

## Детали тонкой структуры кластера аморфного железа размером 10 нм

Каширин В.Б.

kashirin.1944@mail.ru

Томский архитектурно-строительный университет, пл. Соляная 2, Томск

## Fine structure features of amorphous iron cluster heaving size 10 nm

V.B. Kashirin

Tomsk State University of Architecture and Building Solyanaya Sq.2, 634002 Tomsk

Методом непрерывной статической релаксации построен кластер аморфного железа из 80000 атомов. Диаметр кластера составил примерно 10 нм, что приближается к размерам реальных порошков. Межатомное взаимодействие описывается эмпирическим потенциалом Джонсона. Разработанный автором метод имитирует образование аморфной структуры при конденсации газовой фазы на холодную (0°K) подложку. Для сгенерированной структуры исследованы детали тонкой структуры ближнего порядка, рассчитаны структурные факторы дебаевского рассеяния, парные корреляционные функции. Построены распределения инвариантов микронапряжений: гидростатического давления, отклонения от сферичности и т.д.

**Ключевые слова:** аморфные структуры, ближний порядок, парные корреляции, микронапряжения.

By method of a continuous static relaxation cluster of amorphous iron consisting of 80000 atoms was generated. Diameter cluster appeared to be about 10nm, that corresponds to the sizes of real powders. Interatomic interaction was described by Johnson's empirical potential. The method developed by the author simulates formation of amorphous structure at condensation of a gas phase on cold (0°K) substrate. For the generated cluster fine structure features such as short-order, angle correlation functions etc. were investigated. Besides it, structural factors of Debye's scattering, pair correlation functions, microstrains and their invariants were calculated out.

**Keywords:** amorphouse structures, short range, pair correlations, microstrains.

### 1. Введение

Исследование деталей тонкой структуры и различных свойств топологически разупорядоченных конденсированных сред - аморфных тел представляет собой актуальную задачу современного материаловедения [1]. Эксперимент дает недостаточную информацию такого рода, так как обратная задача теории рассеяния является некорректной и структура рассеивателя не может быть восстановлена по данным картины рассеяния. Отсюда следует, что метод компьютерного моделирования является прямым, наиболее информативным способом получения сведений о структуре и микроскопических свойствах аморфных металлов и особенно сплавов. Достаточно подробный обзор проблемы приведен в [2-4]. Все существующие методы численного исследования аморфных структур подразделяются на две большие группы: 1) методы молекулярной динамики, применя-

емые при изучении процессов нагревания – охлаждения (плавления – затвердевания) рассматриваемой структуры и 2) статические методы построения случайных плотных упаковок со свободной границей, имитирующие осаждение атомов из газовой фазы на подложку при 0°K. Каждый из методов имеет свою область применения и в настоящей работе использовался именно второй подход в оригинальной методике, развитой автором [5-7]. Для построения аморфной структуры в работе использовался эмпирический потенциал Джонсона для кристаллического железа [8]

$$V_j(r) = a_1(r - a_2)^3 + a_3r + a_4 \quad (\text{eV}), \quad (1)$$

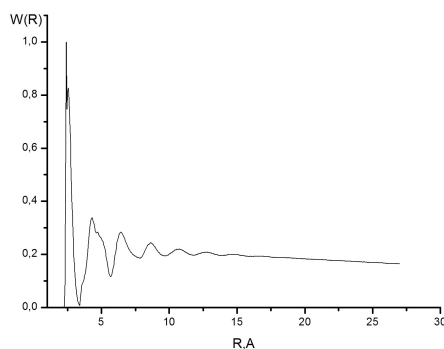
где  $a_i$  ( $i=1...4$ ) - подгоночные константы, определяемые из опытных данных. Потенциал Джонсона обладает короткодействующим притяжением, характерным, для

аморфных металлов [9]. В настоящей работе был построен кластер аморфного железа со свободной границей, классической картофелеподобной (potatoes-like) формы, содержащий 80000 атомов. Диаметр кластера составил примерно  $100\text{\AA}$ , что соответствуют нижней границе распределения по размерам «реальных» ультрамикродисперсных порошков. Для построенного кластера были исследованы детали тонкой структуры ближнего окружения: распределение ближайших соседей, угловые корреляции на первой сфере и т.д.; интегральные характеристики аморфной структуры: парные корреляционные функции, амплитуда дебаевского рассеяния рентгеновских лучей. Кроме того, были рассчитаны микронапряжения и в первую очередь инварианты тензора напряжений - гидростатическое сжатие и отклонение атомов от сферичности.

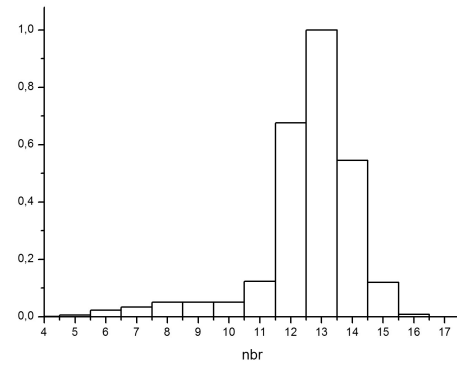
## 2. Результаты моделирования

**Парные корреляционные функции** Расчет парных корреляционных функций проводился по схеме обычно применяемой при компьютерном моделировании аморфных структур [2-6]. Вокруг каждого атома проводились концентрические сферы с шагом, который определяется производительностью компьютера и размерностью модели. Для рассматриваемой модели оптимальным оказался шаг  $0.05\text{\AA}$ . Затем подсчитывалось число атомов в каждом шаровом слое, что позволяет непосредственно определить радиальную функцию распределения РФР  $\rho(R)$ . Парная корреляционная функция  $W(R)$  по определению связана с РФР следующим образом  $\rho(R)=4\pi R^2 W(R)$ , откуда парная корреляционная функция легко может быть определена. Из рис.1, на котором приведена зависимость нормированной на единицу парной корреляционной функции  $W(R)$  от расстояния в ангстремах, видно, что парные корреляции в построенном кластере охватывают семь координационных сфер и простираются на расстояние почти  $15\text{\AA}$ . Второй пик не расщеплен явно как в моделях с относительно небольшим числом атомов, но, тем не менее, существует отчетливо наблюдаемое плечо – характерная черта аморфного состояния [2,4,7].

**Распределение ближайших соседей.** В отличие от кристаллических тел число ближайших соседей в аморфных структурах не является константой, а представляет со-



**Рис. 1.** Зависимость нормированной на единицу парной корреляционной функции  $W$  от расстояния  $R$ .



**Рис. 2.** Гистограмма распределения ближайших соседей в модельном кластере.

бой распределение, вид которого зависит от размера и формы кластера. На рис.2 приведена гистограмма распределения ближайших соседей в модельном кластере из 80000 атомов, вид которой с очевидностью указывает на то, что структура ближнего порядка в топологически разупорядоченных средах далеко не так тривиальна как в кристаллах. Главный максимум приходится на координационное число (к.ч.) 13, что хорошо коррелирует с другими данными [2,4-6]. Увеличение размера кластера приводит к уменьшению вклада поверхностных и приповерхностных атомов с меньшим к.ч. (6-8) и вид гистограммы заметно изменился по сравнению с 800 атомными моделями [6,7]. Помимо (к.ч.) равное 13 подавляющее число атомов имеют координацию 12 и 14, что свидетельствует о плотной упаковке атомов в кластере и отсутствии дендритов на поверхности. Число атомов с 15-ю соседями в первой координационной сфере составляет 10% от числа атомов с 13-ю ближайшими соседями, что указывает в свою очередь на достаточно хорошую релаксацию структуры и отсутствие значительных флуктуаций плотности.

**Дебаевское рассеяние.** Для одноатомных структур, усредненная по углам амплитуда дебаевского рассеяния может быть записана как [12]

$$f(K) = f^2 \sum_{i \neq j} \sum_j \sin(Kr_{ij}) / (Kr_{ij}), \quad (2)$$

где  $f(K)$  атомный форм-фактор, заданный таблично [13]  $K=4\pi \sin(\theta)/\lambda$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ) волновой вектор,  $r_{ij}$  -межатомное расстояние. Интерполяция амплитуд для промежуточных значений  $K$  проводилась с помощью кубических сплайнов [14]. На рис.3 приведена зависимость интенсивности дебаевского рассеяния от  $K$  для описанного выше модельного кластера. Отметим, что зависимость приведенной интенсивности имеет типичный для топологически разупорядоченных структур вид [12,15]. В монографии [12] приведена теоретическая оценка положений максимумов дебаевского рассеяния и показано, что произведение координат первых максимумов  $I(K_1)$  и  $W(R_1)$   $Q_1 R_1=7,73$ ; для модельного кластера  $(Q_1 R_1)_{\text{mod}}=7,32$ , расхождение составляет 5%.

Компьютерное моделирование позволяет исследовать детали тонкой структуры ближнего порядка, которые недоступны никаким прямым эксперименталь-

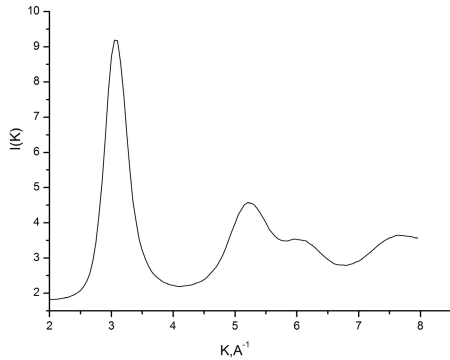


Рис. 3. Зависимость интенсивности дебаевского рассеяния от  $K$ .

ным методам, включая мессбауэровское рассеяние [17]. В топологически разупорядоченных структурах число ближайших соседей не является константой, а сами они распределены в узком шаровом слое вокруг каждого атома. В среднем по образцу, структура ближнего порядка описывается угловой корреляционной функцией  $W(\varphi)$  [2,3], задающей распределение углов  $\varphi$ , под которыми из любого атома видны два других из ближайшего окружения. Функция  $W(\varphi)$  является чувствительным индикатором кристаллизации даже на уровне трех атомов, выстроенных строго вдоль прямой ( $\varphi = 180^\circ$ ). В малоразмерных трехмерных моделях [5-7] такие микроцепочки не фиксировались, тогда как в рассматриваемом случае и в других моделях из десятков тысяч атомов, построенных автором [20] такие зародыши кристаллической структуры фиксировались. Следует отметить, что число таких формирований невелико, и они не дают заметного вклада в  $W(\varphi)$ . На рис.4 приведена зависимость  $W(\varphi)$  из которой следует, что ближайшее окружение каждого атома в среднем состоит из тетраэдров, так как положение главного максимума приходится на  $58^\circ$ , что близко к характеристическим углам ( $60^\circ$ ) этих фигур. Второй максимум отвечает углу  $110^\circ$ , который в точности совпадает с углом между наружными ребрами двух сопряженных тетраэдров. Таким образом, ближайшее окружение каждого атома внутри модельного кластера представляет собой совокупность деформированных сопряженных тетраэдров, причем число ближайших соседей не является константой, а варьируется от атома к атому в достаточно широком интервале. Как отмечалось выше

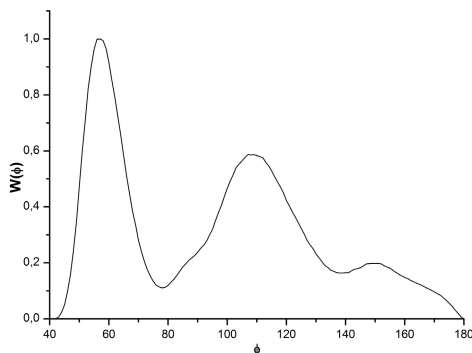


Рис. 4. Зависимость  $W(\varphi)$ .

отсутствие пиков в областях  $90^\circ$  и  $180^\circ$  указывает на то, что в трехмерном кластере не возникает скольнибудь заметной кристаллизации при релаксации, как это часто происходит в квазидвумерных структурах [3]. Отметим, что зависимость, приведенная на рис.4 типична для всех аморфных структур и мало зависит от конкретных особенностей модели [2].

**Локальные микронапряжения.** Тензор напряжений при постоянном полном объеме системы записывается как [18,19]:

$$\sigma_i^{\alpha\beta} = \frac{1}{2\Omega_i} \sum_j \frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta}{r_{ij}}, \quad (3)$$

где  $\Omega_i$  объем  $i$ -го атома,  $V(r_{ij})$  – потенциал взаимодействия атомов, разделенных расстоянием  $r_{ij}$ ,  $(\alpha, \beta) = (x, y, z)$  – декартовы проекции радиуса-вектора  $r_{ij}$ . Для топологически разупорядоченных конечных структур тензор (3) явно зависит от координат, выбор которых в общем случае произволен и особый интерес, поэтому, представляют вращательные инварианты, составленные из диагональных компонентов :

$$p = \frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3), \quad (4)$$

гидростатическое давление и

$$\tau = \left[ \frac{1}{3} \left\{ \frac{(\sigma_1 - \sigma_2)^2}{2} + \frac{(\sigma_1 - \sigma_3)^2}{2} + \frac{(\sigma_2 - \sigma_3)^2}{2} \right\} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

сдвиговое напряжение фон Мизеса (отклонение от сферичности). На рис.5 приведена гистограмма распределения гидростатического давления  $p$ , которое непосредственно связано с флуктуациями плотности. Отрицательные значения  $p$  соответствуют сжатым атомам расположенным в центральных областях кластера, и у которых число ближайших соседей достаточно велико. Распределение, приведенное на рис.5, показывает, что большинство атомов модельного кластера находятся в практически равновесном состоянии (вокруг нулевого давления). Этот факт свидетельствует о том, что кластер достаточно хорошо отрелаксирован. Гистограмма распределения сдвиговых напряжений (5) приведена на рис.6 и вид распределения показывает, что отклонения

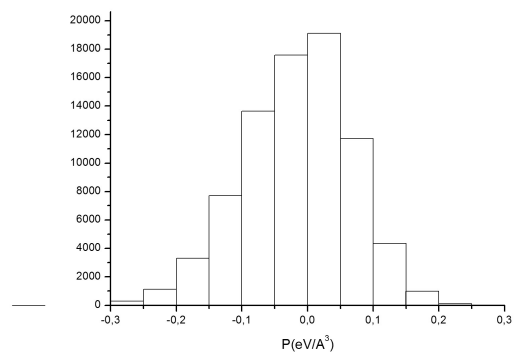


Рис. 5. Гистограмма распределения гидростатического давления  $p$ .

от сферичности лежат в области 5÷10%, что вполне согласуется с результатами на рис.5.

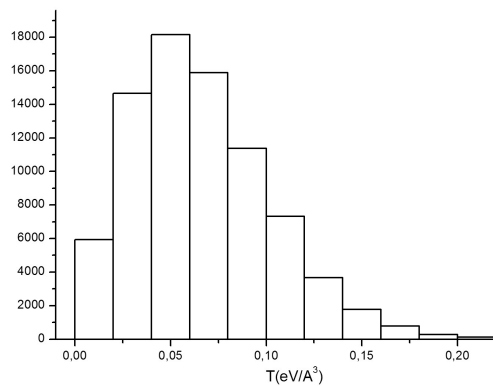


Рис. 6. Гистограмма распределения сдвиговых напряжений  $\tau$ .

### Литература

1. Dj. Zaiman. Modeli besporyadka. Mir, M: (1982) 592s. (in Russian)
2. V.A.Poluhin, N.A.Vatolin. Modelirovanie amorfnyh metallov. Nauka, M. (1985) 288s. (in Russian)
3. V.A. Lihachev, V.E. Shudegov. Principy organizacii amorfnyh struktur. Izd-vo S.-Pb Universiteta (1999) 227s. (in Russian)
4. F. Gaskell V sb. Metallicheskie stekla. .Vyp.II Atom-naya struktura i dinamika, elektronnaya struktura, magnitnye svoistva. Mir, M. (1986). s.12 (in Russian)
5. V.B. Kashirin, E.V.Kozlov J. Non-Cryst. Solids 163, 24 (1993)
6. V.B. Kashirin, E.V.Kozlov FMM. 76, 19 (1993) (in Russian)
7. V.B. Kashirin, E.V.Kozlov Rasplavy. N1 73 (1994) (in Russian)
8. R.A. Johnson J. Phys. F: Metal. Phys. 3, 295 (1973)
9. I.M.Torrens. Interatomic Potentials. Academic Press, N. Y. (1972). 205p
10. D. Himmel'blau Metody nelineinoi optimizacii. Mir, M. (1975). 432s. (in Russian)
11. D.K. Belaschenko, A.D. Fed'ko Metallofizika. **10**, 86 (1988). (in Russian)
12. A.F. Skrishevskii. Strukturnyi analiz jidkosti i amorfnyh tel. Vysshaya shkola, M. (1980). 328s. (in Russian)
13. L.I.Mirkin. Spravochnik po rentgenstrukturnomu analizu polikristallov. GIFML, M. (1961). 863s. (in Russian)
14. Dj.Forsait, M. Mal'kol'm, K. Moulder Mashinnye metody matematicheskikh vychislenii. Mir, M.. (1980).279s. (in Russian)
15. J.Sadok, H.Vagner V sb. Metallicheskie stekla. .Vyp.II Atomnaya struktura i dinamika, elektronnaya struktura, magnitnye svoistva. Mir, M. (1986). s.64 (in Russian)
16. T. Ichikawa Phys. St. Sol. a19, 707 (1973)
17. U. Gonzer, R. Preston. V sb. Metallicheskie stekla Vyp. II Atomnaya struktura i dinamika, elektronnaya struktura, magnitnye svoistva. Mir M. (1986). s.110 (in Russian)
18. T. Egami and V. Vitek J. Non-Cryst. Solids **61 & 62**, 499 (1984)
19. D.Srolovitz, V. Vitek and T. Egami Acta Met. **31**, 335 (1982)
20. V.B. Kashirin Abstracts of VII International Conference CADAMT` 220 (2003)