



## 非晶合金专题

# Zr<sub>53</sub>Cu<sub>18.7</sub>Ni<sub>12</sub>Al<sub>16.3</sub> 过冷熔体的原子结构以及动力学性质的研究

吴臣, 黄永江, 沈军\*

哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001

\*联系人, E-mail: junshen@hit.edu.cn

收稿日期: 2012-03-19; 接受日期: 2012-04-18; 网络出版日期: 2012-05-07

国家自然科学基金资助项目(批准号: 51025415)

**摘要** 本文采用第一性原理分子动力学方法, 模拟了 Zr<sub>53</sub>Cu<sub>18.7</sub>Ni<sub>12</sub>Al<sub>16.3</sub> 过冷液体的原子结构, 以及其对动力学性质的影响. 通过对 Al 原子周围的偏对分布函数的分析, 发现该过冷液体的原子结构可用以 Al 原子为中心的团簇来表征. 这种局域结构稳定程度的空间不均匀性, 导致了过冷液体的动力学在空间分布上的不均匀性, 即出现速度较慢的原子. 这种慢原子的出现, 使得该过冷液体在过冷相区内发生动力学迟缓, 从而抑制了晶化.

**关键词** 过冷液体的原子结构, 动力学, 第一性原理分子动力学

**PACS:** 61.43.Bn, 61.43.Fs, 71.15.Pd

**doi:** 10.1360/132012-291

大块非晶合金由于其独特的原子结构而具有诸多优异的物理和化学性能, 如力学性能、磁学性能和耐腐蚀性能等<sup>[1,2]</sup>. 为了寻找具有优良性能的非晶合金成分, 人们需要掌握非晶合金的原子结构以及其对性质的影响<sup>[3]</sup>. 但是, 由于非晶合金中的原子排布缺乏长程周期性, 因此我们无法按照传统晶体学中所采用的方法, 即采用基本结构单元(如原胞)再加上三维的周期性排布的方法来构建其原子结构. 这增加了准确地描述非晶合金原子结构的难度<sup>[4]</sup>. 随着理论研究和实验技术的不断深入, 越来越多的证据表明, 虽然非晶合金不存在原子的长程有序, 但是其在纳米尺度, 仍然存在着原子的有序堆垛, 即短程有序

(Short Range Order, SRO)和中程有序(Medium Range Order, MRO)<sup>[3,5–10]</sup>. 同时这两种不同尺度的原子有序堆垛, 与非晶合金的性质密切相关<sup>[3]</sup>. 但与此同时, 对于非晶合金以及其对应的过冷熔体的原子结构的认识仍然存在许多盲点. 例如, 在将熔体快速冷却至熔点以下获得非晶合金的过程中, 在过冷液相区内, 过冷液体的黏度发生了 10 个数量级的改变, 这一剧烈变化至今仍未有合理的微观结构变化可以与之对应<sup>[7]</sup>. 因此, 研究金属过冷液体的原子结构, 以及其与动力学性质间的关联, 可以为从结构角度寻找具有优良性能的非晶合金提供重要的理论依据.

目前, 许多学者采用分子动力学模拟的方法来

**引用格式:** 吴臣, 黄永江, 沈军. Zr<sub>53</sub>Cu<sub>18.7</sub>Ni<sub>12</sub>Al<sub>16.3</sub> 过冷熔体的原子结构以及动力学性质的研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2012, 42: 565–570  
Wu C, Huang Y J, Shen J. Structure and dynamics of Zr<sub>53</sub>Cu<sub>18.7</sub>Ni<sub>12</sub>Al<sub>16.3</sub> supercooled liquid studied by computer simulation (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2012, 42: 565–570, doi: 10.1360/132012-291

研究非晶合金中的原子结构变化<sup>[3]</sup>. 现在主要采用的方法是经典分子动力学(Molecular Dynamics, MD)的方法, 这种方法主要基于经典的原子作用势函数. 但大部分大块非晶合金含有多组元, 这种经典的分子动力学并不适用. 解决这个问题的方法是采用第一性原理分子动力学(*Ab Initio* Molecular Dynamics, AIMD)的方法<sup>[11,12]</sup>. 这种方法是基于密度泛函理论, 通过计算电子的电荷密度, 从而给出原子间的相互作用力. 这种方法已经被广泛地应用于研究非晶合金和过冷液体的原子结构以及性质, 如动力学性质.

本文采用 AIMD 方法来研究非晶合金过冷熔体的微观原子结构. 本文的研究对象为  $\text{Zr}_{53}\text{Cu}_{18.7}\text{Ni}_{12}\text{Al}_{16.3}$  合金(简称为 Zr53 合金), 这是因为 Zr 基合金由于具有较强的玻璃形成能力以及优异的性能<sup>[13]</sup>, 一直是非晶合金研究中的重点, 而该合金具有较高的玻璃形成能力, 临界尺寸为 6 mm<sup>[14]</sup>. 本文的第一部分介绍了模拟中所使用的计算参数. 第二部分给出了  $\text{Zr}_{53}\text{Cu}_{18.7}\text{Ni}_{12}\text{Al}_{16.3}$  过冷液体的原子结构以及其与动力学性质的关联. 第三部分为总结.

## 1 模拟方法

第一性原理分子动力学模拟采用的是基于密度泛函理论的 VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package) 程序<sup>[15]</sup>. 采用投影扩充平面波方法以及 Perdew-Wang 广义梯度近似<sup>[16]</sup>. 在模拟过冷液态合金的原子结构时, 模拟体系包含 200 个原子. 模拟过程中, 采用正则系综, 并且用 Nosé 热浴<sup>[17]</sup>来控制温度. 模拟中的时间步长选为 2 fs. 合金首先在 2000 K 下熔化并平衡 30 ps. 之后冷却至 800 K, 冷却时温度每降低 1 K 需要 12 fs. 在 800 K 时, 将系统弛豫 3000 步以获得固有结构. 该温度大于 Zr53 合金的玻璃转变温  $T_g$  (815 K), 小于液相线温度  $T_l$  (1141 K), 处于过冷相区(如图 1 所示).

## 2 结果和讨论

### 2.1 Zr53 过冷熔体的对关联函数

为了探寻过冷熔体中的原子之间的成键关系, 我们研究了 800 K 时 Zr53 过冷熔体的对分布函数(Partial Pair Distribution Function, PPDF)  $g_{ij}(r)$  以及偏配位数(Partial Coordination Number, PCN)  $N_{ij}$  ( $i$  原子

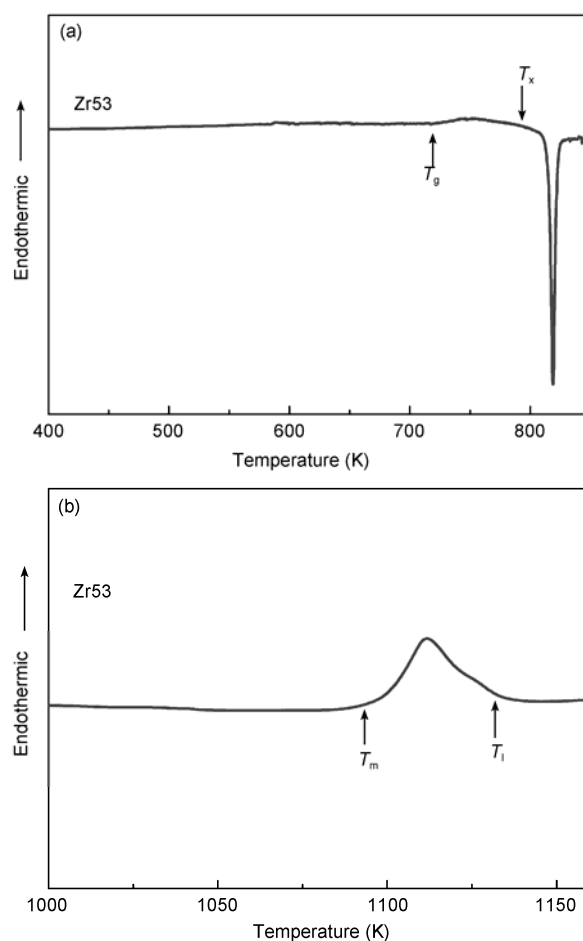


图 1  $\text{Zr}_{53}\text{Cu}_{18.7}\text{Ni}_{12}\text{Al}_{16.3}$  非晶合金的 DSC (a) 和 DTA (b) 曲线

Figure 1 The DSC (a) and DTA (b) curves for as-cast  $\text{Zr}_{53}\text{Cu}_{18.7}\text{Ni}_{12}\text{Al}_{16.3}$  glass alloy.

周围  $j$  原子的数目). 偏配位数的定义为

$$N_{ij}^{R_{\text{cut}}} = \int_0^{R_{\text{cut}}} 4\pi r^2 \rho_{ij} g_{ij}(r) dr, \quad (1)$$

其中,  $R_{\text{cut}}$  为截断半径,  $\rho_{ij} = \rho \sqrt{c_i c_j}$ ,  $\rho$  和  $c$  分别为原子数密度和浓度. 本文中的截断半径取为偏分布函数中第一波谷的位置.

前人的研究表明, 在 Cu-Zr-Al 非晶合金中, 虽然 Al 原子的百分含量较低, 但原子结构仍然与 Cu-Zr 二元过冷熔体有较大的差别<sup>[18]</sup>. 同时, 在非晶合金中, 研究发现以 Al 为中心的团簇可以被认为是该合金的基本结构单元<sup>[18]</sup>. 由于 Al 原子的原子半径比 Ni, Cu, Zr 原子的原子半径小, 因此如根据近等同团簇模型<sup>[6]</sup>来描述该合金的原子结构, 需要将 Al 原

子作为溶质原子考虑. 所以在本文中, 我们只关心 Al 原子周围的原子结构, 而将 Ni, Cu, Zr 原子视为溶剂原子. 图 2 和表 1 分别表示了 800 K 时, Zr53 中 Al 原子的偏对分布函数和偏配位数. 如图 2(a)所示, 对于 Al-Al 原子对, PPDF 中的第一峰的强度明显低于其他原子对的 PPDF 中的第一峰 (Al-Al 原子对的第一峰峰高小于 1). 这说明 Al 原子相互之间并不直接成为对方的最近邻原子. 这个结果与  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$  非晶合金相似<sup>[18]</sup>. 对于 Al-Cu, Al-Ni 以及 Al-Zr 原子对, 它们的 PPDF 都表现出明显的第一峰, 这说明了 Ni, Cu, Zr 原子作为溶剂原子, 进入了 Al 原子的最近邻壳层. 因此, Zr53 过冷熔体的原子结构可以用 Al 原子以及 Al 原子周围的团簇来表示.

## 2.2 Zr53 过冷熔体中原子的配位环境

在得出 Zr53 过冷熔体的原子成键关系之后, 为了研究原子周围的配位环境, 我们采用 Voronoi 分割方法<sup>[19,20]</sup> 来研究原子周围的配位多面体以及这些多面体的拓扑结构. 图 3 为 Zr53 过冷熔体中的主要的

团簇的分布. 从图中可以看出, Al 原子周围主要是 Kasper 多面体<sup>[3]</sup>, (如(0, 2, 8, 1), (0, 1, 10, 2)和(0, 0, 12, 0)) 以及一些畸变的多面体(如(0, 2, 8, 2), (0, 3, 6, 3)和(0, 3, 6, 4)型多面体). 其中, (0, 2, 8, 2)和(0, 3, 6, 3)型多面体可以被视为二十面体团簇(0, 0, 12, 0)的畸变, 而(0, 3, 6, 4)可以视为(0, 1, 10, 2)的畸变. 由于五重对称无法堆积整个空间, 因此需要四重对称和六重对称(分别对应 $+72^\circ$ 和 $-72^\circ$ 相错)来堆垛整个空间. Kasper 多面体作为相错密度最小的多面体, 对应着该配位数的稳定结构. 由于这些多面体的存在, 空间被原子堆满而同时不影响稳定性. 但是在 800 K 时, 由于存在涨落, 使得相错密度增大, 大量的 Kasper 多面体发生畸变. 综上所述, 虽然 Zr53 过冷液体中的

表 1 800 K 温度下, Zr53 过冷液体中 Al 原子的 PPCN

Table 1 The PPCNs for the Al atoms in Zr53 supercooled liquid at 800 K

| $N_{\text{AlAl}}$ | $N_{\text{AlNi}}$ | $N_{\text{AlCu}}$ | $N_{\text{AlZr}}$ |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 0.608             | 1.361             | 1.687             | 7.842             |

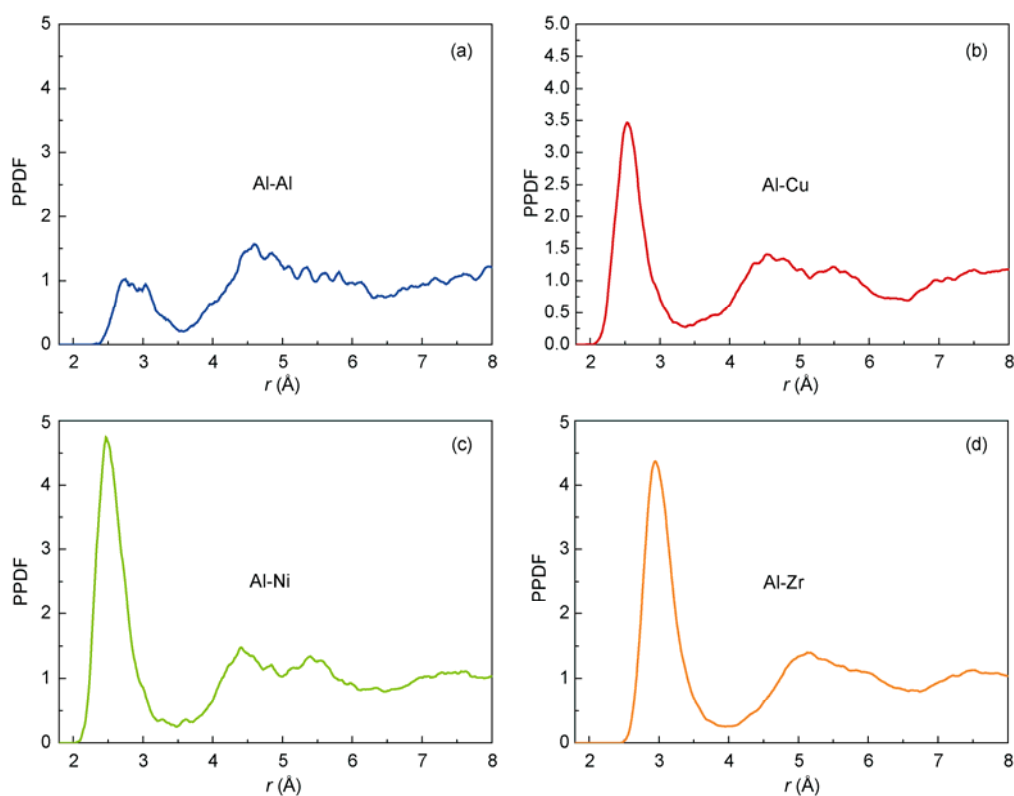


图 2 (网络版彩图) 800 K 温度下, Zr53 过冷液体中 Al 原子的 PPFDs

Figure 2 (Color online) The PPFDs of Zr53 supercooled liquid at 800 K.

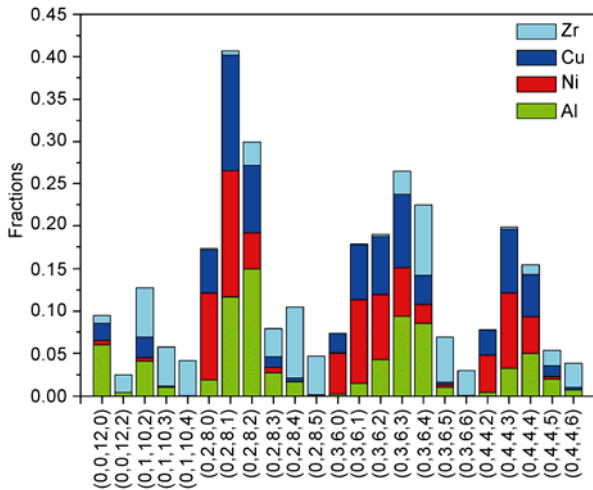


图3 800 K 温度下,  $\text{Zr}_{53}$  过冷液体中 Al 原子周围的配位多面体的 Voronoi 指数的分布

Figure 3 Distribution of the Voronoi polyhedra in  $\text{Zr}_{53}$  supercooled liquid at 800 K.

原子配位环境较为复杂,但其原子结构仍可由 Kasper 多面体以及畸变的 Kasper 多面体来表示.

### 2.3 $\text{Zr}_{53}$ 熔体的原子结构与动力学性质的关系

我们研究了熔体的原子结构与动力学性质的关系,分析了原子的扩散速率与原子周围的配位多面体之间的关系.原子的扩散速率是通过分析原子的均方根位移  $\langle R_\alpha^2(t) \rangle$  (Mean Square Displacement, MSD)来得到的,MSD 的定义是

$$\langle R_\alpha^2(t) \rangle = \frac{1}{N_\alpha} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} |R_{i\alpha}(t+\tau) - R_{i\alpha}(\tau)|^2 \right\rangle, \quad (2)$$

其中,  $N_\alpha$  是  $\alpha$  类原子的数目;  $R_{i\alpha}(x)$  是  $i$  原子在  $x$  时刻的位置矢量.图4中给出了不同团簇在其寿命内的 MSD 曲线,从图中可以看出,对于同一种配位数的多面体来说, Kasper 多面体的 MSD 较小.而随着相错密度的增大,一些畸变的多面体如(0,2,8,2),(0,3,6,3)和(0,3,6,4)的 MSD 相对 Kasper 多面体较小.这是由于, Kasper 多面体对应于较为稳定的团簇,而由于涨落而产生的畸变团簇(如(0,2,8,2),(0,3,6,3)和(0,3,6,4)团簇),其能量较大,更为不稳定.我们计算了不同团簇的平均寿命<sup>[21]</sup>来验证这一观点.从图5中可以看出, Kasper 多面体有着相对更长的寿命,而畸变的多面体的寿命相对较小.具有更长的寿命团簇,其在体系中存在的时间越长,说明其更为稳定.

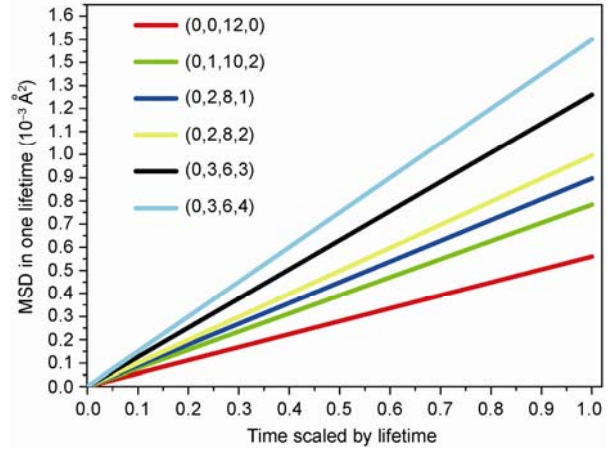


图4 800 K 温度下,  $\text{Zr}_{53}$  过冷液体中六种数量最多的,以 Al 原子为中心的,多面体在一个团簇寿命中的 MSD

Figure 4 The MSD curves for the dominant six types of Al-centered polyhedra in  $\text{Zr}_{53}$  supercooled liquid at 800 K.

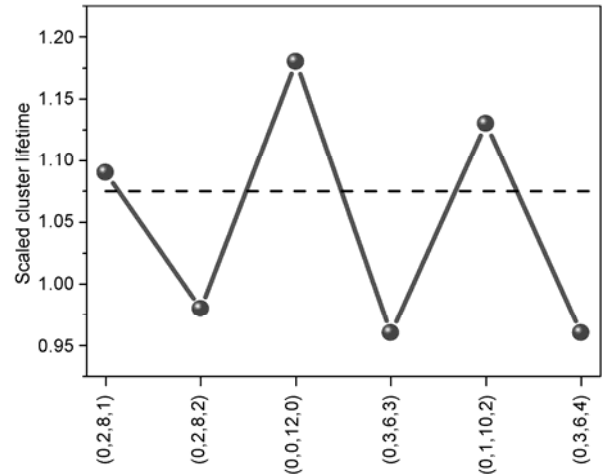


图5 800 K 温度下,  $\text{Zr}_{53}$  过冷液体中 6 种数量最多的,以 Al 原子为中心的多面体的寿命

图中所示的寿命值是团簇的寿命除以液体中的平均团簇寿命

Figure 5 The scaled lifetime for the dominant six types of Al-centered polyhedra in  $\text{Zr}_{53}$  supercooled liquid at 800 K. Here the scaled lifetime means the lifetime of the cluster divided by the average lifetime for all the clusters in the liquid.

从局域势能面角度,如图6所示,稳定的 Kasper 多面体具有较大的势垒,因此 Al 原子在该种团簇中做笼原子运动的时间更长.而畸变的多面体,由于其能量较大,因此其势垒较小,原子克服势垒的作用势而打破笼原子较 Kasper 多面体更容易.因此,在 Kasper 多面体中的原子,对应运动能力较小的原子,也即慢原子.而在畸变的多面体中的原子对应运动

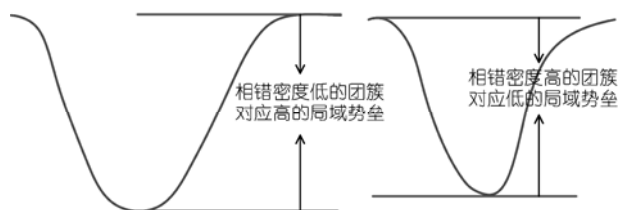


图 6 Zr53 过冷液体中的局域势能面的示意图

左图对应相错密度较低, 局域势垒较高的 Kasper 多面体. 右图对应, 相错密度较高, 局域势垒较低的畸变团簇

**Figure 6** Sketch map of the local potential energy landscape for the Kasper polyhedra and the distorted polyhedra. The left panel corresponds to the Kasper clusters with lower density of disclination and higher local potential energy barrier, while the right panel corresponds to the clusters with higher density of disclination and lower local potential energy barrier.

能力较强的原子, 也即快原子. 在熔体中, 虽然由于涨落的存在, 原子结构非常复杂, 但是由于存在对应较小相错密度的 Kasper 多面体, 从而使得原子的动

力学明显减缓, 抑制了晶化过程的发生.

### 3 结论

本文通过 AIMD 方法, 研究了 Zr53 过冷熔体的原子结构以及其与动力学性质之间的关系. 通过分析偏分布函数与偏配位数, 发现该合金过冷熔体的原子结构可以用以 Al 原子为中心的团簇来表示. 这些团簇的拓扑结构主要是由 Kasper 多面体, 以及由这些 Kasper 多面体畸变而产生的无序多面体组成. 通过对 Al 原子的动力学的研究, 我们发现, 处于 Kasper 中的原子运动速率较慢, 而无序多面体速率较快. 在合金熔体中产生了动力学上的不均匀性. 而正是由于 Kasper 多面体的存在, 导致原子的动力学迟缓, 从而抑制了该过冷液体中的形核, 使得体系最终发生玻璃转变.

### 参考文献

- Johnson W L. Bulk glass-forming metallic alloy: Science and technology. *MRS Bull*, 1999, 24(10): 42–56
- Inoue A, Tacheuchi A. Recent progress in bulk glassy alloy. *Mater Trans*, 2002, 43: 1892–1906
- Cheng Y Q, Ma E. Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses. *Prog Mater Sci*, 2011, 56(4): 379–473
- Ma E, Zhang Z. Amorphous alloys: Reflections from the glass maze. *Nat Mater*, 2011, 10(1): 10–11
- Miracle D B. A structural model for metallic glasses. *Nat Mater*, 2004, 3(10): 697–702
- Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, et al. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. *Nature*, 2006, 439(7075): 419–425
- Li M, Wang C Z, Hao S G, et al. Structural heterogeneity and medium-range order in  $Zr_xCu_{100-x}$  metallic glasses. *Phys Rev B*, 2009, 80(18): 184201
- Ma D, Stoica A D, Wang X L, et al. Efficient local atomic packing in metallic glasses and its correlation with glass-forming ability. *Phys Rev B*, 2009, 80(1): 014202
- Hirata A, Guan P, Fujita T, et al. Direct observation of local atomic order in a metallic glass. *Nat Mater*, 2011, 10(1): 28–33
- Wessels V, Gangopadhyay A K, Sahu K K, et al. Rapid chemical and topological ordering in supercooled liquid  $Cu_{46}Zr_{54}$ . *Phys Rev B*, 2011, 83(9): 094116
- Jakse N, Pasturel A. Glass forming ability and short-range order in a binary bulk metallic glass by *ab initio* molecular dynamics. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 113104
- Hui X D, Liu X J, Gao R, et al. Atomic structures of Zr-based metallic glasses. *Sci China Ser G-Phys Mech Astron*, 2008, 51(4): 400–413
- Son K S, Wang X M, Yokoyama Y, et al. Formation, thermal stability, and mechanical properties of glassy  $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{20}$  alloy rods with diameters of 18 and 20 mm. *Mater Trans*, 2009, 50: 2021–2027
- Sun Y J, Qu D D, Huang Y J, et al. Zr-Cu-Ni-Al bulk metallic glasses with superhigh glass-forming ability. *Acta Mater*, 2009, 57: 1290–1299
- Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput Mater Sci*, 1996, 6(1): 15–50
- Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys Rev B*, 1986, 33(22): 8800–8802
- Nosé S J. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J Chem Phys*, 1984, 81(1): 511–519

- 18 Fang H Z, Hui X, Chen G L, et al. Al-centered icosahedral ordering in  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_{18}$  bulk metallic glass. *Appl Phys Lett*, 2009, 94(9): 091904
- 19 Finney J L. Random packings and the structure of simple liquids. I. The geometry of random close packing. *Proc R Soc Lond A*, 1970, 319(1539): 479–493
- 20 Finney J L. Modelling the structures of amorphous metals and alloys. *Nature*, 1977, 266(5600): 309–314
- 21 Hao S G, Wang C Z, Kramer M J, et al. Microscopic origin of slow dynamics at the good glass forming composition range in  $\text{Zr}_{1-x}\text{Cu}_x$  metallic liquids. *J Appl Phys*, 2010, 107: 053511

## Structure and dynamics of $\text{Zr}_{53}\text{Cu}_{18.7}\text{Ni}_{12}\text{Al}_{16.3}$ supercooled liquid studied by computer simulation

WU Chen, HUANG YongJiang & SHEN Jun\*

*School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*

In this work, *ab initio* molecular dynamics simulation has been implemented to study the atomic structure and dynamics of  $\text{Zr}_{53}\text{Cu}_{18.7}\text{Ni}_{12}\text{Al}_{16.3}$  supercooled liquid. Through analyzing the partial pair distribution functions of Al, it has been found that the atomic structure of this liquid could be represented by the Al-centered clusters. These clusters consist of stable Kasper polyhedra and unstable polyhedra which can be regarded as distorted ones. Due to this spatially heterogeneous stability of local structure, the supercooled liquid shows heterogeneous distribution of dynamics in space, that is, some atoms move slower. This kind of slow atoms causes the dynamical slowing down, and inhibits the nucleation in the supercooled liquids.

**atomic structure of supercooled liquid, dynamics, *ab initio* molecular dynamics simulation**

**PACS:** 61.43.Bn, 61.43.Fs, 71.15.Pd

**doi:** 10.1360/132012-291