

Образование биструктуры твердого тела в компьютерном эксперименте

© В.А. Лагунов, А.Б. Синани

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 7 апреля 1998 г.)

Метод молекулярной динамики был применен для исследования структурных изменений в трехмерном твердом теле при переводе его из аморфного состояния в кристаллическое. Впервые в компьютерном эксперименте обнаружен новый тип кристаллических ячеек в форме пятнадцатигранников с пятью боковыми квадратными гранями и десятью правильными треугольными гранями в вершинах ячейки. Показана устойчивость в твердом теле биструктуры из кристаллических ячеек разного типа, в том числе ячеек с осями пятого порядка симметрии.

В [1] молекулярно-динамические исследования аморфного тела проводились на двумерной ангармонической модели. Представляло интерес расширить эти исследования и перейти к изучению кристаллизации трехмерных твердых тел. При этом для подготовки исходного образца был использован тот же алгоритм, что и в [1], согласно которому в заданной области пространства формируется образец со случайным распределением координат атомов. Алгоритм построен так, что он сохраняет только те атомы, которые оказываются дальше заданного критического расстояния от всех атомов модели. Другим параметром алгоритма является предельное число выборки координат, обычно составлявшее порядка одного миллиона.

Для описания силового взаимодействия между атомами использовался модифицированный потенциал Леннарда-Джонса

$$U(r) = D[(a/r)^{12} - 2(a/r)^6]K(r), \quad (1)$$

где a — равновесное межатомное расстояние, D — энергия диссоциации пары атомов, r — расстояние между ними и $K(r)$ — множитель, задаваемый соотношениями

$$\begin{aligned} K(r) &= 1, & r \leq r_1, \\ K(r) &= [1 - ((r - r_1)/(r_2 - r_1))^2]^2, & r_1 < r < r_2, \\ K(r) &= 0, & r \geq r_2. \end{aligned} \quad (1a)$$

Подбор значений r_1 и r_2 определяется требованиями: во-первых, уравнения (1a) учитывать на ниспадающей ветви кривой изменения силы взаимодействия между атомами и, во-вторых, чтобы радиус обрезания потенциала r_2 оставался меньше радиуса второй координационной сферы гранецентрированного куба. В данной работе величины r_1 и r_2 составляли 1.11 и 1.72 соответственно (в единицах равновесного межатомного расстояния a).

Интегрирование уравнений движения атомов производилось методом вторых конечных разностей, а необходимые для этого силы взаимодействия между атомами определялись численным дифференцированием выражения (1) при приращении r , составлявшем 0.01 a . Переход

от двумерной модели к трехмерной не привел к коренному изменению свойств взаимодействующих атомов. В принятой модели можно было изучать поведение частиц, включающих в себя около 1000 атомов.

Была проведена серия компьютерных экспериментов на образце, полученном при случайном вбрасывании атомов. Их целью было изучение кинетики образования кристаллических включений при охлаждении аморфного вещества. Модельный образец для сохранения структуры охлаждался по методике закалки, разработанной в [1]. Согласно этой методике, кинетическая энергия атомов уменьшалась до нуля всякий раз, как только она достигала максимума. Это снижение кинетической энергии и соответствующее повышение потенциальной производилось до тех пор, пока оно оставалось больше установленной критической величины.

Полученный сферический образец подвергался многократной тепловой обработке с целью перехода его из аморфного состояния в кристаллическое. Перед каждой обработкой путем удаления и последующего случайного добавления атомов ему придавалась шаровая форма заданных размеров. Опыт показал, что атомы попадали только в поверхностный слой (не ближе, чем 96% от радиуса образца). Это указывает на то, что при движении атомов в центральной области образца не возникает больших пор, куда могли бы попадать вбрасываемые атомы. Закалке на каждом четном номере испытания предшествовала краткая (в течение длительности примерно 20 решеточных колебаний атомов) выдержка образца при средней кинетической энергии атомов, составляющей половину энергии диссоциации D . При этой температуре в некоторых случаях наблюдалось испарение одиночных атомов.

По разработанной программе, позволяющей оценивать количество ближайших соседей, определялось координационное число каждого атома. Известно (см., например, [2]), что в решетках гранецентрированного куба (ГЦК) и гексагональной плотноупакованной (ГПУ) это число равно 12. Рост числа "кристаллических" атомов с координационным числом 12 при тепловой обработке образца показан на рис. 1. Видно, что на фоне достаточно медленного возрастания числа кристаллических ячеек

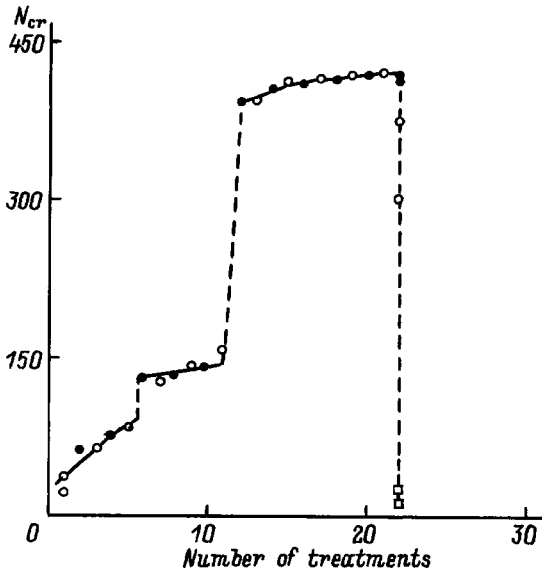


Рис. 1. Изменение числа кристаллических ячеек N_{cr} при тепловой обработке образца. Светлые точки получены после закалки, темные точки — после отжига при средней кинетической энергии атома $E/n = 0.5D$ и последующей закалки.

наблюдался скачкообразный их рост при двенадцатой обработке образца. На этой стадии произошло более чем двукратное повышение числа кристаллических ячеек и изменение соотношения ячеек ГЦК и ГПУ с 1.7 до 0.5. При этом степень кристалличности, определенная

как отношение количества "кристаллических" атомов к числу всех атомов в измерительной ячейке, повысилась с 32 до 81%. Все подсчеты проводились в ячейке меньших, чем образец, размеров, не включающей поверхностный слой образца. Параллельно с возрастанием кристалличности образца наблюдалось повышение его плотности и средней потенциальной энергии атомов, находящиеся в хорошей корреляции с числом кристаллических ячеек.

Начальная пористость образца после случайного вбрасывания атомов составляла 49%, но ее не удалось сохранить такой высокой. Уже после первой закалки, проведенной для получения аморфного состояния вещества в нормальных условиях, она понизилась до 7%. Такое резкое снижение пористости по сравнению с двумерным случаем, по-видимому, обусловлено большей подвижкой атомов в объеме, чем в двумерном случае.

Уже после первой тепловой обработки образца в нем наблюдается появление кристаллических ячеек с координационным числом 12. Для их распознавания и дифференциации были внесены изменения в программу анализа массивов данных о координатах атомов. Полученная программа способна была не только выявлять кристаллические ячейки, но также проводить их разделение по типам кристаллической структуры.

Обнаруженные типы кристаллических ячеек в исследованном образце показаны на рис. 2. Отметим, что атомы в конце каждой закалки, когда они становятся неподвижными, представляют собой сложный конгломерат связанных друг с другом микрочастиц. При этом они

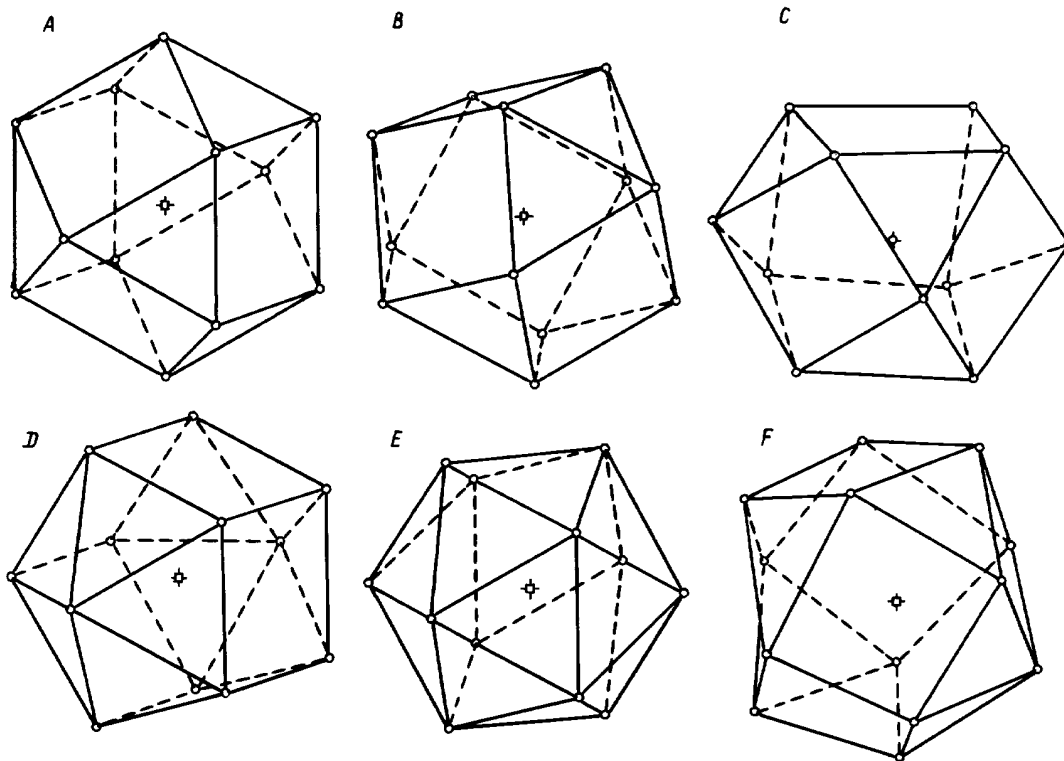


Рис. 2. Типы кристаллических ячеек, наблюдаемые в компьютерном эксперименте.

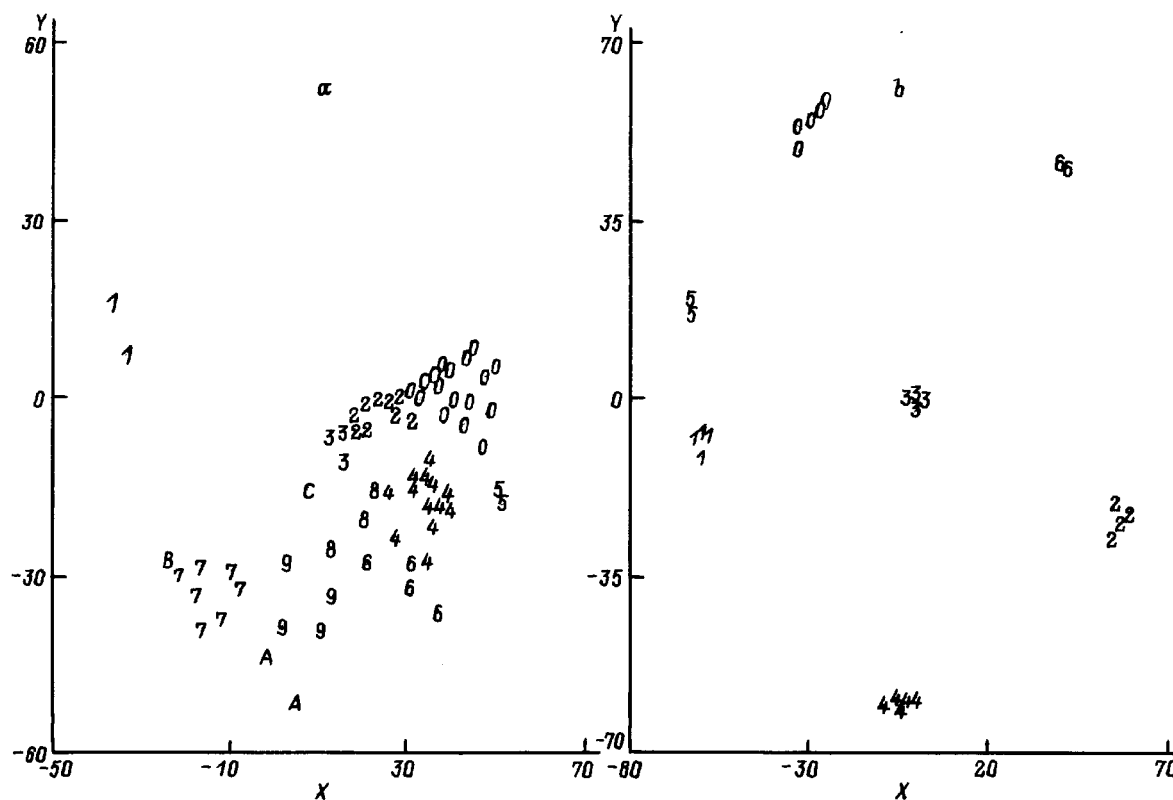


Рис. 3. Картина пересечения продолжения ребер ячеек ГЦК проектирующей плоскости до (а) и после (б) критического перехода.

образуют со своими соседями пространственную сетку правильных треугольников и квадратов. В эксперименте, как видно из рисунка, наблюдаются четыре основных типа кристаллических ячеек с координационным числом 12. Общим для ячеек типа *A* и *B* является наличие шести квадратных граней и восьми треугольных. При этом, если ячейки первого типа обладают центральной симметрией, в которой квадратные грани не имеют общих ребер, то во втором случае наблюдается зеркальная симметрия с тремя парами квадратных и четырьмя парами треугольных граней. Ячейки типа *A* — это ячейки ГЦК, характерные для структур меди и алюминия [2], а ячейки типа *B* — двухслойные ячейки ГПУ, характерные для цинка [2]. Ячейки *A* и *B* способны образовывать кристаллы.

В компьютерном эксперименте возникают также кристаллические ячейки типа *D* и *E*, имеющие в своей симметрии оси пятого порядка. Для ячеек *D* характерно наличие пяти связанных друг с другом квадратных и десяти треугольных граней. Если в ячейках *A* и *B* все 12 атомов равнозначны и имеют четыре одинаковые связи со своими соседями, то в ячейке *D* имеются два удаленных друг от друга атома с пятью связями, задающие ориентацию ячейки в пространстве. В эксперименте наблюдаются также ячейки высокой симметрии типа *E*, обладающие 20 треугольными гранями, это — ячейки икосаэдра. Нетрудно убедиться в том, что они получают, если одну зеркально симметричную половину ячейки *D* повернуть на 36° относительно другой половины.

На рис. 2 показаны также кристаллические ячейки с координационными числами 11 и 13, обладающие одинаковым количеством связей атомов с соседями. Поиск таких ячеек в образце осуществлялся программным путем. Ячейку типа *C* с координационным числом 11 можно рассматривать как результат взаимодействия вакансии с ячейкой *D*, где передний атом на рисунке занимает промежуточную позицию, замещая отсутствующий атом, а ячейку *F* с числом 13 — как результат взаимодействия ячейки *A* с внедренным атомом, сильно искажающим ее нижнюю половину.

Как уже отмечалось выше, сильные изменения кристаллическости вещества обнаружены после двенадцатой обработки образца, когда число кристаллических ячеек в нем сразу повысилось более чем в 2 раза. Произошедшие качественные изменения в образце заставляют изучить взаимную ориентацию кристаллических ячеек. Была разработана программа, позволяющая исследовать ориентационные эффекты. Она проектирует на плоскость, удаленную от начала координат на 100 межатомных промежутков, выход наилучших по ориентации ребер ячеек, помещенных в начало координат. Сравнение рис. 3, *a* и 3, *b*, где показаны картины пересечения ребер ячеек ГЦК с этой плоскостью до и после критического перехода, свидетельствует о качественном изменении структуры образца и упорядочении ориентации кристаллических ячеек в результате перехода.

До перехода ориентация соседних ячеек характеризовалась достаточно большими пятнами на рис. 3, *a*, указы-

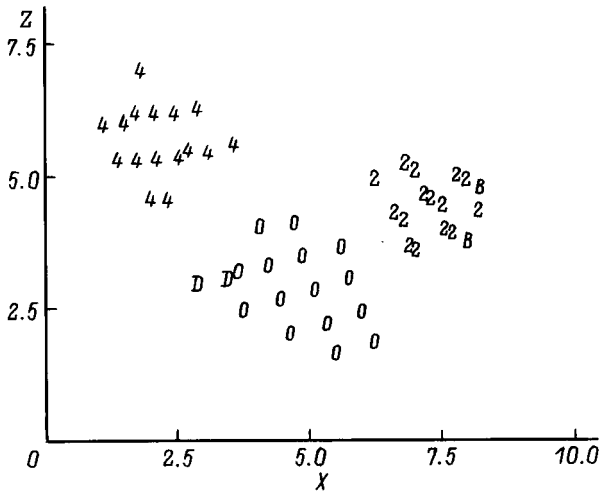


Рис. 4. Зародыши кристаллитов в образце до критического перехода.

вающими на большую разориентацию ячеек в группе, а также имелось большое количество не связанных друг с другом ячеек произвольной ориентации. После перехода обособленные ячейки полностью исчезли, осталось лишь несколько групп ячеек с малым углом разориентации, в большей из которых, насчитывающей 54 атома в случае ячеек ГЦК, указанный угол составлял меньше одного градуса. Аналогичная картина наблюдалась также и в случае ячеек ГПУ.

Для выделения зародышей кристаллитов в образце была разработана программа, параметрами которой являются допустимый угол разориентации ячеек в кристаллите и число атомов в оболочке ячейки с одинаковой ориентацией с центральным атомом N_{cr} . Варьируя второй параметр, можно определять, каков состав образующихся зародышей при наличии разнотипных ячеек. На рис. 4 приведены данные для образца до критического перехода при $N_{cr} = 4$. Они указывают на возникновение трех пространственно локализованных зародышей кристаллита ГЦК: однослойного кристаллита 0 и трехслойных кристаллитов 2 и 4 . Зародыши кристаллитов ГПУ с буквенной символикой из-за малого их количества на рисунке только обозначены, причем, как видно, ячейки B пристраиваются к кристаллитам 2 . Действительно, как показывают измерения угла между ориентированными

направлениями их ребер, составляющего всего 4.4° , они имеют близкую ориентацию.

Похожие кристаллиты после критического перехода удается выделить лишь при условии $N_{cr} \leq 6$, что свидетельствует о существовании в образце ячеек с одинаковым количеством атомов ГЦК и ГПУ во внешней оболочке ячейки. На это же указывают данные компьютерного эксперимента о близкой ориентации некоторых ребер этих ячеек, которая для всех групп ячеек ГЦК и ГПУ составляет менее половины градуса. Все это дает основание при выделении кристаллитов рассматривать ячейки ГЦК и ГПУ как однотипные.

Близкие по строению ячейки ГЦК и ГПУ на самом деле оказываются различными по своим функциональным возможностям. Так, наши данные показывают, что в ячейках ГЦК никогда не бывает атомов, имеющих собственные ячейки с осями пятого порядка симметрии и что ячейки икосаэдра состоят только из атомов типа D . Вместе с тем следует подчеркнуть большую склонность ячеек ГЦК и ГПУ к объединению.

Наибольший интерес вызывает наблюдаемое повышение более чем на порядок числа ячеек с осью пятого порядка. Как уже отмечалось, в образце в самом начале его отжига появились ячейки с координационным числом 12, имеющие оси симметрии пятого порядка. Особенно заметно возрастание их количества после критического перехода. Образование некубических структурных единиц наблюдалось ранее [3] при быстром охлаждении марганцево-алюминиевого сплава. Позднее [4,5] этот результат был приписан появлению квазикристаллической структуры с ячейками икосаэдра. Здесь, опираясь на компьютерные данные, мы дадим несколько отличающуюся трактовку наблюдаемой структуры с ячейками пятого порядка симметрии.

Анализ массива данных о координатах атомов свидетельствует о появлении структуры кристалла двух уровней. Составной частью каркаса структуры, образованной ячейками пятого порядка симметрии, является изображенный на рис. 5 линейный кристалл. На этом рисунке для наглядности показана лишь половина его ячеек. Как видно, кристалл представляет собой линейное образование жестко связанных ячеек, среди которых находится единственная в образце ячейка икосаэдра, изменяющая угол поворота всего отрезка кристалла вдоль его оси на 36° .

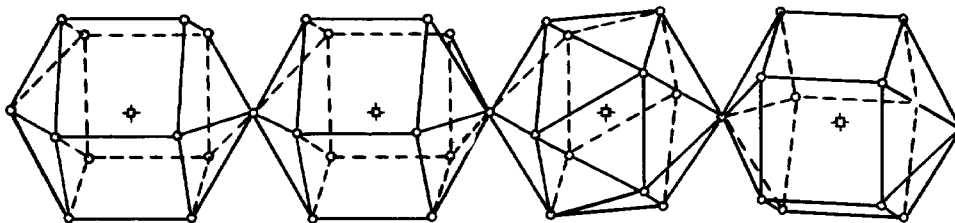


Рис. 5. Линейный кристалл из ячеек с осью симметрии пятого порядка.

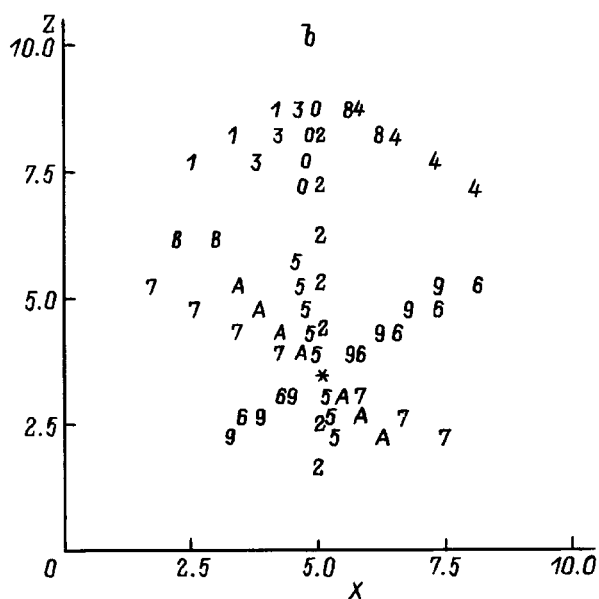
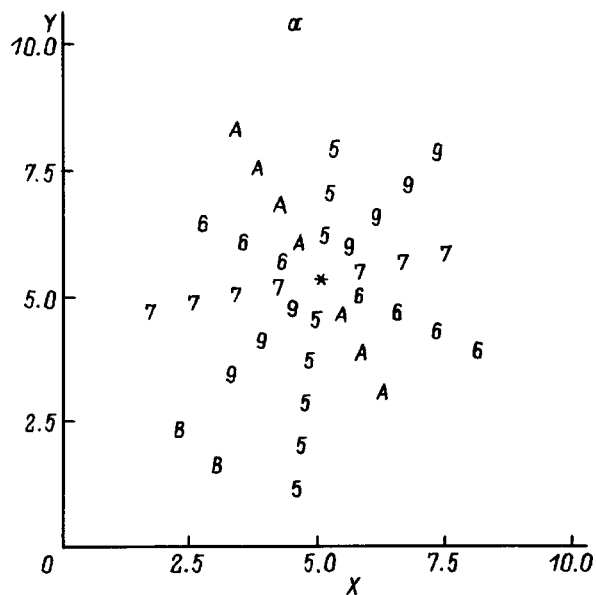


Рис. 6. Расположение ячеек пятого порядка симметрии в образце после критического перехода в двух проекциях.

Данные о расположении таких кристаллов в образце приведены на рис. 6 в двух проекциях. Здесь одинаковые символы соответствуют ячейкам одинаковой ориентации, образующим линейные кристаллы, подобные изображенным на рис. 5. Образец предварительно был повернут так, чтобы главный линейный кристалл был перпендикулярен первой проекции. Это давало возможность более детально рассмотреть свойства наблюдаемой структуры. Из рисунка следует, что структура линейных кристаллов является сложным, но симметричным образованием, пронизывающим весь образец. В нашем случае она состоит из пары звездообразных групп атомов, расположенных одна над другой на расстоянии шести межатомных промежутков. Каждая группа атомов

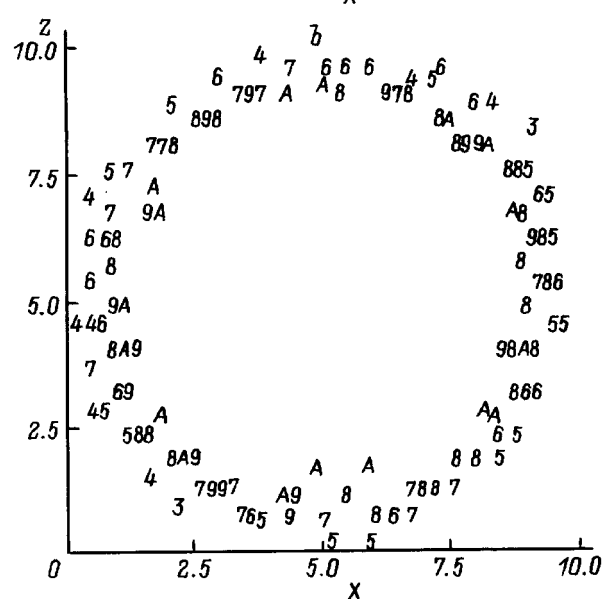
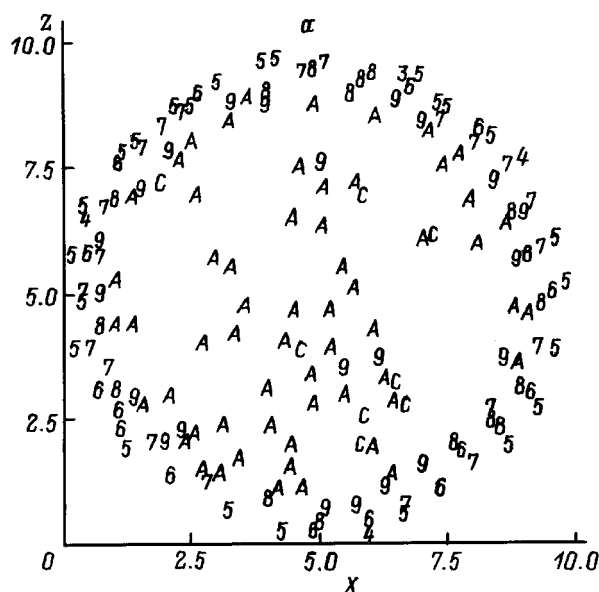


Рис. 7. Распределение координационного числа атомов в образце до (а) и после (б) критического перехода.

в свою очередь представляет собой пересечение шести кристалликов, аналогичных показанному на рис. 5, в месте расположения ячейки икосаэдра в случае, если такая наблюдается в эксперименте. На рис. 6 она обозначена звездочкой. Совпадение проекций верхних и нижних лучей кристалла свидетельствует о единой ориентации всей группы атомов пятого порядка симметрии.

Структура второго уровня создается ячейками ГЦК и ГПУ, заполняющими описанную выше структуру. Первая структура, согласно полученным данным, играет решающую роль при задании ориентации ячеек остальных атомов. Действительно, для самого большого кристаллита (215 атомов), состоящего из ячеек ГЦК и ГПУ, разориентация ячеек с возникшей структурой составляет

всего 0.15° . Более того, часто наблюдается одинаковая ориентация разделенных в пространстве кристаллитов.

Большой интерес вызывает вопрос о дефектах внутри кристаллита. Их можно увидеть, если рассматривать образец на просвет при устранении фона от переднего и заднего поверхностных слоев образца, сосредоточив свое внимание на изменениях состава центральных ячеек. Для этого исследовалась средняя часть образца, регистрации подлежали лишь ячейки с координационными числами, отличающимися от 12. На рис. 7 приведены подобные данные для образца до и после критического перехода. Здесь цифры соответствуют величине координационного числа, уменьшенного на единицу, символ А соответствует "вакансионным" ячейкам с координационным числом 11, а символ С — ячейкам с внедренным атомом. Из рисунка следует, что до перехода в образце обнаруживается большое количество "вакансионных" ячеек, выстраивающихся в цепочки и концентрирующихся, вероятнее всего, по границам зерен. Имеется также небольшое количество внедренных атомов, причем они, как правило, оказываются рядом с "вакансионными" ячейками, что указывает на их способность к быстрой рекомбинации.

Иная картина наблюдается после критического перехода. В этом случае внутри центральной части образца остаются только атомы с координационным числом 12, хотя в ней и имеются ячейки с отличающейся друг от друга ориентацией, о чем свидетельствуют данные наших измерений. Это означает, что границы зерен состоят только из ячеек с 12 ближайшими атомами. Интересен тот факт, что наличие внутри образца структуры ячеек пятого порядка симметрии не всегда вызывает необходимость изменения ориентации кристаллитов. Парадоксальный на первый взгляд результат об отсутствии иных структурных дефектов, вероятно, связан с тем, что в них совмещаются отличающиеся по своей форме ячейки ГЦК, ГПУ и ячейки пятого порядка симметрии.

Наблюдаемая биструктура — довольно стабильное образование. В конце серии экспериментов были проведены различные отжиги, чтобы определить температуру ее разрушения. Из рис. 1, на котором показаны данные отжига при средней кинетической энергии атомов, составляющей 1.0, 2.0, 2.13, 2.27 и 2.4 энергии диссоциации пары атомов D , следует, что данная структура исчезает, когда средняя тепловая энергия атомов составляет 2.27 энергии D , а его средняя потенциальная энергия, определяющая энергию сублимации кристалла, по нашим измерениям равна 5.45 энергии диссоциации D .

Таким образом, выполненное исследование показало, что при закалке образца с целью сохранения его аморфной структуры на определенной стадии получился поликристалл из двухслойных ячеек ГЦК и ГПУ, пронизанный симметричной структурой из ячеек пятого порядка симметрии, определяющей свойства всего образца.

Список литературы

- [1] В.А. Лагунов, А.Б. Синани. ФТТ **38**, 6, 1791 (1996).
- [2] Х.У. Кинг. В кн.: Физическое металловедение / Под ред. Р. Кана. Мир, М. (1967). В. 1. С. 11.
- [3] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn. Phys. Rev. Lett. **53**, 20, 1951 (1984).
- [4] C. Janot, J.M. Dubois. Phys. F **18**, 11, 2303 (1988).
- [5] И.А. Овидько. Дефекты в конденсированных средах. Знание, СПб. (1991). 247 с.