

非晶态材料的结构 和结构分析

黄胜涛 等著

科学出版社

1987

内 容 简 介

非晶态合金材料是六十年代初发现的有广阔应用前景的新材料。它具有优异的电子学、磁学、力学和化学性能,引起了世界各国的关注。本书是国内出版的第一部关于非晶态材料的结构和某些性质的导论性专著。它系统地总结并评述了非晶态结构分析的方法和结果。其特点是以新近发展起来的非晶态材料(包括液态)结构分析方法并以金属玻璃、非晶半导体、氧化物玻璃和液态金属与非金属的典型结构为主,同时讨论结构与性能的关系。全书共有九章,分为三个部分:一至五章介绍了原子结构的测定方法;六至八章介绍了原子结构测定及分析结果;最后一章介绍了非晶态电子结构的理论和实验结果。

本书可供材料科学和物理专业的师生、科技人员及研究非晶态材料性能及结构有关课题的化学、冶金、陶瓷工作者和电气工程师参阅。

非晶态材料的结构和结构分析

黄胜涛 等著

责任编辑 顾锦梗 宋义荣

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1987年10月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1987年10月第一次印刷 印张: 14 7/8

印数: 精 1—800 插页: 精 2
平 1—1,600 字数: 341,000

统一书号: 15041·863

本社书号: 5264·15—10

定价: 布脊精装 4.40 元
平 装 3.50 元

前 言

玻璃的结构研究始于20世纪20年代。30年代初，Zachariasen 提出了连续无规网络模型，给玻璃结构研究奠定了良好的基础。到了60年代初，Duwez 等首先用急冷法研制成功金属玻璃。这种玻璃具有优异的物理和力学性能。它的广阔工业实用前景促使非晶态结构研究又急剧地发展起来。20多年来，传统的衍射方法得到了很大改进，人们设计了多种偏结构参数分离方法；70年代初，出现了具有短程结构分析特殊功能并适于非晶态原子结构测定的扩展X射线吸收谱（EXAFS）法和X射线吸收近限结构（XANES）法，上述两类实验方法不断完善和大量应用于非晶态原子结构测定的同时，结构模型化的理论和实验方法也建立起来并且不断改善。这一切使非晶态原子结构的测定及结构模型的建立取得了丰硕成果，非晶态原子结构的物理图象也因此逐渐明朗和清晰起来了。这是凝聚态物理的一个进展。这一进展不仅为其他方面的发展提供了一个必要的原子结构基础，而且必将促进它的发展。另一方面，非晶态材料的电子结构研究，在很大程度上借助于并改造发展了晶态物理中的电子结构模型、理论观点和计算方法，使之适用于非晶态这个特殊情况。总之，目前在非晶态材料的结构研究上，无论是原子结构还是电子结构，无论是测试技术还是分析结果，都取得了丰富的成果，并可进行总结了。

本书的目的是总结并评述非晶态结构分析的方法和结果，特别是目前较为通用和流行的那些方法和结果。全书共

有九章，分成三个部分：第一章至第五章着重介绍原子结构的测定方法，其中包括测定径向分布函数（RDF）的衍射法，测定径向结构函数（RSF）的 EXAFS 法和 XANES 法，直接观测原子排列的高分辨电子显微术，测量颗粒度及其分布的 X 射线小角散射法和建造原子结构的模型化方法。第六章至第八章介绍原子结构测定及分析结果，主要包括液态和非晶态金属与非晶态半导体的原子结构及其缺陷。第九章介绍非晶态电子结构的理论和实验结果。

本书的主要读者对象是物理学和材料科学本科毕业生、大专院校的高年级学生以及这些学科的教师与研究人员；我们也考虑了化学、陶瓷科学、物理冶金学等领域的师生和科研人员的需要，在选择内容和考虑表述问题的深浅程度时都充分注意这类读者对象。因此，占本书七章篇幅的内容，都是讨论常用的原子结构测定方法和结果的。阅读这部分内容，要求读者具备大学普通物理知识，而阅读 EXAFS 结构分析和电子结构两章，则需要读者具有理论物理知识。

参加本书编撰工作的有：武汉大学非晶态物理及材料研究室的黄胜涛、王子孝、石展之、邹宪武、金准智和魏铭鉴；北京大学金属物理教研室的陈玉、王文采；云南大学固体物理教研室的李德修；中国科学院金属研究所电镜室的吴玉琨。在本书编撰过程中得到冯端教授、许顺生教授和田德诚教授的关怀和支持，特此致谢。

黄胜涛

1985.11.1

目 录

第一章 非晶态结构的衍射法分析·····黄胜涛	1
§ 1-1 衍射强度与原子分布函数的基本关系 ·····	2
§ 1-2 分布函数的X射线衍射法测定 ·····	13
§ 1-3 分布函数的能量色散衍射法测定 ·····	27
§ 1-4 偏干涉函数的分离方法 ·····	31
§ 1-5 结晶度的测定 ·····	47
附录 计算 RDF 用 Fortran 计算机源程序 ·····	55
参考文献 ·····	61
第二章 非晶态结构的 EXAFS 法分析···陈玉 王文采	62
§ 2-1 基本理论公式及有关问题 ·····	63
§ 2-2 实验技术 ·····	74
§ 2-3 数据分析与处理 ·····	91
§ 2-4 在非晶态短程序结构研究上的应用及其与大角散射 的比较 ·····	114
§ 2-5 其他有关的研究方法 ·····	120
参考文献 ·····	139
第三章 X射线小角散射技术·····魏铭鉴	142
§ 3-1 实验方法 ·····	143
§ 3-2 小角散射强度公式 ·····	148
§ 3-3 小角散射技术在非晶态材料研究上的应用 ·····	162
参考文献 ·····	168
第四章 非晶态材料的电子显微技术研究·····吴玉琨	169
§ 4-1 非晶态材料的显微形貌 ·····	169
§ 4-2 非晶态结构测定的电子衍射法 ·····	175
§ 4-3 非晶态材料的高分辨电镜研究 ·····	180

§ 4-4 晶化亚稳相的测定	204
参考文献	208
第五章 非晶态材料的结构模型.....李德修	211
§ 5-1 非晶态结构的描述	213
§ 5-2 液态理论的一些结果	219
§ 5-3 硬球无规密堆模型	230
§ 5-4 无规密堆模型的计算机模拟和松弛	236
§ 5-5 用分子动力学方法模拟非晶态	244
§ 5-6 实际非晶态金属结构的模拟	252
§ 5-7 非晶态结构模型化研究的一些动向	257
参考文献	260
第六章 液态和玻璃态金属的结构.....黄胜涛	263
§ 6-1 液态和玻璃态纯金属的结构	265
§ 6-2 液态合金的结构	274
§ 6-3 非晶态合金的形成	280
§ 6-4 金属-金属合金玻璃的结构.....	289
§ 6-5 金属-类金属合金玻璃的结构.....	312
§ 6-6 金属玻璃的结构图象总述	329
参考文献	331
第七章 液态和非晶态半导体的结构.....李德修	333
§ 7-1 非晶态半导体的结构	333
§ 7-2 非晶态半导体的模型化研究	340
§ 7-3 液态半导体	344
参考文献	350
第八章 非晶态材料中的结构缺陷.....王子孝 石展之	352
§ 8-1 由晶体类比的缺陷模型	353
§ 8-2 自由体积模型	367
§ 8-3 应力涨落缺陷	372
参考文献	383
第九章 非晶态材料的电子结构.....邹宪武 金准智	385

第 一 章

非晶态结构的衍射法分析

黄 胜 涛

衍射方法历来是物质结构的主要分析技术,对晶体结构的分析是这样,对非晶态材料的结构分析也是这样。目前正在大力开发的新型结构分析技术——扩展X射线吸收谱(EXAFS)技术,尽管原理上有特殊性,能够解决非晶态物质以至溶液中的短程结构问题,但也只是衍射法的一个重要补充而不能代替它。

衍射方法主要有X射线衍射法、中子衍射法和电子衍射法。这三种方法各有优缺点。由于X射线衍射设备容易得到,而且结构分析精度也高,故比设备费用昂贵的中子衍射和分析精度较低电子衍射应用广泛得多。尽管如此,有些中子衍射结构分析是不能用X射线衍射代替的,故这一章中所讨论的衍射法分析是以X射线法为主的,只以较少量的篇幅在适当的节中介绍中子衍射,电子衍射则在第四章中叙述。

在这一章里,首先阐述衍射强度与原子分布函数的关系;其次,介绍衍射强度的测定步骤及结构分析所用的数据处理方法,包括波长色散法和能量色散法两个方面;第三,叙述从实测总衍射强度中分离出偏干涉函数的方法,进而算出偏分布函数;最后介绍部分晶化的条带状金属玻璃结晶度的测定方法。

8710689

. 1 .

§ 1-1 衍射强度与原子分布函数的基本关系

非晶态材料衍射强度数据与原子分布函数之间的关系已有详细推导发表^[1,2]。这一节将复述一下理论结果,给出主要公式和介绍主要术语。

目前出现在一些文献中的强度和分布函数关系表达式有三种,我们在这里主要介绍应用较多的两种。

§ 1-1-1 Faber-Ziman 表达式

1965年, Faber 和 Ziman^[1] 在他们关于液态合金电子输运性质的工作中采用了一种偏干涉函数表达式,现在通称 Faber-Ziman 表达式或简称 F-Z 表达式。这种表达式是目前应用最广的散射强度与分布函数的关系式。公式的推导见参考文献[1,2],这里给出主要的公式和术语。

对于一个 n 元各向同性非晶系统来说,它的结构可以用 $n(n+1)/2$ 个偏双体分布函数 $g_{ij}(r)$ 来表征。这个偏双体分布函数的定义为

$$g_{ij}(r) = \rho_{ij}(r) / c_i \rho_a \quad (i, j = 1, 2, 3, \dots, n) \quad (1-1)$$

式中 ρ_a 是 n 元系中原子平均数密度, $\rho_{ij}(r)$ 是距离 i 种原子 r 处的 j 种原子数密度。很明显,位于中心 i 原子周围 r 与 $r+dr$ 间球壳内的 j 原子平均数为 $4\pi r^2 \rho_{ij}(r) dr$; c_i 是系统中组元 i 的摩尔份数。这个系统的结构也可用另一个相关的函数——偏约化径向分布函数 $G_{ij}(r)$ 来表征,

$$G_{ij}(r) = 4\pi r \rho_a [g_{ij}(r) - 1] \quad (1-2)$$

这个函数的傅里叶变换为

$$F_{ij}(s) = \int_0^\infty G_{ij}(r) \sin sr dr \quad (1-3)$$

$F_{ij}(s)$ 称为偏约化干涉函数, 它等于 $s[I_{ij}(s) - 1]$, $I_{ij}(s)$ 称为偏干涉函数或偏结构函数, $s = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ 为衍射矢量的模. $F_{ij}(s)$ 的逆变换为

$$G_{ij}(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty F_{ij}(s) \sin sr ds \quad (1-4)$$

由这个 n 元系的实测散射强度可以算得系统中平均每个原子的相干散射强度 $I_s^{\text{coh}}(s)$ [参看 § 1-2-1 和 § 1-2-2]. 根据 Faber 和 Ziman 的定义, 应用下式可由衍射数据求出全约化干涉函数 $F(s)$:

$$F_{\text{FZ}}(s) = s[I(s) - 1] = s \cdot \frac{I_s^{\text{coh}}(s) - \langle f^2 \rangle}{\langle f \rangle^2} \quad (1-5)$$

$$I(s) = \frac{I_s^{\text{coh}}(s) - [\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2]}{\langle f \rangle^2} \quad (1-5a)$$

$$\langle f^2 \rangle = \sum_i^n c_i f_i^2, \quad \langle f \rangle^2 = \left(\sum_i^n c_i f_i \right)^2,$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (1-6)$$

式中 $I_s^{\text{coh}}(s)$ 和 f 都用无量纲的电子单位表示; $\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 = c_i c_j (\Delta f)^2$ 称为 Laue 单调漫散射, 是系统中 i 及 j 两种原子完全无规分布引起的, 与非晶态的结构无关.

这个全约化干涉函数 $F_{\text{FZ}}(s)$ 是非晶系统中各种原子偏约化干涉函数 $F_{ij}(s)$ 的权重和:

$$F_{\text{FZ}}(s) = \sum_i^n \sum_j^n w_{ij}(s) F_{ij}(s) \quad (1-7)$$

$$w_{ij}(s) = c_i c_j \frac{f_i(s) f_j(s)}{\langle f(s) \rangle^2} \quad (1-8)$$

$$\sum_i^n \sum_j^n w_{ij}(s) = 1 \quad (1-8a)$$

要加权重因子 $w_{ij}(s)$ 的原因是考虑到各种原子的原子散射因数不同以及含量不同对总散射强度影响不一样。将式 (1-3)、(1-8) 代入式 (1-7)，我们得到全干涉函数的表达式：

$$\begin{aligned}
 I(s) &= 1 + \sum_i^n \sum_j^n c_i c_j f_i f_j \langle f \rangle^{-2} \int_0^\infty 4\pi \rho_a r^2 \\
 &\quad \times [g_{ij}(r) - 1] \frac{\sin sr}{sr} dr \\
 &= 1 + 4\pi \rho_a \int_0^\infty r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin sr}{sr} dr \quad (1-7a)
 \end{aligned}$$

$F(s)$ 是与全约化径向分布函数 $G(r)$ 互为正逆傅里叶变换的：

$$F_{\text{FZ}}(s) = \int_0^\infty G(r) \sin sr dr \quad (1-9)$$

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty F(s) \sin sr ds \quad (1-10)$$

将式 (1-3) 代入式 (1-7)，再代入式 (1-10)，由于 $w_{ij}(s)$ 是缓慢变化的函数，可用它的平均值 w_{ij} 代替，故 $G(r)$ 近似地等于 $G_{ij}(r)$ 的线性组合，即

$$G(r) = \sum_i^n \sum_j^n w_{ij} G_{ij}(r) \quad (1-11)$$

准确的关系应为

$$G(r) = \sum_i \sum_j \left[\frac{1}{\pi} \int_0^\infty w_{ij}(s) \cos sr ds \right] * G_{ij}(r) \quad (1-12)$$

式中 $*$ 表示卷积。

在结构分析中 $G(r)$ 是关键函数：它包含均匀介质中单次实验所能测定的最大量原子位置信息，并且由 $G(r)$ 可导出其他分布函数：

$$g(r) = 1 + \frac{G(r)}{4\pi r \rho_a} \quad (1-13)$$

$$\text{RDF}(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_s + r \cdot G(r) \quad (1-14)$$

$g(r)$ 和 $\text{RDF}(r)$ 分别称为全双体分布函数和全径向分布函数。式 (1-5)、(1-10)、(1-13) 和 (1-14) 是通常应用于分析多元非晶系统结构的公式。如果利用实测衍射数据按式 (1-7) 求出偏约化干涉函数 (将在 §1-4 中介绍), 就可作傅里叶变换求出各偏分布函数。

应用式 (1-1)、(1-2) 及 (1-11) 可以证明

$$\rho(r) = \sum_i \sum_j w_{ij} \frac{\rho_{ij}(r)}{c_j} \quad (1-15)$$

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \sum_i \sum_j w_{ij} \frac{\rho_{ij}(r)}{c_j} \quad (1-15a)$$

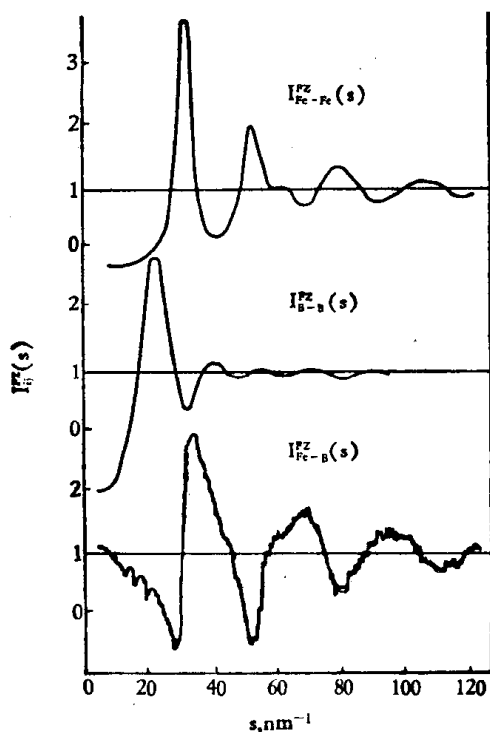


图 1-1 非晶 $\text{Fe}_{60}\text{B}_{20}$ 合金的偏 FZ 干涉函数^[3]

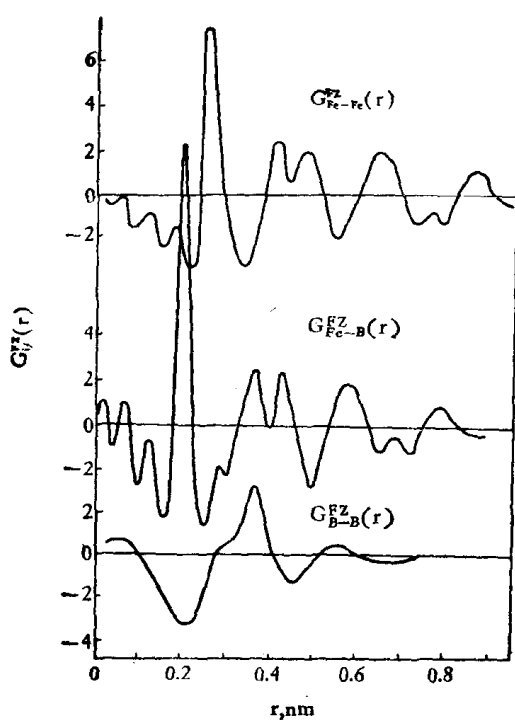


图 1-2 非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 合金的偏约化分布函数^[33]

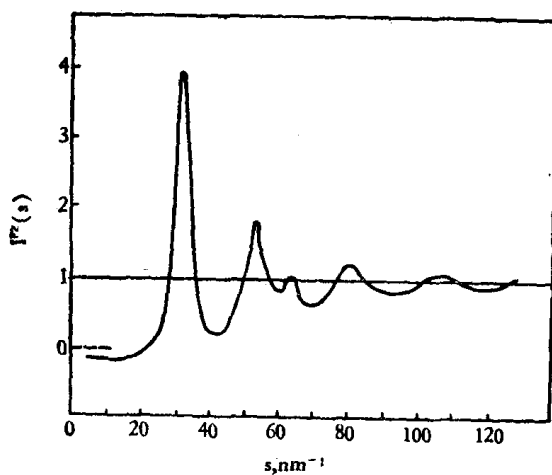


图 1-3 非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 合金的全干涉函数^[33]

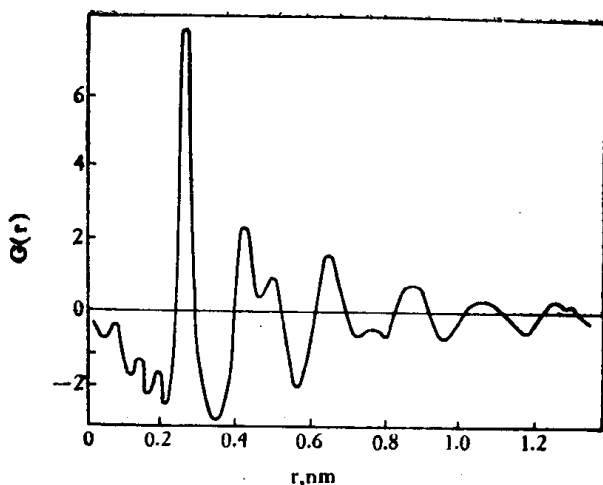


图 1-4 非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 合金的全约化分布函数^[3]

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_s} = \sum_i \sum_j w_{ij} g_{ij}(r) \quad (1-16)$$

作为例子，典型的非晶态合金 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 的偏 FZ 干涉函数 $I_{ij}(s)$ ，偏约化径向分布函数 $G_{ij}(r)$ ，全 FZ 干涉函数 $I(s)$ 及全约化分布函数 $G(r)$ 分别示于图 1-1 至图 1-4。所有 $I(s)$ 及 $I_{ij}(s)$ 都在 1 附近上下振荡， $G(r)$ 、 $G_{ij}(r)$ 都在 0 附近上下振荡；并且所有曲线都是由较尖锐的第一强峰及其后的逐渐衰减和变宽的弱峰组成。

§ 1-1-2 Bhatia-Thornton 表达式

Bhatia 和 Thornton^[4] 在 1970 年提出另一种全干涉函数及偏干涉函数的定义和这两者之间的关系。Bhatia 和 Thornton 定义的干涉函数为

$$I_{\text{BT}}(s) = \frac{I_{\text{a}}^{\text{coh}}(s)}{\langle \rho^2 \rangle} \quad (1-17)$$

$$I_{BT}(s) = \frac{\langle f \rangle^2}{\langle f^2 \rangle} I_{NN}(s) + \frac{(f_i - f_j)^2}{\langle f^2 \rangle} I_{CC}(s) + \frac{2\langle f \rangle(f_i - f_j)}{\langle f^2 \rangle} I_{NC}(s) \quad (1-18)$$

式中 $I_i^{\text{coh}}(s)$ 与式 (1-5) 中平均每个原子的相干原子散射强度含义是一样的, 但分母是 f 的平方平均值而不是平均值的平方。

在式 (1-18) 中的偏干涉函数 $I_{NN}(s)$ 是原子数密度随距离增大而在平均值附近上下振荡产生的干涉函数, 它类似于 F-Z 定义的干涉函数。它在 1 附近上下振荡, s 增大到某一值后趋于 1。它的傅里叶变换为

$$G_{NN}(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty s [I_{NN}(s) - 1] \sin sr ds \quad (1-19)$$

$4\pi r^2 \rho(r)$ 第一峰的积分给出配位数。

在式 (1-18) 中的偏干涉函数 $I_{CC}(s)$ 是非晶样品中浓度随距离增大而在平均值附近上下振荡产生的干涉函数。我们知道合金中异类原子无规分布会产生 Laue 单调漫散射, 这种漫散射的值为 $(f_i - f_j)^2 c_i c_j$ 。在 s 大时, 偏干涉函数应该变成 Laue 漫散射。由式 (1-18) 可见, 这时 $I_{CC}(s) \rightarrow c_i c_j$ 。这就是说, 样品中异类原子为无规分布时 $I_{CC} = c_i c_j$, 在非无规分布即有短程序时 $I_{CC}(s)$ 将偏离 $c_i c_j$ 而在其附近上下振荡。

$I_{CC}(s)$ 的傅里叶变换 $FT \left\{ \frac{I_{CC}(s)}{c_i c_j} - 1 \right\}$ 为

$$4\pi r FT \left\{ \frac{I_{CC}(s)}{c_i c_j} - 1 \right\} = 4\pi r^2 \rho_{CC}(r) \quad (1-20)$$

由这个式子可以看到, 当 $I_{CC}(s)$ 趋于 $c_i c_j$ 时, 即样品内异类原子为无规分布时 $\rho_{CC}(r)$ 为零, 当异类原子出现自配位倾

向,即同类原子为近邻的对数超过无规分布时 $\rho_{cc}(r)$ 为正,反过来当有异配位倾向时,即异类原子为近邻的对数超过无规分布的情况时 $\rho_{cc}(r)$ 为负。故由 $I_{cc}(s)$ 的傅里叶变换可判断非晶样品内是否存在原子偏聚或化学短程序。

式 (1-18) 中偏干涉函数 $I_{NC}(s)$ 是数密度起伏与浓度起伏交叉产生的干涉函数,它在零附近振荡。

作为例子,图 1-5 示非晶 $Fe_{80}B_{20}$ 合金的偏 B-T 干涉函数 $I_{ij}^{BT}(s)$,图 1-6 示这些函数的傅里叶变换 $G_{ij}^{BT}(r)$ 。由这两图可见, $I_{NN}(s)$ 与图 1-3 的 $I_{FZ}(s)$ 、 $G_{NN}(r)$ 与图 1-4 的 $G(r)$ 是极其类似的,但 $G_{cc}(r)$ 与图 1-2 的 $G_{ij}(r)$ 就完全不同了;它表征样品浓度随 r 的起伏。图中的谷代表异配位,因而 $G_{cc}(r)$ 在 0.21nm 和 0.38nm 处的谷是 Fe-B 对产生

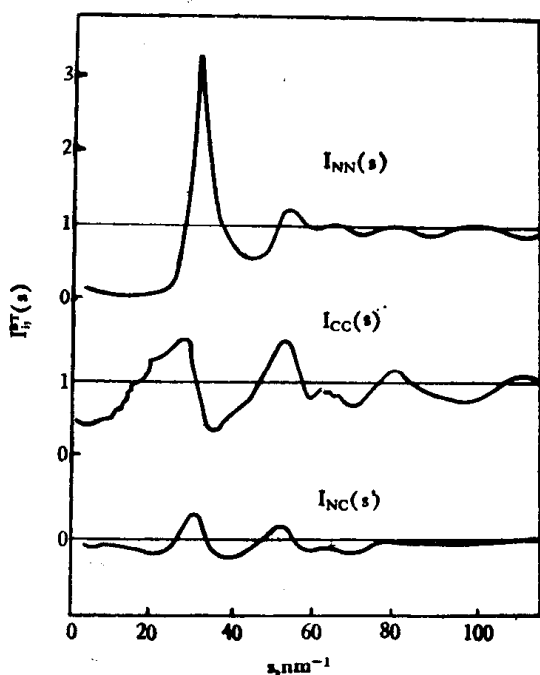


图 1-5 非晶 $Fe_{80}B_{20}$ 合金的偏 B-T 干涉函数 $I_{ij}^{BT}(s)$ [3]

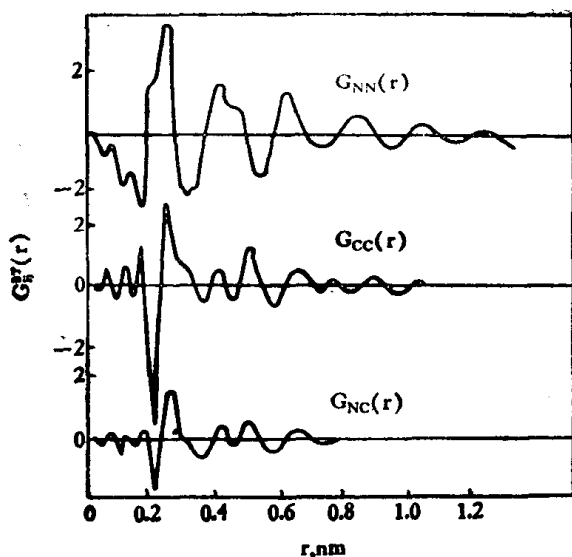


图 1-6 非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 合金的偏 B-T 约化分布函数 $G_{ij}^B(r)^{[3]}$

的；峰代表自配位，故在 0.256nm, 0.30nm, 0.42nm 和 0.50nm 等处的峰是 Fe-Fe 对产生的。B-T 约化径向浓度分布函数能显示自配位和异配位，而 F-Z 表达式没有这种能力，这是 B-T 表达式的一个优点。

§ 1-1-3 结构参数

非晶态材料的结构用 $G(r)$ 、 $g(r)$ 或 $\text{RDF}(r)$ 来描述是全面而充分的，但也有不足之处，即不容易从这些函数很快获得结构特点的简单明了的概念，因而对不同结构作简单比较时不很方便。

非晶态结构的主要特点是在任意原子周围不多几个原子间距内的原子排列有一定秩序。这里最重要的是最近邻原子的平均距离、这些原子的实际距离偏离平均距离的程度、最近邻原子的品种和数目以及最大有序范围。通常引用四个结构

参数即最近邻原子的平均距离 r 及其偏离 σ 、配位数 n 及短程序范围 r_s 来表述这些特点。

1. 最近邻原子的平均距离

原子周围的原子数密度 $\rho(r)$ 是随距离的增大而在 ρ_s 附近上下振荡的,因而可把周围原子分成壳层。 $\rho(r)$ 曲线第一个极大是第一原子壳层,依此类推。第一壳层数密度最大处距中心原子的距离就是最近邻原子的平均距离,这个距离也就是双体分布函数 $g(r)$ 的第一峰峰位,因为按定义 $g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_s}$ 。所以要测出 $g(r)$ 才能求出最近邻间距。

2. 原子的平均位移

第一壳层内原子实际位置偏离平均位置的 程度表征非晶态结构的无序性,这个无序度可用原子均方位移来表示。设第一壳层内任一原子距中心原子的距离为 r_{ij} , 则 $\sqrt{\langle (r_{ij} - \bar{r})^2 \rangle} = \sigma$ 可以表示这个平均位移。这个均方根位移等于 RDF(r) 第一峰半峰全宽度的 $\frac{1}{2.36}$ 倍。

目前很少文献提及这个无序参数。主要原因是现在普遍采用的测算 RDF(r) 的方法都对 RDF(r) 第一峰峰形有影响,因而求出的 σ 不能代表原子平均位移。如果我们采用不影响峰形的测算方法,例如以后要讨论的能量色散 X 射线衍射法 (§ 1-3) 或 Kaplow 迭代法 (§ 1-2-5), 这个有意义的参数是会受到重视的。

3. 配位数

配位数目前还没有唯一的确定方法。在一般文献中提出