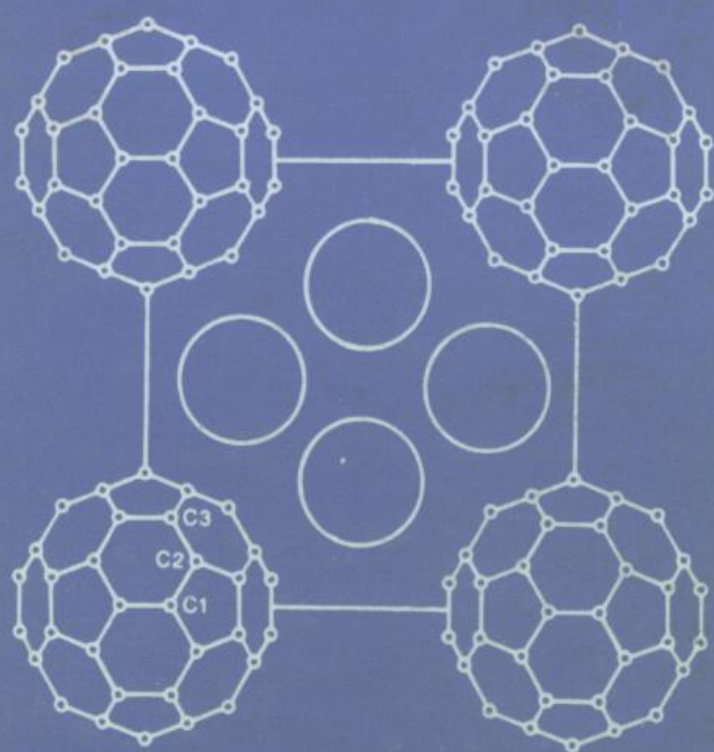
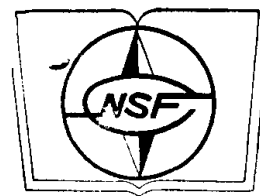
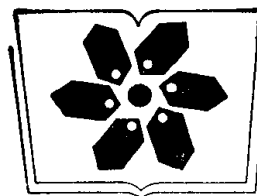




高 T_c 氧化物超导体系的 相关关系和晶体结构

梁敬魁 车广灿 陈小龙 著

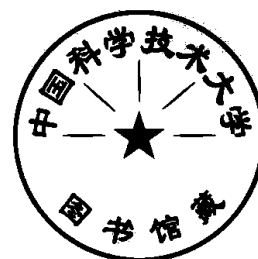
科学出版社



中国科学院科学出版基金资助出版 国家自然科学基金委员会资助出版

高 T_c 氧化物超导体系的 相关关系和晶体结构

梁敬魁 车广灿 陈小龙 著



科学出版社

1994

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

高 T_c 氧化物超导体是 80 年代中期迅速发展起来的超导材料。本书充分反映了作者在超导领域所取得的研究成果及国内外在该领域的最新研究进展。

全书共三章。第一章除扼要介绍相图和相变的基本概念及常用测定方法外,重点介绍高 T_c 氧化物超导体的合成,以及相关体系的相关系。第二章论述超导转变温度高于 10K 的超导体的晶体结构及超导相的结构特征。第三章介绍几种主要的高 T_c 超导单晶体的生长方法和相应成果。

本书可供从事材料科学、物理学、金属学等研究的科技人员及高等院校有关专业的师生参考。

高 T_c 氧化物超导体系的 相关系和晶体结构

梁敬魁 车广灿 陈小龙 著

责任编辑 童安齐

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

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

*

1994年8月第 一 版

开本:787×1092 1/16

1994年8月第一次印刷

印张:25 3/4 插页:2

印数:1—740

字数:597 000

ISBN 7-03-004191-7/TB·117

定价:30.00 元

序 言

1911年荷兰物理学家 H. 坎默林-昂纳斯 (Kamerlingh-Onnes) 发现汞在 4.2K 附近电阻突然下降为零, 进入超导状态, 但是通电流后, 零电阻现象消失. 由于早期发现的超导元素不但临界温度 T_c 很低, 同时临界电流和临界磁场也都很低, 因此人们对超导只是作为探索自然界现象和规律来进行研究. 然而由于 50 年代发现了具有高临界电流和高临界磁场的 A-15 型超导金属化合物 Nb_3Sn 和 V_3Si , 超导体在电力工业(例如高磁场、电力输送、磁流体发电、超导悬浮列车等)和微弱信号检测方面(例如超导量子干涉器件等)显示出巨大的优越性, 由此引起大批科学家的高度重视和极大兴趣. 寻找实用超导材料的研究工作是围绕着提高临界温度、临界电流和临界磁场开展的, 特别是寻找可不用昂贵液氮的高 T_c 超导体. 在二元、三元甚至四元或更多元金属合金体系中进行了大量的探索合成工作, 然而 T_c 的提高却非常缓慢, 甚至 1973 年才获得 Nb_3Ge 的 T_c 为 23.2K, 每年平均提高约 0.3K.

氧化物超导体的研究同样也经过长时间的探索过程. 早在 1933 年 W. 迈斯纳 (Meissner) 首先发现了氧化物 NbO 在 1.2K 转变成超导态, 然而随后对氧化物超导体的研究几乎是空白的. 1964 年在氧化物体系中发现了 $SrTiO_3$ 和 Na_xWO_3 的超导转变温度分别为 0.28K 和 0.3K. 70 年代以后氧化物超导体研究进展迅速, T_c 提高得很快. 1973 年发现尖晶石型结构的 $LiTi_2O_4$ 的 T_c 为 13.7K, 1975 年发现钙钛矿型结构的 $BaPb_{0.7}Bi_{0.3}O_3$ 的 T_c 为 13K. 随后在 1986 年 J. G. 柏德诺兹 (Bednorz) 和 K. A. 弥勒 (Müller) 在 La-Ba-Cu-O 体系中发现了 T_c 高于 30K 的 K_2NiF_4 型结构的 $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ 超导体, 它超过了金属合金体系的超导转变温度, 由此掀起了世界性的研究氧化物超导体的高潮. 1987 年发现了 $YBa_2Cu_3O_7$ 超导体, T_c 为 90K. 1988 年相继发现了一系列不含稀土元素的 Bi_2O_3 -SrO-CaO-CuO 体系和 Tl_2O_3 -BaO-CaO-CuO 体系的超导体, 它们的超导转变温度都超过液 N_2 温度, 其中 $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ 的 T_c 最高, 超过 120K. 目前高 T_c 氧化物超导体的上临界磁场可达百万高斯量级, 超导薄膜的临界电流密度在 77K 时已高于 $10^6 A/cm^2$, 块材已接近 $10^5 A/cm^2$, 达到或接近实际应用的要求, 从而引起了人们对氧化物超导体研究的广泛兴趣.

在高 T_c 氧化物超导体还未发现之前, J. 巴丁 (Bardeen), L. N. 库珀 (Cooper) 和 J. R. 施里弗 (Schrieffer) 曾经为多元金属合金体系超导体建立了一个超导电性微观理论, 称为 BCS 理论. 该理论是以近自由电子模型为基础, 在电子-声子相互作用的前提下研究出来的. 他们认为超导电性起因于费米面附近的电子之间存在着通过虚声子的交换而发生的吸引作用, 使费米面附近的电子成双地结合, 生成库珀对. 这个理论在高 T_c 氧化物超导体发现之后, 面临着严峻的挑战. 为解释氧化物超导体的超导机制, 已经先后提出了一系列的理论模型, 但都未获得成功, 其根本原因之一是迄今未得到高质量的单相试样和单晶超导体, 因而一些关键性的实验结果无法完全肯定.

相图、相变和晶体结构的研究,对于材料的合成工艺、性能改善、单晶体生长和新材料探索等方面都具有十分重要的指导意义。本书的主要著者梁敬魁是我的学生,从50年代留学前苏联科学院开始,30多年来一直从事固体功能材料相关关系和晶体结构的研究工作,具有较深的造诣。本书即是他和他的同事们从1986年以来在这一领域所取得研究成果的总结。全书共三章,比较全面地介绍了高 T_c 氧化物超导体系相关关系、晶体结构和单晶体生长的研究概况。本书内容丰富,层次清晰,引用文献充分,是一本具有较高学术水平和实用价值的好书。相信本书的出版将会对高 T_c 氧化物超导体的研究工作起到很好的推动作用,从事高 T_c 氧化物超导研究工作的科技工作者也将从中得到启发,有所收益。

盧嘉錫

1993年4月5日
于北京中国科学院院部

前 言

材料的组分、结构和性能的关系是材料科学的重要的基础研究课题。各组分之间的相关性和晶体结构的研究对于材料的合成工艺、性能改善、单晶体的生长及新材料探索都具有十分重要的意义。自从1986年高 T_c 氧化物体系超导材料发现以来,氧化物超导体的研究工作得到了迅速发展。本书系统地综述了我们在这一十分活跃领域中的研究成果及国内外的最新研究进展。

由于高 T_c 氧化物超导体的研究工作发展很快,有关文献资料极多,难以收集齐全,也由于氧化物超导相氧含量的非化学配比、化学成分的不确定性、阳离子的无序或有序替代分布、堆垛层错、调制结构及其它非周期行为等,不同实验者用同一体系的试样所得的实验结果不尽相同。因此,本书只能介绍其中有关高 T_c 氧化物体系的相关性、晶体结构和晶体生长等主要方面。

本书第一章§1.1节和§1.2节、第二章及第三章由梁敬魁撰写,第一章§1.3—§1.8节由车广灿撰写。本书有关晶体结构的计算机计算及图示由陈小龙完成。全书由梁敬魁修改、整理和定稿。

在编写本书过程中,得到中国科学院物理研究所及卢嘉锡、李荫远、李林、赵忠贤等教授的热情鼓励、支持和帮助;中国科学院研究生院柴璋教授和北京科技大学乔芝郁教授认真、仔细地审阅了书稿,并提出许多宝贵意见;袁文霞、苏时红、梁璟梅、王聪、唐为华等帮助抄写初稿。在此一并表示衷心地感谢。

由于著者水平所限,书中不足之处在所难免,恳请广大读者批评指正。

目 录

序言

前言

第一章 高 T_c 氧化物超导体体系的相关系	1
§ 1.1 相图的基本概念	1
§ 1.2 高 T_c 氧化物超导体试样的合成	31
§ 1.3 氧化物超导体体系相关系概论	35
§ 1.4 La-Ba(Sr)-Cu-O 及 Nd-Ce-Cu-O 体系相关系	37
§ 1.5 R-Ba-Cu-O(R = 稀土元素)体系相关系	46
§ 1.6 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系相关系	70
§ 1.7 含 Pb 氧化物超导体体系相关系	92
§ 1.8 Tl-Ba-Ca-Cu-O 体系超导样品的制备	96
参考文献	97
第二章 高 T_c 氧化物超导体的晶体结构	103
§ 2.1 钙钛矿型结构	103
§ 2.2 含 Cu 氧化物的结构类型	112
§ 2.3 $Li_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ 超导体	114
§ 2.4 ABO_3 钙钛矿型超导体	121
§ 2.5 La_2CuO_4 基超导体	132
§ 2.6 Nd_2CuO_4 基超导体	156
§ 2.7 $La_{2-x}M_xCaCu_2O_6$ (M = Sr, Ca) 超导体	162
§ 2.8 $Sr_{1-x}R_xCuO_2$ (R = Nd, Pr) 超导体	168
§ 2.9 $RBa_2Cu_3O_{7-x}$ (R = 稀土元素)超导体	171
§ 2.10 $R_mBa_{2-m}Cu_{3+m+1}O_{7+m+1}$ (R = 稀土元素)型超导体	205
§ 2.11 Bi 系超导体	215
§ 2.12 Tl 系超导体	230
§ 2.13 $Pb_2Sr_2A_{n-1}Cu_{n+1}O_{10+n+4}$ (A = 稀土, Ca) 型超导体	250
§ 2.14 $(Ba_{1-x}R_x)_2(R_{1-x}Ce_x)_2Cu_3O_{10-x}$ (R = 稀土元素)超导体	255
§ 2.15 $Bi_2Sr_2(R_{1-x}Ce_x)_2Cu_3O_{10+x}$ (R = 稀土元素)超导体	261
§ 2.16 其它超导体	268
§ 2.17 高 T_c 氧化物超导相的结构特征	277
§ 2.18 各种类型氧化物超导相粉末衍射图谱	284
§ 2.19 全碳分子 C_{60} 及其衍生超导体	284
参考文献	296
第三章 高 T_c 氧化物超导单晶体的生长	305
§ 3.1 生长高 T_c 氧化物超导单晶体的主要方法——助熔剂法	305
§ 3.2 $BaPb_{1-x}M_xO_3$ (M = Bi, Sb) 单晶体生长	310

• v •

§ 3.3 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ 单晶体生长	313
§ 3.4 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) 单晶体生长	313
§ 3.5 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 单晶体生长	317
§ 3.6 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{R} = \text{稀土元素}$) 单晶体生长	319
§ 3.7 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单晶体生长	331
§ 3.8 Bi 系超导单晶体生长	331
§ 3.9 Tl 系超导单晶体生长	350
§ 3.10 其它复杂成分超导单晶体的生长	355
§ 3.11 高 T_c 氧化物超导单晶生长共性	355
参考文献	356
附录	359
1. 超导相 X 射线粉末衍射数据	359
2. 超导相 X 射线粉末衍射图谱	394
与氧化物超导体相关的图表索引	402

第一章 高 T_c 氧化物超导体体系的相关关系

§ 1.1 相图的基本概念

相图的基本理论和概念已有许多专著论述^[1-10], 本节仅就相图涉及的有关基本概念——相、相变、相平衡、相律以及相图的主要类型和实验测定方法作一扼要的介绍。

1.1.1 相、相平衡和相律

1. 体系

体系也称系统, 热力学讨论中所涉及的体系是指从环境中分隔出来, 包含在给定边界内的物质(物质数可多可少)集合, 即把任何选定的一部分物质“孤立”起来进行研究的对象。“孤立”是指选定作为研究对象的物质的量和成分始终保持不变。把一种或一种以上的物质封闭起来, 在一定外界条件下研究其变化, 那么, 这一种或一种以上的物质就组成了一个体系, 例如 CuO , $\text{CuO} + \text{La}_2\text{O}_3$, $\text{CuO} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{BaO}$ 等。

2. 相

在热力学中相指的是体系内在物理上和化学上都均匀的部分, 不同相之间由界面隔开。各个相有其本身的特性, 至少在理论上可以与体系的其它部分分开。相可以是单质, 也可以是几种物质的混合物。气体无论是一种, 还是几种的混合, 都是单相。液体除了不互溶者(例如油和水)外, 其它构成均匀的液相(例如未饱和的糖水, 盐水等), 也是单相。固溶体是一种或多种物质溶在另一种物质中而构成物理和化学性质相同的均匀固体, 例如 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - $\text{R}'\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (R, R' 为不同的稀土元素), BaPbO_3 - BaBiO_3 固溶体系等, 也都属于单相。但是如果同一物质在不同的温度或压力下具有不同的状态或不同的晶体结构, 则它们不是同一个相, 而是属于不同的相, 例如水在低于 0°C 结为冰, 高于 100°C 化为水蒸气。水、冰、水蒸气虽然属于同一化学物质 H_2O , 但它们具有不同的物理状态, 分别为液态、固态和气态, 属不同的相。石墨和金刚石也一样, 虽然它们都属固态, 由同一元素 C 所组成, 但它们的结构和性质不同, 它们之间也存在分界面, 属同分异构的两个相。

3. 组元

任何一个体系均由或多或少的不同元素或化合物等化学物质所组成。组成体系的这些化学物质称为组分, 但是这些组分并不一定都是独立的, 有些组分可能是由于体系内各组分之间的化学反应所产生的。在体系中可独立变化的组分称为组元, 体系的组元数就是构成平衡体系中各相所需的、最少的独立变化的组分数。如果一个体系只由一个组元所组成, 则这个体系称为单元系; 如果由两个组元所组成, 则这个体系称为二元系; 其余依此类推。

4. 自由度

自由度是在一定条件下,一个处于平衡的体系所具有的独立变量数目,即在一定条件范围内不引起平衡体系中相数目增减的最少的独立的热力学参数的数目。热力学参数包括成分及外界条件,外界条件应该包括温度、压力、电场、引力场等,但除温度和压力外,其它一些外界条件对复相平衡不发生影响或影响极小,因此热力学参数通常只是指成分、温度、压力。在单元系,成分不是变量。在二元系,成分有一个变量。在三元系,成分有两个变量。余类推。例如:单组元的水体系,在一定范围内,压力 P 和温度 T 可以任意改变,而不产生冰或水蒸气,这种情况的自由度为 2,即压力 P 与温度 T ,如果水和冰两相共存,则一定的温度具有一定的蒸气压,否则就要导致其中的某一相消失,这样的平衡体系的自由度为 1。如果是水、冰和水蒸气三相共存的单组元体系,其自由度为零。为保持三相平衡,压力与温度都是固定的。

5. 相平衡

如果一个体系的性质随时间不发生任何变化,即两种或两种以上的相彼此变化的速率相等,则这个体系处于平衡状态。在多相平衡的体系中,处于平衡状态的各个相,不但它们的温度 T 、压力 P 必须相等,同时所有相内的每一组元的化学势 μ 也必须相等。具有给定能量的热力学平衡体系的熵大于能量相同、但处于其它状态的熵。对于给定压力和温度的平衡态,其 Gibbs 自由能小于同一压力和温度下其它状态的自由能,即平衡体系的自由能最小。

6. 化学势

化学势又称化学位,用符号 μ 表示,它是 1 mol 化学纯物质的 Gibbs 自由能,

$$\mu = G/n \quad (1.1)$$

式中, G 为体系的自由能, n 为体系中物质的摩尔数。

对于多元系, i 组元的化学势 μ_i 为在温度 T 、压力 P 以及其它组元摩尔数 n_j 不变的混合体系中,每增加 1 mol 组元 i , 体系 Gibbs 自由能的增量,即

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (1.2)$$

化学势决定反应自发进行的方向,两相中物质化学势的大小是物质在各相间转移方向的判据,即物质总是从化学势较高的相向化学势较低的相转移。当物质在两相中的化学势相等时,则体系达到平衡状态。

7. 相律

相律是表征平衡体系中自由度、相的数目、组元数及影响体系平衡状态的外界因素的数目四者相互间关系的规律。

假设一个平衡的体系含有 c 个组元, ϕ 个相,且只考虑温度和压力等外界因素对体系平衡状态有影响。如果组分用摩尔百分数或其它百分数来表示, c 个组元的百分数的总和必须为 1, 因此,独立组分的变量为 $c - 1$ 个。对于含 ϕ 相的体系来讲,体系的全部独

立组分数为 $\phi(c-1)$ 。在平衡条件下,各相的温度和压力是相等的,所以外界条件变数为“2”,这样,体系的总变量数为 $\phi(c-1)+“2”$ 。

另一方面,根据相平衡条件,在平衡各相中,每个组元的化学势都是相等的,即

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^a &= \mu_1^b = \mu_1^c = \cdots = \mu_1^\phi \\ \mu_2^a &= \mu_2^b = \mu_2^c = \cdots = \mu_2^\phi \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_c^a &= \mu_c^b = \mu_c^c = \cdots = \mu_c^\phi \end{aligned} \right\} \quad (1.3)$$

每一组元有 $\phi-1$ 个恒等式,在某一相内,一个组元的化学势已确定,则这个组元在其它相内的化学势也同时被确定,因此每一组元有 $\phi-1$ 个非独立组分变量,整个体系就有 $c(\phi-1)$ 个非独立的组分变量。

平衡体系的自由度 f 定义为变量总数与非独立变数之差

$$\begin{aligned} f &= \phi(c-1) + “2” - c(\phi-1) \\ &= c - \phi + “2” \end{aligned} \quad (1.4)$$

式(1.4)就是 Gibbs 相律的数学表达式。如果有一个组元在一相或若干相中不存在时,则体系的变数的数目就少了一个或若干个,但相应地也少了一个或若干个化学势等式,因此总变数与非独立变数之差,即自由度 f ,仍然与式(1.4)相同, Gibbs 相律仍可适用。

自由度为 0,在相图上是一个点;自由度为 1,在相图上是一条线;自由度为 2,在相图上为一个区。

Gibbs 相律是构筑相图的最基本规则,应用相律时必须注意以下几点:

- (1) 相律是根据热力学平衡条件推导而得,因而它只能处理热力学平衡的体系。
- (2) 相律表达式(1.4)中的“2”是代表外界条件温度与压力两个变量。应用相律时应根据影响体系平衡状态的实际外界条件数来增减。如果除温度、压力外,电场、磁场或重力场对平衡状态有影响,则式(1.4)中的“2”应相应改为“3”,“4”或“5”。如果所研究的体系是由压力的影响可以忽略的固态物质,则相律关系式中的“2”可改为“1”。
- (3) 必须正确判断体系的组元数、相数和限制条件数,才能正确应用相律。
- (4) 自由度 f 只取 0 以上的正值,如果出现自由度的负值,则说明体系可能处于非平衡状态。

1.1.2 相变

一种相同的化学物质在不同的外界条件(例如温度和压力等)下,可具有不同的状态或内部结构。当外界条件改变时,一种物质从一种状态或结构转变为另一种状态或结构的过程称为相变。物质熔化是从固态转变为液态,沸腾是从液态转变为气态,升华是从固态转变为气态。这些都是物质的状态发生变化的相变。另一类相变是物质的状态不发生变化,发生变化的只是物质的晶体结构,例如物质的多型性相变。固态相变也是固态物质经常发生的现象。

相变有可逆相变和不可逆相变两类。当外界条件恢复到起始状态时,相状态也随之恢复到原先的相状态,称为可逆相变。例如:石英晶体在常压下升温至 573°C ,通过吸收一定的热量,晶体从低温石英 α 相转变为高温石英 β 相;当温度下降时, β 相在 573°C 通

过放热转变为原始的 α 相。如果当外界条件复原时,观察不到物质恢复到原始相状态的现象,称为不可逆相变。例如: LiIO_3 在室温下的 α 相升温至 200°C 吸热转变为 γ 相;继续升温至 240°C 放热转变为 β 相;随后降低温度至室温,并不转变为 α 相,始终保持 β 相。

1. 相变的热力学分类

根据热力学观点,一个体系在一定外界条件下,稳定存在状态的自由能最低。每一状态的自由能是外界条件(例如温度 T 和压力 P)的函数。两相处于平衡状态,其自由能相等,即处于两个状态的自由能温度或压力关系曲线的相交点。自由能相等时所相应的外界条件为相变点(例如相变温度,相变压力等)。

当物质发生相变时,体系的自由能保持连续变化,而其它热力学参数,例如熵 S 、焓 H 、内能 U 、体积 V 、比热 C_p 等发生不连续变化, Ehrenfest 根据发生不连续变化的热力学参量与 Gibbs 自由能 G 函数之间的关系,对物质的相变进行分类,发生相变时热力学参量不连续变化所相应的 Gibbs 自由能函数导数的阶数作为相变的级数。

根据热力学的状态函数

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (1.5)$$

微分式(1.5)得

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (1.6)$$

根据热力学第一、第二定律,有

$$dU = -PdV + TdS \quad (1.7)$$

因此

$$dG = -SdT + VdP \quad (1.8)$$

(1) 一级相变。

处于平衡状态的两相——低温相 α 和高温相 β ,其自由能对 T 或 P 的一阶导数不相等的相变称为一级相变。根据式(1.8), P 不变,则 $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$; T 不变,则 $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$ 。

当发生一级相变时,熵和体积发生不连续的变化。

图 1.1 是 P 不变时, α 相和 β 相的自由能和熵 S 随温度 T 的关系曲线。 α 相和 β 相

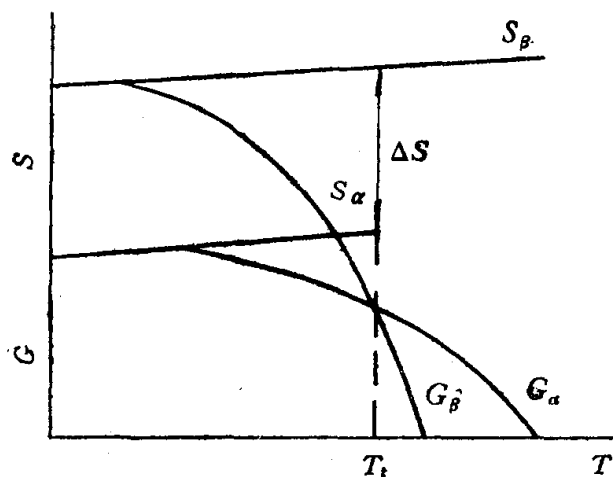


图 1.1 等压一级相变自由能 G 与熵 S 随温度的变化

的自由能 G_α 和 G_β 随温度变化是连续的。在 T_i 时相交, T_i 为恒压下 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 相变温度。当温度高于 T_i , $G_\beta < G_\alpha$, β 相稳定。当温度低于 T_i , $G_\beta > G_\alpha$, α 相为稳定相。在 T_i 相变点, $G_\alpha = G_\beta$,两相共存。从式(1.5)可得 $\Delta H = H_\beta - H_\alpha = T_i(S_\beta - S_\alpha)$,在相变点 T_i ,焓 H 也发生突变。高温相的熵 S_β 恒大于低温相的熵 S_α ,所以 $H_\beta > H_\alpha$,从 α 相升温转变为 β 相时为吸热效应,从 β 相降温转变为 α 相时为放热效应。自由能曲线 G_α 和 G_β 向两边外延,相当于过热和过冷状态。热效应 ΔH 的大小取决于 $T\Delta S$ 。

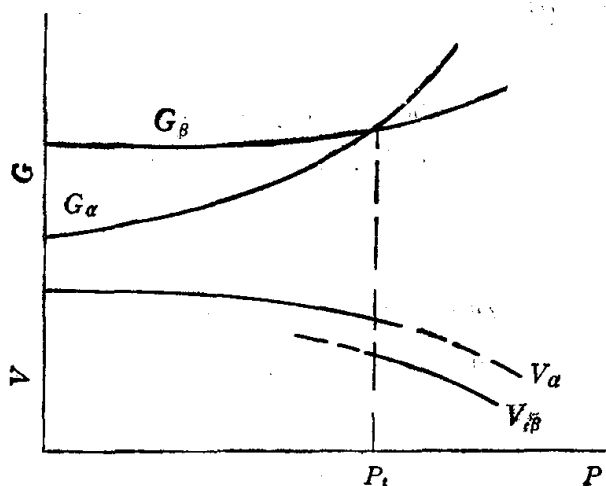


图 1.2 等温一级相变自由能 G 和体积 V 随压力 P 的变化

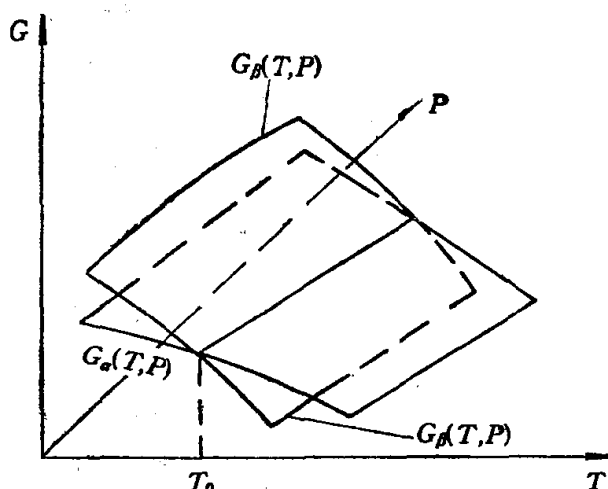


图 1.3 单组元 α 相和 β 相的 G - P - T 关系图

相变温度愈高,或熵变愈大,其热效应 ΔH 愈大. 因此,对于一级相变还可以根据热效应的大小、熵变的大小以及温度的高低,分出一级相变的亚类.

图 1.2 是恒温自由能 G 与体积 V 随压力 P 的变化. 相变时体积 V 发生不连续的变化, P_i 是等温相变压力. $P < P_i$, 体积大的 α 相稳定. $P > P_i$, 体积小的 β 相稳定. 自由能曲线 G_α 和 G_β 向相变点两边的延伸线相当于过膨胀和过压缩状态.

一级相变由于两相之间的焓和体积的差别较大(通常物质中的原子必须进行重新排列),因而其相变容易出现滞后现象.

图 1.3 是单组元的 G - P - T 立体图,两相的自由能分别用 $G_\alpha(T, P)$ 和 $G_\beta(T, P)$ 两个变量的面来表示. 一级相变发生在这两个面的交线上, 线的斜率即所谓 Clapeyron-Clausius 关系式[见式(1.9)].

对于一级相变,两相平衡时, $\Delta G = 0$, 从式(1.8)得

$$\frac{dP}{dT} = \Delta S / \Delta V = \Delta H / T \Delta V \quad (1.9)$$

(2) 二级或更高级的相变.

两相的自由能 G 对温度 T 或压力 P 的一阶导数相等, 但二阶导数发生不连续变化的相变为二级相变. 如果二阶导数仍然相等, 三阶或更高阶的导数发生不连续变化, 则为三级或更高级的相变.

等压自由能对温度的二阶导数为

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -C_P / T \quad (1.10)$$

等温自由能对压力的二阶导数为

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -V\beta \quad (1.11)$$

$$\left[\text{其中 } \beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right]$$

自由能连续对温度和压力的导数为

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = V\alpha \quad (1.12)$$

$$\left[\text{其中 } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]$$

式中, C_p, β, α 分别为等压比热, 等温体压缩率和等压体膨胀系数. 当发生二级相变时, 熵和体积的变化是连续的, 但比热、等温压缩率和等压膨胀系数则发生不连续的变化.

2. 相变的晶体结构分类

固态物质由于外界条件变化发生相变, 因此晶体结构也发生相应的变化. Buerger^[11,12] 基于晶体结构最近邻和次近邻配位状态的变化情况, 对相变进行分类.

(1) 最近邻配位数发生变化的相变.

1) 重建型相变: 由于晶体结构的重建, 最近邻的配位数发生变化, 相变前物质的配位多面体的键合被破坏而重建. 例如文石型结构 (空间群为 $Pnma$) 的 CaCO_3 在 450°C 转变为方解石型结构 (空间群为 $R3c$), Ca^{2+} 离子的最近邻配位数从 9 转变为 6. 这种类型的相变通常伴有很大的能量变化, 相变速度缓慢, 容易出现滞后现象. 这类相变的特点是晶胞大小、对称性、内能等发生明显的不连续变化.

2) 伸展式相变: 这种相变系由于温度或压力的作用, 晶体沿某一方向伸展或压缩, 从而引起最近邻配位数改变的相变. 例如: 最近邻配位数为 12 的面心立方结构, 通过沿 $[001]$ 方向压缩或沿 $[110]$ 方向伸展, 转变为最近邻配位数为 8 的体心立方结构, 如图 1.4 所示. 具有面心立方结构的 $\gamma\text{-Fe}$, 升温至 1392°C 转变为体心立方结构的 $\delta\text{-Fe}$, 降低至 911°C 也同样转变为体心立方结构的 $\beta\text{-Fe}$. 这类相变, 由于相变机制只涉及某一方向的延伸和压缩, 因此与重建型相变相比, 伸展式相变能量变化小, 并有较快的相变速度.

(2) 最近邻配位数保持不变, 而次近邻配位数发生变化的相变.

1) 重建型次近邻配位数发生变化的相变: 这类相变是通过小部分暂时性地破坏最近邻的原子键合, 从而配位多面体依另一种方式重新排列, 并保持最近邻配位数不变, 但次近邻或更远的配位数发生变化. 立方晶系的 ZnS (闪锌矿型结构) 在 1020°C 转变为六角

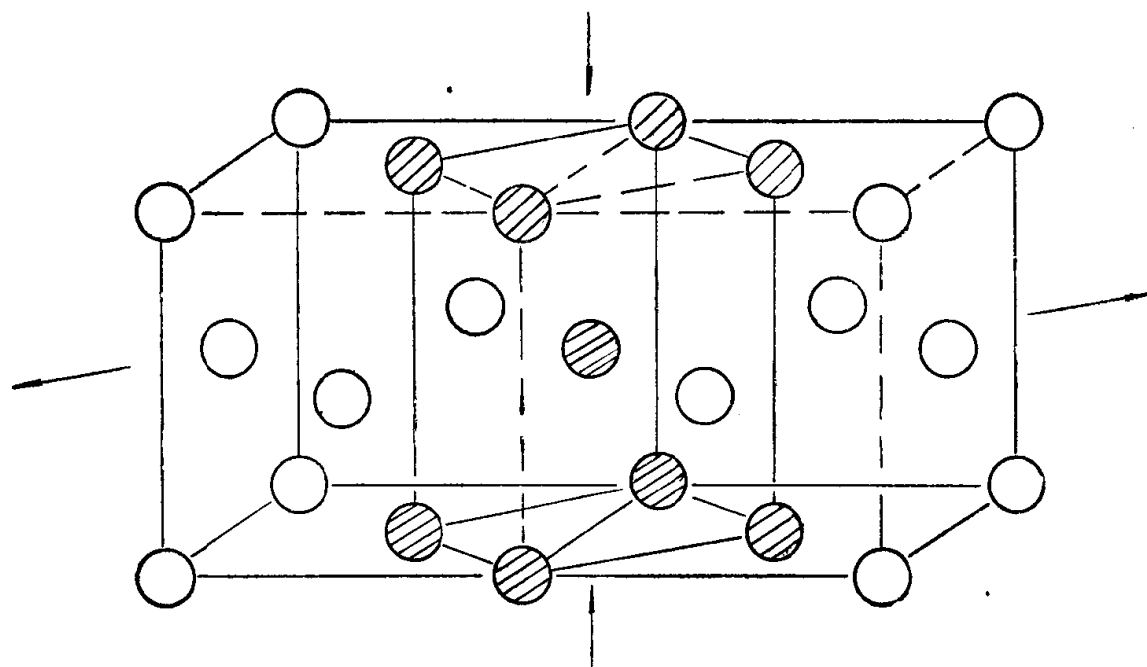


图 1.4 由面心立方结构转变为体心立方结构的机制

晶系的 ZnS (纤锌矿型结构) 是这类相变的代表。无论闪锌矿型结构, 或是纤锌矿型结构, 它们的最近邻配位数均为 4:4, 但是次邻异种原子的配位数从立方闪锌矿型结构的 12 (原子间距为 $4.5 \text{ \AA}$), 转变为六角纤锌矿型结构的 $9+1$ (其原子间距分别为 $4.5 \text{ \AA}$ 和 $3.9 \text{ \AA}$)。重建型次近邻配位数发生变化的相变的基本特征与重建型最近邻配位数发生变化的相变十分相似, 即也具有热效应大, 相变速度慢, 滞后现象严重等特点。

2) 次近邻配位数发生变化的畸变或位移型相变: 这类相变最近邻的配位键合未被破坏, 在相变过程中只是由于某些原子的移动和最近邻配位键的畸变, 而引起次近邻或更远的原子配位数目和原子间距的改变。由于相变不涉及结构的重建, 因而相变热效应小, 速度快。其高温相通常属敞形结构, 具有较高的比体积、比热和对称性。低温型石英在 573°C 转变为高温型石英, 只涉及次近邻, 异电荷的离子距离和数目发生变化, 体积只有 0.8% 的变化, 在差热分析曲线上热效应很小, 但可逆性很好。其相变速度快, 且不发生滞后现象, 通常可作为校正差热分析仪温度的标准。在 1GPa 时, 相变温度升高到 815°C 。

图 1.5 是 SiO_2 的相变, 可用以说明次近邻配位数发生变化的重建型和畸变或位移型相变的差异。图 1.5(c) 的高温石英结构示出, 如要转变为 (a) 的高温鳞石英结构, 需要经过部分最近邻配位键合的破坏, 而后重新键合才能形成, 因而高温石英结构 $\rightleftharpoons$ 高温

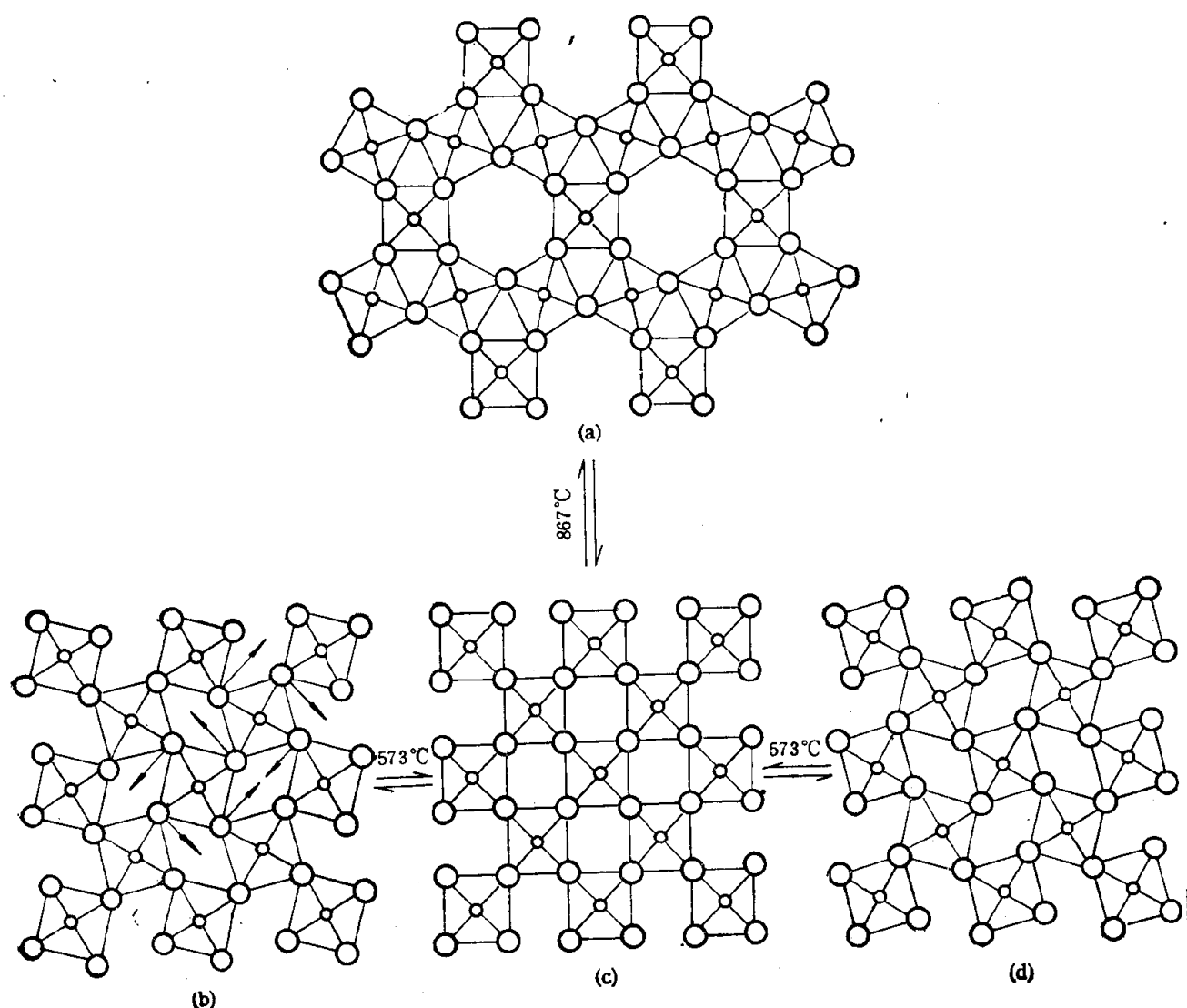


图 1.5 SiO_2 的相变

(a) 高温鳞石英; (c) 高温石英; (b), (d) 左右型低温石英

鳞石英结构的相变属重建型的。而高温石英[图1.5(c)]与左右型低温石英[图1.5(b),(d)]之间的转变,只需要通过图1.5(b)箭头所示的方向畸变或原子位移,就可以从低温石英转变为高温石英,因而这种相变属畸变或位移相变。

(3) 有序—无序相变。

这类相变无论最近邻配位数,或次近邻配位数都不发生变化。在相变过程中只是配位原子的种类或原子间距发生变化。

1) 成分有序相变: 在高温时,大量的替代式固溶体,原子的分布呈无序状态,不同原子按其含量统计地分布在同一晶体学的等效点上,即在这一等效点上找到某一原子的几率为该原子所占的原子百分数。有序化过程是原子通过扩散式移动,从不同原子统计分布的状态向不同原子分别占据晶胞中的不同亚点阵的转变,而形成有序状态。有序—无序相变在复合氧化物、无机盐,特别是在金属合金的固溶体系中都可以观察到。有的合金有序化过程的速度十分缓慢,且在某一温度范围内才能完全有序化。对于有序结构,在X射线衍射图谱上将会出现超结构衍射线。

以 CuZn 合金为例,其在高温属体心立方结构(b.c.c.)。Cu 和 Zn 无序分布在体心立方点阵的角位置和体心位置,在角位置和体心位置找到 Cu 和 Zn 的几率均为 50%,当温度下降到低于有序化转变温度 470°C, CuZn 合金有序化。当完全有序化时,Cu 和 Zn 原子分别占据立方晶系的角位置和体心位置,其结构转变为简单立方, CsCl 型结构,空间群为 $Pm\bar{3}m$ 。在衍射图谱上,除了无序相体心立方的衍射线外,还出现了 $h+k+l=2n+1$ 的超结构衍射线。图 1.6 示出 CuZn (β 黄铜)有序化前后的晶体结构。

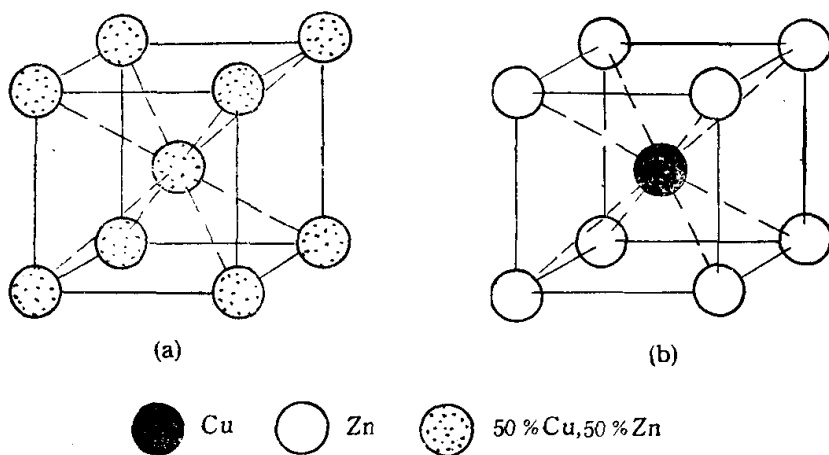


图 1.6 β 黄铜 (CuZn) 有序化前后的晶体结构

(a) 无序结构——体心立方 A2 型结构;

(b) 有序结构——简单立方 B2 型结构

对于成分为 A_3B 型的合金,其成分有序化的现象十分普遍。 A_3B 无序结构属面心立方点阵,空间群为 $Fm\bar{3}m$,经成分有序化后转变为简单立方点阵,空间群为 $Pm\bar{3}m$,例如 Cu₃Au 在 390°C 有序化为简单立方点阵。

2) 空位有序相变: 这类相变是结构中存在有空位的化合物。在有序化温度以下发生相变时,空位有序分布。例如 Ag_2HgI , 在高温属立方闪锌矿型结构, I 占据立方闪锌矿型结构中的 S 位置, 2Ag 和 Hg 三个原子无序占据闪锌矿型结构的 4 个 Zn 位置,即每个锌位置被 $\frac{1}{2} Ag + \frac{1}{4} Hg$ 占据, $\frac{1}{4}$ 为空位,见图 1.7(a), 当温度低于相变温度 51°C

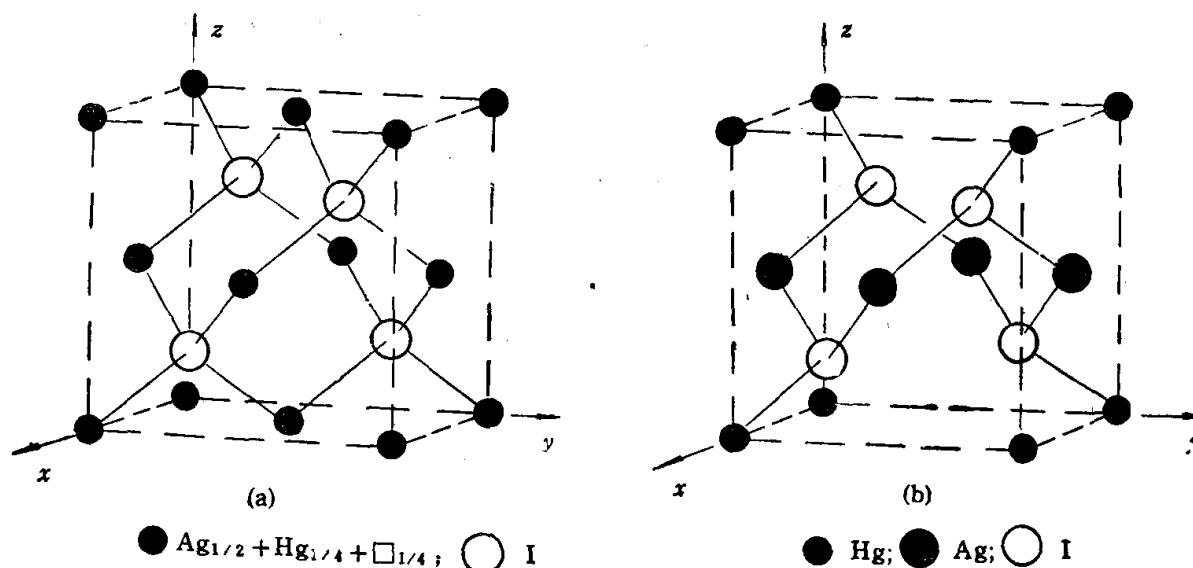


图 1.7 Ag_2HgI_4 的无序、有序结构
(a) 高温相无序结构; (b) 低温相有序结构

时,空位和阳离子 ($2\text{Ag} + \text{Hg}$) 发生有序分布,晶体转变为四方晶系,如图 1.7(b) 所示。Hg 有序占据晶胞的角位置, 2Ag 原子有序占据晶胞四个垂直面的中心,上下两个面的中心空位,其空间群从立方晶系的 $F\bar{4}3m$ 转变为四方晶系的 $P4_2m$ 。

3) 基团旋转式相变: 这一类型的相变是通过结构中的某一个或多个基团,或非球形对称的分子的自由转动以实现相变。这类相变进行得非常迅速,许多简单的分子化合物,如 HCl , CH_4 等,在低温时具有复杂的结构,在相变温度以上,分子自由转动而变成球形对称,结构转变为具有简单的密堆积结构。无机盐的离子基团,例如氰化物、硝酸盐、铵盐等,在低温时,由于离子基团具有不对称的形状,结构复杂。在高温时,离子基团是球形对称,转变为简单的结构。 NH_4NO_3 则是阴、阳离子均为多原子的基团,两者都可以旋动,在低于 125°C 且在不同的温度下至少存在有 6 种不同结构的相状态,但温度高于 125°C , NH_4^+ 和 NO_3^- 两者由于旋动,都表现为球形对称,则转变为 CsCl 型结构。石蜡($\text{C}_{25}\text{H}_{50}$) 等许多有机化合物以及 C_{60} 的晶体结构也存在着旋转式的相变。

(4) 原子堆积方式不同的相变。

这类相变最近邻和次近邻的配位数不发生变化,相变时只是密堆积方式发生改变,配位多面体的形状发生变化。例如 Co , La 等纯金属元素的相变就属于这一类。 Co 在低于 450°C 稳定存在的是六角密堆积结构,按 $\cdots\text{ABABAB}\cdots$ 方式排列,配位数为 12,其配位多面体为十二配位,六角立方八面体。高于 450°C , Co 转变为面心立方结构,按 $\cdots\text{ABCABC}\cdots$ 密堆积方式排列,配位数仍为 12,但其配位多面体转变为十二配位立方八面体。稀土 La 在低于 310°C 为四层的六角密堆积排列,即 $\cdots\text{ABACABAC}\cdots$; 在 $310-868^\circ\text{C}$ 为立方密堆积,按 $\cdots\text{ABCABC}\cdots$ 方式排列,两者的配位数都是 12,其配位多面体形状发生了变化。

(5) 物理性质发生变化的相变。

这类相变是在相变前后晶体结构不发生变化,近邻配位数以及配位多面体的形状不发生变化,只是物质的物理性质发生了变化的相变。例如: $\alpha\text{-Fe}$ 在 770°C 转变为 $\beta\text{-Fe}$, 铁磁性消失,但晶体结构不发生变化,它们均为体心立方结构。超导体从金属性或半导体