

NiZr, AlZr和BCr相局域原子短程序特征*

陈季香† 周朔瑶

(大连海事大学物理系, 大连 116026)

(2013年11月1日收到; 2013年12月3日收到修改稿)

晶体和非晶合金具有以近邻多面体团簇为特征的微结构, 这些团簇包含有形成其母相的空间局域原子短程序结构信息. 本文正是从局域原子团簇特征出发, 详细分析了传统晶体相描述中具有相同结构的NiZr, AlZr和BCr相, 结果表明它们却具有不同的局域原子特征. 这种不同可能是由单胞大小及原子占位略有不同造成的. 由于这种不同于传统的晶体学描述方法给出了微观结构特点, 对晶体相的重新认知及材料设计会有帮助.

关键词: 晶体相, 局域原子特征, 团簇

PACS: 61.66.Dk, 61.90.+d

DOI: 10.7498/aps.63.066101

1 引言

目前相图及材料工作者所采用和研究的传统意义上的实验相图, 更多地只是关注单胞的周期性结构及一些成分的平均结果, 尤其是对于金属间化合物, 也只是关注单胞的平均成分和结构, 而没有去研究能反映近程有序的团簇信息, 这就不可避免地导致了结构和成分在相图中毫不相干, 即微观原子层次上的结构描述和宏观意义上的成分描述在相图上产生了不可逾越的宏沟. 由于微结构决定了材料的性能, 所以这种基于传统意义上的对相图的认知大大地阻碍了材料设计及性能方面的研究.

大量实验研究表明, 在合金体系的短程区域内, 异类原子易于形成稳定的第一近邻配位多面体, 这里称为团簇, 这些团簇的结构和对称性在某种程度上反映和延续了其母相的空间局域原子结构信息^[1-3]. 如具有六角结构的AlNiZr (Fe₂P)相, 其空间局域原子结构团簇NiAl₃Zr₆也具有六次对称结构, 而立方结构的AlNi₂Zr (BiF₃)相, 其空间局域原子结构团簇AlNi₈Zr₆也具有立方对称结构. 其实很早就有人提出用这种配位多面体作为基本结构单元来描述物质的结构^[4-8]但是一直没有出现具体的基于团簇的结构描述方法. 我们课题组前

期工作基于长期对准晶和非晶合金的研究提出了“团簇加连接原子模型”^[9-13], 如利用具有二十面体结构的Cu₈Zr₅团簇对CuZrAl体系进行非晶成分设计^[14], 而且这种利用局域原子团簇的方法也被许多学者在研究熔体和非晶结构实验中得到了验证^[15]. 最近此方法又推广到对合金相的描述^[16-18], 从而使[团簇]₁(连接原子)_x的团簇式成为一种普适的描述方法.

由于团簇近邻原子往往不严格位于同一壳层上, 这就存在精确定义团簇的问题. 例如Al-Ni₂Zr相, 结构类型为BiF₃, 空间点群 $Fm\bar{3}m$, 单胞大小 $a = 0.609 \text{ nm}$ ^[19]. 其以Al为心的层状结构为Al-Ni₈-Zr₆, 即第一壳层是配位数为8 (CN=8)的AlNi₈团簇, 见图1(a), 第二壳层是配位数为14 (CN=14)的菱形十二面体AlNi₈Zr₆团簇, 见图1(b)(本文在团簇的表达式中, 第一个元素代表心部原子, 下角标表示原子个数). 为了解决这种如何合理选择团簇的问题, Miracle^[20]提出了拓扑密堆模型, 但此方法的最大弊端是用到了原子半径这个随真实结构而变化的物理量. 为了避免这个问题而又能体现出团簇的密集堆垛结构, 我们前期工作中提出了要兼顾原子数密度和结构的完整性来合理选择团簇的准则^[21,22]. 本文正是利用此准则分

* 中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2011QN154) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: chenjq@dl.cn

析了NiZr, AlZr和BCr三个晶体相的空间局域原子结构特征, 并分析了造成其不同的可能原因.

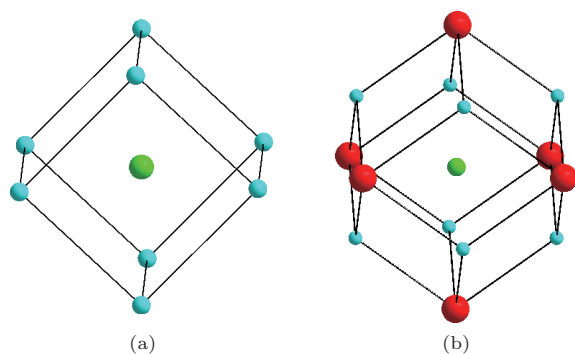


图1 AlNi₂Zr (BiF₃) 相中以Al为心的不同壳层的团簇空间结构 (a) CN8-AlNi₈; (b) CN14-AlNi₈Zr₆ (小球代表Ni原子, 中球为Al, 大球为Zr)

2 NiZr(BCr)相, 空间点群 $Cmcm$, $a = 0.3269$ nm, $b = 0.9937$ nm, $c = 0.4102$ nm

具有底心正交结构的NiZr (BCr) 相单胞的具体信息见表1. NiZr (BCr)相中有Ni(0, 0.0817, 1/4)和Zr(0, 0.3609, 1/4)两种不同的原子占位^[19].

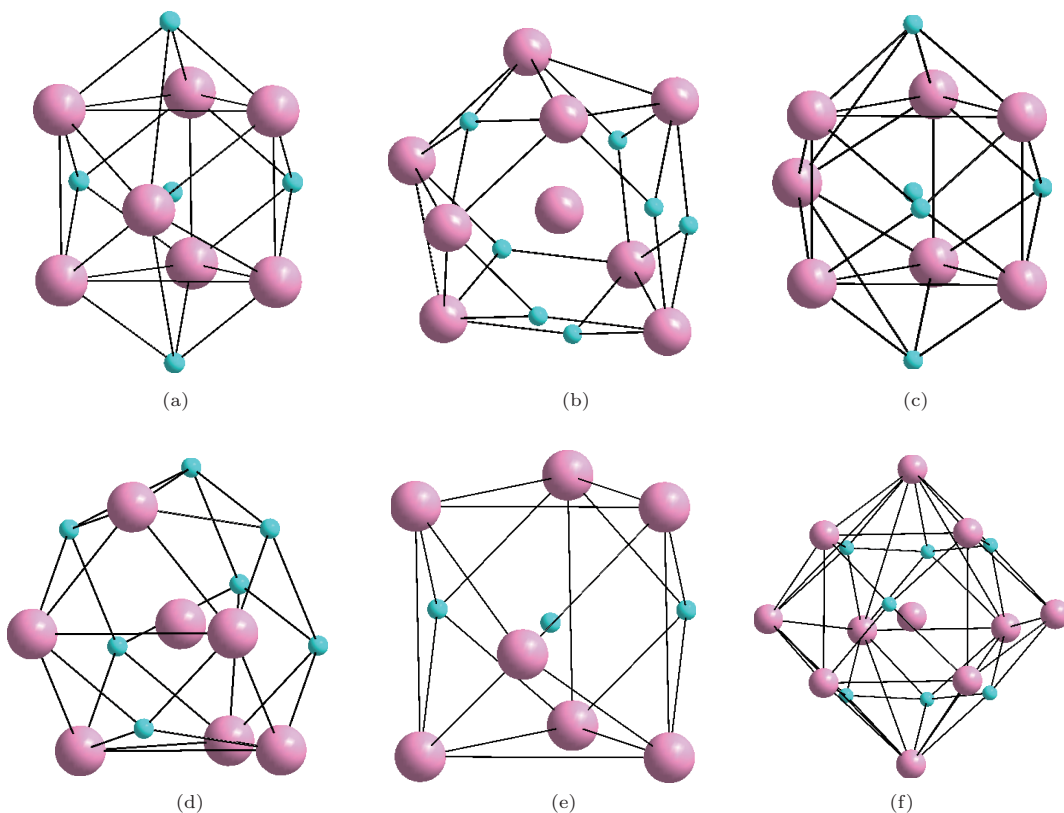


图3 团簇空间结构 (a) NiZr相的CN11-Ni₅Zr₇团簇; (b) NiZr相的CN15-Zr₉Ni₇团簇; (c) AlZr相的CN11-Al₅Zr₇团簇; (d) AlZr相的CN13-Zr₇Al₇团簇; (e) BCr相的CN9-B₃Cr₇团簇; (f) BCr相的CN17-Cr₁₁B₇团簇 (小球代表Ni, Al和B原子, 大球为Zr和Cr原子)

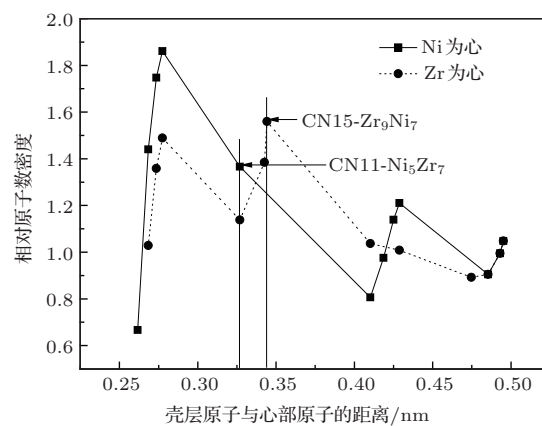


图2 NiZr (BCr) 相中以Ni和Zr为心的不同半径球体内的相对原子数密度

对晶体相进行结构分析可知, 以小原子Ni为心的最密堆的团簇应该为第四壳层距心部0.27746 nm, 配位数是9的三棱柱结构的CN9-Ni₃Zr₇, 这一壳层包含的原子数体密度为111.77/nm⁻³, 相对于单胞的原子数密度为1.86 (见表2). 但团簇CN9-Ni₃Zr₇的结构不够完整, 是三棱柱的三个侧面各冠以了一个原子. 而它的下一层CN11-Ni₅Zr₇团簇, 尽管密堆度下降了 (见图2), 相对原子数密度为1.37, 但它是三棱柱的所有五个侧面都冠以了原子 (见图3(a)), 是表面具有三角密堆的完整结构. 再

下一壳层相对原子数密度降低到0.81, 已经小于晶体相单胞的平均原子密度了, 见图2. 所以结合密度和空间构型, NiZr (BCr) 相中以Ni为心的应该

选取CN11-Ni₅Zr₇团簇. 同理以大原子Zr为心的应该选取CN15-Zr₉Ni₇团簇结构见图3(b), 相对原子数密度为1.56 (见表2).

表1 NiZr, AlZr 和 BCr 晶体相的结构数据与团簇信息

晶体相	单胞尺寸/nm			原子种类	原子占位			团簇和相对原子数密度
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	
NiZr	0.3269	0.9937	0.4102	Ni	0	0.0817	1/4	Ni ₅ Zr ₇ (1.37)
				Zr	0	0.3609	1/4	Zr ₉ Ni ₇ (1.56)
AlZr	0.3353	1.0866	0.4266	Al	0	0.4240	1/4	Al ₅ Zr ₇ (1.48)
				Zr	0	0.1660	1/4	Zr ₇ Al ₇ (1.72)
BCr	0.2969	0.7858	0.2932	B	0	0.4400	1/4	B ₃ Cr ₇ (1.65)
				Cr	0	0.1460	1/4	Cr ₁₁ B ₇ (1.40)

表2 NiZr (BCr) 相中以Ni和Zr两种不同占位为心的不同壳层球体内的原子密度

心部原子	外层原子数	原子种类	壳层原子与心部原子的距离/nm	原子数密度/nm ⁻³	相对原子数密度
Ni	2	Ni	0.26158	40.01	0.67
	4	Zr	0.26837	86.46	1.44
	2	Zr	0.2736	104.91	1.75
	1	Zr	0.27746	111.77	1.86
	2	Ni	0.32689	82.01	1.37
	2	Ni	0.41016	48.44	0.81
	4	Ni	0.41866	58.56	0.98
	4	Ni	0.42504	68.40	1.14
	2	Zr	0.42876	72.69	1.21
	2	Zr	0.48529	54.31	0.90
	4	Zr	0.49304	59.76	1.00
	2	Zr	0.49518	62.92	1.05
Zr	4	Ni	0.26837	61.76	1.03
	2	Ni	0.2736	81.59	1.36
	1	Ni	0.27746	89.41	1.49
	2	Zr	0.32689	68.34	1.14
	4	Zr	0.34257	83.14	1.38
	2	Zr	0.34422	93.65	1.56
	2	Zr	0.41016	62.28	1.04
	2	Ni	0.42876	60.58	1.01
	4	Zr	0.4747	53.56	0.89
	2	Ni	0.48529	54.31	0.90
	4	Ni	0.49304	59.76	0.99
	2	Ni	0.49518	62.92	1.05

3 AlZr(BCr)相, 空间点群 $Cmcm$,
 $a = 0.3353 \text{ nm}$, $b = 1.0866 \text{ nm}$,
 $c = 0.4266 \text{ nm}$

AlZr(BCr)相中有Al(0, 0.424, 1/4)和Zr(0, 0.166, 1/4)两种不同的原子占位. 结合密堆和空间构型, 以Al为心的应该选取CN11-Al₅Zr₇团簇^[21], 结构见图3(c); 以大原子Zr为心的应该选取CN13-Zr₇Al₇团簇, 结构见图3(d).

4 BCr相, 空间点群 $Cmcm$, $a = 0.2969 \text{ nm}$, $b = 0.7858 \text{ nm}$, $c = 0.2932 \text{ nm}$

BCr相中有B(0, 0.440, 1/4)和Zr(0, 0.146, 1/4)两种不同的原子占位^[19]. 由图4可知, 以小原

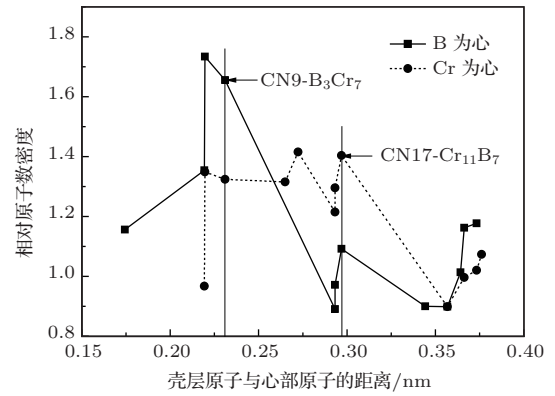


图4 BCr相中以B和Cr为心的不同半径球体内的相对原子数密度

子B为心的最密堆的应该为第三壳层距心部0.21964 nm, 配位数是8的具有三棱柱结构的CN8-B₃Cr₆, 相对原子数密度为1.73 (见表3). 但团簇CN8-B₃Cr₆的结构很不完整, 三棱柱只有两个侧面各冠以了一个原子, 而它的下一层CN9-B₃Cr₇团簇, 尽管密堆度略微有所下降 (见图4), 相对原子数

表3 BCr相中以B和Cr两种不同占位为心的不同壳层球体内的原子密度

心部原子	外层原子数	原子种类	壳层原子与心部原子的距离/nm	原子数密度/nm ⁻³	相对原子数密度
B	2	B	0.17431	135.23	1.16
	4	Cr	0.21931	158.43	1.35
	2	Cr	0.21964	202.78	1.73
	1	Cr	0.23103	193.60	1.66
	1	B	0.2932	104.19	0.89
	1	B	0.29321	113.65	0.97
	2	B	0.29691	127.69	1.09
	4	B	0.34429	105.30	0.90
	2	Cr	0.35683	105.09	0.90
	4	B	0.36428	118.53	1.01
	4	Cr	0.36635	135.95	1.16
	2	Cr	0.37329	137.69	1.18
	4	B	0.21931	113.16	0.97
	2	B	0.21964	157.72	1.35
Cr	1	B	0.23103	154.88	1.32
	4	Cr	0.26504	153.87	1.32
	2	Cr	0.27229	165.56	1.42
	1	Cr	0.2932	142.07	1.21
	1	Cr	0.29321	151.53	1.30
	2	Cr	0.29691	164.18	1.40
	2	B	0.35683	105.09	0.90
	4	B	0.36635	116.53	1.00
	2	B	0.37329	119.33	1.02
	2	B	0.3762	125.55	1.07

密度为1.66, 但它是三棱柱的三个侧面都冠以了原子 (见图3(e)), 是表面具有三角密堆的完整结构. 再下一壳层相对原子数密度降低到0.89, 已经小于晶体相单胞的平均原子密度, 见图4. 所以结合密堆和空间构型, BCr相中以B为心的应该选CN9-B₃Cr₇团簇. 同理以Cr为心的应该选取相对原子数密度为1.40的CN17-Cr₁₁B₇团簇, 其结构如图3(f)所示.

通过以上分析可知, NiZr, AlZr和BCr这三个相尽管在基于传统的晶体学描述中具有相同的结构类型和空间点群, 但它们却展现出了不同的局域原子结构特征. 比较它们的晶体相数据可知, 产生这种差别的主要原因可能来自于单胞大小的不同和单胞中原子占位略有不同造成的, 见表1. 研究表明, 类似的还有一些晶体相, 如Al₃Ni (CFe₃), BCo₃(CFe₃)和CFe₃相, 在传统的基于单胞的晶体学描述中也具有相同的结构, 但却存在这种局域原子短程序的差别.

基于局域原子结构团簇来描述晶体相, 为相的分类提供了一种不同于传统单胞框架的全新方法. 这种基于微结构的研究方法, 会对材料的成分设计带来很大帮助. 我们的后续工作正是利用团簇来进行非晶合金的成分设计与优化, 但与非晶形成相关的团簇在结构上应具有某些特殊的性质, 以使它们更趋于非周期性生长, 这一结论在很多体系中得到了验证^[18].

5 结 论

本文利用原子数密度和结构完整性来选择团簇的方法分析了NiZr, AlZr和BCr三个晶体相的空间局域原子短程序结构特征. 结果表明, 尽管它们在传统基于单胞的晶体学描述中具有相同的结构类型和空间点群, 但由于各自单胞的大小不同及原子占位不同, 造成了局域原子结构的差别. 这三个相用局域原子结构团簇来描述, 分别为: Ni₅Zr₇, Zr₉Ni₇; Al₅Zr₇, Zr₇Al₇和B₃Cr₇, Cr₁₁B₇团簇. 这种基于微结构描述晶体相的方法, 对于材料性能及成分设计都大有帮助.

参考文献

- [1] Frank F C 1952 *Proc. R. Soc. London A* **215** 43
- [2] Waniuk T, Schroers J, Johnson W L 2003 *Phys. Rev. B* **67** 184203
- [3] Saida J, Matsushita M, Inoue A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 412
- [4] Mackay A L, Finney J L 1973 *J. Appl. Cryst.* **6** 284
- [5] Bernal J D 1959 *Nature* **183** 141
- [6] Bragg W L 1930 *Z. Kristallogr* **74** 237
- [7] Wang R 1979 *Nature* **278** 700
- [8] Cohen M H 1964 *Nature* **203** 964
- [9] Dong C, Qiang J B, Wang Y M, Jiang N, Wu J, Thiel P 2006 *Phil. Mag.* **86** 263
- [10] Han G, Qiang J B, Li F W, Yuan L, Quan S G, Wang Q, Wang Y M, Dong C, Häussler P 2011 *Acta Mater.* **59** 5917
- [11] Qiang J B, Wang D H, Bao C M, Wang Y M, Xu W P, Song M L, Dong C 2001 *J. Mater. Res.* **16** 2653
- [12] Li S B, Li X N, Dong C, Jiang X 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4267 (in Chinese)[李胜斌, 李晓娜, 董闯, 姜辛 2010 物理学报 **59** 4267]
- [13] Wang Q, Qiang J B, Wang Y M, Xia J H, Lin Z, Zhang X F, Dong C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 378 (in Chinese)[王清, 羗建兵, 王英敏, 夏俊海, 林哲, 张新房, 董闯 2006 物理学报 **55** 378]
- [14] Xia J H, Qiang J B, Wang Y M, Wang Q, Dong C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 101907
- [15] Li H, Wang G H, Ding F 2002 *Phys. Rev. B* **65** 035411
- [16] Chen J X, Dong C, Wang Q 2011 *Chem. Phys. Lett.* **502** 176
- [17] Chen J X, Wang Q, Wang Y M, Qiang J B, Dong C 2010 *Phil. Mag. Lett.* **90** 683
- [18] Chen J X, Wang Q, Wang Y M, Qiang J B, Li F W, Zhu C L, Dong C 2012 *Phil. Mag.* **92** 4300
- [19] Villars P, Calvert L D 1997 *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* (Desk Ed. Vol. 1) (Ohio: ASM International)
- [20] Miracle D B 2006 *Acta Mater.* **54** 4317
- [21] Chen J X, Qiang J B, Wang Q, Dong C 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 046102 (in Chinese)[陈季香, 羗建兵, 王清, 董闯 2012 物理学报 **61** 046102]
- [22] Luo L J, Wu J, Wang Q, Wang Y M, Han G, Dong C 2010 *Phil. Mag.* **90** 3961

Local atomic short-range-order features of NiZr, AlZr and BCr crystalline phases^{*}

Chen Ji-Xiang[†] Zhou Shuo-Yao

(*Department of Physics, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China*)

(Received 1 November 2013; revised manuscript received 3 December 2013)

Abstract

Crystalline and non-crystalline alloys are characterized by specific nearest-neighbor coordination polyhedral clusters representing the local atomic short-range-order features of their parent phases. In this paper, NiZr, AlZr and BCr crystalline phases are investigated from the view of clusters because they have the same structures described by traditional crystallography. The result is that they have the different local atomic features, which are likely to be due to the slight differences in the size of unit cell and atomic position. Different from traditional crystallography, this description gives the structure information about short-range-order of that phase, so it can provide a new idea for phase classification and material design.

Keywords: crystalline phase, local atomic feature, cluster

PACS: 61.66.Dk, 61.90.+d

DOI: [10.7498/aps.63.066101](https://doi.org/10.7498/aps.63.066101)

^{*} Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 2011QN154).

[†] Corresponding author. E-mail: chenjx@dl.cn