



不同尺寸 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 纳米液滴的快速凝固过程分子动力学模拟

韦国翠 田泽安

Molecular dynamics simulation of rapid solidification of $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ nanodrops of different sizes

Wei Guo-Cui Tian Ze-An

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 246401 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20211235

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211235>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同尺寸 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 纳米液滴的快速凝固过程分子动力学模拟*

韦国翠¹⁾ 田泽安^{2)†}

1) (贵州大学大数据与信息工程学院, 先进光电材料与技术研究所, 贵阳 550025)

2) (湖南大学信息科学与工程学院, 长沙 410082)

(2021年7月1日收到; 2021年8月18日收到修改稿)

由于冷却技术和合金非晶形成能力的限制, 实验室难以得到大块非晶, 而纳米液滴的快速冷却要相对容易, 因此纳米液滴的模拟研究更容易得到实验的验证. 本文运用分子动力学方法, 模拟不同尺寸的 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 纳米液滴在 1.0×10^{12} K/s 冷却速率下的凝固过程, 并采用平均原子能量、双体分布函数、三维可视化和最大标准团簇分析方法分析其微观结构的演化. 对能量曲线和微观结构短程序特征长度的统计分析表明, 所有纳米液滴的凝固过程都经历了液-液相变和液-固相变, 最后形成了非晶态纳米颗粒. 拓扑密堆 (topologically close-packed, TCP) 结构的演化过程充分体现纳米液滴两次相变的基本特征, 但二十面体不能. 从 TCP 团簇的角度, 纳米液滴的整个凝固过程可以分为胚胎、聚集、长大和粗化 4 个阶段. TCP 结构能体现出非晶纳米液滴和颗粒的基本结构特征, 对于完善凝固理论具有重要意义.

关键词: CuZr 合金, TCP 结构, LaSC, 分子动力学模拟, 凝固过程**PACS:** 64.70.pe, 64.70.Ja, 61.25.Mv, 61.20.Ja**DOI:** 10.7498/aps.70.20211235

1 引言

金属纳米颗粒的性质不同于同种材料的大块金属玻璃, 如磁性、光学、电子、催化性能和吸收性能等方面^[1-8], 因而在生物工程、电子器件、化学化工等领域具有很好的应用前景^[5,9-12]. 研究表明, 金属纳米颗粒的性质与其颗粒的形状、尺寸、结构和组成有关^[13-15]. 由于实验很难捕捉到冷却过程中任意时刻非晶态体系的结构信息, 因此鲜有快速凝固与非晶纳米颗粒微观结构的相关性的实验研究报道. 分子动力学模拟虽是一个有效的研究工具, 但由于缺乏有效的表征无序体系微观结构的方法, 对纳米液滴的结构研究难以有效开展.

材料的微观结构决定其宏观特性, 但由于非晶没有长程序, 晶体学的方法难以有效描述纳米非晶的微观结构, 最近发展的最大标准团簇分析法能不依赖任何人为设置的参数唯一客观地确定以每个原子为中心的微观结构, 为有效描述非晶材料的微观结构奠定了基础. 纳米液滴凝固是获得纳米颗粒的主要方法, 由于纳米液滴的比表面积随液滴尺寸的增大而减小, 因此纳米液滴的尺寸必然影响纳米颗粒的结构.

近年来, 作为玻璃形成能力较好的二元体系, 非晶 CuZr 合金纳米颗粒的力学性质分子动力学模拟得到了主要关注^[16-20], 但关于 CuZr 纳米液滴快速凝固过程的微观结构演变的研究未见报道. 本研究选取元素比例相同但尺寸不同的 CuZr 纳

* 国家自然科学基金 (批准号: 51661005, U1612442) 和贵州大学智能制造产教融合创新平台及研究生联合培养基地 (批准号: 2020-520000-83-01-324061) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: tianzean@hnu.edu.cn

米液滴, 采用分子动力学方法在固定的冷却速率下模拟纳米液滴的凝固过程, 分析凝固过程中基本物理量 (如势能和空间分布特征) 和微观结构的演化特征, 结果发现纳米液滴的凝固过程包含液-液和液-固两个连续的相变过程, 基于拓扑密堆 (topologically close-packed, TCP) 局域结构的数量和结构参数随温度的变化很好地体现了凝固过程的宏观特征.

2 模拟方法

2.1 分子动力学模拟方法

本工作利用 Lammmps 开源软件, 基于 2009 年 Mendeleev 等^[21] 提出的嵌入原子模型 EAM 势函数, 对 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 纳米液滴的快速凝固过程进行了分子动力学模拟. 总共模拟了 6 个尺寸的纳米颗粒, 分别包含 1000, 2000, 4000, 5000, 7500 和 10000 个原子数. 首先, 将 Cu 原子和 Zr 原子按 64:36 的比例随机放置在一个立方体的盒子中, 模拟计算程序根据纳米颗粒包含的原子数目自动计算盒子的大小, 原子越多盒子越大. 因此, 包含不同原子数的纳米液滴在不同的模拟盒子中模拟. 为了避免在计算过程中丢失原子, 采用周期性边界条件, 并且在盒子内增加 30 Å 的真空层以保证纳米颗粒的有限边界特征. 在 *NVT* 系综下在 2200 K (高于熔点) 等温弛豫 1 ns, 让系统达到平衡态, 然后以 1 K/ps 的冷却速率将系统快速凝固至 300 K, 每间隔 1 K 保存一次数据, 以便进行分析.

周期性边界条件的引入可以将立方盒子无限复制填充整个空间, 当一个原子移出盒子边界时, 其周期性映像从相对的面进入原盒子. 纳米颗粒表面原子能量高, 在实验和模拟过程中均有可能从表面脱离成为孤立原子. 对于模拟来说, 这种情况将破坏系综 (原子数目不变) 的基本特征. 给纳米颗粒加上周期性边界条件后, 脱离的原子可能重新与颗粒主体结合, 否则这些脱离主体的孤立原子将逐渐远离纳米颗粒主体, 不仅破坏系综特征, 而且严重影响模拟计算的效率. 在周期性边界条件下, 在颗粒表面增加 30 Å 的真空层, 这个距离超过了原子相互作用势的作用范围, 因此可以保证纳米颗粒的表面原子不会与临近周期性映像得到的原子发生作用, 确保其有限边界特性. 实验制备纳米颗粒的冷速可达到 100 K/ps^[22], 一般而言, 对于本

文所研究尺寸范围内的纳米液滴, 1 K/ps 冷速可以达到热力学平衡, 虽然凝固过程会稍稍偏离平衡^[23], 但这种偏离对非晶化过程的结构特征没有明显影响.

2.2 结构分析方法

描述非晶合金原子结构的常用方法有 Voronoi 分析^[24]、HA-Pair 分析^[25] 和 CTIM 团簇分析^[26] 等, 但是这些分析方法都需要预先设定一定的参数. 例如 Voronoi 团簇分析方法必须预先确定将多大面积的多边形近似忽略, HA-Pair 和 CTIM 分析方法需要预先设定截断距离 R_c . 为了解决结构分析结果对截断距离 R_c 的依赖问题, 这里使用最大标准团簇分析 (largest standard cluster analysis, LaSCA) 法^[27–30], 以便更有效地对原子结构进行分析. LaSCA 法无需预先设置 R_c , 每个原子的 R_c 可以由文献^[27] 中提出的拓扑准则来确定, 可以客观有效地描述无序体系的局部原子结构.

由 LaSCA 方法确定的结构分为 3 个层次, 分别为最大标准团簇 (largest standard cluster, LaSC)、中心近邻子团簇 (center neighbor sub-cluster, CNS) 和共同近邻 (common-near-neighbor, CNN). 一个 LaSC 包含中心原子及其近邻; 中心原子和任意近邻原子都能组成一个根原子对 (root pair or reference pair, RP), CNS 由 RP 及其共有近邻 CNN 组成. CNS 的拓扑结构可以用 CNS-index(S_{ijk}) 来表示, 其中 i 表示 CNN 原子总数目; j 表示 CNN 之间的成键总数目; k 为 CNN 原子之间的最长链的长度. 因此任意一个 LaSC 都可以用一组 n/S_{ijk} 来描述, n 是 LaSC 中一种 S_{ijk} 的数目, 前缀 S 可以省略. 例如图 1(a) 的 LaSC 可表示为 [12/555], 其中包含 12 个 S555; 图 1(b) 表示的 CNS 为 S555, 包含 5 个 CNN(图 1(c)). 体心立方 (body-centered cubic, BCC) 晶体的结构单元则用 [6/444, 8/666] 来表征; 面心立方 (face-centered cubic, FCC) 和六角密排 (hexagonal close-packed, HCP) 晶体的结构单元分别为 [12/421] 和 [6/421, 6/422], 具体如图 1(d)–(f) 所示.

根据欧拉定理, 只含有 S444, S555 和 S666 的 LaSC 满足特定的关系: $2 \times n_4 + n_5 = 12$, 其中 n_4 和 n_5 分别是 S444 和 S555 的数目, 这里 S666 的数目 n_6 没有拓扑限制. 若中心原子的近邻总数 (配位数 $CN = n_4 + n_5 + n_6$) 和 n_4 已知, 则此类

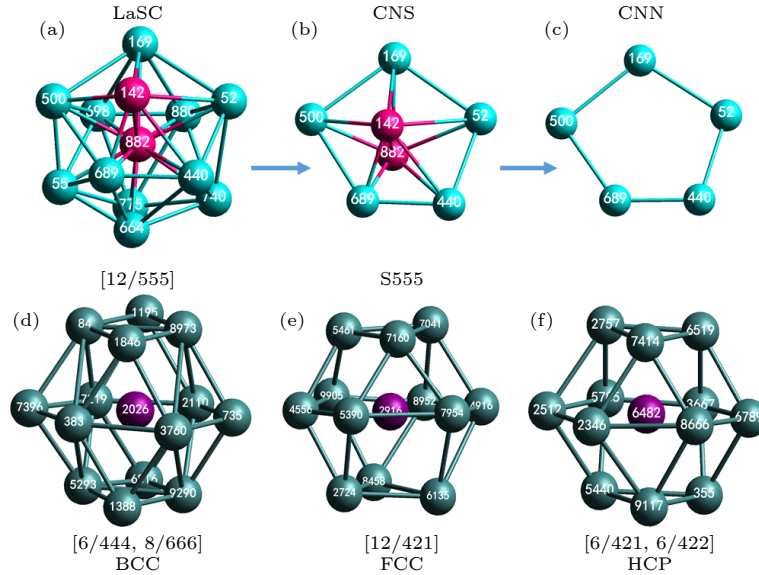


图 1 LaSC 的基本概念及典型结构图示 (a) 二十面体及其 (b) 构成单元 S555; (c) S555 的共有近邻之间的连接关系; (d) BCC、(e) FCC 和 (f) HCP 晶体的基本结构单元

Fig. 1. Basic concept and typical structure of LaSC: (a) Icosahedron and (b) a constituent unit S555; (c) onnection between CNNs of S555; basic structural units of three typical crystals of (d) BCC, (e) FCC, and (f) HCP.

LaSC 的拓扑结构可唯一确定, 并用这两个整数来表征. 由于 n_4 的变化范围小 (从 0 到 6), 可用几个符号分别标记. 当 $n_4 = 0$ 时, 用字母 Z 表示; 当 n_4 为 1—6 时, 依次用 A—F 表示. 第二个整数为配位数 CN, 这样每一个 LaSC 便可写成“L + CN”的形式来表征. 如二十面体 LaSC [12/555] 记为 Z12, 而 BCC 晶体的结构单元 [6/444, 8/666] 表征为 F14. 至少含有一个 S555 的此类结构显然不能构成简单晶体, 且只含有四面体间隙, 具有典型的 TCP 特征, 我们称之为 TCP LaSC. 显然, BCC 晶体的结构单元 F14 不是 TCP LaSC. LaSCA 可以唯一确定以每一个原子为中心的 LaSC, 因此体系内的所有原子可以根据 LaSC 的种类进行分类. 如 Z12 LaSC 的中心原子为 Z12 原子, TCP LaSC 的中心原子统称为 TCP 原子, 以此类推.

3 结果与讨论

3.1 晶化还是非晶化

平均原子能量 (atomic potential energy, APE) 随温度 T 变化的 $E-T$ 曲线可以初步反映合金在快速凝固过程中基本性质的变化. 通常, 随着温度的降低, $E-T$ 曲线的斜率发生变化表明发生了相变. 对 $E-T$ 曲线的高温段和低温端进行线性拟合, 若

两条拟合线在 $E-T$ 曲线的同一侧相交, 即曲线的斜率单调连续变化, 是连续相变的基本特征, 则凝固一般为非晶化, 否则可能为结晶 (经历一级相变). 图 2 为所有 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 纳米液滴在快速凝固过程中 APE 随温度的变化曲线. 可以看到, $E-T$ 曲线夹在两条拟合线之间, 说明纳米液滴的凝固可能存在复杂相变或者是结晶的过程.

作为统计体系结构特征的一个重要参数, 双体分布函数 (pair distribution function, PDF) 可反映系统原子分布的总体特征. 图 3(a) 是 300 K 时不同尺寸的 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 纳米颗粒的 PDF 曲线, 可以看出 PDF 曲线第一峰尖锐狭窄且峰值最高, 说明体系内短程有序度较高; 曲线第二峰宽而平缓, 有轻微的分裂; 而从第三峰开始, PDF 曲线不再出现有明显起伏的峰, 说明体系内的原子排列呈长程无序, 表明纳米颗粒具有非晶态的结构特征. 图 3(b) 为 300 K 时不同尺寸的 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 纳米颗粒原子排列的三维可视化图, 可以看到所有原子分布无序且均匀, 没有晶体的长程有序周期性排列, 所呈现的分布情况具有非晶态固体的原子排列特征, 进一步表明了纳米液滴的凝固过程为玻璃转变, 最终形成了非晶态的纳米颗粒. 既然最终得到的是非晶纳米颗粒, 则 $E-T$ 曲线体现的类晶化过程特征需要深入研究.

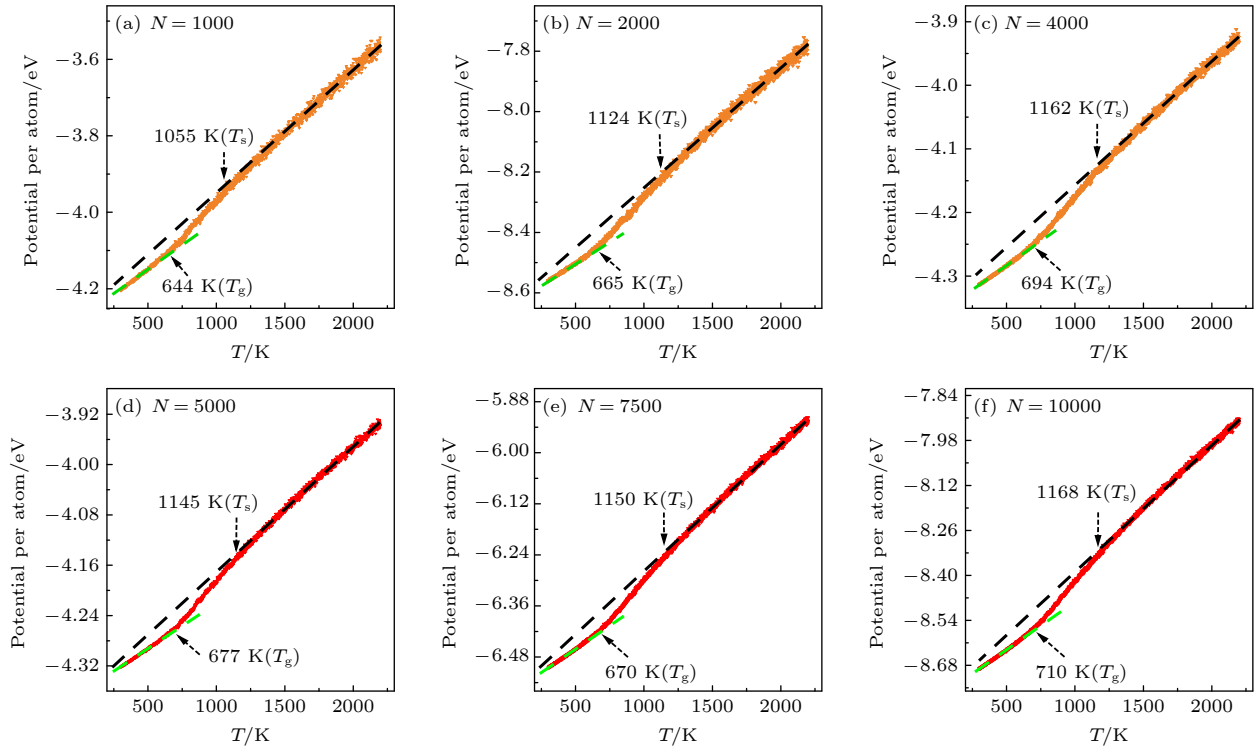


图 2 不同尺寸的 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 纳米液滴快速凝固过程中平均原子能量随温度的变化

Fig. 2. Evolution of average atomic potential energy of per atom with temperature during rapid solidification of $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ nanoparticles of different sizes.

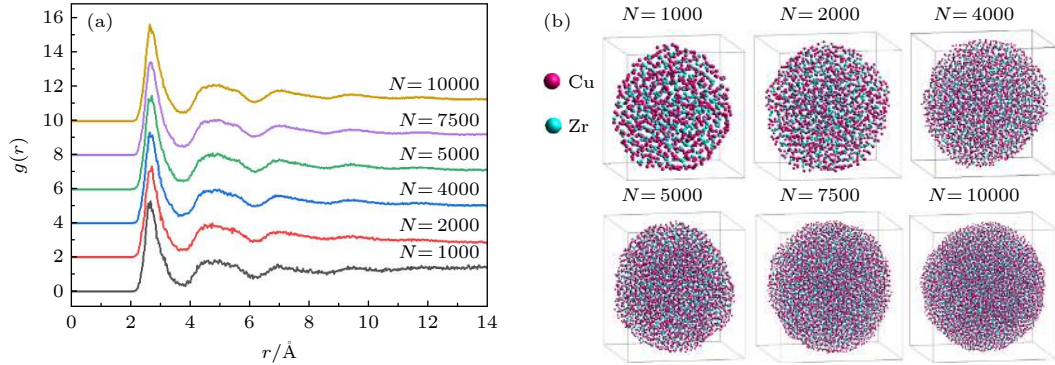


图 3 300 K 时 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 纳米颗粒的 (a) PDF 曲线和 (b) 原子排列的三维可视化图

Fig. 3. (a) Pair distribution functions $g(r)$ curves and (b) three-dimensional visualization of atomic arrangement of $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ nanoparticles at 300 K.

从每条 $E-T$ 曲线的线性拟合线可以看出, 在高温段和低温段平均原子能量以不同的斜率线性减少, 如图 2(a)–(f) 所示, 黑色虚线为高温段的线性拟合线, 偏离线性变化的临界温度 (T_s) 意味着某种相变的开始; 随着尺寸的增加, T_s 分别达到 1055, 1124, 1162, 1145, 1150, 1168 K. 绿色虚线为低温段的线性拟合线, 偏离线性变化的临界温度 (T_g) 是最后一次相变的结束; 随着尺寸的增加, T_g 分别达到 644, 665, 694, 677, 670, 710 K. 从高温段的 T_s 到低温段的 T_g 凝固区间, $E-T$ 曲线的斜

率不是简单的线性变化, 需要深入研究.

3.2 多次相变

为了明确 T_s 到 T_g 凝固区间的斜率变化, 先对 $E-T$ 曲线进行多次平滑处理, 再用多项式 “ $y = ax^3 + bx^2 + cx + d$ ” 对 $E-T$ 曲线进行拟合, 最后对其求一阶微分和二阶微分. 如图 4(a) 所示, 一阶微分表明了 $E-T$ 曲线斜率变化的情况, 每条一阶微分曲线都存在极大值点, $E-T$ 曲线的斜率先增加到最大值然后减小. 图 4(b) 是 $E-T$ 曲线多项式拟

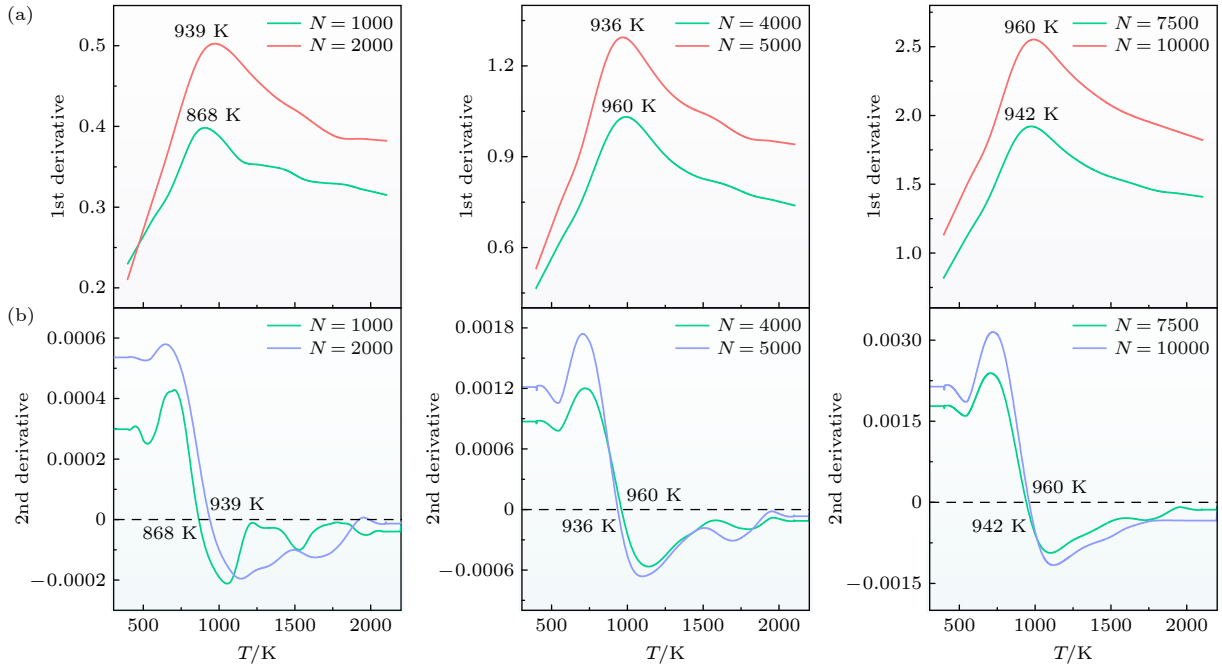


图 4 $E-T$ 曲线的 (a) 斜率和 (b) 二阶导数的变化
 Fig. 4. (a) Slope and (b) the second derivative of the $E-T$ curves.

合后的二阶微分, 二阶微分为零, 即 $E-T$ 曲线的拐点, 为斜率变化最快的点. 随着纳米液滴尺寸的增大, 这个临界温度分别是 868, 939, 960, 939, 942, 960 K. 因此, 在 $T_g < T < T_s$ 区间存在一个斜率变化最快的临界温度, 这个临界温度的存在表明纳米液滴在快速凝固过程中可能存在复杂的相变过程.

至此可以肯定, $T > T_s$ 时体系是纳米液滴, 而 $T < T_g$ 时为纳米固体, 在液态和固态之间可能存在液-液相变和液-固相变. 为了确定相变的类型, 需要研究熔体的基本结构性质. LaSCA 不仅不需要设定决定局域结构的截断距离, 而且可以输出体系内所有原子的平均截断半径 \bar{R}_c [27], 该参数是短程序的最基本特征——短程序特征长度. 在不发生相变的条件下, 短程序的特征长度 \bar{R}_c 与温度呈简单的线性关系, 且液体和固体的变化率存在明显区别, 是区分液体和固体的重要结构参数.

图 5 是各个尺寸的纳米颗粒的 \bar{R}_c 随凝固温度的变化过程, 可以看到每条 \bar{R}_c-T 曲线上不仅有一个斜率转变点, 而且这个转折点的温度恰好与能量曲线的驻点温度一致, 分别是 868, 939, 960, 936, 942, 960 K, 将这个临界温度记为 T_{ls} . 因此可以确定, $T > T_{ls}$ 系统为液态, 在温度区间 $T_s > T > T_{ls}$ 发生了液-液相变, 而 $T_{ls} > T > T_g$ 则是液-固相变. 即在 $[T_s, T_{ls}]$ 阶段为液-液相变区间, 在 $[T_{ls}, T_g]$

阶段为液-固相变区间.

3.3 中长程序结构演化

研究表明, TCP 结构不仅能成功描述结构复杂的 sigma 相 [31] 和 A15 相 [32] 的结晶度, 还能体现金属玻璃的基本结构特征 [33], 能完美解释 PDF 曲线第一峰和第二峰分裂出来的次峰的结构起源 [34], 固态非晶体系内的 TCP 含量与其非晶形成能力正相关 [33], 且与 T_g 随压强的变化高度一致 [35]. 纳米液滴凝固过程中 TCP 原子的百分含量 (这是个中程序参数, 因为只涉及最多到第二近邻的局域结构特征) 随温度的变化如图 6 所示. 在液-液相变开始之前 ($T > T_s$), TCP 原子的数量呈指数增长; 在液-液相变区间 $[T_s, T_{ls}]$, TCP 原子数量的增长速率变快; 在液-固相变区间 $[T_{ls}, T_g]$, TCP 原子数量持续快速增长; 在液-固相变结束之后 ($T < T_g$), TCP 原子数量线性增长. 但从图 6 可以看出, 除了 T_g 以外, 其他两个临界温度在 TCP 原子的数量随温度的变化过程中没有明显的趋势变化.

考虑到 T_{ls} 是连续相变的特征温度, 用基于基本结构 (TCP 原子) 的高阶参数来深入研究结构演化过程的基本特征. 考虑由 TCP 原子构成的中长程序结构, 这里把互为近邻的 TCP 原子通过 TCP 键 (S444, S555 或者 S666) 相互连接构成的结构称为 TCP 团簇, 一个 TCP 团簇所包含的原

子总数称为团簇的尺寸或大小. 接下来分别研究 TCP 和 Z12 结构以下两个参数的变化: 1) 团簇的数量, 表示为 N_C ; 2) 最大 TCP 团簇尺寸, 用 S_{\max}

表示. 这两个参数均为长程序参数, 因为至少涉及两个 TCP 原子的链接 (某个原子的第三近邻), 直至整个体系的尺寸.

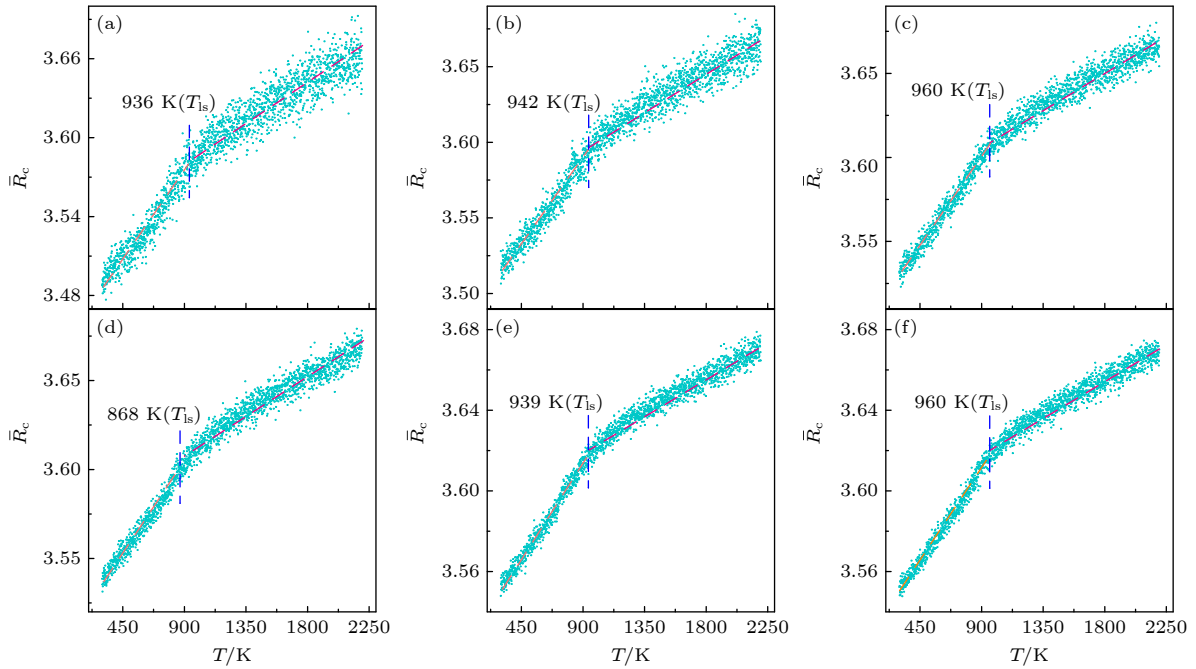


图 5 纳米液滴凝固过程的局域结构平均截断半径 \bar{R}_c 随温度的变化 (a) $N = 1000$; (b) $N = 2000$; (c) $N = 4000$; (d) $N = 5000$; (e) $N = 7500$; (f) $N = 10000$

Fig. 5. Evolution of the \bar{R}_c with temperature during the solidification of nanodroplets: (a) $N = 1000$; (b) $N = 2000$; (c) $N = 4000$; (d) $N = 5000$; (e) $N = 7500$; (f) $N = 10000$.

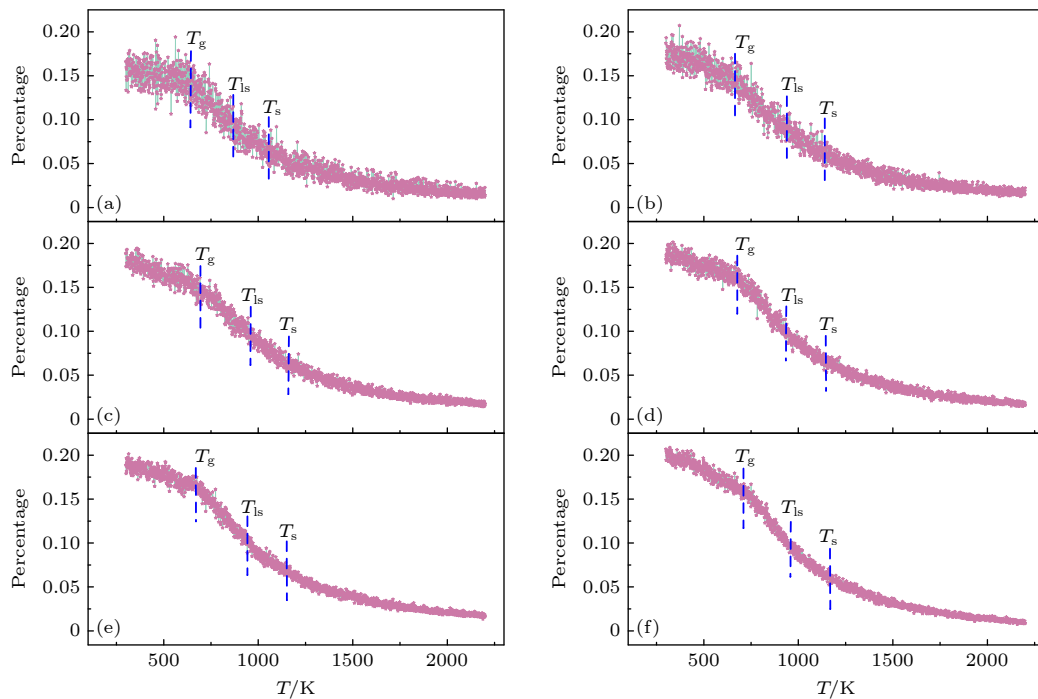


图 6 纳米液滴凝固过程中 TCP 原子的百分含量随温度的变化 (a) $N = 1000$; (b) $N = 2000$; (c) $N = 4000$; (d) $N = 5000$; (e) $N = 7500$; (f) $N = 10000$

Fig. 6. Evolution of the percentage of TCP atoms with temperature during the solidification of nano-droplets: (a) $N = 1000$; (b) $N = 2000$; (c) $N = 4000$; (d) $N = 5000$; (e) $N = 7500$; (f) $N = 10000$.

图 7 为所有纳米液滴凝固过程中 TCP 团簇的数量 N_C 随温度的变化. 可以看到, 所有纳米液滴凝固过程中, 随着温度下降, $N_C - T$ 为一条先增后减的单峰曲线, 3 个特征温度 (特别是 T_s 和 T_{ls}) 均显而易见. 在 $T > T_s$ 时, N_C 线性增加; 在 $T_s > T > T_{ls}$ 时, 虽然 TCP 原子的数目仍然在快速增加 (图 6), 但是 N_C 基本不变; 在 $T_{ls} > T > T_g$ 时, N_C 快速减少; 在 $T < T_g$ 时, N_C 缓慢减少.

图 8 是不同尺寸的纳米液滴凝固过程中最大 TCP 团簇的尺寸 S_{max} 随温度的变化. 可以看到, 在 $T > T_s$ 时, S_{max} 很小且没有明显的变化. 在这个阶段, 虽然 TCP 原子和 TCP 团簇的数量都在增加, 但是团簇与团簇之间比较分散和独立, 因此 TCP 团簇的尺寸都还比较小. 在液-液相变区间 $[T_s, T_{ls}]$, S_{max} 开始有所增加, 但是增加的速率比较缓慢. 在这个阶段 TCP 团簇的数量不变 (见图 7), 而 TCP 原子却不断增长, 增长的 TCP 原子比较平均地分配给各个小团簇, 因此 S_{max} 增加缓慢. 在液-固相变区间 $[T_{ls}, T_g]$, S_{max} 增加的速率变快, 此时 TCP 团簇的数目快速减少 (见图 7), TCP 原子仍在增加, TCP 团簇快速长大或相互合并使得 S_{max} 快速增加; 在 $T < T_g$ 以后, TCP 原子的增速降低,

TCP 团簇的减少速率变得缓慢, 于是 S_{max} 增加的速率也逐渐变得缓慢.

以上结果表明, 纳米液滴快速凝固过程中, TCP 结构的演化与 3 个临界温度密切相关. 图 9 进一步显示 3 个临界温度与纳米颗粒内 TCP 原子的数目随尺寸的变化趋势基本一致: 都随着尺寸的增加呈非线性非单调的变化, 并且都在 $N = 4000$ 时取得极大值后有所减少, 然后增加. TCP 结构与 3 个临界温度 (T_s , T_{ls} 和 T_g) 的强相关性以及固态纳米颗粒内的 TCP 原子数目随尺寸的变化趋势的一致性, 表明 TCP 结构体现了纳米液滴和纳米颗粒的本质结构特征.

一直以来, 具有五重对称性的二十面体通常是研究过冷液体和非晶体结构的重点关注对象 [36–40]. 图 10(a)–(c) 为所有纳米液滴在快速凝固过程中基于 Z12 的结构参数随温度的变化. 可以看到, 随着温度的降低, Z12 原子的数目、Z12 团簇的数量 (N_C) 和最大 Z12 团簇的尺寸 S_{max} 均呈非线性增加, 但这 3 个参数随温度的变化只能较好体现 T_g 这一个临界温度, 其他两个临界温度附近没有明显的趋势变化. 图 10(d) 为 300 K 是纳米颗粒内 Z12 原子的百分含量随纳米颗粒尺寸的变化,

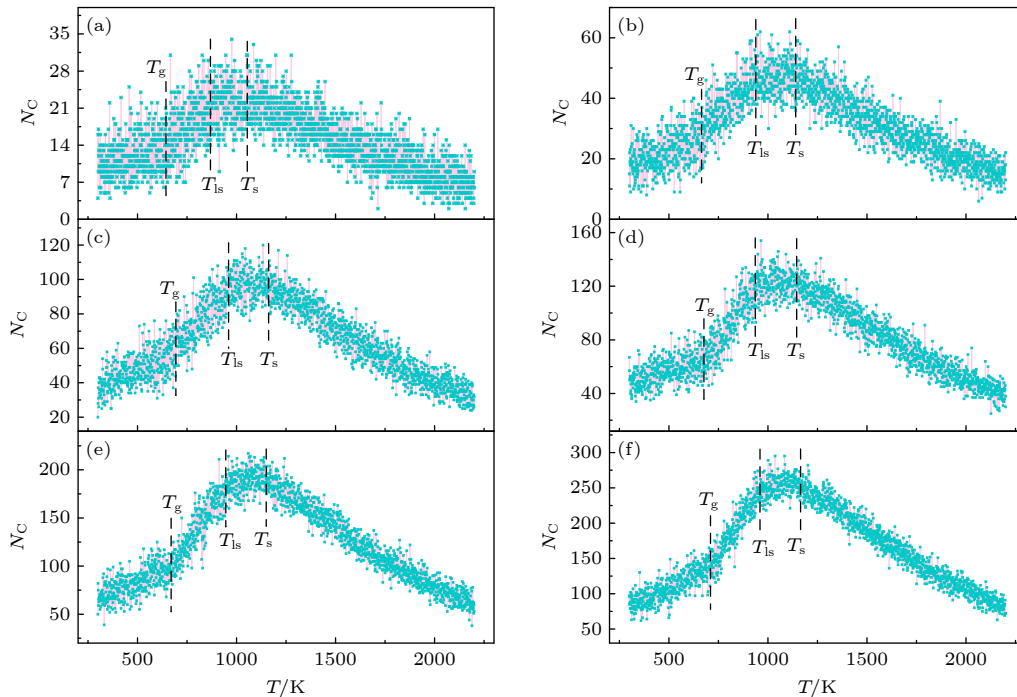


图 7 纳米液滴凝固过程中 TCP 团簇的数量 N_C 随温度的变化 (a) $N = 1000$; (b) $N = 2000$; (c) $N = 4000$; (d) $N = 5000$; (e) $N = 7500$; (f) $N = 10000$

Fig. 7. Evolution of the number of TCP clusters N_C with temperature during the solidification of nano-droplets: (a) $N = 1000$; (b) $N = 2000$; (c) $N = 4000$; (d) $N = 5000$; (e) $N = 7500$; (f) $N = 10000$.

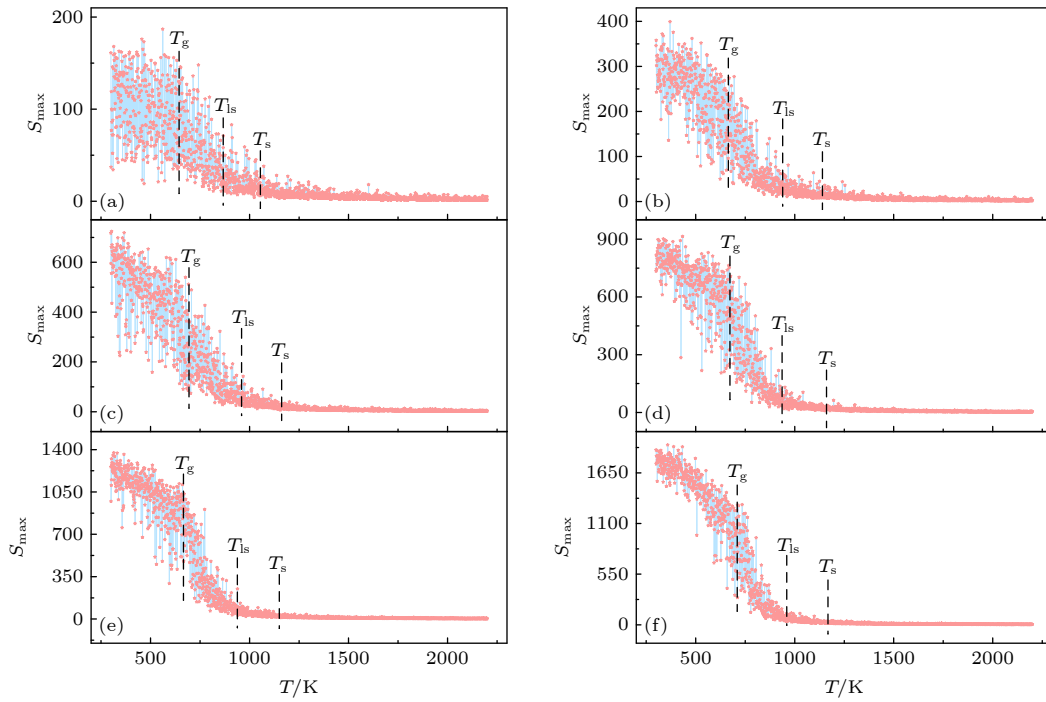


图 8 纳米液滴在凝固过程中最大 TCP 团簇的尺寸 S_{\max} 随温度的变化 (a) $N = 1000$; (b) $N = 2000$; (c) $N = 4000$; (d) $N = 5000$; (e) $N = 7500$; (f) $N = 10000$

Fig. 8. Evolution of the size of the maximum TCP cluster (S_{\max}) with temperature during the solidification of nano-droplets: (a) $N = 1000$; (b) $N = 2000$; (c) $N = 4000$; (d) $N = 5000$; (e) $N = 7500$; (f) $N = 10000$.

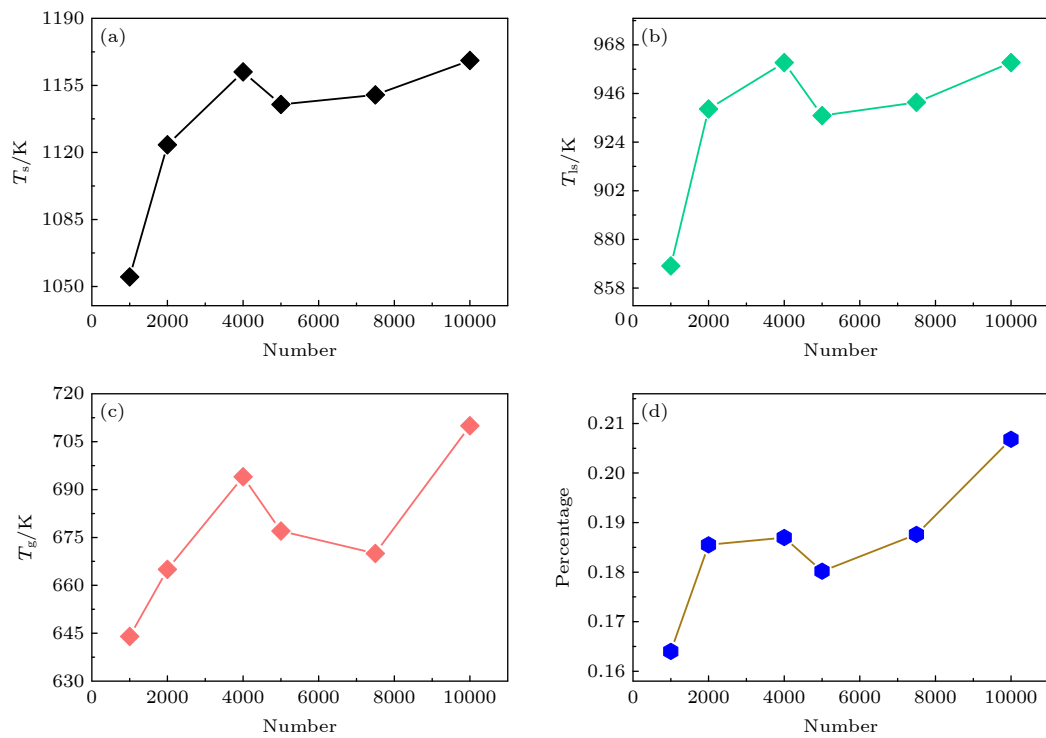


图 9 临界温度和 TCP 原子数目与尺寸的相关性 (a) 液-液相变的起始温度 T_{ls} ; (b) 液-固相变的起始温度 T_{ls} ; (c) 玻璃转变温度 T_g ; (d) 300 K 时纳米颗粒内 TCP 原子的百分含量

Fig. 9. Correlation of critical temperature and the percentage of TCP atoms with the size of nano-droplets: (a) Initial temperature of the liquid-liquid transformation (T_{ls}); (b) initial temperature of the liquid-solid transformation (T_{ls}); (c) glass transition temperature (T_g); (d) percentage of TCP atoms in nanoparticles at 300 K.

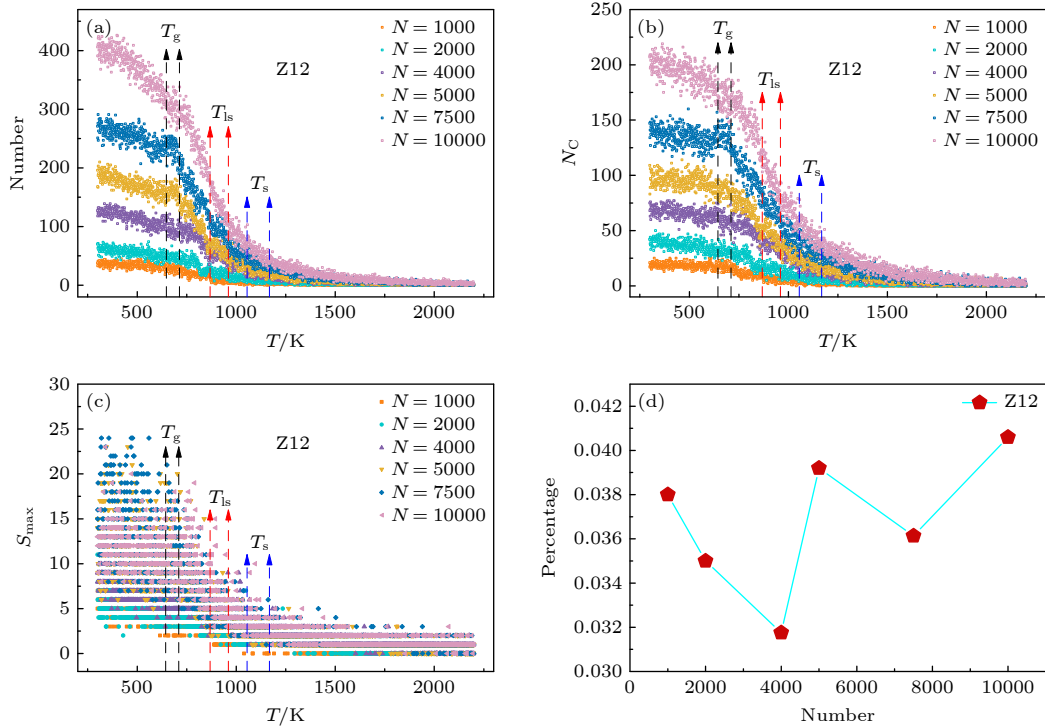


图 10 纳米液滴在凝固过程中基于 Z12 的结构参数随温度的演化 (a) Z12 原子数量; (b) Z12 团簇数量 (N_C); (c) 最大 Z12 团簇的尺寸 S_{max} ; (d) 300 K 时纳米颗粒内 Z12 原子的百分含量随颗粒尺寸的变化

Fig. 10. Evolution of Z12-based structure parameters with temperature during solidification of nano-droplets: (a) Number of Z12 atoms; (b) number of Z12 clusters (N_C); (c) size of the largest Z12 cluster (S_{max}); (d) evolution of the percentage of Z12 atoms with the size of nanoparticles at 300 K.

与图 9(a)–(c) 对比可知, Z12 原子数量随尺寸的变化趋势与 3 个临界温度随尺寸的变化趋势不一致. 因此, TCP 结构比二十面体更能更有效地描述 $Cu_{64}Zr_{36}$ 纳米液滴的结构特征和凝固过程发生的关键结构变化.

图 6 显示, 在液-液相变期间 ($T_{ls} < T < T_s$), TCP 原子的数量增加. 而图 7 表明团簇数量基本不变, 则 TCP 团簇的平均尺寸增加. 但从图 8 可知, 最大 TCP 团簇的尺寸在此温度区间没有明显变化, 所以此阶段的 TCP 团簇尺寸差别不大, 且缓慢长大. 这种情况类似于结晶过程的形核阶段: 晶核数目快速增加, 但均小于临界尺寸, 平均尺寸缓慢增长. 对于在此阶段的非晶体系, 独立的 TCP 原子聚集形成大量较小的 TCP 团簇. 液-固相变区间 ($T_g < T < T_{ls}$), TCP 原子继续快速增加 (图 6), TCP 团簇的数目快速减少 (图 7), TCP 团簇的尺寸必然快速增大, 最大 TCP 团簇的尺寸 S_{max} 指数增长, 且纳米液滴的尺寸越大, 增长速率越快 (见图 8). 此阶段类似于结晶过程的晶核长大阶段, 液-固相变是 TCP 团簇的长大阶段. 当系统温度小于 T_g 时, TCP 原子继续缓慢增加, TCP 团簇的数量

缓慢减少, 最大 TCP 团簇的尺寸缓慢增大, 是 TCP 团簇的粗化阶段. 而温度高于 T_s 时, TCP 原子数量缓慢增长, 但基本相互独立, 可称为 TCP 团簇的坯胎阶段.

因此, 纳米液滴凝固得到非晶纳米颗粒的过程经历了高温熔体、液-液相变、液-固相变和非晶固体这 4 个阶段, 对应着 TCP 团簇的坯胎、聚集、长大和粗化这 4 个结构演化阶段. 但从二十面体的角度来看, 这 4 个阶段并不明显. 因此, 以 TCP 结构为研究对象, 可以更为全面地解读金属液滴凝固过程的结构演化本质, 推动凝固理论的发展.

综上所述, TCP 结构是 $CuZr$ 合金熔体的内禀结构, 随着温度降低逐渐增加, 并经过液-液相变和液-固相变由液体凝固成非晶态固体. 作为液态的内禀结构, 固态体系中的 TCP 团簇与液态体系中的同种结构相比, 只是空间结构上更加规则, 这种结构变化能通过局域位置的微调来完成, 因此其能量差异较小, 也没有明显的结构转化能垒, 因此凝固过程中宏观上的能量体积均连续缓慢变化, 体现为连续相变而非具有突变特征的一级相变. 另一方面, 如果高温熔体内晶体结构的微观结构单元也

随着温度降低而(快速)增加,则与TCP结构存在强烈的竞争,而且晶态微观结构能量更低,一旦结晶过程开始,将迅速完成,形成一级相变.如果要得到非晶固体,则必须利用极高的冷却速率抑制结晶将内禀的TCP结构保留至固态.相反,如果高温熔体内,晶态微观结构很少,则容易形成非晶固体.因此可以通过调节合金熔体的成分增强其TCP结构的形成能力来增强非晶形成能力.

4 结 论

运用分子动力学方法,对不同尺寸的 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 纳米液滴的快速凝固过程进行模拟及分析.结果表明,所有纳米液滴在快速凝固过程中均发生玻璃转变,最后形成非晶态的纳米颗粒.通过对纳米液滴的凝固过程的结构演化分析得出以下结论:

1) LaSCA输出的短程序特征长度 \bar{R}_c 随温度的变化特征能有效区分凝固过程金属体系的物态变化.

2) 纳米液滴的凝固连续经历了液-液相变和液-固相变两个关键阶段,液-固相变在 T_g 结束.

3) TCP结构的演化过程能充分体现纳米液滴的两次相变的基本特征,以二十面体为中心的结构演化不能完整体现这些特点.

4) 从TCP结构的角度,纳米液滴的凝固过程可以分为坯胎、聚集、长大和粗化这4个阶段.

相对于以前备受关注的二十面体,基于TCP结构的参数更能充分地描述熔体结构演化的细节,为理解纳米液滴凝固过程的微观结构演变提供了一个新的思路和方法,对非晶态凝固理论的发展具有重要意义.

参考文献

[1] Duan S B, Wang R M 2013 *Prog. Nat. Sci.* **23** 113
 [2] Taylor M G, Austin N, Gounaris C E, Mpourmpakis G 2015 *ACS Catal.* **5** 6296
 [3] Yan Y, Warren S C, Fuller P, Grzybowski B A 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 603
 [4] Mpourmpakis G, Andriotis A N, Vlachos D G 2010 *Nano Lett.* **10** 1041
 [5] Yan Y C, Du J S S, Gilroy K D, Yang D R, Xia Y N, Zhang H 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605997

[6] Cuenya B R, Behafarid F 2015 *Surf. Sci. Rep.* **70** 135
 [7] Wessels J M, Nothofer H G, Ford W E, Wrochem F V, Scholz F, Vossmeier T, Schroedter A, Weller H, Yasuda A 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 3349
 [8] Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, Schatz G C 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 668
 [9] De M, Ghosh P S, Rotello V M 2008 *Adv. Mater.* **20** 4225
 [10] Kim M, Lee C, Ko S M, Nam J M 2019 *J. Solid State Chem.* **270** 295
 [11] Ferrando R, Jellinek J, Johnston R L 2008 *Chem. Rev.* **108** 845
 [12] Talapin D V, Lee J S, Kovalenko M V, Shevchenko E V 2010 *Chem. Rev.* **110** 389
 [13] Bratlie K M, Lee H, Komvopoulos K, Yang P and Somorjai G A 2007 *Nano Lett.* **7** 3097
 [14] Cuenya B R 2010 *Thin Solid Films* **518** 3127
 [15] Johnston R L 1998 *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **356** 211
 [16] Adibi S, Branicio P S, Ballarini R 2016 *RSC Adv.* **6** 13548
 [17] Yuan S Y, Branicio P S 2020 *Int. J. Plast.* **134** 102845
 [18] Zheng K, Branicio P S 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 076001
 [19] Zhang M, Li Q M, Zhang J C, Zheng G P, Wang X Y 2019 *J. Alloys Compd.* **801** 318
 [20] Nandam S H, Ivanisenko Y, Schwaiger R, Śniadecki Z, Mu X, Wang D, Chellali R, Boll T, Kilmametov A, Bergfeldt T, Gleiter H, Hahn H 2017 *Acta Mater.* **136** 181
 [21] Mendeleev M I, Kramer M J, Ott R T, Sordelet D J, Yagodin D, Popel P 2009 *Philos. Mag.* **89** 967
 [22] Zhong L, Wang J W, Sheng H W, Zhang Z, Mao S X 2014 *Nature* **512** 177
 [23] Nelli D, Ferrando R 2019 *Nanoscale* **11** 13040
 [24] Mauro N A, Wessels V, Bendert J C, Klein S, Gangopadhyay A K, Kramer M J, Hao S G, Rustan G E, Kreyssig A, Goldman A I, Kelton K F 2011 *Phys. Rev. B* **83** 184109
 [25] Honeycutt J D, Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950
 [26] Liu R S, Li J Y, Dong K J, Zheng C X, Liu H R 2002 *Mater. Sci. Eng. B* **94** 141
 [27] Tian Z A, Liu R S, Dong K J, Yu A B 2011 *EPL* **96** 36001
 [28] Tian Z A, Dong K J, Yu A B 2015 *Ann. Phys.* **354** 499
 [29] Tian Z A, Dong K J, Yu A B 2014 *Phys. Rev. E* **89** 032202
 [30] Tian Z A, Dong K J, Yu A B 2013 *AIP Conf. Proc.* **1542** 373
 [31] Wu Z Z, Mo Y F, Lang L, Yu A B, Xie Q, Liu R S, Tian Z A 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 28088
 [32] Mo Y F, Tian Z A, Lin L, Riu R S, Zhou L L, Hou Z Y, Peng P, Zhang T Y 2019 *J. Non-Cryst. Solids* **513** 111
 [33] Lin L, Deng H Q, Tian Z A, Gao F, Hu W Y, Wen D D, Mo Y F 2019 *J. Alloys Compd.* **775** 1184
 [34] Li J J, Tian Z A 2020 *Low. Temp. Phys. Lett.* **42** 81 (in Chinese) [栗晶晶, 田泽安 2020 *低温物理学报* **42** 81]
 [35] Zhou L L, Mo Y F, Tian Z A, Li F Z, Xie X L, Liu R S 2021 *J. Mater. Sci.* **56** 4220
 [36] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, Bai J M, Ma E 2006 *Nature* **439** 419
 [37] Inoue A, Kimura H 2001 *J. Light Metals* **1** 31
 [38] Jiang H, Wei X, Lu W, Liang D D, Wen Z, Wang Z, Xiang H, Shen J 2019 *J. Non-Cryst. Solids* **521** 119531
 [39] Luo W K, Sheng H W, Alamgir F M, Bai J M, He J H, Ma E 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 145502
 [40] Lee M, Kim H K, Lee J C 2010 *Met. Mater. Int.* **16** 877

Molecular dynamics simulation of rapid solidification of $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ nanodrops of different sizes*

Wei Guo-Cui¹⁾ Tian Ze-An^{2)1)†}

1) (*Institute of Advanced Optoelectronic Materials and Technology, School of Big Data and Information Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China*)

2) (*College of Computer Science and Electronic Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China*)

(Received 1 July 2021; revised manuscript received 18 August 2021)

Abstract

It is difficult to obtain bulk amorphous alloys experimentally due to the limitation of cooling technology and the ability to form amorphous alloy. However, the rapid cooling of nano-droplets is relatively easy, so the simulation research of nano-droplets is easier to verify experimentally. In this work, the molecular dynamics simulation for the rapid cooling of $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ nano-droplets of different sizes is conducted at a cooling rate of 1.0×10^{12} K/s, and the evolution of microstructure is analyzed in terms of the average potential energy, the pair distribution function, the three-dimensional visualization, and the largest standard cluster analysis. The analysis of the energy curves and the characteristic length for short-range-ordered microstructure show that the solidification process for all nano-droplets undergoes liquid-liquid transition and liquid-solid transition, and finally forms amorphous nanoparticles. Comparing with the icosahedron, the evolution of the topologically close-packed (TCP) structures can reflect the basic characteristics of phase transitions effectively. Based on the evolution of TCP clusters, the entire solidification process of nano-droplets can be divided into four stages: embryo, aggregation, growth and coarsening. The TCP structure embodies the basic structural characteristics of amorphous nano-droplets and particles, which is of great significance in perfecting the solidification theory.

Keywords: CuZr alloy, topologically close-packed structure, LaSC, molecular dynamics simulation, solidification process

PACS: 64.70.pe, 64.70.Ja, 61.25.Mv, 61.20.Ja

DOI: [10.7498/aps.70.20211235](https://doi.org/10.7498/aps.70.20211235)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51661005, U1612442) and the Industry Education Integration Innovation Platform and Postgraduate Joint Training Base of Intelligent Manufacturing of Guizhou University, China (Grant No. 2020-520000-83-01-324061).

† Corresponding author. E-mail: tianzean@hnu.edu.cn