

VẬT LÝ CHẤT RẮN NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VI MÔ HỢP KIM VÔ ĐỊNH HÌNH $Ni_{65}B_{35}$

Võ Văn Hoàng

Trường Đại Học Đại Cường

Tô Bá Văn

Viện Khoa Học Vật Liệu

Trung Tâm Khoa Học Tự Nhiên Và Công Nghệ Quốc Gia

(Nhận được ngày 25/12/1997)

Tóm tắt:

Mô hình hợp kim vô định hình $Ni_{65}B_{35}$ 1000 hạt, được dựng bằng phương pháp Statistical Relaxation. Mô hình có các hàm phân bố xuyên tâm $g_{ij}(r)$ phù hợp thực nghiệm. Thế năng tương tác B-B được chọn, sao cho có hiện tượng một số hạt B ở vị trí rất gần nhau. Số phối vị riêng Z_{11} (Ni-Ni), Z_{12} (Ni-B), Z_{21} (B-Ni), Z_{22} (B-B) được xác định cho từng nguyên tử. Cấu trúc vi mô hợp kim vô định hình $Ni_{65}B_{35}$ được nghiên cứu qua sự phân bố số phối vị trong mô hình và so sánh với cấu trúc tinh thể Ni_2B .

GIỚI THIỆU:

Một trong các khó khăn lớn nhất khi mô hình hóa hợp kim vô định hình trên máy tính, là thiếu các thế năng tương tác cho từng cặp hạt. Do vậy, để tránh phải trực tiếp tìm từng thế năng tương tác, một số tác giả chọn phương pháp mô hình hóa trực tiếp từ hàm phân bố xuyên tâm $g(r)$ được xác định bằng thực nghiệm [1,2,3]. Phương pháp này, phần lớn đều cho mô hình có cấu trúc rất giống với thực nghiệm. Tuy vậy, việc chọn các thế năng phù hợp dùng để mô hình hóa hợp kim vô định hình, vẫn có một ý nghĩa nhất định. Vì với mô hình có thế năng phù hợp, dễ dàng tiến hành nghiên cứu các tính chất khác, như nghiên cứu tính chất nhiệt động học.

Trong hợp kim vô định hình hệ Ni-B, có hiện tượng một số hạt B ở vị trí rất gần nhau, khác với hợp kim vô định hình hệ Fe-B, Co-B [4]. Do đó, thế năng tương tác B-B phải chọn phù hợp với hiện tượng này.

Việc phân tích sự phân bố số phối vị riêng Z_{ij} , giúp hiểu sâu hơn cấu trúc vi mô của hợp kim so với tinh thể tương ứng.

PHƯƠNG PHÁP DỰNG MÔ HÌNH:

Mô hình dựng bằng phương pháp Statistical Relaxation, từ trạng thái ngẫu nhiên ban đầu của 1000 hạt (650 hạt Ni, 350 hạt B) trong khối lập phương có cạnh $L = 21,440 \text{ \AA}$ với điều kiện biên tuần hoàn, tương ứng khối lượng riêng thực tế của hợp kim vô định hình $Ni_{65}B_{35}$ ($\zeta = 7,067 \text{ g/cm}^3$). Bước của quá trình Statistical Relaxation

giảm dần từ 0,5 Å đến 0,005 Å. Sau 2100 bước, năng lượng của hệ ổn định ở mức -936,746eV.

Thế năng từng cặp tương ứng được như sau:

+ Đôi Ni-Ni:

$$U_{11}(r) = \begin{cases} -0,12929(r-1,82709)^4 + 1,16473(r-2,50849)^2 - 0,135705 & \text{eV} \\ & \text{nếu } r < 3,50 \text{ Å} \\ 0 & \text{eV} \\ & \text{nếu } r \geq 3,50 \text{ Å} \end{cases}$$

+ Đôi Ni-B:

$$U_{12}(r) = \begin{cases} -0,10967(r-1,47709)^4 + 0,98799(r-2,15849)^2 - 0,11511 & \text{eV} \\ & \text{nếu } r < 3,09 \text{ Å} \\ 0 & \text{eV} \\ & \text{nếu } r \geq 3,09 \text{ Å} \end{cases}$$

+ Đôi B-B:

$$U_{22}(r) = \begin{cases} -0,087724(r-1,37709)^4 + 0,79028(r-2,05849)^2 - 0,09208 & \text{eV} \\ & \text{nếu } r \leq 2,55 \text{ Å} \\ -0,087724(r-2,17709)^4 + 0,79028(r-2,85849)^2 - 0,09208 & \text{eV} \\ & \text{nếu } 2,55 \text{ Å} < r < 3,79 \text{ Å} \\ 0 & \text{eV} \\ & \text{nếu } r \geq 3,79 \text{ Å} \end{cases}$$

Ngoài việc tính các hàm phân bố xuyên tâm riêng $g_{ij}(r)$, số phối vị riêng Z_{ij} cũng được tính như sau: lần lượt các nguyên tử được chọn làm tâm một mặt cầu. Nếu nguyên tử làm tâm là Ni, thì bán kính mặt cầu lần lượt là r_{11} và r_{12} . Trường hợp r_{11} , các nguyên tử Ni có tâm nằm trong mặt cầu có số phối vị Z_{11} (Ni-Ni) của nguyên tử Ni. Trường hợp r_{12} , các nguyên tử B có tâm nằm trong mặt cầu là số phối vị Z_{12} (Ni-B) của nguyên tử Ni.

Tương tự, khi nguyên tử tâm mặt cầu là B thì có Z_{21} (B-Ni) và Z_{22} (B-B) tương ứng các bán kính r_{21} , r_{22} .

Các bán kính r_{11} , r_{12} , r_{21} , r_{22} là vị trí thấp nhất đầu tiên của các hàm $g_{11}(r)$, $g_{12}(r)$, $g_{21}(r)$ và $g_{22}(r)$. trong đó $r_{12} = r_{21}$.

Bảng 1.
Cấu trúc hợp kim vô định hình Ni₆₅B₃₅
(r₁ tính bằng Å, r₁₁ = 3,275 Å, r₁₂ = 3,125 Å, r₂₂ = 4,625 Å)

	Mô hình	Thực nghiệm [4]	Dữ liệu khác [5]	Dữ liệu khác [5]	Tinh thể Ni ₂ B
Vị trí đỉnh đầu tiên của hàm g _{ij} (r)					
r ₁ (Ni - Ni)	2,56	2,52	2,54	2,50	2,60
r ₁ (Ni - B)	2,10	2,10	2,09	2,09	
r ₁ (B - B)	2,00	1,90	1,91	1,95	
Độ cao đỉnh đầu tiên của hàm g _{ij} (r)					
g ₁ (Ni - Ni)	3,85	3,08	3,22	3,27	
g ₁ (Ni - B)	3,89	4,84	4,74	4,83	
g ₁ (B - B)	1,92	1,12	1,14	1,08	
Số phối vị trung bình	10,29		9,39	9,23	11
Z ₁₁	4,16		4,52	4,58	4
Z ₁₂	7,72		8,40	8,40	8
Z ₂₁	15,67		14,63	14,58	
Z ₂₂					

BẢNG 2.
Sự phân bố số phối vị Z₂₂ (B-B) khi r₂₂ = 2,425 Å
(n - số nguyên tử B có số phối vị Z tương ứng)

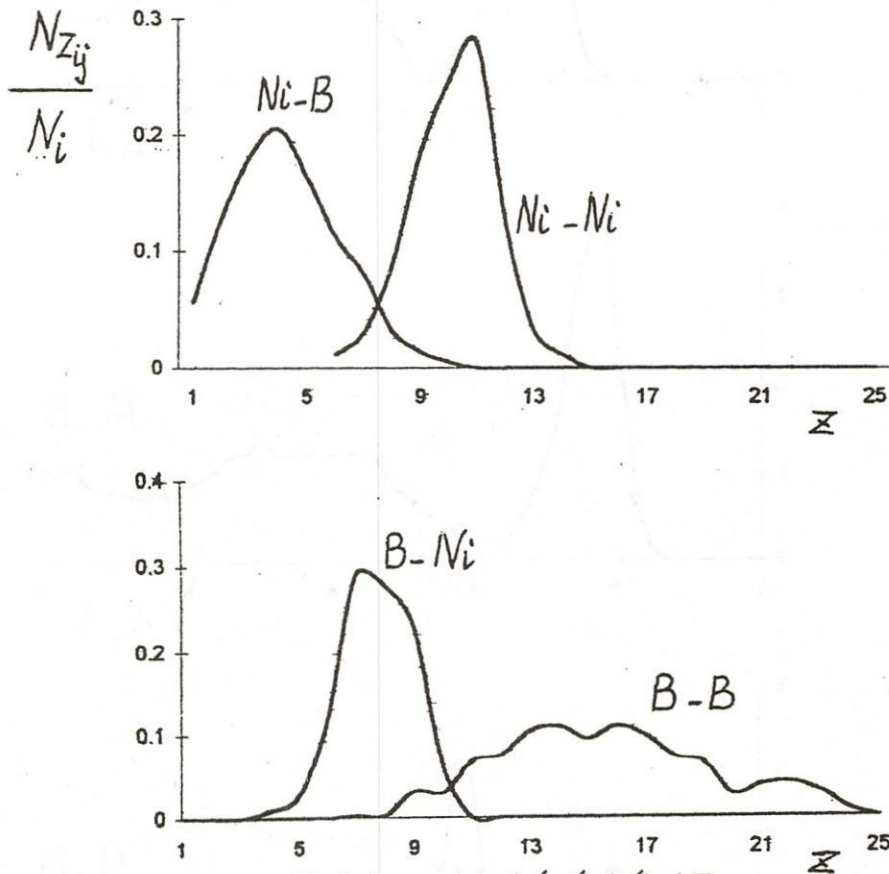
Z	0	1	2	3	4	5
n	74	99	84	58	24	11

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN:

Hình 1 là các hàm phân bố xuyên tâm riêng g₁₁(r), g₁₂(r), g₂₂(r). Qua hình 1 và bảng 1, ta thấy mô hình có cấu trúc phù hợp với thực nghiệm và phù hợp với kết quả các mô hình dựng được bằng phương pháp không dùng thế năng tương tác giữa các hạt [5]. Một số sai biệt trong độ cao đỉnh đầu tiên của các hàm g_{ij}(r), là chấp nhận được trong phạm vi sai số thực nghiệm.

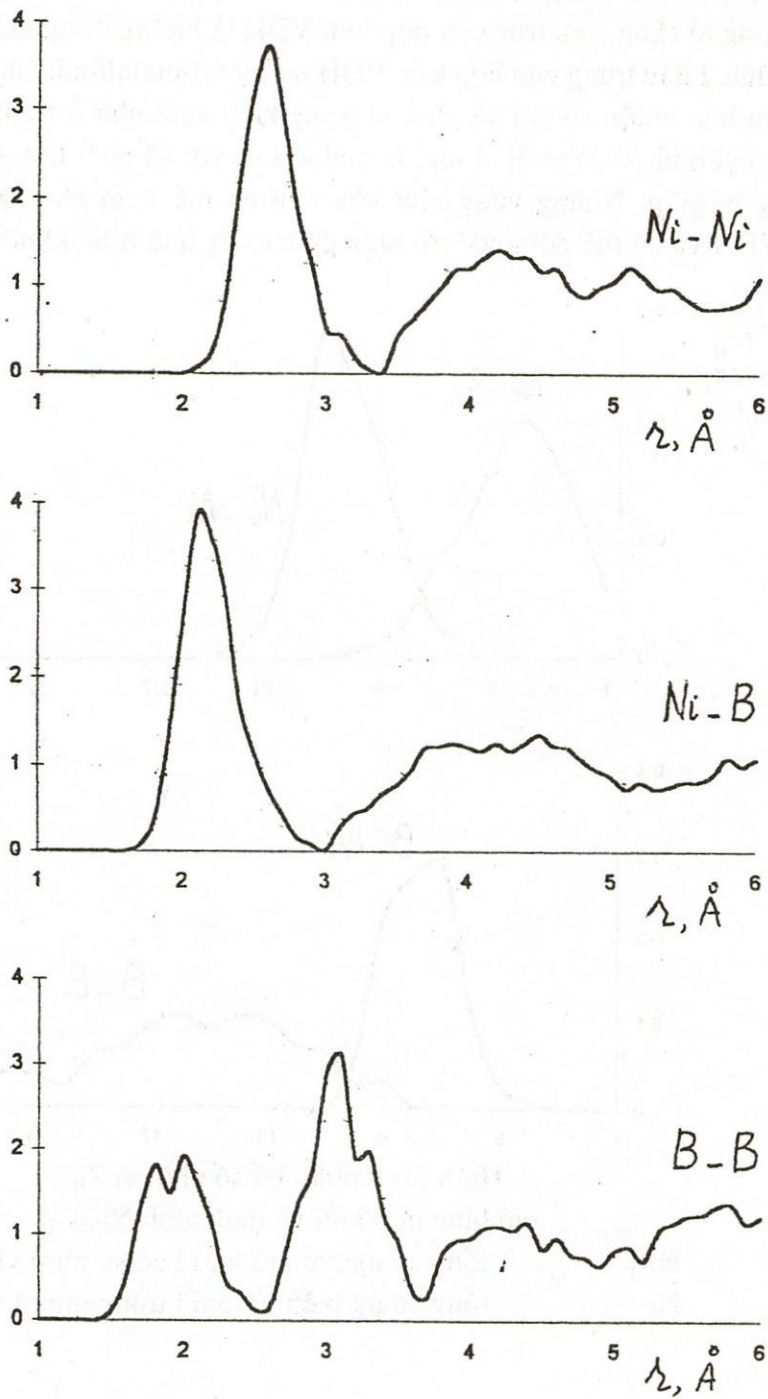
Trong công trình [5], các tác giả dùng phương pháp dựng lại cấu trúc hợp kim vô định hình Ni₆₅B₃₅ trực tiếp từ số liệu thực nghiệm của hàm g_{ij}(r) [4]. Các tác giả nhận được hai mô hình có các hàm g_{ij}(r) rất phù hợp với thực nghiệm. Qua bảng 1, ta thấy kết quả công trình [5] và mô hình vừa nghiên cứu là rất giống nhau. Trong mô hình cũng có hiện tượng các hạt B ở vị trí rất gần nhau (r ~ 1,6 Å).

Số phối vị riêng của từng nguyên tử cũng phân bố rất rộng, phù hợp với kết quả trong công trình [5] và đặc trưng cho số phối vị của hợp kim vô định hình [6] (xem hình 2). Điều này chứng tỏ rằng, cấu trúc của hợp kim VĐH là không đồng nhất. Sự phân bố số phối vị như hình 2 đặc trưng cho hợp kim VĐH hệ metal-metalloid. Những nguyên tử có số phối vị lớn hơn nhiều so với số phối vị trung bình xem như ở trong vùng bị nén, ngược lại các nguyên tử có số phối vị nhỏ hơn nhiều so với số phối vị trung bình xem như nằm trong vùng bị giãn. Những vùng như vừa nêu có thể xem như khuyết tật điểm trong cấu trúc VĐH và có thể đóng vai trò nhất định trong quá trình khuếch tán.



Hình 2: sự phân bố số phối vị Z_{ij}
mô hình hợp kim vô định hình $Ni_{65}B_{35}$

- $N_{Z_{ij}}$ - tổng số nguyên tử loại i có số phối vị là Z_{ij}
 N_i - tổng số nguyên tử loại i trong mô hình



Hình 1: hàm phân bố xuyên tâm $g_{ij}(r)$
hợp kim vô định hình $\text{Ni}_{65}\text{B}_{35}$.
Mô hình

Khi nghiên cứu hợp kim VĐH, người ta thường so sánh với cấu trúc của mẫu tinh thể có hàm lượng tương đương. Mẫu tinh thể tương ứng với hợp kim vô định hình $Ni_{65}B_{35}$ là Ni_2B có cấu trúc dạng $CuAl_2$. Khi chuyển sang trạng thái vô định hình, Z_{11} giảm một ít so với trong tinh thể Ni_2B , Z_{12} lại tăng một ít và $Z_{22} \sim 8$, ít hơn $Z(B-Co) \sim 9$ [6] (xem bảng 1). Như vậy, phần lớn nguyên tử B trong hợp kim luôn nằm bên trong một đơn vị cấu trúc khá bền vững với 8 nguyên tử Ni bao quanh, tương tự như trong tinh thể Ni_2B . Tuy nhiên, đối với đôi B-B thì có sự khác biệt.

Trong tinh thể Ni_2B , các nguyên tử B tạo thành chuỗi thẳng với $Z_{22} = 2$, khoảng cách giữa B-B là $2,124 \text{ \AA}$, tương ứng với vị trí đỉnh cao đầu tiên trong hàm $g_{22}(r)$.

Khi xét số phối vị của cặp B-B với $r_{22} = 2,425 \text{ \AA}$ (bảng 2). Ta thấy, chỉ có 84 nguyên tử B có 2 nguyên tử nằm kế cận. Phần lớn các nguyên tử B còn lại có Z_{22} lớn hơn hoặc nhỏ hơn 2. Như vậy, khi hình thành trạng thái vô định hình, chuỗi B-B như trong tinh thể bị phá vỡ, và phần các nguyên tử B bị đẩy ra xa nhau.

Qua bảng 1, ta thấy r_1 (NiNi) trong hợp kim vô định hình $Ni_{65}B_{35}$ trở nên nhỏ hơn một ít so với trong tinh thể Ni_2B ($r \sim 2,60 \text{ \AA}$) và số phối vị trung bình Z_{11} , Z_{12} , Z_{21} ở trạng thái tinh thể và vô định hình là tương đối giống nhau, phù hợp với kết quả thực nghiệm. Nhưng khi chuyển sang trạng thái vô định hình, các nguyên tử B có khuynh hướng len vào giữa các khoảng trống giữa các nguyên tử Ni lớn hơn, tương tự như mô hình Polk [7].

KẾT LUẬN:

Bằng phương pháp Statistical Relaxation với các thể năng đã chọn, cho phép lập được mô hình hợp kim vô định hình $Ni_{65}B_{35}$ có cấu trúc phù hợp với thực nghiệm.

Trong hợp kim vô định hình $Ni_{65}B_{35}$, các nguyên tử B có khuynh hướng ở trong đơn vị có cấu trúc bền vững với 8 nguyên tử Ni bao quanh. Một phần nhỏ các nguyên tử B ở vị trí rất gần nhau, khác với hợp kim vô định hình hệ Fe-B và Co-B.

Cấu trúc nền của các nguyên tử Ni tương tự như cấu trúc của Co, Fe vô định hình. Khi hình thành hợp kim VĐH $Ni_{65}B_{35}$ các nguyên tử B không hình thành chuỗi thẳng như trong tinh thể Ni_2B .

Chương trình tính số phối vị riêng Z_{ij} của tác giả có thể dùng nghiên cứu cấu trúc chất lỏng, chất rắn bằng phương pháp mô hình hóa trên máy tính (xem phụ lục).

Chúng tôi chân thành cảm ơn TS. Phạm Khắc Hùng (Viện Vật Lý Kỹ Thuật ĐH Bách Khoa Hà Nội) đã tận tình giúp chúng tôi hoàn thành công trình.

Phu luc:

Program coornumber;

Uses Crt;

Const n = 1000;

na = 800;

l = 22.2633;

r11 = 3.30;

r12 = 3.00;

r22 = 4.00;

r21 = 3.00;

Ver x,y,z: array[1..n] of real;

ip, A, B, C, D: array[1..n] of integer;

i, j, k, k11, k12, k22, k21: integer;

l2, xx, yy, zz, r: real;

fa, fb, fc: text;

Begin

clrscr;

l2:=l/2;

Writeln('Program – coordination number ');

Writeln('Calculation started ');

Assign(fa,'Model.pas');

Reset(fa);

For i:=1 to n do

Read(fa,x[i],y[i],z[i]);

For i:=1 to n do

if i<=na then ip[i]:= -1

else ip[i]:=1;

For i:=1 to n do

Begin

k11:=0

k12:=0;

k22:=0;

k33:=0;

For j:=1 to n do

If i <> j then

Begin

xx:x[i]-x[j]; if xx>l2 then xx:=xx-1 else if xx<-l2 then xx:=xx+1;

yy:y[i]-y[j]; if yy>l2 then yy:=yy-1 else if yy<-l2 then yy:=yy+1;

zz:z[i]-z[j]; if zz>l2 then zz:=zz-1 else if zz<-l2 then zz:=zz+1;

r:=sqrt(xx*xx+yy*yy+zz*zz);

If (ip[i]<0) and (ip[j]<0) then

if r<r11 then k11:=k11+1;

If (ip[i]<0) and (ip[j]>0) then
 if r<r12 then k12:=k12+1;

If (ip[i]>0) and (ip[j]>0) then
 if r<r22 then k22:=k22+1;

If (ip[i]>0) and (ip[j]<0) then
 if r<r21 then k21:=k21+1;

End;

A[i]:=k11;

B[i]:=k12;

C[i]:=k22;

D[i]:=k21;

End;

Assign(fb,'CoNiP20.Pas');

Rewrite(fb);

Writeln('z00',' ',z11,' ',z12,' ',z22,' ',z21');

Writeln(fb,'z00',' ',z11,' ',z12,' ',z22,' ',z21');

For z00:=1 to 20 do

 Begin

 z11:=0;

 z12:=0;

 z22:=0;

 z21:=0;

 For i:=1 to n do

 Begin

 If A[i]=z00 then z11:=z11+1;

 If B[i]=z00 then z12:=z12+1;

 If C[i]=z00 then z22:=z22+1;

 If D[i]=z00 then z21:=z21+1;

 End;

 Writeln(z00:4,' ',z11:4,' ',z12:4,' ',z22:4,' ',z21:4);

 Writeln(fb,z00:4,' ',z11:4,' ',z12:4,' ',z22:4,' ',z21:4);

 End;

Close(fa);

Close(fb);

Readln;

End.

**MICROSTRUCTURAL ANALYSIS
OF THE AMORPHOUS Ni₆₅B₃₅ ALLOY**

Võ Văn Hoàng, Tô Bá Văn

Abstract:

The model of amorphous Ni₆₅B₃₅ alloy has been constructed by static Relaxation method containing 1000 atoms. The partial radial distribution functions of the method are in good agreement with experimental data. The pair potentials for all of the bondings in the system have been adopted to receive direct B-B contact. Local structure of the amorphous Ni₆₅B₃₅ alloy has been investigated through the coordination number distribution and comparison with the crystalline Ni₂B alloy.

Tài liệu tham khảo

- [1] Mendeliev M.I, Belashchenko D.K, Rasplavov, 4, p.60 (1992) (in Russian)
- [2] Belashchenko D.K, Izvestie akademii nauk Russia, 2, p.156-161 (1989).
(in Russian).
- [3] Belashchenko D.K, Mendeliev M.I, Physica metallov, 8, p.28-38.
- [4] Ishmaev S.N and others, J. Non – cryst Solids, 94, p.11-21.
- [5] Mendeliev M.I and others, Izvestie akademii nauk Russia, Metali, 4, p.1483-1489 (1993) (in Russia).
- [6] Vo Van Hoang, Belashchenko D.K, Izvestie akademii nauk Russia, metali, 4, p.205-211 (1993) (in Russia).
- [7] Polk D.E, Acta.Met, Vol. 12, 4, p.485-491 (1972).