

Ближний порядок, атомная структура и динамика аморфного сплава $\text{Ni}_{80}\text{Zr}_{20}$

© Р.Р. Нургаянов, В.Г. Чудинов, В.И. Ладьянов

Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук,
426001 Ижевск, Россия
Удмуртский государственный университет,
426034 Ижевск, Россия

(Поступила в Редакцию 9 сентября 1996 г.
В окончательной редакции 2 декабря 1996 г.)

Методом молекулярной динамики с потенциалами парного взаимодействия, рассчитанными в рамках теории псевдопотенциала, смоделирован процесс быстрой закалки и проведены исследования атомной структуры и динамики решетки сплава $\text{Ni}_{80}\text{Zr}_{20}$ в аморфном состоянии. Рассчитаны общие и парциальные функции радиального распределения атомов, плотности колебательных состояний, определены ближайшие межатомные расстояния и координационные числа.

1. В настоящей работе методом молекулярной динамики с потенциалами парного взаимодействия, рассчитанными в рамках теории псевдопотенциала по схеме Анималу с обменно-корреляционной функцией Шоу, исследована атомная структура сплава $\text{Ni}_{80}\text{Zr}_{20}$ при переходе из кристаллического в аморфное состояние.

Характерная особенность потенциалов для исследуемого сплава состоит в том, что глубины первых минимумов Zr-Zr и Ni-Ni отличаются приблизительно в 3 раза, а положение потенциальной ямы Zr-Zr смещено относительно положения Ni-Ni примерно на $+0.03$ nm. Эта ситуация несколько отличается от той, которая наблюдалась нами в сплавах переходный металл–металлоид [1,2] и переходный металл–простой металл [3], но общий вывод о том, что в аморфизирующихся сплавах существует значительная разница в глубинах или положениях потенциальных ям, приводящая к аморфизации, подтверждается исследованиями данного сплава.

2. В процессе компьютерного эксперимента кристаллит с периодическими граничными условиями, состоящий из 648 атомов Ni, помещенных в узлах ГЦК-решетки, и 216 атомов Zr в положениях октаэдрических пор, доводился до температуры, превышающей температуру плавления ($T = 2500$ K), выдерживался в расплавленном состоянии $\sim 10^{-12}$ s и изохорически охлаждался до комнатной температуры ($T = 300$ K) со скоростью $\sim 10^{12}$ K/s.

В равновесном состоянии рассчитывались функции радиального распределения атомов (ФРРА), координационные числа, плотности колебательных состояний атомов.

Анализ парциальных ФРРА (рис. 1) показал, что ближайшее межатомное расстояние для пар атомов Ni-Ni составляет 0.24 nm, для атомов Ni-Zr — 0.26 nm, для атомов Zr-Zr — 0.29 nm. Это неплохо совпадает с результатами экспериментов по рентгеновской и нейтронной дифракции, EXAFS-спектроскопии [4–7], за исключением несколько заниженного значения расстояния Zr-Zr , обусловленного особенностью потенциалов (метод псевдопотенциала дает неплохое совпадение результатов для простых металлов, а для $4d$ -металлов,

к которым относится Zr, совпадение может носить лишь качественный характер). Из обзора литературных и полученных нами данных следует, что в аморфном сплаве $\text{Ni}_{80}\text{Zr}_{20}$ $R_{\text{Ni-Ni}}$ и $R_{\text{Zr-Zr}}$ примерно равны диаметрам соответствующих атомов в чистых металлах ($2R_{\text{Ni}} = 0.25$ nm и $2R_{\text{Zr}} = 0.32$ nm), а расстояние $R_{\text{Ni-Zr}} < (1/2)(R_{\text{Ni-Ni}} + R_{\text{Zr-Zr}})$, что свидетельствует о сильном химическом взаимодействии разнородных атомов. Нами получены следующие координационные числа: $Z_{\text{Ni-Ni}} = 7.50$, $Z_{\text{Ni-Zr}} = 6.09$, $Z_{\text{Zr-Zr}} = 3.25$. Обобщенный параметр Уоррена [8], определяемый через значения координационных чисел, указывает на то, что в локальном окружении сплава $\text{Ni}_{80}\text{Zr}_{20}$ выгоднее иметь атомы разных сортов, т.е. обнаруживается химический ближний порядок. Физическая причина этого эффекта упорядочения была выяснена в результате теоретических расчетов атомной структуры аморфных металлических сплавов, проведенных Хафнером и др. в работе [9], где было показано, что этот эффект связан с незаполненностью $3d$ -полосы Ni, вследствие чего происходит гибридизация с $4d$ -состояниями Zr.

В исследуемом сплаве нами замечена тенденция к неоднородности состава. Наблюдалось образование цепочек (типа дендритов) из атомов разных сортов (рис. 2), а также пар атомов Zr-Zr и пустот (пор) размером в несколько межатомных расстояний. Существование пор подтверждается в экспериментах по двухпараметрической позитронной аннигиляции в аморфном сплаве $\text{Ni}_{90}\text{Zr}_{10}$ [10], которые при сравнении аморфного и кристаллического состояний показывают, что в аморфном состоянии содержатся структурные пустоты размером, сравнимым с размерами вакансий или дислокационных ядер в кристаллических металлах.

Анализ парциальных плотностей колебательных состояний атомов Ni и Zr свидетельствует о том, что низкоэнергетическая часть полного колебательного спектра определяется колебаниями атомов Ni, а высокоэнергетическая — колебаниями атомов Zr. На первый взгляд кажется странным то, что более тяжелые атомы Zr, вносят основной вклад в высокочастотные колебания,

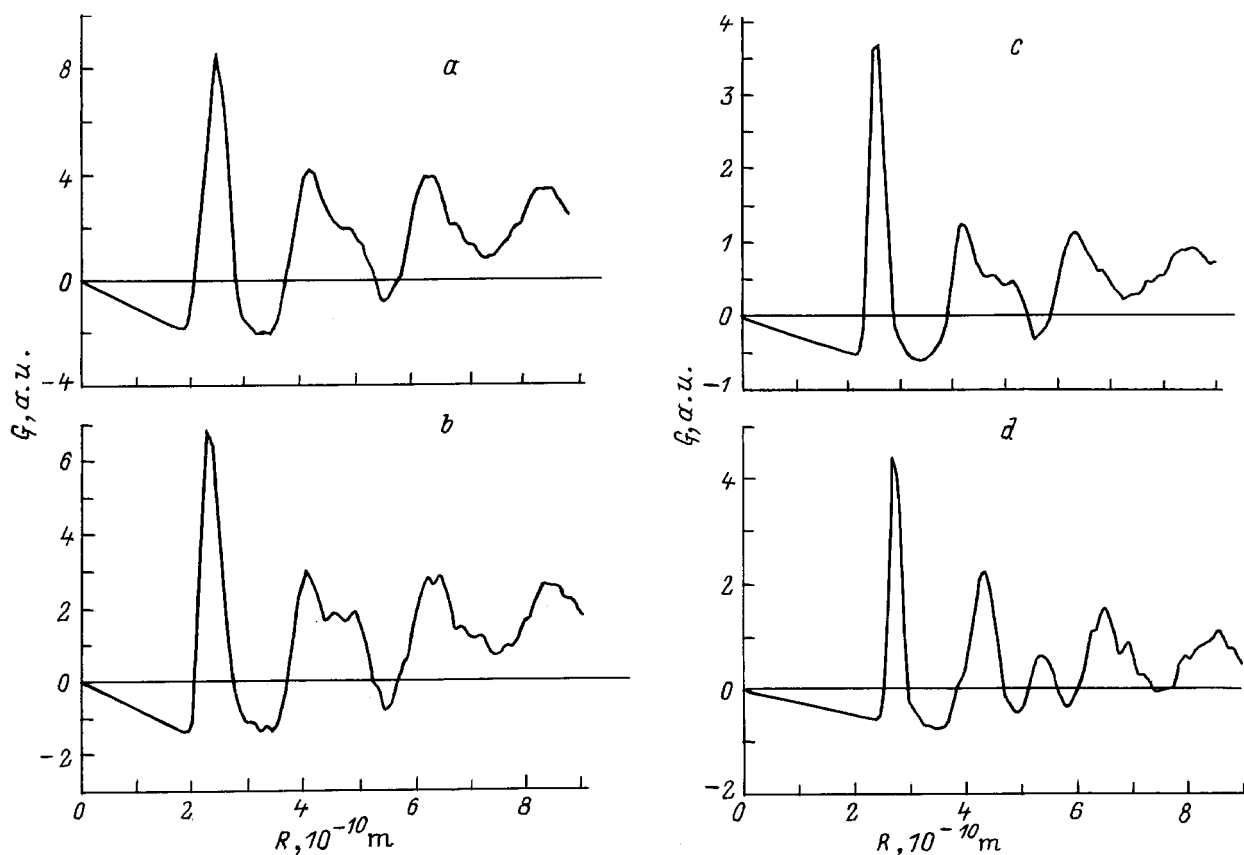


Рис. 1. Функции радиального распределения атомов $G(R)$ для сплава $Ni_{80}Zr_{20}$ в аморфном состоянии. a — общая, b — парциальная Ni-Ni, c — Ni-Zr, d — Zr-Zr.

но это легко объясняется, если учесть тот факт, что потенциал взаимодействия атомов Zr-Zr примерно в 3 раза глубже, чем в случае атомов Ni-Ni.

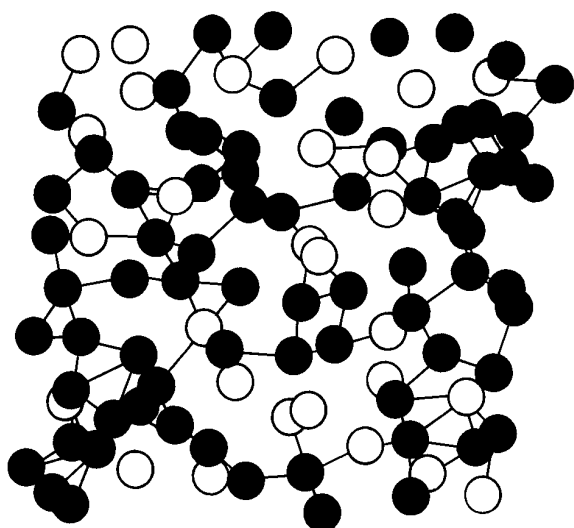


Рис. 2. Расположение атомов в плоскости $\langle 100 \rangle$ для аморфного сплава $Ni_{80}Zr_{20}$. Атомы Ni изображены темными кружками, атомы Zr — светлыми, линиями соединены атомы, межатомное расстояние между которыми не превышает 0.26 нм.

Для равновесной конфигурации в аморфном состоянии получено распределение атомов по скоростям. Установлено, что общее распределение атомов по скоростям при $T = 300$ К не описывается одним максвелловским распределением при той же температуре, а представляется в виде наложения двух различных распределений: для атомов Ni и для атомов Zr. С одной стороны, этот факт противоречит традиционным термодинамическим представлениям. Но, с другой стороны, подобные факты неканоничности наблюдались нами как следствие ангармонизма в высокотемпературных сверхпроводниках $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, а также при температурах, близких к температуре плавления, в Ni. В сплаве $Ni_{80}Zr_{20}$ явления подобного рода мы связываем с явно выраженной неоднородностью сплава по составу, т. е. с невозможностью разбить систему на микрообласти с одинаковыми термодинамическими параметрами. Вполне возможно, что нестандартное поведение аморфных сплавов связано с нарушением термодинамических условий каноничности, обусловленных наличием нанокристаллических неоднородностей состава.

3. Таким образом, в настоящей работе для аморфного сплава $Ni_{80}Zr_{20}$ получены полные и парциальные ФРРА, ближайшие межатомные расстояния, координационные числа. Исследован характер ближнего атомного упорядочения, установлена неоднородность сплава по

составу. В локальном атомном окружении обнаружена тенденция к существованию атомов разных сортов. В отличие от общепринятой точки зрения установлено, что аморфизация происходит по механизму образования низкоразмерных соединений (типа дендритов), имеющих характер линейных дефектов, которые ведут к химическому разупорядочению.

Получены обобщенные и парциальные плотности колебательных состояний. Установлено, что вклад в низкоэнергетическую часть общего спектра колебаний вносят преимущественно атомы Ni, а в высокоэнергетическую — атомы Zr. Обнаружено проявление неканоничности, связанное, по нашему мнению, с явно выраженной неоднородностью состава.

Один из авторов (Н.Р.Р.) считает приятным долгом поблагодарить Международную соросовскую программу образования в области точных наук "Института открытое общество" за финансовую поддержку (грант а96-40).

Список литературы

- [1] В.Г. Чудинов, Р.Р. Нургаянов, В.И. Ладьянов. ФХС **22**, 3, 299 (1996).
- [2] В.Г. Чудинов, Р.Р. Нургаянов, В.И. Ладьянов. ФТТ **38**, 5, 1500 (1996).
- [3] Р.Р. Нургаянов, В.Г. Чудинов, В.И. Ладьянов. ФХС **22**, 3, 308 (1996).
- [4] F. Ruffa, A. Corpas, G. Licheri, G. Navarra, D. Raoux. J. Non-Cryst. Sol. **152**, 1, 79 (1992).
- [5] S. Lefebvre, A. Quivy, J. Bigot, Y. Calvayrac, R. Bellissent. J. Phys. F: Met. Phys. **15**, L99 (1985).
- [6] Yu.A. Babanov, A.F. Sidorenko, V.R. Shvetsov, M. Bionducci, G. Licherei, G. Navarra, A.L. Ageev, V.V. Vasin. Z. Naturforsch. **47**, 1191 (1992).
- [7] C. Massobrio, V. Pontikis, G. Martin. Phys. Rev. **B41**, 15, 10486 (1990).
- [8] Металлические стекла. Вып. 2: Атомная структура и динамика, электронная структура, магнитные свойства / Под ред. Г. Бека, Г.И. Гюнгеродта. Мир, М. (1986). 454 с.
- [9] J. Hafner, M. Krajci, Ch. Hausleitner. Methods in the determination of partial structure factors. Scientific Publishing, Singapore (1993). P. 179.
- [10] S. Tanigawa. Proc. 6th Int. Conf. positron annihilation. Amsterdam etc. (1982). P. 584–586.