

# 薄膜合金化理论研究的进展\*

柳百新 陈益钢

(清华大学材料科学与工程系,北京 100084)

**摘要** 回顾了合金化理论的发展过程,概述了生成热模型,着重介绍了在此基础上发展起来的热力学计算方法,并提出了对此计算方法的改进.

**关键词** 合金,热力学计算,非晶态,亚稳相

**Abstract** The progress of alloy theory is briefly reviewed and a heat of formation model is presented with emphasis on the method of thermodynamic calculation. Based on this model, certain improvements to the calculation are proposed.

**Key words** alloy, thermodynamic calculation, amorphous, metastable phase

合金是指由两种或两种以上的金属或金属与非金属所组成的物质.合金相可分成三大类:固溶体、中间相和非晶态合金,其中非晶态合金只具有短程序而不具有长程序,它的出现向传统的凝聚态物理提出了挑战,同时也推动了合金相理论研究的发展.

合金相理论是30年代初由Hume-Rothery提出的关于固溶体的经验规则<sup>[1]</sup>,它主要考虑了溶质和溶剂原子的尺寸失配度、化学亲和力和相对价效应对固溶度的影响.50年代早期,Darken和Gurry<sup>[2]</sup>提出同时利用元素的尺寸因素和电负性来预测固溶体的形成.

60年代初,人们获得了第一个非晶态合金.Hagg,Alonso和Simozar等人根据原子尺寸、生成焓等因素提出了一些经验模型来解释和预测合金系统中非晶态合金的形成,但是人们在许多合金系统中发现,虽然它们不符合这些规则,却得到了非晶态.

预言二元合金系统中非晶态形成的比较成功的经验模型是由Liu于80年代初在离子束混合实验基础上提出的“结构差异规则”<sup>[3]</sup>,认为当合金的总体成分处于两相区内,或者处于单相区内而且此相的结构比较复杂时很可能形成非晶态合金.他还利用Miedema的生成热( $H_f$ )概念和最大可能非晶化范围(MPAR),

将二元合金分成三类:易非晶化系统、可能非晶化系统和难非晶化系统.这个模型定性地给出了二元合金系统中非晶态合金的形成规律和非晶形成能力的大小,与许多实验事实符合得很好,是“最成功的经验模型之一”<sup>[4]</sup>.

为了正确预言二元合金系统的非晶化能力,人们还从热力学、动力学和电子结构等方面提出了许多半经验模型.后来人们又尝试从电子结构的角度来定量计算合金的能量,主要是通过不同的方法来求解薛定谔方程.

在实际应用中,人们发现对揭示二元合金系统中的非晶态和亚稳晶相的形成机制,比较成功的模型还是Alonso<sup>[5]</sup>等人在Miedema<sup>[6]</sup>生成热模型的基础上发展起来的半定量的热力学计算方法.这种方法从合金元素的基本物理参量出发,不需要知道合金系统中各个相的热力学参数,计算工作量也不是很大,而且已经比较成功地解释了许多生成热为负的合金系统中的非晶态合金的形成和自发非晶化现象.虽然该模型在计算亚稳晶相的能量以及生成热为正的系统中的非晶态合金的形成方面遇到了一些困

\* 国家自然科学基金资助项目.

1995年11月1日收到初稿,1995年12月22日收到修改稿.

难,但是,如果能够根据实验事实对该计算方法作一些合理的改进,还是有可能获得成功的。

## 1 Miedema 生成热模型

A 和 B 两种元素形成合金 ( $A_xB_{1-x}$ ) 时,通过发生复杂的化学和物理作用,使合金的能量保持最低. 如果忽略其他能量损失,则反应热 ( $Q$ ) 为合金能量与合金元素能量的差值,即,  $Q = E(A_xB_{1-x}) - [xE(A) + (1-x)E(B)]$ . 根据反应热 ( $Q$ ) 的符号,二元合金系统可分成三类:放热反应 ( $Q < 0$ )、吸热反应 ( $Q > 0$ )、无热反应 ( $Q \approx 0$ ). 在等压的条件下,如果忽略体积变化的影响,该热量就等于系统的焓变 ( $H$ ). 荷兰科学家 Miedema 提出了生成热模型<sup>[7]</sup>来计算形成合金时合金系统的焓变. 在该模型中,Miedema 将系统的焓变分为三部分,即化学项、弹性项和结构项,它们分别与不同合金元素之间的电子分布差异、尺寸差异、结构差异相关.

### 1.1 焓变的化学项

Miedema 认为,当 A, B 两种元素形成合金时, A 和 B 原子胞界面处的电荷分布将会发生变化. 电子分布及其密度变化对焓变的影响可表示为

$$H^c = pe(\phi^*)^2 + Q(n_{ws})^2, \quad (1)$$

式中  $\phi^* = \phi_A^* - \phi_B^*$ ,  $n_{ws} = n_{ws(A)} - n_{ws(B)}$ ,  $\phi$  是功函数,  $n_{ws}$  是原子胞边界的电子密度,  $e$  是电子电荷,  $p$ ,  $Q$  是经验参数.

### 1.2 焓变的弹性项

A, B 原子的大小不同,它们形成合金时会导致晶格畸变,从而产生弹性能,增加合金的焓变. 这种由原子的尺寸差异引起的弹性能可根据 Eshelby 和 Friedel 的“球洞”模型计算. 由该模型得到的弹性能计算公式为

$$E^{elastic} = \frac{K_s(W_s)^2}{2W_s} + \frac{2G_M(W_M)^2}{3W_M}, \quad (2)$$

式中  $W_s$  和  $W_M$  分别为内部压力引起的“球”和“洞”的体积变化.

### 1.3 焓变的结构项

假设两种过渡金属在形成合金时,其结构稳定性能对价电子数目的依赖性不变,由于结构的差异及价电子数目的变化,将对系统的焓变有影响,计算式为

$$\overline{H}_{[S]in[M]}^{0structure} = (Z_s - Z_M) \frac{\partial}{\partial Z} E_M(Z) + E_M(Z_M) - E_s(Z_s), \quad (3)$$

式中  $E$  为结构稳定性能函数,  $Z$  为价电子数目.

利用 Miedema 模型可以计算二元合金系统的生成热. 图 1 给出了 Ni - Hf 和 Y - Mo<sup>[8]</sup>系统的计算结果. 从图中可以看出, Ni - Hf 系统的生成热为负而且数值很大,因此该系统中存在许多化合物;而 Y - Mo 系统的生成热为很大的正值,说明在该系统中很难形成合金. 这些预言与实验结果符合得很好.

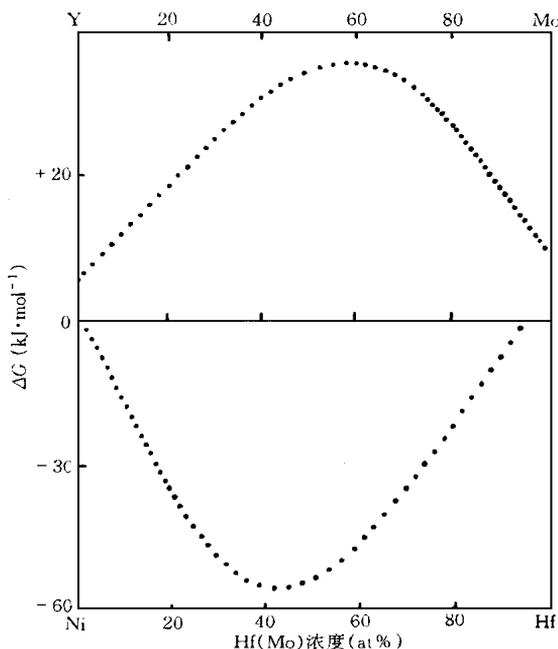


图 1 计算得到的 Ni - Hf 和 Y - Mo 系统的生成热与成分的关系

## 2 Alonso 计算方法

系统的吉布斯自由能变化一般表达为  $G$

$= H - T S$ , 其中  $H$  和  $S$  分别是系统的焓变和熵变. Alonso<sup>[5]</sup> 利用 Miedema 关于系统焓变的生成热模型并对系统的熵变作了一些近似, 给出了二元合金系统的吉布斯自由能的计算方法.

### 2.1 熵变的计算

Alonso 只考虑了位形变化对合金熵变的影响. 对于固溶体和非晶态合金, 取一级近似, 其混合熵变可以写为

$$S = - R [ x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B) ], \quad (4)$$

式中  $x_A, x_B$  是合金元素的相对原子含量,  $R$  是气体常数.

对于中间化合物, 由于其原子的有序排列, 熵变很小, 可以忽略不计.

### 2.2 焓变的计算

根据 Miedema 的理论<sup>[6]</sup>, Alonso 将系统的焓变分成三部分进行计算:  $H = H_c + H_e + H_s$ , 式中右边三项分别为化学项、弹性项和结构项, 对每一项, Alonso 都给出了详细的算法.

#### 2.2.1 焓变的化学项

对于 1mol 的 A, B 原子组成的固溶体, 由于功函数的差异和原子胞边界电子浓度的差异而引起的变化对系统焓变的影响为<sup>[9]</sup>

$$H^c = x_A f_B^A \overline{H}_{AinB}^{interface} \quad (5)$$

式中  $x_A$  为 A 原子在固溶体中占的份额.  $f_B^A$  决定于 A, B 原子的相对含量以及 A, B 原子的尺寸. 定义 A, B 原子的表面浓度分别为  $c_A^s$  和  $c_B^s$ , 则  $f_B^A = c_B^s / [1 + (c_A^s c_B^s)^2]$ , 表征合金中化学短程有序度.

#### 2.2.2 焓变的弹性项

A, B 原子之间存在尺寸失配, 二者形成合金时将会发生弹性应变, 产生的弹性应变能对系统焓变的影响为<sup>[10]</sup>

$$H^e = x_A x_B [ x_B \overline{H}_{AinB}^{0elastic} + x_A \overline{H}_{BinA}^{0elastic} ]. \quad (6)$$

$\overline{H}_{ijn}^{0elastic}$  表示金属  $i$  在  $j$  中引起的弹性应变对系统焓变的贡献. 对非晶态合金和中间化合物不用考虑弹性能, 主要是因为非晶态合金中无长程序, 谈不上点阵失配; 在中间化合物中, 由

于原子的长程有序排列, 原子尺寸差异引起的点阵畸变减小到可忽略的程度. 固溶体不能忽略这一项.

#### 2.2.3 焓变的结构项

A, B 原子在结构上的差异和价电子数目的差异对系统的焓变有影响. 以纯金属作为参考态, 则合金焓变的结构项为<sup>[11]</sup>

$$H^s = E(Z_m) - x_A E(Z_A) - x_B E(Z_B). \quad (7)$$

$E(Z_i)$  表示价电子数目为  $Z_i$  的一定结构的合金的结构稳定性能. 对非晶态合金和中间化合物, 不存在这一项.

综上所述, 对于二元合金固溶体,

$$G_s = H^c + H^e + H^s - T S; \quad (8)$$

对中间化合物,

$$G_c = H^c; \quad (9)$$

对非晶态合金,

$$G_a = H^c + (x_A T_{m,A} + x_B T_{m,B} - T_0). \quad (10)$$

是经验常数 [3.5J/(mol·K)];  $T_{mi}$  是金属  $i$  的熔点;  $T_0$  为室温.

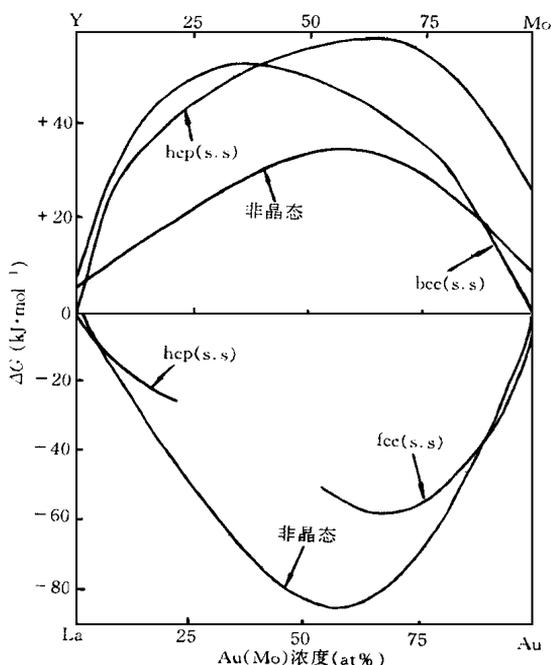


图 2 计算得到的 Au - La 和 Y - Mo 系统的自由能图

图 2 是用这种方法得到的 Au - La<sup>[8]</sup>, Y - Mo<sup>[12]</sup>系统的自由能图. 从 Au - La 系统中可以看到, 非晶态合金在很大的成分范围内具有比端际固溶体低得多的能量, 也就是说, 在该系统中, 可以在较大的成分范围内得到非晶态合金. 这一结果与实验事实符合得很好<sup>[13]</sup>. 而在 Y - Mo 系统中, 由于非晶态合金的能量远远高于 (Y + Mo) 的机械混合物的能量, 因此在该系统中用常规的方法很难得到非晶态合金<sup>[12]</sup>.

### 3 改进的算法

虽然利用 Alonso 在 Miedema 的模型基础上发展起来的算法可以成功地解释许多合金系统中的常规和非常规合金化行为, 如它可以用来解释许多生成热为负值 ( $H_f < 0$ ) 的二元合金系统中的非晶化现象<sup>[5]</sup>和自发非晶化现象, 但是它却不能解释  $H_f < 0$  的二元合金系统中的亚稳晶相<sup>[14]</sup>的形成和自发非晶化现象以及

$H_f > 0$  的系统中可能存在的非晶化、自发非晶化现象<sup>[12]</sup>, 所以这种算法还存在许多局限性. 我们课题组近年来对 Alonso 的算法作了一些改进, 较好地解决了上述问题. 改进后的算法不但可以计算亚稳晶相的自由能<sup>[15]</sup>, 而且可以解释  $H_f > 0$  的系统中的非晶化和自发非晶化现象<sup>[12]</sup>, 最终可以用来解释迄今几乎所有二元合金系统中的合金化现象<sup>[16]</sup>.

#### 3.1 关于亚稳晶相的计算

根据过去的实验, 在以 Ni 为基的二元合金系统中曾观察到一些亚稳晶相, 它们都具有 HCP 结构, 而且在富 Ni 端成分为  $A_3B$  ( $A = Ni$ ) 附近, 而平衡相图表明, 在  $A_3B$  附近存在一个结构相当复杂的中间化合物. 基于二者之间的对应性, 可作如下假设: (1) 亚稳晶相中原子呈有序排列, 它的化学短程有序度与对应的中间化合物的化学短程有序度相同, 因此在焓变中它们具有相同的化学项. (2) 亚稳晶相与对应的中间化合物的晶体结构不同, 因此它们的原子排列方式不同, 亚稳晶相不可能像在中间化合物中那样, 通过原子的有序排列而将原子尺寸失

配引起的晶格畸变减小到最小, 所以亚稳晶相的焓变中必定包含着弹性项的贡献. (3) 由过渡金属组成的亚稳晶相具有简单的晶体结构, 而且不同于母体金属, 因此必须考虑结构变化对系统焓变的影响. 在实际计算中, 为简化起见, 可假设亚稳晶相的结构稳定性能与固溶体一样变化. (4) 亚稳晶相具有长程有序, 因而焓变的贡献可忽略不计. 亚稳晶相的自由能可写为

$$G_{MX} = H_{MX}^c + H_{MX}^o + H_{MX}^s \quad (11)$$

图 3 是根据上述假设的条件计算得到的 Ni - Mo<sup>[8]</sup>系统的自由能图. 计算结果与实验事实符合得很好.

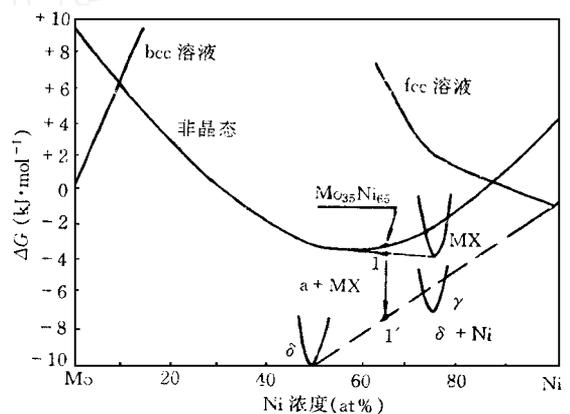


图 3 计算得到的 Ni - Mo 系统的自由能图

#### 3.2 关于晶体结构稳定性能的修正

Miedema 和 Niessen 关于晶体结构稳定性能与价电子数目间的关系曲线<sup>[17]</sup>只适用于过渡金属间形成的合金, 对于由贵金属和二价金属组成的合金, 却无法计算其焓变的结构项. 本课题组根据 M. I. Baskes 利用“原子嵌入势”计算得到的贵金属的常规结构的能量值, 利用在“等晶格近似”基础上通过“变化原子簇近似”发展起来的合金能量计算方法, 经计算得到了贵金属的异常结构的能量值, 然后根据 Niessen 规定的参考态, 得到了贵金属的结构稳定性能数据. 此外, 我们还利用 Niessen 发表的曲线, 将结构稳定性能与价电子数目间的关系曲线从  $n = 3 - 10$  扩展到  $n = 2 - 11$ . 图 4 是经修正后的晶体结构稳定性能与价电子数目间的关系曲线<sup>[8]</sup>. 利用修正后的曲线, 可以解释有贵金属参

加的系统中的合金化行为. 计算结果与实验结果符合得相当好<sup>[18]</sup>.

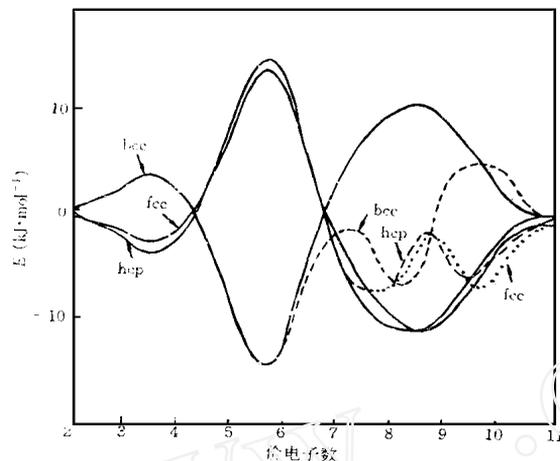


图4 晶体结构稳定性能与价电子数目间的关系

#### 4 界面在多层薄膜合金化中的作用

Alonso 在计算合金的自由能曲线时是把两种元素的机械混合物(体材料)作为参考态. 而在固态反应和离子束混合的实验中都用二元合金多层薄膜作为起始的状态, 多层膜中由于元素间的差异存在着许多界面, 它们给系统带来额外的能量, 使薄膜的能量状态不同于两种元素体材料的机械混合物. 因此, 我们在计算自由能时考虑了界面能的作用.

多层膜系统中界面原子所提供的额外能量(界面能)<sup>[19]</sup>为

$$G^f = \gamma \times \overline{G_f^0}, \quad (12)$$

式中  $\gamma$  为界面原子在合金中所占的份额.  $\overline{G_f^0}$  为 1mol 界面原子的自由能, 且

$$\overline{G_f^0} = S^{AB} \times \gamma^{AB}, \quad (13)$$

$S^{AB}$  是 1mol 界面原子所占的面积;  $\gamma^{AB}$  是界面原子的界面能, 且有

$$\gamma^{AB} = 0.15 \times (\gamma_A^0 + \gamma_B^0) + \gamma_{AB}^{chem}, \quad (14)$$

$\gamma_i^0$  是金属  $i$  ( $i = A, B$ ) 的表面能,  $\gamma_{AB}^{chem}$  由界面原子的化学作用引起, 且

$$\gamma_{AB}^{chem} = H_{AinB}^0 / (C_0 V_A^{2/3}), \quad (15)$$

$H_{AinB}^0$  是 Miedema 生成热中的化学项.

图 5 是多层膜结构示意图. 假设薄膜中包含有  $N$  个单金属层, A 有  $N_A$  层, B 有  $N_B$  层, 界面数则为  $(N - 1)$ . 界面原子所占的份额为

$$= x_A \frac{\sum_i^{N_A-1} d_{A,i}}{\sum_i^{N_A} d_{A,i}} + x_B \frac{\sum_i^{N_B} d_{B,i}}{\sum_i^{N_B} d_{B,i}}, \quad (16)$$

式中  $d_{m,i}$  是金属  $m$  第  $i$  个单层的厚度,  $d_{m,i}$  是金属  $m$  在  $n$  上的第  $i$  个界面层的厚度.

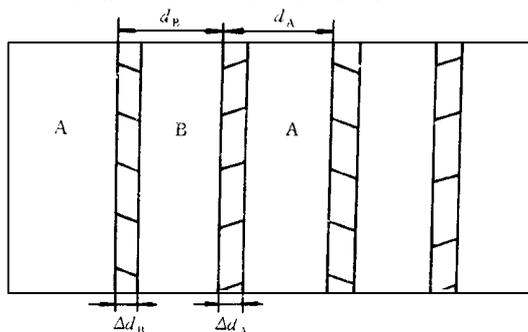


图5 A-B 多层膜结构示意图

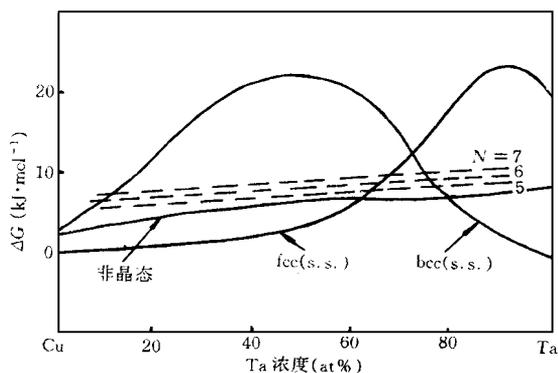


图6 计算得到的 Cu - Ta 系统的自由能图

图 6 是计算得到的 Cu - Ta 系统的自由能图<sup>[8]</sup>. 计算结果与实验符合得很好. 虽然 Cu - Ta 系统具有正的混合热, 但是由图 6 可以看出, 由于作为初始态的 Cu - Ta 多层膜在某些成分范围内具有比非晶态合金高的能量, 所以仍可得到非晶态合金, 不过在生成热为正的系统中, 导致非晶态合金形成的热力学驱动力不再是生成热本身<sup>[19]</sup>, 而是存在于多层膜中的界面层所带来的额外能量<sup>[12]</sup>. 在总厚度不变的前提

下,可通过控制多层膜中的单金属层的层数,来控制多层膜的初始能量状态,从而调节该系统的非晶化成分范围。

再看比界面能方程.该式右边第一项  $0.15 \times (\frac{0}{A} + \frac{0}{B})$  是由于两种原子间的尺寸差异引起的,也称为弹性项,总是正值;右边第二项  $\frac{\text{chem}}{\text{AB}}$  是由两原子间的化学作用引起的,也称为化学项,其符号与生成热的符号相同.因此,对于生成热为正的系系统,上述两项符号相同,均为正,提高了多层膜的初始能量状态.而对于生成热为负的系系统,弹性项、化学项的符号相反,因而可能提高多层膜的初始能量状态,也可能降低多层膜的初始能量状态,只不过变化幅度很小.因此,在生成热为负的系系统中,界面原子对多层膜的初始能量状态的影响可忽略不计;而在生成热为正的系系统中,却必须考虑界面原子的影响。

致谢 成文中与本课题组的张政军、金瓯等作了有益的讨论,一并致谢。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] W. Hume-Rothery et al. , *Phil. Trans. Royal Soc. , London, ser. A. , 233*(1934) ,1.  
[ 2 ] L. S. Darken et al. , in *Physical Chemistry of Metals* , Mc-

- Graw-Hill Book Co. , Inc. New York , (1953) , 74.  
[ 3 ] B. X. Liu , W. L. Johnson , M. A. Nicolet et al. , *Appl. Phys. Lett. , 42*(1983) ,45.  
[ 4 ] P. M. Ossi , *Phys. Stat. Sol. ( a ) , 119*(1990) ,463.  
[ 5 ] J. M. Lopez , J. A. Alonso and L. J. Gallego , *Phys. Rev. B , 36*(1987) ,3716.  
[ 6 ] A. K. Niessen and A. R. Miedema , *Ber. Bunsenges. Phys. Chem. , 87*(1983) ,717.  
[ 7 ] A. R. Miedema , *Philips Tech. Rev. , 36*(1976) ,217.  
[ 8 ] 张政军,清华大学博士学位论文,(1995).  
[ 9 ] J. A. Alonso , L. J. Gallego and J. M. Lopez , *Philos. Mag. A , 58*(1988) ,79.  
[ 10 ] J. A. Somozar et al. , *Philos. Mag. B , 65*(1992) ,989.  
[ 11 ] L. J. Gallego , J. A. Somozar and J. A. Alonso , *J. Phys. : Condens. Matt. , 2*(1990) ,6245.  
[ 12 ] Z. J. Zhang , O. Jin and B. X. Liu , *Phys. Rev. B , 51*(1995) ,8076.  
[ 13 ] R. B. Schwarz and W. L. Johnson , *Phys. Rev. Lett. , 51*(1983) ,415.  
[ 14 ] J. A. Alonso , L. J. Gallego , J. A. Somozar et al. , in *Thin Films and Beam-Solid Interactions* , edited by L. J. Hung , Elsevier , Amsterdam , (1991) , 297.  
[ 15 ] Z. J. Zhang and B. X. Liu , *J. Appl. Phys. , 75*(1994) , 4948.  
[ 16 ] B. X. Liu and Z. J. Zhang , *Phys. Rev. B , 49*(1994) , 12519.  
[ 17 ] A. K. Niessen , A. R. Miedema , F. R. de Boer et al. , *Physica B , 151*(1988) ,401.  
[ 18 ] R. Kikuchi , *Phys. Rev. B , 81*(1951) ,998.  
[ 19 ] B. M. Clements and T. C. Hufngel , *J. Alloys & Compounds , 195*(1993) ,221.

## 与高温超导机制相关的理论研究\*

韩 汝 珊

(北京大学物理系,北京 100871)

伍 勇

(首都师范大学物理系,北京 100037)

摘 要 高温超导体是一个强关联体系,它向传统的能带论和强关联模型研究提出了严重的挑战.第一性原理的电子结构的计算研究,试图给出反常的色散关系和费米面几何特性,以及大  $U$  修正下的影响等.模型哈密顿的研究,企图概括高温超导的主要物理特征,它主要采用两类方法:一类

\* 国家自然科学基金资助项目.

1995年10月30日收到初稿,1996年3月12日收到修改稿.