

快凝 Pd₈₂Si₁₈ 合金原子团簇的演化特性及遗传机制*

高明¹⁾ 邓永和^{2)†} 文大东²⁾ 田泽安³⁾ 赵鹤平¹⁾ 彭平³⁾

1) (吉首大学物理与机电工程学院, 吉首 416000)

2) (湖南工程学院理学院, 湘潭 411104)

3) (湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083)

(2019年6月21日收到; 2019年12月10日收到修改稿)

采用分子动力学 (MD) 模拟计算, 对 Pd₈₂Si₁₈ 合金快凝过程中基本原子团簇的遗传特性、演化趋势和结构稳定性进行了研究. 团簇类型指数法 (CTIM) 分析表明: 非晶固体中 Si 原子为中心的 (10 2/1441 8/1551) 双帽阿基米德反棱柱 (BSAP) 团簇数目占据优势. 快凝过程中, BSAP 结构团簇具有最大的遗传分数, 并且其他以 Si 原子为中心的 Kasper 团簇大多都会向 BSAP 结构团簇转变. 通过对 Si 原子为中心的 Kasper 基本团簇电子性质第一性原理计算发现, 体系中 BSAP 团簇的结合能最低, 结构稳定性较高, 与分子动力学计算结果一致.

关键词: Pd₈₂Si₁₈ 合金, 快速凝固, 团簇, 遗传, 电子性质

PACS: 64.70.pe, 61.25.Mv, 64.70.D-, 71.15.Pd

DOI: 10.7498/aps.69.20190970

1 引言

Pd 基非晶合金由于在力学、磁学、化学催化和耐腐蚀等方面都具备良好的性能而备受关注. 自 20 世纪 80 年代 Kui 等^[1] 仅在冷速为 10 K/S 的条件下制备出厘米级 Pd-Ni-P 棒状非晶合金以来, 实验室可制备出最大的 Pd 基非晶合金样品的直径已经达到了 75 mm, Pd 基非晶合金被认为是具有最好玻璃形成能力 (GFA) 的合金体系^[2]. 非晶合金的优异性能和 GFA 与其局域原子结构密切相关, 已成为非晶材料研究者的共识. 已有研究发现 Cu 原子为中心的二十面体团簇的比例可以表征 Cu-Zr 快凝合金的玻璃转变^[3,4], 甚至可以用来

评估非晶合金的 GFA^[5,6]. Wu 等^[7] 还发现过冷液体的二十面体中程序 (IMRO) 具有较长的寿命, 从而抑制结晶化, 促进金属玻璃的形成. 由于金属玻璃被称为“冻结的液体”, 本课题组从金属玻璃液体和固体局域原子结构的关联上找到了一条理解 GFA 的新途径. 邓永和等^[6] 和 Cheng 等^[8] 采用分子动力学模拟发现: 快凝 Cu-Zr 合金二十面体团簇的遗传性是快凝 TM-TM 合金的固有属性, 与 GFA 有着密切的联系, 二十面体团簇的遗传分数和遗传起始温度都可以用来表征 Cu-Zr 非晶合金 GFA 的大小. 在过渡金属-金属 (TM-M) 的 Pd-Si 非晶合金系统中, 双帽阿基米德反棱柱 (BSAP) 和三帽三棱柱 (TTP) 的数目较多, 其中尤以 BSAP 为特征结构^[9-13]. 然而, 针对 TM-M 合金系列在快凝形成非晶过程中的结构演化、遗传特性和遗传机

* 国家自然科学基金 (批准号: 51701071, 51871096)、湖南省自然科学基金 (批准号: 2016JJ5028, 2018JJ3100) 和吉首大学研究生科技创新项目 (批准号: JGY201933) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dengyonghe1@163.com

制的研究还很少,因此本文将针对结构的演化和遗传特性以及产生结构遗传的机制进行深入的研究.

由于在共晶点 $x = 17.2$ 附近的 $\text{Pd}_{100-x}\text{Si}_x$ 合金都具有很强的 GFA^[14],特别是 $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ 合金,因此,本文以 $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ 合金为研究对象来认识其特征团簇的结构遗传特性及电子机制.本文首先采用分子动力学 (MD) 方法对 $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ 合金的快凝过程进行研究,并采用团簇类型指数法 (CTIM) 表征和跟踪其微结构的演化过程,接着通过第一性原理,计算各团簇的能量分布,找出能量较低的稳定团簇,并分析结构的遗传机制与团簇的演化过程和结构稳定性的关系,发现结合能与结构的遗传性有着较好的对应关系.

2 计算条件和方法

MD 模拟采用 LAMMPS 程序^[15].首先将 32000 个原子 (2624 个 Pd 原子和 5760 个 Si 原子) 随机放入立方盒中,同时给每个原子编号设置 ID,采用 Sheng 等为 Pd-Si 合金发展的嵌入原子势 (EAM)^[16],通过将 $g(r)$ 曲线理论计算值与实验值作对比论证了该势函数的准确性.在 NPT 系综和周期性边界条件下,压强保持为 0,步长为 2 fs.首先在温度为 2100 K 下等温运行 1×10^6 步,使体系熔化并达到平衡状态,接着以 1×10^{11} K/s 的冷速快凝至 300 K.第一性原理计算基于密度泛函理论 (DFT) 的 DMOL³ 软件包^[17],在过冷液相区温度 810 K 和玻璃态温度 300 K 下,对 Si 为中心的基本团簇进行几何优化和总能计算的时候,有效势采用相对论修正的 Effective Core Potentials (ECP) 赝势,原子波函数采用带一个 p 轨道极化函数的双数值基组 (d-polarization functions)^[18],电子交换关联势选取 GGA (general gradient approximate) 近似的 Perdew-Burke-Emzerhof (PBE)^[19] 交换关联泛函,能量偏差小于 1.0×10^{-5} Ha,应力改变小于 0.002 Ha/Å、位移偏差小于 0.005 Å,平面波自洽场的迭代误差为 1.0×10^{-6} Ha,热展宽 (Smearing 因子) 为 0.005 Ha,在对弛豫前后团簇的能量进行计算时未采用任何对称性限制.

3 模拟结果与讨论

3.1 双体分布函数和势能演化

双体分布函数可以有效地描述液体、晶体和非

晶的结构特征^[20].由于 $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ 合金的熔点约为 1088 K^[14],所以图 1 给出了 $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ 合金从 1300 K 熔体到 300 K 固体快凝过程的双体分布函数变化的曲线图.从图 1(a) 中可以看出 $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ 总双体分布函数 $g(r)_{\text{tot}}$ 曲线并无长程峰,且第二峰随温度的降低而升高,最终分裂形成两个次峰,说明 $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ 合金在快凝过程中形成了非晶结构.从图 1(b) 中可以进一步看出, $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ 合金 $g(r)_{\text{tot}}$ 曲线的第一峰在形成玻璃态时也发生了劈裂,结果与前期研究 $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 非晶合金的结果相同^[13],但是对于第一峰劈裂形成的详细解释,文献^[13]并没有给出.

由于 $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ 合金是低溶质体系,从图 1(c) 中可以看出 Si 原子与 Si 原子的距离已经超出了以 Si 原子为中心团簇第一近邻的距离,因此以 Si 原子为中心的短程序团簇的配位原子都是 Pd 原子,这一点与溶质-溶质规避准则^[11]完全符合.因此在快凝过程中 $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ 中 Si 原子与 Si 原子部分双体分布函数 $g(r)_{\text{Si-Si}}$ 对 $g(r)_{\text{tot}}$ 第一峰的贡献要远小于 Pd 原子与 Si 原子部分双体分布函数 $g(r)_{\text{Pd-Si}}$ 和 Pd 原子与 Pd 原子部分双体分布函数 $g(r)_{\text{Pd-Pd}}$,即 Si 与 Si 原子的规避作用也对图 1(b) 劈裂形成起到一定的作用;通过图 1(d) 中 $g(r)_{\text{Pd-Si}}$ 和 $g(r)_{\text{Pd-Pd}}$ 的第一峰放大图可以看出,在冷却过程中两峰的峰宽都在逐渐缩小,进而导致了 Pd-Si 键和 Pd-Pd 键的键长分布更加集中了,而两峰的相交区域却在不断减小,即随温度降低,原子振动范围的不断减小,使得中间范围 (2.5—2.7 Å) 键长分布减少;从图 1(d) 中 $g(r)_{\text{Pd-Si}}$ 和 $g(r)_{\text{Pd-Pd}}$ 第一峰峰值随温度的降低而增加可以看出,以 Pd 为中心的 Pd 配位原子和 Si 配位原子都在不断增加,以及 Si 为中心的 Pd 配位原子也在不断增加.这些原因最终导致了图 1(b) 中 $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ 非晶合金 $g(r)_{\text{tot}}$ 曲线第一峰劈裂的形成.

为了得到较为精确的玻璃转化温度,图 2 进一步给出了 $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ 体系每个原子的势能随温度的变化关系,从图 2 可以看出:势能随温度的变化曲线并没有发生突变,这也进一步说明了在快凝过程中并没有形成晶体相;在 2100—1000 K 以及 750—300 K 范围内势能和温度呈现出近线性的关系,而在 750—300 K 范围内的斜率却明显变小了,说明在 1000—750 K 的温度区间内体系发生了玻璃化转变.通过对势能和温度曲线的插值和外推得出该体系的 $T_g \approx 785$ K,该值明显比实验值 634 K^[14]

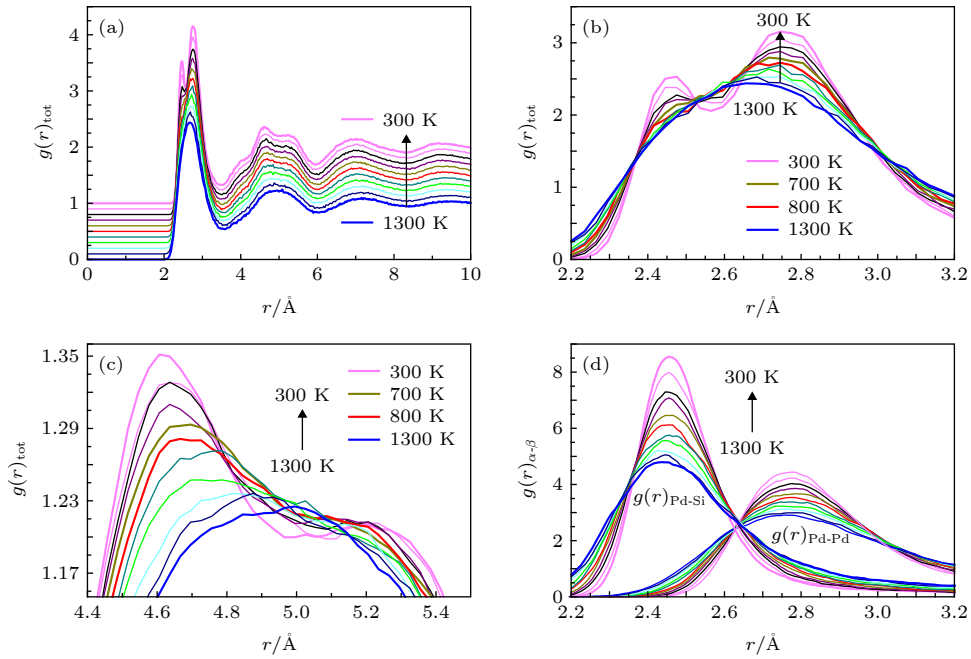


图 1 Pd₈₂Si₁₈ 在 1300 → 300 K 快凝过程中体系的双体分布函数 ($\Delta T = 100$ K) (a) $g(r)_{\text{tot}}$; (b) $g(r)_{\text{tot}}$ 的第一峰放大图; (c) $g(r)_{\text{tot}}$ 第二峰放大图; (d) $g(r)_{\text{Pd-Si}}$ 和 $g(r)_{\text{Pd-Pd}}$ 第一峰的放大图

Fig. 1. Pair distribution functions $g(r)$ for rapidly solidified of Pd₈₂Si₁₈ from 1300 to 300 K ($\Delta T = 100$ K): (a) The $g(r)_{\text{tot}}$ curve; (b) first peak zoom of $g(r)_{\text{tot}}$ curve; (c) second peak zoom of $g(r)_{\text{tot}}$ curve; (d) first peak zoom of $g(r)_{\text{Pd-Si}}$ and $g(r)_{\text{Pd-Pd}}$ curve.

高出许多, 导致这种差异的主要原因是受到计算资源的限制, 在 MD 模拟中采用的冷速高达 1×10^{11} K/s, 很难模拟出体系在低冷速下的演化过程。

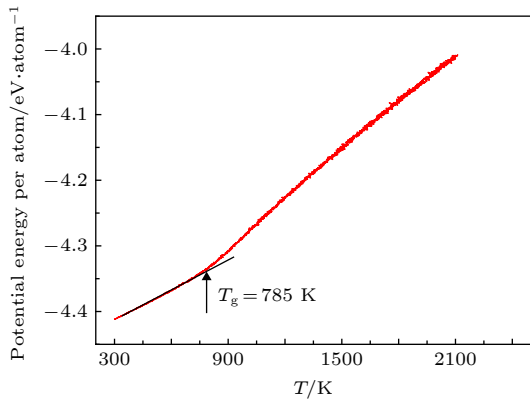


图 2 Pd₈₂Si₁₈ 合金在快凝过程中体系中原子的势能随温度的变化

Fig. 2. Average atomic potential energy of per atom in the simulated system as a function of temperature T during rapid solidification.

3.2 微结构分析

采用基于 H-A 键型指数 [21] 的扩展原子团簇类型指数 [22,23] 法 (CTIM) 来表征团簇的局域结构, 形如 $(Z n_{1/(ijkl)1}, n_{2/(ijkl)2}, \dots, n_{\text{HA}/(ijkl)\text{HA}})$, Z 表示局域短程序团簇中心原子的配位数, n_{HA} 表

示各种 H-A 键型指数的数目, $ijkl$ 是 H-A 键型的类型. 如二十面体团簇是由 12 个 1551 H-A 键型组成, CTIM 指数为 (12 12/1551), BSAP 结构的 CTIM 指数则可相应地写为 (10 2/1441 8/1551), 同样三棱三棱柱 (TTP) 的 CTIM 指数为 (9 3/1441 6/1551). 图 3 进一步给出了 BSAP 和 TTP 的结构示意图. 值得指出的是 CTIM 表征方法并没有采用近似处理 [23], 可以更深刻地认识非晶的微观结构. MD 模拟的快凝 Pd₈₂Si₁₈ 合金体系中, 所有短程序团簇的种类和属性都可以很方便地导出. 低温时, 尽管得到的团簇种类有 100 多种, 但是数量超过 100 的也只有 40 多种, 而在这 40 多种团簇中, Kasper 团簇占据了主要分数。

如图 4 所示, 与研究 Pd₈₀Si₂₀ 体系 [13] 类似, 在快凝过程中, (12 12/1551) 和它的变形结构 (12 2/1441 8/1551 2/1661) 的数量增加缓慢, 远少于其他 Kasper 团簇, 因此, 二十面体并非该体系的特征结构. 而随着温度降低, 标准 Kasper 团簇 (见图 4(a) 中的 BSAP 结构团簇 (10 2/1441 8/1551) 和 (11 2/1441 8/1551 1/1661) 以及变形 Kasper 团簇 (见图 4(b) 中 (10 1/1441 5/1551 1/1541 3/1431) 和 (14 2/1441 8/1551 4/1661) 的数目明显增加了, 尤其在 $T_m - T_g$ 的过冷液相区内. 相比

于其他 Kasper 团簇, 在小于 T_g 的温区内, 随着温度降低, BSAP 团簇不仅增速最快, 而且在低温条件下数量最多, 因此, 在 $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ 合金的非晶形成过程中, BSAP 团簇起到了重要的作用. 通过对体系结构的观察我们还发现配位数为 9, 10 和 11 的 Kasper 团簇都是以 Si 原子为中心, 且配位原子都是 Pd 原子. 因此, 从图 4(a) 和图 4 (b) 中可以看

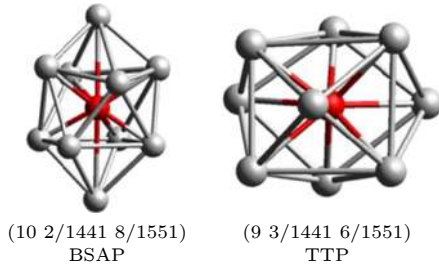


图 3 CTIM 指数为 (10 2/1441 8/1551) 和 (9 3/1441 6/1551) 的 BSAP 和 TTP 的结构示意图 (红色的球表示 Si 原子, 灰色球表示 Pd 原子)

Fig. 3. Schematic diagram of BSAP and TTP with CTIM index of (10 2/1441 8/1551) and (9 3/1441 6/1551) (Red ball denote Si atom and gray balls denote Pd atoms).

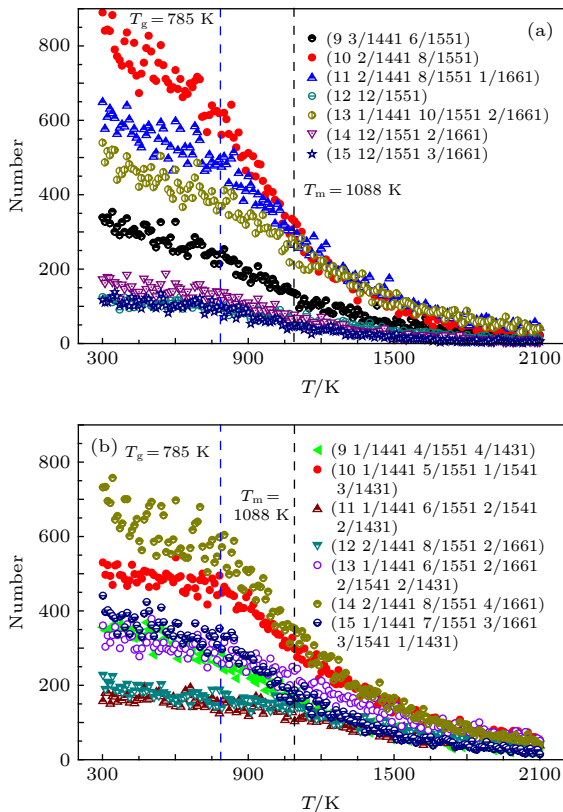


图 4 在快凝过程中 $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ 合金基本团簇的数量随温度的变化关系 (a) 标准 Kasper 团簇; (b) 变形的 Kasper 团簇

Fig. 4. The temperature dependence of the number of typical basic clusters in $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ alloys: (a) Canonical Kasper clusters; (b) distorted Kasper clusters.

出 Si 原子为中心的 Kasper 团簇在低温时占据了体系的主要分数, 所以 Si 原子为中心的 Kasper 团簇是 $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ 非晶合金体系的基本团簇.

3.3 基本团簇的结构遗传与演化

Si 原子为中心的 BSAP 团簇在 $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ 合金的快凝过程中增速最快, 数目最多, 而且以 Si 原子为中心的 Kasper 团簇是该体系的基本团簇, 因此对基本 Si 原子为中心的团簇结构的遗传和演化过程进行了深入的研究. 当体系的温度从 T_1 下降到 $T_2 (< T_1)$, 基本团簇中心原子的种类和编号保持不变的条件下, 团簇的类型和壳层原子的种类、数目及原子编号均保持不变的演化模式, 为完全遗传. 如果只是团簇的构型和中心原子种类与编号不变, 而部分配位原子的种类或编号发生了变化, 则称为核遗传 [22]. 在核遗传的模式下, 团簇的成分 (即化学序) 可能会发生改变, 但结构仍保持不变, 如图 5 所示.

根据上述定义, 跟踪分析了以 BSAP 为主的 6 种基本 Si 心团簇的遗传性. CTIM 指数分别是标准构型的 (9 3/1441 6/1551), (10 2/1441 8/1551), (11 2/1441 8/1551 1/1661), 以及相应的变形结构 (9 1/1441 4/1551 4/1431), (10 1/1441 5/1551 1/1541 3/1431) 和 (11 1/1441 6/1551 2/1541 2/1431).

图 6 所示为非晶合金 $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ 从 810 到 300 K 的遗传分数, 这里, $f_i = N_{T_2}^i / N_{T_1}$ ($i = \text{P}$ 和 C , 分别表示完全遗传和核遗传), N_{T_1} 表示温度为 $T_1 (> T_2)$ 时某类团簇的总数, $N_{T_2}^i$ 表示该类团簇以第 i 种模式从 T_1 遗传到 T_2 的数目, 遗传分数 $f = f_p + f_c$. 跟踪分析了过冷液相区 ($T_m - T_g$) 到玻璃态中基本 Si 心团簇的遗传过程, 从图 6 可以看到: 810—300 K 的快凝过程中, BSAP 的遗传分数最大, 遗传性能最好, 其次是 (11 2/1441 8/1551 1/1661), 遗传性能最差的是 (11 2/1441 8/1551 1/1661) 的变形结构 (11 1/1441 6/1551 2/1541 2/1431).

为了考察 810 到 300 K 快凝过程中这些团簇的相对稳定性, 对演化分数进行了详细的统计. 这里, 定义演化分数的计算方式为 $f_{j \rightarrow i} = N_{T_2}^{j \rightarrow i} / N_{T_1}^j$, $f_{j \rightarrow i}$ 表示由第 j 类团簇演化为第 i 类团簇的演化分数, $N_{T_2}^{j \rightarrow i}$ 表示第 j 类团簇从高温 T_1 (810 K) 到低温 T_2 (300 K) 保持核原子的 ID 不变, 演化为第 i

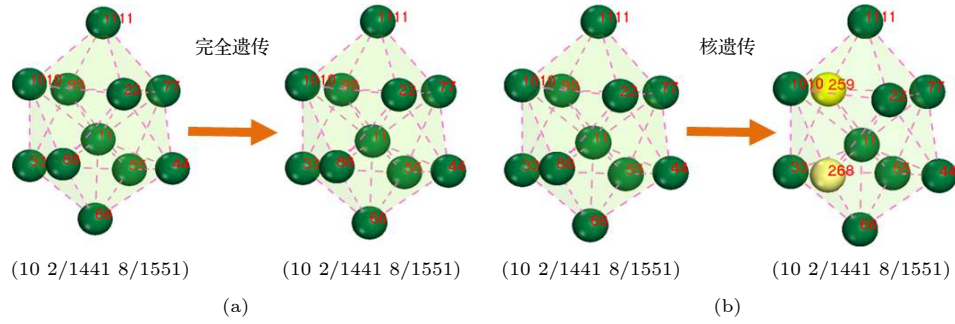


图 5 BSAP 基本团簇遗传示意图 (a) 完全遗传; (b) 核遗传

Fig. 5. Basic cluster heredity schematic map of BSAP: (a) Perfect heredity; (b) core heredity.

类团簇的数目, $N_{T_1}^j$ 表示 $T_1(810\text{ K})$ 温度时, 第 j 类团簇的总数. 计算结果如表 1 所列. 通过观察可以发现, 表 1 的演化分数与图 4 相应的团簇在快凝过程中的增加趋势表现出很好的一致性, 在表 1 的演化分数的统计中, 除了自身遗传之外, 其他类型的团簇向 BSAP 演化的分数最多, 其次是 (11 2/1441 8/1551 1/1661), 再者是 (10 1/1441 5/1551 1/1541 3/1421), 而向 (9 3/1441 6/1551) 团簇的演化相对较少, 向 (11 1/1441 6/1551 2/1541 2/1431) 团簇的演化分数最少. 联系图 6 的遗传性能, BSAP 最好, 其次是 (11 2/1441 8/1551 1/1661), (9 3/1441 6/1551) 在结构遗传方面相对较差, 最差的是 (11 1/1441 6/1551 2/1541 2/1431). 因此, 我们得出结论: BSAP 的结构遗传及其他团簇向 BSAP 团簇的演化对 $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ 合金的 GFA 起重要作用.

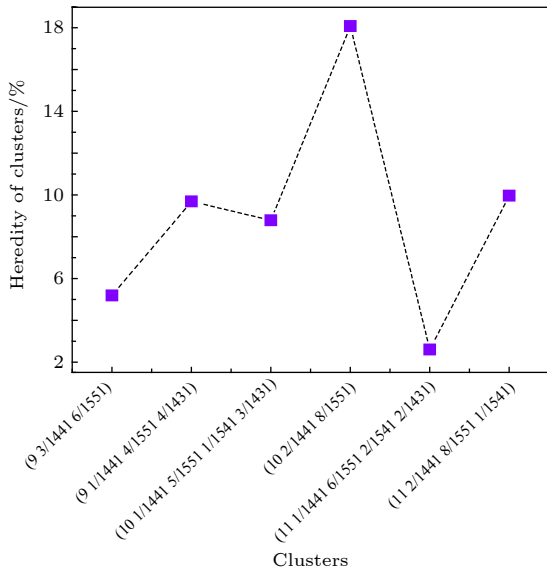


图 6 非晶合金 $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ 从 810 K 到 300 K 的遗传分数

Fig. 6. The heredity fractions in amorphous alloy $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ from 810 K to 300 K.

3.4 基本团簇遗传的电子机制分析

为了深入理解不同团簇遗传产生差异的原因及其对 GFA 的影响机制, 进一步研究以 Si 原子为中心的 Kasper 团簇的能态和电子结构. 结合能是度量结构稳定性的重要物理量, 采用第一性原理的方法, 分别对 810 和 300 K 的 5100 个以 Si 原子为中心 Pd 原子为壳层原子的 Kasper 团簇的结合能进行计算, 并做出统计, 结合能的定义为^[24]

$$E_{\text{Binding}} = \frac{E(\text{Pd}_{n_1}\text{Si}_{n_2}) - (n_1 E_{\text{Pd}} + n_2 E_{\text{Si}})}{n_1 + n_2}, \quad (1)$$

其中 n_1 和 n_2 分别表示每个 Kasper 团簇中 Pd 原子和 Si 原子的数目, $E(\text{Pd}_{n_1}\text{Si}_{n_2})$ 表示单个 Kasper 团簇的总能量, E_{Pd} 和 E_{Si} 分别表示单个 Pd 原子和 Si 原子的总能量.

在 810 K 时 (图 7(a)), $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ 合金快凝至过冷液体的时候, BSAP 和 TTP 总体的结合能分布趋势大致相同, 难以区分出哪种团簇的结构稳定性最好, 但是相比于其他四种基本 Si 为中心的团簇, BSAP 的结构稳定性更好. 从图 7(b) 中可以看到, 300 K 的 $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ 玻璃合金中, BSAP 团簇的结合能分布在能量较低区间的团簇所占比例最高, 结构稳定性相对最好, 而 TTP 团簇的结合能分布的峰位处于相对较高的能态, 结构稳定性不如 BSAP. 图 7(c) 进一步给出了不同类型 Kasper 团簇的平均结合能, 不难看出, 从 810 到 300 K 的快凝过程中, 各类 Kasper 团簇的平均结合能都在降低, 稳定性都在增强. 从 810 到 300 K 降温过程中, $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ 体系一直在不停地从高能态向低能态弛豫, 团簇结构也随着一起弛豫. 但无论是 810 还是 300 K, BSAP 团簇始终呈现较低的平均结合能, 300 K 时表现得最低, 而 (11 1/1441 6/1551 2/1541 2/1431) 结构团簇的结合能分布和平均结合能一直

表 1 Pd₈₂Si₁₈ 合金从 810 到 300 K 的几种基本 Si 原子为中心的团簇的演化分数

Table 1. The evolution fractions of several basic Si-centered clusters in amorphous alloy Pd₈₂Si₁₈ from 810 to 300 K.

| 810 K | 300 K | (9 3/1441 6/1551) | (9 1/1441 4/1551 4/1431) | (10 2/1441 8/1551) | (10 1/1441 5/1551 1/1541 3/1431) | (11 1/1441 6/1551 2/1541 2/1431) | (11 2/1441 8/1551 1/1661) | Sum/% |
|----------------------------------|-------|-------------------|--------------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------|-------|
| (9 3/1441 6/1551) | — | 6.93 | 10.39 | 9.52 | 2.16 | 9.96 | 38.96 | |
| (9 1/1441 4/1551 4/1431) | 7.75 | — | 16.67 | 7.36 | 3.10 | 9.69 | 44.57 | |
| (10 2/1441 8/1551) | 5.80 | 6.97 | — | 10.12 | 1.49 | 12.94 | 37.32 | |
| (10 1/1441 5/1551 1/1541 3/1431) | 5.71 | 5.93 | 14.73 | — | 2.42 | 9.67 | 38.46 | |
| (11 1/1441 6/1551 2/1541 2/1431) | 6.49 | 4.55 | 13.64 | 10.39 | — | 11.04 | 46.11 | |
| (11 2/1441 8/1551 1/1661) | 4.77 | 4.56 | 17.01 | 10.58 | 3.11 | — | 40.03 | |
| Sum(%) | 30.52 | 28.94 | 72.44 | 47.97 | 12.28 | 53.30 | — | |

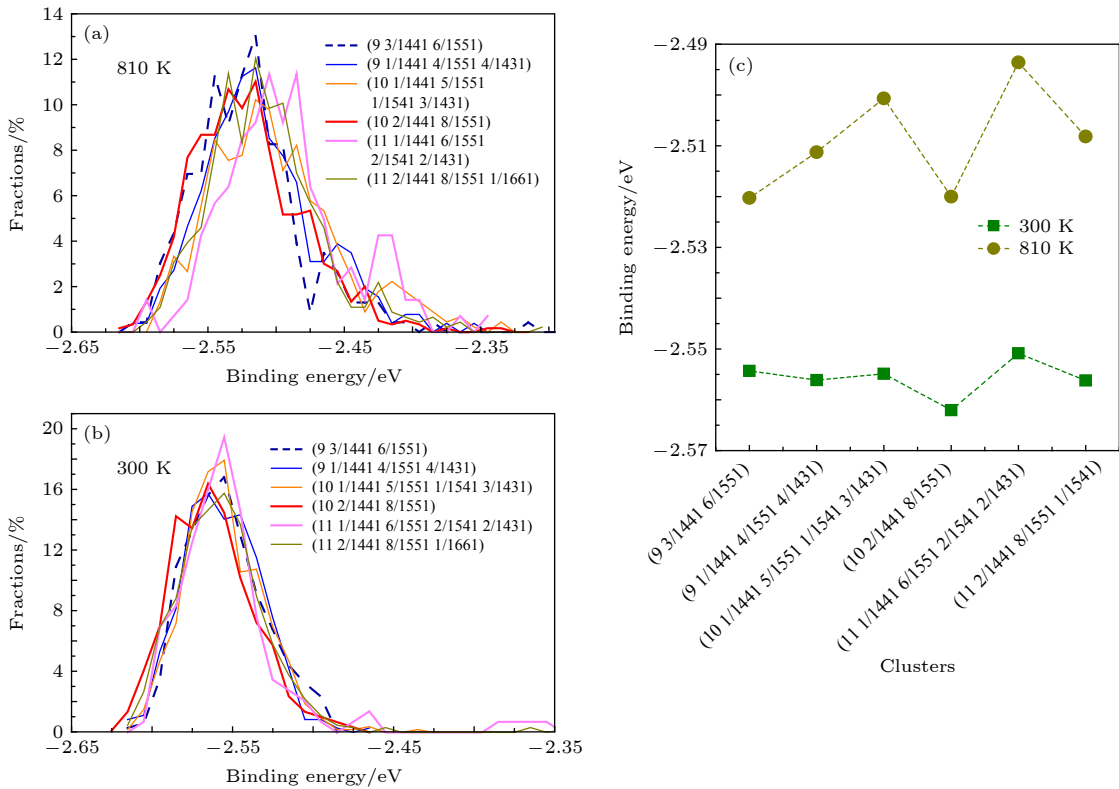


图 7 非晶合金 Pd₈₂Si₁₈ 在 810 K 和 300 K 的几种基本 Si 为中心的团簇的结合能随团簇的分布 (a) 810 K 基本 Si 为中心的团簇的结合能分布; (b) 300 K 基本 Si 为中心的团簇的结合能分布; (c) 810 与 300 K 基本 Si 为中心的团簇的平均结合能分布

Fig. 7. Binding energies of several basic Si-centered clusters of amorphous alloy Pd₈₂Si₁₈ at 810 and 300 K depend on the distribution of clusters: (a) Binding energy distribution of basic Si-centered clusters at 800 K; (B) binding energy distribution of basic Si-centered clusters at 300 K; (c) distribution of average binding energy of basic Si-centered clusters at 800 and 300 K.

较高, 很好地解释 BSAP 团簇遗传性能力最强, (11 1/1441 6/1551 2/1541 2/1431) 结构团簇的遗传能力最弱, 以及在 810 到 300 K 快凝过程中, 其他 Kasper 团簇大多数向 BSAP 演化, 而几乎不向 (11 1/1441 6/1551 2/1541 2/1431) 结构团簇演化的原因.

为了消除系统中团簇结构受温度的影响, 本文又分别通过 EAM 势和第一性原理计算了 Pd₈₂Si₁₈ 快凝合金中以 Si 原子为中心 Pd 原子为壳层的配

位数分别为 9, 10 和 11 的 Kasper 团簇优化后的结合能, 如图 8 所示, Pd₁₀Si 的结合能最小, Pd₉Si 最大, 进一步证实了 Pd₈₂Si₁₈ 快凝合金中 10 配位 BSAP 团簇确实相对其他 Kasper 团簇在理论上具有最低的结合能, 具有最高的遗传分数, 其他团簇向其演化的分数最高. 而 11 配位的 (11 2/1441 8/1551 1/1661) 结构团簇的结合能比 BSAP 略高, 在 T_g 以下的快凝合金中数目仅次于 BSAP. 由于

9 配位的 TTP 团簇的结合能较高, 其在快凝合金中的数目也相对较少, 遗传分数也较低. 图 8(a) 通过 EAM 计算所得的结合能趋势与图 8(b) 图中第一性原理计算结果的基本一致. 为了进一步说明

TTP 和 BSAP 团簇结合能的差异, 图 9 进一步画出了 Pd₉Si 和 Pd₁₀Si 优化后结构的局域电荷密度分布. 由图 9 可知: 壳层 Pd 与 Pd 原子之间以金属键结合为主, 电荷密度为 0.3 处凸起的等高线部分

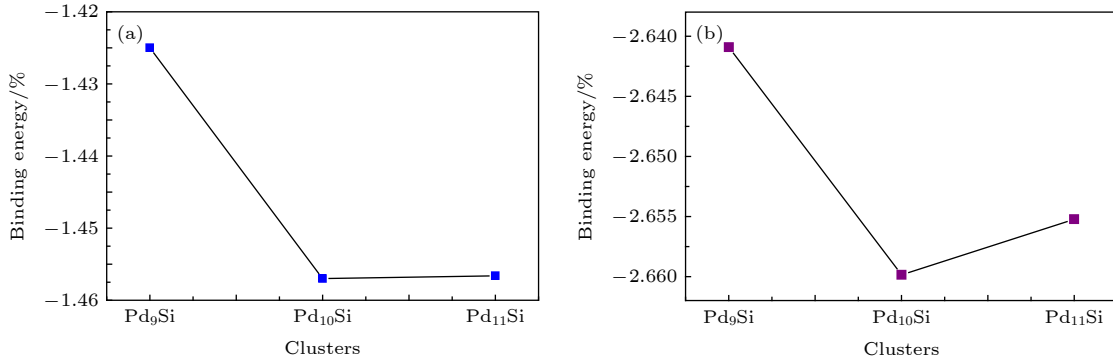


图 8 基本 Si 为中心的团簇优化后结构的结合能随团簇的分布 (a) EAM 计算; (b) 第一性原理计算

Fig. 8. Binding energies of several optimized basic Si-centered clusters depend on the distribution of clusters: (a) EAM calculations; (b) first-principle calculations.

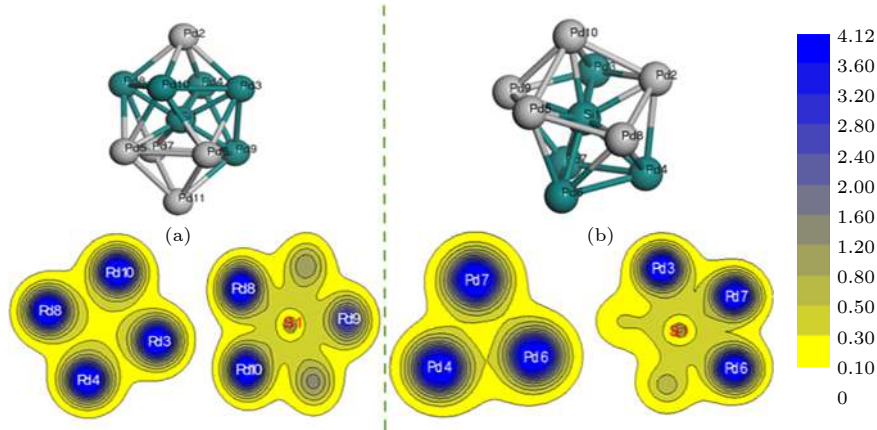


图 9 局域电荷密度分布图 (a) Si 原子为中心的 Pd₁₀Si 团簇的局域电荷密度; (b) Si 原子为中心的 Pd₉Si 团簇的局域电子密度 (图中白色和红色的字体表示切面上的原子)

Fig. 9. Pattern of local charge density distribution: (a) Local charge density of Si-centered Pd₁₀Si cluster; (b) local charge density of Si-centered Pd₉Si cluster (White and red fonts in the figure represents atoms on the tangent plane).

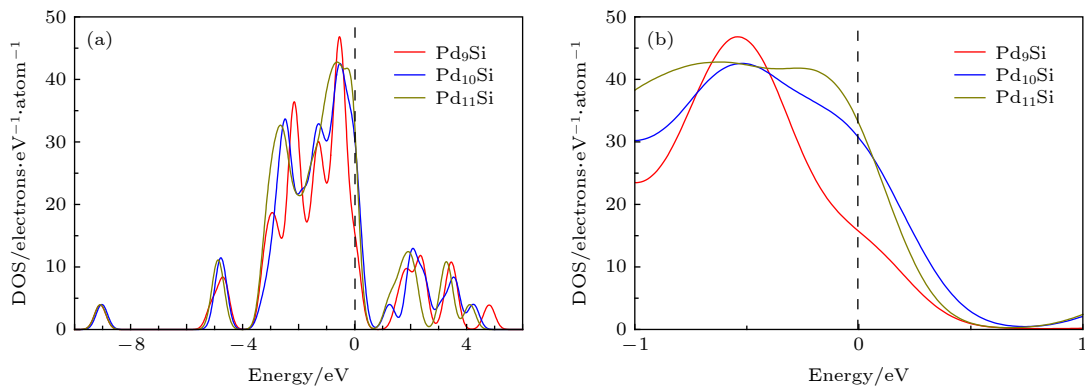


图 10 优化后基本 Si 原子为中心的团簇的态密度 (DOS) 图 (a) Pd₉Si, Pd₁₀Si 与 Pd₁₁Si 团簇的 DOS 图; (b) 图 (a) 中费米能级附近的放大图

Fig. 10. The density of states (DOS) diagrams of optimized basic Si-centered clusters: (a) The DOS of Pd₉Si, Pd₁₀Si and Pd₁₁Si clusters; (b) zoom of the Fermi level in (a) diagram.

存在着微弱的共价相互作用, 而 Pd 与 Si 原子之间则是以离子键的相互作用为主, 仅在电荷密度为 0.5 处凸起的部分存在着微弱的共价相互作用. 可以看出 Pd₁₀Si 团簇的壳层 Pd 原子与中心的 Si 原子间的电荷密度重叠比 Pd₉Si 要高. 图 10 进一步给出了 Pd_nSi ($n = 9, 10, 11$) 团簇的电子态密度 (DOS) 图. 从图 10(b) 中可以看出 Pd₉Si 在费米能级上的电子数最少, 化学稳定性最好, 这与 Cheng 等^[25] 的结论非常一致. 可以看出 Kasper 团簇的结合能对其遗传性起决定作用^[26,27].

4 结 论

采用 MD 模拟对 Pd₈₂Si₁₈ 合金快凝过程进行了研究和采用第一性原理计算对特征 Kasper 团簇的能态和电子结构进行分析, 得到以下主要结论:

1) 由于 Si 原子的浓度低, Si 原子与 Si 原子的排斥作用强, 在 Pd₈₂Si₁₈ 合金 Pd-Si 键与 Pd-Pd 键的键长分布中重叠区域随着凝固不断减小, 导致了系统总双体分布函数 $g(r)_{\text{tot}}$ 第一峰出现显著劈裂, 表明 Pd₈₂Si₁₈ 合金具有很好的非晶特性.

2) 快凝过程中 Si 原子为中心的 Kasper 团簇对 Pd₈₂Si₁₈ 合金非晶的形成起重要作用, 其中 BSAP 团簇在玻璃固体中数目最多, 在 $T_m - T_g$ 过冷液相区增速最快, 并且从过冷液体遗传至非晶固体中的比例最高, 是 Pd₈₂Si₁₈ 快凝合金的特征团簇结构.

3) 以 Si 原子为中心的 Kasper 团簇高的结构遗传性对应低的结合能, Kasper 团簇的结合能对其遗传性起决定作用.

参考文献

[1] Kui H W, Greer A L, Turnbull D 1984 *Appl. Phys. Lett.* **45** 615

- [2] Inoue A 1997 *Mater. Sci. Eng. A* **226-228** 357
 [3] Nelson D 1983 *Phys. Rev. B* **28** 5515
 [4] Sha Z D, Xu B, Shen L, Zhang A H, Feng Y P, Li Y 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 063508
 [5] Wen D D, Peng P, Jiang Y Q, Liu R S 2013 *J. Non-Cryst. Solids* **378** 61
 [6] Deng Y H, Wen D D, Peng C, Wei Y D, Zhao R, Peng P 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 066401 (in Chinese) [邓永和, 文大东, 彭超, 韦彦丁, 赵瑞, 彭平 2016 物理学报 **65** 066401]
 [7] Wu Z W, Li M Z, Wang W H, Liu K X 2013 *Phys. Rev. B* **88** 054202
 [8] Cheng Y Q, Sheng H W, Ma E 2008 *Phys. Rev. B* **78** 014207
 [9] Luo H B, Xiong L H, Ahmad A S, Li A G, Yang K, Glazyrin K, Liermann H P, Franz H, Wang X D, Cao Q P, Zhang D X, Jiang J Z 2014 *Acta Mater.* **81** 420
 [10] Luo W K, Ma E 2008 *J. Non-Cryst. Solids* **354** 945
 [11] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, Bai J M, Ma E 2006 *Nature* **439** 419
 [12] Peng C, Li Y, Deng Y H, Peng P 2017 *Acta Metal. Sin.* **53** 1659 (in Chinese) [彭超, 李媛, 邓永和, 彭平 2017 金属学报 **53** 1659]
 [13] Deng Y H, Wen D D, Li Y, Liu J, Peng P 2018 *Philos.Mag.* **98** 2861
 [14] Yao K F, Chen N 2008 *Sci. China Ser. G* **38** 387 (in Chinese) [姚可夫, 陈娜 2008 中国科学 G 辑 **38** 387]
 [15] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
 [16] [https://www.google.com/site/eampotentials/Home/PdSi [2019-6-21]]
 [17] Delley B 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7756
 [18] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
 [19] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
 [20] Mattern N, Schops A, Kuhn U, Acker J, Eckert J 2008 *J. Non-Cryst. Solids* **354** 1054
 [21] Honeycutt J D, Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950
 [22] Wen D D, Peng P, Jiang Y Q, Tian Z A, Liu R S 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 196101 (in Chinese) [文大东, 彭平, 蒋元祺, 田泽安, 刘让苏 2013 物理学报 **62** 196101]
 [23] Tian Z A, Liu R S, Dong K J, Yu A B 2011 *Euro. Phys. Lett.* **96** 36001
 [24] Wang H, Hu T, Qin J Y, Zhang T 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 073520
 [25] Cheng Y Q, Ding J, Ma E 2013 *Mater. Res. Lett.* **1** 3
 [26] Jiang Y Q, Peng P, Wen D D, Han S C, Hou Z Y 2015 *Comput. Mater. Sci.* **99** 156
 [27] Peng P, Li G F, Tian Z A, Dong K J, Liu R S 2009 *Comput. Mater. Sci.* **44** 881

Evolution characteristics and hereditary mechanisms of clusters in rapidly solidified Pd₈₂Si₁₈ alloy*

Gao Ming¹⁾ Deng Yong-He^{2)†} Wen Da-Dong²⁾ Tian Ze-An³⁾
Zhao He-Ping¹⁾ Peng Ping³⁾

1) (*College of Physics, Mechanical and Electrical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, China*)

2) (*College of Science, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China*)

3) (*School of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410083, China*)

(Received 21 June 2019; revised manuscript received 10 December 2019)

Abstract

Molecular dynamics (MD) simulation and first-principles calculation were used to study the heredity characteristics, evolution trend and structural stability of basic clusters during the rapid solidification of Pd₈₂Si₁₈ alloy. The local atomic structures were characterized by the pair distribution function $g(r)$ and the extended cluster-type index method (CTIM). The MD simulations reveal that the number of bi-cap Archimedes anti-prism (BSAP) clusters with CTIM index (10 2/1441 8/1551) is dominant in the amorphous solids rather than three-cap triangular prism (TTP) with CTIM index (9 3/1441 6/1551), which is identified be the most popular basic units in Pd₈₂Si₁₈ alloys analyzed by Voronoi index. Relative to other basic clusters, the Si-centered BSAP possesses much larger fraction in the glassy state of Pd₈₂Si₁₈ alloys. Different from the findings in Cu-Zr alloys, the Si-centered BSAP instead of icosahedra has a larger hereditary fraction than any other Kasper clusters. During the solidification, it was found that most of the other Si-centered basic clusters are transferred into BSAP. Via the DFT calculations, it is observed that the Si-centered basic clusters with higher fraction of heredity and possesses lower binding energy. Among of them, BSAP always keeps lower binding energy than any other Si-centered Kasper clusters during the rapid solidification, resulting in its highest structural stability and the largest heredity fraction.

Keywords: Pd₈₂Si₁₈ alloy, rapid solidification, cluster, heredity, electronic property

PACS: 64.70.pe, 61.25.Mv, 64.70.D-, 71.15.Pd

DOI: 10.7498/aps.69.20190970

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51701071, 51871096), the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant Nos. 2016JJ5028, 2018JJ3100), and the Innovation Project for Graduate Students of Jishou University, China (Grant No. JGY201933).

† Corresponding author. E-mail: dengyonghe1@163.com