

文章编号: 1004-0609(2003)01-0106-05

合金化对非晶形成能力影响的电子理论计算^①

张国英^{1, 2}, 胡壮麒², 张海峰²

(1. 沈阳师范大学 物理系, 沈阳 110031; 2. 中国科学院 金属研究所 材料科学国家实验室, 沈阳 110016)

摘 要: 根据分子动力学理论建立了非晶 $\text{Ni}_{64}\text{Pd}_{16}\text{Al}_{20}$ 的结构模型, 利用 Recursion 方法计算了 $\text{Ni}_{64}\text{X}_{16}\text{Al}_{20}$ 系非晶及相应晶态的电子结构。结果表明, $\text{Ni}_{64}\text{X}_{16}\text{Al}_{20}$ 合金的非晶形成能力与过渡元素局域电子态密度的双峰位置、电子得失形成的离子键及非晶与晶态合金的总结构能差有关。局域电子态密度的结果表明, Al 与过渡元素间存在电子耦合-共价相互作用, 合金元素使 $\text{Ni}_{64}\text{X}_{16}\text{Al}_{20}$ 合金非晶形成能力从强到弱的顺序是: Ir, Pt, Rh, Pd, Au, Ag, Cu; $\text{Ni}_{64}\text{X}_{16}\text{Al}_{20}$ 合金中离子键的存在使其非晶形成能力增强。非晶与晶态合金的总结构能差越小的过渡元素使其形成非晶的驱动力越强, 对非晶形成越有利, 由此得出的规律与上述共价键的作用规律一致。

关键词: 非晶结构模型; Recursion 方法; 电子理论; 非晶形成能力

中图分类号: TG 111.1

文献标识码: A

非晶合金具有很多奇异的性能^[1], 比如, 某些非晶合金具有很高的强度^[2], 某些合金有很好的磁性^[3]等。这些都使得非晶材料的研究成为材料科学中一个非常活跃的领域。

自从发现非晶以来, 为使其优良性能得到更好的应用, 人们一直在尝试制备大块状的非晶材料。通过实验, 人们发现不同金属或合金形成非晶的能力相差甚远, 合适的合金化能提高非晶的形成能力。对于大块非晶, 人们发现除了要施加很大的冷却速度、很大的过冷度外, 在合金成分选择上也要遵循以下原则: 一是要多组元, 二是原子尺寸比要大, 三是要有大的负混合焓。比如, Nishiyama^[4]研制成功的直径达 72 mm 的 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 非晶合金, 其临界冷却速率为 0.1 K/s 就够。Inoue^[5], Peker^[6], 张庆生^[7]等人还研制成功了大块 Zr 基非晶。

随着对非晶材料(尤其是大块非晶)研究的深入, 急需从理论上研究多组元非晶材料的形成能力, 以便对实验进行指导。电子理论在材料设计中已得到了较广泛的应用^[8~10]。非晶材料就其结构而言, 是固化了的液体, 长程无序, 短程有序。由于非晶不具有周期性, 目前的理论研究还不能从第一原理出发, 研究非晶的形成过程。Recursion^[11]方法是基于紧束缚近似下的电子理论方法, 它在推导过程中不需要材料具有周期性和对称性, 因此对于处理非周期性材料(如非晶、准晶、晶界^[9]等)具有

优越性。本文作者将利用 Recursion 方法, 从电子理论方面研究多组元大块非晶的形成能力。

1 理论方法及非晶模型的构造

Recursion 方法的基本思想是根据紧束缚近似建立哈密顿矩阵, 然后把系统的哈密顿做一次么正变换, 变换后的哈密顿矩阵是三对角化的。由此定义的实空间局部格林函数为

$$G(E) = (E - H)^{-1} \quad (1)$$

格点态密度可由初态格林函数的虚部求出, 即

$$\rho_0 = \frac{1}{\pi} I_m \langle u_0 | \frac{1}{E - H} | u_0 \rangle \quad (2)$$

对于任意一个格点都可以得到相应的(2)式, 同时总态密度为各格点的态密度之和, 而局部态密度即是合金元素处的格点态密度。

由上面的推导可知, Recursion 方法在计算过程中不要求系统具有周期性。在计算过程中, 哈密顿对角矩阵元-原子轨道能取自 Fischer 用 Hartree-Fock 近似计算的结果。我们之所以这样选是因为 Hartree-Fock 近似对过渡性元素给出了较好的结果, 哈密顿非对角矩阵元-原子间的跃迁积分取为 Slater-Koster 积分, 普适参数取自固态表^[12], 链长取为 30。Ni, Pd, Cu, Ag, Rh, Ir, Pt 的价电子组态取为 $4s^2 3d^8$, $5s^2 4d^8$, $4s^1 3d^{10}$, $5s^1 4d^{10}$, $5s^2 4d^7$, $6s^2 5d^7$, $6s^2 5d^8$, $6s^1 5d^{10}$, Al 的价电子组态取为 $3s^2 3p^1$ 。

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G2000067201); 国家高技术研究发展规划资助项目(2001AA331010)

收稿日期: 2002-04-22; 修订日期: 2002-08-25 作者简介: 张国英(1965-), 女, 副教授, 博士。

通讯联系人: 张国英, 副教授, 沈阳师范大学物理系 理论物理教研室; 电话: 024-25409535; E-mail: liuguili@sina.com

在 Recursion 方法和紧束缚框架下, 体系的结
构能为

$$U_s = \sum_l U_l$$

(7)

$$U_l = \sum_a \int_{-\infty}^{E_f} E n_{al}(E) dE$$

(8)

根据不同体系总结构能的大小, 可以讨论体系形成
非晶的难易。

Recursion 方法由于在构造哈密顿矩阵时不需
体系具有周期性和对称性, 原则上可以选择很多原子
构成原子团, 原子种类也可以选为多种。分子动力
学在模拟快速凝固形成非晶的过程方面有非常独特
的效果。本文用分子动力学方法构造非晶的原子团,
以 $\text{Ni}_{64}\text{Pd}_{16}\text{Al}_{20}$ 的成分为参考, 由于 Ni、Pd、Al
都为面心立方结构, 原子间相互作用势选为 Sutton-
Chen 模型^[13]。体系包含 500 个原子, 周期性边界
条件选为立方盒子。初始温度取为 1 800 K, 冷却
速度为 2×10^{13} K/s, 每隔 100 K, 进行 4 000 步驰
豫, 记取一次结构。模拟结果发现, 非晶的转变温
度约为 670 K, 取 300 K 时非晶结构为电子理
论计算的原子团(图 1 所示为 Z 的绝对值小于
0.325 nm 的所有原子在 Z 方向的投影)。以 Cu,
Ag, Rh, Au, Pt, Ir 代替 Pd 计算非晶的电子结构,
计算总结构能时取中心的 25 个原子, 同时计算

相应的相同体积晶态的总结构能以作比较。

2 计算结果与讨论

2.1 $\text{Ni}_{64}\text{X}_{16}\text{Al}_{20}$ 非晶与晶态的总结构能差

在材料物理学中, “能量”作为热力学和动力学
以及稳定和临界现象的基本参量和判据, 可以反应
微观体系的相互作用, 是一个“好”的特征量^[14]。
Uhlmann^[1]根据固体结晶过程中晶核形成、晶体
生长以及相变动力学理论得出: 晶核形成的热力学
势垒(结晶势垒)愈大, 则从液态到非晶态的驱动力
越大, 即形成非晶固体就愈容易。晶核形成的热力
学势垒与单位体积液体转变成晶体后自由能下降的
数值成反比。由此可知, 单位体积液体转变成晶体
后自由能下降的数值越小, 形成晶体就越难, 形成
非晶的驱动力就越大, 就越容易形成非晶。体系的
自由能 $F = U + TS$ 。熵 S 与体系的混乱程度有关,
就前面利用分子动力学建立的非晶体系而言, 用不
同的过渡元素代替 Pd 并不增加混乱度, 因此系统
的熵不变, 那么自由能的变化主要是由内能决定
的, 即体系的内能(晶态相对于非晶态)降低得越
少, 越容易形成非晶。我们利用 Recursion 方法计
算了不同过渡金属代替 Pd 后, NiXAl 系非晶相对
于晶态的能量差, 结果列于表 1。

从表 1 可以看出, 过渡元素使得 NiXAl 系非晶
相对于晶态的能量差按 Ir, Pt, Rh, Pd, Au, Ag,
Cu 的次序依次升高, 按 Uhlmann 的理论可知其非
晶形成的驱动力依次降低, 非晶形成能力依次下
降。

2.2 $\text{Ni}_{64}\text{X}_{16}\text{Al}_{20}$ 非晶与晶态合金中过渡元素与 Al 间的键性

前面指出了结晶势垒与能量间的关系, 另外结
晶势垒与物质的结构化学特性, 如键性、键强、分
子大小及排列也有关^[2], 无方向性的纯粹离子键
和金属键物质容易形成晶体, 共价键的键长及键角
不易改变, 原子不容易扩散, 有阻碍结晶的作用。
当物质中存在离子-共价混合键时, 最容易形成非晶

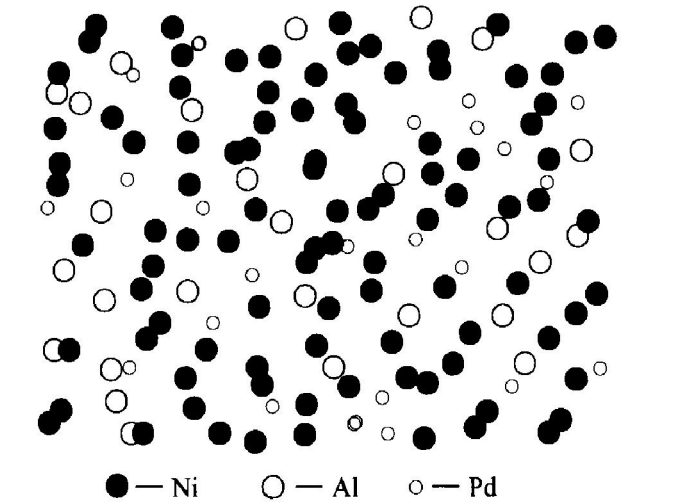


图 1 非晶态 $\text{Ni}_{64}\text{Pd}_{16}\text{Al}_{20}$ 合金的原子结构模型
Fig. 1 Model of atom structure of $\text{Ni}_{64}\text{Pd}_{16}\text{Al}_{20}$
amorphous alloy

表 1 $\text{Ni}_{64}\text{X}_{16}\text{Al}_{20}$ 系非晶相对于晶态的能量差 (eV)

Table 1	Energy difference of $\text{Ni}_{64}\text{X}_{16}\text{Al}_{20}$ amorphous alloy compared with crystal alloy (eV)						
X	Ir	Pt	Rh	Pd	Au	Ag	Cu
$E(\text{Amorphous})$	- 3 846. 51	- 3 950. 60	- 3 884. 06	- 3 995. 718	- 4 055. 62	- 4 105. 84	- 4 142. 58
$E(\text{Crystal})$	- 5 082. 36	- 5 217. 97	- 5 131. 98	- 5 279. 76	- 5 358. 44	- 5 425. 20	- 5 474. 71
ΔE	1 235. 85	1 267. 37	1 247. 92	1 284. 04	1 302. 79	1 319. 36	1 332. 14

体。另外, 共价键的键强越强, 形成非晶的能力越强。图 2、图 3 给出了 $\text{Ni}_{64}\text{X}_{16}\text{Al}_{20}$ 非晶与晶态合金中, 过渡元素及 Al 的局域态密度(LDOS)。Al 在 高能区有一明显的小峰, 主要是其 s 轨道的贡献; 较低能区为 p 轨道贡献。过渡元素在 高能区也有一小峰, 为 s 电子的贡献, 低能区的 双峰或三峰结构为 d 电子的贡献。过渡元素态密度低能区的 双峰结构(非晶中, 部分过渡元素变为三峰结构)按 Cu, Ag, Au, Pd, Rh, Pt, Ir 的顺序依次向 高能区转移, 峰高降低, 能区展宽, 与 Al 的 p 电子在低能区发生耦合, 形成了共价键, 且后面的元素与 Al 形成的共价键较强; 高能区 Al 的 s 电子与过渡元素的 s 电子也发生耦合, 形成了共价键。这种共价相互作用在液态中也存在, 这样, 液体在冷却过程中, 图 2、图 3 中下边的元素扩散相对于上边的元素要困难, 因此当它们加入到 NiAl 合金中时, 下边的元素使合金容易形成非晶, 即过渡元素对 NiAl 系合金非晶形成能力影响从大到小的顺序是: Ir, Pt, Rh, Pd, Au, Ag, Cu。另外, 我们还根据费米能级计算了各元素的轨道电子数, 发现 Al 与过渡元素间存在着电子得失(见表 2), 说明 Al 与过渡元素之间除了有共价相互作用外, 还存在离子键。这就使 $\text{Ni}_{64}\text{X}_{16}\text{Al}_{20}$ 合金的非晶形成能力更强。

2.3 与以往实验及理论结果的比较

人们通过实验和结构化学理论得出原子尺寸差及元素间电负性差对非晶固体的形成有很大影响,

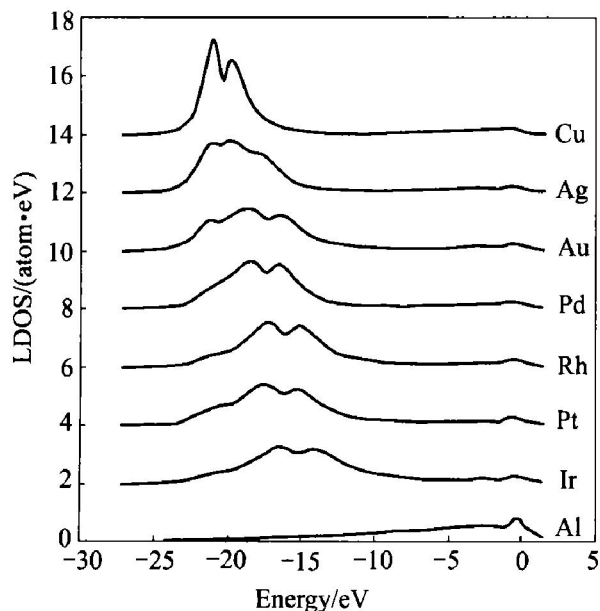


图 2 非晶 $\text{Ni}_{64}\text{X}_{16}\text{Al}_{20}$ 合金中合金元素的局域态密度

Fig. 2 Local density of state of alloy elements in amorphous alloy $\text{Ni}_{64}\text{X}_{16}\text{Al}_{20}$

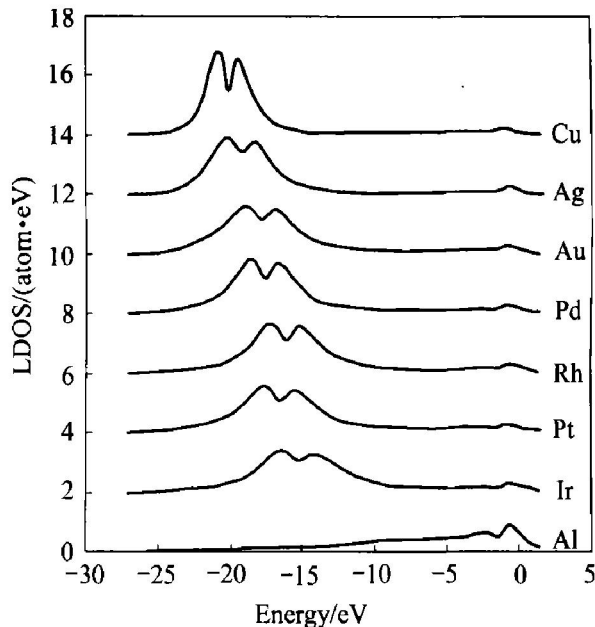


图 3 $\text{Ni}_{64}\text{X}_{16}\text{Al}_{20}$ 晶态合金中合金元素的局域态密度

Fig. 3 Local density of state of alloy elements in crystal alloy $\text{Ni}_{64}\text{X}_{16}\text{Al}_{20}$

表 2 $\text{Ni}_{64}\text{X}_{16}\text{Al}_{20}$ 合金中 Al 与过渡元素间的得失电子数

Table 2 Gained or lost electron numbers of Al or transition elements in $\text{Ni}_{64}\text{X}_{16}\text{Al}_{20}$ alloy

X	Δn_x	Δn_{Al}	Δn_{Ni}
Ir	- 0.187	1.207	- 0.410
Pt	0.134	1.165	- 0.428
Rh	- 0.548	1.356	- 0.356
Pd	- 0.083	1.298	- 0.386
Au	0.749	1.003	- 0.486
Ag	0.613	1.070	- 0.471
Cu	0.482	1.114	- 0.460

原子尺寸差越大, 电负性差越大, 非晶的形成能力越强^[1]。就 $\text{Ni}_{64}\text{X}_{16}\text{Al}_{20}$ 系合金而言, 除 Cu 以外, Au, Ag 与 Al 的原子半径差较小(见表 3), 当它们加入到 NiAl 合金中时, 其非晶形成能力较小; 相反, Ir, Rh, Pd, Pt 与 Al 的原子半径差较大, 当它们加入到 NiAl 合金中时, 非晶形成能力强。有关的电负性理论是, 两元素间的电负性差越大, 则相互作用越强。在同一主族中, 从上到下, 电负性减小; 同一周期中, 从左至右, 电负性增大。那么, Ir, Pt, Rh 与 Al 的电负性差较大, Cu, Ag 与 Al 的电负性差最小, 可见, 由此仍然可以得出, Ir, Pt, Rh 能增大 NiAl 合金非晶的形成能力, Cu, Ag, Au 对非晶的形成能力增加不大。显然, 这与我们用电子

理论计算得出的结论是一致的, 由此可

表 3 Al 及不同过渡元素的原子半径^[15](nm)
Table 3 Atom radii of Al and transition elements (nm)

Ir	Pt	Rh	Pd
0.135 7	0.138 7	0.134 5	0.137 5
Au	Ag	Cu	Al
0.144 2	0.144 4	0.127 8	0.143 1

见, 我们的计算是合理的。

3 结论

根据分子动力学理论建立了非晶 $\text{Ni}_{64}\text{Pd}_{16}\text{Al}_{20}$ 的结构模型, 用 Recursion 方法计算了 $\text{Ni}_{64}\text{Pd}_{16}\text{Al}_{20}$ 系非晶及相应晶态的电子结构。结果表明: $\text{Ni}_{64}\text{Pd}_{16}\text{Al}_{20}$ 合金的非晶形成能力可以由局域电子态密度(LDOS)、Al 与过渡元素间的电子转移和非晶与晶态合金的总结构能差来研究。LDOS 低能区双(或三)峰结构向高能区偏移多的过渡元素与 Al 形成的共价键较强, 离子键与共价键共存使 $\text{Ni}_{64}\text{Pd}_{16}\text{Al}_{20}$ 合金非晶形成能力增强。 $\text{Ni}_{64}\text{Pd}_{16}\text{Al}_{20}$ 非晶与相应晶态的总结构能差越小的过渡元素使其形成非晶的驱动力越强, 对非晶形成越有利。过渡元素加入到 NiAl 合金中, 非晶形成能力由强到弱的顺序为: Ir, Pt, Rh, Pd, Au, Ag, Cu。

REFERENCES

[1] 郭贻诚, 王震西. 非晶态物理学[M]. 北京: 科学出版社, 1984. 17 - 19.
GUO Da'cheng, WANG Zhen'xi. Amorphous Physics [M]. Beijing: Science Press, 1984. 17 - 19.

[2] Inoue A, Zhang T. Impact fracture energy of bulk amorphous $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ alloy[J]. Mater Trans JIM, 1996, 37: 1726 - 1402.

[3] Graham C D, Egami T. Magnetic properties of amorphous alloys[J]. J Mag Mag Mater, 1980(15 - 18): 1325 - 1330.

[4] Nishiyama N, Inoue A. Flux treated Pd-Cu-Ni-P amorphous alloy having low critical cooling rate[J]. Mater Trans JIM, 1997, 38: 464 - 472.

[5] Inoue A, Shihata T, Zhang T. Effect of additional element on glass transition behavior and glass formation tendency of Zr-Al-Cu-Ni alloys [J]. Mater Trans JIM,

1995, 36: 1420 - 1426.

[6] Peker A, Johnson W L. A highly processable metallic glass: $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10.0}\text{Be}_{22.5}$ [J]. Appl Phy Lett, 1993, 63(17): 2342 - 2347.

[7] 张庆生, 吴世丁, 张海峰, 等. 淬态晶相对块状 Zr-Al-Ni-Cu 非晶合金疲劳断裂的影响[J]. 金属学报, 2002, 38(3): 265 - 268.
ZHANG Qing-sheng, WU Shi-ding, ZHANG Hai-feng, et al. Effects of quenched crystallites on cyclic fatigue fracture of Zr-Al-Ni-Cu bulk amorphous alloy[J]. Acta Metal Sin, 2002, 38(3): 265 - 268.

[8] ZHANG Guo-ying, LIU Gu-li, ZENG Mei-guang. Recursive determination of the embrittling effect of alloying element on the impurity induced low angle grain boundary embrittlement [J]. Journal of Iron and Steel Research , 2001, 8(2): 51 - 55.

[9] 张国英, 刘贵立, 曾梅光, 等. 钢中小角晶界区的电子结构及掺杂效应[J]. 物理学报, 2000, 49(7): 1344 - 1347.
ZHANG Guo-ying, LIU Gu-li, ZENG Mei-guang, et al. Energies of impurities and doping effect at 5.3° low angle grain boundary in steel [J]. Acta Phys Sin, 2000, 49(7): 1344 - 1347.

[10] 韦文楼, 郭进, 邓文, 等. LaNi_5 基合金电极性能与其电子结构的相关性[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 501 - 504.
WEI Wen-luo, GUO Jin, DENG Wen, et al. Correlation between electronic structure of LaNi_5 base alloys and hydrogen absorption properties[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 12(3): 501 - 504.

[11] Haydock R. Solid State Physics, Vol. 35 [M]. New York: Academic Press, 1980. 216.

[12] Harrison W A. Electronic Structure and the Properties of Solids [M]. San Francisco: Freeman, 1980. 551.

[13] Sutton A P, Chen J. Long-range finnis-sinclair potentials [J]. Philosophical Magazine Letter, 1990, 61(3): 139 - 146.

[14] 肖慎修, 王崇愚, 陈天朗. 密度泛函理论的离散变分方法在化学和材料物理学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1998. 92.
XIAO Shen-xiu, WANG Chong-yu, CHEN Tian-lang. The Application of The Discrete Variational Method in The Density Functional Theory to Chemistry and Materials Physics[M]. Beijing: Science Press, 1998. 92.

[15] 魏全金. 材料电子显微分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990. 186 - 187.
WEI Quan-jin. The Electron Micro Analysis in Materials [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990. 186 - 187.

Electronic theory calculations of alloying effect to amorphous alloy forming ability

ZHANG Guo-ying^{1, 2}, HU Zhuang-qi², ZHANG Hai-feng²

(1. Department of Physics, Shenyang Normal University, Shenyang 110031, China;

2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract : The atom structure model of $\text{Ni}_{64}\text{Pd}_{16}\text{Al}_{20}$ amorphous alloy was set up by using molecular dynamics theory. The electronic structure calculations of crystal and amorphous alloy $\text{Ni}_{64}\text{X}_{16}\text{Al}_{20}$ by Recursion method reveal that the amorphous alloy forming ability is related to the location of the double-peak (or tri-peak) of local density of states (LDOS) in low energy region, electrovalent bond formed by gaining or losing electrons and the total structure energy difference of amorphous alloy $\text{Ni}_{64}\text{X}_{16}\text{Al}_{20}$ to crystal alloy. The common conclusion drawn from LDOS and the total structure energy difference of amorphous alloy $\text{Ni}_{64}\text{X}_{16}\text{Al}_{20}$ to crystal alloy is: when transition element Ir, Pt, Rh, Pd, Au, Ag, Cu is added into NiAl alloy, the amorphous alloy forming ability weakens in the same order. The electrovalent bond existing in $\text{Ni}_{64}\text{X}_{16}\text{Al}_{20}$ alloy enhances the amorphous alloy forming ability too.

Key words: amorphous structure model; Recursion method; electronic theory; amorphous alloy forming ability

(编辑 袁赛前)