

非晶态合金 $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$ 结构的计算机模拟 (I)*

合金中的化学短程序

王京汉 李德修 陈金昌
(云南大学物理系) (北京师范学院物理系)

1985年6月18日收到

提 要

我们用两种不同直径球的无规密堆计算机模型模拟了 $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$ 金属玻璃的结构, 计算了模型的简约部分径向分布函数、角分布函数及均匀度, 对结构的化学短程序进行了讨论. 我们的计算结果表明, 在过渡金属-类金属型 (TM-M) 的非晶态合金中, 类金属原子的相对分布是结构中化学短程序的重要特征, 这一特征可以用 M-M 原子的部分径向分布函数中第二峰的第一个分裂次峰的位置 r_c 来表征.

一、引 言

对于非晶态合金的结构, 人们通过 X 射线衍射、中子衍射等实验方法进行了许多研究, 得到了一些合金部分径向分布函数的信息. 不过, 目前完全靠实验方法要得出各种非晶态合金的完整的结构细节尚有困难. 随着计算机技术的发展, 许多人通过计算机建造模型, 对实际的二元非晶态合金的结构进行了模拟^[1-6]. 这方面的工作通常是从两个极端情况出发的: 一种是将单组元理想非晶态结构模型的建造方法应用到实际二元合金的两种不同直径的硬球模型上对原子尺寸和成分进行模拟, 然后再作松弛计算^[1-3]. 另一种情况是首先植入所需的化学短程序, 然后作松弛计算以强化密堆约束^[4].

我们知道, 纯金属往往不容易得到稳定的非晶态结构, 但只要在纯金属中加入一定量的玻璃形成元素 (例如 B, P, Si 等类金属元素), 就能大大改善合金非晶态结构的稳定性. 很显然, 这些元素的掺入引进了两个对结构影响很大的因素. 一是类金属元素的掺入将使纯金属的整个相互作用势场发生变化, 使非晶态合金的结构呈现出明显的化学短程序; 二是金属原子和类金属原子的尺寸差, 使结构发生相应的变化. 这两个因素对非晶态合金结构的影响都与加入的类金属 (M 原子) 的浓度有关. 一般说来, 如果组成二元合金的两种原子的尺寸相差不大, 且相互作用势比较接近于球形对称, 或者 M 原子的浓度比较低, 则用等径球无规密堆模型来讨论它们的结构, 是可以得出一些有益的结果的. 但是, 随着类金属元素浓度的增加, 相互作用势场和尺寸效应对结构的影响就变得越来越重要. 因此, 这两个因素也就成为用模型模拟实际非晶态合金的结构时必须着重考虑的问题.

* 中国科学院科学基金资助的课题.

近年来,有人用计算机模拟了过渡金属和类金属元素形成的二元合金 ($\text{TM}_{100-x}\text{M}_x$) 的结构^[1-6]。一般所模拟的材料中类金属的含量都比较少 ($x \sim 20$)。用计算机模拟含类金属成分比较高的非晶态合金结构的工作,目前还不多见。本文对非晶态合金 $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$ 的结构进行了模拟。在制作的模拟 $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$ 非晶态合金的不等径球密堆模型中,为了考察类金属对非晶态结构中化学短程序的影响,特别强调了 B-B 原子的相对分布。

二、模型制作

1. 模型

本模型包含 2861 个球。在制作模型时,除了模拟 $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$ 合金的原子尺寸 (Ni, B 原

表 1 实验值与模型值

直径及阈值	$D_{\text{Ni}}(\text{\AA})$	$d_{\text{B}}(\text{\AA})$	$r_c(\text{\AA})$
实验值	2.55	1.76	3.30
模型取值	2.55	1.76	3.30

子的直径都是根据实验^[7]所得的部分径向分布函数的第一峰的位置确定的)和成分外,对化学短程序作了考虑。我们在加球时主要对 B-B 原子的相对分布间距加以限制。实验^[7]表明, $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$ 合金中存在 B-B 原子的硬接触,故在模型中,选取实验所得的 B-B 部分径向分布函数的次近邻第一个峰值的位置 r_c ,作为 B-B 原子相对分布间距的阈值,在必须满足合金原子百分比的条件下,在一定程度上允许 B-B 原子作为近邻。具体取值见表 1。

2. 松弛

在自由边界条件下,用共轭梯度法对模型进行了松弛。松弛计算中所用的势函数为截尾的 Morse 势。

三、结果及讨论

1. 简约径向分布函数 $G(r)$

图 1 给出模型经松弛后的 $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$ 部分简约径向分布函数与实验结果^[7]的比较。表 2 列出松弛前后模型的简约径向分布函数各峰的位置、配位数及实验值^[7]。

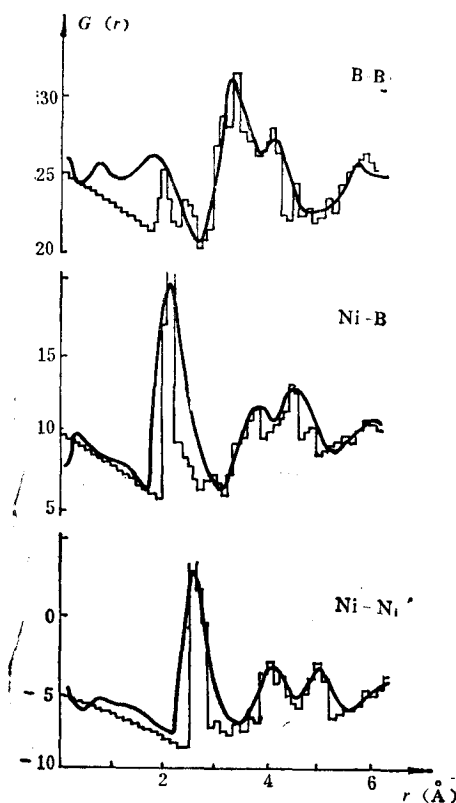


图 1 曲线为实验值;折线为计算值

从图 1 及表 2 中可以看出,模型的所有三个部分简约径向分布函数都与 $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$ 的实验结果符合得相当好. 这说明模型在结构上是接近于 $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$ 非晶态合金的. 比较松弛前后模型的各个部分径向分布函数,经过多次松弛后,各峰的强度都逐渐接近于实验值,但某些峰的位置开始出现移动的趋势,这种趋势在 B-B 原子的部分径向分布函数中表现最明显. 这说明对模型松弛的结果与所用的势函数有关(我们所用的势函数显然与实际的原子间互作用有所偏差),B 原子的相对分布对势函数尤为敏感. 因此,在实际的过渡金属-类金属非晶态合金中,类金属原子的相对分布是合金中互作用势场最明显的反映.

表 2 松弛前后模型的 $G(r)$ 、配位数及实验结果

模 型	原子对	部分简约径向分布函数 $G_{ij}(r)$ 各峰的位置($\text{\AA}$)				第一原子壳层的配位数 n_1	文 献
		r_1	r_{21}	r_{22}	r_3		
$\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$ (实验)	Ni-Ni	2.55	4.00	4.90	6.30	8.5	[7]
	Ni-B	2.17	3.90	4.48	6.10	8.0 4.5	[7]
	B-B	1.76	3.30	4.05	5.55	1.0	[7]
模 型 (松弛前)	Ni-Ni	2.55	4.08	4.97	6.25	8.49	本文
	Ni-B	2.04	3.83	4.46	6.12	7.59 3.94	本文
	B-B	1.91	3.18	4.08	5.61	1.10	本文
模 型 (松弛后)	Ni-Ni	2.55	4.08	4.85	6.12	8.54	本文
	Ni-B	2.17	3.83	4.46	5.99	7.76 4.02	本文
	B-B	1.91	3.44	4.21	5.73	1.05	本文

2. 配位数及角分布

从表 2 中可见,模型所得的配位数与实验结果相近,但稍微偏小. 这说明模型的密度比实际合金的低. 通过松弛,这种情况有所改善.

图 2 中给出模型的最近邻角分布(由于 B-B 为 1 配位,因而无所谓近邻角分布). 对比松弛前后的角分布函数可以明显看出,松弛后各角分布函数的各个峰都有所宽化,这说明经过松弛后,模型变得更无序、更均匀. 从图 2(b) 和 (f) 中可见,松弛后 Ni-Ni 和 B-Ni 的角分布函数的第一个峰值下降,且向小角度一侧宽化,而第二个峰值升高,同时出现宽化. 这说明 Ni 原子随着松弛开始密集,配位数增大. 特别值得注意的是 Ni-B 最近邻角分布的变化,松弛后第一峰消失,而第二峰在小角度一侧明显宽化,说明模型中 B-B 原子的相对分布间距有所增大. Ni-B 角分布的显著变化表明 B-B 原子的相对分布对势函数十分敏感.

3. 化学短程序

非晶态合金中的化学短程序,实质上是由合金中的互作用势场决定的. 影响互作用

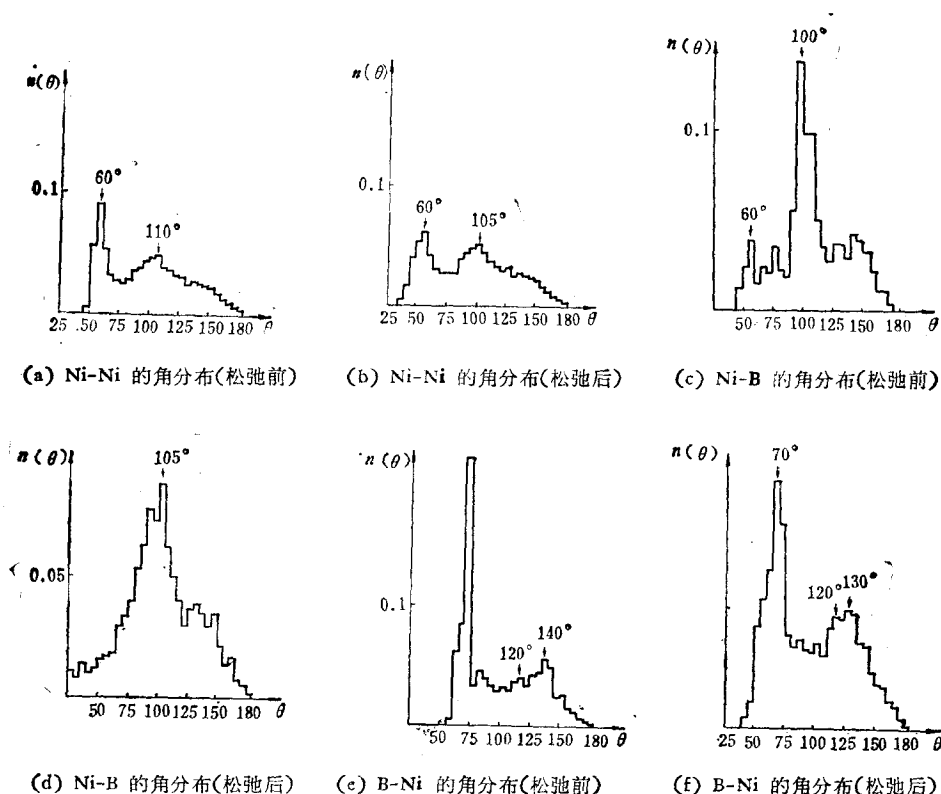


图 2

势场的因素很多。例如,由不同种类的原子组成的各种合金,其原子间的相互作用会有所不同,合金的位形势也就不同;即使包含同样原子类别的非晶态合金,当其原子百分比浓度不同时,虽然原子间的相互作用相同,但整个体系的位形势仍有差异。这些因素都可能使不同的非晶态合金表现出不同的化学短程序,最终影响合金的结构。因此,表征结构中化学短程序的参数,必须能够反映出合金中相互作用势场的变化。近年来,许多人研究了非晶态结构中的短程序。很多文章对化学短程序的讨论,主要是围绕着结构的 Warren-Cowley 短程有序系数 α_p ^[8-10] 或 Cargill 和 Spaepen^[11] 定义的短程有序系数 η_{ij} 进行的。这些短程有序参数是根据配位数定义的,它们可以反映出原子近邻配置及其涨落,因而在一定程度上反映了近邻原子的结构特征及有序程度。但仅用上述短程有序系数来描述非晶态合金结构的化学短程序是不完备的。例如,原子浓度的变化会引起系统相互作用势场的改变,而使近邻原子的配置发生变化。但近邻配位数的涨落对此并不敏感,短程有序系数甚至对不同浓度的合金也可能取完全相同的值。另外,根据我们的模拟计算,类金属原子的相对分布与合金的位形势关系密切,对结构有很大的影响。但当合金中类金属原子浓度比较低时(低于 25%),类金属原子一般不成为最近邻。此时, M-M 原子的近邻配位数将为零,短程有序系数就很难直接反映出类金属原子的相对分布及其变化。因此,我们还必须寻找其它能够反映化学短程序特点的参数。

前面谈到在制作模型时,对化学短程序的考虑,主要是强调了 M-M 原子的间距分

布. 计算结果表明, 模型的三个部分简约径向分布函数与实验结果符合得相当好. 根据前面对模型的部分径向分布函数及角分布函数的讨论可知, 类金属原子的相对分布对势函数是比较敏感的. 一般说来, 它们与金属原子间有较强的结合, 它们的相对分布的变化对非晶态合金的结构有重大的影响. 从我们的工作来看, 考虑合金的浓度和 M-M 原子的相对分布是在模型中植入化学短程序比较重要的因素. 在实际的非晶态合金中, M-M 原子的相对分布是结构中化学短程序的重要特征, 可以用 M-M 原子的部分径向分布函数中次近邻第一个峰值的位置 r_c 作为参数, 来表征这种分布. 由于类金属原子的相对分布与合金中原子的相互作用势场密切相关, 且直接影响到形成的结构, 因而这种相对分布效应的影响范围是比较大的.

作为描述化学短程序的参数, α_p , η_{ij} 和 r_c 都在一定程度上反映出合金中原子结构的近邻配置和相对分布状态. 但由于定义的差别, 它们所反映的物理性质也有所不同. α_p 和 η_{ij} 是从统计涨落的角度定义的, 它们主要反映了原子结构的局部涨落和成团效应, 而 r_c 给出的是原子相对分布间距的统计平均值, 它反映的是原子配置的相对分布状态. 用 r_c 作为阈值来表征由类金属原子的相对分布特征而引起的化学短程序, 能够弥补前面谈到的短程有序系数的不足, 特别是当类金属的浓度较低时. r_c 作为一个参数还有一个优点就是实验上容易测量.

另外, 对于非晶态合金的模型化研究, 以往的加球判据很难控制类金属原子的相对分布. 引入 r_c 参数, 就相当于制作模型时, 引进了一个新的控制类金属原子相对分布的判据, 在逐步沉积法中植入了化学短程序的信息.

4. 模型的均匀性

一般认为非晶态结构是均匀的、各向同性的, 这与晶体表现出明显的各向异性有着根本的差别. 因此, 模拟具体非晶态合金结构的模型, 在结构上也应当保持均匀. 为了检查所做模型在松弛前、后的均匀性, 特定义均匀度函数如下:

取轴心线沿 n 方向并过坐标原点, 半径与原子半径 r_i ($i = A$ 或 B ; A, B 分别代表 A

表 3 模型的均匀性

松 弛 前				松 弛 后			
	n	η_i^a	η_i		n	η_i^a	η_i
Ni 原子	$x=y=z$	+0.0370	0.0192	Ni 原子	$x=y=z$	+0.0483	0.0246
	$-x=y=z$	-0.0518			$-x=y=z$	-0.0621	
	$-x=-y=z$	+0.0370			$-x=-y=z$	+0.0345	
	$x=-y=z$	-0.0222			$x=-y=z$	-0.0483	
B 原子	$x=y=z$	+0.1642	0.0614	B 原子	$x=y=z$	+0.0685	0.0227
	$-x=y=z$	-0.0746			$-x=y=z$	-0.0411	
	$-x=-y=z$	-0.0746			$-x=-y=z$	-0.0411	
	$x=-y=z$	+0.1493			$x=-y=z$	+0.0137	

原子或 B 原子)相等的圆筒, 设模型中球心落在第 α 个圆筒内的 i 种原子的数目为 N_i^α , 则定义 N_i^α 与圆筒中平均原子数 $\bar{N}_i$ 的偏差

$$\eta_i^\alpha(\mathbf{n}) = (N_i^\alpha - \bar{N}_i) / \bar{N}_i \quad (1)$$

为 $\mathbf{n}$ 方向第 i 种原子的均匀度。

整个模型中第 i 种原子的均匀度由

$$\eta_i = \sqrt{\sum_{\alpha} (\eta_i^\alpha)^2 / \sum_{\alpha} 1} \quad (2)$$

给出。可见, 当 $\eta_i = 0$ 时, 模型最均匀。

根据以上定义, 我们考察了模型的均匀性, 结果见表 3。对于不等径球模型, 其均匀性分析比较复杂。首先, A 原子和 B 原子的均匀度应当接近, 这表明原子近邻配置集团比较均匀。其次两个值都应当小, 越小表明整个模型越均匀。从表 3 中可见, 松弛前 B 原子有所偏聚, 松弛后模型的均匀性得到改善, 而且 Ni, B 原子的均匀度变得比较接近, 说明松弛后 Ni, B 原子近邻配置集团的分布变得更均匀。

本工作的计算曾运用了西南反应堆工程设计院吴国安同志提供的中子衍射数据, 并得到云南大学计算中心的同志的大力支持, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] D. S. Boudreaux and J. M. Gregor, *J. Appl. Phys.*, **48**(1977), 152; 5057.
- [2] D. S. Boudreaux, *Phys. Rev.*, **B18**(1978), 4039.
- [3] D. S. Boudreaux, *Phys. Rev.*, **B23**(1981), 1506.
- [4] P. H. Gaskell, *J. Non-Cryst. Solids*, **32** (1979), 207.
- [5] T. Fujiwara and Y. Ishii, *J. Phys.*, **F10**(1980), 1901.
- [6] T. Fujiwara *et al.*, *J. Phys.*, **F11**(1981), 1327.
- [7] 吴国安, 物理学报, **33**(1984), 645.
- [8] R. Hasegawa and R. Ray, *J. Appl. Phys.*, **50** (1979), 1586.
- [9] E-Ni Foo and Der-Hsueh Wu, *Phys. Rev.*, **B5** (1972), 98.
- [10] R. Hasegawa and J. A. Dermon, *Phys. Lett.*, **42A** (1973), 407.
- [11] G. S. Cargill III and F. Spaepen, *J. Non-Cryst. Solids*, **43**(1981), 91.

COMPUTER SIMULATION OF THE STRUCTURE OF AMORPHOUS ALLOY $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$ (I)

THE CHEMICAL SHORT RANGE ORDER IN THE ALLOY

WANG JING-HAN LI DE-XIU

(Department of Physics, Yunnan University, Kunming)

CHEN JIN-CHANG

(Department of Physics, Beijing Teacher's College)

ABSTRACT

The structure of the metallic glass $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$ is simulated by a computer model which consists of two different size spheres. We calculate the partial radial distribution functions, the angular distribution functions and the homogeneity of the model, and discuss the chemical short-range order of the structure. All the results show that in the transition metal-metalloid glasses, the relative distribution of the metalloid atoms is an important characteristic of the chemical short-range order, this can be characterized by the site r_s of the first split peak of the metalloid-metalloid distribution function.