

# 非晶态金属的结构模型

王运新 林德明

(中山大学物理系)

非晶态金属与合金具有许多有别于晶体的优异性能和效应。非晶态合金的性能,它的形成条件、稳定性以及结构相变等无不涉及它的微观结构。因此非晶态结构的研究是非晶态物理中的重要课题。在晶态固体的研究中,通常用X光、电子、中子衍射分析来获得原子排列的知识,这些都是基于晶体的结构的周期性。非晶态固体中的原子排列没有这种规则的周期性,因而通常的结构分析方法不易确定原子的组态。衍射分析所提供的只是原子的平均环境的知识,这种平均环境可以用所谓径向分布函数 [RDF( $r$ )] 来描述。由实验得到的  $RDF(r)$  反映了非晶态固体的原子排列具有某种短程序。

原子的径向分布函数表示的意义是:取固体中任意原子作为原点,计算在离原点为  $r$  到  $r + dr$  的球壳中原子的平均数目,然后对每个原点原子平均,所得的数目为  $4\pi r^2 \rho(r) dr$ ,  $4\pi r^2 \rho(r)$  或者  $\rho(r)$  就是原子的径向分布函数。

分布函数有时还用减约径向分布函数  $G(r)$  及配位分布函数  $g(r)$  表示,它们分别定义为

$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0];$$

$$g(r) = \rho(r) / \rho_0,$$

式中  $\rho_0$  为平均原子密度。

$RDF(r)$ ,  $G(r)$  和  $g(r)$  的极大值位置表示原子到原子间的最可几距离。上述三种函数得出的位置稍有差别,  $r_{\max RDF} \geq r_{\max G} \geq r_{\max g}$ , 峰愈锐,这种差别愈小。对于非晶态合金来说,其差别通常不到百分之一。 $RDF(r)$  的第一个峰下面的面积就是最近邻原子的平均数目(相当于配位数),峰的宽度反映出最近邻间距的分布。

非晶态金属,非晶态金属-类金属合金的分布函数<sup>[1]</sup>列举于图1。这些结果表明,非晶态金属和金属-类金属合金的分布函数在定性上是相似的。各峰的相对位置大体上是相同的,并且第二个峰都分裂为两个次峰。分布函数的相似反映出它们的结构的相似。非晶态金属的分布函数也与液态金属的分布函数有某些相似,只是液态金属的第二峰不出现分裂的次峰。因此第二峰的分裂必然是非晶态金属原子排列的某种特定的局域组态的反映。

分布函数虽然可以提供关于最近邻、次近邻等原

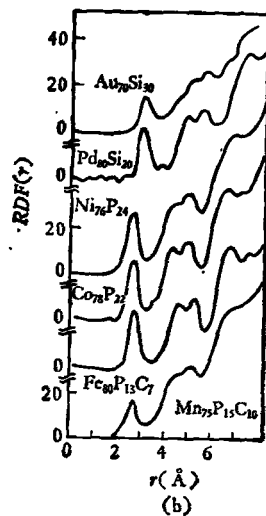
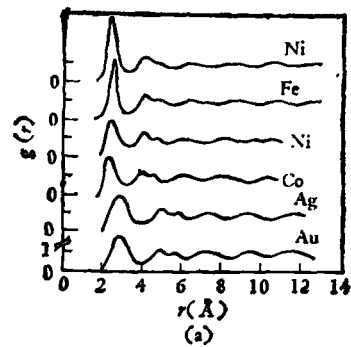


图1 非晶态金属(a),非晶态金属-类金属合金(b)的分布函数

子间距以及分布于这些距离的原子的平均数目的知识,然而分布函数只是原子空间径向分布的统计平均,它提供关于非晶态结构的信息是有限的。目前还没有一种比分布函数更好的解析手段来描述非晶态固体的结构。在这种情况下,借助于非晶态结构模型的研究对于了解原子分布的空间图象就显得特别重要。这种空间图象和特征往往是通常的衍射分析实验所难以获得的。基于上述原因,在非晶态固体结构的研究中,非晶态结构模型的研究引起了人们广泛的重视,并取得了不少进展。

建立非晶态固体结构模型实际上是要回答这样一

个问题：什么样的结构能够与原子间的作用势相一致，而同时这样的结构又不存在规则的晶格。解决这一问题的过程是，先提出一种理想的简化模型，然后将模型所预言的性质与实验比较，进而逐步完善它。非晶态金属的理想结构模型是 Bernal<sup>[2,3]</sup> 为了描述液态金属的结构而提出的无序密堆硬球模型 (DRPHS)。Cohen 和 Turnbull<sup>[4]</sup> 根据自由体积理论指出，Bernal 模型也适用于非晶态金属及合金。近年来 Connell<sup>[5]</sup>，Barker 等<sup>[6]</sup>，Heimendehl<sup>[7]</sup>，Yamamoto 等<sup>[8]</sup> 在无序密堆模型的基础上用原子之间的势函数来代替硬球，使结构模型得到了进一步改善。Giessen 和 Wagner<sup>[9]</sup>，Polk<sup>[10]</sup>，Cargill<sup>[11]</sup> 以及最近 Finney<sup>[11]</sup> 对非晶态金属的结构进行了综合评述。这里，我仅就结构模型的建立及发展情况作概括叙述。

## 一、无序密堆硬球模型 (DRPHS)

### 1. 模型的建造及其分布函数

假定两个金属原子之间的排斥位能为  $\phi(r)$ ，且当  $r \geq r_0$  时， $\phi(r) = 0$ ； $r \leq r_0$  时， $\phi(r) \rightarrow \infty$ ，则金属原子相当于不可压缩的硬球。无序密堆硬球模型就是把金属当作硬球来处理的。“无序”是指没有晶格那样的长程序，“密堆”是指这样一种排列中不存在足以能容纳另一个硬球那样的大间隙。建造硬球密堆结构有两种方法，一种是实验模拟法，另一种是计算法。实验模拟法可以用橡皮袋装满许多钢球，适当搓揉挤压，使袋表面不呈现规则的周期排列。这是 Bernal 首先采取的方法。Finney<sup>[12]</sup> 用实验方法建造了一个 8000 个硬球组成的结构模型，得出了它的分布函数[图 2(a)]，其堆积密度  $\eta = 0.6366 \pm 0.0004$ 。计算方法是，先取一组原子作为胚核，然后按一定的准则将原子一个个地附加上去。这种方法类似于气相沉积过程。现在，这种过程多用计算机来完成。

计算机建造的无序密堆结构与 Bernal 和 Finney 的结构类似。Bennett<sup>[13]</sup> 的工作可以作为例子。他以三个硬球组成的等边三角形作为初始球组(胚核)，然

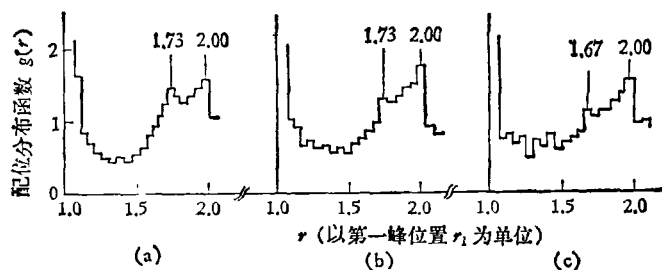


图 2 无序密堆硬球模型的分布函数

- (a) Finney 的实验模型；
- (b) Bennett 的“球状”模型；
- (c) Bennett 的“局域”模型

后将硬球一个一个地加到球组上。他采取的准则是，附加的球与已在球组中的三个球接触，但不交叠。将这种可能位置全部列出。选取其中离球组中心最近的位置加上一个新球。然后在原有的可能位置中加上由于附加一个新球后增加的可能位置，再减去由于附加新球后所阻碍的位置。重新把这些可能位置列出，如此将硬球一一加到球组中<sup>1)</sup>。Bennett 建造了共有 3999 个球的结构。其堆积密度在 0.62 到 0.63 之间。分布函数如图 2(b) 所示。由 Bennett 的  $RDF(r)$  第一峰下面的面积计算出的配位数为 11—12 左右，与 Finney 得到的配位数 12 基本一致。Finney 的分布函数的第二峰呈现明显的分裂，但计算建造的密堆结构，第二峰分裂不明显。

### 2. 无序密堆硬球模型的结构特征

Bernal 将他的结构作成“球-辐”模型进行仔细观察，发现这种结构中不存在周期重复的晶体有序区。但是无序密堆结构仅由五种不同的多面体 (Bernal 多面体) 组成。多面体面为三角形，其顶点为球心。边长可允许有直到 20% 的畸变。理想的没有畸变的多面体如图 3 所示。多面体间隙中心到顶点的最小距离，以及多面体在模型中所占百分比，列于表 1 中。前两种多面体也存在于密排晶体中 (其中四面体占 66.7%，正八面体占 33.3%)。其余三种多面体则是非晶态所特有的结构单元。非晶态结构中正八面体比密排晶体中少得多，并且通常以半八面体的形式出现。而四面体占绝大多数。似乎可以将四面体看作非晶态的基本结构单元。

无序密堆硬球模型的特征还可以用 Voronoi 多面体

来描述。Voronoi 多面体类似于 Wiener-Seitz 元胞。它是这样构成的，以金属中某一原子为中心到它最近邻、次近邻之间作一些连线。由这些连线的垂直平分面构成的多面体就是 Voronoi 多面体。与一个原子相近邻的原子数目正是多面体的面数。因此可用它来分析无序密堆硬球模型中原子与原子之间的几何近邻关系。对于 Finney 的大模

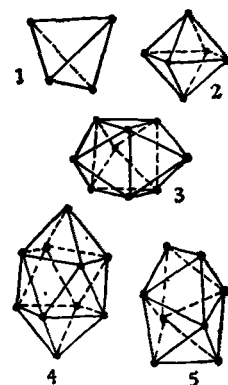


图 3 无序密堆硬球模型的结构单元——Bernal 多面体

- 1. 四面体； 2. 正八面体；
- 3. 盖有半八面体的三棱柱；
- 4. 盖有半八面体的阿基米德反棱柱； 5. 十二面体

1) 这种附加新球的准则叫“球状准则”(global criterion)，另外还有一种“局域 (local) 准则”<sup>[13]</sup>。

表1 Bernal 间隙的大小及数目

多面体类型	中心至顶点的最小距离(以球的直径为单位)	出现的百分数
(1) 四面体	0.61	86.2
(2) 正八面体	0.71(按全八面体计算)	5.9
(3) 三棱柱	0.76	3.8
(4) 阿基米德反棱柱	0.82	0.5
(5) 十二面体	0.62	3.7

型来说,每一多面体拥有面数的平均值为  $14.251 \pm 0.015$  (对于面心立方、六方密排和体心立方晶体相应值为 12, 12 和 14)。多面体按面数的分布如图 4(a) 所示。多面体每一个面的平均边数为  $5.158 \pm 0.003$ 。面按边数的分布如图 4(b) 所示。图 4(b) 表明多面体面以五边形最多,而面心立方及六方密排晶体的多面体面仅由四边形构成,体心立方晶体的多面体面仅由六边形和四边形构成<sup>[14]</sup>。这清楚地反映出非晶态结

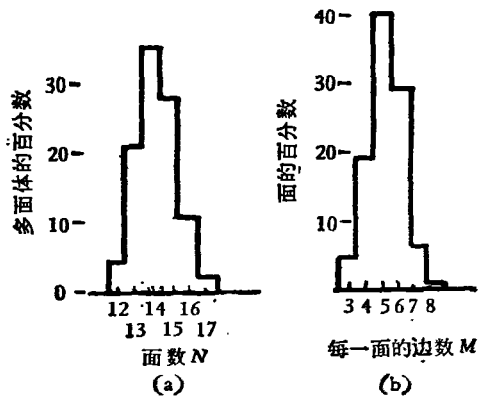


图4 Voronoi 多面体的面数和面的边数分布  
(a) 多面体按面数的分布;  
(b) 多面体面按每一面的边数的分布

构与晶态的差别。这些结构上的差别是非晶态结构长程无序的必然结果。实验结构模型的分析直接得出了这些结构特征,这表明模型的合理性和研究模型结构的必要性。

至于计算建造的无序密堆硬球模型中的结构单

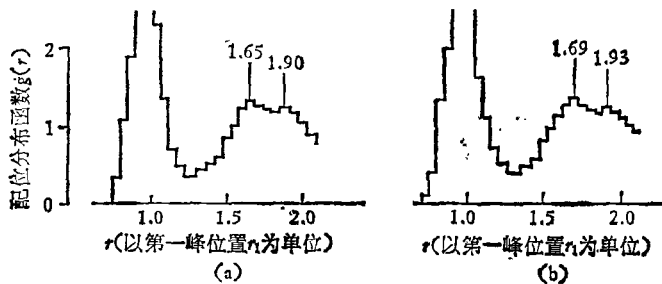


图5 非晶态  $Ni_{76}P_{24}$  合金 (a), 及气相沉积非晶态 Co (b) 的分布函数

元,目前仔细分析的还不多。

### 3. 模型与实验数据比较

通常都是将模型与实际材料的配位分布函数进行比较,同时还结合密度的测量来检验模型能否作为非晶态物质结构的模写。图 5 表示的是非晶态 Ni-P 合金和气相沉积的非晶态 Co 的分布函数,将它们与 Finney 模型的分布函数进行比较时,只要调整模型中硬球直径这样一个参数,得出结果基本与实验一致<sup>[15]</sup>。特别是两者都有一个分裂的第二峰。模型的密度亦相当接近于实际材料。并且,在前面我们已经指出,非晶态结构中正八面体很少。若以  $r_1$  表示第一峰的位置,由此可以预言在分布函数中,  $r/r_1 = \sqrt{2}$  的位置不会出现峰。图 2 与图 5 都一致证实了这一点。容易证明,在  $r/r_1 = 1.73$  处出现分裂的第一个次峰正是四面体结构组态的反映。这也说明,以四面体作为非晶态的主要结构单元是正确的。但是在定量上,模型与实际材料的分布函数还存在明显的差别。这种差别主要表现在第二峰的两个次峰的相对强度与相对位置上(比较图 2 与图 5)。若以  $r_1$  表示第一个峰的位置,  $r_2$  表示第二峰的第一个次峰位置,  $r_3$  表示第二个次峰的位置,图中标出了两个次峰的相对位置  $r_2/r_1$  及  $r_3/r_1$  的数值。由图可见,模型与实际材料的两个次峰的相对强度刚好相反,相对位置  $r_2/r_1$  相差较大。Bennett 的“球状”模型峰位置与 Finney 实验建造的模型的峰位置相同(见图 2)。Bennett 的“局域”模型的  $r_2/r_1$  为 1.67,与实际材料符合较好。但是两个次峰的相对强度仍与实际材料相反。并且就峰的相对强度而言计算模型比实验模型更差。

其次,正如 Cargill 指出的,如果选取适当的硬球直径  $D_{HS}$  值,使分布函数除第一峰外其他峰位置与实验一致,则硬球直径  $D_{HS}$  比实验曲线的第一峰位置  $r_1$  约小 5%。这一事实不能得到解释。

上述情况反映出硬球模型的不足之处。为了使模型更好地符合实际,许多人试图从下述几个方面来改善结构模型:(1)建立二元或多元硬球模型,模拟非晶态合金的结构;(2)改变计算堆积准则,使第二峰的两个次峰的相对强度和相对位置更符合实验数据;(3)引入原子间相互作用势来代替硬球,以解决硬球模型所无法解决的矛盾。

## 二、无序密堆结构模型的发展

### 1. 二元无序密堆硬球模型

为了分析非晶态金属-类金属合金的结构,Polk<sup>[10]</sup>提出,只要把无序密堆硬球模型作微小的修改就行了。他认为,在这些合金中金属原子位于 Bernal 多面体的

顶点, 类金属原子嵌入间隙中。若全部间隙为类金属原子填满, 则合金中金属含量为 79 原子%。这与大多数较易形成非晶态的金属-类金属合金的成份一致。然而 Bernal 多面体间隙没有 Polk 认为的那样大, 类金属原子填充金属原子的 DRPHS 结构的间隙会造成极大的畸变, 这就不可能解释这类合金的非晶态在成分为 80 原子%金属时特别稳定的事实。但是, 类金属为金属原子包围, 它们本身不能彼此近邻这一点与 X 光衍射结果是符合的。这一点也是建立二元无序密堆结构的出发点。

Sadoc 等<sup>[16]</sup>用计算方法建造了不同尺寸的两类硬球的无序密堆模型。他以大球代表金属原子, 以小球代表类金属原子。在计算时加上小球本身不能彼此近邻的约束条件。得到与实际材料定性一致的结果。用这一模型也能较合理地解释  $D_{HS}$  比  $r_1$  小约 5% 的事实。

## 2. 改变模型的计算建造准则

Bennett 用计算方法建造的模型, 其分布函数的第二峰分裂不够明显, 两个次峰的相对强度与实验曲线相反。因而不少研究者企图改变建造的准则来获得与实际一致的结果。总的来说, 若做到使分裂的两个次峰的相对强度与相对位置与实验比较接近, 则模型的堆积密度太低; 若达成与实际材料密度较接近的高密

度模型, 则两个次峰的强度和位置又不甚与实验一致。看来能产生与实验一致的两个次峰的原子排列的局域组态与提供高密度的组态是矛盾的。例如, Ichikawa<sup>[17]</sup>修改了 Bennett 的计算准则, 选取四个球构成的四面体作为胚核, 并引入一个称为四面体完美性参数  $K$ ,  $KD_{HS}$  为硬球之间的间距 ( $D_{HS}$  为硬球直径)。Ichikawa 对于  $K = 1.06, 1.2, 1.3, 1.4, 1.6$  和  $2.0$  六种情况建立了六个结构模型。对于  $K = 1.2$  的模型, 两个次峰的相对位置为  $r_2/r_1 = 1.66, r_3/r_1 = 1.99$ , 相对强度亦与实际材料接近[图 6(a)], 但是堆积密度不到 0.5。

Sadoc<sup>[16]</sup>指出“球状的多重四面体”这样一种局域组态(图 7)可以使  $r_2/r_1$  移到 1.65 的位置, 并且两个次峰的相对强度符合实际[见图 6(b)], 但是他的模型的平均密度比无序密堆低 18%。

Finney<sup>[18]</sup>用另一方法模拟硬球气体压缩过程, 建立了一个堆积密度高达 0.664 的高密度模型(比实验模型的最高密度 0.637 还高 4.2%)。虽然次峰的相对强度改过来了, 但峰位置毫无改善[图 6(c)]。可见, 只要我们仍然采用硬球的假设, 则能解释分裂的第二峰的局域结构就会与得到高的密度发生矛盾, 反之亦然。能否用软球代替硬球来解决上述矛盾呢?

## 3. 松弛的硬球模型

用表征原子之间相互作用的势函数来松弛硬球模型, 引起人们越来越大的重视<sup>[6-8, 19]</sup>。Barker<sup>[6]</sup>采用 Lennard-Jones 6:12 势(即位能函数  $U = -C/r^6 + B/r^{12}$ )来松弛实验建造的结构模型[图 2(c)], 使这种结构松弛至位能处于最小值状态, 得到图 8(a) 所示的分布函数。与图 2(c) 比较, 次峰的相对强度更接近实际情况,  $r_3/r_1$  略向内移,  $r_2/r_1$  无变化。Bennett<sup>[19]</sup>采取与 Barker 同样的势函数与原始结构, 用分子动力学方法得到与 Barker 差不多的结果[图 8(b)]。但是在高压下“球状多重面体化”的程度很低, 在极高压下, 基本上不出

出现图 7 所示的那种球状多重四面体组态。

看来 Lennard-Jones 势对实际金属来说仍然太“硬”(排斥势变化太陡)。用较软的 Morse 势来松弛硬球模型所得的结果[图 8(c)]<sup>[7]</sup>与实验符合得很好。这说明峰位置对势函数的“硬”、“软”很敏感。松弛的无序密堆结构模型从分布函数与密度和实际材料相符的程度来说, 比硬球模型前进了一大步。

至于两个次峰的相对位置, 特别是第一个次峰的位置  $r_2/r_1$  由什么样的局域组态决定, 对这个问题目前人们认为, 对于硬球模型和不大软的球(例如 Lennard-Jones 6:12 势)来说, 当模型密度较高时, “螺旋状多重

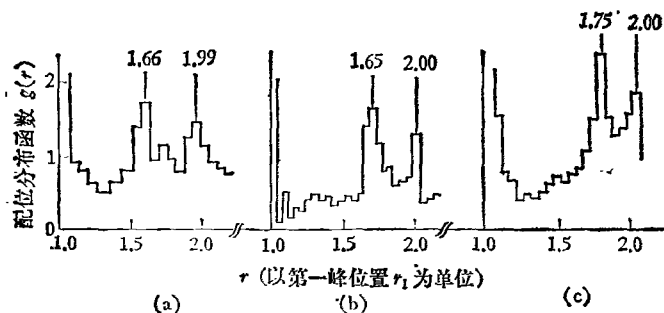


图 6 硬球模型的分布函数

- (a) Ichikawa 的计算模型( $K = 1.2$ );
- (b) Sadoc 等的“多重四面体”模型;
- (c) 极致密的硬球聚集体

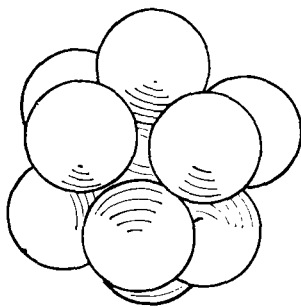


图 7 “球状多重四面体”模型中 13 个球排列成的二十面体

四面体”组态(图9)比“球状多重四面体”组态(图7)更稳定。对于很软的势(如软 Morse 势)来说,两种组态中究竟那一种较稳定,需要具体比较。

最近也有人采用特定的材料的具体的势函数来进行处理,并且得到相当满意的结果<sup>[8]</sup>。

目前,虽然还不能由结构模型来回答非晶态合金

与成分有关的许多问题。但是这些模型已用来解释非晶态金属的某些性能,诸如弹性、振动以及某些合金的磁性。随着对非晶态金属结构的进一步认识,必然会加深对于许多性质的了解;同时结构模型应用于解释各种物理性能的研究,反过来将促进人们对非晶态金属结构的认识。

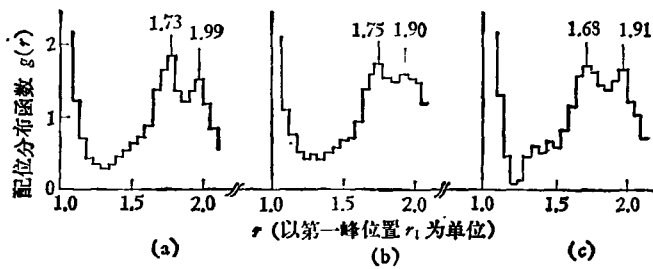


图8 松弛了的硬球模型的分布函数

- (a) 图2(a)经 Lennard-Jones 6:12 势松弛后;
- (b) 图2(a)在 Lennard-Jones 6:12 势松弛下的分子动力学计算模型;
- (c) Bennett 模型用 Morse 势松弛后

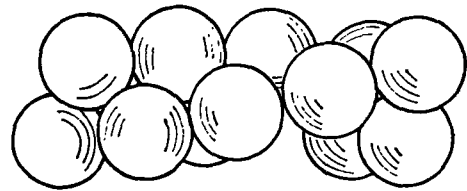


图9 经常出现在硬球密堆结构中的“螺旋状多重四面体”,它由13个球组成

### 参 考 文 献

- [1] G. S. Cargill III, *Solid State Physics*, **30**(1975), 227.
- [2] J. D. Bernal, *Nature*, **185**(1960), 68.
- [3] J. D. Bernal, *Proc. Roy. Soc. A*, **280**(1964), 299.
- [4] M. H. Cohen and D. Turnbull, *Nature*, **203**(1964), 964.
- [5] G. A. N. Connell, *Solid State Commun.*, **16**(1975), 109.
- [6] J. A. Barker, J. L. Finney and M. R. Hoare, *Nature*, **257**(1975), 120.
- [7] L. Von Heimendahl, *J. Phys. F*, **5**(1975), L141.
- [8] R. Yamamoto et al., *Phys. Status Solidi (a)*, **45**(1978), 305.
- [9] B. C. Giessen and C. N. Wagner, *Liquid Metals* (S. Z. Beer, ed.), (1972), 633.
- [10] D. E. Polk, AD738438(1972).
- [11] J. L. Finney, *Nature*, **266**(1977), 309.
- [12] J. L. Finney, *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, **319**(1970), 479.
- [13] C. H. Bennett, *J. Appl. Phys.*, **43**(1972), 2727.
- [14] 程开甲, *固体物理*, (1959), 180.
- [15] G. S. Cargill III, *J. Appl. Phys.*, **41**(1970), 2249.
- [16] J. F. Sadoc, J. Dixmier and A. Guinier, *J. Non-Cryst. Sol.*, **12**(1973), 46.
- [17] T. Ichikawa, *Phys. Status Solidi(a)*, **29**(1975), 293.
- [18] J. L. Finney, *Maths. Sci. Eng.*, **23**(1976), 199.
- [19] C. H. Bennett and J. L. Finney, *Proc. 2nd. Int. Conf. on Rapidly-Quenched Metals*, (1976), 231-236.

## PLZT 电光开关特性及其应用

透明铁电陶瓷研究组<sup>1)</sup>

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

### 一、引 言

透明铁电陶瓷锆钛酸铅镧(简称 PLZT) 是近十年来发展起来的一种新型电光材料<sup>[1]</sup>。由于它们具有优良的电光性能,以及制备工艺较简单等优点,因此,自

其问世以来就吸引了很多研究工作者的兴趣。现已在电光技术的各个方面开拓了许多应用研究,涉及到光防护、立体光学、激光、显示、全息和计算技术等各方

1) 本文由倪冠军同志于1978年8月在中国物理学会年会上宣读。