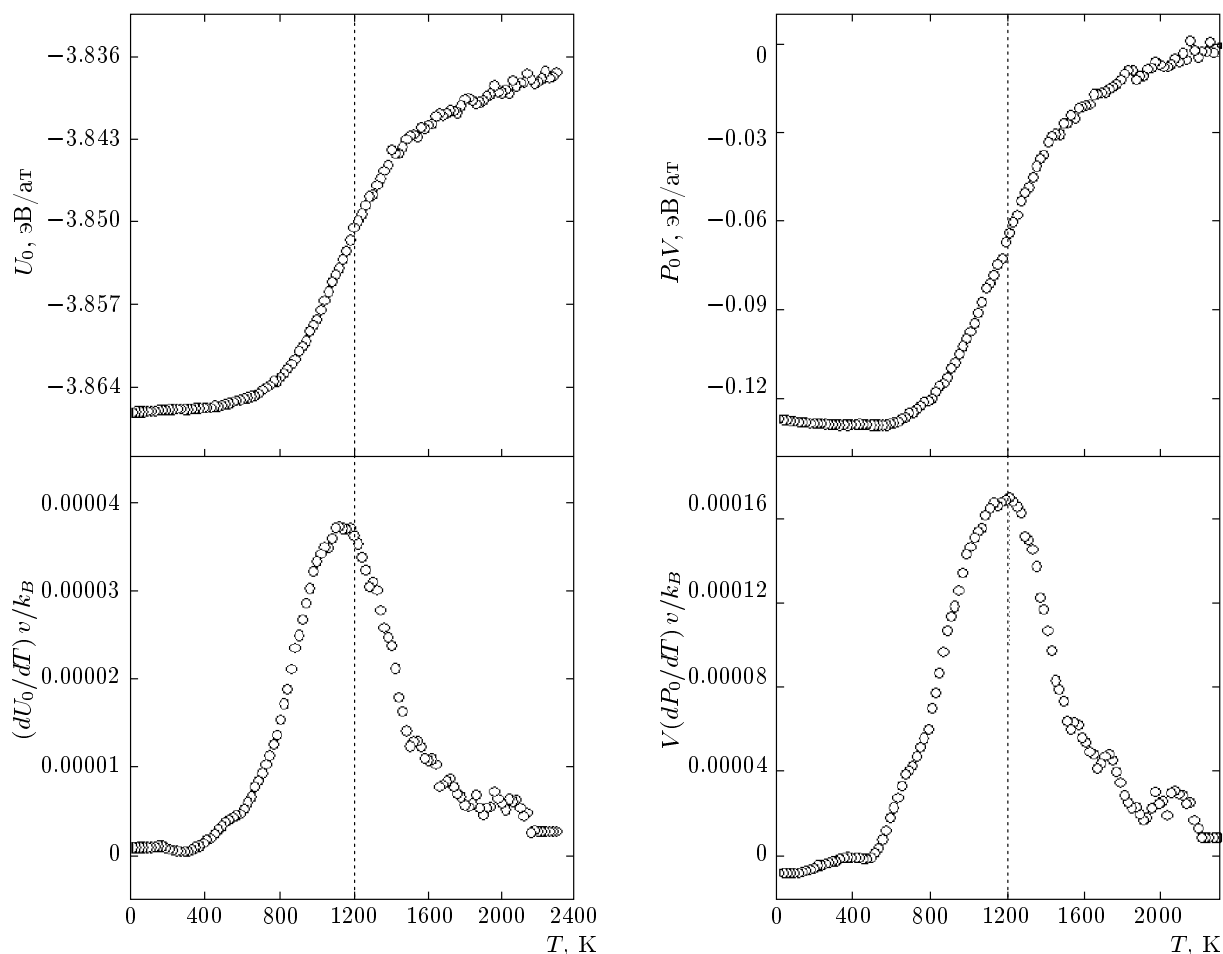


Рис. 1. Зависимость термодинамических функций модели  $\text{Ni}_{60}\text{Ag}_{40}$  и их производных от температуры «окружающей среды»  $T$  в условиях охлаждения из расплава со скоростью  $4.4 \cdot 10^{12}$  К/с

с периодическими граничными условиями. Взаимодействие между атомами рассчитывали в рамках метода погруженного атома [11]. В качестве исходной модели была взята случайная плотная упаковка атомов. Модель жидкого расплава  $\text{Ni}_{60}\text{Ag}_{40}$  была построена при  $T = 2300$  К с плотностью  $9829$  кг/м<sup>3</sup>.

Методика молекулярно-динамического расчета состояла в численном интегрировании уравнений движения с временным шагом  $\Delta t = 1.5 \cdot 10^{-15}$  с по алгоритму Верле. Система выдерживалась в изотермических условиях при указанной температуре в течение 3000 временных шагов. Затем температурное ограничение снималось, и на протяжении 3000 временных шагов в адиабатических условиях при постоянной внутренней энергии устанавливалось тепловое равновесие.

Закалка модели производилась со скоростью  $4.4 \cdot 10^{12}$  К/с. Процедура закалки имела цикличес-

кий характер и сводилась к ступенчатому понижению температуры на  $\Delta T = 20$  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  $4.5 \cdot 10^{-12}$  с. Температура рассчитывалась путем усреднения полученных данных в течение последних 1000 шагов каждого цикла.

После каждого цикла методом статической релаксации атомы переводились в равновесные положения, тем самым фиксировалось состояние системы при  $T = 0$ . Для статически релаксированных моделей рассчитывались потенциальная энергия  $U_0$ , произведение давления на объем  $P_0V$ , а также в рамках статистико-геометрического и кластерного анализа изучалась атомная структура сплава на всех этапах ее перестройки в процессе закалки.

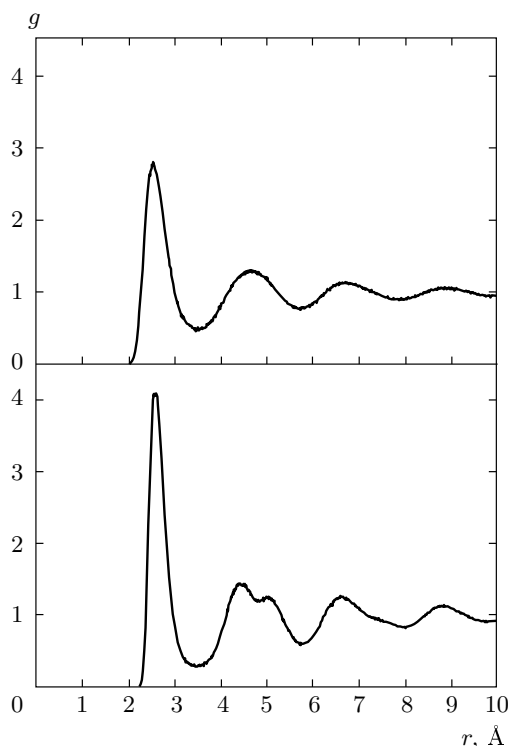


Рис. 2. Парная функция радиального распределения всех атомов модели при  $T = 1700$  К (а),  $T = 300$  К (б)

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Чувствительными индикаторами структурной перестройки конденсированной среды являются ее термодинамические функции. Поведения функций потенциальной энергии взаимодействия между атомами  $U_0$  и произведения давления на объем  $P_0V_0$  при понижении температуры в процессе закалки модели представлены на рис. 1. Ярко выраженные максимумы на первых производных от этих величин при  $T \approx 1200$  К свидетельствуют о переходе системы в новое энергетически более устойчивое состояние. Предварительный анализ представленных на рис. 2 функций радиального распределения атомов показал, что в результате закалки при температурах ниже 1200 К происходит расщепление второго максимума, что является характерным признаком аморфизации сплава.

Для изучения закономерностей организации атомной структуры ближнего порядка в расплаве и ее перестройки в процессе закалки был проведен статистико-геометрический анализ молекулярно-динамических моделей сплава путем построения многогранников Вороного [12,13]. В таблице при-

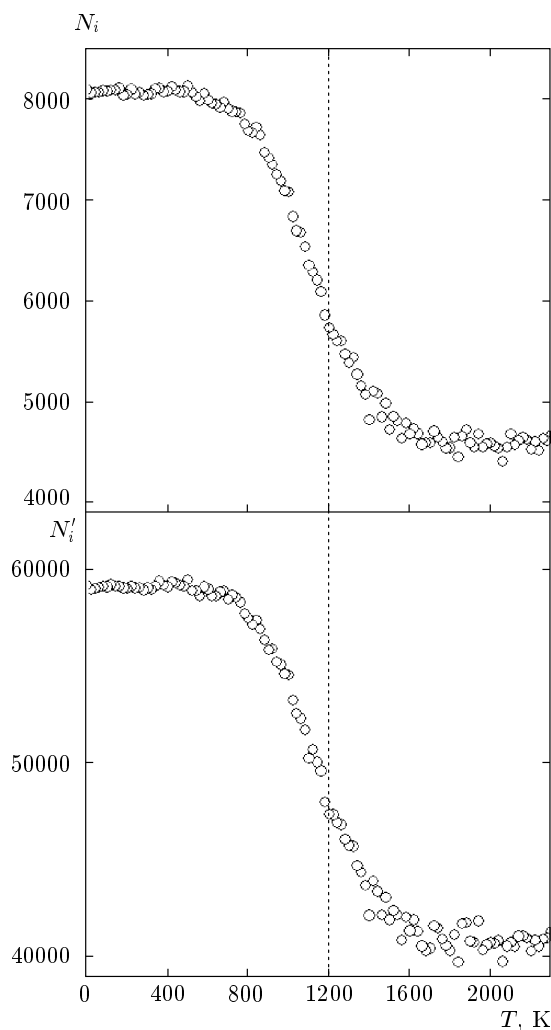


Рис. 3. Зависимость от температуры «окружающей среды»  $T$  числа атомов  $N_i$ , находящихся в центрах икосаэдров, и общего числа атомов  $N_i'$ , задействованных в построении икосаэдров

ведены 13 типов многогранников Вороного, доля которых превышает 1% от общего числа многогранников в сплаве, находящемся как в жидком, так и в аморфном состоянии. Из таблицы также видно, что в процессе закалки расплава наиболее интенсивно происходит увеличение доли атомов, для которых координационный многогранник — икосаэдр, а многогранник Вороного (0–0–12–0) — пентагональный додекаэдр. Доля остальных координационных многогранников не претерпевает значительных изменений.

Наличие у икосаэдров осей пятого порядка делает их несовместимыми с трансляционной симметрией, и, следовательно, формирование аморфной

Распределение для модели  $\text{Ni}_{60}\text{Ag}_{40}$  координационных многогранников, доля которых больше 1 % как в жидкости, так и в твердом аморфном состоянии

№	Многогранник	Координационное число	Доля при $T = 2300$ К, %	Доля при $T = 0$ , %
1	(0-0-12-0)	12	4.671	8.105
2	(0-2-8-2)	12	5.318	5.998
3	(0-3-6-3)	12	1.836	1.684
4	(0-1-10-2)	13	5.774	6.903
5	(0-2-8-3)	13	2.559	2.685
6	(0-3-6-4)	13	6.842	7.079
7	(0-1-10-3)	14	2.384	2.756
8	(0-2-8-4)	14	4.975	4.905
9	(0-3-6-5)	14	3.350	3.060
10	(0-4-4-6)	14	2.190	1.720
11	(0-1-10-4)	15	2.469	3.870
12	(0-2-8-5)	15	3.514	4.251
13	(0-3-6-6)	15	2.524	2.268

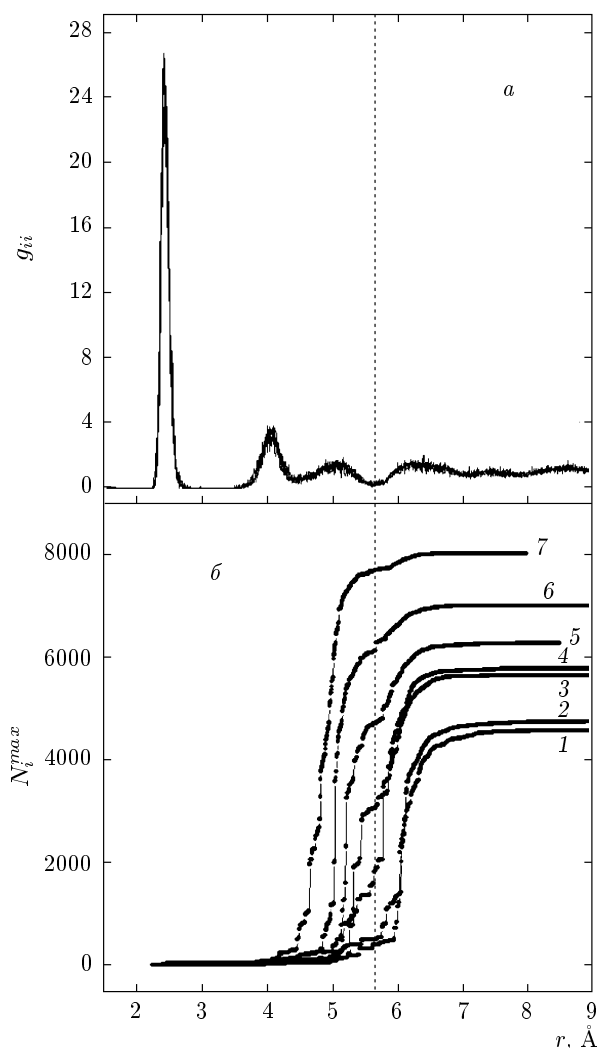
структуры на основе таких координационных многогранников затрудняет процесс атомной перестройки при кристаллизации, создавая предпосылки для стабилизации аморфного состояния. Поэтому основное внимание было уделено изучению закономерностей эволюции в процессе закалки структурных элементов с икосаэдрической симметрией. Как показано на рис. 3, в исходной модели жидкости доля атомов, находящихся в центрах икосаэдров, составляет 4.671 %, а общая доля атомов, задействованных в построении икосаэдров, — 41.326 %. Каждому икосаэдру в среднем принадлежит около 9 атомов.

После закалки число атомов, находящихся в центре икосаэдров, увеличивается до 8.105 %, а число атомов, задействованных в их построении, — до 59.263 %. При этом среднее число атомов, принадлежащих одному икосаэдру, уменьшилось до 7 за счет увеличения доли взаимопроникающих и контактирующих между собой икосаэдров. Следует отметить, что из 8105 атомов, находящихся в центрах икосаэдров, 8027 приходится на атомы Ni, что составляет 99 %. Максимальная скорость роста числа икосаэдров (точки перегиба на рис. 3) приходится на  $T \approx 1200$  К.

На рис. 4а приведены парные функции радиаль-

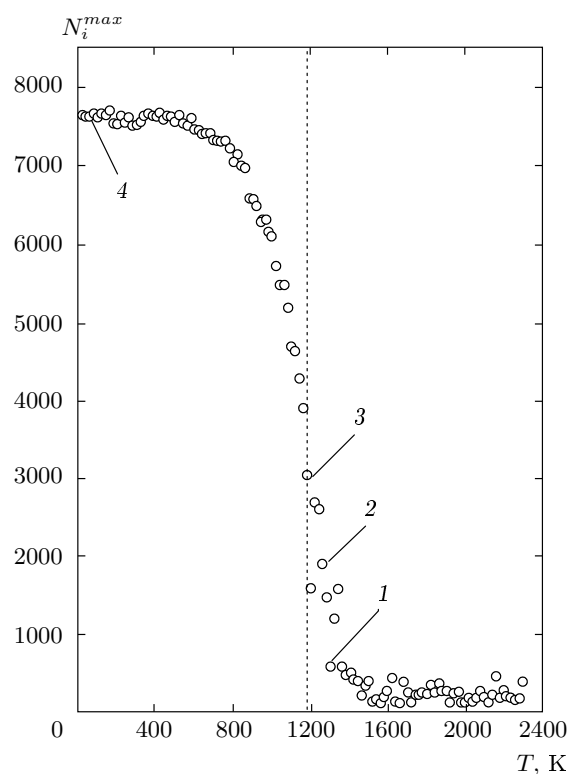
ного распределения  $g_{ii}(r)$  атомов, находящихся в центре икосаэдров. Вид этих функций практически не зависит от температуры. Первый пик  $g_{ii}(r)$  соответствует контакту взаимопроникающих икосаэдров, второй — контакту икосаэдров по граням и ребрам, а третий — контакту икосаэдров по вершинам.

Для изучения закономерностей структурной организации икосаэдрических координационных многогранников при охлаждении модели  $\text{Ni}_{60}\text{Ag}_{40}$  в рамках теории протекания был проведен кластерный анализ. На рис. 4б приведены зависимости числа икосаэдров  $N_i^{max}$  в наибольшем по размеру кластере с расстояниями между соседями меньшими, либо равными  $r$ , от величины  $r$  для температур «окружающей среды» 2300, 1400, 1200, 1180, 1100, 1000 и 0 К. Как видно на рис. 4б, при  $T > 1200$  К порог перколяции наблюдается правее штриховой вертикальной линии, отделяющей область взаимопроникающих и контактирующих между собой икосаэдров от области изолированных икосаэдров. Следовательно, при  $T > 1200$  К перколяционный кластер из взаимопроникающих и контактирующих между собой икосаэдров не образуется. Прямыми наблюдениями за поведением атомов, находящихся в центрах икосаэдров, было установлено, что в этом слу-



**Рис. 4.** Парная функция радиального распределения  $g_{ii}(r)$  атомов, находящихся в центрах икосаэдров (а), и число  $N_i^{max}$  таких атомов в наибольшем по размеру кластере с расстояниями между соседями, меньшими либо равными  $r$  (б). Штриховая вертикальная линия разделяет области взаимопроникающих и контактирующих между собой (слева) и изолированных (справа) икосаэдров. Цифры 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7 соответствуют температурам «окружающей среды» 2300, 1400, 1200, 1180, 1100, 1000 и 0 К

чае образуются изолированные друг от друга конечные кластеры из взаимопроникающих и контактирующих между собой икосаэдров, которые непрерывно изменяют свою форму и размер по мере понижения температуры. При охлаждении в процессе закалки ниже  $T = 1200$  К порог перколяции смещается левее штриховой вертикальной линии (рис. 4б) в область взаимопроникающих и контактирующих между со-



**Рис. 5.** Зависимость размера наибольшего кластера из взаимопроникающих и контактирующих между собой икосаэдров  $N_i^{max}$  от температуры «окружающей среды»  $T$ . Штриховая вертикальная линия соответствует температуре стеклования  $T_g$ . Цифры 1, 2, 3, 4, соответствуют температурам «окружающей среды» 1300, 1260, 1180, 0 К и номерам проекций кластеров на рис. 6

бой икосаэдров, при этом происходят образование и последующий рост пронизывающей всю структуру перколяционного кластера только из взаимопроникающих и контактирующих между собой икосаэдров.

На рис. 5 показана эволюция наибольшего по размеру кластера, образованного только взаимопроникающими и контактирующими между собой икосаэдрами, в процессе закалки. Как видно на рисунке, максимальная скорость роста кластера приходится на температуру образования перколяционного кластера, равную примерно 1200 К.

В области температур 1200–1300 К резко увеличиваются флуктуации размера наибольшего кластера из взаимопроникающих и контактирующих между собой икосаэдров. При  $T < 1200$  К наблюдается устойчивый рост перколяционного кластера за счет присоединения к нему более мелких кластеров и от-

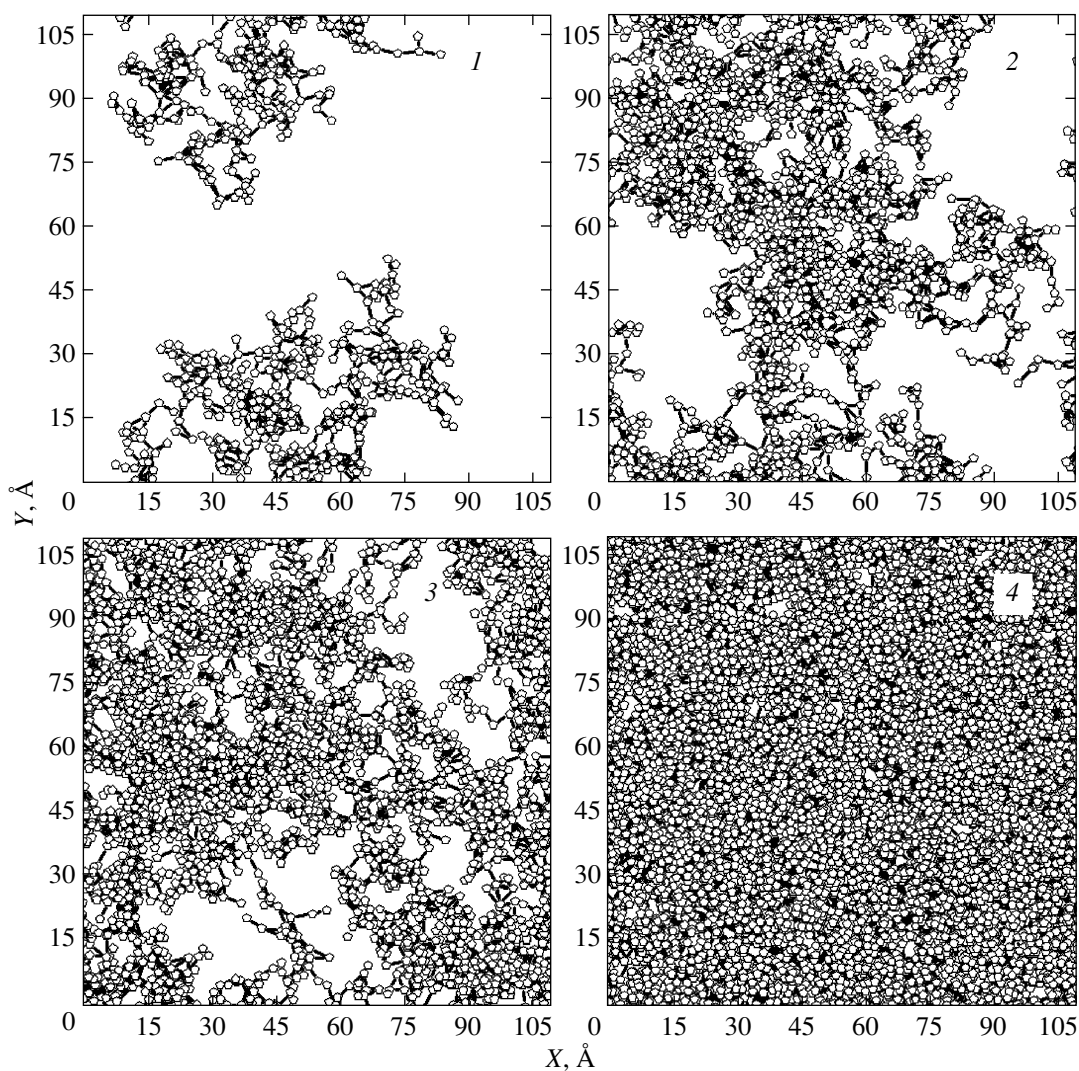


Рис. 6. Проекция на одну из граней расчетной ячейки наибольшего по размеру кластера из взаимопроникающих и контактирующих между собой икосаэдров при различных температурах «окружающей среды»: 1 — 1300 К, 2 — 1260 К, 3 — 1180 К и 4 — 0; символы — атомы, находящиеся в центрах икосаэдров

дельных икосаэдров. На рис. 6 приведены проекции на одну из граней расчетной ячейки максимального по размеру кластера при температурах «окружающей среды»  $T = 1300, 1260, 1180, 0$  К.

Температурные зависимости основных термодинамических характеристик модели, приведенные на рис. 1, хорошо коррелируют с результатами анализа структурной самоорганизации системы в процессе стеклования. Максимумы на температурных зависимостях производных термодинамических характеристик, которые также наблюдаются при  $T = 1200$  К, свидетельствуют о том, что стеклование модели, как процесс образования перколяционного кластера, носит признаки фазового перехода второго рода [14].

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в настоящей работе результаты исследования эволюции атомной структуры сплава NiAg в процессе закалки свидетельствуют о том, что в основе структурной перестройки при стекловании этой системы лежит образование перколяционного кластера из взаимопроникающих и контактирующих между собой икосаэдров, в центрах которых преимущественно находятся атомы Ni.

Формирование перколяционного кластера из взаимопроникающих и контактирующих между собой икосаэдров, в центрах которых находятся преимущественно (около 99 %) меньшие по размеру атомы Ni,

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. Процесс последовательного присоединения новых тетраэдров проходит стадии формирования пентагональных дипирамид (5 тетраэдров из 7 атомов), изолированных икосаэдров (20 тетраэдров из 13 атомов), взаимопроникающих и контактирующих по граням икосаэдров, слияние отдельных икосаэдрических кластеров в перколяционный. Так как 99 % атомов Ni, атомный радиус которых примерно на 15 % меньше атомного радиуса Ag, занимают центры икосаэдров, то «угловой дефицит», который возникает при образовании икосаэдрических многогранников [15], ликвидируется или сводится к минимуму.

Объединение отдельных кластеров в перколяционный является ключевым этапом в формировании металлического стекла. Возникает структура, состоящая из плотноупакованного, пронизывающего весь объем разветвленного икосаэдрического фрактального каркаса, на который приходится около 60 % всех атомов, и исходного «замороженного» расплава, который содержит около 40 % атомов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Reicherd, O. Klein, H. Dosch et al., *Nature* **408**, 839 (2000).
2. T. Schenk, D. Holland-Moritz, V. Simonet et al., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 075507-1-4 (2002).
3. D. Holland-Moritz, T. Schenk, R. Bellissent, et al., *Non-Cryst. Sol.* **312-314**, 47 (2002).
4. A. Di Cicco, A. Trapananti, S. Faggioni et al., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 135505-1-4 (2003).
5. А. В. Евтеев, А. Т. Косилов, Е. В. Левченко, Письма в ЖЭТФ **76**, 115 (2002).
6. А. В. Евтеев, А. Т. Косилов, Е. В. Левченко, ЖЭТФ **126**, 600 (2004).
7. H. W. Sheng, W. K. Luo, F. M. Alamgir et al., *Nature* **439**, 419 (2006).
8. А. В. Евтеев, А. Т. Косилов, Е. В. Левченко и др., ЖЭТФ **128**, 607 (2005).
9. А. В. Евтеев, А. Т. Косилов, Е. В. Левченко и др., ФТТ **48**, 577 (2006).
10. W. K. Luo, H. W. Sheng, F. M. Alamgir et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, № 14 (2004).
11. S. M. Foiles, *Phys. Rev. B* **32**, № 6 (1985).
12. В. А. Лихачев, В. Е. Шудегов, *Принципы организации аморфных структур*, Изд. Санкт-Петербургского университета, Санкт-Петербург (1999).
13. В. А. Полухин, Н. А. Ватолин, *Моделирование аморфных металлов*, Наука, Москва (1985).
14. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, ч. 1, Наука, Москва (1995).
15. В. А. Полухин, *Моделирование наноструктуры и прекурсорных состояний*, УРО РАН, Екатеринбург (2004).