

判定金属玻璃微观结构中的二十面体类团簇

郭古青 吴诗阳 蔡光博 杨亮

Identifying icosahedron-like clusters in metallic glasses

Guo Gu-Qing Wu Shi-Yang Cai Guang-Bo Yang Liang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 096402 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.096402

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.096402>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

二十面体团簇的遗传: 一个与快凝 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金玻璃形成能力有关的动力学参数

Heredity of icosahedrons: a kinetic parameter related to glass-forming abilities of rapidly solidified $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ alloys

物理学报.2016, 65(6): 066401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.066401>

粉末状态对激光立体成形 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 块体非晶合金晶化行为的影响

Influence of powdered state on crystallization during laser solid forming $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ bulk metallic glasses

物理学报.2015, 64(16): 166402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.166402>

Al-Ni-RE 非晶合金的晶化行为和热稳定性

Crystallization behavior and thermal stability of Al-Ni-RE metallic glasses

物理学报.2013, 62(13): 136401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.136401>

$\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ 金属玻璃形成过程热力学、动力学和结构特性转变机理的模拟研究

Simulation study on thermodynamic dynamic and structural transition mechanisms during the formation of $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ metallic glass

物理学报.2012, 61(13): 136401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.136401>

判定金属玻璃微观结构中的二十面体类团簇*

郭古青 吴诗阳 蔡光博 杨亮†

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

(2015年10月19日收到; 2016年2月6日收到修改稿)

基于 Voronoi 几何分形法, 分析了理想二十面体团簇和 ZrCu 二元金属玻璃中各种团簇的结构特点, 提出了一种判定金属玻璃原子结构中二十面体类团簇的方法. 并选取三个 ZrCu 非晶成分作为研究对象, 基于 Voronoi 团簇, 利用该方法提取了各种构型团簇, 证实其中四种构型团簇的基本几何结构与理想二十面体相似, 并具有同样近似于理想二十面体的高致密度、高规则度和高五次对称性, 因此可称之为二十面体类团簇. 此类二十面体类团簇可作为金属玻璃的主要结构单元, 普遍存在于非晶结构中; 二十面体类团簇及其连接能包含几乎所有的原子, 从而形成非晶结构. 研究结果提供了一种新的团簇判定方法, 有助于从微观结构层面分析合金中的非晶形成机理.

关键词: 金属玻璃, 无序结构, 团簇

PACS: 64.70.pe, 71.55.Jv, 61.46.Bc

DOI: 10.7498/aps.65.096402

1 引言

作为一种新型的合金材料, 金属玻璃以其优异的物理、化学和力学性能及巨大的潜在应用价值, 引起了众多材料和物理学家的极大兴趣^[1-4]. 通过微观原子结构的研究可深入理解金属玻璃的宏观性质, 特别是其玻璃形成能力^[5]. 目前, 已对金属玻璃材料微观结构进行了大量的理论模拟和实验探测研究. 特别是随着团簇密堆模型^[6]、准等团簇密堆模型^[7]以及球状堆积模型等^[8]的提出, 不断加深了人们对于金属玻璃微观结构的理解. 而在众多的金属玻璃体系的微观结构研究中, 经常探测到二十面体短程序这种局域结构, 并认为其对于解释玻璃形成能力^[5,7]、过冷液体的黏度变化^[9]和弹性形变等^[10]宏观表象起着至关重要的作用.

由于金属玻璃微观结构的相对无序性和复杂性, 研究者发展了许多描述金属玻璃材料结构特征

的几何研究方法, 例如: 键指向有序度分析法^[11]、Honeycutt-Anderson 键对分析法^[12]和 Voronoi 几何分形法等^[6,13,14]. 其中 Voronoi 分形法是近年来使用最广泛的一种方法, 尤其可应用于对二十面体短程序的表征与分析工作. 人们一般认为理想的二十面体结构使用 Voronoi 方法可标定为 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 团簇^[15], 但众多理论和实验研究表明, 在若干非晶成分中 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ Voronoi 团簇的含量不是最多^[16], 普遍低于 10%, 在部分研究中, 其含量甚至不超过 5%^[17,18]. 因此人们可能存在疑问: 是二十面体团簇在金属玻璃结构中的含量确实很低, 还是 Voronoi 方法在标定团簇时对二十面体结构表征存在局限性. 对此, 需要深入研究如何更有效地判定二十面体结构, 并且已有科研小组对该问题进行了初步的研究^[19,20], 但到目前为止没有一种能完全解决此问题的准则. 本文选取典型的 ZrCu 二元金属玻璃作为研究对象. 到目前为止, 多个科研小组采用各种理论和实验方法对 ZrCu

* 国家自然科学基金(批准号: U1332112, 51471088)、中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: NE2015004)、南京航空航天大学博士学位论文创新与创优基金(批准号: BCXJ12-08)、江苏省研究生培养创新工程项目(批准号: CXLX13_152)和江苏高校优势学科建设工程资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yangliang@nuaa.edu.cn

二元金属玻璃进行了大量的结构研究^[21-25], 得到了丰富的研究结果. 在这些研究工作中, 研究者普遍将团簇作为 ZrCu 金属玻璃的结构基元, 特别关注二十面体团簇, 通过对这些团簇的含量和连接关系等的分析, 从结构层面解释 ZrCu 二元金属玻璃的非晶形成能力和宏观力学性能. 在这些研究工作中, 表征团簇多采用 Voronoi 方法. 本文同样基于 Voronoi 分形方法, 通过研究 ZrCu 体系金属玻璃, 发展了一种判定二十面体团簇的方法, 成功描述了二十面体团簇对非晶形成的作用, 发现二十面体类团簇应该普遍存在于非晶合金微观结构中.

2 实验方法与数据处理

本文选取 $Zr_{36}Cu_{64}$ 、 $Zr_{50}Cu_{50}$ 和 $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 三种成分制备金属玻璃样品, 采用常规 X 光衍射方法确认其非晶结构. 进一步对其进行同步辐射实验测试, 测试结果代入反蒙特卡罗 (RMC) 方法进行模拟, 以期获得原子到团簇尺度的结构信息. 关于样品的制备方法、同步辐射实验、RMC 拟合参见文献^[5,26,27]. 其中拟合得到的结构模型均包括 40000 个原子, 原子配比符合各样品的化学计量比. 三种 ZrCu 非晶成分的结构模型如图 1 所示. 由图可见, 虽然我们获得了可靠的非晶合金结构模型, 但不能如晶体一般直观地反映其结构特征, 因此, 需要对 RMC 模拟的结构模型进行 Voronoi 分形. 具体方法为取中心原子到近邻原子间距的中垂面, 各中垂面互相连接并切割, 形成一个内含中心原子的闭合多面体. 如在中心原子附近找不到比它体积更小的多面体, 则其可称为 Voronoi 多面体, 所对应原子才可视为中心原子的最近邻原子. 连接所有近邻原子可形成相应的 Voronoi 团簇. 对 Voronoi 分形得到的各种团簇, 采用 Voronoi 指数进行标定, 一般表达为 $\langle n_3, n_4, n_5, n_6, \dots \rangle$. 其中 n_i 表示团簇内切割中心和球壳原子连线的 i 边形数目. 对于近邻原子与 i 个其它近邻壳层原子连接的情况进行统计, 则 n_i 也可表示为所有满足该条件的原子总数, $\sum n$ 则为 n_i 加和, 也可表示此团簇的配位数. 在具体计算过程中选取截断半径为 5 Å, 以任意一个原子为中心进行第一次 Voronoi 计算, 得到这个原子的候选壳层原子, 对 Voronoi 多面体上面积小于总面积 2% 的面所对应的壳层原子予以剔

除^[7], 对剩下的候选壳层原子再一次 Voronoi 分形计算. 同样的方法应用于所有原子, 随后的分析与讨论都基于上述步骤得到的结果.

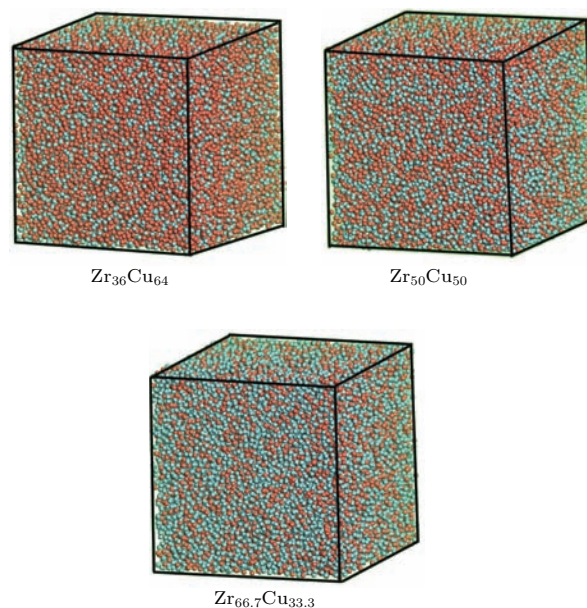


图 1 (网刊彩色) 三种 ZrCu 非晶成分的结构模型 青绿色为 Zr 原子, 红色为 Cu 原子

Fig. 1. (color online) Structural models of three selected ZrCu amorphous samples. Zr and Cu atoms are shown in cyan and red colors, respectively.

3 实验结果与讨论

通过分析三种样品的主要 Voronoi 团簇 (含量大于 1%), 可发现团簇的壳层原子只存在 4、5、6 配位 (与其他壳层原子的连接数), 无 3、7 及其以上配位, 在其他研究工作中存在类似情况^[17,18]. 故后续讨论 Voronoi 团簇时仅考虑标定为 $\langle 0, n_4, n_5, n_6 \rangle$ 的情况.

虽然 Voronoi 分形方法可从几何上将各种团簇进行区分, 但是不能完全反映团簇中原子的连接与排布关系. 比如通过对大量的团簇实例分析, 发现即使 Voronoi 指数完全一样的团簇, 其壳层原子相互的连接方式也有可能存在很大差异. 为了更直观地研究壳层原子相互间的连接关系, 我们参考球极平面投影 (stereographic projection)^[28] 方法, 提出一种可判定原子连接关系的投影方法, 即将三维空间的壳层原子连接关系转变为二维平面的投影关系图. 如图 2 (a) 所示, 首先以团簇中任意一个五配位壳层原子作为投影原子, 其球面 P 点作为投影极点, 此点满足与此壳层原子的球心、团簇中心原子的球心形成三点共线, 原子于二维平面图上投影

为一个圆面, 如图 2(b) 所示; 再将其余壳层原子及其连接关系投影到此圆面上, 得到图 2(c) 的二维投影图, 之后抽象为只显示其原子配位数和连接关系的平面图 2(d), 从而将三维团簇转变为指示其壳层原子连接关系的二维图.

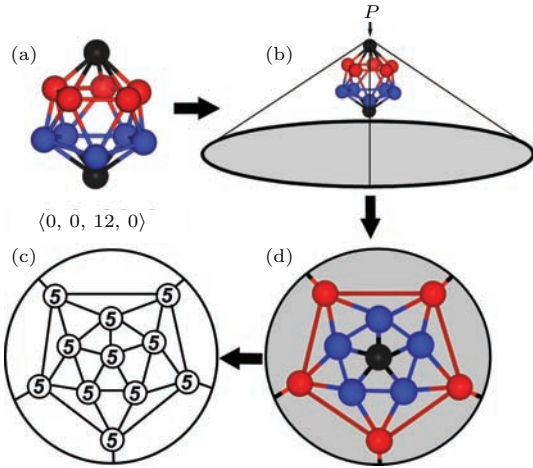


图 2 (网刊彩色) 团簇壳层原子连接关系的平面投影方法示意图 (以团簇 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 为例)

Fig. 2. (color online) Schematic diagram of projection method for reflecting the style of shell-atoms connection based on Voronoi indexed cluster. Here $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ is selected as the studying prototype.

在本工作中, 我们对三个 ZrCu 样品的结构模型中所有团簇进行了投影关系标定, 将各主要 Voronoi 团簇的所有可能构型进行了梳理, 并进一步分析. 如图 3(a) 所示为 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 团簇二维连接关系投影图, 每一条直线代表两个壳层原子相连接. 由于 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 的结构非常规则, 故其仅有一种投影构型. 而图 3(b), (c) 和图 3(d)–(h) 显示的是 Voronoi 指数为 $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$ 和 $\langle 0, 4, 4, 4 \rangle$ 的团簇分别具有 2 种和 5 种不同的投影构型. 观察其中 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 团簇和 $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$ I 型团簇, 蓝色实线与虚线显示了二者的连接差异, 说明在三维空间中 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 团簇的壳层有一对原子连接关系改变时, 其 Voronoi 指数将变为 $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$. 同理, 当改变 $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$ I 型团簇的一对原子连接关系 (改变连接关系的原理是不产生 3 配位或 7 及以上配位壳层原子), 则可以得到 $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$ I 型、 $\langle 0, 4, 4, 4 \rangle$ I 型和 $\langle 0, 4, 4, 4 \rangle$ II 型三种不同构型的团簇, 图中红色实线与虚线显示了它们之间的连接差异. 通过大量的实例分析可知, 当团簇的总配位数较大且其壳层包含较多四配位原子和六配位原子时, 其可能具有更多的不同构型, 此时整个团簇形状也更不规则, 可

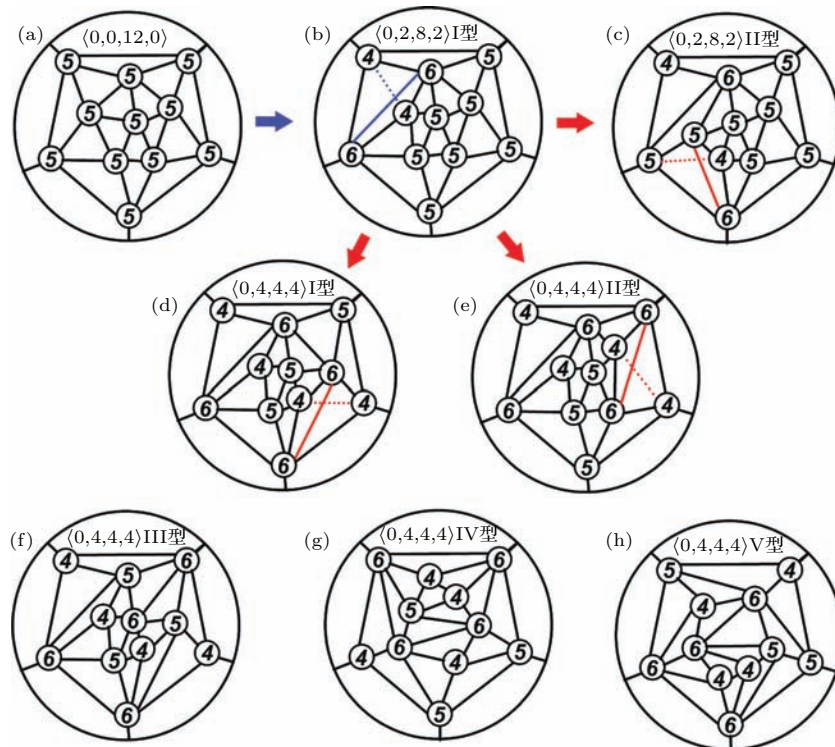


图 3 (网刊彩色) Voronoi 团簇的二维连接关系投影图 (a) $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 团簇二维连接关系投影图; (b), (c) $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$ 团簇的两种二维连接关系投影图; (d)–(h) $\langle 0, 4, 4, 4 \rangle$ 团簇的 5 种二维连接关系投影图

Fig. 3. (color online) The planar projection for reflecting the style of shell-atoms connection in Voronoi indexed cluster: (a) The planar projection of $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$; (b) and (c) two types of planar projection of $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$; (d)–(h) five types of planar projection of $\langle 0, 4, 4, 4 \rangle$.

表1 单一构型的 Voronoi 团簇
Table 1. Voronoi clusters with only one type of planar projection.

配位数	9	10	11	12	13	14
Voronoi	$\langle 0, 3, 6, 0 \rangle$	$\langle 0, 2, 8, 0 \rangle$	$\langle 0, 2, 8, 1 \rangle$	$\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$	$\langle 0, 1, 10, 2 \rangle$	$\langle 0, 0, 12, 2 \rangle$
指数	$\langle 0, 4, 4, 1 \rangle$	$\langle 0, 3, 6, 1 \rangle$				$\langle 0, 1, 10, 3 \rangle$

视为畸变团簇. 我们观察 $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$ 的 I、II 号构型和 $\langle 0, 4, 4, 4 \rangle$ 的 I、II 号构型, 只有一对原子连接关系存在差异, 可认为其三维团簇结构较类似, 反而 $\langle 0, 4, 4, 4 \rangle$ 的其他构型与其 I、II 号原子连接关系差异相对较大. 故对于诸如 $\langle 0, 4, 4, 4 \rangle$ 等具有多种不同构型的团簇, 采用 Voronoi 指数对团簇进行标定存在一定局限性. 而对于 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 团簇, 仅具有一种构型, 表明其 Voronoi 指数能很好地描述其空间结构. 现将 9—14 配位团簇中仅具有单一构型的 Voronoi 团簇列于表 1.

在众多 Voronoi 团簇中, $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 是几何结构最特殊的一种, 它的每一个壳层原子都与另外五个壳层原子相连接, 均表现为五次对称性, 因此这种结构也被称为理想二十面体短程序^[15]. 由于 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 的结构非常规则, 因此对于原子排列相对无序的非晶合金, 在计算和实验工作中测得 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 的含量均较小, 如在我们的三个样品中均低于 5%. 但在我们的前期工作中, 发现含量较高的 Voronoi 团簇很多也具有高五次对称性, 甚至与 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 几何结构较为类似^[16]. 因此本工作致

力于判定可称为二十面体结构的类团簇. 具体方法是, 以 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 团簇为参照, 采用三种变形方式在我们通过投影法得到的各种团簇构型中寻找二十面体类团簇: 1) 改变 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 的一对原子连接关系; 2) 减少 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 的一个壳层原子; 3) 增加 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 的一个原子. 如图 4 所示, 通过以上三种变形方式, 分别可得到 $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$ I 型, 单一构型 Voronoi 团簇 $\langle 0, 2, 8, 1 \rangle$ 和 $\langle 0, 1, 10, 2 \rangle$, 三种团簇构型, 而排除其他构型的团簇结构. 进一步观察可发现, 以上三种团簇构型相对于 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 只是一个局部位置发生了畸变, 如图中红色虚线所示. 它们不仅仍具有很高的五次对称性(如 $\langle 0, 1, 10, 2 \rangle$ 体现 10 个五次对称性), 而且其壳层原子的连接关系保留了 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 的大部分特征, 充分表明这三种团簇的结构高度近似于 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$, 即可称为二十面体类团簇.

此外, 对于变形方式 1, 如果改变 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 的两对键合关系, 则可得到 $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$ II 型或 $\langle 0, 4, 4, 4 \rangle$ I、II 型. 观察图 3 (c)—(e), 上述团簇至少有两个局部的五次对称性结构遭到破坏, 整体的壳

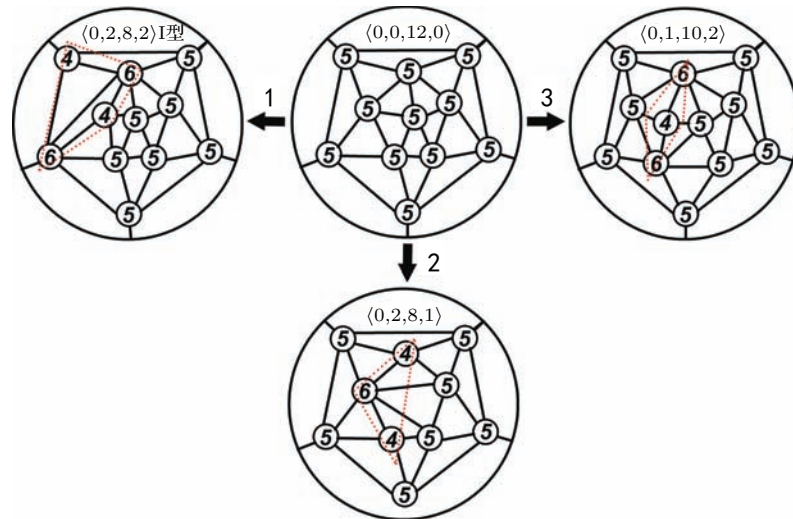


图 4 (网刊彩色) $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 的三种变形方式及其对应的三种转变团簇

Fig. 4. (color online) The planar projections of the so-called ideal icosahedron, $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$, and three corresponding clusters transformed from $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$.

层原子连接关系也与 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 相比有了较大的改变, 即此时其结构相对 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 发生了较大变化, 不能称为二十面体类团簇. 对于方式 2 和 3, 由于金属玻璃一般至少包含两种元素, 其原子半径存在差异, 根据 Miracle^[29] 的原子致密堆积理论, 容易以小半径原子为中心形成大量低于 12 配位的团簇, 而较大半径原子周围则形成大量高于 12 配位的团簇. 因此, 除了 12 配位的团簇, 在众多金属玻璃成分中如果存在大量非 12 配位团簇也是合理的. 根据我们的选取准则已知, 金属玻璃结构中可存在的二十面体类团簇包括 4 种 Voronoi 指数: $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 、 $\langle 0, 2, 8, 1 \rangle$ (11 配位)、 $\langle 0, 1, 10, 2 \rangle$ (13 配位) 和 $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$ I 型 (12 配位). 其中 $\langle 0, 2, 8, 1 \rangle$ 和 $\langle 0, 1, 10, 2 \rangle$ 分别为 11 配位和 13 配位团簇, 即均为非 12 配位团簇, 这表明即使金属玻璃存在大量非 12 配位团簇, 其中也可能有很多非 12 配位的二十面体类团簇.

为进一步了解上述二十面体类团簇如何与非晶形成相关联, 我们计算了其团簇致密度和规

则度等主要结构参数, 因为这些参数被认为与非晶形成可能存在较强的关联性^[5]. 对三种 ZrCu 样品中提取的 Zr 或 Cu 为中心的二十面体类团簇, 计算其团簇致密度 D 和规则度 T (T 值越接近于 0 团簇越规则)^[5], 列于表 2. 作为对比, 所有团簇的平均致密度和规则度也加以计算. 如表 2 所列, 无论是致密度 D 还是规则度 T , 二十面体团簇均显著高于模型中全部团簇的平均值, 且接近于 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 理想二十面体团簇的数值, 这充分说明 $\langle 0, 2, 8, 1 \rangle$ 、 $\langle 0, 1, 10, 2 \rangle$ 和 $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$ I 型团簇确实在致密堆积效率和规则程度等结构性质上接近于 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$. 通过上述分析表明, 虽然 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 这种理想二十面体团簇含量不高, 但由于大量兼具高致密堆积性和高规则度的二十面体类团簇的存在, 同样可以对非晶形成起到重要的结构贡献. 在具有大非晶形成能力的不同非晶成分中, 根据 Miracle^[29] 的原子致密堆积理论, 其不同 (中心/壳层) 原子半径比对应不同的平均团簇配位数 (不一定为 12), 则可通过改变各二十面体类团簇的含量比来实现.

表 2 团簇结构信息
Table 2. Structure information of clusters.

样品		Zr 原子为中心		Cu 原子为中心	
		$D/\%$	T	$D/\%$	T
Zr ₃₆ Cu ₆₄	$\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$	72.54	0.0307	68.42	0.0307
	二十面体类团簇	72.16	0.0345	68.04	0.0380
	团簇平均值	71.37	0.0371	67.69	0.0441
Zr ₅₀ Cu ₅₀	$\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$	71.99	0.0284	67.63	0.0290
	二十面体类团簇	71.05	0.0326	67.51	0.0359
	团簇平均值	70.19	0.0349	67.28	0.0419
Zr _{66.7} Cu _{33.3}	$\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$	71.80	0.0287	67.86	0.0304
	二十面体类团簇	71.24	0.0334	67.24	0.0384
	团簇平均值	70.42	0.0365	66.96	0.0446

为了进一步观察二十面体类团簇在不同 ZrCu 成分中的具体作用, 我们将包含二十面体在内的主要团簇分布在图 5 中给出. 其中图 5 (a) 显示的是三种 ZrCu 二元金属玻璃中含量大于 1% 的 Voronoi 团簇, 通过观察可以发现 $\langle 0, 2, 8, 1 \rangle$ 、 $\langle 0, 1, 10, 2 \rangle$ 和 $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$ I 型这三种二十面体类团簇的含量普遍较高, 说明这三种构型的团簇是三种 ZrCu 金属玻璃微观结构中的主要结构类型. 另外我们还计算了

结构模型中三种二十面体类团簇的中心原子的比例及其所含原子 (包括中心和壳层原子) 占结构模型总原子数的比例 (重复计算的原子只计一次), 如图 5 (b). 结果显示三种 ZrCu 二元金属玻璃中二十面体类团簇含量分别达到 28.3%、30.2% 和 29.1%, 更重要的是这三种二十面体类团簇所包含的原子数量占到模型中总原子数的比例均超过 96%, 分别是 96.8%、97.6% 和 97.1%, 即几乎包含了模型中的

所有原子. 这说明上述三种构型的团簇可作为金属玻璃的主要结构单元, 将几乎所有原子囊括于其结构中, 从而极大地影响了非晶结构的形成.

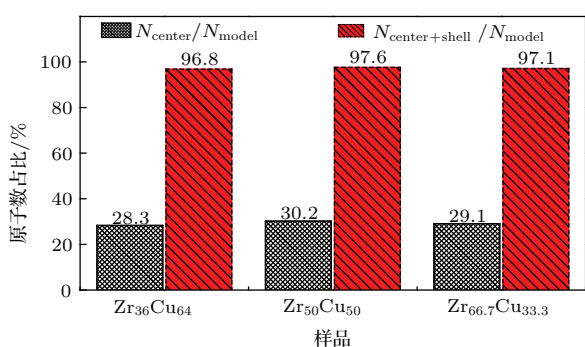
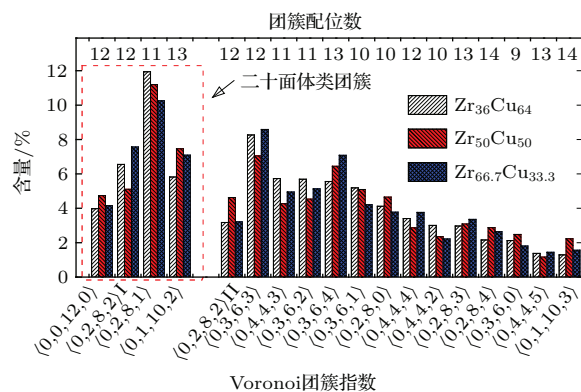


图5 (网刊彩色) (a) Voronoi 团簇含量分布图; (b) 三种样品的二十面体类团簇原子占模型总原子数的比例; N_{center} 为全部二十面体类团簇的中心原子数目, $N_{center+shell}$ 为全部二十面体类团簇的中心原子与壳层原子总数目, N_{model} 为结构模型的原子总数目

Fig. 5. (color online) (a) Distribution of major Voronoi clusters; (b) the concentrations of the center atoms (containing atoms) of all the icosahedral-like clusters in the structural model. N_{center} is the number of the center atoms in the icosahedral-like clusters, $N_{center+shell}$ is the number of all the atoms contained in the icosahedral-like clusters, and N_{model} is the number of all the atoms in the structure model.

当然, 二十面体团簇具有准周期性排列不能充满空间. 在准晶中, 团簇尺寸与空间体积之间的维度关系不再是晶体中严格的三次方关系, 而是 2.72 次方; 在非晶中, 该数值更是降低到了 2.31 次方^[30]. 在本工作中, 对整个模型中所有的二十面体(类)团簇进行了统计, 除了二十面体之间的点(共一点)线(共两点)面(共三点)连接关系外, 大量的二十面体团簇是一种穿插嵌套的连接关系, 如图 6 所示. 这种连接关系表现为近邻二十面体不仅是壳层原子共用, 而且是其中心原子互为对方壳层原子的关系, 如图中 C1 和 C2 原子. 因此相对于准

晶中二十面体的排列, 本工作中二十面体类团簇的连接和排列方式更为灵活, 能包含更多的原子. 二十面体类团簇除了 12 配位团簇, 还包括 11 配位 ($\langle 0, 2, 8, 1 \rangle$) 和 13 配位 ($\langle 0, 1, 10, 2 \rangle$) 的团簇, 虽然结构上类似于二十面体, 但不是严格意义的二十面体团簇. 通过若干 11、12 和 13 配位的二十面体类团簇的连接, 相对于严格的二十面体在空间的排布, 将提高团簇连接和堆垛的空间填充率. 另外, 虽然我们通过统计发现, 各种二十面体团簇的连接和堆垛能包含大部分的原子, 但仍有少量原子存在于团簇之间, 起着连接和稳定近邻团簇的作用, 即所谓的黏接原子作用^[31,32].

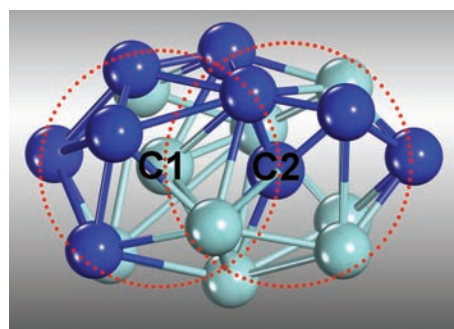


图6 (网刊彩色) 二十面体类团簇的穿插嵌套连接结构 C1 为 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 团簇的中心原子, C2 为团簇 $\langle 0, 2, 8, 1 \rangle$ 的中心原子; Zr 原子和 Cu 原子分别用青绿色和蓝色表示
Fig. 6. (color online) The interpenetrating configuration of icosahedral-like clusters. C1 and C2 atoms are the centers of $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ and $\langle 0, 2, 8, 1 \rangle$ clusters, respectively. The cyan and the blue balls represent Zr and Cu atoms, respectively.

需要指出的是, 本工作关注的是如何标定非晶中的二十面体(类)结构, 以回答二十面体类团簇是否为非晶微观结构中普遍存在的基本结构单元, 即关注非晶形成的一种结构因素, 而非研究不同非晶成分中不同玻璃形成能力的结构原因. 通过研究表明, 影响合金材料玻璃形成能力的结构因素很多, 比如团簇尺度(短程尺度)的规则程度^[33]、团簇内部原子的堆积效率^[5], 以及团簇间(中程尺度)的连接关系等^[7,32], 因此本文提出的二十面体类团簇的标定等信息并不足以从结构上描述非晶形成能力的影响因素.

此外, 根据 Miracle^[29] 的团簇密堆结构模型, 模型中的原子需分为溶质原子和溶剂原子. 对金属玻璃样品中含量较低的元素, 其原子一般被视为溶质原子, 例如 Zr_{66.7}Cu_{33.3} 可以将 Cu 原子视为溶质原子. 但是对于 Zr₅₀Cu₅₀ 这种等化学配比或者几

种元素含量接近的合金则很难判定哪一类元素的原子是溶质原子. 本文中使用的ZrCu样品包括富Zr, 富Cu和ZrCu等配比三种成分, 虽然ZrCu含量差异明显, 但是按照我们的准则所提取的二十面体团簇含量的差异却很小, 并且都接近于30%, 所以可将二十面体类团簇的中心原子视为溶质原子, 而不用区分其元素差异(即Zr或Cu), 从而可更合理地金属玻璃体系开展微观结构研究. 该概念也适用于含量均等的多组元合金, 如高熵合金.

4 结 论

本文基于Voronoi分型法, 通过对三种ZrCu二元金属玻璃中Voronoi团簇的深入分析, 提出了一种判定金属玻璃原子结构中的二十面体类团簇的方法. 利用此方法提取出的二十面体类团簇包括 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 、 $\langle 0, 2, 8, 1 \rangle$ 、 $\langle 0, 1, 10, 2 \rangle$ 和 $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$ I型四种Voronoi团簇. 相对于金属玻璃结构模型中的其他团簇, 这四种二十面体类团簇的壳层原子排布高度类似于理想二十面体, 即结构上近似于理想二十面体, 而且其含量较多, 具有近似于理想二十面体的高原子致密堆积、高规则度和高五次对称性. 此外, 我们还发现二十面体类团簇的中心原子可视为金属玻璃团簇密堆模型中的溶质原子, 可将几乎所有的原子包含于其内部, 从而稳定非晶的基本结构. 综上, 上述判定的二十面体类团簇应为金属玻璃的主要结构单元, 对非晶形成具有重要的结构贡献. 本工作可能有助于从微观结构层面分析与解释金属玻璃的各种宏观性质.

参考文献

- [1] Inoue A 2000 *Acta Mater.* **48** 279
- [2] Wu Z W, Li M Z, Wang W H, Liu K X 2014 *Nat. Commun.* **6** 6035
- [3] Wu F F, Yu P, Bian X L, Tan J, Wang J G, Wang G 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 058101 (in Chinese) [吴飞飞, 余鹏, 卞西磊, 谭军, 王建国, 王刚 2014 物理学报 **63** 058101]
- [4] Hu Y, Yan H H, Lin T, Li J F, Zhou Y H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 087102 (in Chinese) [胡勇, 闫红红, 林涛, 李金富, 周尧和 2012 物理学报 **61** 087102]
- [5] Yang L, Guo G Q, Chen L Y, Huang C L, Ge T, Chen D, Liaw P K, Saksl K, Ren Y, Zeng Q S, LaQua B, Chen F G, Jiang J Z 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 105502
- [6] Miracle D B 2004 *Nat. Mater.* **3** 697
- [7] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, Bai J M, Ma E 2006 *Nature* **439** 419
- [8] Liu X J, Xu Y, Hui X, Lu Z P, Li F, Chen G L, Lu J, Liu C T 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 075507
- [9] Schenk T, Holland M D, Simonet V, Bellissent R, Herlach D M 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 155501
- [10] Wakeda M, Shibutani Y 2010 *Acta Mater.* **58** 3963
- [11] Steinhardt P J, Nelson D R, Ronchetti M 1983 *Phys. Rev. B* **28** 784
- [12] Honeycutt J D, Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950
- [13] Finney J L 1977 *Nature* **266** 309
- [14] Finney J L 1970 *Proc. R. Soc. Ser. A* **319** 479
- [15] Cheng Y Q, Ma E, Sheng H W 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 245501
- [16] Yang L, Guo G Q 2010 *Chin. Phys. B* **19** 126101
- [17] Li M Z, Wang C Z, Hao S G, Kramer M J, Ho K M 2009 *Phys. Rev. B* **80** 184201
- [18] Fujita T, Konno K, Zhang W, Kumar V, Matsuura M, Inoue A, Sakurai T, Chen M W 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 075502
- [19] Wang S Y, Kramer M J, Xu M, Wu S, Hao S G, Sordelet D J, Ho K M, Wang C Z 2009 *Phys. Rev. B* **79** 144205
- [20] Hao S G, Wang C Z, Kramer M J, Ho K M 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 053511
- [21] Cheng Y Q, Ma E 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 379
- [22] Soklaski R, Nussinov Z, Markow Z, Kelton K F, Yang L 2013 *Phys. Rev. B* **87** 184203
- [23] Peng H L, Li M Z, Wang W H, Wang C Z, Ho K M 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 021901
- [24] Ding J, Cheng Y Q, Ma E 2014 *Acta Mater.* **69** 343
- [25] Ward L, Miracle D, Windl W, Senkov O N, Flores K 2013 *Phys. Rev. B* **88** 134205
- [26] Yang L, Guo G Q, Chen L Y, Wei S H, Jiang J Z, Wang X D 2010 *Scripta Mater.* **63** 879
- [27] Guo G Q, Yang L, Zhang G Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 016103 (in Chinese) [郭青, 杨亮, 张国庆 2011 物理学报 **60** 016103]
- [28] https://en.wikipedia.org/wiki/Stereographic_projection#References [2015-10-19]
- [29] Miracle D B 2006 *Acta Mater.* **54** 4317
- [30] Ma D, Stoica A D, Wang X L 2009 *Nat. Mater.* **8** 30
- [31] Yang L, Xia J H, Wang Q, Dong C, Chen, L Y, Ou X, Liu J F, Jiang J Z, Klementiev K, Saksl K, Franz H, Schneider J R, Gerward L 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 241913
- [32] Xia J H, Qiang J B, Wang Y M, Wang Q, Dong C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 1
- [33] Xi X K, Li L L, Zhang B, Wang W H, Wu Y 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 095501

Identifying icosahedron-like clusters in metallic glasses*

Guo Gu-Qing Wu Shi-Yang Cai Guang-Bo Yang Liang[†]*(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)*

(Received 19 October 2015; revised manuscript received 6 February 2016)

Abstract

Since the discovery of the first metallic glass (MG) with the composition of $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ in 1960, vast efforts have been devoted to understanding the mechanisms of glass formation in metals, because this class of glassy alloy usually possesses unique properties that may have the potential application as engineering material. As is well known, structure determines properties of material. Therefore, understanding the glass formation of MG from the structural perspective is helpful for guiding researchers in developing more MGs. So far, icosahedral clusters are regarded as the preferred clusters contributing to the formation of amorphous structure due to its five-fold symmetrical feature and high atomic packing. However, it has been found that an ideal icosahedron usually does not have a high concentration in many MG compositions. Thus, we wonder whether icosahedral clusters are popular in microstructures of amorphous alloys. In this work, a feasible scheme for identifying the icosahedron-like clusters in MGs is developed to address this issue. It is found that icosahedron-like clusters are popular structural units in amorphous structure indeed, contributing to the glass formation in alloy. A projection method of reflecting the styles of shell-atom connections in Voronoi-tessellation indexed clusters is developed in detail, so that all clusters can be further geometrically indexed as different projected types of polyhedra. It is revealed that there are three kinds of clusters ($\langle 0, 2, 8, 1 \rangle$, $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$ I-type, and $\langle 0, 1, 10, 2 \rangle$) which have the most similar geometrical features to that of the so-called ideal icosahedron, $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$. Therefore, besides the ideal icosahedron, these three types of clusters can be regarded as the icosahedron-like clusters. The ideal icosahedron ($\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$) has a coordination number (i.e., the number of shell atoms) of 12, while these three icosahedron-like clusters have coordination numbers ranging from 11 to 13, so that structural balance between the geometrical atomic stacking and the chemical interactions among various elements in MGs (especially multicomponent MGs) is more easy to achieve. Furthermore, structural models of three selected ZrCu compositions are studied, which are obtained by systematic experimental measurements combined with reverse Monte Carlo simulation. It is found that both the icosahedron-like cluster and the ideal icosahedron have the similar values of some structural parameters, in terms of high atomic packing efficiency, high cluster regularity, fruitful five-fold symmetrical feature, etc. In addition, it is revealed that these ideal icosahedra and icosahedron-like clusters can contain almost all the atoms in these structural models, enhancing the space filling efficiency. In conclusion, these identified icosahedron-like clusters should be the popular building blocks, contributing to the glass formation in alloy. This work provides an insight into the glass formation in alloy from the cluster-level structural angle and will shed light on developing more MGs.

Keywords: metallic glass, amorphous structure, clusters**PACS:** 64.70.pe, 71.55.Jv, 61.46.Bc**DOI:** [10.7498/aps.65.096402](https://doi.org/10.7498/aps.65.096402)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U1332112, 51471088), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. NE2015004), the Funding for Outstanding Doctoral Dissertation in NUAA (Grant No. BCXJ12-08), the Funding of Jiangsu Innovation Program for Graduate Education, China (Grant No. CXLX13-152), and the Priority Academic Program Development (PAPD) of Jiangsu Higher Education Institutions are gratefully acknowledged, China.

[†] Corresponding author. E-mail: yangliang@nuaa.edu.cn