

# Компьютерное моделирование формирования кристаллической структуры при переходе из аморфного состояния

© В.А. Лагунов, А.Б. Синани

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: alfred@mdiab.ioffe.rssi.ru

(Поступила в окончательном виде 15 ноября 1999 г.)

Метод молекулярной динамики был применен для исследования структуры твердого тела при переходе из аморфного в кристаллическое состояние. Исследовалось влияние начальных условий при формировании аморфного образца и температуры его нагрева на возникающую структуру. Обнаружено появление двух типов структуры: монокристаллов из ячеек ГЦК и ГПУ с малым количеством пятигранных ячеек (ПЯ) на краю образца и блочных кристаллов с упорядоченной пятигранной структурой из ячеек ГЦК, ГПУ, ПЯ и ячеек икосаэдра. В границах блоков обнаружено появление линейных цепочек вакансий.

В [1] обнаружено образование структуры твердого тела из четырех типов кристаллических ячеек, возникающих самопроизвольно в компьютерном эксперименте. Такой результат был получен с одной последовательностью случайных чисел при формировании исходного образца.

Интерес вызывало расширение начальных условий получения образца и процедуры его обработки при переходе из аморфного в кристаллическое состояние. Кроме того, оставалась неисследованной проблема строения границ блоков при кристаллизации.

Для описания силового взаимодействия между атомами использовался модифицированный потенциал Леннарда–Джонса [2], а формирование первичного образца и интегрирование уравнений движения атомов с определением устойчивой их конфигурации при низкой температуре проводилось по методике [1,3].

Необходимо было определить, как изменится структура твердого тела при смене выборки координат атомов. Для этого случайные числа генерировались специально разработанной процедурой с возможностью точного воспроизведения их последовательности в любой момент времени. В ней очередность случайных чисел опреде-

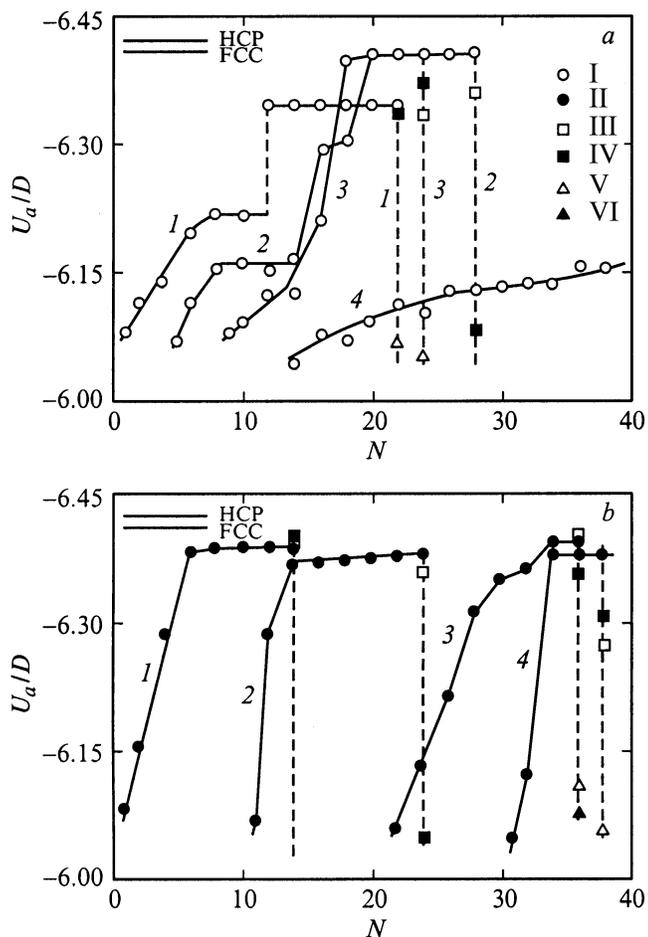
лялась порядковым номером последовательности. При коррекции формы и размеров образца последовательность сохранялась такой же, как и при начальном его формировании.

На рис. 1 приведена часть данных, полученных в компьютерных экспериментах. На нем показаны кривые зависимости средней энергии атомов  $U_a$  в энергиях диссоциации  $D$  после охлаждения образца от номера стадии, полученные при разных случайных последовательностях координат атомов и двух температурах промежуточного подогрева образца. Данным [1] соответствует кривая 1, а.

Результаты исследований всех образцов, в том числе и теоретических кристаллов из ячеек ГЦК и ГПУ тех же геометрических размеров, что и исследованные образцы, сведены в таблицу. В ней указаны средняя начальная кинетическая энергия атома  $T$  в энергиях диссоциации  $D$ , определяющая температуру образцов, и число атомов в шаровом образце диаметром 10 межатомных промежутков после всех стадий обработки. В таблице приведены также средняя потенциальная энергия атомов  $P/N$ , выраженная в  $D$ , число ячеек ГЦК, ГПУ пятигран-

Характеристики исследованных образцов

Образец	$T$	$N$	$P/N$	ГЦК	ГПУ	ПЯ	ИК	asim	$K = 11$	$K = 10$	$K = 13$	$g1, \%$	$g2, \%$
ГЦК	0	763	5.452	415	0	0	0	0	0	0	0	0.58	—
ГПУ	0	749	5.452	0	408	0	0	0	0	0	0	—	0.81
1	0	717	5.206	15	39	10	0	50	56	11	16	6.61	8.96
2	0	728	5.208	31	32	2	0	56	51	16	8	6.64	7.19
3	0	712	5.185	14	23	16	1	55	62	10	8	10.57	9.42
4	0	711	5.174	0	7	8	1	63	59	17	10	—	11.49
1a	0.5	745	5.437	118	231	63	1	0	0	0	0	3.32	3.73
2a	0.5	756	5.452	299	109	5	0	0	0	0	0	0.77	1.16
3a	0.5	748	5.445	248	147	13	0	0	0	0	0	1.17	1.63
4a	0.5	733	5.251	14	46	22	0	56	55	17	15	7.49	9.49
1b	1	742	5.423	237	141	2	0	6	8	0	0	2.19	3.33
2b	1	752	5.406	265	95	4	0	5	13	3	0	2.17	3.75
3b	1	743	5.426	277	97	10	0	6	7	0	0	1.25	2.81
4b	1	750	5.444	144	216	23	2	0	0	0	0	1.97	2.71



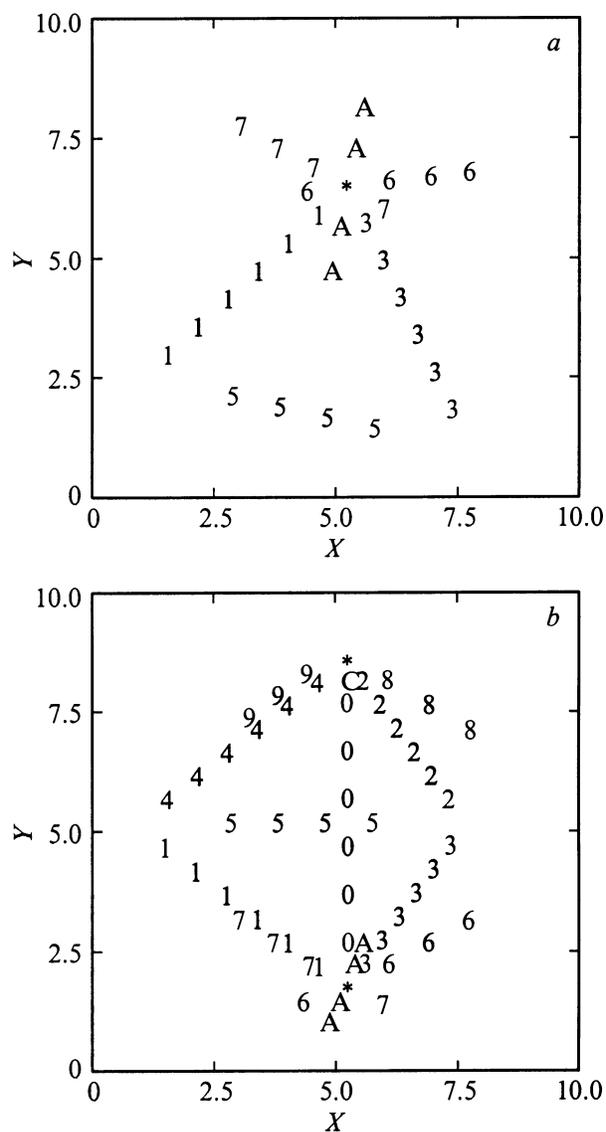
**Рис. 1.** Изменение энергии атома ячейки  $U_a$  при различной тепловой обработке четырех образцов. *a* — начальная тепловая энергия атома  $0.5 D$  (I), *b* — начальная тепловая энергия атома  $1 D$  (II). Нагрева на  $2.00 D$  (III),  $2.13 D$  (IV),  $2.26 D$  (V),  $2.40 D$  (VI).  $D$  — энергия диссоциации пары атомов,  $N$  — номер обработки образца. Кривые 2, 3 и 4 сдвинуты по оси абсцисс.

ных ячеек (ПЯ) и ячеек икосаэдра (ИК) в полученном образце, число асимметричных ячеек (asim) с координационным числом 12, отличающихся от ячеек ГЦК и ГПУ, число ячеек с различными координационными числами  $K$ , степени тетрагональных искажений ячеек ГЦК ( $g1$ ) и ГПУ ( $g2$ ).

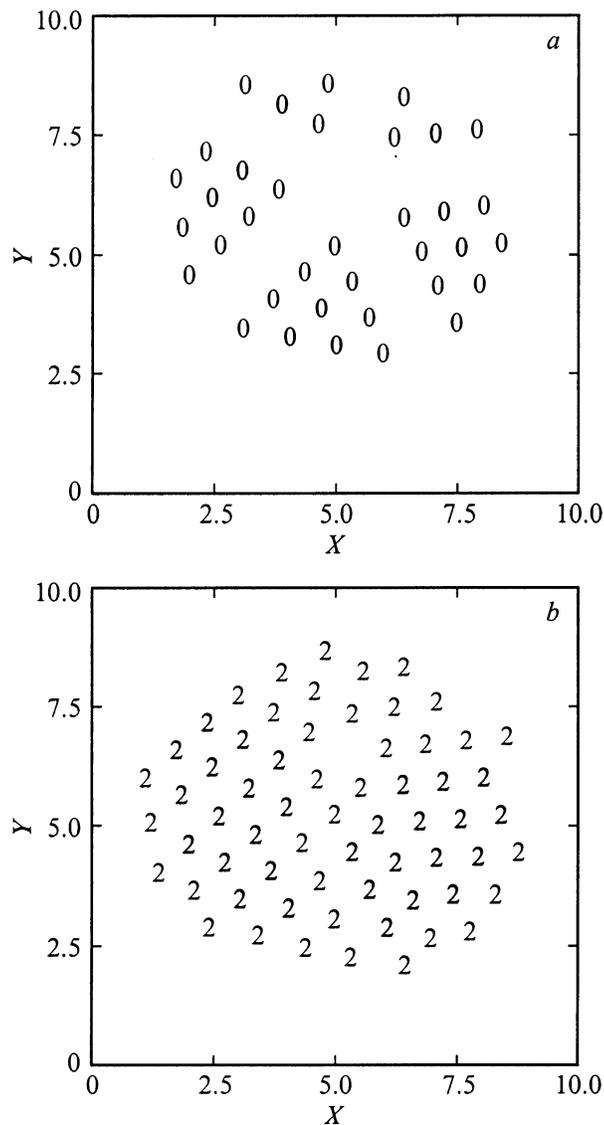
Можно полагать, что энергия атомов, зависящая от взаимного расположения кристаллических ячеек, должна отражать состояние структуры образца. На рисунке видно, как она меняется в процессе тепловой обработки в различных исходных образцах. Тепловая обработка образцов, как и ранее, производилась по следующей методике. Перед каждой стадией обработки ликвидировались те последствия перемещения атомов на предыдущей стадии, которые приводили к искажению формы и размеров образца. Для этого путем исключения дальних атомов и добавлением их случайным вбрасыванием в местах разрезания восстанавливалась шаровая форма образца заданных размеров. Кроме того, производилось

чередование стадий чистого охлаждения и стадий с краткой (в течение примерно 20 решеточных колебаний) начальной выдержкой образца при повышенной температуре, причем рис. 1, *a* и *b* соответствует разным температурам подогрева образца. На рис. 1, *a* она составляла половину энергии  $D$  на атом, на рис. 1, *b* температура была вдвое больше.

Сопоставление кривых разных серий опытов показывает, что в случае более сильного подогрева образца происходит быстрый переход к конечному состоянию твердого тела, которое впоследствии не менялось. При этом наблюдается быстрое приближение энергии атомов к величинам, близким к теоретическим для неограниченных кристаллов, созданных из ячеек ГЦК или ГПУ. Обозначения точек, соответствующих разным начальным тепловым энергиям атомов, в том числе при глубоком отжиге образца, разрушающем образовавшуюся структуру, даны в подписи к рисунку.



**Рис. 2.** Расположение ПЯ и икосаэдра в образце *4b* при возникновении большого количества ПЯ.

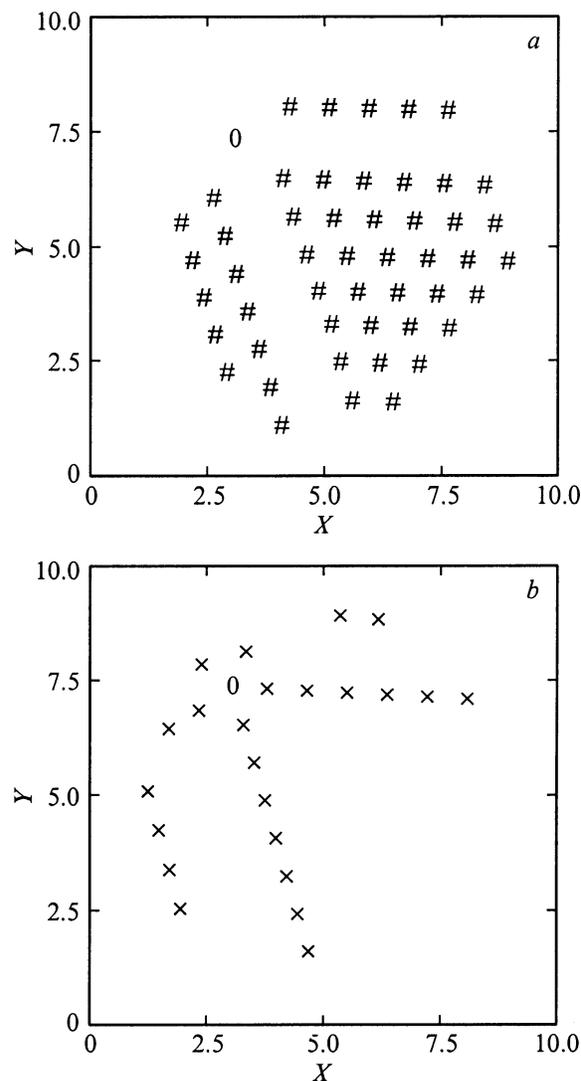


**Рис. 3.** Расположение ячеек ГЦК (а) и ГПУ (b) наиболее крупных зародышей ГЦК и ГПУ при большом количестве ПЯ в образце 4b.

Согласно компьютерным экспериментам, сложная структура, основу которой составляет упорядоченная комбинация линейных кристаллов из ПЯ с осью симметрии пятого порядка [4,5], наблюдалась в двух случаях из восьми. Обнаруженная самопроизвольно образовавшаяся фигура из ПЯ и двух ячеек ИК, обозначенных звездочкой, приведена на рис. 2 в двух проекциях (образец 4b таблицы). Она аналогична уже наблюдавшейся в [1]. Здесь одинаковым символам соответствуют ячейки одного линейного кристалла. Как видно, длина этих кристаллов между точками пересечения, как и ранее, составляла семь межатомных промежутков. Для лучшего отображения образец предварительно был повернут так, чтобы линейный кристалл между икосаэдрами стал перпендикулярен плоскости первой проекции.

В образце 4b (рис. 2) образовалось несколько групп ячеек ГЦК и ГПУ с одинаковой ориентацией, при этом наиболее крупные группы ячеек имели оси, ориентированные с точностью  $< 0.1^\circ$  параллельно оси всего кристалла. Они изображены на рис. 3. Обращает на себя внимание пространственная разобщенность одинаково ориентированных ячеек ГЦК, которые размещаются в образце так, что образуется ось 5-го порядка во всем образце, совпадающая с осью линейного кристалла. Этот факт свидетельствует о единой ориентации всего образца.

В других случаях формировалась более простая структура из ячеек ГЦК и ГПУ с малым количеством линейных кристалликов из ПЯ. Типичный образец такой структуры, в котором образовался по существу единый монокристалл одной ориентации, показан на рис. 4 (образец 2a). Он состоит из комбинации ячеек ГЦК, ГПУ и ПЯ, причем отдельно приведено расположение ячеек



**Рис. 4.** Расположение ячеек ГЦК и ПЯ (а) и ГПУ и ПЯ (b) при малом количестве ПЯ в образце 2a.

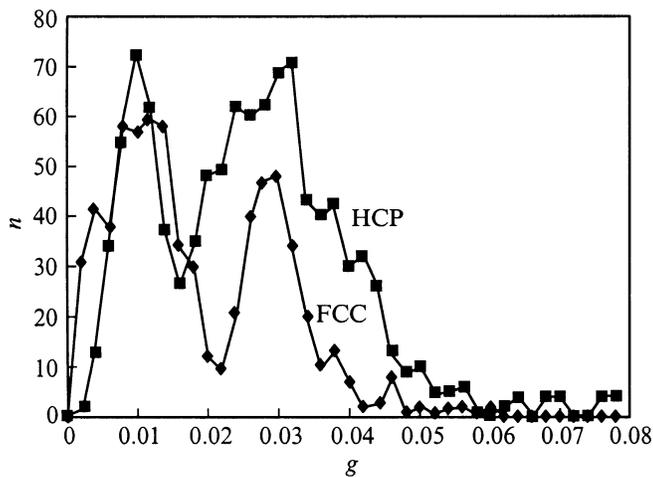
ГЦК и ПЯ на рис. 4, *a* и ячеек ГПУ и ПЯ на рис. 4, *b*. В образце образовались объемный кристалл ГЦК с ячейками, имеющими в своем составе только атомы ГЦК, а также несколько совмещающихся с ним однослойных ламелей и трубчатая структура из ячеек ГПУ с осью 5-го порядка симметрии, окружающая линейный кристалл.

Наконец, совсем не произошла кристаллизация в одном случае из восьми, несмотря на большое количество стадий тепловой обработки образца; на рис. 1 этому образцу соответствует кривая 4*a*. Однако повышение температуры на промежуточном отжиге (кривая 4*b*) при условии сохранения той же псевдослучайной последовательности координат атомов при формировании образца привело к быстрому образованию структуры, подобной описанной в [1] и показанной на рис. 2 и 3.

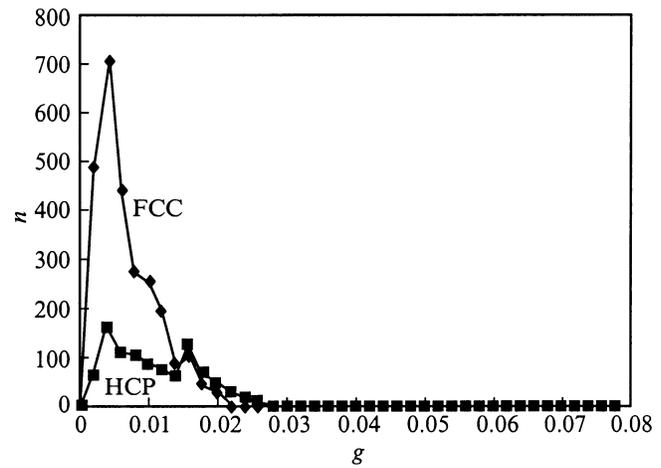
Из рис. 3 и 4 можно извлечь дополнительную информацию о форме возникающих ячеек ГЦК и ГПУ. В частности, наблюдаемое отклонение шестиугольников от правильной формы в ячейках, одна из осей которых перпендикулярна плоскости проекции, говорит о наличии в них тетрагональных искажений. На рис. 3, *b* наблюдается заметное изменение формы шестиугольника у ячеек ГПУ, что свидетельствует о переменной величине тетрагональных искажений. В этой связи была проведена их количественная оценка.

Степень тетрагональных искажений ячейки  $g$ , средние значения которой для всех исследованных образцов даны в таблице, вычислялась по отклонению от единицы величины отношения максимального  $a_{\max}$  и минимального  $a_{\min}$  расстояний центрального атома с другими атомами ячейки  $g = a_{\max}/a_{\min} - 1$ . Заметим, что для теоретических неограниченных кристаллов ГЦК и ГПУ эта величина равна нулю, а в образцах ограниченных размеров после релаксации возникает небольшая тетрагональность (см. таблицу).

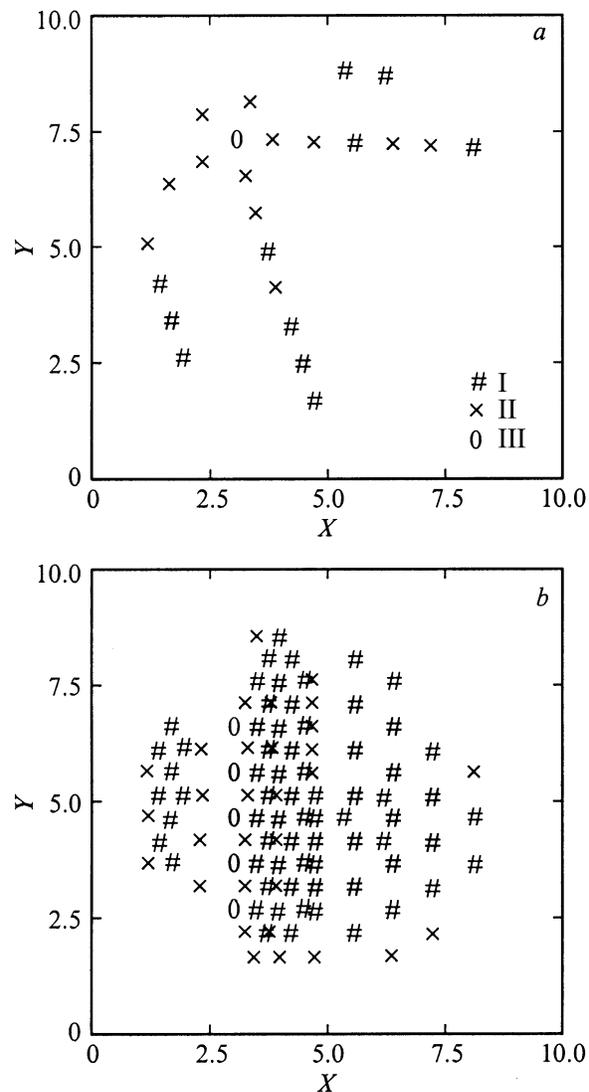
На рис. 5 приведены данные о распределении тетрагональных искажений ячеек ГЦК и ГПУ в образце 4*b*



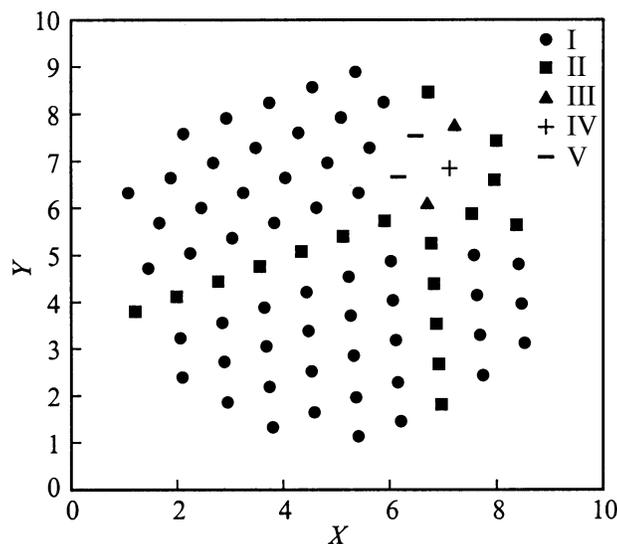
**Рис. 5.** Распределение тетрагональных искажений  $g$  в образце 4*b* при большом количестве ПЯ ( $n$  — число ячеек с данными искажениями).



**Рис. 6.** Распределение тетрагональных искажений в образце 2*a* при малом количестве ПЯ.



**Рис. 7.** Распределение тетрагональных искажений ячеек ГПУ в образце 2*a* при малом количестве ПЯ. Степень тетрагональных искажений: менее 1.4% (I), более 1.4% (II), ПЯ (III).



**Рис. 8.** Распределение ячеек атомов в образце 3b. (I — ГЦК, II — ГПУ, III — ПЯ, IV — асимметричная ячейка с координационным числом  $K = 12$ , V — "вакансионная" ячейка с  $K = 11$ ).

с образовавшейся сложной субструктурой кристалла. Эти результаты показывают, что, во-первых, тетрагональные искажения порядка 1–3% возникают как в ячейках ГЦК, так и в ячейках ГПУ. Во-вторых, наблюдается расщепление спектра распределения искажений у обеих ячеек, свидетельствующее об изменении тетрагональности ячеек как ГЦК, так и ГПУ.

Для сравнения на рис. 6 показаны подобные данные для образца 2a. Они демонстрируют, что тетрагональные искажения ячеек в нем гораздо меньше, составляя у ячеек ГЦК 0.4%. Это незначительно отличается от теоретического кристалла с той же свободной поверхностью.

Разрешенное расщепление спектра наблюдается лишь у ячеек ГПУ. Специально проведенные измерения показали, что ячейки ГПУ с большими тетрагональными искажениями сосредоточены в этом образце в основном в пятигранной трубке вокруг линейного кристалла, а также на краю образца. Об этом говорят данные рис. 7, на котором в двух проекциях приведено распределение ячеек ГПУ и ПЯ. Здесь ячейки ГПУ с большими тетрагональными искажениями выше 1.4% обозначены крестиками.

Большой интерес вызывает состояние граничных поверхностей кристаллитов. В [1] показано, что при образовании биструктуры в центральной части образца имеются только атомы с координационным числом 12, несмотря на наличие границ между блоками. Это говорит о том, что в этом случае при рождении границ блоков не участвуют вакансии и внедренные атомы. Присутствие атомов с отличной от 12 координацией не наблюдалось также и в других образцах с пониженной температурой предварительного подогрева.

Однако иная картина наблюдается при повышении температуры подогрева. Это демонстрируют данные рис. 8, на котором показана проекция образца 3b. Для него характерно образование двух параллельных линейных кристаллов из ПЯ, отстоящих друг от друга всего на два межатомных промежутка. Как показывает рисунок, в этом случае вместе с ПЯ образуются два параллельных столбика ячеек с координационным числом 11 и столбик асимметричных ячеек с координацией 12, в которых узлы неравнозначны. Наличие ячеек с координацией 11 свидетельствует о возникновении в образце цепочек вакансий, которые снижают искажения решетки при формировании структуры.

Таким образом, во всех случаях появлялись ячейки ПЯ. При малом их количестве, когда они возникали в основном на краю образца, формировались преимущественно ячейки ГЦК, примерно в 2–3 раза превышающие количество ячеек ГПУ. При этом из ячеек ГЦК и ГПУ, которые соединялись друг с другом и угол разориентации между которыми составлял порядка  $0.1^\circ$ , обычно образовывался совершенный монокристалл.

Когда из большого количества ПЯ образовывалась достаточно сложная фигура с симметрией 5-го порядка, формировались преимущественно ячейки ГПУ, в 1.5–2 раза превышающие число ячеек ГЦК, а также одиночные ПЯ. При этом, как правило, образовывался монокристалл с блочной структурой.

В случае формирования структуры при повышенной температуре нагрева обнаружено возникновение цепочек вакансий в границах блоков.

## Список литературы

- [1] В.А. Лагунов, А.Б. Синани. ФТТ **40**, 10, 1919 (1998).
- [2] В.А. Лагунов, А.Б. Синани. ФТТ **38**, 6, 1791 (1996).
- [3] В.А. Лагунов. ФТТ **28**, 11, 3466 (1986).
- [4] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn. Phys. Rev. Lett. **53**, 20, 1951 (1984).
- [5] И.А. Овидько. Дефекты в конденсированных средах. Общество "Знание", СПб (1991). 248 с.