

上面已提到晶粒增大时晶界峰向高温方面移动,峰高不变,但当晶粒尺寸超过试样直径时(竹节晶),内耗峰反而移向低温.近年来还发现,当这种竹节晶粒不是太少时,峰高反而增大^[143].这预示了有新的峰出现.因此制备了只包含竹节晶粒的试样,在 265℃测出一个很高的内耗峰[图 23.64(a)].此时,没有三晶交界角的锁住效应,该峰不应是上述晶界弛豫引起,而且该峰也不出现在单晶试样中,因此认为是与竹节晶界有关.进一步研究发现,该峰与竹节晶数目成正比,如图 23.64(b)^[151]所示.对 6N 铝(99.9999%)也有同样结果^[152].所以称它为竹节晶界峰.该峰激活能为 1.5eV,与葛峰激活能相同,故容易被误认为葛峰.

正如上面所述,因为无晶角锁住效应,该峰的出现决不单纯是

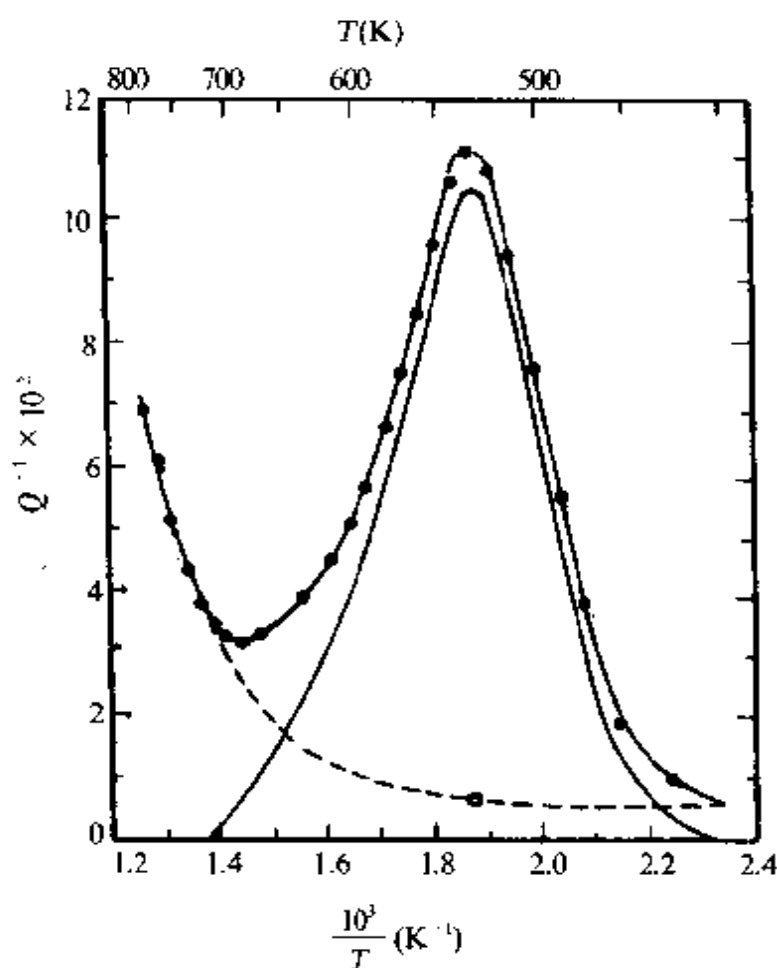


图 23.64(a) 纯铝(99.999%)试样的竹节晶界峰,竹节晶粒数 $N=53$, $f=1\text{Hz}$.

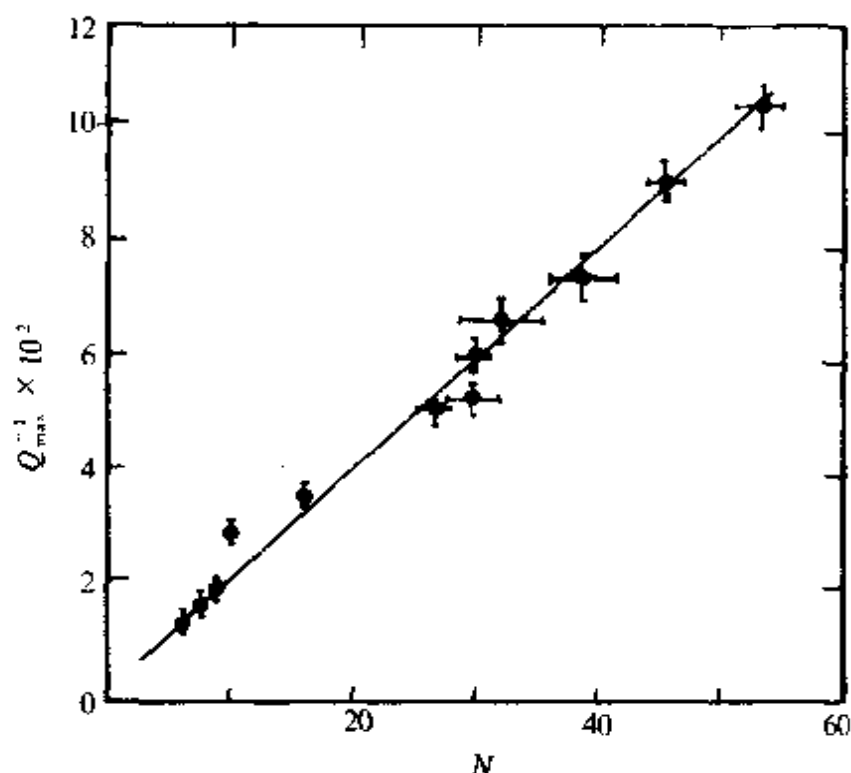


图 23.64(b) 竹节晶界峰高与晶粒数目 N 之间的关系。

竹节晶界的滑动. 电镜观察表明, 晶界附近有大量位错亚结构. 正是这些位错亚结构代替晶角而起着限制滑移的作用, 从而产生弛豫型内耗.

§ 23.12 高温位错内耗

(a) 高温位错内耗峰^[153] 单晶或大晶粒(竹节晶)纯铝试样预先有百分之几的形变, 然后在高于 550°C 的温度退火, 即可测出位于 365°C ($f=1\text{Hz}$) 的内耗峰. 如图 23.65 所示, 当形变 3% 后在 460°C 退火获得大晶粒的铝试样, 在 290°C 附近有一个不太高的竹节晶界峰; 当退火温度高于 550°C , 在高温侧还出现一个 365°C 的峰. 二者的差异是后者还可出现在真正的单晶中, 因此它是不同于晶界峰的新峰; 激活能 ($\sim 1.84\text{eV}$) 也比自扩散激活能 (1.5eV) 大; 还有较弱的振幅效应. 另一个重要特点是, 在该峰出现后再经拉伸形变 ($>2\%$), 365°C 峰立即消失, 以后即使在很高温退火 (高于 600°C) 也不复再现.

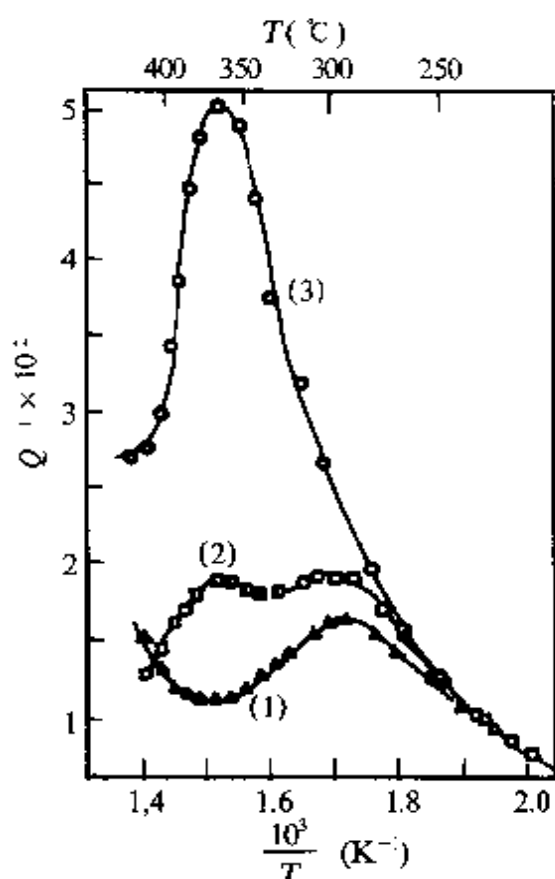


图 23.65 大晶粒铝(99.999%)
(形变 3% 后 460°C 动态退火获得)
的内耗温度曲线.

(1) 430°C 退火 2h 后测量;

(2) 加热至 580°C 立即降温测量;

(3) 600°C 退火 2h 后测量.

$f \approx 1\text{Hz}, \epsilon_0 = 7 \times 10^{-6}$.

电镜观察发现,凡在出现此峰的样品中都观察到均匀的空间位错网络组态是在高温退火中形成,以后的拉伸形变会破坏这种均匀网络,而形成位错胞壁结构,这对该内耗无贡献.因此作者将此峰归因于均匀位错网络.从图 23.65 可以看出,该峰弛豫强度很高(5×10^{-2}),还有更高的达 0.3,一般位错弦的弓出运动不可能产生如此大的非弹性应变.因此,作者提出网络节点在高温下是可以移动的观点.这样位错网络的整体运动就能够产生很大的非弹性应变.这种节点的非保守运动的时率必将受割阶的形成和位错攀移运动所控制.因此这一弛豫过程的激活能应等于割阶

形成能加上自扩散激活能,符合实验结果.

(b) 高温背景内耗 当内耗测量到高温,大约在二分之一熔点温度($\frac{1}{2}T_m$)以上,内耗常常随温度指数上升,即

$$\delta = \delta_{\infty} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right). \quad (23.102)$$

从图 23.62 和图 23.63 可以看到,在晶界峰的高温边有一个指数上升的背景内耗.即使在单晶中不出现晶界峰的情况也能看到这

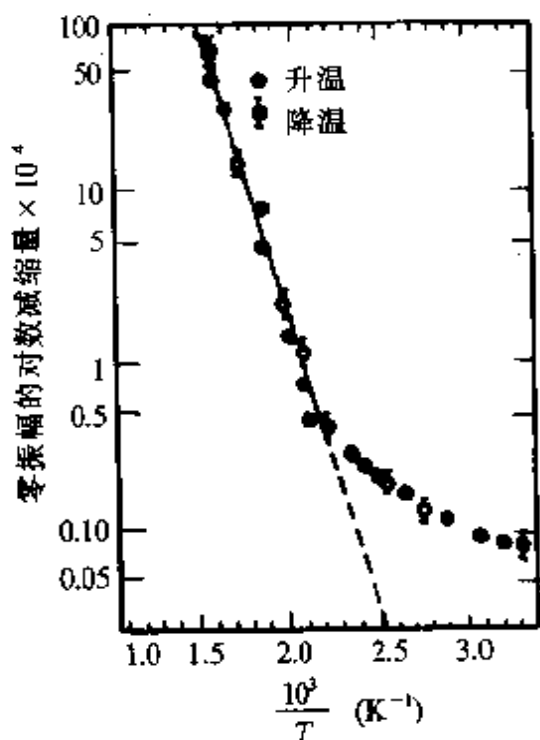


图 23.66 高温下铝单晶的振幅
无关内耗与温度的关系。

一指数上升的高温内耗(图 23.66)^[50], 并且随冷加工量的增大而增高. 因此, 一般认为是位错引起. 相应地, 模量随温度升高而迅速下降. 有人^[107]得到模量亏损 $\frac{\Delta Y}{Y}$ 与 δ 有相似的温度依赖关系. 但根据式 (23.102) 求得的激活能 H 很不一致. 如对单晶铜得到的 H 在 0.5eV 至 2eV 之间变化. 肖克等^[154]考虑了内应力的影响, 求得

$$\delta = \delta_{\infty} \left[\omega \exp \left(\frac{H_0}{k_B T} \right) \right]^{-n}, \quad (23.103)$$

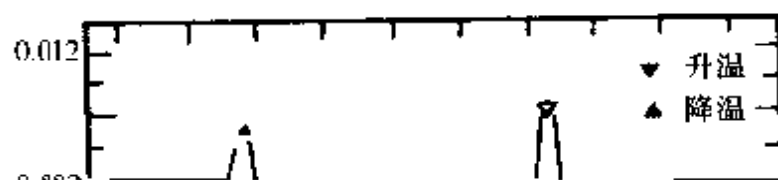
n 是与内应力分布函数有关的因子. 因此表观激活能 ($H = nH_0$) 与样品的内应力状态有关. 根据改变频率 ω 的实验可以求得 n , 也就能得到真实激活能 H_0 , 与自扩散激活能相当. 因此认为高温内耗是一种自扩散所控制的热激活过程所产生, 表观激活能的分散是因为内应力分布函数的差异引起. 至于 n 与样品的内应力或微观内结构的关系仍不清楚.

有人^[155]用类似扩散蠕变机制来解释低频下的高温热激活型内耗. 这种机制是在应力作用下, 空位自垂直于张应力方向的界面向垂直于压应力方向的界面扩散所引起. 这种界面可以是多边化形成的位错墙, 也可以是空位在构成弗兰克网络的位错间的扩散. 由此计算得的内耗公式是 $\omega^{-1} \exp[-(E_f + E_m)/k_B T]$, 其中 E_f 是空位形成能; E_m 是空位迁移能. 但实验中得到的频率依赖关系远小于 ω^{-1} .

第二十四章 相变与共格界面的 内耗与超声衰减

I 一级结构相变的低频内耗

一级相变的内耗研究得最早也是最多的是马氏体相变,以后又扩展到许多氧化物的铁弹铁电相变内耗研究,它们具有相似的规律.因此先以马氏体相变为例阐述其相变内耗的特征与规律.首先是在 Fe-Ni^[156]和 Fe-Mn^[157,158]两种合金中进行了研究.图 24.1 示出的是 Fe-Mn(17.5wt%Mn)合金在升降温进行正向和逆向马氏体相变($\text{fcc} \rightleftharpoons \text{hcp}$)的温度范围内均出现一个内耗峰.这种内耗现象以后在许多纯金属和合金(如 Co, Zr, In-Tl, Mn-Cu, Ni-Ti)以及多种贵金属的 β 合金中均观测到.从实验规律与机制方面来看,可以分为瞬态内耗与稳态内耗两部分,现分述如下.



§ 24.1 瞬态一级相变的低频内耗

(a) 瞬态一级相变内耗的特征 连续变温测量($T \neq 0$)时,内耗随变温速率 \dot{T} 的增加而增高,随测量频率 f 的增加而降低,图 24.2 示出 Fe-Mn 合金(a)及 Co-Ni 合金(b)马氏体相变过程中,内耗峰值 Q_{\max}^{-1} 与 \dot{T}/f 的线性关系. 单位时间的转变量 $\frac{dM}{dt} = \frac{dM}{dT} \frac{dT}{dt}$, 对变温转变的马氏体材料,在一定

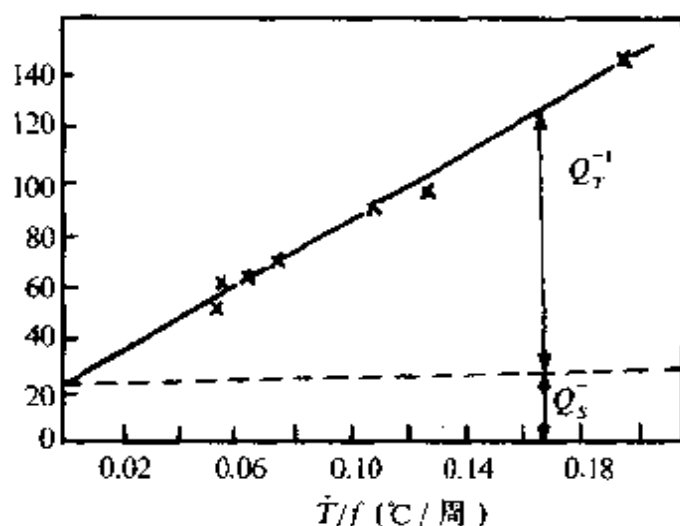


图 24.2(a) Fe-17.5% Mn 合金升温马氏体转变过程内耗峰高与 \dot{T}/f 的关系^[158].

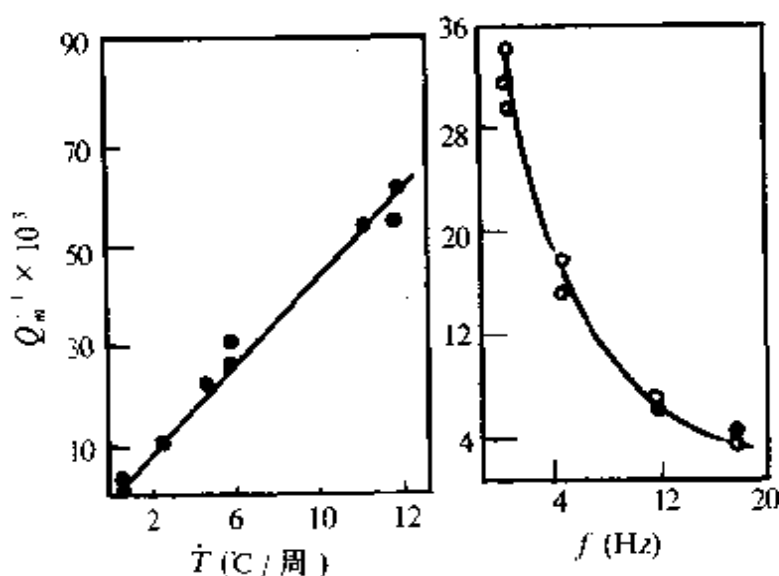


图 24.2(b) Co-23% Ni 合金升温马氏体转变过程内耗峰高与 \dot{T} 及 f 的关系^[159].

温度 T , $\frac{dM}{dT}$ 是常数,故 $\frac{dM}{dt}$ 正比于 \dot{T} ,从图 24.2 示出的线性关系中可直接得到变温过程的瞬态相变内耗 Q_T^{-1} (即从测量值 Q^{-1} 中扣除 $T=0$ 时的稳态内耗值 Q_s^{-1}) 与振动一周时间内的转变量 $\frac{dM}{dt}/f (\propto$

\dot{T}/f)成正比关系的结论^[158]。瞬态内耗的意义在于一旦变温停止($\dot{T}=0$),内耗即很快降为 Q_s^{-1} 值。许多实验表明,非热弹性马氏体的 Q_s^{-1} 比热弹性马氏体的 Q_s^{-1} 值要小得多。这一线性关系除了在马氏体合金中存在以外,在其他一系列铁电材料^[160][如钛酸钡(BaTiO_3)、锆钛酸铅(PZT)陶瓷和砷酸二氢铷(RbH_2AsO_4)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)^[161]、钼酸钆(GMO)^[162]等晶体]的居里点附近也测量到这一关系,如图 24.3 所示的是 KH_2PO_4 单晶的相变内耗峰高与 \dot{T} 及 $1/f$ 的线性关系,甚至在 LiNbO_3 晶体的 75°C ^[163] 和 300°C ^[164] 的类相变即晶体对称性不变仅有晶格参数发生跳变的一种维妙的相变中也都观测到内耗与 \dot{T} 成正比的关系,而且稳态内耗分量也很小, $Q^{-1}-\dot{T}$ 的直线斜率几近通过原点。

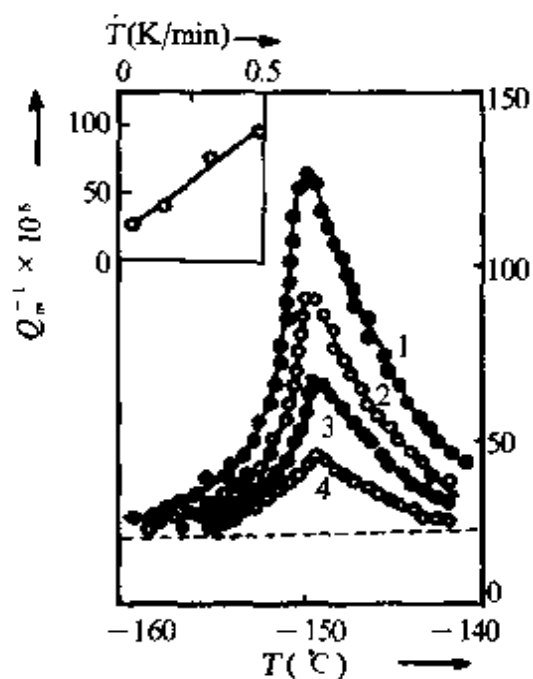


图 24.3(a) KH_2PO_4 单晶铁电铁弹相变内耗峰高与 \dot{T} 的关系^[141],
 $f=2.6\text{Hz}$ 升温速率(\dot{T})为 (1)0.5;
(2)0.36; (3)0.16; (4)0.09K/min.

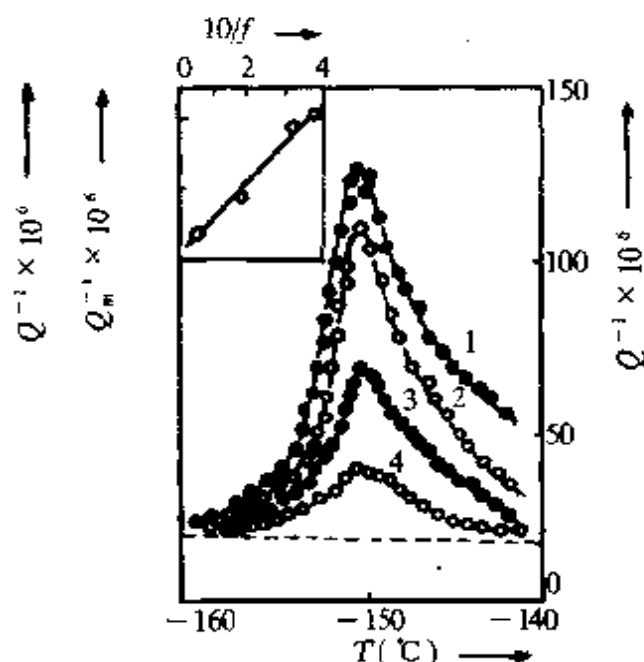


图 24.3(b) KH_2PO_4 单晶铁电铁弹相变内耗峰高与 $1/f$ 的线性关系^[141],
 $\dot{T}=0.5\text{K/min}$, 频率(f)为 (1)2.6;
(2)3.2; (3)5.5; (4)16.6Hz.

此外,由于应力可以诱发马氏体相变,有人曾对 NiTi 在拉伸过程进行内耗(扭摆)测量^[163],在内耗应变曲线上也得到一个内耗峰,且峰高随应变速率 $\dot{\epsilon}$ 的增大而增高,类似温度效应。

(b) 瞬态相变内耗的理论 1963 年,根据 Fe-Mn^[158] 合金的实验事实,我们提出变温相变内耗正比于振动一周的转变量,这也是以后两种理论的共同结论。

(1) 贝尔科 (Belko, V. N.) 和波斯特尼可夫 (Postnikov, V. S.) 理论^[159]. 这一理论是基于一级相变新相成核的涨落特征,由于相变的点阵结构变化必伴生非弹性应变,外加应力将改变临界核的大小与能量 U , 当应力 σ 的方向与相变时原子间相对位移方向是一致的则做正功,因而使成核功减少

$$U = U(T) - \beta a \sigma, \quad (24.1)$$

β 是临界核的体积, a 是相变产生的非弹性应变. 单位时间成核数应为

$$\dot{N}(U) = \frac{1}{\tau} N(U), \quad (24.2)$$

式中 τ 为平均成核时间, $N(U)$ 为单位体积核数目

$$\tau = A e^{U/kT}. \quad (24.3)$$

单位时间转变量为

$$\dot{M} = V \int \dot{N}(U) dU, \quad (24.4)$$

V 是马氏体片的平均体积. 当应力 σ 很小时, 从式 (24.1) 和式 (24.3) 可得

$$\tau = \tau_0 \left(1 - \frac{\beta a \sigma}{kT} \right), \quad (24.5)$$

τ_0 为无外应力时的成核时间. 由式 (24.2) 和式 (24.5) 可得

$$\delta \dot{N}(U) = \frac{1}{\tau_0} \delta N(U) + \frac{\beta a \sigma}{\tau_0 kT} N_0(U), \quad (24.6)$$

$N_0(U)$ 是未加外应力时的核密度.

设周期外应力为 $\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t}$, 代入上式后积分并忽略二级小项, 得

$$\delta N(U) = -\frac{i}{\omega} \frac{\beta a \sigma}{\tau_0 k T} N_0(U), \quad (24.7)$$

$\delta N(U)$ 是外应力引起的核密度的变化, $\omega = 2\pi f$ 为振动圆频率, 因而由外应力诱致相变而产生的非弹性应变为

$$\epsilon'' = \delta N(U) \cdot aV = -\frac{i}{\omega} \frac{\beta a^2 \dot{M} \sigma}{kT}. \quad (24.8)$$

上式用了(24.2)和(24.4)两关系式, 因此内耗为

$$Q_t^{-1} = \frac{I_m \epsilon''}{\epsilon'} = \frac{G}{\omega} \frac{\beta a^2}{kT} \dot{M}, \quad (24.9)$$

式中 ϵ' 为弹性应变; $G = \frac{\sigma}{\epsilon'}$ 为切变模量, 代入 $\dot{M} = \frac{dM}{dT} \frac{dT}{dt}$, 即得

$$Q_t^{-1} \propto \frac{\dot{T}}{f},$$

与实验结果一致.

(2) 德洛梅 (Delorme, J. F.) 模型^[166]. 德洛梅根据钢在马氏体相变过程的微范性试验, 提出一个假设, 即相变引起的非弹性应变 $d\epsilon_p$ 有如下式关系:

$$d\epsilon_p = A \cdot \sigma \cdot dM \cdot G^{-1}, \quad (24.10)$$

dM 是当温度变化 dT 所产生的马氏体增量, 而

$$dM = \frac{dM}{dT} \frac{dT}{dt} dt, \quad (24.11)$$

σ 是外应力, G 为切变模量, A 是材料常数. 这一假设说明非弹性应变不仅与转变量成正比, 而且还与外应力成正比. 将 $\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$ 和式(24.10)代入内耗公式

$$Q_T^{-1} = \frac{\Delta W}{2\pi W} = \frac{G}{\pi \sigma_0^2} \int_0^{2\pi} \sigma \cdot d\epsilon_p = \frac{A}{2} \left(\frac{dM}{dT} \cdot \dot{T} / f \right), \quad (24.12)$$

得到了内耗与 \dot{T}/f 的线性关系.

目前的问题是(1)近年来有人对 NiTi^[166, 167]、MnCu^[168] 和 Co 在更宽的 \dot{T}/f 范围进行了测量, 得到了内耗与 \dot{T}/f 的非线性关系. 图 24.4 示出的是 NiTi 的测量结果, 因而上述关于线性关系的

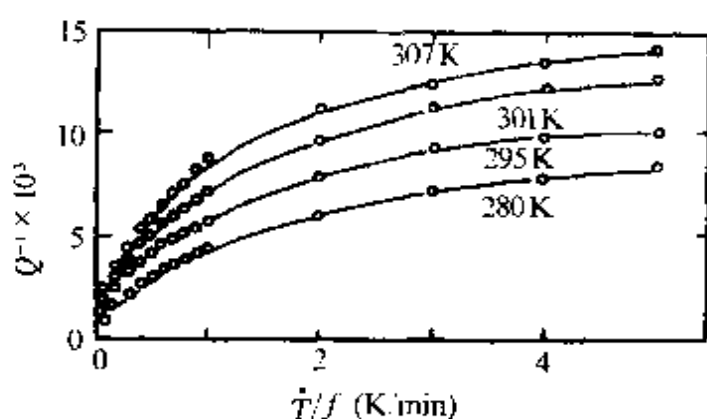


图 24.4 NiTi 合金中马氏体相变内耗与 \dot{T}/f 的非线性关系^[147].

理论需要进一步发展. 分析已有的实验结果, 我们认为^[169]对于非热弹性马氏体相变(如 Fe-Ni, Fe-Mn 等合金中)内耗与 \dot{T}/f 的线性范围比较大, 而热弹性马氏体(如 NiTi, Mn-Cu 等合金)中则易出现非线性范围. 这意谓着在具有软模相变的材料中非线性关系明显. 引入了在弹性软化的温度区间成核率对应力更敏感的合理假设, 可以得到这一非线性关系的定性趋势^[169]. 至于 KDP 是有软模的晶体, 为什么有很好的线性关系将在 § 24.4 中说明.

另一个问题是有人提出^[170], 上述两个理论的出发点完全不同, 为什么会获得基本一致的结论? 事实上二者是有一定的内在联系^[169]. 因为成核率反比于成核时间, 从式(24.5)可有

$$\dot{N} = \dot{N}_0 \left(1 + \frac{\beta a \sigma}{kT} \right). \quad (24.13a)$$

单位时间转变量(\dot{M})

$$\dot{M} = \dot{N} V = \dot{M}_0 \left(1 + \frac{\beta a \sigma}{kT} \right),$$

式中 \dot{N}_0 和 $\dot{M}_0 (= \dot{N}_0 V)$ 分别表示 $\sigma=0$ 时的成核率和转变率. 只有外加应力引起的附加非弹性应变才对内耗有贡献, 因此

$$\frac{d\epsilon_p}{dt} = (\dot{M} - \dot{M}_0) a = \frac{\beta a \sigma}{kT} \frac{dM_0}{dt}. \quad (24.13b)$$

显然, 可得到德洛梅的假设公式 $d\epsilon_p \propto \sigma \cdot dM_0$. 因此, 从微范性试

验获得的假设可从应力诱致相变的概念导出,只是后者给前一种假设补充了物理内涵.可以这样理解,若在无应力作用下,各种取向的马氏体变体数是相等的,当有外应力作用时,有利取向的变体数将多于不利取向的变体数,由此应力诱致的非弹性应变应正比于两种变体数的差值,而这种差值不仅正比于外应力,而且正比于 $\sigma=0$ 时马氏体的转变量 dM ,这就是德洛梅假设的物理基础,这一点至关重要,相变本身是热力学驱动,相变时虽有体积变化产生的范性形变,但不产生内耗.只有外应力诱导的附加非弹性形变才是内耗的根源.

§ 24.2 稳态一级相变的低频内耗

当阶梯变温在稳定温度($\dot{T}=0$)下测量,在与 Q_T^{-1} 峰同样温度范围也可得到一个稳定的内耗峰,只是峰高比变温测量的低,当然在变温测量的内耗中应当包含这一部分,相当于图 24.2 中纵坐标上截距.对于热弹性马氏体及铁弹相变,稳定峰很高,对于非热弹性马氏体或无弹性软化的相变(如 Fe-Mn 合金^[171]LiNbO₃ 的 75℃ 和 300℃ 的^[163,164]类相变),这一稳定峰比较低,或趋于 0.

(a) 稳态相变内耗峰的特点

(1)对热历史敏感.相变内耗对热历史敏感,各次循环测得的结果往往不同.图 24.5(a,b)示出 Au-47.5at% Cd 合金^[172]在缓慢退火后第一、二、三次循环过程测得的相变内耗曲线,逐次升高,循环 6~7 次以后,基本趋于稳定.浮凸金相试验表明^[173],马氏体晶粒逐次变细,也即界面逐次增多,说明相变内耗大小与相界面的多少有关.

Cu-Zn-Al 合金有类似的结果,淬火后第一次升温测量无相变峰,但降温测量出现明显的相变峰,作者^[173]认为是淬火空位引起的效应,这不能解释上述 AuCd 的结果,因为 AuCd 合金是慢冷却的退火状态,以后曾有人^[174]用 CuZnAl 单晶马氏体测得内耗峰很低,而多变体(即多晶)马氏体中,内耗峰很高,这与 AuCd 合金所

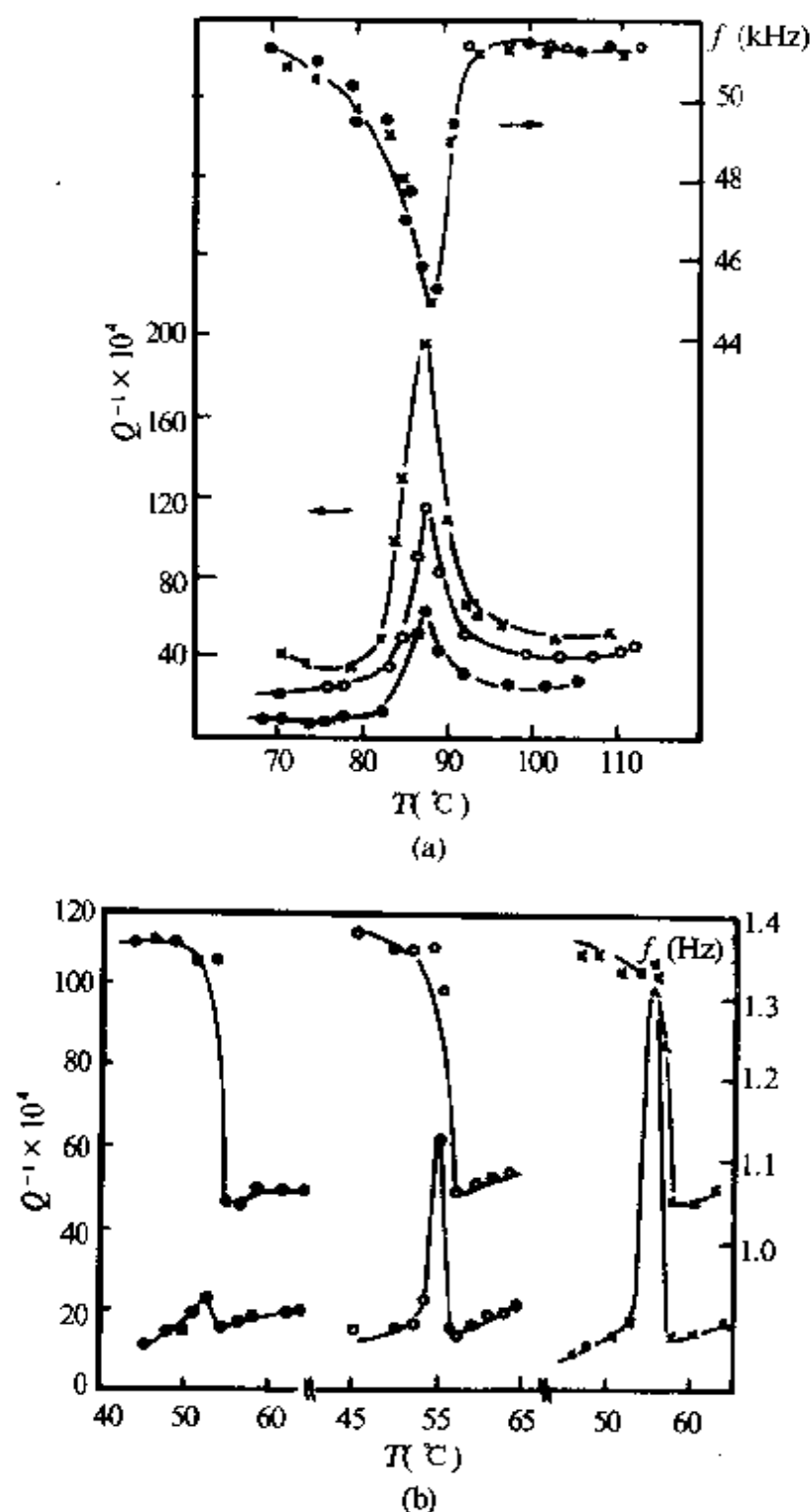


图 24.5 Au-47.5at%Cd 合金各次循环测得的内耗与频率对温度的依赖关系^[172].

• 第一次测量; ° 第二次测量; × 第三次测量.

(a) $f = 49 \text{ kHz}$, 升温测量; (b) $f = 1 \text{ Hz}$, 降温测量.

得结论是一致的,说明界面对内耗机制起主导作用,但点缺陷(如淬火空位等)对界面的运动也必然产生影响.

(2)内耗与频率无关(低频). 虽然早在 $\text{AuCd}^{[158]}$ 和 $\text{Mn-Cu}^{[175]}$ 合金就得到了 Q^{-1} 与频率无关的实验结果,但以后多年未见有明确的报道,这可能是由于相变内耗峰对热历史敏感,要研究频率的影响有一定困难. 我们根据图 24.5 所示出的实验启示,选用马氏体晶粒很细的试样(Au-52.5at\%Cd),经数次循环后峰高趋于稳定,然后改变频率测量,不仅内耗峰温不变,而且峰高也不变,如图 24.6 所示^[176],可认为是一种静滞后型损耗.

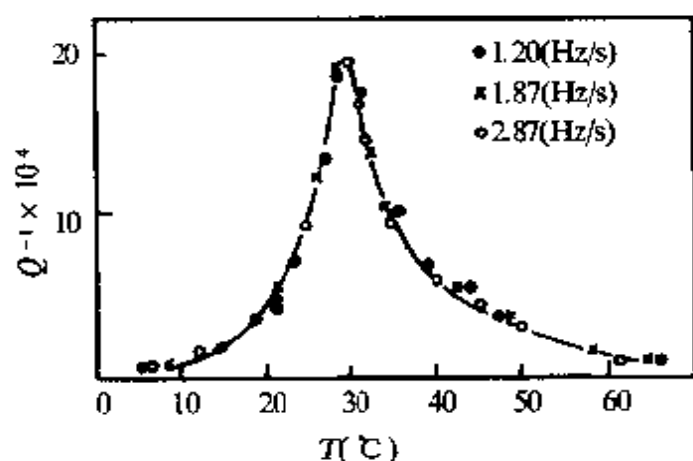


图 24.6 Au-52.5at\%Cd 合金在不同频率下升温测得的内耗温度曲线.

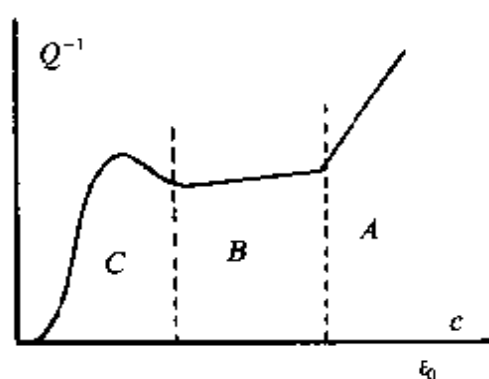


图 24.7 Cu-Zn-Al 合金相变内耗的应变振幅依赖示意图.

(3)应变振幅的影响. 一般应变振幅下的相变内耗与振幅无关^[175,176],但在低振幅与高振幅下都有明显依赖性,图 24.7 为示意图^[177]. 在 Cu-Zn-Al 准二元合金中,低振幅下,有类似位错脱钉内耗的 $G-L$ 关系^[177]. 一般情况是峰温附近振幅效应不明显,而峰两侧(母相与 M 相)振幅效应大,如 NiTi 与 $\text{AuCd}^{[178]}$ 合金的例子(图 24.8). 但 Cu-Zn-Al 合金正好相反,峰附近振幅效应大而峰两侧振幅效应小,这可能是各种合金 A, B, C 区出现的振幅范围有较大的差异.

(4)弹性模量软化. 在相变内耗峰的峰温附近,弹性模量有极

小值,这对热弹性马氏体合金是普遍现象,图 24.9 示出的是 NiTi 合金的结果^[179]. 图 24.5 示出的是 AuCd 合金的结果.

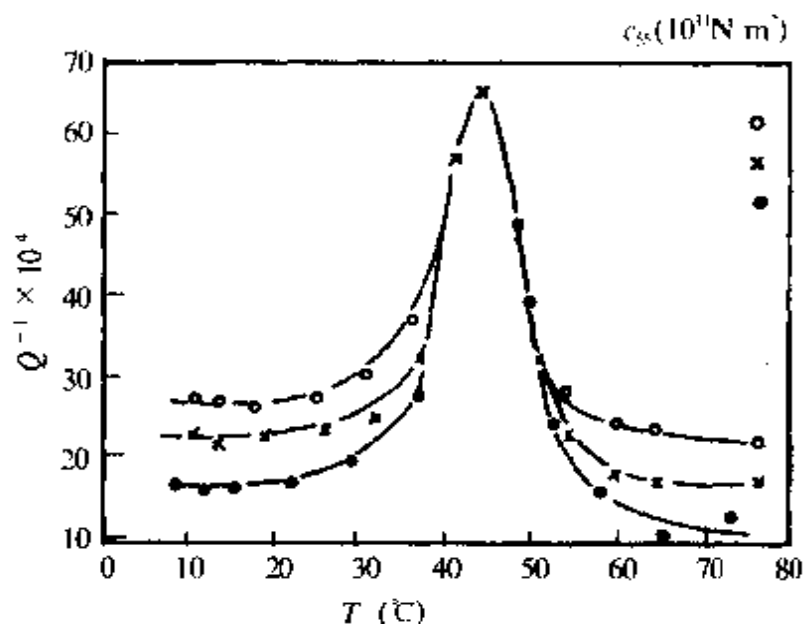


图 24.8 Au-46.1at%Cd 合金在不同应变振幅 ϵ_0 下升温测得的内耗~温度曲线, $f=1\text{Hz}$ ^[172]. 图中●: $\epsilon_0=4.0\times 10^{-4}$; ○: $\epsilon_0=2.2\times 10^{-4}$; ×: $\epsilon_0=8.0\times 10^{-5}$.

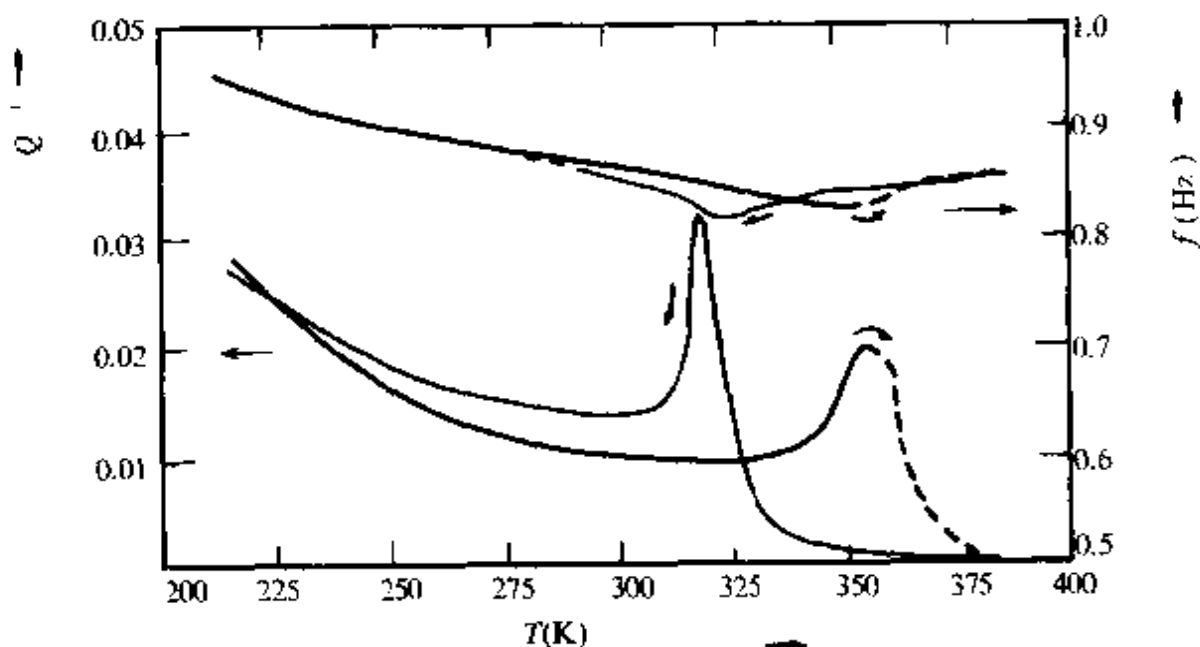


图 24.9 NiTi 合金的内耗-温度和频率(模量)-年克里温度曲线.

图 24.5(b)所示的 Au-47.5at%Cd 中扭转模量的级小值不在

峰温处,这是由于马氏体的扭转模量比母相的大得多,而测量的弹性模量是两相总体的平均值,马氏体生成后,模量提前增大,即提前了极小值的出现。

图 24.5(a)示出的是同样合金用压电组合振子测得的结果,杨氏模量的极小值很明显,且极小值位置与内耗极大值相对应。尽管各次热循环所得的内耗峰高有较大变化,但杨氏模量与扭转模量曲线各次均相同,说明模量极小值主要是软模的反映,模量亏损的贡献相对较小(但并非所有情况下,模量亏损的贡献总是次要的),而且模量曲线的相同也表明,各次转变中,马氏体的总体积是相同的,因弹性模量在转变前后的变化反映了参与转变的总体积,这与内耗不同,后者仅与两相的界面有关,界面随循环次数的变化,导致内耗有相应的改变。

(5)热弹性马氏体相区往往有很高的内耗平台,如图 24.9 所示 NiTi 合金的例子,这是多变态界面及孪晶界面引起的静滞后型损耗,也正是高阻尼材料可应用的范围。如果是淬火到室温的 Cu-Zn-Al,由于引入了过量的空位,这一高阻尼值将随时效时间的增长先升高而后又下降,这就是所谓的峰效应^[180],归因于点缺陷与界面位错的相互作用[参见 § 23.8(b)]。

(b) 稳态相变内耗峰的理论 由于低频低振幅下相变内耗,在一定范围内与振幅无关,与频率无关的事实与低频低振幅下的位错内耗相似,1963 年我们曾提出内耗是共格相界面位错振动所引起^[158]。葛庭燧等对 Fe-Mn 合金 $\text{fcc} \rightleftharpoons$ 六方相变的稳定内耗峰提出应力诱致扩展位错运动的机制^[171],实际也是相界面位错的运动,1965 年克里斯庆(Christian J. W.)^[181]认为引起内耗的共格界面包括孪晶界面、马氏体多变态间界面以及马氏体/母相界面,此后,界面机制基本得到公认,但具体微观损耗机理则各有不同。

(1)德杨(Dejonghe, W.)^[182]考虑到 $T=0$ 时仍有内耗产生,提出除温度变化引起马氏体转变外,应力也可以引起 $\beta \rightleftharpoons M$ 转变,这是热弹性马氏体的特征,在德洛梅模型的公式里加了应力诱导

相变的一项,即

$$\frac{dM}{dt} = \frac{\partial M}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial M}{\partial \sigma} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial t}, \quad (24.14)$$

并推导得

$$\delta = \frac{A}{2\pi} \left\{ \frac{\partial M}{\partial T} \dot{T} / f + \frac{4}{3} \sigma_0 \frac{\partial M}{\partial \sigma} [1 - (\sigma_c / \sigma_0)]^3 \right\}, \quad (24.15)$$

σ_c 是诱发马氏体的临界应力, σ_0 是应力振幅. 这里既可以说明变温测量中 Q^{-1} 与 \dot{T}/f 的线性关系, 又可解释稳定温度测量中的内耗峰. 但对振幅的明显依赖关系不能解释图 24.7 中 β 区振幅无关的内耗, 而且这仍是唯象理论, 未涉及微观机制. 虽然他的应力诱导马氏体也包括多变体之间的转变, 即包含了界面的运动.

(2) 界面位错弦振动模型^[179]. 默瑟 (Mercier, O.) 用了福曼 (Foreman, A. J.) 对各向异性晶体中位错弹性能的计算结果, 即各向异性晶体中位错弹性能的表达式与各向同性晶体中的相同, 只要将 $W = \frac{\mu b^2}{4\pi} \ln R/r_0$ 中切模量 μ (即前面所用的 G) 换为 μ^A (称为能量因子), 而 μ^A 是几个弹性系数分量的函数. 如对 fcc 结构, 默瑟计算得螺位错沿 $\langle 110 \rangle$ 方向, 滑移在 $\{111\}$ 面中的能量因子是

$$\mu_s^A = \left[\frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) \cdot C_{44} \right]^{1/2}, \quad (24.16)$$

对刃型位错, 沿 $\langle 100 \rangle$ 方向, 滑移在 $\{110\}$ 面中的能量因子是

$$\mu_r^A = \frac{(C_{11} + C_{12}) [C_{44} (C_{11} - C_{12})]^{1/2}}{[(C_{11} + C_{12} + 2C_{44}) C_{11}]^{1/2}}. \quad (24.17)$$

在相变温度附近, $(C_{11} - C_{12})$ 是极小值 (软模), 因而 μ^A 也有极小值.

又将振动弦模型的 G-L 位错内耗公式用于相界面上的位错, 即

$$Q^{-1} = g^2 \frac{\Lambda b^2}{J_0 k} \cdot \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (24.18)$$

g^2 是几何因子, Λ 是位错密度, b 是柏氏矢量, J_0 是顺服系数, k 是弦张力产生的恢复系数, τ 是弛豫时间 ($\tau = B/k$, B 是阻尼常数),

在准静态近似中, $k = 12\mu b^2/l^2$, l 为钉扎点间位错弦长. 对各向异性材料, μ 应用 μ^A 代替.

对于低频内耗, $\omega\tau \ll 1$, 得到

$$Q^{-1} = \frac{g^2 \Lambda l^4 \omega}{144 b^2 J_0 (\mu^A)^2}, \quad (24.19)$$

即

$$Q^{-1} \sim (1/\mu^A)^2.$$

在相变温度, μ^A 是极小值, 因而解释了相变内耗有极大值的出现, 这是首次引入了弹性软化的概念. 但是他们自己也认为 Q^{-1} 正比于 ω 的关系不符合低频内耗的实验事实.

(3) 界面位错与杂质内应力场相互作用的静摩擦机制^[178]. 由于杂质原子的存在, 位错运动将受到杂质应力场的阻碍作用, 这个起伏的内应力场的平均振幅可用莫特 (Mott N. F.) 公式表示.

$$\sigma_M = (2\pi)^{-1/3} \mu \eta^{4/3} n^{11/9} [\ln(1/n)], \quad (24.20)$$

μ 为切变模量, η 为原子错配度, $\eta = \frac{1}{a} da/dn$, n 为杂质原子浓度, a 为点阵参数, da 为两种原子半径差. 由于体心立方结构的 β 相合金在马氏体相变温度附近, (110) 面沿 $[\bar{1}10]$ 方向的切变模量 $C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ 有明显的软化, 位于这个面上的位错很容易运动, 而其他取向的位错可以看作是不动的, 则内应力场的平均峰值

$$\sigma_M = (2\pi)^{-1/3} C' \eta^{4/3} n^{11/9} [\ln(1/n)] = \beta C'. \quad (24.21)$$

当外加应力振幅 $\sigma_0 < r\sigma_M$ 时 (r 是方向因子), 在周期性应力作用下, 位错的位移与起伏变化的内应力场波长 λ 同数量级. 引用威特曼^[133]在稀合金中振幅无关静滞后型位错内耗的处理方法, 进行如下计算, 当外应力从 σ 增加到 $\sigma + d\sigma$ 时, 可动位错的长度是高斯分布

$$B \exp(-\sigma^2/r^2\sigma_M^2) d\sigma, \quad (24.22)$$

B 可由 (110) 面上位错总长度 N 守恒条件来定

$$\int_0^\infty B \exp(-\sigma^2/r^2\sigma_M^2) d\sigma = \frac{\sqrt{\pi}}{2} B r \sigma_M = N,$$

$$B = 2N / \sqrt{\pi} r \sigma_M. \quad (24.23)$$

当应力振幅 σ_0 小于 $r\sigma_M$ 时, 每个振动周期耗散的总能量是

$$\begin{aligned} \Delta W &= \lambda b \int_0^{\sigma_0} B \sigma \exp(-\sigma^2 / r^2 \sigma_M^2) d\sigma \\ &\simeq \frac{1}{\sqrt{\pi}} N \lambda b (\sigma_0^2 / r \sigma_M), \end{aligned} \quad (24.24)$$

式中 b 是柏氏矢量, 并代入式(24.21)

$$Q^{-1} = \frac{\Delta W}{2\pi W} = 2\pi^{-3/2} \lambda b \mu_i S_i \cdot n_i / r \beta C', \quad (24.25)$$

式中 μ_i 是扭转模量; S_i 是样品中可动界面的总面积, n_i 是单位面积上位错的总长度, 即 $S_i \cdot n_i = N$. 因所用试样是多晶, μ_i 随温度变化不如软模 C' 敏锐. 在文献^[178]中计算了一定取向的单晶及多晶中 μ_i 与 C' 的关系, C' 对多晶 μ_i 影响较小. 故当 C' 为极小值时由式(24.21)知, 可动界面也相应最多, 从而由式(24.25)可看出, 此时内耗应出现峰值. 另外, 更重要一点是, 此处考虑的是长程应力, 对界面的作用是一种静摩擦力. 因此, 内耗与频率无关符合实验事实. 当 $\sigma_0 > r\sigma_M$ 时, 界面位移量迅速增大 ($> \lambda$), 此时将产生与振幅有关的内耗. 但这理论对界面随温度的变化及其动性仍未作定量处理.

(4) 位错脱钉模型. 因为低振幅下(图 24.7C 区)相变内耗与振幅的依赖性类似 G-L 关系, 所以也有人^[177]提出位错脱钉模型,

用 G-L 公式(23.66)和 $Q^{-1} = \frac{\delta_H}{\pi}$

$$Q^{-1} = \frac{C_1}{\epsilon_0} \exp(-C_2 / \epsilon_0), \quad (24.26)$$

其中

$$C_1 = \Omega \Lambda \Delta_0 L_N^3 / \pi^2 \mu l^2, \quad (24.27)$$

$$C_2 = \Gamma / \mu, \quad (24.28)$$

ϵ_0 为应变振幅, Ω 是取向因子; Λ 是位错密度; $\Delta_0 = 4(1-\nu)/\pi^2$, ν 为泊松比; l 是杂质钉点间距, L_N 是脱钉后位错弦长(强钉间距), μ 是切变模量, 在相变温度用各向异性的能量因子 μ^A 代替 μ . Γ 是

脱钉应力与 μ 成正比, 因此 $C_2 = \Gamma/\mu$ 中 μ 被消去后变为常数. 从式(24.27)得 $C_1 \propto 1/\mu^A$, 在相变点附近, μ^A 趋于极小值, C_1 即达极大值; 从而也解释了相变内耗峰. 这一机制说明图 24.7C 区小振幅的内耗比较好, 也能说明与频率无关的静滞后型特征, 但和前面一样也未考虑可动界面的数量与可动性的变化.

以上几种界面位错模型能阐明部分实验规律, 位错弦振动模型引入了软模概念说明了内耗峰的出现, 位错脱钉模型可以解释低振幅下内耗对振幅的强烈依赖, 而位错运动的静摩擦机制可以说明相当大振幅范围内, 内耗与频率(低频 $< \text{kHz}$) 无关与振幅无关的事实. 但关于可动界面的密度与动性和内耗的关系尚待进一步研究. 另外, 这些基于界面位错模型理论对于合金马氏体相变内耗适用. 对于无位错界面引起的内耗如氧化物晶体中的相变内耗以及畴界内耗将在 § 24.3 ~ § 24.5 中阐述.

II 晶格不稳定性及畴界引起的内耗

§ 24.3 孪晶粗(细)化过程及其他晶格不稳定性引起的内耗

(a) 上一节已提到马氏体相变的稳态内耗峰可归因于共格界面的运动, 这一概念已被公认. 但由于界面的不同类型, 如新相与母相的界面, 马氏体相的多变体间界面及孪晶界面几乎同时出现在相变过程中, 要研究界面与内耗的定量关系比较困难. 氧化物晶体的铁弹相变不少是二级相变, 因此相变过程没有相界面, 如果原来高温相是单晶体, 则低温相往往只有孪晶界面, 而且形态规整, 界面都是平行的, 如 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$ (LNPP)、 KH_2PO_4 (KDP) 以及 $\text{Gd}_2(\text{MO}_4)_3$ (GMO). (后二种晶体是近二级铁弹相变). 这些晶体低温相的孪晶界的密度随着温度的升高不断增加, 直至 T_c 点全部消失. 这是因为当温度低于 T_c 时, 一方面是有序度的提高降低了自由能, 使成为铁弹相; 另一方面由于晶胞发生畸变(即自发应变), 而导致弹性能的增加, 通过孪晶的形成可抵消部分弹性能, 但畴的形成又使界面能增加. 三种能量的竞争结果使孪晶畴的密度

随温度的降低而逐渐减少,或称为孪晶畴粗化^[183]图 24.10 示出的是在测量内耗的同时用偏光显微镜(特制装置)观察到的 LNPP 畴结构变化.这种晶体在 $T_c(141^\circ\text{C})$ 点有 $mmm \rightleftharpoons 2/m$ 的二级铁弹

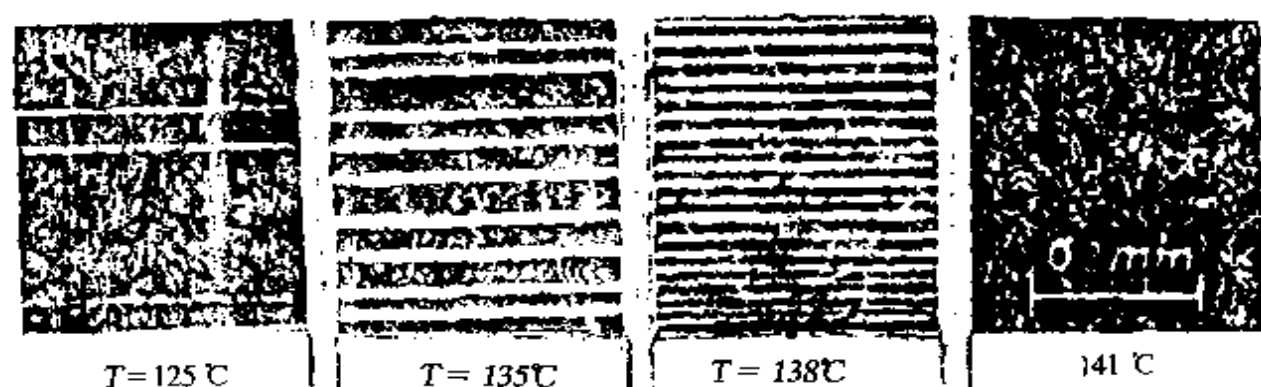


图 24.10 LNPP 晶体中孪晶畴的形貌及其随温度的变化^[183].

相变.图 24.11(b)中示出了在 50kHz 测量的内耗结果和同时观测的畴界密度 N 随温度的变化.内耗曲线上有两个尖峰(P_1 和 P_2). P_1 峰所在温度恰好是畴消失的温度,也是模量 C_{55} 极小值的位置,且升降温度测量没有滞后,显然是与二级相变有关的内耗. P_2 峰和 P_2' 峰表现出升降温过程的热滞后.相应的畴界密度 N 的变化也表现出热滞后. P_2 和 P_2' 的峰巅对应着 $N=50 \pm 10/\text{mm}$ (因畴界几乎都横穿晶体, N 表示单位长晶体中的畴界数).此时,正负畴片接近等宽度状态.显然, P_2 是在畴的粗化(或细化)过程产生的内耗峰.显微镜下观察到畴片的增减和马氏体片的切变相类似,是突变型.还有比热反常^[184]和上述热滞后等现象都说明这种畴的粗(细)化是一种没有结构对称性改变的类一级相变.最近,在 1991 年 MRS 秋季会议铁电薄膜分会的一篇论文^[185]中报道了在 PLZT 等铁电材料中发现过去所谓的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变,实际是畴的粗化过程,与上述实验所得结论一致.

由于此处测量内耗的频率很高(100kHz), P_2 峰属稳态类相变内耗峰,可归因于畴壁的增减和运动.但 P_2 峰偏离二级相变温度 T_c ,不是对应着弹性系数的极小值,因此不能用软模来解释峰的形

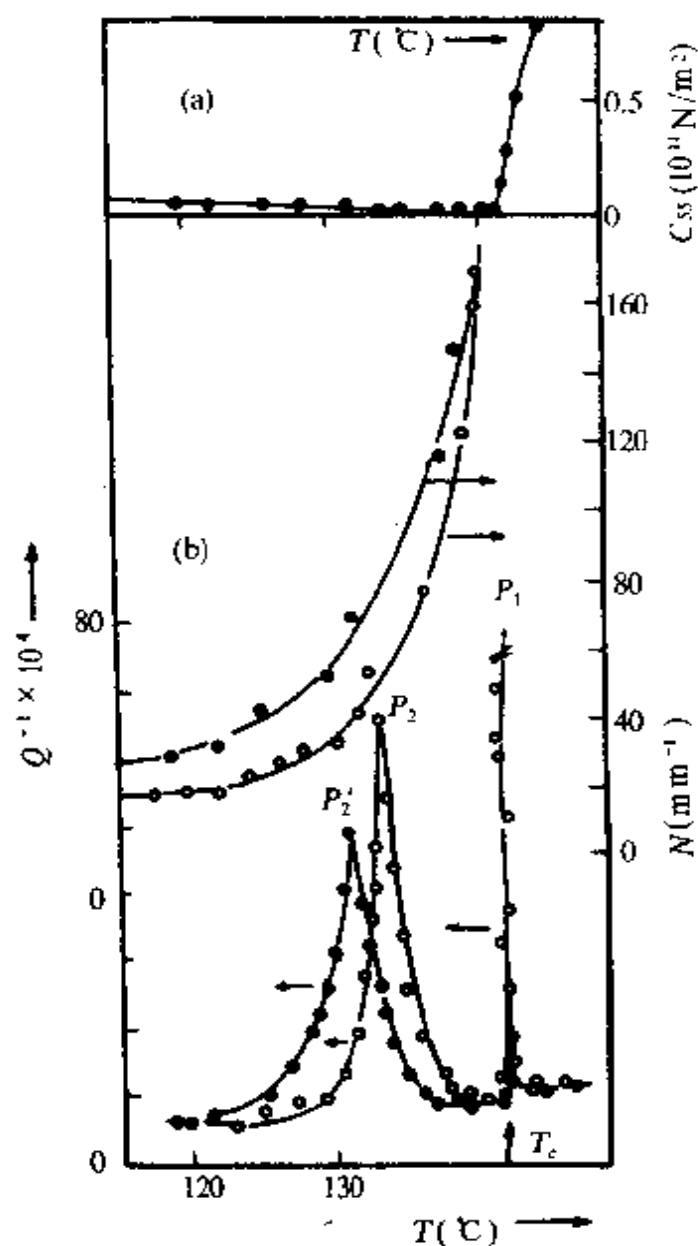


图 24.11 LNPP 晶体中弹性系数 C_{55} (a),畴界密度 N 和内耗 Q^{-1} 随温度的变化(N 和 Q^{-1} 同时测量); (b) $f=50\text{kHz}$.

成. 从图 24.11(b) 实验可以得到, 畴界密度 N 随温度是递增的函数关系, 即 $N \sim (T_c - T)^{-1}$, 内耗开始随畴界的增加而增大, 但达到峰顶以后 N 仍继续增大, 而内耗为什么会降低呢? 从实时观察中还发现白畴从黑畴中很快长出并接近于恒定宽度, 相当于一种类马氏体的亚稳相, 直到黑畴宽度与白畴宽度相近时, 进一步再长出

新畴必须减少原先的平衡宽度,因而对相邻的畴产生排斥作用.这一结论已被实时显微观察所证实,如图 24.12 的示意图, a 和 b 畴



图 24.12 当 c 畴形成时, a 和 b 畴被挤压而向两侧移动.

片由于新畴 c 的长出而被挤压向两侧移动.由此畴壁间相互作用将使畴壁的动性降低,从而内耗也就降低形成 P_2 峰.同时也能说明 P_2 峰巅为什么接近正负畴等宽时的温度(图 24.11).

由于 P_1 相变峰很窄,测量中常被忽略,而 P_2 峰又很靠近 T_c ,常把 P_2 峰认为是相变峰,如 $\text{KH}_2(\text{SeO}_3)_2$ 晶体^[186],和 LNPP 相似,在 -62°C 发生 $mmm \rightleftharpoons 2/m$ 的二级铁弹相变,而内耗峰在多数情况下只测出一个位于 -72°C 的峰,被认为是相变峰.最近,在此类晶体中进行仔细测量,发现 P_1, P_2 共存是普遍现象,如 TGS 和 KDP 等二级或弱一级相变晶体^[187,188].

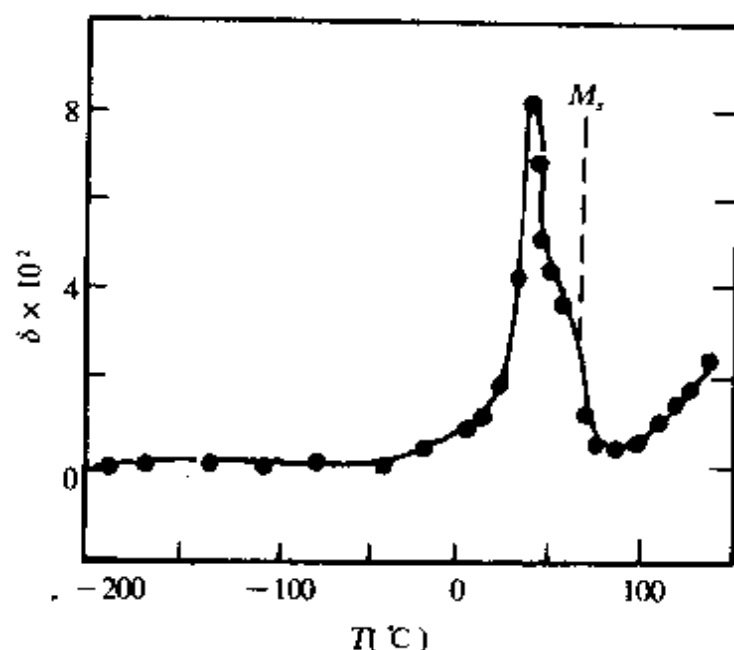


图 24.13 In-19.5%Tl 合金单晶在 M_s 点附近的内耗峰.尖峰是由于孪晶粗化引起;高温边的肩峰则是马氏体相变引起^[191].

实际上这种双峰现象早在 In-Tl 合金的弱一级马氏体相变 ($\text{fcc} \rightleftharpoons \text{fct}$) 附近早已测量到^[189], 如图 24.13 所示. 德莫登 (De Morton, M. E.) 观察到随着四方性 c/a 的增大, 孪晶不断粗化, 并认为尖峰是孪晶粗化引起, 而尖峰高温边的肩峰才是相变峰. 由于二峰靠得太近, 且无直接观察确认, 没有引起注意.

这种共格界面相互作用对界面运动性的影响已用于热弹性马氏体的形状记忆效应的机理研究^[190]. Au-47.5at% Cd 合金的拉伸 (σ - ϵ) 曲线 [图 24.14(a)] 表明第 1 次试验得到临界应力 σ_c 很低的铁弹回线, 随着热循环次数的增加, σ_c 也增大, 同时记忆效应即剩余应变也减小 (虚线所示), 12 次热循环后变成超弹回线 [图 24.14(b)]. 金相观察结果, 循环次数愈多, 马氏体片愈细, 直至 12 次以后, 马氏体也由正交变成了六方结构, 此时畴界间距比初始状态要小一个数量级以上. 所以这种超弹行为可以部分归因于畴界相互作用变强, 使其恢复力增大, 当然空位和结构的变化也是有影响的, 这里想说明畴界间相互作用不可忽视.

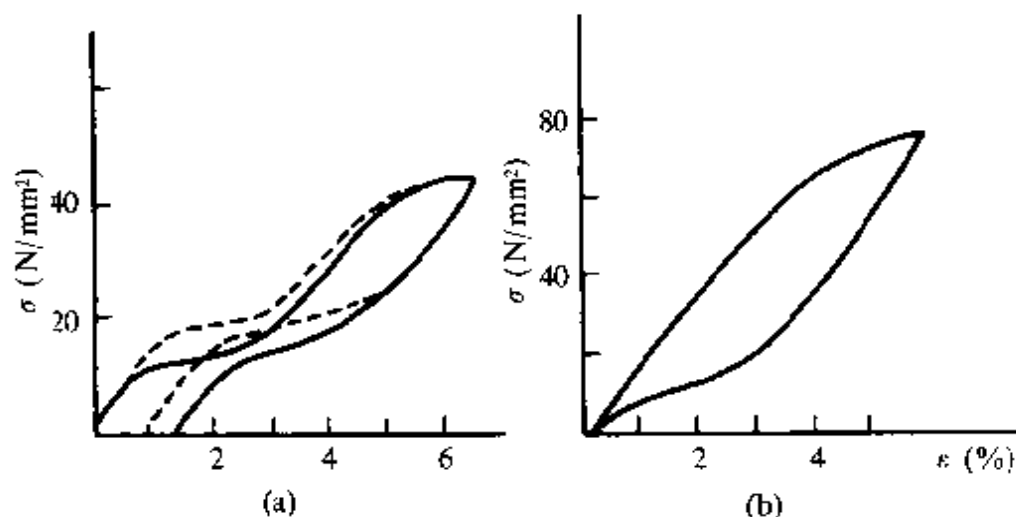


图 24.14 Au-47.5at% Cd 合金在室温 ($< M_s$) 下的应力-应变曲线.

(a) “—” 未经热循环前; “---” 5 次热循环后; (b) 12 次热循环后.

(b) 除了上述畴的粗化类似一级相变可以引起内耗峰外, 还有另一种更重要的类相变. 近年来用内耗与超声方法在几种高温超导氧化物的 T_c 以上发现了几个具有相变特征的内耗峰^[191]. X 光衍射结果表明, 峰温区仅有晶格参数的微小跳变而没有对称性

的改变,因此我们亦称之为类相变,国外称之为维妙的(Subtle)结构变化^[192].因为在千赫范围内测量 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的内耗,在 T_c 附近有 2 个弛豫峰,相变峰常被掩盖而导致不同的结论.因此我们用拉伸仪测量应力-应变(σ - ϵ)回线面积的方法来求得能量损耗 $\frac{\Delta W}{W}$ 随温度的变化, ΔW 为回线所包面积, W 是加载至最大应变($\epsilon_0 \sim 1\%$)时试样的弹性能.这种方法因为频率低($\sim 0.01\text{Hz}$), T_c 附近的弛豫峰(kHz)已移至 77K 以下,可以突出相变峰.图 24.15(a)即为熔融法生长的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($T_c = 92\text{K}$) 在不同温度下测得的应力应变曲线;图 24.15(b)是用(a)中回线面积求得的能量损耗 $\Delta W/W$ 与温度的关系.图 24.15(c)是用同样方法测得 BiSrCaCuO 的能量损耗温度曲线.从图可以看出,在 90K \sim 150K 之间有两个损耗峰($Y_1, Y_2; B_1, B_2$),它们在低 T_c ($< 77\text{K}$) 的试样中不出现,但 200K 附近的宽峰(Y_3, B_3)仍存在[图 24.15(b)所表示的曲线],峰高与振幅有关[图 24.15(c)],改变加载去载的循环周期,相当于变频率,测量结果是峰位与频率无关,这是典型的稳态相变内耗可归因于晶格参数不同的两相界面,在往复应力作用下运动.美国宾州大学用振簧法对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 单晶($1 \times 0.2 \times 0.05\text{mm}^3$)测量的超声衰减与杨氏模量随温度的变化示于图 24.16^[193],与上述超低频的结果一致.用脉冲回波法^[191,194]和声表面波法^[195]测量的超声衰减结果也类似.

图 24.15(a)所示的铁弹回线是由于应力诱发界面运动而造成了不可恢复的剩余应变;虚线表示在加热逆转变过程由于相界面消失而使应变恢复即所谓的形状记忆效应.这与热弹性马氏体的形状记忆的应力应变曲线特征完全相似,但后者一般有弹性软模存在,正是这一软化使形状不易恢复而产生剩余形变.从图 24.16 中可看出,对应衰减峰处没有明显的模量软化,是因为这里测量的是沿 a (或 b)方向的纵模.我们用超声脉冲回波重叠法测量并计算了 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 单晶 a - b 面内各种弹性常数 $C_{11}, C_{22}, C_{12}, C_{66}$ 和 $C' = \frac{1}{2}[(C_{11} + C_{22})/2 - C_{12}]$ 及其随温度的变化发现,只有 C'

模量最小^[196]. 这是沿 $[110]$ 传播和 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 偏振的一种切模, 而且在 B_1, B_2 和 B_3 类相变峰温处有极小值[图 24. 15(d)], 因而可以认为这是一种切变型的类马氏体相变. 这一软模和托贝(Toby, B. H.)

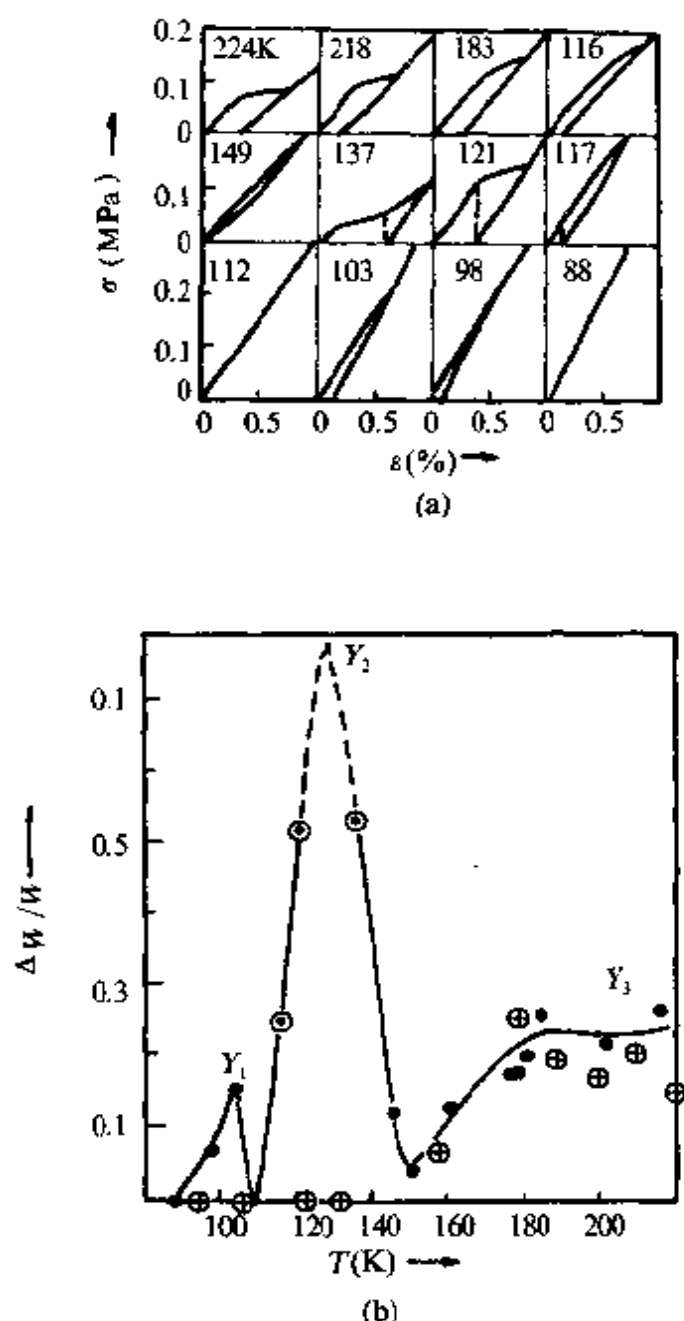


图 24. 15 (a) 熔融法生长 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 在不同温度 T 下的应力-应变曲线;

(b) 从 σ - ϵ 回线面积求得的能量损耗分数 $\frac{\Delta W}{W}$ - T 曲线, $\epsilon_0=1\%$.

(•) $T_c=92\text{K}$; (\oplus) $T_c=77\text{K}$ 以上不超导试样;

(\odot) 形状记忆效应被观测到的温度, 亦即(a)中虚线所示

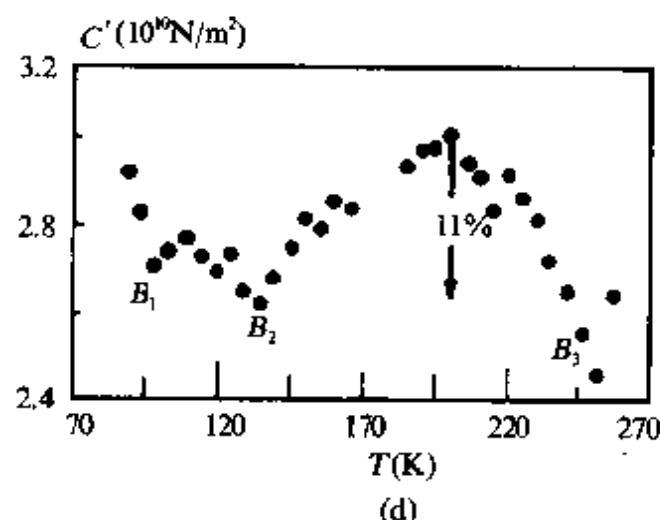
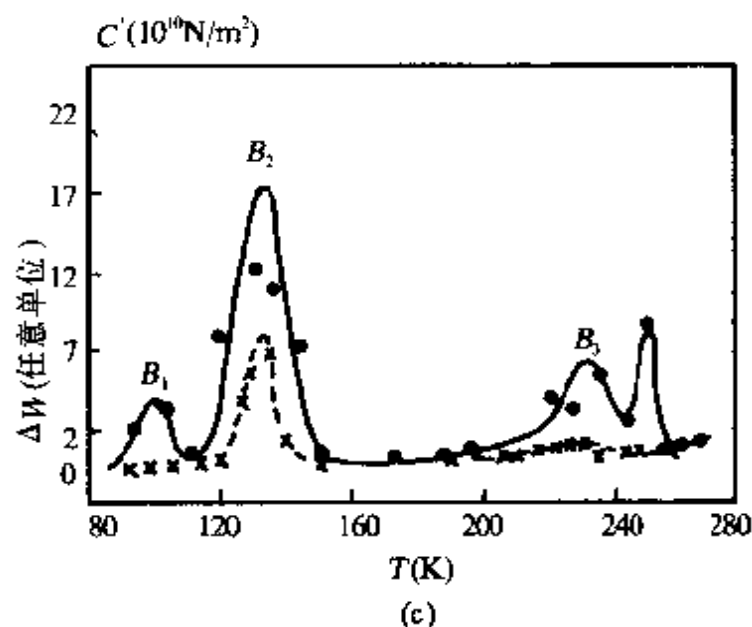


图 24.15 (c)同样方法测得 BiSrCaCuO 超导体的 ΔW - T 曲线, (•) $\epsilon_0 = 0.6\%$;
(×) $\epsilon_0 = 0.4\%$; (d) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 单晶的弹性系数 C' 和温度关系.

等对 Tl-Ba-Ca-Cu-O 做的脉冲中子衍射所得结果是一致的^[197,191]. 他们用 PDF 方法分析得 Tl 和 O 原子在 Tl-O 面中偏离格点的周期性位移正好是受到 $[110][\bar{1}\bar{1}0]$ 声模或原子位移波的调制, 如图 24.17 所示, 声波上的箭头代表周期性切位移的方向.

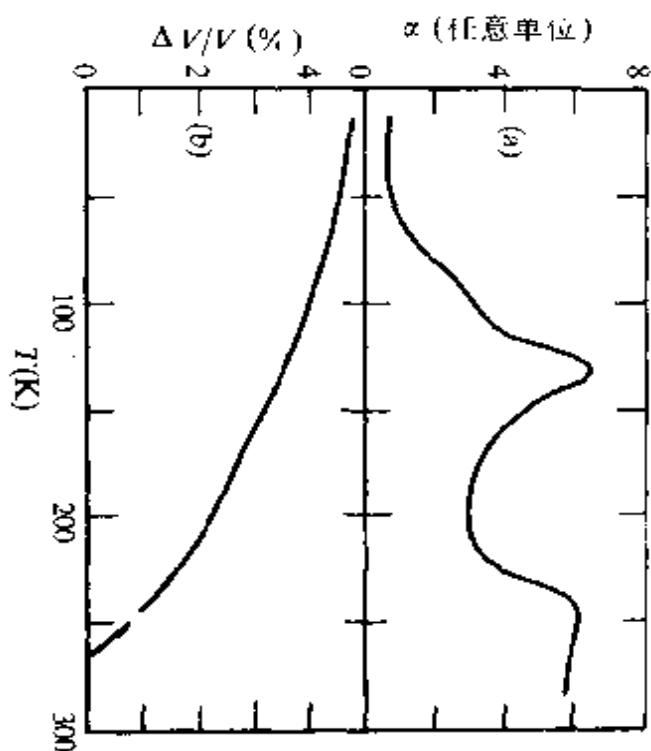


图 24.16 用振簧法测量 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 单晶的超声衰减 α 与相对模量的温度依赖曲线^[193].

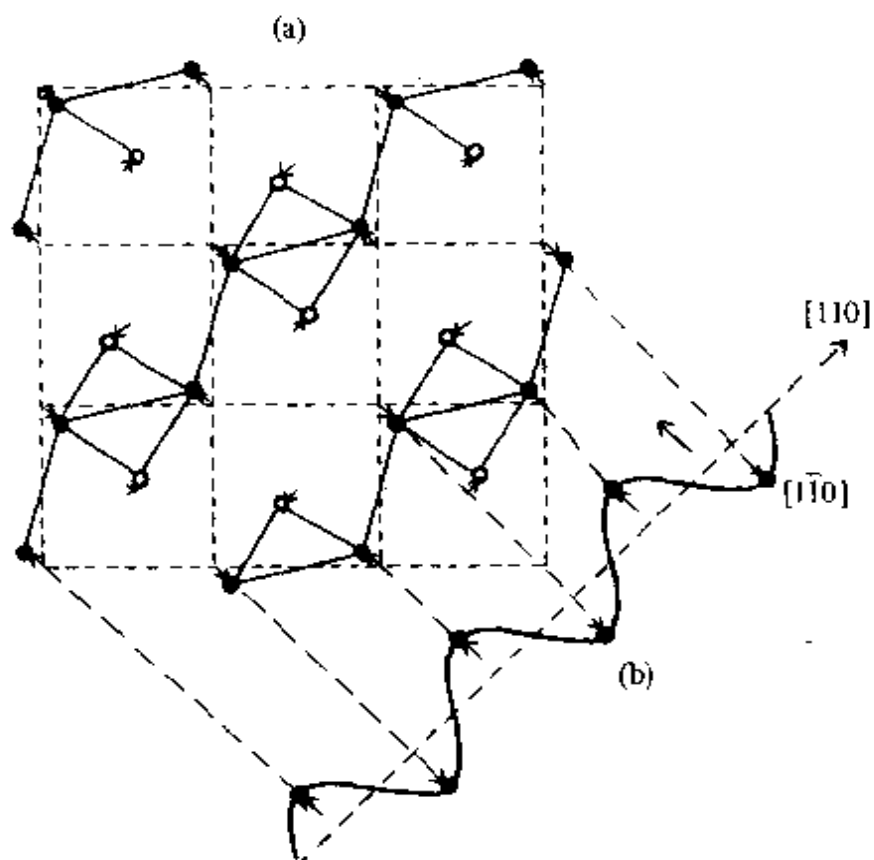


图 24.17 (a) Tl-Ba-Ca-Cu-O 超导体的脉冲中子衍射结果, $\text{Tl}(\bullet)$ 和 $\text{O}(\circ)$ 原子在 Tl-O 面中发生偏离格点的周期性位移^[197]; (b) 软声模 C' 的原子位移波^[196].

这和 Nb_3Sn 等 A15 超导合金 T_c 以上的马氏体相变有相似之处. 所不同的是在高 T_c 超导体中这种局域的原子位移没有形成长程超晶格, 所以没发生整体的晶体对称性改变. 由于这种软模所联系的类相变不出现在低 T_c 或不超导的氧化物中, 可以推测这种类相变可能和超导电性有一定联系(见 § 24. 7).

§ 24. 1 中提到 LiNbO_3 在 75 °C 和 300 °C 也有这种类相变引起的内耗峰, 但它们是变温过程中测量到的瞬态内耗峰^[163, 164]. 因其稳态内耗分量很小, 属于无软模类型, 符合弹性系数的测量结果^[163]. 这里高 T_c 超导氧化物中类相变是具有弹性软模 C' 的, 而 LiNbO_3 无弹性软模, 也不是超导体.

§ 24. 4 铁电铁弹畴界在 T_c 附近的粘滞性损耗

用静电驱动的弯曲振动方法在千赫范围内测量了 KDP (KH_2PO_4)^[187] 和 TGS (硫酸三甘肽)^[138] 在 T_c 附近的内耗. 图 24. 18 所示的为 KDP 的结果. 可以看出峰温与频率有关, 但不符合热激活控制的阿瑞纽斯关系^[187]. 由于实验和理论都表明畴界在晶体中运动具有粘滞性行为, 可以推测在一定频率范围将出现粘滞性内耗. 斯尼德 (Snead, C. L.)^[198] 等曾用求解畴界动力学方程得到的内耗表达式来解释 Nb_3Sn 等 A15 合金在千周范围内的马氏体相变内耗. 理论内耗值正比于马氏体的四方畸变的平方, 即 $Q^{-1} \sim (1 - c/a)^2$, c, a 为四方晶格的点阵参数. 这一结果与纯 A15 合金相变内耗峰的高温边实验数据符合, 但与辐照后的 A15 合金的实验结果偏离很大, 特别不能解释峰在低温边的降落. 可能是因为没有考虑到 T_c 以下畴界数目及动性的变化. 因 A15 的马氏体相变是近二级相变与 InTl 相似, 孪晶的粗化过程必需考虑.

根据 § 24. 3 中所叙述的实验结果, 即畴界数目随温度的变化, 并考虑到畴界的粘滞性和畴界间的相互作用随温度的变化, 导出的内耗公式与实验值符合较好. 并且推广到铁电相变点附近的介电损耗, 如 KDP 既是铁弹体又是铁电体, 在 T_c (123K) 同时发生两种相变, 所以还可以测出 KDP 的介电损耗与温度的变化关系,

如图 24.18(b)所示. TGS 仅是铁电体, 当然有介电损耗峰, 但由于压电效应, 也可以测出力学损耗峰^[188], 而且都与理论值进行了比较, 获得了较满意的结果. 下面简述这一理论^[187].

首先导出几种作用在畴界上的力. 根据弹性能量的变化, 很容易求得: (1) 当一个畴界移动距离为 x , 单位面积上受到两旁畴界的相互作用力(也是一种恢复力) F_I 是

$$F_I = -2C_{xx}N[\epsilon_x^{(s)}]^2 \cdot x, \quad (24.29)$$

式中 $[\epsilon_x^{(s)}]^2$ 为自发应变, C_{xx} 为相应的弹性系数, N 是畴界密度. F_I 与畴界间距 $d = \frac{1}{N}$ 成反比, 与位移 x 成正比, 是容易理解的; (2) 当有外应力作用时, 单位面积畴界受到的组态力 $F(\sigma_x)$ 是

$$F(\sigma_x) = 2\epsilon_x^{(s)}\sigma_x, \quad (24.30)$$

式中 σ_x 是外应力作用在畴界上的有效应力. 与位错组态力相似, 此处 $2\epsilon_x^{(s)}$ 相当于孪晶畴界两侧的应变差值, 而位错组态力 $b\sigma$ 中的 b 是位错两侧位移量之差值. 畴界运动方程可以写为

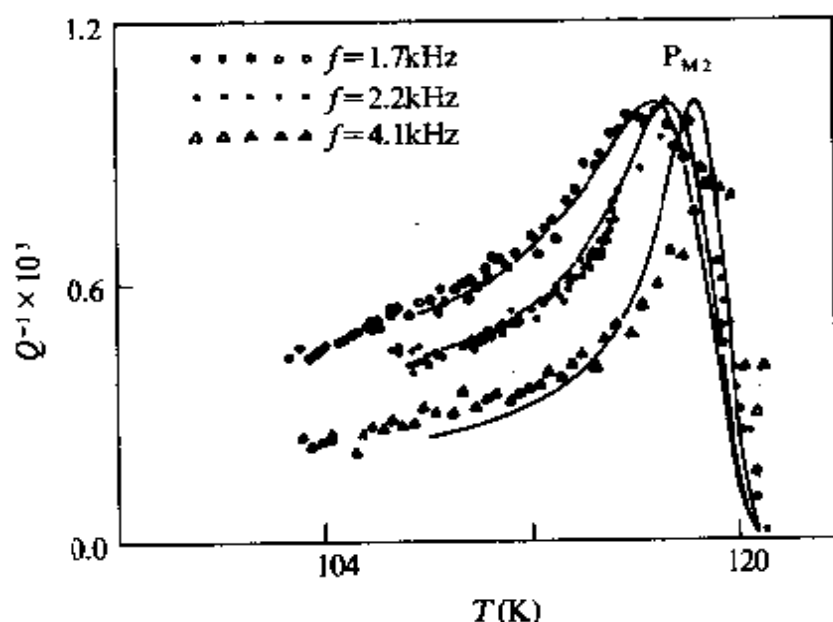


图 24.18(a) KDP 晶体在三种频率下测得的内耗曲线(升温测量).

实线是理论计算结果, 用的参数是^[187] $A_0 = 5.4 \times 10^{-3} \text{ s}$,

$B = 9.5 \text{ K}$.

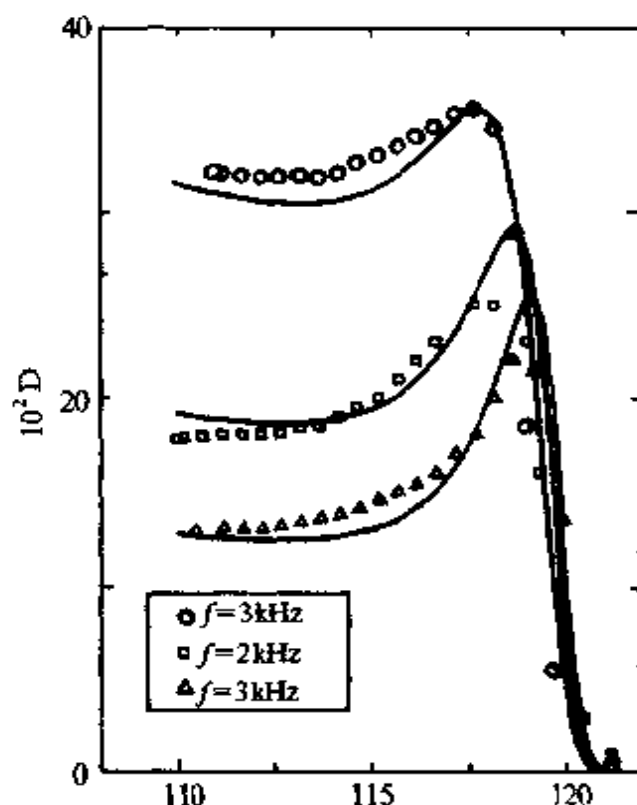


图 24.18(b) KDP 晶体介电损耗与温度依赖关系. 点是实验数据, 实线为理论计算结果 ($A_0 = 1.3 \times 10^{-2} \text{s}$, $B = 9.5 \text{K}$)

$$M\ddot{x} + \Gamma\dot{x} + k_0x - F_I = F(\sigma_n), \quad (24.31)$$

或

$$M\ddot{x} + \Gamma\dot{x} + kx = F(\sigma_n),$$

式中

$$k = k_0 + 2C_{sst}N[\epsilon_n^{(s)}]^2,$$

M 为畴界有效质量, k_0 是畴界在钉扎势阱中运动受到的恢复力系数. 设 $\omega^2 \ll k/M$ (即惯性项很小), ω 为振动频率, 可得畴界位移量 x 及由此引起的非弹性应变 $\epsilon_n^{(d)}$

$$\epsilon_n^{(d)} = \epsilon_n^{(s)} x/d = \left[\frac{2N[\epsilon_n^{(s)}]^2}{k} \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} - i \frac{2N[\epsilon_n^{(s)}]^2}{k} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right] \sigma_n, \quad (24.32)$$

式中 $\tau = \Gamma/k$. 设外加纵向应力 $\sigma_{mm} = \sigma_0 e^{i\omega t}$, 则

$$\sigma_n = C_{sst}\epsilon_n = \sum_{ij} C_{stsi} J_{stij} \sigma_{ij} = \sum_{ij} a_{mi} a_{mj} C_{sst} J_{stij} \sigma_{mm},$$

J 为柔顺系数, 可求得内耗

$$Q^{-1} = \frac{C'}{J'} \frac{2N\epsilon_{st}^{(s)^2}}{k} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (24.33)$$

式中 J' 为有效柔顺系数, C' 为常数

$$J' = \sum_{ijkl} (2 - \delta_{ij})(2 - \delta_{kl}) a_{mk} a_{ml} a_{mi} a_{mj} J_{kl ij},$$

$$C' = \sum_{ij} (2 - \delta_{ij}) a_{ms} a_{mr} a_{mi} a_{mj} C_{stst} J_{stij}$$

所有 a_{mk}, \dots , 均为方向余弦. 根据 § 24.3 中直接观测得到 (对于弱一级相变和二级相变)

$$N \simeq N_0 / (T_c - T), \quad (24.34)$$

N_0 为与温度无关常数. 当 $T \rightarrow T_c$, 序参量 (此处为自发应变 $\epsilon_{st}^{(s)}$) $\rightarrow 0$, 因此畴界两边差异也变得很小, 容易想象此时畴界粘滞系数 Γ 也将趋于 0. 康姆斯 (Combs, J. A.) 等用计算机模拟求得^[199]

$$\Gamma = A e^{-B/(T_c - T)}, \quad (24.35)$$

A, B 为与温度无关常数. 再利用共知的 $\epsilon_{st}^{(s)^2} = \epsilon_0^2 (T_c - T)$, 和 $C_{stst} = C_0 g (T_c - T) / [1 + g (T_c - T)]$ ^[200], 式中 ϵ_0, C_0 和 g 均为常数. 一般情形 $g \ll 1$, 即 $k \simeq k_0$, 则

$$\tau = \frac{\Gamma}{k_0} = A_0 e^{-B/(T_c - T)}, \quad (24.36)$$

$$Q^{-1} = h_3 \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (24.37)$$

式中 $A_0 = A/k_0$; $h_3 = 2N_0\epsilon_0^2 C' / J' k_0$, h_3 是峰高可从实验定出. 对于 KDP, T_c 以下的自发应变 ϵ_{st} 有 $s=1; t=2$, 则 $C' = 2a_{m1}^2 a_{m2}^2 C_{1212} J_{1212} + a_{m1}^3 a_{m2} C_{1212} J_{1211} + a_{m1} a_{m2}^3 C_{1212} J_{1222}$. 按式 (24.36) 和式 (24.37) 计算得理论曲线 [图 24.18(a) 中的实线] 与实验数据符合较好. 三种不同频率 (1.7, 2.2, 4.1 kHz) 的曲线都采用了相同的参数 $A_0 = 5.4 \times 10^{-3} \text{s}$, 和 $B = 9.5 \text{K}$. 说明理论可信. 更有意义的是, 用这种理论对几种铁电材料 (如 TGS, KDP 等) 的介电损耗均得到理论与实验一致的结果. 见图 24.18(b), 因为 B 是材料的本征参数, 需用与图 24.18(a) 相同的值 9.5K, 不能随意选用, 故可以认为该理论具有

普遍意义. 从实际应用方面来考虑也是有用的理论, 因自 h_2 的表达式(24.37)中可以求出恢复力系数 k_0 , 还可以从 A_0 和 B 值求得粘滞系数 Γ , 这对作为记忆元件的(包括力学的和电学的)开关速度与记忆衰退的疲劳问题的机理研究和改善性能可以提供有用的信息.

畴界在几千赫范围内的粘滞性损耗是与频率有关, 但从式(24.37)中可以看出, 这种损耗在低频下贡献很小, 这与实验事实是一致的. 因为 KDP 是近二级铁弹相变, 两相共存区很窄, 而图 24.3 中所示的低频内耗峰却很宽, 应属于畴的粗化引起的类相变峰, 亦即 P_2 峰, 但图 24.3(b)中的峰温不随频率改变而移动, 与图 24.18 不同, 没有显示出粘滞性特征, 是一种静滞型损耗, 峰高与频率的关系与振动一周内的转变量有关.

这里还想说明一点, 正因为图 24.3 中的内耗峰主要是畴界粗化引起的 P_2 峰, 虽然 T_c 点(123K)有软模 C_{66} 的极小值, 但 P_2 峰的峰温并不对应软模极小值, 前面已分析 P_2 是属于一种类一级相变, 所以 P_2 峰的峰高与 \dot{T}/f 仍有很好的线性关系, 补充了 § 24.1 中没有解释的问题.

对具有铁弹性的马氏体合金 Cu-Al-Zn-Ni 和 Mn-Cu 合金, 因为都属于较弱的一级相变, P_1 和 P_2 峰重叠在一起, 且涨落引起的 P_1 很小仍可用上述理论进行拟合, 结果也比较好, 只有高温边实验点子比较分散, 可能是两相共存区稍宽的缘故. 并用 Cu-Al-Zn-Ni 合金的 X 光衍射结果求得自发应变 ϵ_s , 用金相观察统计得畴界密度 N , 然后从式(24.33)对实验数据进行拟合的结果, 求出了畴界粘滞系数 Γ 和恢复力系数 k . 详细步骤可参阅文献[201].

§ 24.5 铁电铁弹畴界有关的热激活弛豫峰及其冻结效应

首先是沃雷尔(Worrell, F.)^[202]曾用电磁激发和接收的共振棒方法在 Mn-Cu 合金(含 Mn88wt%)马氏体相(fct)中测得一个与孪晶界面有关的内耗峰, 当频率为 700Hz, 峰温在 -60°C 附近,

因为退火过程中孪晶不断消失,而内耗也随着降低,故认为该峰是孪晶界面的应力感生运动所引起.曾讷^[1]提出了一个界面运动的模型,由于点阵结构的四方性,施加切应力将诱导孪晶界面沿法线方向运动.但该峰出现的温度范围是远离马氏体相变点(170℃),因此不能用界面的增减来解释峰的出现.为了判定峰的性质是静滞后型还是弛豫型,我们曾对两种 Mn-Cu 合金(含 Mn89%及 93%)^[175]进行了测量.用音频电磁法测量结果与上述乌雷尔的结果一致,图 24.19 所示的为含 Mn93%合金的结果,并测得内耗与振幅无关.另外,又用低频扭摆法(3Hz)测得峰在-45℃附近,从峰温的移动求得激活能为 16.7kcal/mol.由此肯定了它是热激活型弛豫峰,产生该峰的机制尚无详细研究,我们认为可能是界面拖曳点缺陷运动所引起的弛豫内耗峰.后来也有人^[203]相继证明了该峰为弛豫型.对含 Mn89%的 Mn-Cu 合金求得激活能为 0.63±

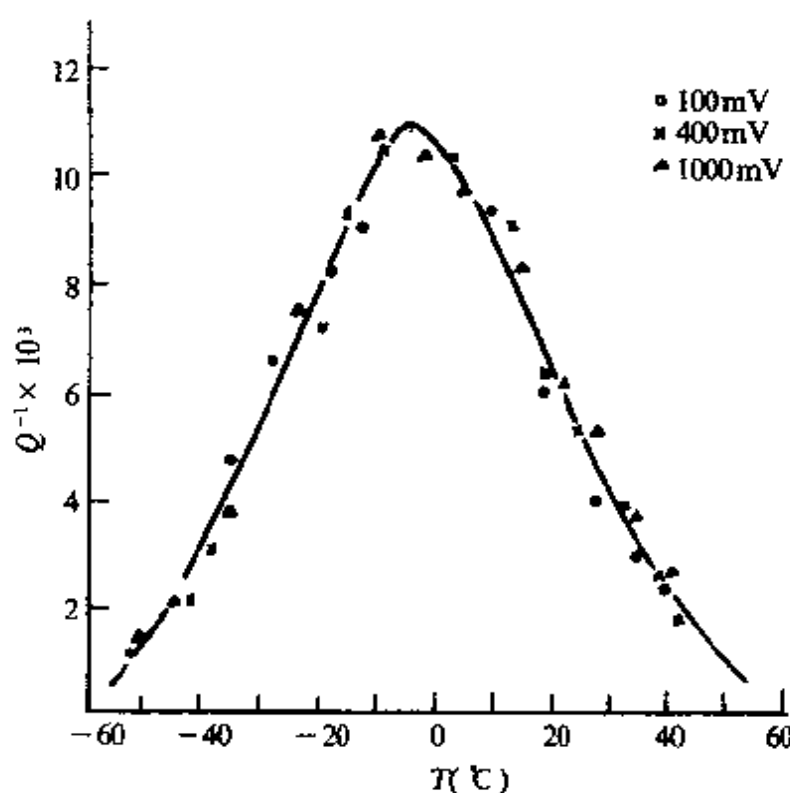


图 24.19 Mn-Cu(93%Mn)合金与孪晶界面有关的热激活弛豫内耗峰.图中 mV 的数字代表激励电压,也即改变振幅.

0.03eV ($\sim 15\text{kcal/mol}$), 并认为孪晶界面运动是由热激活形成台阶环的元过程所控制, 从而产生弛豫内耗峰, 这与位错的博多尼峰的机制很相似, 是一种界面的本征内耗. 上述两种机制都有可能, 还需要进一步研究才能判断.

德莫登^[204]在 In-Tl 合金 (18at% Tl) 中也观察到类似的弛豫峰, 他归因于孪晶界面运动引起溶质原子的重新排列, 是属于前一种机制. 曾有人用点缺陷与界面的交互作用对 In-Tl 合金马氏体在低温下橡皮性质转为范性的现象作过解释^[175], 若是如此, 则与此峰出现的温度和机制相同, 即在该峰低温端点缺陷跟不上孪晶界的运动而逐渐形成不动点, 当外力去除, 孪晶界立即返回到点缺陷所在处, 呈现橡皮性质; 在高温端点缺陷完全能跟上界面的运动, 则表现为范性行为.

类似 Mn-Cu 和 In-Tl 合金的其他一些热弹性马氏体中也在较低温 (200~300K) 观测到一个与铁弹畴界有关的低频弛豫峰. 如 Cu-Al-Ni^[205] 和 Cu-Al-Zn-Ni^[206] 中 200K 附近的峰都已确认为孪晶与多变体界面所引起. 最近, 在 AuCd 中测到的宽峰也认为与孪晶界运动有关^[207]. 此外, 在 NiTi^[208] 热弹性马氏体中观测到的峰温在 203K, 激活能为 0.38eV, 频率因子为 $6 \times 10^9 \text{s}^{-1}$ 的峰早期被认为是点缺陷与位错相互作用的峰, 后来也有人认为是孪晶界面或多变体界面上位错所引起^[209]. 总之, 这一低于室温的高而宽的内耗峰是界面运动的特征, 而且几乎普遍存在于铁弹性马氏体中, 它不仅是高阻尼材料应用的依据, 由于它是畴界与点缺陷相互作用引起的内耗峰, 进一步弄清它的机理, 将有助于对阻尼本领衰退和形状记忆效应稳定化的失效分析.

关于这一类畴界的热激活弛豫内耗峰在不少氧化物中也测量到. 波斯特尼可夫等^[210]用扭摆测量了多晶锆钛酸铅 (PZT) 的内耗, 在 140℃ 和 240℃ 有两个弛豫峰 [图 24.20(a)], 他们认为, 此二峰是由于畴界与带电点缺陷相互作用所引起, 点缺陷可能是氧、锆或钛等空位. 提出了两种可能的机制: (1) 外加应力使畴壁移动一个距离 R , 此时留在原位的点缺陷与畴壁产生了交互作用力 f ,

经过一段时间点缺陷扩散到畴壁的新位置上, f 因而减小, 畴壁又可进一步发生位移从而产生滞后应变, 即上述界面拖曳点缺陷运动的机制. 计算得出, 内耗极大值与单位体积中畴壁面积成正比. (2) 畴界假定不动, 应力在 90°C 畴壁上产生压电电荷, 由于附近的带电点缺陷逐渐扩散到畴界, 这些电荷被中和, 结果使畴内电场发生变化. 由于反向压电效应而产生附加应变, 引起弛豫内耗. 计算结果, 在低点缺陷浓度下, 内耗极大值与浓度成正比; 在高点缺陷浓度下, 内耗极大值与浓度无关. 与实验比较, 他们认为可能是第二种机制. 后来波斯特尼可夫等^[211]又用畴界与两种带电点缺陷的交互作用对 LiNbO_3 的两个低频弛豫内耗峰进行了讨论, 如图 24.20(b) 所示 -30°C 峰称 A 峰; 300°C 峰称 C 峰. 由于两种点缺陷扩散系数不同, 故有两个峰. 因峰高在多畴样品中比单畴样品高得多, 故认为该两峰与畴壁上点缺陷有关. 氢气氛中, 900°C 退火 1h, C 峰降低; A 峰升高, 他们认为 A 峰是畴壁上氧空位引起 C 峰则是 Li^+ 空位引起. 因 O^{2-} 空位扩散快, 当浓度高时, 单独消除了畴内电场, 因此 Li^+ 空位引起的弛豫被抑制, C 峰降低.

氧化物中畴壁与点缺陷相互作用的弛豫峰常与畴壁的冻结效

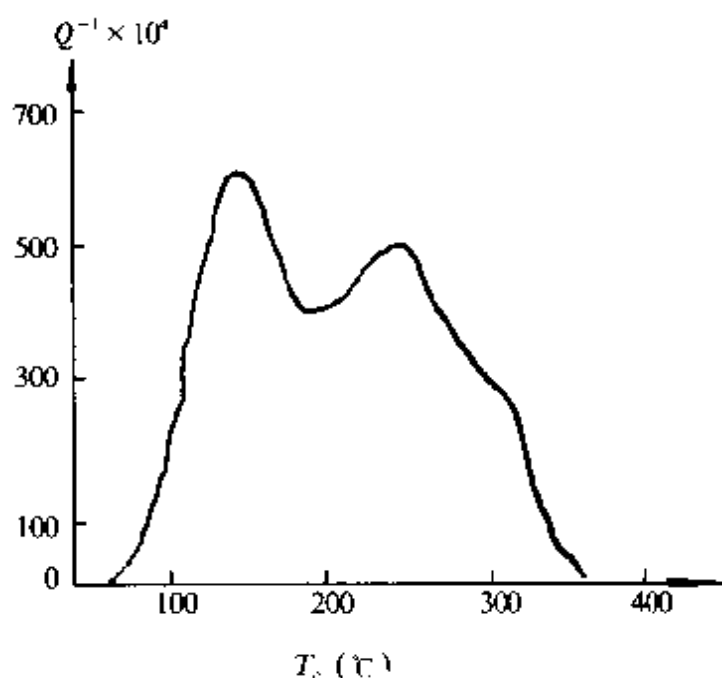


图 24.20(a) 锆钛酸铅多晶的内耗 ($f \approx 1\text{Hz}$).

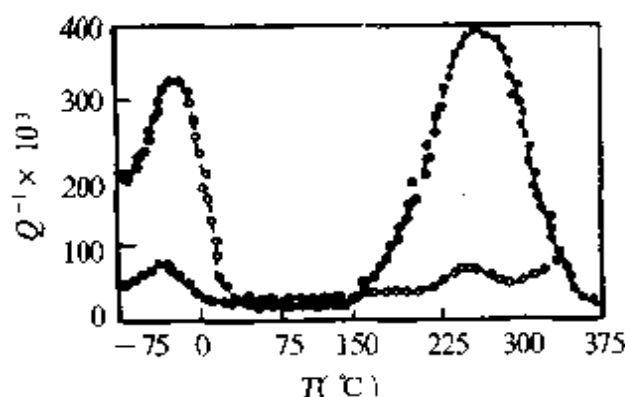


图 24.20(b) 1——纯 LiNbO_3 晶体; 2—— H_2 退火.

应联在一起. 此时, 峰的弛豫时间不再满足阿瑞纽斯关系, 而是服从一种玻璃化转变的伏盖尔-富席尔 (Vogel-Fulcher) 关系. KDP, DKDP 和 TGS 晶体中的介电损耗和内耗测量都有 P_1 , P_2 和 P_3 三个峰^[212], 图 24.21 所示的是 TGS 晶体的介电常量(a)和介电损耗(b)曲线(因变频试验介电测量比内耗容易, 故系统变频测量多用介电谱). P_1 与图 24.11 中 P_1 峰相同, 是相变点附近新相涨落引起的, 将在 § 24.6 中阐明. P_2 峰即 § 24.3 和 § 24.4 已讲述的畴的粗化过程中畴壁产生的峰. 对于一级晶体结构相变中的 P_2 峰, 除孪晶畴壁外还包括两相共存区新旧相界面的贡献; 而涨落引起的 P_1 峰与 P_2 重叠, 且涨落变小以至消失. P_3 峰显然也与畴壁有关, 图 24.21(b) 中 LATGS 是掺了 α -丙氨酸的 TGS 单晶. 这种晶体有很高的内偏置场, 可保持为单畴晶体, 因此 P_2 和 P_3 都不出现. 介电常量(相当于力学顺服系数)在 T_c 以下有一高于单畴的平台[图 24.21(a)]是畴壁的贡献, 当温度降至靠近 T_f 时, 陡然下降至单畴的背景值, 特别是不同频率下测量的 ϵ' - T 曲线几乎在同一温度 T_f 降为 0, 而不是一般热激活弛豫应有的平移, 说明畴壁在 T_f 发生冻结, 更重要的是弛豫时间 τ 与 T^{-1} 的关系(图 24.22)已不满足阿瑞纽斯关系, 而是服从如插图所示的伏盖尔-富席尔关系

$$\tau = \tau_0 \exp[U/(T - T_f)],$$

T_f 为畴的冻结温度, 即当 $T \rightarrow T_f$ 时, $\tau \rightarrow \infty$.

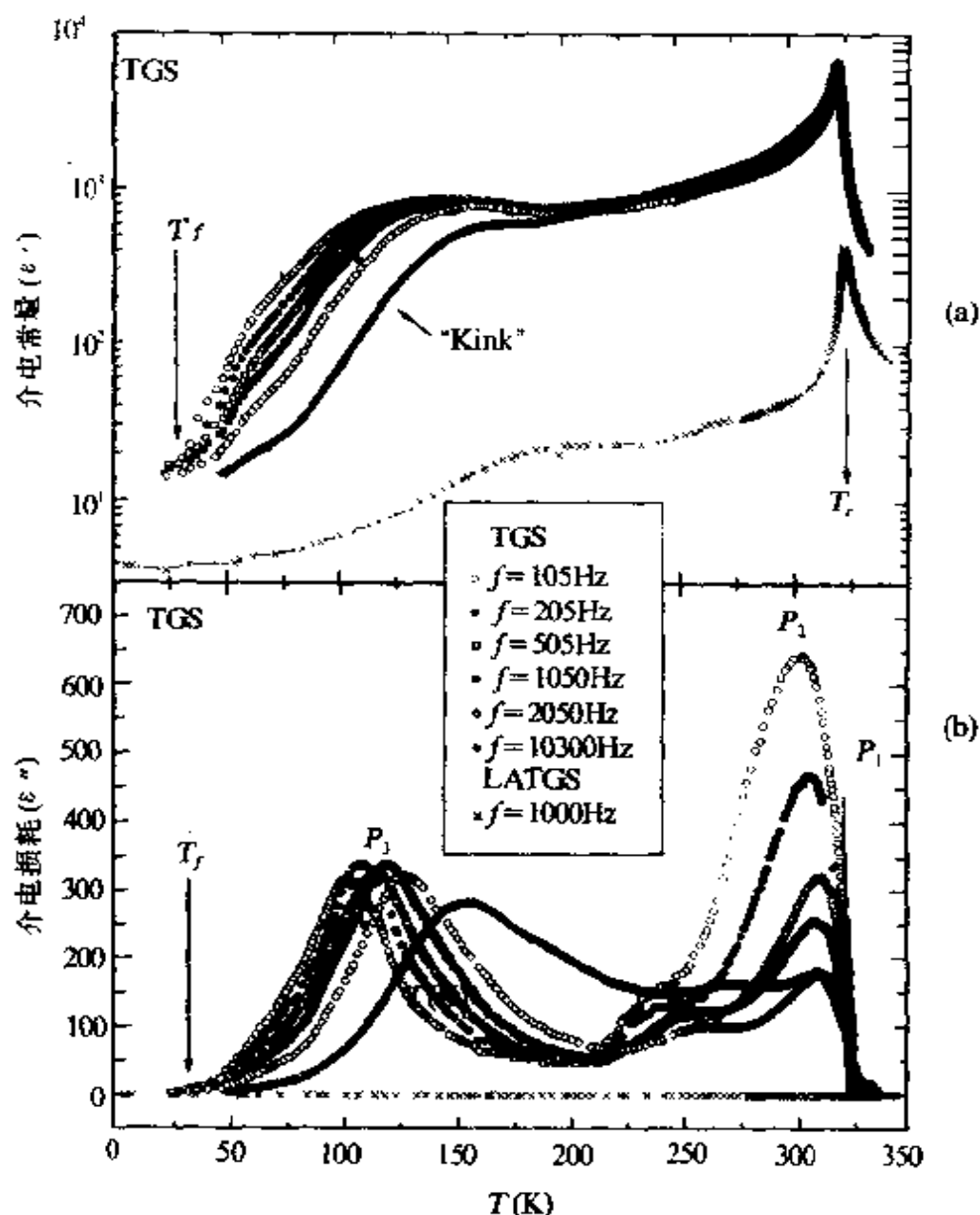


图 24.21 TGS 晶体在几种不同频率下测量的介电常量与介电损耗对温度的依赖关系。

关于畴冻结理论早已有研究,具有代表性的三种模型是:(1)畴壁上存在一种刃型准位错^[213],畴壁运动的临界应力即是准位错的临界切应力 σ_c ,它随温度降低而升高.当 $\sigma_c(T_f)$ 大于外应力 σ_a 时发生冻结,即在温度 T_f 以下畴壁不再运动。(2)畴壁有两种组态,当 $T < T_f$,低温畴壁组态具有很高的势垒 U ^[214]。(3)畴壁内有一定尺寸的偶极子合作反转区的形成,造成势垒的突然升高^[215]。

正确的冻结理论必需考虑到另外两个重要的实验事实,即:(1) T_f 随点缺陷浓度的增加而升高。(2) T_f 随样品厚度 d 的减小,

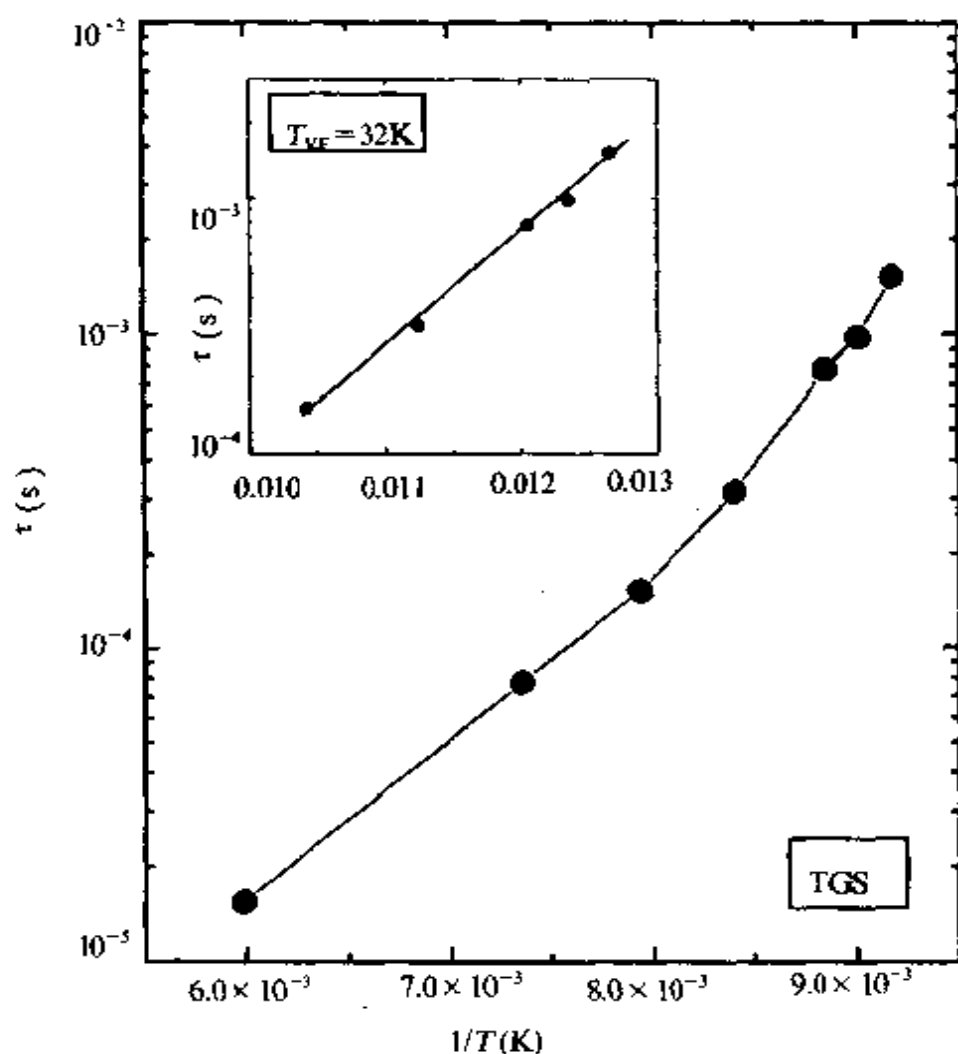


图 24.22 TGS 晶体 P_3 峰的弛豫时间 τ 与温度的关系。

也即随畴的密度 $N \left(d - \frac{1}{N} \right)$ 的增加而提高。上述理论不能解释这两点,至少无法解释 T_f 的尺寸效应。我们认为畴壁冻结必定与点缺陷的钉扎和畴壁密度有关。鉴于高温超导体中磁通玻璃化转变的模型——磁通的集体钉扎机制^[212]也是点缺陷的关联钉扎在高密度的磁通线束上,从而造成磁通玻璃态的冻结。当点缺陷与畴壁之间是不相关的个别钉扎转为一定区域内的合作钉扎时,钉扎势垒突增,加上高密度畴壁间有很大的排斥相互作用力[见式(24.29)],可进一步增强畴壁的冻结效应,这就是畴壁玻璃化转变的集体钉扎模型^[212],这不仅可以解释 T_f 对点缺陷和畴壁密度的

依赖关系,而且还能解释 KDP 等晶体在高频($10^6 \sim 10^9 \text{Hz}$)和低频(10^3Hz)范围内与冻结有关的两种弛豫过程^[212].

Ⅲ 二级相变及动态畸变畴引起的内耗

§ 24.6 二级相变涨落引起的低频内耗

二级相变中没有成核成长过程没有相界面,因此按照一级相变内耗理论,在低频范围不会出现内耗峰(高频下序参量弛豫或涨落引起的衰减峰将在第 V 部分讨论),但在上节所述 LNPP 等晶体中 P_1 峰的位置准确地落在 T_c 点,无疑是相变引起(图 24.11)^[183]. 内耗的特性尚无系统研究,可以认为是 T_c 附近的序参量涨落引起. 这种涨落可以看作是瞬时的新相畴区或叫动态畸变畴. 在无外应力情况下,不同取向的动态畴出现或消失的概率均等. 由于新相畴伴有自发应变,外加应力将破坏平衡状态,有利取向的畴出现概率大于不利取向的畴出现概率,从而产生非弹性应变和内耗. 图 24.23 示出的是不同频率(5kHz 和 50kHz)下测量得

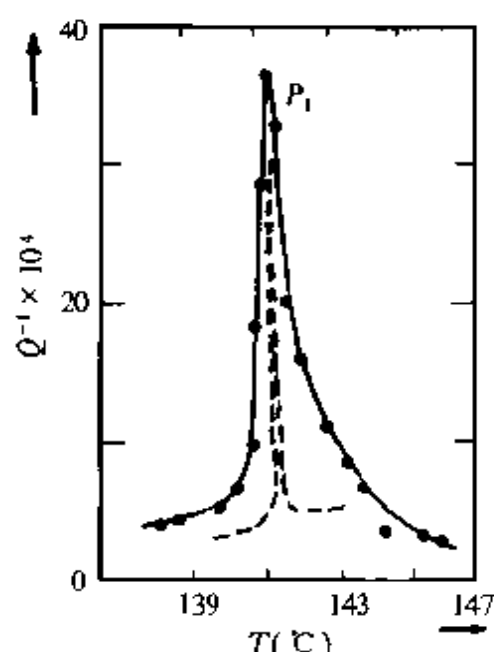


图 24.23 LNPP 晶体二级相变引起的内耗峰. 实线和虚线分别表示在 5kHz 与 50kHz 的测量曲线.

LNPP 的 P_1 峰. 这里的结果表明, 频率愈低, 内耗愈大, 可能是与振动一周内参予涨落的分数有关^[183]. 与一级相变低频内耗的理论 [§ 24. 1(b)] 相似, 容易导出^[169]

$$Q_{\text{ind}}^{-1} \sim dF/dt \cdot \omega^{-\rho},$$

ρ 是大于 0 的常数, dF/dt 是单位时间内参予涨落的总量, 它在相变温度 T_c 当然具有极大值, 因而导致 T_c 处有一个二级相变引起的低频内耗峰, 这与下节 (§ 24. 9) 中所写二级相变点附近序参量弛豫或涨落产生的衰减峰的机制不同, 一般超声衰减系数 α 与频率平方成正比, 往往只在 MHz 范围观测到.

§ 24. 7 高温超导体的超导相变前后的内耗^[216, 217] ——载流子动态畸变畴的内耗^[216, 217]

图 24. 24 示出的是用静电法 (0. 8kHz) 测得的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($T_c = 104. 5\text{K}$) 内耗温度曲线^[217], 正常态区有一高的背景平台 (Q_p^{-1}), 它在正常态转为超导态的温度 T_c 以下发生陡降, 转折点正好在 T_c 附近. $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 的结果也一样 (图略). 至于

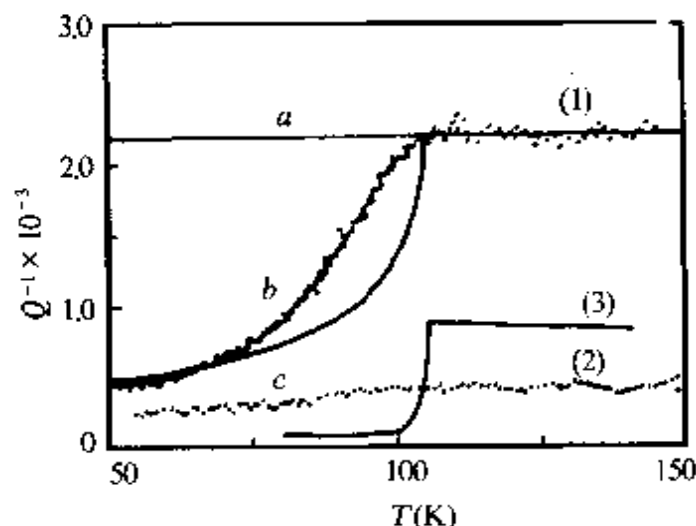


图 24. 24 (1)超导 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 试样的内耗温度曲线. $f = 0. 8\text{kHz}$.

曲线 a 是正常态的内耗 Q_p^{-1} ; 曲线 b 表示式 (24. 41) 的理论拟合线; 曲线 c 用弱耦合极限值 $2\Delta_0/k_B T = 3. 5$ 代入 BCS 公式求得; (2) 非超导 BiSrCaCuO 的内耗曲线; (3) 与 (1) 相同的超导试样的交流磁化率曲线^[217] 表示 T_c 的位置.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 中的 Q_p^{-1} , 虽由于 T_c 附近的弛豫峰[§ 24.3(b)]掩盖了转折点(图 24.25), 但仍可看出, 正常态背景高于 T_c 以下的最低值, 改变频率测量 Q_p^{-1} 变化不明显^[216]. 首先讨论正常态的高背景平台内耗 Q_p^{-1} 的起因. 对于金属材料, 这种高背景内耗常是由于冷加工后的高密度位错($>10^{10}$)或孪晶所引起. 高 T_c 氧化物材料, 位错密度比金属要低几个量级; 至于孪晶, 虽然 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 中有高密度孪晶, 但 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 和 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 中却很少, 不能说明三种材料中的共同特征.

为了探查 Q_p^{-1} 的起因, 改变了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 中的氧含量, 其结果也示于图 24.25 中, 发现 Q_p^{-1} 随氧含量的降低而减小. 由于载流子浓度与氧含量有关, 可以推测 Q_p^{-1} 与载流子有关. 进一步的证实, 是用不同掺 Pr 量的 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.4$,

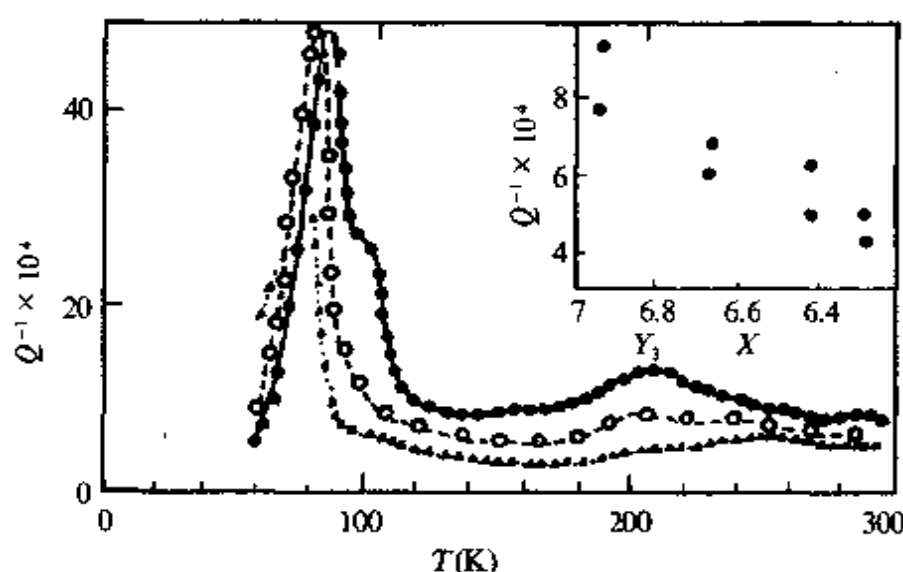


图 24.25 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 的内耗温度曲线.

插图表示在 150K(·)的背景值 Q_p^{-1} 与氧含量 x 的关系. $f=2.7\text{kHz}$ ^[216].

0.55)进行了系统的内耗测量, 结果如图 24.26 所示. Q_p^{-1} 随 Pr 含量增加而降低. 同时进行了霍尔系数的测量, 求出了载流子浓度 n_H 与

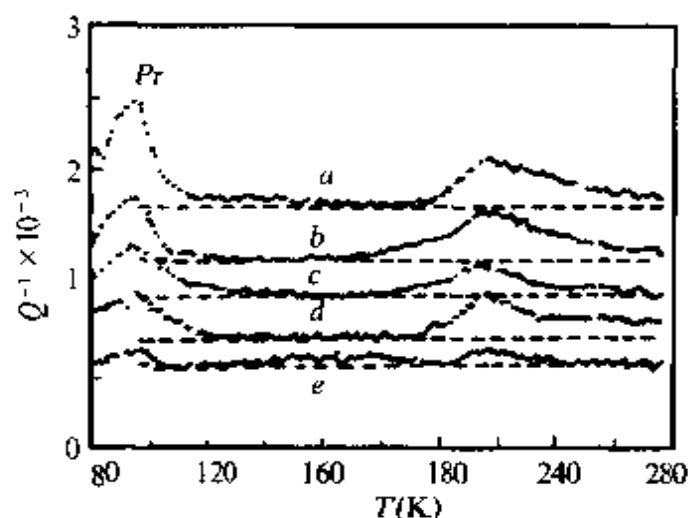


图 24.26 $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$ 的 Q_p^{-1} 与 Pr 含量 x 的关系^[47].
 $x=0(a), 0.1(b), 0.2(c), 0.4(d), 0.55(e)$. $f=1.7\sim 2kHz$.

x 的关系^[217](图 24.27). 可以看出, n_H 随 Pr 含量的增加而降低. 由此可以求得 Q_p^{-1} 与 n_H 的关系, 示于图 24.27 的插图内, 近似为正比关系(直线通过 $n_H \simeq 0$ 点). 可以认为 Q_p^{-1} 是载流子引起, 但单纯电子(或空穴)引起的阻尼只有在低温下才有贡献^[218]. 我们提出了带有动态畸变云(当然也可同时存在局域反铁磁序)的载流子模型. 如像可动

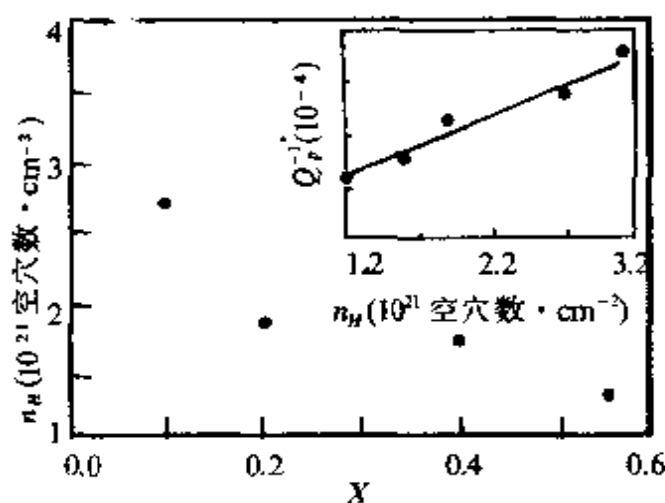


图 24.27 $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$ 的载流子浓度 n_H 与 Pr 含量 x 的关系($T=100K$). 内插图: Q_p^{-1} 与 n_H 的关系.

的极化子,切模量 $C' = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} (C_{11} + C_{22}) - C_{12} \right]^{[196]}$ 的软化提供几个等效的畸变体. 在外应力作用下, 由于择优取向而产生非弹性应变从而导致内耗. 事实上, 这种局域畸变的存在已为红外光测量^[219] 光致吸收测量^[220] 和脉冲中子衍射实验^[221] 所证实.

因为 Q_p^{-1} 与载流子有关, 则必然随着 T_c 以下的超导凝聚过程而下降. (见 § 25.6) 首先用弱耦合极限值 $2\Delta_0/k_B T_c = 3.52$ 代入 BCS 理论公式^[222] [见式 (25.96)] 求得超导态的内耗值, 如图 24.24 曲线 c 所示, 与实验数据偏离较大, 因此需要重新考虑理论. 事实上, 传统的 BCS 理论的态密度函数 $N_s(E) = N_n(E)/[E^2 - \Delta^2]^{1/2}$ 不能解释高温超导体的隧道谱, 有人^[223] 用达因斯 (R. C. Dynes)^[224] 首先提出的考虑了能隙边宽化而修正的态密度函数解释了隧道谱实验, 即

$$N_s(E, \Gamma) = N_n(E) \operatorname{Re} \left\{ \frac{E - i\Gamma}{[(E - i\Gamma)^2 - \Delta^2]^{1/2}} \right\}, \quad (24.38)$$

式中 Γ 是准粒子能量线宽, $\Delta/\Delta_0 = 1.82(1 - T/T_c)^{1/2} + (1 - T/T_c)[-0.82 + 0.09(T/T_c) + 0.3175(T/T_c)^2]^{[212]}$, $N_n(E)$ 是正常态的态密度, Δ_0 是 0K 下的超导能隙.

为了计算声能的吸收, 还必须考虑跃迁概率 $S(E, E')$, BCS 理论导出 $S(E, E', \Gamma) = 1 - \Delta^2/EE'^{[222]}$, 同样可将能隙宽化的效应引入跃迁概率得到

$$S(E, E', \Gamma) = \operatorname{Re} \left[1 - \frac{\Delta^2}{(E - i\Gamma)(E' - i\Gamma)} \right], \quad (24.39)$$

式中 $E' = E + hf$, h 是普朗克常量, f 是振动频率且 $hf \ll \Delta_0$, 它与 BCS 理论的跃迁概率 ($\Gamma = 0$) 的差异示于图 24.28, 在能隙内靠近费米面存在一个 $S \neq 0$ 的部分, 使有效能隙 Δ_{eff} 变小.

根据核磁共振和隧道谱实验, 得到^[225]

$$\Gamma = \Gamma_0 + Gk_B T_c (T/T_c)^3, \quad (24.40)$$

式中 Γ_0, G 是与温度无关的常数. 从式 (24.38) 至式 (24.40) 及文献^[222], 可得

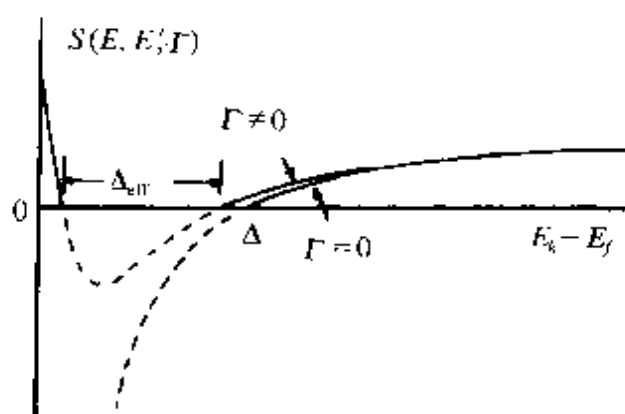


图 24.28 跃迁概率 $S(E, E', \Gamma)$ 和能量 E 的关系示意图.

$$\frac{Q_{ps}^{-1} - Q_b^{-1}}{Q_{pn}^{-1} - Q_b^{-1}} = \frac{\int_0^{\infty} W_s(E) dE}{\int_0^{\infty} W_n(E) dE}, \quad (24.41)$$

式中 $W_s(E) = \mathcal{H}[S(E, E', \Gamma)] S(E, E', \Gamma) [f(E) - f(E')] N_s(E, \Gamma) N_s(E', \Gamma)$, 其中 $\mathcal{H}[S(E, E', \Gamma)] = 0$, 当 $S(E, E', \Gamma) < 0$; $\mathcal{H}[S(E, E', \Gamma)] = 1$, 当 $S(E, E', \Gamma) > 0$; $f(E)$ 是费米函数, $W_n = [f(E) - f(E')] N_n(E) N_n(E')$. Q_{ps}^{-1} , Q_{pn}^{-1} 分别是超导态与正常态的载流子有关内耗, Q_b^{-1} 是与载流子无关的背景内耗.

从图 24.24 中可看出, 超导 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 试样的内耗数据及公式 (24.41) 可以计算得 $2\Delta_0/k_B T_c = 3.9$; $G = 0.51$; $\Gamma_0 = 2.4\text{meV}$ 和 $Q_b^{-1} = 2.8 \times 10^{-3}$.

对于多晶试样, 上面所得结果应是各向异性能隙值的权重平均值. 隧道谱方法求得 HTSC 在 a - b 平面的能隙值是 $2\Delta_0/k_B T_c = 4 \sim 8$, 而沿 c 方向的测量值为 3.5. 因此我们用内耗法测得多晶的数值是合理的.

测量超导能隙有多种方法, 除常用的隧道谱方法外还有红外光散射和拉曼散射法, 只有隧道谱方法是目前公认为最好的方法, 但由于 HTSC 的相干长度 ξ 太短, 致使测量值敏感于试样表面状态和污染情况. 特别在 T_c 附近, ξ 更小, 因此至今数据比较分散.

而内耗方法是测量的总体效应,对表面不是特别敏感,所以不失成为测量超导能隙的有用方法之一。

IV 与沉淀有关的内耗

§ 24.8 沉淀有关内耗的实验

(a)沉淀粒子引起的弛豫峰 第一个例子是 Al-4wt%Cu 合金^[226]在固溶处理后刚淬火的情况下,仅有一曾谏弛豫峰(175℃,

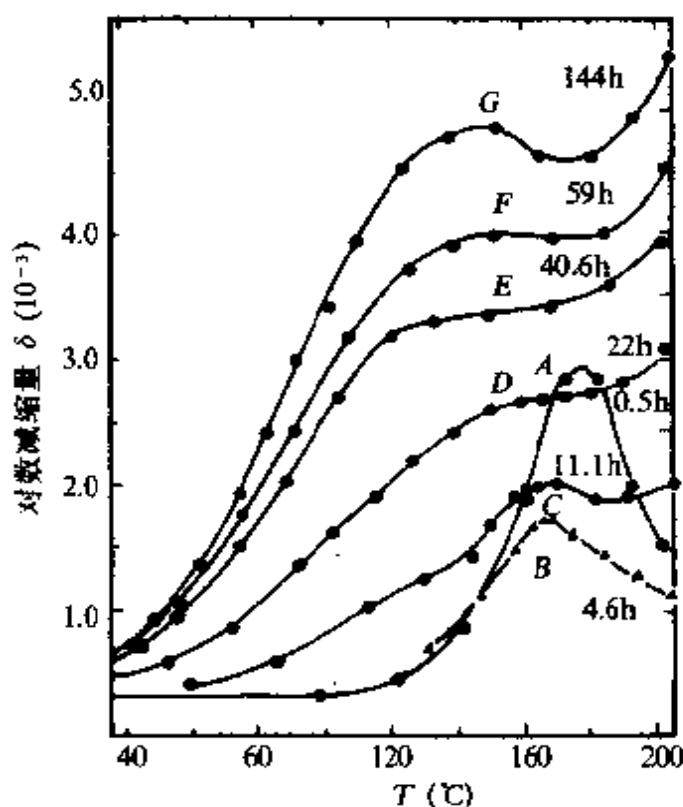


图 24.29 Al-4%Cu 合金在固溶处理并淬火,又在 203℃时效不同时间后的内耗,频率为 0.5Hz(只有曲线 A 是 1.3Hz)^[226].

1Hz),见图 24.29 曲线 A 所示.在 200℃时效数小时后,因有 G.P.[1]和 G.P.[2]的富 Cu 区形成,固溶体中 Zn 减少到使该峰降低(曲线 B)进一步时效,有一个宽峰在曾谏峰温以下隆起,此时 GP 区已转变为成分为 CuAl_2 的 θ' 相,与母相 $\{100\}$ 面共格.当 θ' 转

变完成时,该峰(140℃)达到最大高度并重叠在一个很高的背景上(曲线G),峰高随时效时间的增长动力学与 θ 相的成长动力学相似,即峰高大致与 θ 相的量成正比.再延长时效时间,当 θ 相开始转变为非共格的 θ' 相时,该峰即降低,说明该峰完全是 θ 相引起的,而且是热激活型弛豫峰,激活能是 $0.95 \pm 0.05\text{eV}$, $\tau_0 = 10^{-12.5 \pm 0.8}\text{s}$.

第二个例子是 Al-Ag 合金^[227].将固溶化后的 Al-20wt%Ag 合金在 155℃短暂退火就可在 140℃(0.25Hz)得到一个稳定内耗峰.

继续在 155~230℃时效,峰增高并向高温有少量移动,继而又回到低温并降低高度,200℃时效后峰位稳定.激活能为 $1.09 \pm 0.02\text{eV}$, $\tau_0 = 10^{-13.2}\text{s}$.与沉淀过程的结构变化相比较得到的结论是:当 Ag 偏聚粒子形成时即出现该峰,当它转为 γ' 相时并无明显变化.

肖克等^[228]还指出该峰高度与 Ag 浓度成正比.图 24.33 示出的是 Al-30wt%Ag 合金的沉淀内耗峰.

关于该峰产生的机制,首先排除了是由沉淀相内部引起的可能性,因为弛豫强度没有明显的各向异性,峰很宽, τ_0 也比较大,最大可能是母相与沉淀相的关联部分所引起.作者们提出了几种可能的机制:(1)应力导致粒子形状的改变.是外应力与粒子周围内应力的相互作用破坏了平衡,导致粒子的一部分再溶解而另一部分扩大沉淀,这一过程的速率受制于原子沿沉淀粒子与母相界面的迁移,因而激活能低于溶质的体扩散激活能.(2)沉淀周围的不全位错拖着 Ag 原子的运动^[228].(3)沉淀粒子边界上突起部分的沿边界运动^[229].(4)认为沉淀系统总存在元子集团(cluster),弛豫是集团中元子群的运动结果^[226].

其他例子还有不少.比较系统地进行了研究的是一些高熔点金属,如 V, Nb, Ta, Pd 和 Ti 等中氢化物沉淀引起的弛豫峰.因为这些弛豫峰与沉淀过程中的瞬态内耗峰正巧重叠或部分重叠,所以将它并在(b)部中一起阐述.

(b)沉淀过程的内耗 首先是坎内里(Cannelli G.)和马卓莱(Mazzolai F. M.)^[230]在 Ta-H 系的冷却过程随着氢化物沉淀的发生,内耗陡然升起.尔后,小宏昌谷(Koiwa)等^[231]用低频内耗法详细研究了含 H(或 D)的 V, Nb, Ta 等系统中的沉淀内耗峰,并扩展到 Pd 和 Ti 的氢化物沉淀峰.

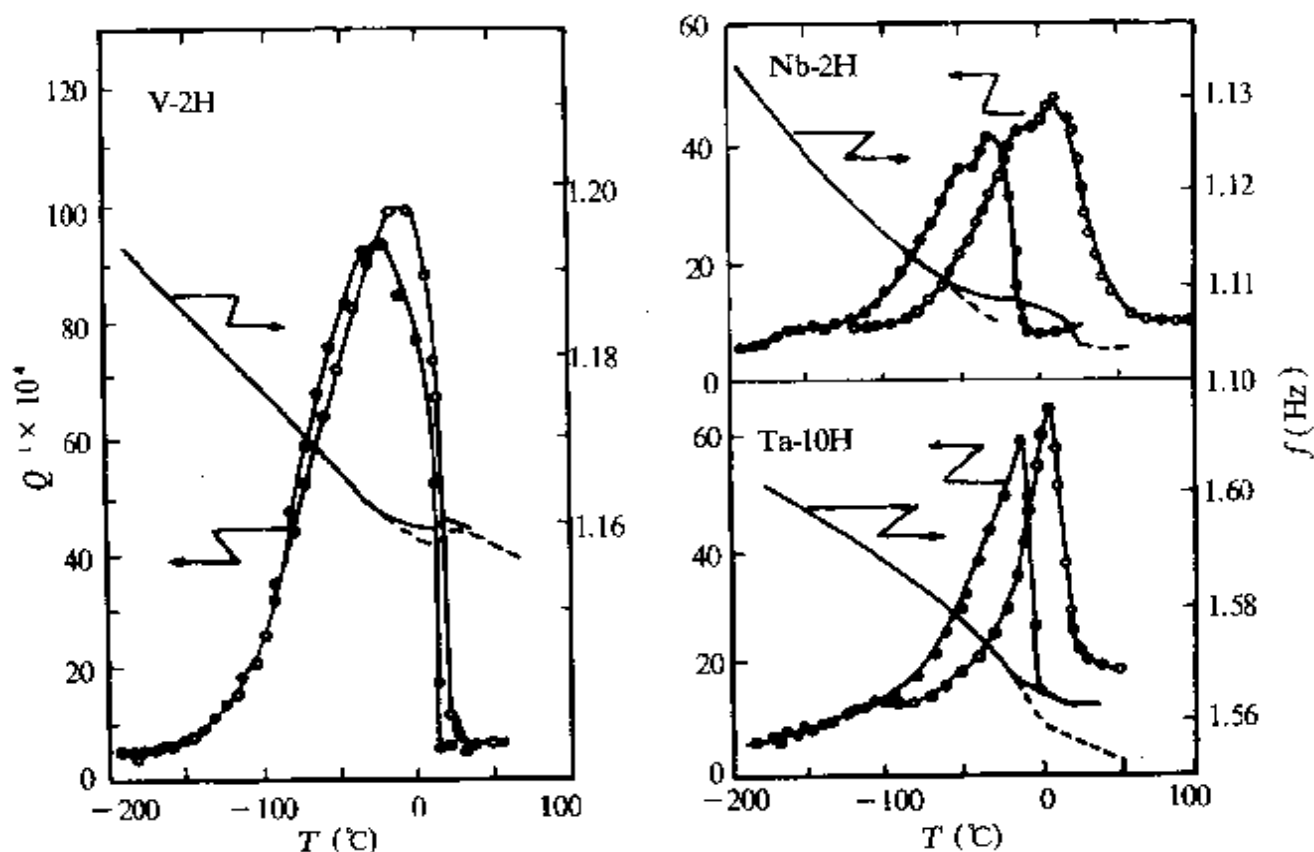


图 24.30 V-H, Nb-H, Ta-H 中氢化物沉淀引起的内耗峰与频率的变化.

• (—)冷却测量; ◯ (---)加热测量.

图 24.30 示出在低频($\sim 1\text{Hz}$)下测得的钒(a)、铌(b)和钽(c)中氢化物的沉淀峰.图中 M_{xH} 的 M 表示金属元素, x 表示氢含量(wt%),这些峰存在着如下一些共同的特征:

- (1) 内耗在某一温度陡然升起,峰形接近 λ 形.
- (2) 升温和降温测量有热滞后现象,热滞后大小有所不同, Nb 最大, V 最小,其次,为 Ta. ($V < Ta < Nb < Pd < Ti$).
- (3) 峰高随变温速率 T 的增大而增大;随频率 f 的增大而减小,

与 \dot{T}/f 有线性关系^[232], 和马氏体相变类似(图 24.31). 而且在测量内耗的扭摆仪中, 当试样有沉淀发生时, 也表现出零点漂移^[233].

关于这一瞬态内耗的机制和马氏体相变瞬态内耗的机制是一样的^[232]. 因为沉淀以小片形式出现且有惯态面. V-H 系的惯态面是 {227}, Nb-H 和 Ta-H 系则是 {100}. 当沉淀形成时, 若无外应

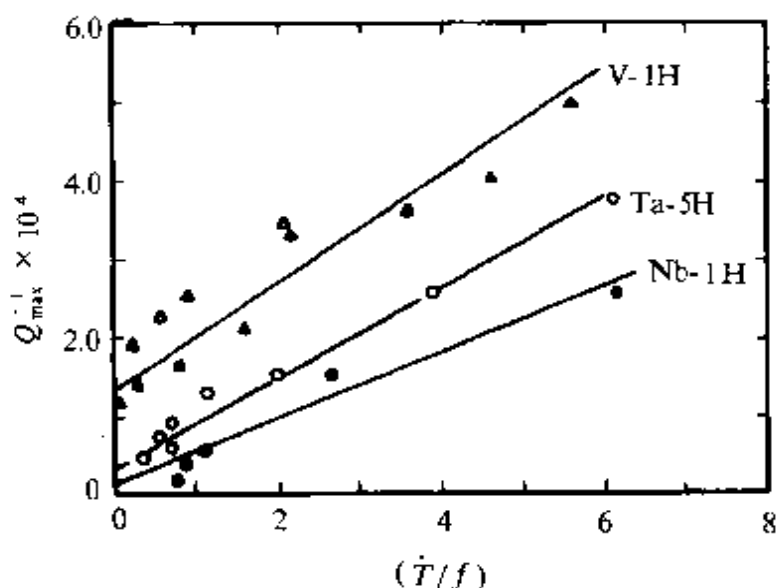


图 24.31 沉淀峰高与 \dot{T}/f 的关系(升温测量, \dot{T} 的单位是 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$).

力, 则每一种变体的概率是相同的. 在外应力作用下, 某些变体较另一些变体更有利, 从而产生了择优沉淀, 也就产生了应力诱致的非弹性应变与内耗. 计算结果也得到^[232]

$$Q_{\alpha}^{-1} \propto \frac{dV_{\beta}}{dT} \frac{\dot{T}}{f}, \quad (24.42)$$

dV_{β} 是有利取向和不利取向 β -氢化物的体积差.

当 $\dot{T}=0$, $Q_{\max}^{-1} \neq 0$, 其值即图 24.28 中截距的大小, 以钒最大, 钽次之, 铌更小, 正好与热滞后大小的次序相反. 这部分也称为稳态内耗 Q_{st}^{-1} . 但这一部分内耗与低频下马氏体相变的稳态内耗不同, 它显示了热激活弛豫型的特征, 在低频下正好落在沉淀过程的温度范围或附近. 但也有如 Ti-H 系中弛豫峰与沉淀过程峰是分开的(图 24.32).

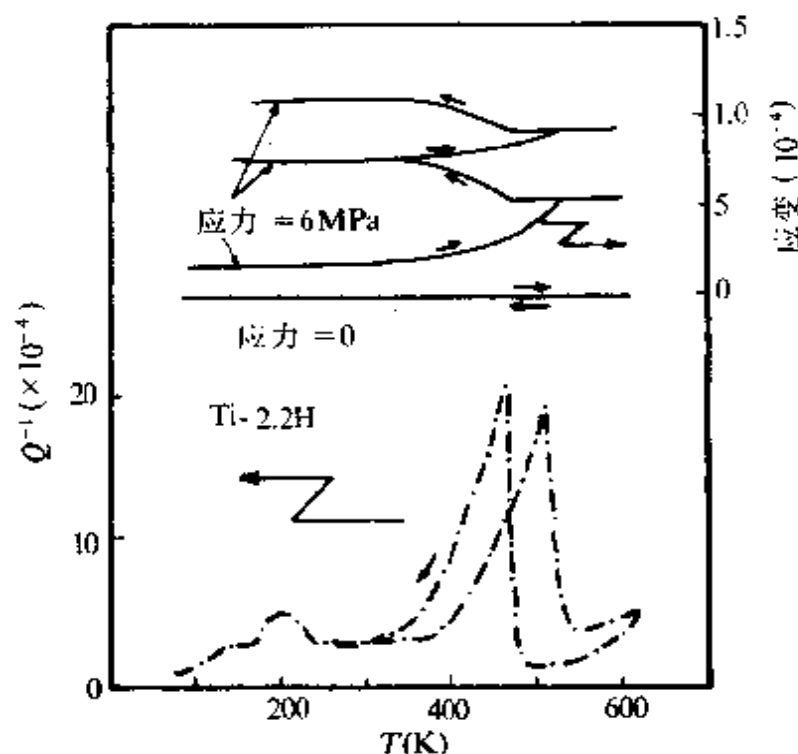


图 24.32 Ti-2.2H 中内耗与零点漂移随温度的变化. 沉淀峰附近零漂明显, 200K 附近的峰是沉淀物引起的弛豫峰.

另一方面,如果在高频测量,由于 $Q^{-1} \propto T/f$,这一分量的贡献很小,所以测得的峰可以认为主要是沉淀物引起的弛豫峰,如图 24.35 所示为 Ta-H 的例子.

§ 24.9 沉淀弛豫峰机理的进一步探讨

(a)实验结果分析 上面已讲到与沉淀有关的两种内耗峰,一是与沉淀过程有关的瞬态内耗峰,内耗与 T/f 成正比,其机理与马氏体相变的瞬态内耗相似. 另一是沉淀物引起的弛豫内耗峰,虽也有几种简单模型,但尚无定量理论.

从 Al-Ag 合金的沉淀峰来看,从一开始溶质原子集团的形成就出现 140℃ (0.25Hz) 峰,直到后来形成了片状 γ' 沉淀相,该峰变化很小^[227], Ta-H 系中 200K 沉淀峰归因于沉淀相中氢原子集团的运动^[230] (这种溶质集团为中子散射实验所证实),即使在有一定结构的沉淀物边界或周围也可存在着无序的原子集团,其一是应力作用下,沉淀物的一部分溶解,而另一部分扩大沉淀,这一过程

就牵涉到溶质原子的有序无序转变,因而也联系到原子簇的集体运动.另一是沉淀物周围的位错拖曳溶质集团的运动.综上所述,再加以沉淀弛豫峰不表现出各向异性的特征,可以认为该峰不是单个原子的应力感生弛豫,而是一种无序原子群的集体耦合弛豫.

沉淀弛豫的温度峰(T^{-1} 为横坐标)的另一特征是峰宽比单一对称的德拜弛豫峰要宽,而且峰形不对称,这和非晶电介质中的弛豫峰很相似.倪嘉陵(Ngai K. L.)曾用耦合模型模拟了大量无序材料中的非德拜弛豫谱^[112],得到了满意的结果.因为上述沉淀峰的特征,宽而不对称,而弛豫机制也可认为是无序原子群的相关运动,所以尝试将耦合弛豫理论应用于沉淀弛豫峰的定量分析,也获得了较好结果.

(b) 基于耦合模型的非德拜弛豫理论^[234,235]

大家熟悉德拜弛豫是标准的指数衰减过程

$$\varphi(t) = \varphi_0 \exp(-t/\tau_c). \quad (24.43)$$

由此给出频率依赖的动力学响应函数是

$$\chi(\omega) = \chi(0)/(1 + i\omega\tau_0),$$

其中 τ_0 是德拜弛豫时间,其虚部 $\text{Im}[\chi(\omega)]$ 是对称的德拜峰.但在许多情形、特别是无序系统常显示出比指数衰减要慢一些也即分数的指数衰减函数

$$\varphi(t) = \varphi_0 \exp[-(t/\tau_p)^{1-n}], 0 \leq n < 1, \quad (24.44)$$

同时损耗峰变得比德拜峰要宽而且不对称.通常,人们将一个弛豫时间的分布函数 $g(\tau)$ 引入响应函数式

$$x(\omega) = \int_0^\infty \frac{g(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau, \quad (24.45)$$

但这样的处理只是把问题转移到另一个物理上仍不清楚的 $g(\tau)$ 上.

倪嘉陵提出一个相关态模型^[112,235]在无序系统中总是存在着许多相距很近的能级,并产生红外发散的能级激发与退激发,因而跃迁率 τ_0^{-1} 要被相关态的激发和退激发所修正,成为时间依赖的 $[\tau(t)]^{-1}$

$$[\tau(t)]^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-n\gamma)(E_c t)^{-n}, 0 \leq n < 1, \quad (24.46)$$

其中 n 是红外发散指数或相关指数, $\gamma = 0.577$, $E_c t \gg 1$, E_c 是相关态激发能量的上截止值, 即当能量超过 E_c 时, 相关态激发的密度 $N(E)$ 不再是 E 的线性函数 (正是这一线性关系导致了红外发散的响应). $\tau_0 = \tau_\infty \exp(E_a/kT)$, 其中 τ_∞ 和 E_a 是在没有关联 ($n=0$) 情况下的弛豫参数. 将式 (24.46) 代入时率方程, 即可得到分数指数衰减函数 (24.44). 其中 τ_p 和 τ_0 由下式相联系:

$$\tau_p = [(1-n) \exp(n\gamma) E_c^n \tau_0]^{1/(1-n)}, \quad (24.47)$$

令 E_a^* 表示表观激活能, 则有,

$$\tau_p = \tau_\infty \exp(E_a^*/kT), \quad (24.48)$$

$$E_a^* = E_a/(1-n). \quad (24.49)$$

根据涨落耗散理论, 内耗 Q^{-1} 可写成下式:

$$Q^{-1} = \pi \Delta \omega \tau_p Q_a(\omega \tau_p) = \pi \Delta z Q_a(z), \quad (24.50)$$

Δ 是弛豫强度; $z = \omega \tau_p$; $Q_a(z)$ 是莱维 (Levy) 函数由下式给出:

$$Q_a(z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-izu - u^\alpha) du, \quad (24.51)$$

式中 $u = i/\tau_p$, $\alpha = 1-n$, 因 $z = \omega \tau_p = \omega \tau_\infty \exp(E_a^*/kT)$ 是频率和温度的函数, 用了 Levy 函数可以计算得频率谱和温度谱. 倪嘉陵等将此计算值和大量的非晶凝聚态物质的实验数据作了对比, 获得了式 (24.44) 的分数指数衰减函数中的 n 与联系 τ_p 和 τ_0 的式 (24.47) 中的 n 是一致的证明. 当然, 对于不同弛豫种类 (如离子, 分子, 大分子, 电子等) 和不同的材料 (玻璃, 非晶高聚物, 离子导体, 等等), n 值是可以不相同的.

后来, 倪嘉陵等^[112, 236] 又用不规则量子系统 (又称能级系统 LS) 的观念来阐明式 (24.41) 和式 (24.42) 的普适关系的物理根源. 把进行弛豫的系统称为基本物质 (PS), 并假定 PS 是和 LS 以及一个很大的热池相接触. 在沉淀弛豫的情形中, 溶质元子簇是无规量子系统 LS, 它具有许多能级差很小的能级, 而簇中每一溶质元子是起着 PS 的作用. 由于 PS 和 LS 的耦合产生了 LS 的激发, 从而使原来时间无关的 τ_0^{-1} 变成时间有关的跃迁率 $[\tau(t)]^{-1}$ [见式

(24.46)]. 这一相互作用可以这样理解. 当 PS 为外力驱动而偏离平衡态, 则 PS-LS 的相互作用就要减少 LS 激发的熵(平衡时熵为最大值), 在一定温度 T , 环境中熵随时间的变化 $\Delta S_{LS}(t)$ 就导致弛豫率对时间的依赖

$$[\tau(t)]^{-1} = \tau_0^{-1} \exp[-\Delta S_{LS}(t)/k]. \quad (24.52)$$

计算表明 ΔS_{LS} 有一对数的时间依赖关系, 因而可以导出式(24.46).

(c) 计算结果与实验数据的比较^[234] 理论计算是这样进行的, 选择最合适的 E^* 和 n 值利用式(24.51)算出莱维函数再代入式(24.50), 即可求得内耗温度谱, 并与 E^* 的实验值进行对比(表 24.1). 计算的几种合金的沉淀弛豫峰, 是选择那些在峰两侧背景都很低的数据, 使背景引起的误差尽量减小. 五种合金的计算值与

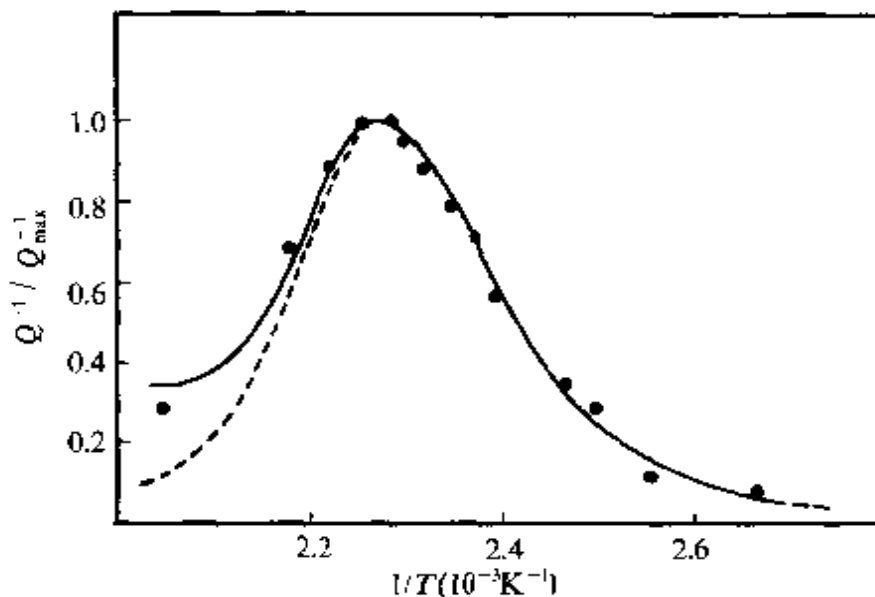


图 24.33 Al-30wt%Ag 合金的内耗峰(规一化), $f=0.25\text{Hz}$.

(•) 实验数据^[228]; (—) 加上高温背景后的理论计算曲线;

(-----) 扣除高温背景后的理论曲线.

实验值符合很好^[234], 其中两种 Al-20.1wt%Ag 采用了不同作者的数据^[227, 228]. Al-30wt%Ag 合金^[3]的结果示于图 24.33, 而图 24.34 和图 24.35 分别示出 Ti-5.4at%H 与 Ta-5at%H 的例子. 值得一提的是, Al-Ag 合金采用了不同成分和不同作者的数据, 所

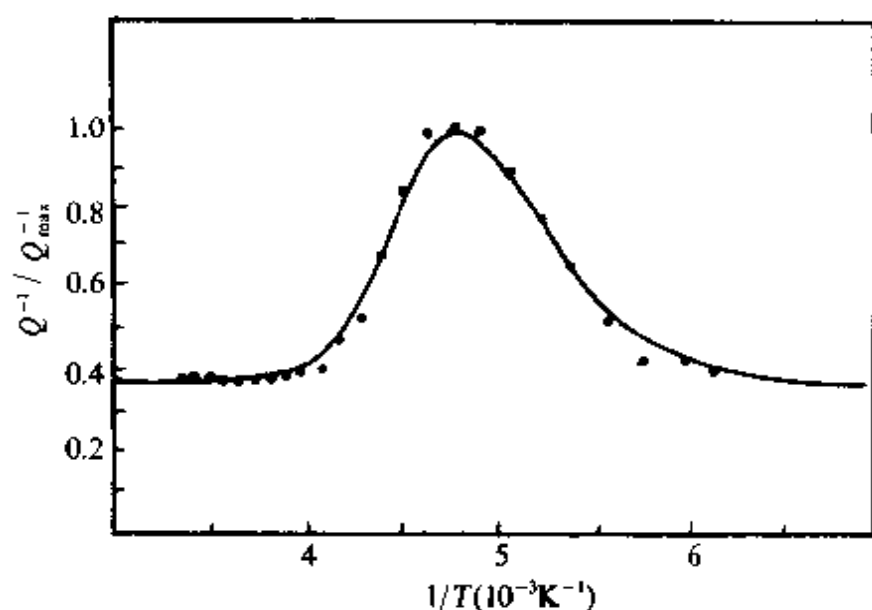


图 24.34 Ti-5.4at%H 合金的内耗曲线(规一化). $f=1.5\text{Hz}$, (·) 沉淀峰实验数据^[233](扣除了背景); (—) 理论曲线.

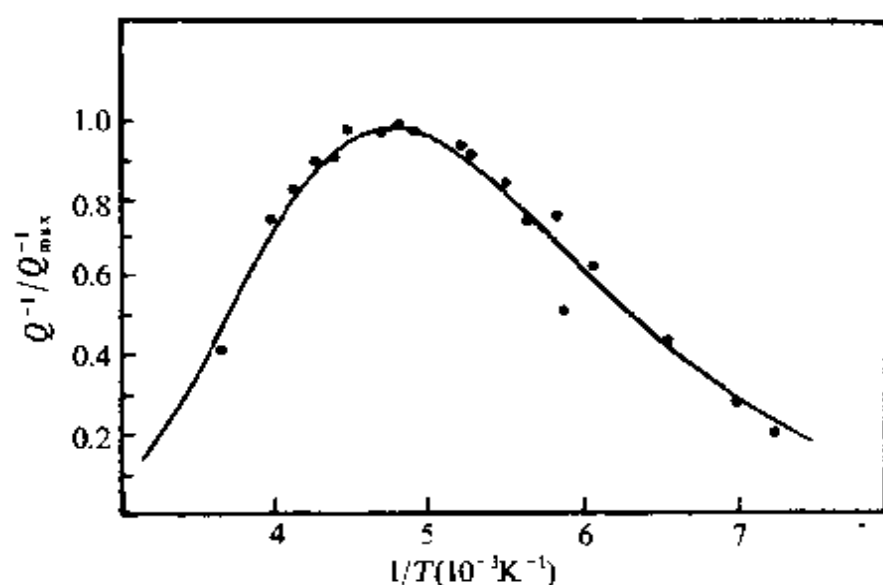


图 24.35 Ta-5at%H 的内耗曲线 (规一化). $f=26\text{kHz}$, (·) 沉淀峰实验数据^[230]; (—) 理论曲线.

得结果几乎完全一致(表 24.1). 更重要的启示是:(1)从 Al-Ag 合金中 Ag 的团簇和 γ' 沉淀物引起的内耗有着相同的峰温,可以看出,该峰与沉淀物结构关系不大,而溶质原子的关联运动才是引起内耗的微观机制.(2)为什么 Ta-H 系沉淀峰表观激活能(0.38eV)

比 H 在 α -Ta 相中的扩散激活能(0.12eV)大得多? 若从这里的相
关态理论求得的真实激活能(0.10eV)来考虑就可以理解了。

表 24.1 几种合金沉淀弛豫峰的表现激活能(E_a^*)观测值及计算值、
真实激活能(E_a)及相关指数 n

	合金结构	沉淀物结构	E_a^* (观测) (eV)	E_a^* (计算) (eV)	E_a (eV)	n
Al-30wt%Ag	FCC	HCP	1.2 ± 0.1	1.3	3.91	0.3
Al-20wt%Ag	FCC	HCP	1.2 ± 0.1	1.3	3.91	0.3
Al-20.1wt%Ag	FCC	HCP	1.09 ± 0.02	1.3	3.91	0.3
Ta-5at.%H	BCC	BCT	0.38 ± 0.05	0.40	3.10	0.75
Ti-5.4at.%H	HCP	FCT	0.47 ± 0.01	0.47	0.25	0.44

V 与相变有关的超声衰减与声速

超声方法与内耗方法是相同的,都是研究系统在外加交变应
力场作用下的响应.反映这响应的量对内耗方法来说是内耗 Q^{-1}
和有关的模量 M ;对超声方法,则是超声衰减 α 和声速 v_0 在内耗
很小($Q^{-1} \ll 1$,通常如此)的情况下,它们之间存在如下关系(见第
21 章):

$$Q^{-1} = \alpha\lambda/\pi = \frac{2v}{\omega}\alpha, \quad (21.53)$$

$$M_1 = \rho v^2, \quad (21.54)$$

其中 λ 为超声波长, ω 为圆频率, ρ 为材料密度, M_1 为复弹性模量
的实部,即通常所测量到的材料的弹性模量.超声衰减 α 和声速 v
又常分别用复弹性模量的实部 $\text{Re}C$ (即 M_1)和虚部 $\text{Im}C$ (即 M_2)来
表示

$$v = (\text{Re}C/\rho)^{1/2}, \quad (24.53)$$

$$\alpha = \frac{\omega}{2\rho v^3} \text{Im}C. \quad (24.54)$$

关于与相变有关的超声研究,已有许多综述报告.加兰德(Garland, C. W. R.)^[237]比较全面地总结了各种相变,从液汽相变到固体中的铁电相变,铁磁相变,马氏体相变等的超声研究结果;吕德(Luthi, R.)和雷瓦尔德(Rehwald, W.)^[238]从理论和实验方面总结了结构相变点附近的超声研究,他们把各种材料分为两类,其中一类材料的应变是序参量;另一类的应变不是序参量.此外,雷瓦尔德^[239]又根据序参量和应变的耦合方式,对材料进行了分类.本章主要总结二级相变(λ 相变)的超声衰减理论,同时列举一些有关的实验结果来进一步予以说明.对于一级相变的超声研究,由于至今还缺乏较完善的理论,本书将不拟陈述.

§ 24.10 应变和序参量的耦合

连续相变可以用序参量 Q 来描述.对于高温无序相, Q 为零,而低温有序相, Q 不为零.非零值的序参量的出现,降低了高温原型相的对称性,从而使系统转变到对称性较低的有序相.虽然对连续相变,序参量 Q 从零连续地过渡到非零值(这是连续相变的含义),然而,对称性的改变,即某些对称元素的出现和消失却是突变的,把相变和对称性的突变联系起来,这是朗道相变理论的一个重要贡献^[240].

序参量可以是标量,也可以是有多个分量 Q_i 的矢量或张量.例如,在铁电相变情形,自发极化强度作为序参量就是三分量的矢量.

序参量的一个很重要的性质是它的波矢 q_0 . 对铁电、铁磁、铁畸变型等相变, $q_0 = 0$; 对反铁电、反铁磁、反铁畸变型等相变, q_0 落在布里渊区的边缘^[241]; 此外,在某些情况下,如电荷密度波,无公度相等, q_0 落在 $q_0 \neq 0$ 的布里渊区中心附近,如 $q_0 = \frac{1}{3} a^*$. 在临界点附近,序参量的涨落谱以 q_0 为中心.

在通常情况下,序参量是一些微观量,但这些微观量往往和某

些宏观量之间存在相互作用,或者说相互耦合,在双线性耦合的情况下,宏观量正比于微观序参量,这时,人们往往以这些宏观量作为序参量.例如 BaTiO_3 晶体的 120°C 结构相变起源于 Ti 原子的位移 d_{Ti} 使 Ti 原子偏离了氧八面体中心,因而,序参量可选 Ti 原子对氧八面体中心的偏移量 d_{Ti} . 然而,由于氧八面体中心是负电荷中心, Ti 原子的位移,使 Ti-O 集团具有不为零的电偶极矩,从而产生宏观电极化强度 P . 很显然, P 和 d_{Ti} 之间存在着线性依赖关系,因而, P 常常被作为序参量. 再如,在五磷酸镧 ($\text{LaP}_3\text{O}_{14}$) 晶体中,二级铁弹相变由 B_{2g} 光学模的软化引起声学模软化所致^[242],序参量为光学振动模的声子坐标. 因为应变 ϵ_i 与此光学模之间存在线性耦合,因而, ϵ_i 常被作为序参量. 当然,还存在许多非线性耦合的情况.

应变 ϵ 和序参量 Q 之间的耦合,是力学方法探测微观序参量的基础,若二者之间不存在任何形式的耦合,则从一切力学方法中均无法获得序参量(从而为相变)的信息.

考虑到应变和序参量之间的耦合,朗道自由能展开式可以表示成如下形式:

$$F(Q_i, \epsilon_k, T) = F_c(T) + \frac{1}{2}a_2(T)f_2(Q_i) + \frac{1}{4}a_4f_4(Q_i) + \dots \\ + \frac{1}{2}b(\nabla Q_i)^2 + \dots + F_m(\epsilon_k) + F_c(Q_i, \epsilon_k), \quad (24.55)$$

其中 $a_2(T) = a(T - T_c)$, $a_4 > 0$, $f_2(Q_i)$, $f_4(Q_i)$ 分别为序参量 Q_i 的二次,四次项,它们在晶体的所有对称操作下均不变;选取适当的 a_2, a_4, a_6 系数,式(24.55)也可以用来描述一级相变; Q_i 的梯度项表示了空间不同点的序参量之间的耦合; $F_m(\epsilon_k)$ 为纯的弹性能项; $F_c(Q_i, \epsilon_k)$ 为序参量和应变的耦合能项,一般可表示成:

$$F_c(Q_i, \epsilon_k) = \beta_{ij}Q_i\epsilon_j + \gamma_{ijk}Q_iQ_j\epsilon_k + \delta_{ijk}Q_i\epsilon_j\epsilon_k + \dots, \quad (24.56)$$

式中各项已用爱因斯坦求和表示法表示. 式中 $\beta_{ij}, \gamma_{ijk}, \delta_{ijk}$ 等系数

是否为零值,由晶体的对称性决定,只有在 Q_i 和 $\epsilon_j, Q_i Q_j$ 与 ϵ_k, Q_i 与 $\epsilon_j \epsilon_k$, 分别具有共同的对称性或用群论的语言表述为具有共同的不可约表示时,相应的系数 β_{ij}, γ_{ijk} 和 δ_{ijk} 才为非零值.

§ 24.11 朗道-卡拉特尼可夫二级相变弛豫理论^[226]

(a) 德拜弛豫 标准滞弹性固体的顺服系数 $J(\omega)$ 的实部 J_1 和虚部 J_2 可以用如下德拜方程表示^[2]:

$$J_1(\omega) = J_U + \delta J / (1 + \omega^2 \tau^2), \quad (24.57)$$

$$J_2(\omega) = \delta J \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2). \quad (24.58)$$

内耗 Q^{-1} 和超声衰减 α 为

$$Q^{-1} = J_2/J_1 = \delta J \omega \tau / [J_R + J_U(\omega \tau)^2], \quad (24.59)$$

$$\alpha = \pi Q^{-1} / \lambda.$$

内耗峰(德拜弛豫峰)出现的条件为 $\omega \tau = 1$. 对通过热激活实现的弛豫,弛豫时间 τ 满足阿瑞纽斯关系, $\tau = \tau_0 e^{H/RT}$, 因此,该峰的峰温 T_p 随频率 ω 而变. 实验上,可以根据 T_p 随 ω 的变化关系,求得弛豫激活能 H .

(b) λ 相变过程中的序参量弛豫 在连续相变点附近,在一定的温度 T 和外力 σ 下,序参量有一平衡值 \bar{Q} , 外力 σ 的改变将使序参量的平衡值也发生改变. 朗道和卡拉特尼可夫(Khalatnikov)结合热力学不可逆过程和平均场近似,提出了连续相变附近序参量的弛豫理论,即 L-K 弛豫理论^[226].

为方便起见,设序参量为单分量的标量 Q , 外场为单一的应力场 σ . 吉布斯自由能密度 g 的微分形式为

$$dg = -\epsilon d\sigma - SdT - ZdQ, \quad (24.60)$$

式中 Z 为驱动序参量变化的广义力,称为亲和势. 按朗道自由能展开公式, g 可表示为

$$g(Q, \sigma, T) = g(0, 0, T) + \frac{1}{2} a_2 Q^2$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{4}a_4Q^4 - F_m(\sigma) - F_c(Q, \sigma) \\
& = g(0, 0, T) + \frac{1}{2}a(T - T_c)Q^2 \\
& + \frac{1}{4}a_4Q^4 - \frac{1}{2}J_U\sigma^2 - \beta\sigma Q - \alpha\sigma\Delta T. \quad (24.61)
\end{aligned}$$

由式(24.60)和(24.61)可得

$$Z = - \left(\frac{\partial g}{\partial Q} \right)_{Q,T} = \beta\sigma - a_2Q - a_4Q^3, \quad (24.62)$$

$$\varepsilon = - \left(\frac{\partial g}{\partial \sigma} \right)_{Q,T} = J_U\sigma + \beta Q + \alpha\Delta T, \quad (24.63)$$

α 为热膨胀系数. 平衡条件要求 $Z=0$, 即

$$\beta\sigma - a_2\bar{Q} - a_4\bar{Q}^3 = 0, \quad a_2 = a(T - T_c). \quad (24.64)$$

在 $\sigma=0$ 的情况下, Q 的稳定平衡值 \bar{Q}_0 为

$$\bar{Q}_0 = \begin{cases} [a(T_c - T)/a_4]^{1/2}, & T < T_c, \\ 0, & T > T_c. \end{cases} \quad (24.65)$$

在一定小的外应力 σ 的情况下, 即 $\bar{Q} - \bar{Q}_0 \ll \bar{Q}_0$, $T < T_c$ 时的 Q 平衡值可从式(24.64)和式(24.65)得到

$$\bar{Q} = \bar{Q}_0 + \beta\sigma/2a(T_c - T), \quad T < T_c. \quad (24.66a)$$

再利用式(24.63)可得到滞弹性应变为

$$\Delta\varepsilon_{an} = \beta(\bar{Q} - \bar{Q}_0) = \beta^2\sigma/2a(T_c - T)$$

于是弛豫强度 δJ 为

$$\delta J = \beta^2/2a(T_c - T), \quad T < T_c. \quad (24.67a)$$

当 $T > T_c$ 时, $\bar{Q}_0=0$, 略去 \bar{Q}^3 项, 由式(24.64)可得

$$\bar{Q} = \beta\sigma/a(T - T_c), \quad T > T_c. \quad (24.66b)$$

再利用式(24.63), 得弛豫强度为

$$\delta J = \beta^2/a(T - T_c), \quad T > T_c. \quad (24.67b)$$

可见, 当 $T \rightarrow T_c$ 时, $\delta J \rightarrow \infty$.

对弛豫时间 τ , 利用不可逆过程方程

$$\dot{Q} = LZ,$$

L 称为动力学系数, 在 T_c 附近可视为常数, 不难得到弛豫时间 τ .

结合式(24.62)和式(24.64), 当 $T < T_c$ 时, 可以得到

$$\begin{aligned} Z &= \beta\sigma - a_2Q - a_4Q^3 \\ &= a_2(\bar{Q} - Q) + a_4(Q^3 - \bar{Q}^3) \\ &\approx a_2(\bar{Q} - Q) + 3a_4\bar{Q}^2(\bar{Q} - Q) \\ &= (a_2 + 3a_4\bar{Q}_0^2)(Q - \bar{Q}). \end{aligned}$$

由式(24.64), 当 $\sigma = 0, a_2 = -a_4\bar{Q}_0^2$, 故有

$$Z = -2a_2(\bar{Q} - Q).$$

于是

$$\begin{aligned} \dot{Q} &= -2a_2L(\bar{Q} - Q) = -\tau^{-1}(\bar{Q} - Q), \\ \tau^{-1} &= 2aL(T_c - T), \quad T < T_c. \end{aligned} \quad (24.68a)$$

同样的方法可得到 $T > T_c$ 时的 τ

$$\tau^{-1} = aL(T - T_c), \quad T > T_c. \quad (24.68b)$$

可见, $T \rightarrow T_c$ 时, $\tau \rightarrow \infty$, 这称为临界慢化现象.

从式(24.67)和式(24.68)可以看到, 弛豫强度和弛豫时间只有在 T_c 附近才变得很显著, 并且, 随 $T \rightarrow T_c$ 而剧烈增加, 这是连续相变附近序参量弛豫和一般热激活德拜弛豫的主要差别, 这差别导致了相变峰和德拜弛豫峰不同的特征.

对通常的结构相变, 在超声及以下频段, 一般有 $\omega\tau \ll 1$, ($\tau \sim 10^{-11}\text{s}$) 的关系, 把式(24.67)和式(24.68)代入式(24.59), 可以得到近似式

$$\alpha \approx \frac{\omega}{2\nu} \frac{\delta J}{J_R} \omega\tau \sim \omega^2 |T - T_c|^{-1}. \quad (24.69)$$

由上可见, 超声衰减在 T_c 附近形成一 λ 型峰.

对德拜峰, 峰呈劳伦兹线形或钟形, 峰二边分别对应着 $\omega\tau \gg 1$ 和 $\omega\tau \ll 1$, 峰温位置随频率而变, 而峰高与频率无关; 对相变峰, 峰

二边均为 $\omega\tau \ll 1$, 峰的出现是由于弛豫强度和弛豫时间在 T_c 点急剧增大. 因而, 峰位置由 T_c 决定, 与频率无关, 但峰高与频率有关 ($\alpha \sim \omega^2$), 这一点往往成为判别是否是相变峰的依据.

(c) L-K 理论与铁电相变超声实验的比较 L-K 弛豫理论对许多铁电相、顺电相均有压电效应的铁电晶体(如 KDP, 罗息盐等)有很成功的应用. 晶体的压电性表明序参量(电极化强度 P)和应变(或应力)之间存在线性耦合. 下面将以 KDP 晶体中的一些实验结果来证实 L-K 理论. 对于那些应变 ϵ 通过电致伸缩效应与

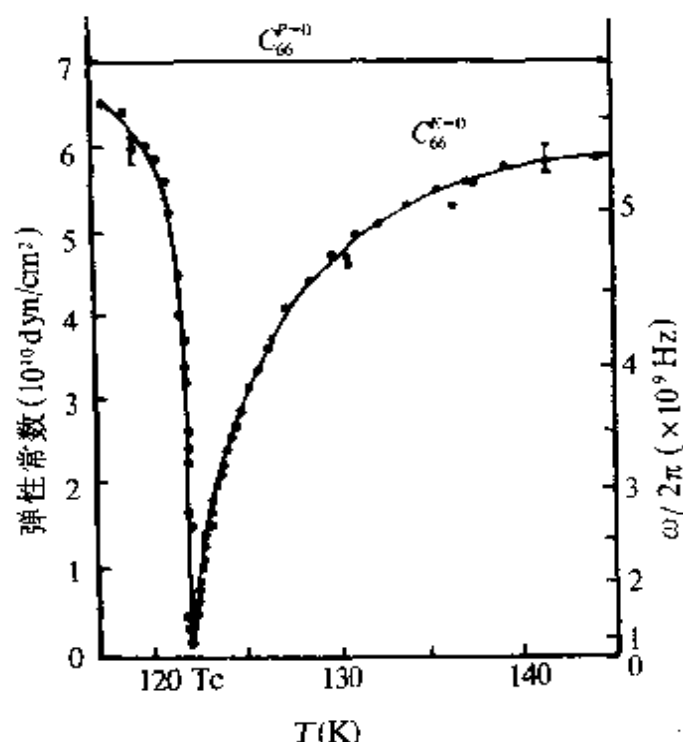


图 24.36 KDP 晶体 T_c 附近的弹性常数. $C_{66}^E=0$ 为恒定极化强度值; $C_{66}^P=0$ 为恒定电场值. (\blacktriangle) 超声结果; (\bullet) 布里渊散射结果^[244].

序参量发生作用的晶体, 如 TGS 晶体, 其顺电相无压电效应, ϵ 正比于 P^2 , $F_c(Q_i, \epsilon_k) = \beta_{ijk} Q_i Q_j \epsilon_k$; 另外, 还有一些如 SrTiO_3 等发生位移型结构相变的晶体, 序参量和应变也具有上述 ϵQ^2 耦合形式. 具有这种耦合形式的晶体, 朗道理论失效, 序参量涨落机制将起主要作用^[238].

KDP(磷酸二氢钾 KH_2P_4) 在 $T_c = 122\text{K}$ 附近发生二级铁电铁

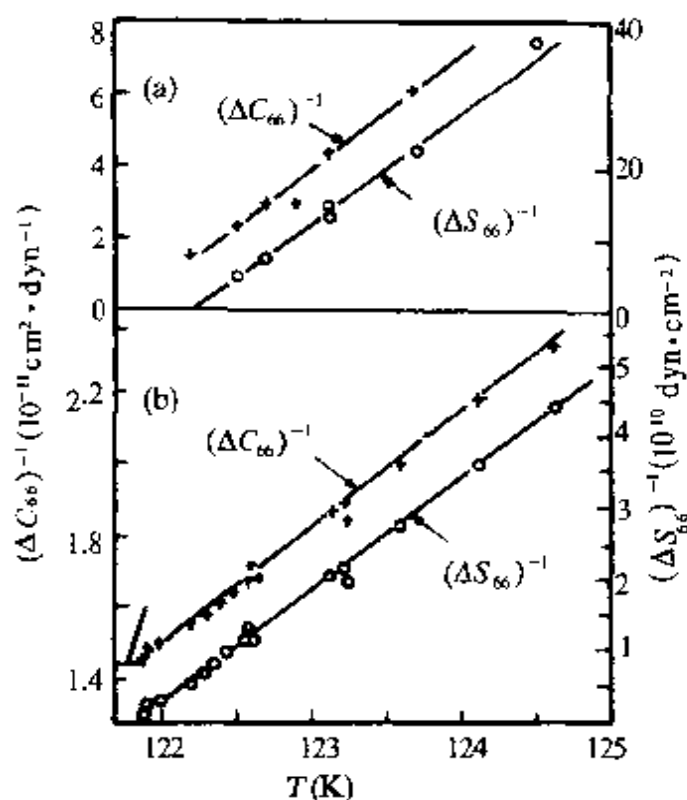


图 24.37 (a) KDP 晶体 T_c 附近弹性常数与顺压系数的弛豫量的倒数 $(\Delta C_{66})^{-1}$, $(\Delta S_{66})^{-1}$ 随温度的变化; (b) 为 (a) 在 T_c 附近的放大图.

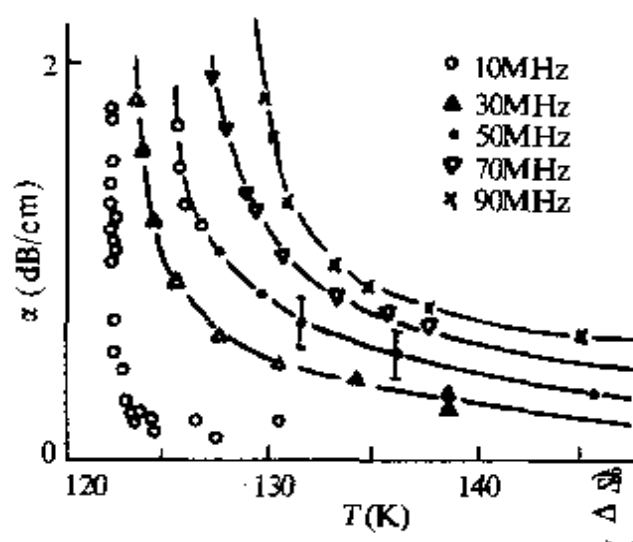


图 24.38 KDP 在 T_c 以上的超声衰减曲线.

弹相变, 结构从四方变到正交. 铁电相的自发极化矢量为 P_3 , 同

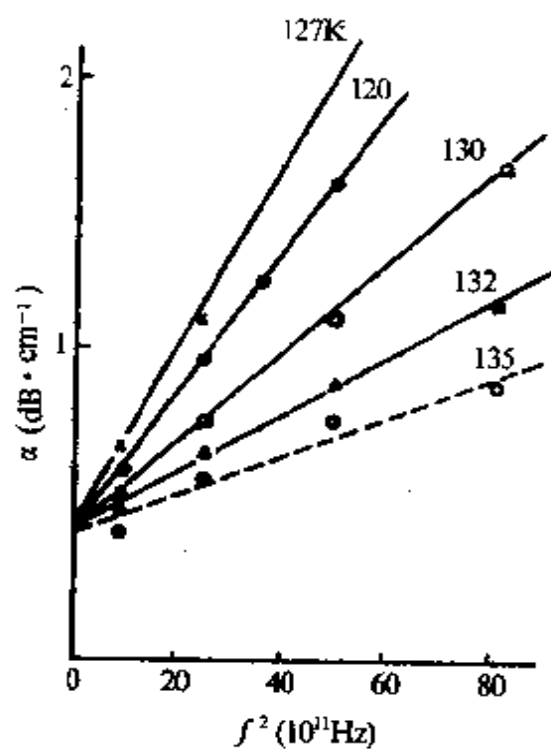


图 24.39 KDP 在 T_c 附近超声衰减 α 与频率平方 f^2 的关系.

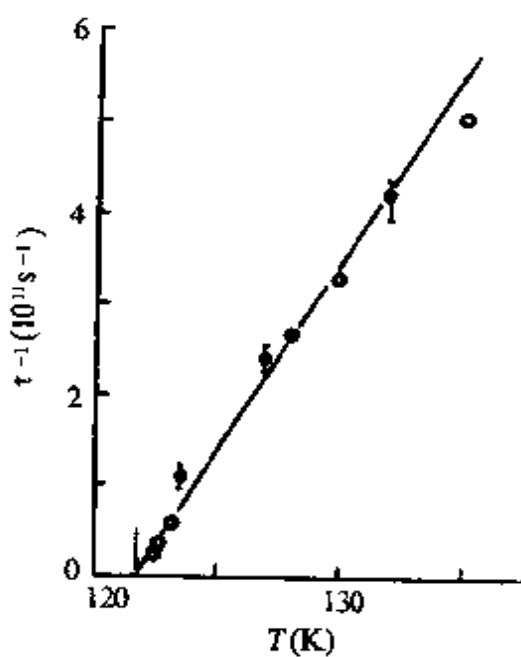


图 24.40 KDP 在 T_c 以上序参量弛豫时间倒数 τ^{-1} 与温度 T 的关系.

时,由于耦合作用,产生自发应变 ϵ_0 . 晶体在铁电相和顺电相都具有压电性,因而,L-K 弛豫理论适用. 图 24.36 示出了超声测量和布里渊散射测量的 KDP 的 C_{66}^E 在 T_c 附近随温度的变化^[244]. 事实上,所有应变和序参量之间存在线性耦合的晶体,相应的弹性模量均呈现这种变化形式. 图 24.37 示出弹性系数与顺电系数的弛豫量的倒数 $(\Delta C_{66})^{-1}$ [即 $(C_{66}^D - C_{66}^E)^{-1}$] 和 $(\Delta S_{66})^{-1}$ 的温度依赖关系. 这说明了高温相的力学居里-外斯定律,与式 (24.67b) 一致. 图 24.38 和图 24.39 分别示出不同频率的超声衰减 α 曲线和 α 与频率平方 f^2 的关系. 可见, α 正比 ω^2 的关系成立; 利用式 (24.69) 和实验得到的 α 和 v 可以求得弛豫时间 τ 随温度的变化, 结果如图 24.40 所示,符合式 (24.68b) 的理论结果. 一般情况下, $\tau \sim 10^{-12}$ s. 而超声频率 $\omega < 100$ MHz. 满足 $\omega\tau \ll 1$ 的近似条件, 因而有 α 正比 ω^2 的关系.

L-K 弛豫理论的基础是朗道的平均场理论, 因而, 只适用于温度远离 T_c 点的温区. 当温度 T 接近 T_c , 或约化温度 $t (= |T_c - T|/T_c)$ 小于某一临界值 t_c ($t < t_c$) 时, 由于大的涨落, L-K 弛豫理论失效. 虽然, 历来有人曾在自由能展开式中加入了一涨落项^[226], 然而, 由于没有跳出平均场近似的框架, 因此, 对临界点附近的大涨落, 仍无法处理. 在临界点附近, 不仅涨落特别大, 更主要的是涨落之间的关联也特别强, 关联长度 ξ 随 T 趋于 T_c 而趋向无穷大. 这样的系统是一个真正的多体系统, 对此多体问题, 经典理论无能为力. 以后发展起来的模-模耦合理论^[238] 和重正化群理论^[245, 246] 较好地解决了这个问题. 本书不拟再深入讨论, 需要研究这方面问题的读者可从参阅总结性文献或有关论述^[238].

§ 24.12 临界温度附近的弹性常数

在临界温度附近, 不仅超声衰减呈现反常的峰形, 声速也呈现有规律的变化.

对于序参量 Q 和应变 ϵ 线性耦合的情况, 如 KDP 中 122K 的铁电相变, Nb_3Sn 中超导转变前的马氏体相变, 以及 DyVO_4 中

13K 的合作杨-泰勒(Jahn-Teller)相变某些振动模式的模量呈现如图 24.41 所示的软化行为. 图中 C^Q 和 C^Z 分别表示固定序参量(Q)和该序参量对应的固定广义力(Z)情况下的弹性常数^[239].

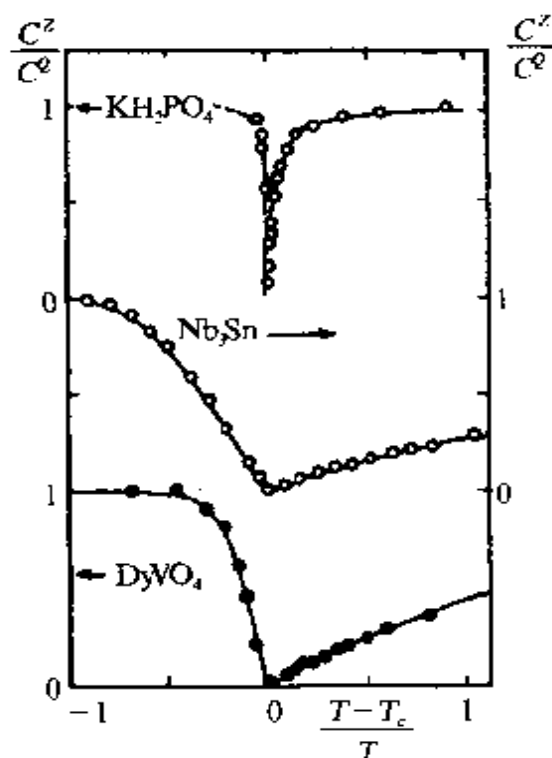


图 24.41 KDP, Nb₃Sn, DyVO₄ 晶体在 T_c 附近的弹性常数. C^Q 和 C^Z

分别为恒定序参量和恒定广义力情况下的弹性常数.

(○) 超声测量; (●) 布里渊散射.

对于应变 ϵ 和序参量平方 Q^2 耦合的情况, 弹性常数则呈现台阶状变化, 如图 24.42^[247] 和图 24.43 所示^[248]. 图 24.43 中的 $\Delta\nu$ 是布里渊漂移, 正比于声速.

序参量与应变的耦合方式决定弹性常数的变化行为, 这在 LaP₅O₁₄ 晶体中有突出的表现. LaP₅O₁₄ 在 125℃ 发生二级铁弹相变, 自发应变为 ϵ_5, ϵ_6 与序参量 Q 存在线性耦合, 而应变 $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ 则与 Q^2 有耦合. ϵ_4, ϵ_6 与 Q 无耦合, 因而自由能中耦合能项为

$$F_c = \beta \epsilon_5 Q + \sum_{i=1,2,3} \gamma_i \epsilon_i Q^2,$$

各弹性常数随温度的变化如图 24.44 所示^[242]. 可见, 与 Q 有线性耦合的 ϵ_5 对应的弹性模量 C_{55} 呈与图 24.41 中相似的模量变化;

而与 Q^2 有耦合的 $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ 对应的弹性模量则呈台阶状变化, 与图 24.42 和图 24.43 所示的相似.

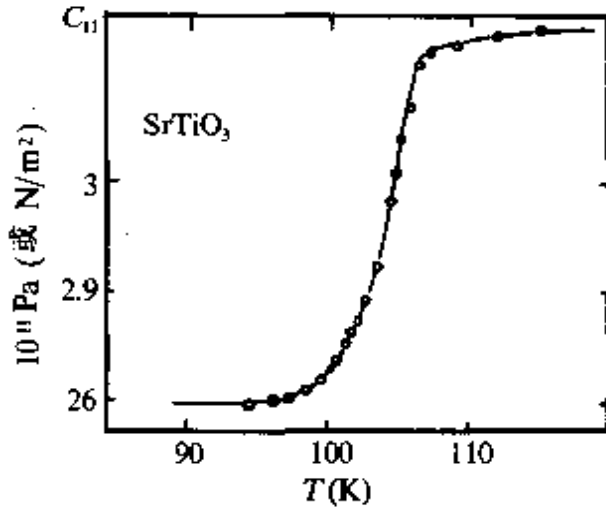


图 24.42 SrTiO_3 晶体弹性常数 C_{11} 与温度 T 的关系^[247].

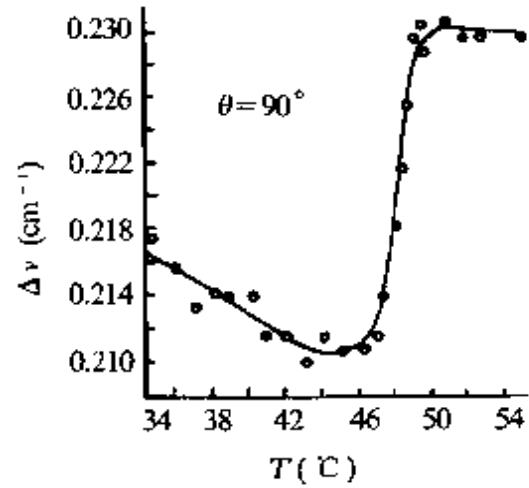


图 24.43 TGS 晶体在 $T_c(49^\circ\text{C})$ 附近布里渊漂移 $\Delta\nu$ (正比于声速) 与温度的关系^[248].

利用自由能表达式(24.55)不难求得各种耦合情况下的静态弹性常数^[239].

$$C_{mn}^{(Z)} - C_{mn}^{(Q)} = - \sum_{k,l} \frac{\partial^2 F_c}{\partial \epsilon_m \partial Q_k} \chi_{kl}^{(\epsilon)} \frac{\partial^2 F_c}{\partial \epsilon_n \partial Q_l}, \quad (24.70)$$

其中

$$\chi_{kl}^{(\epsilon)} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_\epsilon^{-1} = \left(\frac{\partial Z_k}{\partial Q_l} \right)_\epsilon^{-1} = \left(\frac{\partial Z_l}{\partial Q_k} \right)_\epsilon^{-1}. \quad (24.71)$$

在 Q 和 ϵ 成线性耦合情况下, $F_c = \beta Q \epsilon$, 则

$$\begin{aligned} \Delta C &= \beta^2/a(T - T_c), & T > T_c, \\ \Delta C &= \beta^2/a(T_c - T), & T < T_c, \end{aligned} \quad (24.72)$$

如图 24.45 曲线 a 所示.

在 ϵ 和 Q^2 耦合情况下, $F_c = \gamma Q^2 \epsilon$, 则

$$\begin{aligned} \Delta C &= -\gamma^2 \chi^{(\epsilon)} \langle Q \rangle^2 \\ &= -\gamma^2/2a_4, & T < T_c, \end{aligned} \quad (24.73)$$

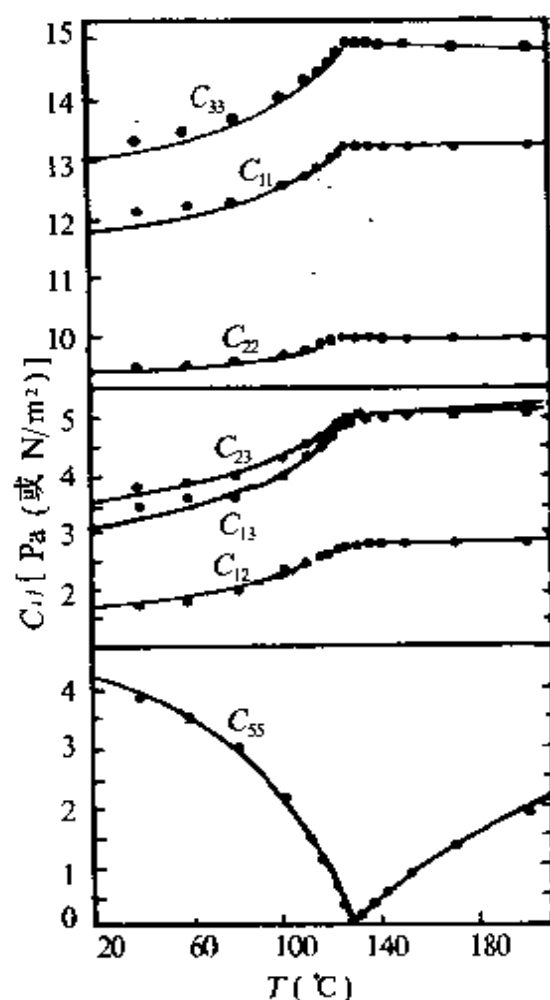


图 24.44 $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ 晶体在 $T_c(125^\circ\text{C})$ 附近, 各种弹性常数 C_{ij} 随温度 T 的变化.

按朗道理论, 在 T_c 以下, $\chi^{(e)}$ 和 $\langle Q \rangle^2$ 随 T 的变化正好相消。

$$\Delta C = 0, \quad T > T_c,$$

这是因为当 $T > T_c$ 时, $\langle Q \rangle^2 = 0$, 如图 24.45 曲线 b 所示. 与实验结果一致(图 24.41 至图 24.44).

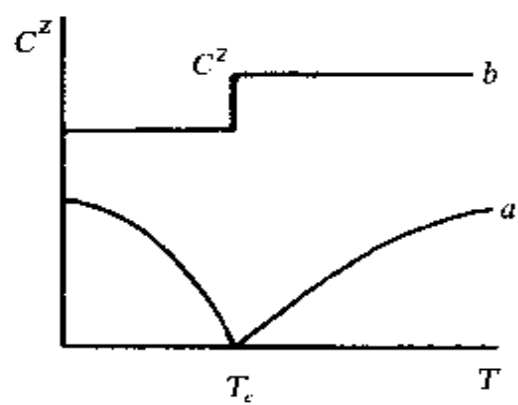


图 24.45 连续相变点附近弹性常数 C^Z 与温度关系.
 a . Q 和 ε 线性耦合; b . Q^2 和 ε 耦合.

第二十五章 与热、磁、电性质有关的内耗

I 热弹性内耗与声子弛豫

§ 25.1 热流引起的弛豫型内耗

外加应力使试样内部产生温度梯度或改变试样相对于环境的温度,从而产生热流,以达到新的平衡,如簧片状试样上加一弯曲应力,试样的凸出部分因发生伸长而变冷,凹进部分因受压缩而变热,因此热流便自热部向冷部扩散,使冷部温度升高,从而又产生膨胀,同时也产生附加应变.由于热扩散是一弛豫过程,附加的非弹性应变必落后于应力,由此可产生弛豫型内耗.这一现象实际上是热弹性耦合的结果,下面我们先从热力学角度来分析这一热弹性耦合.

取 σ 和 T 为自变量,吉布斯自由能密度的微分形式为

$$dg = -SdT - \epsilon d\sigma. \quad (25.1)$$

根据全微分性质,得

$$(\partial s / \partial \sigma)_T = (\partial \epsilon / \partial T) = \alpha_\epsilon, \quad (25.2)$$

式中 α_ϵ 为热膨胀系数(ϵ 为线应变,则 α_ϵ 为 α 方向的线膨胀系数, ϵ 为体应变则 α_ϵ 为体膨胀系数). 如 $\alpha_\epsilon \neq 0$, 从式(25.2)可知,外应力将导致熵的改变

$$(\partial S / \partial T)_\sigma = c_\sigma / T, \quad (25.3)$$

这里 c_σ 是等压比热. 在绝热条件下,由于外加应力 σ 而引起温度变化为

$$(\partial T / \partial \sigma)_S = -(\partial S / \partial \sigma)_T \left/ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\sigma \right.$$

$$= -\alpha_s T_0 / c_\sigma, \quad (25.4)$$

$$T - T_0 = -\alpha_s T_0 \sigma / c_\sigma, \quad (25.5)$$

$$\bar{\epsilon}_{an} = \alpha_s (T_0 - T),$$

故

$$\delta J = \bar{\epsilon}_{an} / \sigma = \alpha^2 T_0 / c_\sigma. \quad (25.6)$$

可以证明,均匀热弹性弛豫是标准滞弹性行为.选取 σ, s 为自变量,热力学函数取焓 h ,则

$$(\partial \epsilon / \partial S)_\sigma = -(\partial T / \partial \sigma)_s = \alpha T_0 / c_\sigma, \quad (25.7)$$

$$\epsilon(\sigma, S) = J_v \sigma + (\alpha T_0 / c_\sigma) \Delta S, \quad (25.8)$$

式中

$$J_v = (\partial \epsilon / \partial \sigma)_s, \quad (\partial \epsilon / \partial S)_\sigma = -(\partial T / \partial \sigma)_s = \alpha T_0 / c_\sigma.$$

$$\begin{aligned} \Delta T(S, \sigma) &= (\partial T / \partial S)_\sigma \Delta S + (\partial T / \partial \sigma)_s \sigma \\ &= (T_0 / c_\sigma) \Delta S + [-\alpha T_0 \sigma / c_\sigma] \\ &= T_0 (\Delta S - \alpha \sigma) / c_\sigma. \end{aligned} \quad (25.9)$$

平衡时, $\Delta T = 0$, 所以在外应力 σ 下, 有

$$\Delta \bar{S} = \alpha \sigma \quad (25.10)$$

代入上式, 可得

$$-\Delta T = -(T_0 / c_\sigma) (\Delta S - \Delta \bar{S}). \quad (25.11)$$

热流近似为

$$\dot{q} = T_0 d(\Delta S) / dt = -\mu \Delta T, \quad (25.12)$$

式中 μ 为热导系数, 结合式(25.12)和式(25.11)可得

$$d(\Delta S) / dt = -\frac{1}{\tau_\sigma} (\Delta S - \Delta \bar{S}), \quad (25.13)$$

式中

$$\tau_\sigma = c_\sigma / \mu. \quad (25.14)$$

式(25.8),式(25.10)及式(25.13)即为标准滞弹性的三个基本条件,由式(25.8)可得非弹性应变为

$$\epsilon' = (\alpha T_0 / c_s) \Delta S. \quad (25.15)$$

结合式(25.13)可得

$$\epsilon'' = -(\alpha T_0 / c_s \tau_s) (\Delta S - \Delta \bar{S}). \quad (25.16)$$

因 ϵ' 为简谐解,即 $\epsilon' = \epsilon'_0 \exp(i\omega t)$ 代入上式

$$i\omega \tau_s \epsilon'' = -(\epsilon' - \alpha T_0 / C_s \Delta \bar{S}),$$

$$\epsilon'' = \frac{\alpha T_0 \Delta \bar{S}}{c_s} \cdot \frac{1}{1 + i\omega \tau}, \quad (25.17)$$

其虚部可得内耗

$$Q^{-1} = (E_s \alpha^2 T_0 / c_s) \cdot \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (25.18)$$

式中 E_s 是未弛豫的杨氏模量.

这里要注意,由于切应变不会改变试样体积,也不产生温度改变,所以像扭转振动中的不均匀应力也不会产生这种内耗.

(a) 宏观热流 上述的讨论是考虑均匀形变下的热弛豫,现在来考虑非均匀形变下的热弛豫,这种弛豫是指外应力作用下试样内部各处之间的内热流(如上述簧片作弯曲振动的情况),可分为横向热流和纵向热流.

(1) 横向热流. 簧片在不均匀应力下作横向振动时就会产生横向热流,其热扩散方程为

$$\dot{q} = \nabla \cdot (K_{th} \cdot \nabla T), \quad (25.19)$$

K_{th} 为热导率,它是对称二阶张量,在立方晶系晶体,其独立分量仅一个,相当于标量,因此式(25.19)可简化为

$$\dot{q} = K_{th} \nabla^2 T. \quad (25.20)$$

又 $dq/dt = T_0 d(\Delta S)/dt$, 利用式(25.11),得

$$d(\Delta S)/dt = D_{th} \nabla^2 (\Delta S - \Delta \bar{S}) , \quad (25.21)$$

式中 $D_{th} = K_{th}/c_\sigma$ 为热扩散系数. 用分离变数法, 即把变量 ϵ, σ 和 S 与时间、空间的依赖关系分开来, 每一个变量可展开为

$$\epsilon = \sum_n \epsilon_n(t) U_n(x, y, z) , \quad (25.22)$$

$$\sigma = \sum_n \sigma_n(t) U_n(x, y, z) , \quad (25.23)$$

$$\Delta S = \sum_n \Delta S_n(t) U_n(x, y, z) , \quad (25.24)$$

$\epsilon_n, \sigma_n, \Delta S_n$ 仅是时间的函数, 位置函数 U_n 满足方程

$$\nabla^2 U + \zeta U = 0 \quad (25.25)$$

的解, U_n 是一组正交的特征函数, ζ 是特征值,

$$\int U_k U_l dv = \delta_{kl} , \quad (25.26)$$

这里

$$\delta_{kl} = \begin{cases} 1, & \text{如 } k=l, \\ 0, & k \neq l. \end{cases}$$

把式(25.22)、(25.23)和(25.24)代入式(25.8), 可得

$$\epsilon_n(t) = J_u \sigma_n(t) + (\alpha T_0 / c_\sigma) \Delta S_n(t) , \quad (25.27)$$

它和空间坐标无关. 采用类似方法可得

$$\Delta \bar{S}_n = \alpha \sigma_n , \quad (25.28)$$

$$d(\Delta S_n)/dt = -(\Delta S_n - \Delta \bar{S}_n)/\tau_n , \quad (25.29)$$

式中 $\tau_n^{-1} = D_{th} \zeta_n$, 从式(25.27)~(25.29)可看到, 每一组 ϵ_n, σ_n 均能导致标准滞弹性固体方程, 对横的热流过近以得到

$$Q^{-1} \approx E_u \alpha^2 T_0 / c_\sigma \cdot \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} . \quad (25.30)$$

对于簧片或矩形截面的薄样品

$$\tau = a^2 / \pi^2 D_{th}, \quad (25.31)$$

a 是簧片厚度.

对圆棒或线状样品

$$\tau = d^2 / 13.55 D_{th}, \quad (25.32)$$

式是 D_{th} 是热扩散系数, D_{th} 随温度变化很小, 因此只能改变频率获得内耗峰, 这是和原子扩散所控制的弛豫过程不同之点, 从式 (25.31) 求得的弛豫时间在铝、银、钢、黄铜等金属中得到证实^[249]. 此外, 实验测得的内耗峰的高度和形状也和理论计算所解的相符合, 如图 25.1 所示^[249].

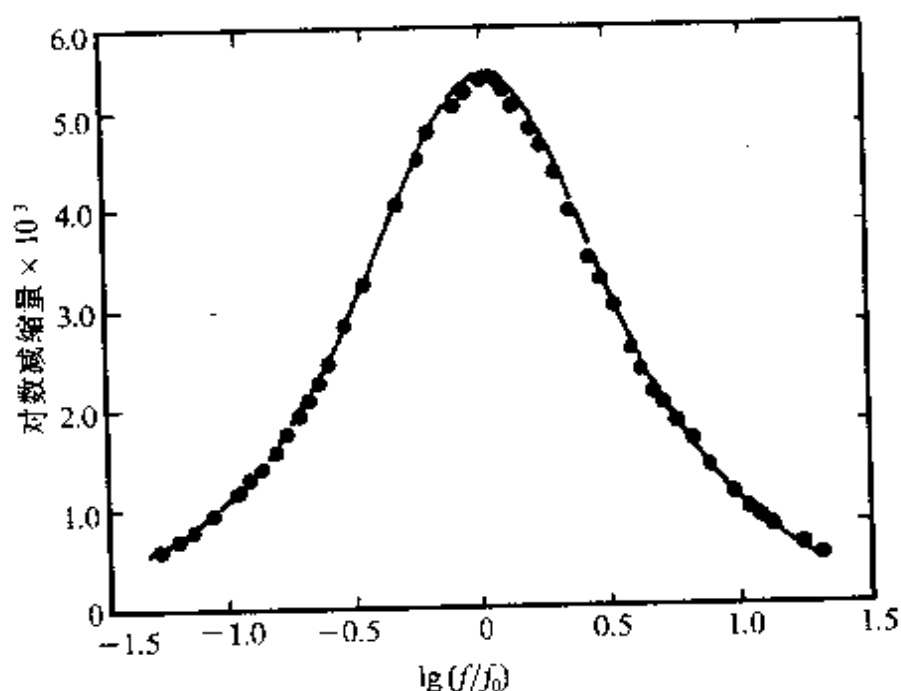


图 25.1 四个退火 α 黄铜簧片的内耗与频率的依赖关系.
 f_0 为最大内耗值所对应的频率, 曲线为理论所得, 点子为实验测得.

(2) 纵向热流.

如果试样作纵振动, 原则上在其压缩区域和膨胀区域之间也有热流而产生内耗, 但由于这两区域的间距为 $\lambda/2$.

$$\lambda = v_s / f, \quad (25.33)$$

频率低时, λ 大, 因此弛豫时间很长, 在通常的频率范围内, 内耗很小. 如采用超声波, 将大大减小弛豫时间, 把 $\lambda/2$ 代入式(25.31), 得

$$\tau = \lambda^2 / (2\pi)^2 D_{th}, \quad (25.34)$$

$$\omega\tau = v_s \lambda / 2\pi D_{th}. \quad (25.35)$$

内耗为峰值时的临界波长由 $\omega\tau = 1$ 求得

$$\lambda' = 2\pi D_{th} / v_s. \quad (25.36)$$

相应的弛豫时间 τ' 为

$$\tau' = D_{th} / v_s^2. \quad (25.37)$$

对金属材料, 取 $D_{th} = 0.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $v_s = 10^5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 那末

$$\tau' = 3 \times 10^{-11} \text{ s},$$

要观察到该峰, 测量频率要达 $5 \times 10^3 \text{ MHz}$ 以上. 因此, 通常这一内耗可以忽略不计. 然而 Lücke^[250]在处理立方和六方晶体的这一弛豫时指出, 在极高频率下, 由于波长小于试样的横向尺寸, 模量和膨胀系数不再是通常的数值, 因而使各向同性材料的热弹性弛豫强度相对于低频时的值提高近似六倍.

(b) 微观热流(晶粒间热流) 对于多晶材料而言, 即使施加一宏观上均匀的应力, 但因晶粒的弹性各向异性, 必将造成微观的应力不均匀, 因此相邻晶粒间由于应力起伏也引起热流而产生内耗峰. 显然, 此时热流扩散的区间相当于晶粒尺寸 d , 由于试样的不均匀性, 弛豫时间有分布, 曾讷^[251]得到

$$\tau = d^2 / 3\pi^2 D_{th}. \quad (25.38)$$

当 $\omega\tau = 1$, 即 $f_0 d^2 / D_{th} = 3\pi/2$ 时, 出现内耗峰值, 内耗表达式, 即式(25.30), 但弛豫强度为

$$\Delta = R\Delta_k = R(3\alpha)^2 T K_u / c_\alpha, \quad (25.39)$$

式中 3α 代表体膨胀系数, K_v 是体积模量, R 是总的应变能的分
数, 它和晶体的弹性各向异性有关, 曾讷^[251]给出了一些立方晶系
的金属的 R 值, 如表 25.1 所示.

表 25.1 立方晶系金属的 R 值

金属	$R \times 10^3$	金属	$R \times 10^3$
Ag	63	K	150
Al	2.4	Na	160
Au	67	Pb	100
Cu	71	W	0
Fe	40	α 黄铜	91

§ 25.2 声子弛豫

晶格振动时所形成的波称为格波, 波速为

$$v = \omega/q, \quad (25.40)$$

式中 $\omega = 2\pi f$, $q = 2\pi/\lambda$, 分别为格波的振动圆频率和波矢大小, λ
为声波波长. 格波可以用声子来表征, 它具有动量为 $\hbar q$, q 的方向
为波的传播方向, 能量为 $\hbar \omega$. 频率为 ω_m 的声子数 $N_m(\omega_m)$ 遵循普
朗克分布

$$N_m(\omega_m) = [\exp(\hbar \omega_m/kT) - 1]^{-1}, \quad (25.41)$$

超声波通过晶体时能和热声子相互作用而产生散射, 出现声子碰
撞和色散. 这是非简谐性, 描述它最好要用六阶张量的三阶弹性常
数 c_{ijk}

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^6 c_{ij} \epsilon_i \epsilon_j + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k=1}^6 c_{ijk} \epsilon_i \epsilon_j \epsilon_k. \quad (25.42)$$

对六方晶系, 根据诺埃曼原理, c_{ijk} 只有六个独立分量

$$\left. \begin{aligned} c_{111} &= c_{222} = c_{333}, & c_{144} &= c_{255} = c_{366}, \\ c_{112} &= c_{223} = c_{331} = c_{122} = c_{233} = c_{311}, \\ c_{155} &= c_{266} = c_{344} = c_{166} = c_{244} = c_{355}, \\ c_{123} &\text{和 } c_{456}, & \text{其余分量为 } 0. \end{aligned} \right\} \quad (25.43)$$

三阶弹性常数可以由不同静态应力下的声速来测定,且足符 i, j, k 可以互换.

由于非简谐性,应变可以改变晶格振动模的频率

$$(\Delta\omega/\omega)_m = -\gamma_m^j \epsilon_j, \quad (25.44)$$

这里 $(\Delta\omega/\omega)_m$ 是 m 模频率改变的分率, γ_m^j 被称为该模的格林爱林 (Grüneisen) 数,很清楚 γ_m^j 和 c_{ijk} 有关. 假定 ω 仅是体应变的函数,且所有模(m)都有相同的 γ_m (称为格林爱森常数 γ), 那末在德拜近似下,

$$\begin{aligned} \gamma &= -d(\ln \omega_D)/d(\ln v) \\ &= -d(\ln \Theta_D)/d \ln v, \end{aligned} \quad (25.45)$$

式中 ω_D 为德拜频率, Θ_D 为德拜温度, $\Theta_D = \hbar\omega_D/k$. 根据热力学关系可以证明

$$\gamma = 3\alpha K/c_v, \quad (25.46)$$

式中 3α 是体膨胀系数, K 是等温体模量, c_v 是等容比热. 一般 γ 在 1.2~2.5 范围.

阿凯瑟 (Akhieser) 在 1939 年^[252]首先提出了声子弛豫理论,

布仍遵守普朗克分布,即式(25.41),因而引起的温度改变为

$$(\Delta T/T)_k = (\Delta \omega/\omega)_k = -\gamma_k^i \epsilon_j. \quad (25.47)$$

由于 γ_k^i 有正有负,因此给定应变下,有些支, $\Delta T > 0$, 有些支, $\Delta T < 0$, 因此声子弛豫可以描写为不同支之间的热流,内耗表达式与标准滞弹性内耗相同,即

$$Q^{-1} = \Delta \epsilon \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2). \quad (25.48)$$

弛豫时间 τ 为不同支的声子之间建立平衡的时间,它和导热率 K_{th} 有关. 除了极低温度外,可以将晶格振动看作声子气体,用气体分子动力学理论求得导热率 K_{th} 为

$$K_{th} = \frac{1}{3} c_v v l = \frac{1}{3} c_v v^2 \tau_{th}, \quad (25.49)$$

式中 l 为声子平均自由程, $\tau_{th} = l/v$ 为热弛豫时间, v 通常采用德拜平均声速.

$$3/v^3 = (2/v_t^3) + (1/v_l^3), \quad (25.50)$$

式中 v_t, v_l 分别为横波和纵波声速. 在高温(德拜温度以上), τ_{th} 正比于 $1/T$, 在 $\tau_{th} \sim 10^{-12} s$ 范围内, 一般 $\omega \tau_{th} \ll 1$.

博曼尔(Bömmel)等^[253]和乌特拉夫(Woodruff)^[254]等用格林爱森常数的平方平均值来表示弛豫大小,对纵波,他们得到

$$\delta c_{11} = c_v T \overline{\gamma^2}. \quad (25.51)$$

如每一支声子模有不同的 γ_k 和 c_{v_k} , 则

$$\delta c_{jj} = T \sum_k c_{v_k} (\gamma_k^j)^2, \quad (25.52)$$

式中 c_{v_k} 是与第 k 支声子谱有关的等容比热

$$\text{而} \quad c_{jj} = \rho v^2. \quad (25.53)$$

由此可求得超声衰减系数 α 为

$$\begin{aligned}
 \alpha &= \frac{\omega}{2v} Q^{-1} \\
 &= \frac{\delta c_{ij}}{2\rho v^3} \cdot \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \\
 &\approx \frac{\delta c_{ij}}{2\rho v^3} \omega^2 \tau.
 \end{aligned} \tag{25.54}$$

上式利用了 $\omega\tau \ll 1$, 适用范围为低频和高温. 图 25.2 示出的是沿纯硅 $\langle 100 \rangle$ 方向传播的纵波和切波的超声衰减与 T 的关系图. 从图上可以看到, 在低温(20K 以下), 衰减很小, 且和温度无关, 在 50K 以上, 衰减随温度增加而迅速增加, 到 100K 以上, 增加又减慢. 由于在这纯晶体中, 位错和电子缺陷很少, 因此 50K 以上的衰

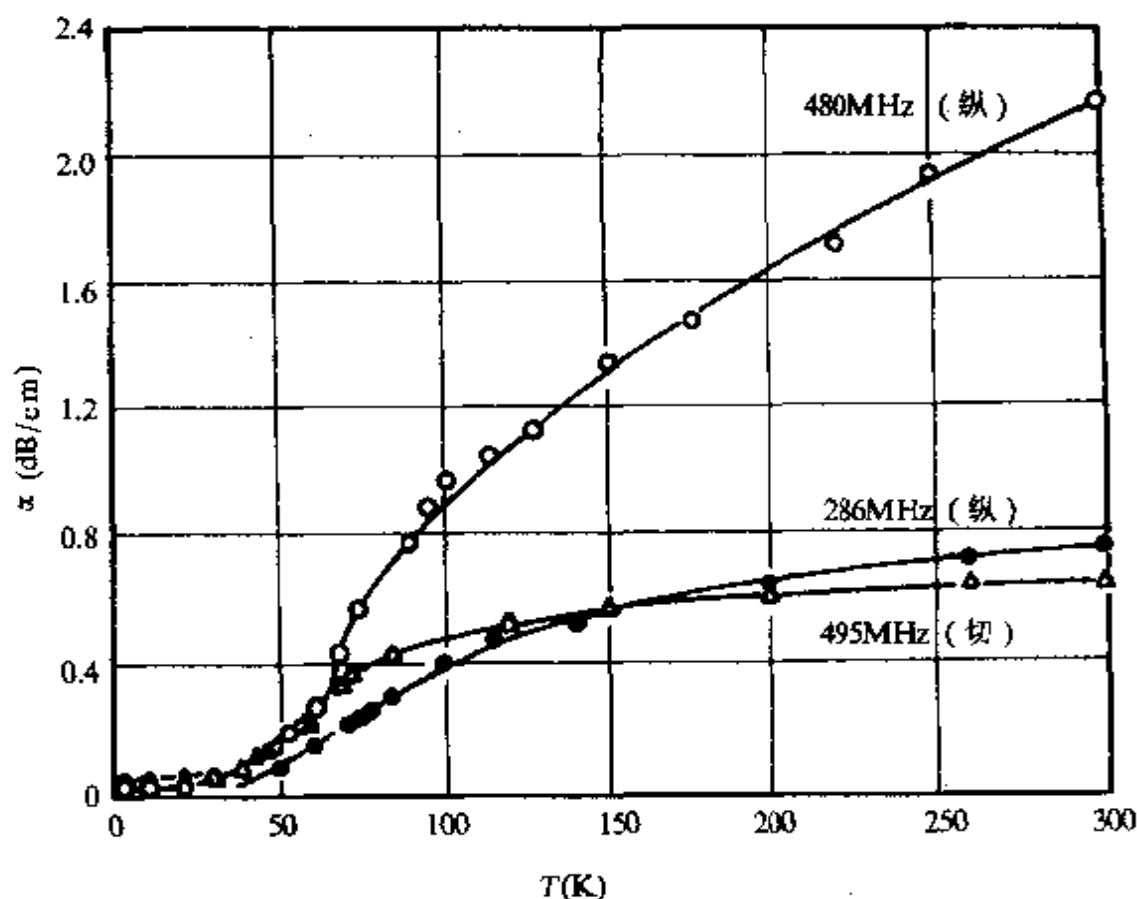


图 25.2 纯硅中沿 $\langle 100 \rangle$ 方向传播的纵波和切波的衰减系数(α)与温度(T)的关系曲线.

减行为和热声子有关. 而且在室温附近, α 正比于 ω^2 , 与 $\varepsilon\tau \ll 1$ 范围的声子弛豫理论相一致.

II 磁弹性内耗

磁弹性内耗是由于铁磁材料中磁性与力学性质间的耦合所引起, 磁致伸缩现象提供了磁性与力学性质的耦合, 即在磁化方向上材料表现出伸长(或缩短), 反过来加应力可以产生磁化状态的改变, 因此除弹性应变外, 还有由于磁化状态改变而导致的非弹性应变, 其虚部和实部是内耗和模量亏损的来源.

磁弹性内耗一般分为三类: 宏观涡流、微观涡流和静滞后型.

§ 25.3 宏观涡流引起的内耗

在部分磁化的试样上, 突然加一应力, 除弹性应变外还要产生磁性的变化. 这种变化会感生出表面涡流, 而涡流又产生一个附加的磁场, 使样品内部总磁通量瞬时保持不变, 表面涡流逐渐向内耗散, 使内部磁场强度逐渐变到给定应力下的平衡磁化状态. 这种趋于平衡态的磁场变化, 因磁致伸缩效应又产生了附加的应变. 因涡流(或磁通量)的扩散是一弛豫过程, 故可产生弛豫型内耗, 能量消耗于涡流中, 这种内耗的特征与热弹性内耗相似.

在磁弹性内耗中, 用磁感应强度 B 作为内参量, 因此

$$E_U = E_B (\text{恒 } B \text{ 下的模量}), \quad (25.55)$$

$$E_R = E_H (\text{恒 } H \text{ 下的模量}). \quad (25.56)$$

类似于(21.232)式, 总应变为

$$\varepsilon = E_U^{-1} \sigma + (\partial \varepsilon / \partial B)_\sigma \Delta B, \quad (25.57)$$

$$\delta E^{-1} = E_R^{-1} - E_U^{-1} = (\partial \varepsilon / \partial B)_\sigma (\overline{\Delta B} / \sigma), \quad (25.58)$$

其中

$$\overline{\Delta B} = \overline{B(\sigma)} - \overline{B(0)}. \quad (25.59)$$

由于平衡值

$$\overline{\Delta B} = (\partial B / \partial \sigma)_H \sigma ,$$

所以

$$\delta E^{-1} = (\partial \epsilon / \partial B)_\sigma (\partial B / \partial \sigma)_H , \quad (25.60)$$

其中两个偏微分都依赖于磁化强度,当接近于退磁状态或饱和状态时,它们都趋于 0.

B 弛豫到新的平衡值的速率可以从麦克斯韦方程确定

$$\partial \mathbf{B} / \partial t = -(1/\mathcal{H}_a) \nabla \times (\nabla \times \mathbf{H}) , \quad (25.61)$$

式中 \mathcal{H}_a 是电导率,如沿棒状试样的轴向加磁场,横向磁化可以忽略,上式可简化为

$$\frac{\partial (\Delta B)}{\partial t} = \frac{1}{\mathcal{H}_a} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \Delta H , \quad (25.62)$$

式中 ΔH 是涡流产生的磁场.为了把上式均用 B 来表达,我们把 B 看成 H 和 σ 的函数,得到

$$\Delta B = (\partial B / \partial H)_\sigma \Delta H + (\partial B / \partial \sigma)_H \sigma . \quad (25.63)$$

在实用单位制中,这些量将用 μ_0, μ_r 来标记,其中 μ_0 是真空磁化率, μ_r 是无量纲的相对磁化率,上式可写为

$$\Delta B = \mu_0 \mu_r \Delta H + \overline{\Delta B} . \quad (25.64)$$

由式(25.61)和式(25.63)消去 ΔH 可得

$$\partial (\Delta B) / \partial t = D_m \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) (\Delta B - \overline{\Delta B}) , \quad (25.65)$$

式中磁通量扩散系数 D_m 为

$$D_m = 1 / \mu_0 \mu_r \mathcal{H}_a . \quad (25.66)$$

式(25.65)完全类似于热弛豫方程式(25.21),因此可以求得内耗有如下表达式:

$$Q^{-1} = \Delta_E \sum_{j=1}^{\infty} f_j [\omega \tau_j / (1 + \omega^2 \tau_j^2)] , \quad (25.67)$$

式中 f_j 是权重因子, 这是由于涡流不均匀性引起的. 对轴向磁化的圆棒在弯曲或纵振动下或具有矩形截面的簧片在弯曲振动下, 曾讷^[255]给出了内耗表达式为

$$Q^{-1} = \Delta_E g(\theta) , \quad (25.68)$$

式中无量纲参数 θ 为

$$\theta = \omega a^2 / D_m , \quad (25.69)$$

这里 a 是圆棒的直径或簧片的厚度.

对于上面提到每一种情况, 曾讷^[255]已计算出 $g(\theta) \sim \theta$ 关系, 如图 25.3 所示. 在低频条件下

$$Q^{-1} \propto \theta \propto \omega , \quad (25.70)$$

在高频条件下

$$Q^{-1} \propto \theta^{-1/2} \propto \omega^{-1/2} , \quad (25.71)$$

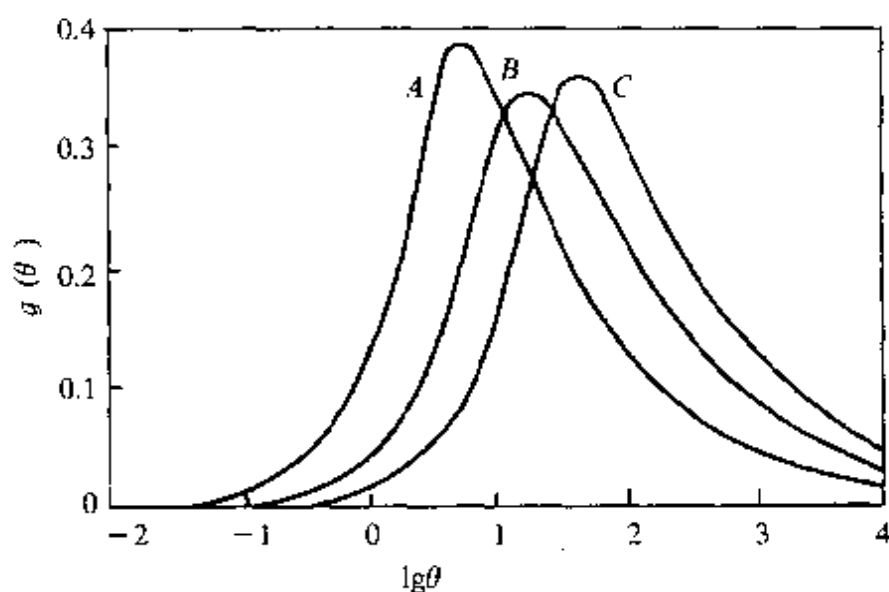


图 25.3 在轴向磁化样品中, 对因宏观涡流弛豫引起的内耗峰的计算结果;
A. 纵向振动棒; B. 横向振动棒; C. 横的振动的簧片.

这从涡流耗散而引起一周内的能量损耗也是可以理解的. 在低频, 在截面上的涡流密度都是相同的, 由涡流引起的一周内能量损耗与频率 ω 有线性关系. 而在高频, 由于集肤效应, B 的变化被限止在表面附近的薄层内, 因此每周的能量损耗与频率的关系和集肤深度和频率的关系一样, 正比于 $\omega^{-1/2}$.

从热力学关系可得

$$(\partial \epsilon / \partial H)_\sigma = (\partial B / \partial \sigma)_H. \quad (25.72)$$

式(25.60)可以改写为

$$\delta E^{-1} = (\partial \epsilon / \partial B)_\sigma (\partial \epsilon / \partial H)_\sigma, \quad (25.73)$$

又

$$(\partial \epsilon / \partial B)_\sigma = (\partial \epsilon / \partial H)_\sigma / (\partial B / \partial H)_\sigma. \quad (25.74)$$

因此, 我们可以得到弛豫强度的表达式(由于 $B = \mu_0 \mu_r H$)

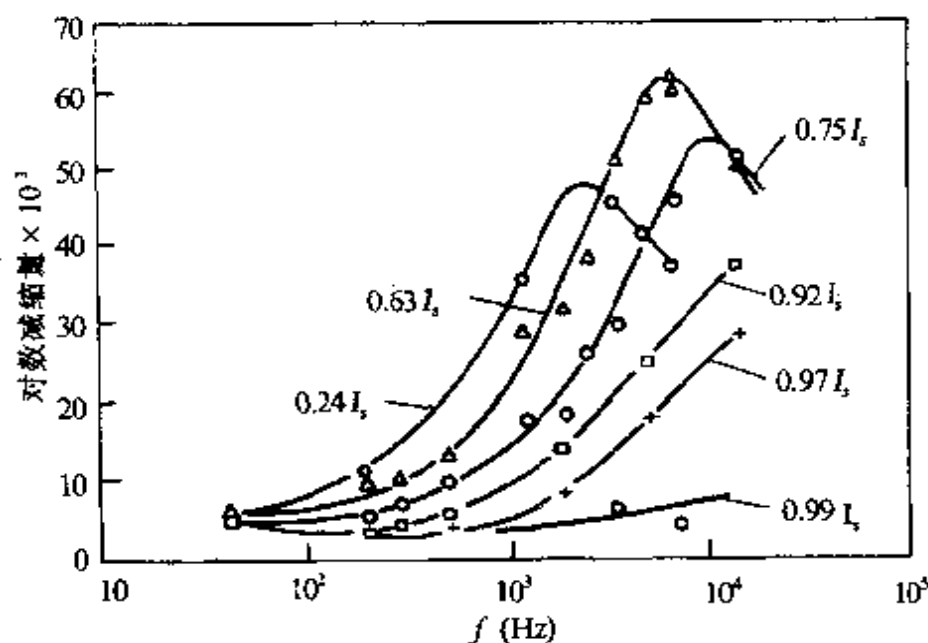


图 25.4 纯 Ni 簧片[厚为 1.524 mm (即 0.06 in)] 磁化到图中所示的不同程度后, 由于宏观涡流弛豫引起的内耗峰.

$$\begin{aligned}\Delta_E &= \delta E^{-1}/E_U^{-1} = \mu_0 \mu_r E_U (\partial \epsilon / \partial B)_H^2 = (E_U / \mu_0 \mu_r) (\partial \epsilon / \partial H)_H^2 \\ &= (E_U / \mu_0 \mu_r) (\partial B / \partial \sigma)_H^2\end{aligned}\quad (25.75)$$

式(25.75)也说明了恒磁场下,应力可以诱导出磁感应强度的变化.

图 25.4 示出的是由宏观涡流引起内耗峰的实验结果.这类内耗与振幅无关.在退磁样品中不出现.从图中可以看出,随着磁场的增加,弛豫强度经历一个极大值,而峰频率却稳定地增加.

最后还要提一下 ΔE 效应,它是指模量 E 对磁化强度 I 的依赖关系,在高频,即 $f > f_0$ (峰频), Δ_E 对 ΔE 没有贡献,退磁状态 $E(I)$ 有最低值,饱和磁化状态有最高值 E_U ,在 $f < f_0$ 时,观测到的 ΔE 包含了宏观涡流弛豫的 ΔE ,使 $\Delta E \sim I$ 曲线上出现一个极大值,而在共振频率 $\sim I$ (或外场 H) 曲线上只现一极小值.

§ 25.4 微观涡流引起的内耗

对于退磁样品,应力虽然不能产生大块的磁化,但由于铁磁材料的磁畴结构,应力可以在磁畴中产生磁性的局部变化(宏观磁化仍为零),从而引起微观涡流(microeddy currents),它仍对内耗有贡献.内耗及高、低频下的解析式与式(25.67)、式(25.70)、式(25.71)相似.微观涡流引起的内耗峰在 ω_p 处

$$\omega_p \simeq D_m / l^2. \quad (25.76)$$

弛豫时间由 $\omega_p \tau = 1$ 可知

$$\tau = l^2 / D_m, \quad (25.77)$$

式中 l 是畴的平均大小,若 $l \sim 10^{-3} \text{cm}$,则 ω_p 在 MHz 量级,显然比宏观涡流内耗峰的峰频高得多.因此,在千周范围内, $Q^{-1} \propto \omega$ 关系仍成立.对几种理想的畴模型,贝克(Becker)^[256] 计算了微观涡流引起的内耗为

$$Q^{-1} = A \mathcal{H}_a I_s^2 l^2 E_U \omega / \sigma_i^2, \quad (25.78)$$

式中 I_s 是饱和磁化强度, σ_i 是内应力振幅, 无量纲常数 A 在 1~6 范围内. 甘甘纳(Ganganna)等求解了畴界在强迫振动时微观涡流引起的损耗为

$$Q^{-1} = \pi \kappa_3 E \omega / [m(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 R^2], \quad (25.79)$$

式中 κ_3 是与电、磁性质有关的常数, $\omega_0^2 = \kappa/m$, m 是畴界质量, κ 是畴界的回复力系数, R 是与欧姆损耗有关的耗散系数, 上式说明损耗与应变振幅无关, 与频率有关, 且存在极大值, Ni 单晶的实验证实了这一结果^[257], 如图 25.5 所示.

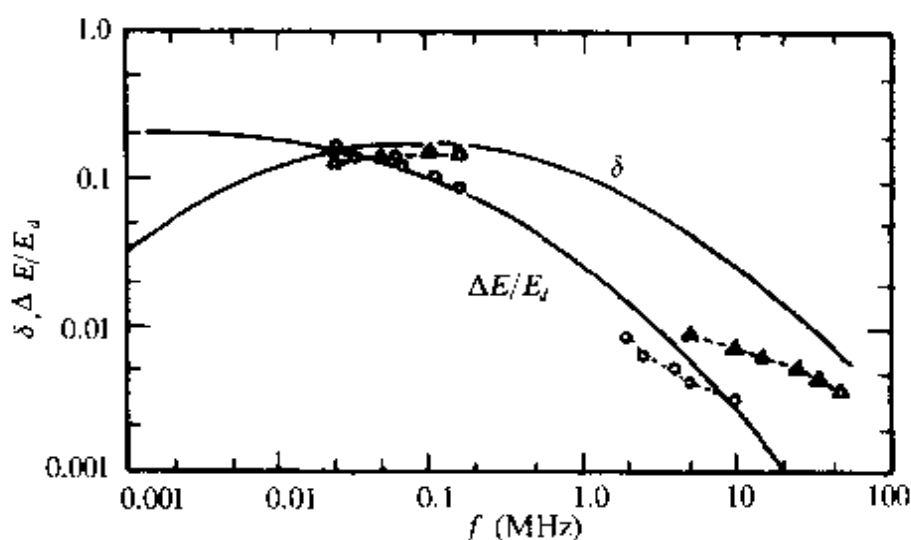


图 25.5 纯 Ni 中微观涡流峰(Δ)和模量 $\Delta E/E_d$ 的变化,
图中实线为梅逊^[257]所得的计算结果.

冷加工后内耗较低, 对频率也不敏感, 如图 25.6 所示, 这归结为冷加工样品的内应力太大, 畴界被锁定, 而退火状态, 内应力小, 畴界易动, 故内耗变大^[258].

§ 25.5 静态滞后型内耗

当振动频率足够低时, 磁性变化是如此之慢, 以致感生的涡流甚小, 此时另一种静态滞后型的损耗变成主要的内耗. 这是因为应力使畴壁发生了不可逆的位移, 使应力应变图上出现了滞后回线,

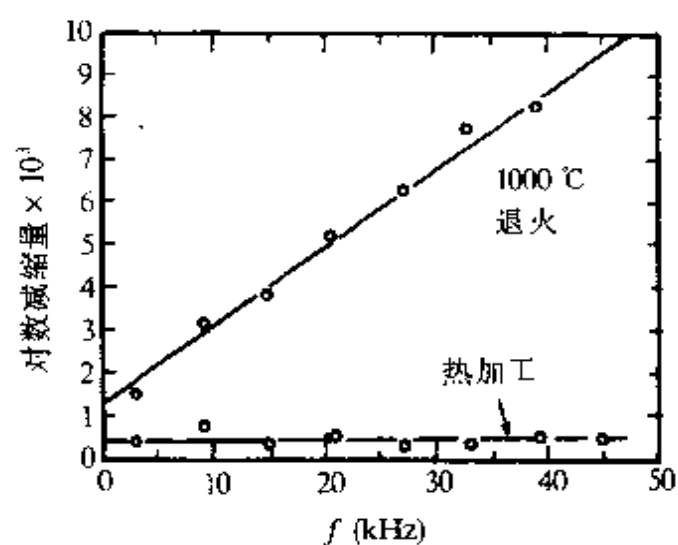


图 25.6 退磁的 68 型镍铁合金的内耗~频率曲线.
退火试样的阻尼正比于频率^[10].

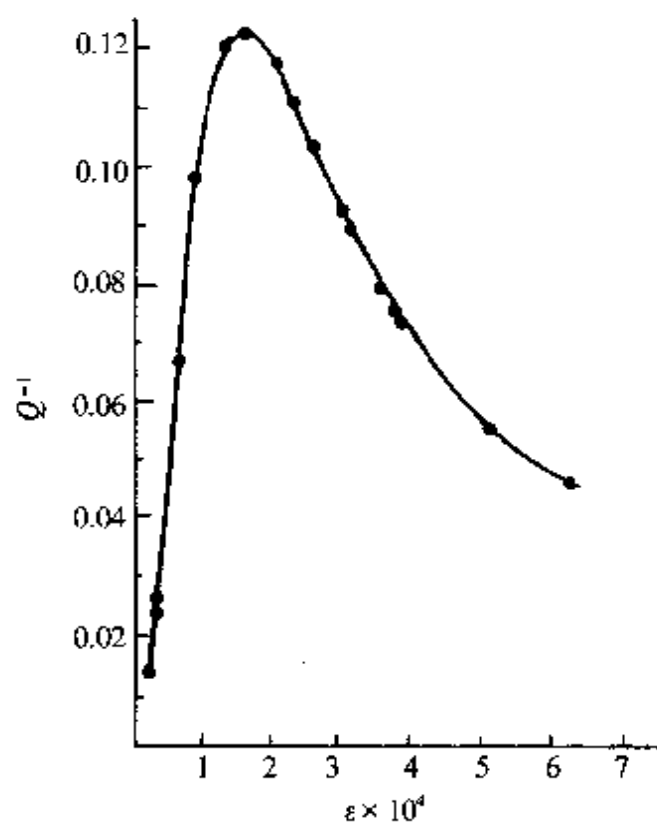


图 25.7 高纯铁中阻尼对应变振幅的依赖关系.

这种内耗的特征是与频率无关,但与振幅有强烈的依赖关系.内耗

作为振幅的函数,开始遵从一次方关系,继而经过一极大值,最后又遵从反平方关系.这在阿姆科铁中^[259]已得到证实,如图 25.7 所示.

以上几种磁弹性内耗在饱和磁化的试样中不再出现因为此时应力已不能感生磁畴的转动或畴壁的移动,故一般在研究铁磁性材料的高频内耗时,常常加一饱和磁场以消除磁弹性内耗的干扰.

Ⅲ 电 子 阻 尼

§ 25.6 超声波与金属中电子的交互作用

由于外加应力可以引起金属中费米面上电子的统计分布,即费米面发生畸变,因而又产生附加的应变.这种变化一般进行得很快,弛豫时间 τ 应和电导率理论中产生的具有相同的数量级.如果振动频率很高(一般在 MHz 范围),费米面的形变将落后于点阵的形变,从而产生损耗.

这种阻尼现象首先为博梅尔(Bömmel)^[260]观察到,铅单晶中的超声衰减在低温范围(10K 以下),随温度下降而增加,直到过渡到超导态时,超声衰减又突然下降,同样的效应在锡、铟中也观察到,且衰减系数与频率平方成正比,如图 25.8 所示.

从正常态过渡到超导态时,超声衰减值的下降,说明这种衰减主要是自由电子的贡献,更有力的根据是在 T_c 以下加一临界磁场,使其转回正常态,此时测得的衰减随温度的变化又与 T_c 以上的变化相衔接(见图 25.8).

用自由电子气模型,金属中电子形成高度退简并的气体.一个电子的量子态可以用波矢 k_0 来表示,电子的有效质量为 m ,则电子的动量和能量分别为 $\hbar k_0$ 和

$$E(k) = \hbar^2 / 2mk^2. \quad (25.80)$$

在绝对零度下,在动量空间所有能态都被占满[按泡利(Pauli)不相容原理],直到 E_F 为止, E_F 就是费米能,对应的等能面即费米

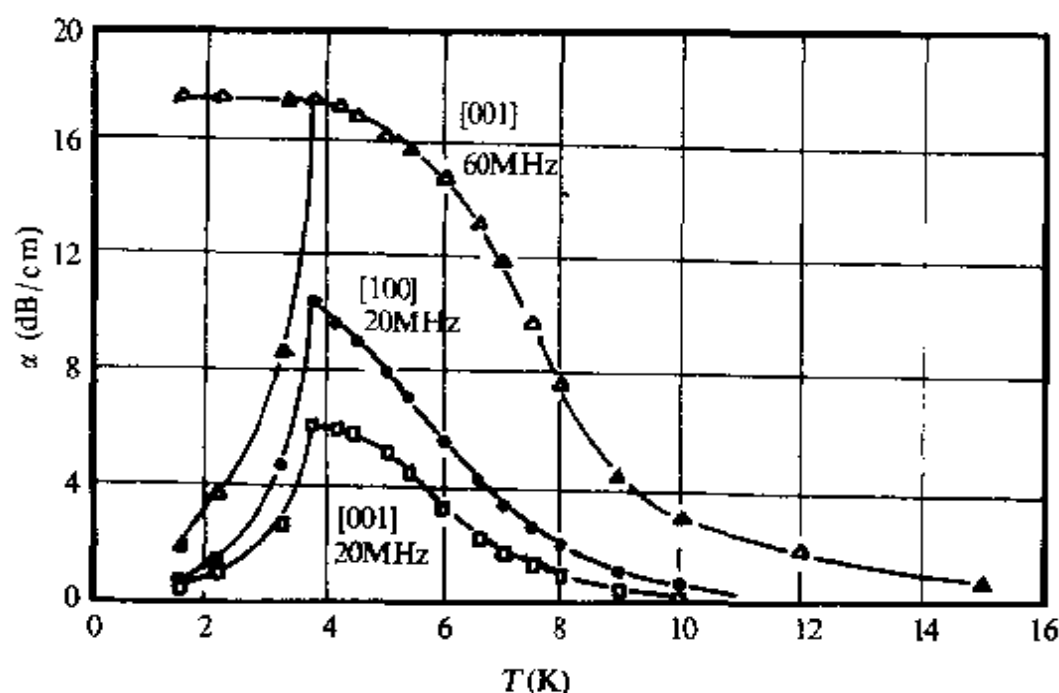


图 25.8 锡单晶中沿[100]和[001]纵波的衰减系数 α - T 曲线, $T_c=3.7\text{K}$,
最上面一条曲线的低温数据是借助磁场,使正常态延伸到 1.5K.

面. 对给定温度($T>0$)下, 占有能态为 E 的概率遵循费米-狄拉克 (Fermi-Driac) 分布

$$f(E) = \{\exp[(E - E_F)/kT] + 1\}^{-1}. \quad (25.81)$$

对于自由电子, 费米面为球状, 费米能为

$$E_F = mv_F^2/2 = P_F^2/2m = \hbar^2 k_F^2/2m, \quad (25.82)$$

这里 v_F 、 P_F 和 k_F 均取费米面处的数值, m 为电子质量, $\hbar = h/2\pi$, h 为普朗克常数. 这种情况, 仅在碱金属中可以近似得到, 此时, 电子的平均动能为

$$\bar{E} = \frac{3}{5} E_F. \quad (25.83)$$

对于更实际的情况, 必须考虑晶核的周期势场, 这将形成多面体的布里渊区, 在布里渊区的边界能量 E 不连续.

(1) 无磁场时的超声衰减. 电子阻尼是发生在高频区的一种

弛豫现象,当超声波应力施加到金属上时,引起费米面上电子分布的改变(即超声波与电子气体交互作用),也就是费米面发生畸变,从而产生应变,此变化落后于晶格的形变,从而造成能量损耗。

莫尔斯(Morse, R. W.)^[261]根据电子弛豫的机制进行了计算,在自由电子气模型中,金属的费米面是球形的,电子的动力学压力是

$$\sigma = \frac{2}{5} N_v E_F, \quad (25.84)$$

式中 N_v 是单位体积中的电子数, E_F 是费米面。如果形变是慢慢产生,费米面始终保持球形,因为电子弛豫时间很短,电子很快达到其平衡分布;如果形变很快产生,并设应变为 X 方向的纵向压应变 ϵ_x ,则电子速度在 x 方向的分量 v_x 首先有反应,即费米面在 X 方向瞬时被拉长,由于电子和晶格的碰撞最终又导致球状的平衡分布。维持 ϵ_x 的应力也就从初始值 $\sigma_x(0)$ 松弛到平衡值 $\sigma_x(\infty)$,其弛豫量 $\Delta\sigma_x = \sigma_x(0) - \sigma_x(\infty)$ 。 v_x 开始增加一个因子 $(1 + \epsilon_x)$,经过时间 τ 达到最终平衡值 $v_x \left(1 + \frac{1}{3}\epsilon_x\right)$,这里电子总动能保持不变,而 N_v 从开始到最终都是增加 $(1 + \epsilon_x)$ 因子,以此代入式(25.84)可求得 $\Delta\sigma_x = \frac{8}{15} N_v E_F \epsilon_x$ 。因电子弛豫时间很小, $\omega\tau \ll 1$,由式(21.124)可得

$$Q^{-1} = \frac{8}{15} \frac{N_v E_F}{\rho v_l^2} \omega\tau, \quad (25.85)$$

式中 ρ 为材料密度, v_l 为纵波声速,而电子弛豫时间 $\tau = l/\bar{v} = \frac{\mathcal{H}_e m}{N_v e^2}$, l 为电子平均自由程, \bar{v} 为电子平均速度, \mathcal{H}_e 为电导率, m 为电子质量, e 为电子电荷。根据式(21.52b)和式(25.85)可得衰减系数 α 为

$$\alpha = \frac{4}{15} \cdot \frac{\mathcal{H}_e m E_F}{\rho v_l^3 e^2} \omega^2. \quad (25.86)$$

上式给出了衰减系数 α 与 ω^2 成正比关系. 同时由 α 和 \mathcal{H}_a 成正比说明为什么电子阻尼只有在纯金属和低温下才能观测到.

梅逊(Mason, W. P.)^[262]用电子气的粘滞性观点处理了这一问题,他认为晶格振动通过像粘滞性那样的作用把能量传递给了电子系,其粘滞系数 η 为

$$\eta = \frac{1}{3} N_v m l \bar{v}, \quad (25.87)$$

式中 N_v 为单位体积中的电子数, l 是电子平均自由程, m 为电子质量, \bar{v} 是平均速度. 由于其粘滞性, 超声波把动量和能量转移给电子从而产生了超声衰减. 这里粘滞系数与单位体积中的电子数, 平均自由程及平均速度有关, 而这些量与金属电导率有关, 说明这种粘滞性由电导率决定. 因此也可以把上述情况处理为金属中电子分布的弛豫. 在一横向超声波的作用下, 费米面发生畸变, 如果施加的切应力施加很快, 电子来不及重新分布, 那末费米球就成了椭球, 如图 25.9 所示. 由于在畸变的费米面内的一些电子处于高能状态, 因此, 这一畸变的费米面并不是电子的平衡分布, 电子通过与晶格碰撞而最终回到球状平衡分布, 这一过程的弛豫时间为

$$\tau = l/v_F, \quad (25.88)$$

式中 l 是电子的平均自由程, v_F 是费米电子平均速度, 由式

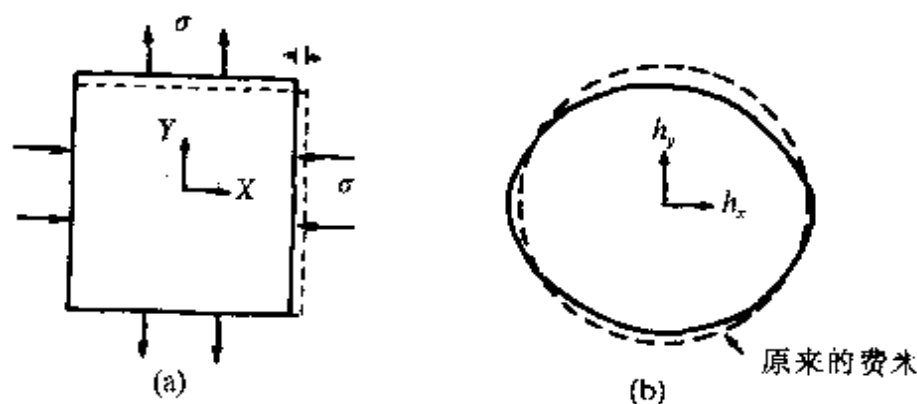


图 25.9 (a) 在引起纯切形变的应力作用下, 样品的畸变.

(b) 原来球状(虚线)的费米面发生了相应的瞬时畸变.

(25.82)给出. 由于金属的电导率为

$$\mathcal{H}_d = N_e e^2 \tau / m, \quad (25.89)$$

因此, 只要测出金属的电导率, 就可算出 τ 为

$$\tau = \mathcal{H}_d m / N_e e^2. \quad (25.90)$$

假设金属样品在外加应力作用下突然发生切变 [如图 25.9(a)所示], 自由电子的球状费米面畸变为一椭球面 [如图 25.9(b)所示], 由于在箱中自由电子气体的本征值为 $k_x = 2n_x\pi/L_x$, 这里 n_x 是整数, L_x 是箱子 x 方向的尺寸, Y 和 Z 方向也相类似. 那末图 25.9(a)所示正方形的 x 和 y 边分别乘以 $1 \pm \delta$ 的话, 图 25.9(b)中的椭圆轴必将正比于 $1 \pm \delta$. 如上所述, 这时椭圆形的费米面不是平衡态, 电子-晶格碰撞重新回到球状, 相应的弛豫时间为 τ . 在平衡条件下, 电子对试样边界的压力 σ 由动能表达式给出为 $\frac{1}{3} N_v m \overline{v^2}$, $\overline{v^2}$ 是电子速度平方的平均值, 对费米电子气体, 其动能为

$$E = \frac{3}{5} E_F = \frac{1}{5} N_v m v_F^2. \quad (25.91)$$

在没有弛豫时, 电子气作用在垂直于 X 面和 Y 面上的压力是不等的, 分别为 $\frac{1}{5} N_v m v_F^2 (1 \pm 2\delta)$, 而式 (25.82) 中, $(k_F)_x$ 和 $(k_F)_y$ 分别正比于 $(1 \pm \delta)$, 因此产生晶体应变的外应力要比完全弛豫后大 $\frac{2}{5} N_v m v_F^2 \delta$, 从图 25.9(a) 中很易算出切应变为 2δ , 因此可以得到模量的弛豫大小为

$$\delta M = \delta \sigma / 2\delta = \frac{1}{5} N_v m v_F^2, \quad (25.92)$$

注意这里 M 是切模量, 由 $\delta M / M_R$ 可求出弛豫强度.

从上面推导中, 假定了超声波的波长 $\lambda \gg l$, 或 $ql \ll 1$ ($q = 2\pi/\lambda$), 即它是一种均匀场, $\omega = v_s q$ 利用式 (25.88)

$$\omega\tau = qlv_s/v_F, \quad (25.93)$$

这里 v_s 是切波声速, 由于 $v_s/v_F \sim 1/300$, 因此, $ql \ll 1$ 意味着 $\omega\tau \ll 1$, 因此上面导出的结果仅在弛豫峰的很低的低频端才正确, 这时, 切波的衰减

$$\alpha_s = \frac{\omega Q^{-1}}{2v_s} = \frac{\omega \delta M}{2v_s M_R} \omega\tau.$$

利用 $M_R = \rho v_s^2$ 及式(25.92), 可得

$$\alpha_s = (N_v m v_F^2 / 10 \rho v_s^3) \omega^2 \tau, \quad \omega\tau \ll 1. \quad (25.94)$$

所以 $\alpha_s \propto \omega^2$, 为了得到纵波下的衰减系数 α_l , 令 $\delta K = 0$, 这里 K 是体模量. 可得

$$\alpha_l = \frac{4}{3} (N_v m v_F^2 / 10 \rho v_l^3) \omega^2 \tau. \quad (25.95)$$

以上关系得到了实验证实. 图 25.10 示出的是在 20K 和 30K 下的纵波实验结果^[263]. 图 25.8 示出的是锡单晶在纵波作用下的 α_l 的

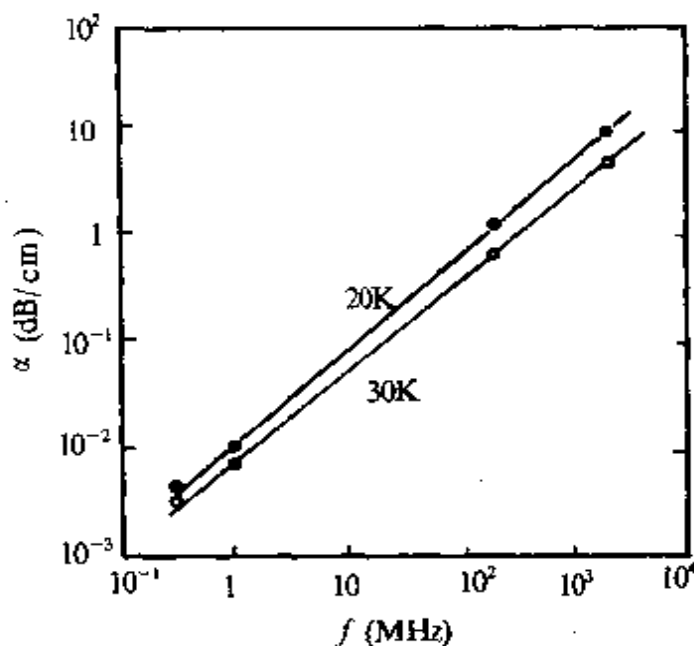


图 25.10 铝中纵波的 $\alpha_l \sim f^2$ 关系图.

温度谱,可以看出,在 4K 时,由于电子自由程度大(一般高纯合金中, l 达 10^{-1}cm 量级以上), $ql \ll 1$ 不再成立,结果 $\alpha_l \propto \omega$ 而不是 $\alpha_l \propto \omega^2$,故式(25.95)不再正确,然而正是在此温度下,发生了超导转变,在 T_c 以下 α_l 迅速下降而不象正常态时继续增加. 这可理解超导态的超导电子不再与超声波发生交互作用,这是因为 BCS 超导理论所描述的超导能隙 ϵ_g 的存在,它的大小强烈地依赖于温度. 纵波在超导态的衰减系数 α_s 和正常态的衰减系数 α_n 之比为^[264]

$$\alpha_s/\alpha_n = 2/[\exp(\epsilon_g/2kT) + 1]. \quad (25.96)$$

因此可以用超声方法测传统的合金超导体的能隙.

以上的理论是假定了离子实静止的条件下得到的. 如果考虑到超声波作用下,它们也发生位移,从而引起一周周期性内电场,这必将导致电子位移,因此空间电子密度不再保持为常数,把电子在内电场及电子与晶格碰撞结合起来考虑,在 $ql \gg 1$,可得到如下的表达式:

$$\alpha'_l = \pi N_v m v_F \omega / 12 \rho v_l^2, \quad (25.97)$$

从该式可以看到, α'_l 和 τ (或 l) 无关, $\alpha'_l \propto \omega$, 所以相应的内耗与频率无关,因此,这种阻尼不是弛豫型的.

对于任意 ql , 匹拍特^[265]给出衰减系数为

$$\alpha = \frac{\pi N_v m v_F \omega}{12 \rho v_l^2} \frac{6}{\pi} \left[\frac{ql}{3} \cdot \frac{B}{1-B} - \frac{1}{ql} \right], \quad (25.98)$$

式中 $B = \frac{1}{ql} \arctg(ql)$. 方程(25.98)被莫尔斯(Morse)和玻恩(Bohn)在 In 和 Cu 中的实验所证实^[264].

(2) 磁场的效应. 在磁场 H 的作用下,电子受到洛伦磁力 $-(e/c)v \times H$, 其中 e 为电子电荷, c 为光速. 对于一个球状费米面,若 $v \perp H$, 那末电子将作圆周运动,其半径为

$$r = m v_F c / e H = P_F c / e H, \quad (25.99)$$

其圆频率为

$$\omega_c = v_F / r = eH / mc. \quad (25.100)$$

对于更一般费米面, 电子运动轨道不是圆的, 但电子仍在费米面上, 只要把上式中 m 用有效质量来代替即可.

在 $ql < 1$ 范围内, 可观察到衰减系数随磁场的增加而单调下降, 这是因为磁场缩短了电子碰撞之间的平均距离 l , 而在这范围内, 从式(25.88)和式(25.94)、式(25.95)可知, α 正比于 l , 故 α 下降. 斯泰因伯格(Steinberg)^[266]用自由电子模型详细计算了切波的衰减系数与磁场的关系为

$$\alpha(H_{\perp})/\alpha(0) = (1 + 4\omega_c^2 \tau^2)^{-1}, \quad (25.101)$$

$$\alpha(H_{\parallel})/\alpha(0) = (1 + \omega_c^2 \tau^2)^{-1}, \quad (25.102)$$

式中 H_{\perp} 表示磁场方向垂直于切波的偏振方向和传播方向, H_{\parallel} 表示磁场方向平行于切波的偏振方向. 莫尔斯^[267]在实验上证实了式(25.101)和式(25.102), 如图 25.11 所示.

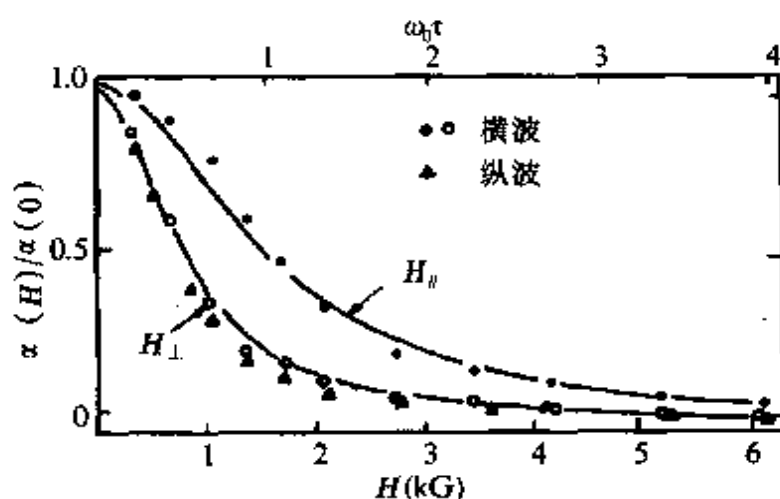


图 25.11 Cu 中超声波的衰减系数与磁场的关系. 实线为理论计算值.

然而, 在 $ql > 1$ 的情况下, 磁场对超声衰减的影响表现出随磁场振荡的有趣现象. 这一现象最早为博曼尔(Bömmel)^[268]观察到,

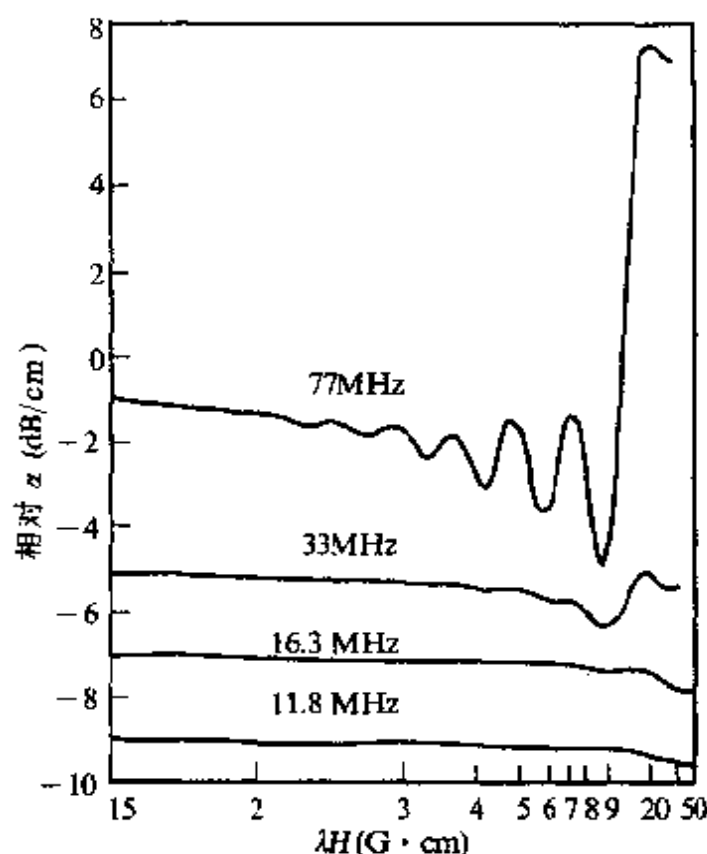


图 25.12 纵向超声波在纯铜中随频率增加而形成的 α - λH 周期性振荡。

以后又为莫尔斯^[269]详细研究,结果如图 25.12 所示.这不是一种弛豫现象,但它很重要.它的出现有两个条件:一是高纯样品, τ 很大,使 $\omega_c \tau > 1$,二是极低温,电子不易碰撞,即 l 大,使 $ql > 1$.这一现象来自磁声几何共振.在超声波产生的周期性电场下,传导电子沿一螺旋轨道运动,在轨道直径和超声波波长之间满足一定条件时,将发生共振,图 25.13 示出了在磁场垂直于声波和偏振方向时的自由电子金属中的电子轨道,由于电子轨道垂直于声波造成的应变面,因此电子和超声应变场主间的相互作用主要发生在轨道的端点,在该点电子运动的瞬间平行于应变平面.如果在真实空间电子回旋轨道的直径 d 为波长的整数倍,如图中轨道 B、作用在上述两个端点上电子的力是同方向的,和应变场耦合而造成衰减最大.如轨道直径为半波长的奇数倍,如图中轨道 A,则作用在轨

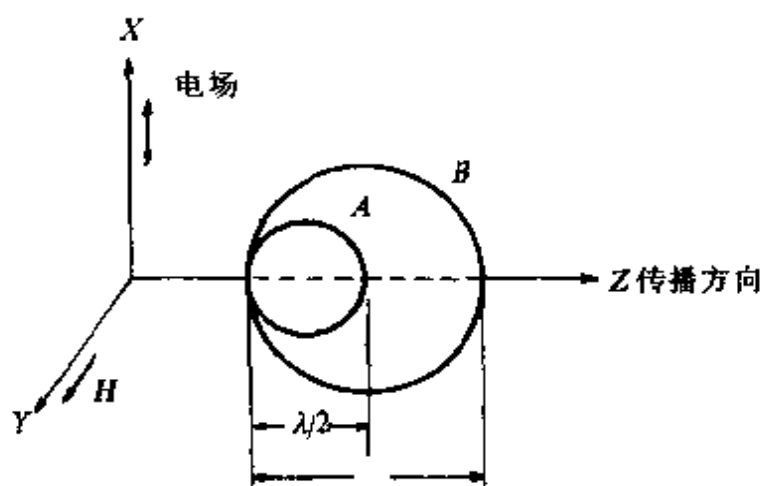


图 25.13 在方向垂直于声波的传播方向和偏振方向的磁场中,自由电子运动的轨道.

道端点上电子的力的方向相反,此时衰减最小,因此,随 H 大小的变化,由式(25.99)可知,电子的轨道半径也随之改变,因而可观测到 α 的周期性变化.在极小值和极大值之间,轨道直径改变了 $\lambda/2$, α 变化的周期满足.

$$\lambda = (2P_{Fc}/e)\Delta(1/H), \quad (25.103)$$

式中 $\Delta(1/H)$ 是相应两个相邻的超声吸收极大(或极小)的磁场倒数之间的差.上述现象被称为磁声几何共振.式(25.103)也可表示为

$$K_F = \lambda e / 2 \hbar c \Delta(1/H). \quad (25.104)$$

故改变磁场,由超声吸收的周期变化测出 K_F ,从而获得费米面的信息.因此,近几年来,利用几何共振的磁声技术已发展成为测量费米面大小的有力工具,因 K_F 这个参量是不能用其它方法直接测到,所以这一方法特别有用.

几何共振并不是磁场引起的唯一的共振型声损耗.还有一种量子振荡也可发生,它是由于电子轨道量子化引起能量不连续($\hbar \omega_c$)而产生的.它只在磁场足够高使得能量间隔 $\hbar \omega_c$ ($\hbar e H / mc$) 大于热能 kT 时发生,此时超声衰减随 H^{-1} 呈现出振荡现象,但振荡

周期与超声波频率无关. 另外, 还有一种叫回旋共振(cyclotron resonance)现象, 只有当声频 ω 是回旋频率 ω_c 的整数倍时才出现.

§ 25.7 超声波与半导体中电子的交互作用

半导体的电子结构和金属中的电子结构不同, 对于本征半导体(如硅、锗), 电子刚好填满价带, 只有导带的电子才起导电作用, 而价带和导带之间存在着能隙. 如在本征半导体中掺施主杂质(如五价的 P, As, Sb), 可在导带以下近邻处, 引入施主能级, 该半导体称 n 型半导体. 反过来掺受主杂质(如三价的 B, Al, Ga), 可在价带以上近邻处引入受主能级, 使半导体成 p 型半导体. 由于这些能级的存在可以为价带电子变为导带电子提供了方便, 从而使载流子浓度大大提高. 通过超声波和这些可动载流子的耦合而造成超声衰减. 下面介绍两种最重要的耦合机制.

(a) 多谷半导体(multivalley semiconductors) 在半导体中, 能量 $E(\mathbf{K})$ -波矢 \mathbf{K} 的电子图在导带底和价带顶附近成抛物面且能量 $E(\mathbf{K})$ 具有晶体的点群对称性, 如果在 \mathbf{K}_0 处能量有极值, 那末通过晶体的点群对称操作, 在其等效位置也有极值, 在这极值附近的能态的集合称为一个谷. 有一系列此类谷且能互相传递的半导体称为多谷半导体. 图 25.14 示出的是立方或四方晶体中四次对称轴下的情况, 如这种半导体沿 X 方向受拉伸应变, X 和 Y 轴不再等效, 从而一些电子将通过谷间散射机制(intervalley scattering mechanism) 从 X 谷转移到 Y 谷, 这种再调整的出现构成了一种弛豫过程. 因此, 超声波将导致晶体应变并与电子耦合, 使能带结构发生变化而产生超声衰减.

电子和晶体应变之间的耦合可以用形变势常数(deformation potential constants) 来表示. 它的意思是, 应变改变能带结构仅对某一谷中所有态的能量改变同一量值. 所以应变 ϵ 对第 i 个谷的影响是使第 i 个谷的最低态的能量 U_i 发生变化, 取线性近似, 可表示为

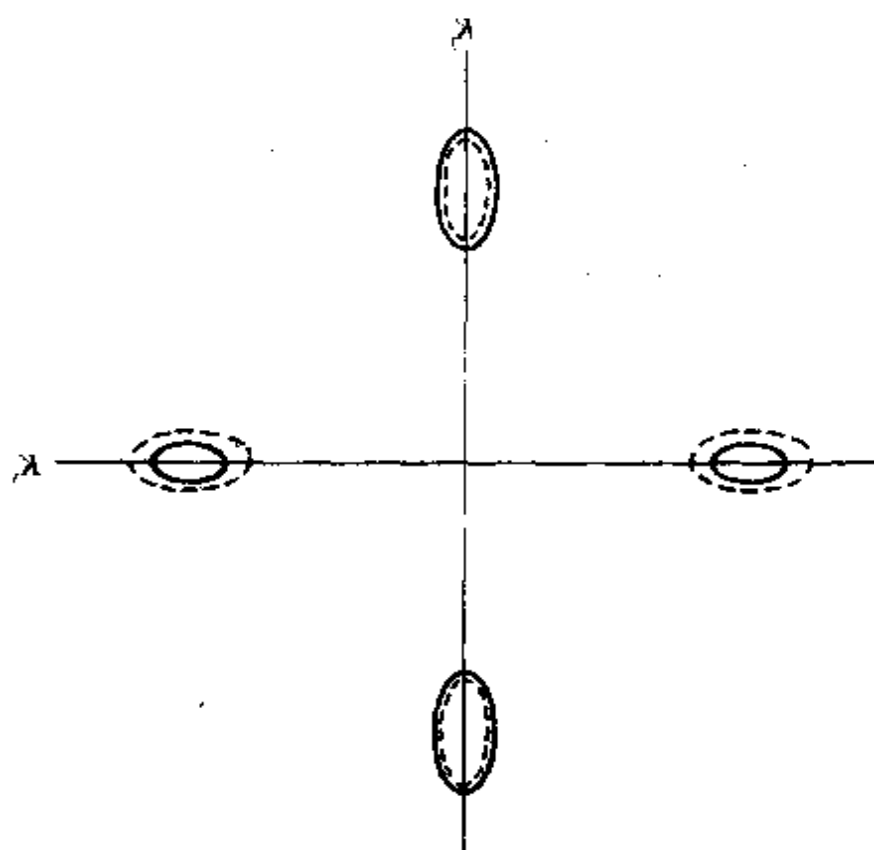


图 25.14 多谷半导体在 K 空间的等能面,虚线代表无应力的初始状态,实线表示在 x 方向拉伸形变下的等能面

证实^[271]. 多谷半导体中弛豫时间的定量信息被梅逊(Mason)等人得到^[272]. 他们用(10~500)MHz的超声波,测定了n型Ge和p型Si的超声衰减系数 α 和声速随温度的变化,如图25.15所示. 在

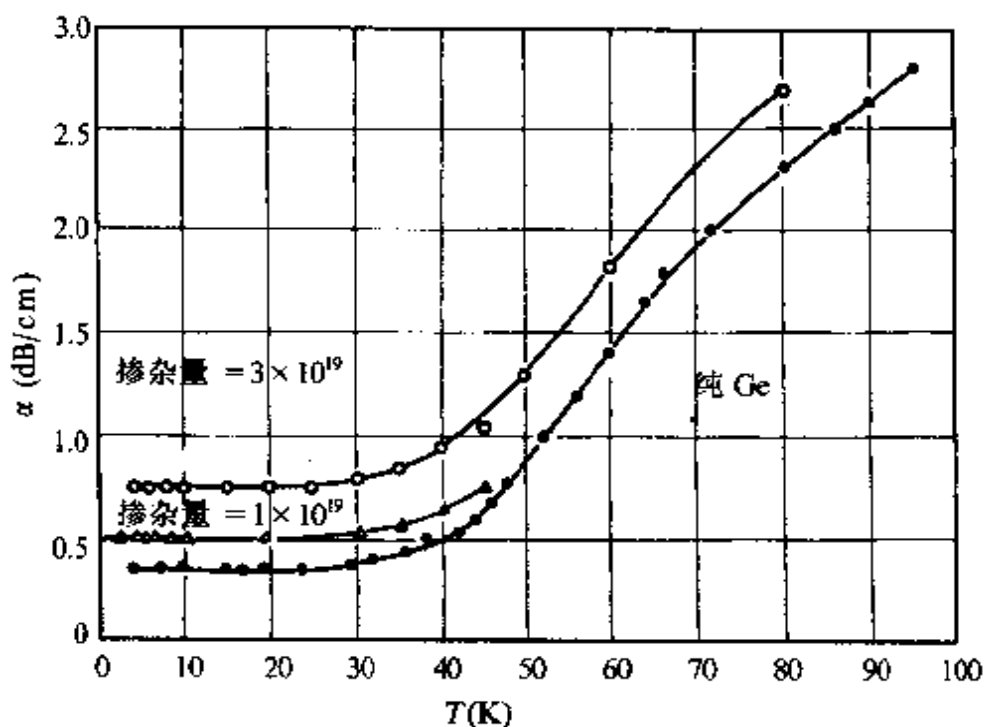


图 25.15 纯 Ge 和掺 As 的 n 型 Ge 半导体的纵波衰减系数~温度曲线. 超声波沿(110)传播,频率为 475MHz.

$\omega \ll 1$ 时,内耗表达式为 $(\Delta M/M)\omega\tau$,因此测出 α 和 $\Delta M/M$ 即可求出谷间弛豫时间 τ . 掺杂不同,弛豫时间也不同,如图25.16所示. 例如掺砷(As)为 10^{18} 和 $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 的 Ge,其弛豫时间分别约为 4×10^{-13} 和 $2.3 \times 10^{-13} \text{s}$. 且在 300K 以下, τ 和温度无关.

(b) 压电半导体 耦合的另一机制来自切变波和电子的耦合即压电耦合. 该机制仅发生在压电半导体中. 在局部应变作用下,因压电效应产生一个正比于应变的内电场,它和 ω 无关. 但它比 100GHz 以下频率的形变势产生的电场要强. 如果材料具有可动的电荷载流子,载流子将在压电效应产生的电场中运动到最小势能位置. 与多谷半导体中的耦合机制不同,这里,在最小势能位置上将出现一簇净电子并发生空间电荷的排斥效应. 这样产生的声

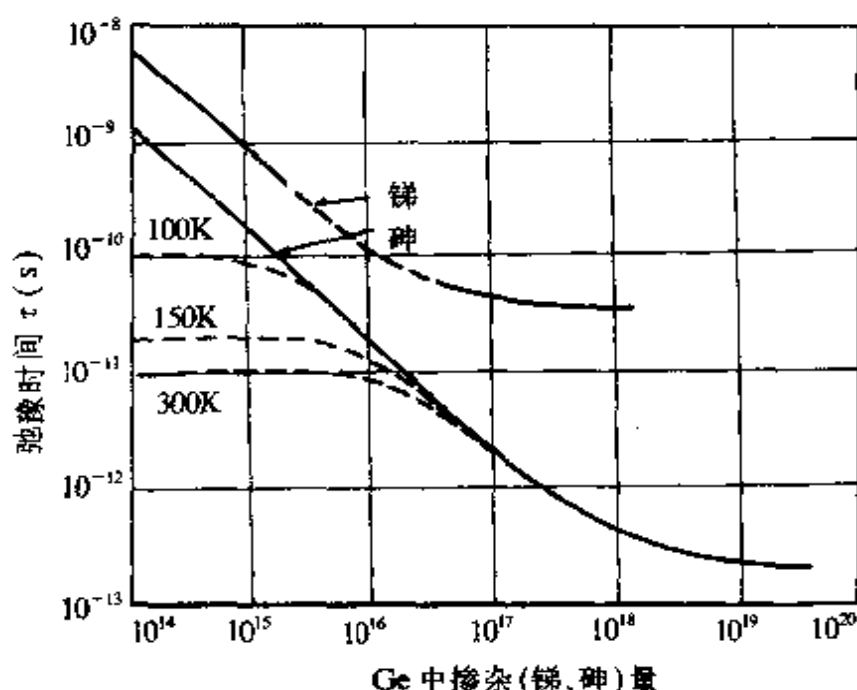


图 25.16 掺 As 和 Sb 的 Ge 的弛豫时间和掺杂程度之间的关系. 虚线显示声子散射效应; 实线显示杂质散射效应.

电电流(acoustoelectric current)比外加应变落后一位相,因而产生超声衰减.对于最简单的情况,即只有单个电荷载流子且忽略其扩散效应,可以得到标准滞弹性行为,其弛豫时间的倒数(τ^{-1})正比于电导率(\mathcal{G}_d).如扩散不能忽略,那么超声衰减中就增加一项,此时不再是单一弛豫了.实验上已观察到这种电子弛豫,不过大都在 CdS 中得到的.电荷载流子通过光照(光电效应)而引入.洛特(Lord)等^[273]在 30K 以下观察到一个大的 $\alpha \sim T$ 峰.他们把这归于电导率(因此 τ^{-1})对温度有强烈的依赖性.

(c) 其它相关现象 除了以上两种表现滞弹性弛豫的电子阻尼外,还有“声电效应”(acoustoelectric effect)和“声放大效应”(acoustic amplification),它们也都是声波和电子交换能量的现象,只是此时不再具有滞弹性性质.当超声波传播时,弹性波引起的周期电场中最低能量的位置发生变化,而处于该处的电子试图跟上声波一起运动,因而产生声电电流,如果试样两端绝缘,便可

以测量直流声电电场 E_{ac} , 由下式可得衰减系数 α :

$$\alpha/E_{ac} = eN_v v / 2I, \quad (25.107)$$

式中 v 和 I 分别为超声波的声速和强度. 这一现象在多谷半导体^[274]和压电半导体^[275]中都观察到.

如果在超声波的传播方向加一直流电场 E_{dc} , 电子就获得一漂移速度 v_d ,

$$v_d = \mu E_{dc}, \quad (25.108)$$

式中比例系数 μ 表征了电子的可动性. 如果 v_d 大于超声波声速, 电子将跑到声波的前面. 声波电场将阻止电子的这种运动, 结果平均看来, 电子便将能量传给声波, 从而声波得到放大, 这就是声放大现象, 这一现象也在上述两种半导体中得到观察^[276, 277]. 这一现象的理论描述可参阅文献^[278, 279].

§ 25.8 超声波与绝缘体中电子的交互作用

绝缘体也有弛豫现象, 尽管绝缘体中的电子处于束缚态, 但这些束缚电子有两个或更多个等效位置, 弛豫现象是由于这些电子在等效位置之间重新分布引起的. 这种效应非常类似于点缺陷弛豫, 只不过这里的激活过程是电子的跳动而不是离子的跳动. 目前研究的弛豫有两种机制, 分述如下.

(a) 等效位置上的重新分布 知道得最清楚的例子是磁铁矿 Fe_3O_4 , 它的结构有 8 个四面体位置被 Fe^{3+} 离子占有, 16 个八面体位置可由 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 各占一半. 室温下, Fe^{3+} , Fe^{2+} 离子无规地占据八面体位置, 它们的电子在这些离子中连续交换. 在 115K 发生 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子有序化排列的转变, 内耗和模量有明显的变化, 如图 25.17 所示. 我们可以看到, 在 90KHz 频率下, 有两个内耗峰, 一个在 40K, 另一个在 95K, 而杨氏模量在转变温度 115K 有一极小值. 95K 内耗峰的峰温随频率变化不大, 因此它不是热激活弛豫内耗峰, 而是与 115K 附近的相变开始有关的内耗峰, 而且呈

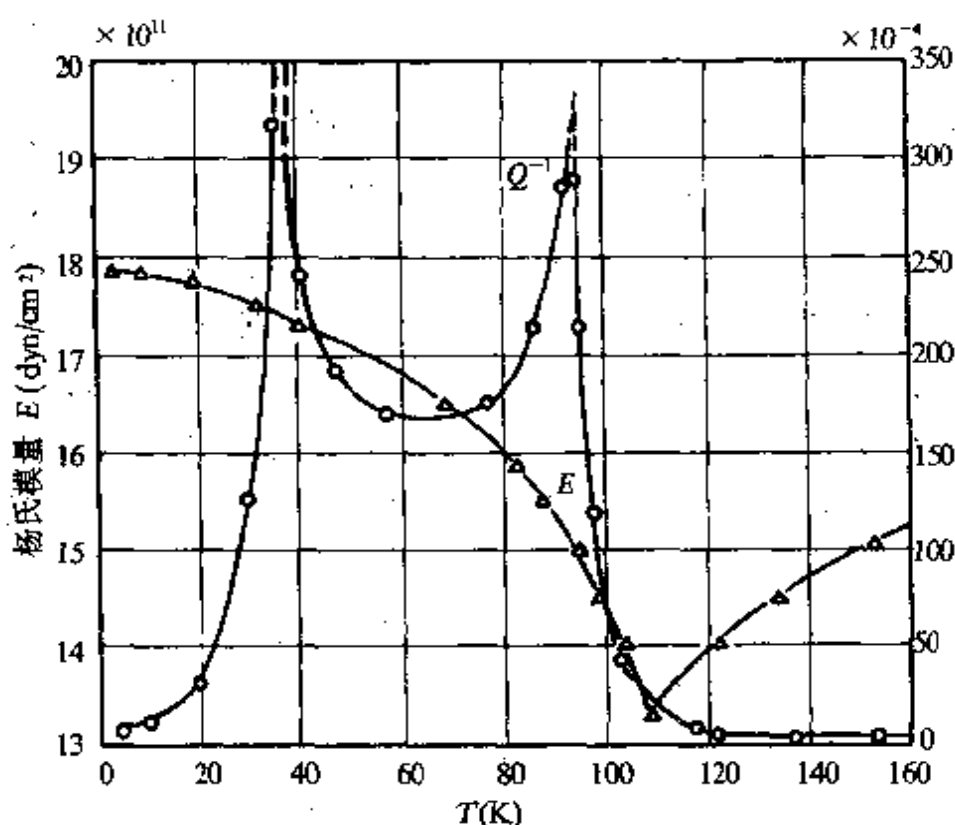


图 25.17 Fe_3O_4 在(111)纵波下的内耗和
杨氏模量随温度的变化. $f=90 \text{ kHz}$.

现出强烈的各向异性, 即(100)纵波下, 该峰不出现. 而 40K 峰在变频时, 峰温移动较明显, 由此可求出激活能为 0.05eV , 频率因子 τ_0^{-1} 为 10^{11}s^{-1} . 绥脱(Suiter)等^[280]研究表明空位对这两个峰有重要贡献, 空位越多峰越高, 根据这一实验事实, 阿埃达(Iida)^[281]提出了一个模型: Fe^{3+} 离子在完全有序晶格中, 周围有 4 个等价的最近邻 Fe^{2+} 离子, 当一个空位占据了原 Fe^{3+} 的八面体位置时, 为达到电荷平衡, 原来 4 个等价的 Fe^{2+} 只能保留一个, 其它 3 个必须变为 Fe^{3+} 离子, 因此通过电子迁移而导致应力感生有序.

(b) 俘获的空穴或电子跳变机制 在某些绝缘体中引入杂质(或空位), 可能伴随着出现空穴或电子, 它们被杂质俘获, 成为一个弹性偶极子中心, 这样的中心可以通过空穴或电子的跳动而引起弛豫, 情形完全与发生原子跳动时一样.

范·豪顿(Van Houten)^[282]等已详述了在过渡金属氧化物中