

## 以最大原子密度定义合金相中的第一近邻团簇\*

陈季香<sup>1)2)</sup> 羌建兵<sup>2)</sup> 王清<sup>2)</sup> 董闯<sup>2)†</sup>

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) (大连海事大学物理系, 大连 116026)

(2011年3月19日收到; 2011年6月27日收到修改稿)

本文提出利用不同壳层所包含的径向原子密度, 即单位体积内的原子个数随着径向的分布, 来方便而精确地定义团簇, 即具有最大径向原子密度的且表面呈现三角密堆结构的完整壳层为第一近邻团簇. 最后以 Al-Ni-Zr 合金相为例说明了该方法的合理性与适用性, 及此方法所定义的团簇与非晶形成的关系.

**关键词:** 团簇, 原子密度, Al-Ni-Zr 合金相, 非晶形成

**PACS:** 61.66.Dk, 61.90.+d

## 1 引言

中子衍射及 XRD 等分析结果表明, 以金属玻璃和准晶为代表的复杂合金相存在强烈的短程有序, 负混合焓的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. 很早人们就提出用配位多面体团簇作为基本结构单元来描述物质的结构, 例如 Bragg<sup>[1]</sup> 在 1930 年前后在定义硅化物的结构时就用了  $\text{SiO}_4$  四角多面体团簇; Bernal<sup>[2]</sup> 在 1959 年把硬球无规密堆模型作为简单金属液体的模型提出来; 随后 Cohen 和 Turnbull<sup>[3]</sup> 指出这种模型可用来描述金属玻璃; Mackay 等<sup>[4]</sup> 在 1973 年就指出, 配位多面体可以引入到复杂相结构的描述, 取代传统晶体学中的原子位置 and 对称性. 但是一直没有出现规范性的基于团簇的结构描述方法.

组元间相互吸引的负混合焓越大, 原子尺寸差越大, 就越容易形成团簇. 由于团簇的构型均来自于具体合金相结构, 这种局域的团簇结构代表着该合金相的结构特征, 乃至与性能特点相关联, 从这个角度讲, 具有明显团簇特征的合金相可称为团簇合金相. 我们近年来针对准晶和非晶合金发展了一种基于团簇的结构描述方法, 即团簇加连接原子模型<sup>[5-8]</sup>, 进而提出针对任意结构的普适性的团簇式<sup>[9]</sup>, [团簇](连接原子)<sub>x</sub>, 即任意一种结构均可表述成团簇部分和连接原子部分, 后者位于团簇的间

隙位. 但是有关团簇的准确定义一直没有彻底解决. 从晶体学上讲, 团簇由某个原子周围最近邻的原子构成, 但是, 实际上, 团簇的壳层往往不在一个半径上, 要分成几层. 例如,  $\text{Al}_2\text{NiZr}_6$  合金相中, 以 Ni 为心的层状结构为  $\text{Ni-Zr}_6\text{-Zr}_3\text{-Ni}_2$ . 我们在前期工作中, 曾经提出利用 Miracle 的密堆性<sup>[10]</sup> 和我们自己提出的密堆率<sup>[11]</sup> 来解决这个问题, 即计算每一壳层所包含的团簇内, 原子半径相切条件下的密堆度. 该方法比较精确, 可以从密堆率角度精确给出团簇的定义方式, 但是由于原子半径不是固定值, 且其使用比较麻烦, 需要提出更加易行的定义团簇方式, 便于分析各种合金的团簇.

本文针对这个难题, 提出利用不同壳层所包含的原子密度的径向分布及团簇结构的完整性, 来方便而精确地定义密堆团簇, 并应用该定义分析 Al-Ni-Zr 合金相中的团簇.

## 2 团簇的空间构型

我们首先给出典型团簇的结构.

## 2.1 立方结构中的团簇

面心立方和体心立方是单质金属主要结构类型, 可以相应定义出两种团簇, 分别是配位数为 12(CN=12) 的立方八面体 (cuboctahedron,

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51131002, 51041011 和 50901012) 资助的课题.

† E-mail: dong@dlut.edu.cn

图 1(a) 及配位数为 14 的菱形十二面体 (rhombic dodecahedron, 图 1(b)). 这些团簇都可以填满空间, 与周期匹配. 这两种团簇也大量存在于结构比较简单的有序合金相中, 如  $\text{AlNi}_2\text{Zr}(\text{BiF}_3)$  类型, 基于 bcc) 和  $\text{AlZr}_3(\text{AuCu}_3)$  类型, 基于 fcc) 等. 注意菱形十二面体实际上由两壳层定义而成, 第一近邻为 8 配位的立方体, 第二近邻为 6 配位的八面体, 正好位于立方体的面心上. 此时就存在定义团簇

的问题. 显然, 菱形十二面体是能够代表 bcc 结构特点的团簇, 下面我们会讲到, 利用径向密度分布可以定义出该团簇.

具有立方对称性的团簇还包括四面体 (tetrahedron, 图 1(d)) 和八面体 (octahedron, 图 1(c)) 它们只有在间隙相中才能形成, 如  $\text{Fe}_2\text{N}$ (小原子 N 位于八面体团簇中心) 和  $\text{Fe}_4\text{C}$ (小原子 C 占据 Fe 四面体中心).

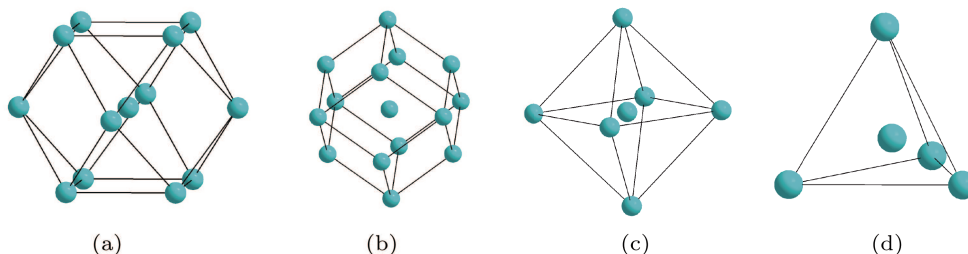


图 1 具有立方对称性的立方八面体 CN12(a), 菱形十二面体 CN14(b), 八面体 CN6(c) 和四面体 CN4(d)

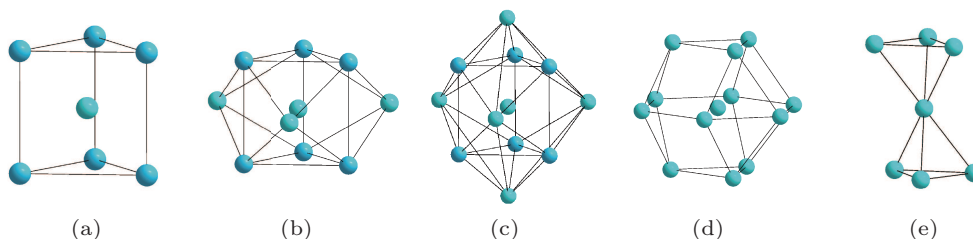


图 2 (a) 三棱柱; (b) 基于三棱柱的 CN9; (c) CN11; (d) CN12 (源自密堆六角结构); (e) 及反三棱柱

## 2.2 具有三(六)次轴的团簇

这类团簇的基本构架是配位数  $\text{CN}=6$  的三棱柱或者反三棱柱结构 (图 2).

密堆六角是单质金属的常见结构, 对应的团簇为具有六次轴的十四面体 (tetradecahedron), 可视为基础三棱柱结构加上六个侧面构成.

在三棱柱基础上, 再添加三个侧面原子, 构成 CN9 的侧心三棱柱; 而在此基础上再在前后三角面顶部各放上一个原子, 构成面心三棱柱,  $\text{CN}=11$ . 这种类型的团簇往往存在于六角结构, 如  $\text{AlNiZr}(\text{Fe}_2\text{P})$ ,  $\text{Al}_2\text{NiZr}_6(\text{InMg}_2)$  等晶体相, 在一些具有较低对称性的结构如  $\text{NiZr}(\text{BCr})$  等晶体相中也存在类似的团簇, 但是不具有高对称性. CN9 和 CN11 的团簇不能直接填满三维空间, 与周期性不匹配, 因此是非晶合金的常见局域结构. 这些团簇显然具有多层结构, 需要予以定义才能确定在实际晶体中的团簇.

反三棱柱结构可以加上六个侧面原子构成立方八面体, 但一般情况下它不具有立方对称性, 在

合金相中很少单独存在.

## 2.3 具有四次轴的团簇

这类团簇称为阿基米德反四棱柱结构 (图 3), 这种类型的团簇往往存在于四方结构的晶体相中, 如  $\text{NiZr}_2(\text{Al}_2\text{Cu})$  和  $\text{Al}_3\text{Zr}_5(\text{Si}_3\text{W}_5)$  相. 它也不能直接填满空间, 因此也被视为非晶合金的可能局域结构之一.

## 2.4 具有五次轴的团簇

即为  $\text{CN}=12$  的二十面体. 早在 50 年代 Frank<sup>[12]</sup> 就指出液体中的二十面体是合金凝固产生过冷的根源. 后来的 XRD, HRTEM 以及中子衍射分析结果都表明, 这种局域结构在液体金属和非晶合金中广泛存在<sup>[13,14]</sup>. 譬如, 在 Al-Cu-Ni-Zr 体系中<sup>[15]</sup>, 初生晶体相为 fcc-NiZr<sub>2</sub> 相 ( $a = b = c = 1.12 \text{ nm}$ ), fcc-NiZr<sub>2</sub> 相单胞中存在 96 个原子, 结构分析表明该单胞内含有

以 Ni 为心的  $Ni_4Zr_9$  二十面体团簇. 在立方结构的  $AlNiZr(Cu_2Mg)$  和六角结构的  $Al_2Zr(MgZn_2)$  这两个 Laves 相中都有二十面体团簇.

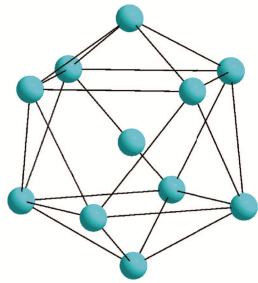


图3 阿基米德反四棱柱结构的团簇, CN=10

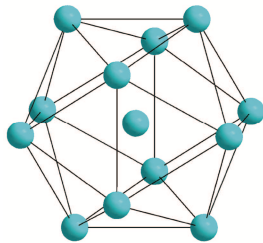


图4 二十面体结构的团簇, CN=12

从对称性上讲, 二十面体与前几个团簇不同, 其第一近邻均位于同一壳层, 因此可以按照 Miracle 的密堆性原则加以定义<sup>[10]</sup>.

在合金相中还存在大量配位数多于 12 的多面体, 但是其壳层结构往往可以按照一个壳层考虑, 类似于二十面体团簇, 因此不再单独列出.

### 3 基于原子密度径向分布的密堆团簇定义

团簇的定义本质上与密堆有关. 在团簇特征明显的团簇合金相中, 团簇部分相对于平均结构应该呈现明显结构差异, 尤其是密度涨落, 团簇应显示最高的密度, 具有结构密堆特性, 团簇的特征才最可能显现. 因此, 原子密度应该是一种可行的定义方式. 下面我们利用不同壳层所包含的径向原子密度, 即单位体积内的原子个数随着径向的分布, 来方便而精确地定义团簇, 即具有最大径向原子密度的且结构完整的壳层为第一近邻团簇. 该定义本质上与团簇密堆原则<sup>[10,11]</sup>一致, 是密堆从原子密度角度的重新体现. 但是, 由于本定义不涉及随结构环境改变的原子尺寸, 更加易于实施. 下面我们

以典型的非晶形成体系 Al-Ni-Zr 中的  $AlNiZr(Fe_2P)$  型结构) 相为例, 从径向原子密度分布的角度来说明团簇定义和密堆性问题.

从 Pearson 手册中可知<sup>[16]</sup>,  $AlNiZr(Fe_2P)$  相中有四种不同的原子占位, 结构分析可知, 以  $Ni^1$  (本文团簇中原子的上角标表示不同的占位, 下角标表示原子个数, 第一个原子代表团簇的心部原子) 为心的原子的空间径向分布结构如表 1 所示. 从团簇的空间层状构型看可以是  $NiAl_6$  (配位数 CN=6, 三棱柱结构),  $NiAl_6Zr_3$  (CN=9, 三棱柱的三个侧面各冠以一个 Zr 原子) 和  $Ni_3Al_6Zr_3$  (CN=11, 三棱柱的三个侧面各冠以一个 Zr 原子, 上、下底面各冠以一个 Ni 原子), 见图 5 所示, 这种层状结构是由 Al-NiZr 相单胞的六次对称性决定的. 下面我们从径向原子密度分布的角度, 即团簇单位体积内的原子个数的角度, 来考虑选取哪个壳层才是最密堆团簇.

从晶体相结构数据可知, 以  $Ni^1$  为心的团簇, 最近的一层是距心部 0.24800 nm 的 6 个 Al 原子, 便可得到这一壳层内包含的单位立方纳米体积内的原子个数为 109.56(个/nm<sup>3</sup>) 和相对原子密度 1.75(相对于  $AlNiZr(Fe_2P)$  相的原子密度 62.55 个/nm<sup>3</sup>), 依次可以计算不同径向位置, 由该半径所包含的球体的原子密度. 以此方法, 可得到  $AlNiZr(Fe_2P)$  相所有的占位为心的各壳层的径向原子密度和相对原子密度, 见表 1. 图 6 是壳层的相对原子密度随径向的分布.

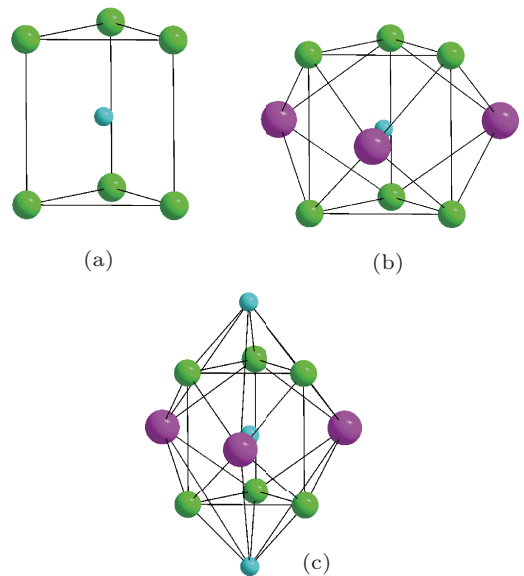


图5  $AlNiZr(Fe_2P)$  相中以  $Ni^1$  为心的不同壳层的团簇空间构型 (a) CN6- $NiAl_6$ ; (b) CN9- $NiAl_6Zr_3$ ; (c) CN11- $Ni_3Al_6Zr_3$

表 1 AlNiZr(Fe<sub>2</sub>P) 相中以四种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	原子密度/nm <sup>-3</sup>	与单胞比较的相对原子密度
Ni <sup>1</sup>	6	Al	0.24800	109.56	1.75
	3	Zr	0.27670	112.69	1.80
	2	Ni <sup>1</sup>	0.34723	68.43	1.09
	3	Zr	0.41505	50.08	0.80
	12	Ni <sup>2</sup>	0.43548	78.05	1.25
	6	Zr	0.44399	90.01	1.44
	6	Zr	0.54114	58.76	0.94
	6	Al	0.54315	67.04	1.07
	6	Al	0.55012	73.13	1.17
	6	Zr	0.60305	62.05	0.99
	12	Al	0.64615	61.06	0.98
	12	Ni <sup>2</sup>	0.65633	68.40	1.09
Ni <sup>2</sup>	3	Al	0.26147	53.42	0.85
	6	Zr	0.27350	116.69	1.87
	2	Ni <sup>2</sup>	0.34723	68.43	1.09
	3	Ni <sup>2</sup>	0.39938	56.21	0.90
	6	Al	0.43466	61.05	0.98
	6	Ni <sup>1</sup>	0.43548	78.05	1.25
	3	Al	0.43688	85.89	1.37
	6	Zr	0.51595	62.57	1.00
	6	Ni <sup>2</sup>	0.52921	67.65	1.08
	6	Al	0.55806	65.93	1.05
	3	Al	0.55979	69.41	1.11
	3	Zr	0.56208	72.60	1.16
Al	2	Ni <sup>1</sup>	0.24800	46.95	0.75
	2	Ni <sup>2</sup>	0.26147	66.78	1.07
	2	Zr	0.29456	65.39	1.05
	4	Zr	0.29844	98.79	1.58
	2	Al	0.30673	107.54	1.72
	2	Al	0.34723	85.54	1.37
	4	Ni <sup>2</sup>	0.43466	55.24	0.88
	2	Ni <sup>2</sup>	0.43688	60.12	0.96
	4	Al	0.45287	64.26	1.03
	4	Al	0.46330	69.62	1.11
	2	Zr	0.48586	64.53	1.03
	4	Zr	0.50366	65.40	1.05
Zr	4	Ni <sup>2</sup>	0.27350	58.35	0.93
	1	Ni <sup>1</sup>	0.27670	67.61	1.08
	2	Al	0.29456	74.73	1.20
	4	Al	0.29844	107.78	1.72
	2	Zr	0.34723	79.83	1.28
	4	Zr	0.36604	87.62	1.40
	1	Ni <sup>1</sup>	0.41505	63.44	1.02
	2	Ni <sup>1</sup>	0.44399	57.28	0.92
	2	Zr	0.47926	49.88	0.80
	2	Al	0.48586	52.04	0.83
	4	Al	0.50366	54.19	0.87
	8	Zr	0.50453	68.78	1.10

从图 6 可见, 不同半径壳层内的原子密度的分布, 即径向原子密度的分布, 呈振荡趋势, 选取具有最大径向原子密度壳层以前的原子所组成的多面体为第一近邻密堆团簇, 说明团簇是具有最高结构密度的局域结构, 符合我们对团簇的期待. 所以 AlNiZr 相以  $Ni^1$  为心的团簇就应该取为 CN9 的  $NiAl_6Zr_3$ . 同理, 以  $Ni^2$ , Al 和 Zr 为心的团簇分别应选取 CN9 的  $NiAl_3Zr_6$ , CN12 的  $Al_3Ni_4Zr_6$  和 CN11 的  $ZrAl_6Ni_5$ . 显然, 这种方法所选取的团簇在各自的局域范围内均呈现最高的相对原子密度, 即团簇的原子密

度都大于合金相的平均原子密度.

需要指出的是, 我们所选的团簇本质上体现了结构密堆性, 而从原子几何密堆角度考虑, 一个密堆的团簇必须是具有较好的空间构型的配位多面体, 团簇应该尽可能由三角面所封闭<sup>[11]</sup>. 单纯的原子密度有时不能全面反映这种密堆几何特性. 在这个几何密堆条件制约下, 我们选团簇的时候, 就应该兼顾团簇的空间构型而选取最密堆即单位体积内原子数最多的团簇. 下面我们以 Al-Zr 二元体系的 AlZr (BCr) 相中以 Al 为心的团簇的选取为例来进一步说明这个问题.

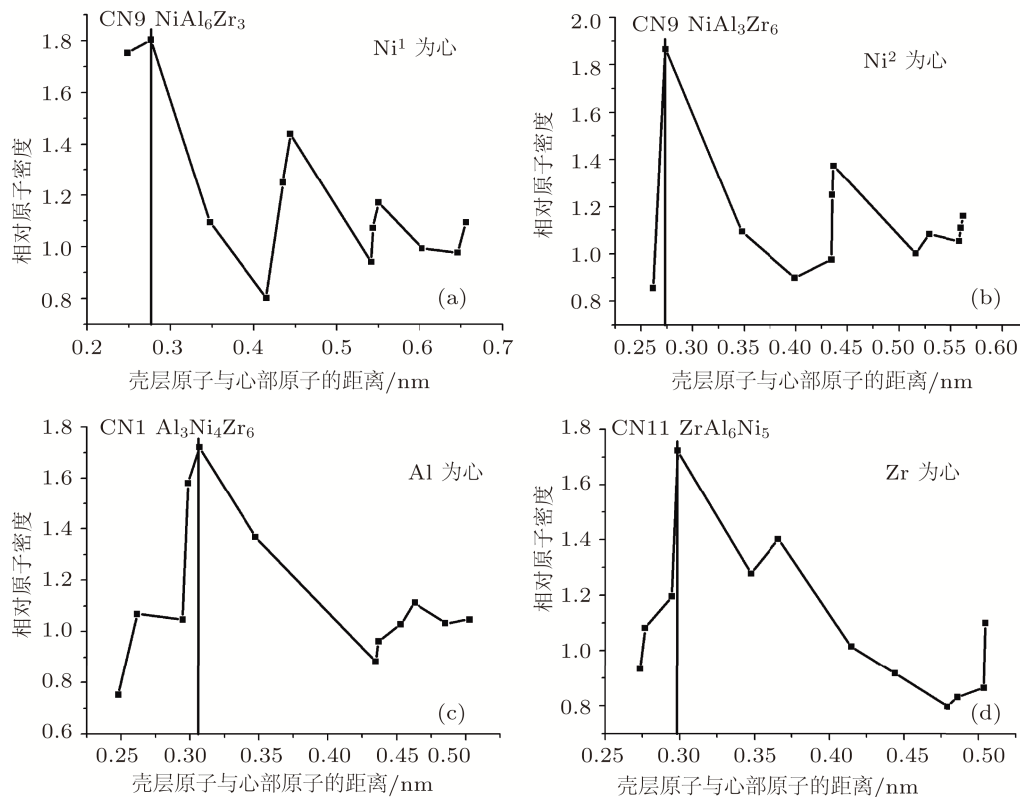


图 6 AlNiZr (Fe<sub>2</sub>P) 相中以四种独立原子位置为心的不同径向半径球体内的相对原子密度 (a)  $Ni^1$  为心.; (b)  $Ni^2$  为心; (c) Al 为心; (d) Zr 为心

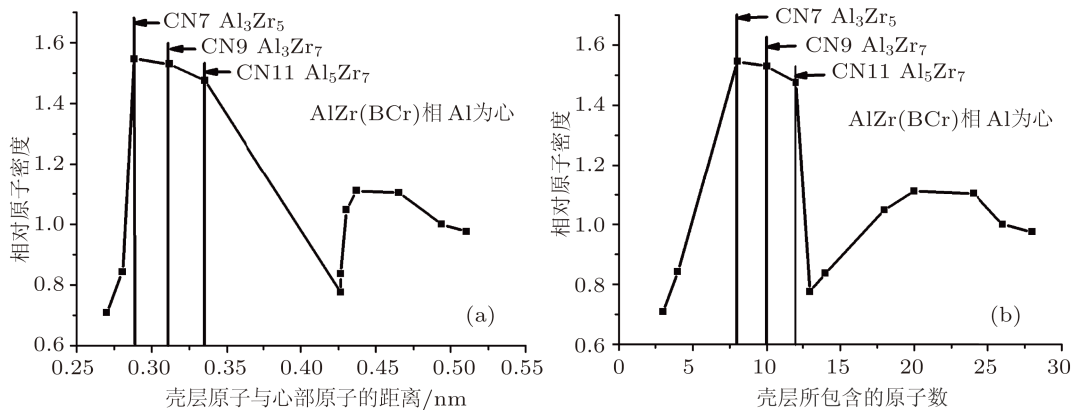


图 7 AlZr (BCr) 相中以 Al 为心的不同径向半径球体内的相对原子密度 (a) 相对原子密度随壳层径向半径的变化关系; (b) 相对原子密度随壳层所包含的原子数的变化关系

从表 2 可看出, AlZr (BCr) 相中以 Al 为心的最密堆的团簇应该为 CN7Al<sub>3</sub>Zr<sub>5</sub>(相对原子密度 1.55), 但从团簇的空间结构看 Al<sub>3</sub>Zr<sub>5</sub> 是三棱柱的一个侧面冠以一个原子, 而它的下一层 CN9Al<sub>3</sub>Zr<sub>7</sub> 是三棱柱的三个侧面各冠以一个原子, 相对原子密度比 Al<sub>3</sub>Zr<sub>5</sub> 略小一点, 是 1.53, 再下一层 CN11Al<sub>5</sub>Zr<sub>7</sub> 是三棱柱的每个侧面各冠以一个原子, 相对原子密度 1.48, 也是比较密堆的 (见图 8). 但再下一壳层的原子密度就降低得非常大, 是 0.78, 小于合金相单胞的平均原子密度. 在这种情况下, 结合团簇构型的完整性和密堆性两个方面因素, 应该选取 CN11Al<sub>5</sub>Zr<sub>7</sub> 团簇. 其实考虑团簇结构的完整性是基于团簇壳层状生长因素决定的. 从心部原子到

第五层, 即配位数是 11 的多面体, 每一层原子都是紧密相连的, 距离在 0.02 nm 左右, 而第六层与第五层原子的距离突然增加到 0.1 nm, 密堆度因此大大降低.

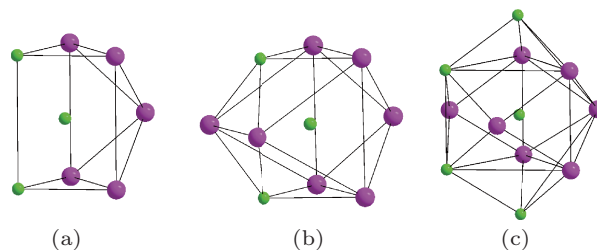


图 8 AlZr(BCr) 相中以 Al 为心的团簇空间构型 (a) CN7 Al<sub>3</sub>Zr<sub>5</sub> 团簇; (b) CN9 Al<sub>3</sub>Zr<sub>7</sub> 团簇; (c) CN11 Al<sub>5</sub>Zr<sub>7</sub> 团簇

表 2 AlZr (BCr) 相中以 Al 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	原子密度/nm <sup>-3</sup>	与平均密度比较的相对原子密度
Al	2	Al	0.26977	36.48	0.71
	1	Zr	0.28035	43.34	0.84
	4	Zr	0.28839	79.63	1.55
	2	Zr	0.31186	78.71	1.53
	2	Al	0.33530	76.00	1.48
	1	Al	0.42660	39.98	0.78
	1	Al	0.42661	43.05	0.84
	4	Al	0.43036	53.91	1.05
	2	Zr	0.43706	57.19	1.11
	4	Al	0.46540	56.84	1.10
	2	Zr	0.49394	51.51	1.00
	2	Zr	0.51048	50.25	0.98

表 3 是依据径向原子密度分布, 即原子数密度准则所确定的 Al-Ni-Zr 三元及亚二元所有体系的团簇及相对原子密度. 这种方法确定的密堆团簇, 充分考虑了团簇实际空间构型的壳层结构, 简单实用.

#### 4 基于团簇的 Al-Ni-Zr 体系块体非晶成分设计

我们研究组大量的前期工作表明, 理想非晶的模型应该是孤立团簇加连接原子构成: 理想非晶 = [孤立团簇] + (连接原子), 即好的非晶成分都可以用这种简单的团簇式模型来解释 [8,17]. Al-Ni-Zr 是一个具有很强玻璃形成能力的三元体

系 [18], 我们最近的工作指出, 此体系富 Zr 基的最佳非晶成分是 Al<sub>13.33</sub>Ni<sub>26.67</sub>Zr<sub>60</sub>, 临界直径尺寸达到 8 mm. 用于表征玻璃形成能力的热力学参数分别是  $T_{rg} = T_g/T_l = 0.579$ ,  $\gamma = 0.402$ ,  $\gamma_m = 0.689$  [19]. 而 Al<sub>13.33</sub>Ni<sub>26.67</sub>Zr<sub>60</sub> 成分可以用非晶衍生相 Al<sub>2</sub>NiZr<sub>6</sub>(InMg<sub>2</sub>) 中, 以最大原子密度及完整性所定义的 Ni<sub>3</sub>Zr<sub>9</sub> 团簇 (见表 3) 通过理想非晶的团簇式模型来搭建, 即 [Ni<sub>3</sub>Zr<sub>9</sub>](NiAl<sub>2</sub>)=Al<sub>2</sub>Ni<sub>4</sub>Zr<sub>9</sub>=Al<sub>13.33</sub>Ni<sub>26.67</sub>Zr<sub>60</sub>. 这种普遍实用的团簇式模型, 为块体非晶的成分设计提供了一种全新的方法, 并且在很多体系中得到了验证 [20], 而本研究所定义的团簇为这种简单的团簇式模型提供了合适的密度稳定团簇. 另为, 此方向的工作还在继续进行, 进一步的研究会给出团簇的密堆度等因素与非晶形成的关系.



表 3 依据径向原子密度分布准则所确定的 Al-Ni-Zr 三元及亚二元体系所有的密堆团簇

合金相及结构	团簇 (相对原子密度)
AlNiZr(Fe <sub>2</sub> P)	NiAl <sub>6</sub> Zr <sub>3</sub> (1.80), NiAl <sub>3</sub> Zr <sub>6</sub> (1.87), Al <sub>3</sub> Ni <sub>4</sub> Zr <sub>6</sub> (1.72), ZrAl <sub>6</sub> Ni <sub>5</sub> (1.72)
Al <sub>2</sub> NiZr <sub>6</sub> (InMg <sub>2</sub> )	Ni <sub>3</sub> Zr <sub>9</sub> (1.55), Al <sub>3</sub> Zr <sub>9</sub> (1.55), Zr <sub>11</sub> Al <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> (1.79), Zr <sub>9</sub> Al <sub>4</sub> Ni(1.81)
Al <sub>5</sub> Ni <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> (Mn <sub>23</sub> Th <sub>6</sub> )	NiAl <sub>8</sub> (1.96), Ni <sub>4</sub> Al <sub>6</sub> Zr <sub>3</sub> (1.65), Al <sub>5</sub> Ni <sub>4</sub> Zr <sub>4</sub> (1.63), Al <sub>7</sub> Ni <sub>4</sub> Zr <sub>3</sub> (1.94), Zr <sub>5</sub> Al <sub>8</sub> Ni <sub>5</sub> (1.41)
Al <sub>5</sub> Ni <sub>2</sub> Zr(Al <sub>5</sub> Ni <sub>2</sub> Zr)	Ni <sub>5</sub> Al <sub>8</sub> (1.93), Al <sub>9</sub> Zr <sub>4</sub> (1.77), Al <sub>8</sub> Ni <sub>4</sub> Zr <sub>2</sub> (1.91), ZrAl <sub>12</sub> (1.77)
AlNi <sub>2</sub> Zr(BiF <sub>3</sub> )	Ni <sub>7</sub> Al <sub>4</sub> Zr <sub>4</sub> (1.79), AlNi <sub>8</sub> Zr <sub>6</sub> (1.79), ZrAl <sub>6</sub> Ni <sub>8</sub> (1.79)
AlNiZr(Cu <sub>2</sub> Mg)	M <sub>7</sub> Al <sub>6</sub> (1.81), Al <sub>5</sub> M <sub>12</sub> (2.08) (M=Ni <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> )
AlZr (BCr)	Al <sub>5</sub> Zr <sub>7</sub> (1.48), Zr <sub>7</sub> Al <sub>7</sub> (1.72)
AlZr <sub>2</sub> (Al <sub>2</sub> Cu)	Al <sub>3</sub> Zr <sub>8</sub> (2.23), Zr <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> (1.66)
AlZr <sub>2</sub> (InNi <sub>2</sub> )	AlZr <sub>11</sub> (1.81), Zr <sub>9</sub> Al <sub>6</sub> (2.26), Zr <sub>7</sub> Al <sub>5</sub> (1.81)
AlZr <sub>3</sub> (AuCu <sub>3</sub> )	AlZr <sub>12</sub> (2.19), Zr <sub>9</sub> Al <sub>4</sub> (2.19)
Al <sub>2</sub> Zr (MgZn <sub>2</sub> )	Al <sub>7</sub> Zr <sub>6</sub> (1.77), Al <sub>7</sub> Zr <sub>6</sub> (1.54), Zr <sub>5</sub> Al <sub>12</sub> (1.85)
Al <sub>2</sub> Zr <sub>3</sub> (Al <sub>2</sub> Zr <sub>3</sub> )	Al <sub>3</sub> Zr <sub>8</sub> (1.92), Zr <sub>11</sub> Al <sub>4</sub> (1.70), Zr <sub>10</sub> Al <sub>6</sub> (1.58), Zr <sub>9</sub> Al <sub>6</sub> (1.48)
Al <sub>3</sub> Zr (Al <sub>3</sub> Zr)	Al <sub>9</sub> Zr <sub>4</sub> (1.76), Al <sub>9</sub> Zr <sub>4</sub> (2.02), Al <sub>9</sub> Zr <sub>4</sub> (1.76), ZrAl <sub>12</sub> (2.02)
Al <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> (Al <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> )	Al <sub>5</sub> Zr <sub>6</sub> (1.81), Al <sub>5</sub> Zr <sub>4</sub> (1.66), Zr <sub>5</sub> Al <sub>9</sub> (1.55)
Al <sub>3</sub> Zr <sub>4</sub> (Al <sub>3</sub> Zr <sub>4</sub> )	Al <sub>5</sub> Zr <sub>8</sub> (2.01), Zr <sub>10</sub> Al <sub>6</sub> (1.89), Zr <sub>10</sub> Al <sub>6</sub> (1.89), Zr <sub>9</sub> Al <sub>6</sub> (1.77)
Al <sub>3</sub> Zr <sub>5</sub> (Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> )	Al <sub>3</sub> Zr <sub>9</sub> (1.79), Zr <sub>11</sub> Al <sub>5</sub> (1.79), Zr <sub>9</sub> Al <sub>6</sub> (1.68)
Al <sub>3</sub> Zr <sub>5</sub> (Si <sub>3</sub> W <sub>5</sub> )	Al <sub>3</sub> Zr <sub>8</sub> (2.24), AlZr <sub>10</sub> (1.73), Zr <sub>11</sub> Al <sub>4</sub> (1.72), Zr <sub>10</sub> Al <sub>6</sub> (1.67)
Al <sub>4</sub> Zr <sub>5</sub> (Ga <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> )	Al <sub>9</sub> Zr <sub>6</sub> (1.64), Al <sub>5</sub> Zr <sub>9</sub> (1.49), Zr <sub>9</sub> Al <sub>6</sub> (1.91), Zr <sub>5</sub> Al <sub>7</sub> (1.53)
NiZr (BCr)	Ni <sub>3</sub> Zr <sub>7</sub> (1.86), Zr <sub>9</sub> Ni <sub>7</sub> (1.56)
NiZr <sub>2</sub> (Al <sub>2</sub> Cu)	Ni <sub>3</sub> Zr <sub>8</sub> (2.30), Zr <sub>12</sub> Ni <sub>4</sub> (1.75)
NiZr <sub>2</sub> (NiTi <sub>2</sub> )	Ni <sub>4</sub> Zr <sub>9</sub> (2.06), Zr <sub>7</sub> Ni <sub>6</sub> (2.05), Zr <sub>11</sub> Ni <sub>4</sub> (1.73)
Ni <sub>2</sub> Zr (Cu <sub>2</sub> Mg)	Ni <sub>7</sub> Zr <sub>6</sub> (1.81), Zr <sub>5</sub> Ni <sub>12</sub> (2.08)
Ni <sub>3</sub> Zr (Ni <sub>3</sub> Sn)	Ni <sub>9</sub> Zr <sub>4</sub> (2.02), ZrNi <sub>12</sub> (2.18)
Ni <sub>5</sub> Zr (AuBe <sub>5</sub> )	Ni <sub>13</sub> Zr <sub>4</sub> (2.08), Ni <sub>10</sub> Zr <sub>3</sub> (1.81), ZrNi <sub>16</sub> (2.08)
Ni <sub>7</sub> Zr <sub>2</sub> (Ni <sub>7</sub> Zr <sub>2</sub> )	Ni <sub>9</sub> Zr <sub>4</sub> (1.80), Ni <sub>9</sub> Zr <sub>4</sub> (1.79), Ni <sub>9</sub> Zr <sub>4</sub> (1.56), Ni <sub>9</sub> Zr <sub>4</sub> (1.46), Zr <sub>3</sub> Ni <sub>14</sub> (1.51), Zr <sub>3</sub> Ni <sub>14</sub> (1.51)
Ni <sub>10</sub> Zr <sub>7</sub> (Ni <sub>10</sub> Zr <sub>7</sub> )	Ni <sub>5</sub> Zr <sub>6</sub> (1.33), Ni <sub>5</sub> Zr <sub>6</sub> (1.89), Ni <sub>5</sub> Zr <sub>6</sub> (1.95), Ni <sub>5</sub> Zr <sub>6</sub> (1.80), Ni <sub>5</sub> Zr <sub>5</sub> (1.61), ZrNi <sub>10</sub> (1.89), ZrNi <sub>10</sub> (1.82), ZrNi <sub>8</sub> (1.56), ZrNi <sub>6</sub> (1.45), Zr <sub>7</sub> Ni <sub>10</sub> (1.53)
Ni <sub>10</sub> Zr <sub>7</sub> (Ni <sub>10</sub> Zr <sub>7</sub> )	Ni <sub>5</sub> Zr <sub>6</sub> (1.47), Ni <sub>5</sub> Zr <sub>6</sub> (1.35), Ni <sub>5</sub> Zr <sub>7</sub> (1.34), Ni <sub>5</sub> Zr <sub>7</sub> (1.19), Ni <sub>6</sub> Zr <sub>5</sub> (1.43), Zr <sub>7</sub> Ni <sub>11</sub> (1.24), Zr <sub>7</sub> Ni <sub>10</sub> (1.38), Zr <sub>7</sub> Ni <sub>10</sub> (1.09), Zr <sub>5</sub> Ni <sub>12</sub> (1.13)
Ni <sub>11</sub> Zr <sub>9</sub> (Pt <sub>11</sub> Zr <sub>9</sub> )	Ni <sub>5</sub> Zr <sub>8</sub> (1.87), Ni <sub>9</sub> Zr <sub>6</sub> (1.60), Ni <sub>5</sub> Zr <sub>7</sub> (1.49), Zr <sub>5</sub> Ni <sub>10</sub> (1.60), Zr <sub>6</sub> Ni <sub>9</sub> (1.59), Zr <sub>7</sub> Ni <sub>8</sub> (1.59)
Ni <sub>21</sub> Zr <sub>8</sub> (Hf <sub>8</sub> Ni <sub>21</sub> )	Ni <sub>9</sub> Zr <sub>4</sub> (1.93), Ni <sub>8</sub> Zr <sub>5</sub> (1.89), Ni <sub>9</sub> Zr <sub>4</sub> (1.82), Ni <sub>8</sub> Zr <sub>5</sub> (1.79), Ni <sub>8</sub> Zr <sub>5</sub> (1.69), Ni <sub>8</sub> Zr <sub>5</sub> (1.61), Ni <sub>8</sub> Zr <sub>5</sub> (1.53), Ni <sub>10</sub> Zr <sub>4</sub> (1.53), Ni <sub>9</sub> Zr <sub>4</sub> (1.42), Ni <sub>9</sub> Zr <sub>5</sub> (1.27), Ni <sub>10</sub> Zr <sub>4</sub> (1.25), Zr <sub>5</sub> Ni <sub>12</sub> (1.25), Zr <sub>5</sub> Ni <sub>12</sub> (1.25), Zr <sub>5</sub> Ni <sub>12</sub> (1.18), ZrNi <sub>13</sub> (1.52)
Ni <sub>23</sub> Zr <sub>6</sub> (Mn <sub>23</sub> Th <sub>6</sub> )	Ni <sub>9</sub> Zr <sub>4</sub> (1.63), Ni <sub>10</sub> Zr <sub>3</sub> (1.65), Ni <sub>9</sub> (1.96), Ni <sub>11</sub> Zr <sub>3</sub> (1.94), Zr <sub>5</sub> Ni <sub>13</sub> (1.41)
AlNi (ClCs)	Al <sub>7</sub> Ni <sub>8</sub> (1.79), Ni <sub>7</sub> Al <sub>8</sub> (1.79)
AlNi <sub>3</sub> (AuCu <sub>3</sub> )	AlNi <sub>12</sub> (2.19), Ni <sub>9</sub> Al <sub>4</sub> (2.19)
Al <sub>3</sub> Ni (CFe <sub>3</sub> )	NiAl <sub>9</sub> (1.74), Al <sub>11</sub> Ni <sub>3</sub> (1.44), Al <sub>12</sub> Ni <sub>3</sub> (1.27)
Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> (Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> )	Ni <sub>4</sub> Al <sub>8</sub> (1.90), Al <sub>7</sub> Ni <sub>5</sub> (1.90), Al <sub>7</sub> Ni <sub>6</sub> (1.76)
Al <sub>3</sub> Ni <sub>5</sub> (Ga <sub>3</sub> Pt <sub>5</sub> )	Ni <sub>9</sub> Al <sub>4</sub> (1.97), Ni <sub>7</sub> Al <sub>6</sub> (1.97), Ni <sub>7</sub> Al <sub>6</sub> (1.97), Al <sub>3</sub> Ni <sub>10</sub> (1.97), Al <sub>5</sub> Ni <sub>8</sub> (1.97)
Al <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> (Ga <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> )	Ni <sub>5</sub> Al <sub>8</sub> (1.90), Al <sub>7</sub> Ni <sub>6</sub> (1.77), Al <sub>7</sub> Ni <sub>6</sub> (1.41)

## 5 结论

本文试图利用不同壳层所包含的径向原子密度的分布来定义合金相中的团簇, 选取径向原子密度最高的且结构完整的壳层为第一近邻团簇, 即此团簇内所包含的原子数密度是最大的, 也就是

最密堆的团簇. 此定义体现了团簇是合金相结构中的最密堆部分的特性. 该方法简单实用, 本文借此分析了非晶形成体系 Al-Ni-Zr 中的合金相的团簇, 并给出了此方法所定义的团簇在非晶成分设计中的应用.

- 
- [1] Bragg W L 1930 *Z. Kristallogr* **74** 237
- [2] Bernal J D 1959 *Nature* **183** 141
- [3] Cohen M H 1964 *Nature* **203** 964
- [4] Mackay A L, Finney J L 1973 *J. Appl. Cryst.* **6** 284
- [5] 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
- [6] Dong C, Qiang J B, Wang Y M, Jiang N, Wu J, Thiel P 2006 *Phil. Mag.* **86** 263
- [7] Shenbin Li, Xiaona Li, Chuang Dong, Xin Jiang 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]
- [8] 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]
- [9] Chen J X, Wang Q, Wang Y M, Qiang J B, Dong C 2010 *Phil. Mag. Lett.* **90** 683
- [10] Miracle D B 2006 *Acta Mater.* **54** 4317
- [11] Luo L J, Wu J, Wang Q, Wang Y M, Han G, Dong C 2010 *Phil. Mag.* **90** 3961
- [12] Frank F C 1952 *Proc. R. Soc. London A* **215** 43
- [13] Saida J, Matsushita M, Inoue A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 412
- [14] Waniuk T, Schroers J, Johnson W L 2003 *Phys. Rev. B* **67** 184203
- [15] Koster U, Zander D, Rainer J Mater 2002 *Sci. Forum* **386** 89
- [16] Villars P, Calvert L D 1997 *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. Desk edition, Vol. 1, P.453-454 (ASM International)
- [17] Dong C, Wang Q, Qiang J B, Wang Y M, Jiang N, Han G, Li Y H, Wu J, Xia J H 2007 *Appl. Phys.* **40** 273
- [18] Inoue A, Zhang T, Masumoto T 1990 *Mater. Trans. JIM.* **31** 177
- [19] Li Y H, Zhang W, Dong C, Qiang J B, Makino A, Inoue A 2010 *Intermetallics* **18** 1851
- [20] Han G, Qiang J B, Wang Q, Wang Y M, Zhu C L, Quan S G, Dong C, Häußler P 2011 *Phil. Mag.* **91** 2404



# Defining nearest neighbor clusters in alloy phases using radial distribution of atomic density\*

Chen Ji-Xiang<sup>1)2)</sup> Qiang Jian-Bing<sup>1)</sup> Wang Qing<sup>1)</sup> Dong Chuang<sup>1)†</sup>

1) (*Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams (Dalian University of Technology), Ministry of Education, Dalian 116024, China*)

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

(Received 19 March 2011; revised manuscript received 27 June 2011)

## Abstract

Metallic glasses, quasicrystals and many intermetallic compounds belong to complex alloy phases which are characterized by specific nearest-neighbor coordination polyhedral clusters representing the local atomic features of their parent phases. However, the nearest neighbor atoms are often distributed on multiple shells, which makes the cluster difficult to define exactly. For an alloy phase dominated by the clusters, there showed appear distinct differences between the cluster part and the average structure of the phase, especially with regards to the atomic density. The clusters should have the highest atomic density so that their presence is very pronounced in phase compared with the average structure. In this paper, radial distribution of atomic density (numbers of atoms contained in different spherical shells) is proposed to define the cluster in a clear manner. The spherical shell enclosing the highest atomic density and having dense-packed triangular facets is selected as the nearest-neighbor cluster. Al-Ni-Zr alloy phases are taken for example to illustrate the easy use of this method, and the relationship between cluster and metallic glass formation is also explained.

**Keywords:** cluster, atomic density, Al-Ni-Zr alloy phases, metallic glass formation

**PACS:** 61.66.Dk, 61.90.+d

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51131002, 51041011 and 50901012).

† E-mail: dong@dlut.edu.cn