

动态相变

汪金通

(中国科学院力学研究所)

一、引言

由冲击压缩所产生的动态高温高压可以引起晶体结构的变化,我们称之为动态相变.1957年 Duff 和 Minshall 首先研究了 BiI 到 BiII 的动态相变^[1],近几年来又有了更广泛和深入的研究,已成为一门边缘分支学科.

动态载荷包括高速碰撞、炸药爆炸、强脉冲粒子束作用到物质上等.从载荷的形式可分为两类:一类是由击波产生的载荷,如陨石撞击地面,轻气炮子弹和靶的撞击,炸药推动飞板和靶板的撞击,这一类是所谓绝热不等熵压缩;还有一类冲击压缩是等熵或准等熵压缩,例如磁压缩和多台阶的击波压缩.这两类冲击载荷的特点是和时间有密切的关系,是非定常的.这种载荷引起的相变也就和时间有密切关系,这就引起一系列特有的力学和物理现象.

由动态载荷引起的相变是很普遍的现象,现在它也有相当多的应用.例如,在击波载荷作用下,铁的 α 相(体心立方格子)变到 β 相(面心立方格子);石墨变为金刚石;石墨型的氮化硼变为超硬的氮化硼(Zinblade BN 和 Wurtzite BN);氮化硅在高压下(50 kb 以上)有超硬的新相出现.目前在工业上已经用这些方法进行合成新材料的生产.另外还利用冲击载荷下岩石的相变来估算压力,如地下核爆炸在岩石中产生的压力,陨石撞击的压力等.据报道,冲击结晶可应用于时间延迟线、高密度光学存贮、航天飞机的气象探测、制造太阳能电池等.

由于动态相变引起材料宏观性质的变化(如铁在压力为 130 kb 的击波载荷下有相变),所以在介质中就会出现双波结构,这对于冲击

破坏有很大的影响^[2].

1972 年 Hawke 等人提出利用动载荷合成金属氢,此后有许多人在这方面作了许多讨论^[3].

国外已对上百种材料作了有关动态相变的实验,并已发表了上千篇论文.在我国,这方面的研究还几乎是空白,实验和论文都很少,连铁的动态相变的实验也没有做过.

二、固体结构相变简介

固体在一定温度压力下分子(或原子)的平衡位置是排列成一定的点阵的,某一种固体的某一个稳定态或亚稳态对应着某一种点阵.例如在室温大气压下,铁处于 α 相(即体心立方格子),如图 1;当冲击压力达到 130 kb,铁晶体结构变为 β 相(即面心立方格子),如图 2;室温下

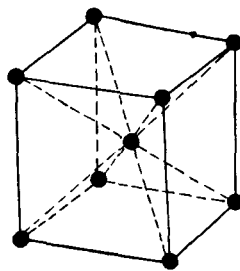


图 1

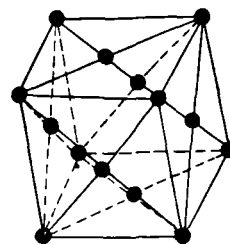


图 2

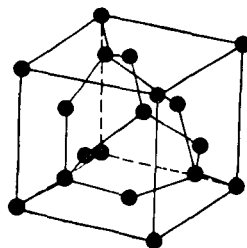


图 3

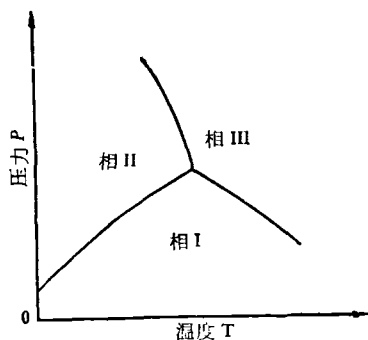


图 4

金刚石结构如图 3^[2]。

状态和结构的关系反映在相图上,如图 4。当状态越过相线时,物质从一种结构变到另一种结构。

动态相变所关心的问题有:(1)在某一状态下某种物质的稳定态和亚稳态是什么结构,这对于新材料的合成是很重要的;(2)从一种结构向另一种结构转化的速率,这样才能定量估算相变,这就是相变动力学。

三、击波基本关系

研究动态相变必然和击波有关。如图 5 所

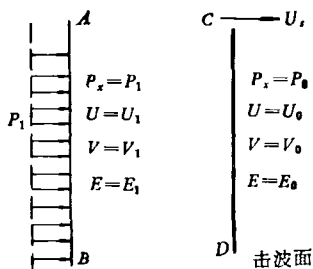


图 5

示,当压力 P_1 突然作用到介质的表面,在介质内就引起一个压力突跳面 CD (这是一种近似,事实这个突跳也有一个形成过程,其时间在毫微秒量级)。这个突跳面以一个速度 U_s 向前传播,这就是击波。击波前的各种参数和击波后的各种参数有如下关系:

$$P_1 - P_0 = (U_s - U_0)(U_p - U_0)/V_0, \quad (1)$$

$$1 - V_1/V_0 = (U_p - U_0)/(U_s - U_0), \quad (2)$$

$$E_1 - E_0 = (P_1 + P_0)(V_0 - V_1)/2, \quad (3)$$

式中 U_s 为击波速度, U_p 为击波后质点速度, U_0 为击波前质点速度, P_1 为击波后压力, P_0 为击波前压力, V_1 为击波后比容, V_0 为击波前比容, E_1 为击波后比内能, E_0 为击波前比内能。 P_x 为在击波传播方向上的主应力,忽略剪切时, $P_x = P_1$ 。

目前,在实验上总是用测量 U_p 和 U_s 来确定 P_1 和 V_1 及 E_1 ,从而得到 $P_1-(V_1/V_0)$ 关系,即R-H关系曲线。对于许多种材料,在不存在相变的压力、温度区域里,以下关系成立,即

$$U_s - U_0 = c_0 + s(U_p - U_0), \quad (4)$$

式中 c_0 和 s 是常数。把(4)式代入(1),(2)式则可得

$$P_1 - P_0 = \frac{c_0^2(V_0 - V_1)}{[V_0 - s(V_0 - V_1)]^2}. \quad (5)$$

在存在相变的区域里,关系式(4),(5)不成立,但关系式(1),(2),(3)仍成立。这样,仍可以通过测量 U_s 和 U_p 得到R-H曲线,它的形状一般如图6所示。如果这样,介质表面的

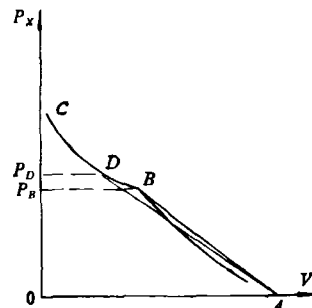


图 6

突加载荷会在介质中产生两个击波,此时介质所受的影响和单击波就很不同,目前国外很重视这种物理现象。

四、相变热力学

现在我们来考察有相变的一些宏观热力学现象。1925年Gibbs首先提出用态函数 P, T, V 的三维空间表示相变关系和状态经过相变区的关系^[3,3]。

在平衡态下, P, T, V 关系,即状态方程是

对应一个曲面，如图 7。物质的某一状态都落在这个曲面上。假设 OQRS 路线是等温线，OK 和 EQ'G 是等熵线，OQ'HJ 是 R-H 关系，AQQ'Q''B-CR'R'RD 是混合相边界，并把图 7 中的曲面投影到 P-V 平面上，则可得图 8，投影到 P-T 平面上则得图 9。图 9 中的相变线应满足 Clausius-Clapeyron 方程^[1]：

$$\begin{aligned} dP/dT &= (S_2 - S_1)/(V_2 - V_1) \\ &\equiv \Delta S/\Delta V, \end{aligned} \quad (6)$$

式中 S_1 为点 (P, T) 上相 I 的熵， V_1 为点 (P,

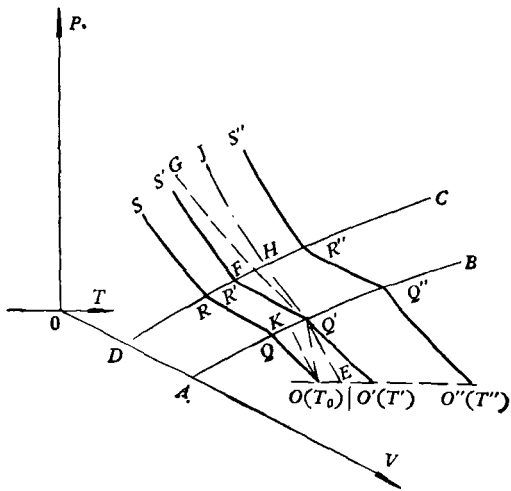


图 7

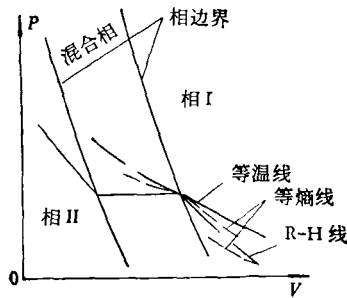


图 8

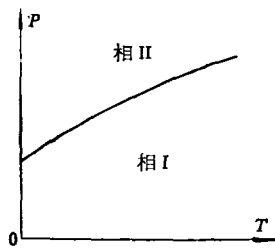


图 9

T) 上相 I 的比容。 S_2 为点 (P, T) 上相 II 的熵， V_2 为点 (P, T) 上相 II 的比容。

这里值得提出的是，实验发现动态相变线和静态相变线有明显的区别。图 10 是铁在动

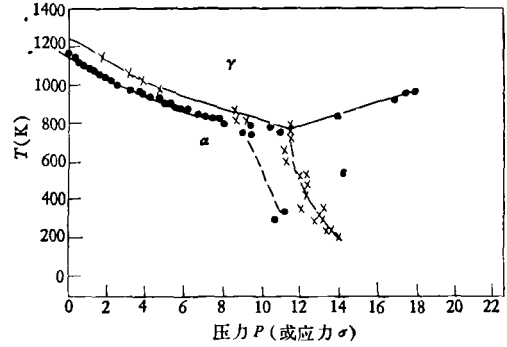


图 10

● 激波载荷
× 静态载荷

态载荷下和静态载荷下测得的相变线。这两条曲线不吻合，目前尚未得到满意的解释^[1]，有人认为和载荷形式有关，有人认为是剪应力引起的^[1]。

五、动态相图的测定；相变和波动形式的关系

1. 无限相变率

也就是认为相变时间和击波形成时间是同一个量级的，初始外加载荷超过相变区。那么波阵面的形式如图 11(a) 和图 11(b) 所示，其中 AB 段是相 I，以 U_{s1} 速度向前传播，B' 点是相变点，B'C 是混合相，CD 是相 II。相应的

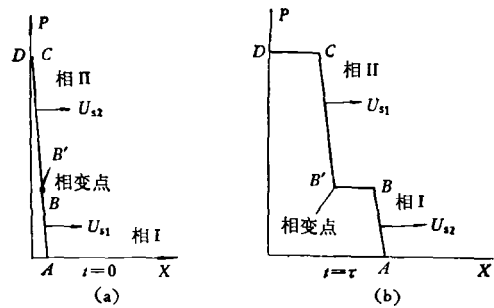


图 11

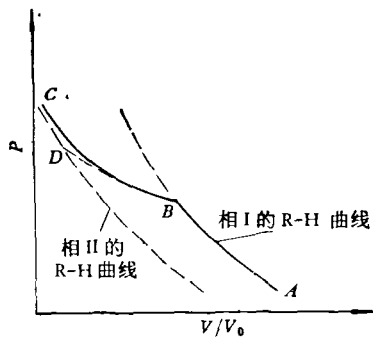


图 12

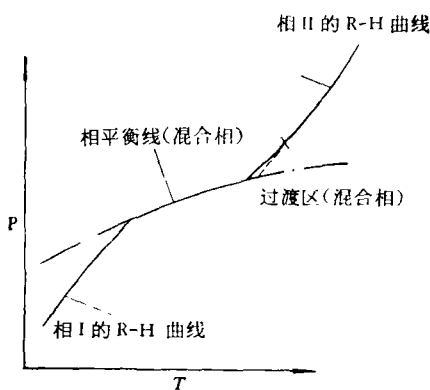


图 13

R-H 曲线如图 12。相应的 Clausius-Clapeyron 曲线如图 13。从状态曲面看，似乎当状态线通过第二个相边界时也可能出现歧点，但实验未发现。所以，如果从相 I 过渡到相 II，在击波载荷下，在接近相边界的相 II 的状态曲线可能不同于直接作用处于相 II 的物质的状态曲线，而应该有一个过渡区，即一个不断接近相 II 的状态区。

2. 有限相变率

当相变过程的时间远大于击波形成的时间，那么情况就很不相同。关于相变率的计算下一节专门讨论，本节讨论有限相变率对波结构的影响。我们假设：(1) 忽略剪应力；(2) 在一个宏观质点里，两相的压力、温度和质点速度均相同；(3) 忽略表面能。并以 α 表示相 II 占物质总量的比例，那么应有

$$d\alpha/dt = \phi(\alpha, T, V) < \infty. \quad (7)$$

显然，如果载荷超过相变区，那么在受载的

区域内，介质中的压力、温度等参数和时间有关。根据有关资料介绍，其波的形状如图 14。

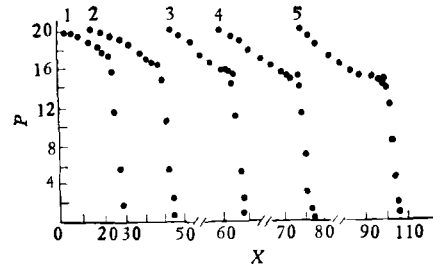


图 14

1. $t = 1/3 \mu s$ 时;
2. $t = 0.526 \mu s$;
3. $t = 0.812 \mu s$;
4. $t = 1.105 \mu s$;
5. $t = 1.544 \mu s$

该图是具有一定相变率的铁在 20kb 的冲击载荷作用下在不同时间的波的情况。Clausius-Clapeyron 方程中的 $\Delta V = -0.004 \text{ cm}^3/\text{g}^{[1]}$ 。横坐标是波传播方向上的空间坐标。计算表明，在此情况下，介质中有一个前击波，其后跟着一个连续的更高的压缩区，这在无相变情况下是不能存在的。在传播过程中，前击波的状态不断趋于 R-H 曲线的相变点。这样通过改变试样厚度可以确定相变线和给出方程

$$d\alpha/dt = \phi(\alpha, T, V).$$

六、动态相变微观机理的初步探讨

相变过程就是从初相产生新相的过程，也是一个新相形核和生长过程^[4]。对于动态载荷下的相变，过程是很短的。

相变有两大类：一类为特性相变，例如从绝缘到超导（当然也和结构有关）；一类是结构相变。结构相变又可分为两类：一类是原子只作较小移动的位移性相变；一类是原子通过扩散而重新排列的重建型相变^[5]。动态相变主要是位移性的结构相变，我们以石墨变金刚石为例来说明这种相变，如图 6^[6]。

对于石墨晶体，同一层面上的原子的三个键是杂化电子轨道的共价键，而层与层之间的原子是靠范德瓦尔斯力相联结的，电子轨道没

有杂化, 要使这两个原子的价电子轨道杂化就需要使两个原子充分靠近。但是仅仅靠压力是不可能把两层原子压缩到充分近的, 由图 15 可以看出, 要让石墨中的碳原子间距缩短 3%, 压力就要达到 300kb, 如果要达到金刚石中的碳原子的间距, 其压力要很大。但从人造金刚石

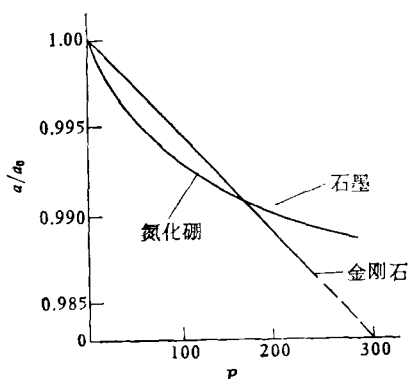


图 15 (a——层间隔)

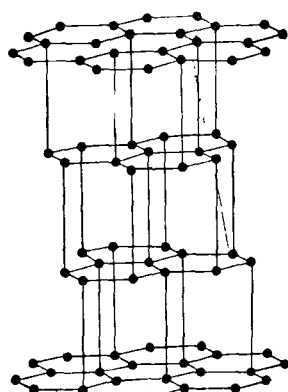


图 16

情况看, 静压法也只要 100kb 左右, 动压法也只要几百 kb 即可。再者如果只是压缩, 那么温度应越低越好, 但事实正相反, 温度也要相当高。所以我们认为压力固然会使原子间距缩短, 但这远不够, 还要高温使原子振动加剧。有一定几率的振幅大的原子(即热涨落)就有一定机会使相邻两原子靠得充分近, 从而使未杂化的轨道杂化并成键, 因而有可能变为金刚石, 基于这种观点, 作者对转化率问题作了一些估算^[7], 并认为它可以说明一些问题。这种机理如图 17 所示, 图中实线是原石墨键, 虚线是即将转化的金刚

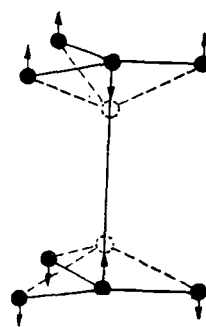


图 17

石键。从爱因斯坦固态谐振子模型出发, 作者建立了相变几率的动态方程, 从而得到转化率公式

$$d\alpha/dt = -(\alpha - 1)\eta_0^* \nu_0, \quad (8)$$

$$\eta_0^* = \left[\sum_{n=n_0}^{\infty} (1 - e^{-h\nu_0/kT}) e^{-nh\nu_0/kT} \right]^2, \quad (9)$$

式中 n 为原子振动能级, n_0 为某一能级, ν_0 为原子振动基频。公式(8)和 Duvall 提出的公式

$$d\alpha/dt = -(\alpha - \alpha_{01})\eta_0 \quad (10)$$

是类似的。

关于转化率的计算, 还有一些热力学模型, 例如认为转化速率是和 Gibbs 自由能差成正比^[3], 即

$$d\alpha/dt = k\Delta G = k(G_2 - G_1). \quad (11)$$

关于新相的形成和缺陷是否有关的问题^[4], 比较多的认为, 试样中的缺陷、位错、杂质或孪生晶胞是形核的位置。但是关于缺陷的分布有两种观点, 一种认为缺陷主要是加载前就存在的; 一种认为加载后塑性变形使缺陷大量增加。

七、剪应力对相变的影响

如果考虑剪应力的存在, 那么描述材料的状态就不能是静水压 P , 静水压只是一个平均值

$$\bar{P} = P_v - \frac{4}{3} \tau_s, \quad (12)$$

式中 τ_s 为抗剪强度。考虑剪切应力, 问题就复杂得多。

再者,在存在相变的情况下,在老的相里有了新相的核,这样材料失去均匀性,问题也要变得复杂,至今尚无较好的模型。

在实验上,我们可以利用(12)式,通过改变 τ ,来研究剪应力的影响,但是,由于击波作用过程中材料有温升、加工硬化、密度增加,所以在击波作用过程中材料真正抗剪强度和静态测定的抗剪强度也不同。

目前这个问题在实验上只对铁进行过较系统的研究。通过热处理和改变碳的成份, τ 的值可以从0.7变到19kb^[1]。用铁做实验,得到的结果似乎说明,相变只和 \bar{P} 有关,1976年,Forbes用 Armco 铁做实验得到的结果也说明这一点。应该说,如果相变与缺陷和位错有关,那么和剪应力的关系应更密切。

八、动载荷下其他物性的变化^[8]

在动载荷作用下,物质结构发生变化,引起了电磁性质、光的性质的变化。例如半导体的 Ge 和 Si 在 55kb 击波作用下电阻值只有常压下的 2%; Si 在压力到达 200kb 附近,电阻再度上升;磷在 100kb,碘在 80—130kb,硫在 70—100kb 的击波压力作用下变为金属。

有一些压电晶体物质,如石英,击波引起的压电电压远大于静态压力引起的电压。击波热电偶和常压下的热电偶的效果也不一样。例如,铜-镍铜热电偶在 400kb 击波压力下观察到 70mV 电压,理论推导的击波温度为 311°C,在常压下这样温度能引起的电压只有 11.8mV。

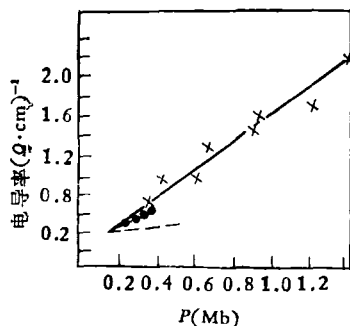


图 18 铁的电导率和压力关系(虚线是静压实验,实线是击波实验)

有人认为¹⁸这是由于电子气体的温度比格子温度显著高的缘故。图 18 表示铁的电导率和击波压力的关系。

还有一些物质在击波压力下磁的及光的性质会发生变化。

九、实验装置(包括载荷和测量)^[1,9,10]

目前的冲击载荷有两类:一类是击波压缩,包括高速碰撞和高能粒子束对物质作用,如图 19;另一类是等熵压缩,包括磁压缩、多级碰

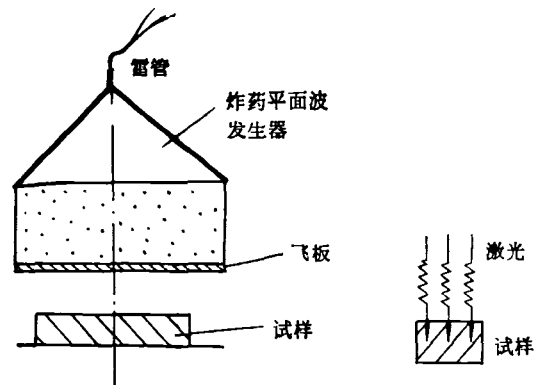


图 19

撞压缩、斜碰撞压缩。但是应注意斜碰撞压缩在经过一段时间后会转化为击波。

动态相变的测量技术大概有以下几种:

(1) 测量击波到达的时间和质点速度,除了传统的探针法外,现在还应用激光测速和强脉冲 X 光照像法。

(2) 测压法,直接用压电晶体探头测压。

(3) 电导率和导磁率的测量。

(4) 动态相变的瞬时 X 射线衍射^[1]。这项技术,Johnson 等人在 1970, 1971, 1972 年和 Kondo 等人在 1975 年分别获得成功,并被称为七十年代测量技术最重大的成就之一。

击波作用下得到的瞬时 X 射线衍射图表明,晶体在击波载荷作用下在微观尺度上看也仍然是有序的,尽管塑性变形非常巨大。这似乎说明塑性变化是位错运动引起的,而相变在这种情况下是位移性的。

本文得到谈镐生研究员和何寿安研究员的指教,特表感谢。

参 考 文 献

- [1] G. E. Duvall, *Reviews of Modern Physics*, **49** (1977), 523.
- [2] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, fifth edition, Printed in the United States of America, 25.
- [3] Minao Kamegai, *J. A. P.*, **46** (1975), 1618.

- [4] 邵丙璜、汪金通, *物理*, **8** (1979), 205.
- [5] 高国儒, *物理*, **7** (1978), 129.
- [6] 汪华荣等, *吉林大学学报(自然科学版)*, **3** (1974), 41.
- [7] 汪金通、邵丙璜, *物理*, **8** (1979), 506.
- [8] 庄野安彦, 日本东北大学金属研究所资料, (1974), 5.
- [9] 庄野安彦等, 第十五回高压讨论会讲演要旨集, (1973), 1019—1021.
- [10] S. Kaliski, *Journal of Technical Physics*, **17** (1976), 267.

阴极射线致发光形貌术

——一种研究晶体缺陷的新工具

麦 振 洪

(中国科学院物理研究所)

一、引 言

固体发光根据其不同的激发方法,分为光致发光、场致发光、阴极射线致发光、化学发光、摩擦发光、辐射发光等。阴极射线致发光就是高速运动的电子打在稠密的物质上而发出光的现象。1879年, Crookes^[1]首先应用阴极射线致发光现象观察多种矿物。自此以后,一个相当长时期,这种现象被作为固体的一种物理特性加以研究。直到1954年,日本 S. Hakomoki^[2]使用阴极射线致发光技术研究了鱼骨、人类牙齿里的 Mn, Cu, Zn 和 Bi 的分布,并把这种技术称为“阴极射线致发光图象法”(Cathodo-Lumino-graphic method)。随后, Heinrich^[3]在阴极射线管上显示了阴极射线致发光图象。随着电子探针、电子显微镜技术和量子理论的发展,许多学者应用阴极射线致发光研究半导体材料^[4-5]、生物样品^[6-7]、金刚石^[8]以及矿物样品^[9-10]。应用阴极射线致发光研究晶体缺陷,具有直观、高分辨和反映表面结构等特点,而且技术简单。因此,这也是目前电子显微镜发展的一个动向。目前,国外不少学者和电镜技术人员正在努力

把阴极射线致发光作为电镜的一个功能,使之成为一个多用途的综合分析的电镜。

阴极射线致发光可分为两个过程:首先,高速运动的电子入射到样品,与固体中的原子相互作用,运动电子的一部分能量激发样品内的电子;然后,被激发的电子回复到基态,在这过程中,如果发射出光子,阴极射线致发光就可被观察到。本文将分别讨论这两个过程,最后简单地介绍其装置及应用。

二、电子束与固体的相互作用

电子入射到固体,与组成固体的原子相互作用,产生弹性和非弹性散射。从阴极射线致发光的角度的角度,我们关心的是非弹性散射,因为阴极射线致发光要求入射电子的部分能量转移到样品的电子系统中。由于电子的质量远远小于原子核的质量,因而散射角很大。这样使得电子在样品中的运动参数难以决定。下面的讨论很大程度是基于实验结果。

1. 输出光强 L 与电子加速电压的关系

1903年, Lenard^[11]给出了输出光强 L 与电子加速电压 V 的关系: