

Al 和 Sn 液态结构的温度变化特性

秦敬玉 边秀房 王伟民

(山东工业大学材料学院, 济南 250061)

S. I. Sliusarenko

(乌克兰国家科学院金属物理研究所, 基辅 142 252142)

(1997 年 7 月 21 日收到; 1997 年 9 月 10 日收到修改稿)

通过对 Al 和 Sn 的液态 X 射线衍射数据的分析, 发现 Al 和 Sn 的液体结构随温度的变化都存在突变. Al 的突变发生在 1050—1250 °C 的温度区间内, Sn 有两个突变点, 一个在 800 °C 左右, 另一个在 1200 °C 附近. 随着温度的升高, 两种液态金属的平均最近邻原子间离 r_1 都呈现减小的趋势. 在短程尺度上 Sn 的液体结构类似于 α -Sn 的结构. 对相关半径 r_c 的物理意义进行了探讨.

PACC: 6110F; 6125M

1 引 言

已有的 X 射线衍射数据表明, Al 和 Sn 具有不同类型的结构因子, 分别属于两类性质差别较大的元素群^[1]. 因为液态 Al 中原子之间的相互作用势具有比较简单的形式, 所以液体结构理论和辐射实验的研究中均有涉及^[2]. 然而, Al 的液体结构随温度的变化规律还不明确, 尚需做更多的工作.

固体 Sn 是一种多型性晶体^[3], α -Sn 具有金刚石结构; 液态 Sn 的结构因子具有复杂的形式, 不能用硬球无规密堆模型^[1]来描述. 研究^[4]还发现 Sn-Na 合金的结构因子上出现的预峰(pre-peak)等更为复杂的特征, 是与 Sn_4 分子内的共价键有关. 这说明需要对 Sn 的液体结构进行更为深入的研究.

将 Al 和 Sn 作对比研究的目的是突出不同种类元素的液体结构随温度变化规律的共同特点, 同时也有利于探讨相关半径的物理意义.

2 实验过程

ЦПАЖМ型液态金属 X 射线衍射仪由乌克兰国家科学院金属物理研究所设计制造. 该机的主要性能指标如下: 角度精度 0.001°, 采样时间精度 0.001 s, 温度精度 ± 5 °C, 最高温度达到 1800 °C 左右. 为了减小 Al 的表面张力带来的影响, 采用较大的刚玉样品池, 尺寸为 25 mm $\times$ 30 mm $\times$ 8 mm. 由液态样品上散射的 X 射线, 用 θ - θ 方式测量, 这时样品处于水平静止不动, X 射线管和探测器相向转动, X 射线从液体的自由表面上反射, 其波

长约为 $\lambda=0.071 \text{ nm}(\text{Mo } K\alpha)$, 石墨单色反射器放置在反射束中. 习惯上将 2θ 称为散射角度, 它的扫描范围为 $5-90^\circ$, 覆盖的波矢量的模 $Q=4\pi \sin(\theta)/\lambda$ 从约 5 到 120 nm^{-1} .

扫描步长分区设定, 第一峰区域 $\Delta 2\theta=0.2^\circ$, 第一峰以前区域 $\Delta 2\theta=0.5^\circ$, 第二峰区域 $\Delta 2\theta=0.5^\circ$, 第二峰以后区域 $\Delta 2\theta=1^\circ$, 信息量大的区域步长小, 反之则步长大.

将 Al(99.999%) 和 Sn(99.99%) 样品预处理后放入样品室, 用分子泵将样品室抽空至约 $2 \times 10^{-6} \text{ Pa}$, 而后充入高纯(99.99%)He 气至 $1.3 \times 10^5 \text{ Pa}$; 样品在该气氛下被加热到预定温度后开始 X 射线衍射实验.

3 数据处理

液态和非晶态 X 射线衍射强度的分析方面已经有常规的方法^[1]. 为了讨论方便, 下面给出一些要点. 测量强度可以被转换成以电子单位表示的每原子的相干散射强度 $I_{\text{eu}}^{\text{coh}}(Q)$. 利用推广的 Krogh-Moe-Norman 方法^[1], 通过查表^[5]得到原子的散射因子包括反常色散因子, 用 Cromer 和 Mann^[6]给出的值修正康普顿散射. $I_{\text{eu}}^{\text{coh}}(Q)$ 是 X 射线散射强度对结构敏感的部分,

$$I_{\text{eu}}^{\text{coh}}(Q) = \langle f^2 \rangle + \langle f \rangle^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr, \quad (1)$$

式中 f 是原子散射因子, $\rho(r)$ 是径向密度函数, ρ_0 是平均原子数密度.

液体的结构因子 $S(Q)$ (Faber-Ziman) 和双体相关函数 $g(r)$ 分别为

$$S(Q) = [I_{\text{eu}}^{\text{coh}}(Q) - \langle f^2 \rangle + \langle f \rangle^2] / \langle f \rangle^2, \quad (2)$$

$$g(r) = \rho(r) / \rho_0. \quad (3)$$

双体相关函数 $g(r)$ 与结构因子 $S(Q)$ 通过傅里叶变换建立联系, 即

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^\infty Q [S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ. \quad (4)$$

径向分布函数 RDF 为

$$\text{RDF} = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty Q [S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ. \quad (5a)$$

用对称法计算配位数的公式为

$$N_s = 2 \int_{r_0}^{r_{\text{max}}} 4\pi r^2 \rho_0 g(r) dr, \quad (5b)$$

式中 r_{max} 是 RDF 第一峰的位置, r_0 是靠近 RDF 第一峰左边数值为零的位置.

相关半径 r_c 的定义式为^[7]

$$g(r_c) = 1 \pm 0.02. \quad (6)$$

理论上在 r 较大处 $g(r)=1$, $\rho(r)=\rho_0$, 液态金属中的原子呈现统计分布, 原子间的相关性消失. 实际上由于衍射实验和密度测量都存在误差, 在(6)式所确定的 r_c 处原子的相关性已经消失, 所以 r_c 叫做相关半径, 它可以代表原子团的尺寸, 是原子团尺寸的下限^[8]; 在非晶体结构分析中则代表有序畴的尺寸^[9]. $g(r)$ 第一峰的位置 r_1 代表平均最近邻原子间距离.

4 实验结果

图 1 和图 2 分别是不同温度 Al 和 Sn 的结构因子. 图 3 和图 4 分别是与图 1 和图 2 相对应的双体相关函数. 将图 1 和图 3 分别与图 2 和图 4 对照, 可以看出 Al 和 Sn 的不同特点, Sn 的 $S(Q)$ 和 $g(r)$ 与 Al 的对应函数的差别在于, Sn 的这两个函数的第一峰的右边出现了一个明显的肩膀(shoulder). 如图中箭头所示, 箭头的位置是根据目测而定.

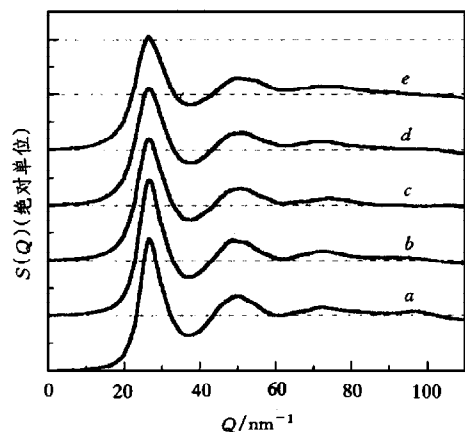


图 1 不同温度 Al 的结构因子 曲线 a—e 的温度分别为 675, 775, 1050, 1250 和 1420 °C

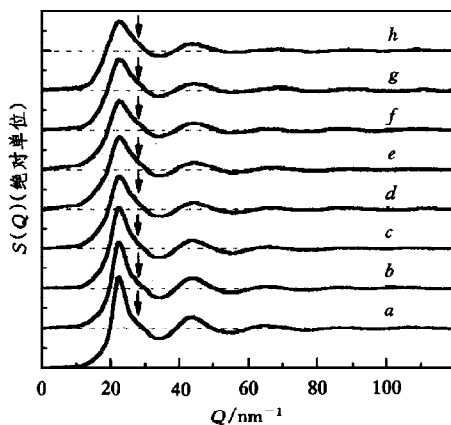


图 2 不同温度 Sn 的结构因子 曲线 a—h 的温度分别为 400, 600, 800, 1200, 1300, 1500, 1600 和 1700 °C

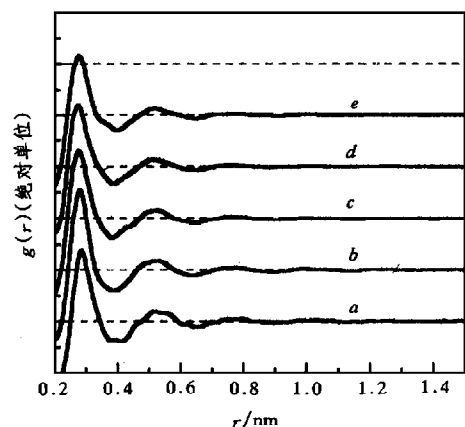


图 3 不同温度 Al 的双体相关函数 曲线 a—e 的说明同图 1

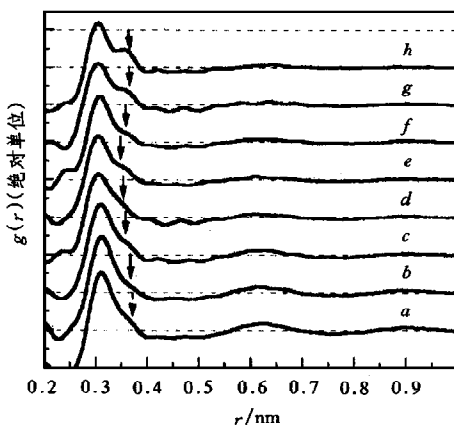


图 4 不同温度 Sn 的双体相关函数 曲线 a—h 的说明同图 2

图 5 和图 6 分别是 Al 和 Sn 的平均最近邻原子间距 r_1 随温度的变化趋势. 可以看出, 液体 Al 和 Sn 的 r_1 随着温度的升高而减小.

图 7(a)和(b)显示的是 Al 的 r_c 和 N_s 与温度的关系.连同图 5 在内的这三条曲线在 1075—1250 °C 的温度区间都存在转折.

图 8(a)和(b)是 Sn 的 r_c 与 N_s 与温度的关系.作为例子,图 9 给出了 675 °C 下 Al 和 400 °C 下 Sn 的 RDF 的曲线.图 10 是 Sn 的 RDF 第一峰的高斯分解示意图.图 11 是高斯分解所得参数 X_{c1} , X_{c2} , A_1 , A_2 和 $A_1 + A_2$ 与温度的关系,上述四个独立的参数分别表示第一和第二高斯峰的位置和面积,即 Sn 的第一和第二配位层的位置与配位数.将图 6、图 8 和图 11 一起考察,可以看出在 800 和 1200 °C 附近,这几条曲线都存在转折.

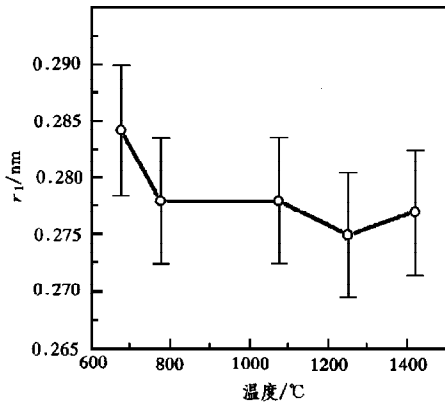


图 5 不同温度 Al 的双体相关函数第一峰的位置

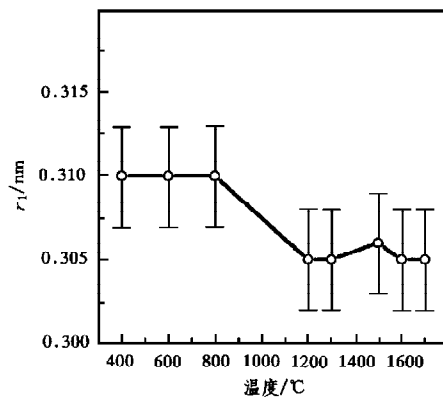


图 6 不同温度 Sn 的双体相关函数第一峰的位置

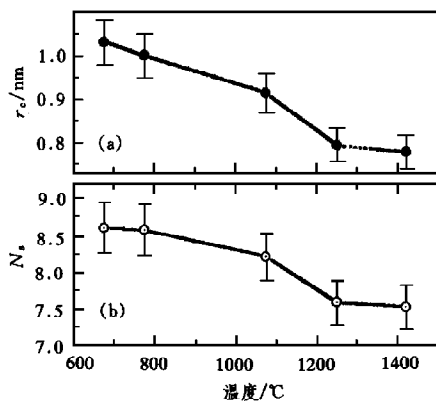


图 7 (a)为不同温度 Al 的相关半径,(b)为不同温度 Al 的配位数

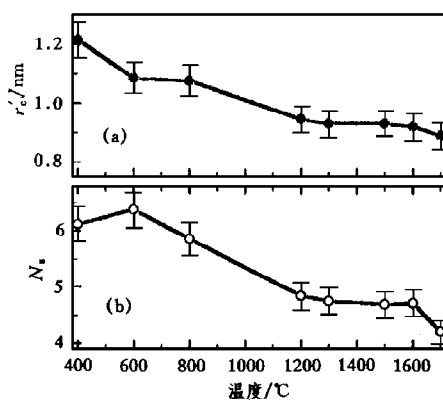


图 8 (a)为不同温度 Sn 的相关半径,(b)为不同温度 Sn 的配位数

图 10 说明 Sn 的 RDF 第一峰可以分解成两个高斯峰,平均位置分别为 0.309 和 0.372 nm;在 1200 °C 以下,第一峰的面积平均值为 4.0,第二峰的面积平均值约为 7.3.这些情况可以在图 11 中看出.

根据图 11, Sn 的结构参数的变化可以分成三个温度区间: 400—800 °C, 800—1200 °C,

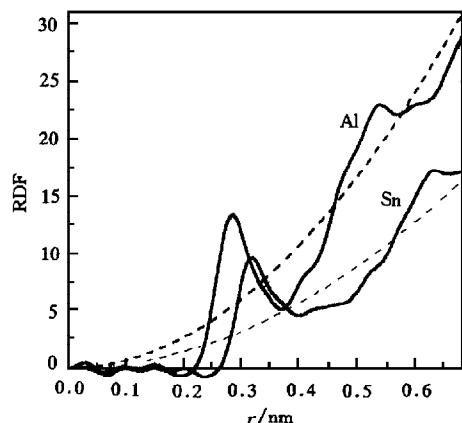


图 9 Al(675 °C) 和 Sn(400 °C) 的 RDF

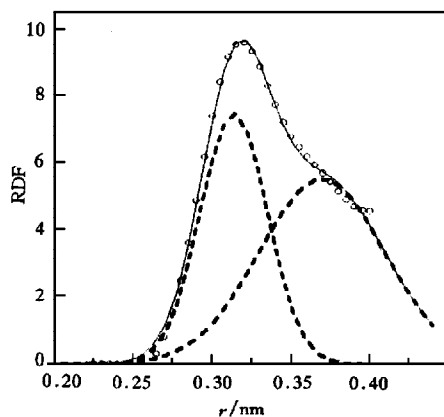


图 10 Sn(400 °C) RDF 第一峰的高斯分解 ---为两个高斯峰, ——为高斯峰之和, ○为实验值

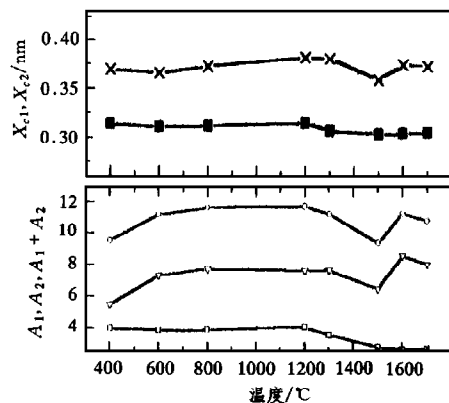


图 11 利用高斯函数分解不同温度 Sn 的第一峰所得参数 X_{c1} , X_{c2} , A_1 和 A_2 分别是第一和第二峰的位置和面积. —■—为 X_{c1} , —×—为 X_{c2} , —□—为 A_1 , —▽—为 A_2 , —○—为 $A_1 + A_2$

1200—1700 °C, 三个区间内 Sn 液体结构的变化具有不同的特征. 在第一个区间内, 熔体的第一最近邻原子层的结构保持不变, 因为 r_1 , X_{c1} 和 A_1 都不变; 变化的是次近邻原子层, 它的配位数 A_2 由 5.5 增大到约 7.7, 而相关半径 r_c 在减小. 在第二个区间内, 短程结构不再变化, 热动能只导致了相关半径的减小, 直观而言是大的原子团在分裂成小的原子团. 在第三个区间内相关半径不再变化, X_{c1} 和 A_1 明显减小, A_2 有波动, 此时原子团的尺寸不再变化, 短程的结构变化明显.

图 5—图 8 中误差, Al: $r_1 \sim 2\%$, $r_c \sim 5\%$, $N_s \sim 4\%$; Sn: $r_1 \sim 1\%$, $r_c \sim 5\%$, $N_s \sim 5\%$, 其中 r_1 和 N_s 误差的确定参照文献[10], 而 r_c 的误差主要来自(4)式中积分上限的截断.

5 讨 论

上述结果表明, 随着温度的升高 Al 和 Sn 的液体结构均存在突变.

Al 在 1050—1250 °C 内的结构变化可以与实验中观察到的一个非常明显的现象联系起来. 实验发现, 当 Al 样品被加热到约 1100 °C 以上时, 液面形状突然变平坦, 保温约 1 h 再随炉冷却到室温, 样品已经与 Al_2O_3 坩埚通过一个过渡层非常牢固地连成一体了. 如果

加热不超过上述温度,则液面不会变平坦,Al 和 Al_2O_3 坍塌的结合也不明显。

为了描述液体结构,Bernal^[11]提出了包括几种结构单元在内的几何模型.结构单元的不同组合可以给出不同的短程结构,因此 Al 的结构突变可以用有序度较高的结构单元相对数量的突然变化来解释。

Sn 具有与 Al 不同类型的液体结构.固体 $\alpha\text{-Sn}$ 中每个 Sn 原子具有 4 个最近邻和 6 个次近邻原子,假设其距离分别为 r_1 和 r_2 ,则由几何关系可得 $r_2/r_1 = 1.63$.实验结果表明 400 °C 液体 Sn 原子有 4.0 个最近邻和 5.5 个次近邻原子, $X_2/X_1 = 1.20$.根据这些数据可以认为在最近邻距离上液体 Sn 的结构与 $\alpha\text{-Sn}$ 的结构基本相同,在次近邻距离上两者相似.由图 11 可以看出,800 °C 左右的结构突变发生在第二配位层,而 1200 °C 附近的突变发生在第一配位层。

Al 和 Sn 的 r_1 随着温度的升高而减小,与配位数的减小有关,在固体中的配位数减小时,原子的半径发生收缩^[12].对于 Al,最高和最低温度的配位数差别约为 1/8,而对于 Sn,这个差别约为 1/3,所以尽管两者的 r_1 都因为配位数的减小而减小,但是减小的程度是不同的。

液体结构随温度的变化出现的突变,表现在势能与动能的比值存在突变.通过探讨 r_c 的物理意义可以更清楚地了解这一点,由 O-Z(Ornstein-Zernike)方程可以得到双体相关函数和直接相关函数 $c(r)$ 的关系^[13]

$$g(r) - 1 = c(r) + \rho_0 \int [g(|r - r'|) - 1] c(r') d r'. \quad (7)$$

在大 r 处,由 P-Y(Percus-Yevick)方程^[13]

$$c(r) = g(r)[1 - \exp(-\beta v(r))] \quad (8)$$

可以得到

$$c(r) \rightarrow -\beta v(r), \quad (9)$$

式中, $\beta = 1/k_B T$, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为体系的绝对温度; $3 k_B T/2$ 和 $v(r)$ 分别是原子的平均动能和有效双体势.由量子力学的计算^[2]可知,温度为 T_m 时,在势能的第一个极小值处,势阱的深度和 $k_B T_m$ 几乎是相等的, $-\beta v(r) \rightarrow 1$.而在此以后,由于屏蔽效应, $-\beta v(r)$ 迅速减小,在 r 较大处, $-\beta v(r) \rightarrow 0.02$ 的数量级,考虑到 P-Y 方程的近似公式(9)式,则

$$c(r) \rightarrow 0.02. \quad (10)$$

代入 O-Z 方程(7),在 r_c 时,O-Z 方程的第二项也应该在 0.02 的数量级,所以存在关系

$$g(r_c) - 1 \rightarrow -\beta v(r_c) \rightarrow 0.02. \quad (11)$$

这一个关系说明 r_c 的意义是势能与动能之比不大于 0.02 的位置。

当温度升高时,势能与动能之比逐渐变小,势能的长程部分对于结构的影响变小,结构开始逐渐地调整.当温度达到一定的数值时,动能将克服长程势垒,使结构发生突变,在 r_c 与温度的关系曲线上表现为转折。

6 结 论

1. 随着温度的变化,Al 和 Sn 的液体结构存在突变.Al 的突变发生在 1050—1250 °C

的温度范围, Sn 的突变温度分别在 800 和 1200 °C 附近.

2. 随着温度的升高, Al 和 Sn 的 r_1 都呈现减小的趋势.

3. 在短程尺度上, Sn 液体结构类似 α -Sn 的金刚石结构.

4. 相关半径 r_c 作为原子团尺寸的量度, 反映的是势能与动能的比值小到可以忽略时的空间尺度.

- [1] Y. Wasada, *The Structure of Non-Crystalline Materials* (McGraw-Hill, New York, 1980), p. 56, ch. 2.
- [2] M. C. Bellisset-Funel, P. Chieux, D. Levesque *et al.*, *Phys. Rev.*, **A139**(1989), 6310.
- [3] 侯增寿、卢光熙主编(金属学原理, 上海科学技术出版社, 上海, 1993), 第 14 页.
- [4] B. P. Alblas, W. van der Lugt, J. Dijkstra *et al.*, *J. Phys. F*, **13**(1983), 2465.
- [5] *International Tables for X-Ray Crystallography*. Vol. IV (Birmingham, Kynoch, 1974), p. 74, 78, 149.
- [6] D. T. Cromer, J. B. Mann, *J. Chem. Phys.*, **47**(1967), 1892.
- [7] B. C. Giessen, C. N. J. Wagner, in *Liquid Metals*, ed. Sylvan Z. Beer (Marcel Dekker Inc., New York, 1972), p. 652.
- [8] V. V. Buhalenko, A. G. Ilinskii, A. V. Romanova *et al.*, *Metallofizika*, **13**(10)(1991), 92.
- [9] 黄胜涛等, 非晶态材料的结构和结构分析(科学出版社, 北京, 1987), 第 13 页.
- [10] Y. Kita, M. Zeze, Z. Morita, *Transactions ISIJ*, **20**(1982), 571.
- [11] J. D. Bernal, *Nature*, **185**(1966), 68.
- [12] 冯 端等, 金属物理学, 第一卷(科学出版社, 北京, 1987), 第 14 页.
- [13] W. Y. Young, *Rep. Prog. Phys.*, **55**(1992), 1769.

CHARACTERISTIC OF TEMPERATURE-INDUCED CHANGE ON THE STRUCTURE OF LIQUID Al AND Sn

QIN JING-YU BIAN XIU-FANG WANG WEI-MIN

(College of Materials Science, Shandong University of Technology, Jinan 250061)

S. I. SLIUSARENKO

(Institute of Metal Physics, Ukraine National Academy of Science, Kiev 142 252142)

(Received 21 July 1997; revised manuscript received 10 September 1997)

ABSTRACT

Based on the analysis of the X-ray diffraction data of liquid Al and Sn, temperature-induced structural transformations are found for liquid Al in the range of 1050—1250 °C and for liquid Sn near 800 and 1200 °C. The nearest neighbor distance r_1 of Al and Sn decreases with the increase of temperature. The structure of liquid Sn is similar to α -Sn on the short-range order length scale. The physical meaning of the correlation radius r_c is discussed.

PACC: 6110F; 6125M