

绪 论

§ 0. 1 材料的发展及其在国民经济中的地位

材料是由一定配比的若干相互作用的元素组成的、具有一定结构层次和确定性质，并能用于制造器件、设备、工具和建筑物等的系统。

石头——>应用——>石料。

人类社会发展的历史证明，材料是社会进步的物质基础与先导。材料的不断发展与进步一直是人类社会前进的重要基础之一；它是人类赖以生存和发展、征服自然的物质基础，同时又是人类社会发展的先导，是人类进步的里程碑。从人类的发展史看，当社会发展向材料提出更新更高的要求时，可以促进新材料的发展；每一种重要的新材料的发现与应用，能使人类支配自然的能力向前跨一大步。

正是因为这种原因，人类的历史曾以使用的主要材料来加以划分，如石器时代、青铜器时代、铁器(钢铁)时代等等。

从材料的发展过程来看，它大致可以分为以下几个阶段。

远古时代，人类最早使用的是竹、木、石、骨之类的原始天然材料，不经或稍许加工即可制成工具和用具，这是材料发展的初始阶段，它的特点是人类单纯选用天然材料。

铜、铁和而后的其他合金的发现及应用，是材料发展的第二阶段。在这个阶段中，金属(主要是铁和钢)确立了工业材料的绝对权威。在人类社会，这一阶段持续了很长的时间，并发挥了极其重要的作用。这个阶段的特点是人类从自然资源中提取有用材料。

随着科学技术和工业的发展，人类对材料提出了质量轻、功能多、价格低等要求。与此同时，人类已掌握了丰富知识和生产技能，已能人为地制造出一些自然界不存在的材料，来满足社会各种各样的要求，并在材料的研制方面取得更大的自由度和主动性。这是材料发展的第三个阶段，即进入了人工合成时代。塑料、各种高分子材料、精细陶瓷、新型复合材料（最新的纳米复合材料）、超晶格异质结等材料是这一阶段的代表，。

目前人类正进入信息社会，材料、能源和信息技术是当前国际公认的新技术革命的三大支柱。一个国家的材料的品种、数量和质量，已成为衡量该国的综合科技发展能力的重要指标。

§ 0. 2 材料的分类

由于材料种类繁多，用途广泛，世界各国和不同的科学家，对材料的分类方法不尽相同，可以从不同的角度对材料来进行分类。(分类对检索很重要)

工程上通常将材料分为金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料及复合材料四大类。按状态分，材料可分为单晶、多晶、非晶、准晶和液晶。从化学的角度，材料则可分为无机材料与有机材料。从应用来看，材料可分为信息材料、能源材料、生物材料、建筑材料、航空航天材料等。

目前常根据材料的用途，将材料分为结构材料和功能材料两大类。结构材料主要利用其力学性质，这类材料是机械制造、工程建设、交通运输、航空航天等各种工业的物质基础。

功能材料是指除强度外还有其他功能的材料。它们对外界环境具有灵敏的反应能力，即对外界的光、热、电、磁、压力、气氛等各种刺激，可以有选择性地作出反应，从而有许多特定的用途。电子、激光、能源、通讯、生物等许多新技术的发展都必须有相应的功能材料。可以认为，没有许多功能材料的出现，就不可能有现代科学技术的发展。

近年又提出一种智能材料的概念，这种材料在功能材料的基础上另具有三种功能，即环境判断功能、自我修复功能和具有时间轴功能。有科学家认为，支持现有科学技术的是功能材料，而在 21 世纪能够成为主要材料的必是智能材料。

传统材料(traditional material)及先进材料(advanced material)则是另外一种对材料的分类方法。传统材料是指已在大量生产、价格一般较低、在工业应用上已有长期使用经验和数据的材料。先进材料则指具有优异的性能的高科技产品、正在努力商业化或研制之中、并具有一定保密性的材料。以上的划分方法有一定的相对性，先进材料解密后，开始商业化及大量生产、并积累了经验之后，就成为传统材料了；也可能一些传统材料采用特殊高科技工艺加工后，具有了新的、更优良的性能，则就成为先进材料了。

§ 0. 3 材料的结构与性能的关系

1. 材料的功能与性能

只有人们注意到某种物质所具有的特性，并试图对这些特性加以有效的利用时，该物质才能被看作材料。所以，材料的另一个定义是可以制造有用物件的物质。从工程、技术的角度来看，所谓物质的性质是指材料的功能及性能，一般也称为材料的特性。对于材料的性质(property)、功能(function)和表现(performance)存在以下的区别：

“表现”是指材料对外部刺激(外力、热、电、磁、化学刺激、药品)的反应或抵抗(被动地响应)，表现又称“行为”，performance 有时也译作“性能”。

“功能”是指物质(材料)对应于某种输入信号时，所发生质或量的变化，或其中有某些变化会产生一定的输出，即能感生出另一种效应。显然，强度、电阻(电导)、耐热性、透明度、耐化学药品均属行为或表现，即性能；而防震、热电效应、压电效应、分离和吸附则属于功能。

实际上我们在讨论性能时，往往将功能也考虑了进去，很多资料上说的

性质(property)大都包含 performance 和 function 的意思, 故应该称为性质。在本书中所谓的性能, 包含了性能与功能的意思, 即一般所谓的性质(property)。因为材料的性能是随外界条件而变的, 所以并不是什么“本质”的东西; 在不同的外界条件下, 相同的材料也会有不同的性能(用动态的眼光来看待材料的性能)。所谓“相同的材料”, 是指材料的成分和晶体结构上相同。

2. 材料结构、成分与性能的关系

人们对材料的认识过程是复杂的。最初, 每种材料的发展、制造和使用, 都是依靠工匠人的经验(如听声音、看火候或靠祖传秘方)。后来, 随着经验的积累, 出现了材料工艺学, 这比工匠的经验前进了一大步, 但它只记录了一些制造过程的规律, 一般还是知其然不知其所以然。自 1863 年光学显微镜第一次被用来研究金属, 从而导致了“金相学”的出现, 才使人们对材料的观察进入了微观领域。1912 年发现了 X 射线照射晶体时产生的衍射现象, 从而开始了对材料的微观结构的测定。1932 年电子显微镜的发明, 以及后来出现的各种谱仪, 把人们对微观世界的认识带入了更为深入的层次。

从尺度上看, 材料可以有宏观、微观和介观三个基本层次。介观(mesoscope system)这一概念, 起源于 20 世纪 70 年代末和 80 年代初, 是在研究凝聚态物理中的无序体系中电子输运时逐步形成的, 研究的尺寸介于宏观与微观之间, 是量子力学、统计物理和宏观物理的交叉的研究范围。大量研究表明, 从宏观到微观间各层次上的各种结构与缺陷, 对材料性质有重要影响。

材料科学的重要研究领域是结构、成分与性能的关系。以往在应用领域, 特别是在工业生产中, 人们总是不太注意材料结构, 而将重点放在了解材料成分对性能的影响上。实际上这是不全面的看法, 往往会使材料研究工作走弯路。

通过不断的实践, 人们现在已经认识到, 即使是同一种材料, 当它的结构存在差异时, 性质可以有明显的差别, 这就是所谓材料性能的结构敏感。材料科学在其发展过程中揭示了一条基本物理原理: 材料的性质取决于它的结构。这已经成为材料研究中一个依据。(也存在材料性能的成分敏感)。

所谓材料的结构(structure), 是指材料的组元及其排列和运动方式。它包括形貌、化学成分、相组成、晶体结构和缺陷等内涵。在领域内, 人们在材料科学与工程发展的历程中应用了不同的名词来表示材料的结构, 例如成分(或组分)、组织、相结构等。通常采用的名词有: “宏观组织”(macro-structure)、“显微组织”(microstructure)、“晶体结构”、“原子结构”等。原子结构与电子结构是研究材料特性的两个最基本的物质层次。多晶材料的微观形貌、晶体学结构和取向、晶界、相界、界面相、亚晶界、位错、层错、孪晶、固溶和析出、偏析和夹杂、有序化等均称显微结构。研究材料的组成、显微结构及其与性能之间的关系和规律是材料科学的实验基础, 又是进行材料设计的重要依据。

由于材料的获得、质量的改进和使材料成为人们可用的构件, 都离不开工艺和制造技术以及工程知识, 所以人们往往把“材料科学”与“工程”相提并论, 而称为“材料科学与工程”。所以, 材料科学与工程, 是关于材料组成、结构、制备工艺与性能及其使用过程间相互关系的知识开发及应用的科学。

0.4 对新一代材料的要求

材料是人类赖以生存和发展的物质基础，人类的进步对材料不断提出新的要求。20 世纪 50 年代之前，金属材料占绝对优势。据预测，到 21 世纪初，**金属、陶瓷、聚合物和复合材料将平分秋色**。

新材料或先进材料，主要是指最近发展起来或正在发展之中的、具有特殊功能和效用的材料。高技术新材料，是指当今高技术时代发展起来的、具有**传统材料**无法比拟的完全新的特点功能，或具有明显优异性能的新材料。在工业上使用的化合物都是采用了化学周期表中的 90 多种元素所形成的；目前世界上已发现了 800 多万种化合物，并以每年数万种的速度递增，其中有相当一部分具有发展成为新材料的潜力。当前世界上已有的传统材料共有几十万种，而**新材料则以每年 5% 的速度增长(其中 85% 属功能材料)**。当今人类正面临一场新技术革命，需要愈来愈多的品种各异和性能独特的新材料。现代社会对开发研制新一代材料提出了如下的要求：

①**结构与功能相结合** 要求材料不仅能作为结构材料使用，而且具有特殊的功能或多种功能，正在开发研制的**梯度功能材料**和**仿生材料**即是属于此。

②**智能化** 要求材料本身具有感知、自我调节和反馈的能力，即具有敏感和驱动的双重功能。

③**减少污染对人类友好** 由于人类生产活动的增加和工业污染物的大量排放，已引起生态环境日益恶化。在现代文明社会，人类既期望获得大量高性能或多功能的各种材料，又迫切要求有一个良好的生态环境，以提高人类的生存质量，并使社会持续发展。实际上这两种要求有时很难协调。以往材料工程学的出发点是，力求最大限度地发挥材料的潜在性能和功能，对环境的影响较少考虑(如造纸、制革厂的水污染，聚乙烯覆盖膜对水和耕地的污染等)。现在，为了人类的健康和生存，要求材料的制作和废弃过程中对环境产生的污染尽可能少。

当前国际上在开发、研究先进材料时，除了考虑材料的性能外，同时也注意到环境保护。近年来提出了环境协调材料(eco-materials)的概念。环境协调材料应是一个指导性的原则，是指导人类今后在开发、发展和应用那些具有良好性能和功能的材料的同时，又要能与环境相协调，也就是说，在研究材料时必须要有环境保护意识。

④**可再生性** 可再生性是指一方面可保护和充分利用自然资源，另一方面又不为地球积存太多的废物，而且能再次利用。如正在研制开发中的自降解塑料，这种材料一方面可减少白色污染，还可再生利用，与环境保护有一定关系。

⑤**节省能源** 制造材料时耗能尽可能少，同时又可利用新开发的能源。

⑥**长寿命** 要求材料能长期保持其基本特性，稳定可靠，用来制造的设备 and 元器件能少维修或不维修。

以上是对新一代材料开发、研制时的总体要求。这是从最佳状态来考虑的，实际上很难能够同时满足。一般总是从尽可能多地满足这些要求出发，采用折衷方案来实施。

0.5 当前新材料发展的几个重点方向

当前材料科学正在迅猛发展，下面我们简要介绍近期内有重大进展的几个主要方向。

1. 纳米材料

纳米材料是指粉体或材料中晶粒为纳米级(10~100nm)的材料。由于晶粒尺寸很小，使得界面、表面原子数目的比例增加(可达 50%!)。表面界面原子具有高度的活性，可使这些材料在烧结、扩散、硬度、强度等物化性能上表现出新的性质。**纳米材料的尺寸已达到电子的德布罗意波长，这时材料中电子的运动必须考虑到它的波动性和尺寸效应，因此必然出现新的电、磁、光等性质。**

2. 先进多相复合材料

为满足新技术对材料性能的综合要求，不得不放弃从单一材料处理改性的途径，而是采用取长补短用两种或两种以上的单体材料进行有效的复合。这种先进复合材料可以获得有比单体材料更优良的性质或原先材料不具备的性质。因而多相复合材料成为当前材料研究的重要对象，其内涵也非常广泛。目前的先进多相复合材料的研究开发热点有以下几个方面：

- ①**纤维(或晶须)增强或补强复合材料；**
- ②**第二相颗粒弥散复合材料；**
- ③**无机和有机功能复合材料；**
- ④**梯度功能复合材料；**
- ⑤**纳米复合材料等。**

3. 高温超导材料

液氮温区以上的高温超导材料的出现，大大推动了多元复合氧化物材料的研究和超导技术的发展。因为这类铜酸盐体系具有钙钛矿结构特征和复杂的扩散缺陷问题，如非计量化、交生现象、超结构、 $\text{Cu}_{3d}-\text{O}_{2p}$ 轨道杂化、 Cu_{3d} 的 J—T 效应等材料物理和化学问题。这些微结构变化与电磁性能存在一些对应的关系。而高温超导材料的薄膜化技术，是超导在弱电领域应用的关键，特别是在微波无源器件中的应用，大大提高了器件的灵敏度和降低了插损，已在高灵敏度接收、卫星通信等方面得到了广泛应用。

4. 智能材料

智能材料是具有感知和驱动双重功能的材料。它能对外界环境进行观测(感觉)并作出反应(驱动)，从另一个角度来看，这是一种仿生物(生命)系统的材料。

智能材料的一系列功能，它们的英文名字都是以 S 开头：选择性(selectivity)、自调节(self-tuning)、灵敏性(sensitivity)、变形性(shapeability)、自恢复(self-recovery)、简化性(simplicity)、自修复(self-repair)、稳定性与多元稳定性(stability and multi-stability)、候补现象(stand-by phenomena)、免毁能力(survivability)和开关性(switch ability)等。因此，称为“**S 行为**”材料。以上的一些 S 行为有些比较相近，如自恢复、候补现象、自修复等，所

以只要具备几个 S 特性就可以认为是智能材料了。

Smart 和 intelligent 两个词都具有智能的意思，但程度有所不同。smart 是灵巧的意思，目前的智能材料大都是 smart 型材料而不是智能(intelligent)材料。PTC 热敏电阻电压敏电阻、灵巧窗等是大家熟知的 smart 元件；电流变体(一种电场会影响材料粘度的物体，它们随外电场的大小，可发生在固态与液态间的可逆变化)是一种新型的 smart 材料。对于智能材料日本人通常不区分 smart 型和 intelligent 型，而通称 intelligent 材料。

5. 生物医学材料

生物医学材料的目标是对人体组织的矫形、修复、再造、充填以维持其原有功能。它要求材料不仅具有相应的性能(强度、硬度)，还必须与人体组织有相容性，以及一定的生物活性。

大家比较熟悉的有活性羟基磷灰石和微晶玻璃，这些是牙根种植体，牙槽矫形，颌骨再造等牙科用的材料；高强度的氧化铝和氧化锆以及带有陶瓷涂层的钛系合金，往往选作承受负荷部位的生物矫形修复材料。聚乳酸与羟基磷灰石、磷酸钙的复合材料，以及加入碳纤维或玻璃纤维组成的复合材料也是矫形固定器、组织再造等的有效材料。此外还基本研制成功了用作人造心瓣膜的碳基复合材料。生物医学材料有广阔的前景，需要材料科学家和医学界密切配合。

以上简要地介绍了几种当前材料科学中的前沿，除生物医学材料外，本课程中将对其他这些材料作进一步讨论。

0.6 计算机技术与材料科学

在计算机技术发展的今天，设计与模拟正在成为各个研究领域的单独分支。同样地，在材料科学中，除了实验和理论外，计算机辅助设计与模拟正在成为研究材料科学的一个重要组成部分。

计算机材料辅助设计始于 20 世纪 50 年代末到 60 年代初，是从研究有机材料开始的。1975 年 Hachiro Ijuin 等利用相图，分析了 HLV 族合金的液相外延生长机理，并利用计算机进行辅助设计，结果与实验吻合得很好。东京大学 A. Makishima 等利用玻璃材料数据库和知识库，开发出一个玻璃材料计算机辅助设计系统。I. Yasui 等利用回归处理方法，对数据库中数据进行统计分析，总结了氧化物材料的组分与性能之间的关系，并建立了一个专家系统，能预报钙钛矿的生成。京都大学的 Hirao 等采用分子动力学的方法，研究氧化物材料原子结构和性能，从分子层次角度建立了一个专家系统。在国内，学者们也紧跟潮流，清华大学吕允文等将人工神经网络用于陶瓷基复合材料、可伐合金的组分、离子注入材料表面改性及焊接材料酸洗工艺等，进行预测和设计。

计算机模拟是一种根据实际体系设计，在计算机上进行的模型实验。通常将模拟结果与实际体系的实验数据进行比较，就可以检验出模型的准确性，也可以检验由模型导出的解析理论所作的近似是否成功。此外，在模型上获得的微观信息，常常比在实际体系上所作的实验更为详细。特别是在大自由度、低对称性、非线性及复杂相互作用的复杂系统中，计算机模拟所得的结果，往往是在通常实验条件下很难获得的信息。此外，计算机模拟

对于理论的发展也有重要的意义，它能为现实模型和实验中无法实现的探索模型作详细的预测，并提供方法。如材料在极端压力或高温下经历相变的四维体系等。

材料分析和建立模型的传统方法大致有三类，它们由所考察材料的性质是在什么尺度上的表征而定。凝聚态物理学家和量子化学家处理的**微观尺度范围**，属最基本的模型，此时材料的原子结构起显著作用。第二类建立是在唯象的层次上，许多最复杂的分析是在**中间的尺度**上进行，此时应用连续的模型比较合适。最后是**宏观尺寸**，此时大块材料的性能被用作输入量来研究。历史上，这三种类型层次被不同领域的科学家——应用数学家、物理学家、化学家、冶金学家、陶瓷学家、机械工程师、制造工程师等分别采用。

既然材料性质的研究是在不同尺度上进行的，那么，**计算机模拟也应根据对象的尺度范围而划分为若干层次**。一般说，可分为**电子层次**(如电子结构、能带)、**原子分子层次**(如结构、形貌、力学性能、热力学和动力学性能等)、**微观结构层次**(如晶体生长、烧结、位错网、粗化和织构)，以及**宏观层次**(如铸造、焊接、锻造和化学气相淀积)等。它们对应的空间大致为 $0.1\sim 1\text{nm}$ ， $1\sim 10\text{nm}$ ， $10\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ ，以及微米以上的尺度。对于空间尺度大于 $1\mu\text{m}$ 以上的对象，模拟时已不用考虑材料中的个别原子分子的行为，而采用所谓“连续介质模型”(如材料的弹性和塑性、断裂力学、扩散、热传输和相变等)。对于更大的空间尺度，则涉及材料的工程模拟和使用中的行为模拟(如寿命预测、环境稳定性和老化等)。

在研究微观尺度下的材料性能时，**统计力学**仍是十分有用的原子级模拟方法。描述大量原子怎样聚集在一起、并决定大块材料的性质的一个常规的方法是 Boltzmann、Gibbs 和 Einstein 等人在 20 世纪初提出来的经典统计力学，这种经典方法最明显的成功是对相变的理解。例如，固体的结晶有序，合金的成分有序或铁磁体的磁化；**但它们只是原则上的成功，大部分情况下的细节还说不清楚**。这是因为许多模拟的情况只属于所谓“**物质的平衡态**”，也就是说从头至尾都是一个与环境达到热平衡与化学平衡的系统。但是，许多工艺上的问题是**远离平衡态的**，例如，金属合金、多元陶瓷或聚合物材料中的化学成分分布；还有的例子发生在材料加工过程中，如在烧结、蒸发等过程中，物质几乎总是被迫离开它们的平衡状态。因此在铸造、焊接、拉丝和施压等情况下，统计力学也许是不合适的。在过去十年期间，非平衡过程的理论和与此过程有关的数学模型技术已经取得很大进展，但是还有许多深入的问题(耗散结构和混沌等概念怎样在材料科学中获得应用)仍有待解决。

由于过去 20 年间巨型计算机的出现，当计算机模拟用于规则(或非常接近规则)的结晶固体时，这些计算已经达到定量预测的能力。最新的进展表明，有可能以相当的精度来描述诸如缺陷附近的晶体形变、表面和晶粒边界的非规则图像。有的新方法甚至有可能用以研究物质的亚稳定状态或严重无序状态。最近，已经提出一种**总能量从头算起的新方法**，可以用现今已有的计算机技术来处理有 50 至 100 个原子的超晶胞中的问题。实际上，如果这种从头算起的方法能达到预期的精度，对于大批材料模拟问题可能获得定量的结果。如果处理材料尺度层次是在微米或更大的量级上(比相邻原子间的距离要大得多时)，在模拟这样尺度层次上的材料性质时，人们常常不必关心单个原子的位置，只需处理局部平均性质，在对材料的密度、温

度、应变和磁化等性质上，就是这样来处理的。

对于模拟完整和非完整晶体的结构、动力学和热力学的性质时，目前主要采用三种方法来进行模拟，它们是分子动力学、蒙特卡罗方法和分子力学方法。

计算机模拟已应用在材料科学的各个方面，包括的内容有：分子液体和固体结构的动力学，水溶液和电解质，胶态分子团和胶体，聚合物的结构、力学和动力学性质，晶体的复杂结构，点阵缺陷的结构和能量，超导体的结构，沸石的吸附和催化反应，表面的性质，表面的缺陷，表面的杂质，晶体生长，外延生长，薄膜生长，氢氧化物的结构，液晶，有序---无序转变，玻璃的结构，粘度，蛋白质动力学，药物设计等。

随着计算机运算速度日益加快、计算机的内存不断增大，计算机的功能也就越来越大。计算机模拟由于有计算机图形学的帮助，不但能使模拟易于观察和易于理解，而且可进一步与计算机技术中刚开创的虚拟现实的新领域相结合。在虚拟现实中，计算机模拟的结果不仅可用计算机图形学表达，而且也能用五官来“感受”。例如通过人手，能“感觉”到原子间的作用力的反馈，大分子的表面也可用手“触摸”到。目前已用此技术获得了对药物设计有用的信息。

美国的 Biosym Technologies 公司已经开发出多套计算机模拟软件，如电子、光学和磁性的模拟软件(Software for Electron, Optical and Magnetic Materials Simulation, 简称 EOM), 固态化学研究软件(Software for Solid State Chemistry Research), 模拟无机材料的结构和性能的软件(Simulating the Structures and Properties Of inorganic Materials), 聚合物体系的性能预测和分析软件(Property Prediction & Analysis Of Polymer Systems)等。利用这些软件，工业界已经解决了材料科学中的不少实际问题。

长期以来，材料研究大多数情况是先试制出材料，然后再分析其特性，再看有什么用处。这种研究要依赖大量的实验，需要进行大面积的筛选才能得到较好的材料。这种研究方法带有很大的偶然性和盲目性，要消耗大量的人力、物质资源和时间，已不能满足对高新材料研究的需要。用计算机辅助设计和模拟的专家系统进行材料设计，可以摆脱这种实验先行的研究方法，用较少的实验、较短的研制过程，就能获得较为理想的材料。材料科学走计算机辅助设计和计算机模拟(也称计算机仿真)之路，从理论和实际两个方面向人们提供了材料研究由必然王国到自由王国的可能。

参考文献

- [1]师昌绪. 发展新型材料要重视材料科学. 大自然探索, 1987, (2): 1
- [2]肖纪美. 材料的环境、结构和性能. 大自然探索, 1987, (2): 5
- [3]肖纪美. 材料学海拾贝. 材料科学与工程, 1993, (1): 1
- [4]郭景坤. 材料科学的发展与动态. 物理, 1993, (1): 4
- [5]李成功, 姚熹. 当代社会的先导新材料. 北京: 新华出版社, 1992
- [6]刘江龙等. 环境协调材料的现状及其发展. 材料导报, 1995, (3): 6
- [7]梁光启, 林子为. 工程材料学. 上海: 上海科学技术出版社, 1987
- [8]夏宗宁, 贺立, 吕允文. 材料科学中的计算机模拟. 化工新材料, 1996, (2): 1

第一章 材料的电子理论

以电子理论为基础，从原子或电子尺度上进行合金设计已成为当前材料科学中最为活跃的前沿领域之一，这一领域的工作目的在于能够从分子、原子或电子层次上探讨和认识材料的微观结构与宏观性质的相关机制，开发新的材料。

电子结构分为孤立原子的电子结构和一个固体材料中原子聚合体的电子结构。例如对于用来强化金属的诸如塑性变形及热处理等问题，通常只采用电子理论较为基础的部分，即自由电子理论，而对于许多物理性质的充分论述，则必须考虑一块金属的大量原子间的相互作用。这一理论有助于了解电、磁、热及光学行为的许多方面。本章主要介绍自由电子理论。

1.1 原子间的结合与电子

晶体的性质取决于原子间的结合，原子结合成晶体的键合类型有离子键、共价键、范德华键、金属键等。离子键、共价键、金属键是化学键，范德华键是物理键。

1.1.1 离子键

离子键也称为极键，异极键，电价键，是带异类电荷的离子间的静电吸引的结果。例如 KCl ， Na^+ 和 Cl^- 离子结合成晶体、这种键合形式称为离子键。物质的化学稳定性取决于外层电子结构的组态，惰性气体的化学性质不活泼，是由于其外层的八个电子完全充满 ns 和 np 支壳层，这种外层电子结构是特别稳定的组态，离子化合物稳定是原子通过失去或得到一个或几个电子形成满的 ns ， np 支壳层， NaCl 化合物中的 Na^+ 离子具有氖的电子组态， Cl^- 离子具有氯的电子组态。离子化合物 A_xB_y 对晶体结构的唯一限制是 A 和 B 型离子的最近邻数必须与化合比 $x:y$ 成反比。两类离子的相对大小对晶体结构也有影响。这些特点限制了离子晶体的密堆，使其最高配位数不超过 8。图 1-1 是一些离子化合物晶体结构。

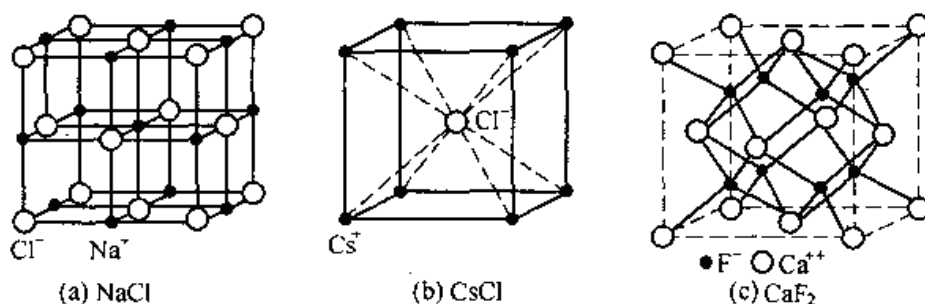


图 1-1 一些离子化合物的晶体结构

一般而言，离子键具有明显的空间取向，离子键结合的晶体高的熔点、强度和硬度，而热膨胀系数较低。这些性质表明原子间结合力很强。离子键的电子都束缚在各个原子的原子轨道上，对导电性没有贡献，因而离子晶体是绝缘体。但在熔化状态，可借助于离子迁移导电。

1.1.2 共价键

稳定的满的 $ns+np$ 支壳层也可以通过两个原子共享它们的电子过程来实现，这种结合方式称为单共价键结合，如图 1-2 所示。共价键具有饱和性和方向性的特征。两个公有

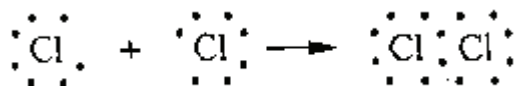


图 1—2 氯原子的共价键结合

电子必须自旋反平行，形成电子配对后不能再与第三个电子配对，键合是两原子间电子由共振效应引起的振荡对换。单共价键的数目等于填满 $ns+np$ 壳层所需的电子数，周期表第 IVB 副族元素在 $ns+np$ 壳层有 N 个电子，因而可以共享 $(8-N)$ 个单共价键，形成的晶体结构必须有 $(8-N)$ 个近邻，共价键才能饱和。共价键具有明显的空间取向，例如金刚石结构，每个碳原子有 4 个近邻，键合是饱和的，而且 4 个共价键指向规则四面体的顶角。应该说明的是，在共价键的上述特点中， $(8-N)$ 规则不能应用于 IB \rightarrow IIIB 族元素。共价键结合的晶体具有高熔点、硬度和强度。由于所有外层电子束缚在共价键中，所以它是绝缘体，而且在液态也不能导电。

1. 1. 3 范德华键

所有原子、离子和分子相互间具有的吸引力，称为范德华力，这种作用力只有在惰性气体低温下形成的晶体、二原子分子的固态结构中才是唯一的，而且很弱，在大多数晶体中、范德华力被很强的离子键力、共价键力超过。范德华力是分子或原子的瞬间偶极矩引起的，使分子或原子间产生引力，该引力与电子云交叠时产生的斥力平衡。范德华键的特点是没有方向性和饱和性，晶体结构主要取决于几何因素，因而趋于密堆结构。这种晶体也是绝缘体。

1. 1. 4 金属键

在金属晶体中，金属原子上的价电子在整个晶体内自由运动，金属晶体就是靠自由价电子和金属离子形成的点阵之间的相互作用结合在一起的。这种相互作用称为金属键。金属键没有饱和性和方向性。由于外层电子可以在离子构成的点阵中自由运动，使金属晶体不同于其它晶体，具有导电性、导热性和可塑性。金属间也是公用电子的共享，是动态的共享，而且不局域，无方向性而且键合强度弱。这区别与共价键。金属的变形能力强与此密切相关。金属键与共价键有类似的地方，但其外层电子比共价键更共有化、非局域化，与共价键最大区别是缺乏饱和性和方向性。

应该指出，许多晶体的结合键是综合性的，同一种晶体可以由几种键组成，或者晶体中的键合不是很经典的，可以是几种键的混合物，例如在一些金属间化合物中，键合是离子键（共价键）和金属键的混合物。

1. 2 自由电子近似

电子理论最初来自于金属，然后才发展到其它材料。金属的电子理论是为了解释金属的良好导电性而建立起来的，后来的进展对认识和开发金属材料起了很大作用，现在已经成为液态和固态等凝聚态的理论基础。德鲁特首先预言在金属内含有带电粒子气体，其运动使金属具有良好的导电性，不久，劳伦兹证实了这些粒子为电子，从而建立了金属的自由电子理论。

德鲁特—劳伦兹模型认为，金属中的原子不是靠化学键，而是靠金属中运动的自由电子的静电吸引结合在一起的。这个理论从开始就非常成功。它解释了金属的高电导(σ)和热导(K)特性；解释了魏德曼--弗朗兹定律。

$$K / \sigma = 3(k / e)^2 T \quad (1-1)$$

与实验值符合得很好，式中 k 是玻尔兹曼常数， e 是电子电荷， T 是温度；它也解释了金属

的光学特性。这个理论的不足之处是电子的总能量过高地估计了电子的比热。

后来泡利把费米—狄拉克量子统计力学应用到电子气中，索末菲在这个基础上，假定自由电子在金属内部受一个均匀势场作用，使这些电子保持在金属内(高温除外)，即电子在完全自由的情况下，标志力场的势能函数 $V(x)=0$ ，自由电子的波函数为

$$\psi(x,t) = \psi(x)\exp(i2\pi vt) \quad (1-2)$$

式中， $\psi(x) = A \exp(i2\pi x/\lambda)$ ，它对应的薛定谔方程为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \psi = 0 \quad (1-3)$$

这一方程不随时间而变，为定态薛定谔方程。

有了自由电子的波函数，就可以确定在晶体中某处找到电子的几率，即波函数的平方 $|\psi|^2$ 表示在某处找到电子的几率，而在整个晶体中找到自由电子的总几率为

$$\int_0^L \psi\psi^* dx = A^2 L \quad (1-4)$$

式中， L 是一维晶体的长度。根据波函数的归一化条件，即 $A^2 L = 1$ ，有

$$A = 1/\sqrt{L}$$

归一化的波函数为

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{j\theta} \quad (1-5)$$

式中， $\theta = 2\pi x/\lambda$ 。在金属中某处找到电子的几率是

$$\psi\psi^* = \frac{1}{L} e^{j\theta} e^{-j\theta} = \frac{1}{L} = \text{常数}$$

表明找到电子的几率处处相等，即 $V=0$ 时，电子在金属中的分布是均匀的。

最后，使波函数满足边界条件，导出允许波长。假设把一维晶体弯成一个金属环周长为 L ，则 x 和 $x+L$ 处的波函数应该相等，即

$$\psi(x) = \psi(x+L) \quad (1-6)$$

上式称为玻恩—卡曼条件，或称为周期性边界条件。

如图 1-3 所示。式(1-5)可以写成实部

为 $\psi(x) = 1/\sqrt{L} \cos 2\pi x/\lambda$ ，因此

$$\psi(x+L) = \frac{1}{\sqrt{L}} \left(\cos \frac{2\pi x}{\lambda} \cos \frac{2\pi L}{\lambda} + \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \sin \frac{2\pi L}{\lambda} \right)$$

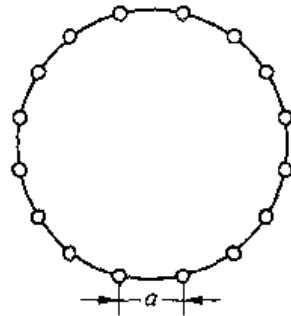


图 1-3 玻恩—卡曼边界条件

要满足玻恩—卡曼边界条件，必须有

$$\cos \frac{2\pi L}{\lambda} = 1 \quad \sin \frac{2\pi L}{\lambda} = 0$$

$$\frac{2\pi L}{\lambda} = \pm 2\pi n$$

$$\lambda = \frac{L}{n}, \quad n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm \frac{N}{2} \quad (1-7)$$

式中， N 是金属环中的原子数， n 只能取整数值。上式表明， N 个原子组成晶体，简并化的能级发生分裂、分裂成 N 个允许波长，这些波长不能连续变化，只允许取分立的值。最大波长是 L ，最小波长是 $2L/N=2Na/N=2a$ ， a 是原子间距。由此可以求出晶体中的能级。

由于电子具有波、粒二象性，根据德布罗意关系式

$$P = h/\lambda$$

经典力学中的动能可以写成

$$E = mv^2/2 = (mv)^2/2m = P^2/2m = h^2/(2m\lambda^2)$$

m 为电子质量，以 N 个允许波长代人，得

$$E = \frac{n^2 h^2}{2mL^2} \quad n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm \frac{N}{2} \quad (1-8)$$

上式表明，当 N 个原子组成一维晶体，简并化的能级分裂成分立的能级。这些能级分别和 N 个允许波长和 N 允许能量值对应，这些值分别称为**波长本征值**和**能量本征值**。分裂后的能级也确定 N 个对应的波函数，称为**本征函数**。图 1—4 表示出这些分立的能级构成的能带。图中 r_0 是原子间距， ΔE 是能带宽度。在晶体中，由于 N 的数目很大，相邻能级间的波长差很小，能量差就很小，因而能谱是“准连续”的。在能谱中，每个能级可以容纳自旋反平行的两个电子，公有化电子分布在这些能级中使系统的能量最低。

对于边长为 L_x, L_y, L_z 的具有三维空间的金属晶体，电子在所有方向运动、因此式(1—8)变成

$$E = \frac{h^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{n^2 h^2}{2mL^2} \quad (1-9)$$

式中， n_x, n_y, n_z 分别是在 x, y, z 方向上的量子数，且取整数值。这时 $n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$ 不一定是整数，需要用新量子数表示这些能级。可行的方法是引入一个参量波矢量 K ，将原来的能量空间转换成波矢的 **K 空间**，这样一来，讨论电子在能量空间出现的几率、变成讨论电子在 K 空间出现的几率，从而解决了量子数不为整数带来的问题。

引入的波矢的绝对值是波长的倒数。即 $|K| = 1/\lambda$ ，因而是单位长度内的波数，也称为波数矢量；矢量的方向表示平面波的传播方向。矢量在正交坐标系中的投影是 K_x, K_y, K_z 。这个空间称为 **K 空间**。在 K 空间中

$$E = \frac{h^2}{2mL^2} \cdot L^2 (K_x^2 + K_y^2 + K_z^2) = \frac{h^2 K^2}{2m} \quad (1-10)$$

K_x, K_y, K_z 分别取 $\pm 1/L, \pm 2/L, \pm 3/L \dots$ 组成的数组(K_x, K_y, K_z)确定一个允许能级，当 K_x, K_y, K_z 取值为零时，点(0,0,0)确定一个基态。如果 K 以空间的零点为球心作一个球面，则球面是等能面，即球面上每个能级代表点所代表的能级有相同的能量。能量在 E 和 $E+dE$ 之间的能级数就是在球壳中的代表点数，即

$$dZ = V \times 4\pi K^2 dK$$

其中 V 是体积，每个能级可以容纳自旋反平行的两个电子，能量在 $E \sim E+dE$ 之间的状态数为

$$dZ = V \times 8\pi K^2 dK \quad (1-11)$$

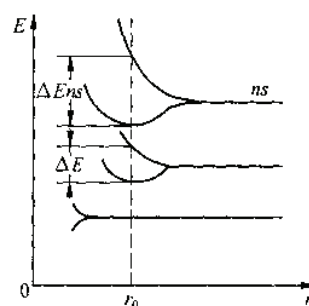


图 1-4 晶体中形成的能带

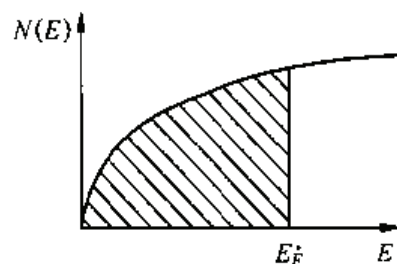


图 1-5 自由电子的状态密度曲线

由式(1-10) 得

$$dE = \frac{2h^2 K}{2m} dK$$

代入(1—11), 经整理得

$$dZ = 4\pi V \cdot \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2} dE \quad (1-12)$$

dZ / dE 称为状态密度. 用 $N(E)$ 表示有

$$N(E) = 4\pi V \cdot \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2} \quad (1-13)$$

显然, $N(E)$ 和 E 有抛物线关系, 如图 1—5 所示。图中影线部分是 0K 时被电子占有的能级, E_F^0 是 0K 时能量最低的占有态的动能, 称为 0K 时的费米能。

由统计物理可知, 电子遵守费米—狄拉克分布, 在热平衡时, 电子处于能量为 E 的状态的几率为

$$f = \frac{1}{e^{\frac{E - E_F}{kT}} + 1}$$

式中, E_F 为 TK 时的费米能。由费米—狄拉克分布函数可知, 当 $E = E_F$ 时, $f = 1/2$; 如果 $E - E_F = kT$, 则 $f = 0.27$, 即随着温度的升高, 热能 kT 使能量稍低于 E_F 的电子激发到能量较高的状态, 使能量为 E_F 的状态被占有的几率为 50%; 能量比 E_F 大 kT 的状态被占有几率为 27%。在室温时 $kT = 1/40$ eV; 而单价金属的费米能约为 4eV, $kT \approx 10^{-2} E_F$ 。因此, 只有少量能量和 E_F 接近的电子能够吸收热能而跃迁到能量较高的原来空的状态; 能量比 E_F 低得更多 ($E - E_F > kT$) 的电子不能吸收热能, 因为这些电子一旦吸收热能, 会跃迁到较高能量的状态, 但该状态已被电子填满。这是和经典物理截然不同的观点, 经典粒子的系统中, 加热气体分子, 热能将平均分配给所有粒子, 而量子力学系统中, 加热金属, 只有一小部分电子吸收热能。

由能级密度和费米分布函数, 可以计算

$$E_F^0 = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} \quad (1-14)$$

式中, $n = N/V$ 代表电子密度, 知道电子密度可以给出一些单金属的 E_F^0 值。

当 $T > 0$, 且 $kT \ll E_F$ 时

$$N = C \int_0^\infty f \sqrt{E} dE$$

经计算得到

$$E_F = E_F^0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F^0} \right)^2 \right] \quad (1-15)$$

上式表明, 温度升高时 E_F 比 E_F^0 小, 但因 $kT \ll E_F^0$, 上式中 $\frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F^0} \right)^2$ 是一个小量, 下降很少, 直到金属处于熔化状态的温度, E_F 和 E_F^0 的差别都可以忽略。

电子的平均动能为

$$\bar{E} = \bar{E}_0 \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{kT}{E_F^0} \right)^2 \right] \quad (1-16)$$

即随着温度的升高, 平均动能增加一个小量。

现在再讨论一下自由电子论中的薛定谔方程。将经典力学中的动能 $E = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$ 代入式

(1-3) 可以得到

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \psi(x) = 0$$

令 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, 得

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = E \psi(x) \quad (1-17)$$

上式为薛定谔方程。像所有物理基本方程一样, 薛定谔方程也没有严格的证明, 它的正确性是因为由它导出的结果和实验相符。推导上式时, 假定 $V(x)=0$, 所以式(1-17)中的 E

是电子的动能, $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$ 也表示动能。

一般情况下, 势能 $V(x) \neq 0$, 则压是动能和势能之和, 称为总能, 动能则为 $E-V(x)$, 因而薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = [E - V(x)] \psi(x)$$

即

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E \psi(x) \quad (1-18)$$

在三维晶体中, 则有

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r) = E \psi(r) \quad (1-19)$$

式中, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 是拉普拉斯算符, $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ 表示动能, $V(r)$ 表示势能。若总能用哈密顿算符表示, 则薛定谔方程为

$$H\psi = E\psi \quad (1-20)$$

上式是单电子的波动方程, 即是描述晶体中一个电子的运动状态。对晶体中电子态的充分描述, 需要解大量粒子(离子和自由电子)的薛定谔方程, 它是一个多体问题的量子力学解, 解这样的方程很困难, 因此需要作一些简化假定。即假定晶体点阵完整无缺陷; 晶体无穷大 ∇ 不考虑表面效应; 离子静止在晶格点上, 没有热振动。在作这些假设之后, 多体问题简化成多电子问题, 即系统含有大量相互作用的电子、在点阵势场内运动, 系统的总能量为

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i(r) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N v_{ij} \quad (1-21)$$

式中, $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ 是第 i 个电子的动能; $V_i(r)$ 是第 i 个原子的核和离子实内部的电子势能; v_{ij} 是价电子之间相互作用引起的势场。它们都对系统所有粒子 N 求和。可以看出, 这个问题

仍然非常复杂, 需进一步作简化假定, 即再假定忽略 $\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N v_{ij}$ 项, 假定每个电子独立地在离子势场中运动, 也就是说, 晶体中的电子是一个独立粒子系统, 这样假定把多电子问题简化为单电子问题, 系统的总能量为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \quad (1-22)$$

这就是能带理论中的“**近自由电子近似**”。如果再假定 $V(\mathbf{r}) = \text{常数}$ ，把坐标的零点移到点阵平均势场 $V(\mathbf{r})$ 处，则 $V(\mathbf{r})=0$ ，系统的总能量为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (1-23)$$

因而单电子问题变成只讨论电子在平均势场中的动能，这就是前面讨论的**自由电子近似**。

自由电子论作了两个大胆尝试，第一个尝试是假设自由电子在金属晶体中的恒定势场下运动，在此模型下建立薛定谔方程，并将电子从能量空间转向波矢空间(K 空间)考虑，建立了 K 空间理论，即在 K 空间中，K 等价于动量，因此一个电子的动能当取 $V_0=0$ 时，是这个自由电子能带底时的总能量随 K^2 而增加到最大为费米能

$$E_F = \frac{\hbar^2 K_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^3 n)^{\frac{2}{3}} \quad (1-24)$$

式中容纳了所有的自由电子，并按泡利原理在每个状态中包含两个自旋相反的电子。这里 K_F 是费米波数， n 为单位体积内的自由电子数。另一个大胆尝试是单电子性质。薛定谔方程真实的势场应包含所有电子—电子之间相互作用的集合项。每一项都依赖于电子所处的位置，所以它依赖于 ψ^2 ，即依赖于这个方程的解。于是真实方程就是一个不可能求解的多电子方程。但通过假设一个电子是原子实和其它价电子在均匀势场中的处理，就可以得到有着固定的 V 分布(势分布)的单电子薛定谔方程。也就是说，自由电子理论把电子的运动状态从一个多体问题转化成单体来处理。在这一过程中，必须正确地考虑到这些电子的费米对称性，从而原子间产生交换相互作用。其效果是每个电子被一个小的交换空穴所包围，在交换空穴中找不到与其它电子相同的自旋。这相当于每个电子变成了独立粒子，从而整个晶体构成一个独立粒子系统。

第二章 材料的结构与缺陷

2.1 晶体结构

2.1.1 金属的三种基本晶体结构

大部分金属都属于 **fcc(面心立方)**，**bcc(体心立方)**，**hcp(密排六方)** 中的一种。具有其它结构的金属 Mn, Hg 等极其稀少。因此主要讨论这三种晶体结构。图 5—1 中表示体心立方、面心立方、密排六方三种晶体结构的原子排列。在该图中，用几种不同画法表示这些晶体结构，但都对应同样的结构。

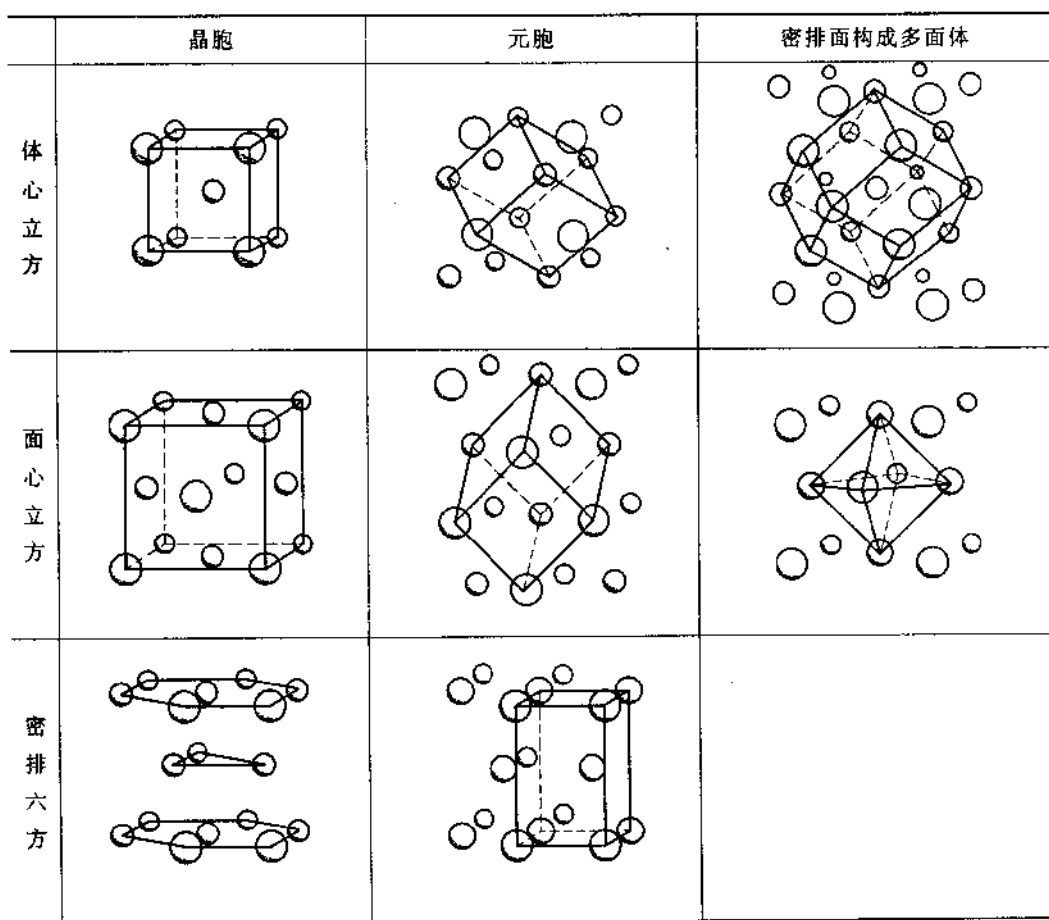


图 5-1 三种晶胞的晶体结构和原子排列

面心立方和密排六方两种结构是用相当于原子的球尽可能地堆积而没有间隙的结构。也称作密排结构。即无论在面心立方还是在密排六方结构中，最近邻的原子间和第二层邻接原子间的关系是完全相同的。但是较远的第三层邻接及更远的原子间的关系不同，这可以理解为，采用密排结构堆积的原子，其原子间力大体受对方原子核方向上的向心力支配。

体心立方结构是比密排结构间隙稍多一些的结构。结构出现间隙多的原因之一是不仅存在着原子间的向心力，而且存在键合力中共价键的方向性。Fe 等许多过渡金属系取体心立方结构就是基于这种理由。Na 和 K 等碱金属取体心立方结构是根据熵效应，即由于原子热振动。温度越高，周围越需要有自由空间。

金属由于相变从面心立方变成密排六方，或者从面心立方变成体心立方结构的情形很多，这时同类密排结构间的相变，体积几乎没有变化，但从面心立方和密排六方向体心立方的转变，体积有些膨胀，(纯铁在相变点 A3 处约为 1%)，这从上述的间隙大小可以说明。

晶体中的原子间隙与原子扩散有密切关系。铁之类的纯金属晶体，根据不同转变温度可得到不同晶体结构(同素异构转变)，与 fcc(A1)和 hcp(A3)结构相比，在 bcc(A2)结构中，自扩散或杂质扩散的激活能是前者的 25%，体心立方结构晶体更容易发生原子扩散。

图 2—2 表示金属单晶在周期表上的分布。在该图中，从靠近左下方向省推进，晶体结构从 bcc 向 fcc 或 hcp 变化，并再向 bcc 周期地变化。正确描述这种变化机制是相当困难的，但可说明使这种结构稳定的价电子状态周期性地出现，例如 bcc 结构的情形。

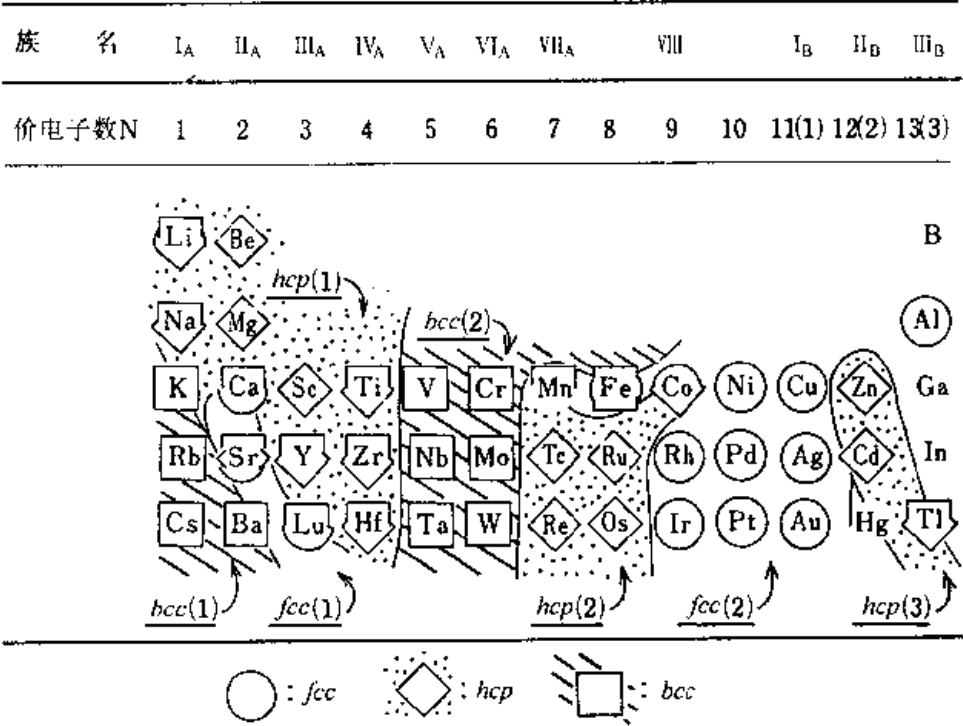


图 5-2 金属单晶的晶体结构在周期表中的分布

2. 1. 2 晶体结构的稳定性及控制

人们已经很少考虑金属等固体采用上述特定晶体结构的理由。原子间的结合只有在

无方向性的中心力的情况下，把原子看作刚体球(刚体球近似)，采用致密填充空间的密排结构在能量上是最有利的。特别是离子半径小，可成近似刚体球的状态，fcc 结构广泛存在。

另一方面，具有 bcc 晶体结构的金属也相当多，从这一事实，甚至从同种物质不同温度下 fcc 和 hcp 转变成 bcc 许多事实出发，可以认为 bcc 结构利密排结构结合能(稳定性)非常接近。

最近用理论计算也证明了这一事实，如果与金刚石等更复杂的结构比较，表明 bcc 结构与密排结构偏离不大。

用刚体球来考虑，bcc 纳构的空间填充率为 68%，和 fcc 结构的 74%相当接近，实际上原子变形使这种差别更小。对于最近邻的原子来说，fcc 点阵的配位数为 12，与此对应的 bcc 则不少于 8，这是根据最近邻原子在(111)方向上有共价键的因素推断的。然而在体心立方晶体中，距第二层邻接原子不太远处配位数为 6，与最近邻原子的配位数 8 合起来变成 14。该数值表示 bcc 是各向同性的。

1. 原子间的键和电子

如的所述，固体的结合力来自物质内部原子的能量状态，这种能量状态和孤立原子的能量状态不同。对原子能量起作用的是电子。孤立原子的电子状态与元素周期律有关。电子轨道能级具有分立的值，一个原子和另一个原子接近，最外层的电子(价电子)轨道产生部分重叠。重叠轨道的能量减少，产生结合力，从而形成分子。

固体中聚集着比分子多得多的原子，这时两个原子间的结合基本是共价键的。但金属中的原子间结合是特殊的，它们的所有原子都结合在一起。前述自由电子的概念就是指担任原子间结合的电子在特定的原子周围没有定域，在这个模型中没有其他键合方式。实际金属中价电子不是在晶体内完全自由地运动，而是在晶体阵点上存在离子，即原子核和它周围的内层电子具有带正电的静电电位，自由电子在其影响下运动。

由于价电子的运动能较大、遇到离子势垒也不完全停止，电子的运动由于离子的周期排列受到调制，如果势能大于动能，电子像共价结合那样，被定域在特定的离子周围，这种近似观点更接近金属的真实状态，称为紧束缚近似。与此相反、势能低时晶体可看成不考虑离子周期排列影响的连续体，称为自由电子近似。

根据经典的自由电子近似模型，把金属作为连续体处理，可以说明关于电导的欧姆定律和电导热导有并列关系的魏德曼—佛朗茨定律的正确性。但是，电子比热容和透磁率，甚至传导电子的平均自由程的实测值，最先借助于量子理论说明。另外，不能用自由电子近似说明的事实也很多。例如，晶体的 fcc 和 bcc 的特定结构，导体、半导体和绝缘体的差异，特别是它们的电阻对温度的依赖，对这些问题作如下说明。

对于接近固体金属电子能量状态的两种近似，即自由电子近似和紧束缚近似，首先从紧束缚观点出发进行探讨。最简单的例子是假定固体只由 3 个原子形成的一维晶体。如图 2—3 所示，最初考虑原子间距 a 非常大的情况，3 个原子间几乎没有相互作用，晶体的量子态与孤立原子完全相同，但是，如果减少原子间距到接近实际晶体的原子间距，各个原子的电子轨道相互重叠，改变了电子的能量状态，这种状态按弹簧连接每个原子的连续振子处理。首先考虑弹簧不连接 3 个原子的情形，3 个原子相互完全无关，用固有振动数

振动，相当于孤立原子。如果用弹簧连接原子，也就是3个原子相互关联，原子结合弱时具有与孤立原子时几乎不变的固有振动数。如果进一步拉紧原子间的弹簧，则出现振动数(能量)的矢量振幅变宽现象。

图2—4给出这种变化，它表示图2—3中三个原子构成的一维点阵的振子模型中，原子间距对振子(电子波)能量的影响，即使对固体中的电子波(称做布洛赫波)也可作同样考虑，随着点阵常数a变小，孤立原子的能级宽度变宽，形成晶体中持有的能带。

如图2—3和图2--4所示，晶体中发生的布洛赫波数和原子的总数相同。图2—3(a)是模拟由3个原子构成的一维点阵的振子模型，描写成以晶体端部作波节的波，无论比这个波的波长短的波，还是比它长的波，原子的振动都相同，即波长的下限被限定在点阵常数的2倍，比下限短的波长实际是不存在的，这种现象称做临界。这表明如果聚集孤立原子制作晶体，产生电子的波，电子波具有各种不同的能量，波数等于晶体所有原子的总数(N)，各个电子波允许的能量密度从狭的能级向宽的能带变化。值得注意的是能带的宽度不受原子总数N的影响。而且能带内分布的能级数等于N，通常非常多，因此能带内的能级可看成是连续分布的。一个能带和相邻的能带之间没有能级，不存在具有这种能量的电子，因此，把能带间隔称为禁带，或称做能隙。

其次，建立了另一种近似，即自由电子近似。假设电子被封闭的在一个边长为L的立方体空间中，求该空间电子的能量。将布洛赫波的波函数 ψ 表达成薛定谔微分方程式

$$[-(\hbar^2/2m)\nabla^2 + V]\Psi = E\Psi \quad (2-1)$$

其中 $\hbar = h/2\pi$ ，h为普朗克常数，m是电子质量。

左边第一项表示电子的动能，第二项表示势能，总能量通过解方程(2—1)求出。在自由电子近似中，设 $V=0$ ，而且在边长为L的立方体之外没有电子，因而在立方体表面 ψ 变为零。以此作边界条件，求解方程(2—1)。解是在x,y,z各晶轴上独立产生边长为L的两端固定弦的振动，每个解对应一种电子的状态,E值如式(2—2)所示，取分立的值

$$E = \hbar^2 K^2 / 2m, K^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \quad (2-2)$$

$$k_x, k_y, k_z = (2\pi/L)n \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2-3)$$

式(2-3)中n的最大值为原子数，K是固体大

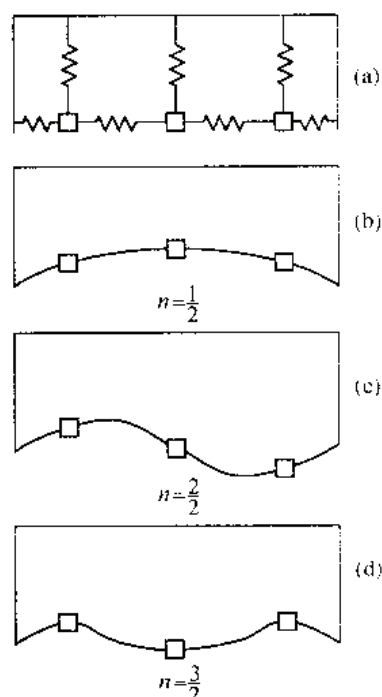


图 5-3 模拟由 3 个原子构成的一维点阵的振子模型

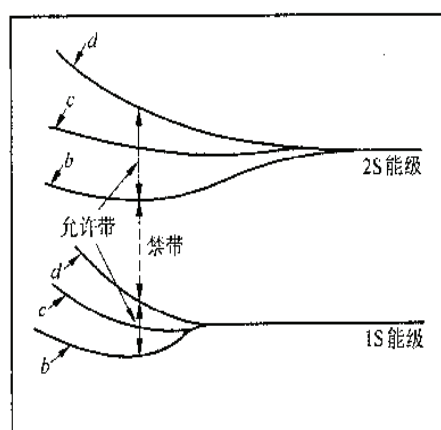


图 5-4 原子间距对振子能量的影响

小为 L 的实空间内被封闭的电子的波数，即布洛赫波波数， E 与 K 的函数关系称作色散关系，自由电子近似的色散关系如图 2-5 中实线和虚线所构成的抛物线。这时生成的布洛赫波是平面波，在原子的位置上存在的几率没有多大变化。

其次我们考虑阵点上离子存在的情况，这时式(2—1)的势能 V 不为零，波函数 ψ 变成具有点阵常数 a 的周期波谷的函数。将其简化，并假定离子的位置处于势阱深处，从计算结果可以理解一维点阵形成图实线的色散关系，即只在 K 值取 $\pm\pi/a$ 整数倍处，曲线存在 ΔE_1 或者 ΔE_2 的不连续分立值。这就是前面所说的能隙。绝对值比 π/a 小的 K 值所对应的 K 空间称作第一布里渊区。

下面说明在布里渊区边界上能量不连续的意义。从结论来说，作为方程式(2—1)的解，布洛赫波是向左右进行的两列波， $\psi_1 = \exp(i\pi x/a)$ 和 $\psi_2 = \exp(-i\pi x/a)$ 构成，在 $K = \pi/a$ 处二者大小相等，成为驻波。这个驻波如式(2—4)所示，是 ψ_A 和 ψ_B 两个

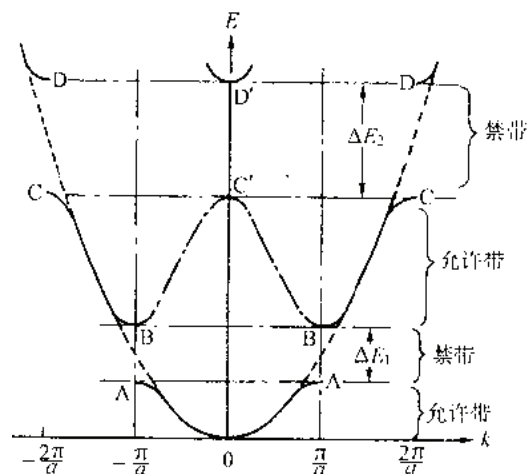


图 5-5 自由电子近似的电子离散关系

$$\psi_A \sim \varphi_1 + \varphi_2 = \cos(\pi x/a)$$

$$\psi_B \sim \varphi_1 - \varphi_2 = \sin(\pi x/a)$$

(2-4)

其中 ψ_A 处于阵点上具有正电价的离子核位置，存在几率 $|\psi_A|^2$ 最大，势能低。与此相反，具有波函数 ψ_B 的电子在离子中间处存在几率高， ψ_B 能量高。其能差为图 2—5 中的 ΔE_1 ， ψ_A 对应于该图的 A 点(或 C 点)，而 ψ_B 对应于 B 点(或者 D 点)。

离开布里渊区边界的电子生成和自由电子大致同时进行的平面波，但在布里渊区边界附近平面波被晶体点阵反射(衍射)，其结果产生驻波，这就是布拉格衍射条件。

布洛赫波由互为反向进行的两列波构成，在布里渊区边界($K = \pi/a$)上，它们的振幅相等形成驻波。换言之， K 稍大于 π/a (边界外侧)处的行波和 K 稍大于 $-\pi/a$ (边界内侧)的行波大小相同，因而 K 值在 $-\pi/a \sim \pi/a$ 之间(边界内)都应相同。这就是研究布里渊区的物理意义。

2. 低维物质

前面叙述了晶体点阵的大小(点阵常数)决定布里渊区的大小和能量的存在范围，下面讨论晶体本身试样)的大小(换言之是原子数)对能量和而里渊区域内 K 可取值的影响。

从量子力学观点出发，如果用矢量 P 替代波矢量 K ，那么对粒子的描述，就可以从 K 空间转为 P 空间(位相空间)。 P 和 K 的关系用式(2—5)表示，而和波长 λ 的关系用式(2-6)表示

$$P = (\hbar/2\pi)K, \hbar = 2\pi\hbar \quad (2-5)$$

$$P = \pm \hbar/\lambda \quad (2-6)$$

这相当于把电子从波动性变成粒子性去考虑，到现在为止，我们讨论了波数 K 产生的晶

体场中电子的波(布洛赫波), 预测了上述的特异效应。布洛赫波即使作为波来看也不是普通的波, 它与晶体点阵间强烈相互作用产生布拉格衍射现象, 形成图 2—3 所示的变形波。

用式(2-5)或者用(2—6)式定义的 P 的量纲和 K 不同, 但它是具有和 K 相同属性的量, 称做晶体的动量(因此在与 K 成正比的 P 空间也同样能研究布里渊区)。根据用图 2—3 和图 2—4 说明的相同理由。如果晶体非常大, 包含的原子数非常多, 那么布里渊区内的可取值即晶体的动量, 或者能量在图 2—2 所示的范围那可看作连续的。但是如果原子数至少在一个轴向(例如试样的厚度方向)变少, 那么该轴向的 K 和 P 应该取分立值 (等于它的原子数)。在动量空间中将布里渊区等间隔分割, P 的值取分离值。

如果原子数减小, 则可预想到晶体的能量状态和体积材料时不同。有人主张利用这种量子效应从三维减少一个以上的轴向晶体尺寸, 从而对得到的二维超薄膜, 一维超细线, 零维超微粒等作为新材料进行研究, 这此物质称做低维物质。

3. 晶体结构的稳定性和电子

下面讨论把布里渊区的概念扩展到三维空间的情形。由于已经把 P 和 K 用矢量定义, 这种扩展将成为单纯的几何学问题。这种情形是对应原子的间距 a 形成 $\lambda=2a$ 的驻波, 把有驻波的布里渊区设定在三维空间, 这时的布里渊区界面不一定垂直于 x, y, z 各轴, 而是垂直于晶体点阵的近邻原子方向。以 bcc 点阵为例, 倒易点阵最近邻阵点的方向为 $\langle 110 \rangle$, 全部为 6 个方向, 布里渊区由 $\{110\}$ 构成 12 面体, 这和图 2—1 中的由体心立方 (fcc 的倒点阵) 最密排面构成的多面体形状相同, 而 fcc 点阵则由 8 个 $\{111\}$ 和 6 个面构成 14 面体。换言之, 布里渊区在倒易点阵的堆积中, K 和 P 的空间成为倒易空间。

其次, 说明一下费米能。如果布洛赫波的能量被看作是图 2-5 的能带, 则最低能量在 $K=0$ 处, 即在布里渊区的中心。离中心越远能量越高, 在三维点阵中, 能量不仅随远离中心的距离升高, 而且不同方向引起能量升高也不同。但是离中心越远能量越高, 在布里渊区的角上能量变得最高。如果在 K 空间中画出等能面, 则在 $K=0$ 附近等能面接近于球体, 在布里渊区边界上等能面垂直于界面。在第二能带里, 相反地 $K=0$ 能量变得最高, 随着接近布里渊区的边界, 能量降低。

实际物质中, 构成布里渊区的原子所具行的电子从低能态顺序地占有轨道, 根据泡利原理, 这个电子不能取和别的电子相同的状态。电子应该从能量低的状态依次填满, 所有电子占据轨道时能量最大值称为费米能, 在 K 空间具有费米能的等能面称为费米面。

费米面处在允许带时, 禁带下面的允许带所有状态(轨道)被电子填满, 称为满带, 对导电没有贡献。相反, 由于含有费米面的允许带被电子部分地填充, 其余是空的, 电子可产生传导。只有一部分电子填满的允许带称作导带。允许带只是一部分被填满的情形, 相当于金属。但大部分用电子填满的允许带中, 没被电子占据的状态(空穴)的移动控制着导电性, 电子产生的电流难以流动, 接近于非金属。

相反, 如果费米面处于禁带中, 在低温下没有电子传导, 电流难以流动。温度上升, 加热的满带电子上升到少数的导带, 导电率升高, 这就是半导体的情形。在不过热情况下, 能隙很大时成为绝缘体, 即在室温 300K 下热激活能为 0.026eV。

从费米能的观点出发, 讨论金属的晶体结构。为了在 K 空间以最低能量储存所提供

的电子，费米面必须接近于球形。如果费米面接近布里渊区的边界，由于能量增加，费米面一部分垂直于边界并被边界吸收聚集。正因为如此，布里渊区的形状只有接近球状才合适。金属的传导电子少时(由于费米面和布里渊区相互作用很大)，具有最接近球形布里渊区的 fcc 结构成为稳定结构，传导电子密度大时，这个条件减弱，因而可能成为 bcc 等其他晶体结构。

如果考虑 k 空间的电子状态(称做电子结构)。则可以从晶体结构的稳定性考察传导性能等金属各种性质。在最简单的情形下，合金的电子结构(电子浓度)特征用每个原子的平均价电子数(n)的函数表示。尤其是 Cu 和 Cu 合金中，由 n 产生稳定的晶体结构有规则地变化，即 $n=1$ 的纯铜是面心立方相，而 Cu—Zn 合金中，Zn 的浓度增加，当 n 达到 1.38 时，保持面心立方结构(α -黄铜)， n 超过 1.38 则成为体心立方(β -黄铜)相，当 n 在 1.58 ~1.66 之间，则成为稍微复杂结构的 γ -黄铜， n 在 1.78 ~1.87 之间晶体取密排六方结构，不仅 Zn 元素如此，加入其他合金元素，这个经验规律也成立，称为休模—饶塞里规律。把服从这一规律的合金称做电子化合物。

用电子密度来决定晶体结构。其结果电子密度引起费米面变化，由于和费米面相互作用，提供电子最低能量状态的布里渊区形状发生变化，晶体结构由电子的能量控制。成功的例子是 Cu 和 Ag 等 1 价的纯金属；多价纯金属或者过渡金属则有特殊性。休莫-饶塞里规律对固体电子理论非常重要，用上述费米面和布里渊区的关系说明的晶体内部电子状态，是控制固体结构稳定性的有力证据。

2.2 晶体的点缺陷

2.2.1 晶体缺陷的分类

通常，金属原子形成比较简单结构的晶体。本来晶体应该是某种结构单位(晶胞)尽量填充平行移动到三维空间里，但实际存在的晶体不只有理想的晶体结构，存在着各种类型的缺陷。晶体缺陷大致分为两类：一类是与构成晶体的元素无关，原子的排列处于几何学的混乱状态，称为点阵缺陷；另一类是原子排列不混乱，构成晶体元素的种类与晶体基体不同，称为化学缺陷。

晶体的不完整性是在晶体形成时引起的。首先，晶体中含有杂质，它作为化学缺陷混入，现在能得到纯度最高的晶体是半导体 Si，这种杂质含量为 10^{-10} 。在金属中最高纯度的晶体，其杂质含量为 10^{-6} ，这种杂质通过提纯从原理上完全可以除去。相反，消除某种点阵缺陷在原理上是完全不可能的，因为金属晶体的自由能在含有某种缺陷时比完整晶体状态还低。重要的是世界上不存在完整晶体。

很多情况下不希望有晶体缺陷，但另一方面，这些缺陷对晶体起着重要作用。我们熟知的半导体，可通过向晶体加入杂质的掺杂工艺来制备。使金属硬化时加入各种合金元素很早就开始实行，这些都是利用化学缺陷的作用。点阵缺陷也对晶体的各种行为起重要作用。

化学缺陷基本上是置换型原子和间隙型原子，前者是与基体元素不同的元素占据阵点，后者是异种原子，它进入原子不应存在的晶体点阵间隙，这种异种原子随机地溶入晶体时，将其称为固溶原子。

在置换型中原子能被固溶的元素必须类似基体点阵的构成元素。原子半径的大小对固溶有主要影响。置换型固溶原子半径不能超过 $\pm 15\%$ 。而间隙型原子半径必须很小，因此能作为间隙原子的元素有气体杂质 H, N, O, C 四种。

基体点阵的结构与致密排结构的 fcc 和 hcp 金属相比，间隙稍大的 bcc 结构金属晶体固溶原子的量更大。

在置换型和间隙固溶体中，不能固溶的杂质从融液冷却过程，在母相中形成原子集团，应作为与母相不同的其他晶体析出。其析出物的晶体结构和母相相同，析出相的点阵和母相连续地连接时，称为共格析出物，析出物晶体结构和母相点阵无关时，则为非共格析出物。即使是相同析出物，尺寸小时是共格析出物，如果尺寸变大则往往形成非共格析出物。

晶体点阵中存在各种类型的缺陷，对应不同维数，晶体缺陷分为点缺陷、线缺陷、面缺陷、体缺陷。基本点缺陷是原子空位和间隙原子。原子空位或者间隙原子也能存在一些邻接的双原子空位，3 原子空位，或双间隙原子，3 间隙原子。原子空位和间隙原子近邻存在的状态称做弗朗克对。在离子晶体中，为了保持电中性、弗朗克对的存在特别重要，而且，杂质和这些点缺陷结合，构成复合缺陷也起着重要作用。在有序合金和化合物晶体中，点缺陷的种类随形成元素的数量而增加。由亚点阵构成点缺陷的多元系中，特定的亚点阵被其他亚点阵元素置换，这种缺陷也可能存在，称做逆位缺陷。

线缺陷也称做位错。所谓位错，是指晶体点阵小生成的折皱部分，它不是断在晶体内部，而是在晶体内部产生环形或消失于晶体表面的曲线状的缺陷。位错中有刃型位错、螺型位错和混合位错等类别。

面缺陷中有各种类型，例如晶界、相界、层错等，晶体的自由表面也是一种面缺陷；普通的金属材料是多晶体，是晶轴指向各个方向的晶粒集合体。因此，晶粒和晶粒之间的边界即晶界在晶体内部必然大量存在。用晶界连接的两个晶粒处于孪晶取向关系则称做孪晶界。在晶粒内部存在层错和逆位相界等面缺陷。三维点阵缺陷是晶体中产生的空洞，称做空腔，它是大量原子空位聚集的结果，不大常见。但在原子反应堆材料的辐照损伤里，往往大量地形成空洞，对材料性能有重要影响。在这种空腔内含有高压气体，称做气泡。

到目前为止所叙述的结构缺陷，是晶体受到各种形式扰乱的状态，基本结构始终还是晶体。但是，如果结构混乱变得极端，就成为已经看不到基本结构是晶体的状态了，这就是非晶状态。金属的非晶状态，即非晶金属是近年来作为一种新材料都在积极地进行研究。非晶态金属可用各种方法制备，特别是通过急冷融液状态，冻结融液的过冷状态得到的非晶态，它在热力学上是玻璃状态，往往称做金属玻璃。

1984 年还发现如果将某种合金从液体状态急剧地冷却，就形成既不是晶体，也不是非晶体，而是原子排列结构介于它们之间的新的有序相。这种新的结构相称做准晶体。现在，在各种合金系中发现了几种不同结构的准晶相。

这里附加说明的是，金属玻璃和准晶体如果以晶体为基准来考虑，可以说它们的结构确实处于混乱状态，但与含有点阵缺陷的晶体有本质的差异。

金属玻璃和准晶体是一种亚稳状态，必须看作比晶体更混乱的另一种新相。从热力学上来说，准晶体是亚稳平衡相，金属玻璃是过冷状态冻结的非平衡相。

归纳以上金属晶体的各种混乱状态，有以下几类：

1. 完整晶体(假想的)
2. 不完整晶体

(1)化学缺陷：置换型固溶体原子，间隙型固溶原子，析出物

- (2)点阵缺陷：A 点缺陷：原子空位，间隙原子
B 位错：刃型位错，螺型位错，混合位错
C 面缺陷：层错，相界，晶界
D 体缺陷：空腔，气泡

(3)准晶体

(4)非晶态金属

2.2.2 点缺陷

1. 晶体点缺陷的特征

点缺陷是晶体中热平衡状态下存在的唯一点阵缺陷。能量越小点缺陷存在的越多。由于金属结构是密排的，间隙原子近入后，周围的点阵必然发生很大弹性应变，间隙原子的能量具有相当大的值。因此，在金属中，间隙原子的热平衡浓度小到通常可以不考虑刚程度，我们考虑只有原子空位的情形。

热平衡状态下点缺陷存在对自由能提供了熵，用晶体内能 E 和熵 S ，可将晶体的自由能 F 表示成

$$F = E - TS \quad (2-7)$$

其中 T 是温度。如果不考虑缺陷彼此构互作用而是且缺陷浓度很小，内能的增加量和缺陷浓度成正比。缺陷引入后，原子结构的有序度减少，熵增加。在缺陷浓度很小的范围内，熵的增加率很大，并随着浓度的增加而减少。图 2-6 表示原子空位浓度和自由能的关系，对应缺陷浓度，内能的变化量为 ΔE ，熵的变化量为 $T \cdot \Delta S$ ，自由能的变化量 ΔF ，由图可知，对应某种缺陷浓度 C_v ，自由能应取最小值， C_v 是热平衡浓度。

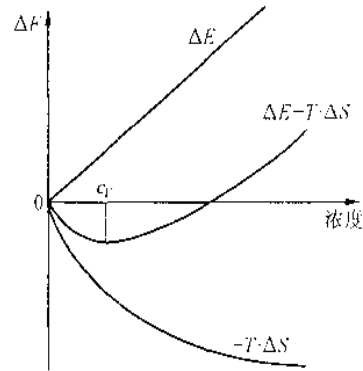


图 5-6 原子空位浓度和自由能的关系

熵的变化由原子排列自由度变化的组态熵项 ΔS_c 和来自振动能分配方式的振动熵项 ΔS_f 组成，现在假设出 N 个阵点组成的晶体中引入 n 个原子空位。根据玻尔兹曼定律，组态熵为 n 个原子空位的排列方式数 W 的对数乘以玻尔兹曼常数 k ，即

$$\Delta S_c = k \ln W = k \ln \frac{N!}{(N-n)! n!} \quad (2-8)$$

振动熵变化是由于原子空位周围原子的结合减弱，振动数减少产生的。将爱因斯坦近似应用于原子的振动，假设邻接于原子空位的 Z 个原子 (Z 称为配位数) 的固有振动数由 ν 变化到 ν' ，每个原子空位熵的增量 ΔS_f 可写成

$$\Delta S_f = 3Zk \ln \frac{\nu}{\nu'} \quad (2-9)$$

设每个原子空位的内能增量为 E_f ，含有 n 个原子空位的晶体自由能变化量为

$$\begin{aligned} \Delta F(n) &= \Delta E - T(\Delta S_c + \Delta S_f) = \\ &= nE_f - kT \ln \frac{N!}{(N-n)! n!} - 3ZnkT \ln \frac{\nu}{\nu'} \end{aligned} \quad (2-10)$$

原子空位的热平衡浓度由 n 值决定， n 必须满足 ΔF 给出最小值的条件，即

$$\frac{\partial \Delta F(n)}{\partial n} = 0$$

在应用斯特林公式 $\ln N! \approx N \ln N - N$ ，可得

$$E_f - 3ZkT \ln \frac{\nu}{\nu'} + kT \ln \frac{N-n}{n} = 0 \quad (2-11)$$

从而热平衡浓度 $C_v = n/N \approx n/(N-n)$ ，可表示成

$$C_v = \exp(-\Delta S_F/k) \exp(E_F/kT)$$

式中， E_F 称作原子空位的形成能， ΔS_F 为形成熵， $\exp(\Delta S_F/k)$ 为熵因子。实验得到的熵因子值为 $1 \sim 10$ 。

间隙原子的热平衡浓度可用同样的公式表示。但是，间隙原子的形成能比原子空位形成能大 2~3 倍。如下节所述，金属中的原子空位浓度在熔点附近为 10^{-4} ，间隙原子的热平衡浓度在接近熔点时为 10^{-10} ，因此是一个可以不考虑的量。

2. 空位形成能和热平衡浓度

原子空位的形成能和晶体的结合能有密切关系。晶体的熔点也和结合能有关，因此如后面所述，金属中的原子空位形成能和熔点有很好的相关性，熔点的原子空位浓度在任何金属中都有大致相同的值。

原子空位形成能相当于从完整晶体中取出 1 个原子，将其移到晶体表面时所作的功。假设晶体的结合能用邻接原子间结合能 Φ 的总和确定，则每个原子的结合能为 $Z\Phi/2$ (Z 为配位数)。将 1 个原子取出时的内能增量为 $Z\Phi$ ，由于表面上原子的结合能为一半，将该原子移到表面时能量的增加为 $Z\Phi/2$ 。因此原子空位的形成能应为 $Z\Phi/2$ ，即等于 1 个原子的结合能。当然，金属结合能中自由电子能量的贡献大，因此不能只用结合的概念论述。而且，在上面的估算中，也不包括取出原子后点阵的松弛引起能量的增加，从这种意义上说，实际金属的 E_F 值只是结合能理论值的 $1/3$ 。近年来由于金属电子理论的进步，理论上能够相当精确地计算形成能。

实验求原子空位浓度和 E_F 值的方法大致分为两类：一种是用该温度下测定热平衡状态下物性值的方法；另一种方法将试样从热平衡状态急冷冻结原子空位，从物性值的测定估算其冻结量。

(1) 热平衡实验

西蒙斯—巴卢菲法

这是 60 年代由西蒙斯和巴卢菲二人首先实行的方法。该法是将金属限制在高温热平衡状态下，同时测定长度和点阵常数。如果缺陷浓度变化，这两个量的变化率应该相等，但由于温度越高原子空位量增加，长度的变化率 $\Delta L/L$ 比点阵常数的变化率 $\Delta a/a$ 大。设室温下原子空位浓度是个可忽略的量，以室温的 L 和 a 为基准，原子空位浓度可用下式给出

$$C_v = 3(\Delta L/L - \Delta a/a) \quad (2-12)$$

这种方法和其它方法不同，它在测定原子空位绝对量这一点上很有特色，将得到的 C_v 值对 $1/kT$ 作曲线，由此求出贵金属和 Al 中原子空位的 E_F 和 ΔS 值。

正电子湮灭法

正电子湮灭实验本来用于研究金属费米面，但因为容易受点阵缺陷的影响，从 70 年代开始被用来研究金属中的缺陷。所谓正电子湮灭方法，是将 ^{22}Na 等同位素原子核崩塌过程中发生的正电子打入试样中，检出试样中的电子—正电子对湮灭过程中释放出 γ 射线，得到湮灭的电子信息。用检出 γ 射线得到的信息有角相关曲线，能量分析曲线和寿命三种。在电子—正电子对湮灭过程中 γ 射线在正反两个方向上释放出两条射线，但因湮灭电子动量的影响，方向稍有偏移，根据两侧配置的检测器同时测量射线角度的偏移，得到的分布曲线是角相关曲线。

角相关曲线

角相关曲线由内层电子湮灭产生的成分和自由电子湮灭产生的成分构成。 γ 射线的能量产生的分布和电子能量影响产生的角相关曲线相同，但根据固体检测器检出的能量值可以得到能量分析曲线。正电子寿命可由下述方法求出，即检测出原子核崩塌过程中正

电子中连续发生的 γ 射线，随后对正电子和试样中电子构成的电子—正电子对湮灭过程中释放的 γ 射线进行检出前的时间测定。正电子的寿命和正电子所在处的电子密度成反比，因此，根据正电子湮灭实验，可以得到有关电子—正电子对湮灭的对方电子状态信息。

原子空位对正电子湮灭影响很大。首先，原子空位浓度增加，正电子被原子空位捕获，正电子在原子空位中湮灭的比例增加。如果把金属晶体看作是由自由电子和正离子构成的系统，由于原子空位没有正离子，空位就成为正电子容易进入的场所。即空位成为正电子的深势能穴，向晶体内部热运动的正电子应被空穴捕获。而且在空位内部电子密度小，其动量也小，因此，被捕集的正电子的寿命变长，角相关曲线和能量分析曲线变得尖锐。根据改变试样温度测定角相关曲线形状，能够估算空位的形成能。这种测定能比较简便地进行，可应用于大多数金属。

(2)急冷实验

将金属从高温的热平衡状态急冷，进行冻结晶体中原子空位实验。例如将电炉中加热的试样放入盐水等冷却介质中急剧冷却，冷却速度为 $10^5\text{ }^\circ\text{C} / \text{s}$ 。多数金属在室温附近由于原子空位不能移动，仍保留高温下的高浓度状态。

对于高温下容易被周围气氛污染的 bcc 金属等试样，可用舒尔茨法进行急冷，即细线状试样浸入液态氮中，用试样中通入直流电产生的焦耳热加热到高温，然后瞬间切断电流急剧地冷却。这种急冷方法有几点值得注意。其一，由于冷却速度有限，急冷过程中一部分原子空位一定移到晶体表面和晶界处，并在那里淹没，从而需要用某种方法把数据外延到无限大的冷却速度；另外必须考虑急冷过程中热应力引起试样应变的影响。由于热应力依赖于试样的直径，因此需要用试样直径外延到零的方法进行修正。

引入的空位量用低温下电阻的增加来估计，金属电阻用传导电子的点阵振动引起散射与缺陷引起散射的贡献之和表示。缺陷引起的散射和缺陷浓度成正比，由此可以知道冻结的空位内超低温电阻相对量，求出 E_F 值。

(3) E_F 值

求 E_F 值方法是根据上述方法求出各种金属中空位的形成能 E_F 的值，将该值作熔点的函数曲线，由曲线可知， E_F 大致和熔点成正比。表明 E_F 和结合能有关，熔点一般用结合能确定。用玻尔兹经常数 k 乘以温度作能量单位，则 E_F 和 T_m 之间有如下关系

$$E_F = 9kT_m \quad (2-13)$$

由这种相关性可知，所有金属在熔点的空位热平衡浓度大致具有相同值。将式(2-13)代入式(2-12)，求出在熔点处空位浓度为 10^{-4} 数量级。

2. 2. 3 点缺陷的作用

1. 点缺陷的产生、消失

原子空位的热平衡浓度是通过空位产生、移动和消失过程实现的，为了在完整晶体中产生空位，必须同时制造能量大的间隙原子，而且，在完整晶体内部只要空位产生就不能消失，因此，点缺陷的产生和消失通常在晶体中的不完整部分发生。点缺陷最普通的生成源和聚集处是晶界、表面和刃型位错。刃型位错攀移运动更容易生成或吸收空位，是一种重要缺陷。

金属中的点缺陷不仅由热生成，塑性变形和高能粒子辐照都将产生过饱和点缺陷。塑性变形中同类螺型位错相遇，必然形成点缺陷，高能粒子(电子、中子、离子)轰击晶体中的原子也生成点缺陷，用这种方法导入缺陷和热生成缺陷不同。后者除形成能小的特定缺陷(金属产的空位)外，其他缺陷可以忽略。与此相反，塑性变形和辐照生成能量大的点缺陷，因此特意用辐照实验进行金属间隙原子的研究。例如，将金属在超低温下用高能电子射线辐照，导入过饱和空位，间隙原子，研究缓慢升高试样温度时电阻的回复过程，由此获

得空位及间隙原子的迁移能等数据。

2. 点缺陷的迁移

点缺陷要改变它的位置必须越过势垒，这里只考虑金属产生的最主要的空位迁移。所谓空位迁移是空位邻接的原子移动到空位的位置上，沿原子容易通过的路径迁移时，表示原子位置的能量变化曲线中，最高位置实际是马鞍点，在鞍点，由于周围原子的振动状态发生变化，自由能变化中也包含熵的改变，因此可写成

$$\Delta F_m = \Delta E_m - T\Delta S_m \quad (2-14)$$

式中， ΔE_m 是空位的迁移能， ΔS_m 是迁移熵。

原子在单位时间间隔跳到空位上的频率，换言之，空位迁移到邻接位置上的频率，对越过能量曲线顶点的过程，服从普遍适用的绝对反应速度理论。可近似地表示成

$$v = v_0 \exp(-F_m/kT) = v_0 \exp(\Delta S_m/k) \exp(-E_m/kT) \quad (2-15)$$

式中， v_0 称作振动因子，这种情况下相当于原子的有效振动数。晶体点阵用各种模型振动，但波长为原子间距 2 倍的波具有最大振动数，称做德拜振动数 v_D 。式(2—15)中的 v_0 值为 v_D 。设邻接阵点数为 Z ，则空位跳动频率为 Zv_0 。为了实验求出空位迁移能，用急冷和辐照等方法在晶体中导入过饱和空位，通过变化温度，测定空位聚集前的迁移消失过程。

通常在各种温度(T_1)下测定(等温退火)电阻随时间的变化，求出达到某种回复量的时间 t_i ，把 $\ln(1/t_i)$ 和 $1/T_1$ 作曲线，由曲线的斜率求出 E_m ，称做正交法。或者使退火温度急剧地从 T_1 变化到 T_2 ，求回复曲线斜率的变化($R_1 \rightarrow R_2$)。由 $\ln(R_1/R_2) = -(E_m/k) \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$ 的关系式求出 $R_1 \rightarrow R_2$ ，称做斜率变化法。由式(2-15)可知，跳动频率为 10^{10}s^{-1} ，是一个非常大的值。

3. 扩散

点缺陷所起的最大作用是在晶体内产生扩散（没有点缺陷的迁移就没有扩散现象），即原子混合。气体和液体中的原子和分子由于激烈地运动容易扩散。在晶体中则由于占据阵点的原子交换位置引起扩散。单晶体中原子的扩散称为自扩散。

异种原子通过不同晶粒的界面扩散则称为互扩散，例如晶体中的杂质扩散。为了在晶体中发生自扩散，必须产生原子的直接交换和原子以环状移动的环状扩散，因此，需要非常大的激活能。由于点缺陷比较容易运动，自扩散以点缺陷为媒体，在金属情况下则以空位为媒体进行。空位引起扩散的机制称做空位机制。

以各种目的进行的金属材料热处理，利用了金属中的扩散，加工后的金属进行退火，是加工导入大量位错，由于原子扩散引起攀移、正负位错相互消灭的过程。为时效硬化进行热处理，通过扩散在母晶体中析出过饱和固溶状态的固溶原子。所有这些都是点缺陷空位对扩散起作用。

如果给出晶体中的空位浓度和原子跳动频率，根据空位机制，可求出某个原子经历时间 t 后的距离移动。设原子间距为 a ，根据随机功原理， n 次跳动后的平均移动距离 r 可用 $r = a\sqrt{n/3}$ 给出。设原子的跳动频率为 f ，经过时间 t 之后 $r = a\sqrt{ft/3}$ 。 f 是所研究的原子邻接位置上，空位存在几率和原子跳向空位的频率之积。因此 $f = C_v \cdot Z \cdot v$ 。但是，原子一次跳向空位再回到同样位置的几率比移动列其他方向上的几率大，空位机制产生的原子扩散不是完整的随机功，设修正因子为 F ，则

$$r = a\sqrt{FZ(C_v vt/3)} \quad (2-16)$$

F 在 fcc 金属中为 0.78，在 bcc 金属中为 0.72。另一方面，由于扩散系数 D 被定义为

$$r = \sqrt{2Dt} \quad (2-17)$$

根据式(2—16)和式(2—17)，得到

$$D = a^2 F Z C_v v / 6 \quad (2-18)$$

将给出 C_v 和 v 的式(2—12)和式(2—16)代入(2-18) 最终可得到

$$D = [a^2 F Z v_0 * \exp((\Delta S_F + \Delta S_M)/k) * \exp(-(E_F + E_M)/kT)]/6 = D_0 * \exp(-E_S/kT)$$

D_0 是扩散系数的熵项, E_S 是自扩散的激活能。

该结果的最大特征是金属的自扩散激活能等于空位的形成能与移动能之和。自扩散系数的测定可这样进行: 把放射性同位素放在金属表面上蒸发, 研究随着时间的增加同位素进入金属内部的情形。把各种金属的自扩散激活能值 E_S 作出曲线。实际上对于各种金属, 都近似地满足 $E_S = E_F + E_M$ 的关系。

空位如果在位错线上, 空位容易沿位错线移动, 沿位错线自扩散的激活能约为普通值的 $1/2$, 沿晶界扩散也有同样的情形。

2. 2. 4 辐照损伤

点缺陷大量导入晶体的方法之一是用高能粒子辐照。辐照粒子有电子、中子、质子、 α 粒子、重离子等各种粒子, 对应每种粒子的能量, 其损伤形态也不同。照射金属不仅导入空位, 而且也导入大量间隙原子, 因此辐照实验可用于间隙原子的研究。但是辐照损伤研究的最大目的是了解原子反应堆材料的损伤机制, 对未来的核反应堆的炉壁材料开发做出贡献。

晶体中高能粒子射入, 为了把原子从阵点轰出, 必须提供给原子大于某个值的能量, 这个能量称为位移能 E_d , E_d 值由于入射到晶体中的方向不同而产生差异, 金属的平均值为 $10 \sim 30\text{eV}$ 。

粒子碰撞形成最小单位缺陷是一个可被弹出的原子空位和一个已经被弹出的间隙原子。空位和间隙原子对称为弗兰克对, 弗兰克对自身的能量是 5eV , 弹出粒子的能量一定比它大, 因为即使产生弗兰克对, 当它是非常近接对时, 能完全回复到原来的状态, 因此必须反复碰撞, 形成离它比较远的弗兰克对, 碰撞过程中, 被周围原子碰撞的能量有相当一部分以热的形式逸散掉。

不能说入射能量为 E_d 就容易发生损伤, 因为一部分入射能量不能提供给碰撞的原子。设入射粒子的质量为 m , 晶体的原子质量为 M , 入射粒子的能量为 E , 入射粒子正面碰撞晶体中某个原子时给予这个原子的动能为 E_p , 假定为弹性碰撞, 则用下式给出 E_p 。

$$E_p = 4MmE/(M+m)^2 \quad (2-20)$$

入射粒子为高速电子时, 考虑到 $M \gg m$ 和相对论效应, 可得

$$E_p = 2(E+2m_0c^2)/Mc^2 \quad (2-21)$$

式中, c 是光速, $E_p > E_d$ 时发生损伤。用重离子辐照时, 入射粒子能量比较小时也发生损伤。对于中子和质子, $M \gg m$, 容易由式(2—21)导出。入射能相当大也不发生损伤, 特别是电子束照射时, 能量达到几十万电子伏也不发生损伤。

当为原子提供的能量 E_p 值比 E_d 不大时, 照射产生的缺陷只是单纯的弗兰克对。但是, 如果 $E_p \gg E_d$, 一个入射粒子可在很宽的范围内产生缺陷。碰撞弹出的原子在晶体内又弹出别的原子过程逐渐连锁反应地循环, 形成逐级损伤。但是, 由于入射到晶体中的粒子和原子碰撞, 粒子不能进入晶体深处, 辐照损伤在离晶体表面的某个深度处集中形成。

辐照缺陷大量导入晶体后, 除非晶体保持在极低温度下, 否则一部分缺陷移动, 空位和间隙原子相互抵消, 另一部分集合形成新的缺陷, 统称为二次缺陷。特别是间隙原子容易移动, 即使在低温下集合也形成间隙原子集合体和间隙型的位错环。原来, 有人认为辐照形成的空位和间隙原子数量相等, 如果升温退火相互抵消, 结果回复到未照射状态。但实际上间隙原子和空位的聚集处, 不一定是各自对方的点阵缺陷, 最终应该残留各种各样的二次缺陷。在 α 粒子照射的情况下, 打入的 α 粒子(氦离子)聚集在空腔中和晶界处, 形

成高压氦气体，晶体中含有的空穴称做气泡，空腔和气泡长大则使晶体体积膨胀，最终导致晶体破坏。

2.3 位 错

2.3.1 位错的几何学

位错是晶体中存在的唯一线缺陷，对晶体塑性变形起重要作用。金属晶体仅用 0.01% 极微小的应变就从弹性变形转为塑性变形，对这一事实长期不能解释，直到五十多年前，奥罗温、泰勒、波拉尼埃三人首先独立地预测了位错的存在，由位错的存在可以说明晶体滑移变形的微观机制。现在用电子显微镜观察晶体中的位错是极其普遍的。

了解位错首先是了解位错的原子结构的几何学。各种位错都可用下面的操作引入到理想晶体中。首先沿某点阵切开晶体，沿晶体断开处，使上下晶体错开一定量。上方是错开方向垂直于裂缝端部的线，下方是平行的。这样操作的结果沿裂缝端部产生接近折皱部分，这部分就是位错或者位错线。在上方的位错中心，由于纵向上点阵进入楔型区产生应变，称为刃型位错；在下方的位错中心，由于点阵面使位错周围旋转成螺型产生应变，称为螺型位错。习惯上把表示沿断开处错动的方向和大小的矢量称为柏格斯矢量，表示成 b 。刃型位错是位错线和柏格斯矢量垂直。螺型位错是位错线和柏格斯矢量平行。柏格斯矢量既不垂直位错线也不平行的位错称为混合位错，混合位错的柏格斯矢量往往分为垂直于位错线的刃型成分和平行的螺型成分。位错由于把沿断开处的晶体错动而引入，断开处的面称为滑移面。如果改变断开处的面积，位错的位置移动，即位错可沿滑移面滑移。柏格斯矢量通常平行于滑移面，因此，刃型位错的滑移面只被限定在一个面里，但螺型位错中任一个面都能成为滑移面，例如螺型位错，垂直的晶体面也是一个滑移面。在垂直于滑移面的方向上插入或抽取一个原子面在晶体中可形成刃型位错，螺型位错除滑移过程外，也可用其他方法导入。螺型位错的移动都是滑移运动。与此相反，由于空位和间隙原子聚集在位错中心，刃型位错在与滑移面垂直的方向上也能移动，这种移动称为位错的攀移。

柏格斯矢量通常等于晶体的点阵矢量，断开处即滑移面错动后又回复到原来的完整晶体状态。但是，即使在稠密填充的晶体中也存在柏格斯矢量比点阵矢量小的位错，前者称为全位错，后者称为偏位错。偏位错情况下，由于滑移面不能回复到完整晶体的状态而产生堆垛层错，即在偏位错的任何一侧都有堆垛层错存在，在堆垛层错的端部存在偏位错。

晶体中存在的任意位错的柏格斯矢量，包括方向作如下定义，首先把位错线方向从正前方指向侧面，围绕位错向右转一圈构成回路，该回路称为柏格斯回路。沿晶体点阵的结点取柏格斯回路，使这个回路对应没有位错的完整晶体，把这时产生的回路始点和终点的偏离定义成柏格斯矢量。无论怎样取回路，以及从哪里取始点，柏格斯矢量都不改变。

位错在晶体内往往分岔，在指向分岔点的方向上取分岔的各种位错线的方向，由此定义柏格斯矢量。设其为 b_i ，则下式成立

$$\sum b_i = 0 \quad (2-22)$$

这种关系称为柏格斯矢量守恒定律。其简单的应用例子是可以导出重要的位错性质，即一条位错线的端部不能停留在晶体的内部。位错在晶体中只能以环形或在晶体表面露出的任一种状态存在。这里对位错的形状和状态的各种用语加以说明。一般地说，在滑移面上位错指向特定的低指数的晶体方向时，位错能很低，而且，反映晶体点阵的周期性，位错本身的能量以点阵间隔周期地变化，称为派尔斯势。沿派尔斯势谷形成直线位错，用某一部分交滑移到下一个势谷的部分。称为扭折。位错从一个滑移面交滑移到相邻的滑移面处，称为割阶。如果几个位错存在，由于相互作用，有采取低能量排列的倾向。处于滑移面上，柏格斯矢量反向的两条刃型位错，和滑移面成 45° 方向排列时是最稳定的，这两条

位错称为**位错偶极子**。处于不同滑移面上同向的刃型位错垂直排列时最稳定。相同刃型位错以平面形状等间距的排列，晶体中形成小角晶界。在小角晶界中，由于几种位错发生反应，构成网状位错，称为**位错网**。

2.3.2 位错的应变场，应变能

各种点阵缺陷中，位错的最大特征是在位错周围产生长程应变场，应变能非常大。如果排除位错中心附近，位错周围的应变分布，可由解弹性体的平衡方程求出。在位错中心应变过大，不能使用弹性变形近似，这部分称为位错芯。

在直角坐标系中，z 轴上取位错线，在 xz 面上取滑移面，螺型位错时，环绕诺线一周晶格只变化 b，因此可以简单地描述这种应变场。如果用极坐标表示，则只有应变成分 $\epsilon_{\theta z}$ 和 $\epsilon_{z\theta}$ 存在，其他为零，即

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_{\theta z} + \epsilon_{z\theta} &= \frac{b}{2\pi r} \\ \epsilon_{r\theta} = \epsilon_{\theta r} = \epsilon_{rz} = \epsilon_{zr} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2-23)$$

设弹性模量为 G，应力场为

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\theta z} = \sigma_{z\theta} &= \frac{Gb}{2\pi r} \\ \sigma_{r\theta} = \sigma_{\theta r} = \sigma_{rz} = \sigma_{zr} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2-24)$$

对于螺型位错的弹性应变场，静水压成分 $p = (\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta} + \sigma_{zz})/3$ 为零。直角坐标系下的重要应力成分是作用在滑移面的应力成分 σ_{yz} ，可用下式给出

$$\sigma_{yz} = \frac{Gb}{2\pi} = \frac{x}{x^2 + y^2} \quad (2-25)$$

刃型位错的应变场，应力场不能像螺型位错那样简单地求出，下式可作为满足弹性体方程式的解求出

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} &= -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\sin\theta}{r} \\ \sigma_{zz} &= -\frac{Gb}{\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\sin\theta}{r} \\ \sigma_{r\theta} = \sigma_{\theta r} &= \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\cos\theta}{r} \\ \sigma_{rz} = \sigma_{zr} &= 0 \\ p &= \frac{1}{3}(\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta} + \sigma_{zz}) = -\frac{Gb}{3\pi} \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \frac{\sin\theta}{r} \end{aligned} \right\} \quad (2-26)$$

其中 ν 为泊松比。在刃型位错中，从它的原子结构可以容易地想象出，其特征是位错线的上部和下部存在正的和负的静水压场。作用在滑移面上的应力成分用下式表示

$$\sigma_{yz} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \quad (2-27)$$

混合位错的应力场是把它的柏格斯矢量分解成刃型成分和螺型成分，可用各自应力场之和求出。

位错周围的应变场特征是应变的大小与离开位错的距离 r 成反比，因此，位错附近的

应变能显著变大，无限大的晶体个位错应变能无限地发散。简单地求位错的总应变能方法是晶体断开后引进位错过程中计算外来功。

假设切口进入 xz 面上的 $x > 0$ 半平面，只在 z 方向上错动距离 b ，用这种操作引进螺型位错。在只错动 b 的状态下，用式(2—24)表示的应力起作用，在错动到 b 的过程中取平均值，式(2-24)的 $1/2$ 应力应该起作用。因此，设位错芯的半径为 r_c ， r_c 到外侧 R 的圆筒区域形成功，即该区域储存的弹性能为

$$E_s = \frac{1}{2} \int_{r_c}^R \frac{Gb^2}{2\pi r} dr = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_c} \quad (2-28)$$

同样对刃型位错，由式(2-27)可得

$$E_e = \frac{1}{2} \int_{r_c}^R \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)r} dr = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_c} \quad (2-29)$$

位错的应变能是位错的弹性能加上位错芯的应变能。晶体结构和结合方式不同，位错芯的能量也不同，为了估计位错芯的能量值，应采用原子理论的处理方法。将位错芯的能量代入式(2—28)，(2—29)，用比 r_c 小的参数 r_0 替换 r_c ，可用下式表示位错的能量

$$E = \frac{kb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} \quad (2-30)$$

式中， k 是能量因子，在各向同性弹性体中，螺型位错为 G ，刃型位错则为 $G/(1-\nu)$ ， r_0 值通常指 $b/3 \sim b/4$ 。

在充分退火状态下，晶体中存在的位错密度为 $10^4 \sim 10^6 \text{cm}^{-2}$ ，如果位错排列使应变场相互抵消，则式(2—30)中的 R 位可采用 $10^4 \sim 10^6 b$ ，其结果，位错能的大概值可写成

$$E \approx Gb^2 \quad (2-31)$$

因而，一个原子间距长度的位错能为 Gb^3 ，对金属晶体，位错能大小为从几个 eV 到 10eV 。该值比空位能约大 1 个数量级。另一方面，晶体中存在位错引起熵增大使自由能减小。在熔点附近，一个原子间距位错线自由能减小量至多为 1eV 。因此，不像点缺陷那样。晶体中存在位错时自由能不减少。在热平衡条件下，位错不能存在。如式(2—31)所示，位错的能量与 b^2 成正比，内此推导出一个重要事实，即在特定的晶体中，柏格斯矢量小的几种位错不能稳定存在。如果柏格斯矢量为 b_1 的位错可分解为 b_2 和 b_3 两条位错($b_1 = b_2 + b_3$)，且满足 $|b_1|^2 > |b_2|^2 + |b_3|^2$ ，则位错 b_1 应降低它的能量，自动分解成 b_2 和 b_3 两条位错。

2. 3. 3 作用在位错上的力和位错运动

位错连续长距离产生应变场，在晶体内部位错位置移动，晶体的外形才变化。因此，应力作用在晶体上，应力相对位错的移动应该做功。换言之，作用在晶体上应力等于作用在位错上的力，该力的大小可根据“功 = 力 \times 位移”求出。

现在，讨论图 2—7 边长为 L 的晶体中刃型位错移动的过程。考虑作用在晶体上的剪切力 τ_{yz} 和拉伸应力 σ_{xx} 做功。如果位错在 x 方向上只作 δ 的滑移运动，则晶体的上面对下面相对位移平均为 $(\delta/L)b$ ，因为位错从 $x = -L/2$ 进入，移动到 $x = +L/2$ ，位置仅改变 b 。移动 δ 时外力作的功对于单位长度位错为 $\tau_{yx}L(\delta/L)b = \tau_{yx}\delta b$ ，由上述的定义，作用在

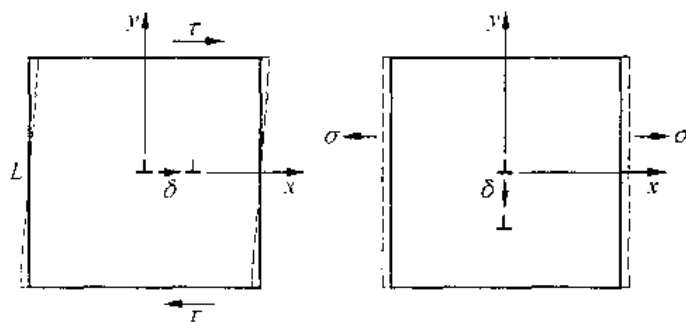


图 5-7 作用在位错上的力

位错上的力为

$$f = \tau_{yx} b \quad (2-32)$$

螺型位错的情形也相同。对于位错滑移，作用于滑移面上的力是滑移方向上剪切应力成分的力 $f = \tau b$ 起作用。通过同样的考虑导出，刃型位错作攀移运动时，对于作用在刃型位错伯格斯矢量方向上的拉应力或压应力 σ (图 5-7 中 $\sigma = \sigma_{xx}$)，力 $f = \sigma b$ 起作用。当然，即使力在起作用，如果原子不发生流动，位错的攀移运动也不发生。

通常，作用在指向任意方向 l (单位矢量) 任意伯格斯矢量 b 的位错上的力，对应该位错处的局部应力张量 P ，可用下式给出

$$f = (b \cdot P) \cdot l \quad (2-33)$$

称做佩奇·克莱尔公式。由这个关系式可知，位错不仅受外部应力，也受内部应力作用，典型的例子是在其他应力场下位错的相互作用。晶体中存在许多位错时倾向于位错偶极子或同号刃型位错的垂直排列，这是位错间相互作用的结果。

2. 3. 4 位错的弦模型

晶体塑性变形通常产生位错运动，即晶体的强度由对位错的各种阻碍决定。

因此，在讨论晶体强度时，必须使位错超越障碍的运动过程公式化，但位错是一维拉伸的弹性体，不能把它的运动像质点和刚体那样处理，因此，把位错线近似地看作弦，把位错的运动作为弦的运动处理，即位错近似地看成具有固有质量和固有线张力。

位错的质量定义成位错应变能随位错运动速度增大的惯性质量。运动位错的应变场和运动电荷用同静电场的情形完全一样，在运动方向上引起收缩。这种收缩可通过劳伦兹变换弹性体的运动方程求出，因此也称做劳伦兹收缩。如果位错的速度 v 比晶体的横波音速 c 小很多，设静止能为 E_0 ，则运动位错的能量可表示成

$$E = E_0 \sqrt{1 - v^2/c^2} = E_0 + v^2 E_0 / (2c^2) \quad (2-34)$$

设位错的惯性质量为 A (单位长度)，则能量的增加部分 $v^2 E_0 / (2c^2)$ 等于动能 $Av^2 / 2$ ，因而惯性质量为

$$A = E_0 / c^2 \quad (2-35)$$

代入 $E_0 = Gb^2$, $c = \sqrt{G/\rho}$ ，则成为

$$A = \rho b^2 \quad (2-36)$$

其中 ρ 是晶体的密度，即位错的惯性质量是相当于直径约 1 个原子的极细丝状晶体的质量值，该质量通常比作用在位错上的力小很多，因此，位错的加速是瞬时进行的。

位错线呈直线状态应变能比弯曲状态小。弯曲位错能增加的程度与位错长度的增加近似地成正比。因此，可看作位错具有一定线张力 C ，用曲率 K 弯曲的位错受到指向曲率中心的力 KC 的作用。现在假设用波长 λ 周期的弯曲位错，在远离这种波浪形的位错处，应变能和直线位错的应变能相等。因而，弯曲增加的应变能比位错长度增加部分与式(2-31)的能量(Gb^2)较小，长度增加的应变能是将 λ 代入式(2—30)的 R 值($E = Kb^2/4\pi \cdot \ln(\lambda/r_0)$)，因此，实际位错曲率半径非常小，线张力往往近似地采用 $C = 1/2Gb^2$ ，边弯曲运动的位错行为可作为具有线质量和线张力的弦运动来处理。

高速运动的位错和晶格振动或者和传导电子相互作用，产生与速度成正比的摩擦阻抗作用。其结果，在 x 方向上运动的位错线 $x=f(z, t)$ 的运动方程式可用下式表示

$$A \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + B \frac{\partial x}{\partial t} - \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} = \tau \cdot b \quad (2-37)$$

式中，第一项是惯性项，第二项是摩擦项。第三项是线张力项，右边是作用在位错各部分上的有效应力 $\tau(x, z)$ 。位错作准静态运动情况下，第一项和第二项可以省略，位错线的形状应该只用有效应力决定。位错的增殖殆应力和析出硬化等都可根据这个表达式进行讨论。

2.4 面缺陷

2.4.1 层错、反相畴界

把晶体点阵看作晶面规则堆积结构时，这种堆积规则混乱的面就是层错。典型的层错是面心立方点阵及密排六方点阵的密排面上产生的层错。原子充填正三角形的点阵面用 $abcabc\dots$ 周期堆积的是面心立方结构，用 $abab\dots$ 堆积的是密排六方结构。图 2-8 的(a)和(b)是从横向看到的面心立方结构中产生两种层错的原子堆积层情形。(c)和(d)是密排六方结构中的三种层错。(a)的层错可通过从完整晶体抽出 1 个原子面再平接起来，或者沿缺陷面使上下晶体错动制作，(b)可通过插入 1 个原子面得到。同样地，(c)通过错动上下晶体得到，(d)通过插入原子面得到。(e)用原子面插入和错动的复合过程导入。这些层错可分成像(a)、(c)、(e)在点阵面间隔中存在缺陷面。以及像(b)、(d)点阵面成为缺陷面两种，即后者缺陷面处的点阵面不属于上下任一个晶体，前一类型的层错称做内部型，后者称做外部型。

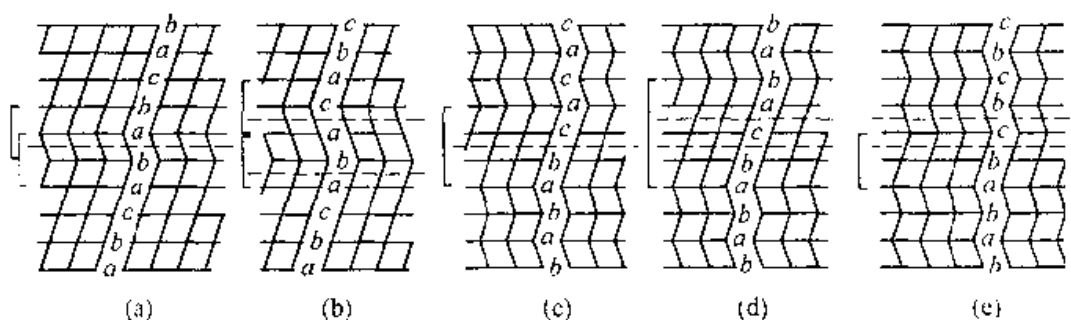


图 5-8 fcc 和 hcp 结构中的层错

缺陷面处结构是最近邻的原子排列不变，但第二近邻原子的关系由面心立方结构变成密排六方结构，密排六方结构则变成面心立方结构。因而，这些层错能相当于面心立方结构和密排六方结构的自由能差。在面心立方结构中的内部层错和外部层错上，第二近邻接面两组都混乱，因而能量差小。由图 2-8 可知，取面心立方结构的层厚不同，密排六方结构中的三种层错能按(e)、(c)、(d)顺序变化。

对于密排结构，层错可按上述堆积的顺序表达。一般地说，层错用插入缺陷面的上晶体相对位移矢量表达，这种矢量称做缺陷矢量。

设缺陷面的位向为(111)，则面心立方的内部型层错的缺陷矢量可表达成 $-a/3*[111]$ ，或者 $a/6*[112]$ ，外部型层错是 $a/3*[111]$ 。

位错扩展成分位错时，分位错间隔中肯定存在层错，分位错间的间隔，即层错的宽度用层错能产生的面张力和分位错间的斥力平衡确定。分位错间的斥力如利用式(2—24)和式(2—26)表示的位错应力场和作用于式(2—23)位错上的力的表达式，可用弹性理论正确求出。因而，如果用电子显微镜正确地测定晶体中分位错的间隔，则可求出层错能。

在图 2-9 中所示的两种原子作规则排列的化合物晶体中，类似(b)型堆积，阵点矢量只带动 $1/2$ 时生成的面缺陷是一种层错，在这种化合物被看成有序合金的情形下，特别称做反相畴界。反相畴界能可用有序化能量确定。而且，这种合金如果变成无序化合物，则不存在面缺陷，因而有序度降低，反相畴界能变小。在有序点阵中，作为一种扩展位错，可分解成中间夹有反相畴界的两条分位错，这种位错特别称做超点阵位错。反相畴界的能量也可以用测定超位错的宽度来求得。

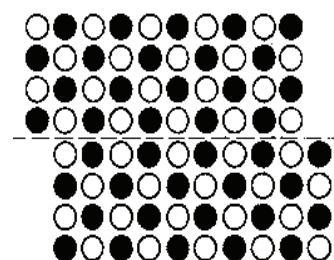


图 5-9 反相畴界

2. 4. 2 晶 界

1 晶界的作用

多晶体中必然存在着晶界或者亚晶粒界，晶界对晶体的各种物性有很大影响，在金属晶体中，尤其对机械性质的作用极其重要，由于位错的滑移运动在晶界上停止，晶界越多变形阻抗越大。多晶体的屈服应力 σ_y 由晶粒直径 d 引起变化

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y / \sqrt{d} \quad (2-38)$$

对于钢，最初用实验表示这种关系，称为霍尔—佩奇关系。

晶界起着提高强度的作用，另一方面，晶界的存在也成为脆性的原因。晶体的脆性断裂形态可分为解理断裂(或者晶内断裂)和沿晶断裂。陶瓷等非金属材料取前者的形态。与此相反，金属材料的脆性断裂往往取后者的形态。出于晶界上混乱的原子结构，晶界结合力弱。但是，金属晶体容易沿晶界断裂不是这种内部效应引起的，而是因为结构混乱杂质偏析使晶界结合变弱，由于偏析使晶界变脆的元素称做晶界脆化元素。钢中的 P 和 S，铝中的 O 都是已经知道的晶界脆化元素。晶界不仅作为杂质偏析位置起着重要作用，而且作为点缺陷源和消失处起作用，因而对析出过程和相变过程都产生很大影响。

2. 晶界的分类

在晶体学中，晶界与邻接的两个晶粒结晶取向关系用晶界面的取向描述，晶粒的取向

关系用两个晶粒方向上共有晶轴的旋转来表示。因而取向关系的自由度为 3。对于特定的取向关系，晶界面的位向自由度增加 2 个，共结果，晶界的取向自由度为 5。晶界的种类很多，可分成如下几种。

(1) 小角晶界

旋转角度小的晶界由一系列刃型位错的列构成。旋转角 θ 与位错的间隔 h 、位错的伯格斯矢量 b 的大小有关， $\theta = 2 \tan^{-1} [b/(2h)] \sim b/h$ 。如果间隙变得相当小，则晶界不能看作由位错构成，这个界限为 $\theta < 15^\circ$ ($h = 4b$)，因此小于 15° 的晶界称为小角晶界；大于 15° 的晶界称为大角晶界。小角晶界可用位错应变能计算，对于 θ ，有下述依赖关系

$$E(\theta) = E_0 \theta (A - \ln \theta) \quad (2-39)$$

其中 $E_0 = 0.1Gb$ ， $A=1$ 。

由刃型位错构成的晶界，旋转轴位于晶界而内，这样的晶界称为倾转晶界。由螺型位错网构成的小成晶界，旋转轴垂直于晶界面，称做扭转晶界。

将变形晶体退火，晶体内有许多小角晶界存在，这是因为变形引入的位错重新排列，变成低能量状态。在变形退火的晶体内形成的小角晶界组织称为二次晶粒组织，

(2) 特殊晶界

一般地说，大角晶界(大于 15° 的晶界)的原子结构混乱程度比小角晶界显著。因而它的能量也大。但是，处于旋转角度很大的特殊取向关系时，晶界上原子结构匹配性好，能量交得比较小，孪晶界就是这种典型的例子。图 2-10 表示 bcc 金属(111)轴周围的各种倾转晶界。 $\theta = 70.5^\circ$ 是孪晶界，有孪晶关系的两个晶体， $1/3$ 原子形成两个晶体共用的亚点阵，这种原子在图中用黑点表示。在孪晶界以外，有 $1/5$ 原子， $1/11$ 原子形成共用的亚点阵。这种晶界统称为重合晶界。这些晶界在任一晶界面原子结构的混乱程度都比较小，因而能量也小。形成共用亚点阵的原子数的比例倒数称为 Σ 值。孪晶界是 $\Sigma = 3$ 。 Σ 值越小，一般能量也小。这样，即使在大角晶界上，构造匹配性特别好的晶界是一种特殊晶界。

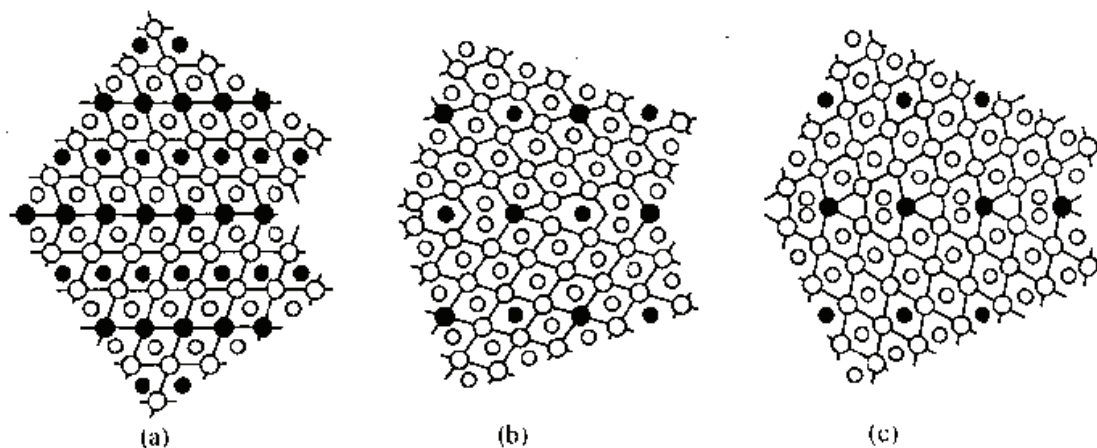


图 5-10 bcc 晶体的 $\langle 111 \rangle$ 轴范围的特殊倾转晶界

(3) 一般晶界

在特殊晶界上位错网引起小角晶界重叠，则形成和特殊晶界的取向关系稍有不同的晶界，因而一般的晶界都可看成是和它取向关系近似的特殊晶界，即正小角晶界。

2. 5 准晶体与非晶态

2. 5. 1 准晶体

准晶体是一种具有比较新概念的物质，它是 1984 年秋在急冷 Al—Mn 合金中 5 次对称的衍射图谱发现的，并由此诞生准晶这一新的概念。在此之前，固体的结构被分为晶体和非晶体两大类，现在已经确认，**介于晶体和非晶体之间的有序结构**，即准晶体结构是存在的。各种准晶体是在不仅有亚稳相而且也有热力学上稳定相的一些合金系中发现的，因而把准晶体看成是“混乱的结构”不一定正确，但本节作了简单处理。

准晶体的定义是衍射图形用点(δ 函数)的集合表示，描述它的基本矢量数大于 4，是在结晶中不允许有旋转对称性的物质。通常晶体的衍射斑点完全可以用 3 个基本矢量的组合来表示。这种结构用 3 个基本矢量构成的平行六面体的单胞平行填充空间，即晶体是一种单胞平移对称结构。容易理解，由于这种平移对称性，**晶体允许的旋转对称性限定在 2 次对称、3 次对称、4 次对称和 6 次对称四种类型**。在准晶体中存在 4 个以上基本矢量，因而用 3 个矢量决定的单胞也有许多种，由于允许几种类型单胞，**在衍射条纹里，实现晶体中不能产生的 5 次对称和 8 次对称等对称性**。

准晶合金中有三维准晶体和二维准晶体。三维准晶体是具有正 20 面体对称性的**正 20 面体相**。但是，向各单胞的原子配位方式比较复杂。

目前已经清楚，存在着不同原子修饰的两种正 20 面体相，相的原子结构特征是约 50 个原子构成的多数正 20 面体对称群，意义更加深远的事实是，在接近构成正 20 面体相合金成分的结晶相里，存在着这类 20 面体群周期排列的结晶相，即 20 面体群是彼此保持平移顺序排列结构的晶体，使菱面体群介于 20 面体群之间的派因罗斯晶格上排列的结构是正 20 团体相，简称 I 相(icosahedral phase)。

二维准晶体的结构是平行某个面的面结构。在与该面垂直的方向上产生晶体的堆垛。至今发现正十角形相，正八角形相，正十二角形相，这些相可看作不同单胞构成的面周期性地堆垛结构。

和晶体相同，在准晶体中也存在点缺陷和位错等点阵缺陷。准晶体不是平行有序结构，为了使位错作滑移运动，需要原子重新排列，因此很难塑性变形，准晶体一般都是硬而脆的，这是它的特征。

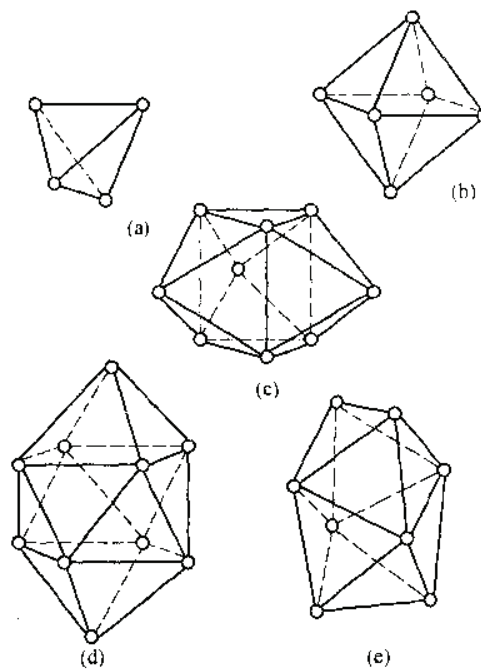


图 5-11 巴纳尔间隙(球无规填充结构中形成的结构单位)

2. 5. 2 非晶态金属

70 年代，出于利用液体急剧冷却方法，

可以由各种合金系合金制作非晶金属，以磁性材料为主，各种实用非晶态金属已进入开发阶段。非晶态结构是具有最混乱原子结构的固体。非晶态金属的结构，如果非常粗略地表示，可把原子看作球，它是球的无规则充填结构，球最密填充的最小单位是四面体的配位。但是，空间不能只用正四面体填充，即使像图 2—11 所示的八面体那种间隙大的结构单元，也必然包含在无规则填充结构中，图 2—11 的结构单元称为巴纳尔间隙。

非晶态结构的特征是没有特定的点阵间隙，其射线衍射条纹由幅度非常宽的峰构成，即显示晕花纹。将这种晕花纹通过傅里叶变换，求原子的相关函数或者位置矢径分布函数。**位置矢径分布函数**表现了距某个原子为 r 的位置上原子存在的概率。非晶态金属的**位置矢径分布函数都具有共同的特征**，表示成图 2—12 所示的形状。第 1 个峰是在最近邻位置上存在 12—13 个原子产生的峰，第 2 个峰分裂成两个峰，这是非晶态金属的特征。这些峰的位置实际是对应从一个点逐渐连接正四面体时顶点的位置(参照图 2-12 右图)，这一事实支持了非晶态金属的基本结构是四面体群的密聚集合体的观点。实际形成非晶态相的金属是整个合金系，这些合金系在金属—金属系，金属—非金属系中有很大的区别，金属—金属系进一步分成过渡金属合金系，非过渡金属合金系，稀土类等。

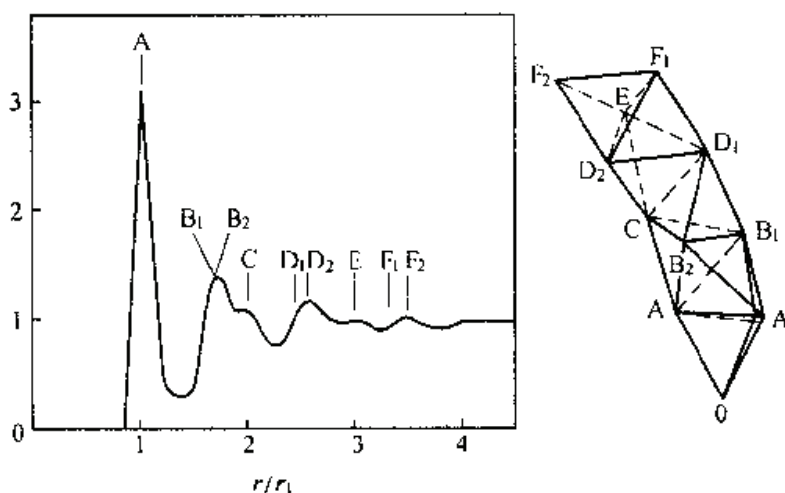


图 5-12 非晶态金属的位置矢径分布函数峰的位置与到正四面体连续结构顶点距离的关系

在这些合金系中，形成元素的尺寸不同，化学性质也不同，因而不同合金元素不是随机分布，而是形成**短程有序**。例如在金属—非金属系中，原子半径小的非金属原子倾向于进入由 6 个金属原子形成的八面体中心或者进入三棱柱群的中心。化学有序显著的情况下，也可把非晶态合金看成是由超细晶粒构成的多晶体，这种情况下，衍射图形依然形成晕花样，得到的位置矢径分布函数和图 2—12 基本相同。

因此，在非晶态金属的原子填充中，称之为密填充的拓扑短程有序和化学的短程有序共存。将用液体急冷法制备的非晶态合金加热退火，在开始晶化之前，这两种短程有序性往往增大，磁性等性质显著变化，这种短程的结构变化称为结构**弛豫现象**。

第三章 材料的相变

本章主要讲述热原因引起结构的变化。某个温度下取最稳定结构的金属，形成合金后，如果变化温度，则在另一个温度下转变成最稳定的另一种晶体结构，这种转变称之为相变。

首先，从热力学观点叙述平衡状态图和相的变化，其次，叙述相变的基本概念及合金中各种相变的例子，最后说明有关近年来给材料制备方法带来新的进步的非平衡过程和非平衡相变。

3.1 平衡状态图和相律

状态图也称为相图，它用图表示某种条件下物质存在的形态和相。表示某个物质系统在平衡状态下稳定存在的形态和相，称做平衡状态图，简称状态图，在金属学中往往指用温度和合金成分表示的平衡状态图。一般地，有用压力和体积表示的 P-V 相图，把温度和压力作为函数的 T-P 相图等。对于固体，由于体积变化小，不大使用 V 相图，了解高压下物质的行为则使用 P 相图。平衡状态中能有几个相共存主要取决相律。设构成物质系的成分数为 n ，相数为 P ，则自由变化的参量，即自由度数为 f

$$f = n + 2 - p \quad (3-1)$$

该式可从吉布斯研究的非均匀系统热力学公式导出，在压力一定的条件下参量减少一个，成为

$$f = n + 1 - p \quad (3-2)$$

例如，等压下(0.1MPa)两个成分系统的平衡状态图中，由于 $n = 2$ $p = 1$ 的单相区域有温度、成分两个自由度， $p = 2$ 的两相共存区域自由度为 1，确定温度就确定了成分。图 3-1 是液相分解成两个固相 α 和 β 的共晶反应。由于 $p = 3$ ，自由度为零，温度和成分同时确定，共晶反应只能在状态图上某一点发生。但是，经过非平衡状态时，这个约束不适合，例如，如后面所述，来自晶态的共晶反应是在某个温度区域，某个成分区域扩大而发生的。

普通的平衡状态图是在压力一定的基础上(0.1MPa)，把温度和成分作为变量，但把压力和温度作变量的相图也很重要。提高压力则密排结构的 fcc 相显示稳定化倾向，室温附近，bcc 的 α -Fe 不发生转化成 fcc 的相变，在 130GPa 附近转移成 hcp(密排六方)相。hcp 也是密排相，但为什么不是 fcc 而是 hcp，用电子理论说明这种现象则是今后研究的课题。

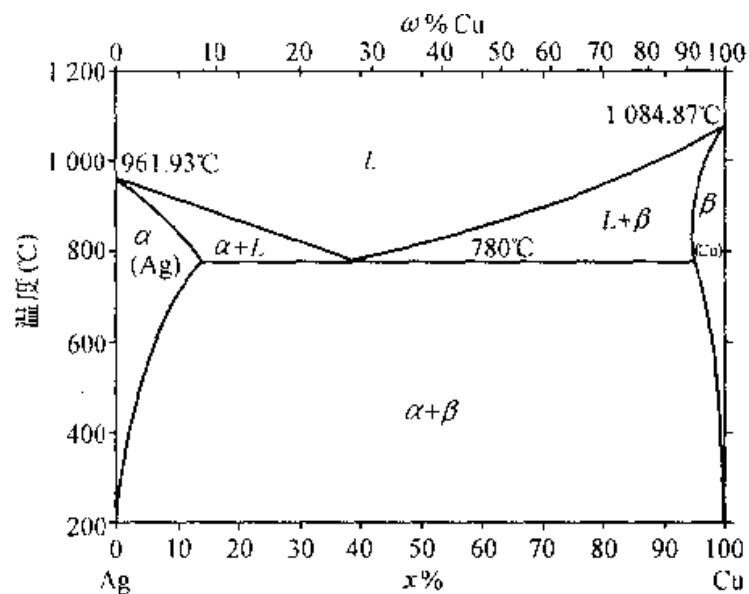


图 6-1 Ag-Cu 系共晶型合金的平衡状态图

3. 2 相变的基本概念

3. 2. 1 相变热力学

考察一下某种物质(原子的微观集团), 在某个温度、压力下该物质取怎样的结构是用它的自由能高低来决定, 即实现吉布斯自由能最小的状态

$$G = H - TS \quad (3-3)$$

其中, T 是温度, S 是熵, 内焓是用下式定义的量

$$H = E + PV$$

其中, E 是内能, P , V 分别是压力和体积。对于金属, 压力引起体积变化很小, 用亥姆霍兹自由能替代吉布斯自由能更方便, 亥姆霍兹自由能表达式为

$$F = E - TS \quad (3-4)$$

改变温度或压力时, 如果这种物质取其他结构自由能降低, 则发生结构变化, 变成其他相, 这种现象称为相转移或相变。

图 3-2 模拟地表示了两个相的自由能随温度的变化。两相自由能相等的温度称为转变点或者相变点, 各自相的自由能写成

$$G_\alpha = H_\alpha - TS_\alpha$$

$$G_\beta = H_\beta - TS_\beta$$

一般在高温附近熵项起作用, 因而 S 大的相在高温下变得稳定, 例如与固相相比, 液相是混乱结构, 因而 S 大, 高温下变得稳定, 如果是图 3--2 的自由能曲线, 则

$$S_\alpha < S_\beta, H_\alpha < H_\beta$$

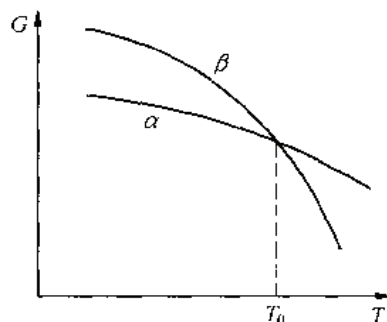


图 6-2 两相自由能随温度的变化 (曲线交点是相变点)

在转变温度 T_0 处, $G_\alpha = G_\beta$, 因此 $H_\alpha - H_\beta = T_0 (S_\beta - S_\alpha)$

在相变点处吸收(从低温相 α 移向高温相 β 时)或者放出($\beta \rightarrow \alpha$ 时)潜热

$$L = H_\beta - H_\alpha$$

融点处, 对许多金属可经验地写成

$$L = T_m(S_L - S_S) = RT_m$$

那么, 在相变点处

$$G_\alpha(P_0, T_0) = G_\beta(P_0, T_0) \quad (3-5)$$

但只改变外压时, 即 $P_0 \rightarrow P_0 + dP$, 设只有相变温度变化 $T_0 \rightarrow T_0 + dT$, 同样是 $G_\alpha(P_0 + dP, T_0 + dT) = G_\beta(P_0 + dP, T_0 + dT)$, 把 G 在 P_0, T_0 附近进行泰勒展开, 则

$$G(P_0 + dP, T_0 + dT) = G(P_0, T_0) + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T dP^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P dT^2 + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}\right) dP dT + \dots$$

利用麦克斯韦关系式

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

则

$$G(P_0 + dP, T_0 + dT) = G(P_0, T_0) + VP - SdT + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP dT$$

*(上式中 VP 应该为 VdP)

其中压缩率和热膨胀系数分别定义成

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

而且, 熵在各温度下的的总和用下式给出(C 为比热)

$$S = \int_0^T \frac{C}{T} dT$$

因此, 利用定压比热容 C_p

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

上式可以写成

$$G(P_0 + dP, T_0 + dT) = G(P_0, T_0) + VdP - SdT - \frac{1}{2} \kappa V dP^2 - \frac{1}{2} \frac{C_p}{T} dT^2 + \alpha V dP dT$$

对于 α, β 两相, 将 G 进行泰勒展开, 减去两边, 则

$$0 = 0 + (V_\beta - V_\alpha) dP - (S_\beta - S_\alpha) dT - \frac{1}{2} (\kappa_\beta V_\beta - \kappa_\alpha V_\alpha) dP^2 - \frac{1}{2} \frac{C_{p\beta} - C_{p\alpha}}{T} dT^2 + (\alpha_\beta V_\beta - \alpha_\alpha V_\alpha) dP dT + \dots$$

*(上式中 $\kappa_\beta V_\beta - \kappa_\alpha V_\alpha$ 应该为 $\kappa_\beta V_\beta$)

现定义相变的次数。根据爱伦范斯特定义，在相变点上自由能的 n 次微分系数 $\partial^n G / \partial P^n$ ， $\partial^n G / \partial T^n$ 等开始发生转变情况下，定义成 n 次相变($n-1$ 阶系数也连续)。

一次相变是自由能的一阶微分系数 V 和 S 的任一个，或者双方有转变(有限差)时，因此上式中的一次项留下 $dP/dT = (S_\beta - S_\alpha) / (V_\beta - V_\alpha)$ ，或者利用潜热 L 可以得到

$$dP/dT = L / [T_0 (V_\beta - V_\alpha)] \quad (3-6)$$

另一方面, V, S 在相变点都连续的情形，在上式中，如果压缩率 κ ，比热容 C ，热膨胀率 α 中的一个有变化。则为二次相变。二次相变时利用 V 和 S 连续这一事实，导出爱伦范斯特公式

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\alpha_\beta - \alpha_\alpha}{\kappa_\beta - \kappa_\alpha} = \frac{C_\beta - C_\alpha}{TV(\alpha_\beta - \alpha_\alpha)} \quad (3-7)$$

如果都是连续，则称为高次相变，但用实验决定高次相变的阶数是困难的。

3. 2. 2 各种相变

物质的状态有气相、液相和固相三种状态。此外，物质中的离子和电子呈电离状态即等离子体状态，有人称为物质的第四相。除真空等离子体、气体等离子体之外，固体中的传导电子(电子气)也是一种等离子体。

固相当然不止一类，原子排列对称性导致有几种相存在，立方晶体、六方晶体、正方晶体、二维晶体等等都是，它们之中也包括非晶态固体和最近发现的准晶相(正二十面体相，正十角形相)。

由于温度、压力或者磁场、电场等外部参量的变化，一般把一个相向另一个相变化称为相变。相变强调了物质形态变化这一意义。作为类似的词义也有称为相转移的。无论怎样称呼，都是着眼于物质特性的变化，结构的变化。

固态相变大致分为扩散相变和非扩散相变，非扩散相变中具有代表性的是马氏体相变，它是原子相互之间不改变其位置关系，而是由协调运动发生的相变。相反，扩散相变是原子被热激活离开原来的阵点位置，向邻接的位置移动，即把扩散过程作媒介发生的相变。共析反应，磁铁分解等各种析出反应(相分离过程)和有序无序转变都是这种相变的例子。其它转变如同素异构转变，许多情况下可以是扩散转变。

磁体的铁磁性—顺磁性转移，电介质的结构相变，超导体的超导—常规传导的转移等等，都是相变的重要研究对象。固相中的相变是由于原子排列的对称性变化发生的，但由于考虑到不单纯是原子排列的磁化强度和电介质极化等矢量的变化，上述的相变可以统一地进行描述。所以，对称性的变化不限于原子排列，如果广义地解释，相变可定义是一种从高温向低温(或者反向地)移动时对称性变化的现象。宇宙论中重要的“真空相变”就是宇宙的温度降低过程中产生“对称性的破坏”的现象。

3.3 有序—无序转变

3.3.1 有序晶格的观测

由 A、B 两种原子构成的合金，如体心立方点阵组成的合金。如果 A、B 两原子无规则地占有晶格则是无序合金；占据方式有规则的则是有序合金。例如 A 原子优先进入体心立方晶格的角上，B 原子优先进入体心，就形成 B 型(或称 B2 型)的有序晶格(图 3—3)。

有序晶格由 X 射线衍射条纹观测。对应密勒指数(hkl)的倒易阵点 X 射线衍射峰强度一般由下式给出

$$I_{hkl} \propto m \cdot A \cdot T \frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (3-8)$$

式中，m 是多重因子，A 是吸收因子，T 是温度因子(德拜-威廉因子)， θ 是布拉格反射角。

重要的是结构因子 F_{hkl}

$$F_{hkl} = \sum f_i \exp[2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)] \quad (3-9)$$

其中 f_i 是 i 阵点上原子的散射因子， x_i, y_i, z_i 是原子位置坐标。

例如，把 Fe 原子和 Al 原子按 1:1 混合成合金，形成上述的 CsCl 型有序晶格。设 Fe 原子占据角上(000)晶格位置，Al 原子占据体心的(1/2,1/2,1/2)晶格位置，则结构因子为

$$F_{hkl} = f_{Fe} + f_{Al} \exp[\pi i(h + k + l)]$$

因此

$$h + k + l = \text{偶数时}, F_{hkl} = f_{Fe} + f_{Al}$$

$$h + k + l = \text{奇数时}, F_{hkl} = f_{Fe} - f_{Al}$$

相反，在无序晶格中，Fe 原子随机地与 Al 原子混合，因而

$$F_{hkl} = \bar{f} + \bar{f} e^{i\pi(h+k+l)}$$

f 是假想的平均散射因子。

$$\text{其中 } \bar{f} = (f_{Fe} + f_{Al})/2$$

$$h + k + l = \text{偶数时}, F_{hkl} = 2\bar{f} = f_{Fe} + f_{Al}$$

$$h + k + l = \text{奇数时}, F_{hkl} = 0$$

如果 $h + k + l = \text{奇数}$ 的线在无序合金中不出现，有序化后应最先观察到，称为有序点阵线或超点阵线。

有序点阵线和基体点阵线反射强度比，在 CsCl 点阵情况下为

$$\frac{I_o}{I_s} \propto \frac{|F_o|^2}{|F_s|^2} = \frac{(f_A - f_B)^2}{(f_{Cu} + f_{Zn})^2} \approx \frac{1}{3600} \quad (3-10)$$

因此，散射因子值相近的同类元素。有序点阵线的强度变得非常弱。

点阵 $f_{Cu}=29, f_{Zn}=30$ 。因而有

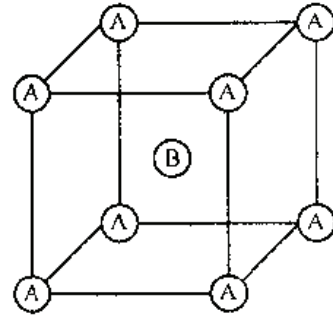


图 6-3 CsCl 型有序点阵

$$\frac{(f_{Cu} - f_{Zn})^2}{(f_{Cu} + f_{Zn})^2} \approx \frac{1}{3600}$$

用 x 射线观察不到。

上述是 A 原子全部占有角上, B 原子占有体心的完全有序化情形, 但也出现部分无序化后使有序度降低的状态, 这种情况下 f_A 和 f_B 值接近, 利用式(3—10)可定量求出有序度的变化, 图 3--4 是测定 Fe—Al 合金有序度随温度变化。

研究磁性的有序结构(铁磁相相反铁磁相等), 通常利用中子衍射, 它是利用中子的磁矩和物质中的磁性原子相互作用。中子源需要在原子反应堆中产生, 最近使用加速器发生的脉冲中子技术取得了进步。有些国家的高能物理研究所能进行这种实验。

电子衍射可观察一个晶粒构成的微区衍射, 从它的衍射条纹很容易知道形成哪种有序点阵。而且, 电子衍射和电子显微镜并用对获得微区信息是很有用的。如果用电子衍射图形的规则反射斑点观察暗场像, 白光只观察到有序化区, 从而了解有序相的分布。在不同相位的两个有序相连接的边界区, 也能观察到反位相界。设缺陷的位移矢量为 b , 则用倒易点阵矢量 g 表示的晶面上, 反射电子线通过缺陷面(这种情形是反位相界)时的相位变化为

$$\Delta\theta = 2\pi g \cdot b$$

例如 CsCl 有序点阵, $b = 1/2\langle 111 \rangle$, 在 $g = (100)$ 的有序反射中生成 $\Delta\theta = \pi$ 的反差。

3. 3. 2 有序度和协力 (合作) 现象

温度变化引起有序相转变到无序相(或者与之相反)的相变现象, 称为有序无序转变。温度引起有序化程度变化, 因而引进有序度概念。有序度参量 η 为

$$\eta = \frac{\text{正确原子数} - \text{错误原子数}}{\text{总原子数}} \quad (3--11)$$

与前面相同, 记住 CsCl 型有序点阵就容易理解, 但把点阵分为 α 、 β 两个亚点阵, A 原子进入 α 亚点阵, B 原子进入 β 亚点阵规定为正确进入方式, 与之相反的为错误进入方式。设进入 α 亚点阵的 A 原子总数为 A_α , 则

$$\eta = \frac{A_\alpha + B_\beta - (A_\beta + B_\alpha)}{N}$$

式中, N 为总原子数。在原子完全无规则散布的无序状态中 $\eta = 0$, 最有序化的状态中, 则 $\eta_{\max} = 2C_B$ 。但是, $C_B (\leq 1/2)$ 是固溶原子 B 的浓度, C_B 的理想配比时 $\eta_{\max} = 1$ 。亚点阵的

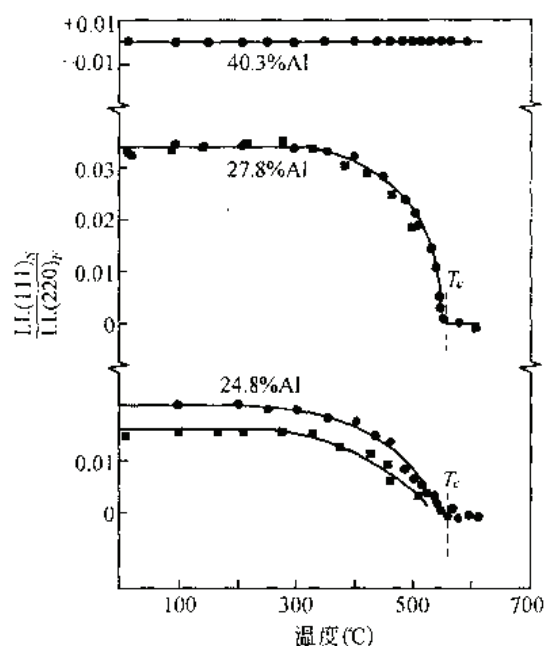


图 6-4 Fe-Al 合金中有序度随温度变化

比例为 1 : 1, 合金浓度为 C_A, C_B 时, 导出如下关系

$$\begin{aligned} A_\alpha &= \frac{N}{2}(C_A + \frac{\eta}{2}), A_\beta = \frac{N}{2}(C_A - \frac{\eta}{2}) \\ B_\alpha &= \frac{N}{2}(C_B - \frac{\eta}{2}), B_\beta = \frac{N}{2}(C_B + \frac{\eta}{2}) \end{aligned} \quad (3-12)$$

合金状态用一个参量表达是一种简单假设, 但能粗略显示有序化情形。因此, 系统的自由能用 η 的函数表示。下面求解使自由能最小的值。

首先, 系统的能量用最近邻原子对的相互作用势能 V_{AA}, V_{BB}, V_{AB} 的总和表示, 并假定 N_{AA}, N_{BB}, N_{AB} 分别为 AA, BB, AB 原子对数。在两相完全分离的状态下取基准能量为

$$E_0(C) = \frac{ZN}{2}(C_A V_{AA} + C_B V_{BB})$$

因此可写成

$$E = E_0(C) + VN_{AB} \quad (3-13)$$

内能和成分关系如图 3—5 所示, 其中

$$V = V_{AB} - (V_{AA} + V_{BB})/2 \quad (3-14)$$

VN_{AB} 是由于两相分离, 原子交换生成原子对 AB 引起形成能的变化。如果 $V > 0$ 生成原子对在能量上是不利的, 就表现出相分离倾向, $V < 0$ 则表现出有序化倾向。

其次, 原子进入亚点阵的方式不取决于原子的局部环境(也即以平均场近似方式进入), 即假定是无规则的, 称其为布拉格-威廉姆近似, 以这个近似为基础, 原子对的数由平均浓度确定

$$\begin{aligned} N_{AB} &= Z(A_\alpha B_\beta + A_\beta B_\alpha)/(N/2) = \\ &= ZN(2C_A C_B + \eta^2/2)/2 \end{aligned}$$

因此

$$E = E_0(C) + ZNV(2C_A C_B + \eta^2/2)/2 \quad (3-15)$$

系统的熵来自 W, W 是 A, B 原子分别无规则地占据 α, β 亚点阵的数, 由玻尔兹曼关系式得到

$$\begin{aligned} S &= k \ln W = k \ln \left(\frac{(N/2)!}{A_\alpha! B_\alpha!} \cdot \frac{(N/2)!}{A_\beta! B_\beta!} \right) = \\ &= (kN/2) [(C_A + \eta/2) \ln(C_A + \eta/2) + (C_B - \eta/2) \ln(C_B - \eta/2) + \\ &\quad (C_A - \eta/2) \ln(C_A - \eta/2) + (C_B + \eta/2) \ln(C_B + \eta/2)] \end{aligned} \quad (3-16)$$

有序参量必须满足的条件一般由下式求出

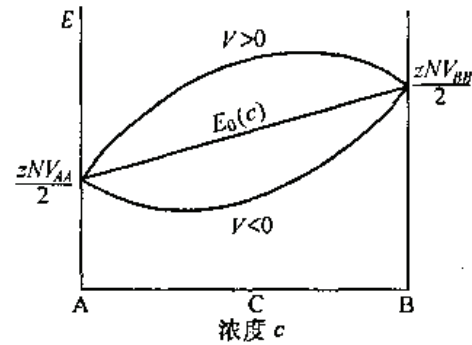


图 6-5 内能与成分的关系

$E(C)$ 是基准线, 表示纯金属 A \rightarrow B 的混合能。 $V > 0$ 相分离倾向, $V < 0$ 有序化倾向

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \eta} &= 0 \\ \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} &\geq 0 \end{aligned} \right\}$$

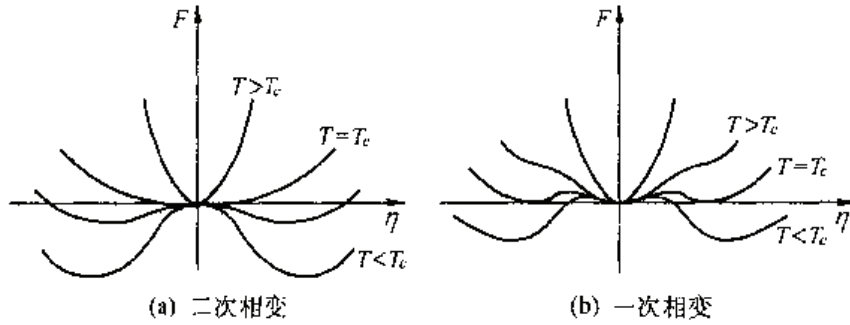


图 6-6 相变点附近的自由能 F 与有序度 η 的关系

这就是图 3—6 中给出的极小点的条件。由上式

$$ZV\eta + kTLn \frac{1+\eta}{1-\eta} = 0 \quad (3--17)$$

根据上式作图 3—7 的交点 η , η 可用图解求出。下边求相变点对其它参数的依赖关系。在二次相变点 T_c 处 $\eta \rightarrow 0$, 将式(3—17)在 $\eta \ll 1$ 的条件下展开,

则有

$$ZV\eta + kT_c \cdot 2\eta = 0$$

因为 $\eta \neq 0$, 所以

$$T_c = -ZV / 2k \quad (3--18)$$

平均场近似认为, 进入亚点阵的原子都具有相等的势能。必须有 $V < 0$, 这与(3-14)关系式判别结果一致。例如进入 α 亚点阵的 A 原子都是相同的, 如果它的平均势能用等符号 V_A^α 表示, 则

$$E = V_A^\alpha A_\alpha + V_A^\beta A_\beta + V_B^\alpha B_\alpha + V_B^\beta B_\beta$$

将式(3—12)代入

$$E = \frac{N}{2} \left\{ C_A (V_A^\alpha + V_A^\beta) + C_B (V_B^\alpha + V_B^\beta) + \frac{\eta}{2} [(V_A^\alpha + V_B^\beta) - (V_A^\beta + V_B^\alpha)] \right\}$$

右边第二项中[]括号内表示 α 亚点阵的 B 原子和 β 亚点阵的 A 原子交换位置, A 原子进入 α 亚点阵, B 原子进入 β 亚点阵时的能量变化 ϵ 。该式和式(3--15)的 η 关系项相等

$$\frac{N}{2} \cdot \frac{\eta}{2} \cdot \epsilon = \frac{ZNV}{2} \cdot \frac{\eta^2}{2}$$

$$\text{所以} \quad \epsilon = ZV\eta \quad (3--19)$$

亚点阵间交换粒子时的能量变化 ϵ 依赖于有序度 η , 其特征是温度升高 η 变小, 因而 ϵ 也成比例地变小, 粒子交换容易成为雪崩式的。这表征了协力观点的本质, 有序化温度

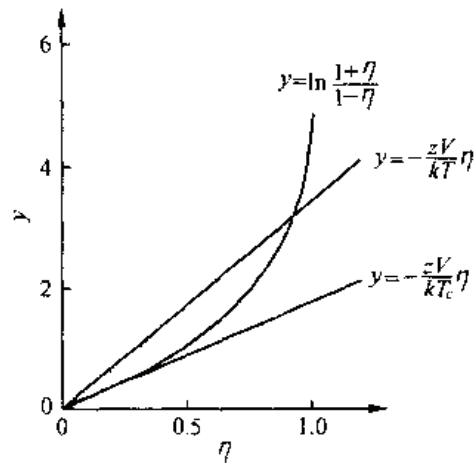


图 6-7 有序度 η 由图交点求出。切线表示相变点 $T = T_0$

T_c 是表示协力/合作现象强度的量。

3. 3. 3 朗道—坎兹伯格展开

本节简单叙述二次相变的朗道—坎兹伯格展开。铁磁体是表示磁化强度 M 大小量，电介体的结构相转变是表示极化 P 大小的量。二次相变中， $T \rightarrow T_c$ 时， η 连续地趋于零，二次相变应展开成下式

$$F = F_0 + a\eta^2 + b\eta^4 + C\eta^6 + \dots \quad (3-20)$$

由图 3—6(a)可知不出现奇数项。 $T=T_c$ 时， F 在 $\eta=0$ 处由极小变成极大，因此， a 的符号必须改变。

这里假定 $a \sim (T - T_c)$ ， $\partial F / \partial \eta = 0$ 的解

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = 2a\eta + 4b\eta^3 + \dots = 0$$

所以
$$\eta = \left(\frac{a'}{2b}\right)^{1/2} \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{1/2}$$

但是
$$a \approx a' \frac{T - T_c}{T_c}$$

式中， $T < T_c$ 时上述解存在，而且处于能量稳定状态。

在二次相变点求比热容的变化。利用麦克斯韦尔关系式比热容为

$$C = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ \frac{a'^2}{2bT_c} & T < T_c \end{cases}$$

它给出二次相变中 λ 型特征的比热容变化， $T \rightarrow T_c$ 时比热容差为

$$\Delta C = \frac{a'^2}{2bT_c}$$

3. 4 相分解过程和原子排列

3. 4. 1 具有调幅现象的相分解

相分解是单一相分成两个以上相的现象。金属材料的相分解是指两种以上元素固溶成单一固溶体，随时间变化分离成两个以上相的现象。例如，急冷高温固溶处理的铝合金，时效过程中出现 G—P 区或者析出 θ 相。

相分解过程与上节叙述的有序化一样，可看到一种调幅现象。低浓度合金的析出没有看到调幅现象的特征，可以认为是一种意外，但高浓度合金的调幅分解可和有序化过程作同样处理，这时要利用相分解度的概念。如后面所述，有的合金系，有序化和相分解一边共存一边竞争，进行固溶体分解，例如 Fe-Al, Fe-Be, Cu-Zn 等合金。发生有序化的合金具有异种原子吸引，同种原子排斥的原子间相互作用(图 3—5)。发生相分解的合金系与之相反，同种原子吸引，异种原子排斥，同种原子产生聚集倾向，形成原子群甚至析出物。这说明用式(3--14)定义的原子交换能是正的。固溶状态的能量为

$$E = E_0(c) + ZNV_c(1 - c)$$

其中 $E_0(C)$ 是完全相分解状态的能量，把基准能量从上式消去，系统的自由能为

$$F = ZNV_c(1 - c) + kNT\{(1 - c)\ln(1 - c) + c\ln c\} \quad (3-22)$$

该式和正则溶体近似相同，这种近似是溶质原子的势能在所有位置上都看作相等的平均场近似。把式(3-22)作 $V > 0$ 的图示，则成为图 3-8。固溶体稳定存在的范围，即固溶限可由下式求出

$$\frac{\partial F}{\partial c} = ZNV(1 - 2c) + kNT\ln \frac{c}{1 - c} \approx 0$$

$$\text{所以 } \frac{c}{1 - c} = e^{-ZV(1-2c)/kT} \quad (3-23)$$

$c \ll 1$ 时

$$c = e^{-ZV/kT}$$

对于浓度的微小起伏，固溶体稳定区域由下式给出

$$\frac{\partial^2 F}{\partial c^2} > 0$$

因为如图 3-8 所示，在向下方凸的曲线上对应浓度起伏的自由能增加，起伏不发展，以至最后消失。相反，在向上方凸的曲线上，浓度起伏引起自由能下降，因而，浓度起伏随时间增大。这种现象称为调幅分解。把 $\partial^2 F / \partial c^2 = 0$ 的轨迹叫调幅曲线，调幅时的浓度称为调幅浓度。

$$C_s = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \left(1 - \frac{2kT}{ZV}\right)^{1/2} \quad (3-24)$$

用正则溶体近似作的调幅曲线，即用式(3-23)及(3-24)作图表示平衡浓度、调幅浓度，则成为图 3-9。上式中 $C_s \rightarrow 1/2$ 时，发生相分解的临界温度 T_c 为

$$T_c = ZV / 2k \quad (3-25)$$

该式和式(3-18)完全相同 ($V > 0$ ，只是符号不同)。

相分解度 δ 表示发生调幅分解的浓度、温度区域，用下式定义

$$\delta = \frac{\text{正确原子数} - \text{错误原子数}}{\text{总原子数}} = \frac{A_1 + B_2 - (A_2 + B_1)}{N} \quad (3-26)$$

这和有序化的情形相同，得

$$E = E_0(c) + \frac{zNV}{2} \left\{ 2c(1 - c) - \frac{\delta^2}{2} \right\} \quad (3-27)$$

这是假定溶质原子富化区 1 和贫化区 2 相等的情形，这种假定在调幅分解初期是适当的。

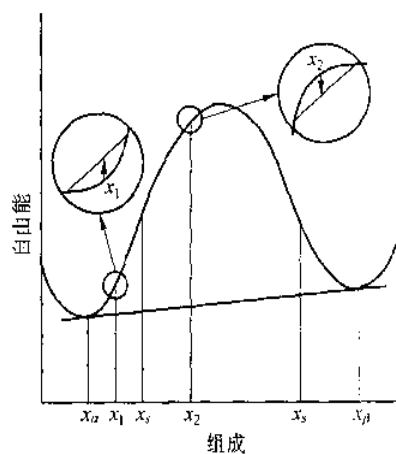


图 6-8 具有相分解倾向固溶体的自由能曲线

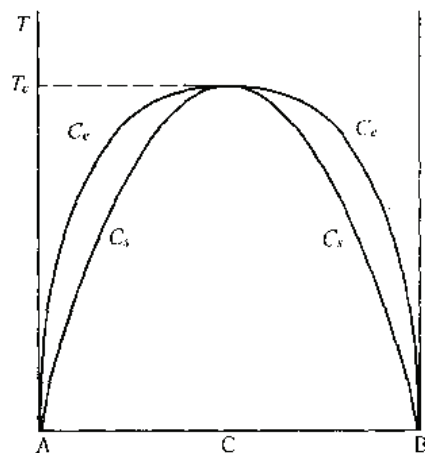


图 6-9 两相分离的平衡浓度 C_e 和调幅浓度 C_s

由 $\partial F/\partial \delta = 0$ 可以求出 δ

$$-ZV\delta + kT \ln \frac{1+\delta}{1-\delta} = 0 \quad (3--28)$$

式中, δ 表示来自初期成分的浓度变化($\delta=2(c-c_0)$), 调幅分解和有序化一样, 以协力方式进行。

3. 4. 2 相分解过程和非均匀的自由能

调幅分解现象最初是由希莱尔特根据一维离散模型公式化的, 由卡恩根据三维连续体模型把公式变成容易使用的形式。

卡恩将浓度起伏的某个非均匀系自由能用下式给出

$$\tilde{F} = \int_V [F(c) + K(\nabla c)^2] dV$$

其中, $F(c)$ 是浓度为 c 的均匀系自由能, $K(\nabla c)^2$ 是浓度梯度 ∇c 产生的附加能量。

它给出随时间长大的浓度起伏波数 β 的条件

$$\beta < \sqrt{-[\frac{\partial^2 F}{\partial c^2}]_{c=c_0}/2K}$$

$[\partial^2 F/\partial c^2]_{c=c_0}$ 为负便是 β 存在必要条件, 波数太大的波, 即波长短的波不能长大, 这是因为短波长的波浓度梯度变大, $K(\nabla c)^2$ 变大, 起伏产生的化学能优势完全失去。长波长的波使系统的能量下降, 但在调幅分解的初期, 长距离所需要的长波不长大, 初始短波长的波长长, 随着时间增加, 被长波取代, 卡恩在分解过程中成功地推导出扩散方程, 很好地说明电子显微镜下观察到的调幅结构随时间的变化。

在平衡浓度和调幅浓度之间的区域, 浓度的微小起伏不引起相分解, 固溶体能稳定存在。这时浓度和平均浓度 C_0 相差悬殊的析出核要生成长大, 形成析出核的原子集团称为胚芽, 产生胚芽引起自由能变化。卡恩和希莱尔德根据式(3--27)和相同的非均匀系的自由能表达式表示, 核没有锐利的界面, 特别是在低温下形成起伏界面的不均匀核。现在不考虑形核长大和调幅分解在界面上把某种成分明确分开, 而且, 两者是不能严格区分的。判定调幅分解是否发生, 只有根据下式判定

$$\frac{\partial^2 \tilde{F}(c)}{\partial c^2} \leq 0$$

这种根据自由能曲线的曲率来判定是根据平均场近似, 在统计物理学上不是严密的。通过考虑 $F(c)$ 中 ∇c 项和改善 $F(c)$ (均匀系统) 的表达式消除不了上述问题。

因此, 可采用引进较高次原子相关性的群变分法来处理。

通过对二元合金的计算可知, 自由能的峰急剧降低, 严密解则成为平面, 结果如图 3-10(a)所示。但是, 这是在平衡状态下的形状, 淬火后的非平衡状态(图 3-10(b))下自由能峰即使变低, 也处处存在。但是, 这样得到的非平衡自由能曲线能否判断相分离过程, 要予以考虑。

很多情况下不容易用实验区别调幅分解是否形核长大, 调幅分解有下述特征: 形核长大过程有潜伏时间, 浓度应该连续变化, 但很多情况下很难通过实验来确认。关于调幅分解浓度应连续变化这一点, 有利用穆斯堡尔分光法追踪磁性材料 Fe-Ni-Al 合金(钢)浓度

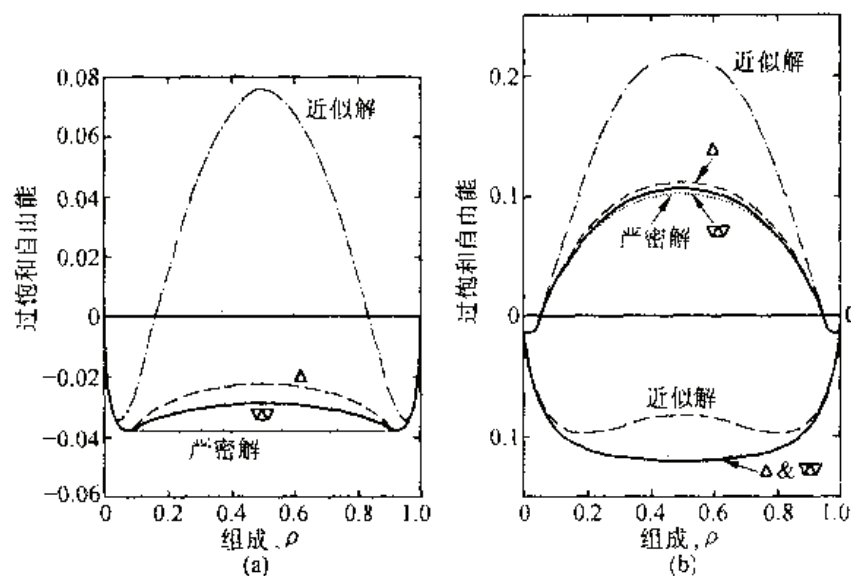


图 6-10 两相分解的自由能变化

变化的研究,用电子显微镜观察追踪浓度变化是很困难的,但最近因分析电镜的进步有可能做到这一点,调制结构的形成一般用调幅分解说明,但即使在形核长大的情况下,由于析出相很强的各向异性,往往观察到同样的组织。已经知道 Al-Ni-Co 磁体是很好地利用了调幅分解的合金,在合金中添加 Co 和 Ti,形成具有取向性的调制结构,改善了材料特性。进行适当热处理的 Al-Ni-Co 合金中,在富 Fe、Co 的铁磁性相之间,在[100]方向上形成线状的富 Ni、Al 的弱磁性相,在磁化轴附近形成大的阻抗,生成强矫顽力。

3. 4. 3 有序化和相分解共同存在

上面已经叙述了在发生相分解系统和产生有序化的系统中,原子的交换能是相反的,即 $V > 0$ 则发生相分离, $V < 0$ 则发生有序化, $V = 0$ 则向两者的驱动力都小,停留在固溶体状态。但是研究发现在 Fe-Be 和 Cu-Zn 等合金中,有序化和相分解向时发生。把淬火的 Fe-Be 合金的 bcc 结构固溶体在 300°C 附近时效,用电子显微镜观察到 CsCl 超点阵的有序斑点,同时观察调制结构。

这个问题通过考虑两种原子间相互作用解决,即考虑在 Fe-Be 合金中,第一近邻的原子间有序化倾向的相互作用在起作用,第二近邻原子间则相分解倾向的相互作用在起作用。

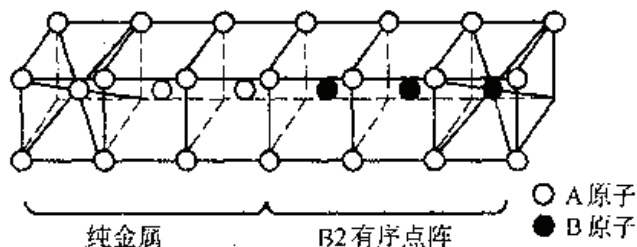


图 6-11 有序化和相分解共存能量基态

这样分析直观上很清楚,如图 3—11 所示,一边发生相分解,在另一端 Be 富化区组成 CsCl 型的有序点阵,第一近邻原子间原子对多,第二近邻原子间原子对减少,用自由能

曲线模拟地表示这种状态则成为图 3-12。从无序状态(固溶体)向有序状态转变引起自由能下降, 但发生相分解更加引起自由能下降。

有序化和相分解共存的平衡状态在平均场近似的

基础上可用下面方法求出。首先, 利用 $\partial F / \partial \eta = 0$, $\partial^2 F / \partial \eta^2 > 0$, 求出各浓度中系统自由能的最小值的

条件, 这里

$$E(c, \eta) = E_1 + E_2 - TS \quad (6-29)$$

$$E_1 = Z_1 NV_1 [C_\alpha(1 - C_\beta) + C_\beta(1 - C_\alpha)]/2 =$$

$$Z_1 NV_1 [C(1 - C) + \eta^2/4]$$

$$E_2 = Z_2 NV_2 [C(1 - C) - \eta^2/4]$$

S 和式(3—16)相同。求 F_{\min} 的同时, 也求各浓度中最适当的 η 值和有序化的临界温度 T_c 。C=1/2 处 T_c 变得最大, 成为

$$T_{c_{\max}} = (Z_2 V_2 - Z_1 V_1)/2K$$

其次, 将 $F_{\min}(C)$ 对 C 浓度作曲线, 从曲线的公切线拐点求平衡浓度和调幅浓度。

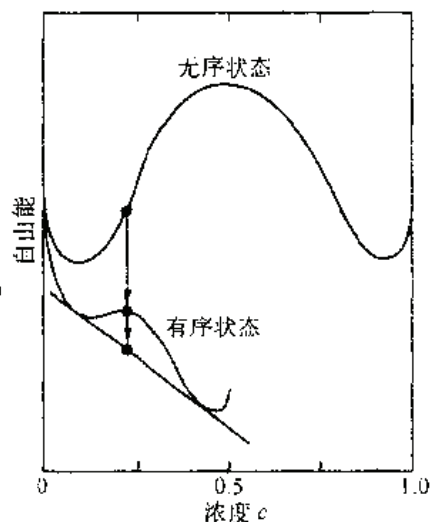


图 6-12 发生有序化和相分解系统的自由能曲线

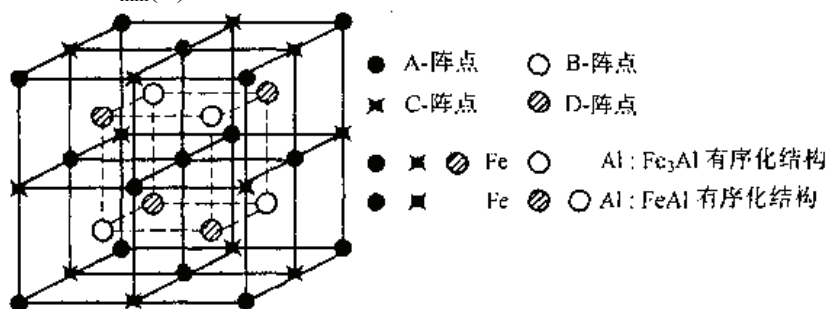


图 6-13 FeAl 有序点阵(B₂)和 Fe₃Al 有序点阵(DO₃)的原子排列

把结果应用到 Fe-Be 合金系中, 实验相图和以 R 为参量的计算相图比较, 得

$$Z_1 V_1 / 2k = -240K \quad Z_2 V_2 / 2k = -730K$$

在 Fe-Be 系中, 第二近邻原子间相分解倾向强, 是由于 Be 原子半径小, 要缓和原子的大应变能。在其他 Fe 合金和 β 黄铜(bcc 的 CuZn)中, 也观察到有序化和相分解同时发生的现象。Cu-Zn 合金系和 Fe-Be 系相同, 有序化和相分解同时发生。

在 Fe-Al 合金系中观察到了 DO₃ 有序相和相分解的共存。为了形成 DO₃ 有序相 (Fe₃Al), 提出了如图 3—13 所示模型, 原子相互隔开排列, 由于在第一原子间, 第二原子间必须是有序化倾向的相互作用($V_1, V_2 < 0$), 发生相分离的驱动力是磁的相互作用或者是第三近邻原子间相互作用($V_3 > 0$)。在前述的 Fe-Ni-Al 合金和 Fe-Cr-Co 合金磁性材料中有序化和相分离也共存, 导致在状态图上出现尖的两相共存区, 如图 3-14 所示。现在对这样的有序化和相分解共存的概念已被广泛认可。

3. 4. 4 合金的基底状态

前节叙述了如果考虑第二近邻原子间相互作用, 就解释了有序化和相分离共存的现象。

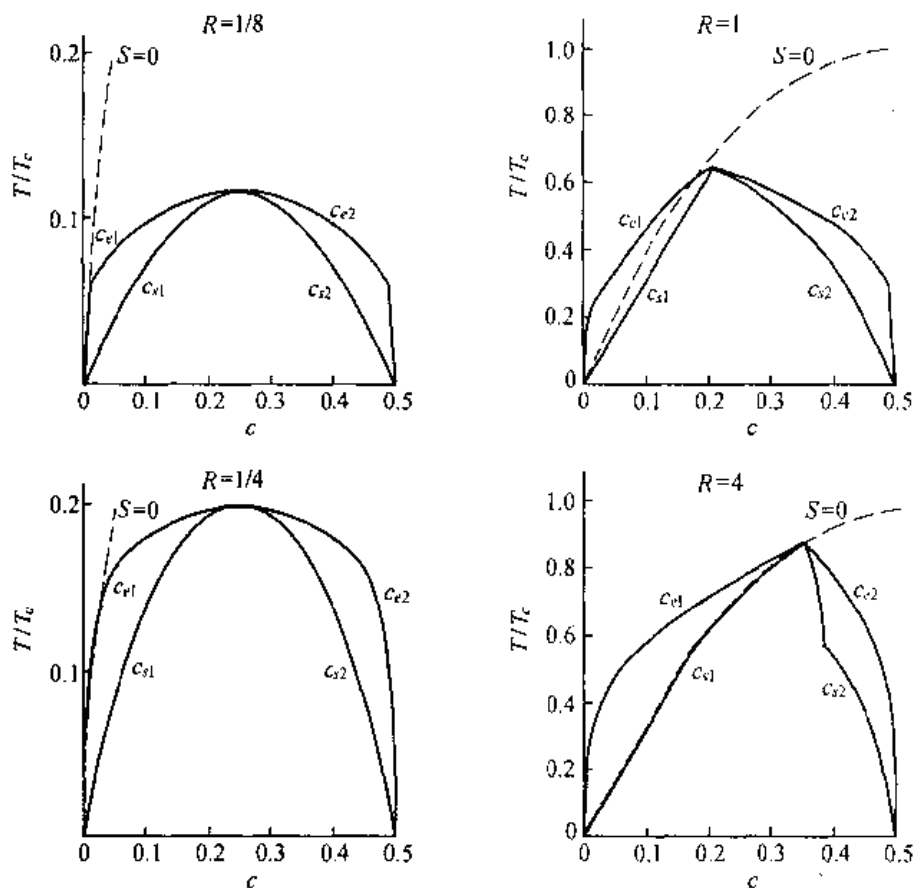


图 6-14 有序化和相分解共存系统的平衡状态图
($S=0$ 为有序-无序转变温度)

Bcc 点阵中第一近邻相互作用的固溶体能量为

$$E = Z_1 N V_1 c (1 - c)$$

但如果 $V_1 < 0$, E 的最小值在 $\eta_{\max} = zc$ ($c < 1/2$) 时为

$$E = Z_1 N V_1 c$$

只要 B 原子零散地在 β 亚点阵中, 该值对任何排列都是相同的。但是, 在 0 K 熵必须为零(热力学第三定律)。

固溶体不可能是基态, 合金的基态必须是化学计量的有序点阵或者是两相分离状态。

这一事实通过原子对相互作用近似中, 在 V_1, V_2, V_3 的任一处都出现 $V_i > 0$ (相分离倾向)项得到认证。当然, V_i 小, 比较原子扩散的发生温度, 如果 $Z_i V_i \ll kT$, 事实上固溶体没有变化。

根据原子对相互作用近似, 求金属的基态的最好方法是由金森最先提出的不等式方法。将这个基本概念简单地说明一下。设处在 i 次离开位置的 AB 原子对数为 ρ_i^{AB} , 则

$$E = \sum V_i \rho_i^{AB} \quad (3-30)$$

其中, 在能量的基准上取两相分离状态。考虑在某个 i 的值之前都是负的情况(有序化倾向), 这种情况最好形成尽量使 AB 对增加的组态。但是如果 B 原子浓度高, 则不得不产生

晶体点阵几何学上所规定的 BB 对，决定 AB 对的上限。这个条件可以由下面的线性不等式组给出

$$\sum k_i \rho_i^{AB} \leq K(c) \quad (3-31)$$

该不等式的给出方法及在这种条件下求 E 的最小值称为不等式的方法。这种方法对 fcc, bcc, hcp 间隙原子系统，二维点阵，一维振子等试验，都获得了成功。

3. 4. 5 群变分法

在 3-3 节叙述的有序无序转变的处理中，如果指定 α 亚点阵或 β 亚点阵，假定处在那里的原子环境完全相同，就可利用平均场近似，自由能曲线也采用平均场近似引入。但是，实际处于每个原子周围的 A、B，原子数应该是不同的。为了引进那种效果，通常不考虑原子的平均环境，而是将 A-A 对，B-B 对，A-B 对加以区别进行计算自由能，这种近似称为贝蒂近似。

但是，贝蒂近似把原子对所处环境作平均化处理。要进一步提高精度，需要考虑三面体相关(三面体群)，甚至四面体相关(四面体群)等等，这种方法称为群变分法(Cluster Variation Method, CVM)。

如果用公式表达上述事实，则自由能表达式由下式给出

$$F = E - TS$$

组态熵

$$S = k \ln W$$

它随着原子相关值的取法变化，点近似(正则固溶体近似和布拉格—威廉姆斯近似)则为

$$W = \frac{N!}{N_A! N_B!} \quad S = -kN \sum_{i=1,2} x_i \ln x_i \quad (3-32)$$

但是 x_1 和 x_2 是两种不同原子浓度，利用它们的和求 F 的最小值。布拉格—威廉姆斯近似考虑到原子被亚点阵分开，和前述所表达的相同。原子对近似则为

$$W = \frac{N!}{N_{AA}! N_{BB}! N_{AB}!} \quad (3-33)$$

这种情况把 A-A 对的数，B-B 对的数，A-B 对的数取成群矢量，利用下式，使自由能最小

$$S = kN \left[(Z-1) \sum_i x_i \ln x_i - \frac{Z}{2} \sum_{i,j} y_{ij} \ln y_{ij} \right]$$

$$E = (ZN/2) \sum_{i,j} V_{ij} Y_{ij} = ZNV_{12}$$

$$\sum_i x_i = 1 \quad \sum_j y_{ij} = x_i \quad \sum_i \sum_j y_{ij} = 1$$

但是三面体近似和四面体近似中原子相关的引进方法比较复杂。

值得注意的是原子间相互作用和原子相关不能混淆，原子间相互作用在自由能表达式中与能量的计算方法有关，原子相关与熵的计算有关。采用原子间相互作用可以明确基底状态的有序结构和相分离状态，准确采用原子相关可以正确了解相界附近的状态。

本节叙述了布拉格威廉姆斯近似的不足，这是指在相界附近熵项变得重要。在离相界较远的地方，原子间相互作用变得重要。

3. 5 马氏体相变

相变大致分为扩散型转变和非扩散型转变。扩散型转变是相变时原子进行扩散相变伴有热激活原子的移动。金属的融解和凝固，相分离都是扩散型相变。与此相反这一节处理的马氏体相变是在无扩散下发生相变的代表。

发生相变后原子的组态变化，在新的热力学条件基础上，系统的整个自由能变小，原子经长程迁移停留在稳定位置，称为扩散型相变。无扩散型相变没有扩散型的原子长程移动而发生转变，即原子一边采取协调一边移到确定的位置，例如图 3-15 的(a)到(b)的过程是由于变形发生无扩散转变的情形，原子沿某个平面发生协调变位。

3. 5. 1 钢的马氏体转变

马氏体相变的代表是钢的马氏体，这种相变是以 19 世纪德国金属学者马丁的名字命名的。现在已不限于钢中，一般伴有剪切变形的无扩散转变都称为马氏体转变。

图 3—15 是表示 fcc 奥氏体相 γ 转变成 bct(体心正方)马氏体相 α' 时的转变模型。取出图中 fcc 点阵的粗线部分，在上下方稍微加压给予破坏变形，则在马氏体相变中观察到晶格变成 bct 点阵(体心正方)。这种对应关系称为贝茵(Bain)模型。

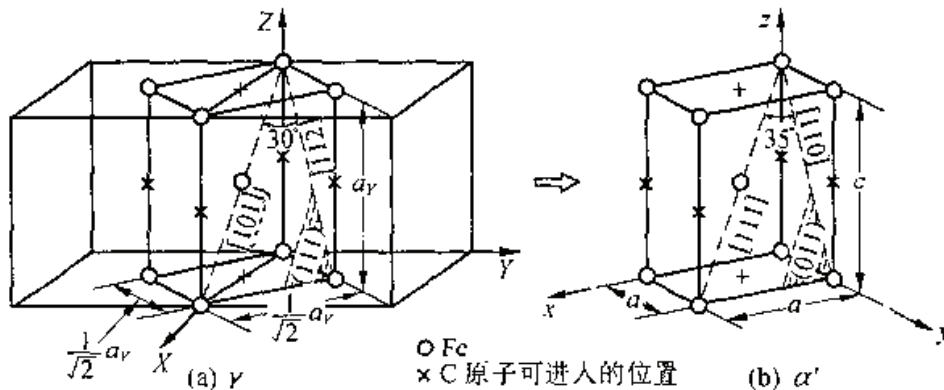


图 6-15 表示 fcc(γ) 和 bct(α') 点阵关系的贝茵模型

图 3-16 是马氏体相变的外形变化。(a)表示在表明上出现浮凸，(b)表示附加在表面上的划痕，这是图 3-15 的晶格变形在外形上的表现。马氏体相变是一个平面变成另一个平面，一条直线变成另一条直线的变形，可以用线性算符行列式描述。

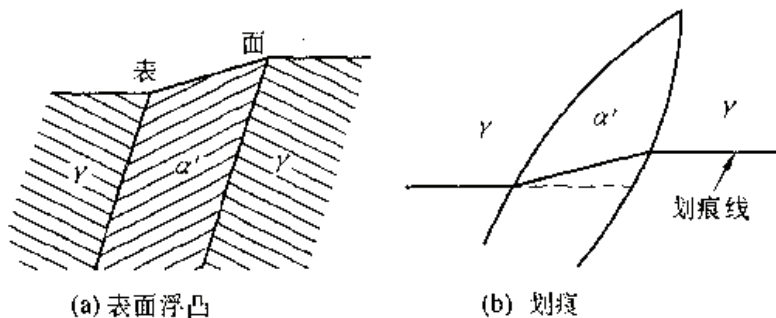


图 6-16 马氏体相变的外形变化

所描述的相 α' 和母相(γ)间的相界称为惯析面，可用一定的指数表示，例如 Fe - 4%C 钢的惯析面是 $[111]_\gamma$ ，而且马氏体和母相之间仍然有严格的取向关系，称为晶体取向关系，

例如 Fe-0.4%C 系中，库尔久莫夫—萨克斯关系(K-S 关系)成立

$$(111)_\gamma // (011)\alpha', \quad [101]_\gamma // [111]\alpha'$$

$$(111)_\gamma // (011)\alpha', \quad [112]_\gamma // [011]\alpha'$$

在 Fe-29%Ni 合金中，西山关系成立。

这两种取向关系是马氏体晶体学理论中重要的有代表性的取向关系。前苏联的库尔久莫夫和日本的西山善次，他们的工作在马氏体相交的金属物理学研究中占有非常重要的地位。

钢的马氏体相交可用奥氏体水淬火得到，形成硬的针状组织。淬火的刀具之所以变硬，是由于马氏体相中固溶的碳原子冻结，相变时引入大量的点阵缺陷产生的。

fcc 奥氏体相中占据八面体点阵间隙原子位置的碳原子，根据贝苗转变机制，应该占据 bct 相中 c 轴的八面体点阵原子间隙位置。通常认为这种碳原子使 fcc 晶格在 c 轴方向上延伸，使 bct 结构稳定化。

对应碳和氮原子的浓度，把马氏体相的 c 轴及 a 轴的值作曲线得到碳量和氮量成比例变化，证实了上述的考虑。整理 Fe-C 系的实验数据，则为

$$c = 2.866 + 0.166 x/w\%$$

$$a = 2.866 + 0.013x/w\% \quad (3--34)$$

$$c/a = 1 + 0.046x/w\%$$

如果把上述结果用每个原子的应变张量表述，则成为

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.86 & 0 & 0 \\ 0 & -0.09 & 0 \\ 0 & 0 & -0.09 \end{pmatrix} \quad (3--35)$$

这种关系在包含 Cr、Mn、Ni 等添加元素的钢中大体上成立。

碳浓度在 0.25w% 以下没有数据点，因为碳浓度降低则碳原子等价地占据 bcc 晶格的三种八面体点阵位置 O_X , O_Y , O_Z 在结构中是不难许的。碳浓度增加则要取不同的八面体位置(例如在 O_X 和 O_Y 之间由于上述应变张量各向异性产生斥力，同种的八面体位置)。这是一种有序化，称为真纳有序化，可以很好地说明马氏体相的成因。

与真纳有序化相关的现象，是观察到 α -Fe 相中微量碳原子(0.01w%c)引起的内耗峰。这是碳原子向 bcc、 α -Fe 晶格的三种八面体位置 O_X , O_Y , O_Z 间跳动生成的斯诺克峰。内耗峰的高度由下式给出

$$Q^{-1} = \Delta M \cdot \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}$$

$$\Delta M = \frac{n(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2}{9RT}$$

其中 ω 是测定的振动数， τ 是碳原子跳动的移动时间， ΔM 称为弛豫强度，和碳原子数 n 成正比，和碳原子的各向异性应变 $\epsilon_1 - \epsilon_2$ 的平方成正比。

这种内耗方法是了解钢中的固溶碳原子浓度的最好方法，大量实验研究求出的 $\epsilon_1 - \epsilon_2$ 值为 0.8~1.0。比较该值和前述的马氏体轴比求出的式(3--34)的应变张量值 $\epsilon_1 = 0.86$, $\epsilon_2 = -0.09$ ，则 $\epsilon_1 - \epsilon_2 = 0.95$ ，两者大体一致。这个结果支持了真纳的有序化考虑，

即 α 铁中占据三种八面体位置的碳原子，由于在马氏体相中相互作用，它们只选择 O_z 位置。

关于钢的马氏体转变，用贝茵对应关系可以很好地说明实验结果，但其后在 Fe-Mn-C, Fe-Re-C 高碳钢中室温下观察到的 α' 马氏体相形成以前，已经明确有斜方晶系 K' 低温相存在。应该说只有该相才是来自 γ 相的马氏体转变主要相。其轴比比 α' 小， a 轴及 b 轴的值也不相等。这个相的结构模型有力地说明，一部分碳原子不是在 O_z 位置，而是占据各向异性较小的四面体结点位置。

利萨克转变模型则表示在从 γ 相转变的过程中，由于经过 hcp 相或者六层结构，达到 bct，半个碳原子移向 T 位置(四面体结点位置)，半个碳原子移向 O_z 位置。室温下通常观察到的马氏体相被认为是由于时效碳原子从 T 位置跳到 O 位置的结果。但是，室温下时效后碳原子发生长程扩散，浓度降低，取碳原子群或 Fe_3C 型有序结构，在电子显微镜下可观察到这些情形。而且，利用穆斯堡尔分光也清晰地观察到这种变化。因此，室温马氏体相中的碳原子的位置和分布不是从奥氏体相接续下来的。

也发现了与轴比小的 K' 低温相平行，轴比非常大的低温相存在。在 Fe-Al-C 系和高 Ni 组成的系看到，而在 Fe-26%Ni-0.8Cw% 中，其轴比达到 1.087，为普通的 Fe-C 系的两倍以上。在室温附近时效，即碳原子能够移动，则该值下降到式(3—33)的正常值。

这种异常轴比的原因还不明确，但 Fe-Al-C 或者 Fe-Ni-C 系奥氏体相中碳原子的局部有序排列引起轴的异常的观点是有吸引力的。Fe-Al-C 系奥氏体急冷条件差，则产生细微的钙钛矿型 Fe_3AlC (图 3-17)相，这种相以贝茵机制转变，则碳原子产生平行于上下 O_z 位置的结构。因此，在奥氏体相中如果有产生 Fe_3AlC 短程有序结构的异种原子间相互作用， O_z 碳原子对优先形成。 O_z 位置碳原子对产生很大各向异性，成为异常轴比的原因。由于这种碳原子位置在 bct 相中能量不稳定，碳原子运动，原子对就被破坏，这可以很好地说明低温时效引起轴比下降的实验结果。在 Fe-Ni-C 系中有产生异常轴比的成分，也有不产生异常轴比的成分，在发生孪晶转变的高 Nit 合金中观察到了异常轴比，与此相反在相变位错起作用的低 Ni 合金中观察不到。这种差别可用位错运动破坏了不稳定的 O_z 位置上的碳原子对来说明。

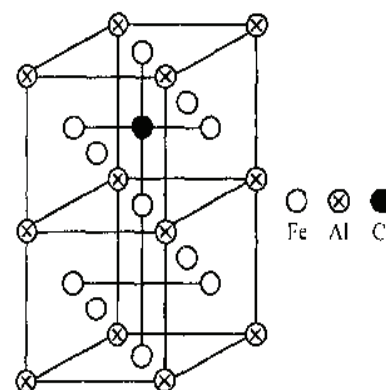


图 6-17 bcc 点阵(α -Fe)中碳原子可进入的位置

3. 5. 2 马氏体相变和形状记忆效应

下面根据 Fe-C 系马氏体的个性讨论比较一般的马氏体转变特征，本节开始叙述了马氏体转变不限于钢，现在在许多合金系和陶瓷中都能观察到马氏体转变。例如在 Fe-Mn 中发生 fcc \rightarrow bcc 及 hcp, Co-Ni, Co-Fe 中发生 fcc \rightarrow hcp, Cu-Al, Au-Ca 中发生有序 bcc \rightarrow 斜方晶体的相变，转变的形式也是各种各样的。

马氏体转变实验上的特征是转变量成为温度的函数。转变的起始温度称为 M_s 点，结束温度称为 M_f 点。即转变在 M_s 处开始，但在这种温度下即使时间很长，转变也不进

行，降低温度转变才开始进行。

图 3—18 表示马氏体相 α' 及相 γ 的自由能曲线，两条曲线交点温度不发生转变，冷却到 M_s 点最初转变开始，这是因为马氏体相形核过程中需要大的激活能和过量的驱动力，马氏体相长大过程中必须使温度进一步下降，增大自由能差。马氏体相长大伴有大的应变，即使花费更多的时间，转变在同一温度下也不进行，这种现象称为非热性的。

图 3-19 表示 Fe-Ni 合金及 Au-Cd 合金的电阻值随温度变化的曲线。从 Fe-Ni 合金的冷却曲线可知，转变从 $M_s = 243\text{K}$ 附近开始，在 100K 附近大体结束。第二次加热这种马氏体相，在 663K 附近产生逆转变，回复到奥氏体相。向奥氏体相发生逆转变的开始温度称为 A_s ，Fe-Ni 合金之差也有 400K 以上。另一方面，Au-Cd 合金的 M_s 和 A_s 之差仅为 16K ，温度滞后现象极小。

合金的温度滞后现象小是因为母相和马氏体相的界面非常容易滑动，不需要多余的驱动力，相界变动时母相的弹性率在滑移方向变得非常小，结果保留了转变时引入的弹性应变，这种滞后现象小转变称为热弹性马氏体转变。与此相反，如合金中界面难以运动，转变时大量位错导入，这种转变称为非热弹性型转变。

有关这两种热弹性马氏体转变，产生一种很有意义的现象，即形状记忆效应。所谓形状记忆效应就是在 A_s 点以下无论怎么变形，当加热到 A_f 点以上(奥氏体逆转变终了温度)，完全恢复到原来的形状。形状记忆效应的机制模式如图 3-20 所示。加上外力，这个力帮助取向关系时，马氏体在加力方向上顺利转变。这要从马氏体转变伴有形状变化的相变直观地去理解。其结果，转变温度升高，将它称为应力诱发相变。在热弹性马氏体合金中，这种应力诱发转变不伴有塑性变形，而是弹性地进行。而且，即使在 M_s 点以下加以变形，在外力方向上取向关系好的马氏体晶粒吞食其他马氏体晶粒，使转变进行(图 3-20)。把这种具有取向不同的惯析面的等价马氏体晶粒称为孪晶。这种变形通过加热到 A_f 以上的温度，弹性地回复到原来的状态，即产生形状记忆。

如果改变合金成分和热处理，控制转变温度，可以把形状记忆合金应用于实际，现在进行了各种各样的应用尝试。形状记忆效应开始在 Au—Cd 合金个，随之在 Ti—Ni 合金中发现。形状记忆合金的研究及其应用正受到人们的重视。现在，进入实用化阶段的是 Ti-Ni 合金，廉价的 Cu-Al-x 系也受到注目。但是，后者存在着由于重复使用部分地产生塑性变形，形状记忆效果完全消失的缺点。

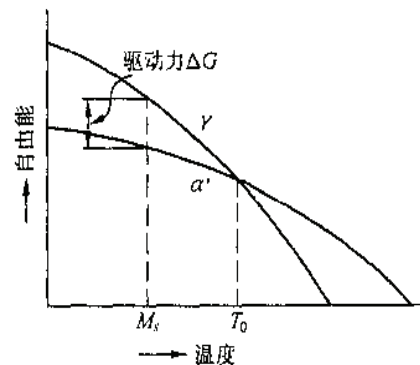


图 6-18 马氏体相 α' 及母相 γ 的自由能曲线

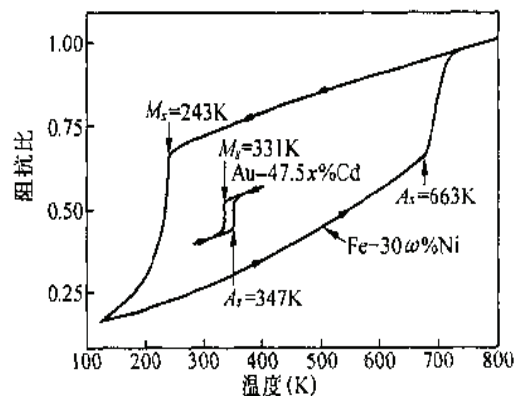


图 6-19 非热弹性 (Fe-Ni) 及热弹性 (Au-Cd) 马氏体电阻与温度曲线

3. 6 非平衡过程

3. 6. 1 非平衡过程的目要性

一种材料发生相变, 或者结构变化, 需要改变它的温度或者施加应力, 外力。如果相变或结构变化在热力学上是从一种稳定状态向另一种稳定状态迁移时保持热平衡, 则为平衡过程, 否则称为非平衡过程。

实际的相变, 也不是准静态的变化, 它或多或少包含了非平衡因素。但是, 非平衡过程在材料学上是重要的, 可以把它积极地利用到材料开发中去。自古以来钢淬火就是这种应用的代表。金属学中的很多热处理技术利用了各种非平衡过程。

现在, 非平衡过程特别受到重视, 在从前的方法中加上非平衡过程, 可以实现偏离平衡温度特别大的非平衡态。例如, 非晶态合金, 其他各种非平衡相都可通过液相急冷和气相急冷制备, 最近许多材料制备技术的进步都和非平衡过程技术的进步有关。

用非平衡过程制备的物质不一定是非平衡相。有的是亚稳平衡相, 有的是稳定平衡相。过程和结果是不同的概念, 必须加以区别。但是, 非平衡相和亚稳平衡相只能在非平衡过程中实现。利用从液体状态急冷凝固的液体急冷法, 使蒸发的气体分子在固体表面上急冷的气相急冷法(真空蒸发沉积, 化学蒸发沉积, 溅射法), 机械的粉碎固体合金化的机械合金化等方法。可以制备非晶状态等非平衡相, 亚稳平衡相。

3. 6. 2 液体急冷法

现在简单地说明固体、液体、气体达到非平衡相的三种非平衡过程。首先是液体急冷法, 这是使熔融状态的合金接触清洁的金属表面, 急速散热的方法。试考虑薄合金试样散, 热情形、如果试样和接地的导热板(例如钢片)的热导率很大, 界面上的热传导控制试样的冷却速度, 这时的冷却速度

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{h}{\rho c d} (T - T_0) \quad (3-36)$$

式中, ρ 是合金试样的密度; c 为比热容; d 是试样厚度; $\rho c d$ 成为单位面积的热容; h 是导热系数, 用 h 和 $\rho c d$ 之比决定冷却速度; T 是试样的温度; T_0 是基底的温度。由于界面控制冷却速度, 试样的温度 T 不取在厚度方向上, 这种冷却方式称为牛顿冷却。试样的厚度增加, 热导率低的试样不符合式(3—36)的关系, 由式(3—36)可知使冷却速度快, 需要试样厚度小, 清洁基底表面大。

在单滚桶型液体急冷凝固方法中, 熔融金属在高速旋转的铜滚桶上在气体压力下从石英喷嘴射出, 成带状冷却凝固, 冷却速度因条件而异, 一般为 $10^6^\circ\text{C} / \text{s}$, 即达 1000°C 试样用千分之一秒室温冷却, 这种冷却速度比薄试样水淬火大两个数量级以上, 可使许多共晶型合金非晶态化。

液体急冷法始于杜威的喷枪法, 发展到后来利用旋转滚桶法制成连续带材, 可用于工业。从控制制作条件这一点来说, 优越的单滚桶法成为非晶态合金制作的主流。但是, 在晶体急冷合金的制作中, 往往采用带厚变化小的双滚桶法。

最近,正在[进行激光淬火](#)的研究,在这种方法中,用脉冲状的激光射线或者用连续扫描射线急剧加热金属表面,然后急冷,这种在极短时间内溶解表面的微小区域,由于界面的热阻,热不能向未熔融的边界散去,可实现急冷。从表面熔融到任一深度,例如 CO_2 激光,脉冲振幅为 0.01ms 时,深度为 $10\mu\text{m}$,采用 Q 转换脉冲振幅为 10ns 的 YAG 激光,深度为 $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ 。当然短脉冲激光冷却速度大,脉冲 YAG 激光理论上可达到 10^{10}°C/s 。应用这种激光淬火方法目前还仅局限于非晶态化的表面改性,但通过方法的进一步完善,可以期待在许多方面都能得到利用。

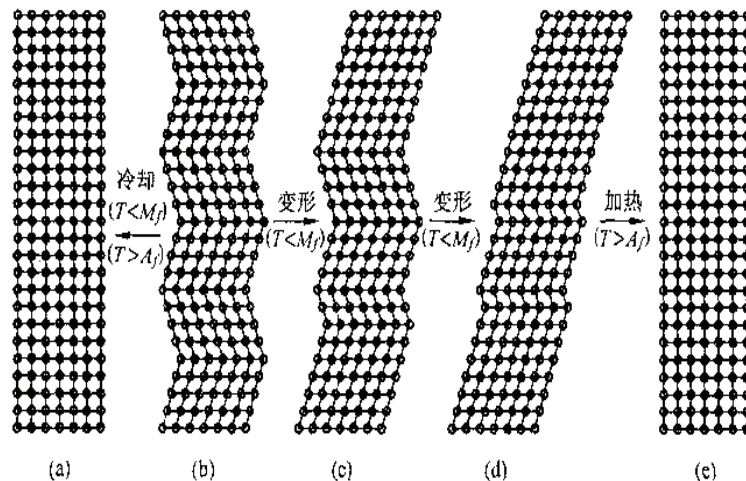


图 6-20 形状记忆效应机制

3.6.3 气相急冷法

[气相急冷法](#)是将蒸气附着在基板上制膜的方法。具有高动量的气体金属原子(或者分子和分子群)由于接触冷的基板产生急冷效应。这种冷却速度被认为除激光淬火外,比其他普通的液体急冷法都大,因此在同一合金系中比较,气相急冷试样往往比非晶相或者过饱和固溶体的形成区域宽。

气相急冷法有物理沉积法([PVD](#))和化学沉积法([CVD](#)),都是用真空沉积法,历史上最初制作的非晶态金属是在氦温度下在冷极板上真空沉积铍。晶体铍显示半金属特性,与此相反,非晶态铍显示和液态铍相同的金属特性,这一事实受到了重视。铍在元素周期表上处于金属和非金属的边界上,结构的差异很大程度上控制着材料的物理性能。

[喷镀法\(或者溅射法\)](#)也是一种,喷镀是把离子化的气体原子附着在金属表面(靶)上,使金属原子飞出现象,在靶和基板之间加上高电压(1kV),使膜在基板上堆积、长大。

利用这种方法,平衡状态下用不能混合的许多二元系制作非晶态薄膜,而且可以看到固溶度的扩大和亚稳相的形成。实用上受到注目的是喷镀 Cd-Fe , Cd-Co , Tb-Fe 等稀土元素和过渡贵金属元素制作的非晶态薄膜,这些磁性薄膜用来作光磁记录材料。

CVD 是化学沉积,即是一种使气体反应,把反应生成物沉积在基板上的方法。这种方法不限于金属,它被广泛应用,[太阳能电池基板的非晶硅](#)可用这种方法制作。根据气体反应所用装置,分为热 CVD,光 CVD,等离子体 CVD。

此外,制作由 $10^2 \sim 10^3$ 个原子构成的原子群,用离子化电场加速在基板上制膜的原子

群—离子束法也受到重视。

3. 6. 4 机械合金化

下面介绍研究非常活跃的**机械合金化法**，这是一种固相中通过反应实现非平衡相的方法。机械合金化指用硬质的钢球搅拌、粉碎和压延装入密闭容器的异种合金混合粉末时发生的合金化，**是通过钢球研磨实现合金化**。

图 3-21 表示机械合金化机制的模型图。金属粉末由于受钢球的冲击力被粉碎、变形、做成薄片，这时形成的清洁金属表面作媒介，进行合金化。由于**进行力学合金化，以形成数十纳米级的超细微组织，可通过短程扩散达到合金化**。

图 6-22 是力学合金化引起自由能变化的模型图。纯金属液相的自由能处于比熔点以下的纯金属固相自由能高的位置。但是，合金化的液相自由能比纯金属固相混合物的自由能低，因为合金化引起混合熵和结合能的变化对液相自由能的降低都是有利的。对于结合能，在共晶型合金中，液体生成焓 ΔH_m 为负值。

通过力学合金化制备的微细组织中，如果发生原子扩散则向液相转变，这种液相的流动性小，结构上看是非晶相，因而非晶相应平衡状态下长时间放置转变成稳定的金属间化合物(图 3—23)，但是，力学合金化过程中，系统不能形成热平衡，固相反应生成非晶相立即完全冷却，非晶相被保留下来。

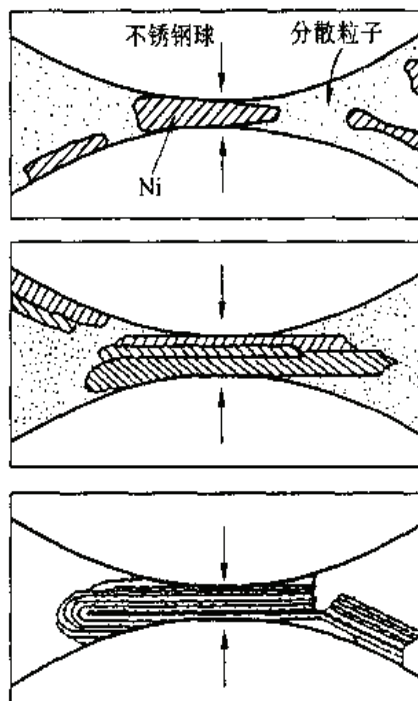


图 6-21 机械合金化的机制模拟图

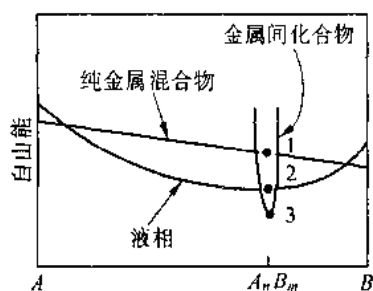


图 6-22 机械合金化形成非晶相的自由能变化

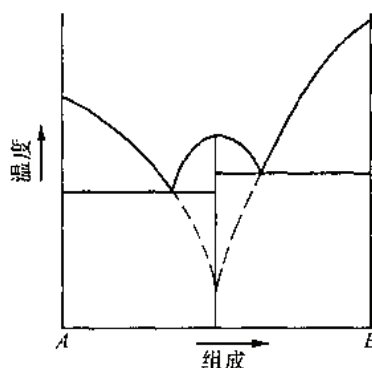


图 6-23 形成金属间化合物,具有亚稳共晶点的二元相图

最初发现通过固相中相反应形成非晶相是在 La--Au 多层膜中。加热用数十个原子层交互重叠的镧膜和金膜，观察到了原子扩散，非晶相的形成。

该系统中有 LaAu 等金属间化合物相，但如果这种相存在，则要考虑到液相，如图 3-23 所示，一直向低温延伸，因此 LaAu 相的形核，长大过程需要一定的时间，首先形成非晶相。这和力学合金化的情形基本相同，与利用钢球研磨制备压延微细组织或者预先制备多层膜有差别。

6.7 玻璃态转变和非晶态合金

6.7.1 玻璃态转变

关于非平衡过程的急冷凝固上节已有叙述，这里主要叙述通过急冷凝固实现合金的玻璃转移。所谓玻璃转变，是从过冷液体向玻璃状态的非平衡相的相变。因此首先要说明有关物质的平衡状态和非平衡状态的概念。物质的状态一般分为平衡状态和非平衡状态，平衡状态又分为稳定平衡，亚稳平衡和不稳定平衡。平衡是施加外力后仍继续保持原来的状态，非平衡是即使不施加外力，状态也发生变化。而且，当给出仅来自外部的变化时，把回复到原来的状态称为稳定平衡，完全离开原来状态的称为不稳定平衡。

用势能曲线描写，处于曲线的最低位置成为稳定平衡，在曲线顶部则为不稳定平衡，处在曲线的斜面上为非平衡。是亚稳平衡还是稳定平衡，要看状态变化，状态变化很大时，处于势能较低的状态是稳定平衡，其他都是亚稳平衡。

由大量原子集团构成的合金相变也可使用上述的概念。但是，这种情形是热力学上的平衡和非平衡，热力学上的稳定和不安定，不是视觉上的。不消说，热力学的非平衡状态在常温下可以长时间稳定存在，例如氧化物玻璃，由于原子移动缓慢，不容易向平衡态进行。热力学的系统经常有起伏，可以认为是不稳定平衡的状态。

图 3—24 模拟地表示了融熔金属晶体，急冷凝固时的体积变化。晶体在熔点 T_m 处产生很大体积膨胀变成液体，由于急冷凝固，还来不及结晶温度就急剧下降，在成为过冷液体延长线上体积减小，于是液体内部的原子移动(和固体的原子振动有区别，通常表现为平行运动)需要的自由体积减小，原子变得难以运动。再进一步降低温度，原子运动的自由度被冻结，多余的自由体积被冻结保留下来，移向非平衡状态。把这个温度用玻璃态转变温度 T_g 表示。在 T_g 范围里产生体积变化的转折，在 T_g 以下，由于原子振动趋于静止，非调和项减少而发生体积减少，这和结晶的情形相同。自由体积减小带来粘性急剧上升，因此往往把玻璃态转变点定在粘度超过 $10^{12} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的温度。

T_g 附近 ΔV 的转折，如果冷却速度很快则在较高温度开始，很多自由体积保留下来。

T_g 附近的体积变化行为和二次相变相似，因此转变温度取决于冷却速度，玻璃态转变和普通平衡态下的相变不同。

玻璃态转变点附近的粘度变化可用经验公式表示

$$\eta = \eta_0 \exp[B/(T - T_0)] \quad (3-37)$$

其中， η_0 ， B ， T_0 是常数，如果 $T_0 = 0$ ，则该式和阿伦纽斯方程一致， k 为玻尔兹曼常数， kB 应该是原子移动的激活能，但过冷液体中的原子运动是多数原子参与的协调运动，而不是晶体中原子扩散那样的单纯过程，因而成为和 3-3 节所述的有序化协调现象相似的表

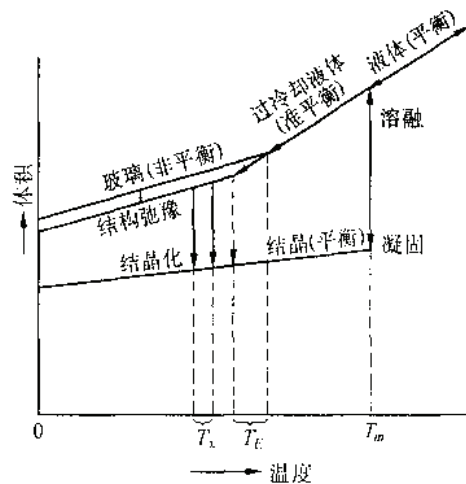


图 6-24 融解、玻璃转变、非晶相的结构弛豫及晶化过程中体积变化

达式, T_0 可解释为表达协调现象的强度常数。

3. 7. 2 非晶合金形成的原因

利用急冷凝固得到的金属合金称为金属玻璃或者非晶合金, 两者是相同的, 非晶合金与金属—非金属合金系, 金属—金属合金系有很大区别, 金属—非金属系的代表是 Fe—B 系, 后者进一步分为过渡金属 VI ~VIII 族, 或者一价贵金属和过渡金属 III ~V 族, 或者稀土金属类的系统(Fe—Zr, Cu—Zr, Fe—Nd, Au—La 等), 以及高价纯金属的同类系统(Ca—Mg, Mg—Zn 等)。

这些合金中容易生成非晶态结构是由于它们的组分原子间形成稳定的化学结合。例如, Fe—B 系中, 6 个 Fe 原子包围 B 原子构成三棱柱, 产生无序的密排结构, 形成牢固的化学结合, 不发生只有过渡金属原子时的 fcc 或者 bcc 结晶。B, C, P 等非金属原子和过渡金属原子产生稳定结合, 因而称为玻璃态形成元素。

在 Fe—Zr, Cu—Zr 系中, 类似于 3d 电子系的能量稳定化, 用元素周期表上 3d 过渡金属右侧元家(包括一价贵金属)的 d 电子, 填充左侧一半元素的 d 空穴, 以这种形式产生半壳层。半壳层类似 Si 和 C, 用闭壳层的一半电子组成共价键, 是一种稳定结构, Fe—Cr, Fe—V 等 σ 相也符合这种结构。

在制备非晶态合金过程中, 其合金成分中不产生稳定的晶体结构也是重要的必要条件, 即在其合金成分中不存在稳定的金属间化合物, 一旦过多产生这种晶体, 系统的应变能变量得非常高, 因此应选择可缓和应变的非晶态结构。Ca—Mg, Mg—Zn 等高价纯金属系专门取这种因子控制的非晶态结构。两个系统形成非晶态的适合成分都是在 Ca: Mg =2: 1, Mg: Zn=2: 1 附近, 这个成分和稳定金属间化合物的 LaVes(拉维斯)相的成分稍有不同。图 3—25 是表示 Ca—Mg 二元合金的状态图, 非晶态形成范围用阴影表示。图 3--26 表示 Fe—B 系及 Fe—Zr 系的状态图和非晶形成成分。在这些合金系中, 用大致介于产生金属间化合物的成分和纯金属之间的成分, 容易产生非晶相。

三种状态图的共同特征是, 它们都是共晶合金系。非晶相发生在共晶成分附近。共晶合金中熔点降低是由于合金化引起液态相比固相焓变低。根据原子对相互作用近似讨论上述事实, 就可以知道, 熔点下 ΔT_m 和 $[V]-(V)$ 成比例, 这里 V 是替代式(3—14)所示的 A、B 原子时的能量差 $V_{AB} = (V_{AA}+V_{BB}) / 2$, 方括号表示固相, 圆括号表示液相。

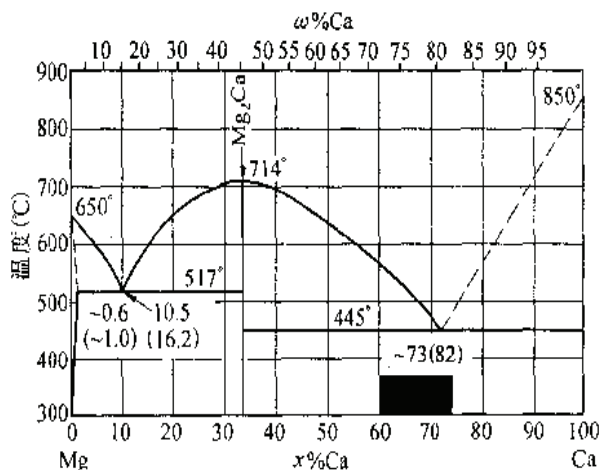


图 6-25 Ca—Mg 二元合金相图和非晶形成范围

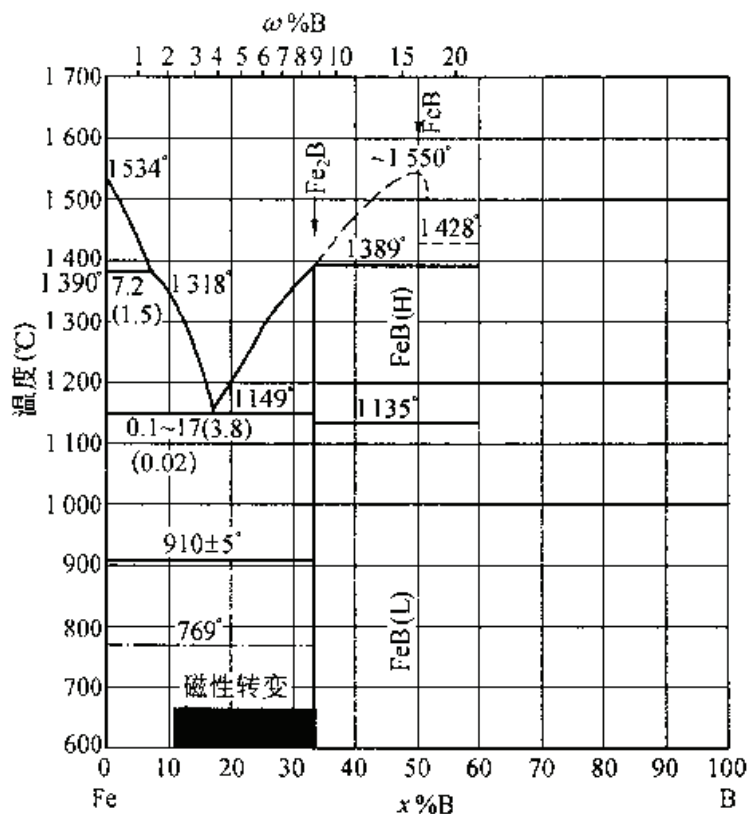


图 6-26 Fe - B 二元合金相图及非晶形成范围

[V] —(V)乘以配位数，表示用原子对相互作用近似计算的液体生成焓 ΔH_m (共晶合金为负)。

然而，也许会看到，同一合金系的液相的(V)和固相的[V]在共晶合金系中差别很大。尽管是相同原子组成的，无论是液相还是固相，原子间的势能也不相似。因为固相的[V]不是真正的两相间的势能，实际是由周围原子排列混乱提供的。即固相中产生 $[V_{AB}]$ 原子对，例如 Fe—B 合金中，B 原子半径比 Fe 原子小得多($r_B/r_{Fe} = 0.7$)，因而使系统的应变能上升，[V]变成正值(相分离型)。与此相反，由于液相结构有自由度，对化学结合能有利，(V)变成负值。

这里简单叙述利用气相急冷法得到的非晶态合金。这种制备方法与液体急冷法不同，试样不经过玻璃态转变。这表明，严格地说是否是非平衡玻璃态还不明确。而且，不容易实验上确认，许多系统加热到玻璃转变温度之前已完全晶化。

实用上更重要的稀土类和过渡金属的一些系统中，气相急冷液体急冷的居里温度和结晶温度不同，这一事实表明，即使是相同的非晶相，其结构也有差别，非平衡状态同样是不明确的。

3. 7. 3 非晶合金的结构变化和晶化

非晶合金中观察到结构松弛现象，这是利用急冷法制备的非晶合金，由于热激活过程，它向能量低、结构稳定的非晶合金变化的现象。非晶合金有空间结构的主要因素决定的短程有序(SSRO)和化学结合的主要因素决定的短程有序(CSRO)，前者的变化引起非可逆的结构松弛，后者的变化引起可逆的结构松弛。

可逆的结构松弛是保持某一温度 T_1 时产生结构弛豫，而保持另一个较低温度

T2(<T1) 则回复到原来状态的现象。例如将铁基磁性非晶合金的热处理温度在 T1 和 T2 之间交互变化,则与之对应的居里温度相互可逆地变动,这个事实容易理解为可逆的结构松弛是非晶合金的有序度变化,也就是对应结晶过程中有序度的变化。

最后简单叙述**非晶态合金的晶化**。非晶态合金通过热激活过程将像图 3—24 所示的向稳定的结晶相变化。晶化在比 T_g 高的温度下发生时,严格地说应该是过冷液体的凝固,但通常没有多大区别。

非晶合金的晶化基本和凝固相同,即与共晶状态团上从液相形成固相的情形相同。但是,很大差别在于非晶相是非平衡相,因此非晶合金的晶化不受相律式(3—2)的约束,共晶反应不只在某个成分,某个温度下发生,而是在很宽成分、温度区域发生。例如 Fe—B 合金,由于 Fe-16x%B ~ Fe-25x%B 范围内发生共晶反应,有 α-Fe 和 Fe₃B 相结晶析出。

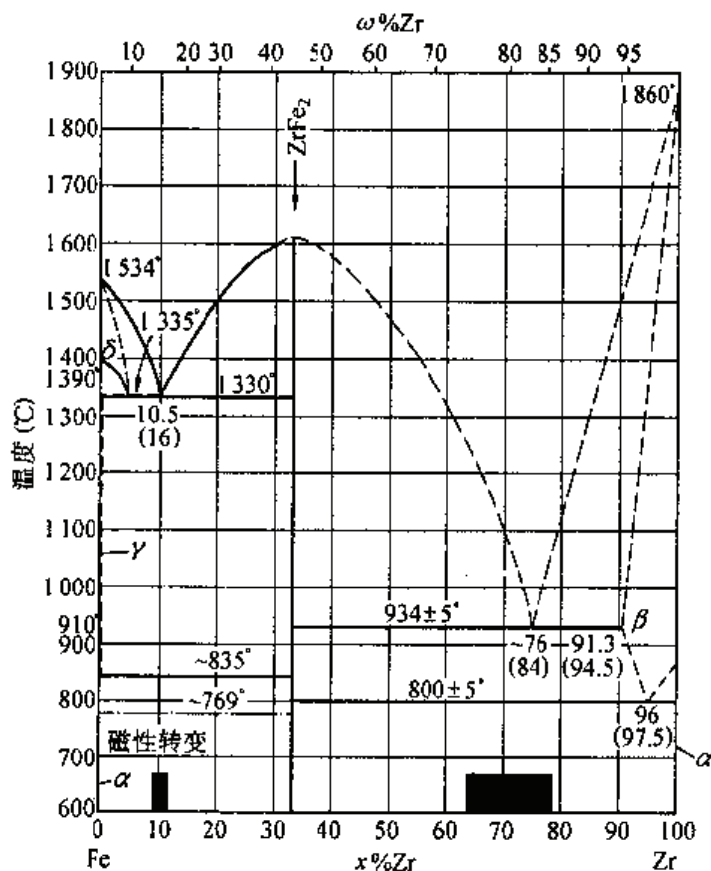
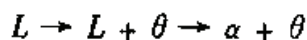
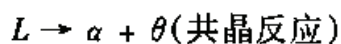


图 6-27 Fe—Zr 二元合金相图及非晶形成范围

设 L 为液相, α 为一次因溶相, θ 为金属间化合物相,和凝固的情形相同,一般可发生四种反应



其中 α 往往出现亚稳相 α' (过饱和固溶体) 和 θ' (亚稳金属间化合物) 代替 α 和 θ。

例如，在 Fe-B 系中，成分引起结晶析出的金属间化合物相是亚稳相 Fe_3B ，或者是稳定相 Fe_2B 稍微复杂的是图 3-28 中表示的 Fe-B 系晶化状态图。在低 B 成分($\sim 12\text{wt}\%\text{B}$) 中非晶相出现单相的 α' 过饱和固溶体(固溶 B $\sim 12\text{wt}\%$ 的 bcc 相)，但现在这种说法的实验根据还很不足，Pb-Si 合金中出现单相过饱和固溶体的观点也被后来的研究否定。

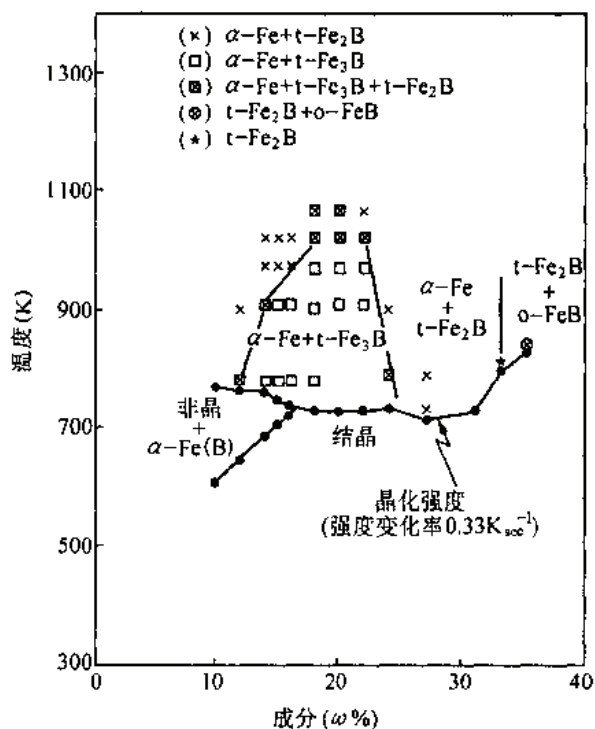


图 6-28 非晶态 Fe-B 合金的结晶状态图

最近发现，Fe-Si-B 中添加 Cu, Nb 等元素，将获得的非晶态合金在低温下热处理，可得到微细的晶体组织，成为优异的高透磁率合金。这种微细组织是由电子显微镜观察到的过饱和相，但分析穆斯堡尔分光的结果，认为极其微细的化合物相与电镜观察到的微细组织同时存在。

第四章 材料的组织变化与控制

4.1 材料的组织

4.1.1 显微组织和结构

如前所述,“结构”是指晶体原子组态的微观对象。与此相反,组织是能在显微镜下看到的对象。但是两者常常用相同的意义使用,由于两者相互关系密切,所以这一章中要给予明确说明。

光很难透过金属,因而用光学显微镜不能观察金属内部情况。将金属表面研磨抛光后利用腐蚀剂进行腐蚀,腐蚀表面用显微镜进行观察。腐蚀显示的缺陷有“晶体点阵(相)”、“点阵缺陷”、“杂质等化学缺陷的偏折”,因此腐蚀后的表面上出现了内部结构的形象,这就是狭义的“组织”。组织是二维的图像,表现了金属内部局域的相及缺陷分布。

利用光学显微镜的分辨率可以得到晶体微观结构知识,因此腐蚀现象反映了一定的微观状态图像。这表明掌握显微组织是用宏观手段了解微观结构的巧妙方法。在利用金相显微镜了解晶体结构的过程中,必须具备许多有关相和组织的基础知识,这些知识属于金属学或金属工艺学,对许多金属、合金来说,它们非常有用。

有些显微组织用金相显微镜不能充分分析,但仍有许多有效方法能进行微区的组织观察,使用扫描电子显微镜(SEM)和X射线微观分析进行表面观察,甚至用透射电子显微镜(TEM)观察薄膜内部。这些方法对金属组织观察起的作用非常大,这个分支也称为电子显微分析。

与组织比较相似的用语中有“织构”一词,金属组织中一般都包含这种组织。织构表示试样中晶体的取向分布,其意义有两个,即取向分布一致的状态和取向未必一致,但客观的表示与无序还有一些差距。显微组织是处理关于相分布的图像,而织构是处理取向分布,最近已将两者合二为一,但更关心的是取向分布。

4.1.2 组织观察

一般地说,金属是由许多晶体取向不同的晶粒构成的多晶体、但这些晶粒之间的晶界比晶粒内部容易被腐蚀,因而腐蚀后可看到沿晶界的蚀坑,由此可知晶粒的形状和大小,取决于不同晶粒表面蚀坑的腐蚀速度和腐蚀的方向,根据腐蚀液和腐蚀条件,每个晶粒呈现不同的腐蚀表面特征。由腐蚀效果可知每个晶粒取向的差异。

经过腐蚀也可以知道晶粒由哪些相构成,例如,将钢从奥氏体急冷,该钢的含碳量如超过某个值(0.1%),则生成具有 bcc 或 bct(体心正方)者的马氏体相,碳小于 0.1%则生成铁素体,奥氏体完全转变成马氏体时称为淬火。含碳量小或者急冷不充分则淬火不充分,形成马氏体和铁素体的混合物,或者以铁素体为主的组织,甚至有残余奥氏体。

这种试样腐蚀后，用金相显微镜观察可清晰地识别马氏体和铁素体或者奥氏体，其理由是由这些相有化学成分或者晶体缺陷差别，它们微妙地影响腐蚀行为。

将中碳钢(0.8%)从奥氏体区域缓慢冷却，产生含有大量碳的渗碳体和含有少量碳的铁素体，形成相互齿状排列的珠光体组织。两相这样交互排列的原因是钢的成分接近共析组织，奥氏体同时分离为铁素体和渗碳体两相。在铁素体和渗碳体中，在热平衡状态下碳浓度有很大差别，在奥氏体状态下均匀分布的碳，转变(析出)时在两相中必须重新分配。

但是，碳扩散需要一定的时间，形成扩散距离最短的珠光体层状组织。通过奥氏体和转变生成物(铁素体和渗碳体的层状物)之间的界面移动，珠光体长大，这种类型的转变(析出)称为晶界反应型转变(析出)或者不连续转变(析出)。

通过用宏观手段观察静态显微组织，不仅可以知道，显微组织是 fcc 或 bcc 晶体结构，还间接得到随相变时间产生的现象，甚至有关加工、热处理过程等动态信息。

4. 2 热处理基础

金属学提供了加工、热处理引起的宏观组织变化，并以此为基础改变加工、热处理工艺过程来控制组织，提高材料的性能，通过热处理控制钢的强度和韧性就是这方面的典型例子，下面要说明金属学所涉及的一些问题。

4. 2. 1 钢的淬火和回火

首先从简单的二元合金来说明。图 4—1 是 Fe—C 系二元合金状态图，图中考虑不含碳的纯铁和共析钢(图中点 S)两种材料从 1100°C 奥氏体区淬火至室温，两种材料的含碳量不同，在奥氏体区原子全部被固溶在晶格里。但是，两种材料急冷到室温的情形有许多不同，纯铁中形成铁素体相(α)，这种具有体心立方结构的相固溶碳原子，但固溶量比奥氏体低很多。从状态图中可以看出，铁素体在热力学上是稳定的，是缓冷时出现的相。

相反，将共析碳素钢从奥氏体区缓冷冷却时，在点(S)奥氏体生成两个稳定相，即发生分离成铁素体和渗碳体，形成这两相的混合物(珠光体)。奥氏体中固溶的碳原子远远超过铁素体的固溶限，因而生成渗碳体，渗碳体是含有大量碳的铁的碳化物。将这种钢急冷时，通过碳扩散产生的渗碳体没有充分析出的时间，所有含碳量在固溶限以上的晶格都要强行转变成铁素体的体心立方晶格，这就是马氏体转变。

生成相(马氏体相用 α' 表示)比热平衡状态过饱和固溶了碳，是状态图不能表示的相。和铁素体比较，马氏体是含有大量位错和孪晶等晶体缺陷的亚稳定相，即具有一定含碳量的钢。通过淬火取得显著效果，称为淬透性。

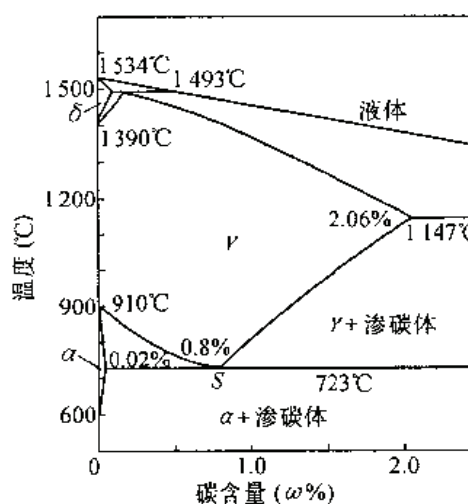


图 7-1 Fe—C 系二元合金状态图

前而所说的纯铁急冷也生成稳定相，由于含碳量比铁素体的固溶限低，从奥氏体向铁素体转变不需要碳扩散，迅速向铁素体进行转变，其理由是由于转变温度高($\sim 910^{\circ}\text{C}$)，转变产生的缺陷通过铁原子扩散容易回复(消失)。

日常生活使用的刀具是具有过饱和含碳量的马氏体组织，碳使马氏体变得非常硬。利用这种方法获得硬度的淬火技术是钢的热处理本质。但是碳素钢的淬透性是非常微妙的。淬火的通常方法是将加热到高温的钢急剧地浸渍在水或油中，水和油的温度只发生根小的变化，而钢的硬度和韧性的变化非常大。虽然碳的扩散非常快，但在急剧冷却到室温附近的过程中，碳的扩散被抑制，不过马氏体相内部结构相当大的变化。

马氏体是亚稳定相，而且含有过饱和容易运动的碳原子，因而碳素钢的马氏体从室温加热到 $100 \sim 300^{\circ}\text{C}$ (回火)，就容易析出渗碳体和其它铁碳化合物。原马氏体碳浓度减少，缺陷减少，称为回火马氏体。回火马氏体组织和淬火马氏体相比，硬度大幅度减少，韧性提高，通过回火可调整硬度和韧性平衡，达到理想状态。碳素钢的马氏体不是体心立方而是体心正方晶体，其理由是碳原子有规则排列，碳从回火马氏体基体析出导致碳减少，正方晶体的程度减少，接近立方晶体。

稍微减少淬火速度，可以得到和淬火同样效果的组织。前面已叙述过，淬火组织的硬反对淬火条件不敏感的材料(淬透性好的材料)是理想的，提高淬透性方法之一是控制相变中的扩散，为此可以降低转变温度。

相变点高，淬火过程中出现回火特征的组织称为自回火组织。普通钢含有铬和钒元素，碳被这些元素捕获，变得比 $\text{Fe}-\text{C}$ 二元合金更难运动，马氏体只有达到高温才是稳定的，难以发生回火。

马氏体相变是急冷钢中常见的组织。要使高温稳定相急冷到低温冻结，不能满足普通相变要求，即一定保持相变前试样形状，由于相变在表面上产生零散的凸凹，将其称为马氏体相变的形状变形，引起形状变形的最大原因是马氏体相变没有原子扩散，是一种剪切型塑性变形，其剪切方向每个马氏体都不相同，分别从具有各种位向的奥氏体晶粒产生各种马氏体孪晶，它们相互干涉，其结果晶粒越小外观变形越少，显示出复杂的图像。但是如果观察每个马氏体晶粒内，都发生下面比较简单的现象，即由于奥氏体晶粒约束了周围，马氏体转变产生剪切变形，其结果相变的晶粒内部受到反向应力作用，因此，在马氏体晶体内部沿移，或者孪晶引起变形。这种变形称为晶格不变变形。如果相变点高于 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ ，马氏体晶体因沿移而变形，但相变点低于这个温度，则变成孪晶引起变形。

用透射电子显微镜观察，则看到转变的马氏体内部被晶格不变变形产生的高密度位错或者孪晶填满。孪晶引起变形(内部组织由孪晶构成)的马氏体(称孪晶型马氏体)比滑移变形的马氏体(称位错型马氏体，内部组织由位错构成)韧性低，因而，可以说调节合金成分，将马氏体转变温度设计在 300°C 以上是设计强韧性钢铁材料的关键。

4.2.2 合金的时效、析出和逆转变

在上述的回火中再加热使温度升高，就发生合金元素扩散引起的析出和向奥氏体的逆转变。马氏体转变时，几乎不发生扩散，没有合金元素的重新分配。但相变中一般扩散引起原子的移动和转变同时进行，将其称为扩散转变，转变产生晶体结构和成分都与母相

不同的新相。新相产生，长大现象称为析出。

“转变”是母相晶体点阵的变换，析出本来是指异种原子从母相向转变相移动的现象。但扩散转变中母相不是一下子转变，首先是形核，然后缓慢地蚕食母相长大，因此转变和析出实际上大体是相同的现象。从奥氏体生成铁素体和渗碳体的过程也可以说成析出。

为了发生析出，需要保持扩散中必要的时间和温度，这种处理称为时效。

进行时效之前，首先需要加热到时效析出的元素在母相中充分固溶的高温，称为固溶处理。钢淬火前加热到奥氏体相稳定的温度区，实际是为了把铁素体不能固溶的大量碳溶入母相。从固溶温度急冷，然后再持续加热到比固溶温度低，时效所需的一定温度，保温一段时间，这一操作为时效过程。

以合金为例，说明时效引起析出物的变化。时效处理的早期，析出物(含比合金平均成分多的化合物)长大所需的合金元素在母相中过饱和固溶，因而形成的析出物数量随时效时间增加，析出物各自长大。

如果析出物长大过程没有多余的所需原子，进一步时效，必须使一部分析出物消失(重新固溶)，将不足的原子补充到母相中去，这种重新固溶产生的析出物长大过程称为奥斯特瓦尔特长大。时效引起材料的硬度增加，称为时效硬化，进行时效的目的在于利用这种效应。但是再继续时效，强度将随着对应时效时间的峰下降。从硬度和强度的峰可以知道，析出物的数量达到最大值后稍微减少，析出物尺寸是开始长大的状态，即从整个析出现象看，析出在初期就完成了。铝合金，马氏体时效钢等许多比较高级实用材料就是用这种方法强化的。

4.3 材料的组织变化

材料加热到高温的另一个目的是退火，即消除晶体缺陷，下面说明这种基本现象。

4.3.1 塑性变形引起的晶体缺陷塞积

前面已经详细叙述了金属的塑性变形，是金属内部产生位错和位错运动。设密度为 ρ 的位错移动平均距离 L ，由此产生应变 ϵ ，由式(4-1)给出

$$\epsilon = \rho b L \quad (4-1)$$

其中， b 是位错的柏格斯矢量的大小。测定变形金属的位错密度，应变限于不太大范围 ρ 和 ϵ 成正比单调地增加。应变积累往往指塑性变形引起的位错密度增加，前提是 ϵ 和 ρ 成正比，即式(4-1)中的 L 至少在变形初期可看作是一定的。

L 的物理意义是“位错的平均移动距离”，即位错产生后只移动 L 距离，不再运动。实验发现，添加产生单滑移的各种置换型元素 α 铁二元合金，具有同一取向在其单晶体中，施加相同应变(1%)，合金的位错密度由于合金种类不同，将有很大差异，合金强度越高， ρ 值越大。根据式(4-1)，给出同一 ϵ 时， ρ 可以取任意的值，即大量位错易于微小运动，少量位错易于长距离运动。但实际强度高的合金，即位错运动困难的材料中，位错只作短距离的运动。其理由是这种情形下，用很小的外力就能使晶体变形。我们可以得出结论，位错密度由应变时位错运动所需要的力决定。

上述是有关变形初期控制位错密度的规律，我们进一步考虑进行加工的情形，加工

(应变)引起位错塞积，材料的强度(硬度)增大，称之为**加工硬化**。被加工的金属强度大体和位错密度的平方根成正比地增加，其原因是复杂的，**位错相互缠绕**，或者受其他位错应力的影响，自身形成割阶，使位错变得难以运动，因此加工硬化是一种复合效应。

加工引起位错增加的行为不仅依赖于 L 等材料固有参量，而且也强烈地依赖于施加应变的晶核位向。因变形初期 L 是一定的，位错密度与应变成正比直线地增加。如果应变进一步增加，则可以认为，其他位错的距离变得比较短，因而，随着应变加速地变短，位错密度直线上升，导致激烈增加。而且如果变形非常大，变形中的位错发生回复，产生用透射电子显微镜能观察到的晶粒结构稳定化，起到硬化作用的位错倾向于达到正常状态。总之，在容易产生再结晶的高应变状态中，判断位错密度无论在理论上还是在实际上都不是简单的事情。与再结晶有关的高应变状态中，应该重视的特征是变形不均匀性导致的变形带这种异常组织的形成。受邻接变形的影响，即使在同一晶粒内，根据区域发生不同滑移变形时，形成变形方式不同的区域，在晶界，试样表面，试样端部附近特别容易产生变形带。由于邻接晶粒变形的差异产生变形带，它自身的变形(应变)量，即通过变形带的位错量不能多，但变形到积累应变(残留位错密度)非常大，而且那部分和周围的取向差大，因而成为再结晶晶粒优先发生的区域。

4. 3. 2 回复和再结晶

将加工后的材料加热，由于位错等晶体缺陷的消失和重新排列产生稳定化，称之为**回复**。从消除缺陷意义上说，再结晶也是一种回复，但再结晶是晶界移动引起晶体缺陷被急剧吸收的过程。

如果用现象定义再结晶，那么再结晶是具有和加工组织不同的晶粒位向，而且在回复过程中的加工组织里生成几乎没有缺陷的新晶粒，一边蚕食加工组织一边长大的过程。晶粒长大的驱动力取决于加工组织中存在的位错等缺陷(应变能)，被再结晶蚕食的加工组织称为再结晶的基体。

回复是位错缓慢减少的连续过程，与此相对应的，再结晶是由于晶界移动，回复还没充分进行之前，位错被一举消除的不连续过程。从这个意义上讲，把回复称为连续再结晶，把再结晶称为不连续再结晶。

实际出现的现象是回复还是再结晶，不一定容易区别，因此最近往往把回复和再结晶统称为复原。复原的驱动力是晶体缺陷产生的应变能消失，在这一点上是共同的。

为了进行回复，缺陷相位错必须移动，用晶体缺陷的移动观点比较回复的因素，从低温下容易开始发生顺序为：(1)点阵间原子的移动；(2)位错的守恒运动；(3)原子空位的移动；(4)位错的非守恒运动(攀移运动)。其中，塑性变形使晶格间生成原子，这是由带有割阶的位错运动产生的。

但这种移动的可能温度(每秒只移动 1 个原子距离的温度)在许多金属中远比室温低很多，因而在室温加工情况下，加工终了时晶格间原子的移动过程已经结束，晶格间的原子被势阱吸收。

加工终了，如果除去外力则位错的运动停止，停止的位置由其他位错的弹性应力和晶格摩擦力的平衡决定。退火中使温度上升，弹性应力仍然对温度没有依赖关系，但摩擦力由于热激活而减少，因而位错移动到两者平衡的新位置，这就是位错的守恒运动，仅这一

点就有可能通过两个异号位错间的合并使位错消失或者形成位错偶极子，也有可能由多边形形成小角晶界。但是，达到再结晶的大幅度变化是通过位错的攀移运动进行的。即点阵扩散占主导地位，在攀移运动的前阶段，有原子空位的移动和沿位错芯扩散产生攀移的那部分位错回复。

通过回复加工组织中的大部分位错消除，残留的位错以应变场相互抵消，以平面形状有规则地排列，形成位能降低的回复组织。这种现象是所谓的多边型，平面形状的位错排列是小角晶界，回复组织中来自位错的应变能比加工组织低不同个数量级。

另一方面，加工引入的位错不是均匀分布的，像产生局域性晶体点阵的弯曲部分(变形带)那样，随着晶粒位向的局域变化，位错作不均匀排列。如果从微观上看，适当增加加工引入的位错所产生的应变能，它相当于晶格的弯曲，这种晶格的弯曲结构是发生再结晶所需要的，下面说明其理由。

为了维持加工产生的晶格弯曲，几何学上需要最低限度的位错，它被转换成回复(多边型化)的小角晶界。如果回复在有晶体的局域性弯曲的地方发生，形成的晶界取向差变大，局域性弯曲的曲率大，则它的晶界变成迁移率大的大角晶界(再结晶晶界)，可形成再结晶晶核，晶核长大是有可能的。

这种情况下，可以认为由多边型化生成的回复组织的晶粒位向和晶核大致相同，其原因是与弯曲没有直接关系的位错和异号位错合并而消失。但是如后面所述的，再结晶的取向和晶核明显不同，对此可作如下说明，即成为这种再结晶晶核的部分在多边化以前的体积非常小，因为晶核处于晶体的局部弯曲大的地方。这就是用 x 射线衍射方法分析晶粒取向的原因。实际上在再结晶开始时 X 射线衍射强度里有很深的背景，这是因为和再结晶取向相同的取向有可能存在于加工组织中。

4.3.3 固相反应的再结晶现象

一般地说，持续回复产生再结晶，回复和再结晶有相互协调或者竞争的关系，即可以认为再结晶晶核原则上由回复形成，而且，再结晶的驱动力和晶核中的位错密度成正比，但回复产生的驱动力源减少，其结果，再结晶因某种理由受到即使是一时性的抑制，则回复优先发生，以后再结晶不可能形成。这是正确理解有关再结晶所有现象的非常重要的特征。

复原(回复利再结晶)是和相变，析出等其他固相反应非常类似的现象，都是从热力学的不稳定状态或者亚稳定状态出发，以状态的热力学能量为驱动能向稳定状态移动的过程。再结晶时，反应前后相(晶体结构)和成分相同，可以把这些作为不变因素。晶体结构相同只是应变能不同的状态，也可以看成是不同的相。附带说一下，马氏体相变是晶体结构变化，但成分不变，而析出时晶体结构和成分都变化。

如果加工组织全部是没有应变(即位错)的再结晶，则表明再结晶结束。加工组织一般是由较小的晶粒构成的组织，晶粒内部几乎不包含加工引起的位错，出于晶界包含大量缺陷，对于晶粒长大在热力学上是不稳定的，因此，进一步加热将再一次发生不连续再结晶。

如图 4—2 模拟所示，二次再结晶与蚕食加工组织的再结晶(一次再结晶)加以区别。二次再结晶是一种一次再结晶后的晶粒长大，它的驱动力是再结晶组织中存在的晶界能。

和晶粒正常长大不同，再结晶指周围少数较大晶粒选择性地急剧增大。一次再结晶和二次再结晶具有本质上的共同特征，这些特征所表现出的现象，一次再结晶还有很多地方不明确，因而将顺序倒过来，首先从二次再结晶方面加以说明，更容易理解再结晶现象。在电磁钢板的研究中对二次再结晶进行了深入研究，积累了大量数据，而且比起一次再结晶，二次再结晶晶粒组织大，也容易观察。

为了使二次再结晶产生清晰的形貌，必须满足下面的条件，即：(1)二次再结晶晶核是由一次再结晶形成的；(2)一次再结晶晶粒的平均直径小，形成驱动力的晶界能大量保存在晶核中。

对于二次再结晶晶核由一次再结晶形成这一点，可以认为一次再结晶个较大的晶粒，聚合组织上成分较低(即存在量少，和大部分再结晶晶粒取向不同)的晶粒形成二次再结晶的晶核。而对于一次再结晶晶粒的平均直径小，在晶核中保持大量形核驱动力的晶界能来说，产生的一次再结晶晶粒必须都是微细的，而且这种状态需要保持长久。再结晶晶粒的大小相加工度成反比，为了使晶粒变得细小，需要提高冷压延率(一般在 70% 以上)。

为了保存晶界能，需要控制再结晶后的正常晶粒长大。通常是用弥散的析出物屏蔽晶界的方法。如 4.4.1 中所述，使具有方向性的电磁钢板的二次再结晶产生这种效果，以便增加织构。这种方法被广泛应用，即使用微量的 MnS 和 AlN 等晶粒长大抑制剂，确定了控制硅钢 Fe-3\%Si (合金)的二次再结晶织构的技术。还有一种方法，制备取向一致的一次再结晶晶粒，利用它们之间的小角晶界移动性低的特点来控制正常晶粒长大。

原来也许考虑到，再结晶现象是通过晶界移动进行的，那么利用抑制剂就使再结晶变得困难。过分抑制使再结晶本身不再发生，而适当地控制晶界移动会使产生再结晶的温度升高，最终产生使晶核相驱动力增大的效果，即根据热力学平衡，相当于低温的晶粒组织暴露在过热状态，因而变得容易再结晶。从晶核的驱动力储存越多再结晶越容易发生这一点来说，一次再结晶也是一样的。

如果晶核的晶粒比二次再结晶晶粒或者加工组织(一次再结晶)容易长大，则不发生再结晶不连续现象。利用抑制剂控制，只对二次再结晶晶核起作用。这种机制是正常结晶晶核的尺寸比二次结晶晶核尺寸大，如果从长大驱动力较大这种“热力学效应”探索原因，那么两种晶核的晶界本质不同，前者和抑制剂的相互作用效果差。

二次结晶结束时，晶粒一般用肉眼越容易分辨，尺寸越大，晶界密度减少到一次再结晶终了时的 10^{-4} 。以晶界能为驱动力的晶粒长大不能超过这个数值。然而通过更高温或长时间加热，可能发生以晶粒引起的表面自由能差为驱动力的晶界移动现象，称之为三次再结晶。但是这种现象和热力学上处于过热状态的一次、二次再结晶的晶核驱动力的本质不同，因而不能看作同一种再结晶。

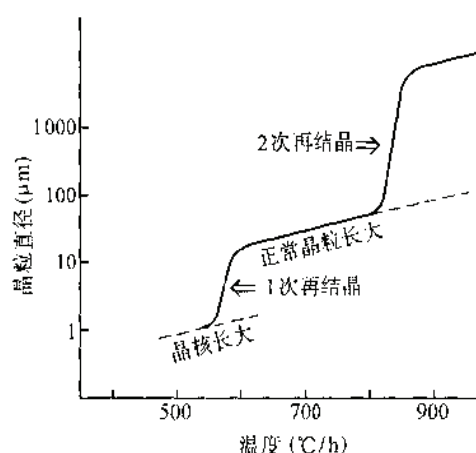


图 7-2 加热导致晶粒长大示意图

表面能随试样表面上偏析和吸附的氧和二氧化硫浓度变化，例如体心立方结构的铁中，没有这些原子的清洁表面上，{011}面的能量最低，如有氧存在，则{001}面的能量降低。利用加热气空的仪表调整表面的氧浓度，可能控制三次再结晶产生的组织。但是，晶粒引起的应变能之差，是三次再结晶的晶界移动驱动力，它比二次再结晶的驱动力小得多，而且和试样厚度成反比，因而需要把材料加热到非常高的温度。

4.3.4 一次再结晶及其机制

这里对再结晶现象的本质稍作讨论。在讨论再结晶过程中，我们关心的是在给出加工度，加热温度的情况下，再结晶以某种方式进行的速度、再结晶晶粒具有和晶核不同取向的长大的晶体学问题，对于前者，广泛采用的处理方法是阿弗拉密方程

$$x(t) = 1 - \exp(-a t^k) \quad (4-2)$$

其中， $x(t)$ 是再结晶体积率； t 为时间； k 是取决于试样维数的常数，三维时为4，二维时为3； a 是和晶粒长大速度、再结晶晶核生成尺寸及晶核密度有关的常数，选择了这些参量，再结晶的体积率随时间呈S型增加，可以定量地描述所观察到的现象。

如果我们的目的是为了使金属退火，那么这种方法给我们提供了适合的处理温度、时间的相关知识，但对组织的利用和再结晶本质的理解则作用不大。再结晶现象中意义最大的是再结晶晶粒表现出和加工组织不同取向，即形成和加工组织不同的再结晶聚合组织。下面探讨了解这种机制所需要的方法。

和回复比较，再结晶是晶界移动、快速吸收、消除晶核中缺陷的复原过程，因而一旦再结晶开始，其周围的未再结晶部分被再结晶晶粒急速地吞食。控制复原过程的表现速度，最主要因素是再结晶发生的时期(对应潜伏期)，最终归结到如何形成晶核能扫过晶界这一问题。因此晶界是我们下面要讨论的内容。

1. 晶界两侧的取向关系

晶界的性质应受晶界结构控制，晶界结构是晶界两侧的两个晶粒取向关系的函数。如果把晶界一侧的晶粒取向在指定轴周围旋转，则变成另一个取向，因而取向关系可由它的旋转轴和绕轴的旋转角表示，旋转角根据旋转轴的选法变化，而旋转轴的选法是任意的，通常指定旋转轴必须保证旋转角最小。例如表示孪晶关系，不是在[110]轴周围作 70.5° 旋转，而是在[111]轴周围作 60° 旋转。

即使处于同一取向关系的晶界，其晶界面的倾斜也会引起结构和性质变化，晶界取向可用取向旋转轴和晶界面的夹角表示，旋转轴平行于晶界称为倾转晶界，垂直于晶界则称为扭转晶界。晶界的取向关系，晶界面和旋转轴的相对关系统称为晶界特性。晶界特性的差异和晶界结构的差异相互对应。

旋转角即取向差小的小角晶界和有孪晶取向关系的晶界等特殊晶界几乎不发生晶界移动，晶界的性质受晶界特性支配。知道了取向关系和晶界结构有一定的关系，就可以进行详细研究再结晶晶粒和晶格的取向关系，从而明确了容易形成再结晶晶界的取向关系(称为择优取向关系)存在。但是，由于材料不同，甚至用相同的材料，不同研究者提出的报告中再结晶的取向关系也有相当大的差异。在马氏体相变中，库尔久莫夫—萨克斯关系是得到广泛认可的普遍关系。

许多报告表明，面心立方金属在 $\langle 111 \rangle$ 轴附近有旋转轴，这是考虑了吕凯(Luke)一派

学说的分析。吕凯认为, $\langle 111 \rangle$ 轴周围约 40° 的旋转关系(后面叙述的对应取向关系)是对再结晶晶粒长大有利的择优取向关系, 实验表明, 很多情形下还不能说旋转轴和 $\langle 111 \rangle$ 轴一致。在体心立方金属中已经知道了把 $\langle 110 \rangle$ 轴作为旋转轴的情况, 但仅仅用这样单一的关系还不能说明全部情形。用体心立方的 Fe-3%Si 合金单晶体进行研究, 得到下面的结果, 即(a)具有择优取向关系的再结晶晶界是大角晶界, 在再结晶晶界中没有小角晶界和孪晶界; (b)晶界的取向差(旋转角)大致处于 $25^\circ \sim 40^\circ$ 之间, 没有比它小或比它大的取向差; (c)在旋转轴方向, 在立体投影图上作曲线, 则不能说择优晶轴存在。

由于再结晶中有单一的尖锐取向关系, 但晶核的取向相当分散, 因而表现上取向是否完全分散还是个问题。实际上, 加工组织的取向分散随加工度增加, 而且再结晶结构发展是在延伸率为 70% 以上的高加工度区域, 因而晶核的取向分散非常大。但是只用这种效应的话, 越能说明取向关系的混合程度, 再结晶结构就越不是单纯的。

对于显示再结晶取向关系的再结晶晶格的结构, 提出了几种原子模型; 下面要说明其中最广泛采用的重合晶界模型。这种模型方法, 不用旋转轴和旋转角这种明确关系表示大角晶界的取向旋转关系, 可以从其他观点整理出最简单的结构进行描述, 实际上实验已经证明, 这种晶界是稳定存在的, 但再结晶晶界的择优取向关系是否受这种模型的结构支配还需要讨论。

2. 重合晶界

重合晶界是特殊晶界的代表性模型。如图 4-3 所示。虽然晶界两侧的晶格各自取向(原子的排列)不同, 但按一定比例保留共同的晶格结晶(重合晶格结点, 用黑点表示)。晶界上存在重合晶格结点的原子比不是这样的原子能量低, 而且晶界移动时不必使原子移动。重合晶界是能量低的晶界。很早以前, 克隆伯格和威尔逊说明了纯铜的二次再结晶晶格对于晶核具有 $\langle 111 \rangle$ 轴周围约 38° 的旋转关系, 因而提出了这种晶界非常容易移动的晶界模型。

对于所有晶格结点, 用 Σ 表示重合晶格结点数的倒数, 例如把共有 $1/3$ 个晶格结点的孪晶界表示成 $\Sigma=3$ 或者 Σ_3 , 小角晶界为 $\Sigma=1$ 。重合晶界出现的取向关系用 $[h\ k\ l]$ 轴周围的旋转角表示成下式

$$\theta = 2 \tan^{-1} (y/x) \sqrt{N} \quad (4-3)$$

其中, x 和 y 是整数, $N=(h^2+k^2+l^2)$, $\Sigma=x^2+Ny^2$, Σ 为奇数。

克隆伯格—威尔逊的分析相当于 Σ_7 的重合晶界。由图 4-3 可知, 晶界两侧的两个晶粒取向, 重合晶格结点对最密排面有相互镜面映射关系, 即重合晶界是一种能看到的孪晶界。这个密排面也称为广义的孪晶面。

重合晶界模型之所以受到重视, 是由于利用 FIM(离子显微镜)观察到沿晶界并行排列的原子, 证实了重合晶界的存在。观察结果表明, 晶界的密度即原子排列混乱区域的

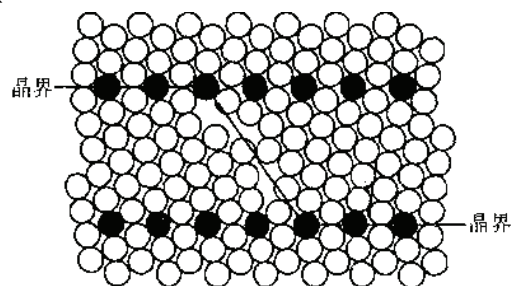


图 7-3 体心立方结晶的重合晶界示意图

密度，最多不超过 2~3 个原子的距离。与重合晶界符合得很好。电子显微镜观察晶界位错，可使重合晶界的可靠性更高，即在普通退火的金属晶界上一般观察不到位错，但是，在部分特殊晶界可以看到位错，这就是重合晶界。它也和重合晶界模型预想的位错结构一致。下面说明这种位错。第 2 章叙述了小角晶界由规则排列的位错构成的情形。小角晶界两侧的两个晶粒的微小取向差是由一系列同号位错形成的，换言之，强制性制作取向差情况下生成的弹性应变，会缓和这列位错的应变场。将这种考虑方法用于大角晶界的重合晶界，即使重合晶界取向关系产生微小取向差时，相当于这种取向差的小角晶界上的位错，在重合晶界上取重叠结构，上述这种考虑方法是由布兰德提出的。

前面所说的用电子显微镜观察到的晶界位错，可能相当于这种位错。但是从几何学上说，重合晶界上存在着比构成小角晶界的普通位错伯格斯矢量小的位错(即分位错)，这是根据鲍尔曼的 O 点阵理论预测的，是只存在于晶界上的特殊位错，称为晶界位错。使用透射电子显微镜，通过巧妙的实验，证明了这一事实存在。晶界位错的存在与缓和重合关系产生的取向微小偏离，和小角晶界的点阵位错相同。晶界位错和点阵位错比较，位错的应变场较弱。因此，小角晶界可看作是重合晶界的特殊情形，是 $\Sigma 1$ 的重合晶界。

小角晶界对缓和取向差为零($\Sigma 1$)的偏离是必要的。从这一点类推，在重合晶界上，晶界位错构成的小角晶界对缓和取向偏离也是必要的。增大小角晶界的取向差，则位错间的距离缩小，位错相互间的应变场重叠，小角晶界的特性逐渐消失。重合晶界也发生同样的情形，来自重合晶界的取向差偏离，则位错的应变场变弱。重合晶界的能量低，但此后如果取向差偏离，则能量升高，产生使重合取向关系为极小的 V 字型势谷，这样的晶界称为势谷晶界。

与点阵位错比较，在原来的应变场弱的晶界位错中，由于重合关系的微小取向差，这种位错间的应变场重叠，产生的重合晶界特征消失。在何种程度取向差上重合晶界特性消失，大致标准用布兰德公式表示

$$\Delta\theta = 15^\circ(\Sigma)^{-1/2} \quad (3-4)$$

其中， $\Delta\theta$ 是重合晶界特性消失的极限取向差。要不使重合晶界成为单一的利害关系，可把允许这种取向差密度的晶界作为重合晶界。因而分散的再结晶择优取向关系也用这个模型说明。但是，再结晶晶界上没有最典型的重合晶界即孪晶界，对于再结晶的择优取向关系，采用这种模型不太合理。

通过计算机模拟证明，原子稍微偏离重合点阵结点系统的能量下降。但是，已经知道和重合点阵结点具有相同周期的原子组态离散存在非常重要，因而上述表示方法只是沿袭来的。最近常常不把它叫重合晶界，而称为有序晶界，也用 Σ 表示。

3. 再结晶晶界的形成

下面讨论再结晶发生的条件。再结晶晶粒越大，晶粒长大驱动力变大。再结晶晶粒自发长大的条件，即再结晶晶粒长大驱动力为正的临界晶粒尺寸为 R_c ，形核的应变能为 S ，再结晶晶粒和形核之间的再结晶晶界能为 E ， R_c 可用下式表示

$$R_c = 2E / S \quad (4-5)$$

超过这个临界晶粒直径的晶粒，在热力学上可自发长大，因而把它看作再结晶的核，小于

临界尺寸的晶粒称为晶胚。在 E 和晶界的取向差 θ 之间，式(2-39)成立。取向差小时晶界能随 θ 单调地增加。

从式(4-5)和(2-39)可知， θ 小则 R_c 变小，容易形核。但是驱动力是正的，小角晶界的迁移率也低，结果达到某种程度大小就变得容易形核。小角晶界迁移率低可认为是由于吸收晶核的位错能力低。

核生成时，晶核内部组织变化主要是由于多边形化和亚晶粒聚结，生成晶核取向差较大的晶粒，但是仅在这些过程中生成的晶粒。晶界取向差只在 10^0 以下。形成再结晶晶界的大角晶界产生之前，还需要其他条件。以前提出的大角晶界产生的原因如下：(1)不是新晶界生成，而是加工的就存在的大角晶界向外延伸形成再结晶晶界；(2)在变形带不均匀变形生成的局域性取向变化大的区域多边形化，产生了大角晶界。

其中可以认为，在加工度低的情况下，(1)成为再结晶形核的主要原因，原有的晶界经历了晶界膨胀移动后产生没有位错的再结晶晶粒的过程，称为膨胀再结晶。(2)可看成另一种一般再结晶形核情形，实际上，在变形带附近发生再结晶是普遍的事实。

4. 再结晶的择优取向形成原因

再结晶晶粒的取向与再结晶前的加工组织(一次再结晶)的取向明显不同，这是再结晶的一大特征，而且这一事实是阐明再结晶机制的关键。首先说明最初加工产生的组织。

从纯几何学考虑就可以知道，像金属滑移那样连续地剪切引起变形时，材料的伸长方向平行于剪切面方向，材料的压缩方向垂直于剪切面的方向，在这两个方向上分别产生取向旋转。实际的多晶体材料由于内部变形相互关联，变得相当复杂，泰勒、卡南—克莱乌斯等人对这种效应的理论采用不同的方法，但用这种观点基本能说明变形组织。

图 4-4 表示卡南—克莱乌斯判断纯压缩金属多晶体取向旋转(箭头所示)的结果。一个晶粒除了受外力，还受到来自周围晶粒的束缚力，将这种受力效果平均，称为有效应力。利用有效应力计算假定的活动滑移系，结果表明，箭头尖端处成为择优取向。卡南把压延那种稍复杂变形的情形作简化考虑，把向压延方向的拉伸变形和垂直于压延面的压缩变形合成，很大程度上可以说明实验结果。

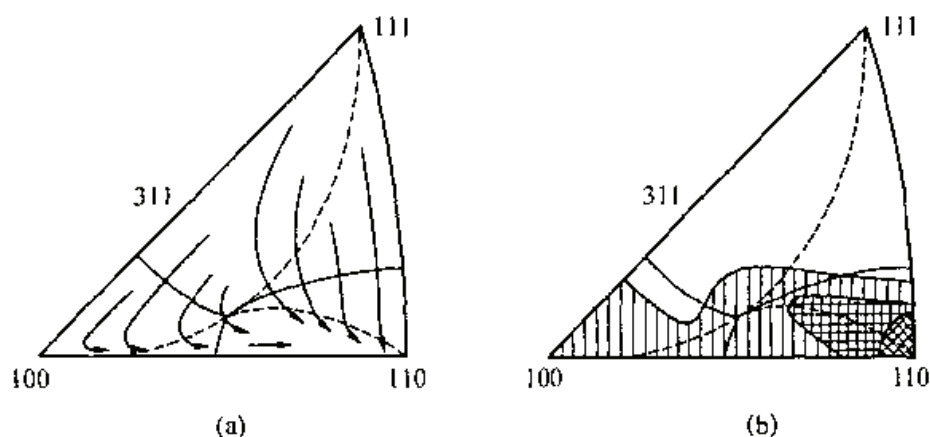


图 7-4 fcc 金属纯压缩变形时晶体取向转动

由于面心立方晶体和体心立方晶体相互成倒易点阵关系，一种结构的晶体的面法线和方向分别平行于另一种结构的晶体的方向和面法线。金属的压缩、拉伸的择优取向和金属的拉伸、压缩的择优取向分别相同。

下面讨论从加工组织中生成的再结晶晶粒。冷压钢板的情形可明确地确认再结晶择优取向，因为延伸率超过 50%，具有择优取向的变形织构非常明显，这种程度的压延和加工引起取向旋转，其结果产生反向的取向旋转，形成新的滑移，取向变化互相抵消，再继续压延取向也不变化，成为最终稳定取向。总之，变形织构迅速发展对再结晶组织发展是必要的，这显示出再结晶的新取向生成过程中，它和被加工的晶粒取向保持一定的关系。但是，在用 x 射线极图等方法测定的变形织构中还不能确认新的取向存在，真正新的取向是否生出来，还是有争议的。

关于再结晶取向的形成原因，有两种观点，即形核取向和晶核长大取向，两种观点是有争论的。持有形核取向观点的认为，再结晶晶核已经具有特定的择优取向。伯格认为，主滑移系的位错聚集，为最后生成的晶体点阵的弯曲部分回复提供新的取向。维布拉克特作出了回复过程中发生和马氏体相变类似的点阵剪切，产生新的取向。

而晶核长大取向观点认为，由于通过晶界的原子移动取向不同产生差异，使择优取向发展。但巴莱特提出，从试样端部和被人为创伤的部分发展的再结晶晶粒，也具有和中心部分发生普遍的再结晶相同的择优取向关系。吕克主张只用晶核长大具有选择性就能说明再结晶的择优取向，从巴莱特的实验结果，吕克的主张，晶核长大取向观点的真实性受到重视。

形核取向观点和晶核长大取向观点，都是从再结晶现象的一个侧面去探讨再结晶的本质，特别是建立晶核长大取向观点的人所持的看法，有些因素和再结晶现象的本质相矛盾。例如：(1)划伤产生的一些应变不能形成随机取向的再结晶晶核，而且由于出现人为应变效应，使最初的压延加工度相对减少时，再结晶的择优取向完全消失；(2)在证明晶核长大取向时，由于晶核长大过程所作的选择性在实验中容易产生浮凸，要假定晶核所受的加工度低，因此形核的数量少，再结晶晶粒可择优长大。但实际上，再结晶织构容易发展的条件和上述假定有很大差异，它是微细的再结晶晶粒大量发生的情形，大的再结晶晶粒当然不具有择优取向。

实验事实表明，形核也有取向，而晶核长大也依赖于取向。关于这一点，可用压延硅铁单晶，追踪再结晶织构的实验结果说明。图 4-5 是它的结果，表示由于单晶取向和压延率的差异再结晶特性如何变化。图(a)纵轴表示 50%再结晶所需要的退火时间，图(b)纵轴表示再结晶结束时的晶粒直径。由于加工度增加，再结晶所需要的时间减少，再结晶变得容易，再结晶直径减小。这表明，决定再结晶速率过程是形核阶段。而且，再结晶织构显著发展比用大致成水平的点划线表示的界限低，即形核数量的增加和择优再结晶织构的形成是同时进行的，这也是衡量形核的旁证。有人认为，再结晶方向或者接近于再结晶的方向，始终在加工方向上。在回复与再结晶处，由于多边型化形成亚晶粒，甚至是亚晶之间的聚结，加工组织小包含的方向多少进行一些转动，其旋转量却非常高，但这不表明加工中不存在新取向的出现。

最大的方位转动是退火孪晶的形成，它是 fcc 金属的再结晶中具有相当重要的效应。但 bcc 金属中没有这种效应。

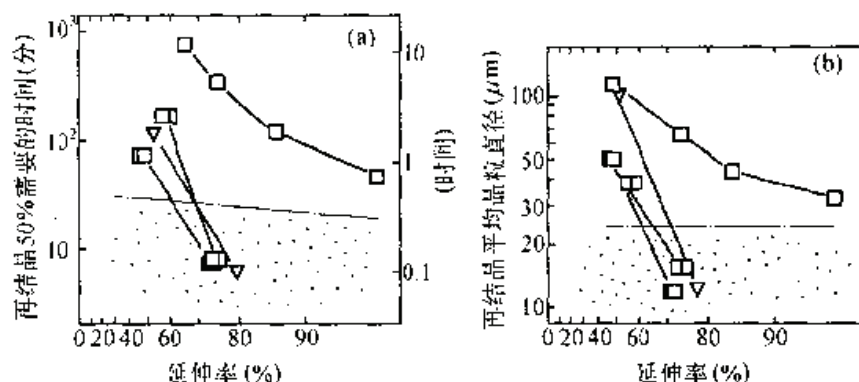


图 7-5 压延 3% Si-Fe 合金单晶 600°C 退火产生的再结晶

4. 4 组织的控制

前面叙述了组织的形成原因与性质的关系。金属学的任务是以这些经验性的知识为基础，为了得到具有一定性质和性能的材料，研究控制组织的方法，因此必须获得有关组织的正确信息，而且必须抓住关键信息。主要是利用淬火回火及其他热处理技术，达到控制组织的目的。

4. 4. 1 再结晶组织

经过大量冷加工的金属在再结晶时还可能产生组织，称为再结晶组织。再结晶组织尚有许多方面不明确，因而还不能任意控制再结晶组织，但是在某些情况下，也能形成重复性比较好的再结晶组织，因而可通过几个实例来探讨再结晶组织。尽管大部分还处于经验知识阶段，从这些再结晶组织机制预测以至达到进行控制组织，还必须有待于今后的研究进展，这是材料物理工作者面临的重要课题。

1. 立方晶体取向(立方组织)

首先讨论 fcc 金属的立方取向再结晶组织。将面心立方金属强压延到 90% 以上之后，可得到再结晶的择优取向。例如：Cu, Au, Al, Ni 等纯金属；还有 Cu-Al, Ni-Mn, Ni-Fe 等合金。如果条件好，则形成极尖锐的组织，因而往往可以得到含有小角晶界单晶体那样的一次再结晶的组织。但很多情况下也包含退火孪晶，从得到单一取向这一点来说是有问题的。

对于铜来说，使立方取向容易发展的条件为：(1)施加 90%~99% 高压延率；(2)添加合金元素，或者选择适当压延温度增加的条件进行压延，使纯铜型的压延组织比黄铜型更发达；(3)不包括中间退火，得到很大压延率，使再结晶前的晶粒厚度变薄；(4)提高最终退火温度；(5)不添加强烈引起固溶强化的元素。

铝难以产生立方取向，其原因是熔点低并且压延率高，压延中回复优先产生。立方取向中孪晶形成的原因，可成立方取向再结晶以母晶产生退火孪晶，或者孪晶在母晶上。退火孪晶产生立方取向，通常与其他再结晶取向有关，如果不作强化立方取向处理，它的立方取

向相对减弱，相比之下，孪晶取向和立方取向同时发展。获得没有孪晶的再结晶组织的方法是未来的研究课题。

2. 退火孪晶

一次再结晶过程生成的孪晶和变形产生的孪晶(变形孪晶)是有区别的，前者称为退火孪晶。退火孪晶的形成原因，主要有下面几种：

机械形核是马丁 1949 年用黄铜作出的结果，他认为退火前加工产生的滑移系和形成的孪晶系有关，孪晶核在加工阶段形成。

孪晶生长缺陷是布克 1950 年用黄铜作出的结果，在孪晶核模型基础上，提出晶核长大产生缺陷的观点，1969 年格莱特用 Ni-Al 作出结果，发展了晶核长大产生缺陷的观点。他认为，孪晶在晶界移动时发生。与面心立方金属的密排原子面几乎平行的晶界在移动时，密排面的堆积次序产生几率很小的混乱，这些混乱形成孪晶的胚芽。

晶界能降低是弗尔曼—费塞尔 1951 年用铜作出的结果，他们认为，由于晶界结点或交线上的界面张力平衡破坏，产生具有低能晶界的孪晶，系统的整体自由能下降。孪晶取向相遇是 1953 年伯格斯特用铜作出的结果。在具有立方取向的再结晶组织的铜中，为了说明利用变形退火方法产生的晶粒取向和孪晶取向量的关系，由该结果导出该模型。他认为，由于晶界移动，再结晶晶粒吞食基体，在长大过程中，在具有再结晶晶粒和孪晶取向关系或者接近于这种关系的部分，晶粒偶然相遇，可产生孪晶。

起源于层错是达斯—布洛温 1963 年用 Ni—Fe(坡莫合金)作出的结果，由晶界发生的分位错产生层错和薄的孪晶胚通过长大、合并，产生孪晶。

晶界迁移是弗尔姆 1980 年用 Cu, Ni, Cu-Al 作出的结果，他从再结晶晶粒直径和孪晶大小同时受位错密度(加工程度)控制这一事实出发，推测孪晶形成受类似再结晶现象的因子支配，即在向再结晶晶粒的基体长大过程中，假定孪晶在晶界上产生，则和基体的取向关系(晶界的结构)变化，晶界的位错吸收能力(迁移率)变化，其结果晶界迁移率增加时形成孪晶。这些模型在“孪晶从晶界发生”上是完全一致的。即使在其他模型中，孪晶晶界能降低也是重要因子。每个模型侧重点不同，关键是如何正确地捕捉实际现象。例如弗尔曼和达斯，他们注重光学显微镜下的孪晶形态，但用透射电子显微镜连续观察，则看不到纯镍的孪晶形成和消失过程。孪晶形成只在移动的再结晶晶界上，随着晶界的移动，在晶界之后孪晶被留下。即移动的晶界是普通的大角晶界，迁移型中低的孪晶晶界不动，孪晶一旦产生，就成为产生孪晶母体的大角晶界，它不移动，从而限制孪晶长大。与达斯的观点相反，孪晶随退火时间增加沿孪晶晶界缩小，在这一点上，费尔姆和格拉特的观点与事实相符。

机械形核和孪晶取向相遇的观点，都主张在加工组织中存在退火孪晶晶核部分，这种模型的优点是能够说明，产生孪晶的匹配晶界面{111}，在几何学上可能有 4 个孪晶，其中，形成孪晶偏于特定的{111}面，称为变形选择。

另一种观点认为，再结晶晶粒长大过程生成孪晶，由于孪晶的长大使面心立方金属的再结晶进行。因此，如果能控制生成孪晶的易变选择，就能改变再结晶组织。孪晶选择件控制，目前还没有成功。

4. 4. 2 相变织构

相变也形成织构。例如控制添加微量 Nb 的奥氏体再结晶的低合金钢，在热轧的未再结晶低温区进行强加工后使之相变，形成具有织构的铁素体微细颗粒。铁素体晶粒和相变前的奥氏体晶粒之间具有 K—S 的取向关系，在晶体学上共存在有 24 种等价的取向关系，因而一种奥氏体晶体可能形成 24 种不同取向的铁素体晶体。

但是，实际上如果从相变前的再结晶和压延形成的奥氏体织构出发，根据式(4-6)，说明实际测定的铁素体织构，必须假设在整个相变的变形中约有 1 / 3 不能生成织构。

$$\{\text{相变织构}\} = \{\text{相变前织构}\} \times \{\text{相变引起的取向转动}\} \quad (4-6)$$

也就是说，特定的变形只能选择性地产生，这种现象称为变形选择。

为了研究变形选择规律，需要知道式(4-6)中相变前后的织构，但许多钢相变点相当高，用实验只能直接求出相变后织构。为了研究这种现象，奥氏体采用含镍 30% 的合金，它在室温下是稳定的。为了单纯作分析，许多人预先制作前面所述的立方晶体织构。从研究成果中，提出了如下模型：(1)形状变形模型；(2)活动滑移系模型；(3)晶体的惯析面模型；(4)贝茵变形模型；(5)孪晶剪切模型。其中变形选择法则，除(2)和(3)之外，都可作如下描述，相变产生的变形在相变应力下做功，要选择这个功中最大的变形。这里，应力不仅是外部应力，而且也包括基体包围相变晶粒引起的内部应力。例如判断没有外力时，退火产生在铜板表面附近长大的相变织构，其方法是，自由表面上没有约束力时，考虑内部应力的变化。

对于变形来说，从形状变形模型到晶格变形模型，乃至孪晶剪切模型，变形方式很多。形状变形模型认为，形状变形是由相变引起的平行于晶面的剪切变形和垂直的体积膨胀构成的。晶格模型是马氏体相变的假想的贝茵变形。孪晶剪切模型认为，变形使平行于相变的双重剪切机制的孪晶剪切原子偏移。

其中形状变形模型，根据希格的研究结果，被证明是错误的。活动滑移系模型，晶格平行关系和奥氏体的沿移系相同，相变前活动的滑移系和变形有关，因此被许多研究者所采用、验证和尝试。晶体惯析面模型是立足于下面的观测数据，即产生变形的惯析面法线和相交前的奥氏体变形中不大活动的滑移方向一致，因此和滑移系有关，这一点，晶体惯析面模型和活动滑移模型类似，相反几何学上和难活动的滑移系对应，两种模型在原理上是对立的。根据滑移系得到的模型都没有可靠的理论依据，而且和实验符合得也不好。

与此相反，孪晶剪切模型和晶格变形模型，都被证明它们能很好地说明实验数据。这两种模型的共同特征是，马氏体相变效应的变形中，引进晶体学取向，即引进极性存在这一观点。

下面用晶格变形模型说明变形选择，该模型采用马氏体相变的理论处理变形。马氏体相变的理论是用假想的晶格变形(贝茵变形)、周围晶体束缚产生的变形，甚至用取向的某些转动组合来描述现象。贝茵变形是 α 和 γ 晶体点阵中同类原子对应时表现出的变形，因此不能保证实际相变中发生贝茵变形。

这种模型大胆假定实际上发生晶格变形，并应考虑和应力的相互作用。相反，这种模型能较好地说明实际测定的相变织构，这一事实表明，决定相变过程中生成马氏体晶

体取向的重要因子是贝茵变形或者近似贝茵变形的孪晶剪切的原子变位。换句话说，相变的结果并不是产生了形状变形，而是相变初期出现的贝茵变形支配着变形选择。最近有人证明了晶格变形比孪晶剪切模型正确。由于贝茵变形能指导变形选择，因此表明马氏体相变取向关系时，采用贝茵关系替代 K—S 比较合适。为了使 γ 相的晶格变换成 α 晶格，贝茵变形必须在 z 轴方向上大约收缩 20%，在垂直于 z 轴的另外两个轴分别伸长 12%，就可使轴比变为 1，即由面心立方变为体心立方结构。 c 轴(Z 轴)称为贝茵收缩轴。因为 γ 相是立方晶体，贝茵模型的收缩轴可选择三个等价轴的任一个，相当于三种变形。

K—S(库尔久莫夫—萨克斯)，N(西山)，B(贝茵)三种相变取向关系相互之间省着密切联系。贝茵关系描述实际的马氏体相变是不合适的，但 K—S 和贝茵变形间的取向差只有 11.1° ，这个差和通常织构测定的精度相比并不大，与贝茵变形相互间的取向差 62.8° 相比，可近似地忽略不计。钢的相变中 γ 相和 α 相的取向关系，就其物理意义来说，在贝茵变形的取向近似中，存在 4 种取向相似的西山变形。而且，西山变形，即 K—S 关系的 24 个变形中有 8 个取向相似，可以说这个取向中心存在着贝茵变形。贝茵变形模型的成功之处在于，贝茵形变发生在相变初期，按着三种取向关系的相互联系，相变作微小调整，最后可推导出产生具有西山和 K—S 关系的马氏体晶体相变机制。

第五章 材料的力学性质

5.1 晶体的塑性变形

力学性能种类：硬度、拉伸、压缩、扭转、切变、冲击、弯曲、蠕变、磨损、疲劳、韧性、断裂、应力腐蚀。

5.1.1 变形机制

材料施加应力时，在达到某个应力之前不发生塑性变形和断裂。这种承受能力称为材料的强度。强度取决于应力的施加方式，因而有各种类型的强度试验。最广泛流行的是拉伸试验和压缩试验。即对材料以一定的速度施加变形，研究载荷变化，可得到应力—应变曲线。如果对材料施加一定载荷，研究应变随时间的变化过程，则称为蠕变试验，它更适用于高温的强度试验。

以一定振幅的应变或应力周期性反复起作用时研究材料的行为，称为疲劳试验。达到断裂的循环次数和应力的关系曲线称做疲劳曲线。一种简单的测定硬度方法是硬度试验，即把菱形压头压在材料表面时，计算产生的压痕大小。此外还有研究材料断裂难易程度的夏比试验(摆锤式冲击试验)，在这种试验中，给材料施加一个冲击力，测定断裂前这种材料吸收多少能量。

这些实验，用前面叙述的一定应变速度试验得到应力—应变曲线，给出表达材料机械性能的基本数据，如果在各种试验条件下得到应力—应变曲线，一般可推测其他试验结果。决定金属材料的强度是材料的塑性变形阻抗。晶体的塑性变形机制有多种。一般对于特定的晶体，若变形温度(T)和变形应力(σ)确定，则变形机制是唯一确定的。对于每个晶体来说，横轴取温度，纵轴取应力，表示支配各自变形机制区域的图称做变形机制图。图 5-1 表示钨多晶体的变形机制。在变形机制图内，由于画出了等应变速度，完全描述了它的晶体塑性行为。

然而，在各种各样的变形机制内，实际加工材料时也有问题，室温下是位错滑移机制，而高温下是位错蠕变机制。

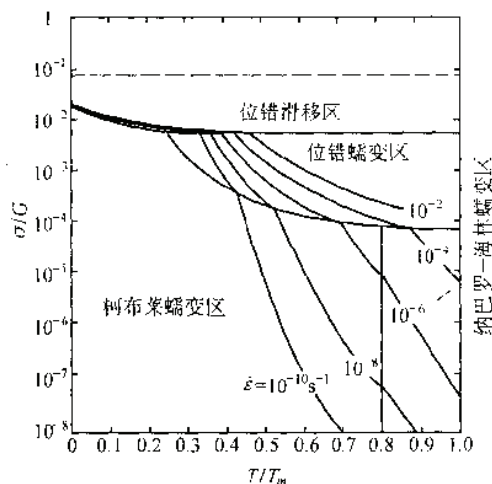


图 8-1 钨多晶体的变形机制

5.1.2 晶体的滑移变形

晶体塑性变形最一般的形态是滑移变形。现在讨论单晶体的拉伸变形。单晶体的滑移变形过程如图 5-2 所示。首先使条纹沿特定的晶面(滑移面)向特定的方向(滑移方向)

偏移，边产生偏移边进行拉伸。将这样一组滑移面和滑移方向称为滑移系，对于特定的晶体，一群同等的滑移系用指数 $\{hkl\}\langle mno \rangle$ ，表示，表示其中特定的滑移系时，写成 $(hkl)[mno]$ 。从原理上说，无论哪些指数组合，都能形成滑移方向平行于滑移面的有限滑移系，实际容易活动的滑移系由各种晶体类型确定。一般在易滑移系中，滑移面选择晶格面间距最宽的面，滑移方向选择最短的晶格矢量。

晶体的滑移是由于位错的滑移运动形成的，即滑移面是位错的滑移面，滑移方向必须在位错的伯格斯矢量方向上。即使只有一条位错滑移到表面消失，在晶体表面只生成几个 0.1nm 的台阶，在光学显微镜下也不可能观察到。实际在晶体表面观察到的滑移线或者滑移带是数百条，数千条位错群滑移到表面消失而形成的。根据这样大量位错在晶体中心所作的不同滑移，滑移线的形态也是各种各样的。

如果大量位错滑过同一滑移面，则形成具有锐利台阶的粗大滑移。如果相继在其他面上滑移，则形成极微细的滑移。这种滑移的形态各异和位错的繁殖机制密切相关。而且，像体心立方金属那样，有的情况下滑移线不是直线而呈波状，滑移面也不能明确地确定。这样的滑移叫“波状”滑移，或者非晶体学的滑移。这种滑移线是细位错一边频繁地发生交滑移，一边作滑移运动的结果。

面心立方金属中滑移系是 $\{111\}\langle 110 \rangle$ ，存在 12 组相同的滑移系。单晶变形的情况下，在大多数相同的滑移系内，最容易活动的滑移系，即最大剪切应力作用的滑移系优先活动，通过图 8-2 的单滑移进行变形。与拉伸和压缩的单轴应力相反，作用于滑移系上的分切应力可用下式给出

$$\tau = \sigma \cos\Phi \cos\lambda \quad (5-1)$$

其中， σ 是拉应力或压应力； Φ 是滑移面法线方向和应力轴构成的角； λ 是滑移方向和应力轴构成的角； $\cos\Phi \cos\lambda$ 的值称为施密特因子。使单晶体塑性变形的起始应力，即屈服应力的值相当于达到某个临界值时的应力，这时单晶体的屈服应力值对晶体位向具有 $1 / \cos\Phi \cos\lambda$ 的依赖关系，称为施密持法则。当然，像六方晶系那样不同种类的滑移系，例如 $(0001)\langle 1210 \rangle$ 和 $(1010)\langle 1210 \rangle$ ，其临界值不相同。

即使是单晶体，在对称性好的晶体位向情况下，因为有几个施密特因子相等的滑移系，所以不是产生单滑移而是产生多滑移。而且，初期是单滑移，随着加工硬化进行和其他滑移系开始启动，通常转向二重滑移。把最先启动的滑移称作一次滑移，其滑移系称为主滑移系，随后开始启动的滑移称为二次滑移。

单晶体像图 5—2 那样以单滑移进行塑性变形是可能的。但是，多晶体的情况下，各晶粒之间相互束缚不能随意变形，因此，无论怎么做都不得不形成多滑移。多晶体为了任意形式的塑性变形，需要 5 组独立的滑移系，因为晶体的塑性变形的自由度为 5。空间中物体均匀变形的自由度为 9，减去旋转的 3 个自由度和体积不变的自由度，就成为 5 个自由度，这个条件称为冯·麦塞斯条件。

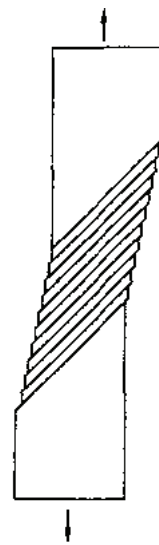


图 8-2 单晶体的滑移变形

5. 1. 3 金属的塑性特征

目前还只有金属材料是利用塑性加工制作结构材料。世界上有数不清种类的晶体。但只有金属晶体具有延展性，其原因是金属晶体结构非常致密。

如前所述，晶体的滑移系选择晶格面间距大的面作滑移面，最短的晶格矢量作滑移方向。设晶格面间距为 h ，格矢矢量的大小为 b ，则 h/b 的值越大，滑移系越容易滑移，这一事实不仅能比较特定的晶体内不同种类滑移系间的滑移难易程度，而且也适用于比较各种晶体的滑移难易程度。用 h/b 值决定滑移的难易是由于晶体结构的周期性，位错中必然附带有派尔斯势场。

如前所述，位错本身的能量遵循晶体点阵的周期性，其势能在变化，这就是派尔斯势场。根据弹性理论，位错的应变场与离开位错中心的距离成反比地减少。但是，在位错的中心附近，由于弹性理论不成立，而偏离了这种关系。这部分称为位错芯。现在，沿滑移面对应离开位错中心的距离的应变作曲线，即可以直观地理解， b 越大 h 越小，即 h/b 越小，位错芯的应变在中心附近急剧变大。

因此， h/b 的值变小，则能量随着位错的移动而发生变化，即派尔斯势也急剧变大，派尔斯应力(不借助于热能位错越过派尔斯势所需的应力)值也增大。根据理论计算的结果，派尔斯应力用下面的形式表示

$$\tau_p = dG \exp\left(-\beta \frac{h}{b}\right) \quad (5-2)$$

式中， τ_p 是位错滑动所需要的临界切应力，依赖于 h/b 的值，它们之间成指数关系，因而对 h/b 的值非常敏感。据理论计算模型，常数 d 、 β 的值不同， d 为 3， β 为 10。

派尔斯势是原子间距变动的短程势能，位错可借助于热能超越势垒，如图 5-3 所示。位错以某种速度滑移所需要的应力即使在绝对零度也是必要的，且随着温度升高而减少，在 T_0 附近派尔斯势的影响消失。 T_0 的值用缺陷的能量确定，与 b^3 和 $\sqrt{\tau_p}$ 成正比，利用式(5-2)的结果，为

$$T_0 \propto Gb^3 \exp\left(-\beta \frac{h}{2b}\right) \quad (5-3)$$

表明用派尔斯势控制的位错滑移难易程度由 h/b 值和 b 的大小决定。

在金属晶体中，由于晶体结构是致密的， b 小， h/b 就大。由于在 fcc 金属和 bcc 金属中的位错扩展成分位错，需要采用全位错的 $1/\sqrt{3}b$ 值来代替式(5-2)和式(5-3)中的 b 值，因此 T_0 变得更小，fcc 金属的 {111} 滑移和 hcp 金属的底面滑移，即使在极低温下，也完全不受派尔斯势的影响。

另一个重要事实是 fcc 金属的滑移系 {111} <110> 和 bcc 金属的滑移系 {110} <111> 相同的滑移系很多，都充分满足冯·麦塞斯条件。hcp 金属中，像底面滑移那种易滑移系数很少，即使满足冯·麦斯条件，也必须滑移到 {110} <1123> (锥面滑移)。锥面滑移的

柏格斯矢量 b 大, h/b 值小, 受派尔斯势强烈影响, 极难滑移。这就是 fcc 和 bcc 金属多晶体加工性好, 而 hcp 金属一般来说加工性不好的原因。除金属晶体外, 同等滑移系数多能满足冯·麦塞斯条件的还有金刚石型结构的半导体晶体。即使是相同立方晶系的晶体, 例如 NaCl 型的离子晶体, 主滑移系 $[110]<110>$ 有 6 组, 但独立滑移系只有 2 个, 这是许多 NaCl 型离子晶体非常脆的主要原因。需要附带说明的是, 在这类 NaCl 离子晶体中, 只有 AgCl 由于 $[111]<110>$ 也滑动, 它不脆而富有延展性。

总而言之, 金属一般加工性好是由于它的晶体结构简单。

5.2 位错的运动和塑性

5.2.1 位错运动的阻抗

晶体的强度由位错运动的阻抗来确定, 主要有以下几方面。

1. 派尔斯势

如上节所述, 由于晶体的周期性而具有派尔斯势, 所以派尔斯势只限于晶体中存在。但是, 根据不同晶体种类派尔斯势的大小也有几个数量级的差异。讨论非金属晶体的类型时, 首先必须考虑缺陷, 一般地说, 由于金属晶体中位错的派尔斯势很小, 它对位错运动的阻抗是重要的。金属中派尔斯势存在的问题是 bcc 金属的低温变形和 hcp 金属的非底面滑移。

2. 滑移位错和其它位错的相互作用

由于位错伴有长程应力场, 滑移位错受到来自其他位错力的作用, 而且由于位错之间相互反应, 也往往形成难以运动的位错。

使晶体进行塑性变形, 则位错密度逐渐增加, 晶体变硬, 这种现象称为加工硬化。在位错间弹性相互作用范围内, 最重要的是正负位错使平行滑移面交错的情形。如图 5-4 所示, 间距为 b 的滑移面上正负位错间相互作用的应力, 是水平方向距离 x 的函数, 由下式给出

$$\sigma_{yx} = \begin{cases} \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{x(x^2 - h^2)}{(x^2 + h^2)^2} & (\text{刃型位错}) \\ \frac{Gb}{2\pi} \cdot \frac{x}{x^2 + h^2} & (\text{螺型位错}) \end{cases} \quad (5-4)$$

图 5—4 给出刃型位错和螺型位错的 σ_{yx} 曲线。由这种关系导出使位错交错所需要的最大相互作用应力

$$\sigma_{\max} = k Gb/h \quad (5-5)$$

对于刃型位错, 常数 $k = Gb / 8\pi(1-\nu)$, 对螺型位错, $k = Gb / 4\pi$ 。例如 Cu 中的位错, 在间距为 $1\mu\text{m}$ 时位错交错所需要的应力约为 $1\text{MN}/\text{m}^2$ 。从图 5—4 可知, 正负刃型位错在 $x=h$ 位置上相互作用力为零, 取稳定配置。正负刃型位错在和滑移面成 45° 的方向上形成位错对时, 成为稳定状态, 称为位错偶极子。

在塑性变形的晶体中形成大量位错偶极子, 而且大量位错增殖并向同一滑移面上滑

移，偶极子排列成多极子。

如果穿透滑移面的位错存在，滑移位错和这些多极子交差相互作用。贯穿滑移面的位移称作林位错。设滑移位错的柏格斯矢量为 b_1 ，林位错的柏格斯矢量为 b_2 ，则 $b_1 b_2 > 0$ 时相互排斥， $b_1 b_2 < 0$ 时相互吸引。任何情况下，滑移位错在交差点上都受力，为了使滑移位错摆脱相互作用继续运动，滑移位错需要在林位错之间突出出来，而且作用力大于交差点的临界值，设林位错的间距为 λ ，应力可写成

$$\tau_p = \alpha Gb / \lambda \quad (5-6)$$

常数 α 的值因相互作用的种类而不同，但相互吸引时成为最大值。因为相互吸引时，滑移位错与林位错反应

$$b_3 = b_1 + b_2 \quad (5-7)$$

形成具有柏格斯矢量的第三种位错。例如，bcc 金属中， $b_1 = 1/2[1 \ -1 \ 1]$ ， $b_2 = 1/2[1 \ 1 \ -1]$ 时，在交差点上形成 $b_3 = [100]$ 位错， $\alpha = 1$ 。滑移位错和林位错都是螺位错时，两个位错相切后在滑移位错上形成割阶，如图 5—5 所示。因此，

两位错相切后，滑移位错必须拖着割阶一起运动。割阶非守恒运动中所需要的能量相当于在割阶后形成一系列点缺陷的能量。原子空位和间隙原子的形成能不同，可写成 $\alpha' G b^3$ ， α' 为 0.2 ~ 0.5。这时式(5—6)中的 α 值取 0.2 ~ 0.5。设林位错的密度为 ρ ，则它的平均间距为 $\langle \lambda \rangle = 1/\sqrt{\rho}$ ，用与林位错的相互作用确定的变形应力可近似地写成 $\tau = 0.5Gb\sqrt{\rho}$ 。

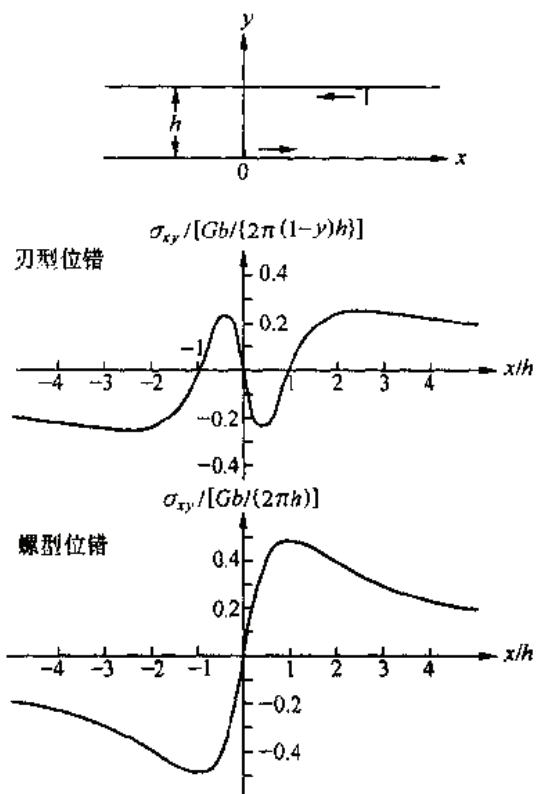


图 8-4 正负位错间的应力场

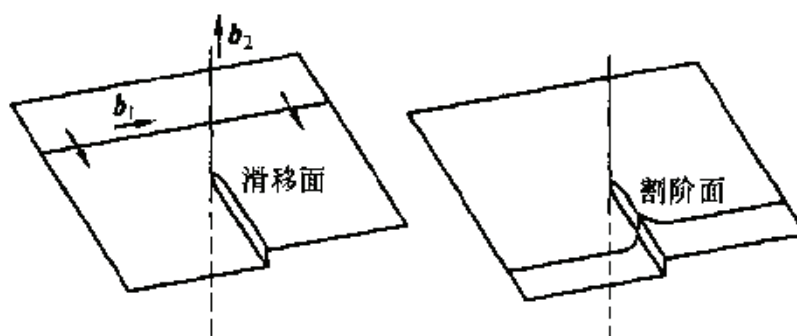


图 8-5 两个位错相切后形成割阶示意图

3. 位错与固溶原子的相互作用

位错和固溶原子的相互作用有如下几种：弹性相互作用；化学的相互作用和电的相互作用。

金属中电的相互作用与弹性相互作用相比可以忽略不计，化学相互作用中溶质原子向

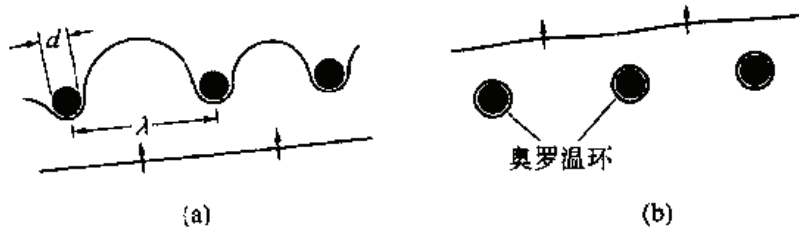


图 8-6 位错运动的奥罗温机制

扩展位错的层错面上偏折时存在着问题（溶质原子偏析使得层错能改变，使得扩展位错变宽而不能束集，因而难以交滑移），弹性相互作用中置换固溶原子和间隙固溶原子的情形不同，固溶原子的弹性场对位错的影响而对位错运动产生影响。

置换型原子的弹性相互作用时，重要的是尺寸效应和弹性模量效应。尺寸效应是指母体晶体的原子和半径不同的固溶原子与位错周围静水压(压应力和拉应力)的相互作用。螺型位错几乎不伴有静水压，这种效应主要是对刃型位错产生的。设母体晶体的原子半径为 r_0 ，固溶原子的原子半径为 r_s ，并把原子看作是刚性球。静水压和固溶原子的相互作用等于静水压作用状态下，挖去半径为 r_0 的球，放入半径为 r_s 球过程中所做的功，这个功用水静压和体积差之积给出，表示成

$$Na = \Delta U \cdot P = \frac{4}{3}\pi(r_0^3 - r_s^3) \cdot P = -4\pi r_0^2(r_s - r_0) \cdot P = -4\pi r_0^2 \epsilon_a P \quad (5-8)$$

该式中 ϵ_a 是用 $(r_s - r_0) / r_0$ 定义的，称做尺寸因子，实验中通过固溶处理由晶格常数变化 $\epsilon_a = (1/a) da/dc$ 求出(c 为固溶原子的浓度)。刃型位错周围静水压应力场用 $P = 1 / 3(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) = \{(1 + \nu)Gb/3\pi(1 - \nu)\}(\sin \theta/r)$ 给出，利用尺寸效应刃型位错的固溶原子的相互作用能表示成

$$W_a = \frac{4(1 + \nu)Gbr_0^3}{3(1 - \nu)} \cdot \frac{\sin \theta}{r} \cdot \epsilon_a \quad (5-9)$$

形成置换固溶体的固溶原子的 $|\epsilon_a|$ 最大为 0.15。 W_a 的绝对值变得最大，在位错中心的上下 $r = b/2$ 处固溶原子存在时

$$r_0 = 0.15\text{nm}, \quad G = 50\text{GN} / \text{m}^2, \quad \epsilon_a = 0.1, \quad W_a = 0.2 \text{ eV}.$$

弹性模量效应的产生取决于下述过程，即固溶原子固溶后，该原子周围结合状态发生变化，导致弹性模量发生局部变化(除特殊情形外，由于结合变弱弹性模量下降)，这种变化引起位错的应变能变化。固溶原子的体积 Ω 的部分弹性模量由 G 变为 G' ，则应变能的变化为

$$W_G = \frac{1}{2}(G' - G)r^2\Omega \quad (5-10)$$

式中， r 是位错的切应变。弹性模量效应的特征和尺寸效应不同，无论对螺型位错还是刃型位错都具有同等效应。对螺型位错 $r = b / (2\pi)$ ，用弹性模量参数 $\epsilon_G = [G' - G] / G$ 表示应变能的变化

$$W_G = \frac{Gb^2}{8\pi^2} \cdot \frac{\Omega}{r^2} \epsilon_G \quad (5-11)$$

式中, ε_G 值通过固溶处理从弹性模量的变化率求出, 其绝对值为 1。和式(5-10)比较, 尺寸效应产生的相互作用能取决于距离 $1/r$, 与此相反, 弹性模量效应则取决于 $1/r^2$, 因而是较短程的相互作用, 当 $r=b/2=0.15\text{nm}$, $\Omega=b^3\sqrt{2}$, $|\varepsilon_G|=1$, $G=50\text{GN/m}^2$ 时, 相互作用的最大值为 0.3eV , 和尺寸效应相同。

间隙型杂质原子的体积为 Ω_s , 类似置换型杂质, 尺寸效应产生的位错和能量 $W=\Omega_s P$ 的杂质原子相互作用。 Ω_s 和置换型杂质情形相同, 可由间隙型杂质固溶过程中晶格常数变化求出。 Ω_s 的值一定比式(5--8)的值大, 因此相互作用能也比置换型杂质大。一般间隙型杂质原子产生各向异性的应变场, 因此在正确求出和位错相互作用能的过程中, 设间隙型原子的应变场(张量)为 e_{ij} , 位错的应力场(张量)为 σ_{ij} , 则相互作用能必须按下式计算

$$W \approx \int_V \sum_{ij} e_{ij} \sigma_{ij} dv \quad (5-12)$$

式中的值是对 bcc 金属和 fcc 金属中间隙型杂质的计算, 例如, bcc 金属中的 C 和 N 等间隙型杂质进入 $\langle 100 \rangle$ 方向的基体金属原子间隙, 只有这个方向上使单胞延伸 ε_2 , 在与其垂直的方向上收缩 ε_1 。对于 Fe 中的 C, $\varepsilon_2=0.38$, $\varepsilon_1=0.026$ 。由于这种单轴性的应变, 间隙杂质原子和螺型位也有强烈的相互作用, 对于螺型位错中心, (r, θ) 处的间隙型原子, 其相互作用能表示成

$$W = \frac{Gb a^2}{\sqrt{6}\pi r} (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \left(\frac{\cos\theta}{\sqrt{3}} + \sin\theta \right) \quad (5-13)$$

与刃型位错的相互作用将因间隙型原子的位置而不同, 形式更复杂。总之, 相互作用能的最大值为 1eV , 比置换型固溶原子大很多。

化学的相互作用是指扩展位错和固溶原子的相互作用, 50 年代铃木秀次阐述了固溶原子向层错偏析, 并由此引起固溶原子粘着在位错线上的现象, 因此也称做铃木效应, 或铃木气团。fcc 结构中的层错面变成 hcp 结构。一般地说, 固溶原子的化学势因晶体结构而不同, 因此在热平衡状态下, 层错处的溶质浓度 C_{SF} 取与平均浓度 C_0 不同的值, 即从浓度 C_b 偏析到 C_{SF} , 层错能由 $r(C_0)$ 减少到 $r(C_{SF})$ 。因此处于热平衡状态的扩展位错移动时, 必须使层错能增大, 其应力用下式表示

$$\tau = [r(C_0) - r(C_{SF})]/b \quad (5-14)$$

该式给出化学相互作用产生的扩展位错粘着应力。

4. 位错与析出物的相互作用

在晶体中存在第二相析出物和弥散粒子的情况下, 析出物和弥散粒子将成为位错运动的障碍使晶体变硬。析出物中有晶体结构和母相类似晶格连续的共格析出物, 及晶体结构和晶格常数与母相显著不同, 晶格不连续的非共格析出物两类。

例如把 Al—Cu 合金从高温急冷并在低温下时效, 析出的初期阶段形成称为 G—P 区的微小板状共格析出物, 它是亚稳相, 时效继续进行, 则形成稳定相非共格析出物 Cu—Al₂。另外, Ni—Al 合金中形成的析出物具有和母相中的 Ni 共格的 L₁₂ 型有序结构。

1. 共格析出物: 向母相滑移的位错可以滑向母相那样穿过析出物相滑移, 但这时将发生下面几种作用, 析出物一般和母相晶格常数稍有不同, 而且弹性模量也不同, 因此发

生相当于固溶体情况下弹性相互作用的尺寸效应(或者非共格应变效应)及强性模量效应;如果位错切割析出物,由于析出物中产生间隔,界面能增加;析出相是有序合金时,由于位错通过,需要生成无序化能量。

2. 非共格析出物:母相中的位错不能进入析出物,形成非常强的障碍。因此,位错必须滑移穿过析出物间隔,图 5-6 表示出这种形态,这种位错运动称做奥罗温(Orowan)机制。位错通过后,在析出物周围留下一个位错环,称为奥罗温环。

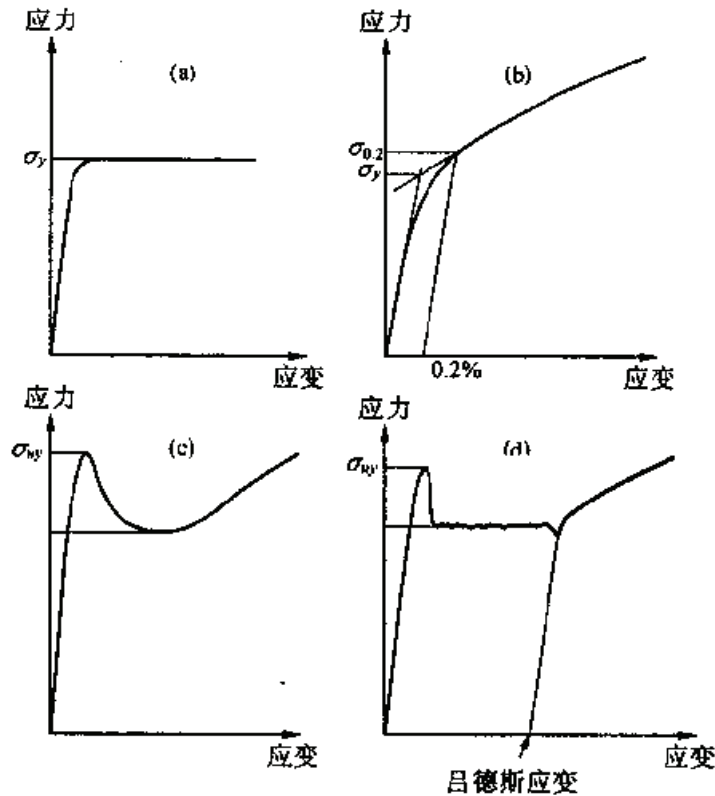


图 8-7 屈服的各种形态

5.2.2 屈服

拉伸试验是研究材料塑性行为的基本试验方法,通过对拉伸试片以一定的速度施加应变,把拉伸应力作为应变的函数记录,这种函数关系称为应力—应变曲线,表现了材料塑性的基本性质。应变在小范围内是弹性变形,应力和应变呈正比例增加,但塑性变形开始后,应力—应变曲线开始弯曲,材料屈服,这时的应力称为屈服应力。

如图 5-7 所示,屈服有各种各样形态。(a)是 fcc 金属单晶中见到的屈服;(b)是 fcc 金属多晶体材料中见到的屈服;(c)是 bcc 金属单晶和半导体晶体中的屈服,(d)是软钢材料中伴有吕德斯带传播的屈服。

其中,(d)情况下,塑性变形不是试样整体同时发生,变形从产生应力集中的部分开始,由塑性变形区逐渐扩展到整个试样,使变形进行,这种变形区称为吕德斯带,对于各种情形,屈服应力如图那样定义;对于(c)、(d)的情形,有上屈服应力和下屈服应力两种,这些情形下,根据应变速度屈服应力都发生相当大变化;在(b)屈服曲线的情況下,屈服应力的定义不明确,实用中有时也用塑性变形达到 0.2% 的变形应力代替屈服应力。

下面讨论各种形态的屈服曲线产生的微观过程。在某一瞬间,晶体的塑性变形速度

$\dot{\epsilon}$ 由该瞬间运动的位错密度(可动位错密度) N 和它们的平均滑移运动速度 \bar{v} 表达

$$\dot{\epsilon} = \Phi b N \bar{v} \quad (5-15)$$

其中 Φ 是晶体位向因子, 是一个等于 $1/2$ 的常数。该式称为应变速度式或奥罗温公式。屈服现象在晶体变形速度大致等于加到试片上的应变速度时发生, 即为了使晶体产生屈服, 需要应力升高, 位错速度变得非常大, 同时可动位错密度变大。

位错的滑动或多或少伴有热激活过程, 因而运动速度一般用速度公式表达, 它是温度和应力的函数。在某个给定的温度下, 位错的迁移率即位错速度对应力的依赖, 在每个晶体中都是千差万别的。实验式通常采用下面形式

$$\bar{v} = \bar{v}_0 (\tau / \tau_0)^m \quad (5-16)$$

式中 m 为应力指数。另一方面, 为了进行塑性变形, 位错必须发生增殖。典型的增殖机制是由富兰克和瑞德提出, 并在实验中观察到的富兰克--瑞德源。如图 5-8 所示, 这种机制是离开滑移面两点的位错成为弓形, 以两端为轴层层缠绕, 相继放出位错环。设 AB 间距为 λ , 则使位错源活动所需要的应力为 τ_c , 用位错曲率半径变得最小时位错的线张力确定, 设线张力为 $G b^2/2$, 则应力为

$$\tau_c = G b^2 / \lambda \quad (5-17)$$

对于每种晶体, 屈服时位错的增殖机制不一定明确, 但在任一种晶体中都要求有临界的增殖应力 τ_c 。考虑到位错的增殖过程, 位错从发生到消失的平均速度在 $\tau \gg \tau_c$ 时用式(5-16)表示, 随着 τ 接近 τ_c , \bar{v} 急剧地变小, 则成为零。图 5-9 表示这种状态。图中表示位错迁移率大和迁移串小的两种情形。

根据图 5-9 考虑晶体的屈服现象。现在设在屈服点位错的平均速度 \bar{v} 需要达到某个值 \bar{v}_c 。在 fcc 金属单晶的屈服过程中, $\tau = \tau_c$, \bar{v} 值已经接近 \bar{v}_c , 与此相反, 不是在比 τ_c 大很多的应力下, \bar{v} 达不到 \bar{v}_c 。即前者屈服应力几乎等于 τ_c , 后者一定取比 τ_c 大的值。(a)型的屈服可称做“增殖控制的屈服”, (b)型称做可动性控制的屈服。屈服应力对应变速度的依赖, 相当于 τ 对应 \bar{v}_c 的变化, 因此, 可动性控制屈服的情况下, 一般屈服应力对应变速度的依赖性很小, 可动性控制屈服的情况下变大。

在上面的讨论中, 没有考虑式(5-15)的可动位错密度 N 的变化, 容易退火的晶体位错密度小, 位错源也少。塑性变形同时位错增加, 一般位错增殖源也增加, 即 N 值是塑性变形量的增加函数。因此, 为了使应变速度一定, \bar{v}_c 值随塑性变形减小。在可动性控制的情况下, 达到上屈服应力后, 逐渐发生变形应力下降屈服点下降现象。另一方面, 位错密度增加同时, 由于位错间相互作用发生加工硬化, 变形应力经过极小值后转而增加, 这个极小值点就不是下屈服应力。

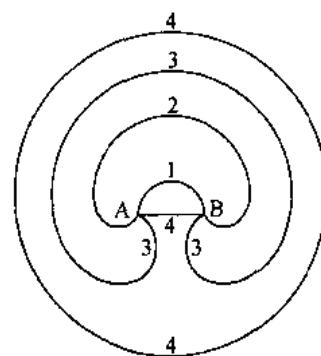


图 8-8 富兰克-瑞德源

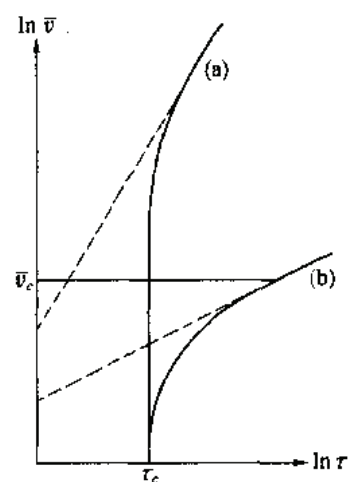


图 8-9 位错的增殖过程图

50 年代末琼斯和格尔曼利用动力学处理了位错可动性和可动位错密度变化的屈服现象，因此图 5-7(C)的屈服称为琼斯--格尔曼型屈服。一般地说，比较软的 fcc 金属及合金是增殖控制的屈服，而 bcc 金属及合金是可动性控制的屈服。

5. 2. 3 加工硬化

使金属材料硬化的一种手段是利用塑性加工引起加工硬化现象。钢琴丝（拔丝）就是加工硬化的代表性例子，它的强韧性是通过强加工形成的。

加工硬化的原因是由于塑性变形引起晶体中大量位错逐渐塞积，在多晶体中，晶粒内增殖的位错在晶界处停止并塞积起来。没有晶界的单晶中，如 5. 2. 2 节所述，向平行滑移面上滑移的位错，它们之间产生弹性相互作用，向不同滑移面滑移的位错，它们相遇缠结在一起产生相互作用，逐渐发生位错塞积。位错间各种相互作用的强度，已从 5. 2. 2 节的讨论中清楚，它和位错的间距成反比。因此，加工硬化的大小和位错平均间距的倒数，即和位错密度的平方根成正比，可用下式表述

$$\sigma \approx \alpha G b \sqrt{\rho} \quad (5-18)$$

该式已通过电子显微镜观察实验得到验证，称为贝利--赫许关系。

各种晶体的加工硬化特性用应力--应变曲线表示，多晶体的载荷--拉伸曲线除表示伴有吕德斯带的屈服情形外，在变形初期还显示出抛物线型加工硬化，试样在显示出最大值之后开始颈缩，直至断裂。

载荷开始减小，是因为不仅晶体软化，而且随着试片的延伸，横截面积减小引起载荷降低超过加工硬化速率。用最大载荷 / 初期截面积定义的应力最大值称为抗拉强度，在实际应用中具有重要意义。变形初期应力应变曲线大致呈抛物线形状，这一事实表明，位错的增加对应变大致直线地增加，如果考虑到应变与增殖位错和它的运动距离之积成正比，这一事实表明位错的运动距离受晶粒直径控制，大致取一定值。加工硬化对温度的依赖性比较小，因为位错间的相互作用主要是长程相互作用，参与热激活过程的部分很少。

5. 2. 4 固溶强化和沉淀硬化

1. 点障碍引起的硬化

固溶原子和微小析出物可近似地看成是位错运动的点障碍。点障碍的浓度越高，而且相互作用越大，位错的运动就越困难。首先讨论位错和点缺陷在多大间距相互作用并作稳定的运动。如果位错是在图 5--10(a)近似直线的状态下运动，则在某一瞬间相互作用的点障碍的间距变得很宽，如果弯曲成(b)那样的锯齿形，则点障碍的间距变小，即相互作用间距是给出位错弯曲程度的应力函数。

位错离开一个相互作用点，再往前突出的过程中，如果在位错扫过的面积内平均有一个障碍点，则实现相互作用间距保持一定的稳定运动状态。现在设滑移面上的障碍点密度为 C ，则图 5--10(c)中，上述条件为 $lx = 1 / c$ 。 x 的值和位错曲率半径之间的关系为 $l^2 = 2xr$ ，因此曲率半径和应力的关系用 $r = (Gb^2/2) / (\tau b) = Gb / (2 \tau)$ 求出

$$l = \left(\frac{Gb}{C\tau} \right)^{1/3} \quad (5-19)$$

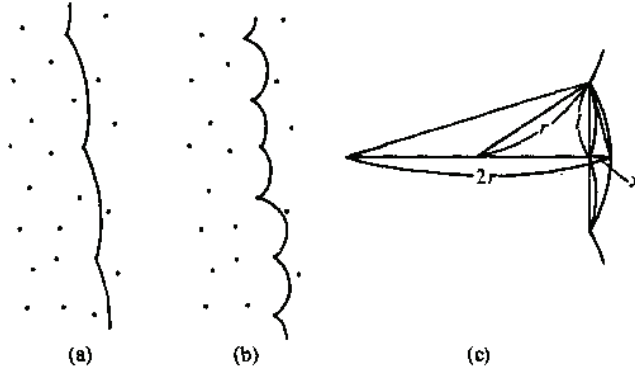


图 8-10 点障碍与位错的相互作用

设位错线通过每个点缺陷时受力的最大值为 F_0 ，外部应力与作用在长度 l 弓形位错上的力平衡条件，即 $F_0 = \tau_0 b l$ ，根据平衡条件，利用式(5-19)，不伴有热激活过程的绝对零度变形阻抗用下式表达

$$\tau_0 = \frac{F_0^{3/2}}{G^{1/2} b^2} C^{1/2} \quad (5-20)$$

固溶体情况下，假定位错只和滑移面附近的固溶原子相互作用。根据固溶原子的浓度 c ，障碍的面密度 C 用 $C = 2c / b^2$ 表示。设位错和固溶原子相互作用能为 W ， F 可近似地写成 $F = W / b$ 。将这些关系代入式(5-20)中，可以得到

$$\tau_0 = \frac{\sqrt{2} W^{3/2}}{G^{1/2} b^{1/2}} c^{1/2} \quad (5-21)$$

即 τ_0 的值和相互作用能 W 的 $3/2$ 次方，和固溶原子浓度的平方根成正比。

固溶原子和位错的相互作用是短程的，在有限温度内由于热激活过程，在比 τ_0 低的应力下位错产生运动。在图 5--11 中，模拟地描述了在某个点上，位错挣脱固溶原子时受力情况。外部应力与 $F = \tau b l$ 有关，其中 l 用式(5--19)给出。

$F < F_0$ 时，为了使位错通过，必须由热能提供相当于图中斜线面积的能量。单位时间内发生这种热起伏的频率是长度 l 位错的热振动频率 ν 。乘以玻尔兹曼因子 $\exp(-U(\tau)/k_B T)$ 。设位错密度为 P ，则在应力 τ ，温度 T 下变形速度用下式给出

$$\dot{\gamma} = \frac{Pb}{l_c} \nu \exp\left[-\frac{U(\tau)}{k_B T}\right] \quad (5-22)$$

该式说明变形速度是单位体积内相互作用的点数，热激活频率，该过程中位错扫过的面积，柏格斯矢量相乘之积。上式中的 γ 主要取决于指数值，在等应变速度的试验中屈服应力对温度的依赖关系，用 $U(\tau) / k_B T$ 等于一个定值的关系决定，即 $U(\tau)$ 的函数类型决定了曲线 $\tau - T$ 的形状。

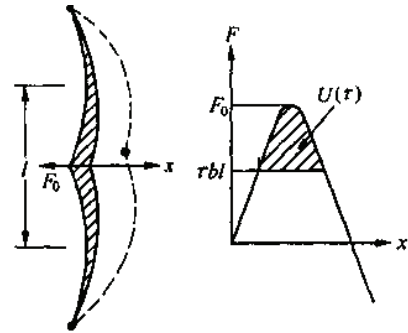


图 8-11 位错摆脱固溶原子时受力情况

2. 高浓度固溶体的强度

固溶原子的浓度增加，图 5--10 中所示的点障碍的近似处理不再成立。将固溶原子和位错的相互作用范围近似到 b 的程度，则点障碍的浓度界限用固溶原子没进入 $2b/$ 面积内的条件，即 $b / (2l) > c$ 决定。由 $l = \{G / (c\tau)\}^{1/3}b$ 的关系，可按点障碍处理的浓度，即 $c < (\tau / 8G)^{1/2}$ 。 τ/G 值不超过 10^{-2} ，因此，可按点障碍对待的浓度范围，最大限度不超过百分之几。

在超过百分之几的高浓度固溶体中，位错和固溶原子的相互作用，不再是和每个固溶原子之间相互独立的，而是和随机分布的固溶原子成集团性的相互作用，在集团性相互作用中产生的运动阻抗，是由粘着在位错线上的固溶原子沿几条位错线起伏生成的，固溶原子给位错线一个力，这种阻抗表示为

$$\tau = kF_0^{4/3} c^{2/3} \quad (5--23)$$

它大致给出非热激活的抗力。

在高浓度固溶体中，由于固溶原子彼此相互作用，固溶原子不再是随机分布，而是形成具有某种程度的短程有序。例如，在最近邻接的原子间隔里，固溶原子相互间排列的几率很小。位错通过滑移面后，这种短程有序度被破坏，晶格的能量上升。把无序化过程中每单位面积能量升高写成 γ_s ，在位错运动时，这个能量必须由外部提供。作用在位错上的力为 τb ，由于短程有序，因此作用在位错上的抗力为

$$\tau_s = \gamma_s / b \quad (5--24)$$

这个应力是固溶原子的抗力，再加上非热激活应力。 γ_s 的值在每个合金中取各种不同值。

3. 沉淀硬化

和母相晶体结构不同，尺寸超过 $1nm$ 的析出物，如图 5-7 所示，如果位错在析出物间隔突出并穿过析出物，则不进行变形。将限定在滑移面上单位面积的析出物数表示成 $1 / \lambda^2$ ，设位错的线张力为 T ，位错穿过析出物作长距离滑动所需的应力 τ_c 为

$$\tau_c b = 0.8T / [(\lambda - d) / 2] \quad (5--25)$$

其中 d 为析出物直径，系数 0.8 是析出物无序时随机分布效应引起的修正因子，位错用小的曲率半径突出，因此对直线位错用线张力近似式 $T = Gb^2 / 2$ 不合适。设连结相互作用的析出物方向和位错的柏格斯矢量构成的角为 θ 时，有效线张力用下式表示

$$T = \frac{1 - \nu \cos^2 \theta}{1 - \nu} \cdot \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{\lambda}{r_0} \quad (5--26)$$

因此， $\theta = \pi / 2$ 时给出最大阻抗，析出硬化应力用下式给出

$$\tau_c = \frac{0.4}{\pi(1 - \nu)} \cdot \frac{Gb}{(\lambda - d)} \ln \left(\frac{\lambda}{r_0} \right) \quad (5--27)$$

上式表明：析出硬化量用析出物间的间距确定。现在考虑从高温急冷的过饱和固溶体时效过程中屈服应力的变化。时效初期，通过形核长大，母相中析出物的密度逐渐增加，其结果 $\lambda - d$ 的值逐渐减少，析出硬化进行。然后，析出结束后析出硬化达到饱和。继续时效时，在最初沉淀的析出物内，小的析出物消失，大曲折析出物长大，析出粒子重新分布。这种析出粒子粗化的结果，将使 $\lambda - d$ 值逐渐增加，析出硬化量随时效时间增加开始减少，这一过程称为过时效。

5.3 各种金属的塑性

研究金属的塑性对金属加工和改善金属材料的力学性能，延长使用寿命具有重要意义。金属的塑性行为大致可按晶体结构进行分类。具有代表性结构的是 fcc 和 bcc 结构金属，以及显示特异行为的一部分金属间化合物，对于它们的塑性特征，特别以单晶体的结果为中心进行讨论。

5.3.1 fcc 金属的塑性

除 Al, Cu 之外, Au, Ag, Ni, Pt 等贵金属都具有 fcc 结构。纯金属共同的特征是它们在极低温度下都富有非常软的延展性。即使在液体氮温度下, 纯 Cu 也非常软, 其屈服应力对温度关系, 达到弹性模量对温度依赖的程度, 对应变速度的依赖程度为零时, 屈服应力几乎与热激活过程无关。fcc 纯金属的这种特征是由于派尔斯应力非常小。由于 fcc 金属中的位错被肖克莱分位错分开, 位错的 b/h 值非常大, 这就是派尔斯应力小的原因。

由于位错和固溶原子的短程相互作用, 固溶合金的屈服应力具有对温度的依附关系, 温度越低固溶合金越硬。但是浓度比较低的合金, 在极低温度下屈服应力表现出最大值, 温度再低屈服应力反而减少。这种特异现象可用位错运动的惯性效应解释。温度越低, 与位错的自由运动相反的声子产生的摩擦力降低, 脱离一个点障碍的位错到下一个点障碍时, 由于位错的惯性, 位错施加到点障碍的力要比准静态运动时的力大, 这就是产生屈服应力特异现象的原因, 称为位错的惯性效应。

fcc 金属一般屈服应力低, 但加工硬化程度大, 特别是单晶体, 其特征显示出三个阶段硬化。屈服后形成 I 阶段的区域, 在这个区域里, 加工硬化率小, 在这之后继续硬化的是 II 区, 加工硬化率开始急剧增大, 表现出直线硬化, 当达到某个应力值(τ_{III})时, 硬化率逐渐减小, 出现阶段 III, 表现硬化率为零尽时, 发生颈缩直至断裂。

在阶段 I, 进行单滑移产生变形, 而在阶段 II, 二次滑移也开始活动, 一次滑移位错和二次滑移位错相互作用的结果, 形成晶粒组织。层错能低的物质二次滑移系活动受到抑制, 阶段 I 的区域变大, 因此一般固溶合金也比纯金属 fcc 的 I 阶段长。拉伸轴在 [100] 对称性好的位向时, 一开始就形成多重沿移, 因此不出现阶段 I。

阶段 III 起始应力 τ_{III} 和层错能有密切关系, 层错能低的晶体一般应力都高。而且温度越低应力 τ_{III} 越大, 因为阶段 III 的开始是正负螺型位错交叉滑移导致位错对消失, 从而产生松弛机制。金属中螺型位错的交叉滑移包含扩展位错收缩的热激活过程, 层错能越低、温度越低, 交叉滑移越难发生。

多晶体从变形初期由多滑移产生变形, 不出现单晶体的硬化阶段。

5.3.2 bcc 金属的塑性

Fe, Nb, V, Mo, W 等高熔点过渡族金属表现出具有 bcc 结构特征的塑性行为, 在过渡族金属之外, Li 等碱金属和黄铜类的某些金属间化合物也具有 bcc 结构, 这些晶体的塑性也表现出和过渡金属共同的特征。因为这些晶体都根据螺型位错的派尔斯机制控制运动变形。

bcc 过渡金属的塑性及其他方面有 fcc 金属不同的特征。固溶到这些金属中的间隙原子 C, N, O 等都起很大的固溶强化作用。晶相中的间隙型杂质伴有单轴性的大晶格应变, 它们和位错的相互作用比置换型的大得多, 因此纯度低的 bcc 金属固溶强化产生的屈服应力相当大。以前曾有人认为, 低温下屈服应力显著升高并不是由于间隙杂质产生的固溶强化作用, 现在根据高纯度金属的实验和位错运动的直接观察, 完全否定了这种观点。下面对高纯度金属单晶体的塑性特征进行讨论。

图 5--12 表示各种 bcc 纯金属单晶体的临界分切应力对温度的依赖关系。无论哪种 bcc 金属, 随着温度的升高, 屈服应力都急剧下降, 超过某个温度后对温度几乎没有依赖关系。外延到绝对零度的屈服应力值, 即派尔斯应力值, 对每种晶体都有很大差异。用弹性模量标准化的 τ_p / G 值大约为 5×10^{-3} 。因为即使在没有温度依赖关系的温度下, 不同晶体的差异也非常大, 根据派尔斯机制, 这个温度和 $b^3 \sqrt{\tau_p}$ 成正比。

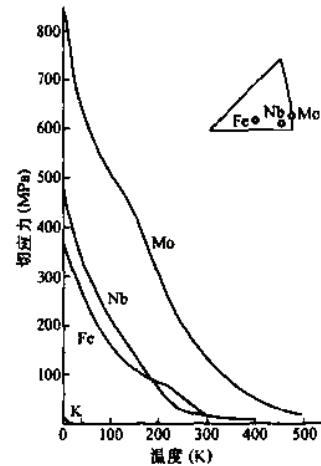


图 8-12 临界分解切应力与温度的关系

bcc 金属单晶体塑性的另一个特征是对特殊的晶体位向依赖关系。根据晶体的对称性, 立方晶体单晶的应力轴取向用图 5--13 所示的, 以 $[001]$ 、 $[011]$ 、 $[111]$ 三个方向为顶点的立体三角形内部方向作代表来表示。但是, 晶体的滑移行为主要由切应力控制, 金属在包括滑移方向的切应力面(最大切应力面)的面位向上具有取向特征。对应滑移方向 $[111]$, 用图中以 (-101) 面为中心到 $(-1-12)$ 或者 (-211) 面的范围代表, 用 (-101) 面和最大切应力面构成的角描述晶体的位向。 $x = \pm 30^\circ$ 面位向是同一个 $\{112\}$ 面, 但剪切方向不同, -30° 是孪晶变形的可能方向, 与此相反, $+30^\circ$ 为不生成孪晶的位向。

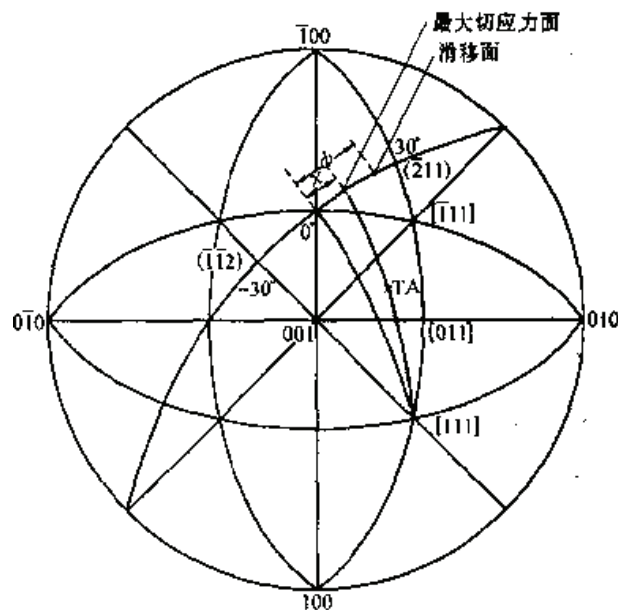


图 8-13 立方晶体单晶的应力轴取向

同样，从沿移线观察求出的滑移面位向也用和 (-101) 构成的角度 ϕ 表示， $\phi=0^\circ$ 表示滑移面为 $\{110\}$ ，表明 -30° 是 $\{112\}$ 孪晶面成为滑移面， $+30^\circ$ 是 $\{112\}$ 非孪晶面成为滑移面。利用这种位向的定义，可以方便找到屈服应力与位向的关系。

和 fcc 金属不同的一个特征是显示出屈服点下降，因为 fcc 金属屈服是“位错增殖控制”的屈服，与此相反，bcc 金属的屈服则显示出“可动性控制的屈服”，而且没有表现出明显的三个阶段应力~应变曲线，这与 bcc 金属中位错没有扩展成分位错，从一开始就频繁发生交滑移有关。由于不发生 fcc 金属阶段 II 那样显著的加工硬化，bcc 金属一般比 fcc 金属屈服应力高，但抗拉强度不一定高。

固溶强化方面，bcc 金属和 fcc 金属也有很大差异。bcc 金属固溶体中的位错运动是受派尔斯势和固溶原子两种阻抗控制的复合过程，因此前面所述的固溶强化理论不那么适用。Fe 的间隙和置换固溶体在各种温度下屈服应力和固溶浓度有关。其特点是在中温区域都能看到固溶体软化现象。

这种软化现象可解释成固溶原子和位错相互作用超过派尔斯势，帮助位错运动。而且，另一个特征是置换原子产生的高温固溶强化不是和置换原子浓度的平方根成正比，而是和浓度成正比。这种复合过程的硬化机制一般是复杂的。

5.3.3 金属间化合物的塑性

有些金属间化合物表现出特有的塑性，其强度与温度的特殊关系非常适合材料在高温下使用，这些金属间化合物将用于高温材料开发。

金属间化合物中有由 fcc, bcc, hcp 结构的有序晶格构成的简单结构，也有弗兰克—卡斯佩尔相和拉维斯相那样大单胞的复杂晶体结构。一般地说，后者那种复杂结构的金属间化合物硬而且脆，这是由于位错的 h/b 值小，派尔斯应力非常大，驱动位错沿移困难。与此相反，在有序晶格的金属间化合物中，多数情况下，这种塑性行为和它们的基体晶格金属类似，即与 fcc 和 bcc 金属的行为类似。

但是，在它们中间，有许多物质显示出金属间化合物特有的塑性。具有代表性的是 Ni_3Al 等 fcc 有序晶格的 L_{12} 型结构金属间化合物。图 5-16 表示三种 L_{12} 型金属间化合物的临界分切应力和温度的关系，对于 $\{111\}<011>$ 滑移的 τ_y 值和通常情形相反，随温度升高而增加，达到某一温度后滑移面变成 $\{100\}$ ，表现出对温度的正常依赖关系。这种强度对温度的异常关系，对材料在高温下使用是非常适合的， Ni_3Al 等相作为单相或者析出相用于高温材料的开发中。

实验发现，在位错满足下面的条件时，强度和温度存在正常的依赖关系：(a)位错中心可取两种不同状态；(b)高能量状态时容易滑移，低能量状态时难滑移。

类似有序晶格中的超点阵位错，位错分解成分位错时，容易满足上述条件。

L_{12} 型晶体具有 AB 型有序结构，滑动位错是分离成两条超晶格分位错 $<110>$ 。位错的分解在 $\{111\}$ 面和 $\{100\}$ 面都能发生。从最近邻接原子对的关系容易知道，分位

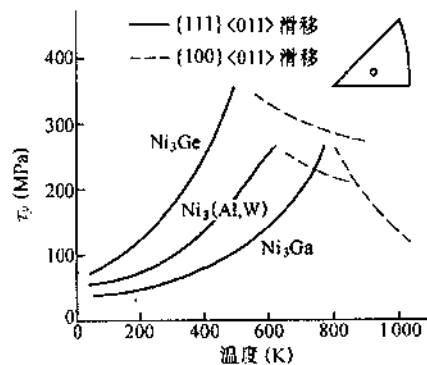


图 8-16 三种 L_{12} 型金属间化合物临界分切应力和温度的关系

错间的反相畴界能，在 $\{100\}$ 面一侧低于 $\{111\}$ 面一侧。如果加上弹性各向异性的贡献， $\{100\}$ 型扩展位错的能量比 $\{111\}$ 型扩展位错的自身能量低。相反，原来 fcc 晶格的特性是位错在 $\{111\}$ 密排面上比 $\{100\}$ 面容易滑移，其原因是 L_{12} 型晶体中的位错满足上述条件。

图 5--16 所示的临界切应力与温度的依赖关系，其产生的理由可用下面的机制说明。 $\{111\}$ 型扩展螺位错能量比 $\{100\}$ 型扩展位错高，通过交滑移， $\{111\}$ 型位错倾向于变成 $\{100\}$ 型位错，但是，交滑移过程中需要激活能，低温时这种变换不能发生。因而，低温时，容易滑移的 $\{111\}$ 型位错在原来低应力下继续增殖，在低应力下进行变形。但是，随着温度升高，热激活引起交滑移的几率逐渐增加，容易滑移的 $\{111\}$ 型位错向难滑移的 $\{100\}$ 型扩展位错变化的频率变大，其结果， $\{111\}$ 滑移逐渐变得困难，变形应力增大，温度和应力变得更高，可能在 $\{100\}$ 面上滑移产生晶体变形，临界切应力对温度又恢复到正常的依赖关系。

满足(a)和(b)条件的位错，除 L_{12} 型化合物中的 $\langle 110 \rangle$ 位错之外，还有一些例子。例如，已经知道 Be 晶体的柱面滑移就是这种例子。高温下固溶合金中的位错是其中之一。在扩散产生的位错应变场里形成固溶原子偏析的气氛，位错能降低，位错变得稳定，这种位错钉扎，使位错难以运动。许多固溶合金的屈服应力在某个高温范围内表现出对温度的正常依赖关系，就是随着温度升高，钉扎运动位错的力逐渐上升。但是，如果温度变得非常高，以至于原子用位错滑移的速度发生扩散，那么，钉扎效应就逐渐减少。

5.4 高温蠕变

5.4.1 高温形变的特征

这里所说的高温，是指高于 $1/2 T_m$ 的绝对温度， T_m 表示金属熔点。因此对 Pb 和 In 等低熔点金属来说，室温已经是高温了。由于在 $T > 1/2 T_m$ 时产生高速原子扩散，控制变形的过程跟低温变形不同，特别在比普通拉伸试验测定的屈服应力低得多的应力下，变形随着时间缓慢地进行，产生“蠕变现象”，蠕变是高温变形的特征。

在图 5—1 显示的变形机制中，蠕变分为几种类型，晶粒内部只有原子扩散产生变形称为纳巴罗--海林蠕变，只在晶界扩散产生变形称为柯布莱蠕变，位错滑移和攀移产生变形称为位错蠕变。除此之外，高温时产生的细晶超塑性，是晶界滑移和晶界扩散使塑性变形进行的现象。

高温蠕变从应力起作用开始，在经历某种过渡蠕变阶段之后，进入应变速度大体一定的稳定蠕变。稳态蠕变一般由下式表达

$$\dot{\epsilon} = A \left(\frac{DGb}{kT} \right) \left(\frac{b}{d} \right)^p \left(\frac{\tau}{G} \right)^n \quad (5-28)$$

其中， D 为扩散系数， d 为晶粒直径， A 为无量纲常数。对应各种蠕变机制 D , p , n 有不同的值。在这些值内，应力指数 n 的值在各种蠕变机制中显示出特有的值，相反、实验得到的 n 值给出了解蠕变类型的一个标准，对金属材料蠕变变形来说，位错蠕变是主要的，下面对位错蠕变作更加详细的讨论。

在位错蠕变中，和低温变形的情形相同，应变大致是由位错的滑移运动造成的。和低温变形本质上的差异有以下几点。低温变形中，应变量随加工硬化进行，没有实现稳定变形状态。在应力一定的蠕变条件下，达到定应力之前，加工硬化一直进行，变形完全停止。与此相反，高温变形中，在产生加工硬化同时，也出现软化，因此以某种应变速度实现稳定变形状态。现在设加工硬化系数为 h ，变形应力的回复率为 r ，则 dt 时间内产生的应力变化 $d\sigma$ 用下式给出

$$d\sigma = h\dot{\epsilon}dt - rdt \quad (5-29)$$

由该式 $d\sigma = 0$ ，定应力下（表明塑性流变与加工硬化达到平衡）的应变速度；可由下式给出

$$\dot{\epsilon}_s = \frac{r}{h} \quad (5-30)$$

该式称为贝利--奥罗温公式。

5. 4. 2 纯金属蠕变与合金蠕变

纯金属蠕变的应力指数 n 接近于 5，称为纯金属型的蠕变。与此相反，在固溶强化程度高的固溶合金中， n 值大致为 3，它们称为合金型的蠕变。

纯金属型蠕变与合金型蠕变，在过渡蠕变曲线中可看到明显差异。如图 5--17 所示，在纯金属中，应变速度随时间逐渐减少，一直达到稳定状态，与此相反，合金型中变形速度一度增加之后，过渡到稳定状态，表现出向下凸的曲线。后者的行为显示出，试样随着变形速度出现软化，与拉伸试验中屈服点下降现象对应。实际将这种合金在高温下进行拉伸试验，观测到屈服点显著下降。在达到稳定变形的位错组织变化中也能看到显著的差异。纯金属则显示出在变形初期和低温变形类似的组织，但逐渐过渡到这种蠕变所特有的二次晶粒组织。

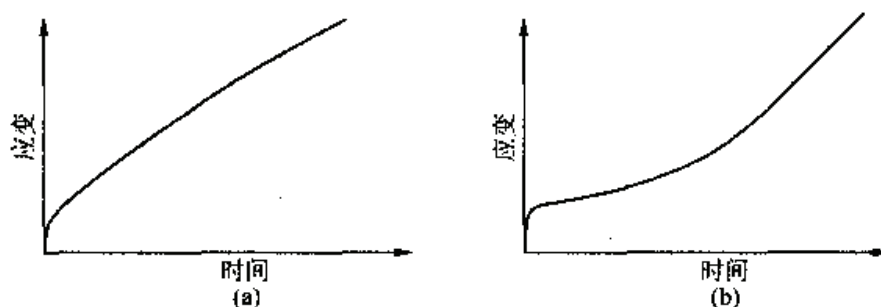


图 8-17 (a)纯金属型和(b)合金型的过渡蠕变曲线

二次晶粒组织是由位错网构成的亚晶界产生晶内细化的组织。已经知道，稳定蠕变状态的二次晶粒的直径大致和应力成反比。二次晶粒内部的位错形成粗的位错网，这类位错弓形部分的平均长度也和应力成反比。与纯金属蠕变组织相反，在合金蠕变中，其特征是不形成亚晶界和位错网，晶粒内弯曲的位错极其均匀地分布。

为了讨论蠕变变形中对位错运动的阻抗，可实验性地把蠕变变形应力分为内部应力和有效应力，这种分法也许是一种形式上的分法，但通过求有效应力，可以知道对位错运动直接提供多少热激活过程。

认识蠕变变形中内部应力的方法有应力急变法和应变急变法。前者是蠕变中使应力急剧变化(通常减少应力)，研究急变后的蠕变行为，后者是使应变急剧减少，测定其后的

应力变化。这些实验还存在技术上的问题，对实验结果的解释也不是简单的，但深入考察实验的结果，就可以知道，纯金属型蠕变中有效应力小到可以忽略的程度，与此相反，合金型蠕变中有效应力占蠕变应力的相当一部分。

从以上两种蠕变中看到的各种特征差异可以得出结论，纯金属型蠕变变形是“位错增殖速率决定变形”，与此相反，合金型蠕变则是“位错可动性速率决定变形”。

5. 4. 3 蠕变变形机制

1. 纯金属型蠕变

对于纯金属，自扩散控制蠕变速度。这种位错机制有各种理论，而且明确说明应力指数为 5，麦克莱恩最早提出的“位错网长大理论”是这种机制最基本的，他的观点得到一致的确认。

设构成位错网的位错段长度为 λ ，增殖应力可由 (5-17) 给出 $\tau = Gb^2 / \lambda$ 。高温时正负位错由于扩散而成对消失的过程中，位错网逐渐变粗，其结果增殖应力减少。位错的攀移速度取决于原子空位的吸收和排出，位错段长度的增大速度由佛莱德尔关系给出。

$$\frac{d\lambda}{dt} \propto \frac{D}{\lambda} \quad (5-31)$$

因此，蠕变应力的回复速度 r 为

$$r = \frac{\partial \tau}{\partial t} = - \frac{d\tau}{d\lambda} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial t} \quad (5-32)$$

从式(5-30)和式(5-32)，得到应力指数 $n=5$ ，必须使 $h \propto \tau^{-2}$ 。但是，这个函数在理论上不能简单地证实。在以前的研究中，不考察具有纯金属型蠕变特征的亚晶界存在，实际上由于亚晶界的存在产生不均匀的内部应力，使这个现象变得复杂。为什么在和应力成反比的密度下形成亚晶界，而且是什么对亚晶界的蠕变变形起作用？对于这些问题现在还不充分了解。

注：上面 $h \propto \tau^{-2}$ 结果好象有问题。我的推导如下：

根据式 5-30、5-32，有 $d\varepsilon/dt = r/h = \partial\tau/\partial t \cdot \partial\tau/h = \partial\varepsilon$ ，因此只有当 $h \propto \tau^{-4}$ 才有 $n=5$ 。

2. 合金型蠕变

如上所述，合金型蠕变是位错可动性速率决定的，可动性受固溶原子气氛对位错阻抗的控制。固溶原子在位错周围产生偏析，这种气氛在原子扩散速度比位错运动速度快的高温下，可随着位错的运动而移动，因此，位错运动时拖着这种气氛，其结果产生对位错运动的阻碍。这种阻碍称为拖曳气氛应力。固溶原子扩散速度比值错速度快得多的情形下，拖曳气氛应力和位错速度成正比，可写成

$$\tau_d = Bv \quad (5-33)$$

式中， B 是摩擦系数，和固溶原子的扩散系数 D_i 成反比。

设位错密度为 N ，由于位错的内部应力效应，对位错起作用的有效应力减少，在应力 τ 下，平均位错速度为 $v = (1/B)(\tau - \alpha Gb\sqrt{N})$ 。因此，由式(5-15)应变速度可表达成

$$\dot{\varepsilon} = \phi b N \bar{v} = \frac{\phi b N}{B} (\tau - \alpha Gb\sqrt{N}) \quad (5-34)$$

现在假设，在稳定变形状态下，应变速度变得最大的位错密度是可以实现的，根据 $d\varepsilon/dN = 0$ 可得到

$$N = \left(\frac{2\tau}{3\alpha Gb} \right)^2$$

$$\epsilon_{\max} = \frac{4\phi G}{27\alpha^2 bB} \left(\frac{\tau}{G} \right)^3 \quad (5-35)$$

这个结果说明，合金型蠕变的应力指数为 3，而且也在实验上得到证实。位错密度大致和应力的平方成正比。

因此，合金型蠕变速度和应力的三次方成正比这一事实是从位错速度和应力成正比，位错密度和应力的平方成正比得到的结果。但是这是否就是上述“应变速度最大”假说的结果，还有待于讨论。

5.5 非晶态金属的强度

结晶性物质都有硬度和脆性。像岩石那样硬的晶体很脆，难以作材料来使用。只有非晶态金属是个例外，它硬而不脆，也能塑性变形。但是，由于非晶态金属是通过从熔融状态快速急冷制备的，只能得到带状薄试样(最近已可以得到大块状非晶试样)，而且试样在高温下发生晶化变脆，尽管有这种限制，但非晶态金属作为最强韧的材料是极其有用的。

5.5.1 两种变形机制

非晶态金属的塑性行为根据温度可分为两个区域。在某个温度(几百摄氏度)以下，和晶体一样，从微观上看，变形是由局域性滑移造成的。与此相反，从某个温度到晶化所需温度的高温下，有点像玻璃在高温时变形的情形，显示出粘性的流动变形。

图 5--18 表示 $\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$ 非晶合金的屈服应力和温度的关系。在滑移变形的温度区域，试样屈服同时有局域性滑移，试样在某一处产生颈缩断裂。因此，在这个温度区域，既有屈服应力，也有断裂应力。屈服应力和应变速度的关系几乎看不到，对温度的依赖也比较弱，如果考虑弹性系数对温度的依赖关系，则可以认为基本是非热性变形。另一方面，在均匀流动的区域，随着温度的上升屈服应力急剧地减小，应变对温度的依赖关系也很大，即这个温度区域的变形是热激活过程控制的。

室温属于不均匀滑移的温度区域，非晶态金属强度非常高。硬度和弹性模量大致成正比。其比例系数金属--金属系非晶态和金属—非金属系非晶态稍有不同，大致有下面的关系

$$H_v = 0.06E \quad (5-36)$$

另一方面，多数非晶态金属显示出维氏硬度和屈服应力之比为

$$H_v / \sigma_Y = 3 \quad (5-37)$$

对完全弹塑性体，即屈服后变形应力一定的物质，理论上显示出维氏硬度和屈服应力之比为 3.10 这些事实说明，非晶态金属没有显示出晶体那种明显的加工硬化，是一种性质近似完全弹塑性体的物质。从式(5—36)和(5—37)的关系可得到

$$\sigma_Y = 0.02E \quad (5-38)$$

即任何一种非晶态金属，屈服强度大约是弹性模量的 2%。式(5--38)是通用的，

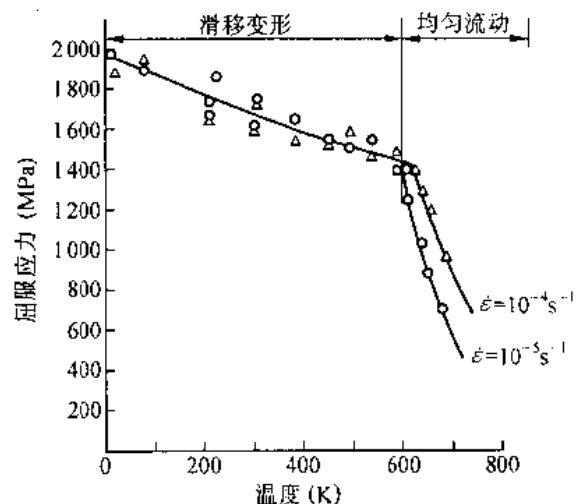


图 8-18 $\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$ 非晶合金的屈服应力和温度的关系

这一事实表明，无论哪个合金系，非晶态金属的滑移变形部受同一机制控制。

高温均匀变形的塑性行为是根据试验的受热过程而变化，通过超急冷制备的非晶态金属高温退火(比晶化温度低的温度)，则发生密度上升等内部结构变化。这种变化称为结构松弛(弛豫)现象，屈服应力随着结构松弛而上升，对于同一应力，应变速度减小。对发生结构充分松弛的试样来说，均匀变形的速度可用包括逆反应的热激活过程的表达式表述，即

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \left(-\frac{E}{kT} \right) \sinh \left(\frac{\sigma v^*}{2kT} \right) \quad (5-39)$$

E 为激活能，其值为 1~几个 eV， v^* 是热激活体积中几个原子体积的值。在低应力的情况下令 $\sinh x = x$ ，由此可知，变形速度表示和应力成正比的牛顿粘性。

5.5.2 变形的微观机制

(1) 滑移变形

跟晶体中的位错运动一样，非晶态金属的滑移，不仅是由边界附近的物质一齐向滑移面滑移，而且是由已滑移区和未滑移区的边界线移动造成的，这种边界线广义地说就是位错。但非晶结构的位错，不能明确定义滑移面和柏格斯矢量，因此晶体位错那样的柏格斯矢量守恒定律，严格地说不成立。

真正晶体中位错滑移运动的基本过程是从一个派尔斯谷到下一个势谷移动一个原子距离的运动。非晶态金属的基本过程如图 5-19(a)所示，可认为是某个有限区域内产生的局域剪切变形，由于这种局域剪切变形逐渐传播，滑移区域不断扩大，已发生剪切变形的区域和没发生的区域边界就是非晶态金属中的位错。图 5-19(b)

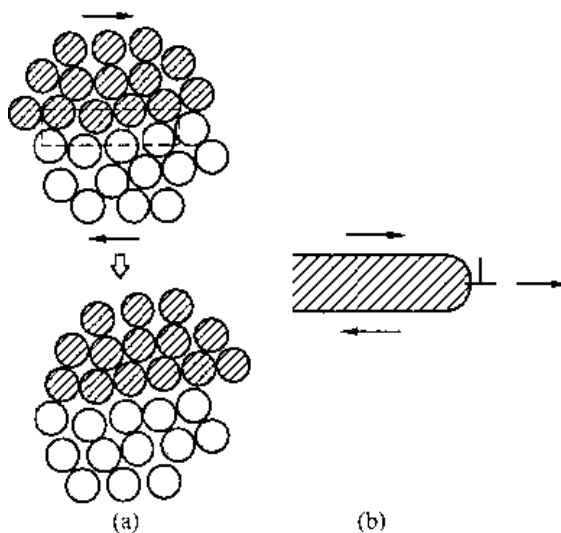


图 8-19 非晶态金属中变形的基本过程示意图

模拟地表示了这种形态。图 5-19(a)那种变形的基本过程不是晶体位错超越派尔斯势那种简单的过程，而是许多原子参与的复杂过程，这个过程不能通过热激活产生，因为非晶态的滑移变形几乎是一个非热激活过程。变形应力是在位错附近，借助于位错本身的应力场逐渐发生局域剪切变形，产生位错移动所需的应力。

(2) 均匀变形

高温的均匀变形不是变形应力传播的形式，而是由试样内各处独立地由热激活产生局域剪切变形所造成的。局域剪切变形容易发生的区域就是局域性原子填充不好密度低的区域。因此通过退火产生的结构松弛，填充不好的区域被退火消除，因此对于同一应力变形速度下降。对均匀变形作出贡献的局域剪切变形和图 5-19(a)所示的滑移变形的基本过程相比，可认为是规模更小的变形，但具体是怎样的原子移动过程，还不大清楚。

第六章 材料的传导性和磁性

6.1 导电性

金属具有优良的导电性和导热性等重要性质，这些性质是由于金属中存在着大量能自由运动的电子。金属的导电性质，重要的有：(1)电流随电压成正比地增加(欧姆定律)；(2)纯金属在室温下的电阻率是 $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 数量级；(3)高温(德拜温度以上)时，电阻随温度成正比地上升，低温时大致和 T^5 成正比；(4)合杂质和缺陷的金属的电阻是纯金属电阻值加上与温度无关的一定电阻值。下面从理论上来说明这些性质。

6.1.1 自由电子近似下的导电性

实际上，晶体中电子作为布洛赫波传导，电子的能量分布服从费米—狄拉克统计，下面对自由电子近似最简单情形的导电性进行讨论。

对于自由电子近似，电子处于动量空间 (P_x, P_y, P_z) 中，从原点开始，每个体积中依次占有两个电子， n 个电子处于填满球形的状态，如图 6-1(a) 所示。这个球称为费米球，球表面称为费米面，球表面上的电子能量(最大的电子能)称为费米能。在有限温度下，热激活引起球面混乱，即电子的占有几率服从费米—狄拉克统计分布。

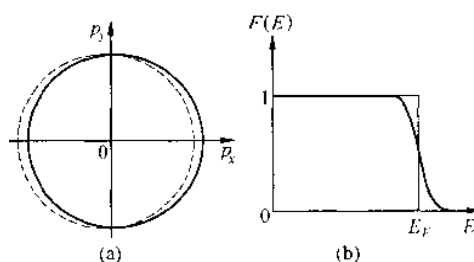


图 4-1 自由电子模型的费米球和费米-狄拉克分布函数

$$F(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (6-1)$$

热激发引起的电子占有几率小于 1 的能量幅为 kT ($T=300\text{K}$ 时为 0.025eV)，与此相反，费米能为几个 eV ，因此，即使在有限温度，费米球混乱也只在最表面。

如果不施加电场，电子作各向同性运动，没有电流流动，现在，在 x 方向上施加一个电压，电子的速度分布应该偏向 x 方向，有净电流流动。设施加电压状态下动量分布函数为 f ，电压为零时的动量分布函数为 f_0 (相当于式(6-1)的动量分布函数)，则电流可用下式表示，

$$J_x = \frac{2e}{h^3} \iiint v_x (f - f_0) dp_x dp_y dp_z \quad (6-2)$$

下面在稳定状态中求 $f - f_0$ 。由于电场作用使 f 变化的速度与偏离平衡态恢复到原状态的弛豫速度相等。用这个条件来确定稳定状态，使 f 变化的速度表示成

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} &= \frac{\partial f}{\partial p_x} \cdot \frac{\partial p_x}{\partial t} = -eV_x \frac{\partial f}{\partial p_x} = \\ &= -eV_x \frac{\partial f_0}{\partial p_x} = -eV_x \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot \frac{\partial E}{\partial p_x} = -ev_x V_x \frac{\partial f_0}{\partial E} \end{aligned} \quad (6-3)$$

弛豫速度和平衡分布的偏离程度成正比，表示成

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{f - f_0}{\tau} \quad (6-4)$$

这里的 τ 和经典处理情形相同，是系统恢复到平衡状态的时间，称为弛豫时间。将式(6-4)等于式(6-3)，并代入到式(6-2)，可以得到

$$J_x = - \left(\frac{2e^2}{h^3} \right) V_x \iiint V_x^2 \tau \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dp_x dp_y dp_z \quad (6-5)$$

$V_x^2 = v^{2/3} dp_x dp_y dp_z = 4\pi p^2 dp$ ，再将动量积分转换成能量积分，则

$$J_x = \frac{16\pi e^2 (2m)^{1/2}}{3h^2} V_x \int_0^\infty E^{3/2} \tau \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE \quad (6-6)$$

弛豫时间 τ 是电子的能量函数，但考虑到 df_0/dE 的值和 E_f 相近，把积分中的 τ 用 τ_f (具有费米

能的电子弛豫时间)代替， E 用 E_f 代替，放在积分外面，利用 $\int_0^\infty (dF/dE) dE = -1$ (参照图 6-1(b))，再代入

$$E_f = \frac{n^2}{2m} \left(\frac{3h}{8\pi} \right)^{2/3} \quad (6-7)$$

可以得到下面简单关系式

$$J_x = V_x n e^2 \tau_f / m \quad (6-8)$$

因此电导率 σ 为

$$\sigma = J_x / V_x = n e^2 \tau_f / m \quad (6-9)$$

该结果表明，在传导中，即使所有电子都参与，弛豫时间也只用费米能级电子的弛豫时间控制。因为在电场作用下，电子分布的变化仅在费米面附近发生，如图 6-1(a)所示。

自由电子近似对碱金属等纯金属成立，但对过渡金属等具有复杂电子结构的金属不成立，这类金属的导电性必须根据能带理论处理。由能带理论得到的电子有效质量 m^* 引入了有效电子数 n^* 概念。为了简化，考虑一维的情况。图 6-2 表示导带的波数和能量的关系，假设电子到处都是填满的，由德布罗意关系式 $p = \hbar k$ ，用 $E = p^2 / (2m^*)$ 定义的有效质量可用下式给出

$$m^* = \hbar^2 / (d^2 E / dk^2) \quad (6-10)$$

即用 $E \sim k$ 曲线的曲率决定有效质量。将真正电子质量和波数为 k 的电子有效质量之比写成 f_k ，则可把 f_k 的总和看成有效电子数 n^* 。设一维晶格的长度为 L ， dk 范围内包含的电子数为 $(L/2\pi) dk$ ，因此

$$n^* = \frac{L}{\pi} \int_{-k_f}^{k_f} f_k dk = \frac{2Lm}{\pi \hbar^2} \int_0^{k_f} \frac{d^2 E}{dk^2} dk = \frac{2Lm}{\pi \hbar^2} \left(\frac{dE}{dk} \right)_{k=k_f} \quad (6-11)$$

即 n^* 只由在费米水平上的 $E \sim k$ 曲线形状决定，把 n^* 作为式(6-9)中的 m 使用，根据 $E \sim K$ 能带理论可给出电导率。自由电子情况下 $E \sim K$ 曲线是个抛物线，但一般情况下却不是抛物

线，因此，有效电子数根据 E—K 曲线的形状会有很大的变化。

6. 1. 2 导电性与温度的关系

前面的讨论没有涉及弛豫时间的内容，决定电导率的是费米面附近的电子运动，这些电子的运动速度由费米能决定，称为费米速度 V_f 。弛豫时间 τ_f 相当于电子未被散射的运动时间，因此用下式定义移动长度

$$\lambda_f = V_f \tau_f \quad (6-12)$$

式中， λ_f 是电子自由运动的距离，即平均自由程。

在理想晶体中运动的电子处于布洛赫状态，因此不完全衰减，布洛赫波被散射是因为晶体周期性混乱排列。晶体产生的这种周期性混乱排列在热平衡状态下存在晶格振动，即产生声子。

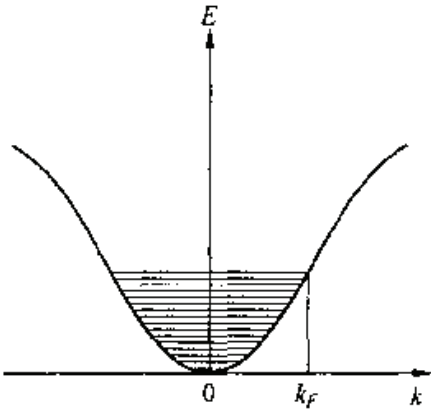


图 4-2 自由电子近似的 E-K 曲线

表 4-1 外延到绝对零度(0K) 的一价金属的 ρ_0, E_F, τ_F 及 λ_F

金 属	$\rho_0(\mu\Omega m)$	$E_F(eV)$	$\tau_F(10^{-19}s)$	$\lambda_F(nm)$
Li	10	4.7	0.9	11
Na	19	3.1	3.1	35
K	14	2.1	4.4	37
Cu	52	7.0	2.7	42
Ag	55	5.5	4.1	57

但是，外延到热声子没有激发的绝对零度，电阻也不为零(产生超导迁移是个别情形)。表 6—1 列出了对于自由电子近似的一价金属外延到绝对零度的电阻率 ρ_0 ，费米能 E_F 及由式(6—9)、式(6--12)计算的 τ_f 和 E_f 值。 λ_f 为几十纳米，平均自由程由点缺陷和位错，晶界等各种晶体缺陷决定。

1. 高温时的电阻

声子的波长越长，能量越低，因此在低温下只有长波长的声子被热激发。具有原子间距波长的声子被激发的温度称为德拜温度。在大于德拜温度 T_D (Θ) 的高温下，各种原子都足以稳定位置为中心独立地振动，这种状态称为爱因斯坦近似，各原子的振动频率称为爱因斯坦频率，在晶体中等于德拜频率 $\nu_D = k \Theta / h$ 。对于热平衡状态下的谐振子，能量 $kT/2$ 分别被分配到平均势能和动能里。设振幅为 x ，由于势能的平均值用 $2 \pi^2 \nu_D^2 M \langle x^2 \rangle$ (M 为原子的质量)表示，温度 T 时振幅的均方值 $\langle x^2 \rangle$ 可用下式给出

$$\langle x^2 \rangle = \frac{kT}{4\pi^2 \nu_D^2 M} \quad (6--13)$$

但是，电子运动的平均自由程 λ_f 和散射的横截面积成反比。可以认为原子热振动引起的散射横截面积和 $\langle x^2 \rangle$ 成正比，因此，根据式(6—13)，高温时($T \gg \Theta$)电阻

$$\rho \propto \frac{1}{\lambda_f} \propto \alpha \langle x^2 \rangle \propto \frac{T}{M\Theta^2} \quad (6--14)$$

电阻 ρ 和温度成正比。

2. 低温时的电阻

在 $T \ll \Theta$ 的低温下爱因斯坦近似不成立，对低温时的电阻，必须恰当地处理电子波和声子的能量互换。其结果，推导出低温时的电阻，用下式表示

$$\rho \propto T^5 \quad (6-15)$$

这里我们只定性地对式(6-15)给以说明。

根据低温晶格振动的德拜近似，低温时被激发的声子数和 T^3 成正比，而且，低温时被激发的声子波长很长，它的动量远比费米级电子所具有的动量小，因此一次散射产生的电子散射角很小。设平均散射时间为 τ_c ，电阻表达式中的弛豫时间 τ 用下式表示

$$\tau = \tau_c / (1 - \cos \theta) \approx 2\tau_c / \theta^2 \quad (6-16)$$

理论上散射角 θ 和温度成正比。另一方面可以认为 τ_c 和声子数 ($\propto T^3$) 成反比，因此变成 $\rho \propto T^5$ ，低温时的电阻则成为

$$\rho \propto 1/\tau \propto T^5 \quad (6-17)$$

从 Cu 及 Cu - Ni 合金电阻与温度的关系可以看出：在非常低的温度下纯金属电阻对温度的依赖极小，高温时则和温度成正比增加。如果晶体中有杂质原子和缺陷，电子会被散射，电阻发生变化。电子散射的几率，用各种散射体产生的散射几率和表示，散射几率和弛豫时间的倒数成正比。设声子产生散射的弛豫时间为 τ_p ，杂质产生的弛豫时间为 τ_i ，缺陷产生的弛豫时间为 τ_d ，则整个弛豫时间表达式

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_p} + \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_d} \quad (6-18)$$

τ_i 和 τ_d 与 τ_p 不同，与温度无关。因此，有晶体缺陷的金属电阻为纯金属电阻 ρ_0 与杂质和缺陷对金属电阻的贡献 $\rho(T)$ 之和，可写成

$$\rho = \rho_0 + \rho(T) \quad (6-19)$$

该式称为马其阿斯定律。Cu - Ni 合金的电阻与温度的依赖关系，实际也表示马其阿斯定律成立。

纯金属中的 ρ_0 值称做剩余电阻，是金属纯度的标准。特别是在 300K(室温)的 ρ_{300} 则和 ρ_0 之比被称为剩余阻抗比，记作 RRR(residual resistivity ratio)，用来表示金属晶体纯度的指标。特意精炼的纯金属的 RRR 值达到 $10^4 \sim 10^5$ 水平。

6. 1. 3 霍尔效应

图 6-3 表示了霍尔效应。在试样的 x 方向上施加电场 E_x ，同时在与 x 垂直的方向上施加磁场 H_z ，这样做的结果，劳伦兹力对运动的电子起作用

$$\mathbf{F} = -e[\mathbf{E} + \frac{1}{c}\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \quad (6-20)$$

电子在 y 方向上也受力。稳定状态下，在图中的 y 方向上发生电子的极化，极化电场产生的力和 y 方向的劳伦兹力处于平衡状态，即在 y 方向上产生感应电压

$$E_y = \frac{v_x}{c} H_z \quad (6-21)$$

这种效应称作霍尔效应， E_y 称为霍尔电压，由于 $\mathbf{J}_x = -neV_x$ ，

用 E_y/H_x 与 J_x 之比定义的霍尔系数为

$$R_H = \frac{E_y}{J_x H_x} = - \frac{1}{nec} \quad (6-22)$$

如果是自由电子的情形，通过测定霍尔系数可求出电子浓度 n 。

测定霍尔系数，在确定半导体载流子类型和浓度的测定中是不可缺少的。霍尔系数为负则由电子传导，霍尔系数为正则由空穴传导，这里的空穴是指价电子带中的电子被抽去的状态。金属中霍尔系数为正的情形也很多(Zn, Fe 等)，由于这些金属的能带结构具有复杂形状，从实际效果看，空穴处于控制传导的状态。这表明，在充分理解金属的电性质过程中，需要有关金属的能带结构知识。

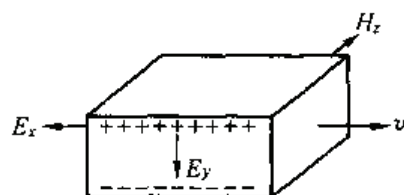


图 4-3 霍尔效应

6.2 超导电性

超导现象首先在 Hg 中被发现。在这之后，已经知道有 20 种元素显示出超导现象，而且发现了许多合金和金属间化合物显示出比纯金属还高的转变温度(T_c)。1986 年以后又发现了显示出比液氮温度高的氧化物超导体。因此，无论是超导的基础研究，还是应用研究，都受到世界的瞩目。

1. 转变温度(临界温度 T_c)

如图 6-4(a)所示超导体在超导转变温度以下，电阻趋于零。表 6-2 中表示出各种晶体的转变温度。已经知道，即使在同一元素中，由于同位素不同，转变温度大致按 $T_c \propto \sqrt{m}$ 变化， m 为原子质量，称做同位素效应。

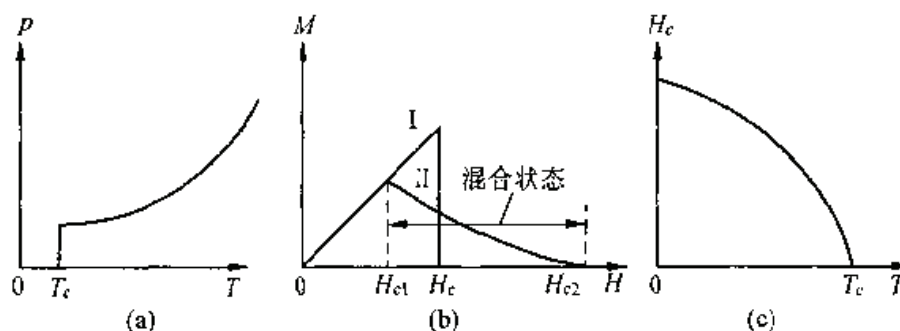


图 4-4 (a) 超导体电阻与温度的关系 (b) 磁化曲线: I 是第 I 类超导体, II 是第 II 类超导体 (c) 临界磁场强度与温度的关系

在超导状态下施加磁场，磁场不能进入超导体中(试样外表面除外)，即超导体中应该感应一个和外磁场相等的反向磁场，这种现象叫做迈斯纳效应。设 B 为外部磁通量， M 为磁化强度， μ_0 为真空导磁率，则磁化率 $\chi = \mu_0 M / B$ ，对于超导体 $\chi = -1$ ，因此可以说超导体是完全抗磁体。由于这种性质将磁铁接近超导体时会产生很强的斥力。

表 4-2 各种超导体的超导转变温度

超导体		T_c (K)	超导体		T_c (K)
纯金属	W	0.01	金属间化合物	NbN	16.0
	Ti	0.39		V ₃ Si	17.1
	Zr	0.55		Nb ₃ Sn	18.1
	Zn	0.88		Nb ₃ Ge	23.2
	Mo	0.92	氧化物晶体	Ba(Pb, Bi)O ₃	13
	Al	1.2		(La, Sr) ₂ CuO ₄	40
	Sn	3.7		YBa ₂ Cu ₃ O ₇	90
	Hg	4.2		Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	110
	Ta	4.5		Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	12.5
	V	5.4	有机物晶体	α (BEDT - TTF) ₂ I ₃	3.3
	Pb	7.2		α' (BEDT - TTF) ₂ I ₃	8.1
	Nb	9.2		K(BEDT - TTF) ₂ Cu(NCS) ₂	10.4

当磁场增强到一定程度，超导将被破坏，变成正常传导状态，即在临界磁场以上迈斯纳效应消失，抗磁性完全消失，如图 6-4(b)所示。纯金属的情况下，如图中磁化曲线 I 所示，在临界磁场 H_c 时抗磁性急剧消失变成正常传导，但在合金的情况下，如图中曲线 II 所示， H_{c1} 时试样中磁通开始进入涡旋线状态，超导状态开始部分地破坏，因此反磁性开始减少，但仍处于电阻为零的超导状态。磁场进一步增大变成 H_{c2} ，则整个试样完全变成正常传导状态，试样的电阻变成有限值。图中 I 的情形称为第 I 类超导体，像 II 那种具有下临界磁场强度 H_{c1} 和上临界磁场强度 H_{c2} 两个临界磁场的情形称做第 II 类超导体。

H_{c1} 和 H_{c2} 之间的磁场是试样内部正常传导和超导两种状态混合存在，称为混合状态。由于 H_{c2} 往往达到 H_{c1} 的 100 倍， H_{c2} 很高的第 II 类超导体适于作产生高磁场的超导磁体材料。

图 6-4(c)表示，临界磁场 H_c 的值随温度升高而减少， T_c 时变为 0。 H_c 对温度的依赖关系可近似地表达成

$$H_c(T) = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (6-23)$$

第 I 类超导体的 H_0 值随 T_c 成正比地增加，因此转变温度越高的物质临界磁场强度也越高。

在超导体内如果有大电流流过，电子的动能使超导性破坏。超导状态破坏的临界电流密度 J_c 称为临界电流。在第 II 类超导体的情况下，电流流过引起涡流运动并发生能量损失使超导性破坏。因此，在获得高 J_c 的过程中需要有钉扎涡旋线的效应。对于超导磁体的实际应用，一个最重要的因素就是钉扎析出物和晶界产生的涡旋线。

3. 比热容

图 6-5(a)是超导状态和正常状态比热容对温度依赖关系的曲线，正常传导状态下施

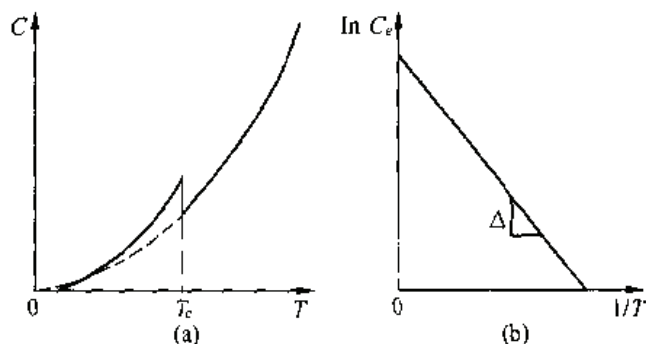


图 4-5 (a) 超导状态(实线)和正常传导状态(虚线)比热容与温度的关系
(b) 超导状态电子比热容随温度的变化

加一个大于临界磁场强度的磁场或者在超导状态下，比热容都是可测定的。和正常传导状态相比，超导状态在低温时比热容小，而在高温时比热容变大。在转变温度时发生比热容跃迁。但是，超导转变过程中不需要潜热，因此，这种转变是电子系统的二次相变(超导转变过程中，晶格常数和弹性常数等晶格性质完全不变)。在超导状态的比热容中，扣除晶格比热容后，电子比热容 C_e 如图 6-5(b)所示， C_e 与 $1/T$ 成直线关系，可求出激活能 Δ 。把 Δ 称着能隙(能量间隙)参量。 2Δ 相当于超导状态下存在的费米能能隙 E_g ，已经知道， E_g/kT_c 的值为 3~4。

4. 隧道效应

如图 6-6(a)所示，用 A, B 两种金属夹住绝缘薄膜使之相接触并施加电压，由于隧道效应有电流通过。如果都是正常导电金属，则像图 6-6(b)的虚线那样，电流服从欧姆定律，和电压成正比地增加。但是当处于超导状态的情况下，将像实线那样，电流从 V_c 处开始不连续地增加。 $e \cdot V_c$ 的值等于能隙参量 Δ ，为 $2e \cdot V_c = E_g$ 。

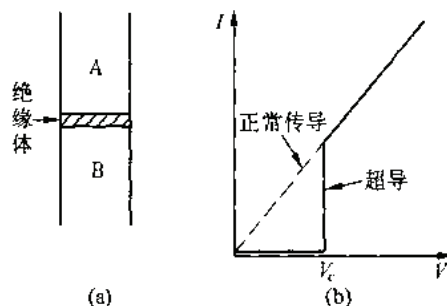


图 4-6 不同金属间的隧道效应,虚线是正常传导时的 $I-V$ 关系,实线表示超导状态下的 $I-V$ 关系。

4. 2. 2 超导理论

1. 超导电性的微观理论

在超导状态下，欧姆定律不成立。电流密度必须服从完全不同的表达式。1935 年英国的伦敦 (London) 兄弟发现，在超导状态下，如果电流密度和相关磁场的矢量势 A 成正比，则可以说明各种现象，即

$$\mathbf{J} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \mathbf{A} \quad (6-24)$$

该方程称为伦敦方程。取两边的旋度 rot ，可得 $\text{rot} \mathbf{J} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \mathbf{B}$ ，对麦克斯韦方程 $\text{rot} \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}$ 两边取 rot ，可得 $-\Delta \mathbf{B} = \mu_0 \text{rot} \mathbf{J}$ ，由该式和前式，可导出下面关系式

$$\Delta \mathbf{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \mathbf{B} \quad (6-25)$$

由式(6-25)直接导出, 假设超导体中存在着相同的磁场, 则磁通量 B 为零。而且, 在超导体表面磁通密度为 B 的情况下, 即 $B(0)=B$ 时, 式(6--25)的解为

$$B(x)=B(0) \exp(-x/\lambda_L) \quad (6--26)$$

由此可知, λ_L 是表示磁场穿透深度的参量, 称为伦敦穿透深度, 是一个 50nm 的小值。

另一个主要参量是相干长度 ξ , 纯金属的相关长度 ξ_0 (本质相关长度), 根据能隙 E_g 和费米速度 v_F , 用下式表示

$$\xi_0 = \frac{2\hbar v_F}{\pi E_g} \quad (6--27)$$

式中, ξ_0 表示费米能级的电子动能变化的范围, 它不能超越能隙 E_g , 即 ξ_0 是相继出现的库柏对, 没有破坏的区域。

如果相干长度比穿透深度还长, 则成为第 I 类超导体。不完整晶体的电子平均自由程(常态下的)变短, 相干长度用平均自由程控制。因此, 平均自由程变短, 不满足第 I 类超导体的条件, 应变成第 II 类超导体。通过合金化, 金属的超导性从第 I 类变成第 II 类。

2. BCS 理论

在超导电性宏观理论取得成功之后, 库柏对问题给出富有成果的结论, 1957 年巴丁、库柏、施瑞弗建立了以库相对组合得到的超导电性微观理论, 它阐明了超导电性的本质, 并导出超导体的宏观上的经验规律, 称为 B C S 理论。

从超导电性转变温度的同位素效应可知, 超导电性是电子系统的现象, 但晶格起着重要作用, 即超导电性产生是电子—晶格相互作用的结果。在解决超导电性微观理论时, 必须考虑晶格点阵运动以及电子过程两个方面。电子—声子相互作用可能是解决超导转变的关键因素。声子是晶格振动的表征, 根据 B C S 理论, 自旋矢量和波动矢量反向的两个电子, 由声子作为媒介引起电子间相互吸引作用。如果这个引力比电子间的库仑排斥力还小, 则成为正常态, 如果引力大, 则形成电子对成为超导态。电子间的引力产生过程是第一个电子与晶格相互作用使晶格变形, 第二个电子取与这种变形对应的低能态, 由声子作媒介引起间接相互作用。

超导态中的电子对称为库柏对, 形成库柏对后, 产生的基态叫做 B C S 基态。在 B C S 态下, 费米面上的电子形成库相对, 处于低能态, 因此应该形成能隙 E_g 。由 BCS 理论自然导出穿透深度和相干长度范围的概念, 而且也得到式(6--24)的伦敦方程, 并说明了迈斯纳效应。

不产生电阻可由下面的理由说明。如上节所述, 电阻是由于运动电子与晶格振动及杂质相互作用, 在运动方向上失去能量产生的, 这种散射过程以保存能量和动量的形式进行。现在, 由于电子形成库相对, 尽管有能隙存在, 如果对电子提供大于 E_g 的能量, 则不产生散射。表明电子具有的动量超过某个值后应该不产生散射, 即在临界速度以下的库相对不受散射, 因此, 达到某个电流密度之前不产生电阻。

根据 BCS 理论, 超导临界温度 T_c 受费米能级上的态密度 $N(E_F)$ 、由电阻值决定的电子—声子相互作用强度 V 及晶体的德拜温度 Θ 制约, 这些值越大, T_c 越高。

在 $V \cdot N(E_F) \ll 1$ 的条件下, BCS 理论预测的临界温度用下式表述, 并定性地说明实验事实。

$$T_c = 1.14\Theta \exp\left[-\frac{1}{V \cdot N(E_F)}\right] \quad (6-28)$$

麦克米兰根据强键近视，给出比较详细的临界温度表达式

$$T_c = \frac{\Theta}{1.45} \exp\left\{-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda\mu^*(1+0.62\lambda)}\right\} \quad (6-29)$$

式中, λ 和 V 都是电子—声子相互作用的参量; μ^* 是电子间的库仑斥力位势。 λ 为 0.5~1, μ^* 为 0.1 数量级的值。

6. 2. 3 高温超导性

超导的临界温度能提高到什么程度, 无论在理论上, 还是在应用方面都受到特别重视。根据 **BCS 机制**, 即由声子作媒介形成电子对产生的超导性(也称做声子机制), 认为 T_c 的最高值是 40K。此外也有许多各种各样的讨论, 探讨产生高温超导可能性的新机制。其中有不以声子作媒介, 而由电极化作媒介, 利用新的电子对形成机制产生高温超导, 称做激子机制。为此, 也提出了具体物质, 进行了实验, 但没有成功。

然而, 1986 年 IBM 苏黎世实验室伯德那茨和缪勒首次发表了一种 $(La_{1-x}Ba_x)CuO_4$ 四元氧化物超导体, 超导转变温度 T_c 达到 30K 的数据。此后在氧化物中陆续发现了高 T_c 的晶体, 特别是 1987 年以来, 美国报告了一种 $YBa_2Cu_3O_7$ 的超导体, T_c 超过液氮温度, 达到 90K 以上, 高温超导进入了倍受青睐的时代。1987 年中国科学院物理研究所制成超导转变的中点温度为 92.8K 的新超导材料, 他们获得了用 Y(钇)取代 La 后, 更高的超导转变温度。1988 年日本发现一种队 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ 超导体, T_c 为 110K。

这些称做 La 系, Y 系, Bi(Tl)系的一系列氧化物的晶体结构都是以钙钛矿型结构[图 6-7(a)]为基础, 钙钛矿型结构中一种典型的氧化物晶体结构是 $YBa_2Cu_3O_7$, 如图 6--7(b)所示, 其中 $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ 的 $T_c=11K$ 。图中(a)的钙钛矿结构中原子位置稍有偏离, 有缺损, 结构单元是堆积成三层的结构。而且, La 系, Y 系, Bi 系中共同点是 Cu 和 O 原子具有平行于平面的层, 这些层对高温超导的发现机制起重要作用。

氧化物高温超导体中, 穿进深度 λ 比较大, 与此相反, 相干长度小到几个纳米, 由于 $\lambda / \xi \gg 1$, 它是典型的第 II 类超导体。从理论上搞清氧化物的高温超导由什么样的机制产生, 临界温度能上升到什么温度, 这些问题都非常有意义。目前高温超导的研究状况是, 不可能用以前的 BCS 理论说明高温超导机制, 形成电子对的引力根据哪种机制起作用, 还没有定论。

超导体中除金属、合金、金属间化合物等金属系物质, 氧化物等无机化合物之外, 近年来还 发现各种有机化合物的超导体。这些金属系、氧化物系、有机化合物系的物质的 T_c 呈逐年上升的趋势。

对有机系物质, 可以展望今后开发具有更高 T_c 物质的可能性。1991 年美国发现涂覆金属的 C_{60} , 它是特殊的碳晶体, 具有 30K 的超导转变温度 T_c , 超导材料越来越富有多样性。

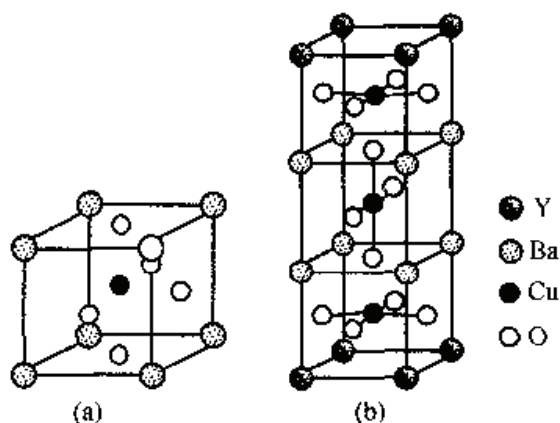


图 4-7 (a) 钙钛矿结构 (b) $YBa_2Cu_3O_7$ 的晶体结构

6.3 热传导与热电效应

6.3.1 热传导

固体中热的输运是由温度梯度产生的，其比例系数称为热导率，即热流密度用下式表示

$$Q = -K \text{ grad } T \quad (6-30)$$

固体中能量的传递是由声子或电子造成的，因此，热导率有声子和电子两方面的贡献。金属是热的良导体就是电子的贡献。

将声子和电子作为粒子处理，考虑这些粒子运动产生的能量传递。热的传导依赖于温度梯度，是由于运动粒子冲撞的各处处于热平衡状态。即热流由粒子的平均自由程和速度控制，与气体的热传导相同，设比热容为 C ，可得如下关系式

$$K = C_v \lambda / 3 \quad (6-31)$$

声子的平均自由程由声子间冲撞和缺陷引起的散射决定。声子间的相互作用是由晶格的非调和性产生的，由此导出平均自由程与 $1/T$ 成正比。因此，低温时平均自由程受散射控制。相反，晶格比热容与 T^3 成正比。在稍低温度时，声子产生的热传导和电子产生的热传导相比，小到可忽略不计的程度

根据自由电子近似，电子比热为

$$C_e = \frac{1}{3} \pi^2 N(E_F) k^2 T = \pi^2 N k^2 T / (2 E_F) \quad (6-32)$$

因此，利用 $\lambda = v_F \tau$, $E_F = m v_F^2 / 2$ ，根据式(6-31)，电子产生的热导率成为

$$K_e = \frac{\pi^2 N k^2 \tau T}{3 m} \quad (6-33)$$

在弛豫时间 τ 大的金属中，电子产生的热传导比声子产生的热传导在整个温度范围都具有较大值。

设 $K = K_e$ ，取热导率和式(6-9)的导电率之比，则

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 T \quad (6-34)$$

K/σ 值与 T 成正比，并且这个比例系数变成与物质无关的值。这种关系称做魏德曼—弗朗茨定律。用 $L = K / (\sigma T)$ 定义的常数称为劳伦兹常数，由式(6-34)得 L 为 $2.45 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{Q} / \text{K}^2$ ，实际用许多金属做实验得到的劳伦兹常数都接近这个值。

6.3.2 热电效应

对金属两端给出一个温度差，一般都产生电动势。电子的能量分布在高温一侧和低温一侧不同，产生导电率差，因此电流要流过，这就是电动势的起因。电动势写成下式时

$$V = S \text{ grad } T \quad (6-35)$$

系数 S 称做热电功率。高温时的热电功率可用下式给出

$$S = - \frac{\pi^2}{3} \frac{k}{e} k T \left[\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right]_{E = E_F} \quad (6-36)$$

低温时，由于温度梯度产生流动的声音子拖曳了电子，称为声音子阻力，这种效应对导热有很大影响。

把具有不同热功率的金属丝连结，对两端施加一个温度差，端点之间应产生电动势，称为热电动势。这种现象通常称为塞贝克效应。相反，把相同温度的两种导体连接起来并使电流流过，在接合部产生放热或吸热，称为珀尔特效应。这种电热效应是由于电子流动产生了与电流成正比的热流，它的系数 π 因物质而异， π 称作珀尔特系数，用下式定义

$$Q = \pi J \quad (6-37)$$

珀尔特系数和热交换能之间有如下关系

$$\pi = TS \quad (6-38)$$

珀尔特效应主要用于电子冷冻技术。

6.4 磁性

固体的磁性是一种和电子性质同样重要的基本物理性质。铁磁体不仅可以作为磁性材料加以利用，而且磁性非常敏感地反映了电子状态，因此可以通过研究磁性来研究固体的电子状态和原子排列。

磁荷是磁的基本单位，两个磁荷(磁极强度) q_1, q_2 之间的作用力大小

$$F = k \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad (6-39)$$

其中， r 为磁极间距。磁极有 N, S 极两种，同种时相斥，异种时相互吸引。单位磁极所受的力称为磁场强度，用 H 表示，设磁极受力 F ，则

$$F = qH \quad (6-40)$$

磁极必须以正负对的形式存在，一个磁极单独存在的单极子还没看到， $+q$ 和 $-q$ 正负磁极接近的一对称为磁偶极子。如图 6—8， $+q$ 和 $-q$ 以位移 d 存在时，磁动量(磁矩)用下式定义

$$m = qd \quad (6-41)$$

这个磁偶极子在磁场中的能量为

$$U = -mH = -mH \cos \theta \quad (6-42)$$

θ 是 m 和 H 所成的角度。单位体积磁动量(磁矩)的大小称为磁化强度，用 M 表示。

对某个物质施加一个磁场 H ，就产生和磁场成正比的磁通密度 B

$$B = \mu H \quad (6-43)$$

μ 称为透磁率(磁导率，导磁率)，在真空中则为

$$B = \mu_0 H \quad (6-44)$$

μ_0 为真空透磁率。另一方面施加一个磁场时，磁化强度应为

$$M = \chi H \quad (6-45)$$

χ 为磁化率。或称起磁率，一般由下式给出

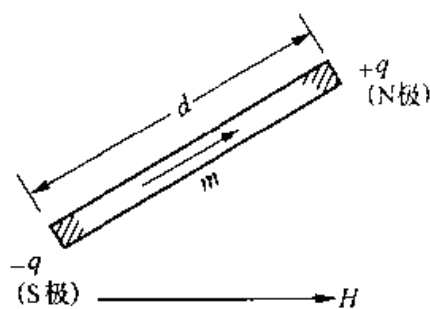


图 4-8 在外部磁场中的磁偶极子

$$B = \mu_0 H + M \quad (6-46)$$

并根据式(6—44)和式(6—45)，有如下关系

$$\mu = \mu_0 + \chi \quad (6-47)$$

磁化率 χ 成为磁体分类的基准。 $\chi > 0$ 的物质被磁场吸引， $\chi < 0$ 的物质被磁场排斥。铝之类的物质， $\chi > 0$ 称为顺磁性，铜之类的物质 $\chi < 0$ ，称为反磁性或者抗磁性。 χ 与真空导磁率 μ_0 之比称为比磁化率，或者相对磁化率。

$$\chi_r = \chi / \mu_0 \quad (6-48)$$

它作为磁化能力的标推，无论是顺磁性还是反磁性都非常小，其范围为 $10^{-7} \sim 10^{-3}$ 。

与此相反，强磁性物质的 $\alpha\text{-Fe}$ ，其 χ_r 为 $1 \sim 10^4$ ，比前者大几个数量级。因此可以说，顺磁性和反磁性是弱磁体，例如，奥氏体钢称作非磁性钢。

超导体磁通密度完全不进入内部，因此 $B = 0$ ，由式(6—46)

$$M = -\mu_0 H$$

或者利用式(6—48)，则 $\chi_r = \chi / \mu_0 = -1$ ，感应产生和外磁场相等，方向相反的磁场(迈纳斯效应)。因此，超导体是完全反磁体。

铁磁体和顺磁体比较，不仅磁化率的大小不同，而且微观上原子是否自旋排列有序也有着本质的差别。铁磁体分成许多称为磁畴的小区域(其大小通常为 $0.1 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$)，在没有外磁场的状态下，各自的磁性相互抵消，但在磁畴内部，排列的原子自旋发生自发磁化。

所有原子自旋同向排列的状态称为铁磁性，与此相反，原子自旋相互反向排列的状态称为反铁磁性。反铁磁体中不发生自发磁化，而且反向原子自旋的大小不同时，称为亚铁磁性。除此之外，有的物质，原子自旋之间有两个以上磁的相互作用，呈现相互倾斜成一定角度的自旋排列，称为螺旋磁性。对反铁磁体和亚铁磁体施加一个强磁场，则有的物质颠倒反向自旋，变成铁磁体，这种现象称为变磁性。

6.5 原子的磁性

6.5.1 磁性的产生

物质的磁性是由每个原子所具有的磁动量(磁矩)产生的，原子本身就是一个具有 N 极和 S 极的小磁铁，称为原子磁铁，这些原子磁铁连结起来，产生物质的磁性。原子由原子核和电子构成，电子绕核旋转。如果使带有电荷的粒子运动，就要有电流流动，电子的运动产生了磁场，这就是磁性产生的原因。具有负电荷 $-e$ 的电子旋转运动时，它的角动量 l 和磁动量 p 的关系，根据经典的元电流观点，成为下式

$$\mu = \frac{\mu_0 e}{2m} \cdot l = -\gamma l \quad (6-49)$$

式中， m 是电子的质量。用上式定义的 $-\gamma$ 称为磁旋转比，是个常数。

量子力学的波动方程薛定谔方程决定了电子的运动状态，电子的稳定运动状态用几个固定函数表示，这些函数由量子数 n, l, m_l, m_s 指定。这时能量和角动量等物理量不能取任意值，只允许取分散的固定值。四个量子数中， n 称为主量子数， l 是角动量量子数(方向量子数)， m_l 为磁量子数， m_s 为自旋量子数。

式(6—49)中电子的角动量 l 不能取任意值，其大小为

$$|l| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (6-50)$$

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ， h 为普朗克常数。 l 在 z 方向分量 l_z 的大小为

$$l_z = m_l \quad m_l = l, l-1, \dots, -l+1, -l \quad (6-51)$$

电子的磁动量单位用下式确定

$$\mu_B = e\hbar \quad (6-52)$$

式中 μ_B 称为玻尔磁子，代入 (6-49) 中

$$\mu = -\mu_B l / \hbar \quad (6-53)$$

将具有磁动量 μ 的原子磁铁放在磁场 H 中，其能量和式 (6-43) 一样

$$U = -\mu H = -\mu_z \cdot H \quad (6-54)$$

把磁场方向选在 z 轴。根据式 (6-53) 和式 (6-51)，磁动量的 z 分量 μ_z 变成

$$\mu_z = -\mu_B l_z / \hbar = -\mu_B m_l \quad (6-55)$$

代入到式 (6-54) 得

$$U = -\mu_B l_z H \quad m_l = l, l-1, \dots, -l+1, -l \quad (6-56)$$

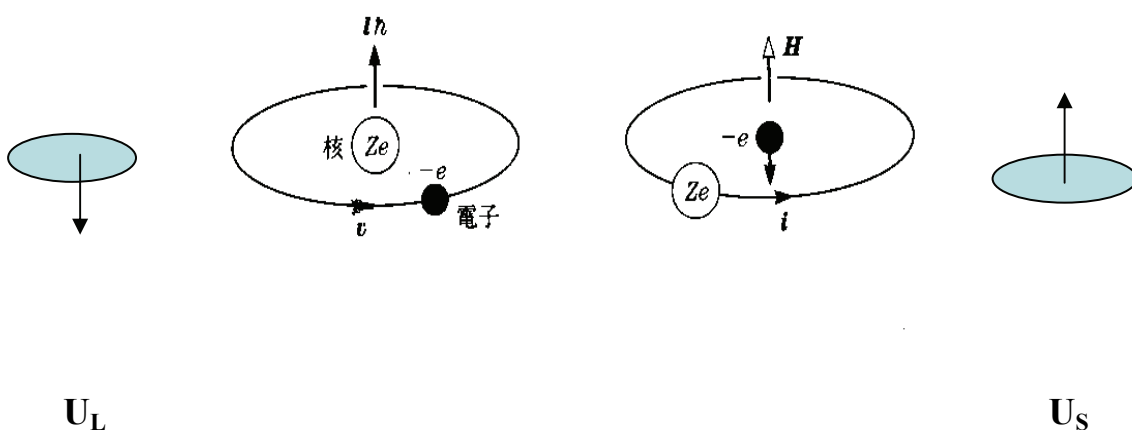
即在磁场作用下，原子的能量分裂成 $2l+1$ 个能级，用分光光谱观察到这种能级分裂现象，称作塞曼效应。

除轨道角动量 l 之外，电子还作具有自旋角动量 S 的运动，在半经典的描述中，自旋角动量被理解成电子的自旋运动，观察这种自旋角动量引起的塞曼效应异常，明确了自旋角动量的存在。将自旋角动量的 z 分量写成

$$S_z = m_s \hbar, \quad m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \quad (6-57)$$

自旋量子数 m_s 取半整数值。

电子的两种运动（轨道和自旋）产生轨道磁矩和自旋磁矩：



(v : 电子的速度, l : 电子的轨道角动量, s : 电子自旋, i : 核电流, H : 核电流产生的磁场)

上述电子轨道磁矩与电子自旋磁矩可分别看待成：

(1) 以原子核 Ze 为原点的电子环流运动。(2) 以电子为原点的原子核的环流运动。它们分别为负电荷和正电荷，轨道角动量 l 和自旋角动量 s 相反，相应磁矩方向也相反。

将轨道角动量 L 和自旋角动量 S 之和写成 J ，称为总角动量（两种合成方式：一个电子的轨道角动量+它的自旋角动量先合成一个电子的总角动量，再进行多电子总合成得到电子体系的总角动量；每个电子的轨道角动量分别合成总的轨道角动量，同时每个电子的自旋角动量也合成为总的自旋角动量，然后进行总轨道角动量与总自旋角动量合成得到电子体系的总角动量。两种合成方式适合在不同的材料体系中都有应用，有一定的差别）

$$J = L + S$$

这时将总磁动量改写成 μ ，得到和式(6—53)类似的关系

$$\mu = -g\mu_B j / \hbar \quad (6-58)$$

和式(6—50)的形式相同，写成

$$|\mu| = -g\mu_B |j| / \hbar = -g\mu_B \sqrt{j(j+1)} \quad (6-59)$$

式中的 j 被称为内量子数，设

$$\begin{aligned} j \text{ 是轨道角动量时, } g &= 1 \\ j \text{ 是自旋角动量时, } g &= 2 \end{aligned} \quad (6-60)$$

g 被成为**兰德因子**，可以试验测定。自旋时， $g=2$ 是从异常塞曼效应求出能量分裂大小的实验事实提出的要求。

6. 6 原子间的磁相互作用

6. 6. 1 交换关联作用

原子自旋排列产生的原子磁矩在原子间如何相互作用，对磁性的起源具有重要意义。

由于量子力学的诞生，海森堡明确提出了**电子间自旋交换作用是铁磁性的起源**。这种交换作用由费米子的性质产生，所谓费米子是服从泡利原理，两个粒子相互不可区分，而且不能取相同量子态的粒子。与处于不同自旋态(\uparrow 和 \downarrow)的电子对比较，处于相同自旋态(\uparrow 和 \uparrow)的电子对只得**不能占据同一场所**那部分库仑能，能量下降。造就是所谓的洪德规则的起源，也是海森堡的原子间交换耦合作用的起源。

设两个原子的自旋矢量分别为 S_1 和 S_2 ，海森堡的自旋交换耦合作用表达式

$$\hat{H} = -2J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (6-70)$$

式中， J 称为海森堡交换积分；哈密顿函数 H 是近邻原子的两个电子的交换能。它是反映由同号自旋或异号自旋产生的电子状态差异的函数，称为自旋哈密顿函数。

J 的符号和值的大小也因原子的种类和距离有很大差异。图 6-12 是贝蒂—施莱特曲线，表示过渡金属的原子间距和 J 的关系。它不是根据理论计算得到的，而是从居里温度实验推测出来的。原子间距短则 J 值为负，原子自旋反向排列越过某个距离， J 变成正值，自旋同向排列能量降低。Fe, Ni, Co 等铁磁体处于这个区域。距离变得更大，则原子间相互作用减弱， J 接近于零。

磁性原子间距变大后，直接交换作用不起作用，但由于纯金属及合金中有传导电子(s 电子)，以 s 电子为媒介的磁性原子之间发生相互作用，称为 **RKKY 相互作用**。对磁

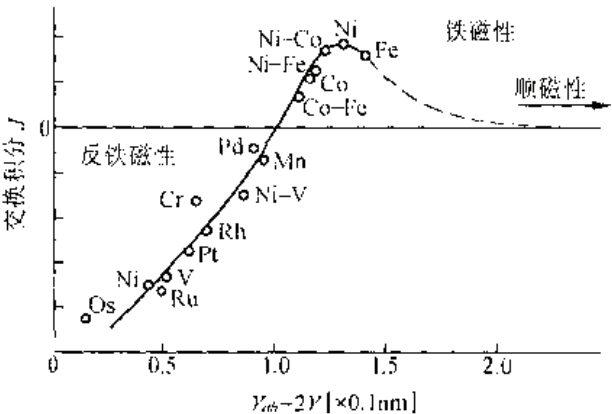


图 4-12 贝蒂 - 施莱特曲线
(原子间距与交换积分 J 的关系)

性原子的磁矩起作用的是过渡金属中的 d 电子，稀土类金属中的 f 电子，分别称为 s-d 相互作用或者 s-f 相互作用。

最初实验发现 s-d 相互作用

是在 Cu—Mn 合金的核磁共振中，磁性原子 Mn 的磁矩使 Mn 附近的 s 电子产生极化(向上↑和向下↓的不平衡)。即纯金属 Cu 中的 4s 电子在任一位置上都存在相同数量的向上自旋和向下自旋，但是由于 Mn 的 d 电子自旋(向上)，提供了 4s 电子的向上自旋；向下自旋被排斥，其结果 Cu 基体中产生向上自旋电子密度 $\rho_{\uparrow}(r)$ 和向下自旋电子密度 $\rho_{\downarrow}(r)$ 差，即产生电子密度波。根据 RKKY 理论，这个波的形态为

$$\rho_{(\uparrow)}(r) - \rho_{(\downarrow)}(r) \propto \frac{\cos 2k_F r}{r^3} \quad (6-71)$$

电荷振动数随距离 r 的增加而减少， K_F 是费米面上波矢量的大小。这种波形与有杂质势能时的弗里埃德尔电荷振动完全相同。

可以看到海森堡的交换作用随着 r 的增大呈指数函数减少，相反，式(6—71)是非常缓慢减少的函数。其结果，处于某种程度偏离位置上的 Mn 原子中电子自旋产生振动，Mn 原子间发生相互作用。s-f 相互作用的情形也可以作完全同样地考虑。

除此之外，在 MnO 这类氧化物中，Mn 原子间以 O 原子作媒介，发生反铁磁性的相互作用，称为超交换作用。

6. 6. 2 磁体的分子场理论

由于磁性原子间产生交换作用，原子的磁矩按铁磁性或反铁磁性地排列，使能量下降。但是，另一方面，晶体中的热能打乱了这种磁性的规则排列，熵增大。两者平衡的温度为居里温度或者是奈尔温度。铁磁性或反铁磁性的磁结构在这个温度以上消失。

这和有序无序转变或者偏聚分解的情形相同。但应该注意这里的有序是指磁结构的磁有序，也即磁矩排列的有序，而不是通常意义上的原子排列有序或者无序。外斯的分子场理论是描述这种磁转变的最简单的近似理论，所采取的处理方法和技巧与处理结构有序无序转变的布拉格-威廉姆斯近似相对应。

在说明分子场理论之前，首先考虑磁性原子间不发生相互作用的顺磁体的磁化，对具有磁矩 m_i 的原子施加一个外部磁场 H 时，能量用式(6—42)给出

$$U = - \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{H} = m_i H \cos \theta_i$$

θ_i 是 \mathbf{m}_i 和 \mathbf{H} 构成的角，设所有原子具有相同大小的磁矩，只是 θ_i 不同。 θ_i 的方向被量子化，设它的量子数为 ($M_i = -J, -J+1, \dots, J-1, J$)，磁矩的能量分量

$$m_z(\theta_i) = -g \mu_B M_i \quad (6-72)$$

$$U_i = g \mu_B M_i H \quad (6-73)$$

由玻尔兹曼关系式，某个原子向 θ_i 方向的几率为

$$P_i = \frac{e^{-U_i/kT}}{\sum_i e^{-U_i/kT}} \quad (6-74)$$

利用式(6—72)，(6—73)，(6—74)的关系，整体磁化为

$$M = N \sum_i m_z(\theta_i) P_i = \frac{N \sum_{M_i} -g\mu_B M_i e^{-g\mu_B M_i H/kT}}{\sum_{M_i} e^{-g\mu_B M_i H/kT}} \quad (6-75)$$

将上式变形，则可以得到

$$\begin{aligned}
M(x) &= Ng\mu_B J \cdot B_J(x) \\
B_J(x) &= \left(\frac{2J+1}{2J}\right) \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth \frac{1}{2J}x \\
x &= g\mu_B JH/kT
\end{aligned}
\tag{6--76}$$

式中， x 被称为能量比较因子，表征了触发磁有序的作用能与破坏磁有序的热扰动能之间的对比， $B_J(x)$ 称为布里渊函数，当 $J \rightarrow \infty$ 时和经典理论的结果一致，变成

$$L(x) = B_\infty(x) = \coth x - \frac{1}{x} \tag{6--77}$$

$L(x)$ 称为朗之万函数。

讨论两种极端代表情况，即分别在低温高外场和高温低外场时磁性体系的磁性行为。

高温低场时：

此时温度 T 大磁场 H 小， $x \ll 1$ ，变成

$$B_J(x) \approx \frac{J+1}{3J}x = \frac{g\mu_B(J+1)H}{3kT}$$

因此磁化强度 M 和磁场强度 H 的关系变成

$$M = \frac{Ng^2\mu_B^2J(J+1)}{3kT}H \tag{6--78}$$

顺磁性磁化率 χ 变成

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{Ng^2\mu_B^2J(J+1)}{3kT} = \frac{C}{T} \tag{6--79}$$

χ 和绝对温度成反比。这就是著名的居里定律。有效磁矩 μ 定义成

$$\mu = g\mu_B \sqrt{J(J+1)} \tag{6--80}$$

$$\text{则} \quad C = N\mu^2/3k \tag{6--81}$$

式中， C 称为居里常数，可以通过实验很方便求出。通过实验可以知道每个原子的有效磁矩 μ 。(6--81) 式具有很重要的物理意义，它将容易测量的宏观可测量 C 与难测的微观量 μ 巧妙地联系在一起。

求 C 的过程中，先测定各温度下的磁化率 χ ，将 $1/\chi$ 对温度作曲线，由于式(6--79)成直线，这条直线斜率的倒数就是所要求的磁化率 χ 。

低温高场时：

此时温度 T 小外场 H 大， $x \gg 1$ ， $B_J(x) \approx 1$ ，根据式(6--76)有 $M(x) = Ng\mu_B J = N\mu$ ，磁性体系达到完全有序而形成磁饱和，实际上此时体系内的所有的磁矩 μ 都整齐朝一个方向排

列，因此总体的磁化强度 $M = N\mu$ 是不难理解的。

铁磁体分子场理论假设，在顺磁体的某个原子施加外磁场 H 处，增加一个分子磁场 H_m 。则总磁场为 $H + H_m$ ， H_m 是周围原子磁矩在所考虑的原子位置上产生的磁场，它来自电子交换作用。假定分子磁场 H_m 的大小和总磁化强度 M 成正比，即

$$H_m = w M \quad (6-82)$$

式(6-82)中的假定是一个唯象假定，因此分子场理论（平均场理论）是一种唯象理论。式中， w 称为分子场系数。

在给出磁化的式(6-76)中，将 H 换成 $H + H_m$ ，则给出能量比较因子 x 的式子变成

$$x = g\mu_B J (H + H_m) / kT$$

为了自发磁化，即求不加外磁场状态下磁化发生的条件(也即所谓的零外场)，设 $H=0$ ，则

$$x = g\mu_B J H_m / kT = g\mu_B J w M / kT \quad (6-83-1)$$

该式和式(6-76)的第一式一起给出 x 和 M 的关系

$$M / (N g \mu_B J) = M / M_0 = B_J(x) \quad M / M_0 = kT / (N g^2 \mu_B^2 J^2 w) x \quad (6-83-2)$$

上式为超越方程，无法求得解析解，只能用数值方法或者作图方法求解。以作图方法为例，将两式描绘成图 6-13 中所示的直线和曲线，通过做过原点的直线和曲线的切线，求得二者的交点，就可以得到如图 6-14 所示的结果曲线，它被称为自发磁化曲线，散点为实验测得的不同材料的结果，显然理论与实验结果是非常接近的，而且上述理论结果还是有一定普适性的，也即不针对某个具体材料。

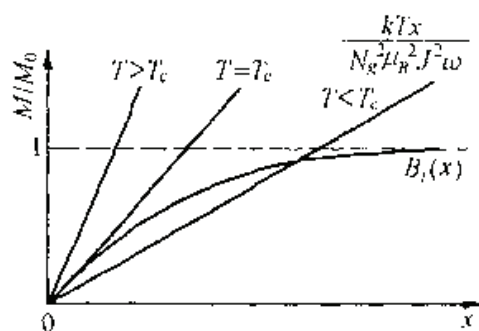


图 4-13 磁化率 x 与自发磁化 M/M_0 的关系

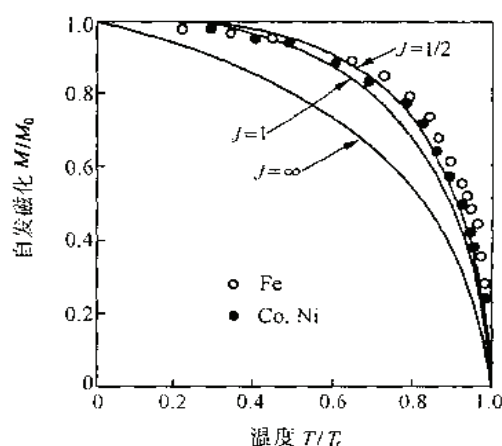


图 4-14 自发磁化 M/M_0 和温度 T/T_c 的关系

实验测定的结果几乎都落在 $J=1/2$ 的自旋曲线上。

同样考察高温低场的情形，可以发现

$$M = \frac{N g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3kT} (H + wM) = \frac{C}{T} (H + wM)$$

因此

$$(1 - \frac{C}{T}w) M = \frac{C}{T} H$$

磁化率 χ 为

$$\chi = M/H = C/(T - \Theta) \quad (6-84)$$

其中, $\Theta = w C$, 和居里温度相等。式(6-84)被称为居里-外斯定律。

对反铁磁体, 铁氧体磁体, 自旋变成两种, 必须处理两个超晶格的磁化, 情形更为复杂, 但处理方法完全相同。

对反铁磁体的磁化率可写成

$$\chi = M/H = C/(T + \Theta) \quad (6-85)$$

根据式(6-78), (6-84), (6-85), 用 $1/\chi$ 对应温度表示顺磁性, 铁磁性和反铁磁性, 则成

为图 6-15 所示。反铁磁体中两个超晶格的自发磁化互相抵消, 在外部不表现出自发磁化, 仍从 $1/\chi$ 对 T 的测定, 如果得到负的外延温度 $-\Theta$ (不是顺磁体), 则可判定是反铁磁性。超晶格的自发磁化消失的温度称为奈尔温度, 通常记作 T_N 。分子场近似中 $\Theta = T_N$ 。即使在铁氧体磁体中, $1/\chi$ 曲线也对它的判定有用。是铁氧体磁体还是铁磁体的区别有时也可从 T_C 以下的磁化对温度的依赖关系 (称为热磁曲线) 判断。

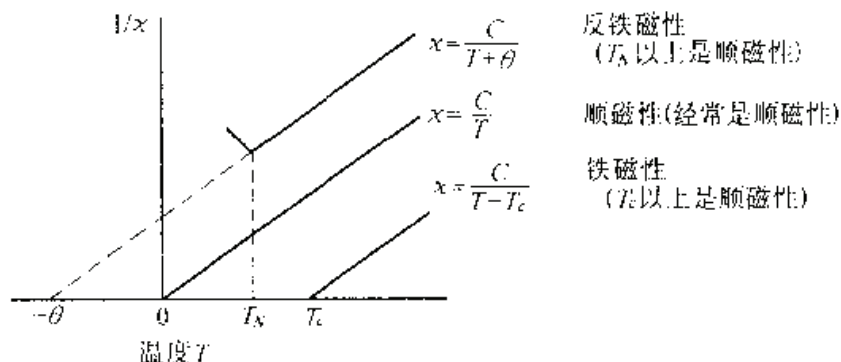


图 4-15 在顺磁性, 铁磁性, 反铁磁性物质中 $1/\chi$ 对温度 T 的曲线

最后讨论一下磁相变, 介电体结构的相转变, 合金的有序无序转变研究方法的共性。磁化率 (或者顺磁率) 是表示对磁场响应的磁化取值敏感性的量。在电介质中施加一个与磁场对应的电场 E , 它的响应是电极化 P , 电极化的敏感性称为电极化率, 写成相同的 χ

$$P = \chi E \quad (6-86)$$

χ 和介电常数 ϵ 的关系为

$$\epsilon = \epsilon_0 + \chi \quad (6-87)$$

ϵ_0 是真空介电常数, 该式和磁体时的式(6-47)对应。无电场时引起极化的物质称为强电介质, 这时的自发极化对温度的依赖关系依然用分子场理论表达。强介电性的来源有有序—无序型和位移型。有序—无序型是电偶极子方向从随机向一个方向整体排列, 例如压硝酸钠。位移型是正负离子偏离平衡位置产生自发极化, 例如钛酸钡。

位移型是伴有极化的热振动引起 $T \rightarrow T_c$ 温度时被冻结的声子状态软化。设正负离子的相对位移为 η (位移 η 本身也是序参量), 考虑到有序参量, 晶格振动的表达式为

$$m \frac{d^2 \eta}{dt^2} = - \frac{\partial F(\eta, T)}{\partial \eta} \quad (6-88)$$

$F(\eta, T)$ 是系统的自由能, 上式右端 $dF(\eta, T)/d\eta$ 表示使晶格稳定的力。将 $F(\eta, T)$ 作朗道-金兹柏展开, 并取第一项

$$m \frac{d^2 \eta}{dt^2} = -2a' \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) \eta$$

$$\text{所以} \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{2a'(T - T_c)}{mT_c}} \quad (6-89)$$

该固有振动频率 ω_0 在 $T \rightarrow T_c$ 时, $\omega_0 \rightarrow 0$ 。这种光学声子状态软化引起的自发极化是结构相变的一个模型。

6. 6. 3 金属的巡游磁性

磁体的分子场理论提出由各原子确定的磁矩相互作用产生了磁性。这个理论能很好地说明 α -Fe 的磁化温度变化等金属和合金的磁行为。但是, 金属和合金中的外层电子不局限于各原子的位置上, 而是作为扩展到晶体中的波存在。给出 α -Fe 等过渡金属磁性的 d 电子还构成了带。这种 d 带类似产生 s, p 电子的区域, 在能量上没有扩展, 但 d 电子不限制在一个原子位置上, 而是向晶体中各处运动, 在这一点上没有变化。

这种电子描述图像称为**巡游电子模型**, 根据这个模型把磁性称为区域磁性。区域磁性的概念, 最初是施莱特用来说明镍的铁磁性。如图 6—16 所示, 考虑用向上自旋构成的 $3d \uparrow$ 带和用向下自旋构成的 $3d \downarrow$ 带。由单向区域(向上区域)填充许多电子对产生交换能有利, 这和洪德规则理由相同, 因此在上下两个“半能带”发生能量偏移, 产生铁磁性。相反, 如果电子填充单向区域, 引起动能上升很大, 则不形成铁磁性, 而形成钯和铂那样的顺磁体, 称为**泡利顺磁性**。

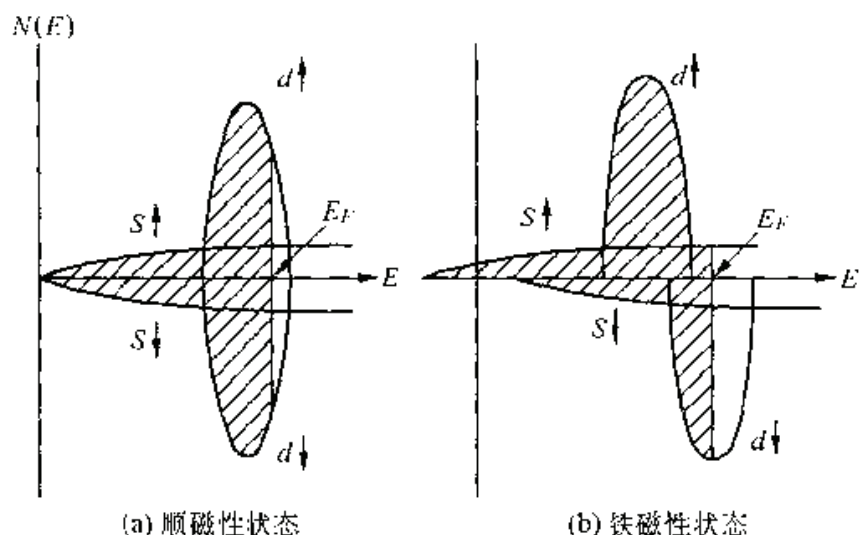


图 4-16 用区域模型说明铁磁性的出现

金属镍的饱和磁矩为 $0.6 \mu_B$ 。在镍中添加一份铜或银制成合金, 磁矩缓慢减少, 当 Cu 或 Ag 为 60% 时, 即在 $Ni_{40}Cu_{60}$ 或者 $Ni_{40}Ag_{60}$ 附近的成分时, 磁矩变成零。磁化率又转成反磁性。用图 6-16 (b) 中向下区域的空位被 Cu 原子的 4s 电子填充, 就能容易说明这一点。这样, 3d 过渡金属的区域磁性理论很好地说明了实验结果。

向镍中添加周期表中左侧过渡金属元素，例如添加 Co 和 Fe，磁矩反而增加，在成分 $\text{Fe}_{85}\text{Ni}_{15}$ 附近达到最大值 ($1.8\mu_B$)，在它的左侧变小。图 6--17 表示了这种情形。将其称为施莱特—鲍林曲线，横轴用每个原子的电子数 $(3d+4s) e / \text{atom}$ 表示，例如，Ni 的 $e/a=10$ ，Fe 的 $e/a=8$ 。最大磁矩在 $e/a=8.3$ 处。

施莱特—鲍林曲线也可说明区域磁性模型。区域的形状称为共同区域模型或固定区域模型，即电子的状态密度函数 $N(E)$ 做成一定形状，它不取决于合金元素和电子数， e/a 变化则只取决于费米能 E_F 变化。实际上区域形状按晶体结构和电子数变化，因此，这是一个过于简化的模型，但可以了解 3d 金属磁性的大概情况。

施莱特—鲍林曲线中，在 $e/a=8.7$ 附近有间隙，Fe-Ni 合金的磁矩急剧向零下降。这个成分在晶体结构从 Ni 一侧的以向 Fe 一侧的 fcc 变化处，是因瓦合金出现的成分。具有

$\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ 附近成分的因瓦合金是实用合金，它热膨胀引起晶格延伸和随着磁性消失晶格收缩相平衡，在很宽温度范围晶格常数变化非常微小。但是，因瓦效应出现的条件还不十分清楚。过渡金属二元合金中添加磷和硼制备的非晶态合金，它的磁矩类似于对应 e/a 的晶体变化，但在因瓦成分处不存在异常。由此可以认为，施莱特—鲍林曲线的异常和晶体结构有关系，发现因瓦的特异磁行为也依赖晶体晶格的约束。

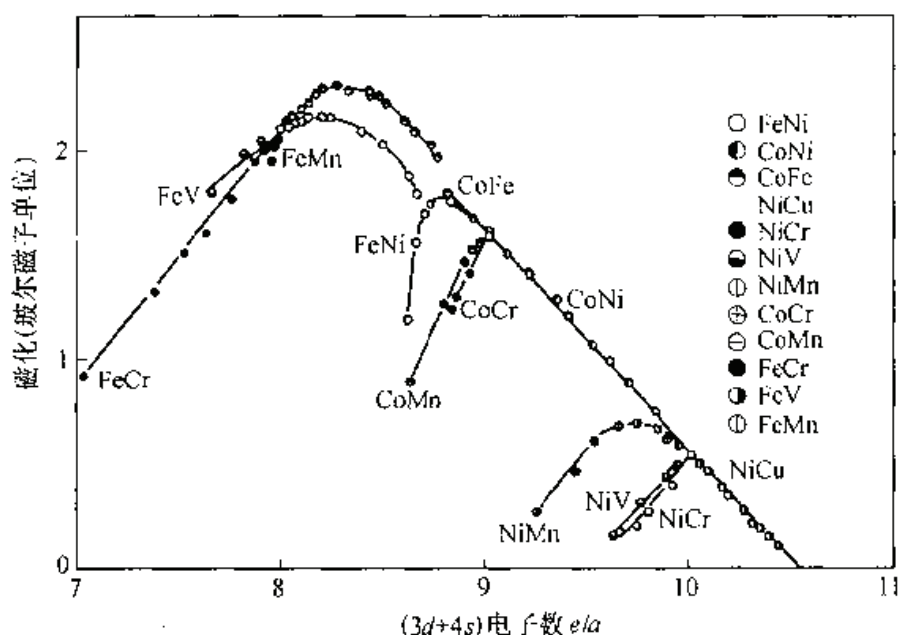


图 4-17 施莱特 - 鲍林曲线

区域磁性模型，或者更广义地说，电子群模型是捕集电子成群，但不表明在由异种原子构成的合金里，各原子被分配相同数量的电子。电子的空间分布在任何地方都不是平均的，原子序数大的原子，由于原子核引力场大，吸引较多的电子。例如，Cu—Zn 合金中，在比 Cu 原子传导电子多的 Zn 原子附近、Fe—Ni 合金中，在比 Fe 原子传导电子多的 Ni 原子附近，都聚集较多的导电电子，屏蔽了核的多余正电荷。在托马斯—费米近似里，多余正电荷 Z 周围的扰动项 V_p 用下式给出

$$V_p = Z \exp(-qr)/r$$

$$q^2 \approx 4\pi N(E_F)$$

(6--90)

该扰动项被称为托马斯-费米屏蔽场, q 的倒数 $1/q$ 称为屏蔽半径, 由费米面的电子密度 $N(E_F)$ 决定。和过渡金属相同, 在 d 带上有费米能时, $N(E_F)$ 大, 因而屏蔽半径变小, 其结果, 异种原子的影响被抑制在很小范围内, 容易固溶同类过渡金属元素。

3d 过渡金属合金的磁矩服从施莱特—鲍林曲线, 在各原子周围像屏蔽多余正电荷那样, 有不同数量的电子存在, 结果各原子具有的磁矩根据原子的种类而不问, 这一事实已由中子衍射实验确认。

这里叙述的 3d 过渡金属的区域磁性是捕捉电子成为电子云的研究方法。与此相反, 上面所涉及的分子场理论是以各原子位置的 3d 电子局域存在模型(定域电子模型)作基础。这种模型假想它的原子位置上没有其他电子进入, 即所谓强相关(相互排斥), 相反, 区域模型假想电子间的相互作用很弱。实际的 3d 过渡金属合金可认为介于两者之间。有关 3d 金属的电子相互作用的理论近年已有显著进展。

6. 7 宏观磁性和磁性材料

6. 7. 1 磁化曲线

铁磁体在没有外磁场的状态下, 原子自旋的方向一致, 自发地磁化, 但普通的铁磁体(软铁磁体, 例如铁), 内部分成大量的自发磁化区域, 这些小区域称为磁畴, 在外部不出现 N、S 极, 称为退磁状态。这种状态下施加一个磁场, 就变成 N、S 极向磁场方向磁化的状态。对于磁场 H , 反映磁化 M 响应的是 $M-H$ 曲线, 表示磁通密度 B 的是 $B-H$ 曲线。

图 6—18 中表示一种材料的 $B-H$ 曲线。从退磁状态(原点)出发得到的曲线叫早期磁化曲线。 $B-H$ 曲线上的斜率称为早期磁导率, 用 μ_i 表示。高频变压器中由于使用小绕组电流使 μ_i 变大, 这是非常重要的。施加一个充分大的磁场后磁化 M 饱和不再增加, 这是原子自旋都向着磁场方向的状态, 这种状态下磁通密度 B 只增加 $\mu_0 H$ 。充分饱和后的曲线称为饱和磁化曲线, 通常描绘成图 6—18 所示的磁滞回线。 $B-H$ 曲线中磁场恢复到零的值称为残余磁通密度 B_r , 施加一个反磁场, 磁通密度变成零的值称为矫顽力 H_c 。 $M-H$ 曲线中分别记作残余磁化 M_r , 矫顽力 H_c 。由式 (6—46) $B=M+\mu_0 H$, 得到 $B_r=M_r(H=0)$, 但应注意到 $B_H < M_H$ ($H < 0$)。

磁性材料大致分为软磁材料和硬磁材料。软磁材料又分为弱电用变压器和磁头所要求高磁导率材料和电力用变压器所要求的高磁通密度材料。后者在施加大磁场状态下进行变电, 因此要求残余磁通密度大, 矫顽力小。磁滞回线的面积表示变压器每个周期的能量损失(称为铁损)。为使铁损减少, 矫顽力必须小。

对硬磁材料来说, 要保持磁铁的性能, H_c 必须具有大值, 决定磁铁性能的是最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 。 $(BH)_{\max}$ 表示在 $B-H$ 曲线的第二象限(退磁曲线)上, B 和 H 之积变成最大值。

最新的软磁材料非晶态合金(Fe-Co-Si-B)的矫顽力在 $8A/m$ 以下, 具有最强磁力

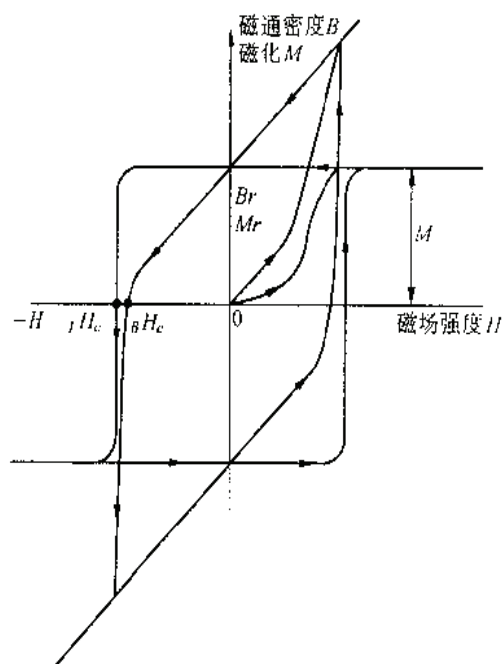


图 4-18 $B-H$ 曲线和 $M-H$ 曲线

的永磁材料 Nd-Fe-B 合金的矫顽力超过 0.8 MA/m ，很难制备具有相同铁磁性、矫顽力相差在 6 个数量级以上的合金。

6.7.2 磁性的各向异性

磁性的各向异性是指不同晶体方向上磁的性质不同。最早明确晶体磁性的各向异性是铁、镍、钴的单晶磁化曲线。对 $\alpha\text{-Fe}$ 来说，在 (100) 方向上施加一个磁场时最容易被磁化，与此相反，在 (111) 方向上最难被磁化。镍则和 $\alpha\text{-Fe}$ 相反。它们分别称为易磁化方向和难磁化方向，室温下六方晶系的钴，c 轴是易磁化方向，c 面内是难磁化方向。

向易磁化方向的磁化用很少能量就能办到，其他方向则需要较大能量。把从易磁化方向的磁化转向难磁化方向所需的功称为磁性各向异性能。

考虑晶体的对称性，立方晶系物质的磁性各向异性能两写成

$$E_A = E_C + k_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + k_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots \quad (6-91)$$

其中 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 是磁化方向和三个 $\langle 100 \rangle$ 轴构成的角的方向余弦。对 $\alpha\text{-Fe}$ ， $k_1 > 0$ ，对 Ni 则 $k_1 < 0$ 。由式 (6-91) 可求出作为各向异性常数 k_1, k_2 ，在函数的易磁化方向，即不同磁化方向上，磁性各向异性能 E_A 取不同值

$\langle 100 \rangle$ 方向时， $E_A = 0$

$\langle 110 \rangle$ 方向时， $E_A = k_1 / 4$

$\langle 111 \rangle$ 方向时， $E_A = k_1 / 3 + k_2 / 9$

比较三种能量，得到图 4-19。

包括六方晶系的单轴各向异性晶体，其磁性各向异性能 E_A 是磁化方向和 c 轴构成的角 θ 的函数，可表述成

$$E_A = k_{u1}\sin^2\theta + k_{u2}\sin^4\theta + \dots \quad (6-92)$$

k_u 表示单轴的各向异性常数，以便和立方晶系的 K 区别。使 E_A 为最小的 θ 值可由下述条件决定

$$\partial E_A / \partial \theta = 0$$

$$\partial^2 E_A / \partial \theta^2 > 0$$

解方程

$$\partial E_A / \partial \theta = 2\sin\theta\cos\theta(k_1 + 2k_2\sin^2\theta) = 0$$

得到 $\theta = 0, \pi/2, \sin^{-1}\sqrt{(-k_{u1}/2k_{u2})}$ 。这三个方向中哪个方向能量最小用 k_{u1} 和 k_{u2} 的值确定。

晶体的磁性各向异性由承担磁性的电子分布和晶格的关系决定。3d 过渡金属中轨道角动量受晶体场的影响而消失，承担磁性的是 3d 电子的自旋动量，自旋和晶格不直接耦合，而是以自旋—轨道耦合及轨道—晶格耦合为媒介，间接地结合。因此，即使磁性各向异性没有那么大，情况也很复杂。例如， $\alpha\text{-Fe}$ 的 k_1 值为 $+4.8 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ ，而镍则为 $-5.1 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ 。

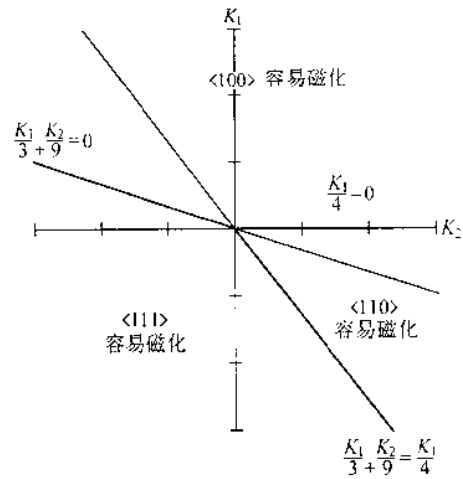


图 4-19 易磁化方向为 $\langle 100 \rangle, \langle 110 \rangle, \langle 111 \rangle$ 的立方晶体的 K_1, K_2 范围

另一方面，稀土原子贡献磁性时，它的轨道磁矩和晶格直接耦合，因此磁性各向异性比 3d 金属都大，例如，钕(Nd)中 $k_{ul}=5.0 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ ，钐(Sm) $k_{ul}=-1.2 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 。制备具有高矫顽力的材料需要有很高的磁性各向异性，因此这些稀土材料在永磁材料中起着非常重要作用。

6. 7. 3 磁 畴

铁磁体内部划分成许多磁畴，在一个磁畴内，原子的磁矩趋向易磁化方向。下面讨论这种磁畴的形态和大小是如何确定的。

铁磁体划分磁畴是为了使外部不产生 N, S 磁极，即为了使它的静磁能尽量地小。要作到达一点可像作磁力线闭合回路那样，将磁畴作成回路(图 6-20)。但是这种小磁铁的磁化方向偏离易磁化方向后对磁性各向异性性能不利，而且，如果磁畴很小，磁畴和磁畴间的边界变大，磁畴壁的能量变大。因此，磁畴的形状、方向、大小用静磁能、各向异性性能和畴壁能的平衡来决定。

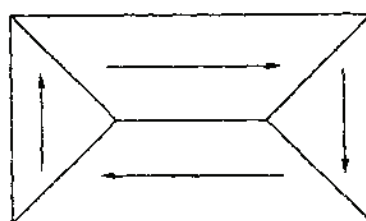


图 4-20 降低静磁能的磁畴形成

简单地说明一下畴壁能。畴壁是两个磁畴的边界，在两侧自旋方向相反的称为 180° 畴壁。如图 6-20 所示，在制作回路时也需要 90° 畴壁，但它比 180° 畴壁能量高。

假设畴壁的厚度为一个原子尺寸， 180° 畴壁时产生反向自旋的原子时，这种状态交换作用能的损失很大，造成畴壁增厚，每个自旋方向稍有变化。但是，自旋倾斜要使磁性各向异性性能升高，畴壁厚度 d 用它们的平衡来决定，单轴各向异性晶体情况下为

$$d = na = \pi \sqrt{\frac{2JS^2}{ak_u}} \quad (6-93)$$

其中， n 是畴壁厚度方向的自旋数， a 是晶格常数(自旋间距)， $k_u=k_{u1}$ (k_{u2} 可忽略)。

将 $2JS^2=kT_c=1000\text{K}$ ， $a=0.3\text{nm}$ ， $k_u=1 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ ，代入上式，则可得畴壁厚度 $d=10\text{nm}$ 。

6. 7. 4 磁化过程和矫顽力

将磁化强度 M 的磁体放在磁场 H 中，势能由式(6-42)可得

$$E_m = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{H} = -MH \cos \theta$$

要使 E_m 下降，则需使磁化强度 M 向着磁场方向取向，或者使磁化强度变大。前者通过磁畴转动来实现，后者通过畴壁移动使指向磁场方向的磁畴增加来实现。

首先考虑磁畴转动的情况。考虑图 6-21 所示的具有单轴各向异性的单畴粒子，设易磁化方向与磁场所成的角度为 θ ，这种状态下系统的能量为

$$E = E_m + E_A = -MH \cos \theta + k_u \sin^2(\theta_0 - \theta) \quad (6-94)$$

由 $dE/d\theta$ 求磁化方向，它是 H 的函数，随着 H 的增加， M 从易磁化方向转向磁场方向。

特殊情况下， $\theta_0=0$ ，即考虑在易磁化方向上施加一

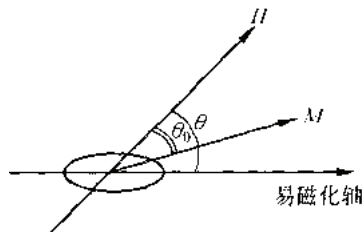


图 4-21 具有单轴各向异性的磁畴中粒子的磁化

个磁场。这时磁化立刻指向磁场方向，所以 $\theta = 0$ ，接着使磁场转向反向($H < 0$)， H 值增加。于是，在某一个值处磁化从 $\theta = \pi$ 反转向 $\theta = 0$ 。磁化转向的条件是 $\theta = \pi$ 的状态从稳定平衡($d^2E/d\theta^2 > 0$)变到不稳定平衡($d^2E/d\theta^2 < 0$)的磁场位置，即在 $d^2E/d\theta^2 = 0$ 处。

由式(6—94)得

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} = MH \cos \theta + 2k_u \cos 2(\theta_0 - \theta) = 0$$

将 $\theta = \pi$ ， $\theta_0 - \theta = 0$ 代入，则

$$H_c = 2k_u/M \quad (6-95)$$

使磁化转向的磁场大小相当于矫顽力，记作 H_c ，这时的磁化曲线呈完整的矩形磁滞。

式(6—95)给出单轴各向异性较强的单畴粒子矫顽力最大值，因而这个值给出永磁材料矫顽力的理论值。例如，在 $Nd_2Fe_{14}B$ 中该值超过 5.6 MA/m 。但是实际的磁性材料只达到这个值的 $1/2$ 。这有许多原因，例如，粒子没有完全趋向一个方向，在较小的磁场下引起反向自旋核发生和长大，由于磁畴存在畴壁移动引起磁化转向反方向等。

在图 6—20 中，畴壁移动称为磁场方向成分大的磁畴长大现象。对畴壁移动的阻抗是由磁畴内的杂质和析出物等微观缺陷引起的。AlNiCo 合金之类的偏析型磁铁中，顺磁相隔断铁磁相，畴壁移动变得困难，可得到高矫顽力。

按矫顽力机制磁性材料分为三种类型：(1)锁定型；(2)核生成型；(3)旋转磁化逆转型。在锁定型磁铁中畴壁阻抗决定矫顽力，这时磁化曲线起始透磁率低，在挣脱锁定处变成磁化急剧上升形状。在核生成型磁铁中，晶粒内的畴壁容易运动，起始磁化曲线容易上升。畴壁消失后产生高矫顽力，晶粒内反向自旋的核生成，开始反向磁化。 $SmCo_5$ 、 $Nd_2Fe_{14}B$ 磁铁属于这种类型。旋转磁化逆转型具有形状磁性各向异性的单畴粒子形成，它的一个例子就是 AlNiCo 磁铁。在 AlNiCo 中由于偏析分解产生微细组织，磁畴像被隔开的单畴粒子那样动作。

6. 7. 5 软磁材料

在软磁材料中因磁场小，磁化必须急剧升高，因此起始磁导率的大小非常重要。导磁率 μ 的表达式取决于磁化机制，

$$\mu \propto \frac{M_s^2}{K + \lambda \sigma} \quad (6-96)$$

式中， K 是各向异性常数， λ 为磁滞伸缩系数； σ 是内部应力。 λ 表示磁化时的长度变化量 ($\lambda = \delta l / l$)，它和试样内的内应力结合起来成为畴壁移动的阻力。

最原始的软磁材料是软钢(低碳钢)， $\mu / \mu_0 = 1000$ ， $H_c = 80 \text{ A/m}$ 。将软钢合金比进行改良，最优质的材料是铁硅铝磁性合金，这种合金成分为 $Fe-10\%Si-5\%Al$ ，其特点是

K 和 λ 值同时变小，可得到 $\mu / \mu_0 = 20000$ 的值。铁硅铝硬脆，可用粉末冶金法制成磁心，最近由于液体急冷方法等加工技术的进步，可以得到块状材料，利用它硬的优点作音频、视频的磁头。

具有高导磁率的合金中，坡莫合金最为重要。这是一种成分为 $Ni_{79}Fe_{21}$ 的铁镍合金，添加钼的坡莫合金($Ni_{78}Fe_{17}Mo_5$)可达到 $\mu / \mu_0 = 70000$ 。该合金是镍中的负 λ 和铁中的正 λ 相平衡，使 $\lambda < 10^{-6}$ ，而且通过急冷阻止各向异性高的 Ni_3Fe 有序晶格形成，实现高导磁率。

非晶态 Fe-Ni-B-C, Fe-Co-Si-B 合金等也是高透磁率合金, 用于音频转换器和磁头。因此非晶态合金没有各向异性($k=0$), 由 Fe, Ni, Co 平衡可实现 $\lambda < 10^{-6}$ 。而且, 铁硅铝合金和坡莫合金 $H_c = 40 \text{ A/m}$, 与此相反, $H_c < 8 \text{ A/m}$ 时, 材料显得更出色。

另一种具有重要用途的软磁材料是高磁通密度合金, 它用于电源变压器, 电磁铁磁极。具有代表性的高磁通密度合金是方向性硅钢板, 近年来出现了与之抗衡的非晶态 Fe-Si-B 合金。

方向性硅钢板的历史较为深远, 早期开发的是 Fe-3%Si 合金, 它具有 $[100](110)$ 位向的织构, 采用压延及二次再结晶, 使具有易磁化方向 $\langle 100 \rangle$ 的晶粒优先长大, 因此利用 MnS, AlN 等阻聚剂抑制一次再结晶晶粒长大等热处理技术。重要的是如何使 $\langle 100 \rangle$ 轴更大程度地趋向一致而磁滞损耗减少, 最新材料可达到 $\sim 0.5 \text{ W/kg}$ 水平。

非晶态合金 Fe-Si-B 可利用液体急冷单滚筒法制作, 饱和磁通密度比硅钢联差, 但矫顽力为 8 A/m , 铁损达到 0.2 W/kg , 是很出色的。从全世界角度考虑, 电力变压器中能量损失是非常大的, 因此将能量损失减少到 $1/3$ 具有重要意义。

6. 7. 6 硬磁材料

硬磁材料和软磁材料相同, 最早来自碳钢。通过淬火得到的马氏体钢中, 由于具有高内应力畴壁被锁定, 可得到高矫顽力, 通过添加 W, Ca, Co 元素可提高它的特性, 而且添加 Al 来替代价格昂贵的 Co 元素可获得新的合金。析出硬磁型永磁材料是将 $\text{Fe}_{12}\text{Al}_{25}\text{Ni}$ 合金在 700°C 左右热处理, 使富 Fe 相和 NiAl 相两相分离, 实现高矫顽力。继续添加 Ti 和 Co 元素, 使富 Fe 相作为具有 $\langle 100 \rangle$ 优先方向的细长单畴粒子长大, 成为铝镍钴(AlNiCo)合金。该合金中可得到 $(BH)_{\max} = 10 \text{ MGOe}$, $H_c = 0.12 \text{ MA/m}$ 的硬磁特性。

稀土金属和 3d 过渡金属通过原子的轨道角运动产生很大的磁各向异性, 3d 过渡金属及合金原子产生很大交换作用, 因此可以期望获得高矫顽力和高居里温度, 这些金属及合金中容易出现硬磁材料。60 年代制作的钐钴合金(SmCo_5), $H_c = 0.8 \text{ MA/m}$, $(BH)_{\max} = 25 \text{ MGOe}$, 80 年代开发的 Nd-Fe-B 磁性合金, 以及最近明确了 Sm-Fe-N 合金优异的硬磁特性, 都是研究开发硬磁材料具有代表性的工作。

Nd-Fe-B 磁性材料以具有各向异性的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物为主要相, 这种化合物和 Nd-Fe 二元化合物($\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$)相比, 由于添加了 B, Fe 原子间距离变大, 居里温度升高。该化合物的居里温度约为 643 K , 由于添加了 Co, 居里温度上升到 773.15 K , 明显改善了磁特性。

Nd-Fe-B 磁铁利用烧结法及液体急冷法制作, 烧结法将溶解后粉碎的粒子在磁场中使之取向一致, 进行成形烧结, 通过这一过程可得到磁滞回线矩形性好的最强磁磁合金, 矫顽力达 1.2 MA/m , $(BH)_{\max}$ 达 40 MGOe 。急冷法用来制作非晶体, 经 600°C 热处理, 获得微细组织, 从而得到高矫顽力。与烧结法相比, 它获得的矫顽力高, 但晶粒取向难以趋向一致, 磁能积 $(BH)_{\max}$ 差。

6. 7. 7 其他磁性功能材料

除上述材料外, 作为功能磁性材料, 磁致伸缩材料很早就已知道。这是一种具有很大磁致伸缩常数 $\lambda (4 \times 10^{-3})$ 的物质, 其成分为 Fe-13%Al, 作超声波振子使用。

因瓦合金也是一种利用磁性的功能材料。不仅在 FeNi 合金($\text{Fe}_{74}\text{Ni}_{26}$)中, 而且在 Fe-Pt ($\text{Fe}_{44}\text{Pt}_{56}$), Fe-Ni-Co 合金及非晶合金($\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$)中, 都观察到热膨胀系数在宽温度范围变化非

常小的因瓦现象。

与电有关的领域里也应用许多磁性功能材料，计算机中磁的存储器(铁氧体)，磁带(γ - Fe_2O_3)，磁泡(石榴石)，光磁记录(非晶 Gd-Co 合金)等，远远不限于金属材料，这些都是正在迅速发展的应用领域。

第七章 表界面的结构与行为

7.1 吸附与偏析

7.1.1 吸附现象和偏析现象

吸附是指气相原子在固—气或液气表面上、界面上的富集。**偏析**是指液相或固溶体中原子或分子在固液界面上的富集。产生原子、分子在界面上富集的根本原因是界面处晶体结构有严重畸变或有残留的未配对键。吸附或偏析使这种畸变减小或使键饱和降低系统的自由能。吸附和偏析规律有着共性，原则上可以通用。平衡态吸附、偏析是指发生吸附、偏析时吸附剂和吸附物处于热力学平衡状态，即系统的温度和化学势均匀的，在理论研究中可简化成单晶和液界面上的平衡吸附。吸附与偏析有三种理论描述。

热力学理论 这是一种唯象方法，应用一些热力学函数关系，求出吸附物的质量和压力温度之间的关系。其结论具有普遍性，是吸附和偏析的经典理论。

微观理论 是用量子力学来处理吸附原子与衬底(吸附剂)之间及吸附原子之间的相互作用。

统计理论 是综合了热力学理论和微观理论，用统计力学的方法求出系统配分函数进行计算。在计算配分函数时，要知道原子间的相互作用、排列方式及有关热力学函数。这三种理论在吸附与偏析中相互补偿。

吸附和偏析是一种普遍现象，对这种现象的研究既合理论价值又有实际意义。吸附和偏析会使表面界面区域原子成分和排列显著变化，从而导致表面界面区的物理性质和化学性质改变，表面态密度、表面空间电荷层、表面陷阱、表面电子散射、声子谱、功函数、热电子发射、超导薄膜的转变温度等等，都和表面吸附现象有关。

溶质原子在晶界处的重新分布直接影响材料的附着性、强度性、高温蠕变和耐磨性。晶界偏析既可改善材料的性能，如硼偏聚到 Ni_3Al 晶界上使之韧化，又可使性能变坏，如低合金钢的回火脆性等，因此杂质原子在晶界上的偏析研究一直是材料科学研究中非常活跃的领域。此外，催化、氧化腐蚀都与吸附和偏析密切相关，气敏、离子敏、生物敏传感器的工作都是利用了吸附和解析(吸附的逆过程)现象。

吸附分为物理吸附和化学吸附两类。发生物理吸附时，衬底表面与被吸附原子之间主要是范德华色散力的作用，它是一种电矩间的相互作用，此时不发生原子间的电荷转移。当两个原子间距离为 r 时，范德华能为

$$E(r) = E_v + E_p + E_{fu} + E_{fv} + E_R \quad (7-1)$$

其中 $E_v + E_R$ 为表面吸附很多原子时的范德华作用能， E_p 为气体分子被极化产生的作用能， E_{fu} 是分子具有电表面电场产生的附加能， E_{fv} 为 CO ， CO_2 ， N_2 等分子具有的电四极矩与

与表面电场的作用能。 $E(r)$ 与 r 的关系如图 7—1 所示。由图可知，当吸附原子距表面为 r_0 时，系统的能量最低，原子被吸附在胚表面 r_0 处，对应能量称为**吸附能**。

根据吸附时电子云的分布方式，**化学吸附**又分为离子吸附和共价吸附。发生离子吸附时，吸附的原子或分子会捕获或释放出载流子或空穴。对纯离子吸附，不存在局部的衬底与吸附原子的相互作用，将离子束缚在衬底上的力只是静电力，图 7-2 是硅表面氧离子的吸附的示意图。表面区与 O_2^- 的作用是纯静电力。离子吸附时会有载流子转移到吸附气体上，衬底表面留下反电荷，从而建立一个双电层。衬底如果是半导体，则形成空间电荷区。被吸附在表面的离子或其络合物既是陷阱又是复合中心。

共价吸附是表面与吸附物之间产生局部键合，电子被局部定域在衬底表面。共价吸附时，**没有自由载流子转移，因此不形成空间电荷区**，如图 7—3 所示。化学吸附的特点是低温速率缓慢，随着温度的升高，吸附速率显著增加，高温下才能建立起化学平衡。化学吸附要求一定的激活能，其作用力是短化学亲和力，而且吸附有特殊的选择性。

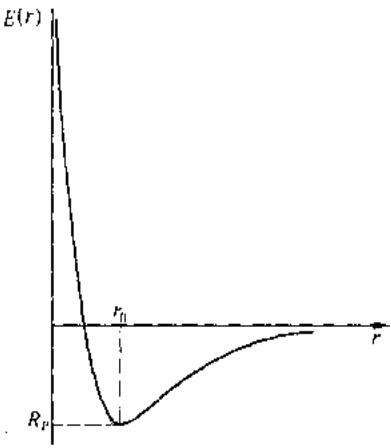


图 9-1 范德华能与距离的关系

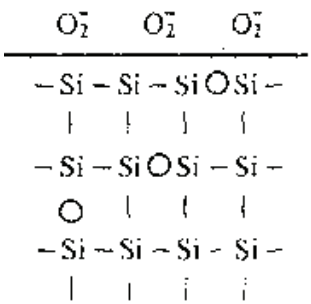


图 9-2 硅表面氧离子示意图

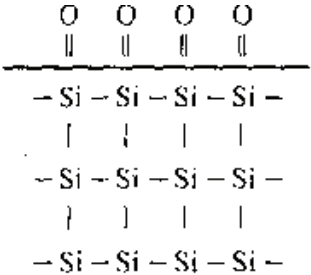


图 9-3 硅表面氧共价吸附

某些气体既能发生物理吸附又能发生化学吸附。吸附能曲线如图 7—4 所示。在 $E-r$ 曲线上有两个极小值，A 对应物理吸附，C 对应化学吸附， $r_p > r_c$ 表示物理吸附在衬底较远的范围发生，是范德华力长程作用，而发生电子转移的化学键合是一种短程作用， r_c 较小，从物理吸附到化学吸附需要一个势垒(E_B)，对于 F 称为过渡态，它与金属表面的距离大于 r_c ，小于 r_p ，原子间只有很弱的联系。一到过渡态，立即发生化学吸附，分别以原子或离子形式吸附在金属衬底表面。根据范德华作用能曲线和化学吸附曲线间的相互关系可知 $E_B > 0$ ，为活化化学吸附，过程进行缓慢，又称缓慢吸附。 $E_B < 0$ 为非化学吸附，过程自发进行，吸附速率快，称快吸附。例如许多双原子分子

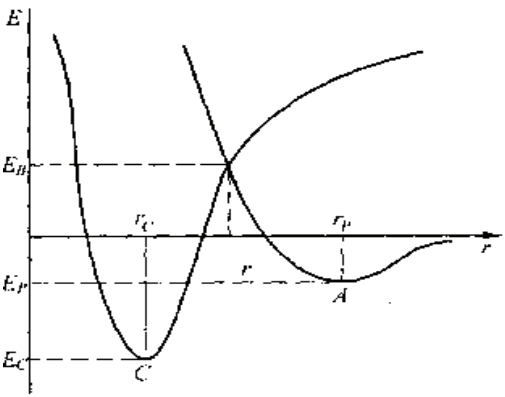


图 9-4 物理吸附和化学吸附同时存在时的吸附能曲线

在过渡金属 Ti, Zr, Ta 上的吸附均称为快吸附。

7.1.2 吸附公式

(1) 单分子层等温吸附公式

假设: (a) 气体在固体表面为单分子吸附, 只有气体分子或原子撞到“空白”的固体表面才被吸附; (b) 被吸附的分子脱离固体表面的几率不受周围吸附分子的影响, 即表面是均匀的, 吸附分子只与衬底表面原子发生作用, 彼此间无相互作用, 则固体表面覆盖率 θ 为

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp} \quad (7-2)$$

其中 $b = K_a / K_d$ 是分子在固体上的吸附系数, K_a, K_d 分别表示吸附速率和脱附速率, p 为气体分压。公式(7-2)称为郎格缪尔单分子吸附等温公式。

当气体分压很小时, 如 $bp \ll 1$, 则 $\theta = bp$, 表明 θ 与气体分压成正比, 这就是亨利定律。当压力相当大时, 如 $bp \gg 1$ 则 $\theta \approx 1$, 表示表面吸附已经饱和。 $\theta - p$ 关系曲线如图 7-5 所示。

图 7-6 给出不同 b 值时的 $\theta - p$ 关系, 表明在某一平衡压力下, 对于不同的气体 b 值越大, 表面覆盖率也越大, 达到同一覆盖程度所需分压越低。

(2) 多分子等温吸附公式

在发生多层吸附时, 第一吸附层由固-气分子间引力构成, 第二层以上是气体分子间的引力, 因此多分子层吸附公式为

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \frac{p}{p_0} \quad (7-3)$$

其中 V 是气体分压 p 时的体积, V_m 是表面被覆盖满一层时吸附气体在标准状态下的体积, p_0 是饱和蒸汽压, c 是常数。

该公式由布朗诺-爱默特-特勒提出, 称为 BET 等温式。BET 公式常用来测定固体的比表面, 其方法是根据试验数据作 $p/V(p_0 - p)$ 对 p/p_0 图, 得到一条直线, 其斜率为 $(c-1)/V_m c = H$, 截距为 $1/V_m c = K$, 则

$$H + K = \frac{c}{V_m c}$$

如果吸附分子的截面积为 σ , 则比表面积为

$$S = \frac{V_m N_0 \sigma}{22400 W}$$

式中, W 是吸附剂重量, N_0 为阿弗加德罗常数。

(3) 其他吸附公式

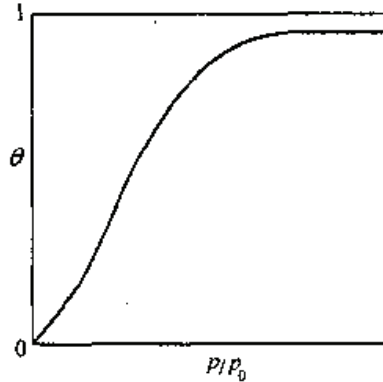


图 9-5 郎格缪尔等温吸附曲线

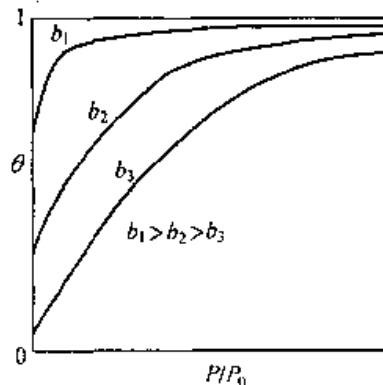


图 9-6 不同 b 值的 $\theta - p$ 关系

焦姆金等温公式

假定吸附率随覆盖率线性下降，可得焦姆金公式

$$\theta = V/V_m = m_{co}/a \quad (7-5)$$

m_{co} 是与温度和吸附性质有关的常数。该式适用于较小的情形，只对化学吸附有用。

弗莱德里希等温公式

假定吸附能随覆盖率呈对数关系下降，可得弗莱德里希等温公式

$$\theta = Bp^{1/n} \quad (7-6)$$

式中， B 和 n 是和温度吸附剂及吸附种类有关的常数，当 $\theta = 0.2 \sim 0.8$ 时，该式对物理吸附和化学吸附都适用。

(4)修正的 BET 公式

如果吸附被限制在几层，BET 公式变成如下形式

$$V = V_m \frac{Cp}{(p_0 - p)} \left[\frac{1 - (n+1)\left(\frac{p}{p_0}\right)^n + n\left(\frac{p}{p_0}\right)^{n+1}}{1 + (C-1)\left(\frac{p}{p_0}\right) - C\left(\frac{p}{p_0}\right)^{n+1}} \right] \quad (7-7)$$

当 $n=1$ ，可得郎格缪尔单分子吸附公式， $n \rightarrow \infty$ 时，变成 BET 公式的另一种表达形式。

当 $p/p_0 = 0.05 \sim 0.35$ 时，应用 BET 的上述表达式，当 $p/p_0 = 0.35 \sim 0.6$ 时，应用修正的 BET 公式。

7.1.3 偏析

表面、晶界或相界上的材料的化学成分与体内有极大差别，这会影响材料的性质。通常将溶质在表面或界面的富集称为偏析，溶质在表面或界面的浓度低于体内称为耗尽。

偏析和耗尽对材料性能的影响主要表现在腐蚀，氧化，吸附，扩散，摩擦结晶和薄膜生长等物理化学过程，以及光吸收和反射，电子发射，薄膜态等光电磁性质。

偏析现象可在沉积，烧结，结晶过程“发生，也可在外电场(如阳极氧化)，热处理及工作环境，工作过程中发生。研究偏析有两种方法，直接测量法和间接测量法。直接测量法有化学腐蚀电子探针等，常规方法，有表面分析方法，如扫描俄歇电子能谱(SAES)，SPX. 能量损失谱(ELS)，扫描透射电子显微镜(STEM)和 SIMS 等；间接测量法主要是监测材料某些受到偏析影响的性质，如晶界迁移率，晶界扩散，晶界显微硬度，晶界电学性能和晶界区的晶格常数等。

利用统计热力学方法讨论偏析问题，可以得到偏析一般的表达式

$$\theta = K'/(1+K'x)$$

该式具有和郎格缪尔公式类似的形式，称为麦克莱恩偏析公式。它可用来描述晶粒间界的偏析。在一般的麦克莱恩公式中，表面浓度 x^s 和体积浓度 x^c 是使用摩尔分数(%)来表示，于是麦克莱恩公式可写成另一种形式

$$\frac{x^s}{x_0^s - x^s} = \frac{x^c}{1 - x^c} \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (7-8)$$

式中 x_0^s 是饱和摩尔分数(%)浓度， x^c 是体积分数(%)浓度， ΔG 是偏析自由能。对于稀溶

液，由式(7--8)可得

$$K' = \exp(\Delta G/kT) \quad (7--9)$$

式(7—9)用来讨论晶界偏析非常有用。

讨论偏析时通常引入一个浓缩因子 β^s ，如果表面偏析的溶质浓度 x^s 很小，即 $x^s \ll x_0^s$ ，则

$$\beta^s = \exp(\Delta G/kT) \quad (7--10)$$

利用该式在不确定的温度下，通过测量浓缩因子 β 求出偏析的自由能。测量方法可以是放射性分析法，也可以是 AES 分析方法，或者由吉布斯自由能吸附方程推出。

表面或界面偏析中，也有平衡偏析和非平衡偏析的问题。在统计热力学中，计算自由能一般只考虑表面积而不考虑表面的厚度。因此偏析只发生在表面很薄的范围内(小于 1nm)，这种偏析称为平衡偏析，又称为吉布斯型偏析。实际偏析范围较宽(1—2nm)，甚至可达上百个纳米，这种偏析称为非平衡偏析。在非平衡偏析过程中，由于产生并冻结了大量的过饱和空位，在一个较宽范围内产生了弹性畸变，感生了附加的畸变能，使系统自由能增加，导致系统处于不稳定状态，为了降低附加能，这个区域会强烈吸引外来杂质，所以非平衡偏析的范围较宽。

各种界面处都会由于各种原因产生偏析，但偏析的程度和类型却各不相同。

对于表面偏析来说，许多实验发现，很多材料和膜状材料杂质和溶质在距表面很近的区域内集聚，产生平衡偏析，但更多的是出现非平衡偏析。例如在研究溅射制备的超导膜时发现 Ge 在表面偏析是溅射过程中产生的。溅射后将膜放在空气中，偏析立即终止。而且还发现，超导转变温度 T_c 的 Nb_3Ge 膜的表面有一层 6~7nm 的富 Ge 区， T_c 较高的 Nb_3Ge 表面一层 Ge 区极薄，这显然是制备过程中产生非平衡偏析和平衡偏析的结果。

对薄膜材料来说，外表面的偏析可能在沉积过程中发生，也可能在热处理、电老化阶段产生，偏析既可能是平衡的也可能是非平衡的，薄膜的表面成分与靶成分有明数差异，表明除其他因素之外，偏析也起了重要作用。表面偏析对气体吸附、电子放射、光催化部有影响，并产生表面态，影响表面电导性。

在沉积薄膜时，内表面两侧的温度有明显的差异，结构和成分不同，晶粒匹配性差，易产生较高附加能，导致偏析在那里发生，还可能产生第二相。由于偏析效应，薄膜的成分不会均匀，膜越薄不均匀性越明显，因此在研究小于几十纳米的薄膜时，要充分考虑偏析或耗尽的作用。

晶界偏析现象是许多材料经常遇到的。用电子束蒸发制备的 Ni-Cr 薄膜，其电阻温度系数 TCR 是负值，这是由于氧在晶界处发生了偏析，并与铬化合生成氧化铬，但经热处理可使 TCR 为正，表明热处理使晶粒长大，原来偏析在晶界处的氧化物以第二相凝聚，并分布在晶界区附近，晶界处不再有连续绝缘膜，电子通过 Ni-Cr 大部分晶界时不再受明显势垒阻断，TCR 为正。

陶瓷中的晶界偏析非常普遍，偏析对陶瓷的电、光、磁和力学性能的影响非常大。少量添加剂和杂质也大多在晶界处发生偏析。例如 ZnO 电压敏传感器，由于在晶界区偏析出 Bi_2O_3 晶界相以及偏析出 Co, Mn 等元素，决定了传感器的非线性功能。BaTiO₃ 等离子晶体偏析使晶体缺陷的浓度在体内和晶界处产生差异，如果缺陷带电，必然在交界处产生电势差。如果偏析原子是不等价的，就既影响晶界处的偏析也会使原来的缺陷分布发生变化。对界面区的空间电荷层宽度进行调整。

固体材料中的相界偏析会影响断裂方式、材料强度、蠕变、晶界扩散、晶界运动腐蚀和环境腐蚀，改变介电常数、压电特性和其他电学、磁学性质。

7.2 表面扩散和界面扩散

扩散是材料中存在浓度梯度时产生的原子定向运动。扩散规律符合菲克定律。在稳定状态下，即扩散过程中各处的浓度梯度不随时间变化的情况下，菲克第一定律表达了扩散通量 J 和浓度梯度 dC/dx 间的关系

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (7-11)$$

式中， D 为扩散系数，它与温度有如下关系

$$D = D_0 e^{-E/kT} = D_0 e^{-Q/kT} \quad (7-12)$$

称为阿伦纽斯关系式。（ Q 是扩散激活能=空位形成能+空位迁移能）

实际上，随着扩散过程的进行，各浓度会随时间而变化，菲克第二定律就是描述这种变化，即

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2} \quad (7-13)$$

上述菲克第二定律可以由第一定律通过扩散动力学过程导出。

利用初始条件和边界条件可求出扩散物质的浓度分布 $C=C(x,t)$

设初始边界条件为

$$C = C_0, \quad t = 0, \quad 0 < x < \infty$$

$$C = C_s, \quad x = 0, \quad 0 < t < \infty$$

则微分方程(7—13)的解为

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (7-14)$$

其中 $\operatorname{erf} y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-Z^2) dZ$ 为高斯误差函数，可查表求出。通常把 $C_x = C_s / 2$ 对应的距离 $x = \sqrt{Dt} = \operatorname{Sqrt}(Dt)$ ，作为扩散原子在时间 t 内的浓度。（给出 $1D$ ， $2D$ 的扩散过程数值解）。

固体材料中的原子扩散是原子的一种随机跃迁运动，（随机行走、自回避随机行走、倾向性/择优性随机行走、相关性随机行走）。不同的扩散机理和动力学过程带来丰富多彩的时空形貌（spatiotemporal pattern），在材料科学中也广泛存在（插图）。在材料物理中，扩散机理通常有间隙原子、空位和置换原子扩散三种。

扩散系数 D 和原子迁移率 μ 之间满足爱因斯坦关系，

$$D = \mu kT \quad (7-15)$$

它是导出涨落耗散定律的基础。

$$\mu(\omega) = \frac{1}{kT} \int_0^\infty \langle v(t_0) v(t_0+t) \rangle e^{-i\omega t} dt,$$

$$m\bar{\gamma}(\omega) = \frac{1}{kT} \int_0^\infty \langle F(t_0) F(t_0+t) \rangle e^{-i\omega t} dt.$$

涨落耗散定理表明，等式左边的迁移率 μ 和阻力系数 $m\gamma$ （与 D 有关）这些代表系统对外力的响应的量和等式右边的平衡系统没有外力作用时物理量所具有热涨落时间关联函数 $\langle v(t_0) v(t_0+t) \rangle$ 密切相关。 m 是布朗粒子的质量， v 是速度， γ 是阻力系数， ω 是频率。因为对外界的响应包含能量的耗散部分，故涨落耗散定理由此得名。涨落是围绕平衡态的起伏。

杂质原子在作扩散运动时，在表面，界面和晶界区域，缺陷的形成能，浓度和运动时的势垒障碍各不相同，因此扩散通常分为体扩散，表面扩散和晶界扩散三种。从激活能，原子振动频率(能量起伏)和缺陷跳跃的距离考虑，同一种成分的材料，在平衡状态下

$$D_s > D_b > D_i$$

脚标 s, b, i 分别表示表面，晶界和晶粒内部。

7. 2. 1 表面扩散

表面扩散是指原子沿着表面区内的物质运输，主要发生在距表面 2—3 层原子面内的范围，它依赖于外界条件(温度，气压，气氛)也受晶面取向，表面化学成分，电子结构及表面势的影响，情况要比体内扩散复杂。

表面扩散的主要特征反映在扩散方式和原子运动的激活能方面。由内表面的价缺陷模型可知，表面缺陷有平台吸附原子和平台空位，以及在价处的吸附原子和价空位，这些缺陷在扩散时的作用，类似于体内的间隙原子，但缺陷形成能与跳跃能(势垒)要比体内小。表面扩散与体内扩散的不同之处在于，表面扩散时，原子可能逃逸到固体表面的三维空隙位置后进入另一个位置(类似空投，需要的能量大，但快捷)，这个位置的能量介于 ΔH^* 和 ΔH_s 死之间，即大于 ΔH^* ，小于 ΔH_s 。表面扩散可能是区域性的，也可能是非区域性的，而体内扩散只能是区域性的，如图 7—7 所示。

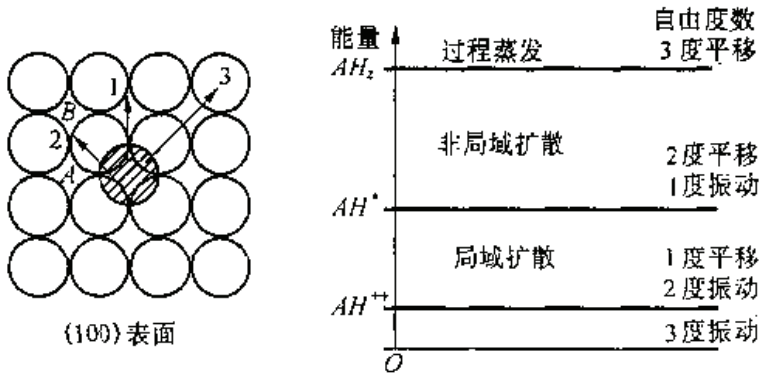


图 9-7 体心(100)表面原子的运动及其激活能

表面扩散可分为原子浓度梯度引起的扩散和毛细管作用力引起的扩散两类，对于第一类扩散，可用菲克定律，根据边界条件求解，类似于体内扩散的处理。对于第二类扩散，粉体烧结，粒子聚结，晶界沟槽等都是由于毛细管作用引起的。例如在界面张力作用下，晶界与表面处出现沟槽。这是由于晶界界面张力使晶界尽量缩小，两晶界表面与晶界界面原为平面，经收缩变成曲面。晶界和表面一经形成沟槽，在相同的温度和压力下，沟槽处的原子比表面原子具有更高的吉布斯自由能(化学势 μ)，化学势差由吉布斯—汤姆逊方程求出

$$\Delta\mu = \gamma_b V_a \frac{d^2\gamma}{dx^2} \quad (7-16)$$

其中 γ_b 是表面张力， V_a 为原子体积。在晶界处 (选为 $x=0$)，化学势最高，这会使原子由晶界流向两侧，这种扩散流减少沟槽深度，可用来研究晶界的热蚀及控制晶界的形貌。

在金属表面扩散方面，近年来进行了许多实验工作，对 W, Cu, Ni 金属表面的扩散进行了自测量，实验表明，吸附的杂质对自扩散起着抑制效应或增强作用，如果杂质熔点比衬底材料高，可使自由扩散系数 D_s 减小，熔点低于衬底材料的杂质可使 D_s 增大，其增大量取决于杂质覆盖程度。

P.S. (浸润液体在细管里升高的现象和不浸润液体在细管里降低的现象,叫做毛细现象.能够产生明显毛细现象的管叫做毛细管。 浸润液体在毛细管中的液面是凹形的,它对下面的液体施加拉力,使液体沿着管壁上升)(毛细现象插图。)

对具有肖特基缺陷的 A_aB_β 合金晶体来说,其有效扩散系数为

$$D_{eff} = \frac{D_{aA} + D_{s\beta}}{\alpha D_{s\beta} + \beta D_{sA}} \quad (7-17)$$

该式利用 Au—Ag 二元合金 950°C 下的表面扩散得到证实。

如果金属氧化物中含有杂质,这些杂质会在自由表面分离出来,形成一个低熔点薄层。许多多元材料表面都有这种杂质效应。例如 A_2O_3 含有少量的 Si 和 Ge 时,杂质会分离成薄层,使表面扩散系数 D_s 增大。但像 A_2O_3 , MgO 这类材料在表面自身分离的可能性不大,在高温下发生表面扩散,也可能是一种区域性扩散。

碱金属卤化物的表面扩散激活能很低,可认为正负离子具有相同的激活能,扩散过程中正负离子交替跳跃,形成中性分子扩散。

7. 2. 2 晶界扩散

晶界扩散有三种动力学模型,如图 7-8。利用扩散温度和边界条件可以求出三种动力学模型的浓度与时间、距离的表达式。

A 型:

A 型扩散的特点是晶粒扩散很快,晶界扩散更快,混合扩散,可看作均匀地向体内渗透,杂质同时向晶界和晶粒内扩散。杂质扩散深度为

$$(D_i t)^{1/2} \gg L \quad (7-18)$$

式中, D_i 为晶粒扩散系数, δ 为晶界宽度,晶界距离为 $2L$,杂质分布截面基本是平面,截面浓度分布为

$$C = \frac{M}{(\pi D_b t)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{D_b t}\right) \quad (7-19)$$

式中, M 是当 $x=0, t=0$ 时杂质总数, D_b 为晶界扩散系数。

B 型:

B 型类扩散似于晶格扩散,较慢,晶界扩散非常快,扩散表达式为

$$10(D_i t)^{1/2} < L \quad (7-20)$$

扩散后晶界附近包上一层杂质。例如陶瓷晶界层电容器利用这类扩散使半导体陶瓷晶粒周围包一层绝缘物。

C 型:

这类扩散只能通过晶界向内部扩散,体内几乎没有。由于扩散在高温时就非常显著,像 Na, K, Cl 一类活泼离子在低温时晶界内部,在热处理时再由晶界向体内扩散,很快使

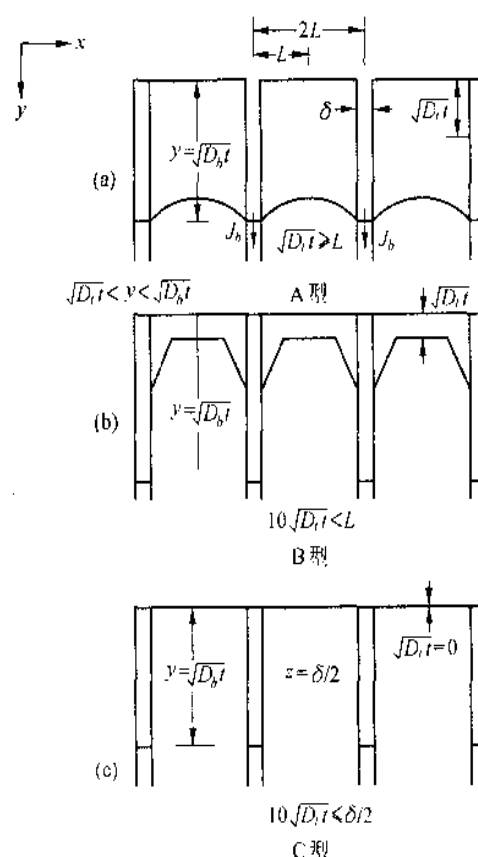


图 9-8 三种晶界扩散动力学模型

样品污染，所以在制备材料和元器件时要特别注意。

7.2.3 界面扩散

柯肯达尔效应首先是在 α -黄铜和纯铜的扩散偶中发现的。在 α -黄铜表面放置很细的钼丝再电镀纯铜，形成扩散偶，如图 7-9 所示。将该扩散偶在 785°C 下保温。实验发现，保温一天后，钼丝向黄铜内移 0.0015mm ，保温 56 天后，钼丝移动 0.0124mm ，表明铜-黄铜界面发生了移动。这种效应称为柯肯达尔效应，产生这种效应的扩散称为柯肯达尔扩散。

实验发现， α -黄铜中的 Zn 通过界面向外部扩散，铜则向内部扩散，在铜中达到一定浓度后就成为 α -黄铜，因此在保温时间内，钼丝固定，铜-- α -黄铜界面不断移动，相对地看，钼丝产生内移，表明两种原子扩散时，熔点低，质量轻的原子扩散速度快(Cu 比 Zn 扩散快)。目前在许多双金属界面处观察到柯肯达尔扩散。例如 Cu—Sn，Cu—Ni，Cu—Au，Cu—Ag，Au—Al 等合金。

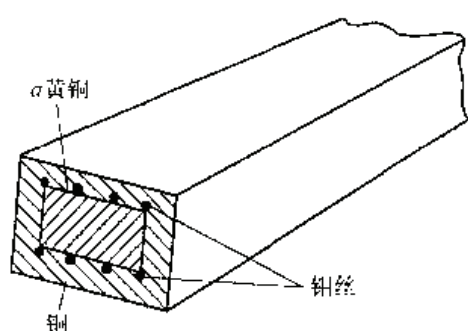


图 9-9 柯肯达尔效应

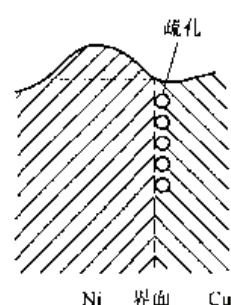


图 9-10 柯肯达尔疏孔

如上所述，柯肯达尔扩散的重要特征是界面移动及界面移动的后果。柯肯达尔扩散本身是一种体扩散（互扩散），只有在较高温度下才较明显，扩散的后果是交界面的附近产生附加应力和疏孔。例如，Cu—Ni 在扩散时是按空位机制进行的，Cu 的扩散速度大于 Ni 的速度，在界面铜一侧有空位流，空位来自该区位错作特殊滑移或攀移运动。而界面处 Ni 一侧的空位不断被 Cu 原子所占有，形成界面处两侧原子积累和空位积累，原子积累造成扩张区，产生附加应力，空位积累成为收缩区，当空位浓度达到一定限定值时，就凝集成宏观疏孔。如图 7—10 所示。

疏孔吸附水汽或污染气体 SO_2 ， CO_2 后，界面处构成原电池，使界面处产生腐蚀，除此之外还将影响其力学，电学及声学性能。两种金属交界处的柯肯达尔扩散除生成固溶体外还能生成金属间化合物，例如 Ni—Al、Ta—Al，Al—Ti，Au—Al 的互扩散。Au—Al 合金通过柯肯达尔扩散生成金属间化合物 AuAl_2 ，呈紫色，称为紫斑。过去一直误认为紫斑是金—合金系失效的主要原因，后来才清楚是金属间柯肯达尔反应扩散产生的疏孔。

金属互扩散的应用范例，两种金属经过互扩散形成固溶体，将先前界面分离的两种金属实现无缝焊接，扩散连接。

7.3 表面力

表面力是指两个表面之间存在某种媒质时相互间的作用力，它与物体间的附着力，粘结性，复合材料中的各相的分布，粉体的流动性等现象有关。表面间的原子作用，中间媒质中原子与表面原子的相互作用。

表面力分为范德华力，静电力，溶解力，疏水力，毛细表面力，流体动力学表面力，接触力等。

范德华力是所有粒子间所具有的作用，是一种电矩耦合作用产生的吸引力，分为三种：原子或分子间固有电矩相互耦合产生的引力，称为凯森吸引力，容易极化的原子或分子或媒质被固有电矩或外电场感应生出的感应电矩，这些电矩定向排列使系统能量减少，从而产生吸引力，称为德科力；没有固有电矩的原子或分子，电子的波动性会造成电子云分布的，产生瞬间电矩，瞬间电矩同步定向排列，也能产生吸引力，称为伦敦力或色散力，大多数情况下，范德华力是指色散力。范德华力从原子尺度看是一种长程力，从宏观尺度看是一种短程力。

静电力是表面吸附电子或离子后带电，从而在两个表面间产生库仑作用力。在非极化情况下，周围的介质对表面电荷的数目影响很大。一个不带电的颗粒，只要它的介电常数比周围媒质大，就会被另一带电颗粒吸引。库仑作用是一种很强的长程作用，因此静电力是所有表面力中最强的一种，它存在时，系统的性质主要由它来决定。在极化环境下，表面力随距离的增加成指数化衰减，这种变化要比静电库仑力快得多。

溶解力是表面液相媒质作某种排列，形成溶解层(液相和固相的作用区)而引起的排斥力。它涉及到中间媒质的排列，又称为结构力。

疏水力是两个疏水性表面沉侵在水中产生的一种长程吸引力，它比范德华力强，作用距离长，产生疏水力可能是氢键起主要作用。

毛细表面力两个表面间由液相产生的一种引力，它是一种比较大的表面力，微细物体处于湿度比较大的环境下，粉体表面吸水并产生毛细力，会立即粘结成块。

流体动力学表面力是两个颗粒沉浸在粘滞性液体中，并作相对运动时，表面间产生的一种流体动力学的作用力，它通过流体的切应力进行传递。两颗粒相向运动时，它是一种斥力，颗粒分开时则表现出吸力。流体动力学的表面力对决定胶体的稳定性和形态，确定流变性质起着关键作用，同时对烧结，润湿，裂纹传播过程也有重要影响。

短程表面力也称接触力，是表面间距离非常近时，表面上原子的电子发生转移或重叠形成化学键或氢键，产生了强的短程吸引力，但进一步靠近时，则产生极短的玻尔斥力(内层电子云重叠，产生泡利效应)。接触力对颗粒凝聚后的分布，附着力，断裂，摩擦等都有重要作用。

表面力对材料工程有着重要影响。极性溶剂中溶入颗粒，颗粒能保持一定距离而不凝聚，形成稳定的胶体状态，主要是电偶极矩层的排斥表面力和色散吸引表面力的平衡作用。弄清表面的电荷机理，就可以控制表面力，从而决定颗粒是作为胶体状分布或凝集。在应用上通过温度，PH 值，表面活性剂来控制电荷浓度，从而控制粉体颗粒的大小和分布。

表面力对粉体制备起着重要作用。例如陶瓷工艺的主要过程是粉碎颗粒(粉体加工)，对不同成分的粉体分散和混合、选粒，成型，除去不需要的添加剂后，进行烧结。表面力在分散，混合，成型和烧结过程中部有重要作用。物体的分散混合有干法和湿法两种。干法是在大气环境下，将粉体分散混合，颗粒被气相包围。主要表面力有范德华力，静电力，毛细力和接触力。其中静电力和毛细力强烈依赖于湿度，控制温度(低温)，使颗

粒经常带电不产生凝集的水，粉体便于分散混合。湿法是将颗粒悬浮在液相中，颗粒的表面力有范德华力，疏水力，静电力，毛细力，电偶极矩力等，控制表面力就可以使液相中的颗粒分散性或者凝聚性好(排斥力和吸引力)。

表面力在高温过程中也有很大的作用。例如烧结初期，毛细表面力使陶瓷致密化，烧结后期，溶解表面力和结构表面力能决定晶界相的厚度，从而影响陶瓷的高温蠕变，ZnO压敏电阻的性能和稳定性。陶瓷表面的金属化层的附着力与陶瓷—金属交界面的表面力有直接关系，陶瓷金属化通常在高温下进行，可以通过扩散和化学反应来加强表面力。

表面力对材料的裂纹有重要的影响。对于块状脆性材料，表面能中主要由短程本征键起作用。干燥环境下，裂纹形成和传播过程带电，界面能中静电力起主要作用，在潮湿环境下，毛细表面力起主要作用。

溶解表面力和结构表面力对裂纹自愈合非常重要。通过分子或表面键合，或者物理吸附，裂纹可从环境中吸附一层到两层的杂质分子或外来物进行自愈合。裂纹愈合可看作被界面捕获。如果裂纹处有液相层，也能使裂纹自愈合。

表面力在确定裂纹剖面结构，材料的断裂力学和裂纹可逆性方面起着很大作用。裂纹一旦形成，表面力将对裂纹行为有重大影响，表面力是排斥力，则使裂纹继续扩大，表面力是吸引力，会使裂纹愈合。

在复合材料中，表面力对各相间的分布，对复合材料的强度，电性能，摩擦力，陶瓷的润滑性能的影响都很大。

7.4 表面与界面的结构

7.4.1 清洁表面的结构

清洁表面是指表面经过特殊处理后，保持在 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ 超高真空下的状态。特殊处理的方法很多，有离子轰击和退火热处理，解理，热蚀，外延，场效应蒸发等，其中离子轰击加退火热处理是目前最普遍采用的方法。

由于表面处原子周期性排列突然中断，形成了附加表面能，表面原子的排列与内部有明显的差别。为减小表面能，原子排列必须作相应的调整，调整有两种方式，一种是自行调整，经过 4~6 层后，原子的排列与体内非常接近，晶格常数差已小于 0.01nm。另一种是靠外来因素调整，表面能减小，系统稳定，图 7—11 表示了几种清洁表面结构，分别叙述如下。

1. 弛豫

弛豫是指表面区原子或离子间的距离偏离体内的晶格常数，但晶胞结构基本不变，如图 7—11(a)所示。

离子晶体的主要作用力是库仑静电力，是一种长程作用，因此表面容易发生弛豫，弛豫的结果产生表面电矩。例如 NaCl 晶体的弛豫，如图 7—12 所示。在表面处离子排列发生中断，体积大的负离子间的排斥作用，使 Cl^- 向外移动，体积小的 Na^+ 则被拉向内部，同时负离子易被极化，屏蔽正离子电场外露外移，结果原处于同一层的 Na^+ 和 Cl^- 分成相距为 0.026nm 的两个亚层，但晶胞结构基本没有变化，形成了弛豫。

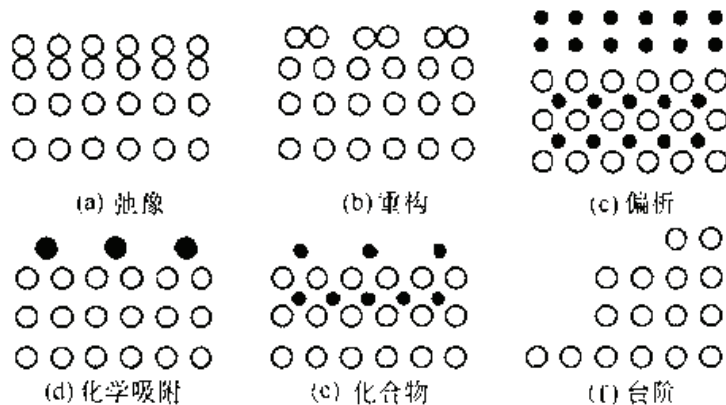


图 9-11 几种清洁表面结构

弛豫主要发生在垂直表面方向，又称为纵向弛豫，弛豫时的晶格常数变化将取决于材料的特征和晶向。弛豫不仅于表面一层，而且会延伸到一定范围，例如 NaCl(100)面的离子极化是发生在距表面 5 层的范围。

许多金属氧化物的表面都容易发生弛豫，并使表面带负电，产生表面电矩。当金属氧化物以粉体形式存在时，颗粒尺寸为亚微米级超细粉，则表面非常大，弛豫产生的表面电矩使粉体难以紧密接触，给成型工艺带来困难。

对于大多数粉体来说，表面原子都有不同程度的弛豫，V 族元素原子向外移动，III 族元素原子向内移动，弛豫使键能发生旋转，并对表面态产生影响。

2. 重构

包括化合物半导体材料在内，许多半导体，少数金属的表面，原子排列都比较复杂，在平行衬底的表面上，原子平移的对称性与体内显著不同，原子作了较大幅度调整，这种表面结构称为重构。重构有两种，一种是表面的晶面与体内完全不同，称为超晶格或超结构。另一种是表面晶格常数增大，即表面的原尺寸大于体内。发生重构是由于价键发生了畸变，如发生退杂化等，情况比较复杂。例如 Si(111)2x1 重构就是价键在表面处发生退杂化引起的。Si(111)x 2x1 是平行衬底的表面上原子排列的伍德标记。当表面晶格的矢量与衬底的矢量平行时，表面晶格可表示为

$$R(h\ k\ l)p \times q \text{ ----D}$$

R 表示为衬底材料，(h k l)为衬底平面的密勒指数，p x q 表示表面原子排列的晶格常数

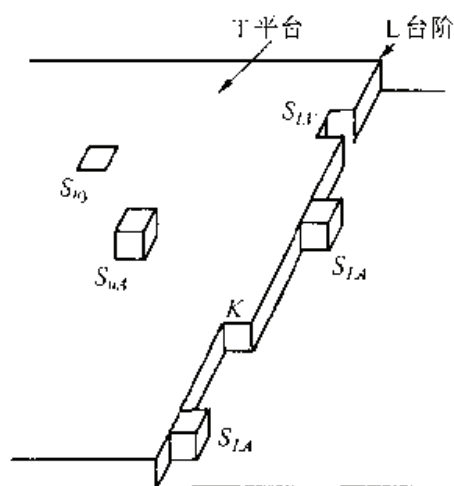


图 9-12 清洁表面上的缺陷

是体内的倍数, D 是表面覆盖层或沉积物质, 这里表面覆盖层和衬底相同, 可略去。因此 Si(111)2x1 表示 Si 单晶表面上原子排列的晶格常数是体内的两倍。下面予以说明。在体内, Si 原子间由 sp^3 杂化而键合, 原子以四面体型连接, 形成金刚石结构。在理想的(111)面上, 硅有一根悬挂键, 即一根没有电子配对的 sp^3 键。但在表面, 由于周期势场发生中断,

原子接近孤立原子, 该处原子具有的悬键恢复成纯 p 键或纯 s 键, 称之为近杂化。如果表面的悬挂键近化为纯 P 键, 则硅的下面三根键为 sp^2 杂化:

s^2+p^2 sp^2+p^1 键角 120°

另一种悬挂键近化为 s 键, 则形成

s^2+p^2 p^3+s^1 键角 90°

体内硅间的键合是 sp^3 杂化键

s^2+p^2 键角 109°

sp^2 键角比 sp^3 键角大, 将把表面原子往下拉, p^3 键角比 sp^3 键角小, 使表面原子上升, 这样硅表面就有两组原子 sp^2p 和 p^3s , 晶胞尺寸在 x 方向必然比原来大两倍, 即形成 Si (111)2x1 重构。

3. 叠 层

叠层是指当有其他原子进入表面时, 出现体内不存在的表面结构, 也称覆盖结构。表面的外来原子可以来外部, 如周围的环境气氛, 也可以来自内部杂质的偏析。它们有序或无序地吸附在晶体表面的顶层上, 也可以外延生长在晶体的表面顶层上, 形成重构或超结构, 甚至可以进入表面, 与表面原子发生键合, 形成表面金属或化合物。如果表面原子是范德华力引起的物理吸附, 则吸附层可能是多层的也可能是单层的。化学吸附一般是单层的, 并有固定位置。

表面叠层与化学吸附, 物理吸附, 重构, 外延生长, 氧化, 固相反应, 催化等现象关系非常密切, 受到广泛重视。

4. 清洁表面的缺陷

上述的清洁表面是一种热力学不稳定状态, 存在着各种类型的表面缺陷。

(a) TLK 表面模型

TLK 表面模型表示了表面存在的缺陷, 从原子级水平看, 表面不是平坦的, 有平台(Terrace), 台阶(Ledge)和扭折(Kink), TLK 就是平台, 台阶和拉折的组合。

表面分析结果表明, 许多单晶体的表面实际上是图 7--32 所示的情形。

实验观察到解理面上有台阶, 退火后的表面也有台阶, 由于表面上台阶高度不同, 分布密度不同, 电子束从不同台阶反射时会产生位相差, 因此可以利用低能电子衍射(LEED)测量台阶的高度和密度, 有时可以用扫描电镜或进射电镜直接观察。

有一些高密勒指数面, 实际是由平台和扭折组成的, 也称为梯阶表面。高密勒指数面可表示成: $W(h_1k_1l_1)x(h_2k_2l_2)$

$(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$ 分别为平台面和台阶面的密勒指数, W 是平台的密度(以原子为单位)。对于一个梯阶面, 若它的密勒指数较高, 则该面称为扭折面。研究表明, 高密勒指数的表面, 从原子尺度看是不平整的, 它们有比低密勒指数的表面更多的缺陷, 因而具有更多的表面能, 活动性大, 稳定性差。

台阶一般是比较光滑的, 由于台阶处原子的活动能力大, 当温度升高时, 台阶上的扭折数会增加。

在 TLK 模观中, 不同原子位置的配位数, 即最近邻数 N 是不同的, 例如平台为 fcc 的 (111)面, 平台上的吸附原子配位数 N 为 3, 吸附原子对的 N 为 4, 台阶上吸附原子的 N 为

5, 台阶扭折处的原子的 N 为 6, 台阶内的原子的 N 为 7, 处于平台内的原子的 N 为 9。

实验表明在硅的解理面上, 台阶密度高时, 粘附系数明显增加。在台阶上, 有时电场强度值非常高, 所以台阶和扭折是催化和固相反应的活化中心, 局部电场也会使附近的分子极化或解裂。例如台阶能解裂 H—H , C—H 键, 扭折能解裂 C=O 键, 加强 C—C 键。因此 TLK 表明的台阶和扭折对晶体生长, 气体吸附和反应速度等影响非常大。

(b)缺陷

平台上的主要点缺陷是吸附或偏析的外来杂质原子, 表面能使表面原子比体内原子具有更大的活性, 形成点缺陷的能量小, 因此表面上的热平衡点缺陷浓度远远大于体内。

另外, 表面上的正负离子空位对, 空位群, 杂质空位对也是一种表面点缺陷。

(c)位错

众所周知, 表面是位错的露头处, 一条位错相当于直径为原子尺寸的一根管道, 从体内通到表面, 位错在表面露头, 则在表面形成一个小台阶。

对于多晶体, 是由几组或几十组晶面随机分布, 晶界可看作是由一系列位错构成, 因此会在表面出现一系列位错网络。利用位错能吸引杂质原子的原理, 可用修饰的方法观察位错网络, 也可用透射电镜来研究, 而场离子显微镜能直接观察位错网, 甚至表面台阶。

7. 5 实际表面结构

7. 5. 1 表面形态

固体表面无论经过多么精细的研磨, 抛光处理, 在电子显微镜下观察, 其表面部是相当不平整的, 表面除出现明显的起伏, 还可能伴有裂纹和空洞。

粗糙度(即表面光洁度)就是用来描述表面不平整程度的。通常表面起伏的波形小于 1mm 为表面粗糙度讨论的范围。测量表面粗糙度时要选用一条轮廓中线, 在此线上, 粗糙度为零。表面粗糙度的评价参数有三种

(a)轮廓算术平均偏差 R_a , 其近似表述式为

$$R_a = \sum_i^n \frac{|y_i|}{n} \quad (7--21)$$

式中, y_i 是测量点到中线的距离, n 是测量点数。

(b)微观不平整十点高度 R_z

这是测量轮廓的 5 个最高峰 y_{pi} 和 5 个最低谷 y_{vj} 平均值之和

$$R_z = \frac{\sum_{i=1}^5 y_{pi} + \sum_{j=1}^5 y_{vj}}{5} \quad (7--22)$$

(c)轮廓最大高度 R_y

除去个别明显偏离值之后, 通过最高峰和最低谷分别作平行于中线的平行线为轮廓最大高度 R_y 。

国标根据 R_a 和 R_z 的数值大小, 将粗糙度分为 $\nabla 1—\nabla 14$ 级。

对于多晶材料，薄膜材料，以及有孔材料，通常用粗糙系数 R 来表示。

$$R = A_r / A_g \quad (7-23)$$

式中， A_g 为几何表面； A_r 实际表面，一般是通过吸附实验，按照吸附公式计算出来的。如果表面不平整，而且有孔， A_r 就大， R 也就随之变大。

表面的不平整性，对光刻，细微加工，磁记录，电位器噪声都有很大的影响，而且与材料的润湿，摩擦，抗蚀等也密切相关。

7.5.2 表面组织

金属经抛光后，其表面组织为氧化物(0.01~0.1 μm)—贝尔比层(5~100nm)—严格变形区(1~2 μm)—明显变形区(5~10 μm)—微小变形区(20~50 μm)，如图 7—13 所示。一个经过严格研磨抛光的金属，在距表面 1 μm 内，晶粒尺寸与体内明显不同，特别在距表面 0.1 μm 的范围，晶粒尺寸很细，表面层上有非晶态存在，这是研磨抛光过程引起局部升温，使该区局部熔化，强烈变形和再结晶，晶粒变细。有非晶态存在的表面层称为贝尔比层，它是一个薄层，厚度为 5~100nm，其成分是金属和它的氧化物的混合物，与体内性质有明显差别。贝尔比认为抛光是一种表面张力效应，表面层原子被抛光剂撕去，下面一层在瞬时保持它的流动性，并且在凝固之前，由于表面张力的作用变得平滑。非晶态是不稳定的，表面层在放置过程中有可能重新结晶。

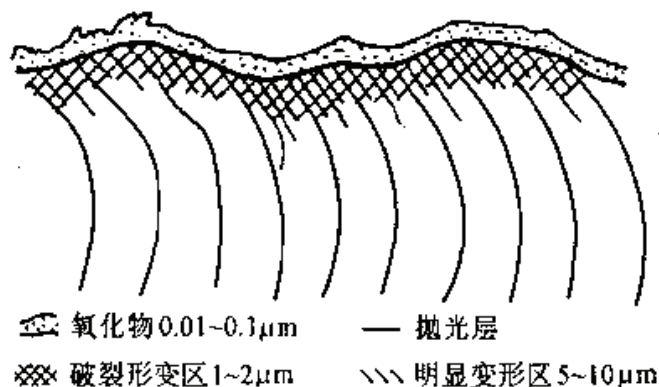


图 9-13 抛光金属表面附近的组织

非金属材料的抛光表面的性质取决于材料的硬度和脆性。材料越硬表面形变越小，这时材料的结构可能由非晶态，微晶和小晶块组成。对一些发生型流变的硬质材料，表面能被剪断，而不破坏其内聚力，这时表面抛光层内存在有极小的晶粒。非金属的抛光层往往有微裂纹和空洞等缺陷。

加工方式对表面组织和表面的损伤区有直接的影响。经过机械加工的表面，在离表面 1~2 μm 范围，除了贝尔比层都是严重的畸变区。尽管晶体结构与内部差不多，但原子偏离平衡位置非常明显。在 20~50 μm 范围内则为微小变形区。

残留损伤区很大，有时会达到 100 μm 。在残留损伤区存在着残余应力，这种残余应力可分为宏观残余应力和微观残余应力两种。前者是由于物体受外部不均匀变形，热应力产生的塑性形变，相变或沉淀析出物体体积变化或化学变化等因素产生的。后者是由晶粒的热膨胀，弹性模量各向异性以及晶粒位向差等因素引起的；或者晶粒内的塑性变形造成的；或者是晶界处夹杂物，沉淀相以及相变产生的第二相所造成的。残余热应力可以通过

退火热处理等方法消除。

在陶瓷和粉末冶金工艺中，常采用球磨或振磨等方法，使粉末细化增加比表面，并形成

成一定厚度的表面畸变区，这有助于加速烧结和固相反应的发生，因为表面畸变区的原子处于高能不稳定状态，活性非常强，在固相反应和烧结过程中，是主要的反应活性中心。但有时表面畸变区又是应尽量避免的，例如硅片，抛光产生的贝尔比层在其他工艺中可能感生出位错，层错等二次缺陷，严重影响器件的电气特性和成品合格率，因此要对硅片进行腐蚀，消除贝尔比层和明显畸变区。

7. 5. 3 表面成分

一般金属表面的组成为气相、高价氧化物、低价氧化物、金属。严格地说，在气相和金属之间的过渡区内是氧化物固熔体的混合物。

在金属与空气之间有一个相当稳定的过渡区，由氧化物、氮化物、硫化物、杂质、吸附气体以及与表面接触过的物体痕迹组成。这个区域的成分与金属本身有关，也与环境气氛及清洗工艺有关。

金属表面的氧化程度取决于周围环境的温度，氧分压，湿度等因素。例如铁在 570°C 下，表面区组分为：空气， Fe_2O_3 ， Fe_3O_4 ，Fe， 570°C 以上，表面区组分为：空气， Fe_2O_3 ， Fe_3O_4 ， FeO ，Fe；在氧分压较低时，先形成低价氧化物，随着氧吸附时间增加逐步形成高价氧化物，所以由表及里是高价氧化物向低价氧化物的过渡。

合金表面的成分与金属情况类似，也有氧化物、硫化物、碳化物等成分，但要比金属复杂。

合金材料表面容易出现比体内含量高的富集元素。例如不锈钢，它的主要成分为 Fe 和 Cr，Fe 的氧化物 Fe_2O_3 ， Fe_3O_4 不致密，Cr 的氧化物很硬而且致密。在 Fe—Cr 合金中，Cr 是合金表面的富集元素，它氧化生成 Cr_2O_3 后能起到防止 O 继续渗入的保护作用，使不锈钢不生锈，离子散射谱(ISS)研究表明，在 Fe—Cr 合金中有两个界面，一个是空气、氧化物界面，另一个是氧化物、金属界面。前者 Cr 的含量不是最高的，而是在距氧化膜十分之几纳米处，Cr 含量最高，然后逐渐减小，直至氧化物、金属界面附近，Cr 含量接近体内值。不锈钢表面含量与加工方式有关，如果表面吸附 CO 后，铬含量会减少，如有 Zr 的存在，不锈钢抗氧化能力增强，这说明合金的耐蚀，抗氧化及可焊性与表面区的成分有关。微量的添加剂分布在晶界与表面附近，对合金的性能都会起到明显的改性作用。

化合物的成分可用能谱分析或俄歇电子谱(AES)分析确定。一般清洗后的 GaAs 表面有氧和碳原子，用 AES 分析 GaAs 时，出现了 C, O, Ga, As 的特征峰就说明了这一点。其他化合物半导体情况大体类似。氧化物表面往往出现体内不存在的成分，例如 Al_2O_3 和 TiO_2 表面，发现有 Al_2O 和 AlO 及 TiO 和 Ti_2O_3 等氧化物。这主要因为清洁氧化物表面有很多空位和台阶等表面缺陷，有些金属氧离子又可能有几种电离态，特别是过渡金属离子更容易变价。

由于氧化物表面的缺陷带电，会发生明显的吸附效应，初生氧化物的表面有相当活泼的化学反应能力，常吸附水分并解离成 OH^- ，使表面的物理化学性质明显改变。

玻璃表面也会吸附一定水分，使 OH^- 与 Si^+ 结合，从而影响玻璃的表面结构。维尔认为玻璃在距表面一薄层内，具有亚表面结构，原子或离子排列完全没有对称性，超靠近表面，原子的对称性越差，而且在亚表面层内由于原子尺寸差异，会有许多原子间隙，形成微观多孔性表面层。

7.5.4 高温下的固体表面结构

对高温固体表面的研究。可以更好地了解热处理、烧结、融体冷凝时的缺陷。固体表面原子的振幅比体内大得多，表面热传导系数及热膨胀系数明显地高，在低于熔点的高温下，表面附近的原子发生了强烈的热振动，表面及表面附近感生出许多表面位错，滑移带，空位群，即在高温下表面区产生了高度变形。而且也可能感生出微裂纹，使表面区分裂，出现小晶块。这些现象表明，高温时，固体表面原子由于热起伏，使振幅大的原子离开平整表面，形成台阶，并留下许多空位，为了降低自由能，分散空位冷凝聚、崩塌，形成空洞、形成空洞团或微观空洞。这时如果周围晶格上的原子跃迁到这些微观空洞上，则形成了充满非晶态的微观空洞，交界处产生张应力。这一畸变区会进一步感生位错，滑移带和微裂纹，从而增大了表面，晶界的畸变活动。图 7--14 表示在熔点附近高温表面或晶界附近的原子排列。

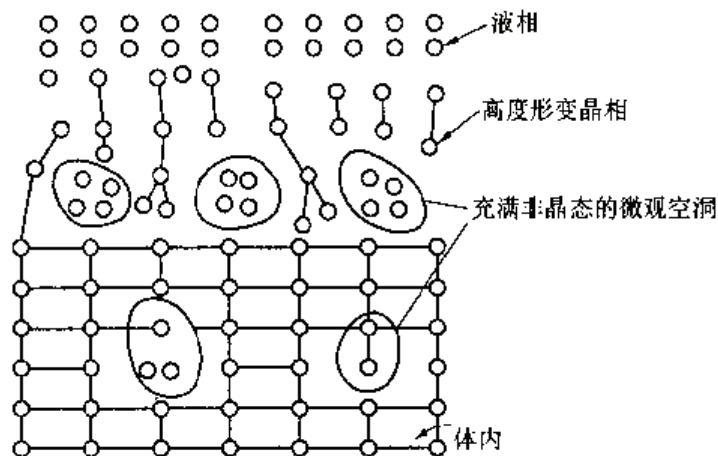


图 9-14 高温下固体表面原子排列示意图

7.6 晶体的界面结构

7.6.1 晶粒间界

多晶材料中晶粒间的交界过渡区称为晶粒间界。晶界对材料的力学、光学、磁学和电学的性质影响很大，因此对晶界的研究开发应用，对提高材料的可靠性，开发电子材料及元器件都具有重要意义。

晶界主要有以下几种模型：

(1) 堆垛层错

堆垛层错是晶体原子按密堆积堆积时，堆错了一层或几层原子，在纳巴罗—弗朗克模型中可以明显看出有错排层。堆垛层错简称层错。层错是堆积中原子排错了一层，但在该层上原子仍是密排的，整体上看，这层原子只作了一个整体相对平移，到了另一组平衡位置上。按错排层数，层错可分为本征层错，双重层错及多重层错。例如密排六方堆积有本征层错和双重层错两种，用纳巴罗—弗朗克符号，可写成如下形式：

本征层错 - - - - $\nabla \Delta \nabla \nabla \Delta \nabla$ - - - - 或 - - - - ABA / CAC - - - -

双重层错 - - - - $\nabla \Delta \nabla \nabla \nabla \Delta \nabla$ - - - - 或 - ABA / C / BC -

除此之外，还有化学堆积层错，这是在化合物材料中，由于化学计量偏离，某种原子或离子的空位聚集之后形成的。例如高温冷却的 Sb_2Te_3 化合物中可观察到化学堆积层错(图 7-15)。一般地讲，界面能越小出现层错几率越大，例如不锈钢(Fe—Cr)合金中往往有大量层错(界面能为 $13 \times 10^{-7} \text{J} / \text{cm}^2$)，Al 中一般不容易发现(界面能为 $170 \sim 240 \times 10^{-7} \text{J} / \text{cm}^2$)，金、银、铜介于其间(Au 界面能为 $(24 \sim 47) \times 10^{-7} \text{J}$ ，Ag 为 $(21 \sim 58) \times 10^{-7} \text{J}$ ，Cu 为 $40 \times 10^{-7} \text{J} / \text{cm}^2$)。

层错通常在晶体生长，外延，相变及冷加工过程中形成，生长和长大需要通过控制工艺来减少层带。层错在半导体单晶材料中是必须引起重视的晶体缺陷，因为层错破坏了晶格的长程有序，要散射电子，对少数载流子会减少寿命，产生对器件性能的影响，例如造成发射极—集电极短路，漏电增加，或使 p-n 结击穿电压降低等等。

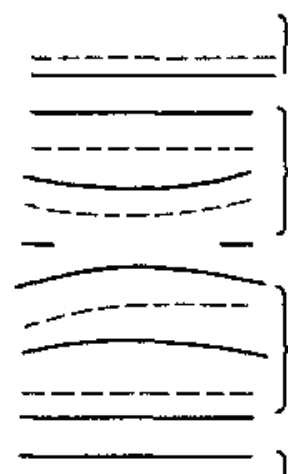


图 9-15 化学堆积层错

(2) 孪晶界面

该晶界是晶体中一部分与另一部分成镜像对称，分为共格孪晶和非共格孪晶两种，前者是境界两侧晶格常数相同，后者是两侧晶格常数不同，中间夹有一系列位错进行匹配，如图 7—16。研究表明晶界面能是层错能的 $1 / 2$ ，其厚度也是层错界面的 $1 / 2$ 。对于非共格孪晶来说，由于孪晶中央有一系列位错，位错畸变区和界面能明显大于层错能。

孪晶界对单晶材料性能的影响与层错相似。

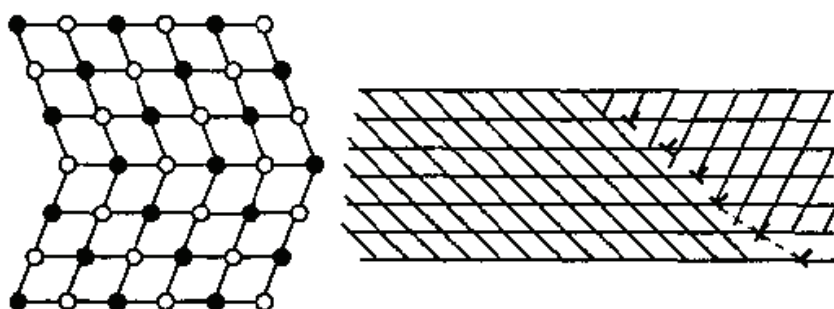


图 9-16 共格孪晶界和非共格孪晶界

(3) 小角晶界

小角晶界理论在前面金属物理学概论中已有较详尽的讨论，已经知道倾斜晶界是晶界区范围内由棱位错交插而成，扭转晶界是由螺型位错形成的。更一般的情况是由纯粹的倾斜晶界和扭转晶界组成的小角晶界，它是一个曲面。确定这种晶界要有五个参数，称为五个自由度，即两个参数确定界面法线矢量 \mathbf{n} ，两个参数确定沿旋转轴的单位矢量

u; 一个参数用来确定旋转角 θ 。

(4)大角晶界

解释晶界现象的大角晶界模型有以下三种

过冷液体模型 该模型认为晶界中原子排列是长程无序，短程有序，具有过冷液体特征，即类似于微晶状态。因此可以认为晶界是各向同性的，在应力作用下特产生粘滞运动，这可以解释葛庭燧的晶界滑移引起内耗的理论。过冷液体比较符合金属与合金的情形，在某些多成分陶瓷和烧结颗粒中也有实用价值。但在另一些情况下，发现晶界扩散并不是各向同性的，而是各向异性的。

小岛模型 这是英国金属物理学家莫特提出的。他认为晶界区内有许多原子排列匹配良好的“岛”，这些岛具有结晶特征，它们散布在原子排列匹配不好的区域(非晶态区域，或称为“海”)。小岛尺寸在几个到几十个原子间距。小岛模型可解释大角晶界扩散时的各向异性。与小岛模型类似的，葛庭燧提出了大角晶界的无序群模型。他认为晶界中有排列比较整齐的区域，也有比较疏松的杂乱区域，后者称为无序群，它们具有较大的流动性。两种模型有些类似，仅仅是着眼点不同而已，莫特是着眼于小岛及其结构，葛庭燧则认为是无序群的分布。形象地说，前者是从海研究小岛，后者是从岛研究海。

斯莫留乔夫斯基提出了位错结构残留模型。他认为沿晶界扩散之所以各向异性，是由于大角晶界处位错结构的残留，残留程度随晶界角 θ 变化， θ 角很小时，可以用位错模型， θ 接近 45° 时，晶界各向异性消失，接近小岛模型。因此可以说，斯莫留乔夫斯基晶界模型是对小岛模型的补充，如图 7—17 所示。

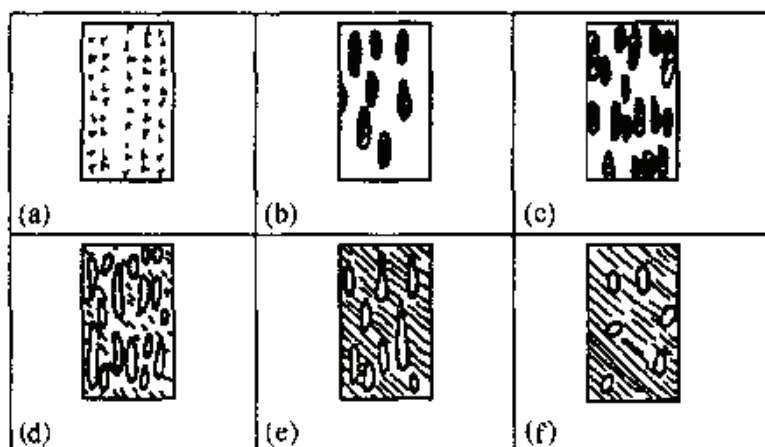


图 9-17 斯莫留乔夫斯基晶界模型

重合位置点阵模型 这种模型的特点是晶界由晶体绕某些轴旋转一定角度后形成。转动前后晶格上一些原子位于一个比原点阵大的超点阵上，这种较大的点阵称为重合位置点阵。重迭模型认为，晶界中如果其中的原子与原先点阵重迭的越多，这样的晶界面能越低，越稳定，出现的几率越大。从结构周期性考虑，重迭模型中有很大部分原子处于晶格渐变状态，因此晶界原子容易移动，活性较大。

除重合位置点阵模型外，还有 O 点阵模型和全同位移点阵模型。

7. 6. 2 相 界

在热力学平衡条件下，不同相间的交界区称为相界。相界有以下几种。

非共格相界 两相不同时，相界两侧晶体结构不同，晶格常数不同，即原子排列方式不同，没有固定的相位关系。这种晶界里必然有一个过渡区，原子排列方式复杂。例如

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，靠近 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 处接近刚玉结构，靠近 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 区时，原子排列又接近于光晶石结构，中间逐步变形。更多情况是杂质在晶界的偏析会使过渡区形成一个新晶界相，它不同于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相。

通过上述的讨论可知，不同晶体结构的相界称为非共格相界，相界处原子排列复杂，

同时有杂质空位等缺陷。

共格相界 对照非共格相界的讨论，显然可以知道，如果相界处两相具有相同或相近晶体结构，晶格常数也比较接近，那么相界面的原子通过一定变形，使两侧的原子排列保持一定相位关系，这种相界称为共格相界。

相界面附近的原子变形是指如果两相结构相同，晶格常数大的相在相界处稍作收缩，晶格常数小的稍作扩张，其结果在相界处基本上仍能保持原晶体结构，但相界处产生弹性附加形变能，它是相界能的主要部分。

准共格相界 两相具有相同或相近的晶体结构，但晶格常数或晶向小于 10% 的偏差，这时靠交界处的原子变形来形成相界，会产生过大的弹性畸变，使相界不稳定。但在界面上形成一定有规则的位错，界面能会变低，这种界面称为准共格相界面，如图 7—18 所示。当一种材料的晶格常数大于另一种材料，即图中 $b > a$ 时，两相界面上位错会平行排列，称为失配位错。位错间距 D

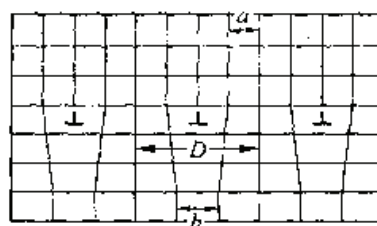


图 9-18 准共格相参与失配层位错

$$D = ab/(b - a) \quad (7-24)$$

如果 a, b 差别很小， D 就很小，失配位错密度大，畸变能也大，这时会感生出其它类型的位错和缺陷，有时能使相界面处开裂。

在超晶格材料中和异质外延生长时容易出现这种失配位错。

7. 6. 3 多晶体的晶界

在多晶体中，三个晶粒间的夹角由晶界能的数值决定

$$\frac{\gamma_{23}}{\sin\phi_1} = \frac{\gamma_{31}}{\sin\phi_2} = \frac{\gamma_{12}}{\sin\phi_3} \quad (7-25)$$

式中， ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 分别是两晶粒间的二面角， γ 是晶界界面能。多晶体中晶粒的形态主要满足两个基本条件，充塞空间条件和自由能极小条件。根据这两个条件，多晶材料的二维截面上两个晶粒相交或三个以上的晶粒相交于一点的情况是不稳定的，经常出现的是三个晶粒交于一点，其二面角的关系由式(7—25)决定。当晶界交角为 120° ，晶粒的截面都是六边形的。这时晶界是平直的。但实际晶粒并非都是正六边形的，会出现弯曲晶界。从界面能量考虑，弯曲晶界是不稳定的，如果温度足够高，多晶体会发生传质过程，这时弯曲的晶界会沿着曲率运动，使界面减小，以降低系统的自由能，这个过程要通过消耗周围的小晶粒来使多边形晶粒长大。再结晶中的少数晶粒异常长大并吞食周围的小晶粒就是这种传质过程。

第二相在晶界上的分布对材料的物理化学性质会产生明显影响。例如粉末压块烧结过程中出现液相并往晶界铺展，直至固相颗粒全被液态薄膜隔开，又如多晶金属膜晶界上，总有一定数量导电性差的氧化物，以膜状分布在晶界的周围，从而影响金属膜的电阻率和电阻温度系数。

多晶体中的晶界大都是大角度晶界，具有低能晶界特征。

晶界是一个过渡区，也是一个缺陷密集区，从原子排列角度考虑，从一个晶粒到另一个晶粒不可能发生突变，因此晶界具有一定程度的长程有序，同时晶界又是点缺陷源和聚集地。

多晶材料中热缺陷的增加或减少都是通过晶界来完成的。晶界中还集中了很多位错，这些位错在晶界区起着非常重要的作用。

在晶粒内，杂质原子周围产生一个很强的弹性应变场，化学势高，而晶界处结构疏松，应变场弱，化学势相对体内而言较低，因此体内杂质会往晶界集中，即在晶界处会发生偏析，这种偏析有时会对晶体的耐蚀性，蠕变，脆性和电性质起关键作用。对一些氧化物或化合物多晶材料，由于晶界处的大量空位，会使晶界处的成分产生化学计量偏离。

对于多晶体离子来说，它的结构单元是带电的，因此缺陷也带电，这种晶界电荷的存在，有时会形成空间电荷区，晶界态和陷阱，直接影响材料的电学、光学和磁学性能。

陶瓷是一种多晶或微晶体系，因此陶瓷晶界具有特殊重要的意义。一般来说，陶瓷的晶界要比金属和合金的晶界宽，结构和成分都非常复杂，除具有一般晶界的特性外，还具有如下一些特征。

陶瓷主要由带电单元(离子)，以离子键为主体构成，带电结构单元要影响晶界的稳定性。例如氧化物，碳化物和氮化物形成的陶瓷，离子键在晶界处形成静电势，静电势强烈受缺陷类型、杂质和温度的影响，会对陶瓷的电学和光学性质产生主要的影响。

陶瓷中的少量掺杂对晶粒尺寸和晶界性质起到决定性的作用。例如掺杂 MgO 的氧化陶瓷，晶界性质有明显变化。有人将陶瓷晶界分为特殊晶界和一般晶界。特殊晶界由小角晶界、重合位置点阵晶界和重合转轴晶界组成，属于重合晶界，这些晶界都是低能晶界。一般晶界由失配位错构成，属于接近重合晶界，它的晶界能略高于特殊晶界。例如掺杂 Mg 氧化陶瓷由很多特殊晶界组成，这种材料具有很好的稳定性，在高温下，晶粒不会明显增大，晶界也不易移动。因此能在高温下，承受大约压应力。掺杂对陶瓷材料中特殊晶界的比例和分布有很大的影响，在功能设计时非常有用。

陶瓷晶界处往往有大量杂质凝聚，当凝聚到一定程度时会形成新相，称为晶界相，杂质的偏析和生成晶界相对陶瓷的物理性质和化学性质都有重要影响。杂质在晶界的分布如图 7—19 所示。

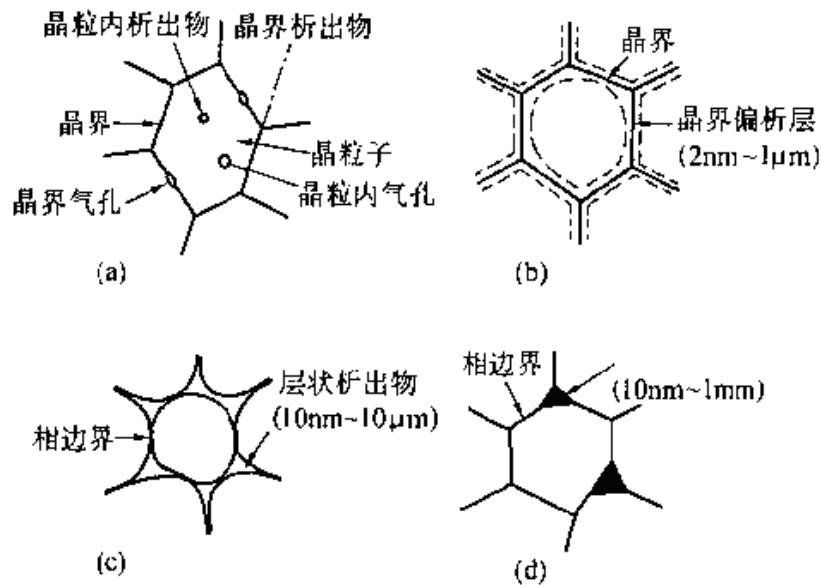


图 9-19 杂质在陶瓷晶界的分布

通常认为氧化物陶瓷的脆性也与晶界有关。研究表明，吸附在晶界的水汽感生堆垛层错，是微裂纹源，它会逐渐开展成宏观裂纹，使陶瓷出现脆性。

7. 6. 4 界 面

界面是指两个或数个凝聚相的交界面，通常是指两种不同相间的有规则界面。从工艺角度来说，界面有由氧化、腐蚀、粘连等化学作用生成的界面；有由真空沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)、热压、界面扩散等形成的固态结合界面，有液相沉积和凝固共生的分解面，有熔焊或粘接的界面等。

1. 硅—二氧化硅界面

随着技术的发展和生产条件的改进，目前硅的完整性和纯度以及二氧化硅的纯度都达到了相当高的指标，Si-SiO₂ 界面不但能够控制，而且也能排除本质因素，促进了理论研究取得迅速进展。另外，Si-SiO₂ 对元器件和电路的性能影响非常大，直接关系到产品的可靠性和产品率的提高。在这种既有实用价值又有理论研究意义和可靠的情况下，硅—二氧化硅界面是目前研究最多的一种。

Si-SiO₂ 界面结构具有三层模型，迪安模型和约翰尼森模型。前两种模型都是由三层组成，第一和第三层分别是含有较多位错的 Si 晶体，第三层，即最外层都是非晶态网络。不同的是中间层结构：三层模型中的第二层是较完整的 SiO₂ 层，厚为几个原子间距，具有二维晶格结构，而迪安模型中的中间层的 SiO₂ 缺氧较多，有很多不饱和键。约翰尼森模型则是前两种模型的综合并加以适当修正。他认为 Si-SiO₂ 界面区内有硅岛，即硅夹杂物，硅岛由几个到几十个硅原子组成，中间层的成分是 SiO_x，1 < x < 2，厚度为 35。

迪安模型可以解释 MOS 结构中的许多现象，约翰尼森模型则较好地解释硅和二氧化硅界面的许多现象。

在硅和二氧化硅界面附近有许多缺陷。在靠近硅一侧主要缺陷是热氧化层错，它来自表面损伤，硅中空位和辐照损伤缺陷，二氧化硅中的硅岛也感生出层错。而在靠近二氧化硅一侧主要是针孔，裂纹，空洞和金属夹杂等宏观缺陷，以及氧空位，硅空位等微观缺陷。硅和二氧化硅界面处有三类杂质，杂质有非金属 O²⁻，Cl⁻，F⁻；金属杂质离子有 Au⁺，Cs⁺，Be⁺，Mg⁺，Cr³⁺，Ni³⁺；硅的施主或受主离子有 P⁺，B⁺，Ga⁺，As²⁻。这些杂质有些是根据某种功能设计有意加进去的，有的是污染造成的。由于晶界偏析，晶界上的杂质

浓度远远超过晶体内部，因而产生附加的杂质效应。杂质效应是使界面可动离子电荷密度 N_m 发生变化；有些杂质如 Au, Cs, B, P 等能使固定氧化物电荷 N_f 发生变化；有些杂质如 Cr, Ni, Au 具有多重能级，可使界面态发生变化，也可能形成杂质界面陷阱；杂质引起界面附近缺陷数量变化，例如 Cl^- 使热氧化层错明显减少。由上述讨论可知，杂质对界面的电学，光学等性能起着关键的控制作用，掺杂是一种非常有意义的工艺。

2. 金属—半导体界面

近年来采用 AES, UPS, XPS, RBS 和 TEM 等分析技术，对金属—半导体界面进行了大量的研究，发现金属—半导体的界面不是突变区。经热处理后，一般的金属—半导体接触由金属—硅氧化物—硅三部分组成。在界面处原子间产生扩散，形成具有一定宽度的过渡区。研究表明硅能与很多金属发生反应，生成各种形式的金属硅化物。对化合物半导体来说，原子间在扩散之后产生化学计量偏离和空位等缺陷，它们对肖特基二极管势垒高度起决定作用。与半导体工艺和器件有关的硅化物有 Pd_3Si , $PdSi_3$, $PdSi$, Pd_2Si , Pt_2Si , Ni_2Si 等，它们都具有金属特性，因此，金属硅界面性质由硅化物和硅之间的界面特性决定。硅

和一些金属间的界面是硅器件和集成电路中的互联及形成肖特基二极管势垒(阻挡接触)时经常遇到的，是硅器件研究中的一个重要课题。

3. 金属—非金属界面

金属—非金属界面对金属腐蚀、催化过程及电子元件的电接触和封装等影响非常大，在许多应用技术领域是人们十分关注的问题。

对 Ni / MgO 界面来说，Ni 是 fcc 结构，MgO 是 NaCl 型结构，晶格常数 $Ni < MgO$ ，晶格明显失配，但两种材料热膨胀系数接近，热应力较小。观察分析表明，Ni / MgO 界面处 Ni 和 Mg 元素的混合区小于 40nm；在交界区，Ni 发生了重结晶，(001)MgO 平行于(021)Ni，[100]MgO 平行于[100]Ni，[010]MgO 平行于[012]Ni，这种结构关系的界面具有较低的界面能；交界区产生的失配位错集中在很窄的范围(<1nm)；在 Ni 一侧 20nm 区域内有大小 10nm 的 NiO 微晶。这表明，金属—非金属界面一般都有晶格失配，要使界面稳定，在界面处必须存在一个有一定界面的过渡区。这个过渡区由金属，金属生成的氧化物和非金属(氧化物或陶瓷)组成，晶格按最小自由能原理作适当分布。界面内还有杂质，失配位错和位错以及应力畸变。

金属与它生成氧化物的附着力和稳定性，对金属腐蚀与防护，材料的装饰，封装和电子器件制造都有直接影响，因此金属和非金属界面的附着性能非常重要。附着力来自金属和非金属间的键合作用或机械锁定作用。在高温高压下的金属和非金属界面，容易发生互扩散或固相反应，产生明显键合。例如 Ni / MgO, Al / ZrO_2 界面；有的甚至生成化合物中间层，例如在 Cu/ Al_2O_3 ；界面处生成 $CuAlO_2$ 化合物中间层。这些事实为某些金属陶瓷可在高温熔焊粘接提供了理论根据。而对在低于 $500^{\circ}C$ 的中温下沉积在玻璃或陶瓷衬底上的金属膜，则认为是一种机械锁定，即化学键力或范德华色散力对附着起作用。研究表明，金属—非金属附着时，镜像作用非常大。

所谓镜像作用是指界面在乎面状态下，由于两边介电常数 ϵ_1 和 ϵ_2 差别非常大，如果 ϵ_1 中存在电荷 Q，则距离面距离 a 处将产生附加能 E_m ， E_m 可表达为

$$E_m = \left(\frac{Q^2}{4\epsilon_1 a} \right) \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right) \quad (7-26)$$

式中, ϵ_2 是金属介电常数, 它的相对值可看作无限大(即 $\epsilon_2 \rightarrow \infty$), ϵ_1 是氧化物介电常数, 一般为 10。由式 7—26 可知, 对于金属—非金属界面, E_m 为负值, 表明界面能降低, 因此产生吸引力, 它是附着力的一部分。界面的附着力由界面的结合能 W_a 确定

$$W_a = W_{om} - \gamma_o - \gamma_M$$

式中, W_{om} 是金属—非金属界面能, γ_o 和 γ_M 分别是氧化物和金属的表面能。对于自由表面 $\epsilon_2 = 1$, 由(7—26)可知, $E_m > 0$, 即镜像作用是排斥力, 增加了表面的不稳定性。 E_m 对 γ_o 和 γ_M 均有贡献, 可使 W_a 降低。从物理意义上来说, 镜像作用反映了电荷对可极化媒质的稳定程度。例如氧化物表面存在可极化金属时, 能量会降低, 产生吸引力, 如果是不可极化的自由空间, 能量就要升高, 产生排斥性镜像作用。

对于一个没有明显键合的金属—非金属界面来说, 镜像作用对附着力起着至关重要的作用。当 NiO(100)面与金属接触时, 整个面呈电中性(正负离子交错排列), 不产生明显的镜像作用, 附着力主要是范德华力, 当 NiO(110)面与金属接触时, 会有明显的镜像作

用(正负离子交叉排列), 计算表明, 金属和 NiO(110)面的附着力是(100)面的一倍, 显示出镜像作用的重要作用。

非金属材料的带电空位、间隙离子和杂质, 都会通过镜像作用对附着力作出贡献。辐照会增加附着作用, 这是由于辐照在非金属材料中产生带电缺陷, 在靠近金属界面处产生镜像作用的结果。实验研究表明, 经过辐照的界面附着力都会明显增加, 特别是金属—聚合物界面和聚合物—聚合物界面, 辐照增加附着作用更显著, 辐照会在聚合物和晶体中产生自由基或各种缺陷, 它们大都是带电的, 因而会产生镜像作用, 增大界面的附着力。

金属—聚合物界面是金属—非金属界面中的一种, 其理论和应用研究都非常重要, 金属中原子对排列长程有序, 聚合物则结构疏松, 原子排列无序。从原子结构上说, 金属—配合物界面是一个突变结, 晶格常数, 热膨胀系数和介电常数都严重失配, 同时, 温度发生变化, 界面处热应力很高, 有时会超过金属的屈服应力, 因此要求金属—聚合物界面要有很强的附着力。如前所述, 金属—非金属界面附着要么经过化学键合, 要么经过机械锁定。例如铬—聚酰亚胺界面(Cr / PI), 它是在 300°C 下, 以每分钟一个单层的速率蒸发而成的, 在表面上发生了化学反应, 从而阻止 Cr 往 PI 中扩散。UPS 和 XPS 分析表明, Cr 和 PI 形成两种 Cr—聚合物络合物, 并有电荷从 Cr 转移到 PI 中的单体上, 形成明显的 Cr/PI 界面, 界面是化学键合。但 Cu/PI 则不同, Cu 在 PI 相同条件下, 在 PI 中具有很高扩散速度, 可穿过 PI 达到另一个衬底的界面, 聚结和钉扎在该界面上, 表明 Cu 和 PI 不发生明显的化学键合, 而是机械锁定。这种金属穿透聚合物薄膜的性质会给界面性能带来不良影响, 也可能带来新的效应。

多层金属薄膜被广泛应用于各种领域, 因此金属薄膜间的界面行为成为一个重要的研究课题。多层金属薄膜的设计与制备, 很大程度上取决于界面的结构特征, 同时要考虑热处理和高温工作状态下界面的行为, 例如原子扩散, 金属间化合物的生成等等, 它们对导电带的性能会产生影响。

金属薄膜作为导电带有双层、三层, 还有多层结构。国内采用的双层导电带主要是

Cr—Au 双层金属膜，国外广泛应用的则是 Ti—Au 薄膜导电带。Cr—Au 薄膜从附着性能，导电性能，抗腐蚀氧化性能来说，都是比较理想的双层导电带，不足之处是在高温下会很快向扩散，使电阻增加，Cr 会进入表面并进一步被氧化成 Cr_2O_3 ，使附着性，焊接性变差，噪声电平增大。因此热处理和使用温度不宜高于 300°C 。金属界面的另一种现象是生成金属间化合物。例如 Ti—Au 薄膜，蒸镀时主要生成 Au_2Ti ， AuTi 和 AuTi_2 ，热处理时主要形成 Au_4Ti 相。

设计多层导电带金属薄膜主要是为了降低成本和提高焊接性能。例如在 Cr—Au 或 Ti—Au 双层中间增加一层或几层铜、镍之类的贱金属，微波传输性能不变，但成本明显下降；如果在 Cr—Au 薄膜中间加一层 Pd 或 Pt，可明显改善焊接性能。多层金属薄膜设计中，除了考虑成本，可焊性之外，还必须考虑对多层膜附着性能的影响。

第八章 低维材料的结构

随着薄膜制备工艺和设备的迅速发展，薄膜技术在工业上得到广泛应用，特别是在电子材料与元器件工业领域，功能材料领域及超硬化合物薄膜涂覆处理技术领域占有极其重要的地位，有些体积材料中不能得到的特殊性能，可以通过薄膜材料来实现。要得到各种性能的薄膜除了掌握各种成膜技术，更重要的是掌握薄膜物理的内容，它对薄膜设计及薄膜研究起着关键性作用。薄膜作为二维材料，其形成过程，结构和缺陷，薄膜的性质都与体积材料有明显不同。

8.1 薄膜的形成过程

薄膜形成过程对薄膜结构和性能有直接影响，薄膜形成的机制也因制备方法而各不相同，但在许多方面，还是具有共同特点。薄膜形成过程一般分为凝结过程，岛形成与结合生长过程。凝结过程是气相原子、离子或分子入射到基体表面后，经历气相到吸附相，再到凝结相的一个相变过程。

8.1.1 凝结过程

原子或分子间的化学键在固体表面突然中断，形成悬挂键。这种键具有吸引外来原子或分子的能力。入射到基体表面的气相原子被悬挂键吸引住的现象称为吸附。吸附状态取决于气相原子的动能。如图 8.1 所示，当气相原子动能较小时，处于物理吸附状态，吸附能为 Q_p 。原子动能较大但小于或等于 E_a 时，则为化学吸附。当气相原子所具有的动能达到吸附能 E_d 时，可达到完全化学吸附，化学吸附能为 Q_c ， $Q_c = E_d - E_a$ 。 E_a 是化学吸附激活势垒，称为激活能，因此化学吸附是一种激活过程。

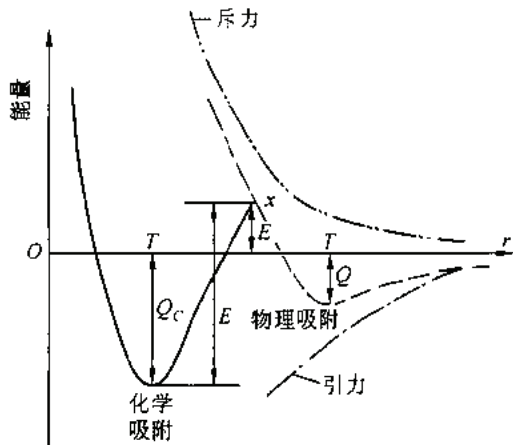


图 11-1 吸附过程能量曲线

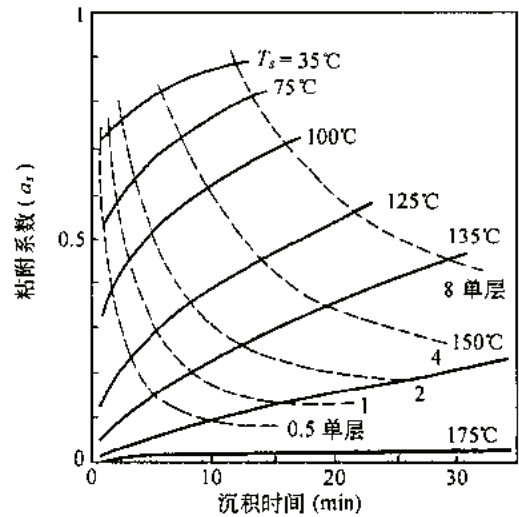


图 11-2 粘附系数与沉积时间的关系

由图中可知， $Q_c > Q_p$ ，所以只有动能较大的气相原子和基体表面产生化学吸附，当气相原子的动能大于 E_d 时，吸附在基体表面的气相原子被解吸，通过再蒸发转变成气相，从这个意义上看， E_d 又称为解吸能。吸附的气相原子在基体表面上的平均停留时间 τ_a 取决于 E_d

$$\tau_a = \tau_0 \exp(E_d / kT) \tag{8-1}$$

式中， $\tau_0 = 10^{-14} \sim 10^{-12} s$ 是单层原子的振动周期，气相原子在基体表面形成吸附原子后，

只具有表面水平方向的动能，依靠这种动能，吸附原子作不同方向的表面扩散运动，扩散使单个原子间相互碰撞，形成原子对产生凝结。平均表面扩散时间 τ_D 为

$$\tau_D = \tau_0' \exp(E_D / kT) \quad (8-2)$$

式中， E_D 是表面扩散能， τ_0' 是表面原子沿水平方向振动的周期。两种特征时间尺度 τ_a 和 τ_D 。 τ_a 越大表明粒子在表面上停留时间越长，越不容易解吸附； τ_D 越大说明表面扩散越困难。通常可认为 $\tau_0 = \tau_0'$ 。平均表面扩散距离 $\langle x \rangle$ 可表示成

$$\langle x \rangle = (D \tau_0)^{1/2} \quad (8-3)$$

式中， D 是表面扩散系数，当相邻吸附位置相隔为 a_0 时，它可以定义成 $D = a_0^2 / \tau_0$ ，因此平均表面扩散距离 $\langle x \rangle$ 可写成

$$\langle x \rangle = a_0 \exp[(E_d - E_D) / kT] \quad (8-4)$$

(** $\tau_a = \tau_0 \exp(E_d / kT)$ 是能够在表面上存在的时间， $\tau_D = \tau_0' \exp(E_D / kT)$ 是表面扩散周期，所以平均表面扩散距离 $\langle x \rangle = a_0 * \tau_a / \tau_D$ ，得到 8-4**))

由上式可知影响凝结过程的参数是 E_d 和 E_D ，吸附能 E_d 越大，平均扩散距离 $\langle x \rangle$ 越长，对凝结过程越有利；表面扩散能 E_D 越大，平均扩散距离 $\langle x \rangle$ 超短，对凝结过程越不利。

凝结是指吸附原子在基体表面形成原子对及其后的过程，即从吸附相转变成凝结相的过程。这种转变是通过表面扩散完成的。扩散是吸附原子的迁移过程，一个吸附原子在迁移过程中与其它吸附原子碰撞可形成原子对，这个吸附原子的捕获面积 S_D 为

$$S_D = N / n_0 \quad (8-5)$$

其中 N 是吸附原子在基体表面停留时间内迁移的次数， n_0 是单位基体表面上的吸附位置数。因此所有吸附原子的总捕获面积 S_x 为

$$S_x = \frac{n_1}{n_0} \exp[(E_d - E_D) / kT] \quad (8-6)$$

其中 n_1 是单位基体表面上的吸附原子数。如果 $S_x > 2$ ，平均地说，在每个吸附原子捕获面积内，至少有两个吸附原子。因此所有的吸附原子都可结合为原子对或更大的原子团，达到完全凝结。

通常采用凝结系数、粘附系数和热适应系数研究凝结过程。

当蒸发的气相原子入射到基体表面上，根据气相原子所具有的动能，可能发生三种现象，即气相原子可能被弹性反射回去，或者在基体表面暂短停留后被再蒸发，大部分气相原子与基体表面原子进行能量交换被吸附。完全被基体表面凝结的吸附原子数与入射到基体表面上的总气相原子数之比称为凝结系数，用 a_c 表示。

当基体表面已经存在凝结原子时，再凝结的气相原子与入射到基体表面的总气相原子数之比称为粘附系数，用 a_s 表示。

$$a_s = 1/J * dn/dt \quad (8-7)$$

其中 J 是入射到基体表面气相原子总数， dn/dt 表示单位时间内基体表面上存在的原子数，

当 $n \rightarrow 0$ 时， $a_s = a_c$ 。

热适应系数是指入射气相原子或分子与基体表面碰撞时相互交换能量的程度，用 a 来表示，则为

$$a = (T_i - T_r) / (T_i - T_s) \quad (8-8)$$

式中， T_i ， T_r ， T_s 分别为入射气相原子，再蒸发原子和基体的温度。当 $T_r = T_s$ 时，吸附原子和基体表面能量交换达到平衡，则 $a = 1$ ，表示完全适应。当 $T_s < T_r < T_i$ 时， $a < 1$ ，表示不完全适应。

当 $T_i = T_r$ ，入射气相原子与基体没有热交换，气相原子完全反射回来， $a = 0$ ，表示完

全不适应。图 8—2 是由实验得出的粘附系数 a_s 与基体温度，沉积时间的关系。

8.1. 2 形核与长大

大多数薄膜都是以岛状形式形成和长大，即在基体表面上吸附原子凝结后，在表面上扩散迁移形成晶核，晶核再结合其它吸附原子逐渐长大形成小岛，岛再结合其他气相原子便形成薄膜，因此薄膜形成是由形核开始的。

形核长大的物理过程如图 8-3 所示。形核首先经历吸附与凝结过程，原子相互碰撞结合成原子对或小原子团并凝结在基体表面上；这种原子团和其他吸附原子碰撞结合或释放出一个单原子，这个过程反复进行，使原子团中的原子数超过某一临界值，成为临界核，临界核继续与其他原子碰撞结合，只向长大方向发展形成稳定的原子团，称为稳定核；稳定核再捕获其他吸附原子，或者入射原子束中的气相原子直接碰撞在稳定核上被粘附，使稳定核进一步长大成为小岛。通过上述讨论可知，薄膜形成经历了吸附，凝结，临界核形成与长大，稳定核形成长大，最后成为小岛的物理过程。

形核过程分为均匀形核和非均匀形核。非均匀形核是指在非均匀相或不同相中形核，在固体或杂质界面上，发生形核时都是非均匀形核，用真空蒸发法制膜的形核过程就属于非均匀形核。

形核理论主要研究形核的条件和核长大速度。研究形核过程理论通常采用热力学界面能理论和原子聚集理论。热力学界面能理论是将固体表面上凝结成微液滴的形核理论应用到薄膜形成过程，通常采用蒸汽压、界面能和湿润角等宏观物理量，从热力学角度处理形核过程。原子聚集理论是将核看作是一个大分子聚集体，用聚集体原子间的结合能或聚集原子与基体表面原子间的结合能代替热力学自由能。

1. 热力学界面能理论

热力学理论认为，相变过程是物质体系自由能下降的过程。体系中体积自由能的下降和新旧界面自由能的上升的综合结果，决定了体系总自由能的变化。

对于液—固相转变，体系总自由能变化可表示为

$$\Delta G = V \cdot \Delta G_v + S\sigma \quad (8-9)$$

其中 V 是固相体积， S 是固—液相界面面积， ΔG_v 是单位体积自由能的变化， σ 是界面单位面积自由能。

现在讨论临界晶核尺寸及相关因素。假定基体表面上形成的核是球帽形，如图 8—3 所示。核的曲率半径为 r ，核与基体表面湿润角为 θ ，核单位体积自由能为 ΔG_v ，核与气相

界面的单位面积自由能为 σ_0 ，可求出体系总自由能变化为

$$\delta G = 4\pi r^2 \sigma_0 f(\theta) + \Delta G_v \cdot 4/3\pi r^3 f(\theta) = 4\pi f(\theta) \left(r^2 \sigma_0 + \frac{1}{3} r^3 \Delta v \right) \quad (8-10)$$

其中 $f(\theta)$ 为几何形状因子，是湿润角 θ 的函数。由上式可知，前项是核表面和界面的总自由能变化，第二项是球帽形状的核体积自由能的变化。

对上式中的 r 求导数，并令其等于零，可求出临界核半径 r' 为

$$r' = \frac{2\sigma_0}{\Delta G_v} \quad (\Delta G_v < 0) \quad (8-11)$$

代入式(8-10)，可以求出总自由能变化

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_0^3 f(\theta)}{3(\Delta G_v)^2} \quad (8-12)$$

将 $\Delta G-r$ 函数关系作成曲线, 则成为图 8--4, 由图可知, 当聚集半径 r 小于临界半径 r' 时, 它将被解体而不能形成稳定核, 当 $r > r'$ 时, 聚集核可长大形成稳定核。另外, 由式(8--12)可知, ΔG^* 与 θ 角有关。当 $\theta = 0^\circ$ 时, $\Delta G^* = 0$, 是完全湿润时的情形。当 $\theta = 180^\circ$ 时, $f(0) = 1$, ΔG^* 数值最大, 是完全不湿润的情形。它表明为了形成稳定核需要克服的势垒最高。

如果将 ΔG 看作是真空蒸发时生成过饱和气相所需的能量, ΔG_v 可表示为

$$\Delta G_v = - \left(\frac{kT}{\Omega} \right) \cdot \ln \left(\frac{p}{p_e} \right) \quad (8-13)$$

其中 Ω 是气相原子体积, p 是实际蒸汽压, p_e 是平衡状态下蒸汽压, p/p_e 为过饱和度。

将上式代入式(8--11), 可得到临界半径 r' 的表达式

$$r' = \frac{2\sigma_0\Omega}{kT \cdot \ln(P/P_e)} \quad (8-14)$$

说明过饱和度 p/p_e 较大时, 临界核半径 r' 较小。反之当过饱和度较小时, 临界核半径 r' 较大。气相原子沉积过程中, 成核速率是指单位时间内在单位基体表面上形成稳定核的数量。

临界核长大方式有两种, 一是入射气相原子直接与临界核碰撞结合, 另一种是吸附原子扩散迁移时碰撞结合。当临界核较少时, 其长大主要依赖吸附原子的表面扩散迁移碰撞结合, 这时成核速率取决于单位面积上的临界核数量, 每个临界核的捕获范围及所有吸附原子向临界核运动的总速度, 即成核速率 I 为

$$I = Z \cdot n_i^* \cdot A \cdot v = Z \cdot n_i \cdot 2\pi r' \sin\theta \cdot J \cdot a_0 \exp\left(\frac{E_d - E_D - \Delta G^*}{kT}\right) \quad (8-15)$$

式中, Z 是泽尔多维奇修正因子, 是非平衡修正因子, 在成核时偏离平衡态, 临界核分解。 J 是气相原子强度, 它与实际蒸汽压和气相原子质量有关。

在进行计算时, 如果取块材料核的表面自由能 σ_0 和体积自由能值 ΔG_v , 结果与实际情况差异较大。因此热力学界面能理论适合描述大尺寸临界晶核, 对于凝聚自由能较小的材料或者在过饱和度较小情况下进行沉积, 这种理论比较适合。

2. 原子聚集理论

在原子聚集理论中, 临界核和最小稳定核的形状与结合能有关(由结合能来控制稳定临界核的尺度大小和形状)。结合能数值不是连续变化, 而是以原子对结合能 E_i 为最小单位不连续地变化。当临界核尺寸较小时, 结合能 E_i 呈不连续变化。几何形状发生变化, 可以分析临界核含有一定数目原子时的所有可能形状, 用试差法确定哪种原子团是临界核, 从而分析临界核大小随基体温度的变化。例如 fcc 结构金属临界核与最小稳定核的形状, 在较低的基体温度下($T < T_1$), 临界核是基体表面上单个吸附原子, 它可以与其它吸附原子结合。形成稳定的原子对形状稳定核, 原子对形成具有随机性, 不具有单一的定向性。

$T > T_1$ 后, 临界核是原子对, 最小稳定核是三原子的原子团, 另一种稳定核是四原子的方形结构, 但出现几率很小。

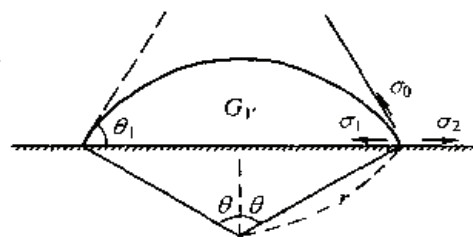


图 11-3 基体表面形成的球帽形核

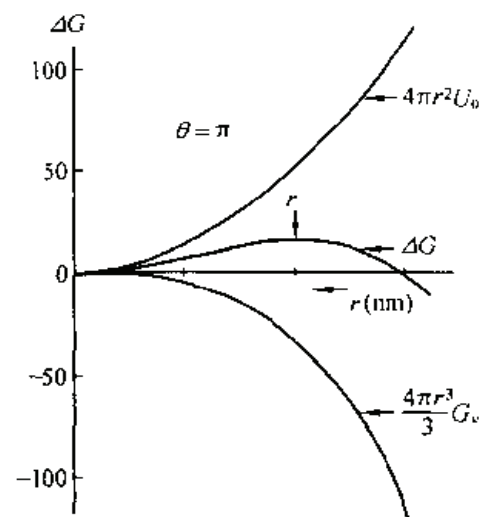


图 11-4 总自由能变化 ΔG 与核半径 r 关系曲线

$T > T_2$ 后, 临界核是三原子团或四原子团。稳定核是四原子团或五原子团。 $T > T_3$ 后, 临界核是四原子团或五原子团, 有的则可能是七原子团。图中的温度 T_1, T_2, T_3 称为临界温度。详细的理论计算可求出 T_1 和 T_2 的结果

$$T_1 = \frac{-(E_d + E_2)}{k \ln(\tau_0 J / n_0)}, \quad T_2 = \frac{-(E_d + \frac{1}{2} E_3)}{k \ln(\tau_0 J / n_0)} \quad (8-16)$$

如前所述, 形核速率与临界核密度 n_i 、临界核捕获范围 A 、吸附原子间临界核运动的总速度 v 有关, 可以表示成

$$I = n_i \cdot v \cdot A = A \cdot J \cdot n_0 \cdot \alpha_0 \left(\frac{\tau_0 \cdot J}{n_0} \right)^i \exp \left\{ -\frac{E_i + (i+1)E_d - E_D}{kT} \right\} \quad (8-17)$$

式中没有非平衡修正因子 Z , 由于过饱和度较小, 非平衡因素的影响可以忽略。可以看出该式与热力学平衡理论形核速率对应。原子聚合理论比较适合小尺寸临界核的情形。

8.1.3 薄膜形成过程与生长

实际上形核长大只是薄膜形成的开始, 薄膜形成的过程是指形成稳定核之后的过程; 同样, 薄膜生长模式是指薄膜形成的宏观方式。

图 8—5 是在稳定膜形成之后, 岛状薄膜的形成过程。它分为岛状、联并、沟道和连续膜四个阶段。

岛状阶段是指在核长大变成小岛的过程中, 平行基体表面方向的长大速度明显大于垂直方向的长大速度, 说明基体表面上吸附原子的扩散迁移碰撞结合是主要的, 稳定核不断捕获吸附原子长大, 逐渐从球帽形、圆形变成多面体小岛。

对于小岛的形成, 可用热力学宏观物理表面自由能来判别, 也可用微观物理量结合能来判别;

利用宏观物理量预测三维岛生长的条件, 可采用下式

$$\sigma_2 - \sigma_1 < \sigma_0 \quad (8-18)$$

其中 σ_0 是核的表面自由能, σ_1 是核与基体表面的界面自由能, σ_2 是基体表面的表面自由能。因为当基体和薄膜不能形成合金时, 由于 $\sigma_1 > 0$, 如果 $\sigma_2 < \sigma_0$, 则上式会满足。如果清楚地知道薄膜和基体不能形成化合物, 即使 σ_1 的大小不清楚, 也可以预想它仍是按三维岛的方式长大。

利用微观物理量判别岛长大的条件可采用下式

$$E_{ad} < Z_c E_b \quad (8-19)$$

其中 E_{ad} 是吸附原子在基体表面上的吸附能, Z_c 是核表面上悬挂键的数目, E_b 是吸附原子间的结合能。该式说明, 当核与吸附原子间的结合能大于吸附原子与基体表面的吸附能时, 可形成三维的小岛。

联并阶段是指岛在不断长大过程中, 岛间距离逐渐缩小, 最后相邻小岛相互联接合并成一个大岛。小岛联并长大后, 基体表顶上

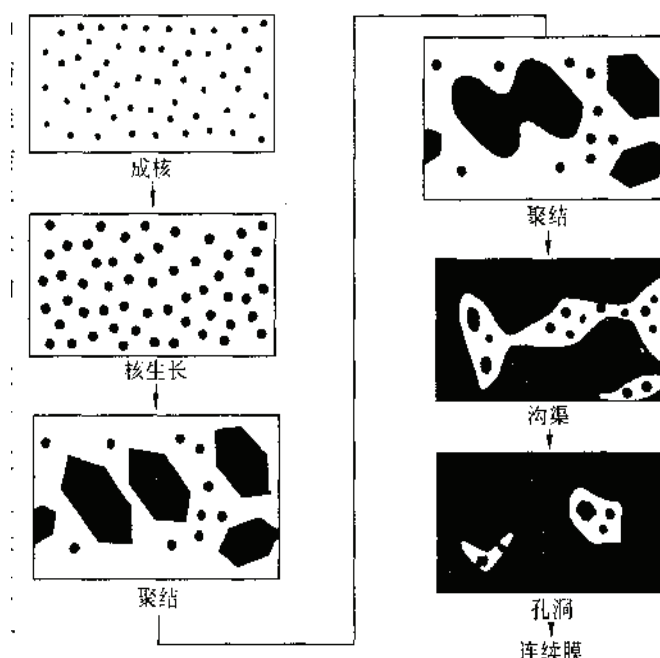


图 11-5 岛状薄膜的形成过程

占据面积减小，表面能下降，基体表面上再次提供成核的位置。假设两个小岛相同，都是半径为 r 的球形，结合部的曲率半径为 r' ，小岛接触后经历时间 t ，则结合部与小岛之间的关系可用下式表示

$$\frac{r'^m}{r^m} = \frac{56\sigma V^{1/3}}{kT} D \cdot n \cdot t \quad (8-20)$$

其中 V 是原子体积， n 是吸附原子在岛上的表面密度， D 是吸附原子扩散系数， σ 是表面自由能， m 为常数。该式表明基体温度对岛的联并起主要作用。实验也证实，基体温度在 400°C 时，小岛接触几秒钟后，接触部分就增大到与半径 r 相同的程度，说明小岛联并迅速；而基体温度在 200°C 时，在一般进行实验的时间里，接触部分的增大微乎其微，说明不发生联并作用。在联并初期，为了降低表面自由能，新岛的面积减小而高度增大，从表面和界面自由能角度出发，小岛将具有一个最低能量的形状，具有一定高度与半径比的沟形。

沟道阶段是在岛联并后，新岛继续长大，当岛的分布达到临界值时，小岛相互聚结形成网状结构。网状结构中不规则地分布着 $5\text{—}20\text{nm}$ 宽的沟渠。沉积不断进行，沟渠中发生二次或三次成核，核长大至沟渠边缘就联并到薄膜上，同时有些地方沟渠联并成桥并很快被填充，沟渠消失，薄膜由沟渠状变成有小孔洞的连续结构，小孔洞处也会长大成二次小岛，小岛再联并到薄膜上。岛的联并具有类似液体的特点，使沟渠孔洞很快消失。

连续膜阶段是在沟渠和孔洞消失之后，入射的气相原子直接吸附在薄膜上，通过联并作用形成不同结构的薄膜。

对外延薄膜来说，薄膜在岛联并阶段，小岛的取向对膜的性能影响非常大。对多晶薄膜来说，即使基体处于室温条件下也会发生再结晶，因此薄膜颗粒尺寸主要取决核或岛联并时的再结晶过程。

8.1.4 薄膜形成过程的物理特征

上述讨论是真空蒸发制备薄膜的薄膜形成过程。制备薄膜的方法很多，例如真空蒸发镀膜法，离子镀膜，化学气相沉积，溶液镀膜法等；它们的基本原理不同，薄膜形成的物理过程也有很大不同。下面通过对溅射薄膜和蒸发薄膜形成过程的比较来说明它们的物理特征差异。

1. 沉积粒子的产生过程

粒子具有的动能不同，真空蒸发是一种热过程，是加热蒸发材料，使材料由固相变到液相再变到气相的过程，或者直接从固相升华到气相的过程。它产生的沉积粒子具有较低的热运动能量。

溅射过程是通过离子轰击传递动量的动力学过程，高能入射离子与靶原子产生碰撞传递能量，靶原子获得一定动量飞溅到基体上。溅射出来的粒子具有很高的动能，通常比蒸发气相原子动能高 $1\sim 2$ 个数量级。

粒子飞向基体表面的分布规律不同，对于小面积蒸发源，气相原子飞向基体表面时按余弦定律分布。对于阴极溅射，靶是多晶材料且入射氩离子较大时符合余弦分布规律，但对单晶靶材，则产生择优溅射效应，不同晶面的溅射强度不同。

粒子电性不同，蒸发出来的气相原子几乎都是不带电的中性粒子，但溅射出来的粒子，除中性原子或原子团外，还可能有正离子、负离子、二次电子和光子等多种粒子。

薄膜成分的一致性差异对合金材料来说，蒸发源各组分的蒸汽压不同会产生分馏，造成薄膜成分与蒸发合金组分的偏离；而溅射形膜的成分主要取决于各组分的溅射速率，尽

管初期合金膜成分与靶材组分稍有差异，但由于靶材温度不高，经过短时间后，易溅射的靶材呈现不足（自我调节），溅射速率小的组分在薄膜中增加，最终得到与靶材一致的薄膜。

2. 沉积粒子的迁移过程

蒸发镀膜时，真空度较高，气体分子平均自由程大于蒸发源到基体间的距离，气相原子在飞向基体的过程中，气相原子间或与残余气体分子间碰撞机会很少，它们基本上保持原有的能量，能量分布及直线飞行轨迹。

阴极溅射时真空度较低，气体分子平均自由程小于靶材和基体之间的距离，溅射原子飞行过程中，相互间碰撞，Ar 原子及其他残余气体分子相互碰撞，改变了溅射原子方向，到达基体表面的粒子可来自基体正前方整个半球面空间的所有方向，因此较容易制备厚度均匀的薄膜。

3. 成膜过程

由于两种过程中的气相粒子具有的能量差异较大(1~2 个数量级)，它们对基体表面的影响也明显不同。蒸发镀膜的气相粒子对基体表面没有影响，成核条件不变，薄膜含杂质也少，基体和薄膜的温度变化不大。溅射的气相粒子，则对基体表面的影响很大，成核条件变化明显，成核中心形成过程加快。成核密度显著提高。由于高能气相粒子对基体表面轰击次数多，杂质掺入薄膜的机会就多，而且在薄膜中容易发生活化或离化等化学反应，基体和薄膜温度变化也很大。

8. 2 薄膜的结构和缺陷

作为二维材料，薄膜的结构和缺陷既不同于块材料的内部结构，也不同于表面结构，它们与制备工艺密切相关，而且直接影响薄膜的性能。

薄膜结构通常分为组织结构，晶体结构和表面结构。

8. 2. 1 薄膜组织结构

组织结构是指薄膜的结晶形态，有无定形、多晶、单晶和纤维结构几种形态。无定形结构，其特点是原子排列短程有序而长程无序，即在 2~3 个原子间距内有序排列，在这之外的范围内原子则无规则地杂乱排列。这种结构不具有任何晶体性质。形成非晶结构薄膜的工艺条件是降低吸附原子的表面扩散速率，可以通过降低基体温度。引入反应气体和掺杂，基体温度降低的程度取决于薄膜的材料类型，例如，卤化物和硫化物薄膜在基体温度低于 77K 时可形成无定形薄膜，而有些氧化物薄膜在基体温度为室温时形成非晶结构薄膜。引入反应气体的目的是形成氧化层阻挡晶粒生长，从而形成无定形薄膜，例如在一定氧分压中蒸发 Ga, In 等形成超导薄膜。掺杂是两种不同原子尺寸的掺杂沉积，由于沉积的原子尺寸差异，可形成无定形薄膜，例如 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 。

无定形结构可能是具有不规则的网络结构。这种结构是由两种相互贯通的随机密堆积结构组成的，例如氧化物、元素半导体和硫化物的薄膜；也可能是具有随机密堆积结构，主要出现在合金薄膜中，随机密堆积结构的特征是在连续的缺乏严格的长程有序性。多晶体薄膜是由许多不同尺寸的晶粒组成。前述的小岛结构就是原子有规则地排列，具有晶体特征，因此由许多小岛聚集形成薄膜是多晶薄膜。多晶薄膜可用蒸发或阴极溅射方法制备。

多晶薄膜的特殊性之一是经常出现一些块材料所没有的亚稳相结构，例如 ZrO_2 薄膜中出现的亚稳四方相。形成亚稳相的因素很多，如沉积工艺条件、基体、杂质、电磁场等。消除亚稳相的方法是通过退火处理使亚稳相转变成稳定的正常结构相，也可掺杂 Y_2O_3 防止亚稳相产生。

与多晶体的晶界偏析一样，多晶薄膜中晶界处的扩散问题仍是薄膜物理的一个重要

研究内容。

纤维结构薄膜是指晶粒具有择优取向的薄膜。根据晶粒取向和数量可分为两种结构。各晶粒只在一个方向上择优取向，称为单重纤维结构，也称一维取向薄膜，它可能具有二维同性一维异性的特征。晶粒在两个方向上择优取向，则称为双重纤维结构，也称二维取向薄膜，结构类似于单晶，并具有类似的性质。

在非晶态基体上，大多数多晶薄膜显示出择优取向的倾向。在 fcc 结构中，由于原子密排方向[111]，表面具有最低的表面自由能，在非晶态基体上这种结构的多晶表面显示的择优取向是[111]。因此可以推测，在非晶态基体上具有密排六方的多晶薄膜显示[0001]择优取向，具有 bcc 结构的多晶薄膜显示[110]择优取向。纤维结构薄膜的典型代表是玻璃基体上的 ZrO 压电薄膜。这种薄膜具有优良的压电性能与各微晶的取向基本相同有关。

晶粒的择优取向可发生在薄膜生长的各个阶段。初期如果吸附原子表面扩散速率高，可产生择优取向；如果表面扩散速率较小则不发生择优取向。当膜层较厚时，则形成强烈对着蒸发源方向的取向，其倾斜程度取决于基体温度、气相原子入射角和沉积速率。

单晶结构薄膜是用外延上艺制备的。外延生长是薄膜形成过程中一种有方向性的生长。外延生长的三个基本条件是吸附原子的表面扩散速率、基体与薄膜材料的结晶相容性和基体表面状态。要使外延生长进行，吸附原子必须具有较高的表面扩散速率，因此基体温度和沉积速率是两个非常重要的物理量。沉积速率可用入射强度 $R(\text{nm} / \text{s})$ 表示，它与基体温度有如下关系

$$R = A \exp(-E/kT) \quad (8-21)$$

其中 A 是个常数，E 为激活能。右项表示产生某种活化过程的频度，该式表明产生某种活化过程的频度与薄膜生长速率具有同样的程度，这个活化过程支配外延薄膜生成。因此薄膜外延生长应使蒸发原子入射频度与扩散产生的吸附原子移动频度 $N_0^2 D$ 满足下列条件

$$\frac{R}{N_0^2 D} = \frac{R}{N_0^2 \exp(-E_d/kT)} \leq B \quad (8-22)$$

其中 D 为吸附原子的扩散系数， N_0 为吸附点的浓度， E_d 吸附原子的扩散能量，B 为某个基准数。当上式等于 B 值时，就给出外延薄膜的成长条件，即在一定蒸发速率(R 一定)条件下，基体与薄膜之间存在着发生外延生长的最低温度，称为外延生长温度。

基体与薄膜材料的结晶相容性，取决于它们的晶格失配数

$$m = (b - a)/a \quad (8-23)$$

其中 a, b 分别为基体和薄膜的晶格常数。一般晶格失配数越小，其生长越容易实现。对基体表面形态的要求是表面清洁光滑和化学稳定性好。

8. 2. 2 薄膜晶体结构

薄膜的晶体结构是指薄膜中各晶粒的晶型状况，大多数情况下，薄膜中晶粒的晶体结构与块状相同，但晶粒取向和晶粒尺寸与块状晶体不同。另外，薄膜中晶粒的晶格常数也常常和块状晶体不同，主要是薄膜与基体的晶格失配数大，薄膜中有较大的内应力和表面张力。晶格常数不匹配，导致薄膜与基体的界面处发生晶粒的晶格畸变，并形成一种新晶格，以便和基体晶格协调。薄膜表面张力使薄膜晶格发生变化的情况可用晶格常数的变化比表示

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{2\sigma}{3E_v r} \quad (8-24)$$

其中 r 是晶粒半径， E_v 是薄膜的弹性系数， σ 为单位面积的表面自由能。可以看出，晶格常数变化比，即应变与晶粒半径成反比，晶粒越小，晶格常数比越大，表明薄膜中晶粒的晶格常数和块状材料晶粒的晶格常数不同。

8. 2. 3 表面结构

基体温度较高时，由于入射到基体表面上的气相原子无规律性及吸附原子在表面的扩散过程，薄膜表面都具有一定粗糙度。基体温度较低时，薄膜形成多孔结构，从微观结构角度说是柱状体结构。真空度较低情况下，也会出现这种结构。

薄膜表面结构与构成薄膜整体的微型体状有密切关系，因此大多数薄膜的特征是呈柱状颗粒和空位组合结构；柱状体几乎垂直于基体表面生长，上下端尺寸基本相同；平行基体表面的层与层之间具有明显界面，上层柱状体与下层柱状体并不完全连续生长；薄膜微观结构可由图 8—6 的结构区域模型表示。

1. 薄膜微观结构

在低温时，吸附原子表面扩散速率降低，成核数目少，容易形成锥状晶粒结构。这种结构不致密，锥状晶粒之间有纵向气孔，直径达几十微米。这种结构称为葡萄状结构(区域 1)。其特点是位错密度高残余应力也高。形成因素是膜层表面粗糙度，初生的晶核形核，不均匀基体上的择优形核，基体表面粗糙度和薄膜择优取向剩长等，这种结构在非晶态薄膜或多晶薄膜中可能出现。

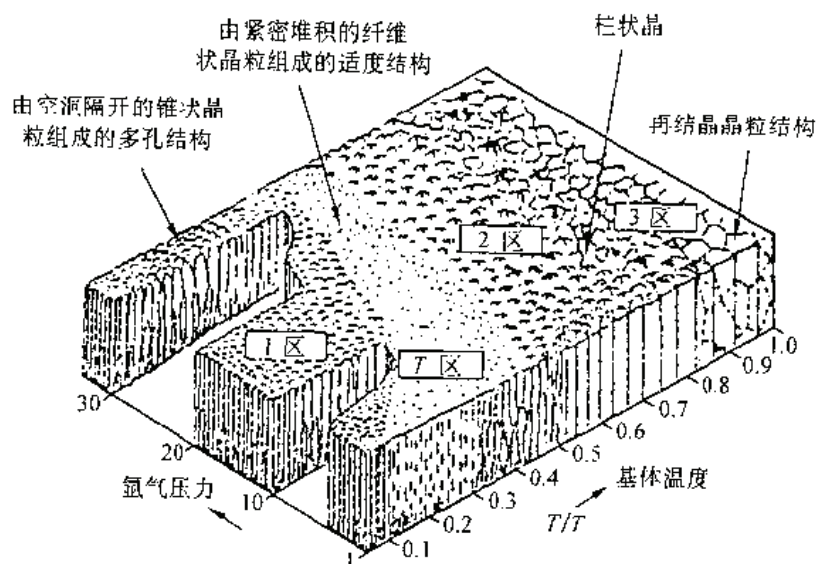


图 11-6 修正后的结构区域模型

随着基体温度升高，吸附原子表面扩散速率增大，结构形貌转移到 T 区，形成晶界较模糊的密排纤维晶粒结构，这种结构晶界致密，机械性能好，然后可转变成相当区域 2 的完全致密的柱状晶体结构。区域 2 是薄膜生长过程中，由吸附原子的表面扩散所支配的 T_s / T_m 范围。 T_s / T_m 是一个决定金属膜和介质膜微观结构的重要参数，它表示基体温度 T_s 和蒸发材料熔点温度 T_m 的比值，当 $T_s / T_m < 0.45$ 时，薄膜呈现柱状晶，因此区域 2 是晶界特别致密的柱状晶粒组成。温度继续升高，柱状晶粒长大，其结构变成等轴晶形貌(区域 3)。区域 3 是体内扩散对膜层的最终结构起主要影响的 T_s / T_m 范围，但溅射薄膜通常都是柱状晶形貌。

2. 描述薄膜微观结构的物理参数

大多数真空蒸发和阴极溅射薄膜都由垂直于表面的柱状晶构成，通常用柱状体半径，内表面和聚集密度等物理参数来描述这种微观结构。

假定整个薄膜内表面层全部被水(薄膜中吸附的水汽)的单分子层覆盖，则柱状体半径可用下式求出

$$r = \frac{12}{21} \frac{\Delta f_1}{(\Delta f_i)} \frac{1}{\rho_f} (\text{nm}) \quad (8-25)$$

其中 Δf_1 是用石英晶体振荡法测量薄膜时, 膜层厚度的变化, (Δf_i) 是不可逆吸附水汽引起石英体振荡频率的变化量, ρ_f 是薄膜密度。当 $r > r'$ 时, 晶粒圆柱体底大顶小, 称为正锥体; 当 $r < r'$ 时, 晶粒圆柱体底小顶大, 称为负锥体。

对于圆柱体晶粒, 当用高度 h 和半径 r 之比 a 来表示膜中单位体的总内表面积时, 内表面积可表示成

$$\Sigma s = \frac{2}{apf} \times (10^4 \text{m}^2/\text{g}) \quad (8-26)$$

薄膜的聚集密度可用下式定义

$$p = \frac{\text{薄膜中固体部分的体积(柱体)}}{\text{薄膜的总体积(柱体 + 空隙)}} \quad (8-27)$$

对于实际薄膜, $p=0.75\sim 0.95$, 只有采用离子镀, 溅射或离子辅助等技术制备的薄膜, $p \rightarrow 1$ 。聚集密度随膜层厚度、基体温度、蒸发速率和真空度的增加而增加。

对于柱状体结构薄膜, 其理论聚集密度可用下式表示

$$p_0 = 1 - \left[\frac{\sqrt{3} - (\pi/2) a^2 h}{\sqrt{3} a^2 h} \right] = 0.9069 \quad (8-28)$$

如果是正圆锥体则下底面积半径 a 大于上底面积半径 a' , 其聚集密度可表示成

$$p_e = \left[1 - \frac{\sqrt{3} - (\pi/2)}{\sqrt{3}} \right] - \frac{\pi}{6\sqrt{3}} \left(2 + \frac{a'}{a} \right) \left(1 - \frac{a'}{a} \right) \quad (8-29)$$

上式中第一项是圆柱体聚集密度 p_0 , 第二项是修正项, $a=a'$ 时即为圆柱体的情况。因此上式表示一种收缩型柱体, $p_e < 0.9069$ 。

8. 2. 4 薄膜缺陷

在薄膜生长和形成过程中, 各种缺陷都有可能进入薄膜里, 因此薄膜缺陷形式和程度直接取决于薄膜制备工艺。点缺陷、位错、晶界和层错是薄膜的主要缺陷。

1. 点缺陷

在真空蒸发过程中温度的急剧变化必然会在薄膜中产生很多点缺陷。在薄膜中点缺陷约占百分之几个原子, 每百分之一一个原子对电阻率的贡献约为 $(1\sim 4) \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

薄膜中存在原子空位的效果主要在晶体的体积和密度上。一个空位可使晶体体积大约减少二分之一的原子体积。薄膜中空位浓度在平衡浓度以上, 因此它的密度比块状体积小, 而且空位浓度随扩散时间的增加而减小, 从而膜厚也随时间增加而减小。膜层厚度减小过程中, 薄膜的电阻率也是呈随时间增加而减小的趋势。这种现象为研究薄膜点缺陷提供了一种方法, 通过这种方法可以进一步研究薄膜形成初期缺陷浓度分布。

当薄膜中存在的点缺陷超过平衡浓度时, 由于扩散原因会导致电阻率不可逆地减小, 其减小过程随温度升高而加剧。当点缺陷种类确定后, 它的形成能就成为一个定值; 在薄膜中由于有多种缺陷和畸变, 所以必须考虑点缺陷的能量分布。

假设在时刻 t 形成点缺陷的能量在 $E \sim E + dE$ 之间, 越过平衡浓度的点缺陷浓度为 $N(E) dE$, 则由马其森定律可得到下式

$$\rho_t = \rho_0 + \rho_i \quad (8-30)$$

其中 ρ_i 是测量刚蒸发完薄膜电阻率, ρ_0 是经过长时间变化后薄膜的电阻率, ρ_i 就是随时

间变化引起缺陷消失对电阻率的贡献。假定一个点缺陷的形成能引起的电阻为 $r(E)$ ，则 $\rho_{i(t)}$ 随时间的变化可由下式给出

$$\frac{dN(E, t)}{dt} = -CN(E, t) \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (8-31)$$

实际工作中， ρ_0 不容易测量，常采用在一定的升温速度 $1/a$ 条件下进行加热升温实验，有

$$t = aT \quad (8-32)$$

薄膜刚蒸发完形成晶体缺陷时产生的电阻 $F_0(E)$ 可由下式给出

$$F_0(E) = r(E)N(E, T_0) \quad (8-33)$$

而且在某一温度 T_i 处下式成立

$$a, c, J_i = u + \ln u, \quad u = \frac{E}{kT_i} \quad (8-34)$$

对上式微分得到

$$u = \frac{u + (u + 2)}{u + 1} \quad (8-35)$$

最后薄膜电阻与电阻率随温度变化率的关系为

$$F_0(E) = -\frac{1}{kT} \frac{d\rho_i}{dT} \quad (8-36)$$

当温度确定后，由式(8—34)中可求出 E 值，代入(8—35)后可求出 u 值， k 为玻尔兹曼常数，因此当测量得到 $d\rho_i/dT_i$ 时就可以求出 $F_0(E)$ 。尽管一般情况下 $r(E)$ 是未知的，但对 fcc 金属来说，由一个原子百分数的空位贡献的电阻率约为 $(1 \sim 2) \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 。如果忽略 $r(e)$ 与 $F_0(E)$ 的关系，则根据式(8—3)， $N(E, T_0)$ 可由 $F_0(E)$ 求出，即知道薄膜刚蒸发完形成点阵缺陷时的能量分布。

2. 位 错

在沉积薄膜的微观结构的结构区域模型中已经指出，薄膜具有高密度位错。位错是薄膜最常见的一种缺陷，它的位错明显比块状晶体高，即使与发生激烈塑性变形的晶体相比，也高 2~3 个数量级。薄膜中的位错大部分从薄膜表面伸向基体表面，并在位错周围产生畸变。薄膜中产生位错的原因有两种，其一是基体引起的位错。如果在薄膜和基体之间有晶格失配位错，那么在生长成单层的拟似性结构时会有位错产生。如果基体上有位错，则会使薄膜感生位错。但通常这种位错密度很小。另一种是小岛长大和聚结产生位错。在两个晶体方向稍有不同的两个小岛相互聚结生长时，就会产生以位错形式构成的小角度晶界。图 8—7 表示薄膜中位错密度与膜厚的关系。由图可知，小岛聚结和随后生长的过程中有很多位错产生。另外，小岛刚一聚结合并时薄膜内有很大的应力产生，有时应力集中在小岛聚结时形成空位的地方产生位错。利用这种现象可通过测量薄膜内耗的方法研究位错的性质。

薄膜中的内耗是指如果让薄膜随意振荡一下，它的振幅会以某一比率衰减，其原因是振动能量通过薄膜中的位错运动转变为热能，这种能量转换过程称为薄膜的内耗。

对于块材料 fcc 金属，它受到强加工后，用降低温度方法测量内耗随温度变化

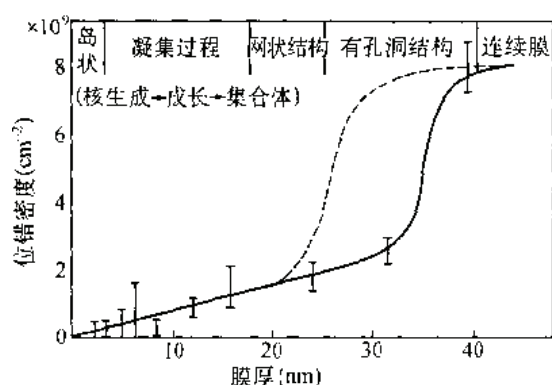


图 11-7 薄膜中位错密度与膜厚的关系

时, 出现一个波尔多尼峰, 这个内耗峰的存在说明了位错的移动过程。当温度再上升到较高温度时, 这个峰就会消失。但在薄膜中其位错要比块材料稳定得多。在 Ag 单质膜内耗随温度变化曲线中, 50K 时出现波尔多尼峰, 在随后升高的温度下仍有内耗峰比现, 乃至 300K 加热 3 小时再测量时发现这个峰没有变化。在经过加工的块材料内耗随温度变化曲线中, 50K 时也和薄膜一样出现波尔多尼峰, 但在随后的相同条件下进行处理, 这个峰基本消失。这说明薄膜中的位错比块材稳定。大量实验表明, 薄膜中多数位错在垂直薄膜表面方向, 而且被锁定成稳定的位错。

3. 晶 界

薄膜中含有很多小晶粒, 它们的晶界面积要比块材料中的晶界面积大。晶界弛豫, 界面失配, 晶界扩散作用, 晶界偏析等对薄膜的力学性能都有很大影响, 薄膜的晶界数量、晶界行为可以用晶粒尺寸表征。

吸附原子的表面扩散速率对晶粒尺寸有直接的影响, 表面扩散速率较小时, 薄膜中晶粒尺寸与临界核尺寸差异不大, 但一般情况下, 吸附原子的表面扩散速率都较大。晶粒尺寸比临界核尺寸大得多。图 8-8 表示薄膜晶粒尺寸与沉积工艺条件的关系。这些曲线的共同特点是晶粒尺寸随着沉积工艺参数发生变化, 最后趋于饱和值(图 11-8(a))。; 当以膜厚为沉积变量时, 晶粒尺寸达到饱和说明膜厚达到一定值后, 在原有晶粒上产生新晶粒, 其原因可能是污染后的隔离, 或者晶粒尺寸达到饱和后, 表面趋于完善的密排面, 新气相原子只

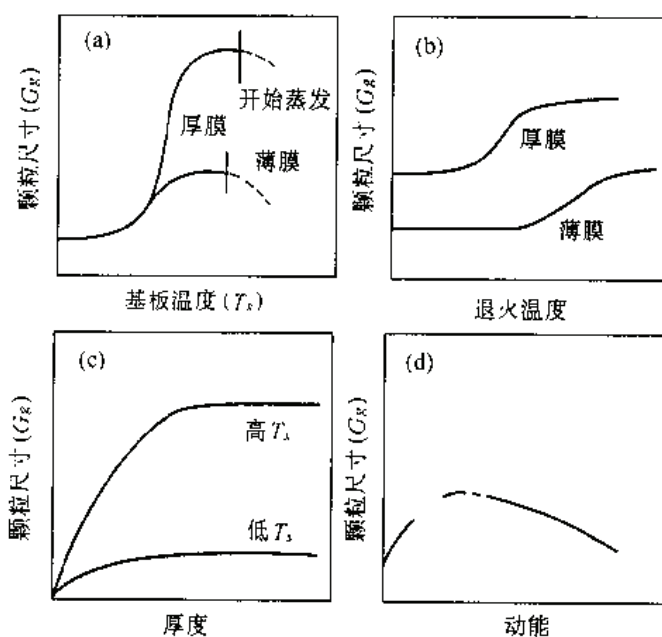


图 11-8 晶粒尺寸与工艺条件的关系

能在上面重新排列形成新晶粒(图 8-8(c))。在比沉积温度高的温度下进行热处理, 可以改变晶粒尺寸, 但低于热处理温度下晶粒尺寸增大不明显, 退火温度高晶粒尺寸改变大, 而且厚膜比薄膜热处理效果明显(图 8-8(b))。图 8-8(d)是用气相原子动能表征沉积速率时与晶粒尺寸的关系。可以看出, 当动能达到某一临界值时, 随着动能(沉积速率)增大, 晶粒尺寸反而减小, 其原因是沉积速率较大(动能大于临界值)时, 吸附原子来不及表面扩散就被新气相原子掩埋。

4. 层 错

层错是真空蒸发薄膜中另一种重要缺陷。当薄膜中两个小岛聚结合并时, 通过电子显微镜对小岛晶体点阵的衍射衬度, 可以确定层错存在。层错是在小岛的边界处出现, 当聚合并的小岛再长大时, 反映层错的衍射衬度完全消失, 但薄膜形成连续结构时还残留

有层错。从整体薄膜来看，fcc 金属层错的多少各有不同，而且大多以带状形式分布，密度为 $10^9 \sim 10^{10} / \text{cm}^2$ 。

Si 和 Ge 中的层错与外延生长工艺有密切关系，与 fcc 金属差异很大。位错环存在于层错能较大的 fcc 金属膜中，如 Ge 膜中的位错环。刃型位错环是形膜中的空位沿着某一“个晶面以单层形式凝聚。空位凝集成三维体就变成空隙，薄膜中的这种空隙特别多：除位错环外，在 fcc 金属膜中还发现有许多孪晶。

通过上面的讨论可以知道，由于薄膜种类的不同，薄膜中各种缺陷形成机制和数量也千差万别，各种缺陷的形成机制，缺陷对两膜性能的影响及减少和消除缺陷的制膜工艺对薄膜科学和薄膜材料工程都是非常重要的。

第九章 扩散过程动力学

当固体中有不同种粒子同时存在时，这些粒子往往会由浓度高的地方向浓度低的地方迁移，这种迁移的现象叫**扩散**。同种粒子也可以在固体中迁移，这种现象叫**自扩散**，如铜、铁原子分别在其晶体中的迁移。扩散现象首先是在研究铁-铂合金时由法拉第发现的，并在合金方面得到了迅速的应用和发展。在各种材料的生产和研究中，**扩散对于固相反应、烧结、晶体析出、相分离以及熔化等动力学过程有十分重要的意义，并且对材料的性质有重大影响。**

9.1 扩散的动力学过程

扩散是一种迁移过程，它是由于热运动而引起的物质传递。当粒子在介质中分布不均匀并存在浓度梯度时，介质中将产生使浓度趋于均匀的定向扩散流。德国人菲克(Fick)定量地研究了这种扩散过程，提出了**菲克第一和第二定律**，又称为扩散过程的动力学过程。

粒子在介质中的**浓度因位置而异，又随时间而变化**，即浓度 C 是位置 x, y, z 和时刻 t 的函数。设在单位时间内通过单位横截面积的粒子流密度为 J ，单位为“个 / $s \cdot m^2$ ”， J 正比于浓度梯度。在直角坐标系中 J 的分量分别为

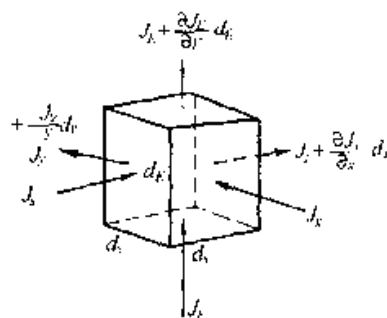
$$\begin{aligned} J_x &= -D \frac{\partial c}{\partial x}; \quad J_y = -D \frac{\partial c}{\partial y}; \\ J_z &= -D \frac{\partial c}{\partial z} \end{aligned} \quad (9-1)$$

式中 D 称为**扩散系数**，单位为 m^2 / s ；负号表示粒子从浓度高处向低处迁移。由于扩散的粒子流具有方向性，故粒子流密度为矢量，即

$$\mathbf{J} = J_x \mathbf{i} + J_y \mathbf{j} + J_z \mathbf{k} = -D \left(\mathbf{i} \frac{\partial c}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial c}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (9-2)$$

以图 9—1 所示体元为研究对象，在 δt 时间内沿 x 方向扩散流入该体元 $dx dy dz$ 的粒子数为 $J_x dy dz \delta t$ ，流出的粒子数为 $(J_x + \delta J_x / \delta x dx) dy dz \delta t$ 。设扩散系数 D 为一恒量，则在 δt 时间内该体元中粒子数的增量为

$$J_x dy dz \delta t - (J_x + \frac{\partial J_x}{\partial x} dx) dy dz \delta t = - \frac{\partial J_x}{\partial x} dx dy dz \delta t$$



同时，在 y, z 方向上考虑，体元守粒子数的增量分别为 $-\delta J_y / \delta y dx dy dz \delta t$ ， $-\delta J_z / \delta z dx dy dz \delta t$ ，对体元 $dx dy dz$ 而言，总的粒子数增量为

$$-(\delta J_x / \delta x + \delta J_y / \delta y + \delta J_z / \delta z) dx dy dz \delta t$$

设 δt 时间内粒子浓度变化 δC ，则体元 $dx dy dz$ 中粒子数变化为 $\delta C dx dy dz$ ，与上式应相等，有

$$\delta C / \delta t = -(\delta J_x / \delta x + \delta J_y / \delta y + \delta J_z / \delta z)$$

考虑到式(9--1)，则有

$$\delta C(x,y,z,t) / \delta t = D(\delta^2 C / \delta x^2 + \delta^2 C / \delta y^2 + \delta^2 C / \delta z^2) = D \nabla^2 C \quad (9--3)$$

对于一维系统，式(9—3) 可简化为

$$\delta C(x,t) / \delta t = D(\delta^2 C / \delta x^2) \quad (9--4)$$

对于呈球对称扩散系统，式(9—3)以极坐标表示为

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (9--5)$$

式(9—2)及式(9—3)是描述扩散过程的基本动力学微分方程，式(9--2)是菲克第一定律的数学表述，它描述在稳定扩散条件下，扩散物质经过单位面积的渗透速率；式(9--3)是菲克第二定律的数学表述，它描述了在不稳定扩散条件下，在介质中各点作为时间函数时扩散物质聚集的过程。因此，扩散动力学问题就是依据各种边界条件对式(9--3)微分方程求解，以解得在各种具体条件下粒子浓度随时间、位置变化的规律。

在大多数材料生产和研究中，常遇到以下两类扩散问题：(1)从已知的扩散系数确定扩散速度及经过任意表面的粒子流；(2)确定在一定时间 t 内渗入或流出的粒子量。

9. 2 扩散机制

固体中的粒子因热运动而不断发生混和，但由于粒子间很大的内聚力使粒子迁移时必须克服一定的势垒，这使得迁移和混和过程变得极为缓慢，尽管如此，迁移仍然可能进行。根据晶格振动概念，晶体中的粒子都处于晶格平衡位置附近作微小振动，其振幅大小取决于热运动能，就大多数晶体而言，这个幅值约为 10^{-2} nm 左右，相当于原子间距的 $1/10$ ，所以粒子并不会脱离平衡位置。但是由于存在热涨落，粒子的能量状态服从玻耳兹曼统计分布规律，当温度一定时，热涨落可以使一部分粒子获得从一个晶格的平衡位置跳跃势垒 ΔE 迁移到另一个平衡位置的能量，如图 9—2 所示，此时扩散得以进行。 ΔE 称为扩散活化能。温度越高，粒子热运动能越大，可能脱离平衡位置而迁移的粒子数目越多。扩散激活能 ΔE 的大小除与温度有关以外，主要决定于粒子在晶体中的不同处境和粒子在晶体中迁移的具体方式。

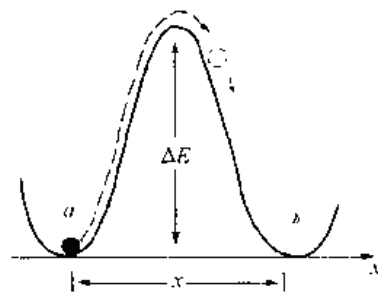
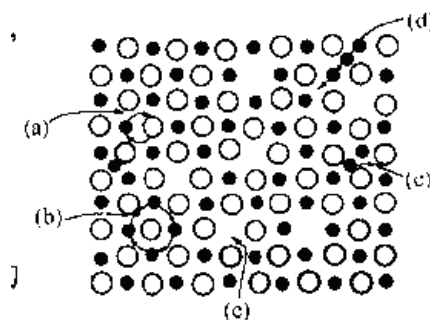


图 13-2 粒子跳跃势垒示意图

晶体中粒子的迁移方式即粒子发生扩散的物理机制，如图 9—3 所示，有如下五种：

- (a)易位扩散：指粒子间直接易位迁移。
- (b)环形扩散：指同种粒子间的相互易位迁移。
- (c)间隙扩散：指间隙粒子沿晶体间隙迁移。
- (d)准间隙扩散：指间隙粒子把处于正常晶格位置的粒子挤出，并取而代之占据该晶格位置的迁移。
- (e)空位扩散：指粒子沿空位迁移。



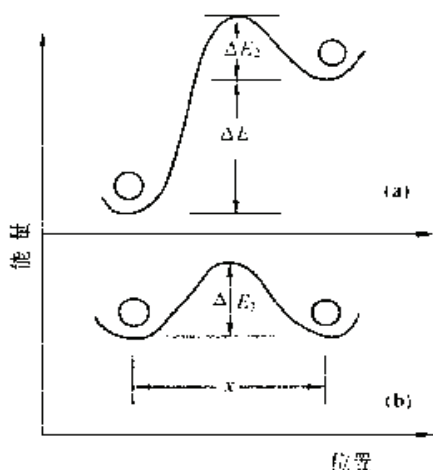


图 13-4 粒子迁移所需的能量
(a)从平衡位置到间隙的迁移；
(b)间隙位置之间的迁移

的比较普遍。所以，从最普遍的角度而言，这种外场作用力或称扩散推动力应是系统的化学势梯度。

在上述五种扩散中，易位扩散所需的激活能最大，特别是对于离子晶体，因正、负离子的大小、电荷及配位情况不同，直接易位扩散通常是很难的。同种粒子间的环形易位扩散虽在能量上可行，但实际上可能性也甚小。

相反，因处于晶格位置的粒子势能最低，而处于间隙位置和空位处势能较高，如图 9—4 所示，因而空位扩散所需的激活能最小，也是最常见的扩散机制。而间隙扩散和准间隙扩散次之。

在各种扩散机制中，如果不存在外场作用时，晶体中粒子的迁移完全是由热涨落引起的。而当有外场作用时，粒子的迁移就会形成定向的扩散流，通常这种外场作用是由浓度梯度提供的。但也有特殊情况，即虽然存在浓度梯度，但没有扩散发生，在多元系统中这种情况存在的

9.3 扩散系数

扩散系数是物质的一个物性指标，可作为表征扩散的一个参量，它不仅与扩散机制有关，而且与扩散介质和外界条件都相关。

对晶体而言，扩散是原子或缺陷从一个平衡位置迁移到另一个平衡位置的过程，而且是许多原子进行无数次迁移的结果。如果原子向任意方向无序地迁移，而且每次迁移和上一次迁移无关，则这种扩散原子经几次迁移后净位移 R_n 就是各次迁移 $S_1, S_2 \dots$ 的矢量和，即

$$R_n = S_1 + S_2 + \dots + S_n \quad (9-6)$$

$$R_n^2 = R_n \cdot R_n = \sum_{i=1}^n S_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n S_i \cdot S_j \quad (9-7)$$

若各迁移矢量方向无序、大小相等，则因为 S_i 和 S_j 平均值的正负大抵相等，根据统计平均的结果，式(9-7)中的第二项为零，故

$$R_n^2 = n S^2 \quad (S_1 = S_2 = \dots = S_n = S) \quad (9-8)$$

下面给出无序跃迁和扩散系数之间的关系，根据图 9—6 可以推证出。单位时间、单位截面上的净扩散系数为

$$J = - \frac{R_n^2}{6t} \frac{dc}{dx} = - \frac{nS^2}{6t} \frac{dc}{dx} \quad (9-9)$$

上式中 dc/dx 为浓度梯度， (n/t) 是单位时间内原子的迁移次数。与式(9-1)菲克第一定律的第一式比较，则扩散系数

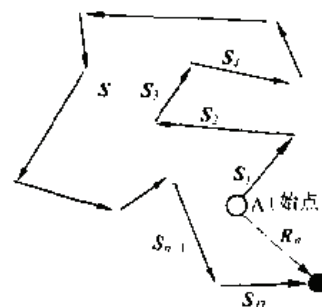


图 13-5 扩散粒子在 t 时间内经 n 次无序跃迁后的净位移示意图

D_r 为

$$D_r = -\frac{nS^2}{6t} \quad (9-10)$$

(n/t) 与扩散机制有关, 如对空位扩散, 只有当原子邻近有空位才能使其扩散到该空位内, 因而这种迁移几率是由晶体中空位或缺陷的浓度 N_d 决定的; 其次 (n/t) 还和原子迁移别邻近空位的迁移频率 ν 以及和原子相邻的可供迁移的结点数 Z 有关。所以按这种扩散机制有: $(n/t) = ZN_d\nu$ 。S 可以理解为原子迁移的自由程, 对于晶体, S 决定于晶体结构, 与晶体常数 a_0 相关, 对于立方晶体, $S = a_0\sqrt{3}/2$, $Z=8$, 代入式(9-10)

$$D_r = a_0^2 N_d \nu$$

为了适合不同的结构状态, 上式可写成如下更普遍的形式

$$D_r = \alpha a_0^2 N_d \nu \quad (9-11)$$

式中 α 决定于晶体结构的几何因子, 对于体心立方和面心立方晶体 $\alpha=1$ 。式中 ν 做为迁移频率, 就是在给定温度下, 单位时间内, 每一个晶体中的原子成功地越过势垒的迁移次数。

这种假设系统不存在有定向推动力条件下进行的扩散过程中, 粒子不是沿定向迁移而是无序地游动扩散, 每一次迁移都和前一次迁移无关, 称这种扩散时的系数 D_r 为无序扩散系数。一般晶体的空位扩散属于无序扩散。

对于一般原子的扩散情况与上述不同, 如对于面心立方晶体, 其中每个空位都可以向周围 12 个原子中任一个易位, 故迁移方向是无序的。但是对于一个给定的原子要迁移到此空位, 其几率只有 $1/12$, 其周围还有 11 个原子也可能迁移, 此处每个原子的迁移都和先前原子的迁移相关。因此在同一系统中对某个指定原子而言, 其扩散的系数要考虑一个相关性因子, 则有

$$D = f D_r \quad (9-12)$$

D 称为自扩散系数, 虽然自扩散系数也是基于无序扩散过程而言, 但必须考虑一个相关因子 f , 对于面心立方结构, $f = 0.78$ 。

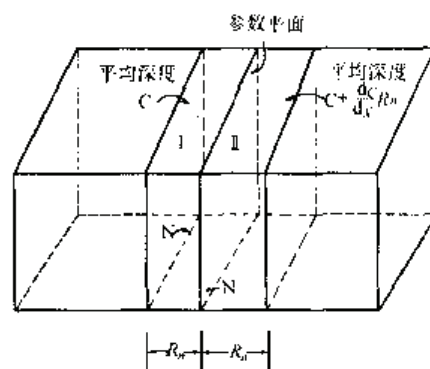


图 13-6 在 $\frac{dC}{dx}$ 浓度梯度的介质中, 粒子通过参平面相互反向扩散的数目示意图

9.4 影响扩散系数的因素

根据点缺陷的形成规律及由质量作用定律确定点缺陷的浓度等原则可以推断, 自扩散系数

$$D \propto \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (9-13)$$

此处 Q 称为活化能, 其大小等于缺陷形成能和迁移能之和。上式表明。扩散系数主要决定于温度和活化能。由于扩散系数是决定扩散速度的重要参量, 所以我们在这里着重来考虑影响扩散系数的几个重要因素。

① 扩散物质性质对扩散系数的影响

当扩散介质原子附近的应力场发生畸变时, 就较易形成空位和降低扩散活化能而有

利于扩散。故扩散原子与介质原子间性质差异越大，即扩散粒子性质与扩散介质性质差异越大，引起应力场的畸变也愈剧烈，扩散系数也愈大。

②扩散介质结构对扩散系数的影响

通常扩散介质结构愈紧密，扩散愈困难，而扩散介质结构愈疏松，则扩散愈容易。例如在一定温度下，锌在具有体心立方点阵结构(紧密度较小)的 β 黄铜中的扩散系数大于具有面心立方点阵结构(紧密度较大)的 α 黄铜中的扩散系数。同样，同一物质在晶体中的扩散系数要比在玻璃或熔体中小几个数量级；而同一物质在不同的玻璃个的扩散系数随玻璃密度而变化。

对于形成固体系统，则因溶体结构类型对扩散有着显著的影响。例如，间隙型固溶体比置换型容易扩散，因为前者在扩散过程无需消耗脱离结点所需的功，从而降低了扩散活化能。

③位错、晶界和表面对扩散系数的影响

处于晶体表面、晶界和位错处的原子位能总高于正常晶格上的原子，它们扩散所需的活化能也较小，相应的扩散系数较大。因此晶界、表面和位错往往会成为原子(或缺陷)扩散的快速通道，从而大大地影响扩散速度。

④杂质对扩散系数的影响

当均匀晶体中引入杂质时，一方面可能导致扩散介质产生晶格畸变，另一方面也可能使扩散粒子附加上键力。晶格畸变可使扩散系数增大；附加键力则使扩散系数减小。一般而言，凡杂质能与扩散介质形成化合物的，扩散将减慢；而不能形成化合物的，则会因杂质使晶格畸变、活化能降低而加速扩散。

第十章 相变过程动力学

相变在材料研究和工业中十分重要，相变过程中涉及的基本理论对获得特定性能的材料和制定合理的工艺过程都是非常重要的。相变过程是指物质从一个相转变为另一个相的过程。在材料生产中，它是控制材料的性质、结构的重要过程。一般的相变过程前后相的化学组成不变，是一个物理过程。广义的相变包括：固相与固相相互转变的晶型转变，固相与液相相互转换的结晶、熔融或溶解过程，液相与气相相互转换的蒸发或凝聚过程，固相与气相相互转化的升华或冷凝过程，二组分或多组分系统中的结构转变反应以及分解过程等。

相变过程一般分为两类。热力学系统在外界条件变化时，必将向自由能减小的方向变化，当热力学系统处于平衡态时，其自由能最小。系统从一个相开始变到另一个相的温度称为临界温度，在临界温度时，自由能的一阶导数不连续的相变称为一级相变，如固相与液相间相变即为一级相变，如图 10—1 示。在临界温度、临界压力时自由能的一阶导数是连续的，二阶导数不连续，称为二级相变。二阶导数的不连续性表现在比热 $C_p = (\delta Q/\delta T)_p$ ，可压缩性 $1/V (\delta V/\delta P)_V$ ，热膨胀系数 $1/V (\delta V/\delta T)_p$ 在相变点的突然变化。二级相变点常称为 λ 点或者居里点。图 10—2 所示为 Ni 的比热在临界温度 358°C 时出现了突然转变。

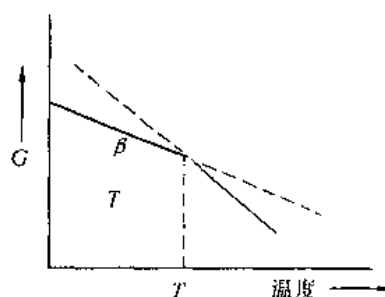


图 14-1 在温度 T_0 时一级相变自由能的变化

10. 1 液相—固相的转变

由热力学可知，亚稳玻璃相的自由能高于稳定的晶相，当熔体冷却到熔点或更低温度时会结晶，最终变成晶粒大小不同的多晶体，而结晶过程又包含晶核生长和晶体生长两个过程。

首先考虑晶核生成过程。处于过冷状态的液体或熔体，由于热运动而引起了组成和结构上的种种起伏，此时，部分粒子从高自由能转变为低自由能而形成新相，并造成系统体积自由能 ΔG_v 的减少。同时，在新生相和液相间形成新的界面时要做功，从而导致系统界面自由能 ΔG_s 的增加。因此对整个系统而言，自由能的变化应为这两项 ΔG_v 和 ΔG_s 之代数和。当起伏小，形成颗粒太小时，界面面积与体积的比例大，系统的自由能增加，新生相的饱和蒸汽压和溶解度都大，会蒸发或溶解而消失于母相。这种较小的不能稳定长成大新相的区域称为核胚。随着起伏的增大，界面对体积的比例随之减小，当起伏达到某一临界值

值时，系统的自由能由正值变为负值，这可能稳定并长出新相，此种可能稳定成长的新相称为晶核。要使液体变成晶体，首先必须产生晶核，然后晶核进一步长大。综上所述，结晶分两步完成，第一形成稳定的晶核，第二步晶核成长为晶体。这里第一步简称为形核，第二步简称为晶化。液体结晶的速率决定于晶核的生成速率和由此而产生的晶体生长速率。上述形核又可以分为均态形核和非均态形核，其中均态形核在均匀介质中进行，整体介质中的核化可能性相同；非均匀形核在异相界面上发生，如容器壁、气泡界面或附于杂质和晶核剂等外加物处。

对于晶体生长而言，如果析出晶体成分相同，当稳定晶核形成后，在一定的温度和过饱和条件下，晶体按一定速度生长。原子或分子附加到晶核上去的速度取决于熔体和界面条件，即晶体与熔体间的界面对结晶动力学和结晶形态起着决定性的作用，图 10—3 所示为熔融晶体的晶体与熔体界面质点的排列情形。晶体生长与扩散过程类似，它取决于分子或原子从液相的熔体中分出向界面扩散以及其反向扩散的差值。

利用某些先进的观察技术还可以观察到晶体的螺旋位错型生长机制。此时，晶体的生长过程不是简单地在晶体表面上层层添加，而是绕着一个垂直于晶体的轴旋转长大的。成长晶体绕着轴在晶面上一圈圈地生长，这个成长中心是一个螺旋位错，垂直于成长晶体的表面。图 10—4 中的中心点 P 就是一个螺旋位错的起点，它的一边露出滑移的高低差，其它分子或原子容易附在其上而生长，当一个个分子或原子附在其上时，由于这是一个螺旋位错，不能铺平，只能是一个阶梯形螺旋式的生长运动。这种情况下，不必有另外的形核中心，就可以一直继续不断地生长下去，P 处附近比离 P 处较远处生长得快，因此晶体表面呈现一圈圈的螺旋线。

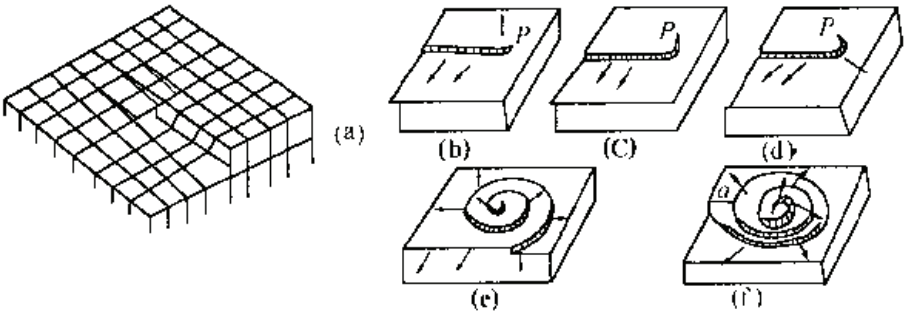


图 14-4 (a)垂直于晶体表面的螺旋位错,在晶面上原子铺平;
(b) ~ (f)晶体按螺旋形生长

如果析出晶体和熔体组成不同时，在结晶进行过程中，液体中构成晶体的成分逐渐变

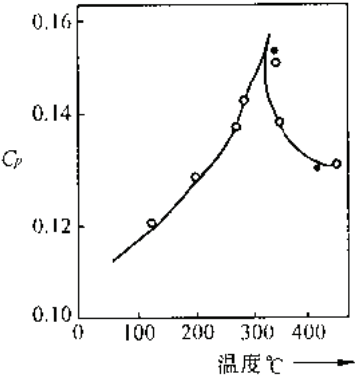


图 14-2 镍的比热在临界温度下的二级变化

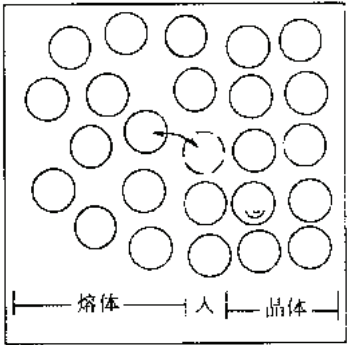


图 14-3 晶体-熔体界面的晶体生长

少，晶体进一步生长时，其成分必须在液体中经过长距离扩散到晶体表面上，这样生长速度要由扩散速度来决定。根据一定的初始条件，应用菲克第一、第二定律可以求出由扩散控制的晶体生长过程的规律。

10. 2 液相—液相的转变

1927 年，格列在系统地研究硅酸盐时，发现了其液相的不混溶性，即含 MgO, CaO, SrO, MnO, ZnO, FeO, NiO 和 CoO 的富 SiO₂ 二元系统熔融时分成两种液相，有明显的**不混溶区**，见表 10—1。同时发现 R₂O 和 Al₂O₃ 能使不混溶区消失。这些发现对于生产实践具有十分重要的意义，使得**亚稳液相的不混溶性**成为一个广泛研究的课题。

表 14-1 二成分氧化物系统的稳定不混溶区

硅 酸 盐 系 统		硼 酸 盐 系 统	
系 统	可混溶区 (RO 摩尔 %)	系 统	可混溶区 (RO 摩尔 %)
MgO - SiO ₂	2 ~ 60	MgO - B ₂ O ₃	49
CaO - SiO ₂	2 ~ 26	CaO - B ₂ O ₃	27
SrO - SiO ₂	2 ~ 20	SrO - B ₂ O ₃	21
ZnO - SiO ₂	2 ~ 35	BaO - B ₂ O ₃	16
FeO - SiO ₂	2 ~ 36	ZnO - B ₂ O ₃	48
		CdO - B ₂ O ₃	39
		PbO - B ₂ O ₃	19

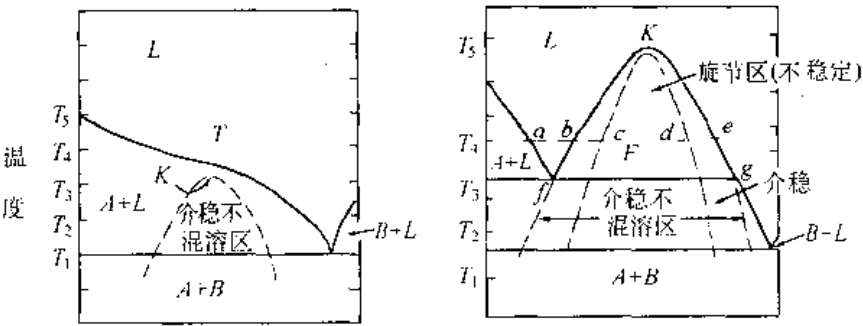


图 14-5 具有介稳不混溶区(a)及稳定不混溶区(b)的相图

图 10--5 所示为相平衡热力学系统中具有不混溶区的相图。这是一个二元系统，在 cd 间，成分的微小波动能使系统的自由能减小，即 $(\delta^2 G / \delta X^2)_{P,T} < 0$ ，均匀溶液对无限小的密度或组成波动是不稳定的，亦即在 cd 间新相生长时不需要克服任何势垒，相分离过程由扩散过程控制。而在 bc 和 de 间，均匀溶液对极小的组成波动是亚稳的，需要一定的波动来克服一定势垒才能使原始相成为不稳定的，这种组成波动叫着形核。即通过先形成晶核，再由晶核成长的机制来进行相分离及其成长过程。

早在 19 世纪末，吉布斯(Gibbs)就指出：液相由一相转变为另一相时有两种类型：①起始变化程度很小，但空间弥散范围较大，如图 10—6(a)所示，由初始阶段的波动到最终相分离，称之为调幅分解；②起始变化的程度大，但空间范围小，如图 10—6(b)所示，最终仍能分离相，称之为成核和生长。这里主要介绍生成相的成核和生长机理。

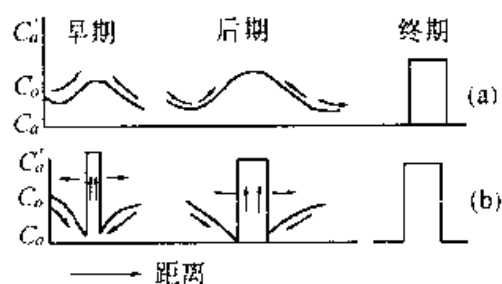


图 14-6 (a) 旋节分解;(b) 成核生长

不混溶界限附近的亚稳区中，分离相是靠成核和生长机理完成的，分离相成核速率 I_{x32} 可表示为

$$I_x = K \exp \left[- \frac{1}{kT} (\Delta G + W^*) \right] = k \exp \left\{ \frac{-1}{kT} \left[\Delta G + \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta S_v)^2 (\Delta T_m)^2} \right] \right\} \quad (10-1)$$

上式中， ΔG 是扩散激活能， W^* 是成核的势垒， σ 是核与母液间的表面张力， ΔS_v 相当于单位体积熵的变化， $\Delta T = (T_M - T)$ 是离开混溶温度 T_M 的过冷度， k 为玻尔兹曼常数， T 是绝对温度。

根据式(10—1)，在亚稳区中，如果单相液体不存在界面，要形成一个核，生成新界面，必须消耗功，此功是温度的函数。式(10—1)表明， W^* 正比于 $k / (\Delta T)^2$ ，因此当 $\Delta T = 0$ 时， W^* 将无穷大，即不会形成新相。当 ΔT 增大，即过冷度增加时， W^* 急速下降，有利于新相的形成。如果单相液体中有界面，界面能被液相润湿而且有一定接触角，则此时 W^* 正比例于 $k_1' / (\Delta T)^2$ ，其中 $k_1' < k$ 。

10. 3 固相—固相的转变

在材料中常见到晶体由一种结构向另一种结构转变的现象。晶体在一定温度范围内自由能最低的一种结晶型就是其在该温度范围内最稳定的晶相，随着温度的变化，晶体就从一种晶型转变为另一种晶型。

固体间相变中最基本的理论是有序无序转变。由 A、B 两种原子组成的晶体特征是原子在三维空间有规则的周期排列，晶格中原子或复合离子团之间的相对位置和方向是一定的。各种原子或离子都有使其周围为异种原子或离子排列的趋势，这种晶体的排列情形称为完全有序。根据固体物理知识可知，完全有序只存在于 0K 时，在 0K 以上的温度是不存在的，此时，材料中的质点有热振动，原子或复合离子在位置和方向的变化，从而破坏了晶体的有序性。当两种原子或离子相互间呈随机分布时，没有一定秩序，称为无序。以有序参数 η 来表示材料的有序无序程度，完全有序时 $\eta=1$ ，完全无序时 $\eta=0$ 。如图 10-7 所示，在 A、B 晶体中，若 A 属于 α 晶格，B 属于 β 晶格，当温度升高时，有些 A 原子错误地占据了 β 晶格，而相应的 B 原子也同样错占了 α 晶格位置，这种一部分质点有选择地占有特定位置，另一部分质点无规则地分布，称为部分有序。有序参数 η 决定于正确位置的原子数目 R 和错误位置的原子数目 W。以 R+W 为特定原子的总数，则 $\eta = (R - W) / (R + W)$ 。

当 $W=0$ 时, $\eta=1$, 为完全有序。当 $R=W$ 时, $\eta=0$, 为完全无序。有序参数 η 取决于晶格整体的平均占领或然率。与正确或错误位置的间距无关, 可以看作长程有序参数, 这里长程有序是指原子有规则排列的范围较长, 是整体性的有序现象, 其有序部分可以延长到整个晶体。相对的短程有序是指原子的有规则排列只在较短的范围内存在, 是局部的有序现象, 其有序部分限于晶体内局部区域。有序参数与上述 η 的公式表示相同。

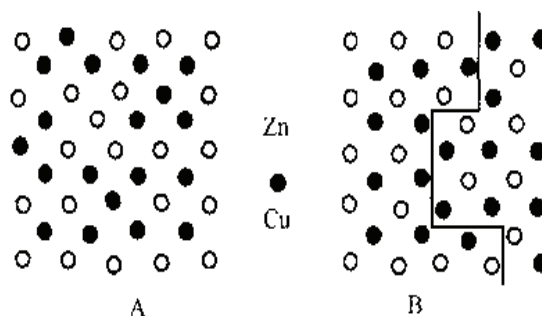


图 14-7 晶体结构部分有序和短程有序结构
(A) 部分有序结构; (B) 短程有序结构

在一定条件下, 晶体材料的有序无序程度可以相互转化。有序无序转变可以象一级转变那样在一特定温度下是不连续的, 并能同时发生体积变化, 也可在一个温度范围内存在 λ 转变, 此时有序性消失殆尽, 而有序无序转变又不局限于 λ 转变。

有序无序转变主要分为位置无序、位移无序、方向无序、电子和核自旋状态的无序。位置无序是原子或离子占据了不合适的亚晶格位置, 或占据了比所需更多的位置。以 Cu, Zn 为例, 有序的低温结构相应于两种相互贯穿的简单立方结构, 每种都是单独被 Cu 或 Zn 占有。当温度升高时, Cu 或 Zn 开始易位, 在两种亚晶格中都出现不合适的晶体位置, 当完全变为无序时, Cu 或 Zn 原子占据晶格结点的几率相等。方向无序发生于占有晶格位置的离子或含有一个以上原子的基元情况, 此时, 结晶中的离子方向可能不止一个。如果这些方向上相应的能量差较小, 热振动能导致方向上的无序性。这时可能在低温相中没有无序性, 而高温经过一级转变成为高度无序性, 这是许多系统都具有的性质。对于电子和核自旋而言, 当存在不成对电子或自旋时, 原子或离子犹如小磁子, 当其以平行有序的状态出现时, 晶体具有磁性。材料中具有这种自发的磁性极化作用称为铁磁性。当温度升高时, 晶格中这些磁极子滑到其它方向时, 磁性就减弱了。完全无序时, 变成顺磁性, 顺磁材料中的自旋磁子在外磁场影响下倾向于直线排列。而有序态相应于两类亚晶格中的自旋磁子反向平行排列, 使净磁矩为零。反铁磁材料经无序转变也变成顺磁态。含有未满 d 和 f 壳层的过渡金属离子和稀土金属离子的固体化合物具有铁磁性, 并且具有许多磁性的有序无序转变。自旋玻璃中存在介于顺磁和铁磁之间的状态, 从自旋玻璃到顺磁或铁磁态的转变属于二级转变。

硅酸盐系统中最重要的有序无序转变发生于正离子具有两种不同的位置的材料, 如在尖晶石结构中, 正离子可以八面体配位, 也可以四面体配位。正离子位置的有序度决定于不同的热处理条件。当高于某一临界温度时, 有序结构将转变为无序结构, 而低于此临界温度时, 无序结构又变为有序结构, 这种有序无序转变的临界温度 T_c 称为居里点。凡具有尖晶石结构的铁氧体均具有这种转变。

10. 4 气相—固相的转变

可以通过气相凝聚制得结构完整的硅酸盐单晶、晶须和薄膜等材料。这类硅酸盐材料

料具有独特的电学、力学和光学性质。

固体内分子间的强大作用力使得绝大多数分子、原子难于离开固体表面而蒸发。而离开固体表面蒸发的原子必须具备一定的动能才能克服原子间作用力，正是这强大的原子间力也可以使得固体表面的蒸气相原子落回固体表面而产生凝聚，蒸发和凝聚是相反的过程，一定条件下可以达到平衡状态。

设一般情况下蒸气压力为 P ，而蒸气相平衡压力为 P_e 。在平衡条件下，从固相蒸发进入气相的粒子流为 J_v ，从气相凝聚到固相的粒子流为 J_c 。 J 值一般为 10^{18} 分子数 / [厘米]² · 秒，此时，两种粒子流互不干扰，而当 J 值达 10^{25} 时，粒子流的相互干扰开始愈加严重。

设 α 和 β 表示吸附原子到晶体上去的比率，其值的大小决定于气固界面的完整程度，且 $\alpha < \beta$ 。如果原子中的 $(1-\beta)$ 并不凝聚到固体表面而回到气相，则凝聚原子流的数值为 $J = \beta XP$ ，此处 $X = 1/\sqrt{(2\pi MRT)}$ 。如果固相的一部分凝聚原子在其本身的平衡蒸气压下重新蒸发，蒸发的原子流 $J = \beta XP_e$ ，当 $P > P_e$ 时，吸附原子流的数值为 $J = \beta XP - \beta XP_e = \beta X(P - P_e)$ 。如果所有吸附原子都能进入晶相进行结合，则

$$J = \alpha X(P - P_e) \quad (10-2)$$

有时蒸发和凝聚粒子流速率直接写为

$$J_v = \alpha_v X(P_e - P), \quad J_c = \alpha_c X(P - P_e)$$

式中 α_v 称为蒸发系数， α_c 称为凝聚系数，二者均可由实验测定。

蒸发和凝聚具有相似的步骤，可由台阶—凸起—组角模型提出的一种典型表面结构来说明，见图 14—8，表面吸附原子以下述步骤进行蒸发：（1）原子从组角位置逸出，沿凸起移动；（2）原子从凸起脱出变成表面吸附原子；（3）吸附原子沿表面扩散到台阶；（4）由表面进入气相，称为解吸作用，它决定了蒸发的速率。凝聚时，上述步骤反向进行。蒸气的实际压力 P 和平衡压力 P_e 的差 ΔP 直接影响凝聚和蒸发的速率。

1. 蒸 发

固体材料中蒸发主要用来获得原子或分子粒子流，使其沉积在一些固体基物上。所有金属几乎都能蒸发。当蒸气压达到 10^{-5} 大气压左右时，硅在真空中可达到一定的蒸发速率，硅蒸发在半导体工艺中有十分重要的应用。把硅加热到 1558°C 时，也可达到有效蒸发。蒸发原子凝聚所用的基体可以是热的或冷的任何材料。

蒸发速率可用多种方法控制。采用高温和保持 $\alpha_v=1$ 能提高蒸发速率。有时要求在高温操作时减小蒸发，可引入杂质降低 α_v ，一般可降低几个数量级。如白炽灯泡中以 N_2 代替真空可阻止钨丝蒸发，而磷等少数材料自身能抑制蒸发。

2. 凝 聚

当蒸气温度低于物质熔点，以及系统压力中固相的饱和蒸气压大时，可从蒸气相直接析出固相。在许多情

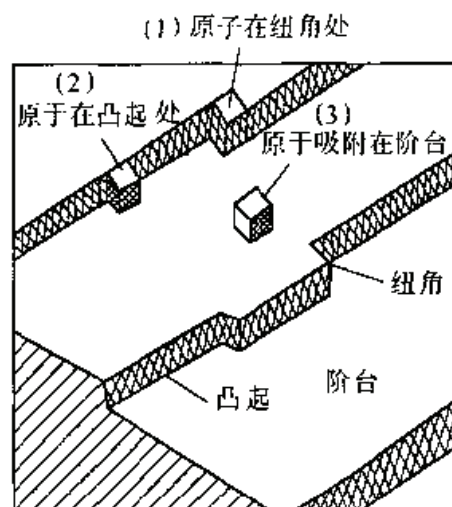


图 14-8 典型固体的台阶-凸起-组角表面，蒸发过程中-原子从(1)→(3)

况下，晶体从气相生长时会出现液相的过渡薄层，这对晶须生长特别重要。从蒸气相转变为固相情况下，如推动力 ΔP 很大，凝聚系数 $\alpha_c=1$ ，其转变表现为在固体表面上简单地添加原子；如果推动力小，基体上会产生新相的核化过程。例如微过饱和的金蒸气沉积于 MoS_2 水平晶体时，起始速率很慢，个别原子可能又重新蒸发，此时聚集体小的倾向于离解，直到形成临界大小的晶核后，原子才能自发结合上去。然后，基体部分被岛状固相金覆盖，进一步沉积导致金的连续覆盖膜的形成。该单晶薄膜和所沉积的 MoS_2 基体取向一致，即晶面取向一致，偶尔也有位错存在。

当纯物质气固转变的推动力增加时，核化过程有变化，核化以前存在于基体上的原子不再孤立，原子聚集成大小不同的核胚，核胚越大，转变为固相的总推动力也越大。当然，形成晶核时还要考虑单位面积的气固界面能的影响。

蒸气沉积材料的晶体结构和形态变化范围很大，低温沉积的可能是无定形或小的不完整颗粒；高温沉积的可能是定向或柱状晶体，蒸气过饱和度小时，晶体也可能沿一维方向生长。另外杂质原子对晶体生长也起重要作用，尤其是对难熔的 Al_2O_3 ， BeO 等，此时，杂质原子可促进晶体生长。

《材料物理》课程复习题

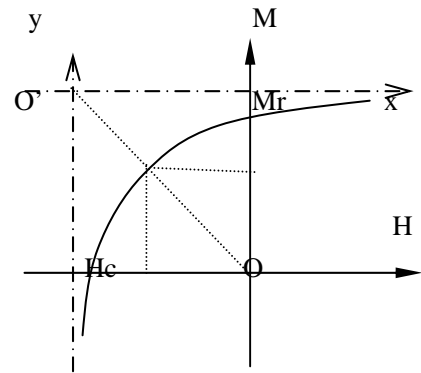
一 一般概念及说明题（可以图示）

1. 简述材料的分类和新材料的特点、要求和发展方向。
2. 简述材料的成分结构和性能的关系。
3. 简述计算机模拟在材料物理学科中的作用。
4. 简述材料物理中各种键合的特点。
5. 魏德曼--弗朗兹定律说明了什么？
6. 简述电子化合物的特点及变化规律？请从电子的能带与布里渊区结构加以说明。
7. 简述周期性边界条件的实现？有何实用价值？
8. 请罗列出材料中缺陷类型和特征。
9. 简述相变的分类。叙述一级相变与二级相变在物理图象特征及差异。
10. 有序-无序转变与相分离说明了什么？
11. 什么是调幅分解？简述其要点。
12. 请说明马氏体转变及其织构关系、马氏体的应用。
13. 简述平均场的实质及其优缺点。
14. 什么是非平衡过程，材料制备过程中有哪些获得非平衡组织的方法？
15. 什么是硬球模型？对于非晶体，表征其特征的微观分析手段是什么？
16. 叙述一级相变与二级相变在物理图象特征及差异。
17. 什么是合作（协力）现象？
18. 说明晶体、非晶体、液晶和准晶的特点。
19. 说明组织与结构的差异以及怎样通过控制它们来改善材料的性能。
20. 简述回复与再结晶的区别，二次再结晶有何特点。
21. 简述影响材料变形能力的关键因素。
22. 简述金属材料的各种强化机制。
23. 金属间化合物中呈现的反常的温度-强度关系说明了什么？
24. 简述层错与反相畴界的异同。
25. 简述位错的奥罗温机制与位错的 F-R 源的区别。
26. 简述晶体与非晶体的变形机理及其差异。

27. 什么是蠕变？请写出其与其它相关物理量的表达式。
28. 简述第一类和第二类超导体的特点和差异。
29. 简述金属的热电效应及其应用。
30. 简述抗磁性、顺磁性、铁磁性、反铁磁性、亚铁磁性、螺旋铁磁性的特点。
31. 说明结构有序与磁有序（或电激化有序）的区别。
32. 简述软磁材料与硬磁材料在磁性参量方面的要求和这两类材料的用途。
33. 什么是局域磁性？什么是巡游磁性？
34. 简述磁畴存在的原因，软硬磁材料对磁畴和畴界有何要求？
35. 比较 fcc, bcc 和 hcp 三种晶体结构的磁各向异性。
36. 画一个磁滞回线（包括磁化曲线），并标出有关磁性参数。
37. 简述因瓦现象的物理机制。
38. 简述吸附的原因和分类。
39. 简述凝结系数、黏附系数、热适应系数的物理意义。
40. 简述 BET 公式及其测试的相关物理量。
41. 什么是毛细现象？简述其规律。
42. 简述薄膜材料的形成过程，什么是分子束外延？什么是超晶格？
43. 简述热蒸镀（真空蒸发）膜与离子溅射膜的区别和优缺点。
44. 联系所学的物理与材料科学知识例说明扩散、随机行走、自回避随机行走和倾向性随机行走现象。
45. 柯肯达尔效应说明了什么？有什么应用？
46. 就有序--无序转变中的位置无序（化学无序）、拓扑无序、方向无序、电子和核自旋状态的无序（代位无序）和振动无序进行一般说明或图示。
47. 简述量子小尺寸效应、尺寸效应和宏观隧道效应。
48. 说明纳米技术中的巨磁阻与通常磁阻在概念上的区别。
49. 简述复合材料技术中的线性效应、非线性效应和乘积效应。
50. 什么是梯度功能材料？

二 证明题

永磁材料的退磁曲线（第二象限）上的某点对应的磁能积（ $M \cdot H$ ）最大，该点被称为永磁材料的最佳工作点。如右下图，假设退磁曲线为双曲线。用平行 M 和 H 轴的二条平行线的交点 O' 与原点 O 相连接，则 OO' 连线与退磁曲线交点即是材料的对应最大磁能级的最佳工作点。试证明之（要求采用能量极值方法）。



三 论述题

请同学们运用在本课程中所学知识并结果您们所完成的材料物理专业新开的 14 个实验，任选其中一个或多个实验，构成一个材料应用的综合案例。