

源于“团簇-共振”模型的理想金属玻璃 电子化学势均衡*

韩光¹⁾²⁾ 羌建兵¹⁾ 王清¹⁾ 王英敏¹⁾ 夏俊海¹⁾ 朱春雷¹⁾ 全世光¹⁾ 董闯^{1)†}

1)(大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

2)(大连大学物理科学与技术学院, 大连 116622)

(2011年4月3日收到; 2011年5月25日收到修改稿)

理想金属玻璃是指完全满足电子结构稳定性的金属玻璃. 在我们前期工作中提出的“团簇加连接原子”及理想金属玻璃的“团簇-共振”结构模型的基础上, 本文指出理想金属玻璃应该满足电子化学势均衡判据, 可定量给出团簇与连接原子的比例, 最终确定了理想金属玻璃成分式 [团簇](连接原子)_x. 运用此判据, 解析了 Cu-Zr 基和 Co-B 基块体金属玻璃, 实验确定的最佳形成能力成分满足电子化学势均衡.

关键词: 金属玻璃, 团簇加连接原子模型, 团簇共振模型, 电子化学势

PACS: 64.70.pe, 71.23.-k, 71.23.Cq

1 引言

金属玻璃成分与形成机理的研究对寻找具有大的玻璃形成能力 (GFA) 的合金体系和研制新型金属玻璃具有重要的指导意义^[1-4]. 为此人们提出了一些指导金属玻璃成分设计的结构模型和经验判据^[1,5-12]. 在我们前期的研究工作中, 利用等电子浓度判据, 等原子尺寸判据和团簇线判据, 确定出 Zr-Al-Ni, Zr-Al-Co 等一些 Zr 基合金体系中的块体金属玻璃成分, 从而能够量化金属玻璃成分^[6-9]. 然而, 以上三种设计金属玻璃成分判据的物理机制不够统一. 团簇作为金属玻璃的基本结构单元, 其结构和性质及其演化规律在金属凝固的最初阶段起着非常重要的作用. 因此, 了解团簇结构之间的连接方式, 建立有效的简明的方法指导金属玻璃成分设计一直是人们追求的目标.

在我们前期研究工作中, 给出了描述金属玻璃的团簇共振模型^[13]. 本文在此基础上, 引入了基于团簇的球周期结构的电子化学势均衡思想, 给出基

于团簇和连接原子的电子化学势的计算方法, 运用电子化学势均衡思想, 得到定量的连接原子的个数, 从而给出设计理想金属玻璃的成分式, 并进而实施实验验证.

2 化学势均衡与电子化学势

Sanderson 指出^[14], 在两个或多个原子结合在一起形成分子时, 体系各部分的电负性差导致电子从电负性低的区域流向电负性高的区域, 从而使组成分子的原子或基团调节其电负性趋于平衡, 直到整个分子中各部分的电负性相同. 此后 Mortier 等^[15] 给出了电负性均衡原理的具体表示, 用于预测分子体系中原子电荷分布等一些重要物理参量. Parr 等^[16] 基于密度泛函理论, 将电负性与化学势联系起来, 定义了原子或分子的电负性等于原子或分子的电子化学势的负值. 这不仅给电负性以全新的定义, 同时让我们认识到电负性均衡等同于电子化学势均衡. 也就是说, 在两个或多个原子结合在

* 国家自然科学基金 (批准号: 51041011, 50901012) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2007CB613902) 资助的课题.

† E-mail: dong@dlut.edu.cn

一起形成分子时,体系各部分的电子化学势差导致电子从电子化学势高(电负性低)的区域流向电子化学势低(电负性高)的区域,从而使组成分子的原子或基团调节其电子化学势(电负性)趋于平衡,直到整个分子中各部分的电子化学势(电负性)相同.此后人们相继给出了基于密度泛函理论的电子化学势均衡方法^[17],并在物理和化学领域中得到广泛的应用.

基于 Thomas-Fermi 经典密度泛函理论,电子化学势 μ 即为体系的费米能 E_F , 表示为

$$\mu = E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2, \quad (1)$$

这里 k_F 为费米波矢. 因此若能从原子结构得到其费米波矢 k_F , 则可通过方程 (1) 得到其电子化学势.

虽然对某一合金体系的电子化学势(电负性)均衡思想在物理和化学领域中得到广泛的应用,具有普适性,但局域结构及其电子化学势的描述形式是解决问题的关键. 在金属玻璃体系成分设计的研究中,目前还没见应用,其重要原因在于缺少金属玻璃的原子与电子结构的耦合模型.

在电子结构方面, Nagel 和 Tauc^[18] 将近似自由电子模型应用到金属玻璃体系中,认为传导电子对结构因子起主导作用,分析了 $M_{1-x}X_x$ (M 为过渡金属或贵金属, X 为第四或第五族元素)二元非晶合金,指出当费米面与强衍射所定义的伪布里渊区相切时,用数学式可表达为 $2k_F = K_P$ (k_F 为费米球波矢, K_P 为布里渊区宽度),费米能级处的电子态密度达到最低,形成伪能隙,此时所对应的合金成分形成的金属玻璃最稳定. 这种费米面与布里渊区的交互作用与晶体合金中 Hume-Rothery 规则的 Mott-Jones 表达相似^[19]. 当费米球偏离布里渊区时,非晶合金就变得不稳定,易于产生晶化^[20]. 他们的结果不仅表明金属玻璃是一种 Hume-Rothery 相,而且应该具有固定的电子浓度值 (e/a). 后来, $2k_F = K_P$ 准则在实空间中重新做了解释^[21]. 双体分布函数 $g(r)$ 与双对势 $\Phi(r)$ 均做波长分别为 $2\pi/K_P$ 与 $2\pi/k_F$ 的振荡,且 $g(r)$ 的极大值与 $\Phi(r)$ 的极小值一致时,即 $2k_F = K_P$, 形成共振,满足这一条件的金属玻璃被称为“理想金属玻璃”. Häussler 等^[22] 通过气相沉积得到的 Cu-Sn 和 Au-Sn 非晶态薄膜进行紫外线光电能

谱分析,实验上确认了结构诱生的电子态密度伪能隙的存在,构成金属玻璃的共同特征,在大多数贵金属-简单多价合金体系中, $e/a \geq 1.8$ 的非晶合金都看作 Hume-Rothery 相,且当 $e/a = 1.8$ 时,费米球刚好在各个方向上与非晶主衍射峰所对应的布里渊区相切,具有最大的玻璃形成能力. 显然,该模型缺乏与原子结构模型的耦合,不能定量解释金属玻璃的成分.

在满足电子因素和结构因素即 $2k_F = K_P$ 条件的基础上, Häussler^[23] 提出了理想金属玻璃的球周期共振模型,即理想金属玻璃满足电子相互作用 $2k_F$ (费米球半径) 和结构因素 K_{pe} (伪布里渊区半径) Friedel 共振耦合^[24], 所形成的理想金属玻璃结构满足球周期结构模型.

球周期结构中,电子与粒子以 Friedel^[24] 振荡形式产生球周期共振,其体系中电子的态密度 $\rho(r) \propto (\sin 2k_F r)/r^3$, 具有长程振荡特征,双体径向分布函数 $g(r)$ 与双体有效作用对势 $\phi_{\text{eff}}(r)$ 均在渐进区内做波长分别为 $2\pi/K_{pe}$ 与 $2\pi/k_F$ 的振荡,如图 1 所示,其 $g(r) - 1$ 的极大值与 $\phi_{\text{eff}}(r)$ 的极小值一致. 这样费米电子波和原子静态结构形成耦合,在 k 空间中用两个亚体系中相应的特征动量来表达, $K = K_{pe} = 2k_F$, K_{pe} 代表由球周期序引发的粒子(原子)密度震荡, k_F 代表 k 空间的电子密度震荡. 由于 $g(r)$ 与 $\Phi_{\text{eff}}(r)$ 振荡在理想金属玻璃的第一近邻处最强,导致理想金属玻璃第一近邻结构对应于某种特殊的团簇结构,代表着短程序的主要特征. 球周期序甚至存在于熔点以上液态中,随着温度降低,球周期序对结构的影响增强,共振峰增强,费米能级 E_F 处的伪能隙也变得更深,在出现平面周期序之前先表现为球周期序. 理想金属玻璃结构因子的第一峰对应于 K_{pe} , 在非理想状态下第一峰则发生分裂. 电子体系和静态结构体系二者可以相互调整,从而使得共振达到最优化. Häussler^[23] 进而给出了理想金属玻璃中原子的球周期半径与 Friedel^[24] 振荡波长之间的关系为

$$r_n = \left(n + \frac{1}{4}\right) \lambda_{\text{Fr}}, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (2)$$

$\lambda_{\text{Fr}} = 2\pi/K_P$, 得到以某一原子为心的第一球周期半径 $r_1 = 1.25\lambda_{\text{Fr}}$. 由于在某一理想金属玻璃体系中任意一原子为心所形成的球周期结构是等价的,即任意一原子为心的第一球周期半径相同,则理想

金属玻璃费米波矢为

$$k_F = \frac{K_P}{2} = \frac{\pi}{\lambda_{Fr}} = \frac{1.25\pi}{r_1}, \quad (3)$$

代入方程 (1) 得到电子化学势为

$$\mu = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1.25\pi}{r_1} \right)^2 = 0.588 \times \frac{1}{r_1^2} / \text{eV}, \quad (4)$$

1 eV = 1.602 × 10⁻¹⁹ J, 式中 $\hbar = 1.055 \times 10^{-34}$ / J·s (普朗克常数), $m = 9.109 \times 10^{-31}$ kg 电子质量, r_1 单位为 nm (式中取其 nm 数值的大小). 基于球周期结构的理想金属玻璃的电子化学势方程 (4), 由任意一原子为心的第一球周期半径确定, 在某一理想金属玻璃体系中处处相等. 该模型指出了原子结构与电子结构的耦合特性, 向着全面揭示金属玻璃的结构和形成能力的方向迈出重要一步, 但是该模型仍然需要与具体的原子结构模型想结合.

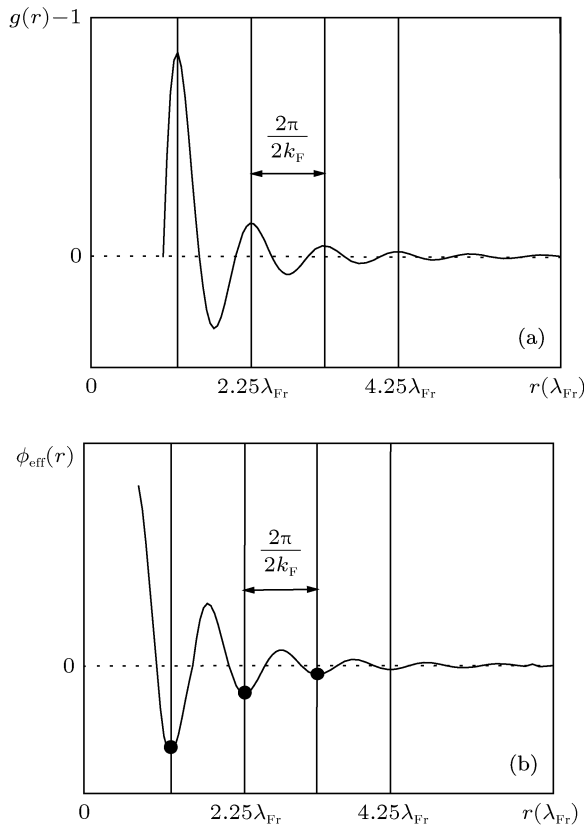


图 1 (a) 理想非晶合金双体分布函数 $g(r) - 1$ 随 r 的变化; (b) 理想非晶合金双体有效作用对势 $\Phi_{\text{eff}}(r)$ 随 r 的变化. $g(r) - 1$ 极大值与 $\Phi_{\text{eff}}(r)$ 的极小值对应一致, 位于第一球周期处, λ_{Fr} 为 Friedel 波长

3 金属玻璃的“团簇 - 共振”结构模型

特殊的第一近邻配位多面体团簇是金属玻璃的重要结构特征. Bernal^[25] 最早提出的把硬球无规密堆作为简单金属液体的模型. 新近发展起来的大块金属玻璃 BMG 成分呈现非常窄的成分区间, 类似于金属间化合物的点成分, 具有高的玻璃形成能力, 如厘米量级的 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ ^[26]. XRD, HRTEM 以及中子衍射分析结果都表明金属玻璃中大量存在二十面体团簇^[27,28]. 在 Zr-Al-Ni-Cu 体系中^[29], 初生晶体相为 fcc-Zr₂Ni 相 ($a = 1.12$ nm). Koster 等^[30] 指出这个相为亚稳晶体相, 且含有二十面体团簇. 向一些金属玻璃中添加少量组元 Ag, Pd, Au, Pt, Nb, Ta 或 V, 在玻璃转变温度附近退火时也能够析出二十面体纳米准晶相^[31]. 这表明液体、块体金属玻璃以及与之相竞争的晶体相之间存在以团簇为代表的短程序的结构遗传性.

20 世纪 70 年代末, Wang^[32] 指出金属玻璃中存在类似晶态的短程序结构, 是由几个不同种类的原子组成的团簇结构单元堆积而成. Wang 等^[33] 分析了典型 BMG 结构的约化密度函数, 证实了多组元 BMG 具有高度无序密排堆垛的团簇结构. Miracle^[34] 提出了团簇按面心立方结构的方式堆积构造金属玻璃的结构模型, 其基本原理是团簇有效地填满空间^[34]. Ma 等^[35] 通过 Monte Carlo 方法给出团簇堆垛的非晶结构, 阐明了第一近邻团簇结构是构成金属玻璃结构的基本单元.

我们从实验上发现^[8], 基于 Cu_8Zr_5 二十面体团簇加第三元素形成了一系列块体金属玻璃, 因此假定第三组元构成团簇结构之间的连接原子, 块体非晶成分由此表示为 $(\text{Cu}_8\text{Zr}_5)_1G_x$, G 是连接原子, x 为连接原子的个数, 如图 2 所示, 称为团簇加连接原子模型, 在相图上则体现为团簇线^[9]. 金属玻璃结构由此被分为两部分, 特征团簇和连接原子, 且可以用通用的团簇式描述, 即 [团簇](连接原子). 该模型最大优点是可以直接给出成分式, 因此可以从合金基础共晶成分出发实施类似原子替换, 逐步提高玻璃形成能力. 例如 $\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{40.5}$ 共晶点可以用团簇式 $[\text{Ni}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{-Ni}_6\text{Nb}_6]\text{Ni}_3$ 描述, 其中团簇为源于共晶相 NiNb 的二十面体; 进而实施原子替换,

把团簇中心 Nb 用 Ni 替换, 解析了最佳二元块体金属玻璃 $Ni_{62}Nb_{38} \sim [Ni-Ni_6Nb_6]Ni_3 = Ni_{62.5}Nb_{37.5}$, 而替代一个 Nb 则进一步提高了玻璃形成能力, 获得了用 $[Ni-Ni_6Nb_5(Zr,Ta,Ag)_1]Ni_3$ 描述的三元块体金属玻璃 [36]. 类似地, 我们还设计出了 Ni-Ta [37] 和 B-(Fe,Co,Ni)-(Nb,Ta,Si) 块体金属玻璃 [38,39].

应用本模型的关键在于确定代表结构特征的团簇. 我们的一般性方法是从共晶相 (非晶晶化相) 中选择第一近邻配位多面体. 由于每个非晶相对应于多种晶体相, 而每种晶化相中都存在多种不同类型的局域团簇结构, 但不是所有存在的团簇结构都能用来构建“团簇 - 共振”模型, 必须首先澄清团簇的定义规则. 我们的团簇选取原则陈述于文献 [40], 其要点在于代表晶体相结构特征的团簇满足: (1) 团簇之间有最低的共享度, 对于金属玻璃, 团簇之间没有共享原子 [9]; (2) 构成团簇每一壳层的原子球彼此相切, 堆垛密度最高 [41]; (3) 构成团簇的原子体原子密度高 [40]; (4) 有连接原子. 本文的团簇选取均以上述四点为原则.

团簇式的最终确定还需要解决连接原子个数问题. 实验上确定一个团簇对应于接近 1 或者 3 个连接原子, 还需要从理论上阐明和精确解决连接原子个数问题. 本文将试图解决连接原子接近 1 的情形.

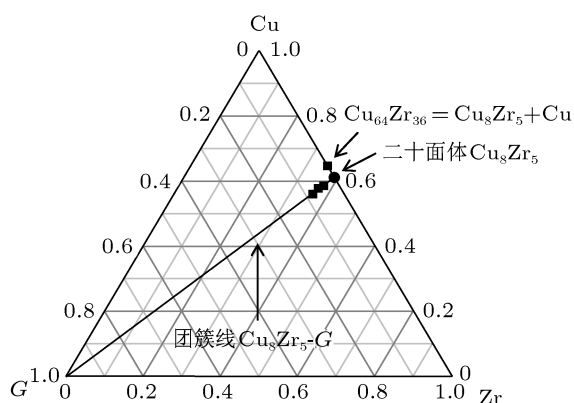


图2 Cu-Zr 体系的团簇线, G 为连接原子

通过团簇加连接原子模型和金属玻璃的电子结构共振模型的结合, 我们给出了“团簇 - 共振”模型 [13], 其主要特征是:

(1) 理想金属玻璃结构包含主要的局域团簇序, 团簇由中心原子与第一壳层原子构成, 金属玻璃的成分式表示为: [中心原子 - 壳层原子](连接原子)_x,

即团簇加连接原子模型, 中心原子 - 壳层原子构成的团簇与连接原子的匹配关系为 1:x;

(2) 通过电子和原子系统的球空间共振所形成的球周期结构将局域团簇序扩展到长程序. 团簇中心原子到第一壳层的球周期半径为 $r_{cluster}$, 连接原子到第一壳层的球周期半径为 r_{glue} . $r_{cluster}$, λ_{Fr} , 费米波矢 k_F , 电子化学势 $\mu_{cluster}$ 之间的关系为

$$r_{cluster} = 1.25\lambda_{Fr} = 2\pi/(2k_F), \quad (5)$$

$$\mu_{cluster} = E_F = \hbar^2 k_F^2 / (2m) = 0.588/r_{cluster}^2; \quad (6)$$

(3) 电子化学势均衡是指在给定的系统中, 以不同的原子为心第一壳层半径所确定的电子化学势应处处相等, 金属玻璃的成分式 [中心原子 - 壳层原子](连接原子)_x, 其中的 x 是通过调制主要团簇的中心原子到壳层半径所确定的电子化学势与连接原子到相同壳层半径所确定的电子化学势来得到, 即 $\mu_{cluster} = x\mu_{glue}$, 式中

$$\mu_{glue} = 0.588/r_{glue}^2, \quad (7)$$

$$x = \mu_{cluster} / \mu_{glue} = (r_{glue} / r_{cluster})^2, \quad (8)$$

即用化学势均衡可以解决连接原子的个数问题.

4 电子化学势均衡判据及连接原子的个数确定

根据电子化学势均衡思想在多组元单相系统中的应用, 将电子化学势均衡思想应用于基于团簇加连接原子球周期结构的理想金属玻璃的成分设计中, 可定量得到理想金属玻璃的成分式. 由理想金属玻璃的球周期结构条件, 根据方程 (6), 理想金属玻璃的电子化学势由团簇中心原子到第一壳层的平均距离唯一确定, 也就是说只要团簇确定, 以该团簇加连接原子所形成的理想金属玻璃成分的电子化学势就被确定. 根据 Häussler [23] 理想金属玻璃的球周期模型统计平均结果, 以任意原子为心的球周期应为等价结构, 成分式可表示为团簇中心原子与连接原子的对称结构, 即: 中心原子 - 壳层原子 - 连接原子. 在形成理想金属玻璃合金时, 保持以团簇中心原子为心与周围环境所构成的第一球周期确定的电子化学势不变, 以连接原子 G 为心与相同周围环境所构成的第一球周期确定的电子化学势将被调制, 使以连接原子 G 为心与周围环境所

构成的第一球周期确定的电子化学势 μ_{glue} 满足: $\mu_{\text{cluster}} = x\mu_{\text{glue}}$, 从而由方程 (8) 得到连接原子 G 的个数. 式中所涉及各单质元素的原子半径对第 III, IV 和 V 元素, 如 Al, B, Si, Sn 和 P 等, 其原子半径取共价半径, 其他金属元素均取 Goldschmidt 金属半径.

5 电子化学势均衡判据在金属玻璃成分设计中的应用

5.1 Cu-Zr 基加单连接原子的金属玻璃体系

对于从 Cu_8Zr_3 相中得到的 Cu_8Zr_5 二元团簇加连接原子 Cu 设计的 CuZr 二元金属玻璃成分式为 $[\text{Cu}-\text{Cu}_7\text{Zr}_5]\text{Cu}_x$, 根据原子半径的取法, $R_{\text{Cu}} = 0.128 \text{ nm}$, $R_{\text{Zr}} = 0.160 \text{ nm}$, 可得:

$$\begin{aligned} r_{\text{cluster}} &= r_{\text{Cu}-\text{Cu}_7\text{Zr}_5} \\ &= R_{\text{Cu}} + \frac{7 \times R_{\text{Cu}} + 5 \times R_{\text{Zr}}}{12} \\ &= 0.128 + \frac{7 \times 0.128 + 5 \times 0.16}{12} \\ &= 0.269 \text{ nm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r_{\text{glue}} &= r_{\text{Cu}-\text{Cu}_7\text{Zr}_5} \\ &= R_{\text{Cu}} + \frac{7 \times R_{\text{Cu}} + 5 \times R_{\text{Zr}}}{12} \\ &= 0.128 + \frac{7 \times 0.128 + 5 \times 0.16}{12} \\ &= 0.269 \text{ nm}, \end{aligned}$$

则得到连接原子的个数为 $x = \left(\frac{r_{\text{Cu}-\text{Cu}_7\text{Zr}_5}}{r_{\text{Cu}-\text{Cu}_7\text{Zr}_5}}\right)^2 = \left(\frac{0.269}{0.269}\right)^2 = 1$, 代入成分式 $[\text{Cu}-\text{Cu}_7\text{Zr}_5]\text{Cu}_x$, 得到金属玻璃的成分为 $[\text{Cu}-\text{Cu}_7\text{Zr}_5]\text{Cu}_1 = \text{Cu}_{6.4.3}\text{Zr}_{35.7}$, 与实验成分为 $\text{Cu}_{6.4}\text{Zr}_{36}$ ^[42] 比较, 偏差为 0.4 at. %.

对于从 Cu_8Zr_3 相中得到的 Cu_8Zr_5 二元团簇加连接原子 Al 设计的 CuZrAl 三元金属玻璃成分式为 $[\text{Cu}_8\text{Zr}_5]\text{Al}_x$, 根据原子半径的取法, $R_{\text{Cu}} = 0.128 \text{ nm}$, $R_{\text{Zr}} = 0.160 \text{ nm}$, $R_{\text{Al}} = 0.126 \text{ nm}$, 可得:

$$\begin{aligned} r_{\text{cluster}} &= r_{\text{Cu}-\text{Cu}_7\text{Zr}_5} \\ &= R_{\text{Cu}} + \frac{7 \times R_{\text{Cu}} + 5 \times R_{\text{Zr}}}{12} \\ &= 0.269 \text{ nm} \end{aligned}$$

$$r_{\text{glue}} = r_{\text{Al}-\text{Cu}_7\text{Zr}_5}$$

$$\begin{aligned} &= R_{\text{Al}} + \frac{7 \times R_{\text{Cu}} + 5 \times R_{\text{Zr}}}{12} \\ &= 0.267 \text{ nm}, \end{aligned}$$

则得到连接原子的个数为 $x = \left(\frac{r_{\text{Al}-\text{Cu}_7\text{Zr}_5}}{r_{\text{Cu}-\text{Cu}_7\text{Zr}_5}}\right)^2 = 0.99$, 代入成分式 $[\text{Cu}_8\text{Zr}_5]\text{Al}_x$, 得到金属玻璃的成分为 $[\text{Cu}_8\text{Zr}_5]\text{Al}_{0.99} = \text{Al}_{7.1}\text{Cu}_{57.2}\text{Zr}_{35.7}$, 与实验成分为 $\text{Al}_6\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}$ ^[43] 比较, 偏差为 1.4 at. %.

对于从 Cu_8Zr_3 相中得到的 Cu_8Zr_5 二元团簇加连接原子 Ag 设计的 CuZrAg 三元金属玻璃成分式为 $[\text{Cu}_8\text{Zr}_5]\text{Ag}_x$, 根据原子半径的取法, $R_{\text{Cu}} = 0.128 \text{ nm}$, $R_{\text{Zr}} = 0.160 \text{ nm}$, $R_{\text{Ag}} = 0.145 \text{ nm}$, 可得:

$$\begin{aligned} r_{\text{cluster}} &= r_{\text{Cu}-\text{Cu}_7\text{Zr}_5} \\ &= R_{\text{Cu}} + \frac{7 \times R_{\text{Cu}} + 5 \times R_{\text{Zr}}}{12} \\ &= 0.269 \text{ nm}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r_{\text{glue}} &= r_{\text{Ag}-\text{Cu}_7\text{Zr}_5} \\ &= R_{\text{Ag}} + \frac{7 \times R_{\text{Cu}} + 5 \times R_{\text{Zr}}}{12} \\ &= 0.286 \text{ nm}, \end{aligned}$$

则得到连接原子的个数为 $x = \left(\frac{r_{\text{Ag}-\text{Cu}_7\text{Zr}_5}}{r_{\text{Cu}-\text{Cu}_7\text{Zr}_5}}\right)^2 = 1.13$, 代入成分式 $[\text{Cu}_8\text{Zr}_5]\text{Ag}_x$, 得到金属玻璃的成分为 $[\text{Cu}_8\text{Zr}_5]\text{Ag}_{1.13} = \text{Ag}_8\text{Cu}_{56.6}\text{Zr}_{35.4}$, 与实验成分为 $\text{Ag}_8\text{Cu}_{56.9}\text{Zr}_{35.1}$ ^[44] 比较, 偏差为 0.42 at. %.

对于从 Cu_8Zr_3 相中得到的 Cu_8Zr_5 二元团簇加连接原子 Ti 设计的 CuZrTi 三元金属玻璃成分式为 $[\text{Cu}_8\text{Zr}_5]\text{Ti}_x$, 根据原子半径的取法, $R_{\text{Cu}} = 0.128 \text{ nm}$, $R_{\text{Zr}} = 0.160 \text{ nm}$, $R_{\text{Ti}} = 0.146 \text{ nm}$, 可得:

$$\begin{aligned} r_{\text{cluster}} &= r_{\text{Cu}-\text{Cu}_7\text{Zr}_5} \\ &= R_{\text{Cu}} + \frac{7 \times R_{\text{Cu}} + 5 \times R_{\text{Zr}}}{12} \\ &= 0.269 \text{ nm}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r_{\text{glue}} &= r_{\text{Ti}-\text{Cu}_7\text{Zr}_5} \\ &= R_{\text{Ti}} + \frac{7 \times R_{\text{Cu}} + 5 \times R_{\text{Zr}}}{12} \\ &= 0.287 \text{ nm}, \end{aligned}$$

则得到连接原子的个数为 $x = \left(\frac{r_{\text{Ti}-\text{Cu}_7\text{Zr}_5}}{r_{\text{Cu}-\text{Cu}_7\text{Zr}_5}}\right)^2 = 1.14$, 代入成分式 $[\text{Cu}_8\text{Zr}_5]\text{Ti}_x$, 得到金属玻璃的成分为 $[\text{Cu}_8\text{Zr}_5]\text{Ti}_{1.14} = \text{Cu}_{56.6}\text{Ti}_8\text{Zr}_{35.4}$, 与实验成分为 $\text{Cu}_{57.2}\text{Ti}_{7.5}\text{Zr}_{35.3}$ ^[3] 比较, 偏差为 0.79 at. %. 有关 CuZr 基部分典型金属玻璃成分的设计与实验成分的比较见表 1.

表 1 团簇加单一连接原子类型的典型金属玻璃成分的电子化学势均衡解析, 分别用方程 (6) 和方程 (7) 计算团簇与连接原子的电子化学势, 用方程 (8) 计算连接原子个数, Z 为构成计算得到成分式的原子个数, Δ 为设计成分与实验非晶成分的原子百分比偏差

成分式	Z	合金相	r_{cluster}	μ_{cluster}	r_{glue}	μ_{glue}	计算成分	实验成分	Δ
$[\text{cluster}]G_x$			/nm	/eV	/nm	/eV			
$[\text{Cu}_8\text{Zr}_5]\text{Cu}_1$	14.00	Cu_8Zr_3	0.269	8.126	0.269	8.126	$\text{Cu}_{64.3}\text{Zr}_{35.7}$	$\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ ^[42]	0.42
$[\text{Cu}_8\text{Zr}_5]\text{Al}_{0.99}$	13.99	Cu_8Zr_3	0.269	8.126	0.267	8.248	$\text{Al}_{7.1}\text{Cu}_{57.2}\text{Zr}_{35.7}$	$\text{Al}_6\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}$ ^[42]	1.44
$[\text{Cu}_8\text{Zr}_5]\text{Ag}_{1.13}$	14.13	Cu_8Zr_3	0.269	8.126	0.286	7.189	$\text{Ag}_8\text{Cu}_{56.6}\text{Zr}_{35.4}$	$\text{Ag}_8\text{Cu}_{56.9}\text{Zr}_{35.1}$ ^[42]	0.42
$[\text{Cu}_8\text{Zr}_5]\text{Ti}_{1.14}$	14.14	Cu_8Zr_3	0.269	8.126	0.287	7.139	$\text{Cu}_{56.6}\text{Ti}_8\text{Zr}_{35.4}$	$\text{Cu}_{57.2}\text{Ti}_{7.5}\text{Zr}_{35.3}$ ^[3]	0.79
$[\text{Cu}_7\text{Zr}_6]\text{Zr}_{1.25}$	14.25	Ni_2Zr	0.272	7.948	0.304	6.363	$\text{Cu}_{49.1}\text{Zr}_{50.9}$	$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ ^[45]	0.10
$[\text{Cu}_6\text{Zr}_6]\text{Zr}_{1.25}$	13.25	$\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$	0.273	7.890	0.305	6.321	$\text{Cu}_{45.3}\text{Zr}_{54.7}$	$\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55}$ ^[45]	0.42
$[\text{Cu}_6\text{Hf}_5]\text{Al}_{0.99}$	11.99	$\text{Cu}_{10}\text{Hf}_7$	0.271	8.006	0.269	8.126	$\text{Al}_{8.3}\text{Cu}_{50}\text{Hf}_{41.7}$	$\text{Al}_9\text{Cu}_{49}\text{Hf}_{42}$ ^[46]	1.25
$[\text{Cu}_3\text{Mg}_8]\text{Y}_{1.40}$	12.40	CuMg_2	0.282	7.394	0.334	5.271	$\text{Cu}_{24.2}\text{Mg}_{64.5}\text{Y}_{11.3}$	$\text{Cu}_{25}\text{Mg}_{65}\text{Y}_{10}$ ^[47]	0.99
$[\text{Si}_1\text{Pd}_9]\text{Si}_1$	11.00	Pd_2Si	0.255	9.043	0.255	9.043	$\text{Pd}_{81.8}\text{Si}_{18.2}$	$\text{Pd}_{82.8}\text{Si}_{17.2}$ ^[48]	1.41
$[\text{Pd}_{11}\text{Si}_2]\text{Cu}_{0.93}$	13.93	Pd_9Si_2	0.272	7.948	0.262	8.566	$\text{Cu}_{6.7}\text{Pd}_{75.4}\text{Si}_{17.9}$	$\text{Cu}_6\text{Pd}_{77}\text{Si}_{17}$ ^[49]	2.00

5.2 双连接原子的金属玻璃体系成分解析

若连接原子 G 为两种元素所组成的双组元, 则连接原子 G 的半径取其平均原子半径, 即为: $R_G = C_1R_1 + C_2R_2$, C_1 和 C_2 分别为第 G_1 和 G_2 元素的原子百分数.

例如, 从 BCo 相中得到的以 B 为心的 B_3Co_7 二元团簇加 NbSi 作为连接原子所构成的 BCoNbSi 四元金属玻璃成分, 其成分式为 $[\text{B}_3\text{Co}_7](\text{Nb}_{C_2}\text{Si}_{C_1})_x$, 按等比例取值法, 成分式为 $[\text{B}_3\text{Co}_7](\text{Nb}_{0.5}\text{Si}_{0.5})_x$. 根据原子半径的取法, B , Co , Nb , Si 的原子半径分别为 $R_{\text{B}} = 0.088 \text{ nm}$, $R_{\text{Co}} = 0.125 \text{ nm}$, $R_{\text{Nb}} = 0.147 \text{ nm}$, $R_{\text{Si}} = 0.117 \text{ nm}$, 运用 $R_G = C_1R_1 + C_2R_2$ 式可得: $R_{\text{Nb}_{0.5}\text{Si}_{0.5}} = 0.5 \times 0.147 + 0.5 \times 0.117 = 0.132 \text{ nm}$, $r_{\text{cluster}} = r_{\text{B-B}_2\text{Co}_7} = R_{\text{B}} + \frac{7R_{\text{Co}} + 2R_{\text{B}}}{9} = 0.205 \text{ nm}$, $r_{\text{glue}} = r_{\text{Nb}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{-B}_2\text{Co}_7} = R_{\text{Nb}_{0.5}\text{Si}_{0.5}} + \frac{7R_{\text{Co}} + 2R_{\text{B}}}{9} = 0.249 \text{ nm}$, 得到连接原子的个

数为 $x = \left(\frac{r_{\text{Nb}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{-B}_2\text{Co}_7}}{r_{\text{B-B}_2\text{Co}_7}} \right)^2 = 1.475$, 代入成分式 $[\text{B}_3\text{Co}_7](\text{Nb}_{0.5}\text{Si}_{0.5})_x$, 得到金属玻璃的成分为 $[\text{B}_3\text{Co}_7](\text{Nb}_{0.5}\text{Si}_{0.5})_{1.475} = \text{B}_{26.2}\text{Co}_{61}\text{Nb}_{6.4}\text{Si}_{6.4}$, 该成分被实验证实^[50].

6 结论

根据理想金属玻璃“团簇 - 共振”结构模型, 可以确定理想金属玻璃的电子化学势 $\mu = 0.588 \times \frac{1}{r_1^2} / \text{eV}$, 其中 r_1 是由团簇中心原子到第一壳层的平均距离. 又根据普适的电子化学势均衡原理, 从团簇中心原子出发和从连接原子出发获得的电子化学势应该均衡, 由此定量给出团簇与连接原子的比例关系, 获得了理想金属玻璃的成分式. 该模型很好地解释了 Cu-Zr 基和 Co-B 基块体金属玻璃合金成分.

[1] Inoue A 2000 *Acta Mater.* **48** 279
 [2] Yu P, Bai H Y, Tang M B, Wang W L, Wang W H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3284 (in Chinese) [余鹏, 白海洋, 汤美波, 王万录, 汪卫华 2005 物理学报 **54** 3284]
 [3] 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, 羌建兵, 王英敏, 夏俊海, 林哲, 张新房, 董闯 2006 物理学报 **55** 378]
 [4] Zhao Z F, Zhang Z, Li Z, Wen P, Zhao D Q, Pan M X, Wang W L,

Wang W H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 850 (in Chinese) [赵作峰, 张志, 李正, 闻平, 赵德乾, 潘明祥, 王万录, 汪卫华 2004 物理学报 **53** 850]
 [5] Lu Z P, Liu C T 2002 *Acta Mater.* **50** 3501
 [6] Wang Y M, Qiang J B, Wong C H, Shek C H, Dong C 2003 *J. Mater. Res.* **18** 642
 [7] Dong C, Wang Y M, Qiang J B, Wang D H, Chen W R, Shek C H 2004 *Mater. Trans. JIM* **45** 1177

- [8] Xia J H, Qiang J B, Wang Y M, Wang Q, Dong C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 1019071
- [9] Dong C, Wang Q, Qiang J B, Wang Y M, Jiang N, Han G, Li Y H, Wu J, Xia J H 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 273
- [10] Zhang J X, Li H, Zhang J, Song X G, Bian X F 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4949
- [11] Lu B C, Yao H J, Xu J, Li Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 241913
- [12] Guo G Q, Yang L, Zhang G Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 016103 (in Chinese) [郭古青, 杨亮, 张国庆 2011 物理学报 **60** 016103]
- [13] Han G, Qiang J B, Wang Q, Wang Y M, Zhu C L, Quan S G, Dong C, Häussler P 2011 *Philosophical Magazine* **91** 2404
- [14] Sanderson R T 1951 *Science* **114** 670
- [15] Mortier W J, Ghosh K, Shankar S 1986 *J. Am. Chem. Soc.* **108** 4315
- [16] Parr R G, Donnelly R A, Levy M, Palke W E 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 3801
- [17] Itskowitz P, Berkowitz M L 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 5687
- [18] Nagel S R, Tauc J 1975 *Phys. Rev. Lett.* **35** 380
- [19] Mott N F, Jones H 1936 *The Theory of the Properties of Metal and Alloys* (Oxford: Clarendon) p310
- [20] Nagel S R 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1694
- [21] Beck H, Oberie R 1979 *Solids State Commun.* **32** 959
- [22] Haussler P 1992 *Phys. Reports* **222** 65
- [23] Häussler P, Nowak H, Bhuiyan M, Barzola Q J 2002 *Physica B* **316–317** 489
- [24] Friedel J 1958 *Nuovo Cimento* **7** 287
- [25] Bernal J D 1959 *Nature* **183** 141
- [26] Peker A, Johnson W L 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2342
- [27] Saida J, Matsushita M, Inoue A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 412
- [28] Wang W H, Wu E, Wang R J, Studer A J 2002 *Phys. Rev. B* **66** 104205
- [29] Li C, Saida J, Inoue A 2000 *Mater. Trans. JIM* **41** 1521
- [30] Koster U, Zander D, Rainer J 2002 *Mater. Sci. Forum* **386–688** 89
- [31] Saksli K, Franz H, Jovari P, Klementiev K, Welter E, Ehnes A, Saida J, Inoue A, Jiang J Z 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3924
- [32] Wang R 1979 *Nature* **278** 700
- [33] Wang W H, Wei Q, Friedrich S 1998 *Phys. Rev. B* **57** 8211
- [34] Miracle D B 2004 *Nature Mater.* **3** 697
- [35] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, Bai J M, Ma E 2006 *Nature* **439** 419
- [36] Wang Y M, Wang Q, Zhao J J, Dong C 2010 *Scripta Materialia* **63** 178
- [37] Yuan L, Pang C, Wang Y M, Wang Q, Qiang J B, Dong C 2010 *Intermetallics* **18** 1800
- [38] Zhu C L, Wang Q, Wang Y M, Qiang J B, Dong C 2010 *Intermetallics* **18** 791
- [39] Zhu C L, Wang Q, Zhang J, Wang Y M, Dong C 2010 *Inter. J. Minerals, Metallurgy and Materials* **17** 323
- [40] Chen J X, Qiang J B, Wang Q, Dong C 2012 *Acta Phys. Sin.* (in Chinese) **61** 046102 [陈季香, 羌建兵, 王清, 董闯 2011 物理学报 **61** 046102]
- [41] Luo L J, Wu J, Wang Q, Wang Y M, Han G, Dong C 2010 *Phil. Mag.* **90** 3961
- [42] Xu D H, Lohwongwatana B, Duan G, Johnson W L, Garland C 2004 *Acta Mater.* **52** 2621
- [43] Wang Q, Qiang J B, Wang Y M, Xia J H, Zhang X F, Dong C 2005 *Materials Science Forum* **475–479** 3381
- [44] Xia J H, Qiang J B, Wang Y M, Wang Q, Dong C 2007 *Mater. Sci. Eng. A* **449–451** 281
- [45] Inoue A, Zhang W 2004 *Mater. Trans. JIM* **45** 584
- [46] Jia P, Guo H, Li Y, Xu J, Ma E 2006 *Scripta Mater.* **54** 2165
- [47] Inoue A, Kato A, Zhang T, Kim S G, Masumoto T 1991 *Mater. Trans. JIM* **32** 609
- [48] Yao K F, Ruan F 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 1481
- [49] Chen Q J, Shen J, Zhang D L, Fan H B, Sun J F, McCartney D G 2006 *Mater. Sci. Eng. A* **433** 155
- [50] Zhu C L 2011 *Ph.D. Dissertation* (Dalian: Dalian University of Technology) (in Chinese) [朱春雷 2011 博士学位论文 (大连: 大连理工大学)]

Electrochemical potential equilibrium of electrons in ideal metallic glasses based on the cluster-resonance model*

Han Guang¹⁾²⁾ Qiang Jian-Bing¹⁾ Wang Qing¹⁾ Wang Ying-Min¹⁾ Xia Jun-Hai¹⁾
Zhu Chun-Lei¹⁾ Quan Shi-Guang¹⁾ Dong Chuang^{1)†}

1) (Key Laboratory of Materials Modification, Dalian University of Technology, Ministry of Education, Dalian 116024, China)

2) (College of Physics, Dalian University, Dalian 116622, China)

(Received 3 April 2011; revised manuscript received 25 May 2011)

Abstract

Ideal metallic glasses are the metallic glasses that satisfy electronic structure stability. Previously we have developed a so-called 'cluster-plus-glue-atom model' and more recently a 'cluster-resonance model' for the ideal metallic glasses. Good metallic glass forming compositions always satisfy simple cluster formulas [cluster] (glue atoms), with x denoting the number of glue atoms matching one cluster. In this paper we present an electrochemical potential equilibrium criterion based on these models to obtain the number of glue atoms. By examples of Cu-Zr and Co-B bulk metallic glasses, it is confirmed that the experimentally determined good BMG-forming compositions well agree with the calculated composition formulas.

Keywords: metallic glasses, cluster-plus-glue-atom, cluster resonance, electrochemical potentials

PACS: 64.70.pe, 71.23.-k, 71.23.Cq

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51041011, 50901012) and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB613902).

† E-mail: dong@dlut.edu.cn