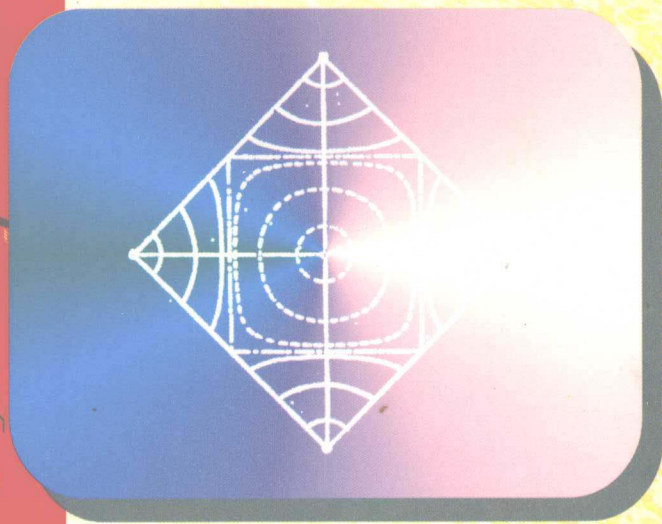


凝聚态物理学丛书

金属物理学

第二卷 相变

冯端等著



科学出版社

内 容 简 介

凝聚态物理学丛书

金 属 物 理 学

第二卷 相变

冯 端 等 著

科 学 出 版 社

2000

内 容 简 介

本书为《金属物理学》的第二卷,主题为相变,涉及的材料既有金属与合金,也包括一些非金属材料。本书致力于沟通凝聚态物理学与材料科学,论述中以基本物理问题为主要线索,而将各种材料的相变行为作为实例,穿插于各章之中,将基本理论与实际问题有机地联系起来。全书共分四编:第六编为相变导论,在从热力学、结构变化及动力学观点讨论相变的主要类型之后,论述了朗道的唯象理论及其应用。第七编为相变动力学,首先讨论了有成核、生长与粗化等阶段的非均匀相转变,然后讨论了失稳分解及连续相变的动力学问题。第八编为界面的稳定性与形态的演变,从溶质分凝、组分过冷等概念出发,一直到细致的分析线性动力学的界面失稳的判据;进一步用来分析枝晶生长、定向凝固、共晶凝固和分形生长过程中形态演变问题。第九编为相变的微观理论,首先讨论了统计模型的准确解与近似解,然后扼要地介绍临界现象的近代理论,标度律与重正化群;进而阐述软模理论及其多种结构相变中的应用;最后论述了电子-声子相互作用所引起的相变及金属-非金属转变的理论。

本书可作为大学高年级学生的教学参考书;也可作为固体物理、金属物理与材料科学等专业的研究生用的教材,或供有关领域的科技工作者参考。

凝聚态物理学丛书

金属物理学

第二卷 相变

冯 端 等 著

责任编辑 李义发

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

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1990年1月第一版 开本:850×1168 1/32

2000年6月第三次印刷 印张:17 1/2

印数:2 301—4 300 字数:456 000

ISBN 7-03-001231-3/O · 273

定 价: 35.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

《凝聚态物理学丛书》出版说明

以固体物理学为主干的凝聚态物理学,通过半个世纪以来的迅速发展,已经成为当今物理学中内容最丰富、应用最广泛、集中人力最多的分支学科。从历史的发展来看,凝聚态物理学无非是固体物理学的向外延拓,由于近年来固体物理学的基本概念和实验技术在许多非固体材料中的应用也卓有成效,所以人们乐于采用范围更加广泛的“凝聚态物理学”这一名称。

凝聚物理学是研究凝聚态物质的微观结构、运动状态、物理性质及其相互关系的科学。诸如晶体学、金属物理学、半导体物理学、磁学、电介质物理学、低温物理学、高压物理学、发光学以及近期发展起来的表面物理学、非晶态物理学、液晶物理学、高分子物理学及低维固体物理学等都是属于它的分支学科,而且新的分支尚在不断进发。还有,凝聚态物理学的概念、方法和技术还在向相邻的学科渗透,有力地促进了材料科学、化学物理学、生物物理学和地球物理学等广义学科的发展。

研究凝聚态物质本身的性质和它在各种外界条件(如力、热、光、气、电、磁、各种微观粒子束的辐照乃至各种极端条件)下发生的变化,常常可以发现多种多样的物理现象和效应,揭示出新的规律,形成新的概念,彼此层出不穷,内容丰富多彩,这些既体现了多粒子体系的复杂性,又反映了物质结构概念上的统一性。所有这一切不仅对人们的智力提出了强有力的挑战,更重要的是,这些规律往往和生产实践有着密切的联系,在应用、开发上富有潜力,有可能开辟出新的技术领域,为新材料、元件、器件的研制和发展,提供牢固的物理基础。凝聚态物理学的发展,导致了一系列重要的技术突破和变革,对社会和科学技术的发展将发生深远的影响。

为了适应世界正在兴起的新技术革命的需要,促进凝聚态物

副主编：冯 端

第二卷 序 言

在相变这一领域中, 60 年代以后进展迅速, 某些方面已经发生了根本性的变革。如若仅将原来的“金属物理”下册(1975 年, 科学出版社出版, 但主要部分成稿于 1965 年) 中的相变章节予以改写和补充, 显然已不能适应当前的需要, 因而有必要改弦易辙, 另立体系, 进行彻底改写, 从而成为面目全新的一本书。由于相变为跨越各种学科的学术领域, 不同专业的学者往往强调其不同的侧面, 例如, 对于凝聚态理论物理学家而言, 相变问题意味着朗道理论, 伊辛模型的准确解与近似解、标度律、重正化群、软模、电子-声子相互作用、局域化与渗流等; 而对于材料科学家而言, 则意味着成核、生长、脱溶沉淀、胞区分解、马氏体相变、T-T-T 曲线、溶质分凝、组分过冷与共晶凝固等。虽然偶尔也有一些物理冶金学的课题, 如失稳分解与沉淀相的粗化(奥斯瓦尔德熟化), 得到理论物理学家的关注; 而近年来, 朗道理论与软模理论也开始受到材料科学家的重视; 但是一般而言, 双方的共同语言仍然不多, 存在一条理解上的鸿沟, 这显然不利于本领域的进一步发展。本书致力于沟通这两种不同的观点, 填塞理解上的鸿沟, 因此在论述中即以基本物理问题为主要线索, 而将各种材料的具体相变行为作为实例, 穿插于各章之中, 将基础理论与实际问题有机地联系起来。以马氏体型相变为例, 虽未列专章进行论述, 但有 § 12.6, § 12.10, § 13.14, § 14.5, § 19.10 及 § 19.11 等节讨论了有关问题, 某些方面反而可能讲得更深透一些。由于突出了物理问题, 涉及材料的面相应地有所拓宽, 除了金属与合金外, 也包含某些非金属材料, 特别是某些复杂氧化物, 这是阐述朗道理论和软模相变的典型材料。这一拓宽, 既和著者近年来的研究方向有关, 也和学科发展的新形势相

呼应.严格说来,本书已超出传统的金属物理学的范围,称之为“材料物理学”的“相变”卷,似乎更为恰当.除了由于书名早已确定,中途更改会有困难外;又鉴于金属的含义也正在拓宽,合成金属(synthetic metal)已被用来描述一些具有金属导电性的链状或层状的无机或有机化合物及高分子材料;而新近发现的高临界温度超导体正好是具有畸变钙钛矿结构的复杂氧化物,显然也属于金属的范畴.为此,我们在书末增加了论述金属-非金属转变的一大节,用以说明金属-非金属之间并不存在绝对不可逾越的界限.在这一新形势下,“金属物理学”中用一定的篇幅来论述钙钛矿型氧化物的相变问题,也就显得顺理成章了.这样,材料范围的拓宽也在学科的新近发展中找到了依据.

由于我们在写作中兼顾凝聚态物理学和材料科学这两方面的问题:既要重点论述一些已经确立的基础理论,又要适当介绍新近的进展,还要顾及在材料科学发展中所起的作用,这一任务显然是相当艰巨的,也缺乏先例可循.因此,不论在体系的建立,素材的取舍与处理的方式上,都是屡经斟酌,反复推敲的.要取得成功,也许是奢望,但总不失为一次有意义的尝试.

在本书的写作过程中,获得了多方面的支持和协助.首先应该感谢南京大学物理系和固体物理研究所对我们工作长期一贯的支持,而本书中的许多学术见解也和我们所处的研究集体中的科研工作分不开.徐祖耀教授,法尔克(F.Falk)博士、奈维脱(M.Y.Nevitt)博士与朱劲松同志都提供了有用的参考资料,对本书的写作都产生了影响;郭可信教授、闵乃本教授、古斯脱(W.Gust)博士、冯国光博士、张泽博士、陈峻博士、潘晓晴与邹晓冬同志提供图片,使本书生色不少;陈廉方同志抄写了部分文稿,并在文字上作了润色;冯步云同志协助编纂了索引;陶冶、陈峻等同志校改了部分文稿;王业宁教授及闵乃本教授于百忙之中审阅了全稿,并提出了宝贵的意见;钱临照教授对于本书的写作一贯给予鼓励和关怀.谨此致谢.当然,由于我们的学识疏陋,水平不高,书中必然存在不少错误和欠妥之处.这些完全由著者负责.

本书的第七编由刘治国撰写;第九编中的第十八、十九两章由
杨正举撰写;第二十章由金国钧撰写;其余部分由冯端撰写。

冯 端

1987年10月4日

第六编 相变导论

冯 端

引 言

相变指的是当外界约束(温度或压强)作连续变化时,在特定条件(温度或压强达到某定值)下,物相却发生突变。突变可以体现为:(1)从一种结构变化为另一种结构,例如气相凝结成液相或固相,液相凝固为固相,或在固相中不同晶体结构之间的转变;(2)化学成分的不连续变化,例如固溶体的脱溶分解或溶液的脱溶沉淀;(3)某种物理性质的跃变:例如顺磁体-铁磁体转变,顺电体-铁电体转变,正常导体-超导体转变等,反映了某一种长程序的出现或消失;又如金属-非金属转变,液态-玻璃态转变等,则对应于构成物相的某一种粒子(如电子或原子)在两种明显不同的状态(如扩展态与局域态)之间的转变。上述三种变化可以单独地出现,也可以两种或三种变化兼而有之。如脱溶沉淀往往是结构与成份的变化同时发生,铁电相变则总是和结构相变耦合在一起的,而铁磁相的沉淀析出则兼备三种变化。

相变理论要解决的问题无非是:(1)相变为何会发生?(2)相变是如何进行的?前一个问题的热力学答案是明确的,但尚不足以解决具体问题,还有待于微观理论将一些参量计算出来。简化的统计模型,尽管和实际情况还有差距,对于说明某些相变为什么会发生则是相当重要的,虽在本书第一卷第五章中已经作了一些介绍,在本卷中还将作一些补充和引伸。至于从固体电子论的观点来说明相变问题,更是困难重重,它牵涉到电子与晶格相互作用

的问题，目前还只有一些初步的线索。至于后一个问题的理论处理也决不是轻而易举的，它涉及物理动力学 (physical kinetics)、晶格动力学、各向异性的弹性力学，乃至远离平衡态的形态发生 (morphogenesis)。这方面的理论还处于从定性或半定量阶段朝向定量阶段过渡的状态。

关于相变的科学研究开始于十九世纪的后半期。金属学家利用金相显微术对于钢铁热处理中相变前后的各种显微组织（如奥氏体、马氏体、珠光体等）进行了鉴定，初步掌握了钢铁中相变的一些经验规律。矿物学家对于石英等多种晶体进行了研究，发现同种化学成分可以对应不同的结构，而且它们之间有多形性 (polymorphism) 转变的迹象。物理学家对气-液相变进行了研究，发现了临界点和以临界乳光 (critical opalescence) 为代表的临界现象。1873 年范德瓦耳斯 (J.D. van der Waals) 提出了范德瓦耳斯方程^[1]，从分子动力论的观点来阐明气-液相变的连续性和不连续性，成为对相变进行微观理论研究的嚆矢。

1878 年吉布斯 (J.W. Gibbs) 发表了题为“论复相物质的平衡”的有名论文^[2]，对于复相平衡的热力学规律进行了全面的阐述，并且以高度的物理洞察力首次提出了有关相变动力学的一些基本概念，诸如新相的成核，光滑界面生长的症结，匀相转变的可能性等。本世纪初起，塔曼 (G. Tammann) 及其合作者进行了相变的实验研究，在凝固中观察到成核的现象^[3]，而成核的经典理论则要到本世纪的二、三十年代，通过伏尔默 (M. Volmer)、贝克 (R. Becker)、夫仑克耳 (Я.И.Френкель) 等人的工作^[4-6]，方始完备地建立起来。界面微观形貌控制的生长理论直到四十年代末，方由夫兰克 (F.C. Frank) 等人全面提出^[7]，其中螺型位错露头处的台阶扮演了重要的角色。扩散控制的新相生长和等温转变曲线理论，则通过迈尔 (R. F. Mehl)、柯耳莫戈罗夫 (А. Н. Колмогоров)、曾讷 (C. Zener) 等在三、四十年代中建立了起来^[8-10]。至于吉布斯早就设想过的匀相转变，则一直等到六十年代初希拉特 (M. Hillert) 与卡恩 (J.W. Cahn) 对于脱溶固溶体的失稳分解 (spi-

nodal decomposition) 的研究终于获得证实^[11,12]。

一级相变涉及两相界面的运动,在运动过程中,界面形状是否保持稳定乃是一个重要问题,特别是在液相凝固过程之中。关于凝固问题的定量科学研究始于二次大战之后。半导体技术的发展,区熔提纯方法的提出,促使人们去注意研究固液界面推移引起的溶质原子的重新分布。查耳默斯(B. Chalmers)及其合作者则着重研究了金属凝固对显微组织的影响,于1953年提出以组分过冷(constitutional undercooling)作为定向凝固中平界面失稳的判据^[13]。十年后,默林斯(M. M. Mullins)与塞克卡(R. F. Sekerka)提出了更加完备的形态稳定性动力学理论^[14]。固液界面的失稳和瑞利-伯纳(Rayleigh-Benard)对流相似,也是远离平衡态中图象形成的现象,研究工作已经延伸到枝晶生长和共晶凝固。

十九世纪末,居里(P. Curie)对于铁磁相变进行了定量的研究^[15],明确了居里点的存在。本世纪初,外斯(P. Weiss)提出了平均场(他称之为“分子场”)理论来解释铁磁相变的出现^[16]。三十年代中,对合金的有序-无序相变进行了全面的实验与理论的研究,平均场理论再次被提出来。1937年,朗道U.概括了平均场理论的实质,用序参量的幂级数展开来表示相变温度附近的自由能,从而提出了一种对二级相变具有普适性的唯象理论^[17]。朗道理论形式简单,具有高度的概括性,强调对称性在相变中所起的作用。作适当的推广,也可用于处理一些一级相变的问题。朗道理论或其相变模型成功地解释了多种体系中的相变(如超导电性、超流性、位移型相变、液晶中的相变、公度-非公度相变等),甚至对于马氏体型相变、液相的凝固、准晶的形成等问题也取得一些有意义的结果,理所当然地受到学术界的重视。

在结构相变方面,合金的马氏体型相变由于技术上的重要性,早就为人们所注意和研究。其晶格关系早在二、三十年代之际经过贝茵(E. C. Bain)、库尔久莫夫(Г. В. Курдюмов)等人研究^[18,19],于四、五十年代建立马氏体型相变的唯象的晶体学理论^[20]。1940年喇曼(C. V. Raman)等就在石英的 α - β 相变中观察到晶

格振动频率降低的现象^[21]。五十年代末,科克伦(W.Cochran)与安德森(P. W. Anderson)提出了铁电相变的软模(soft mode)理论^[22,23],建立了相变与晶格动力学之间的明确联系,为位移型相变提供了鲜明的原子图象。这种理论在本质上仍属于朗道理论范畴之内,它也被应用于其他类型的结构相变之中,六、七十年代软模理论获得了实验的证实^[24]。

从六十年代起,朗道理论所导出的临界指数与实验值有明显的分歧引起了人们的关注,这表明在临界点附近朗道理论可能失效,从而引发了对临界现象大量的理论和实验的研究。通过这些工作概括出一些新的规律、标度律与普适性^[25,26]。然后到七十年代初,威尔逊(K.G. Wilson)提出了重正化群的理论,使之得到完善的解释^[27]。这样,建立了临界现象的近代理论。

相变为跨越多种学科的学术领域,因而受到不同专业学者(如物理学家、化学家、金属学家、陶瓷学家和地质学家)的关注。有关相变的文献也散布在各种专业的期刊上;有关相变的著作,即使标题相近,但由于作者的背景不同,素养各异,内容上往往差别甚大。

比较全面地介绍固体中相变的有拉奥(C. N. Rao 与 K. J. Rao)的入门书^[28],均衡兼顾理论与实验,物理和化学,侧重无机非金属材料中的问题。

物理金属学者重点研究的是金属与合金中一级相变的动力学问题。主要的研究方法为光学与电子显微术和X射线与电子衍射。原子排列的细节和晶体缺陷的作用得到了强调。克里斯青(J.W. Christian)的专著^[29],内容充实,论述精辟,已经成为这一领域的经典著作。法因(M.E. Fine)的书精简扼要,便于初学^[30]。哈哈图良(А.Г.Хачатурян)的专著则务求详尽,不避繁琐,突出他自己参与的工作^[31]。

结构相变的理论核心是软模理论;而验证理论的主要实验手段为中子非弹性散射和光散射。这方面的工作受到无机非金属材料科学家的关注。重要参考资料有:布鲁斯(A.D.Bruce)与考莱(R. A. Cowley)关于结构相变的专著^[32];布林斯(R. Blinc)与

泽克斯 (B. Zeks) 关于铁电与反铁电相变的专著^[33] 及瓦达万 (V.K. Wadhawan) 关于铁弹相变的评述^[34]。

至于理论物理学家, 其注意力集中于连续相变和临界现象的基本理论问题, 这也是可以理解的, 因为这方面的理论具有普适性, 和材料的具体结构与属性的关系不大, 这在他们的著作中得到了充分的反映: 斯坦莱 (H. E. Stanley) 的专著提供了必要的基础知识^[35]; 马上庚 (S. K. Ma) 的专著则着重于论述重正化群带来的新进展^[36]; 于渌与郝柏林的书通俗易懂而又引人入胜, 则为进入这一领域指引了道路^[37]。

相变引论分为两章: 首章论述相变的分类问题^[38,39], 分别从三个不同的观点 (即热力学、结构变化和动力学) 来进行讨论, 并对主要的相变类型进行了描述。次章介绍朗道的唯象理论, 先叙述朗道理论本身; 然后将这一理论应用于不同体系中的相变问题。

第十二章 相变的基本类型

I 按热力学分类

相变的热力学规律是非常清楚的,而这些规律又和实际系统的具体相变机制有关联的。所以我们首先从平衡态的热力学着手考虑对相变进行分类。

§ 12.1 热力学函数

在讨论相变问题时,系统的吉布斯自由能起了热力学势的作用,对于流体,吉布斯自由能 G 可以表示为

$$G = G(T, P) = H - TS = U - TS + PV, \quad (12.1)$$

这里 H 为焓, U 为内能, S 为熵, V 表示体积, T 为绝对温度, P 为压强。对于固体,不仅有正应力施加影响,切应力也产生作用,所以上式应改写为

$$G = G(T, \sigma) = U - TS - \sum_{i,j} \sigma_{ij} e_{ij} V_0, \quad (12.2)$$

这里的 σ_{ij} 为应力张量 $\hat{\sigma}$ 的分量, e_{ij} 为应变张量 $\hat{e}$ 的分量, V_0 为形变前的体积。

对于电介质或磁介质,吉布斯自由能的表示式,还应该增加相应的电能项或磁能项,即

$$G = U - TS - \left(\sum_{i,j} \sigma_{ij} e_{ij} + \sum_i E_i P_i \right) V_0, \quad (12.3)$$

$$G = U - TS - \left(\sum_{i,j} \sigma_{ij} e_{ij} + \sum_i H_i M_i \right) V_0, \quad (12.4)$$

这里的 E_i 为电场强度 $\mathbf{E}$ 的分量, P_i 为电极化强度 $\mathbf{P}$ 的分量, H_i 为磁场强度 $\mathbf{H}$ 的分量, M_i 为磁化强度 $\mathbf{M}$ 的分量。

对于可逆过程, 式(12.1)表示的吉布斯自由能的微分可写为

$$dG = -SdT + VdP. \quad (12.5)$$

余可类推, 不一一赘述。

从式(12.5)中可以看出, S 和 V 都相当于 G 的一阶偏导数

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad (12.6)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T. \quad (12.7)$$

按照热力学第二定律, 有

$$(dG)_{T,P} \leq 0, \quad (12.8)$$

这意味着在恒定温度和压强的条件下, 增加吉布斯自由能的变化过程是不可能实现的, 换言之, 吉布斯自由能扮演了热力学势的角色。因此, 如果在给定温度、压强条件下, 两个相 I 与 II 的吉布斯自由能之间存在关系式 $G_{II} - G_I < 0$, 那么, 可以肯定, 从 I 相变化到 II 相是可能的; 反过来, 从 II 相变化到 I 相则是不可能的。因此, 在这种情况下, II 相是稳定相。在压强保持不变的过程中, 就无需区分焓与内能的差异, 在这种情况下, 亥姆霍兹自由能

$$F = U - TS \quad (12.9)$$

就起了热力学势的作用

$$(dF)_{T,P} \leq 0. \quad (12.10)$$

下面引入几种响应函数, 即比热、压缩率和膨胀率, 这些量在相变问题中也起重要作用。

当 x 值 ($x = P$ 或 V) 保持恒定, 比热即定义为热量 Q 对 T 的导数, 即

$$c_x = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x, \quad (12.11)$$

因而定容比热

$$c_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_v. \quad (12.12)$$

如压强保持恒定, 则 $dQ = dU + PdV = d(U + PV) = dH$, 因而

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p. \quad (12.13)$$

等温与绝热压缩率则分别定义为

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T, \quad (12.14)$$

$$K_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_s, \quad (12.15)$$

这里的 ρ 为密度

第三个响应函数为热膨胀率 α , 定义为

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T. \quad (12.16)$$

§ 12.2 一级相变与高级相变

在相变点上, 两相的热力学势(吉布斯自由能或自由能)应该相等, 即系统的热力学势仍然保持连续。但作为热力学势的各阶导数(如熵、体积、比热等)却可能发生不连续的跃变, 这就要看在哪一阶导数上首先出现这种不连续跃变, 从而确定相变的级。这就是厄任费斯脱(P. Ehrenfest)首先提出的相变分类方案^[40]: n 级相变被定义为, 在相变点系统的热力学势的第 $(n-1)$ 阶导数保持连续, 而其 n 阶导数则是不连续的。

显然, 一级相变的 G (或 F) 的一阶导数在相变点上有不连续的变化, 因而熵和体积的变化是不连续的, 这意味着存在有相变的潜热。而在二级相变中, 熵和体积在相变点上是连续的, 而 G (或 F) 的二阶导数所确定的一些响应函数, 如比热、压缩率和膨胀率, 则有不连续的跃变。至于三级相变或更高级相变, 可以据此类推, 不连续跃变出现在 G (或 F) 的三阶或更高阶导数上。

图 12.1 示出了一级相变中吉布斯自由能、熵与比热随温度的变化; 在相变点上, G_I 与 G_{II} 两条曲线相交, 这样, 当升温或降压时, 将可能发生 $II \rightarrow I$ 的相变。在相变点 T_i 上, 两相的焓值和

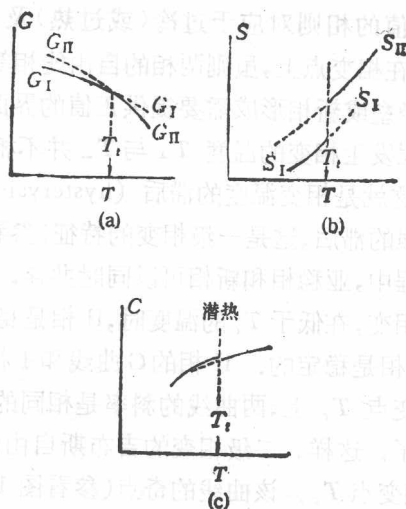


图 12.1 一级相变中几个物理量的变化。

(a) 吉布斯自由能; (b) 熵; (c) 比热。

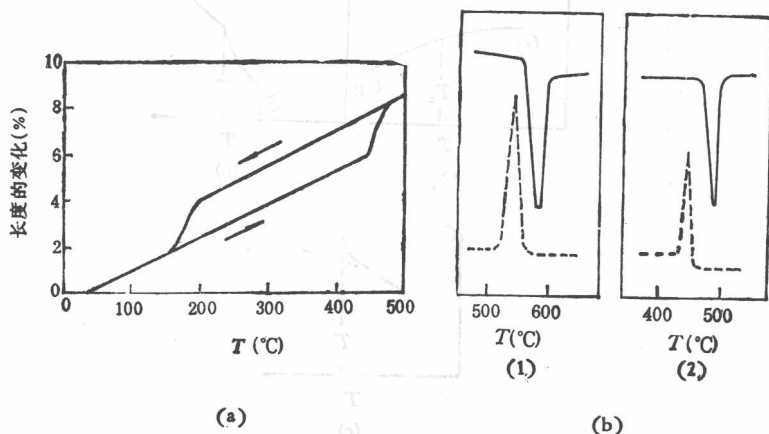


图 12.2 相变的温度滞后。

(a) 钴的多形性相变; (b) 显示滞后效应的差热分析曲线: (1) Li_2SO_4 ; (2) CsCl 实线为加热过程, 虚线为冷却过程。

熵值均不相同, 这表明两相在结构上存在差异。相变潜热就等于 ΔH 。如果温度保持恒定, 而压强连续变化, 也可以得出类似的图