

作者感谢李冠告同志为本文提供参考资料。

- [1] E.Von Gomperz, *Z. Phys.*, **8**(1922), 184.
[2] H.E. LaBelle Jr. and A.I. Mlavsky, *Nature*, **216**(1967), 547.
[3] J.S. Haggerty, Production of Fibers by a Floating Zone Fiber Drawing Technique, Final Report NASA-CR-120948 (May 1972).
[4] C.A. Burris and J.Stone, *Appl. Phys. Lett.*, **26**(1975), 318.
[5] C.A. Burris and L.A. Coldren, *Appl. Phys. Lett.*, **31**(1977), 383.
[6] C.A. Burris and J. Stone, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 3118.
[7] Y.Mimura et al., *Jap J. Appl. Phys.*, **19**(1980), L269.
[8] T.J. Bridges, J.S. Hasiak and A.R. Strnad, *Opt Lett.*, **5**(1980), 185.
[9] R.S. Feigelson, *Crystal Growth of Electronic Materials*, edited by E. Kaldis, Elsevier Science Publishers B.V., (1985), 127.
[10] B.M. Tissue, *J. Crystal Growth*, **109**(1991), 323.
[11] Lu. Z, L. V. Moulton and R. S. Feiglson, *J. Crystal Growth*, **106**(1990),732.
[12] 霍玉晶等,激光与红外,**21**(1991),43.
[13] in *Laser Focus World*, **29**(1993),9.
[14] Ji Yangyang et al., *J. Crystal Growth*, **112**(1991), 283.
[15] 董孝义等,中国激光,**18**(1991),595.
[16] J. S. Haggerty et al., United States Patent 3944640, March 16, (1976).
[17] Lambertus Hesselink, *Opt. & Photonics News*, **4**(1993), 9.
[18] J.R. Cooper, *Photonics Spectra*, **11**(1985),71.
[19] J.A. Harrington, *Proc. SPIE*, **1591**(1992),2.

机械合金化合金相形成机制的研究现状

刘方新

(中国科学技术大学基础物理中心、结构分析开放实验室,合肥 230026)

董远达

(上海工业大学材料科学工程系,上海 200072)

机械合金化是制备难熔金属的非晶合金、不互溶金属的过饱和固溶体和纳米多晶的新方法。简单综述了机械合金化过程中合金相形成的机制。除了亚稳平衡下的层扩散机制外,在机械合金化过程中多晶型约束以及自助放热反应也会控制相的形成和产生。

机械合金化 (mechanical alloying) 原是一种用高能球磨制备固态粉末 (如弥散强化合金) 的方法^[1]。近年来,人们用这种方法将两种纯元素的金属粉末混合物制成了各种平衡的和亚稳的合金体系,包括难熔金属的非晶合金、不互溶金属的过饱和固溶体以及纳米多晶体系^[2]。

过去,人们通常用快速凝固法制取非晶合金。后来人们发现,非晶合金还可以用其他方法合成,机械合金化就是其中一种。早在1979年,有人用这种方法将两种纯元素的金属粉末混合物制成了非晶合金粉末,当时并未引起人们的重视,直到1985年 Schwarz 等人^[3]用热

力学方法预测了 Ni-Ti 二元系的机械合金化非晶形成能力,人们这才对用机械合金化方法合成非晶重新产生兴趣。机械合金化非晶合金具有很多优点^[4]:例如,可以得到均匀的单相非晶体;可以由非晶粉末制得块状非晶体;可以合成用快速凝固技术无法制得的非晶合金;工艺的重复性好等。大量的二元系合金可以用机械合金化制成非晶合金。三元系的机械合金化非晶的研究也有不少报道。

控制固溶范围可以优化材料性能。过去多用热蒸发、熔体急冷及共溅射法扩展某些体系的固溶范围。前两种方法设备复杂、耗能高,而且不能用于难熔金属及液态不互溶金属体系;

共溅射法只能制出薄膜材料。机械合金化不但能扩展一些非互溶体系(如 Co-Cr, Co-Mn, Cu-Ag, Cu-Fe 等)的固溶范围,而且对在液态也不互溶的体系如 Cu-W 系亦能形成固溶体。董远达,杨元政等人^[6]利用X射线衍射(XRD)和差热分析(DSC)等实验研究了各种铁和铜原子配比的球磨体系 $Fe_{1-x}Cu_x$ 的固溶性,得出:当 $x < 0.15$ 时,体系为 Fe 的 bcc 结构的亚稳相;当 $0.15 < x < 0.40$ 时,为 bcc 结构加 fcc 结构混合区;当 $x \geq 0.40$ 时,为 Cu 的 fcc 结构亚稳相。

可以采用各种物理和化学方法获得纳米结构材料。在这些方法中,机械合金化以其工艺简单和易于规模生产的特点,已成为制备各种纳米晶材料的最有希望的新方法之一。Morris 等人^[6]研究了组分、球磨时间和凝固温度对合金形成的影响,并利用机械合金化方法将铝和铁混合球磨制得具有纳米结构的金属间化合物。刘方新,董远达等人^[7]利用机械合金化方法获得了几种铜-锡合金,特别是熔融法不易获得的 η - Cu_3Sn_5 , XRD 结果显示(见图 1),球磨

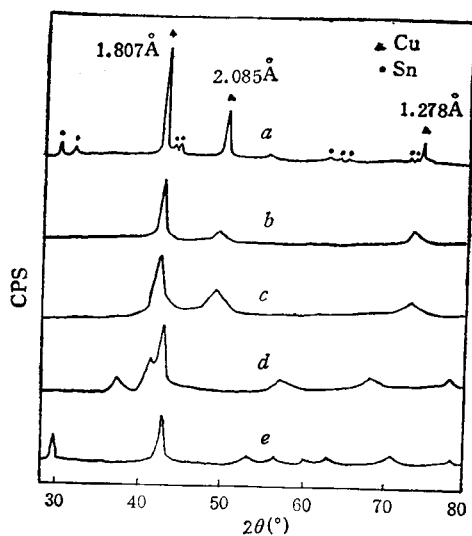


图 1 Cu-Sn 混合标样及不同原子比的 $Cu_{1-x}Sn_x$ 粉末样品经球磨 100h 后的 X 射线衍射图
(a) Cu-Sn 混合标样; (b) $x = 0.05$;
(c) $x = 0.1$; (d) $x = 0.3$; (e) $x = 0.5$

使各样品纳米化,并形成包含确定金属间化合物的固溶体。穆斯堡尔谱(见图 2)表明,各固

溶体中除包含金属间化合物外,还存在富铜相和富锡相。我们提出在机械合金化过程中,首先铜和锡纳米化,然后两种原子相互扩散形成包含金属间化合物、富 α -锡相和富 fcc 铜相的固溶体。

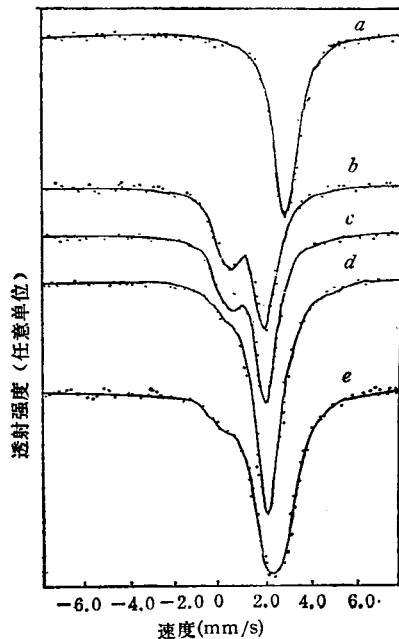


图 2 Cu-Sn 混合标样及不同原子比的 $Cu_{1-x}Sn_x$ 粉末样品经球磨 100h 后的穆斯堡尔谱
(a) Cu-Sn 混合标样; (b) $x = 0.05$; (c) $x = 0.1$;
(d) $x = 0.3$; (e) $x = 0.5$

一、实验方法

实验的详细过程已在我们以前发表的文章中作过叙述^[5,7]。通常是将粒径小于 $150\mu m$ 、纯度大于 99.9% 的两种纯金属粉末按不同成分配比 $A_{1-x}B_x$, 放入平面式行星球磨机不锈钢球磨罐中,用碳化钨球进行球磨。球罐抽空后充入氩气并重复几次后密封。转速按具体实验而定。X 射线荧光测量显示,来自球磨工具的污染小于 1at%。相的确定:其一是利用 $\theta - 2\theta$ 理学 X 射线衍射仪,石墨单色器,旋转阳极, $Cu-K\alpha$ 辐射;其二是对部分选择样品进行电子衍射和透射电子显微镜观察。热分析是在差示扫描量热计上进行的,升温速度为 $20^\circ C/min$,约 40mg 的经过球磨的粉末密封于 Al 或 Au

样品盘内进行 DSC 实验。利用 Zn 和 In 标样周期性进行温度和峰面积的标定。若进行放热合金化实验,则在球磨罐上附加一根热电偶(0.13mm 厚的铬镍-铝镍合金)对球磨温度进行控制,并滤去控制电压中的直流噪音。

二、机械合金化合金形成机制

1. 层扩散机制

对于球磨诱导相变的约束热动力学和机制的了解至今仍不完善。一些作者^[8]认为,球磨过程中非晶的形成是由于类似于薄膜扩散偶的固态相互扩散过程。人们在一些系统中用 SEM 和 TEM 观察到了球磨过程诱导晶粒的反复形变、断裂和冷焊接,从而形成具有新鲜界面的交替层状组织,于是人们假设具有非晶相的金属间化合物在界面稳定和亚稳平衡状态下通过相互扩散成核并生长,类似于多层金属薄膜扩散偶合那样。许多关于二元系的文章里都观察到这种图象。事实上,在 Ni-Nb 和 Ni-Zr^[9] 系统的 TEM 实验中都观察到了这种在结晶层之间的非晶夹层,随着元粉球磨时间的增加,各成分的 X 射线衍射峰位置不变但强度减弱,与此同时,出现了强度不断增强的非晶相宽峰,这些特征和非晶的相互扩散相一致^[9],这种在亚稳平衡下相互扩散的机制在文献[4]中被划分为第 II 类非晶反应。在平衡相中也存在类似的情形。例如 Al₃Ni,它是扩散偶在等温退火过程中形成的第一个相;而按 3 Al:1 Ni 混合的金属粉在球磨的最初阶段,它也是首先出现的相。上面所描述的反应,正如薄膜扩散偶的情况那样,是受扩散限制的,并且受元素的负混合热的驱动。

2. 多晶约束机制

有不符上述分类的例子。正如文献[4]中所定义的,有所谓第 I 类非晶反应。它与类型 II 有明显的差别。在这一类型的 X 射线衍射图里,随着球磨时间的增加,每一元素的布拉格峰连续宽化并位移,直到最后非晶相形成。最先报道属于此类型反应的系统有 Ni-Nb 和

Ge-Nb^[4]。首先被 Fecht 等人^[10]用球磨方法研究的 Zr-Al 系统也明显属于这一类型。以 Zr₇₅Al₂₅ 合金为例,Fecht 等人指出,随着 Al 原子在立方 Zr 相中的溶解,Zr 的布拉格峰连续位移。随着晶粒的减少和应力的增加,这些峰也不断宽化,在球磨超过 12h 后,晶体变得不稳定并转变为非晶相,除了峰的位移外,没有明显的两相区存在。Fecht 等人用化学诱导突变跃迁来解释 Zr-Al 非晶的形成。他们假设,当 Al 浓度超过一定值后,过饱和 Zr 基固溶体变得不稳定并且经历多晶型溶化跃迁到玻璃态。Ma 和 Atzmon^[11]利用测热法进一步探索研究了 Zr-Al 系。他们对一系列经过 24h 球磨后的 Zr_{100-x}Al_x(0 < x < 40) 进行 X 射线衍射实验,发现当 x < 15 时,体系形成了 Zr 基的密排六方过饱和溶剂,其中较小的 Al 原子作为溶质处于替代式位置。然而当 x ≥ 17.5 时,代表非晶相的宽峰成为 X 射线衍射峰的主要特征,并且全部晶体布拉格峰都消失了。对于 x = 20 的样品,X 射线衍射谱上似乎有剩余的结晶峰。但高放大的明暗场 TEM 照片及选区衍射图上只看到非晶相存在。由于 X 射线衍射反应的平均效果,因此,它所观察到的结晶材料的痕量似乎由局域不均匀性所引起。实验发现,晶格常数随着组分连续减少直到全部非晶出现,说明不存在两相(具有固定晶格常数的最终固溶体相和非晶相)亚稳平衡区。热动力学实验证实了这一结论。

在 DSC 实验中,加热球磨粉使之变换到平衡相(Zr + Zr₂Al)。相平衡态转变的熵可通过对 DSC 信号的积分得到。这些量作为 Al 浓度的函数(分刚刚球磨和弛豫样品两种情况)由图 3 表示。由图 3 可见,已球磨样品的曲线,其坡度突然改变处(峰值)的位置为 x₁^{*} = 17,而弛豫曲线相应位置值为 x₂^{*} = 22。这些值非常接近观察到的晶体-玻璃转变临界组分: x^{*} = 17.5。这峰值对应于固溶体和非晶体两条焓曲线的交叉处,他们用焓曲线近似代替低温下的自由能曲线^[6]。这一交叉点的存在说明不存在两相平衡,因为两相平衡将支配这两条曲

线的共同切线,换句话说,系统的自由能不是最小,组分影响没有完全被球磨所消除,因此不足以否定焓图中尖峰和共同切线之间的差别。于是人们用“多晶型约束”来描述使系统维持单相而不足以分离到亚稳两相平衡的约束。多晶型约束的存在可从重复形变、精细结构合金中和相分离相联系的高界面自由能来理解。这种大面积的静止界面的产生将大大提高两相系统的自由能,从而使系统相对于均匀相来说变得不稳定。实验表明,在最初阶段,由于不存在成核势垒,形成富Zr溶体,当达到 x^* 时,Zr 被从亚稳范围赶出从而形成富 Al。当高于 x^* 时,由于成核和晶体生长反应,或由于大量的弹性不稳定造成的崩溃而使系统产生多晶型的从晶体到玻璃态的转变。图 3 中的尖峰跃迁支持了热动力学系统跃迁的图象,这种图象可能在力学不稳定之前通过成核和晶体生长就建立起来了。

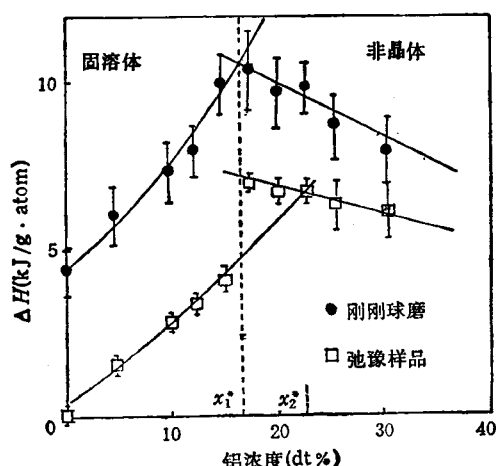


图 3 刚刚球磨和弛豫 $Zr_{100-x}Al_x$ 粉末样品的焓改变 ΔH 随铝浓度变化曲线(其中 x^* 表示尖峰位置)

作为多晶型约束的另一个例子是非互溶体系。如前所述,两种在平衡态不互溶金属的球磨可进行原子级的合金化,例如 Fe-Cu 就是这样的系统^[12]。图 4 为 $Fe_{60}Cu_{40}$ 粉末经不同时间球磨后的 X 射线衍射图。从图 4 可见,随着球磨时间的增加,产物变成 fcc 单相结构,bcc Fe 的特征消失,并且所有的 fcc Cu 线向低角移动。图 5 是 Fe-Cu 粉末标样的 Fe K 边和 Cu K 边的 EXAFS 径向结构函数,由图 5 同

样可见,随着球磨时间的增加,Fe 的 bcc 峰逐渐消失,全都变成 fcc 双峰,而 Cu 的 fcc 双峰不变。EXAFS 数据还显示,在球磨 $Fe_{60}Cu_{40}$ 固溶体中,Fe 和 Cu 原子有富集现象,即 Cu 富集于核而 Fe 偏析于表面。

利用 Miedema 模型^[13]可算得 Fe-Cu 等原子固溶体具有正的形成热 $\Delta H = +13\text{kJ/g-atom}$ 。Ma 等人^[14]利用 DSC 实验,将粉末

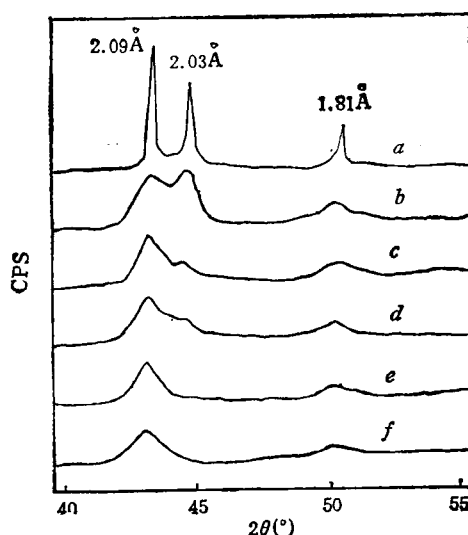
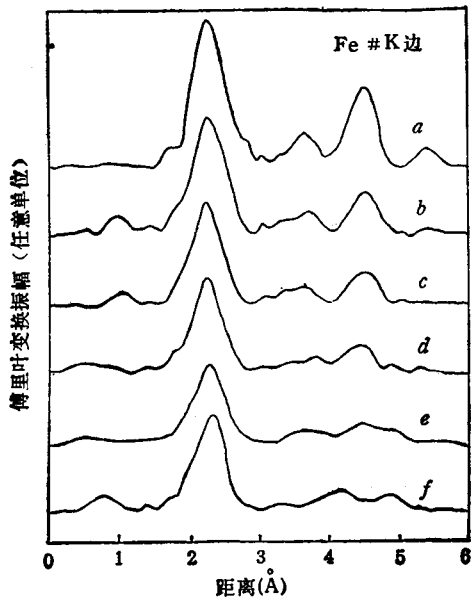
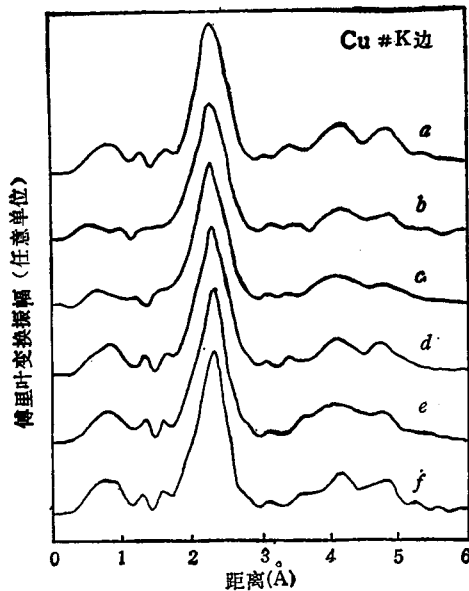


图 4 经不同时间球磨的 $Fe_{60}Cu_{40}$ 系的 X 射线衍射图 (a 为未磨; b 为 10h; c 为 20h; d 为 40h; e 为 80h; f 为 160h)

加热到 600°C 时,观察到了 $\sim 13\text{kJ/g-atom}$ 的放热现象。由于在不互溶体系中不存在热动力学的驱动混合热,因此,在形变过程中为使合金成为可能,必需引入足够的能量。最近研究表明,纯金属和等原子复合物内能量储存高达约 10kJ/g-atom ^[14]。然而在纯 Fe 或 Cu 里,最大储存能量相当小,大约为 2kJ/g-atom 。因此,仅有形成能不可能使体系的能量升高到亚稳 fcc 态的上述能量值。对等原子复合物,计算表明也只有大约 10kJ/g-atom ,因此, Ma 等人^[11]认为界面自由能起了重要的作用。大面积的高能 Fe-Cu 界面会产生相当数量的自由能,由于界面能可能高达 $2 \times 10^{-4}\text{J/cm}^2$ ^[15],因此对于例如 10nm 大小的畴,其对块状材料的自由能的贡献将达到 5kJ/g-atom 的量级。正如人们在对 Zr-Al 的研究中指出的那样,这一界面



(a)



(b)

图5 经过不同时间球磨的 $Fe_{60}Cu_{40}$ 系的径向结构函数
 (a) Fe K 边; (b) Cu K 边
 (a 为未磨; b 为 10h; c 为 20h; d 为 40h; e 为 80h;
 f 为 160h)

自由能项可能是使系统约束于单相亚稳态的重要因素。

3. 自助、放热式反应

对具有相当大的负混合热的系统 (如压缩

物理

粉末状混合物或多层膜), 放热反应能以爆炸式和自动传播的方式持续下去^[16], 通常利用加热升温的方法来产生这种反应。一些人已观察到机械合金化时的放热、自助反应的点燃现象^[17,18]。他们的观察表明, Al 和 Ni 粉体的球磨也能引起 AlNi 的自助反应。通过机械合金化和等温扩散偶两种实验过程中相形成结果的比较, 人们发现自助式反应发生在晶粒与晶粒基之间, 因此未被检测到。这些说明了球磨过程相形成的另外一种机制。

把一根热电偶线附在球磨罐上, 让反应立刻中止, 这样就能使爆炸式反应得到控制^[11], 等原子 Al 和 Ni 混合物先球磨 120min, 此时 X 射线衍射结果显示体系还没有发生反应。然后暂停 30min 再继续球磨, 大约经过 1min 后开始出现放热反应。球磨罐的温度在不到 1s 的时间内从 27°C 起急剧上升到 50°C, X 射线衍射显示出整个样品变成 AlNi 混合物, 释放出的热量可从罐子的温度上升来估计, 其数量级和 AlNi 化合物的形成热相当。

原先人们认为在机械合金化过程中, 首先是机械碰撞引起局域熔化, 紧接着的是淬火导致非晶相的形成。尽管后来人们发现碰撞能不足以引起熔化^[9], 然而那些在自助反应中释放出的化学能对非晶的形成却是至关重要的。事实上, 通过观察反应物 AlNi 的形貌, 发现在反应过程中出现了熔化现象^[19]。通过假设反应过程为绝热升温过程来进行简化计算, 就可估计这一可能性, 即反应过程中的热释放主要来自 AlNi 的形变热 (59kJ/g-atom) 加上形变粉末的储存能量 (典型值为几个 kJ/g-atom)。这一热释放超过了使固体 AlNi 从熔化温度转变到熔点 (1912K) 所需的热量, 利用文献[19]提供的温度依赖热容的资料, 可求出后者的值为 42kJ/g-atom^[19]。因此可以想象, 如果反应是接近于绝热的话, 那么在 AlNi 的自助形成过程中, 一部分粉末会熔化。

正如前面指出的, 只有遵循一定的球磨程序, 自助反应才会发生^[10]。在不间断的球磨条件下, 随着球磨时间的增加, $Al_{50}Ni_{50}$ 和 $Al_{75}Ni_{25}$

会逐渐变成相应的金属间化合物。从薄膜扩散偶实验可以知道,在 Al 和 Ni 反应过程中,Al₃Ni 是首先形成的相。根据上述这些现象,可以得出如下结论:利用球磨,AlNi 不可能由扩散反应形成,否则 Al₃Ni 应该是形成的第一个相,AlNi 形成的过程可解释如下:球磨的最初阶段产生层状 Al-Ni 基本混合颗粒^[10],并且每个颗粒都包含许多层,它的平均组分接近整个样品的组分,即 1Al:1Ni。作为第一个相的 AlNi 的形成的机制要求反应一开始就出现平衡。显然在自助、放热反应中,这种平衡是能够达到的。如果这样的反应发生的话,晶粒间平衡块状结构将会逐渐出现。可以预计,觉察不到的自助反应同样会出现在具有大的负形成热的其他系统中。

综上所述,元粉的机械合金化能在不同约束和机制下进行,甚至包括在平衡状态下不互溶混的体系,例如具有正混合热的 Fe-Cu 系统。除了在亚稳平衡下层状结构内部的等温固态层扩散机制外,在机械合金化过程中通过多晶型约束也能控制相的形成。多晶型约束是由界面自由能引起的,这种界面自由能是和重复变形的具有超细结构的两相合金相联系的。另外,通过自助、放热反应也能导致平衡相的形

成。

- [1] J. S. Benjamia, *Metall. Trans.*, **1**(1970), 2943.
- [2] 王景唐、沈同德, *物理*, **22**(1993), 456.
- [3] R. B. Schwarz, R. R. Petrich, and C. K. Saw, *J. Non-Cryst. Solids*, **76**(1985), 281.
- [4] A. W. Weeber and H. Bakker, *Physica B*, **153**(1988), 93.
- [5] 杨元政、马学鸣、董远达, *金属学报*, **28**(1992), A400.
- [6] M. A. Morris and D. G. Morris, *Mat. Sci. Eng.*, **A136**(1991), 59.
- [7] 刘方新等, *物理学报*, **43**(1994), 327.
- [8] L. Schultz, in *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*, ed., Arzt and L. Schultz, Informationsgesellschaft Verlag, (1989), 53.
- [9] W. L. Johnson, *Prog. Mater. Sci.*, **30**(1986), 81.
- [10] H. J. Fecht et al., *J. Appl. Phys.*, **67** (1990), 1744.
- [11] E. Ma and M. Atzmon, *Modern Phys. Lett. B*, **6**(1992), 127.
- [12] 刘方新等, *科学通报*, **38**(1993), 1565.
- [13] A. R. Miedema, *Phillips Tech. Rev.*, **36** (1970), 217.
- [14] H. J. Fecht et al., *Met Trans.*, **A21**(1990), 2333.
- [15] R. W. Bene, *J. Appl. Phys.*, **61**(1987), 1826.
- [16] Z. A. Munir and U. Anselmi-Tamburini, *Mat. Sci. Reports*, **3**(1989), 277.
- [17] G. B. Schaffer and P. G. McCormick, *Appl. Phys. Lett.*, **55**(1989), 45.
- [18] M. Atzmon, *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 487.
- [19] I. Brian, O. Knack and Kubaschewski, in *Thermodynamic Properties of Inorganic Substances*, Suppl., Springer-Verlag, (1977), 490.

半导体面发射微腔激光器及其集成面阵的应用

林世鸣

(中国科学院半导体研究所、集成光电子国家重点实验室,北京 100083)

半导体面发射微腔激光器可用于制作极低激射阈值、高密度、动态单纵模工作的二维光源。它的光场分布是圆形的,方向性好,耦合效率高,在并行光互连中采用面发射激光器有很多优点。此外,若制成锁相面阵,可以得到相当强的光功率输出。总之,它将可能在光通信、光互连、光信息处理、面阵光源等方面得到重要应用。

一、半导体激光器发展的历史回顾

自 60 年代半导体激光器问世以来,由于光

通信、光交换、光互连和光信息处理等应用方面的需要,在短短 30 年中,它取得了飞速的发展。其制作技术经历了由扩散法到液相外延法,直到今天的分子束外延法;其激射阈值电流由几