Vol. 18, No. 5 May, 2002

Cu₃Au 合金熔体的中程有序结构

丛红日^{1.*} 边秀房¹ 李 辉² ('山东大学材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室,济南 250061) (²南京大学物理系固体微结构国家重点实验室,南京 210093)

采用紧束缚(Tight-binding,简称 TB)原子间相互作用势,利用分子动力学模拟(Molecular Dynamics,简称 MD)的方法研究了 Cu₂Au 合金熔体的微观结构,发现 Cu₂Au 合金体系在高于熔点以上的 400K ~ 500K 的温度范围内,结构因子上存在预峰,且在 此范围内,随着温度的升高,预峰的强度逐渐降低。当温度超过 1764K 时,预峰开始消失。通过 Lorentzian 近似和 Scherrer 公式, 可得预峰所对应的原子团簇尺寸位于 1.35nm ~ 1.85nm 之间,属于中程有序结构范畴, Bhatia-Thornton(BT)偏结构因子表明,预 峰的起源应归咎于体系中存在的化学序与拓扑序。BT 形式的双体分布函数也证实,体系中存在着较强的化学序,且团簇中原子 间的配位倾向于同类原子的配位。

关键词:	Cu ₃ Au 合金熔体	结构因子	滪峰	中程有序
分类号:	0614.1			

在低温状态下, Cu₃Au 合金中的原子可以偏聚 在特定的原子位置上而不引起(或引起少量的)点阵 变形,形成超结构固溶体^[1]。而在高温状态下,Cu₃Au 合金中的 Au 原子和 Cu 原子近乎无规地排列在 f.e.c. 点阵上。如果将合金在临界温度(约 390℃) 以下退火,原子即按照有序的超点阵结构那样偏聚、 即 Au 原子占据立方体的顶点、Cu 原子占据面心。于 是所形成的晶胞可以看成是由四个相互穿插的简单 立方次点阵构成、每个次点阵上只有一种原子。这 种结构代表完全有序的条件、也就是在低温下的平 衡条件。

与固溶体相比,金属熔体缺乏像其一样的长程 有序特征,而其短程有序特点已得到人们的公认。 有关液态金属及非晶体系的中程有序的问题近年来 已引起人们的普遍关注^[2-5]。中程有序的主要特征 是在某些液态及非晶体系的结构因子小角部分出现 预峰,一般认为预峰的形成与体系强烈地化合物形 成倾向或体系中存在某些原子团簇有关。非晶中存 在中程有序现象得到了人们的普遍认可^[6,2],但由于 液态金属高熔点,原子间位置不固定等特点使得人 们对其预峰的研究还很少。目前已经研究过的液态 合金主要集中于 Al 基合金 (AlaoNi₂₀^[8], Alao[Mn_x (FeCr)_{1-x}]₂₀^[9])及 Pb 基合金 (Na-Pb^[10], Cs-Pb^[11]) 等。

对于高温液态 Cu₃Au 合金中程有序结构的研究,目前还很少见报道,本文拟采用分子动力学模拟 的方法来研究高温 Cu₃Au 合金的结构特征,并讨论 温度对其结构的影响。

1 分子动力学模拟过程

本文选用 500 个粒子进行模拟。基本方法为:将 500 个 Cu, Au 原子按一定的原子配比置于一立方 体盒子中,运用给定的紧束缚(TB)原子间相互作用 势、通过数值求解系统的运动方程组,得到各瞬时 元胞中 500 个粒子的坐标和速度,从而得到每个原 子的加速度,这样就可求得在任意小的时间间隔后 500 个原子的位移和速度,其中采用的时间步长小 于原子的振动周期、为 5 × 10⁻¹⁵s。模拟中采用周期 性边界条件,使计算元胞在三维空间重复排列,于 是,计算元胞中粒子的像粒子将在三维空间周期性 出现,模拟体系将变为粒子数赝无限。

首先使体系分别在 1400K、1550K、1700K、

收稿日期:2001-09-29。收修改稿日期:2001-11-30。

国家自然科学基金资助项目(No 50071028)。

^{*} 通讯联系人。E-mail: hongri_c@ 263. net

第一作者:丛红日,男,24岁,硕士生;研究方向;金属熔体结构及其遗传工程。

维普资讯 http://www.cqvip.com

1850K、2000K下运行 20000 个步长,达到平衡态, 然后再各运行 4000 个步长,取 20 个构型的平均值 作为该温度下体系的最终构型,记录体系的结构因 子并进行分析。

2 结果与讨论

为探讨温度对熔体结构的影响,我们选取了五个温度1400K、1550K、1700K、1850K、2000K来对系统进行研究,他们都处在系统的熔点温度以上^[12]。 图 1 为不同温度下 Cu₃Au 合金熔体的总结构因子⁽¹³⁾。

$$S(Q) = \sum_{i} \sum_{j} (c_{i}c_{j})^{1/2} \frac{f_{i}(Q)f_{j}(Q)}{\langle f^{2}(Q) \rangle} S_{ij}(Q)$$

E

$$S_{ij}(Q) = (N, N_j)^{-1/2} < \sum_{\mu=1}^{N_j} \sum_{\nu=-1}^{N_j} e^{iQ(r_{\mu} + r_{\nu})} >$$

这里, ci, cj 分别为体系中第 i, j 种元素的原子百分 比, Q 表示波矢, f_i(Q)、f_i(Q) 分别代表第 i, j 种元 素的原子散射因数, S₀(Q) 则为 Asheroft-Langreth (AL) 形式的偏结构因子 ^[14]。由于当 Q < 0.7 nm⁻¹ 时, 傅立叶转换过程中存在着较大的转换误差, 故对 此范围内的结构我们不予讨论 ^[15]。从图中能够看 出, 不同温度下熔体都表现出明锐的第一峰, 这是体 系中存在短程有序结构的标志。且随着温度的升 高, 第一峰的高度逐渐降低, 表明熔体中的短程有序 度正在减弱, 同时, 第一峰的峰位逐渐向左偏移, 表 明在高温状态下, 分子的热运动加剧, 反映在实空间 的原子之间的间距较低温稍大; 结构因子中的第二 峰随着温度的升高其强度也逐渐降低、这都符合自 然界中热力学的普遍规律。





Fig. 1 Total structural factors of molten Cu₂Au alloy at different temperatures

从图1中我们还能看到,在低温结构因子的小 角部分出现了一个预峰、这是熔体中存在中程有序 结构的标志。随着温度的升高,预峰的峰位逐渐向大 Q处移动,且预峰的强度逐渐降低,在1850K左右, 预峰完全消失,表明在低于1850K的温度范围内, Cu₃Au 合金熔体不仅表现出短程有序的结构特征, 而且体系中还存有中程有序的结构。而当温度高于 1850K时,由于分子热运动的加剧,导致了熔体中中 程有序结构的消失,只表现出短程有序的特征。这表 明、高温不利于中程有序结构的形成,中程有序结构 只存在于高于熔点以上的400K~500K的温度范围 内。

采用 Lorentzian^[16]公式,我们能够获得较准确的 预峰半高宽,

$$S(Q) \sim \frac{\Delta Q}{(Q - Q_{\rm pp}) + \Delta Q^2}$$

其中、 Q_{pp} 为预峰的峰位、 ΔQ 为预峰的半高宽。而预 峰所对应的原子团簇尺寸 D 则可由 Scherrer^[17]公式 获得;

 $D \approx 2 \pi / \Delta Q$

如图 2 所示。由于预峰的峰宽较宽,加之数据多 次转化,因此预峰的半高宽和原子团簇的尺寸误差 较大。由图可见,随着温度的升高,平衡态结构因子 上预峰的半高宽逐渐加大,而原子团簇的尺寸则与 半高宽的变化趋势相反,随温度的升高而呈下降趋 势。在图 2(b)中,计算所得的原子团簇尺寸处于 1.35nm~1.85nm之间,其尺度范围属于中程有序 结构范畴、再次对 Cu₃Au 合金熔体中存在中程有序 结构以量的证明。

结构因子曲线上预峰的面积(即积分强度)与曲 线总面积的比值能够体现出预峰所对应的结构在基 体中所占的比例^[18]。在1400K、1550K、1700K的平 衡态下、Cu₃Au 合金的预峰面积与曲线总面积的比 值分别为4.4%、2.6%、0.9%。对以上数据进行线 性外推、在T = 1764K时,预峰的面积减小为零,亦 即结构因子上的预峰消失、这与体系在1700K存在 预峰、而在1850K预峰消失相一致。从图中我们还 能推出、随着温度的降低、合金熔体中微观不均匀结 构的数量在不断增加,这也从另一个侧面体现了熔 体中微观不均匀结构随温度的变化特征。

中程有序的起源也是一个值得探讨的问题。我 们以 1400K 为例,来讨论 Cu₃Au 合金熔体中 MRO



图 2 预峰的半高宽 ΔQ 及预峰所对应的结构团簇尺寸 D Fig. 2 Corresponding half-width $\Delta Q(a)$ and the sizes of atomic



- 图 3 不同温度下 CusAu 合金熔体的预峰面积与曲线 总面积的比值
- Fig. 3 $S_{properk} \neq S_{total}$ of molten Cu₂Au alloy at different temperatures

的起源。图 4 为 Cu₃Au 合金熔体在 1400K 的 BT 偏 结构因子^[19],

$$S_{NN}(Q) = c_i S_{ii}(Q) + 2(c_i c_i)^{1/2} S_{ij}(Q) + c_j S_{ji}(Q)$$

$$S_{NC}(Q) = c_i c_j \{ S_{ii}(Q) + [(c_i / c_i)^{1/2} - (c_j / c_i)^{1/2}] S_{ij}(Q) + S_{ji}(Q) \}$$

$$S_{CC}(Q) = c_i c_j [c_i S_{ii}(Q) - 2(c_i c_j)^{1/2} S_{ij}(Q) + c_i S_{ji}(Q)]$$



Fig. 4 Partial BT structural factors of liquid Cu₃Au alloy

其中, c_{ii} , c_i 分别为体系中第 *i*, *j* 种元素的原子百 分比, $S_{ii}(Q)$, $S_{ij}(Q)$, $S_{ij}(Q)$ 分别代表 Asheroft-Langreth(AL)形式的偏结构因子, $S_{NN}(q)$ 反映了体系 中的数密度涨落, Sec(Q)表征着体系中的成分涨 落。在 Q = 1.9 mm⁻¹ 处, Sec(Q)和 $S_{NN}(Q)$ 分别出现 了明显的第一峰和预峰, 表明体系中存在着较强 的化学序和拓扑序, 而在此位置上, 总结构因子上出 现了一个明显的预峰, 说明体系中的预峰来自于 Sec(Q)和 $S_{NN}(Q)$ 综合作用的结果, 即体系中的化 学序和拓扑序是产生预峰的根本原因。

由于 BT 形式的 g_{NN}(r)、g_{NC}(r)、g_{cc}(r) 具有明确的物理意义,通过如下公式,我们可将 g(r) 转换成 BT 形式^[20].

$$g_{NN}(r) = [(\rho_{A}/\rho_{0}) g_{AA}(r) + (\rho_{B}/\rho_{0})^{2} g_{BB}(r)] + 2(\rho_{A}\rho_{B}/\rho_{0}^{2}) g_{AB}(r) g_{NC}(r) = (\rho_{A}\rho_{B}/\rho_{0}^{2}) \{(\rho_{A}/\rho_{0}) g_{AA}(r) - (\rho_{B}/\rho_{0}) g_{BB}(r) + [(\rho_{B}-\rho_{A})/\rho_{0}] g_{AB}(r)\}$$

 $g_{cc}(r) = (\rho_A \rho_B / \rho_0^2) 2[g_{AA}(r) + g_{BB}(r) - 2 g_{AB}(r)]$ 其中, ρ_A 、 ρ_B 分别为 Cu 原子和 Au 原子的数密度, $\rho_0 = \rho_A + \rho_B$ 、结果如图 5 所示, 实线表示 $g_{NN}(r)$, 点 划线表示 $g_{NC}(r)$, 虚线代表 $g_{CC}(r)$ 。很明显, 体系 的结构受到密度波动的影响。 $g_{NN}(r)$ 的第一峰与 $g_{CC}(r)$ 的最小值在位置上相一致,这被认为是 Cu 原 子和 Au 原子相互关联作用的结果。 $g_{NC}(r)$ 对组元的



图 5 Cu₃Au 合金熔体的 BT 偏双体分布函数

Fig. 5 Partial BT pair distribution function of liquid Cu₃Au alloy 种类敏感,当其值为正时,表示在离距离中心原子 r处发现与中心原子同类的原子几率大小:为负则表 示在距离中心原子 r 处发现的不同于中心原子 类型的原子几率大小。从图 5 中能够看出,当 r < 0.266nm时, $g_{NC}(r) > 0$,表明在此范围内、同类 原子配位占优;而当 0.266nm < r < 0.378nm时, $g_{NC}(r) < 0$,表明在这个范围内、异类原子配位占 优。应该注意到, $g_{SN}(r)$ 第一峰的峰位在 0.266nm 附近,表明在所研究的液态 Cu₃Au 合金中,体系的配 位为混合配位,但更倾向于同类原子的配位。这从 另一个层面表明,体系中存在着较强的化学序、在 MRO 的起源方面起着重要的作用。

3 结 论

CuaAu 合金体系在高于熔点以上的 400K~ 500K 的温度范围内、结构因子上存在预峰,且在此 范围内,随着温度的升高,预峰的强度逐渐降低。当 温度超过 1764K 时,预峰开始消失。通过 Lorentzian 近似和 Scherrer 公式,可得预峰所对应的原子团簇 尺寸为 1.35nm~1.85nm,其尺度范围属于中程有 序结构范畴。BT 结构因子表明、对于预峰的起源,应 归咎于体系中存在的化学序与拓扑序。来自 BT 形 式的双体分布函数同样证实,体系中存在着较强的 化学序,且团簇中原子间的配位倾向于同类原子的 配位。

参考文献

 Barrett C. S., Massalski T. B., Translated by TAO Kun(陶 琨)、WANG Ying-Hua(王英华)、PAN Jin-Sheng(潘金) 生), FAN Yu-Dian(范王殿) Structure of Metals, 3 rd Revised Edution(金属的结构,第三修订版), Beijing: Machine Industry Press, 1987, p194.

- [2] Hochgesand K., Kurzhofer R., Biermann C., Winter R. J. Non-Cryst. Solids. 1999, 250 ~ 252, 245.
- [3] Pusztai L., McGreevy R. L. J. Phys. : Condens. Matter., 1998, 10, 525.
- [4] Takeda S., Hzrada S., Tamaki S., Matsubara E. Waseda Y.
 J. Phys. Soc. Jpn., 1987, 56, 3934.
- [5] Gonzalez M. A., Severiano J. L. J., Almarza N. G., Enciso
 E., Bermejo F. J. J. Non-Cryst. Solids, 1996, 205 ~ 207, 485.
- [6] Walter G., Hoppe U., Barz A., Kranold R., Stachel D. J. Non-Cryst. Solids, 2000, 263 ~ 264, 48.
- [7] Zhang L., Wu Y., Bian X., Li H., Wang W., Wu S. J. Non-Cryst. Solids, 2000, 262, 169.
- [8] Maret M., Pomme T., Pasturel A. Phys. Rev. B, 1990, 42, 1598.
- [9] Maret M., Pasturel A., Senillon C., Dobois J. M., Chieux P. J. Phys. France, 1989, 50, 295.
- [10] Senda Y., Shimojo F., Hoshino K. J. Non-Cryst. Solids. 1999, 250 ~ 252, 258.
- [11] Wijs G. A., Pastore G., Selloni A., Lugt W. J. Chem. Phys., 1995, 103, 5031.
- [12] YU Jue-Qi(虞觉奇), YI Wen-Zhi(易文质), CHEN Bang-Di(陈邦迪), CHEN Hong-Jian(陈宏鉴) Binary Alloy State Scheme (二元合金状态图集), Shanghai: Science-Technology Press, 1983, p180.
- [13]Senda Y., Shimojo F., Hoshino K. J. Phys. : Condens. Matter, 1999, 11, 2199.
- [14] Ashcroft N. W., Langreth D. C. Phys. Rev. B, 1967, 159, 500.
- [15] Reijers H. T. J., Lugt W. Phys. Rev. B, 1990, 42, 3395.
- [16]Sokolov A. P., Kisliuk A., Soltwisch M., Quitmann D. Phys. Rev. Lett., 1992, 69, 1540.
- [17] Vateva E., Savova E. J. Non-Cryst. Solids, 1995, 192 ~ 193, 145.
- [18]WANG Ying-Hua(王英华) X-ray Diffraction Technology Basis(X 光衍射技术基础), Beijing: Atomic-Energy Press, 1993.
- [19] Bhatia A. B., Thornton D. E. Phys. Rev. B, 1970, 2, 3004.
- [20] March N. H., Tosi M. P. Atomic Dynamics in Liquids, MacMillan: London, 1976.

Medium-range Order Structure in Liquid Cu₃Au Alloy

CONG Hong-Ri*.1 BIAN Xiu-Fang1 LI Hui2

('Key Laboratory of Liquid Structure and Heredity of Materials, Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061) (² State Key Laboratory of Microstructure of Solid, Nanjing University, Nanjing 210093)

The microstructure of liquid Cu_3Au alloy is studied by molecular dynamics simulation, based on Tight-binding (TB) potential. It is found that there exist prepeaks in the structural factors among 400 ~ 500K above melting point. With temperature increasing, the intensity of prepeak gradually decreases. When temperature exceeds 1764K, the prepeak in the structural factor disappears. Lorentzian approximation and Scherrer formula indicate that sizes of atomic clusters lie between 1.35nm ~ 1.85nm, which belongs to the range of MRO. It is shown from Bhatia-Thornton (BT) partial structural factor that the origin of prepeak should be attributed to the chemical-range ordering(CRO) and topological-range ordering(TRO) in the system. The pair distribution function with BT modality also approves that there exists strong chemical ordering in the liquid Cu_3Au alloy, and indicates the preference for like-neighbor bonds in the liquid.

Keywords: liquid Cu₂Au alloy structure factor prepeak medium-range order