

分类号 \_\_\_\_\_  
UDC \_\_\_\_\_

密级 \_\_\_\_\_  
编号 \_\_\_\_\_

# 中国科学院 博士学位研究生学位论文

非晶晶化、机械研磨和磁控溅射制备的纳米晶体材料  
微观结构特征

赵 永 好

指导教师 卢柯 研究员 中国科学院金属研究所

**Professor Eric Jan Mittemeijer  
Max Planck Institute for Metals Research, Germany**

申请学位级别 博士学位 学科专业名称 金属材料学

论文提交日期 2001/2 论文答辩日期 2001/3

学位授予单位 中国科学院金属研究所

答辩委员会主席 胡状麒院士

**Ph. D. Dissertation**

**MICROSTRUCTURAL CHARACTERISTICS OF  
NANOCRYSTALLINE MATERIALS SYNTHESIZED BY MEANS  
OF NANOCRYSTALLIZATION, MECHANICAL MILLING AND  
MAGNETRON SPUTTERING TECHNIQUES**

**Candidate: Y. H. ZHAO**  
**Specialty: Materials Science**  
**Supervisor: Prof. K. LU**  
**Prof. Eric Jan MITTEMEIJER**  
**(Max Planck Institute for Metals Research,**  
**Germany)**

**Institute of Metal Research**  
**CHINESE ACADEMY OF SCIENCES**  
**Shenyang, CHINA**

---

---

**February, 2001**

## 摘 要

近二十年, 纳米晶体材料因结构独特、性能优异而引起广泛关注。大量研究显示, 不同制备方法及热历史获得的纳米晶体材料具有不同的理化、力学性能, 这是因不同方法制备的纳米晶体材料的结构不同所致。为深入理解纳米晶体材料的结构-性能关系, 系统研究不同制备方法获得的纳米晶体材料的结构特性是十分必要的。

本论文主要利用 X-射线衍射分析(XRD)、扩展 X-射线吸收精细结构分析(EXAFS)、电子显微术(TEM)及热分析技术(DSC), 系统研究非晶完全晶化法制备的纳米晶体 Se、机械研磨法制备的纳米晶体 Se 和 Fe、磁控溅射法制备的纳米  $Ti_3Al$  薄膜的结构特性。主要研究结果如下:

1. 非晶完全晶化法制备纳米晶体 Se 的原子局域结构特性: 常温 EXAFS 研究显示, 纳米晶体硒的 $[-Se-]_n$ 链内原子结构(最近邻配位距离、配位数等)不因平均晶粒尺寸( $D$ )的变化而变, 表明纳米晶体 Se 的微观结构和热学参量的变化源于 $[-Se-]_n$ 链间结构的变化。纳米晶体 Se 的晶界处于低能态, 非“类气态”结构。

2. 机械研磨法制备纳米晶体 Fe 的结构特性: 研磨初期, 晶粒不断细化, 微观应变、德拜-瓦伦因子、贮存焓、膨胀系数明显增大, 表明晶体内缺陷的增多; 在  $D$  不变(8 nm)的稳态研磨阶段, 热学参量(贮存焓、膨胀系数)明显减小, 结构参数(微观应变、德拜-瓦伦因子)亦有所降低。通过估算纳米晶体 Fe 的晶界膨胀系数和晶界焓发现, 它们在稳态研磨阶段随研磨时间的增加不断减小, 暗示晶界的弛豫。

3. 机械研磨导致纳米晶体 Se 的固态非晶化: 研磨初期,  $D$  逐渐减小, 微观应变、晶胞体积不断增加; 当  $D$  减至临界值(13 nm)、微观应变增至极大值(0.39%)、晶胞体积增至临界值(0.30%)时, 发生固态非晶化相变; 在非晶化过程中, 微观应变逐渐降至零, 晶胞体积和  $D$  保持不变。低温 EXAFS 分析揭示,  $[-Se-]_n$

链在非晶化过程中发生重组，而链内原子结构不变。由此提出新的“晶粒失稳”非晶化动力学模型。

4. 磁控溅射法沉积纳米  $Ti_3Al$  薄膜的结构缺陷: XRD 研究发现六角结构的  $Ti_3Al$  薄膜为  $c$ -轴取向的柱状晶。薄膜中固溶了约 6 at. % In。  $Ti_3Al$  薄膜的微观应变、晶粒尺寸因晶体取向而异: 随衍射面与织构面{002}间夹角的增大, 晶粒尺寸迅速下降, 微观应变线性增加。  $Ti_3Al$  薄膜中存在很大的残余压应力(-3.48 GPa), 导致晶面间距沿  $c$ -轴被拉大, 沿  $a$ -轴被压缩。  $Ti_3Al$  薄膜的德拜-瓦伦因子比其标样值大很多, 且因晶向而异。这些结果表明溅射沉积的薄膜内存有大量与晶向有关的结构缺陷。

**关键词:** 纳米晶体 Se、Fe、  $Ti_3Al$  薄膜, 非晶晶化、机械研磨、磁控溅射, 结构特性, 热学特征

## ABSTRACT

Y. H. Zhao (Materials Science)

Supervised by Profs. K. Lu and E. J. Mittemeijer

In recent years, nanocrystalline (nc) materials have attracted increasing interests with the anticipation that their properties will be different, and often superior to, those of conventional materials with coarse-grained structure. However, extensive investigations have indicated that the physical, chemical and mechanical properties of nc materials depend strongly upon their synthesized methods and thermal histories. The primary reason for this phenomenon is the fact that the structure features of the nc materials are closely related with their processing parameters. Therefore, systematic studies on the structural characteristics of the nc materials synthesized by means of different techniques are of urgent necessity for gaining a complete understanding of the intrinsic correlation between the structure and the properties in nc materials.

In this work, systematic investigations on the structural characteristics of the nc Se, Fe and Ti<sub>3</sub>Al layer, prepared by means of nanocrystallization of amorphous solids, mechanical milling and magnetron sputtering techniques, respectively, were performed mainly employing x-ray diffraction (XRD), extended x-ray absorption fine-structure (EXAFS), transmission electron microscopy (TEM) and thermal analysis techniques. The main results are followed:

1. The atomic local structure of the nc Se prepared by means of nanocrystallization of amorphous solids. EXAFS analysis revealed that the [-Se-]<sub>n</sub> intrachain atomic structure (the bond length and the coordination number etc.) in the nc Se is unchanged against the mean grain size ( $D$ ), indicating that the microstructural and thermal variations in the nc Se result from the change in [-Se-]<sub>n</sub> interchain structure (bonded with Van der Waals forces). The grain boundary (GB) in the nc Se is found to be in a low-energy configuration that is substantially different from that of the “gas-like” GB structure.

2. Structure of the nc Fe prepared by means of mechanical milling. At the early stage of milling, grain refinement takes place gradually accompanied by the evident increases in the mean microstrain ( $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ ), the Debye-Waller parameter ( $B$ ), the stored enthalpy ( $\Delta H$ ) and the linear thermal expansion coefficient ( $\alpha_L$ ) of the nc Fe, suggesting an enhancement of the defects in the nc Fe induced by milling process.

With the further milling of the nc Fe within the stage of steady-state  $D$ , we observed the evident decreases in  $\Delta H$  and  $\alpha_L$ , as well as slight drops in  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  and  $B$ . The GB enthalpy and the GB thermal expansion coefficient of the nc Fe were estimated, showing decreasing tendencies with the milling time within the stage of steady-state milling, which implies a GB relaxation process.

3. Mechanical-milling-induced solid-state amorphization in the nc Se. Upon milling of Se powders,  $D$  was reduced gradually, while  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  and the unit cell volume ( $V$ ) were enhanced. When critical  $D$  (13 nm) and lattice expansion (0.30 %) as well as a maximum  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  (0.39 %) were reached, the solid-state amorphization occurred in the nc Se. During the major amorphization process, the remaining crystallite size remains unchanged with a constant lattice expansion, while  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  drops down to zero gradually. Low-temperature EXAFS experiments revealed that  $[-\text{Se-}]_n$  chains were re-arranged during the amorphization, while the intrachain structure is unchanged. A new kinetics model of “crystallite destabilization” is presented for the amorphization which satisfactorily explained the experimental observations.

4. Structural imperfections of a sputter deposited nc  $\text{Ti}_3\text{Al}$  layer. XRD experiments revealed that the *hcp*  $\text{Ti}_3\text{Al}$  layer is consisted with the *c*-axis oriented columnar grains. 6 at. % In was found in the nc layer as a solid solute. The grain size and microstrain of the nc  $\text{Ti}_3\text{Al}$  layer exhibit clear anisotropic behaviors: with increasing the angle between the reflection plane and the texture {002} plane, the grain size of nc  $\text{Ti}_3\text{Al}$  layer decreases sharply, while the microstrain increases linearly. A very large compressive macrostress (-3.48 GPa) was found within the nc  $\text{Ti}_3\text{Al}$  layer that results as a compressed lattice parameter  $a$  and an enlarged lattice parameter  $c$ . The Debye-Waller parameter of the nc  $\text{Ti}_3\text{Al}$  layer are found to be anisotropic and great larger than that of the  $\text{Ti}_3\text{Al}$  reference. These results revealed large amount of structural imperfections in the sputter deposited thin layer which significantly depend upon the crystallographic orientation.

**Keywords:** Nanocrystalline Se, Fe and  $\text{Ti}_3\text{Al}$  layer; Nanocrystallization of amorphous solids, mechanical milling and magnetron sputtering; Structure; Thermal properties.

# 目 录

|                          |    |
|--------------------------|----|
| 第一章 绪论 纳米晶体材料研究进展.....   | 1  |
| 1.1 纳米材料的历史简介.....       | 1  |
| 1.2 纳米材料的概念、分类.....      | 3  |
| 1.3 纳米晶体材料的制备.....       | 5  |
| 1.3.1 惰性气体冷凝法.....       | 5  |
| 1.3.2 机械研磨法.....         | 7  |
| 1.3.3 非晶晶化法.....         | 8  |
| 1.3.4 磁控溅射法.....         | 9  |
| 1.3.5 严重塑性变形法.....       | 10 |
| 1.3.6 电解沉积法.....         | 11 |
| 1.4 纳米晶体材料的结构.....       | 12 |
| 1.4.1 晶界结构.....          | 12 |
| 1.4.2 晶粒结构.....          | 16 |
| 1.4.3 晶粒尺寸、形态及其分布.....   | 22 |
| 1.4.4 宏观残余缺陷.....        | 23 |
| 1.4.5 结构分析技术.....        | 24 |
| 1.5 纳米晶体材料的性能.....       | 25 |
| 1.5.1 热稳定性.....          | 25 |
| 1.5.2 热学特性.....          | 27 |
| 1.5.3 力学性能.....          | 29 |
| 1.6 论文研究背景、内容.....       | 32 |
| 第二章 实验、分析原理.....         | 33 |
| 2.1 X-射线衍射实验、分析原理.....   | 33 |
| 2.2 扩展 X-射线吸收精细结构分析..... | 41 |

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| 第三章 实验结果、分析讨论.....                 | 44  |
| 3.1 非晶晶化法制备纳米晶体 Se 的原子局域结构.....    | 44  |
| 3.1.1 引言.....                      | 44  |
| 3.1.2 实验过程.....                    | 45  |
| 3.1.3 结果及讨论.....                   | 47  |
| 3.2 机械研磨过程中纳米晶体 Fe 的结构演化.....      | 54  |
| 3.2.1 引言.....                      | 54  |
| 3.2.2 实验过程.....                    | 54  |
| 3.2.3 实验结果.....                    | 56  |
| 3.2.4 分析讨论.....                    | 66  |
| 3.3 机械研磨导致纳米晶体 Se 的固态非晶化.....      | 71  |
| 3.3.1 引言.....                      | 71  |
| 3.3.2 实验过程.....                    | 72  |
| 3.3.3 实验结果.....                    | 73  |
| 3.3.4 非晶化机理.....                   | 80  |
| 3.4 磁控溅射沉积纳米 $Ti_3Al$ 薄膜的结构缺陷..... | 83  |
| 3.4.1 引言.....                      | 83  |
| 3.4.2 实验过程.....                    | 84  |
| 3.4.3 结果及讨论.....                   | 87  |
| 第四章 总结、展望.....                     | 101 |
| 附录.....                            | 103 |
| 主要参考文献.....                        | 104 |
| 参考文献.....                          | 105 |
| 攻读博士期间发表论文、所获奖励.....               | 128 |
| 致谢.....                            | 131 |

## 第一章 绪论 纳米晶体材料研究进展

**摘要：**本章简要追溯纳米材料研究历史，介绍纳米材料概念、分类，详细论述纳米晶体材料的主要制备方法和结构特性，并简要阐述纳米晶体材料的性能和论文研究的背景、内容。

### 1.1 纳米材料的历史简介

人类对宇宙的认识向宏观(天体)和微观(粒子)两个方向发展。最近二十年，纳米材料研究的兴起就是当代科学家涉足材料微观结构的结果。

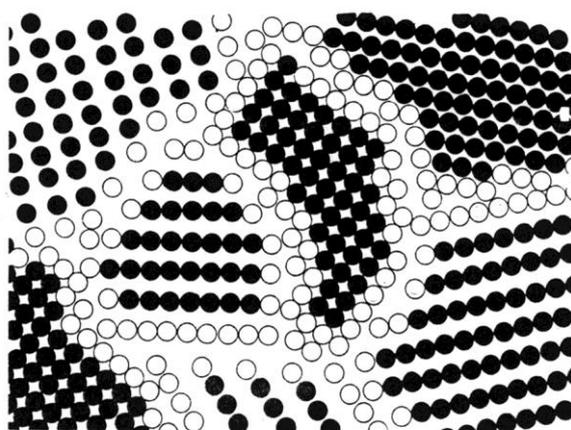
人类对纳米材料的研究可追溯至 1870 年，Sorby 等对铁合金研究发现，超细微结构使马氏体具有很高的硬度[1]。1906 年，Wilm 首先发现 Al 合金的沉淀强化现象；到 1919 年，Merica 等指出是直径为亚微米的沉淀相起到了强化作用。二战后，晶格缺陷理论和高分辨技术的出现使人们对材料的微结构对其性能影响有了本质认识；随后，人们开始对材料的微结构进行特殊控制，以获得新的原子、电子结构，如在工程材料方面，通过控制位错运动(弥散强化[2]、晶粒细化[3]等)来提高材料的机械性能；在半导体领域中，对二维薄膜进行了大量研究、设计[4]，等等。

1981 年，德国 Saarlandes 大学 H. Gleiter 教授首次提出“纳米晶体材料(Nanocrystalline Materials)”的设计思想[5]。众所周知，实际晶体存在结构缺陷<sup>[附注 1]</sup>，缺陷处的原子结构不同于理想晶体结构[6-8]。常规粗晶材料(平均晶粒尺寸大于 1  $\mu\text{m}$ )因缺陷处原子分数很小(小于  $10^{-4}$ )而难以发现其作用；但若材料中有一半以上原子位于缺陷上时，则其结构、性能很大程度上取决于缺陷的原子

---

附注 1：包括点缺陷(如空位)、线缺陷(位错)、面缺陷(如界面、层错)等。

结构特征。通常，在晶体中引入界面(包括晶界、相界)这一缺陷，即当材料中的界面密度为  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  时，位于界面和晶粒内部的原子数量相当。因这种缺陷材料的晶粒为纳米尺度，故称之为纳米晶体材料。图 1.1 为纳米晶体材料的二维结构模型[9]，可见，它由位于晶粒内部和晶界两种结构不同的原子构成。



**Fig. 1.1** Two-dimensional model of nanocrystalline material. The atoms in the centers of the crystals are indicated in black. The ones in the boundaries core regions are represented by open circles [9].

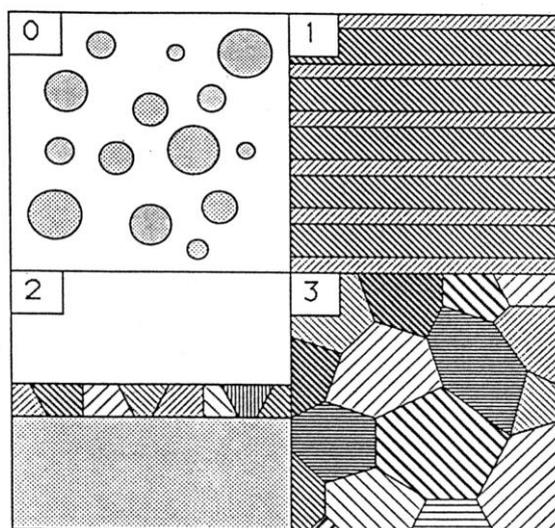
**图 1.1** 纳米晶体材料二维硬球模型：实心圆为晶内原子，空心圆为晶界原子[9]。

纳米晶体材料结构上的特殊性使其具有诸多传统粗晶、非晶材料无可比拟的优异性能，因此，纳米结构的出现不仅为人们研究晶体缺陷提供了模型材料，且为材料的技术应用开创了广阔前景。1981 年以后，纳米晶体材料成为材料科学与工程界的研究热点，为各界科学家所关注。纳米晶体材料的研究领域亦不断拓宽，广泛涉及物理、化学、生物、微电子、医学等诸多学科。现在，纳米晶体材料已受到美国、欧洲、日本、中国等国政府的重视，纷纷组织人力、物力进行广泛、深入的研究。

## 1.2 纳米材料的概念、分类

起初, Gleiter 将纳米晶体材料定义为材料的结构单元(多为晶粒)至少在一维方向上处于纳米量级(小于 10 nm)的单相或多相材料[9]。后来, 纳米量级的范围拓宽为 1-100 nm。1993 年, Siegel 首先将纳米晶体材料分为四类, 包括零维超微粒子、一维调制多层膜、二维覆盖膜和三维纳米相材料[10], 如图 1.2 所示。

**Fig. 1.2** Schematic of the four types of nanostructured materials: 0-ultrafine clusters,



1-multilayer, 2-overlayers, 3-nanophase materials [10].

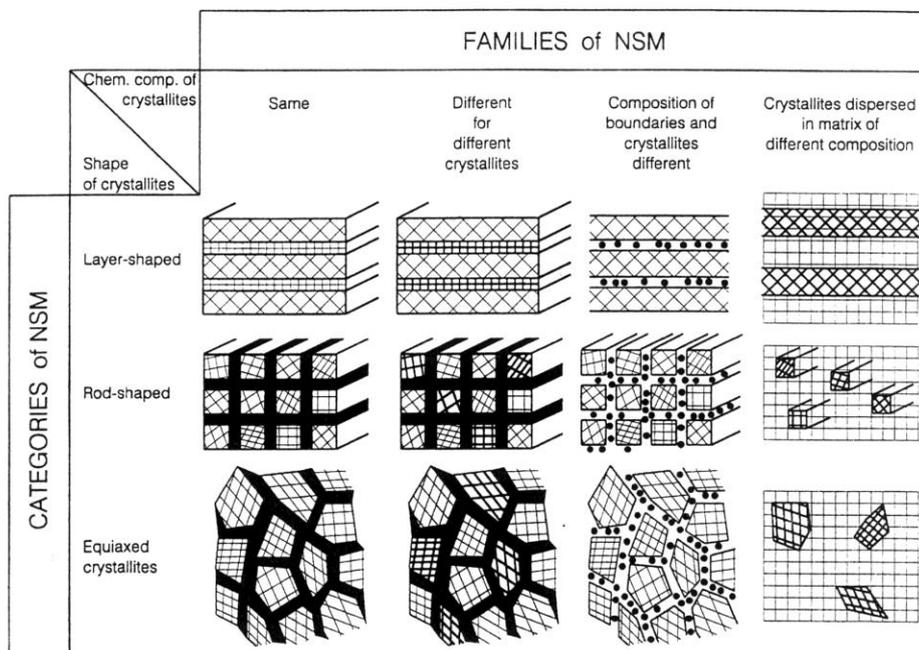
**图 1.2** 纳米晶体材料分类图: 0-超微粒子, 1-多层膜, 2-覆盖膜, 3-纳米相材料。

2000 年伊始, Gleiter 对纳米材料(即广义的纳米晶体材料)进行了定义和分类[11]。纳米材料指材料微结构的特征尺寸处于纳米量级(如 1-10 nm)的材料, 微结构既包括组成材料的结构单元, 也包括材料自身尺度的微观化(即低维材料)。按此定义, Gleiter 将纳米材料分为三大类: (1)低维纳米材料, 包括纳米粒子(孤立的、基体支持或镶嵌[12])、纳米线(如 Si 线[13])、纳米管(C 管[14])、纳米缆[15]、纳米膜[16]、纳米有机大分子(如 DNA 分子[17])等。(2)表层纳米材料,

## 1.1 纳米材料的历史简介

包括各种表面处理技术(如离子注入、激光处理、物理和化学气相沉积 PVD、CVD)制备的用以提高材料表面性能(如抗蚀、耐磨等)的固体表层结构。(3)大块纳米材料,由尺度为纳米量级的结构单元构成,大块纳米材料按其结构单元和界面的形态、化学成分又可分为三类、四族,如图 1.3 所示[18]。结构单元(以下简称晶粒)有层状、柱状、球形三种形态,化学成分有以下四种类型:(1)晶粒、晶界成分相同(单相纳米材料), (2)晶粒成分不同(多相纳米材料), (3)晶粒、晶界成分不同(某一成分在界面偏聚的纳米材料), (4)晶粒弥散分布于不同化学成分的基体中(如析出纳米弥散相)。大块纳米材料的结构单元通常为晶体,也可为非晶(纳米玻璃)[19]、聚合物[20]甚至准晶等。

**Fig. 1.3** Classification schema for bulk nanostructured materials (NSM) according to



their chemical composition and dimensionality of structural elements[18].

**图 1.3** 大块纳米材料根据其结构单元的形态、成分分类图[18]。

除上述分类, 纳米材料尚有多种分类法: 如按热力学状态可分为热力学平衡纳米材料(如自聚集大分子结构[21, 22])和热力学非平衡纳米材料, 按化学成分可分为无机纳米材料(金属、合金[23]、半导体[24]、陶瓷[25]等)和有机纳米材料(聚合物、生物大分子等), 等等。以下论述仅限于非平衡大块纳米晶体。

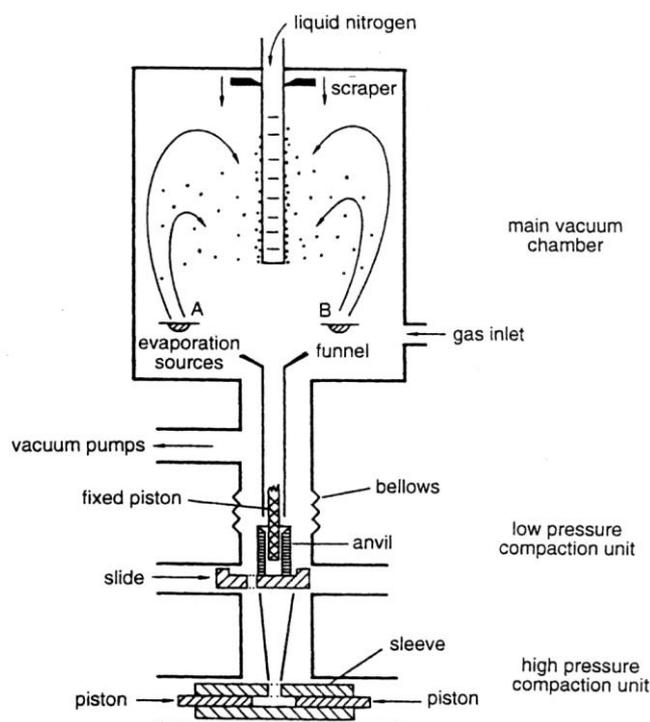
### 1.3 纳米晶体材料的制备

1981年, Gleiter等首先用惰性气体冷凝法合成大块纳米晶体材料[26], 迄今为止, 已发展成多种制备纳米晶体的方法。Gleiter将它们分为四类[18]: (1)先制备出纳米超细粒子, 再将粒子压实成大块纳米晶体, 包括惰性气体冷凝法、溶体析出[27]等; (2)以粗晶或单晶为原始材料, 通过引入高密度缺陷使之细化为纳米晶体, 包括各种塑性变形(如机械研磨[23]、剪切[28]、轧制等)、粒子轰击[29]等; (3)通过控制形核、长大使母体相变为纳米晶体, 包括非晶晶化[30, 31]、超饱和固溶体分解[32]、熔体激冷[33]等; (4)将纳米粒子沉积于基体上, 包括各种沉积技术(如PVD[34]、CVD[35]、溅射[36]、电解[37]等)。

目前, 纳米晶体材料的制备主要集中于: (1)纳米晶体制备技术的发展、理论机制及模型, 以改进纳米晶体材料的品质和产量, (2)纳米粉末的固结技术, 以获得密度、结构可控的块体材料和表面覆盖。下文就纳米晶体材料的几种主要制备方法做简要介绍。

#### 1.3.1 惰性气体冷凝法(Inert Gas Condensation, IGC)

IGC法实验装置如图1.4所示[38], 将原始材料在充有惰性气体的高真空室内蒸发, 蒸发出的金属原子因与惰性气体碰撞失去动能而聚集成超细晶粒(直径为几个纳米), 超细晶粒经惰性气体对流聚积于液氮冷却的“冷指”上; 随后, 排出气体、恢复高真空(小于 $10^{-6}$  Pa), 将纳米晶粒刮入压模中, 在1-5 GPa下压实成纳米块。压实过程可伴有退火、烧结等处理。



**Fig.1.4** Schematic of IGC for the synthesis of nanocrystalline materials [38].

**图 1.4** 惰性气体冷凝法制备纳米晶体材料的实验装置示意图[38]。

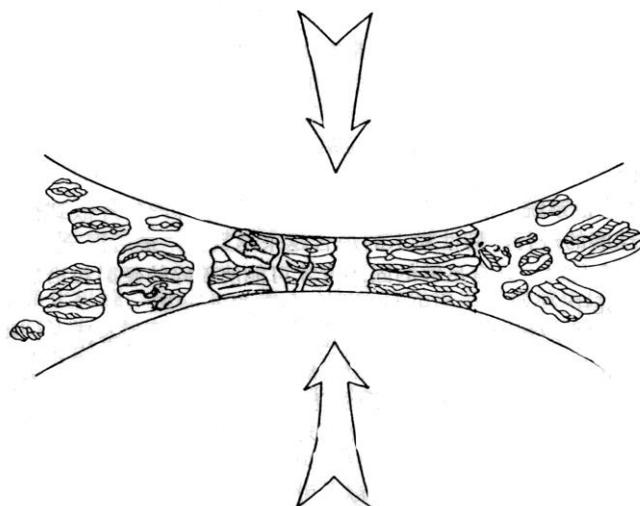
IGC 法制备的纳米样品密度可达相应粗晶的 70-90 %，样品中主要杂质为氧(0.01-1 *at. %*)，金属杂质含量为  $10^{-4}$  *at. %*，吸附的惰性气体浓度小于 50 ppm。近年来，为提高生产效率、避免粒子在沉积过程中长大、团聚，将惰性气体的自然对流改为强制对流[39]，并将热源改为感应、等离子体、溅射加热[40]，这样，可生产克级甚至几十克的纳米样品。目前，IGC 法已成功制备出纳米金属(Fe、Cu、Pd、Er、Ag、Al、Cr 等)、纳米合金、纳米氧化物( $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  等)及纳米复合材料等。

应指出，IGC 法存在不足：样品的晶界处存有大量微孔[9]，而微孔对纳米晶体材料的结构、性能研究极为不利；另外，此法工艺复杂、产量低、成本高。Gleiter 等给出了 IGC 法制备纳米晶体材料的详细综述[9, 41, 42]。

### 1.3.2 机械研磨法(Mechanical Milling, MM)

继 IGC 技术之后, MM 技术成为制备纳米晶体材料的有效方法。MM 法是机械合金化(Mechanical Alloying, MA)的一个分枝。MA 技术是二十世纪六十年代后期 Benjamin 等为合成氧化物弥散强化合金而发展成的新的粉末冶金方法[43], 它于八十年代初因成功制备出非晶合金而成为国际材料研究热点之一[44]。迄今, MA 还制备出过饱和固溶体[45]、准晶合金[46]、纳米晶体[23]及高熔点金属间化合物[47]等, 并与热挤压[48]等工艺相结合来制备适于工业应用的材料。

**Fig. 1.5** Schematic representation of ball-powder-ball collision during MA[49].



**图 1.5** 机械合金化过程中球-粉-球之间的碰撞关系示意图[49]。

MM 法制备纳米晶体的原理(见图 1.5)是通过球-粉-球或球-粉-罐的反复碰撞使初始粗晶粉末先发生塑性变形、加工硬化、破碎, 而后又被反复冷焊、断裂、再冷焊, 最终使粉末的晶粒细化为纳米量级。常用的设备为高能研磨机, 有搅拌式、振动式、行星轮式、滚卧式, 另外, 还有自行设计的振摆式、行星振动式等。磨球主要是淬火钢球, 也有玛瑙球、刚玉球、碳化钨球等。

目前, MM 法已制备出纳米金属(Al、Cu、Pd、Ni、Fe、Cr、Nb、W、Co、

Ru、Ti、Zr) [50-52]、纳米金属间化合物( $\text{Al}_3\text{Zr}$ 、 $\text{Al}_3\text{Ti}$ 、 $\text{Al}_3\text{Fe}$ 、 $\text{CrB}$ 、 $\text{CrB}_2$ 、 $\text{NbB}$ 、 $\text{NbB}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{Nb}$ 、 $\text{NbSi}_2$ 、 $\text{AlRu}$ 、 $\text{SiRu}$ 、 $\text{NiTi}$ 、 $\text{CuEr}$ 、 $\text{CoZr}$ 、 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Al}$ )[53-56]、纳米过饱和固溶体( $\text{Fe-Al}$ 、 $\text{Hg-Cu}$ 、 $\text{Fe-Cu}$ 、 $\text{Cr-Fe}$ 、 $\text{Ni-Mo}$ 、 $\text{Ni-W}$  系)[57-60]等。

MM 法不仅设备简单、成本低、可大批量生产，且适用范围广。MM 法之不足为污染比较严重，且密实过程中样品存有微孔。Koch 和 Fecht 等分别给出了 MM 法制备纳米晶体材料的综述文章，详见文献(61-63)。

### 1.3.3 非晶晶化方法(Crystallization of Amorphous Materials, CAM)

CAM 法是将非晶态材料(可通过熔体激冷[64]、机械研磨、溅射等获得)作为先驱材料，通过适当的晶化处理(如退火[65]、机械研磨[66]、辐射[67]等)控制晶体在非晶固体内形核、生长而使材料部分或完全地转变为具有纳米尺度晶粒的多晶材料。其中，用退火法使熔体激冷制备的非晶固体晶化为纳米晶体是目前最为常用的方法，此法不仅工艺简单、成本低、且晶粒尺寸可精确控制；由于晶化过程未受任何人为加压、形变之影响，因此，CAM 法制备的纳米晶体晶界洁净、致密。CAM 法之不足为其适用范围依赖于非晶固体的形成能力，难以形成非晶的金属或合金，则不能用 CAM 法制备纳米晶体。

非晶晶化有多种类型：按晶化过程和产物可分为多晶型晶化、共晶型晶化和初晶型晶化。多晶型晶化指具有化合物或固溶体成分的非晶合金晶化时会形成与非晶相成分相同的单一纳米晶，目前，此晶化类型已制备出纳米晶体  $\text{NiZr}_2$ [68]、 $\text{FeZr}_2$ [69]、 $\text{CoZr}_2$ [70]、 $\text{CoZr}$ [71]、 $\text{Si}$ [72]、 $\text{Se}$ [73]等。共晶型晶化指在共晶成分的非晶合金晶化时会同时析出两相或多相纳米晶，如  $\text{Ni-P}$ [74]、 $\text{Fe-B}$ [75]、 $\text{Fe-Ni-P-B}$ [76]等的纳米晶化。偏离共晶、多晶型晶化成分的非晶合金一般分步晶化：先析出初晶型纳米晶相，再以共晶型或多晶型方式晶化为纳米相，即初晶型晶化，如  $\text{Fe-Mo-Si-B}$ [77]、 $\text{Al-Y-Ni}$ [78]、 $\text{Al-Y-Fe}$ [79]等的纳米晶化。

按晶化程度又有部分晶化和完全晶化之别，Yoshizawa 等首先使

Fe-Cu-Nb-Si-B 系非晶态合金部分晶化, 得到镶嵌在非晶基体上的纳米颗粒[30]; Lu 等首先在 Ni-P 合金系中, 获得了完全晶化的纳米晶体, 为纳米晶体材料研究提供了理想的模型材料[74]。除一般退火, CAM 还可采用热脉冲实现快速退火, 它适用于晶化温度较高的样品, 是制备集成器件的有效手段[80]。Lu 给出了 CAM 法制备纳米晶体材料的详细综述[81]。

### 1.3.4 磁控溅射法(Magnetron Sputtering, MS)

溅射是物理气相沉积薄膜的重要方法之一, 其工作原理如图 1.6 所示, 在真空室( $10^{-3}$ - $10^{-7}$  Pa)内充入一定压力的工作气体, 提高阴、阳两极间的电压使气体发生辉光放电, 放电产生的正离子在电场作用下以一定动能轰击阴极靶而将靶原子溅射出来, 溅射出的原子被吸附于衬底表面并最终生长成连续薄膜。

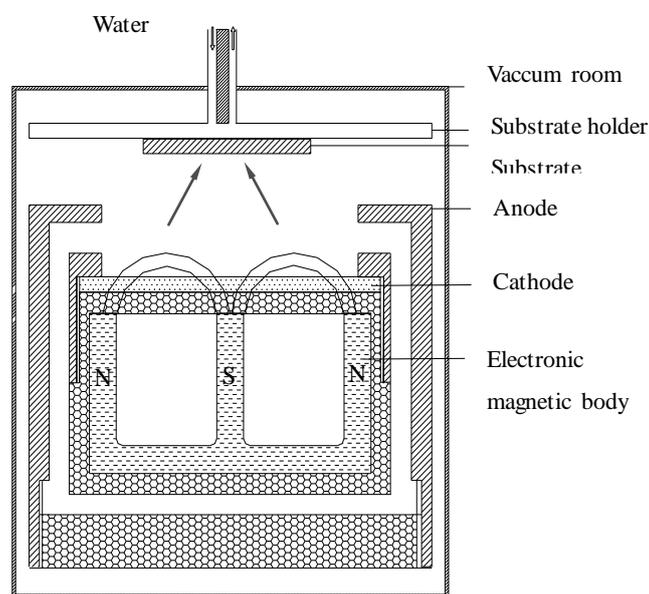


Fig. 1.6 Schematic representation of magnetron sputtering apparatus.

图 1.6 磁控溅射法制备薄膜的装置示意图。

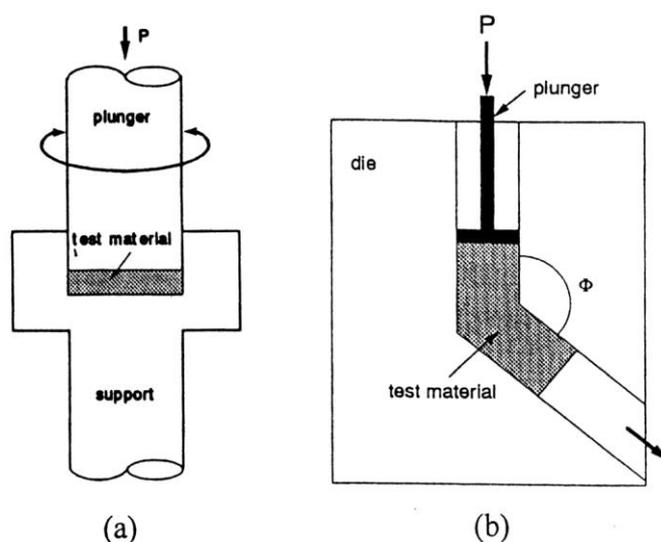
MS 是利用电场和磁场的双重作用使电子产生回旋运动, 以增加电子与工

作气体的碰撞，使辉光放电产生的等离子体中形成高密度的正离子，从而大幅提高溅射效率。目前，MS 法已制备出多种金属(如 Al、Ag、Cr、Cu、Fe、Mo、Ni、Ta、Ti、W、Zr 等)[82-91]、合金(TiAl、Ti<sub>3</sub>Al[91])、半导体(Si、Ge、Se、GaAs 等)[93]、有机分子[94]、陶瓷(TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 等)[95, 96]、化合物(AlN[97]、CrB[98]等)薄膜，且薄膜结构既可为多晶，亦可为单晶[99]、非晶，既可为单层，亦可为双层、多层，等等。

MS 法之不足为成本较高、工艺复杂，仅能制备二维纳米薄膜，且纳米膜中有较大的内应力和较强的择优取向。Thornton 和 Hoffman 等对 MS 法制备的薄膜结构进行了系统研究，详见文献(100)。

### 1.3.5 严重塑性变形法(Severe Plastic Deformation, SPD)

1988 年，俄罗斯 Valiev 等首先用 SPD 法制备出大块亚微米晶体 Cu、Ni[28, 101]。SPD 法包括压力扭转和等通道角挤压(ECA)，如图 1.7 所示。



**Fig. 1.7** Principles of SPD: (a) torsion under high pressure, (b) ECA pressing [28].

**图 1.7** SPD 法原理示意图：(a)压力扭转法，(b)等通道角挤压法[28]。

压力扭转法[102-104]是将置于支撑砧槽中的原始样品(块或粉)施加数个

GPa 的压力, 并相对转动上下两砧使之发生剪切变形。此法制备的纳米样品一般为圆片状, 直径在 10-20 mm 之间, 厚约 0.2-0.5 mm。等通道角挤压法[105-107] 是使原始棒材(直径小于 20 mm, 长度在 70-100 mm 之间)在具有一定角度 $\phi$ 的管道中通过而发生剪切变形, 变形后的样品旋转一定角度( $0^\circ$ 、 $90^\circ$ 、 $180^\circ$ )后再重复压入管道, 以使变形在不同滑移面、滑移方向上发生。这样, 经数次变形便可形成高角晶界的纳米晶体材料。

目前, SPD 法已成功地制备出纯金属 Cu、Ni、Fe、Ti、Al、Ag 和 TiAl、 $Ni_3Al$  金属间化合物及 Mg 基、Al 基合金的纳米晶体[108-114]。SPD 法之优点为可制备尺寸较大的无空隙纳米样品, 不足为制备的纳米晶体通常有较强的织构、较大内应力, 晶粒亦较大(100-200 nm), 且适用范围受到材料变形难易的限制。最近, Valiev 给出了关于 SPD 法制备纳米晶体材料的详细综述性文章[115]。

### 1.3.6 电解沉积法(Electrodeposition, ED)

近年来, ED 法制备纳米晶体材料引起了关注。ED 法制备纳米晶体是在完善传统电镀工艺的同时, 更加注重电化学的生产方法, 主要包括传统直流电源技术、电镀板技术、脉冲电镀技术、无极电镀技术及制备纳米复合材料的共沉积技术[116-118]。ED 法不仅成本低、产量大、适用范围广, 且制备的纳米样品较致密、少污染; 此外, 纳米样品的晶粒大小和取向可通过调节沉积参数得以控制, 既可为大小较均匀的等轴晶粒, 亦可为层状或其它形状的晶粒[119, 120]。目前, ED 法已成功制备出纳米纯金属(如 Cu、Ni 等)、过饱和固溶体(如 Ni-P、Co-W、Ni-Mo 等)[116, 121, 122]等。

纳米晶体材料的其它制备方法于此不一一论述, 尽管制备纳米晶体的方法很多, 但能制备出晶界洁净、致密的理想大块纳米晶体的方法却不多。

## 1.4 纳米晶体材料的结构

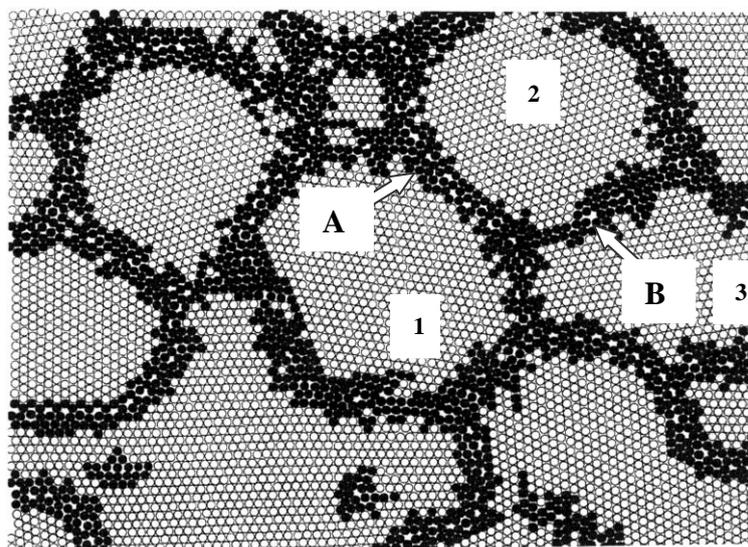
近二十年，纳米晶体材料的结构研究一直是纳米晶体材料研究的热点，这是因为它不仅可深化、拓宽对已有晶体缺陷理论的认识，且有助于理解纳米晶体材料不同于传统粗晶、非晶材料的特殊性能。纳米晶体材料主要结构参量包括[123]：(1)晶粒尺寸、形态及其分布，(2)晶界或相界的形态、结构特征，(3)晶粒内部的结构缺陷，(4)晶粒和晶界的交互作用，(5)制备过程引入纳米样品中的宏观残余缺陷等；其中，对单质纳米晶体材料的晶界结构特征和晶粒结构缺陷研究甚多。下文就这些报导做详细论述，并对纳米晶体材料的其它结构参量做简要概括。

### 1.4.1 晶界结构

当材料的晶粒小到纳米量级，其晶粒间界的结构与传统粗晶体的晶界结构相比，是否发生了变化？这一直是人们所关心的问题。为此，对 IGC 法制备的纳米晶体的晶界结构进行了大量研究；尽管如此，迄今仍存在“类气态(Gas-Like)”晶界结构模型和传统晶界结构模型两种分歧。

#### “类气态”晶界结构模型

Gleiter 等提出纳米晶体材料概念的同时，即勾画了其“类气态”晶界结构模型[9, 42]。图 1.8 是计算模拟单质纳米晶体的原子结构[18]，单质纳米晶体由晶粒(其原子用空心圆表示)和晶界(其原子为实心圆)两种结构不同的组元构成，其中，各晶粒原子结构均相同，仅取向各异；晶界的原子结构却很复杂，具有：(1)长程无序，因晶界周围晶粒的不匹配和晶粒边界有限的刚性松弛所致，(2)短程无序，因晶粒取向的随机性和晶界倾角的多样性等因素所致，如图 1.8，因晶粒 1、2 的取向不同于 2、3，故晶界 A 和 B 的原子结构不同。典型的纳米晶体材料的界面密度为  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ，则有  $10^{19}$  个不同的界面结构。既非短程有序亦非长程有序的晶界结构即“类气态”界面结构。



**Fig. 1.8** Computed atomic structure of nanocrystalline material. The computations were performed by modelling the interatomic forces by Morse potential[18].

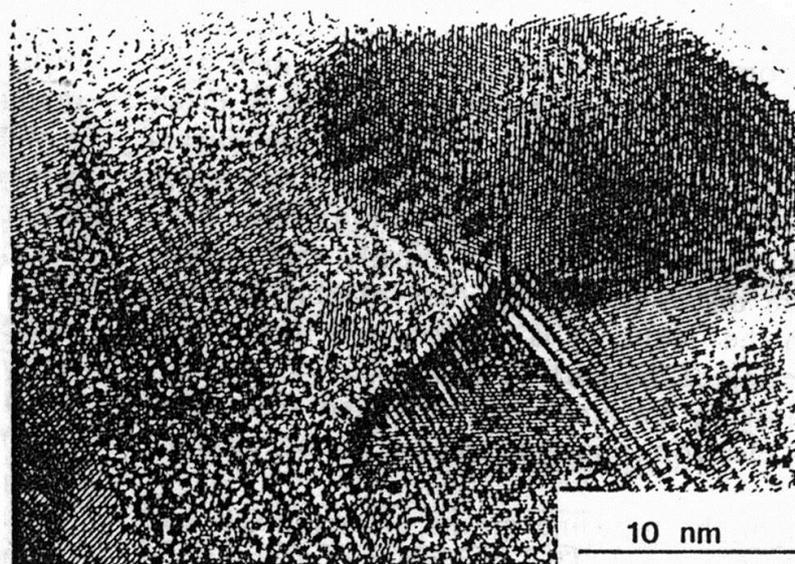
**图 1.8** 计算模拟纳米晶体的原子结构(原子间作用势用 Morse 势表示)[18]。

同时，Gleiter 等通过诸多实验来证实“类气态”界面模型。小角 X-射线和中子散射分析显示纳米晶体 Pd(8 nm)的晶界密度仅为粗晶体的 60-70%，此值亦远小于非晶和液体的密度，表明纳米晶体材料的晶界原子排列更为稀疏，即“类气态”[124-126]；并且，这一密度同理论计算的晶界密度相符[8]，与观察到的晶界原子密度亦一致[127, 128]。模拟计算纳米晶体 Fe(6 nm)的 X-射线衍射(XRD)干涉函数发现其晶界为短程无序结构[129, 130]，EXAFS 研究纳米晶体 Cu(10 nm)发现其径向分布函数配位峰强比粗晶 Cu 的要低 30-50%，因“类气态”的晶界原子结构所致[131]。此外，正电子湮灭[132]、穆斯堡尔谱[133]及吸氢[134]等实验都间接证实了纳米晶体“类气态”的界面结构。“类气态”晶界模型表明纳米晶体材料的晶界处于高能非平衡态，即有很大的界面过剩体积和界面过剩能，这在实验和理论计算上都得以证实[135-137]。

但是，人们并没完全接受纳米晶体材料的“类气态”界面结构模型，因为此模型是在一定的假设下推导出来的：即假设样品中不存在残余微孔，且样品的纳米晶粒具有理想晶体结构。事实上，这些假设难以成立：由纳米粉到纳米块的压实很难消除微孔[9]，且压实过程亦会给晶粒引入结构缺陷。

#### 传统晶界结构模型

传统晶界结构模型认为纳米晶体材料的晶界结构与粗晶的晶界结构相似，存在短程有序，而非“类气态”结构，此模型源于高分辨电镜(HREM)对 IGC 法制备的纳米晶体 Pd[138, 139]、Cu[140]、Fe[141]等晶界的直接观察(见图 1.9)。



**Fig. 1.9** HREM of nanocrystalline Cu sample produced by IGC technique [140].

**图 1.9** IGC 法制备的纳米晶体 Cu 的高分辨电镜照片[140]。

HREM 发现纳米晶体材料具有如下特征：(1)大部分纳米晶粒为取向任意的等轴晶，晶粒内存在明显的条纹(有规律排列的原子)；(2)晶粒内条纹在晶界处突然终止，表明在平行于图象的平面内几乎没有无序区，即“类气态”结构；(3)晶界基本平直但有区域性小平面波折。此外，赖曼光谱研究纳米晶体  $\text{TiO}_2$ 、扫

描隧道显微镜(STM)研究纳米晶体 Ag、Pd 等都发现它们的晶界结构与粗晶的晶界结构相似[142, 143]。由此, Siegel 和 Thomas 于 1992 年指出纳米晶体材料的晶界结构与粗晶的晶界结构相似, 他们认为纳米粉在压实的过程由局部会发生变形和扩散, 从而使其晶界处于低能态[139]。

HREM 观察虽然直接, 但不能完全相信[9]。因为: (1)纳米样品被置于低于超高真空度的环境下进行观测, 杂质对其结构可能会产生影响, 且高能电子束对纳米结构稳定性的影响也待定义; (2)因用于 HREM 观察的样品很薄(通常薄于晶粒的直径), 故大块纳米样品原来的三维晶体排列变成了二维排列, 晶界结构会因此而被改变; (3)最近的原子力显微镜(AFM)和 STM 观察到纳米晶体的晶界在远低于其熔点时原子活动能力很大[144], 且纳米晶体材料的高扩散性能亦会使原子从薄样品的自由表面迅速扩散到晶界上。

因此, IGC 法制备的纳米晶体材料的晶界结构是“类气态”还是短程有序迄今仍无定论。事实上, IGC 法制备的纳米晶体的晶界结构还与晶粒尺寸、微观应变等结构参数及外加压力等工艺参数密切相关[145, 146]。

#### 其它方法制备纳米晶体材料的晶界结构

Li 等对 CAM 法制备的纳米晶体 $(\text{Fe}, \text{Mo})_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  的 HREM 观察发现其晶界结构与粗晶的晶界结构相似[147], Lu 等对 CAM 法制备的纳米晶体  $\text{Ni}_3\text{P}$ 、Se 等的晶界焓测试发现这些材料的晶界焓与小角晶界的焓值相当, 即晶界处于较低的能量状态[148, 149]。Ganapathi 等研究 MM 法制备的纳米 Fe 合金的晶界结构发现与粗晶晶界结构相似[150], 而 Fecht 等却发现 MM 法制备的纳米单质 Ni 等的晶界焓远大于平衡态粗晶晶界焓[51, 52]。Valiev 等对 SPD 法制备的纳米晶体 Cu 的研究发现其晶界为含有高密度位错的非平衡晶界[102]。Erb 等对 ED 法制备的纳米晶体 HREM 观察发现其晶界结构与粗晶的晶界结构相似[151], Lu 等亦发现 ED 法制备的纳米晶体 Cu 的晶界为小角晶界(晶粒间的取向角在  $1-10^\circ$  范围内)[152]。

此外, Wolf 等利用分子动力学(MD)方法模拟发现纳米晶体的晶界能随晶粒尺寸的减小而降低, 在纳米晶体 Si 中还发现其晶界结构与非晶 Si 的结构相似, 表现出较低的能量状态[153]。等等。

因此, 纳米晶体材料的晶界结构极其复杂, 与晶粒尺寸、制备方法及材料本身的化学成分等诸多因素密切相关, 难以用统一模型描述。

### 1.4.2 晶粒结构

纳米晶体材料处于纳米量级的晶粒原子结构是否完整? Gleiter 早期就曾指出, 纳米晶体材料晶粒间的不匹配会产生从晶界到晶粒内部的应力场, 使晶内原子结构发生变化[9]。但早期的研究往往忽视了纳米晶体材料晶粒原子的结构变化, 即认为晶粒具有理想的晶体结构。然而, 随研究的深入, 人们发现纳米晶体材料的晶粒存在着明显的结构缺陷, 如点阵参数的变化、点阵畸变、点阵静畸变等。

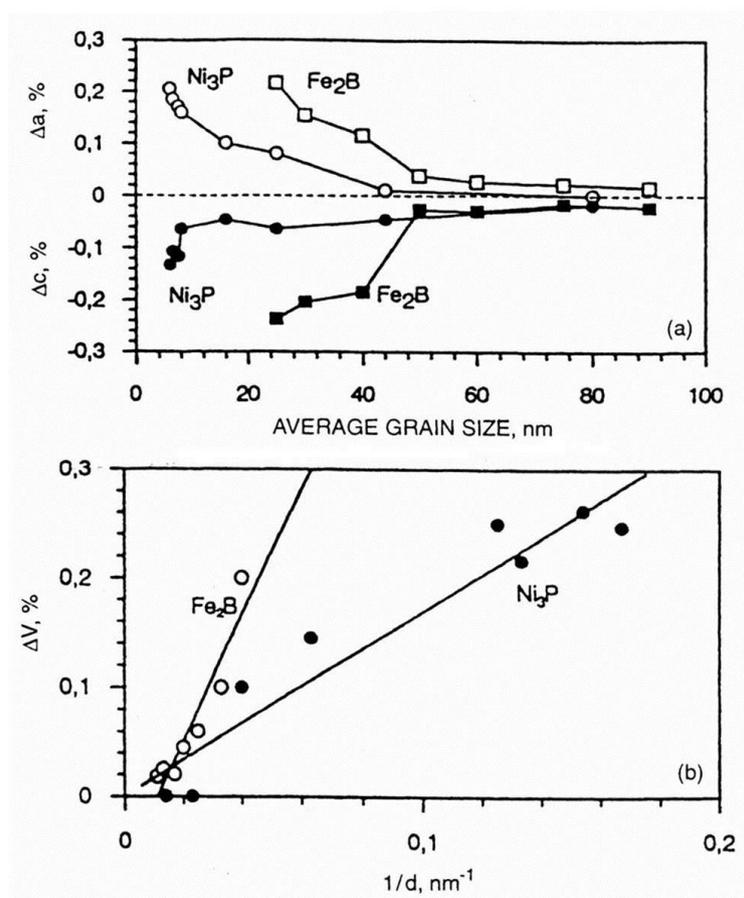
#### 点参变化

Lu 等首先在 CAM 法制备的 Ni-P 系、Fe-Mo-Si-B 系纳米合金中分别发现纳米相  $\text{Ni}_3\text{P}$  和  $\text{Fe}_2\text{B}$  的点阵参数同各自粗晶体的点参相比沿  $a$ -轴变大, 沿  $c$ -轴变小, 且变化量随晶粒减小而增大; 晶胞体积的变化  $\Delta V$  与晶粒尺寸的倒数成正比, 如图 1.10 所示[154, 155]。

随后, 在 CAM 法制备的纳米单质 Se 中也发现了类似的点参变化[156, 157]。此外, 在 MM 法制备的纳米晶体 Se、Ge[158]、Si[159]、 $\text{Nb}_3\text{Sn}$ [160]中、快速凝固法制备的纳米单质 Ag[161]、Ni[162]中、气相沉积的 Si 膜[163]中、MS 沉积的纳米  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜中及中子辐照化合物  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ [164]中都观察到了点参变化, 如表 1.1 所列。可见, (1)纳米半导体(Se、Ge、Si)和金属间化合物( $\text{Ni}_3\text{P}$ 、 $\text{Fe}_2\text{B}$ 、 $\text{Ti}_3\text{Al}$  等)的点参变化比纳米金属元素(Ag、Cu 等)的变化大一个量级, (2)CAM 法、快速凝固法及 MS 法制备的纳米晶体材料通常有较明显的点参变化, 而 IGC 技术、

SPD 等方法制备的纳米晶体的点参变化很小, (3)六角、四方结构的纳米晶体材料的点阵参数沿不同晶轴的变化量不同。

因此, 纳米晶体材料的点阵参数变化与制备方法、化学成分、晶轴方向以及晶粒尺寸等因素有关。



**Fig. 1.10** (a) Variation of the lattice parameters changes  $\Delta a$  and  $\Delta c$  of  $\text{Ni}_3\text{P}$  and  $\text{Fe}_2\text{B}$  phases with the average grain size  $d$ , (b) variation of the unit cell volume  $V$  versus the reciprocal grain size  $1/d$  for  $\text{Ni}_3\text{P}$  and  $\text{Fe}_2\text{B}$  phases [154].

图 1.10 (a) Ni-P、Fe-Cu-Si-B 纳米合金中  $\text{Ni}_3\text{P}$  和  $\text{Fe}_2\text{B}$  纳米相的点参变化  $\Delta a = (a_{nc} - a_c) / a_c$ 、 $\Delta c = (c_{nc} - c_c) / c_c$  随平均晶粒尺寸  $d$  的变化关系, (b) 晶胞体积变化  $\Delta V = (V_{nc} - V_c) / V_c$  和  $1/d$  的变化关系[154]。

1.1 纳米材料的历史简介

**Table 1.1** List of the lattice parameter changes ( $\Delta a_{nc}=(a_{nc}-a_c)/a_c$ ,  $\Delta c_{nc}=(c_{nc}-c_c)/c_c$ ,  $a_c$  and  $c_c$  are the equilibrium tabulated values) in nanocrystalline materials.

**表 1.1** 不同方法制备的纳米晶体材料点阵参数的变化( $\Delta a_{nc}=(a_{nc}-a_c)/a_c$ 、 $\Delta c_{nc}=(c_{nc}-c_c)/c_c$ , 其中,  $a_c$ 、 $c_c$  为标准值)。

| Sample                   | $D$ (nm)      | Synthesis | $\Delta a$ & $\Delta c$ (%)              | Reference       |
|--------------------------|---------------|-----------|--|-----------------|
| Ag(fcc)                  | --            | RS        | $\Delta a = +0.03$                       | [161]           |
| Cr (bcc)                 | 11            | IGC       | $\Delta a = +0.04$                       | [165]           |
| Cu (fcc)                 | 85            | SPD       | $\Delta a = -0.04$                       | [166]           |
| Cu                       | 27            | ED        | $\Delta a = +0.06$                       | [152]           |
| Fe(bcc)                  | 8             | MM        | $\Delta a = +0.08$                       | [167]           |
| Ni (fcc)                 | 6.4           | RS        | $\Delta a = +0.76$                       | [162]           |
| Pd (fcc)                 | 8.3           | IGC       | $\Delta a = -0.04$                       | [168]           |
| Ge (diamond)             | 4             | MM        | $\Delta a = +0.20$                       | [158]           |
| Se (trigonal)            | 14            | MM        | $\Delta a = +0.15$<br>$\Delta c = -0.01$ | Present<br>work |
| Se                       | 13            | CAM       | $\Delta a = +0.30$<br>$\Delta c = -0.12$ | [157]           |
| Si (diamond)             | 3             | PVD       | $\Delta a = +1.00$                       | [163]           |
| Si                       | 8             | MM        | $\Delta a = +0.20$                       | [159]           |
| Ni <sub>3</sub> P (bct)  | 7             | CAM       | $\Delta a = +0.21$<br>$\Delta c = -0.13$ | [154]           |
| Fe <sub>2</sub> B (bct)  | 23            | CAM       | $\Delta a = +0.20$<br>$\Delta c = -0.23$ | [155]           |
| Nb <sub>3</sub> Sn (A15) | 12            | MM        | $\Delta a = +0.59$                       | [160]           |
| Nb <sub>3</sub> Sn       | --            | NI        | $\Delta a = +0.50$                       | [164]           |
| Ti <sub>3</sub> Al(hcp)  | 5-10<br>40-52 | MS        | $\Delta a = +0.24$<br>$\Delta c = +1.00$ | Present<br>work |

表中: RS-快速凝固法, NI-中子辐照,  $D$ -平均晶粒尺寸。

纳米晶体材料点参变化的本质原因目前尚不清楚。但它暗示了 Gleiter 早期预言的晶界会对晶粒产生应力作用，因纳米晶体材料的晶界具有很大的过剩能、过剩体积，故晶界会对晶粒产生作用，以减小自身能量。

Lu 等利用经典热力学理论对纳米晶体材料的点参变化进行定性解释[169]。由尺寸为  $D$  的球形晶粒组成的纳米晶体材料同无限大晶体相比，其自由能增量为：

$$\Delta G(T, D) = \frac{4\Omega\gamma}{D}, \quad (1.1)$$

其中， $\Omega$  为晶粒的原子体积， $\gamma$  为界面能， $T$  为温度。由此导致固溶度的增加为：

$$\Delta C^B(T, D) = \frac{4\Omega\gamma C_O^B}{k_B T D}, \quad (1.2)$$

其中， $C_O^B$  为粗晶的平衡固溶度， $k_B$  为玻尔兹曼常数。由式(1.2)可知，纳米晶粒具有溶质的过饱和固溶。对于纳米单质和金属间化合物，空位或其它点缺陷可看做其特殊的“溶质原子”，且缺陷浓度随晶粒减小而增加，导致点参变化。

Vepřek 等对 PVD 沉积纳米 Si 膜的点阵参数研究发现当晶粒尺寸由 100 nm 减至 3 nm 时，点阵参数变化由 0 增至 1.0%，且 3 nm 为纳米 Si 膜的最小晶粒尺寸[163]。热力学计算表明，当 Si 的点参膨胀至 1.0% 时，其自由能与非晶态 Si 的相等，这说明纳米晶体材料的点参变化具有上限，且由点参变化引起的结构不稳定是晶粒尺寸存在下限的一个因素。

#### 点阵畸变

点阵畸变(亦称微观应变)是晶体原子面相对其理想位置的均方根位移，它是由纳米晶粒内不均匀的显微应力(亦称第二类应力)引起的。因纳米晶体材料在制备过程中通常要发生强烈形变和非平衡相变、生长等，故其晶粒内存有较大的点阵畸变。

Johnson 科研组对 MM 法制备的纳米金属结构进行了系统研究，他们发现

**Table 1.2** Microstrain of nanocrystalline materials prepared by different methods.**表 1.2** 纳米晶体材料的点阵畸变 $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ 。

| Sample                  | Synthesis | $D$ (nm) | $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ (%) | Reference    |
|-------------------------|-----------|----------|---|--------------|
| Ag(fcc)                 | MM        | 27       | 0.15                                      | [170]        |
| Cu(fcc)                 | MM        | 20       | 0.20                                      | [52]         |
| Cu                      | ED        | 30       | 0.13 {200}                                | [152]        |
|                         |           |          | 0.08 {111}                                |              |
| Cu                      | MS        | 15 {200} | 0.50                                      | [171]        |
|                         |           | 27 {111} | 0.24                                      |              |
| Cu                      | SPD       | 88 {200} | 0.14                                      | [166]        |
|                         |           | 95 {111} | 0.05                                      |              |
| Fe(bcc)                 | MM        | 8        | 0.65                                      | Present work |
| Fe                      | MM        | 16 {110} | 0.70                                      | [172]        |
| Fe                      | MM        | 20       | 0.59                                      | [173]        |
| Fe                      | MM        | 9.6      | 0.4-0.5                                   | [174]        |
| Pd(fcc)                 | MM        | 7        | 0.70                                      | [52]         |
| Pd                      | IGC       | 16 {200} | 1.3                                       | [168]        |
|                         |           | 14 {111} | 0.12                                      |              |
| Rh(fcc)                 | MM        | 7        | 0.30                                      | [52]         |
| Ru(hcp)                 | MM        | 11       | 1.0                                       | [50]         |
| Se(trigonal)            | CAM       | 13       | 0.60                                      | [157]        |
|                         |           | 15 {100} | 0.73                                      |              |
|                         |           | 10 {104} | 0.04                                      |              |
| Se                      | MM        | 14       | 0.39                                      | Present work |
| Ti(hcp)                 | MM        | 13       | 0.18                                      | [175]        |
| W(bcc)                  | MM        | 8        | 0.8                                       | [170]        |
| AlRu(CsCl)              | MM        | 11       | 3.0                                       | [50]         |
| Ti <sub>3</sub> Al(hcp) | MS        | 52 {002} | 0.24                                      | Present work |
|                         |           | 10 {421} | 0.85                                      |              |

纳米金属晶体中的微观应变与弹性模量有关：弹性模量越大，微观应变亦越大；此外，微观应变还与研磨时间、研磨强度等具体的实验参数密切相关[50-52, 170]，如纳米晶体 Ru、W、Fe 等的微观应变在研磨过程中先增大后减小。表 1.2 列出了不同方法制备的纳米晶体材料点阵畸变的部分结果。可见，纳米晶体材料的点阵畸变因制备方法、材料的化学成分及晶体取向而异：(1)难变形的金属和金属间化合物(如 Fe、Ru、W、AlRu 等)的纳米样品内微观应变要比易变形金属(如 Ag、Al、Cu 等)的微应变值大得多，(2)微观应变具有明显的方向性：如 CAM 法制备的纳米晶体 Se(13 nm)的{100}晶面微观应变为 0.73 %，而{104}晶面的微应变仅为 0.01 %；SPD 法、MS 法、ED 法和 IGC 法制备的纳米晶体 Cu 和 Pd，其{111}面的微观应变要远小于{200}面的。

点阵畸变是纳米晶体材料的重要结构缺陷之一，因此，它对纳米晶体材料的结构和性能都会产生影响：最近对轧制和 ED 法制备的纳米晶体 Cu 的研究表明晶体内的微观应变对其热稳定性和力学性能有着非常重要的影响[152]。纳米晶体材料的微观应变可通过退火等处理来消除。

#### 点阵静畸变

点阵静畸变( $\langle \mu^2 \rangle^{1/2}$ )是由晶体内空位、杂质原子等短程缺陷(亦称第三类应力)引起的原子相对其理想点阵位置的静态均方根位移，它可由静态德拜-瓦伦因子  $B_S (= 8\pi^2 \langle \mu^2 \rangle)$  计算。

迄今为止，关于纳米晶体材料点阵静畸变的报导甚少，如表 1.3 所列。可见，纳米晶体材料点阵静畸变比相应的粗晶材料的要大数倍，但增大的幅度因制备方法而异：IGC 法制备的纳米晶体 Pd 的增大幅度最大，为 12 倍，SPD 法制备的纳米晶体 Ni 的增大幅度最小，为 70 %；此外，研究还发现 CAM 制备的纳米单质 Se 和 IGC 制备的纳米晶体 Cr 的  $\Delta B_S^{nc}$  与平均晶粒尺寸的倒数成正比 [157, 165]，这可从式(1.2)纳米晶体材料的溶质过饱和固溶来定性的理解。对纳米晶体材料的点阵静畸变目前仍无定量解释。

**Table 1.3** A list of the changes of static Debye-Waller parameter  $\Delta B_S^{nc}=(B_S^{nc}-B_S^c)/B_S^c$ , (where  $B_S^c$  is the value of coarse-grained polycrystalline counterparts) in nanocrystalline materials prepared by means of different methods.

**表 1.3** 不同方法制备纳米晶体材料的静态德拜-瓦伦因子变化  $\Delta B_S^{nc}=(B_S^{nc}-B_S^c)/B_S^c$ , 其中,  $B_S^c$  为粗晶材料的静态德拜-瓦伦因子。

| Sample       | $D$ (nm) | Synthesis | $B_S^{nc}$ ( $\text{\AA}^2$ ) | $\Delta B_S^{nc}$ | Reference |
|--------------|----------|-----------|-------------------------------|-------------------|-----------|
| Cr(bcc)      | 11       | IGC       | 0.185                         | 2.3               | [165]     |
| Fe(bcc)      | 8        | MM        | 0.25                          | 2.3               | [present] |
| Ni(fcc)      | 152      | SPD       | 0.22                          | 0.7               | [176]     |
| Pd(fcc)      | 8.3      | IGC       | 0.24                          | 12.4              | [168]     |
| Se(trigonal) | 13       | CAM       | 0.77                          | 4.5               | [177]     |
| Au(fcc)*     | 10       | GE        | 0.45                          | 4.0               | [178]     |

表中: GE-气体蒸发法, \*超细粒子。

### 1.4.3 晶粒尺寸、形态及其分布

平均晶粒尺寸是纳米晶体材料重要的结构参量之一, 这是因为纳米晶体材料最重要的结构特征是其高界面密度, 而平均晶粒尺寸可直接反映其界面含量。若把纳米晶粒看作球形或立方形, 则纳米晶体材料的晶界体积分数  $F_{GBs}$  可表达为[179]:

$$F_{GBs} = \frac{3\delta}{D}, \quad (1.3)$$

其中,  $\delta$ 为晶界平均厚度。若取 $\delta=1$  nm, 则当 $D=5$  nm时, 晶界体积分数可高达60%, 即使 $D=10$  nm,  $F_{GBs}$ 亦为30%。

如前文所述, 早期人们一直认为纳米晶体材料的晶粒具有完整的晶体结构, 而把纳米晶体材料结构、性能的变化归因于其晶界数量的变化, 故纳米晶体材料的平均晶粒尺寸总是被当作一把尺子来度量其不同于粗晶材料的结构和性能

变化。其实，除晶粒尺寸(晶界数量)外，纳米晶体材料的性能还与晶界自身的结构特征、晶内结构缺陷、晶粒形态、分布和取向及制备过程所引入的宏观残余缺陷等密切相关。

研究显示，IGC法和CAM法制备的纳米晶体材料通常由取向随机的球形等轴晶粒组成，晶粒的大小比较均匀，晶粒尺寸分布为典型的对数-正态分布[117, 118]。MM法制备的纳米晶体的晶粒形状极不规则，且存在较弱的择优取向[50-52]。MS法制备的纳米薄膜的晶粒通常为具有明显择优取向的柱状晶或纤维晶，这是晶粒沿某一特定晶面生长的结果[100]。SPD法制备的纳米晶体材料通常也存在较强的择优取向，为材料沿特定晶面和晶向变形所致；但经过多方向形变也可获得晶粒大小较均匀、取向随机的纳米晶[115]。

纳米晶体材料晶粒大小、形态、分布和取向对其性能有着重要的影响。如在研究SPD法制备的纳米晶体Cu的疲劳行为时发现两个相互矛盾的现象：循环强化[180]和循环软化[181, 182]，对结构研究发现具有循环强化的纳米样品晶粒分布较均匀、取向随机，而具有循环软化的纳米样品晶粒为带状，组织结构很不均匀[183, 184]。

因此，纳米晶体材料晶粒大小、形态、分布和取向与制备方法和具体工艺有关，且对材料的性能产生重要影响。

#### 1.4.4 宏观残余缺陷

纳米晶体材料的宏观残余缺陷主要包括孔洞和宏观残余应力等。宏观残余应力(亦称第一类应力)是由于变形和相变等因素引起的在较大范围内存在于材料内部并保持平衡的内应力。目前，大量研究已证实这些宏观残余缺陷对纳米晶体材料的结构和性能会产生极为重要的影响。

研究表明纳米晶体这种缺陷材料内通常都含有一定量的空洞或纳米微孔。如IGC法和MM法制备的纳米晶体材料中常含有较多和较大的空洞：金相实验

观察到在 IGC 法制备的纳米晶体 Cu 和 Pd 样品中存在 1-8 % 的闭合孔洞，而纳米晶体 W 样品中则存在明显的开放孔洞[9]。对 ED 沉积的纳米晶体 Ni 的密度研究发现其中亦含有极少量的孔隙[185]。正电子湮灭技术也发现 CAM 法制备的纳米晶体 Ni-P 和 Fe-Mo-Si-B 合金的晶界存有纳米微孔[186, 187]。Hoffman 等对 MS 制备的薄膜研究发现薄膜的致密度与工作气体的压力和基片温度等因素有密切关系：随工作气体压力的增加和基片温度的降低，薄膜由致密变疏松，晶界上出现大量开放空洞，且薄膜的宏观应力状态亦由压应力变为拉应力[100]。其它方法制备的纳米晶体材料的应力状态目前尚无相关报导，但并不等于不存在宏观残余应力，事实上，很难保证纳米晶体材料在制备过程中不被引入宏观残余缺陷。

### 1.4.5 结构分析技术

用于研究纳米晶体材料结构的实验技术有很多种，大致可以分为直接分析技术和间接分析技术。直接分析技术包括高分辨电子显微镜(HREM)、透射电子显微镜(TEM)、扫描隧道显微镜(STM)、场离子显微镜(FIM)、原子力显微镜(AFM)、扫描探针显微镜(SPM)等；间接的分析手段有 X-射线衍射(XRD)、中子衍射、小角 X-射线衍射、扩展 X-射线吸收精细结构(EXAFS)、近边结构谱(XANES)、核磁共振、赖曼(Raman)光谱、穆斯堡尔(Mössbauer)谱、正电子湮灭谱(PAS)、X-射线光电子能谱(XPS)等。另外，示差扫描量热分析(DSC)、电阻热分析、质谱(MS)、X-射线荧光谱、俄歇电子谱(AES)、能量损失 X-射线谱(EDX)等也是有用的研究手段。

综上所述，(1)纳米晶体材料的结构与粗晶体材料相比有明显的变化，包括晶界数量和晶内结构缺陷(点参变化、点阵畸变和点阵静畸变等)的增加及宏观残余缺陷的增多等等，(2)纳米晶体材料的结构变化受其制备方法、具体的处理工艺、化学成分等多种因素的影响。

## 1.5 纳米晶体材料的性能

纳米晶体材料的性能主要包括热稳定性、热学特性、机械(力学)性能和磁学、光学、电学等方面的性能。众所周知,材料的结构决定其性能,因此,纳米晶体材料结构上的特殊性必然使之具有不同于传统粗晶、非晶材料的特殊性能,同样,纳米晶体材料结构的多样性亦决定了其性能上的复杂性。需要强调的是,早期单用纳米晶体材料的晶粒尺寸(晶界数量)的变化来解释其性能的变化是远远不够的,对纳米晶体材料特殊性能的理解应建立在全面了解其结构特征(诸如晶界结构、晶粒结构、晶粒的形态和分布及取向、宏观残余应力和微孔、杂质等等)的基础上,而不同方法制备的纳米晶体材料性能间的差异亦应从其结构上的差异来理解。

下文对纳米晶体材料的热稳定性、热学特性和力学性能做简要论述。

### 1.5.1 热稳定性

纳米晶体材料的热稳定性是指在升温过程中其结构稳定性,它一直是人们所关心的性能之一,这是因为它与纳米晶体材料的应用密切相关。

因纳米晶体材料中极高的缺陷密度而使之处于较高的能量状态,故人们起初认为纳米晶体材料的稳定性很差。但大量研究表明,不同方法制备的纳米晶体材料一定程度上都具有较高的热稳定性,表现为其晶粒长大的初始温度较高(有时高达  $0.6 T_m$ ,  $T_m$  为材料的熔点),如表 1.4 所列。可见,单质纳米晶体晶粒长大的起始温度在  $0.2-0.4T_m$  之间,比普通粗晶材料的再结晶温度(约为  $0.5 T_m$ )低,纳米合金的晶粒长大温度往往高于  $0.5 T_m$ 。对纳米晶体材料晶粒长大动力学研究显示,纳米合金和化合物晶粒长大激活能往往较高,接近相应元素的体扩散激活能[199, 200];而单质纳米晶体的长大激活能较低,与晶界的扩散激活能相当[152, 189, 201-203]。这表明纳米晶体材料的晶粒长大过程不能简单地用经典晶粒长大理论来描述,其中存在着纳米晶体结构的本征影响因素。

**Table 1.4** Grain growth temperatures ( $T_{gg}$ ) of nanocrystalline materials produced by means of different methods.

**表 1.4** 不同方法制备的纳米晶体材料的晶粒长大温度  $T_{gg}$ 。

| Sample             | $D$ (nm) | Synthesis | $T_{gg}$ (K) | $T_{gg}/T_m$ | Reference |
|--------------------|----------|-----------|--------------|--------------|-----------|
| Ag                 | 60       | IGC       | 420          | 0.34         | [188]     |
| Au                 | 7-11     | GD        | 770          | 0.58         | [189]     |
| Cu                 | 40       | IGC       | 320          | 0.24         | [190]     |
| Cu                 | 30       | ED        | 348          | 0.25         | [152]     |
| Cu                 | 160      | SPD       | 434          | 0.32         | [191]     |
| Cu                 | 21       | MS        | 403          | 0.30         | [171]     |
| Cu                 | 20       | MM        | 515          | 0.38         | [52]      |
| Fe                 | 10       | IGC       | 473          | 0.26         | [9]       |
| Fe                 | 16       | MM        | 573          | 0.32         | [164]     |
| Ni                 | 12       | MM        | 600          | 0.35         | [52]      |
| Ni                 | 10       | GE        | 561          | 0.25         | [193]     |
| Ni                 | 20       | ED        | 350          | 0.20         | [192]     |
| Ni                 | 150      | ED        | 503          | 0.29         | [194]     |
| Pd                 | 16       | IGC       | 360          | 0.20         | [195]     |
| Ni(P)              | 5        | CAM       | 688          | >0.4         | [196]     |
| Cu(Fe)             | 10       | MM        | 870          | >0.64        | [197]     |
| Hf Ni <sub>5</sub> | 10       | RS        | 675          | 0.45         | [198]     |

近期研究结果表明，纳米晶体材料的热稳定性和内在晶粒长大机制不仅与长大动力学有关，且与其自身的结构特性、化学成分、残余宏观缺陷等密切相关：如 IGC 法制备的纳米样品中含有微孔、污染、微观应变等缺陷，从而阻碍晶界移动、提高晶粒长大温度[188]；MM 法制备的纳米过饱和固溶体的溶质原子在升温过程中会在晶界偏聚而起到钉扎作用[204, 205]。

### 1.5.2 热学特性

#### 比热

材料的比热同最近邻原子的振动熵和组态熵有密切关系。表 1.5 列出了 CAM、MM 和 IGC 方法制备的纳米晶体材料常压比热  $C_p^{nc}$  相对其粗晶比热  $C_p^c$  的变化  $\Delta C_p^{nc}$ 。可见，IGC 法和 MM 法制备的纳米晶体材料的  $\Delta C_p^{nc}$  很大，如 IGC 法制备的纳米晶体 Pd 的  $\Delta C_p^{nc}$  高达 48 %；而 CAM 和 ED 法制备的纳米晶体材料的  $\Delta C_p^{nc}$  却很小，通常小于 5 %。

Lu 等认为大量的微孔、杂质和结构缺陷是导致 IGC 和 MM 法制备的纳米晶体材料具有很大  $\Delta C_p^{nc}$  的主要原因，而 CAM 和 ED 方法制备的纳米晶体在接近平衡态的条件下形成，故其结构缺陷较少，且很少有微孔和杂质等，因此，其比热与粗晶比变化不大。

**Table 1.5** The excess heat capacity of nanocrystalline materials  $\Delta C_p^{nc}$  ( $= (C_p^{nc} - C_p^c) / C_p^c$ ) with respect to their coarse-grained polycrystalline counterparts.

**表 1.5** 不同方法制备的纳米晶体材料的过剩比热  $\Delta C_p^{nc} (= (C_p^{nc} - C_p^c) / C_p^c)$ 。

| Sample | Synthesis | $D$ (nm) | $\Delta C_p^{nc}$ (%) | Reference |
|--------|-----------|----------|-----------------------|-----------|
| Cr     | MM        | 9        | 10                    | [50]      |
| Cu     | IGC       | 8        | 8.3                   | [206]     |
| Hf     | MM        | 13       | 9                     | [50]      |
| Ru     | MM        | 11       | 20                    | [50]      |
| Pd     | IGC       | 8        | 48                    | [206]     |
| Zr     | MM        | 13       | 20                    | [50]      |
| AlRu   | MM        | 11       | 15                    | [50]      |
| Ni     | ED        | 20       | 2.5-5                 | [207]     |
| Se     | CAM       | 10       | 1.7                   | [208]     |

1.1 纳米材料的历史简介

|                                  |     |   |     |       |
|----------------------------------|-----|---|-----|-------|
| Ni <sub>80</sub> P <sub>20</sub> | CAM | 6 | 0.9 | [209] |
|----------------------------------|-----|---|-----|-------|

热膨胀系数

固体的热膨胀与其原子的非谐振动有关。迄今为止，对纳米晶体材料的热膨胀行为的研究较少，仅有的几例报导结果亦不一致(见表 1.6)：Birringer 报导

**Table 1.6** Enhancements the of thermal expansion coefficient and characteristic temperature of nanocrystalline materials  $\Delta\alpha_L^{nc}(=(\alpha_L^{nc}-\alpha_L^c)/\alpha_L^c)$  ,  $\Delta\Theta_{nc}(=(\Theta_{nc}-\Theta_c)/\Theta_c)$  compared to the values of their coarse-grained polycrystalline.

**表 1.6** 纳米晶体材料的热膨胀系数和特征温度的变化： $\Delta\alpha_L^{nc}(=(\alpha_L^{nc}-\alpha_L^c)/\alpha_L^c)$ 和  $\Delta\Theta_{nc}(=(\Theta_{nc}-\Theta_c)/\Theta_c)$ ，其中， $\alpha_L^{nc}$ 、 $\Theta_{nc}$  和  $\alpha_L^c$ 、 $\Theta_c$  分别为纳米晶体和粗晶体的热膨胀系数、特征温度。

| Sample           | D (nm) | Synthesis | $\Delta\alpha_L$ (%)    | $\Delta\Theta_{nc}$ (%) | Reference |
|------------------|--------|-----------|-------------------------|-------------------------|-----------|
| Al               | --     | MS        | 0                       | --                      | [210]     |
| Cu               | 8      | IGC       | 94                      | --                      | [211]     |
| Cu               | 21     | MS        | 0                       | --                      | [171]     |
| Pd               | 8.3    | IGC       | 0                       | -5                      | [168]     |
| Ni-P             | 7.5    | CAM       | 51                      | --                      | [212]     |
| Se               | 13     | CAM       | 61 ( $\Delta\alpha_v$ ) | -12                     | [177]     |
| Ni               | 20     | ED        | -2.6                    | --                      | [207]     |
| Ni               | 152    | SPD       | 180                     | -22                     | [176]     |
| Fe               | 8      | MM        | 130                     | -17                     | [Present] |
| Cr               | 11     | IGC       | --                      | -22                     | [165]     |
| Sn               | 7      | IGC       | --                      | -17                     | [213]     |
| FeF <sub>2</sub> | 8      | IGC       | --                      | -71                     | [214]     |
| Au*              | 10     | GE        | 0                       | -15                     | [215]     |

|     |      |               |    |     |       |
|-----|------|---------------|----|-----|-------|
| Ag* | 15   | GE            | -- | -25 | [216] |
| Pb* | 14.4 | Precipitation | -- | -13 | [217] |

\*超细粉末。

IGC 制备的纳米晶体 Cu(8 nm)的线性热膨胀系数( $\alpha_L^{nc}$ )是粗晶 Cu 的 1.94 倍, 而 Eastman 用原位 XRD 研究发现 IGC 法制备的纳米晶体 Pd(8.3 nm)在 16-300 K 的范围内的  $\alpha_L^{nc}$  同粗晶体比没有明显的变化。CAM 法制备的纳米 Ni-P 和 Se 的膨胀系数比各自粗晶体分别增加了 51 % 和 61 %, SPD 法制备的纳米 Ni 的  $\alpha_L^{nc}$  比粗晶 Ni 增加了 1.8 倍, 而 ED 法制备的无孔纳米晶体 Ni(20 nm)的  $\alpha_L^{nc}$  在 205-500 K 之间却低于粗晶 Ni(100  $\mu$ m)的膨胀系数, 在 500 K 时,  $\Delta\alpha_L^{nc}=-2.6$  %, 用 MS 法沉积的 Cu 薄膜的膨胀系数也与粗晶的 Cu 相同。此外, 发现气体蒸发的超细纳米粉 Au 和 Pt[218]的热膨胀系数与粗晶体的相同。显然,  $\alpha_L^{nc}$  与纳米样品的制备方法和结构尤其是微孔有密切关系。

#### 特征温度

特征温度与材料的晶格振动有关, 同时还反映原子间结合力的强弱。不同方法制备纳米晶体材料的特征温度相对于粗晶值的变化列于表 1.6, 可见, 各方法制备的纳米晶体的特征温度都要小于其粗晶体的值, 减小的范围为 5-71 %, 另外, 超细粉 Ni 和 Pd 的特征温度也表现出减小趋势。通常认为纳米晶体材料的特征温度减小是其结构缺陷(如点阵畸变、晶界等)使原子振动的非谐效应减弱所致, 目前尚无定量解释。

### 1.5.3 力学性能

力学性能是人们最为关心的纳米晶体材料的性能之一, 这是因为对纳米晶体材料力学性能的研究不仅涉及到纳米晶体材料在工程上的应用, 且可深化对金属多晶体材料变形机理和力学性能的认识, 从而推动新材料的发展和对传统材料的改善。因此, 纳米晶体材料的力学性能逐渐成为研究的热点。纳米材料

的力学性能主要包括强度、塑性、弹性模量、应变强化效应、超塑性行为、疲劳、蠕变及变形机理等。下文就这些性能作简要论述。

### 强度

众所周知，粗晶多晶体材料的强度(或硬度) $\sigma$ 随晶粒尺寸  $D$  的变化符合 Hall-Petch 关系[219]:

$$\sigma = \sigma_0 + kD^{-1/2}, \quad (1.4)$$

其中,  $\sigma_0$  为一强度常数,  $k$  为一正常数, 式(1.4)表明材料的强度随晶粒细化按  $D^{-1/2}$  线性增大。Hall-Petch 关系是由位错塞积模型推导而来, 但对晶粒内只含少量位错的纳米晶体材料, 此关系是否适用值得慎思。

实验测试显示纳米晶体材料的硬度-晶粒尺寸的变化关系极其复杂: 随晶粒减小, MM 法制备的纳米晶体 Fe 等的硬度升高( $k>0$ )[220, 221]; CAM 法制备的纳米晶体 Ni-P 等的硬度却降低( $k<0$ )[222, 223]; 而 CAM 法制备的纳米合金 Fe-Si-B 和 IGC 法制备的纳米晶体 TiAl 等的硬度则先升高后降低[224, 225]。显然, 上述纳米晶体材料不同的硬度-晶粒尺寸变化关系主要是不同方法制备的纳米晶体材料的结构(包括界面结构、晶粒的微观应变、晶粒的形态、分布和取向以及残余微孔、杂质等)、化学成分等不同所致。

此外, 也有人从纳米晶体材料的变形机理方面加以分析。Siegel 等认为单质纳米晶体的变形仍由位错运动主导, 故呈现硬化效应( $k>0$ ); 合金和化合物纳米材料的位错运动受到抑制, 变形由晶界控制, 故呈现软化效应( $k<0$ )[226]。Nieh 等通过计算发现临界位错间距因材料而异, 故纳米晶体表现出不同的硬化或软化效应[227]。Schifftz 利用 MD 计算模拟发现在 0 及 300 K, 纳米 Cu(6-13 nm) 的屈服强度和流变强度均表现出反常 Hall-Petch 关系, 即  $k<0$ [228]。

拉伸实验表明 IGC 法制备的纳米晶体 Cu 的屈服强度和断裂强度均高于粗晶铜, 但延伸率却仅有 2 % [229], 在纳米晶体 Pd、Au、Ni 等亦得到类似的结果

[230]。最近对 ED 法沉积的纳米晶体 Cu 的拉伸实验发现了不同的结果[231]。应指出，纳米金属的拉伸性能同样受样品的微观结构、致密度、纯净度、宏观形状和表面状态等因素的影响[229, 230]。

### 塑性

材料的塑性指其承受塑性变形而不断裂的能力，通常用拉伸试样的长度、延伸率或截面积减小率来表征。粗晶多晶体的塑性随晶粒的减小而提高，然而，迄今为止实验显示绝大多数纳米晶体材料的塑性很小，如 IGC 法制备的纳米晶体 Cu(晶粒尺寸小于 25 nm)的延伸低于 10%，比粗晶 Cu 小得多，且塑性随晶粒减小而减少[232]。这与样品中的缺陷密切相关，尤其是 IGC 法所引入的空隙等缺陷会大幅降低塑性。最近发现 ED 制备的全致密纳米 Cu 的延伸率高达 30% 以上，与粗晶 Cu 相当[231]，SPD 制备的纳米 Cu 亦发现相似的结果[115]。这充分说明缺陷状态与杂质是影响纳米材料塑性的一个主要原因。

### 弹性模量

弹性模量是反映材料内原(离)子键合强度的重要参量。早期研究显示纳米晶体的弹性模量比多晶材料低 15-50% [230]，后来发现主要是样品的微孔导致的。Sanders[229]等的实验表明弹性模量随纳米样品中微孔的增多而线性下降。

对纳米 Fe、Cu 和 Ni 等无微孔样品的测试显示，其弹性模量比普通多晶材料略小(<5%)，且随晶粒减小而降低[233]，MD 计算模拟亦得到同样结论[228]，主要因大量晶界、三叉晶界等缺陷所致。由纳米材料的弹性模，推算其晶界和三叉晶界的模量约为多晶材料的 70-80%，与同成分非晶态固体的弹性模量相当[234]。这说明晶界的原键合状态可能与非晶态原子的键合状态相近。

### 蠕变

迄今为止，对纳米晶体材料的蠕变特性的报导结果远不一致，这与样品的制备方法和微观结构有关。ED 法制备的纳米晶体 Ni 和 Cu 在室温下表现出明显的蠕变特性[235, 236]，CAM 法制备的纳米晶体 Ni-P 也表现出蠕变速率增大、

蠕变激活能减小的现象，这与其中的微细晶粒组织有关[237]。而 IGC 制备的纳米样品的蠕变速率很小，与理论预测值差几个量级[238]。可见，样品的制备方法和微观结构对性能有重要的影响。

纳米晶体材料的其它力学性能在此不一一论述，详见文献(239)。

## 1.6 论文研究背景、内容

如上所述，不同方法制备的纳米晶体材料具有不同的理化、力学性能。这是因各方法制备的纳米晶体材料的结构不同所致。因此，为深入理解纳米晶体材料的结构-性能的关系，系统研究各方法制备的纳米晶体材料的结构特性是非常必要的。

本论文主要利用 XRD、EXAFS、TEM 和 DSC 技术研究 CAM 法制备的纳米晶体 Se、MM 法制备的纳米晶体 Fe 和 Se、MS 法沉积的纳米  $Ti_3Al$  薄膜的结构特征和热学特性，包括晶粒尺寸、晶体取向、点阵参数、微观应变、点阵静畸变、原子配位距离、配位数、残余应力等结构参数和晶界焓、膨胀系数、特征温度等热学参数，并与 IGC 等法制备的纳米晶体材料进行对比分析。

论文第二章简要介绍 XRD 和 EXAFS 的实验、分析原理。

第三章详细报导实验结果和分析讨论，其中，3.1 节报导 CAM 法制备的纳米晶体 Se 的原子局域结构特性，3.2 节报导在 MM 过程中纳米晶体 Fe 的结构演化，3.3 节报导 MM 导致纳米晶体 Se 的固态非晶化，3.4 节报导 MS 法沉积的纳米  $Ti_3Al$  薄膜的结构缺陷。

第四章对研究结果加以总结，并对纳米晶体材料的结构研究予以展望。

## 第二章 实验、分析原理

**摘要：**本章简要介绍 XRD 和 EXAFS 的实验原理、数据分析原理。

### 2.1 X-射线衍射实验、分析原理

XRD 是研究纳米晶体材料结构的有利工具之一，它可给出纳米晶体的晶粒尺寸、点阵参数、点阵畸变、点阵静畸变、宏观残余应力等结构参数和膨胀系数、特征温度等热学参数，且这些信息是所有参与衍射原子统计平均的结果，因而比较可靠，与材料宏观的理化、力学等性能有很好的对应关系。下文就 XRD 的实验、分析原理作简要介绍。

#### 2.1.1 XRD 实验原理[240-245]

图 2.1 为对称 Bragg-Brentano (B-B)二圆衍射仪与弯晶单色器联用的衍射原理图。在测角仪圆  $R_g$ (Goniometer Circle)上，F 为 X-射线管靶的焦斑，通常为线焦斑，其长轴方向垂直于图面；DS 是发散光阑(亦称狭缝)，用以限制入射 X-射线在水平面上的发散度；平板试样和样品台固定在位于测角仪圆中心 O 的轴座 D 上，D 可绕 O 轴转动，试样表面中心线与 O 轴重合；SS 和 RS 分别为防散射光阑和接受光阑，用以遮挡非试样部位产生的散射线束，使之不能进入探测器； $S_1$  和  $S_2$  为梭拉光阑，分别用来限制入射及衍射光束在垂直方向上的发散度；弯晶单色器 C 的曲率半径为常数  $r$ ，形成第二聚焦圆(Secondary Focal Circle)，单色器的一个焦点与 B-B 衍射仪准焦点重合，探测器的计数管(Counter)置于单色器的另一个焦点处；本实验采用石墨(0002)单晶体作为弯晶单色器，对于 Cu 靶来说，石墨弯晶单色器的倾角  $\theta_m$  为  $13.27^\circ$ ； $RS_m$  为单色器接收光阑。



之一半，此时，由试样表面各点产生的反射线正好进入计数管。计数器臂和轴座亦可分别绕 O 轴转动。按聚焦原理，光源 F、试样被照射的表面、反射线的会聚点  $F_1$  必须始终落在同一聚焦圆(Primary Focal Circle)上，即  $R'=R_g/(2\sin\theta)$ ，这就要求试样表面与聚焦圆  $R$  有同一曲率，对平板试样，只有在运转过程中始终与聚焦圆  $R$  相切的 O 点才满足此要求，故 B-B 衍射仪为准聚焦系统。

## 2.1.2 XRD 数据分析

XRD 数据分析包括衍射峰的拟合、晶粒尺寸和微观应变、点阵参数、点阵静畸变和特征温度、宏观残余应力的计算。

### 2.1.2.1 衍射峰的拟合

为得到 XRD 衍射峰的特征参量(如峰形、峰宽、峰位、峰强等)，实验记录的 XRD 谱线要用 Pseudo-Voigt 函数[247, 248]或 Pearson 函数[249]拟合。

Pseudo-Voigt 函数是柯西函数  $L(x)$  和高斯函数  $G(x)$  的线形组合：

$$PV(x) = I(x) = I_0[L(x) + G(x)],$$

$$L(x) = \eta \frac{1}{1 + (\omega_L)^{-2}(x - x_0)^2},$$

$$G(x) = (1 - \eta) \exp\left[-\frac{\ln 2}{(\omega_G)^2}(x - x_0)^2\right], \quad (2.1)$$

其中  $I_0$  为积分强度， $x_0$  为衍射峰的峰位， $2\omega_L$  和  $2\omega_G$  分别为  $L(x)$  和  $G(x)$  的半高宽(FWHM)。 $\eta$  为衍射峰的形状参数， $\eta=1$  为  $L(x)$ ， $\eta=0$  为  $G(x)$ ；拟合时，通过  $x_0$ 、 $\eta$ 、 $2\omega_L$ 、 $2\omega_G$  的变化达到最佳模拟值。

PearsonVII 函数为：

$$PVII(x) = I(x) = \frac{I_0}{[1 + C_p(x - x_0)^2]^m}, \quad (2.2)$$

其中,  $C_p=(2^{1/m}-1)/\omega^2$ ,  $2\omega$ 为衍射峰的半高宽。对称性不好的 XRD 峰可用 Split Pseudo-Voigt 和 Split PearsonVII 函数分半拟合, 详见附录。

### 2.1.2.2 晶粒尺寸、微观应变[250-254]

分析晶粒尺寸和微观应变的 XRD 方法主要有近似函数法[255-258], 瓦伦-艾弗巴赫傅氏分析法[259-262]和方差分析法[263-267]等。其中近似函数法较为常用, 因其简单易行, 并能很好地反映出晶粒尺寸和微观应变的变化规律。

纳米晶体材料的 XRD 衍射峰同粗晶材料比明显变宽(宽化程度用积分宽度  $\beta$ 表示), 这是仪器宽化[268, 269]和结构宽化的作用结果, 其中, 结构宽化又包括晶粒细化和点阵畸变等宽化效应。近似函数法就是确定各宽化效应的函数类型而将其从实测宽化峰中分离出来, 用以计算各结构参量[270-276]。具体步骤为: 用标准 XRD 试样标定仪器宽化, 并将其从实测宽化峰中分离出去而得到结构宽化  $\beta_{hkl}$ ; 理论分析和实验测试都倾向于表明, 微观应变宽化可用  $G(x)$ 很好的近似, 晶粒细化宽化则更接近  $L(x)$ [252, 272], 则晶粒尺寸和微观应变可由 Scherrer-Willson 公式算出:

$$\frac{\beta_{hkl}^2}{tg^2\theta_{hkl}} = \frac{\lambda_{K\alpha 1} \beta_{hkl}}{D_{hkl} tg\theta_{hkl} \sin\theta_{hkl}} + 16 \langle \varepsilon_{hkl}^2 \rangle^{1/2}, \quad (2.3)$$

其中,  $\lambda_{K\alpha 1}$  为 Cu  $K_{\alpha 1}$  波长(1.540562 Å);  $D_{hkl}$  和  $\langle \varepsilon_{hkl}^2 \rangle^{1/2}$  为晶面  $\{hkl\}$  法线方向上的平均晶粒尺寸和微观应变, 可由  $\{hkl\}$  的二级衍射峰算出。用最小二乘法对各晶面的  $\beta_{hkl}^2/tg^2\theta_{hkl}$  和  $\lambda_{K\alpha 1}\beta_{hkl}/(tg\theta_{hkl}\sin\theta_{hkl})$  进行线性模拟, 可得到各晶向上的平均晶粒尺寸  $D$  和微观应变  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ 。

此外, 还可从 XRD 单衍射峰由 Voigt 函数法[277]计算晶粒尺寸和微观应变, Voigt 函数法假定仪器宽化和结构宽化皆为 Voigt 函数( $L(x)$ 与  $G(x)$ 的卷积):

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(u)G(x-u)du, \quad (2.4)$$

则实测宽化峰亦为 Voigt 函数，且其积分宽度  $B$  和半高宽  $2\omega_B$  可表示为：

$$B \cong B_L B + B_G^2, \quad (2.5)$$

$$(2\omega_B) \cong \frac{4B_G^2}{\pi} \left(1 + \frac{B_L^2}{\pi B_G^2}\right), \quad (2.6)$$

其中， $B_L$  和  $B_G$  分别为实测峰的  $L(x)$  和  $G(x)$  的积分宽度，可根据上式由实测峰的  $B$ 、 $2\omega_B$  算出。同样，由仪器宽化峰的积分宽度  $b$  和半高宽  $2\omega_b$ ，亦可算出其  $L(x)$  和  $G(x)$  的积分宽度  $b_L$  和  $b_G$ 。由  $B_L$ 、 $B_G$ 、 $b_L$ 、 $b_G$ ，可进一步算出结构宽化峰的  $L(x)$  和  $G(x)$  的积分宽度  $\beta_L$  和  $\beta_G$ ：

$$\beta_L = B_L - b_L, \quad (2.7)$$

$$\beta_G^2 = B_G^2 - b_G^2; \quad (2.8)$$

因  $\beta_L$  为晶粒细化宽化， $\beta_G$  为微观应变宽化，故晶粒尺寸和微观应变可由谢乐公式算出[278]：

$$\beta_L = \frac{K\lambda K_{\alpha 1}}{D \cos \theta}, \quad (2.9)$$

$$\beta_G = 4 \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \operatorname{tg} \theta, \quad (2.10)$$

其中， $\theta$  为晶面的衍射峰位， $K$  为与晶粒形状和晶面有关的常数[253]。

### 2.1.2.3 点阵参数的精确测定

点参精测主要包括  $K_{\alpha 2}$  的精确分离和衍射峰位的校正。 $K_{\alpha 2}$  分离常采用拉辛格分峰法[279]，即设定(1) $K_{\alpha 1}$  和  $K_{\alpha 2}$  的衍射线形相似，且底宽相等；(2) $K_{\alpha 1}$  和  $K_{\alpha 2}$  对应点的强度比为 2:1；(3)  $K_{\alpha 1}$  和  $K_{\alpha 2}$  线形对称，角距离  $\delta$  为：

$$\delta = \Delta(2\theta) = 2 \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \operatorname{tg} \theta, \quad (2.11)$$

其中， $\Delta\lambda = \lambda_{K_{\alpha 2}} - \lambda_{K_{\alpha 1}}$ ， $\lambda$  为  $K_{\alpha 1}$  波长， $\theta$  为对应  $\lambda_{K_{\alpha 1}}$  波长的布拉格角。

衍射峰位的校正有计算法、内标法和外标法，本工作采用外标法，即用标

准 Si 样品标定测角仪的系统误差, 将观测到的标样 Si 的角度值同其理论值相比较, 得到仪器峰位  $2\theta$  的校正曲线:

$$\Delta 2\theta = \alpha + \beta \cos \theta + \gamma \sin \theta, \quad (2.12)$$

其中,  $\alpha$  为测角仪  $2\theta$  轴的初始位置(零点误差及测角仪调整引起的误差)校正,  $\beta$  为样品偏心(样品表面偏离测角仪中心轴的程度)校正,  $\gamma$  与样品的平整度及吸收有关;  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  用最小二乘法拟合得到,  $\alpha=0.013891$ ,  $\beta=0.0805712$ ,  $\gamma=0.0236969$ 。为减小计算误差, 先用最小二乘法由布拉格衍射公式计算倒易点阵参数[280]:

$$h^2 \frac{a^*}{2} + k^2 \frac{b^*}{2} + l^2 \frac{c^*}{2} + 2kl \frac{b^*c^*}{\cos \alpha^*} + 2lh \frac{a^*c^*}{\cos \beta^*} + 2hk \frac{a^*b^*}{\cos \gamma^*} + E(\theta)x = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (2.13)$$

其中,  $a^*$ 、 $b^*$ 、 $c^*$  和  $\alpha^*$ 、 $\beta^*$ 、 $\gamma^*$  为倒易点参,  $E(\theta)$  为误差函数,  $x$  是误差函数的权重。正空间点参可由倒易点参换算得到。

#### 2.1.2.4 点阵静畸变、特征温度

由 X-射线动力学理论[240-245]知, X-射线衍射强度  $I$  可表示为:

$$I(2\theta) = I_0 L P A m |F|^2 \exp \left[ -2B(T) \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right] S(2\theta), \quad (2.14)$$

其中,  $I_0$  为入射 X-射线强度, 是一些物理常数(与温度  $T$  和  $2\theta$  无关)的乘积;  $L$  和  $P$  分别为洛仑兹因子和偏振因子:

$$L(\theta) = \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta}, \quad (2.15)$$

$$P(\theta, \theta_m) = \frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{2}; \quad (2.16)$$

$A$  为试样的吸收因子, 因样品为平板状, 故可不考虑;  $m$  为与晶系和晶面指数有

关的多重因子； $F$ 为结构振幅， $|F|^2 = nf^2$ ，其中， $n$ 为与衍射角有关的常数， $f$ 为原子散射因子：

$$f(\tau) = f_0 + \Delta f' + \frac{(\Delta f'')^2}{2f_0 + \Delta f''}, \quad (2.17)$$

其中， $f_0$ 为自由电子的散射因子， $\Delta f'$ 和 $\Delta f''$ 为散射校正因子，与X-射线的波长和衍射角有关； $B(T)$ 为反映原子偏离其平衡点阵位置程度的德拜-瓦伦因子，包括静态( $B_S$ )和动态( $B_T$ ，为温度的函数)两部分：

$$B(T) = B_S + B_T; \quad (2.18)$$

$S(\tau)$ 为衍射矢量。

由公式(2.14)，可得到如下德拜-瓦伦因子的计算公式：

$$\ln \frac{I}{LPAmn|f|^2} = -2B(T) \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 + J, \quad (2.19)$$

其中， $J$ 为常数， $B(T)$ 可由 $\ln[I/(LPAmn|f|^2)] - (\sin \theta / \lambda)^2$ 的斜率求出。对较低温度下的大块晶体， $B_T$ 可很好地由德拜近似[281]表示；对立方晶系， $B(T)$ 为：

$$B(T) = B_S + \frac{6h^2 F(x)}{mk_B \Theta_D}, \quad (2.20)$$

其中， $m$ 、 $h$ 、 $k_B$ 分别为原子质量、普朗克常数、玻尔兹曼常数， $x = \Theta_D / T$ ， $\Theta_D$ 为晶体的德拜特征温度， $F(x)$ 为德拜函数：

$$F(x) = \frac{1}{4} + \frac{1}{x^2} \int_0^x \frac{\xi d\xi}{\exp(\xi) - 1}. \quad (2.21)$$

由式(2.20)，静态德拜-瓦伦因子 $B_S$ 和德拜特征温度 $\Theta_D$ 便可从 $B(T)-T$ 拟合得到。

## 2.1.2.5 宏观残余应力分析[282-286]

常用 X-射线应力测试方法为  $\sin^2 \psi$  法, 即测量样品在不同倾转角  $\psi$  (见图 2.2) 下某一高角衍射峰  $\{hkl\}$  的峰位, 由此计算出  $\{hkl\}$  晶面间距的变化(应变), 再根据应变-  $\sin^2 \psi$  关系图和 X-射线弹性常数计算出宏观残余应力。

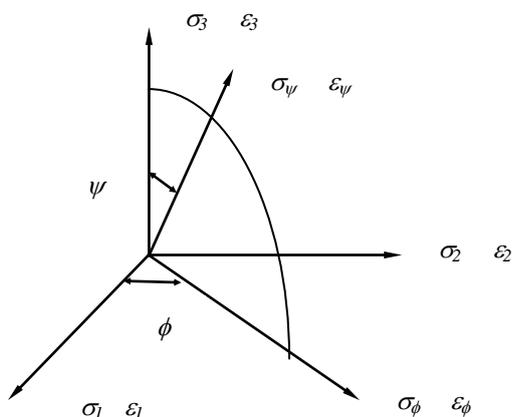


Fig. 2.2 Principle of the residual stress.

图 2.2 宏观残余应力分析原理图。

但对具有择优取向的材料, 在大部分测试方向上衍射峰的强度都很弱, 其峰位难以精确测量, 故不能应用经典的  $\sin^2 \psi$  方法。Hauk 首先提出晶粒组方法来计算具有择优取向材料的残余应力[287, 288], 即测量不同反射晶面  $\{hkl\}$  的应变, 为获得足够的衍射强度和足够的测量晶面  $\{hkl\}$ , 测量方向必须根据织构的形态来选择; 然后根据这些不同晶面归一化后的晶面间距应变和单晶体的 X-射线弹性常数计算出残余应力值。

对于具有丝织构的薄膜材料, 因其应力为绕表面垂直轴而对称的二维平面应力状态( $\sigma_1 = \sigma_2, \sigma_3 = 0$ ), 故对测试方向的选择可简化为对不同倾转角  $\psi$  的选择,  $\psi$  为测试晶面  $\{hkl\}$  与丝织构面  $\{HKL\}$  的夹角。对六角结构, 薄膜样品中任一方向

的应变 $\varepsilon_{33}$ 同应力的关系为[289, 290]:

$$\varepsilon_{33}' = [(s_{11}^* + s_{12}^* + 2s_{13}^*) \sin^2 \Psi + 2s_{13}^*] \sigma_1 \quad (2.22)$$

其中,  $s_{ij}^*$ 为单晶体的弹性柔度系数, 可从单晶体的弹性劲度系数算出。上式表明薄膜不同晶面的应变 $\varepsilon_{33}$ 同  $\sin^2 \psi$ 成线性关系, 残余应力可由直线的斜率求出。

## 2.2 扩展 X-射线吸收精细结构分析[291, 292]

EXAFS 是研究物质原子局域结构特征的有力工具, 它可给出配位距离、配位原子的种类和个数及无序度因子等重要信息。

### 2.2.1 EXAFS 实验原理

图 2.3 为 EXAFS 实验站示意图, 在贮存环内高速运动的电子经过弯转磁铁时, 沿电子轨道切线方向会产生电磁辐射, 电磁辐射经双晶单色器单色而变为波长可调的单色 X-射线。因平行双晶单色器与步进电机相连, 故可通过控制步进电机使双晶单色器连续转动, 从而获得波长连续变化的单色 X-射线。样品前后的探测器通常都采用气体电离室, 气体电离室产生的电荷(与其吸收的光子数成正比)在高性能放大器放大后经 VFC(电压频率转换器)转换成脉冲信号输往计数器, 并由计算机读数。计算机通过步进电机可控制样品室的位置。

设光束到达电离室 1 的强度为  $I_0$ , 电离室 1 的长度为  $X$ , 吸收系数为  $\mu$ , 则它记录的强度为:

$$I_d = I_0(1 - e^{-\mu X}), \quad (2.23)$$

而样品吸收前后的 X-射线强度  $I_0'$ 和  $I_t$ 分别为:

$$I_0' = I_0 e^{-\mu X}, \quad (2.24)$$

$$I_t = I_0' e^{-\mu_r d} = I_0 e^{-\mu X} e^{-\mu_r d}, \quad (2.25)$$

其中， $\mu_t$ 为样品吸收系数， $t$ 为样品的厚度。因此，可测试样品的吸收系数。

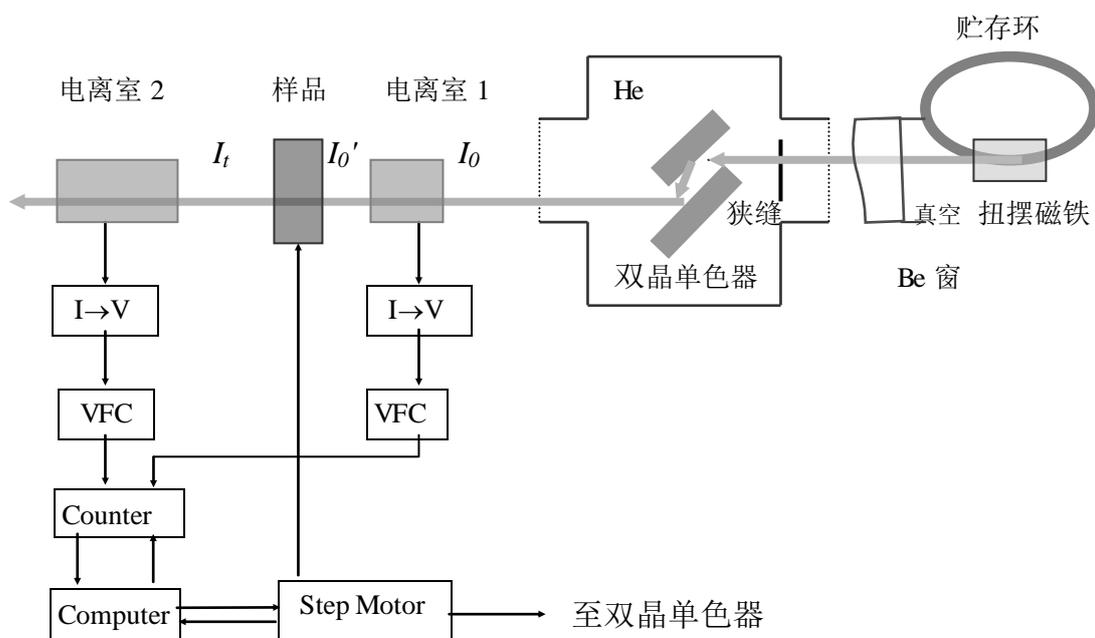


Fig. 2.3 Schematic representation of EXAFS station.

图 2.3 EXAFS 实验站示意图。

### 2.2.2 EXAFS 数据分析

EXAFS 数据分析的目的是求出 EXAFS 基本公式中的未知量[293]:

$$\chi(k) = \frac{m}{4\pi\hbar^2k} \sum_j \frac{N_j}{R_j^2} f_j(2k) e^{-2R_j/\lambda} e^{-2\sigma_j^2k^2} \sin[2kR_j + \delta_j(k) + \varphi_j(k)], \quad (2.26)$$

其中， $\chi(k)$ 为 EXAFS 函数， $m$  为 X-射线光电子质量， $\hbar$  为约化普朗克常数， $j$  表示与吸收光原子邻近的  $j$  配位层， $N_j$  为第  $j$  壳层上的配位原子个数， $R_j$  为  $j$  壳

层上的原子与吸收光原子的距离,  $f_j(2k)$ 为从  $j$  壳层散射的光电子反散射波振幅:

$$f_j(2k) = \frac{1}{2k} \sum_j (2j+1) e^{i\delta_j} \sin \delta_j (-1)^j, \quad (2.27)$$

$\sigma_j$  为原子间距变动的均方根偏离, 即无序度因子,  $\lambda$  为光电子的自由程,  $\delta_j(k)$  和  $\varphi_j(k)$  为由中心原子及  $j$  壳层原子散射引起的相移函数。  $k$  为自由电子波矢:

$$k = \frac{\sqrt{2m(\hbar\omega - E_0)}}{\hbar}, \quad (2.28)$$

其中,  $\omega$  为入射 X-射线角频率,  $E_0$  为吸收边处的能量。我们感兴趣的物理量是  $R_j$ 、 $N_j$  和  $\sigma_j$ , 其它几个物理量, 如反散射振幅  $f_j(2k)$ 、相移函数  $\delta_j(k)$  和  $\varphi_j(k)$ , 是通过理论计算或与已知结构的模型化合物相比较而得到。

EXAFS 数据分析的具体过程[292]是: 由测量到的吸收谱  $\mu(E)$  通过背景扣除和标准化处理, 将  $\mu(E)$  在吸收边以上的振荡部分  $\chi(k)$  分离出来, 然后将  $\chi(k)$  进行  $k$  空间转换和傅立叶变换而得到径向分布函数, 再用傅立叶滤波和逆变换分离式 (2.26) 中的各项, 最后通过理论计算或与标准模型化合物比较, 消去  $f_j(2k)$ 、 $\delta_j(k)$  和  $\varphi_j(k)$ , 求得所要的物理量  $R_j$ 、 $N_j$  和  $\sigma_j$ 。

## 第三章 实验结果、分析讨论

### 3.1 非晶晶化法制备纳米晶体 Se 的原子局域结构

**摘要：**本节首先在室温测量 CAM 法制备纳米晶体 Se(13-60 nm)的 X-射线吸收谱，然后对吸收谱进行背景扣除、标准化、傅立叶变换和反变换、最小二乘法拟合等处理，获得纳米晶体 Se 的最近邻原子配位距离、配位数、无序度因子等局域结构参数。联系前期的研究结果，分析了纳米晶体 Se 的结构特征。

#### 3.1.1 引言

前期常温 XRD 和原位低温 XRD 研究显示，CAM 法制备的纳米晶体 Se 的微观应变、晶胞体积、点阵畸变和膨胀系数随晶粒减小而明显增大，德拜特征温度随晶粒减小而降低[157, 177]。如图 3.1.1 所示，三角结构的 Se 是由螺旋形大分子 $[\text{Se-}]_n$ 链构成， $[\text{Se-}]_n$ 链沿  $c$ -轴方向伸展，具有  $3_1$  或  $3_2$  对称，每一螺旋周期为三个 Se 原子[294]； $[\text{Se-}]_n$ 链内原子以较强的共价键结合， $[\text{Se-}]_n$ 链间原子则是以较弱的范德瓦尔斯力结合[295, 296]。因 XRD 峰是所有满足布拉格条件的原子衍射结果，故单从 XRD 结果难以区分纳米晶体 Se 上述结构和热学参数的变化源于 $[\text{Se-}]_n$ 链内还是 $[\text{Se-}]_n$ 链间的结构变化。因此，有必要研究纳米晶体 Se 的原子局域结构(如 $[\text{Se-}]_n$ 链内和链间的键长、配位数等)与晶粒尺寸的关系。

本节即用 EXAFS 分析 CAM 法制备的纳米晶体 Se(13-60 nm) 和淬态非晶 Se 的原子局域结构特性。

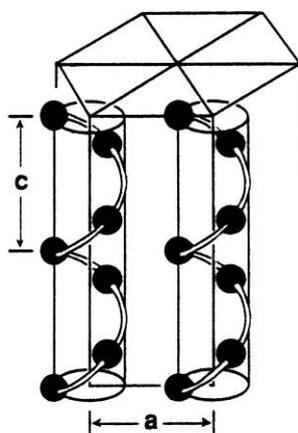


Fig. 3.1.1 Structure of helical trigonal Se [294].

图 3.1.1 螺旋形三方硒的结构模型[294]。

### 3.1.2 实验过程

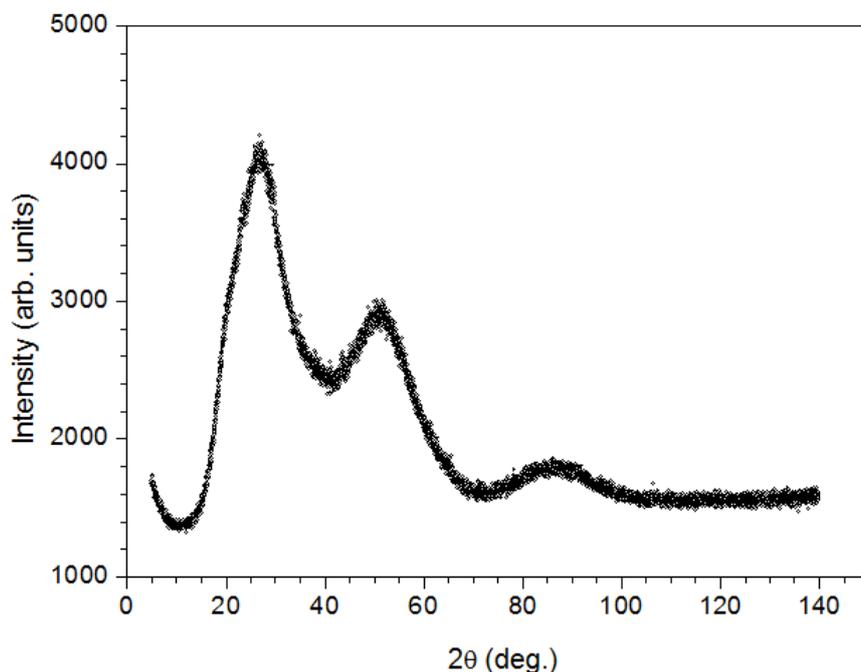
#### 纳米晶体 Se 的制备

将 50 g 高纯非晶 Se 粉(*a*-Se, 99.999 %)密封于真空度为  $10^{-5}$  Torr 的石英管中, 在 673 K 熔化并保温 1 h, 随后在液氮中淬火得到直径为 10 mm 长约 40 mm 的非晶 Se 棒。在 *a*-Se 棒的不同位置取样, XRD 分析表明均为非晶态(见图 3.1.2)。将 *a*-Se(仍封于石英管中)在 333 K 水浴处理 400 h, 然后在不同晶化温度下(363-470 K)保温 1.5 h, 使之完全晶化, 最后以 0.2 K/min 缓慢冷至室温。XRD 表明退火后的 Se 为三角结构, 其晶粒尺寸随退火温度的升高而增大(见表 3.1.1)。

**Table 3.1.1** List of the annealing temperature  $T_m$  and the mean grain size  $D$  in the as-crystallized nanocrystalline Se.

表 3.1.1 CAM 法制备纳米晶体 Se 的平均晶粒尺寸  $D$  和退火温度  $T_a$ 。

| Sample    | A    | B   | C   | D   |
|-----------|------|-----|-----|-----|
| $T_a$ (K) | -    | 363 | 403 | 470 |
| $D$ (nm)  | a-Se | 13  | 23  | 60  |



**Fig. 3.1.2** The X-ray diffraction pattern of the as-quenched amorphous Se.

**图 3.1.2** 大块非晶态 Se 的 X-射线衍射谱。

#### 扩展 X-射线吸收精细结构分析

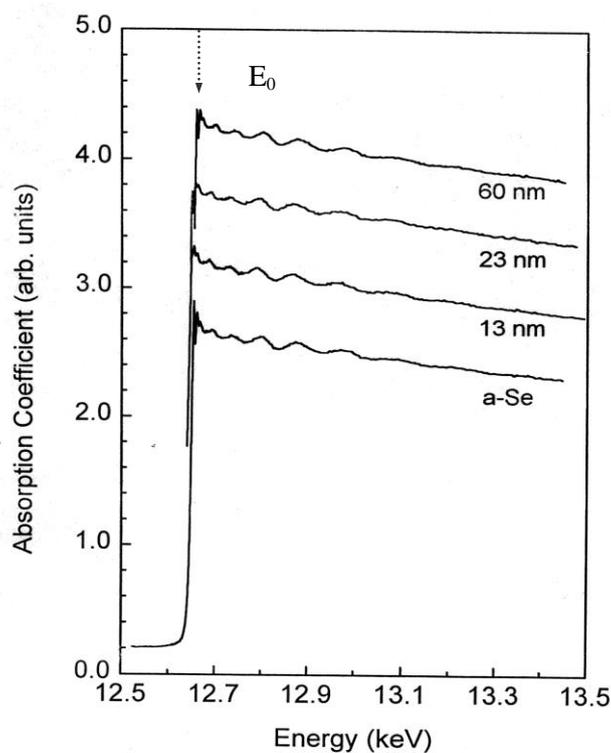
纳米晶体 Se 的 EXAFS 分析在北京正负电子对撞机(BEPC)同步辐射装置(BSRF)的 4W1B 光束上的 EXAFS 实验站完成。同步 X-光由 Si(111)双晶单色器单色化,其能量为 3.5-22 keV,束流为 50-80 mA,在 8 keV 处能量分辨率为  $2 \times 10^{-4}$ 。纳米晶体 Se 的 K 吸收边在室温以透射方式测量,为减小样品对高次谐波<sup>[附注1]</sup>的吸收,将双晶单色器的第二块晶体稍微转离平衡位置。入射电离室充入 Ar,透射电离室充入 Ar(75 vol.%)和 N<sub>2</sub>(25 vol.%)混合气体。用于 EXAFS 测量的 Se 粉末样品(400 目)由纳米晶 Se 和非晶 Se 研磨而来,在透射样品的制备上,考虑样品厚度和均匀性对吸收谱的影响而使之满足精确测量的条件。

附注 1: 是因同步辐射 X-射线源的波长范围很宽而在同一布拉格角晶体单色器同一晶面产

生的高次衍射，其对 EXAFS 的影响见文献(297)。

### 3.1.3 结果及讨论

图 3.1.3 为非晶态 Se 和纳米晶 Se 的 K 边 X-射线吸收谱。可见，随 X-射线能量的增加，各样品的吸收系数在 Se K 边吸收边阈值  $E_0$  附近迅速增至极大值，随后表现出周期性的振荡。



**Fig. 3.1.3** X-ray absorption spectra of amorphous Se and nanocrystalline Se.

图 3.1.3 非晶态 Se 和纳米晶 Se 的 X-射线吸收谱。

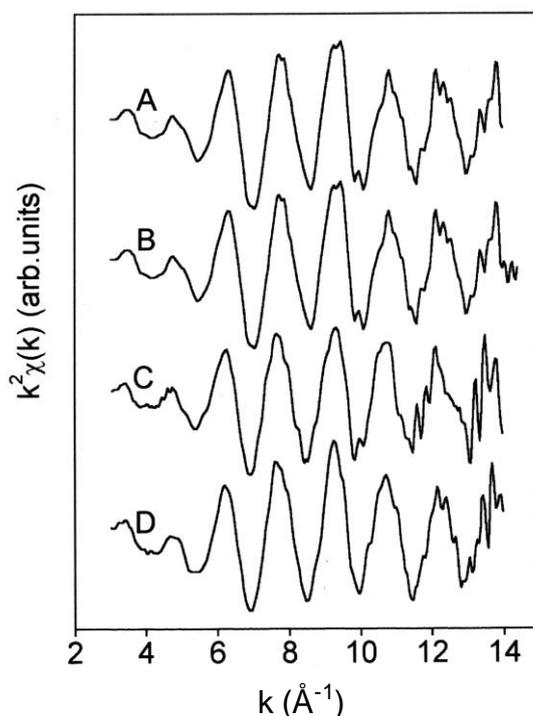
#### 3.1.3.1 背景扣除

X-射线吸收谱在吸收边以上的振荡部分是几个近邻原子壳层一起产生的 EXAFS，它包括重要的原子局域结构信息，所以，需将其从吸收谱中分离出来。

具体做法[291, 298]为: 用最小二乘法将吸收谱的平滑部分(孤立原子的吸收)用多项式  $a_1E^3+a_2E^4+a_3$ ( $E$  为光子能量,  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  为常数)拟合, 再将拟合的慢变化背景部分从吸收谱中扣除掉, 剩下高频振荡的 EXAFS 函数。

### 3.1.3.2 标准化处理及 $k$ 空间转换

为使测量的数据可比, 须扣除样品量的影响, 即标准化处理[299]。定义吸收系数在吸收边处的突变高度为“边阶”, 其大小与样品量成正比, 将所有数据与“边阶”相比即得到标准化的 EXAFS 谱。再将经背景扣除和标准化处理的 EXAFS 谱转换成光电波矢  $k$  的函数(见公式(2.28)), 其中,  $E_0$  取第一个吸收峰峰顶的能量值。图 3.1.4 为非晶 Se 和纳米晶 Se 的 EXAFS 振荡  $k^2\chi(k)$ , 可见,  $a$ -Se 和纳米晶 Se 具有相似的 EXAFS 振荡。



**Fig. 3.1.4** EXAFS  $k^2\chi(k)$  for amorphous Se and nanocrystalline Se.

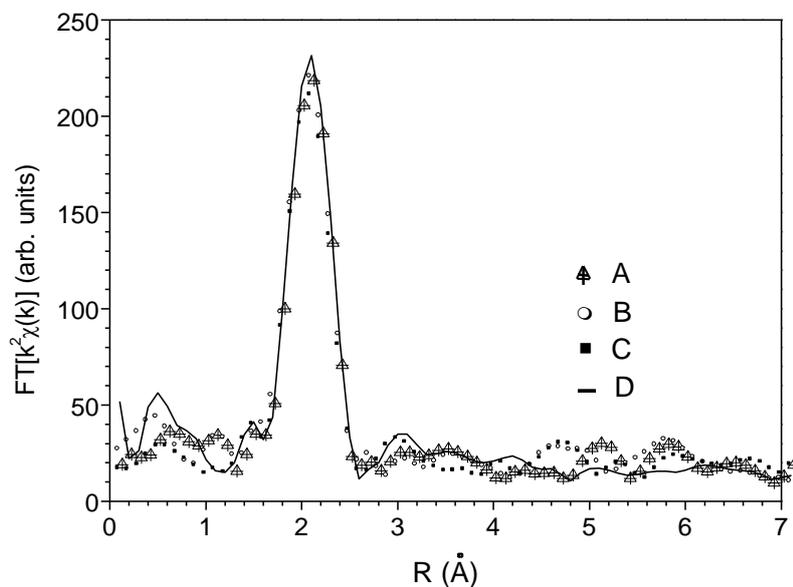
图 3.1.4 非晶态 Se 和纳米晶 Se 的 EXAFS 振荡  $k^2\chi(k)$ 。

### 3.1.3.3 傅立叶变换

傅氏变换[298]是将  $k^2\chi(k)$  在  $3.0 \text{ \AA}^{-1} < k < 14.0 \text{ \AA}^{-1}$  范围内从  $k$  空间转变到  $R$  空间而得到平均的径向分布函数:

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{3.0}^{14.0} k^2 \chi(k) e^{2ikr} dk. \quad (3.1.1)$$

图 3.1.5 为  $a$ -Se 和纳米晶 Se 的径向分布函数  $FT[k^2\chi(k)]$ , 位于  $2 \text{ \AA}$  附近的主峰对应于 Se 原子的第一配位壳层, 由链内两个最近邻原子贡献; 而第二、第三配位峰在  $a$ -Se 和纳米晶 Se 中均未发现。13 nm 和 23 nm Se 样品的第一配位峰强度比 60 nm Se 样品的分别低 6 % 和 8 %, 这一数值远小于在 IGC 制备的纳米晶体 Pd(21 %, 16 nm)、Cu(32 %, 10 nm) 和 W(52 %, 5-15 nm) 中观察到的减小量 [300, 301]。  $a$ -Se 的第一配位峰强比纳米晶 Se 的小, 在晶体 Si 和 Ge 的非晶化过程中, 亦发现最近邻配位峰因结构无序而逐渐减小[302, 303]。



## 3.1.3.4 局域结构参数

## 3.1.3.4 原子局域结构参数

为获得第一配位壳层的结构参数，将  $FT[k^2\chi(k)]$  中第一配位壳层峰进行傅氏逆变换回到  $k$  空间，从而获得第一壳层的 EXAFS 函数；再用最小二乘法单散射理论[304]来拟合第一壳层的 EXAFS 函数，如图 3.1.6 所示，从而得到样品 Se 的第一配位壳层的键长、配位数和无序度因子，如表 3.1.2 所列， $\alpha$ -Se 和纳米晶 Se 的配位数、键长和无序度因子在实验误差范围内几乎不变，这些数值同文献 (305-307) 所报导的值亦相符合： $\alpha$ -Se 薄膜的配位数为 2.15，键长为  $2.32 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ，晶体 Se 薄膜的键长为  $2.36 \pm 0.01 \text{ \AA}$ [306]。

**Table 3.1.2.** The structure parameters for amorphous Se and nanocrystalline Se by the least-square curve fitting based on a single scattering theory [304].

**表 3.1.2** 非晶态 Se 和纳米晶 Se 的第一配位壳层的配位数、键长和无序度因子。

| Sample | Coordination numbers<br>(Se-Se) | Bond length<br>( $\text{\AA}$ ) | Debye-Waller factors<br>( $\text{\AA}^2$ ) |
|--------|---------------------------------|---------------------------------|--|
| A      | $2.14 \pm 0.03$                 | $2.35 \pm 0.02$                 | $0.016 \pm 0.001$                          |
| B      | $2.15 \pm 0.03$                 | $2.36 \pm 0.02$                 | $0.016 \pm 0.001$                          |
| C      | $2.05 \pm 0.03$                 | $2.37 \pm 0.02$                 | $0.018 \pm 0.001$                          |

R ( $\text{\AA}$ )

**Fig. 3.1.5** Fourier transform for amorphous Se and nanocrystalline Se.

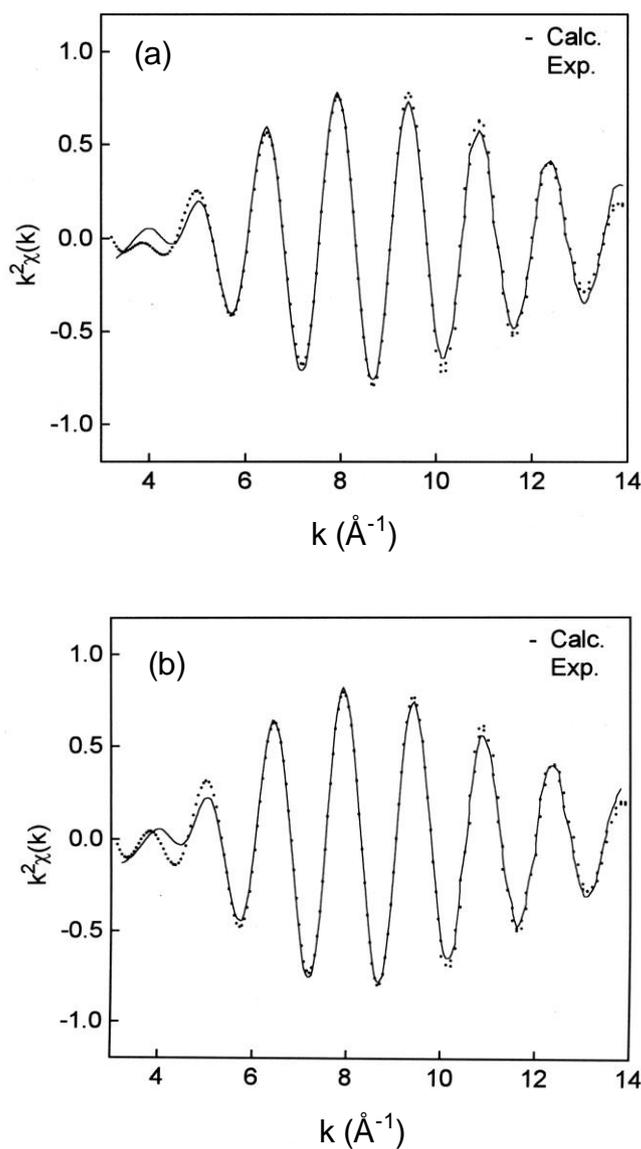
**图 3.1.5** 非晶态 Se 和纳米晶 Se 的径向分布函数。

纳米晶体 Se 的原子最近邻距离  $l$  与其点阵参数  $a$  和  $c$  有如下关系[295]:

$$l^2 = \left(\frac{c}{3}\right)^2 + (ma)^2, \quad (3.1.2)$$

已知  $l_0 = 2.373 \text{ \AA}$ ,  $a_0 = 4.3662 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 4.9536 \text{ \AA}$ , 故常数  $m = 0.3903$ 。将前期测量的点参

代入上式，可算出纳米晶体 Se 的最近邻距离  $l$ 。图 3.1.7 为由 XRD 和 EXAFS 计算的纳米晶体 Se 的最近邻距离  $l$  随晶粒尺寸的变化，可见，在测量误差范围内( $\pm 1\%$ )， $l$  随晶粒尺寸的变化保持不变，XRD 和 EXAFS 测量结果相符。



**Fig. 3.1.6** The EXAFS  $k^2\chi(k)$  corresponding to the first-neighboring coordination for amorphous Se (a) and nanocrystalline Se with grain size of 60 nm (b). The

solid line is the least-square fitting based on single scattering theory[304].

图 3.1.6 非晶态 Se (a)和纳米晶 Se(60 nm, b)第一配位壳层的 EXAFS 振荡  $k^2\chi(k)$ ,

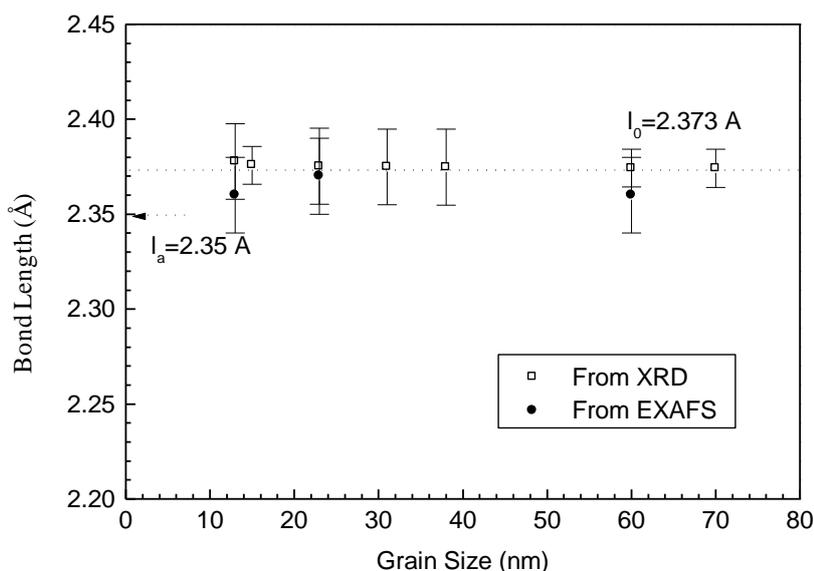


Fig. 3.1.7 The bond length for amorphous Se and nanocrystalline Se from EXAFS and XRD measurements against the mean grain size.

7 图 3.1.7 XRD 和 EXAFS 计算的非晶态 Se 和纳米晶 Se 的原子最近邻配位距离  $l$ 。

实线为最小二乘法单散射理论的模拟结果[304]。

### 3.1.3.5 讨论

纳米晶体 Se 原子第一配位壳层的键长、配位数和无序度因子不随晶粒尺寸而变表明, 其 $[-\text{Se}-]_n$ 链内原子结构同平衡态结构比无明显变化。前期研究发现纳米晶体 Se 的点阵参数  $a$  随晶粒减小而明显增大[157],  $a$  为 $[-\text{Se}-]_n$ 链间次近邻距离, 故  $a$  之增大说明 $[-\text{Se}-]_n$ 链间距离被拉大。这可定性地从 $[-\text{Se}-]_n$ 链内原子共价键作用比 $[-\text{Se}-]_n$ 链间分子键作用强来理解。随晶粒减小, 更多的晶界被引至晶体中, 晶界和晶粒间的交互作用使晶界附近的晶格发生变化; 而这一变化具有方向性: 以范德瓦尔斯力结合的 $[-\text{Se}-]_n$ 链易受影响, 链间距离被拉大, 而链内以强

共价键结合的原子结构不变。

早期对 IGC 法制备的纳米金属 Cu、Pd、W 等的 EXAFS 研究发现, 同相应的粗晶材料相比, 这些纳米晶体径向分布函数中各配位壳层的峰强要小得多 (21-52 %), 且第一壳层的配位数从粗晶的 12 (Cu、Pd) 减至 10.5 (纳米晶体 Cu) 和 10.9 (纳米晶体 Pd), 作者用“类气态”晶界结构模型来解释这些现象[131, 300, 301, 308, 309]。本实验中, 当纳米晶体 Se 的晶粒从 60 nm 减至 13 nm 时, 对应第一配位壳层的峰强度仅减小 6-8 %, 且第一壳层的配位数不变, 表明纳米晶体 Se 的晶界不是“类气态”结构。这与热分析实验相符: 纳米晶体 Se 的晶界焓与小角晶界能相当(0.33-0.25 Jm<sup>-2</sup>)[149]。最近, Panfilis 对纳米 Pd 超细粉进行系统的 EXAFS 研究, 发现早期观察到的纳米晶体 Pd 的配位数减小可用纳米颗粒表层原子配位数的减小来解释, 而非“类气态”结构所致[310]。Eastman 亦得到与 Panfilis 相似的结论[311]。此外, 为消除透射 EXAFS 中人为的影响因素, Stern 等用荧光 EXAFS 研究纳米晶体 Cu(13 nm)的局域结构, 发现其晶界结构与粗晶 Cu 晶界相似[312]。对于纳米晶体 Se 的晶界结构特征, 进一步的实验(如 HREM)有待进行。

小结:

1. 随晶粒减小, 纳米晶体 Se 的链内结构(键长、配位数及无序度因子)不变, 链间距离被拉大。
2. 纳米晶体 Se 的晶界处于低能态, 非“类气态”晶界结构。

### 3.1 非晶晶化法制备纳米晶体 Se 的原子局域结构

---

## 3.2 机械研磨过程中纳米晶体 Fe 的结构演化

**摘要：**本节利用 XRD、DSC 和 TEM 等方法研究纳米晶体 Fe 在 MM 过程中结构参数(晶粒尺寸、微观应变、静态德拜-瓦伦因子)和热学参数(膨胀系数、贮存焓和德拜温度)的变化，并进一步分析讨论其晶界结构的变化。

### 3.2.1 引言

如 1.3.2 节所述，MM 技术是制备纳米晶体材料的有效方法。研究表明，几乎所有晶体材料在 MM 过程中都会出现一个最小晶粒尺寸  $D_{min}$ ， $D_{mi}$  不再随研磨时间的变化而变[50-52, 313, 314]；Eckert 发现 *fcc* 结构纯金属的  $D_{mi}$  与熔点  $T_m$  有一定关系[52]。显然， $D_{min}$  反映了材料在 MM 过程中形变与恢复的动态平衡，与纳米晶体材料的塑性变形机制等因素有关。另外，在一些体系中，发现微观应变  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  和贮存焓  $\Delta H$  在晶粒尺寸降至  $D_{min}$  时具有极大值，进一步的研磨使  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  和  $\Delta H$  下降[50, 170]。这暗示了在  $D_{min}$  研磨阶段，尽管纳米晶体的晶粒尺寸不变，但其微观结构却可能发生变化。

本节即研究纯 Fe 在 MM 过程中微观结构( $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ ，静态德拜因子)和热学参数(膨胀系数、 $\Delta H$ 、德拜温度)的变化。选择 Fe 是为减少的污染。

### 3.2.2 实验过程

纯 Fe 粉(99.95 %)于室温在行星式球磨机(见图 3.2.1)中进行机械研磨。行星式球磨机装有四个对称分布的磨罐，研磨时，磨罐以角速度  $\omega_p$  公转，同时又以  $\omega_s$  自转；为避免氧化，将 Fe 粉密封于充满 Ar 的罐中，球粉比选为 30:1。

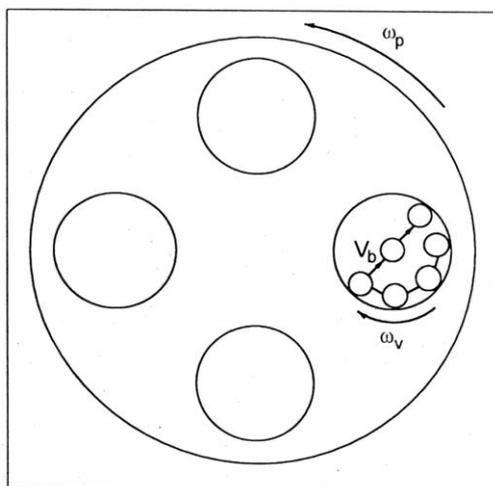


Fig. 3.2.1 The rotation mode of a planetary ball mill.

图 3.2.1 行星式球磨机的工作示意图。

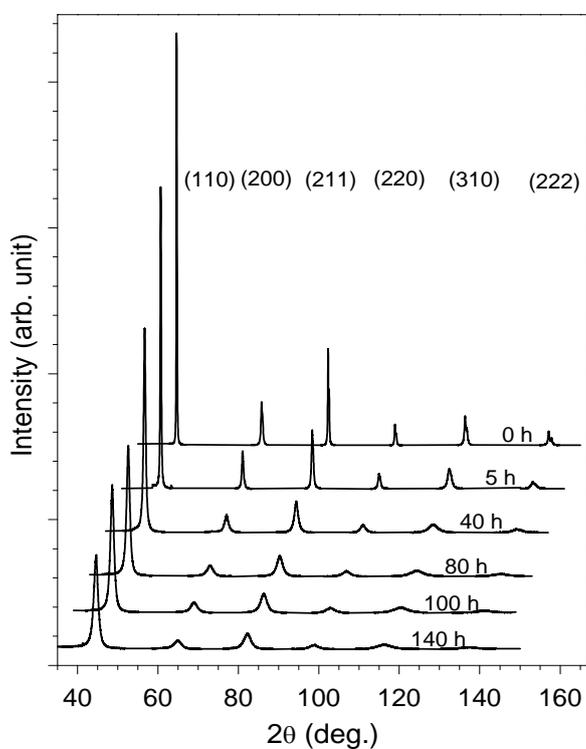
定量 XRD 实验在 Rigaku DMAX/2400 衍射仪上完成。衍射仪装有旋转 Cu 靶，管压为 40 kV，管流为 100 mA，Cu 的  $K_\alpha$  辐射由(0002)石墨单晶单色器选择；发射狭缝、散射狭缝及接收狭缝分别选为  $0.5^\circ$ 、 $0.5^\circ$  和 0.15 mm， $\theta$ - $2\theta$  步进扫描(步长为  $2\theta=0.02^\circ$ ，每步计数时间为 10 s)在室温( $293\pm 1$  K)下进行。低温 XRD 实验( $87$ - $273$  K)在同一衍射仪上完成。将低温附件装于样品台上以实现低温环境，样品通过金属杆由液氮冷却，由电阻丝加热；温度用铜-康铜热电偶测试，测温误差为  $\pm 2$  K；对 Fe 的六个衍射峰{110}、{200}、{211}、{220}、{310}和{222}进行分段步进扫描，步长为  $2\theta=0.02^\circ$ ，计数时间为 1 s。

热分析实验在 Pekin-Elmer DSC-7 上完成。将 Fe 粉(10-25 mg)封于 Al 坩埚中，在流动的 Ar 中以 10 K/min 的速率加热。用标样 Zn、In 校正 DSC-7 的测温精度为  $\pm 0.2$  K，能量精度为 0.04 mJ/s。TEM 分析在 Philips EM 420 上进行，加速电压为 100 kV，将 Fe 粉置于 Cu 网上即可进行 TEM 观察。成分分析采用化学分析法，氧含量测试则在 LECO TC-436 O/N 分析仪上完成。

### 3.2.3 实验结果

#### 3.2.3.1 晶粒尺寸和微观应变

图 3.2.2 为 Fe 粉在不同研磨阶段的 XRD 谱。可见，随机械研磨的进行，Fe 的衍射峰强逐渐降低，且明显宽化；同 JCPDS 卡片相比[315]，Fe 的相对衍射峰强却无明显变化，表明在研磨过程中没有引入明显的择优取向。

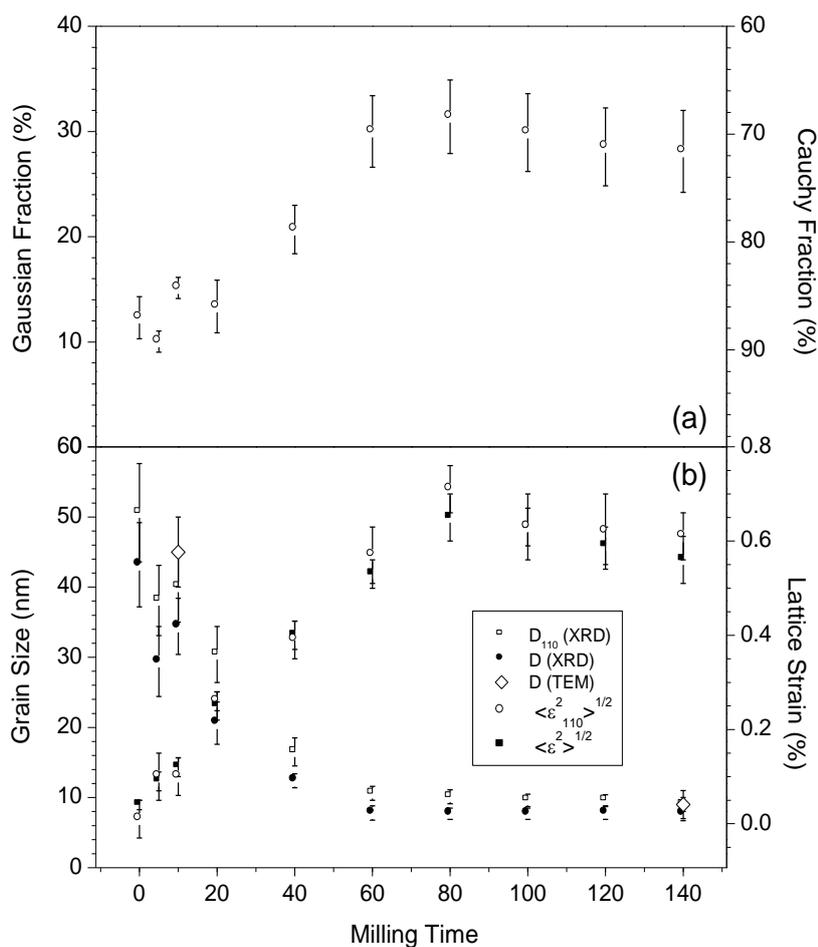


**Fig. 3.2.2** XRD lines of the milled Fe samples with different milling times.

图 3.2.2 不同研磨时间 Fe 样品的 XRD 谱,上面谱线相对下面分别向高角移动 5°。

Pseudo-Voigt 函数拟合 Fe 的实验测试峰表明，实测峰可用柯西函数来近似（见图 3.2.3(a)），已知仪器宽化(由 SiO<sub>2</sub> 标样标定)为高斯函数，故可将仪器宽化从实测峰中分离出去而得到结构宽化峰。由式(2.3)可算出不同研磨时间( $t_m$ )Fe 的

平均晶粒尺寸  $D$  和微观应变  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  及沿  $\langle 110 \rangle$  方向的晶粒尺寸和微观应变  $D_{110}$  和  $\langle \varepsilon_{110}^2 \rangle^{1/2}$ , 如图 3.2.3(b)所示。可见,  $D$  从  $43 \pm 8$  nm (0 h) 降至  $8 \pm 1$  nm (6 h) 并保持不变; 文献报导机械研磨 Fe 的  $D_{min}$  为 8 nm [50]、9.9 nm [313]、13 nm



**Fig. 3.2.3** Milling time dependence of Gaussian/Cauchy fraction of XRD reflections (a) and  $D$ ,  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ ,  $D_{110}$ ,  $\langle \varepsilon_{110}^2 \rangle^{1/2}$  (b) of the milled Fe samples.

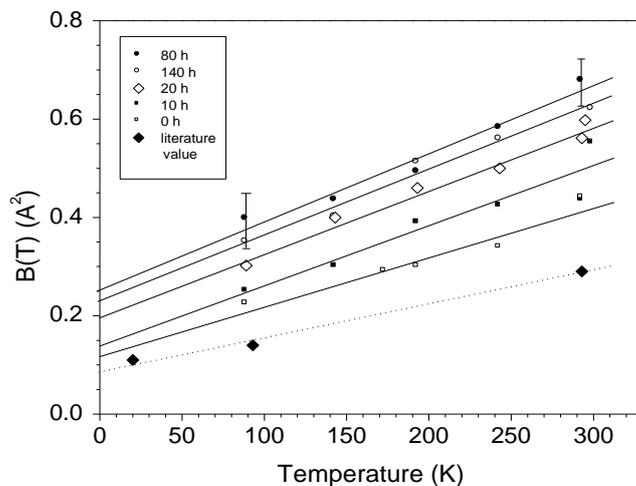
**图 3.2.3** 不同研磨时间 Fe 样品的 XRD 峰高斯分数(a), 平均晶粒尺寸  $D$  和微观应变  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  及沿  $\langle 110 \rangle$  方向的晶粒尺寸  $D_{110}$  和微观应变  $\langle \varepsilon_{110}^2 \rangle^{1/2}$  (b)。

[174], 同本实验观察到的  $D_{min}$  相近。 $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  在研磨初期从 0 增至  $0.65 \pm 0.05\%$  (80 h), 并随进一步研磨降至  $0.56 \pm 0.05\%$  (140 h); 文献报导 Fe 的  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  在 0.4-0.6 % 之间[174, 313], 同本实验观察到的值亦相符。由 TEM 照片统计计算的晶粒尺寸与 XRD 计算的  $D$  相符, 如图 3.2.3(b)所示。

此外, 随 MM 的进行,  $D$  和  $D_{110}$  的差别不断减小:  $t_m > 40$  h 时,  $D \approx D_{110}$ , 表明纳米晶体 Fe 的晶粒在研磨过程中逐渐变成等轴晶。在整个 MM 过程中,  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  与  $\langle \varepsilon_{110}^2 \rangle^{1/2}$  相差不大, 表明微观应变无明显方向性; 但文献中却报导纳米晶体材料的微观应变具有明显的各向异性(详见 1.4.2 节), 这反映了不同方法制备纳米晶体材料的各自不同的结构特征。

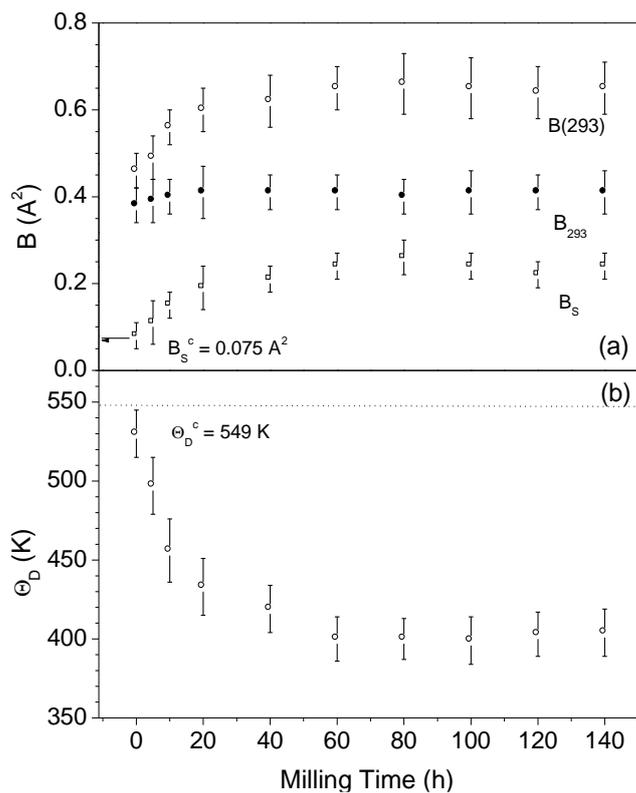
### 3.2.3.2 德拜-瓦伦因子和德拜温度

根据 XRD 理论, 德拜-瓦伦因子和德拜温度可由 XRD 峰的积分强度计算(详见 2.1.2.4 节)。图 3.2.4 为计算得到的纳米晶体 Fe 的德拜-瓦伦因子  $B(T)$  随温度  $T$  的变化。随  $T$  和  $t_m$  的增加,  $B(T)$  亦增大。用德拜理论(公式(2.20))对  $B(T)-T$  进行拟合, 可得到静态德拜-瓦伦因子  $B_S$  和德拜特征温度  $\Theta_D$ , 图 3.2.4 中实线为对各实验点的拟合, 虚线是对文献值的拟合。拟合得到的  $B_S$  和  $\Theta_D$  随  $t_m$  的变化关系如图 3.2.5 所示, 可见, 随  $t_m$  的增加,  $B_S$  从  $0.10 \pm 0.03 \text{ \AA}^2$  (0 h) 增至  $0.25 \pm 0.04 \text{ \AA}^2$  (80 h), 随后又减至  $0.21 \pm 0.03 \text{ \AA}^2$  (140 h)。对文献值[316]拟合得到粗晶 Fe 的静态德拜-瓦伦因子  $B_S^C$  为  $0.075 \text{ \AA}^2$ , 同初始 Fe 粉的  $B_S$  相近。根据  $B(T) = B_S + B_T$ , 由实验值  $B_S$  和  $B(293K)$  可算出  $B_{293K}$ , 如图 3.2.5(a)所示,  $B_{293K}$  在整个 MM 过程中保持不变。随  $t_m$  从 0 h 增至 80 h,  $\Theta_D$  从  $461 \pm 15 \text{ K}$  减至  $383 \pm 13 \text{ K}$ , 且随进一步研磨无明显变化, 初始 Fe 粉的  $\Theta_D$  小于文献报导粗晶体 Fe 的特征温度  $\Theta_D^c (=549 \text{ K})$ [316], 因初始 Fe 粉中存有一定缺陷所致。



**Fig. 3.2.4** The  $B(T)$  for different milled Fe samples against temperature.

**图 3.2.4** 不同球磨时间 Fe 样品的德拜-瓦伦因子  $B(T)$  随温度的变化关系。



**Fig. 3.2.5** Plots of  $B(293K)$ ,  $B_S$ ,  $B_{293K}$ (a) and  $\Theta_D$ (b) for milled Fe vs milling time.

**图 3.2.5** 不同研磨时间 Fe 样品的  $B(293K)$ 、 $B_S$ 、 $B_{293K}$ (a) 及德拜温度  $\Theta_D$ (b)。

### 3.2.3.3 TEM 分析、成分分析

为进一步获得机械研磨 Fe 的微观结构和颗粒形态等信息,用 TEM 观察不同研磨阶段的 Fe 粉。由 TEM 观察知,球磨后的 Fe 粉为直径在微米量级和亚微米量级的球形或椭球形颗粒,每个颗粒均为多晶体,由大量纳米晶粒组成。图 3.2.6 为球磨 10 h 和 140 h 后的 Fe 粉 TEM 暗场照片,可见,在球磨初期( $t_m=10$  h),晶粒大小很不均匀,表明 Fe 颗粒内部发生部分变形(图 3.2.6(a));但随着球磨的进行,晶粒大小变均匀,且从对应的衍射环可看出,相邻晶粒的晶体取向是随机的(图 3.2.6(b))。此外,从 TEM 照片中估算球磨 140 h 后 Fe 的晶粒尺寸为 9 nm,这一数值同 XRD 分析结果相符。

因 Fe 粉经历了长时间的机械研磨,故杂质的引入是不可避免的。化学分析和氧含量测试表明,经 140 h 研磨的 Fe 样品中含有 0.05 wt. % Cr 和 1 at. % O,表明 Fe 样品中的杂质含量不高,不会对纳米晶体 Fe 的结构演化产生决定性的影响。

### 3.2.3.4 热膨胀系数

机械研磨的纳米 Fe 样品在不同温度(87-293 K)的点阵参数  $a$  可由 XRD 峰的峰位算出(详见 2.1.2.3 节)。图 3.2.7 为  $a$  随温度  $T$  的变化关系,可见,随  $T$  的下降, $a$  在测试温度范围内呈线性减小,且  $t_m=80$  h 时,直线斜率的绝对值最大。纳米晶体 Fe 的平均线性热膨胀系数( $\alpha_L^{nc}$ )可由各  $a$ - $T$  直线的斜率算出,如图 3.2.8 所示。可见,随  $t_m$  从 0 h 增加到 80 h,  $\alpha_L^{nc}$  从  $(0.8\pm 0.2)\times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  增至  $(2.5\pm 0.4)\times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,而后随进一步研磨又减至  $(1.2\pm 0.4)\times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (140 h)。文献报导热膨胀仪测量粗晶 Fe 在 300 K 的线性热膨胀系数  $\alpha_L^c$  为  $1.1\times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [317],这一数值接近初始 Fe 粉的膨胀系数[317]。

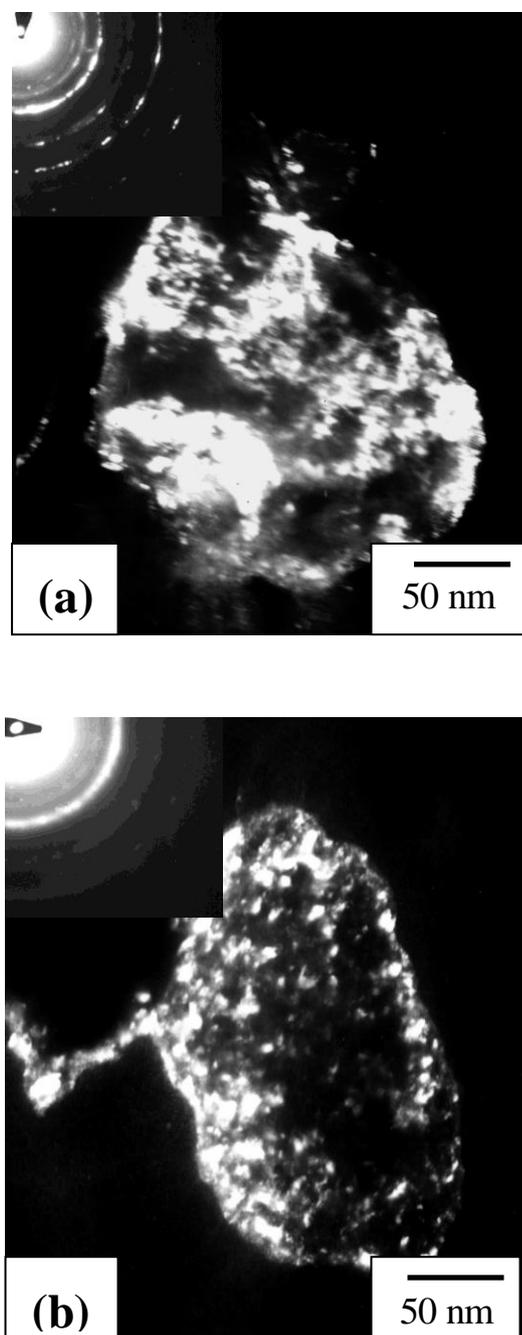
### 3.2.3.3 TEM 分析、成分分析

为进一步获得机械研磨 Fe 的微观结构和颗粒形态等信息,用 TEM 观察不同研磨阶段的 Fe 粉。由 TEM 观察知,球磨后的 Fe 粉为直径在微米量级和亚微米量级的球形或椭球形颗粒,每个颗粒均为多晶体,由大量纳米晶粒组成。图 3.2.6 为球磨 10 h 和 140 h 后的 Fe 粉 TEM 暗场照片,可见,在球磨初期( $t_m=10$  h),晶粒大小很不均匀,表明 Fe 颗粒内部发生部分变形(图 3.2.6(a));但随着球磨的进行,晶粒大小变均匀,且从对应的衍射环可看出,相邻晶粒的晶体取向是随机的(图 3.2.6(b))。此外,从 TEM 照片中估算球磨 140 h 后 Fe 的晶粒尺寸为 9 nm,这一数值同 XRD 分析结果相符。

因 Fe 粉经历了长时间的机械研磨,故杂质的引入是不可避免的。化学分析和氧含量测试表明,经 140 h 研磨的 Fe 样品中含有 0.05 wt. % Cr 和 1 at. % O,表明 Fe 样品中的杂质含量不高,不会对纳米晶体 Fe 的结构演化产生决定性的影响。

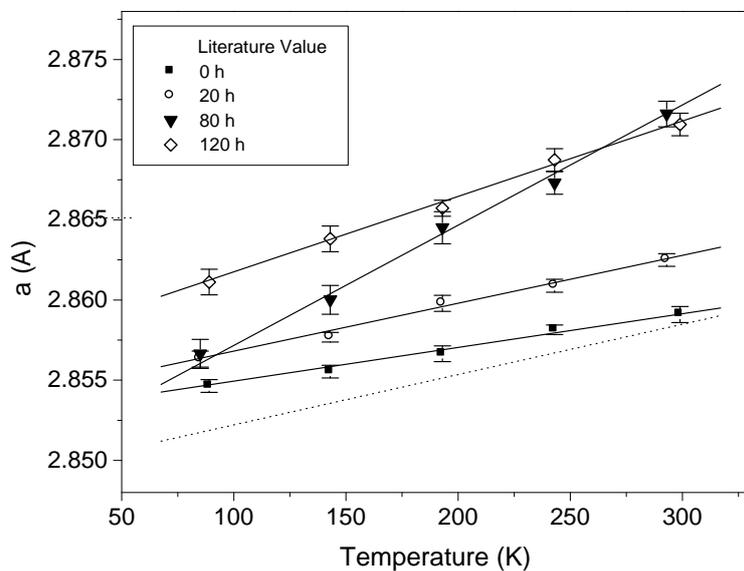
### 3.2.3.4 热膨胀系数

机械研磨的纳米 Fe 样品在不同温度(87-293 K)的点阵参数  $a$  可由 XRD 峰的峰位算出(详见 2.1.2.3 节)。图 3.2.7 为  $a$  随温度  $T$  的变化关系,可见,随  $T$  的下降, $a$  在测试温度范围内呈线性减小,且  $t_m=80$  h 时,直线斜率的绝对值最大。纳米晶体 Fe 的平均线性热膨胀系数( $\alpha_L^{nc}$ )可由各  $a$ - $T$  直线的斜率算出,如图 3.2.8 所示。可见,随  $t_m$  从 0 h 增加到 80 h,  $\alpha_L^{nc}$  从  $(0.8\pm 0.2)\times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  增至  $(2.5\pm 0.4)\times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,而后随进一步研磨又减至  $(1.2\pm 0.4)\times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (140 h)。文献报导热膨胀仪测量粗晶 Fe 在 300 K 的线性热膨胀系数  $\alpha_L^c$  为  $1.1\times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [317],这一数值接近初始 Fe 粉的膨胀系数[317]。



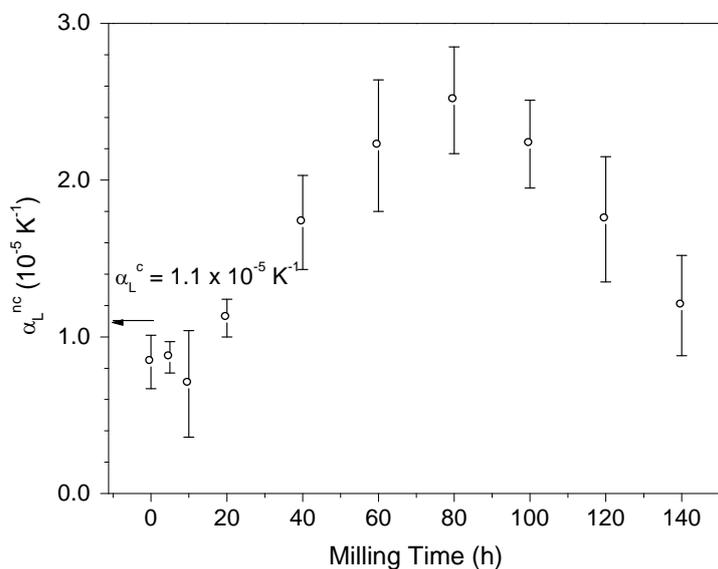
**Fig. 3.2.6** TEM dark-field images for Fe after 10 h (a) and 140 h (b) of milling, respectively. The insets show the corresponding diffraction patterns.

**图 3.2.6** 研磨 10 h (a)和 140 h (b)Fe 样品的透射电子显微镜暗场照片。



**Fig. 3.2.7** Temperature dependence of lattice parameter  $a$  for the milled Fe samples.

图 3.2.7 不同研磨时间 Fe 样品的点阵参数  $a$  随温度的变化关系，虚线为文献值。



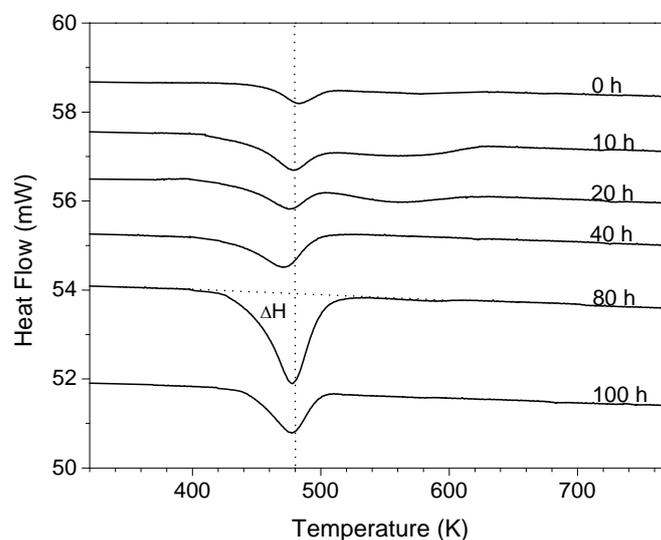
**Fig. 3.2.8** Milling time dependence of  $\alpha_L^{nc}$  for the milled Fe samples.

图 3.2.8 不同研磨时间 Fe 样品的平均线性热膨胀系数  $\alpha_L^{nc}$ 。

### 3.2.3.5 贮存焓

图 3.2.9 为纳米晶体 Fe 的 DSC 扫描曲线。当  $t_m \leq 20$  h 时, DSC 曲线上出现一个带有很长峰尾的放热峰, 当  $t_m \geq 40$  h 时, 长的峰尾消失。此外, DSC 曲线上的放热峰随  $t_m$  的增加由宽变窄而后又变宽, 而放热峰的温度基本保持不变。在 MM 法制备的纳米 Ni 样品中亦发现相似的变化[52]: DSC 放热峰随  $t_m$  的增加而变尖, Eckert 将这一变化归因于为纳米晶体 Ni 在升温过程中的恢复与晶粒长大。

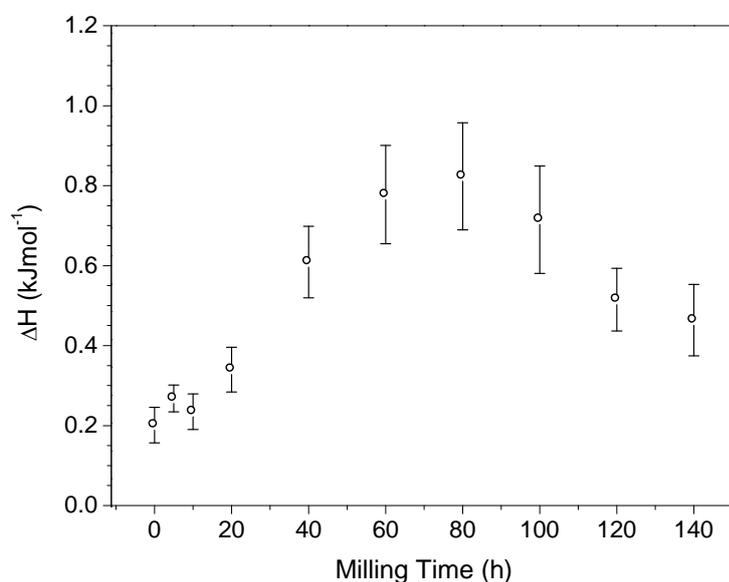
通过对球磨纳米 Fe 样品的 DSC 放热峰积分, 可得到贮存焓  $\Delta H$ , 如图 3.2.10 所示。在整个 MM 过程中,  $\Delta H$  在  $t_m=80$  h 处具有极大值( $0.82 \pm 0.15$  kJ/mol), 当  $t_m > 80$  h 时, 进一步的机械研磨使  $\Delta H$  下降; 当  $t_m=140$  h 时,  $\Delta H$  仅为  $0.46 \pm 0.10$  kJ/mol。相似的变化规律在球磨纳米晶体 Ni [52]、AlRu、Ru [50] 及 W [170] 中亦被发现。



**Fig. 3.2.9** DSC scans at heat rate of 10 K/min for the milled Fe samples. Integration of the signal deviating from the baseline gives the stored enthalpy  $\Delta H$ .

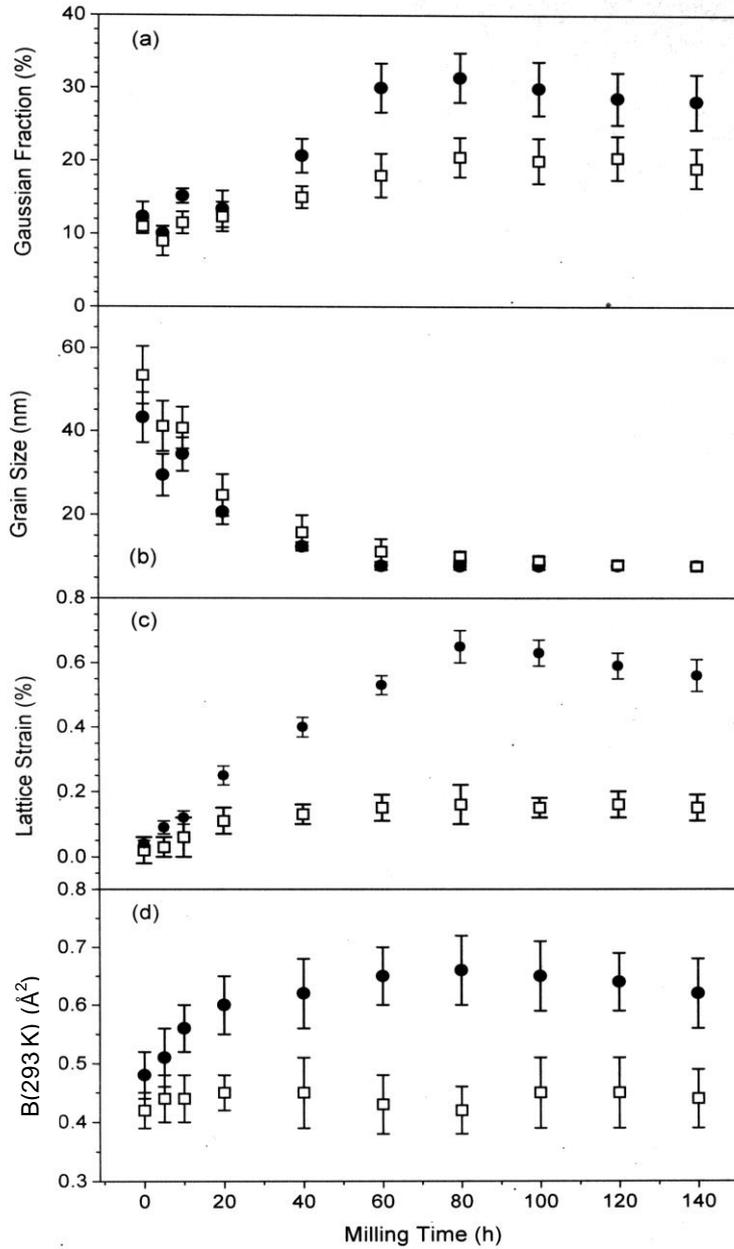
**图 3.2.9** 不同球磨时间纳米 Fe 样品的 DSC 扫描(320-773K)曲线。

为探求 DSC 升温过程中纳米晶体 Fe 的结构变化, 对经 DSC 退火的纳米 Fe 样品进行 XRD 分析。图 3.2.11 为退火前后纳米晶体 Fe 的 XRD 峰的高斯分数、晶粒尺寸、微观应变及德拜-瓦伦因子随  $t_m$  的变化关系。可见, 退火后, 纳米晶体 Fe 的高斯分数、 $B(293K)$  及  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  都明显减小, 暗示了退火过程中缺陷恢复; 而晶粒长大却只发生在  $t_m \leq 20$  h 时, 对应于 DSC 曲线上长的峰尾, 对  $t_m > 20$  h, 晶粒长大不明显, 这一结论进一步被 TEM 观察所证实。这说明  $t_m > 20$  h 时, DSC 曲线上的放热峰主要源于晶体缺陷的恢复。文献报导 MM 制备的纳米晶体 Ni 和 Ru 在 DSC 退火过程中发生明显的晶粒长大[50, 52], 本实验观察到的纳米 Fe 的稳定性可归结为如下几个原因: (1)MM 过程中引入杂质的影响, 因纳米晶体 Fe 中存有 1 at. % O, 故杂质原子可能在晶界处起钉压作用, (2)较大的微观应变的影响, 因较大的微观应变会推迟晶粒长大[318, 319], (3)稳定的晶界结构, 即处于低能态的晶界会提高纳米晶体的热稳定性。



**Fig. 3.2.10** The stored enthalpy  $\Delta H$  in the milled Fe sample against the milling time.

**图 3.2.10** 不同研磨时间纳米 Fe 样品的贮存焓  $\Delta H$  变化。



**Fig. 3.2.11** The Gaussian component (a),  $D$  (b),  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  (c) and  $B(293K)$  (d) for the as-annealed (open square) and as-milled (solid circle) Fe samples vs  $t_m$ .

**图 3.2.11** 退火前(实心圆)后(空心正方形)纳米 Fe 的 XRD 峰的高斯分数(a)、晶粒尺寸(b)、微观应变(c)及德拜-瓦伦因子(d)随研磨时间的变化关系。

### 3.2.4 分析讨论

由上述结果知, Fe 粉的 MM 过程可分为晶粒细化和晶粒稳恒两个阶段。在晶粒细化阶段, 引入大量结构缺陷, 导致  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ 、 $B_S$ 、 $\alpha_L^{nc}$  及  $\Delta H$  的增加和  $\Theta_D$  的减小; 在晶粒尺寸不变的研磨阶段,  $B_S$  和  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  稍有减小,  $\alpha_L^{nc}$  和  $\Delta H$  明显降低, 暗示纳米晶体 Fe 的微观结构发生了变化。

通常, 纳米晶体可看成由晶粒和晶界两部分组成, 若认为纳米晶粒的结构与粗晶材料的结构相似, 则在球磨后期观察到的纳米晶体 Fe 的结构和性能的变化暗示了其晶界结构的变化。

#### 3.2.4.1 微观结构的演化

对 MM 法制备的纳米晶体, 因材料发生了严重的塑性变形, 故除晶界外, 位错是其主要缺陷, 位错密度( $\rho$ )可表示为[320, 321]:

$$\rho = (\rho_D \rho_S)^{1/2} = \frac{2\sqrt{3} \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}}{Db}, \quad (3.2.1)$$

其中,  $b$  是 Burgers 矢量, 对于 Fe, 为 0.24824 nm。按上式算出的退火前后的纳米晶体 Fe 的位错密度列于表 3.2.1 中。可见, 随  $t_m$  从 0 h 增至 80 h, 球磨纳米晶体 Fe 的位错密度( $\rho_{milled}$ )从  $0.01 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$  增至  $1.17 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ , 进一步的研磨使  $\rho_{milled}$  降为  $1.02 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$  (140 h)。R é v é s z 等用傅立叶方法计算 MM 制备的纳米晶体 Fe 的最大位错密度为  $1.65 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ [313], 同本实验所算的值在同一个数量级上。在常规的多晶材料中, 晶界因能造成位错的塞积而被认为是位错运动的障碍, 因此, 球磨后期位错密度的减小暗示了晶界的软化行为。

根据衍射理论[322],  $B_S$  是由于短程缺陷(如点缺陷)引起的。晶粒细化阶段  $B_S$  的增大说明大量的短程缺陷被引入晶体点阵中; 而球磨后期  $B_S$  的稍微下降则暗示了短程缺陷的恢复, 可能因晶界弛豫所致。特征温度是反映原子间作用力

的物理量, 在晶粒细化阶段,  $\Theta_D$  的下降说明纳米 Fe 的原子结合力的降低, 这同观察到的增大的微应变及  $B_S(B)$  相符合; 因为  $B_S$  和  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  的增大会使材料的弹性模量减小, 即降低  $\Theta_D$ 。

### 3.1.4.2 晶界的热膨胀系数

若把纳米晶体简化成由晶界和晶粒两部分组成, 则其  $\alpha_L^{nc}$  可描述为:

$$\alpha_L^{nc} = F_{GBs} \alpha_L^{GBs} + (1 - F_{GBs}) \alpha_L^c, \quad (3.2.2)$$

其中,  $F_{GBs}$  是晶界的体积分数,  $F_{GBs} = 3\delta/D$ ;  $\alpha_L^{GBs}$  和  $\alpha_L^c$  分别是纳米晶体的晶界和晶粒的膨胀系数, 由式(3.2.2)可得到:

$$\Delta\alpha_L = \alpha_L^{nc} - \alpha_L^c = (\alpha_L^{GBs} - \alpha_L^c) \frac{3\delta}{D}. \quad (3.2.3)$$

若  $\alpha_L^{GBs}$  和  $\alpha_L^c$  是与  $D$  无关的常量, 则  $\Delta\alpha_L D^{-1}$  应符合直线关系, 且斜率为  $3\delta$  ( $\alpha_L^{GBs} - \alpha_L^c$ )。图 3.2.12 为  $\Delta\alpha_L/\alpha_L^c$  随  $D^{-1}$  的变化关系, 其中, 取  $\alpha_L^c = 0.84 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $\delta = 1 \text{ nm}$ 。可见, 在晶粒细化阶段,  $\Delta\alpha_L/\alpha_L^c$  与  $D^{-1}$  呈直线关系, 说明  $\alpha_L^{nc}$  的变化因晶粒尺寸变化所致。而在晶粒稳恒阶段,  $\Delta\alpha_L/\alpha_L^c$  下降, 暗示  $\alpha_L^{GBs}$  减小或  $\alpha_L^c$  增大。若晶粒内结构不变, 即  $\alpha_L^c$  是常数, 则  $\Delta\alpha_L/\alpha_L^c$  的下降说明  $\alpha_L^{GBs}$  的降低。

### 3.1.4.3 晶界焓变

$t_m > 20 \text{ h}$  时, 纳米晶体 Fe 的  $\Delta H$  源于缺陷恢复, 包括晶粒内部的非平衡点阵的恢复和晶界上缺陷恢复。前者为晶粒内位错的弹性应变能, 对于塑性变形材料, 单位体积位错的弹性应变能  $E_{DS}$  为:

$$E_{DS} = AGb^2 \rho \ln(R_e / r_0), \quad (3.2.4)$$

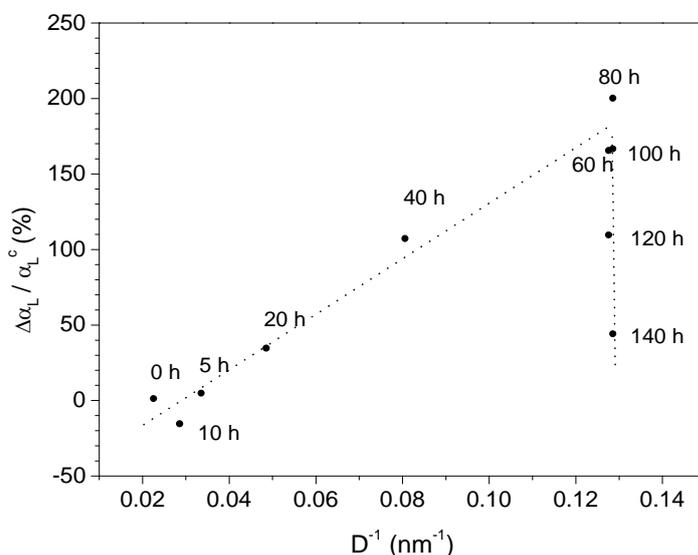


Fig. 3.2.12 A plot of  $\Delta\alpha_L / \alpha_L^c$  vs  $D^{-1}$  for the milled Fe samples.

图 3.2.12 不同研磨时间 Fe 样品的  $\Delta\alpha_L / \alpha_L^c$  随  $D^{-1}$  的变化关系图。

其中，对螺型位错， $A=1/4\pi$ ；对刃型位错， $A=1/(4\pi(1-\nu))$ ； $\nu$ 为泊松比，对于 Fe， $\nu=0.291$  [323]； $G$  是剪切模量，为  $8.07 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$  [324]； $R_e$  和  $r_0$  分别是位错的外切半径和内切半径，通常取  $r_0=b$ ；对纳米晶体，因  $R_e$  远大于  $D$ ，故将  $D$  看作是位错的外切半径。因每个纳米晶粒内通常只有数个位错[313]，故忽略其位错交互作用能。设螺型位错与刃型位错数量相同，将  $\rho_{milled}$  和  $\rho_{annealed}$  代入式(3.2.4)中，便可得到 DSC 退火后纳米晶体 Fe 的位错弹性应变能的释放值  $\Delta E_{DS}$ ，如表 3.2.1 所列及图 3.2.13 所示。 $\Delta E_{DS}$  在  $t_m=80 \text{ h}$  处亦有极大值，但  $\Delta E_{ED}$  仅占  $\Delta H$  的百分之几。将  $\Delta E_{DS}$  从  $\Delta H$  中分离出去，便可得到晶界释放焓  $\Delta E_{GBs}$ ，如图 3.2.13 中虚线所示， $\Delta E_{GBs}$  约占  $\Delta H$  的 80-90%。

$t_m > 20 \text{ h}$  时，因 DSC 退火后的  $D$  不变，故仅能将  $\Delta E_{GBs}$  同单位摩尔的晶界面积相联系来估算单位面积晶界焓的释放  $\Delta \gamma_{GBs}$  ( $= \gamma_{GBs}^{milled} - \gamma_{GBs}^{annealed}$ ， $\gamma_{GBs}^{milled}$ 、 $\gamma_{GBs}^{annealed}$  分别为 DSC 退火前后 Fe 的晶界焓)，如图 3.2.13 所示。随  $t_m$  的增加， $\Delta$

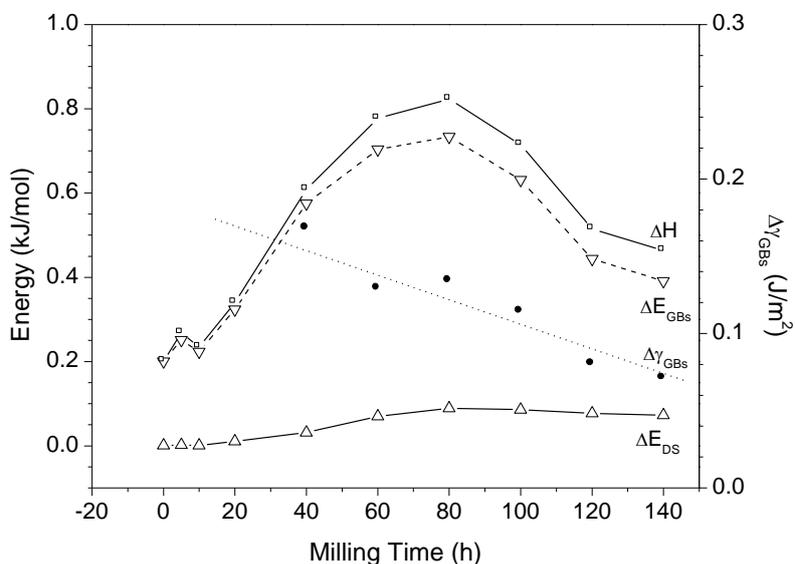
$\gamma_{GBs}$  线性下降。若各纳米 Fe 的  $\gamma_{GBs}^{annealed}$  相同，则  $\gamma_{GBs}^{milled}$  随  $t_m$  的增加而线性下降。

**Table 3.2.1** A list of the dislocation density of as-milled ( $\rho_{milled}$ ) and as-annealed Fe samples ( $\rho_{annealed}$ ), the elastic energy change of dislocations ( $\Delta E_{DS}$ ), the GB enthalpy change ( $\Delta E_{GBs}$ ) and the GB enthalpy change per area ( $\Delta\gamma_{GBs}$ ) for Fe.

**表 3.2.1** 球磨态和退火态 Fe 样品的平均位错密度( $\rho_{milled}$ 、 $\rho_{annealed}$ )、位错应变能和晶界焓的释放( $\Delta E_{DS}$ 、 $\Delta E_{GBs}$ )、单位面积晶界焓的释放( $\Delta\gamma_{GBs}$ )。

| Milling time (h) | $\rho_{milled}$<br>( $10^{16} \text{ m}^{-2}$ ) | $\rho_{annealed}$<br>( $10^{16} \text{ m}^{-2}$ ) | $\Delta E_{DS}$<br>( $10^{-2} \text{ kJ/mol}$ ) | $\Delta E_{GBs}$<br>( $10^{-2} \text{ kJ/mol}$ ) | $\Delta\gamma_{GBs}$<br>( $\text{J/m}^2$ ) |
|------------------|---|---|---|--|--|
| 0                | 0.01  | 0.00  | 0.06  | 20.05  | —  |
| 5                | 0.04  | 0.02  | 0.21  | 25.13  | —  |
| 10               | 0.05  | 0.03  | 0.11  | 22.34  | —  |
| 20               | 0.17  | 0.07  | 1.07  | 32.39  | —  |
| 40               | 0.45  | 0.14  | 3.16  | 57.52  | 0.16                                       |
| 60               | 0.95  | 0.19  | 6.98  | 70.37  | 0.13                                       |
| 80               | 1.17  | 0.22  | 8.93  | 73.38  | 0.13                                       |
| 100              | 1.14  | 0.23  | 8.56  | 63.11  | 0.11                                       |
| 120              | 1.05  | 0.27  | 7.71  | 44.34  | 0.08                                       |
| 140              | 1.02  | 0.27  | 7.25  | 39.09  | 0.07                                       |

文献中，Lu 等发现 CAM 法制备的纳米晶体 Ni-P 和 Se 的晶界焓随晶粒减小而下降[148, 149]，Terwilliger 等在 IGC 法制备的纳米晶体  $\text{TiO}_2$  中亦发现了相似的结果[325]。此外，本节结果还表明，即使  $D$  不变，纳米晶体 Fe 晶界焓亦随研磨的进行减小，即晶界发生弛豫或软化。软化的晶界又会对晶粒内部的缺陷(如位错和空位)产生影响，造成观察到的位错密度(微观应变)和德拜-瓦伦因子在球磨后期的减小；同样，晶界的弛豫亦造成晶界膨胀系数的下降。此外，计算机模拟也观察到纳米晶体材料的晶界软化行为[228]。



**Fig. 3.2.13** The stored enthalpy  $\Delta H$ , the GBs enthalpy change  $\Delta E_{GBs}$  and the elastic energy change of dislocations  $\Delta E_{DS}$  as well as the GBs enthalpy change per area  $\Delta \gamma_{GBs}$  against the milling time.

**图 3.2.13** 不同研磨时间 Fe 样品的贮存焓  $\Delta H$ 、晶界焓和位错应变能的释放 ( $\Delta E_{GBs}$ 、 $\Delta E_{DS}$ ) 及单位面积晶界焓的释放  $\Delta \gamma_{GBs}$ 。

**小结:**

1. 研磨初期，晶粒逐渐细化，晶体内缺陷不断增多，导致微观应变、德拜-瓦伦因子、贮存焓和热膨胀系数的增大及特征温度的降低。
2. 在晶粒尺寸不变的稳态研磨阶段，贮存焓和膨胀系数明显降低，微观应变和德拜-瓦伦因子亦有所减小。
3. 对纳米晶体 Fe 的晶界热膨胀系数和晶界焓的估算发现它们在稳态球磨阶段随研磨时间的增加不断减小，暗示了晶界的弛豫。

### 3.3 机械研磨导致纳米晶体 Se 的固态非晶化

**摘要:** 本节利用 XRD、EXAFS、DSC 等研究纳米晶体 Se 在 MM 导致的非晶化过程中微观结构(晶粒尺寸、微观应变、点阵参数)变化和原子局域结构(键长、无序度因子)变化, 并从热力学和动力学讨论纳米晶 Se 的非晶化机理。

#### 3.3.1 引言

利用激冷技术(起始材料为液态或气态)和固态非晶化技术(SSA, 起始材料为固态)可获得非晶态固体[326]。迄今为止, 在许多合金系中, 用机械研磨、粒子注入及多层膜扩散等方法都可实现 SSA[63, 326]; 此外, 在一些单质元素中(如 Si、Ge、Se), MM 和粒子轰击也可实现部分或全部的 SSA[158, 159, 327, 328]。从热力学观点看, SSA 是因晶体内缺陷积累到一定程度(晶体的吉布斯自由能高于非晶相的自由能)而发生[326]。SSA 的动力学研究多集中在二元合金系中[329, 330], 现有的 SSA 动力学模型是从扩散对的非晶化研究发展而来, 即非晶相首先在晶界或相界面处非均匀形核, 随后, 通过扩散逐渐长大而消耗掉剩余的晶体。这一动力学模型后来被成功地应用于 MM 导致的二元合金系的 SSA[45, 331], 称“壳层(Shell)”模型。但这一模型不能解释纯组元的 SSA, 因为在纯组元中, 没有不同元素间的相互扩散, 因此, 纯元素 SSA 动力学过程有待于深入研究。

本节即从实验上研究纳米 Se 在 MM 导致的非晶化过程中的结构变化, 并从热力学、动力学讨论纯元素 SSA 的机理; 选择元素 Se 是因为: (1) 迄今为止, Se 是唯一可通过 MM 实现完全 SSA 的单质元素, (2) Se 的 SSA 只需数小时, 从而避免长时间机械研磨引入的杂质。

#### 3.3.2 实验过程

#### 样品制备

纯元素 Se (99.999 %)的 SSA 在高能振动式球磨机上完成。磨罐直径为 54.1 mm, 高为 35.3 mm; 每次将 4.5 g Se 加入罐中研磨, 磨球分别选择直径为 11.5 mm(4 个)、10.3 mm(5 个)、5.5 mm(1 个), 球粉比为 10:1。为避免来自空气的污染, 将 3 atm 的 Ar 充入磨罐中, 并用 O-型橡皮圈密封。化学分析表明经 250 min 的研磨, 样品中只引入 0.02 wt. % Fe, 氧含量亦不超过 0.1 wt. %。

#### X-射线衍射实验

定量 XRD 实验在 Rigaku DMAX/2400 衍射仪上进行。管压为 50 kV, 管流为 100 mA。Cu 的  $K_{\alpha}$  辐射由(0002)石墨单色器选择; 发散狭缝、散射狭缝及接收狭缝分别选为 0.5°、0.5°及 0.15 mm。 $\theta$ - $2\theta$ 步进扫描在室温(293±1 K)进行, 步长为  $2\theta=0.02^{\circ}$ , 每步计数时间为 50 s。

#### EXAFS 实验和近边结构谱(XANES)

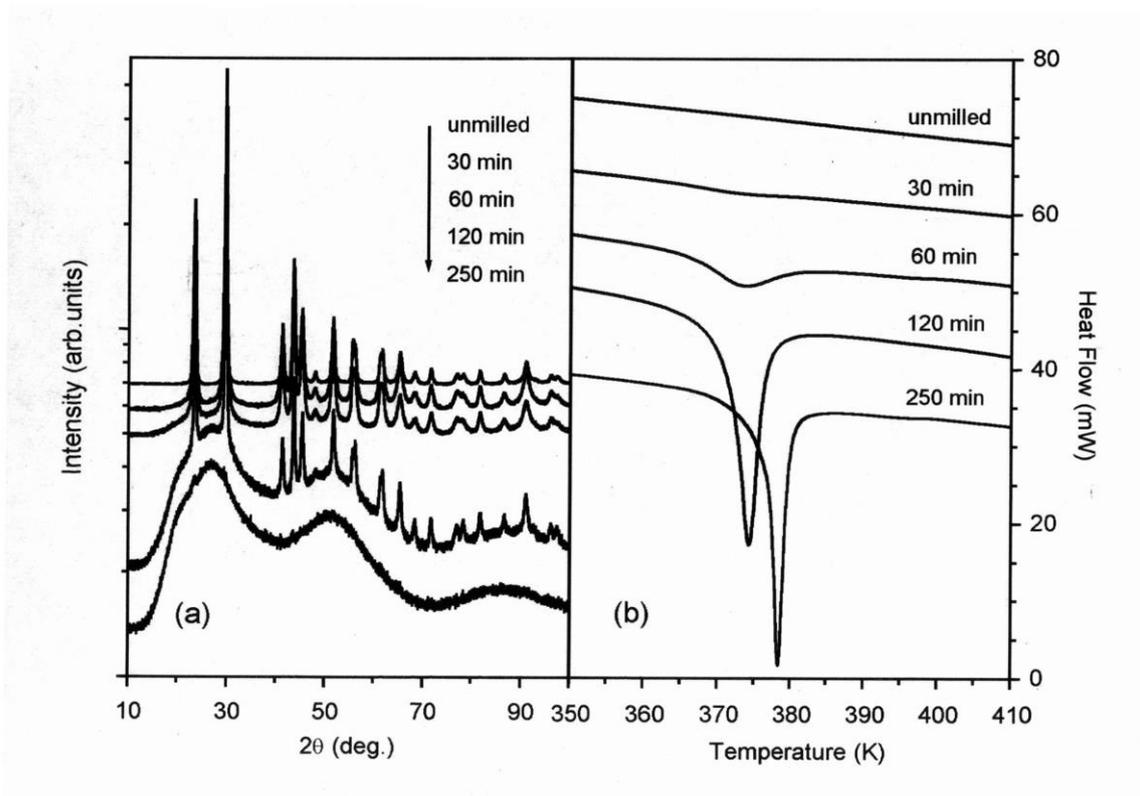
低温 EXAFS 测量在北京同步辐射中心 4W1B 光束的 EXAFS 站上以透射方式完成, 束流强度为 50-80 mA, 样品用液氮冷却, 测量 Se 的 K 吸收边(详见 3.1.2 节)。EXAFS 数据处理用 EXCURV 92 (Daresbury),  $k^2$  加权, 在  $2.6 \text{ \AA}^{-1}$ - $16.0 \text{ \AA}^{-1}$  范围内用 H-L 势函数全谱拟合。XANES 计算基于单电子近似的多重散射理论 [332]。通过中性原子电荷密度的叠加, 利用 Mattheiss 规则构造团簇的电子密度和库仑势; 使用 Z+1 近似模拟空穴的电荷弛豫过程, 利用 H-L 势函数代表电子交换相互势。考虑到空穴寿命和能量分辨率, 计算谱由一个柯西函数卷积, 全宽度为 3.3 eV。

热分析实验在 Perkin-Elmer 示差扫描量热卡计(DSC-7)上进行, 将 Se 粉压成薄片(10-25 mg), 封于 Al 坩埚中, 在流动的 Ar 气氛下以 10 K/min 的升温速率加热。

### 3.3.3 实验结果

## 3.3.3.1 XRD 分析

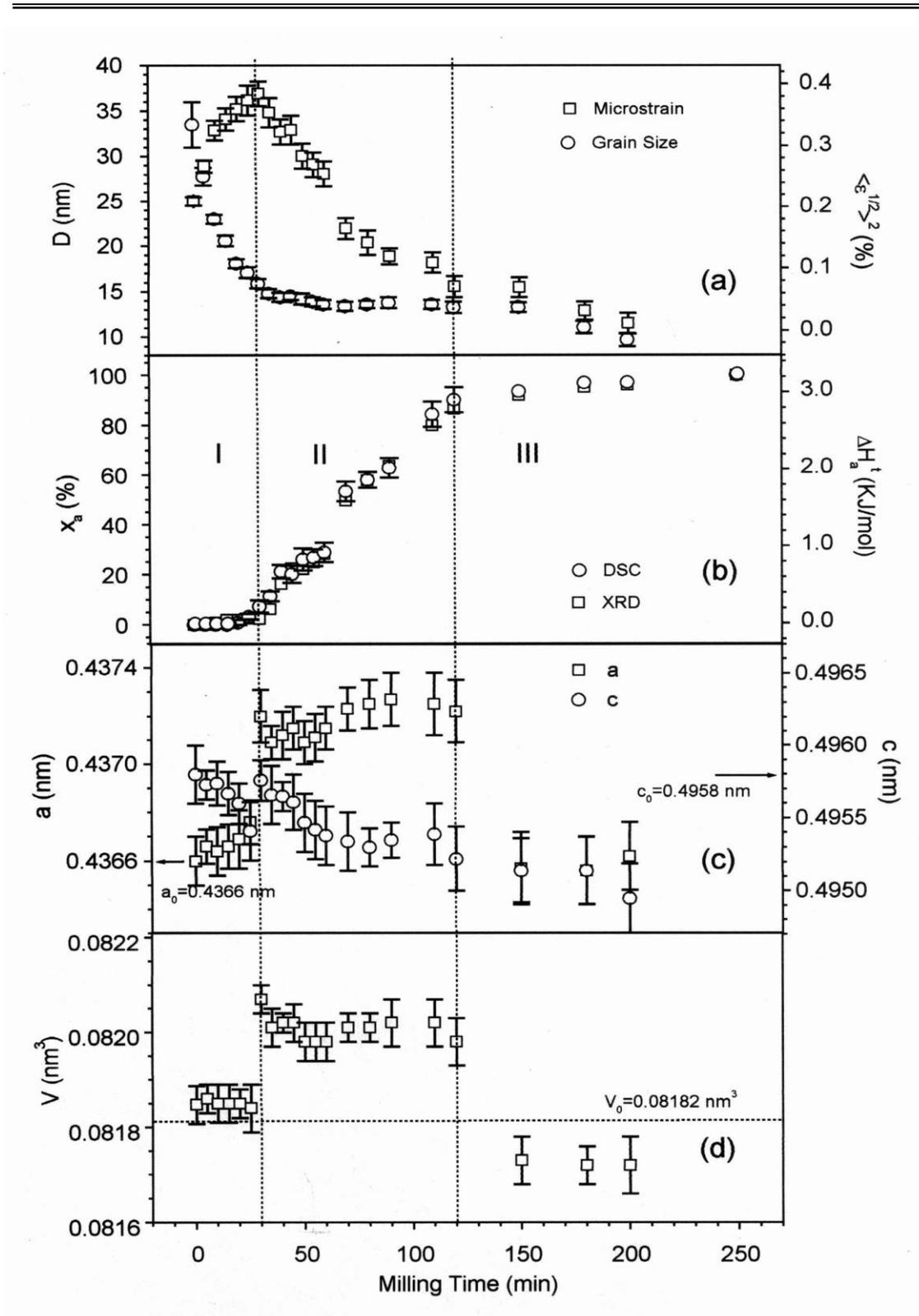
图 3.3.1(a)为不同球磨时间( $t_m$ )Se 的 XRD 谱。可见,原始 Se 样品为三角结构( $t$ -Se), MM 大幅降低了  $t$ -Se 的衍射峰强,同时形成了三个非晶 Se( $a$ -Se)的散射峰; $t_m=250$  min 时,  $t$ -Se 完全非晶化。 $t$ -Se 的 SSA 在 DSC 分析中亦得到证实,如图 3.3.1(b),对应于  $a$ -Se 的晶化放热峰在  $t_m=30$  min 出现,之后随  $t_m$  的增加不断变强,并移向高温区。这一现象与 Guo *et al.*[333] 的报导一致。当  $t_m=250$  min 时,  $a$ -Se 的晶化焓为 3.2 kJ/mol, 低于快淬非晶 Se 的晶化焓(4.9 kJ/mol), Guo [334] 分析此差别源于两种非晶态 Se 不同的分子结构。



**Fig. 3.3.1** The XRD profiles (a) and the DSC curves (b) for the unmilled Se and the as-milled Se samples with different milling times (as indicated).

**图 3.3.1** 不同研磨时间 Se 样品的 X-射线衍射谱(a)和 DSC 扫描曲线(b)。

### 3.3 机械研磨导致纳米晶体 Se 的固态非晶化



**Fig. 3.3.2** (a) The mean grain size  $D$  and microstrain  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ ; (b) the volume fraction  $x_a^t$  of  $a$ -Se determined from XRD and DSC measurements, and the crystallization enthalpy of  $a$ -Se,  $\Delta H_a^t$ , (c) the lattice parameters  $a$  and  $c$ , and (d) the unit-cell volume  $V$  of the crystallite Se against the milling time.

**图 3.3.2** 纳米 Se 的(a)平均晶粒尺寸  $D$  和微观应变  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ , (b)  $a$ -Se 含量  $x_a^t$  和  $a$ -Se 晶化焓  $\Delta H_a^t$ , (c)点阵参数  $a$ 、 $c$ , (d)晶胞体积  $V$  随球磨时间的变化。

Pseudo-Voigt 函数用来模拟测量的  $t$ -Se 的衍射峰和  $a$ -Se 的散射峰, 然后用近似函数法计算三角 Se 的平均晶粒尺寸  $D$  和微观应变  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  (详见 2.1.2.2 节), 如图 3.3.2(a)所示。在球磨初期(1 区,  $t_m < 30$  min),  $D$  不断下降,  $t_m = 30$  min 时  $D$  达到稳定值(13±1 nm), 并在 30 min-150 min 之间保持不变; 当  $t_m > 150$  min 时, 进一步球磨使  $D$  减至 9 nm( $t_m = 200$  min)。 $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  在整个球磨过程中先从 0.20±0.02 %( $t_m = 0$  min)增至最大值 0.39±0.02 %( $t_m = 30$ min), 随后逐渐降至 0。

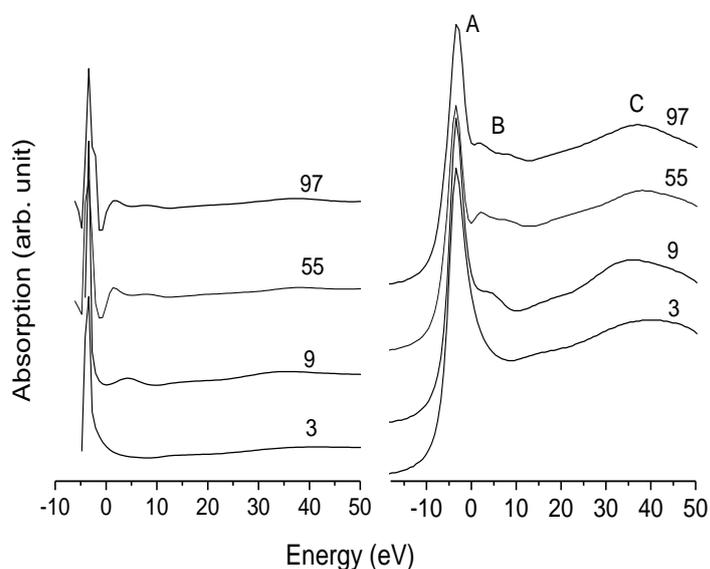
球磨 Se 样品中  $a$ -Se 含量  $x_a^t$  可通过  $a$ -Se 的晶化焓  $\Delta H_a$  与 100 %  $a$ -Se 的晶化焓之比求得, 亦可由晶体 Se 的 XRD 衍射峰的相对强度求出:  $x_a^t = 1 - \Sigma I_c^t / \Sigma I_{c100}$ , 其中,  $\Sigma I_c^t$  和  $\Sigma I_{c100}$  分别是经过  $t_m$  时间研磨的 Se 样品和原始 Se 样品的 XRD 峰强。图 3.3.2(b)为  $x_a^t$  和  $\Delta H_a^t$  随  $t_m$  的变化, 可见,  $a$ -Se 在  $t_m = 30$  min 时开始出现, 且其含量在区间 2 (30 min  $< t_m < 120$  min)急剧升高, 当  $t_m = 120$  min 时,  $x_a^t$  为 90 %。进一步的球磨使  $x_a^t$  缓慢趋于 100 %( $x_a^t = 250$  min), 即 3 区。

三角 Se 的点阵参数用最小二乘法从 XRD 衍射峰的峰位计算, 为减小系统误差, 峰位用标准 Si 样品来校正(详见 2.1.2.3 节)。 $t$ -Se 的点阵参数  $a$  和  $c$  随  $t_m$  的变化如图 3.3.2(c)所示。在 1 区,  $a$  从文献值  $a_0 (= 4.3655 \text{ \AA} [295])$  增至  $4.3720 \pm 0.0011 \text{ \AA}$  ( $\Delta a = (a - a_0) / a_0 = 0.15 \%$ )。在 2 区,  $a$  在  $4.3719 \pm 0.0009 \text{ \AA}$  ( $\Delta a = 0.15 \%$ ) 这一数值上保持不变。而在 3 区,  $a$  又降至  $a_0$ 。点阵参数  $c$  在  $t_m = 0$  min 时与  $c_0 (= 4.9576 \text{ \AA} [295])$  相近, 之后, 随球磨的进行逐渐减小。根据  $a$ 、 $c$ , 可得到三

角 Se 的晶胞体积  $V$ , 如图 3.3.2(d) 所示。在 1 区,  $V$  稍大于标准值  $V_0 (=81.8220 \text{ \AA}^3)$ , 而在 2 区,  $V$  保持在比  $V_0$  大 0.3% 这一数值上不变, 在 3 区,  $V$  减小至  $V_0$ 。

上述结果表明: 在 1 区, 研磨过程导致  $t$ -Se 的晶粒细化和微观应变的增加, 及晶胞膨胀。 $t_m=30 \text{ min}$  时, 晶粒尺寸接近稳态值  $D_{min} (=13 \text{ nm})$ ,  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  增大到最大值,  $\Delta a = 0.15\%$ , 这些值对应着非晶化的起始点。2 区为 Se 的主要非晶化过程,  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  逐渐减小, 晶粒尺寸在 13 nm 保持不变, 晶胞膨胀也保持在 0.3% 左右。进一步研磨至 250 min, 使 Se 完全非晶化, 在 3 区,  $D$  降低到 9 nm,  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  降至 0, 晶胞体积  $V$  亦接近  $V_0$ 。

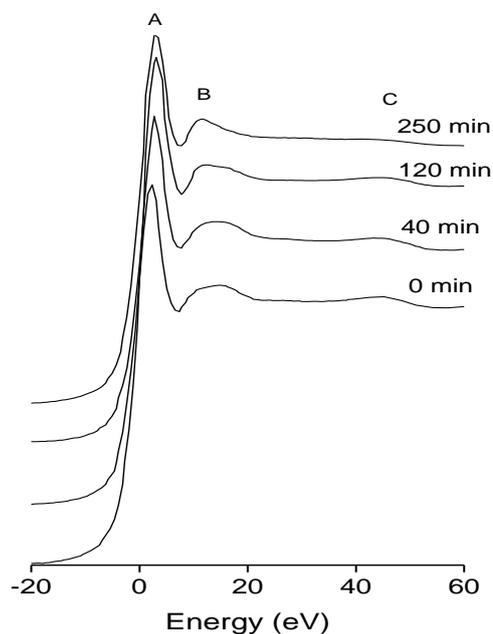
### 3.3.3.2 XANES 分析



**Fig. 3.3.3** MS calculation of Se  $K$ -edge XANES in trigonal Se by using clusters with 3, 9, 55, 97 atoms.

图 3.3.3 由单电子多重散射理论计算的不同 Se 团簇原子数的理论 XANES 谱。

图 3.3.3 为由单电子多重散射理论计算的以吸收原子为中心,在不同团簇原子数下的理论 XANES 谱, 计算以螺旋形三角 Se(图 3.1.1)为模型, 右图为左图卷积的结果(3.3 eV), 几个特征峰在图中用 A、B、C 表示。当 Se 仅与链内的两个最近邻原子配位时, 产生较强的 A、C 特征峰, B 峰不明显; 当团簇原子数增加到 9 个, 即包含链间的四个最近邻配位和链内的两个次近邻时, B 峰开始出现, 这说明 B 峰主要是由于[-Se]<sub>n</sub> 链间的相互作用产生的。当团簇原子数进一步增加时, B 峰分裂为两个峰, 同时 C 位峰的强度增加, 55 个原子的团簇已包含一个中心 Se 原子, 加上 2Se(0.2374 nm, 链内最近邻), 4Se(0.3436 nm, 链间最近邻), 2Se(0.3716 nm, 链内次近邻), 6Se(0.4366 nm, 链间次近邻), ..., 4Se(0.6765 nm, 链间)等多个不同键长的配位原子, 涉及到几条 Se 链之间的相互作用和多重散射效应, 叠加的结果使得 B 位峰发生分裂。



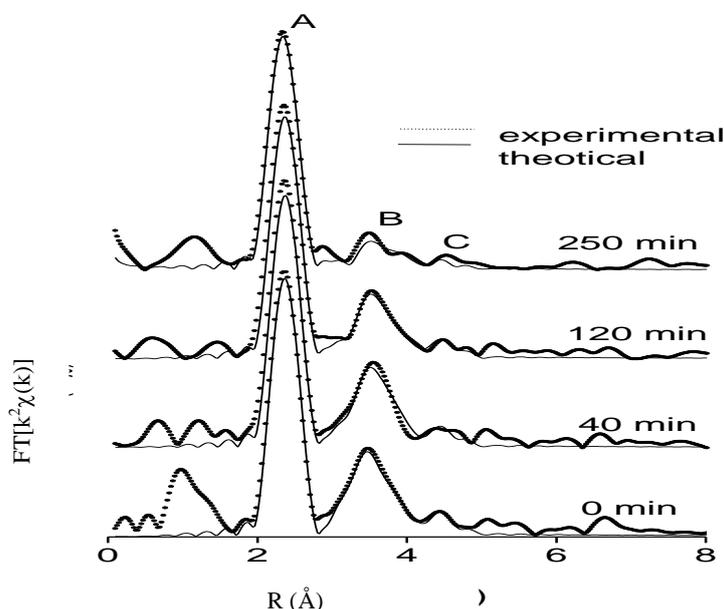
**Fig.3.5.5** Experimental Se K-edge XANES for the milled Se samples.

**图 3.5.5** 实验测量的球磨 Se 样品的 X-射线近边吸收谱。

图 3.3.4 为实验测量的初始样品及不同球磨时间 Se 样品的近边吸收谱。可见，随  $t_m$  的增加，B 峰变尖，同时 C 峰的强度略有减小。对照图 3.3.3 的计算结果可知，球磨削弱了  $[-\text{Se}-]_n$  链间(特别是更远链间)的相互作用。

### 3.3.3.3 EXAFS 分析

为进一步研究球磨对  $[-\text{Se}-]_n$  链间的影响，对吸收谱的 EXAFS 部分进行了定量分析。图 3.3.5 为原始样品及球磨 Se 样品的径向结构函数，宽化的 B 峰来自于链间的最近邻和链内的次近邻的贡献，在 0.43 nm 附近的 C 峰可归结为链内的次近邻。随  $t_m$  的增加，主峰以外的配位峰强度降低很快， $t_m=250$  min 的样品已表现出非晶特有的短程序结构特征，而主峰的变化不明显。这表明在 MM 过程中 Se 的最近邻配位结构没有明显的变化，但高配位层的强度明显减小，说明中程序发生改变。



**Fig. 3.3.5** Fourier transformed spectra of the milled Se samples, dot line: the experimental data, solid line: the fitted results.

**图 3.3.5** 球磨 Se 样品的径向结构函数，点线为实验值，实线为计算值。

为进一步说明问题，对实验结果作全谱拟合(图 3.3.5)。拟合时配位参数由模型计算所得，相移和背散射振幅由理论计算。配位层限制在 4 层，将配位数固定，所得结果列于表 3.3.1。

**Table 3.3.1** The fitted results for the first, second, third and fourth coordination shell of Se milled for various time, with coordination number 2, 4, 2, 6.

**表 3.3.1** 不同研磨时间 Se 的 EXAFS 第一、二、三、四配位(配位数分别为 2、4、2、6)的拟合结果。

| Milling time (min) | Coordination number | Bond length (Å) | Debye-Waller factors ( $10^{-3}, \text{Å}^2$ ) |
|--------------------|---------------------|-----------------|--|
| 0                  | 2                   | 2.374           | 2  |
|                    | 4                   | 3.365           | 13   |
|                    | 2                   | 3.727           | 9  |
|                    | 6                   | 4.366           | 23   |
| 40                 | 2                   | 2.379           | 3  |
|                    | 4                   | 3.390           | 15   |
|                    | 2                   | 3.719           | 8  |
|                    | 6                   | 4.381           | 26   |
| 120                | 2                   | 2.369           | 3  |
|                    | 4                   | 3.398           | 19   |
|                    | 2                   | 3.704           | 10   |
|                    | 6                   | 4.378           | 27   |
| 250                | 2                   | 2.351           | 3  |
|                    | 4                   | 3.405           | 35   |
|                    | 2                   | 3.688           | 13   |
|                    | 6                   | 4.359           | 38   |

根据图 3.1.1 的结构模型，可知第一、第三配位层对应于链内原子的第一、第二近邻，第二、第四配位层对应于链间原子的最近邻和次近邻。由表 3.3.1 可看出，在 MM 过程中， $[-\text{Se}-]_n$  链内配位结构变化不大，说明球磨过程并没有打破链内的共价键结构。但链间结构却变化很大：无序度因子随研磨时间的增加明显增大，说明 MM 使  $[-\text{Se}-]_n$  链之间的结构发生重排。

### 3.3.4 非晶化机理

#### 3.3.4.1 热力学讨论

纳米晶态 Se 和非晶态 Se 的 Gibbs 自由能之差是导致非晶化的驱动力。假设直径为  $D$  的球形晶粒从晶体转变为非晶，则其 Gibbs 自由能变化为：

$$\Delta G(T) = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{D}{2}\right)^3 (\Delta G_v - \Delta E_1 + \Delta E_2) + 4\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 (\gamma_{ca} - \gamma_{gb}), \quad (3.3.1)$$

其中， $\Delta G_v$  是单位体积的晶态与非晶态标准吉布斯自由能之差[335]：

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_m(T_m - T)}{T_m}, \quad (3.3.2)$$

其中， $\Delta H_m$  为晶体 Se 的熔化焓，为 6.694 kJ/mol， $T_m$  为晶体 Se 的熔点(490.2 K)； $\Delta E_1$  为晶格膨胀与微观应变引起的单位体积弹性能[336]：

$$\Delta E_1 = \left[ \frac{V_{nc} - V_c}{V_c} \right]^2 B + \left( \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \right)^2 B, \quad (3.3.3)$$

其中， $(V_{nc} - V_c)/V_c$  是晶格膨胀量， $V_{nc}$  和  $V_c$  分别是纳米晶体 Se 和粗晶 Se 的晶胞体积， $B$  是 Se 的体模量，为 9.1 GPa； $\Delta E_2$  为由晶体转变为非晶时体积变化所引起的应变能[337]：

$$\Delta E_2 = \frac{18\mu B \varepsilon^2 f}{4\mu + 3B}, \quad (3.3.4)$$

其中， $\mu$  是剪切模量，对晶体 Se， $\mu=3.7$  GPa。 $f$  是自由表面对应变能的影响因子，此处取  $f=1.0$ ， $\varepsilon'$  是非晶化过程中的体积变化：

$$\varepsilon = \frac{V_a - V_c}{3V_c}, \quad (3.3.5)$$

其中， $V_a$  是非晶态 Se 的体积； $\gamma_{gb}$  和  $\gamma_{ca}$  分别是纳米 Se 的晶界焓和晶体/非晶的界面焓[338, 339]。

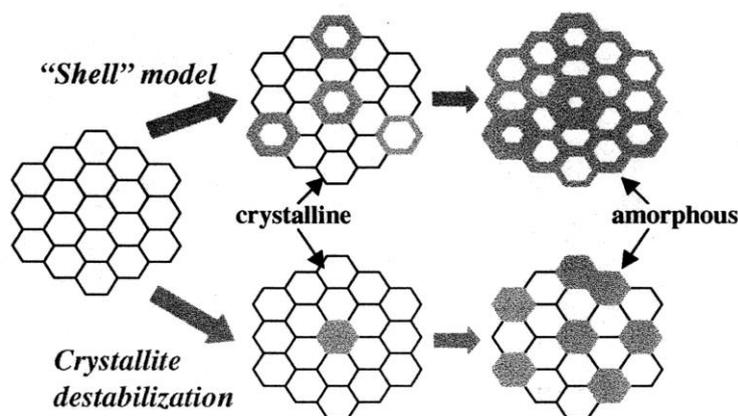
当  $\Delta G(T)=0$  时，可推导出纳米晶体 Se 的临界晶粒尺寸  $D^*$ ：

$$D^*(T) = \frac{6(\gamma_{gb} - \gamma_{ca})}{\Delta G_v - \Delta E_1 + \Delta E_2} \quad (3.3.6)$$

由上式计算的  $D^*(293K)$  为 15 nm, 同观察到的 SSA 起始晶粒尺寸符合得很好, 与 SSA 过程中的稳态晶粒尺寸(13 nm)也相符合。这说明六角 Se 的非晶化过程可以很好地从热力学角度来理解。

### 3.3.4.2 动力学讨论

如引言所述, 现有的 SSA 动力学模型为“shell”模型(图 3.4.6), 即非晶相先在晶界处非均匀形核, 随后不断长大而消耗掉剩余的晶体部分, 这势必会导致一个连续减小的晶粒尺寸。而在 Se 的主要非晶化过程中, 却观察到了一个稳定的晶粒尺寸, 这说明在三角 Se 的 SSA 过程中存在一个临界尺寸  $D^*$ , 当晶粒尺寸大于  $D^*$  时, 晶粒仍为晶体结构, 当晶粒尺寸小于  $D^*$  时, 晶粒内晶体结构瞬间失稳而转变为非晶结构, 即晶粒失稳模型, 如图 3.3.6 所示。



**Fig. 3.3.6** Schematic representations of the "shell" model (upper) and the crystallite destabilization model (lower).

**图 3.3.6** 非晶化“壳层”动力学模型和晶粒失稳动力学模型示意图。

首先支持“晶粒失稳”模型的是 SSA 过程中微观应变的变化。微观应变是晶粒间交互作用的结构参量。当  $x_a^t=90\%$  时,  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  仍为 0.1%, 说明一些晶粒间仍存在相互作用, 而不是如“shell”模型所描述的具有晶体结构的晶粒被非晶基体所包围, 因为若晶粒散布于非晶相中, 晶粒微观应变应当被周围的非晶相松弛掉。纳米晶体 Se 的晶格膨胀源于晶界与晶粒的交互作用。本实验在 Se 的主要非晶化过程中(2 区)观察到的不变的晶格膨胀说明晶界与晶粒仍有相互作用。当绝大部分晶体都转变为非晶态时( $x_a^t > 90\%$ ), 具有晶体结构的晶粒会孤立地分布于非晶基体中, 这时点参膨胀和微观应变将被松弛掉, 如 3 区所示。

如 3.3.3.3 节所分析, 球磨导致三角 Se 的非晶化实际上是使有序排列的  $[\text{Se}]_n$  链发生重组。由图 3.3.2 和表 3.3.1 知, 在 Se 的非晶过程中, 最近邻链间距不段增加(由 3.365 Å(0 min)增至 3.405 Å(250 min)), 次近邻链间距  $a$  在非晶化之前不断增大, 在非晶化过程中保持不变。这暗示了 Se 的非晶化始于  $[\text{Se}]_n$  链间距离被增大到一定的程度, 使有序的  $[\text{Se}]_n$  链足以发生重排。

#### 小结:

1. Se 的 SSA 在晶粒减小至临界尺寸(13 nm)、微观应变增至极大值(0.39%)、晶胞体积膨胀到临界值(0.30%)时发生。在 Se 主要的非晶化过程中, 晶体 Se 的晶粒尺寸和晶胞体积保持不变, 微观应变逐渐减小至零。
2. 在 Se 的非晶化过程中,  $[\text{Se}]_n$  链发生重组,  $[\text{Se}]_n$  链内配位结构不变。
3. MM 导致 Se 的 SSA 是当晶粒尺寸小于临界值时, 晶内结构的瞬间失稳(晶粒失稳模型), 而不是由扩散控制的晶体/非晶界面的连续移动(“壳层”模型)。

### 3.4 磁控溅射沉积纳米 $Ti_3Al$ 薄膜的结构缺陷<sup>[附注 1]</sup>

**摘要:** 本节利用 XRD、TEM、EDX 等方法研究 MS 沉积的纳米  $Ti_3Al$  薄膜的晶体取向、成分及微观结构参数(XRD 线形、晶粒尺寸、微观应变、点阵参数、残余应力及德拜-瓦伦因子)随晶体取向的变化关系。

#### 3.4.1 引言

Ti-Al 合金<sup>[附注 2]</sup>作为结构材料, 在高温环境中有着广阔的应用前景[341, 342]。这是因为 Ti-Al 合金具有非常高的比强度和比模量, 且在高温下仍保持很高的强度和模量及很好的抗蠕变性能等[343-346]。但 Ti-Al 合金的高温抗氧化能力很差。氧化实验[347-349]表明 Ti-Al 合金的氧化过程实际上是氧化产物与合金基体的界面扩散反应, 因此, 为理解此界面扩散反应, 一些氧化物/金属双层膜(氧化物= $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ , 金属= $Al$ 、 $Ti$ 、 $\gamma-TiAl$ 、 $\alpha_2-Ti_3Al$ )最近被用作模型材料[350-352]。对氧化物/金属双层膜的研究表明, 退火后氧化膜在界面处分解, 并生成一薄层新相[350-358]。但随研究的深入, 在同一种氧化物/金属双层膜中观察到的界面反应并不相同, 如  $Al_2O_3/Ti$  系[353-359]; 这源于制备态薄膜的结构特性, 包括不同数量的界面、位错、内应力、界面应力 [360-362] 及微孔等。因此, 有必要标征出制备态薄膜的结构特性。

---

附注 1: 本节工作是在 1999 年 7 月至 2000 年 5 月于德国马普金属所与 Prof. Dr. Ir. Eric Jan Mittemeijer 合作完成。

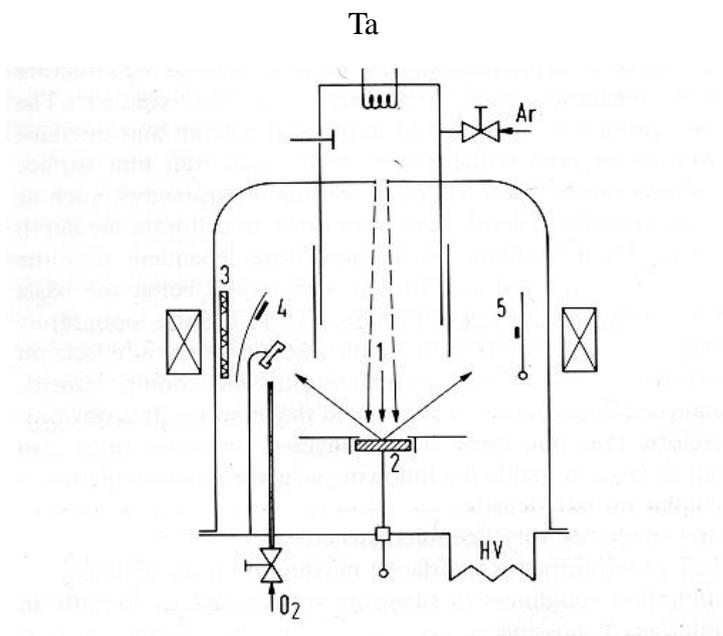
附注 2: 主要包括金属间化合物 $\gamma-TiAl$  (面心四方  $L1_0$  结构, CuAu 型)和 $\alpha_2-Ti_3Al$  (密排六方  $DO_{19}$  结构,  $Ni_3Sn$  型, Pearson 符号:  $hP8$ , 空间群:  $P6_3/mmc$  [340]) 及其合金。

本节即利用 XRD 等技术系统研究 MS 制备  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜的结构特性, 包括择优取向、晶粒尺寸、微观应变、点阵参数、宏观应力及德拜-瓦伦因子等。

### 3.4.2 实验过程

#### $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{Al}$ 双层膜的制备

$\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{Al}$  双层膜在 Sputron 磁控溅射仪上制备, 如图 3.4.1 所示。将真空室加热至 473 K, 以提高真空度( $2 \times 10^{-5}$  Pa), 并充入  $2 \times 10^{-1}$  Pa 的 Ar 作为工作气体。溅射前, 靶和基片(Si (111)面)先溅射清洗 5-10 min, 然后充入  $4.5 \times 10^{-2}$  Pa 的  $\text{N}_2$  作为反应气体, 在 Si(111)面上反应溅射一层 50 nm 厚的 TiN 阻挡层, 为使 TiN 层致密, 采用 -40 V 的偏压; 再将约 250 nm 厚的  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜沉积在 TiN 层上, 最后在  $\text{Ti}_3\text{Al}$  膜上溅射 50 nm 厚的  $\text{TiO}_2$  膜。表 3.4.1 为薄膜的制备参数。



**Fig. 3.4.1** Schematic diagram of SPUTRON apparatus: 1-argon beam 2-target 3-6 kV heater 4-substrate on planetary drive 5-substrate on vertical holder.

图 3.4.1 Sputron 溅射仪示意图: 1.  $\text{Ar}^+$  束 2. 靶 3. 6 kV 加热装置 4. 基片 5. 基片。

**Table 3.4.1** Deposition parameters for the TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>Al/TiN/Si layers.**表 3.4.1** TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>Al/TiN/Si 薄膜的沉积参数。

| Deposition parameters                   | TiN                  | Ti <sub>3</sub> Al | TiO <sub>2</sub>     |
|---|----------------------|--------------------|----------------------|
| Partial pressure of O <sub>2</sub> (Pa) | -                    | -                  | $5.7 \times 10^{-2}$ |
| Partial pressure of N <sub>2</sub> (Pa) | $4.5 \times 10^{-2}$ | -                  | -                    |
| Deposition temperature (K)              | < 393                | < 373              | < 373                |
| Deposition rate (nm/min)                | 13                   | 9.1                | 8.3                  |
| Power on target (kV×A)                  | 1.9 × 0.9            | 1.7 × 0.6          | 1.7 × 0.6            |
| Bias (V)                                | -40                  | -                  | -                    |
| Deposition time (min)                   | 4                    | 28                 | 8                    |

Ti<sub>3</sub>Al XRD 标样的制备如下：将 Ti (99.99 %)和 Al (99.999 %)按成分比在 Ar (99.999 %)保护下熔炼成 Ti<sub>3</sub>Al 合金，再将 Ti<sub>3</sub>Al 封于真空管中在 1273 K 退火两天，使其成分均匀。将退火后的 Ti<sub>3</sub>Al 研磨成粒度低于 50 μm 的粉末，为消除研磨引入的应力和缺陷，将 Ti<sub>3</sub>Al 粉末密封于充有 Ar 的石英管中在 1273 K 退火 6 h，最后缓慢冷至室温而得到 XRD 标样。

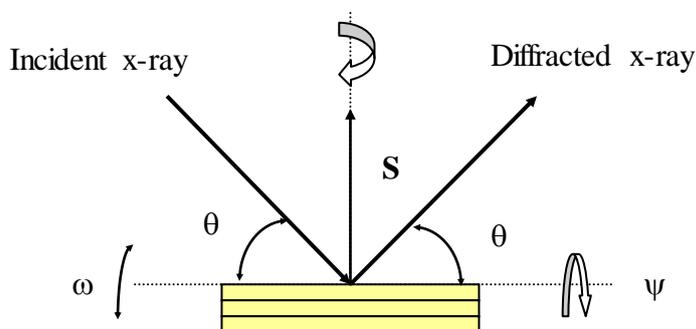
### X-射线衍射实验

TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>Al 薄膜的物相分析在 Philips  $\theta$ - $\theta$ MPD 衍射仪上完成，具体实验参数详见表 3.4.2。Ti<sub>3</sub>Al 薄膜和标样的 {002} 和 {004} 布拉格峰在 Philips X'pert MPD  $K_{\alpha 1}$  衍射仪上测量，Cu  $\alpha 1$  Refl.单色器置于入射 X-束用以仅选择  $K_{\alpha 1}$ ；为获得最大衍射强度，先在基片 Si 的(111)衍射峰处进行  $\omega$  ( $\omega$ 定义见图 3.4.2)扫描，以确定样品的最佳初始位置；然后对 Ti<sub>3</sub>Al 的 {002} 和 {004} 进行  $\omega$ - $2\theta$  精细步进扫描。Ti<sub>3</sub>Al 薄膜的 {201}、{202}、{203} 等其它布拉格峰的精细 X-射线测量在 Philips X'pert MRD 衍射仪上完成，样品台为开式尤拉环，样品可作任意方向的移动或转动；准直仪(Collimator 0.18°)和 X-射线透镜置于入射线光路上以产生平行 X-射线束；在不同  $\psi$  下，测量 Ti<sub>3</sub>Al 薄膜的布拉格峰；Ti<sub>3</sub>Al 标样在  $\psi=0^\circ$  进行

**Table 3.4.2** Measurement parameters of different x-ray diffraction diffractometers.

表 3.4.2 不同 X-射线衍射仪的测试参数。

| Diffractometers                                       | Philips $\theta$ - $\theta$<br>MPD  | Philips X'Pert MPD<br>$K_{\alpha 1}$ |             | Philips X'Pert<br>MRD                    |          |
|---|---|--------------------------------------|-------------|--|----------|
| Scan mode   | $\theta$ - $\theta$ continuous  | $2\theta$ - $\omega$ step scan       |             | $\theta$ - $2\theta$ , $\phi$ step scans |          |
| Scan range  | $10^\circ < 2\theta < 125^\circ$  | {002}                                | {004}       | {201}, etc.                              |          |
| Step size ( $^\circ$ )<br>Time per step (s)           | 0.15<br>60  | 0.02<br>30                           | 0.05<br>300 | 0.02<br>20                               | 1<br>0.2 |
| X-ray tube  | PW3373/00 Cu LFF  |                                      |             |  |          |
| Tube focus  | Line  |                                      |             | Point                                    |          |
| Generator tension (kV)<br>Generator current (mA)      | 45<br>40  |                                      |             |  |          |
| Used radiation  | $K_{\alpha 1}=1.54056 \text{ \AA}$ , $K_{\alpha 2}=1.54439 \text{ \AA}$ , $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}=0.5$ |                                      |             |  |          |
| Incident beam filter<br>(Monochromator)               | Filter nickel   | Monochromator $\alpha 1$<br>refl.    |             | —  |          |
| Incident beam mask<br>width (mm)                      | 5   | 10                                   |             | —  |          |
| Incident beam<br>anti-scatter slit angle ( $^\circ$ ) | 0.25  | —                                    |             | —  |          |
| Incident beam soller slit                             | Soller 0.04 rad.  | —                                    |             |  |          |
| Divergence slit<br>angle ( $^\circ$ )                 | 0.25  | 0.25                                 |             | —  |          |
| Sample stage  | —   | PW1774/X0 spinner                    |             | MRD cradle                               |          |
| Receiving slit height<br>(mm)                         | 0.10  | 0.15                                 |             | —  |          |
| Diffracted beam<br>anti-scatter slit                  | —   | 0.25                                 |             | —  |          |
| Diffracted beam<br>monochromator                      | —   | —                                    |             | Diff. beam flat<br>graphite              |          |
| Diffracted beam<br>soller slit                        | —   | Soller 0.04 rad.                     |             | —  |          |



**Fig. 3.4.2** Principles of X-ray diffraction in symmetrical Bragg-Brentano geometry.

**图 3.4.2** 对称 Bragg Brentano 衍射几何的 X-射线测试原理。

相同条件的扫描。为研究  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜的组织状态，在 Philips X'pert MRD 衍射仪上对  $\text{Ti}_3\text{Al}\{002\}$  衍射峰进行不同倾角  $\psi$  (从  $0^\circ$  到  $90^\circ$ ，每隔  $2^\circ$ ) 下的  $\phi$  步进扫描，步长为  $1^\circ$ ，每步计数时间为 0.2 s。

### TEM 等实验

溅射膜的截面 TEM 分析在 Joel 2000FX 电镜上完成，操作电压为 200 kV，将一小块样品磨成厚度低于  $100\ \mu\text{m}$  的薄片，然后用聚焦  $\text{Ga}^+$  束减薄，使其厚度低于 100 nm，用于截面 TEM 观察。 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{Al}/\text{TiN}/\text{Si}$  样品的成分用 EDX 和卢瑟福背散射谱 (RBS) 来确定。

## 3.4.3 结果及讨论

### 3.4.3.1 物相分析

$\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{Al}/\text{TiN}/\text{Si}$  双层膜的截面 TEM 照片如图 3.4.3 所示。 $\text{TiO}_2$  膜厚约 80 nm，大部分由非晶相组成； $\text{Ti}_3\text{Al}$  膜厚为 245 nm，由较密实的柱状晶组成，且在柱状晶内存在一些明暗相间的条纹，说明晶粒内存在较大的应力或缺陷。 $\text{TiN}$  阻挡层的厚度约为 47 nm，由小而密实的柱状晶组成。

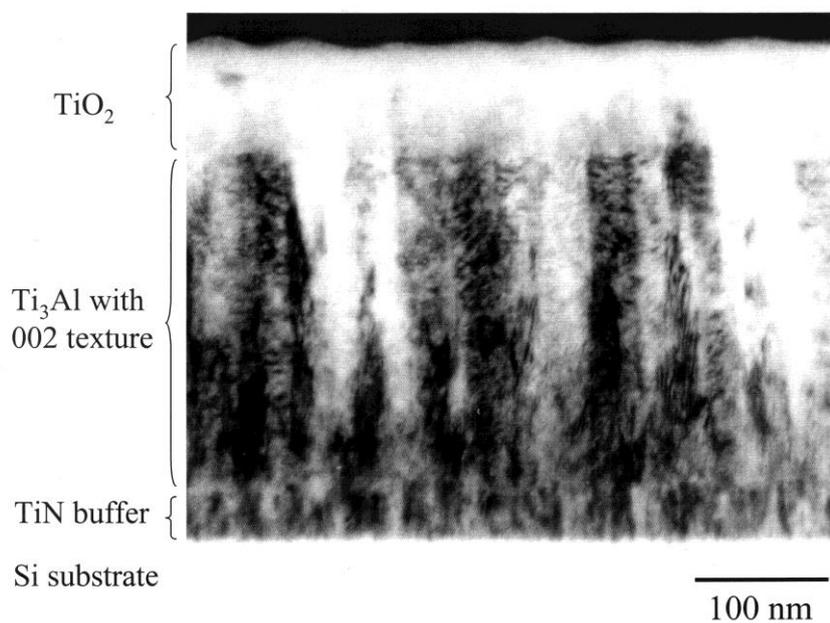


Fig. 3.4.3 A TEM bright-field cross-section image of  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{Al}/\text{TiN}/\text{Si}$ .

图 3.4.3  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{Al}/\text{TiN}/\text{Si}$  薄膜的明场截面透射电子显微照片。

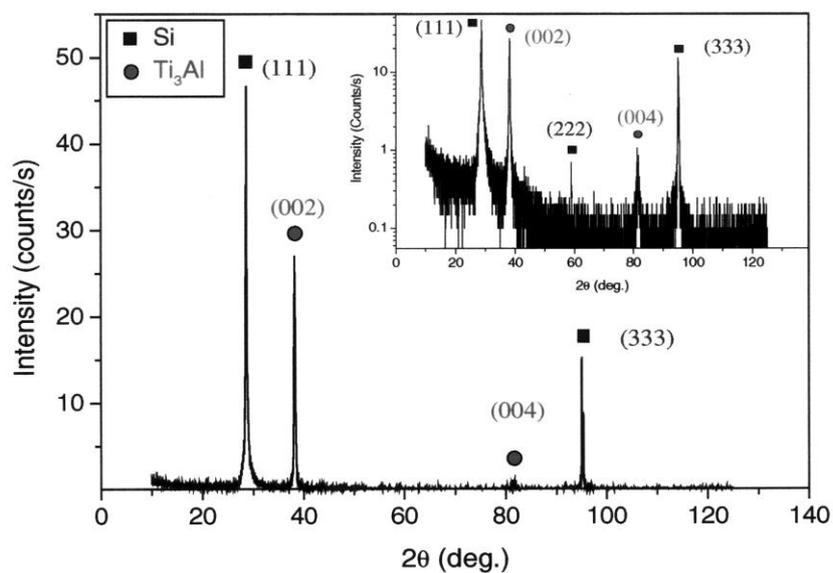


Fig. 3.4.4 The XRD pattern of  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{Al}/\text{TiN}/\text{Si}$  layers.

图 3.4.4  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{Al}/\text{TiN}/\text{Si}$  薄膜的连续  $\theta$ - $\theta$  扫描 X-射线衍射谱。

图 3.4.4 为  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{Al}/\text{TiN}/\text{Si}$  薄膜的 XRD 谱。除单晶 Si 的(111)、(222)、(333)衍射峰外，只有  $\text{Ti}_3\text{Al}$  的{002}和{004}衍射峰被观察到；没有来自  $\text{TiO}_2$  和 TiN 薄膜的衍射。由图 3.4.3 知  $\text{TiO}_2$  为非晶相，故 XRD 谱线上无其晶体衍射。上述结果表明  $\text{Ti}_3\text{Al}$  的{002}密排面平行于基片 Si(111)的表面，MS 制备的 *hcp* AlN 薄膜亦发现了相似的结构[289]。

### 3.4.3.2 $\text{Ti}_3\text{Al}$ 薄膜的择优取向

由图 3.4.4 知， $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜存在 {002} 织构，为分析织构强度，在不同  $\psi$  对 {002} 衍射峰进行  $\phi$  扫描。从而可得到 {002} 的极图，如图 3.4.5 所示。{002} 衍射峰强度随  $\phi$  变化不大，而随  $\psi$  的增大，{002} 衍射峰强迅速减至零，即典型的丝织构。

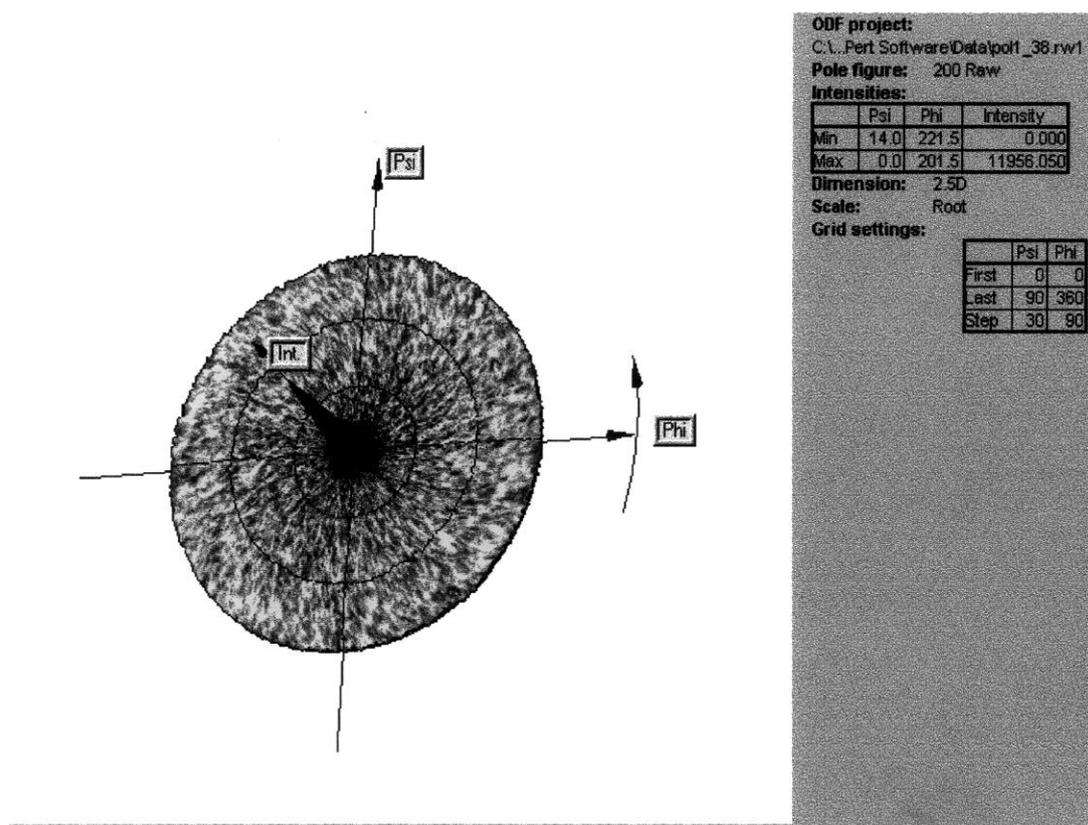
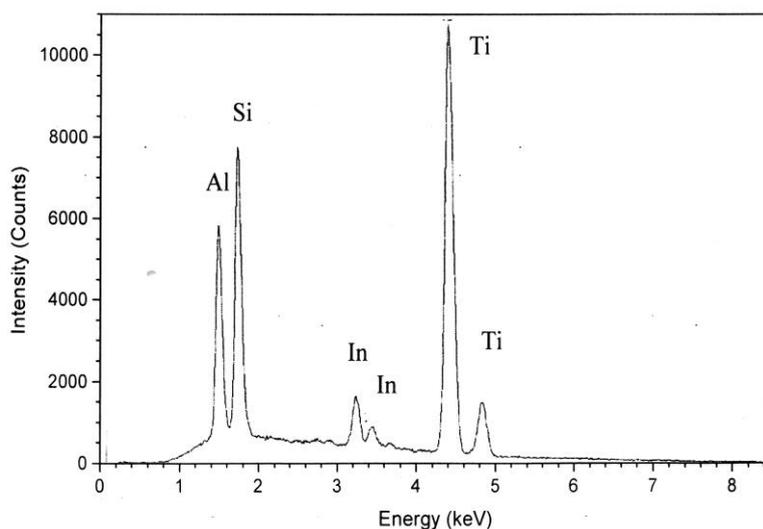


Fig. 3.4.5 Pole figure of {002} reflection in the  $\text{Ti}_3\text{Al}$  layer.

图 3.4.5  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜的{002}衍射面极图。



**Fig. 3.4.6** Energy-dispersive x-ray spectrometry of  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{Al}/\text{TiN}/\text{Si}$ .

**图 3.4.6**  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{Al}/\text{TiN}/\text{Si}$  薄膜的能量损失 X-射线谱。

### 3.4.3.3 成分分析

图 3.4.6 为  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{Al}/\text{TiN}/\text{Si}$  薄膜的 EDX 谱。可见，除基片 Si 外，薄膜中还存在一定数量的 In；各元素的原子百分比列于表 3.4.3 中。由于  $\text{Ti}_3\text{Al}$  和  $\text{Ti}_3\text{In}$  具有相同密堆六角结构且可以任意成分固溶[363]，所以 In 以置换固溶体的形式存在于  $\text{Ti}_3\text{Al}$  的点阵中。由表 3.4.3 可算出  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜中 In 的原子百分数为 6.32 at. %，Ti-Al-In 固溶体的分子式为  $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.75}\text{In}_{0.25}$ ；此外，RBS 分析亦表明约 6 at. % In 均匀分布于  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜中，与 EDX 分析相符。

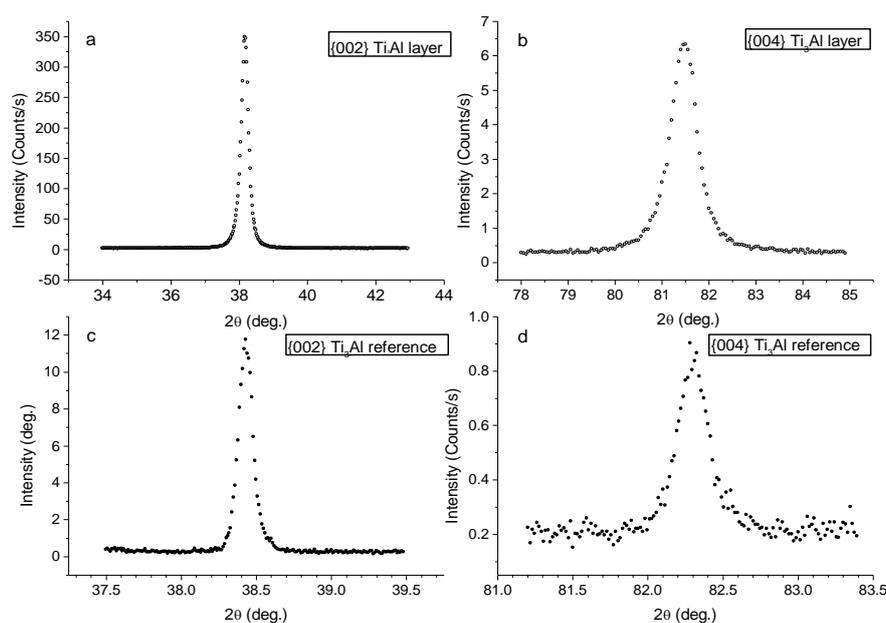
**Table 3.4.3** Atomic weights of  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{Al}/\text{TiN}/\text{Si}$  layers by EDX analysis.

**表 3.4.3** EDX-分析  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{Al}/\text{TiN}/\text{Si}$  薄膜的各元素的原子百分比。

| Elements             | Ti (at.%) | Al (at.%) | Si (at.%) | In (at.%) |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Atomic concentration | 69.70     | 11.65     | 14.67     | 3.98      |

### 3.4.3.4 $\text{Ti}_3\text{Al}$ 薄膜的微观结构

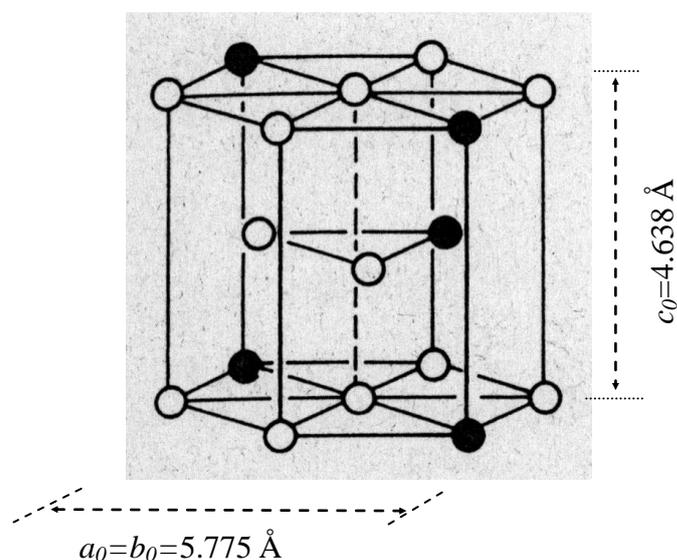
图 3.4.7 为 Philip X'pert MPD  $K_{\alpha 1}$  衍射仪精细扫描  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜和  $\text{Ti}_3\text{Al}$  标样的  $\{002\}$  和  $\{004\}$  衍射峰, 可见, 同粗晶  $\text{Ti}_3\text{Al}$  标样相比较,  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜的衍射峰被大大宽化, 暗示  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜中存在大量的结构缺陷。



**Fig. 3.4.7** The  $\{002\}$  and  $\{004\}$  Bragg reflections of the  $\text{Ti}_3\text{Al}$  layer (a, b) and the  $\text{Ti}_3\text{Al}$  reference sample (c, d) which were performed on the Philips X'Pert MPD  $K_{\alpha 1}$  diffractometer.

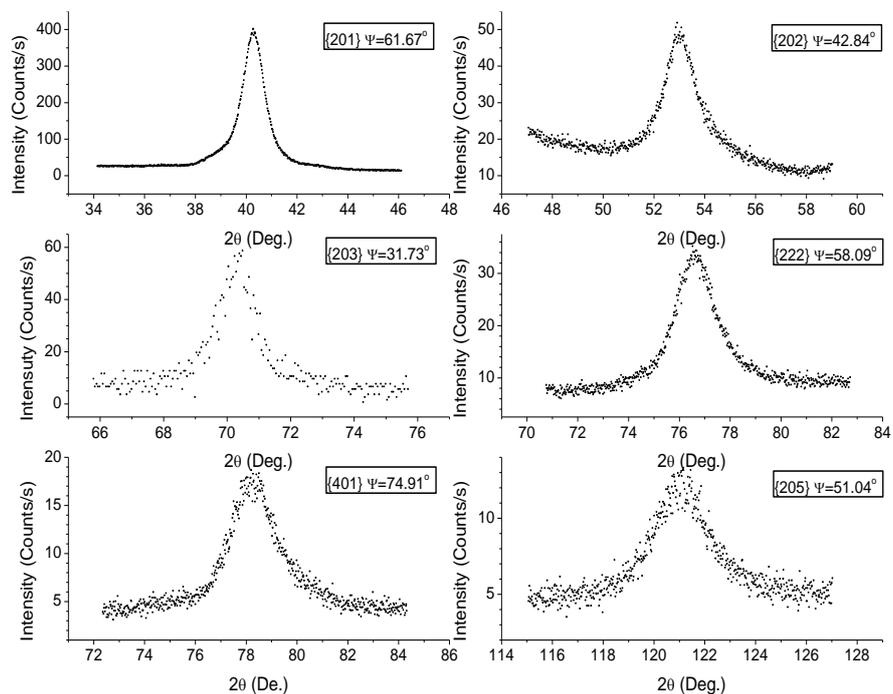
**图 3.4.7**  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜(a, b)和  $\text{Ti}_3\text{Al}$  标准样品(c, d)的  $\{002\}$ 、 $\{004\}$  衍射峰。

对具有  $\{002\}$  丝织构的  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜, 除  $\{002\}$  和  $\{004\}$  晶面的衍射峰能被探测到 ( $\psi=0^\circ$ ), 其它晶面  $\{hkl\}$  的衍射只在特定的  $\psi$  角度下才能发生。  $\psi$  为  $\{hkl\}$  与织构面  $\{002\}$  之间的夹角, 可根据  $\text{Ti}_3\text{Al}$  晶胞的结构参数(见图 3.4.8)算出。这样, 将样品倾转  $\psi$  角后, 即可探测到晶面  $\{hkl\}$  的衍射峰, 如图 3.4.9 所示。图 3.4.10 为  $\text{Ti}_3\text{Al}$  标样的 XRD 谱, 可见,  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜的衍射峰与标样的比大大变宽。



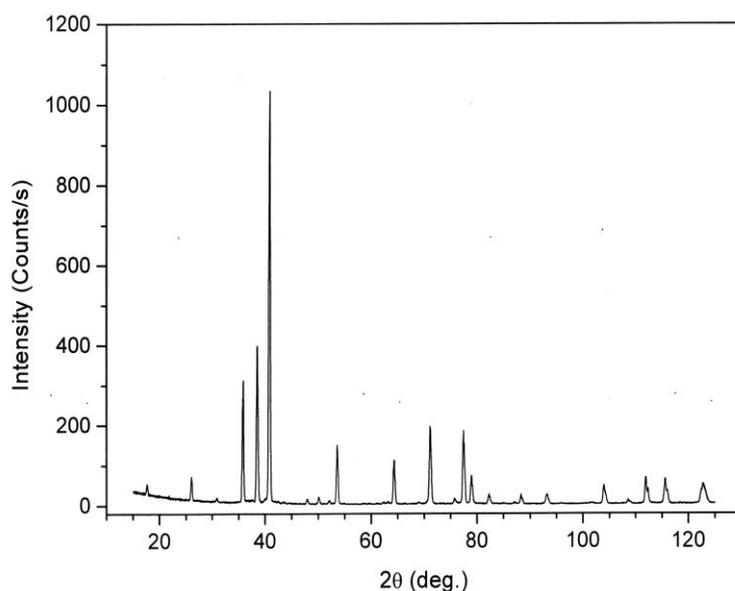
**Fig. 3.4.8** The ideal  $\text{D0}_{19}$  structure of the compound  $\text{Ti}_3\text{Al}$ .

**图 3.4.8** 金属间化合物  $\text{Ti}_3\text{Al}$  晶胞结构示意图，实心点为 Al，空心点为 Ti。



**Fig. 3.4.9** Bragg peaks of the  $\text{Ti}_3\text{Al}$  layer ( $\{201\}$ ,  $\{202\}$ , etc.), performed on the Philips X'pert MRD diffractometer under the corresponding  $\psi$ .

**图 3.4.9**  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜的  $\{201\}$ 、 $\{202\}$ 、 $\{203\}$ 、 $\{222\}$ 、 $\{401\}$  等晶面的 XRD 峰。

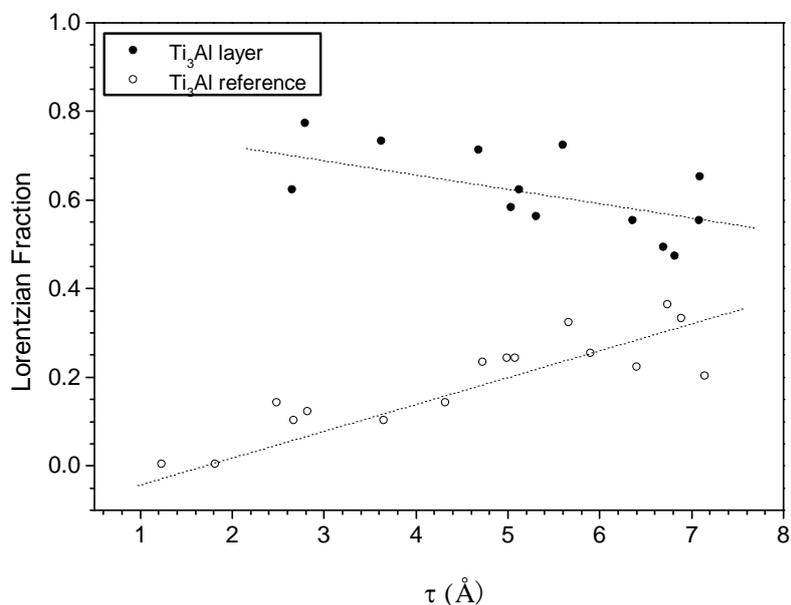


**Fig. 3.4.10** The XRD profile of the reference  $\text{Ti}_3\text{Al}$  sample, which was done on the Philips X'pert MRD diffractometer.

图 3.4.10  $\text{Ti}_3\text{Al}$  标样的 X-射线衍射谱。

### A 布拉格衍射峰形

用 Pseudo-Voigt 函数拟合  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜和标样的衍射峰, 得到柯西分数  $\eta$  随散射矢量  $\tau(=4\pi\sin\theta/\lambda)$  的变化关系, 如图 3.4.11 所示和表 3.4.4 所列。  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜的 XRD 衍射峰具有较大的柯西分数 ( $\eta > 0.5$ ),  $\text{Ti}_3\text{Al}$  标样则具有较大的高斯分数 ( $\eta < 0.4$ )。随  $\tau$  的增加,  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜的  $\eta$  从 0.77({201}) 减至 0.47({224}), 而  $\text{Ti}_3\text{Al}$  标样的  $\eta$  却从 0 增至 0.36({421})。文献报导 SPD 法制备的纳米晶体 Cu[166]、CAM 法制备的纳米晶体 Se[157] 及 IGC 法制备的纳米晶体 Pd[168] 的 XRD 峰都具有较高的柯西分数, 而相应的粗晶却具有较低的柯西分数, 同本实验的结果相符。对于标样, 随  $\tau$  增大而增加的柯西分数在文献中也有报导[53], 这是因为随衍射角  $2\theta$  的增大, 衍射峰会变宽。



**Fig. 3.4.11** The Cauchy fraction of the  $\text{Ti}_3\text{Al}$  layer and reference sample against the scattering vector  $\tau (=4\pi\sin\theta/\lambda)$ .

**图 3.4.11**  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜及标样的柯西分数随散射矢量  $\tau$  的变化。

## B 晶粒尺寸及微观应变

由图 3.4.11 知，仪器宽化峰和  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜宽化峰可用 Voigt 函数表示。因此可用 Voigt 方法(见 2.1.2.2 节)计算  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜的晶粒尺寸及微观应变，如表 3.4.4 所列， $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜的晶粒尺寸及微观应变具有明显的各向异性：沿  $\langle 002 \rangle$  方向的晶粒尺寸要远大于沿其它方向的尺寸值，而沿  $\langle 002 \rangle$  的微观应变却远小于沿其它方向的应变值。因由 XRD 峰宽算出的晶粒尺寸实际是亚晶(亦称嵌镶块、衍射单元等)的尺寸，故 XRD 计算的晶粒尺寸通常比 TEM 观察到的尺寸要小。实际上，从图 3.4.3 的 TEM 照片也可看出，各柱状晶又包含更小的亚晶单元。

**Table 3.4.4** The Cauchy fraction  $\eta$ , grain size  $D$  and microstrain  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  of different  $\{hkl\}$  planes for the  $\text{Ti}_3\text{Al}$  layer.

**表 3.4.4**  $\text{Ti}_3\text{Al}$  各晶面的 XRD 柯西分数  $\eta$ 、晶粒尺寸  $D$  和微观应变  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ 。

| $\{hkl\}$ | $\eta$ | $D$ (nm) | $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ (%) |
|-----------|--------|----------|---|
| 002       | 0.62   | 52.2     | 0.24                                      |
| 201       | 0.77   | 9.3      | 0.64                                      |
| 202       | 0.73   | 8.9      | 0.94                                      |
| 203       | 0.71   | 12.4     | 0.49                                      |
| 222       | 0.58   | 9.3      | 0.75                                      |
| 401       | 0.62   | 7.3      | 0.77                                      |
| 004       | 0.56   | 40.0     | 0.26                                      |
| 402       | 0.72   | 4.5      | 0.79                                      |
| 403       | 0.55   | 6.0      | 0.55                                      |
| 421       | 0.49   | 9.6      | 0.85                                      |
| 224       | 0.47   | 8.6      | 0.32                                      |
| 205       | 0.55   | 16.1     | 0.40                                      |
| 422       | 0.65   | 8.1      | 0.74                                      |

为理解  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜各晶面晶粒尺寸及微观应变的各向异性，以  $\psi$  为横坐标作图，如图 3.4.12 及 3.4.13 所示，随着  $\psi$  从  $80^\circ$  减小到  $0^\circ$ ，晶粒尺寸从 6 nm 增至 50 nm，考虑 TEM 观察到的柱状晶粒，晶粒尺寸的这一变化可用图 3.4.12 中的插图来理解：随  $\psi$  的增大，沿测试方向上的柱状晶的尺寸迅速以  $6/\sin\psi$  减小。图 3.4.12 中的虚线为函数  $D=6/\sin\psi$ ；可见，实验点与虚线符合得很好。从图 3.4.13 可看出，随  $\psi$  增加，微观应变  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  线性增大，这一变化可由  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜随  $\psi$  增加而增大的缺陷密度来理解：随  $\psi$  的增大，晶界分数迅速增加。

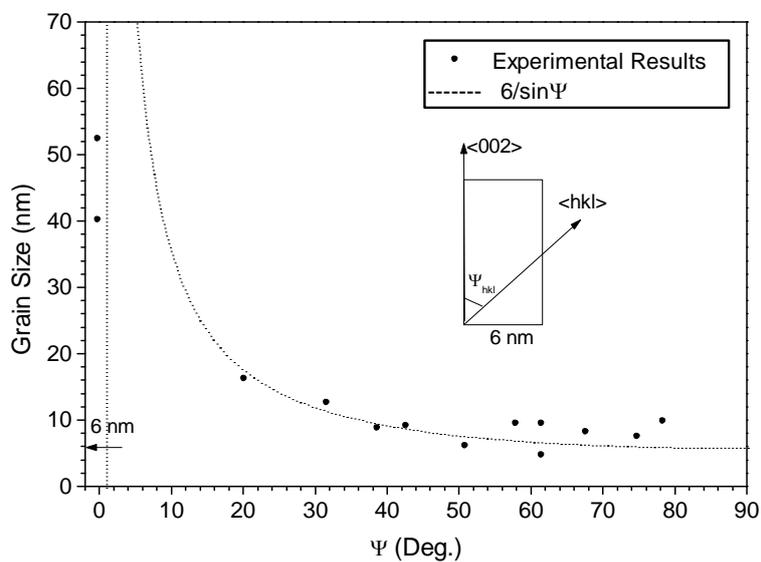


Fig. 3.4.12 The grain size of the Ti<sub>3</sub>Al layer against  $\psi$ .

图 3.4.12 Ti<sub>3</sub>Al 薄膜的晶粒尺寸随  $\psi$  的变化。

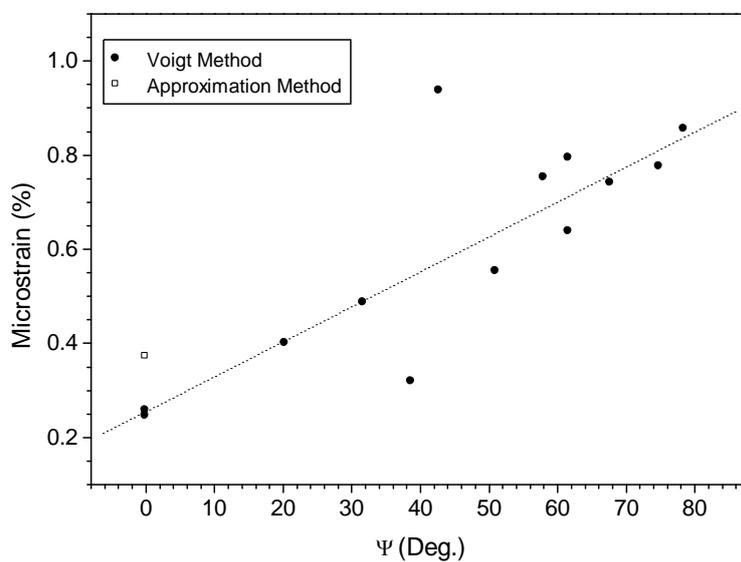


Fig 3.4.13 The microstrain of the Ti<sub>3</sub>Al layer against  $\psi$ .

图 3.4.13 Ti<sub>3</sub>Al 薄膜的微观应变随  $\psi$  的变化。

### C. 点阵参数及宏观应力

根据公式(2.13)，用最小二乘法计算  $\text{Ti}_3\text{Al}$  标样的点阵参数为  $a_0=5.7941\pm 0.0007 \text{ \AA}$ ,  $c_0=4.6502\pm 0.0009 \text{ \AA}$ ，与文献报导的多晶  $\text{Ti}_3\text{Al}$  的点参相符 [364, 365]，如表 3.4.5 所列。 $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜的点参为  $a=5.8080\pm 0.0011 \text{ \AA}$ ， $c=4.6967\pm 0.0023 \text{ \AA}$ ，分别比  $\text{Ti}_3\text{Al}$  标样的点参大 0.24 % 和 1.0 %。固溶原子 In 可导致  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜的点参增大，根据 Vagard 定律， $\text{Ti}_3\text{Al}_{1-x}\text{In}_x$  的点参为：

$$a_{\text{Ti}_3\text{Al}_{1-x}\text{In}_x} = (a_{\text{Ti}_3\text{In}} - a_{\text{Ti}_3\text{Al}})x + a_{\text{Ti}_3\text{Al}}, \quad (3.4.1)$$

其中， $\text{Ti}_3\text{In}$  的点参为  $a_{\text{Ti}_3\text{In}}=5.890 \text{ \AA}$ ， $c_{\text{Ti}_3\text{In}}=4.760 \text{ \AA}$  [363]， $a_{\text{Ti}_3\text{Al}}$  和  $c_{\text{Ti}_3\text{Al}}$  取测得的  $\text{Ti}_3\text{Al}$  标样值。由式(3.4.1)计算的  $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.75}\text{In}_{0.25}$  的点阵参数  $a$  比测量到的  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜(实为  $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.75}\text{In}_{0.25}$  薄膜，以下简称  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜)的值大，而  $c$  比  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜的值小，如表 3.4.5 所列。并且测量的  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜的轴比( $2c/a$ )比计算的  $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.75}\text{In}_{0.25}$  的轴比大 0.53 %，即  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜的点阵参数沿  $c$  轴方向被拉长或者沿  $a$  轴方向被压缩。这一应变规律暗示  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜受到平面压应力的作用。

**Table 3.4.5.** Lists of the lattice parameters ( $a$ ,  $c$ ) and the axis ratio ( $2c/a$ ) of the  $\text{Ti}_3\text{Al}$  layer, the  $\text{Ti}_3\text{Al}$  reference sample and the literature values[364, 365].

图 3.4.5  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜和标样及文献报导的点阵参数( $a$ 、 $c$ )和轴比( $2c/a$ )。

| Sample  | $a$ (Å)            | $c$ (Å)            | $2c/a$ |
|---|--------------------|--------------------|--------|
| $\text{Ti}_3\text{Al}$ [364]                  | 5.793              | 4.649              | 1.6050 |
| $\text{Ti}_3\text{Al}$ [365]                  | 5.797              | 4.648              | 1.6036 |
| $\text{Ti}_3\text{Al}$ Reference              | $5.7941\pm 0.0007$ | $4.6502\pm 0.0009$ | 1.6052 |
| $\text{Ti}_3\text{In}$ [363]                  | 5.890              | 4.760              | 1.6163 |
| $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.75}\text{In}_{0.25}$ | 5.8185             | 4.6782             | 1.6080 |
| $\text{Ti}_3\text{Al}$ Layer                  | $5.8080\pm 0.0011$ | $4.6967\pm 0.0023$ | 1.6165 |

#### D. 德拜-瓦伦因子

德拜-瓦伦因子可由 XRD 峰强算出(见 2.1.2.4 节)。图 3.4.15 为 Ti<sub>3</sub>Al 薄膜和标样的  $\ln(I/m/F^2 LP(\theta))$  和  $\sin^2 \theta \lambda^2$  的变化关系。各实验点可用最小二乘法来线性模拟。由直线的斜率可计算出德拜-瓦伦因子(见表 3.4.6)。Ti<sub>3</sub>Al 薄膜的平均德拜-瓦伦因子  $B$  比 Ti<sub>3</sub>Al 标样的值要大得多。由二级衍射峰 {002}-{004} 和 {201}-{402}, 也可算出沿 <002> 和 <201> 方向的德拜-瓦伦因子  $B_{201}$  和  $B_{002}$ , 如表 3.4.6 所列, Ti<sub>3</sub>Al 薄膜的  $B_{201}(0.9655 \text{ \AA}^2)$  远小于  $B_{002}(2.8721 \text{ \AA}^2)$ , 而 Ti<sub>3</sub>Al 标样的  $B_{201}$  和  $B_{002}$  及  $B$  相差不大。

**Table 3.4.6.** Lists of the Debye-Waller parameters  $B$ , the Debye-Waller parameters along <002> and <201> directions of Ti<sub>3</sub>Al layer and the reference sample.

**表 3.4.6** Ti<sub>3</sub>Al 薄膜和标样的平均德拜-瓦伦因子  $B$  和沿 <002> 和 <201> 方向的德拜-瓦伦因子  $B_{201}$ 、 $B_{002}$ 。

| Sample                   | Ti <sub>3</sub> Al layer | Ti <sub>3</sub> Al Reference |
|--------------------------|--------------------------|------------------------------|
| $B_{002} (\text{\AA}^2)$ | 2.87                     | 0.49                         |
| $B_{201} (\text{\AA}^2)$ | 0.97                     | 0.59                         |
| $B (\text{\AA}^2)$       | 2.51                     | 0.68                         |

Ti<sub>3</sub>Al 薄膜增大的德拜-瓦伦因子可从其大量的结构缺陷来定性地理理解。由于约 6 at. % In 固溶于 Ti<sub>3</sub>Al 薄膜中, In 的键合半径(1.44 Å)较 Al(1.18 Å)和 Ti(1.32 Å)的值大, 因此, In 的固溶会使其周围的 Ti、Al 原子偏离各自的平衡位置而产生局部的静态原子位移; 此外, 因薄膜沿  $c$ -轴方向处于拉压力状态, 故有产生空位的倾向, 空位亦会使原子偏离其平衡点阵; 且逸留于薄膜中少量的溅射气体原子也会使原子产生静态位移。Ti<sub>3</sub>Al 薄膜的  $B_{002}$  远大于  $B_{201}$  可从其受力状态来理解: 因沿 <201> 方向的原子受压, 而沿于 <002> 方向的原子面受拉, 故沿 <002> 方向上的空位、较大原子半径的 In 及杂质原子要比沿 <201> 方向上的多。

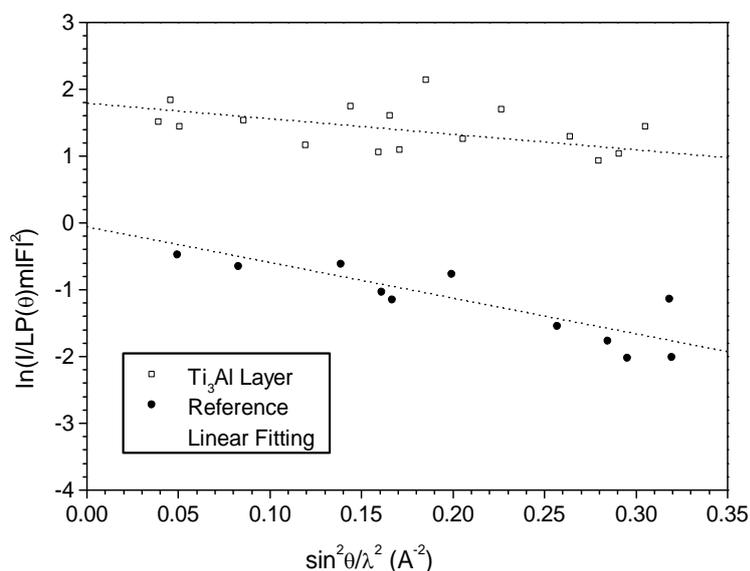


Fig. 3.4.17 Plot of  $\ln(I/m)/F^2 LP(\theta)$  versus  $\sin^2\theta/\lambda^2$  ( $\text{\AA}^{-2}$ ) for Ti<sub>3</sub>Al layer and reference sample.

图 3.4.17 Ti<sub>3</sub>Al 薄膜和标样的  $\ln(I/m)/F^2 LP(\theta)$  和  $\sin^2\theta/\lambda^2$  的对应关系。

小结:

1. MS 沉积的 Ti<sub>3</sub>Al 薄膜由 *c*-轴取向的柱状晶构成，薄膜中固溶约 6 at. % In。
2. Ti<sub>3</sub>Al 薄膜的微观应变、晶粒尺寸因晶体取向而异：随衍射面与织构面 {002} 间夹角的增大，晶粒尺寸急剧下降，微观应变线性增加。
3. Ti<sub>3</sub>Al 薄膜中存在很大压应力(-3.48 GPa)，导致点参 *a* 减小和 *c* 增大。
4. Ti<sub>3</sub>Al 薄膜的德拜-瓦伦因子比其标样值大很多，且因晶向而异。这些结果表明溅射沉积薄膜内存有大量与晶向密切相关的结构缺陷。

## 第四章 总结、展望

本论文利用 XRD 和 EXAFS 等研究了非晶晶化法制备的纳米晶体 Se、机械研磨法制备的纳米晶体 Se 和 Fe、磁控溅射法沉积的纳米  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜的结构特征，得到如下结论：

1. 非晶晶化法制备纳米晶体 Se 的  $[-\text{Se}-]_n$  链内原子结构(最近邻配位距离、配位数等)随晶粒尺寸( $D$ )减小而保持不变，表明前期观察到的纳米晶体 Se 的微观结构和热学参量的变化(赵永好硕士学位论文)源于 $[-\text{Se}-]_n$ 链间结构的变化。纳米晶体硒的晶界处于低能态，非“类气态”结构。

2. 在晶粒细化的研磨阶段，纳米晶体 Fe 的微观应变、德拜-瓦伦因子、贮存焓、膨胀系数明显增大，表明晶体缺陷的增多；在  $D$  不变(8 nm)的研磨阶段，贮存焓、膨胀系数明显减小，微观应变、德拜-瓦伦因子亦有所降低。对纳米晶体 Fe 的晶界膨胀系数和晶界焓估算发现，它们在稳态研磨阶段随研磨时间的增加不断减小，暗示了晶界的弛豫。

3. 在晶粒细化的研磨阶段，纳米晶体 Se 的微观应变、晶胞体积不断增加；在  $D$  减至临界值(13 nm)、微观应变增至极大值(0.39 %)、晶胞体积增至临界值(0.30 %)时，固态非晶化发生；在随后的非晶化过程中，微观应变逐渐降至零，晶胞体积和  $D$  保持不变。 $[-\text{Se}-]_n$  链在非晶化过程中发生重组，链内原子结构不变。由此提出新的“晶粒失稳”非晶化动力学模型。

4. 磁控溅射法沉积的纳米  $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜由  $c$ -轴取向的柱状晶构成。薄膜中固溶了 6 at. % 的 In。 $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜的微观应变、晶粒尺寸因晶体取向而异：随衍射面与织构面{002}间夹角的增大，晶粒尺寸急剧下降，微观应变线性增加。 $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜中存在很大的残余压应力(-3.48 GPa)，导致晶面间距沿  $c$ -轴被拉大，沿  $a$ -轴被压缩。 $\text{Ti}_3\text{Al}$  薄膜的德拜-瓦伦因子比其标样值大很多，且因晶向而异。这些

结果表明溅射沉积的薄膜内存有大量与晶向有关的结构缺陷。

迄今为止，尽管对纳米晶体材料结构已经开展了大量研究，但仍存在许多启待解决的问题，主要有：

1. 纳米晶体材料的“类气态”晶界结构模型和传统晶界结构模型是两个完全不同的结构模型，孰是孰非仍需大量的研究来证实。
2. 纳米晶体材料的点阵参数变化的本质原因迄今仍无定量解释。
3. 纳米晶体材料的点阵畸变的研究甚少，且其产生的本质原因亦不清楚。
4. 尽管纳米晶体材料的宏观残余缺陷对其理化、力学等性能有着重要的影响，但极少有人研究宏观残余缺陷的产生、特性等，因此，对其缺少系统的认识。
5. 不同方法制备的纳米晶体材料结构上的异同及其本征结构特性仍需要大量的研究工作来揭示。

## 附 录

Split Pseudo-Voigt 函数仍是柯西函数  $L(x)$ 和高斯函数  $G(x)$ 的线形组合：

$$P-V(x) = I(x) = I_0[L(x) + G(x)]. \quad (1)$$

当  $x \leq x_0$  时，

$$L(x) = \eta \frac{1}{1 + (\omega_L^L)^{-2}(x - x_0)^2},$$

$$G(x) = (1 - \eta) \exp \left[ -\frac{\ln 2}{(\omega_G^L)^2}(x - x_0)^2 \right];$$

当  $x > x_0$  时，

$$L(x) = \eta \frac{1}{1 + (\omega_L^R)^{-2}(x - x_0)^2},$$

$$G(x) = (1 - \eta) \exp \left[ -\frac{\ln 2}{(\omega_G^R)^2}(x - x_0)^2 \right],$$

其中， $2\omega_L^L$  和  $2\omega_G^L$ 、 $2\omega_L^R$  和  $2\omega_G^R$  分别为左半部分、右半部分衍射峰的  $L(x)$ 和  $G(x)$ 的半高宽。

Split PearsonVII 函数当  $x \leq x_0$  时为：

$$PVII(x) = I(x) = \frac{I_0}{[1 + C_p^L(x - x_0)^2]^m}, \quad (2)$$

当  $x > x_0$  时，

$$PVII(x) = I(x) = \frac{I_0}{[1 + C_p^R(x - x_0)^2]^m},$$

(3)

其中， $C_p^L = \frac{2^{1/m} - 1}{(\omega^L)^2}$ ， $C_p^R = \frac{2^{1/m} - 1}{(\omega^R)^2}$ ， $2\omega^L$  和  $2\omega^R$  分别为左半部分和右半部分衍

射峰的半高宽。

## 参考文献

1. A. Smekal, in *Handbuch der Physik*, V. Geiger und E. Scheel (eds.), Kapitel 5, Bd. XXIV/2, J. Springer Verlag Berlin, 1924.
2. G. Wasserman, in *Proc. 4<sup>th</sup> Int. Conference on Strength of Metals and Alloys*, Vol. 3, Nancy, 1976, p. 1343.
3. J. D. Embury, in *Strengthening Methods in Crystals*, A. Kelly and R. B. Nicholson (eds.), Applied Science Publ. Ltd, London, 1971, p. 331.
4. L. Esaki and R. Tsu, IBM Research Note RC-2418 (1969); L. Esaki and R. Tsu, IBM J. Res. Develop. **14**, 61 (1970).
5. H. Gleiter, in *Proceedings of the Second Risø International Symposium on Metallurgy and Materials Science*, N. Hansen A. Horsewell, T. Leffers and H. Lilholt (eds.), Risø Nat. Laboratory Roskilde, Denmark, 1981, p. 15.
6. H. Gleiter and B. Chalmers, *Prog. Mater. Sci.* **16** (1971).
7. H. Gleiter, *Phys. Status Solidi B* **45**, 9 (1971).
8. H. Gleiter, *Mater. Sci. Eng.* **52**, 91 (1982).
9. H. Gleiter, *Prog. Mater. Sci.* **33**, 223 (1989).
10. R. W. Siegel, in *Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultra-Fine Microstructures*, M. Nastasi, D. M. Parkin and H. Gleiter (eds.), Kluwer, Dordrecht, 1993, p. 509.
11. H. Gleiter, *Acta Mater.* **48**, 1 (2000).
12. H. W. Sheng, J. Xu, X. K. Sun, K. Lu and Z. Q. Hu, *Nanostruct. Mater.* **6**, 417 (1995).
13. N. Wang, Y. H. Tang, Y. F. Zhang, D. P. Yu, C. S. Lee, I. Bello and S. T. Lee,

- Chem. Phys. Lett. **283**, 368 (1998).
14. S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
  15. L. D. Zhang, in *The Fifth IUMRS International Conference on Advanced Materials*, Chinese Mater. Res. Soc., Beijing, China, 1999, p. 57.
  16. A. C. Grossard, *Thin Solid Films* **57**, 3 (1979).
  17. Y. Zhang and N. C. Seeman, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 2656 (1992).
  18. H. Gleiter, *Nanostruct. Mater.* **6**, 3 (1995).
  19. H. Jing, A. Krämer, R. Birringer, H. Gleiter and U. Gonser, *J. Non-Cryst. Solids* **113**, 167 (1989); J. Weissmüller, R. Birringer and H. Gleiter, *Phys. Lett.* **A145**, 130 (1990).
  20. J. Petermann, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* **69**, 84 (1991).
  21. R. Landauer, in *Self-Organizing Systems, The Emergence of Order*, F. E. Yates (ed.), Plenum Press, New York, 1987, p. 435.
  22. H. Haken, in *Synergetics, Chaos, Order, Self-Organization*, M. Bushev (ed.), World Scientific, London, 1994.
  23. P. H. Shingu, B. Huang, S. R. Nishitani and S. Nasu, *Suppl. Trans. JIM* **29**, 3 (1988).
  24. R. Nötzel, T. Fukui and H. Hasegawa, *Phys. Blätter* **51**, 598 (1995).
  25. J. Karch, R. Birringer and H. Gleiter, *Nature* **330**, 556 (1987).
  26. R. Birringer, H. Gleiter, H. P. Klein and P. Marquardt, *Phys. Lett.* **A102**, 365 (1984); H. Gleiter and P. Marquardt, *Z. Metallkd.* **75**, 263 (1984).
  27. R. A. Roy and R. Roy, *Mater. Res. Bull.* **19**, 169 (1984).
  28. R. Z. Valiev, O. A. Kaibyshev, R. I. Kuznetsov, R. Sh. Musalimov, N. K. Tsenev, *DAN SSSR* **301**, 864 (1988).
  29. C.-H. Chou and J. Phillips, *J. Mater. Res.* **7**, 2107 (1992); P. Taylor, S. A. Pirzada,

- D. L. Marshall and S. M. Donahue, in *Plasma Synthesis and Processing of Materials*, K. Upadhy (ed.), Warrendale, PA, TMS, 1993, p. 215.
30. Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. J. Yamauchi, *J. Appl. Phys.* **64**, 6044 (1988).
31. K. Lu, W. D. Wei and J. T. Wang, *J. Appl. Phys.* **69**, 522 (1991).
32. M. J. Mayo, *Mater. Design* **14**, 323 (1993); J. J. Ritter, D. B. Minor, R. D. McMichael and R. D. Shull, in *Nanophases and Nanocrystalline Structures*, R. D. Shull and J. M. Sanchez (eds.), Warrendale, PA, TMS, 1993, p. 33.
33. D. J. Li, B. Z. Ding, B. Yao, Z. Q. Hu, A. M. Wang, S. L. Li and W. D. Wei, *Nanostruct. Mater.* **4**, 323 (1994).
34. R. L. Bickerdike, D. Clark, J. N. Easterbrook, G. Hughes, W. N. Maier, D. G. Partridge and H. C. Ranson, *Int. J. Rapid Solidif.* **1**, 305 (1984-85).
35. W. Chang, G. Skandan, S. C. Danforth and B. H. Kear, *Nanostruct. Mater.* **4**, 507 (1994).
36. H. Chang, C. J. Alstetter and R. S. Averback, *J. Mater. Res.* **7**, 2962 (1992).
37. D. S. Lashmore and M. P. Dariel, in *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, R. W. Cahn (ed.), Supp. Vol. **1**, Oxford, Pergamon, 1988, p. 136.
38. R. W. Siegel and H. Hahn, in *Current Trends in Physics of Materials*, M. Yussouff (ed.), World Scientific Publ. Co., Singapore, 1987, p. 403.
39. V. Haas, H. Gleiter and R. Birringer, *Scripta Metall. Mater.* **28**, 721 (1993); P. G. Sanders, G. E. Fougere, L. J. Thompson, J. A. Eastman and J. R. Weetman, *Nanostruct. Mater.* **8**, 243 (1997).
40. G. W. Nieman, J. R. Weetman and R. W. Siegel, *J. Mater. Res.* **6**, 1012 (1991).
41. H. Gleiter, *Nanostruct. Mater.* **1**, 1 (1992).
42. R. Birringer, *Mater. Sci. Eng.* **A117**, 33 (1989).
43. J. S. Benjamin, *Metall. Trans.* **1**, 2943 (1970).

44. R. L. White, *Ph. D. dissertation*, Stanford Univ., 1979; A. E. Ermakov, E. E. Yurchikov and V. A. Barinov, *Fiz. Metal. Metalloved.* **52**, 1184 (1981); C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey and J. O. Scarbrough, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 1017 (1983).
45. R. B. Schwarz, R. R. Petrich, C. K. Saw, *J. Non-Cryst. Solids*, **76**, 281 (1985).
46. J. Eckert, L. Schultz and K. Urban, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 117 (1989); E. Yu. Ivanov, I. G. Konstanchuk, B. D. Bokhonov, V. V. Boldyrev, *Reactivity of Solids* **7**, 167 (1989).
47. B. T. McDermott and C. C. Koch, *Scripta Metall. Mater.* **20**, 669 (1986).
48. T. R. Smith and K. S. Vecchio, *Nanostruct. Mater.* **5**, 11 (1995); J. C. Rawers, *Nanostruct. Mater.* **11**, 1055 (1999).
49. C. C. Koch, in *Materials Science and Technology*, R. W. Cahn, P. Haasen and E. J. Kramer (eds.), Vol. **15**, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim and VCH Publisher Inc., New York, 1991, p. 193.
50. E. Hellstern, H. J. Fecht, Z. Fu and W. L. Johnson, *J. Appl. Phys.* **65**, 305 (1989).
51. H. J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu and W. L. Johnson, *Adv. Powder Metall.* **1**, 111 (1989); H. J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu and W. L. Johnson, *Metall. Trans.* **21A**, 2333 (1990).
52. J. Eckert, J. C. Holzer, C. E. Krill III and W. L. Johnson, *J. Mater. Res.* **7**, 1751 (1992); J. Eckert, J. C. Holzer, C. E. Krill III and W. L. Johnson, *Mater. Sci. Forum* **88-90**, 505 (1992).
53. M. A. Morris and D. G. Morris, *J. Mater. Sci.* **26**, 4687 (1991); M. A. Morris and D. G. Morris, *Mater. Sci. Forum* **88-90**, 529 (1992).
54. E. Hellstern, H. J. Fecht, Z. Fu and W. L. Johnson, *J. Mater. Res.* **4**, 1292 (1989).
55. Y. S. Cho and C. C. Koch, *J. Alloys Comp.* **194**, 287 (1993).

56. J. S. C. Jang and C. C. Koch, *J. Mater. Sci.* **5**, 498 (1990); J. S. C. Jang and C. H. Tsau, *J. Mater. Sci.* **28**, 982 (1994).
57. B. Huang, N. Tokizane, K. N. Ishihara, P. H. Shingu and S. Nasu, *J. Non-Cryst. Solids* **117/118**, 688 (1990).
58. J. Eckert, J. C. Holzer and W. L. Johnson, *Scripta Metall. Mater.* **27**, 1105 (1992); J. Y. Huang, A. Q. He and Y. K. Wu, *Nanostruct. Mater.* **4**, 1 (1994).
59. Z. A. Munir, *Ceram. Bull.* **67**, 342 (1988); H. Kuwano, H. Ouyang and B. Fultz, *Nanostruct. Mater.* **1** 143 (1992).
60. P. H. Shingu, B. Huang, J. Kuyama, K. N. Ishihara and S. Nasu, in *New Materials by Mechanical Alloying Technique*, E. Arzt and L. Schultz (eds.), Oberursel: DGM Informationsgesellschaft, 1989, p. 319.
61. C. C. Koch, *Nanostruct. Mater.* **2**, 109 (1993); C. C. Koch, *Nanostruct. Mater.* **9**, 13 (1997).
62. H. J. Fecht, in *Nanophase Materials*, G. C. Hadjipanayis and R. W. Siegel (eds.), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1994, p. 125; H. J. Fecht, *Nanostruct. Mater.* **6**, 33 (1995).
63. A. W. Weeber and H. Bakker, *Physica B* **153**, 93 (1988).
64. P. Duwez, R. H. Willens and W. Klement Jr, *J. Appl. Phys.* **31**, 1136 (1960); P. Duwez, *Progress in solid state chemistry*, vol. **3**, Pergamon Press, Oxford, 1966.
65. M. G. Scott, in *Amorphous Metallic Alloys*, F. E. Luborsky (ed.), Butterworth, London, 1988, p. 144.
66. M. L. Trudeau, R. Schulz, D. Dussault and A. VanNeste, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 99 (1990).
67. N. Azam, L. Lenaour, C. Rivera, P. Grosjean, P. Sacovy and T. Delaplace, *J. Nucl. Mater.* **83**, 298 (1979).

68. Z. Altounian, Tu Guo-hua and J. O. Strom-Olsen, *J. Appl. Phys.* **54**, 3111 (1983).
69. Z. Altounian, C. A. Volkert and J. O. Strom-Olsen, *J. Appl. Phys.* **57**, 1777 (1985).
70. M. M. Nicolaus, H. R. Sinning and F. Haessner, *Mater. Sci. Eng.* **A150**, 101 (1992).
71. U. Köster and J. Meinhardt, *Mater. Sci. Eng.* **A178**, 271 (1994).
72. Y. L. He and X. N. Liu, *Acta Electron, Sinica* **4**, 70 (1982).
73. H. Y. Zhang, Z. Q. Hu and K. Lu, *Nanostruct. Mater.* **5**, 41 (1995).
74. K. Lu, W. D. Wei, J. T. Wang, *Scripta Metall. Mater.* **24**, 2319 (1990).
75. 董振富, 卢柯, 魏文铎, 丁炳哲, *金属学报* **30B**, 304 (1994)。
76. T. Watanabe and M. G. Scott, *J. Mater. Sci.* **15**, 1131 (1980).
77. X. D. Liu, J. T. Wang and B. Z. Ding, *Scripta Metall. Mater.* **28**, 59 (1993).
78. A. Inoue, K. Ohtera, A. P. Tsai and T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L280 (1988); V. Kong, Y. C. Koo, S. J. Thorpe and K. T. Aust, *Acta Metall. Mater.* **39**, 7 (1991).
79. J. C. Foley, D. R. Allen and J. H. Perepezko, *Scripta Metall. Mater.* **35**, 5 (1996).
80. R. Kakkad, J. Smith, W. S. Lau, S. J. Fonash and R. Kerns, *J. Appl. Phys.* **65**, 2069 (1989); R. Kakkad, G. Liu and S. J. Fonash, *J. Non-Cryst. Solids* **115**, 66 (1989).
81. K. Lu, *Mater. Sci. Eng.* **R16**, 161 (1996).
82. J. Affinito and R. R. Parsons, *J. Vac. Sci. Technol.* **A2**, 1275 (1984).
83. R. Chandra, P. Taneja, J. John, P. Ayyub, G. K. Dey and S. K. Kulshreshtha, *Nanostruct. Mater.* **11**, 1171 (1999).
84. A. Bensaoula, J. C. Wolfe, A. Ignatiev, F.-O. Fong and T.-S. Leung, *J. Vac. Sci. Technol.* **A2**, 389 (1984).

85. Y. G. Shen, Y. W. Mai, Q. C. Zhang, D. R. McKenzie, W. D. McFall and W. E. McBride, *J. Appl. Phys.* **87**, 177 (2000).
86. J. A. Thornton and D. W. Hoffman, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**, 576 (1985).
87. D. W. Hoffman and J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* **20**, 355 (1982).
88. J. H. Selverian, F. S. Ohuchi, M. Bortz and M. R. Notis, *J. Mater. Sci.* **26**, 6300 (1991).
89. R. Hoogeveen, M. Moske, H. Geisler and K. Samwer, *Thin Solid Films* **275**, 203 (1996).
90. D. L. Carroll, M. Wagner, M. Rühle and D. A. Bonnell, *J. Mater. Res.* **12**, 975 (1997).
91. D. G. Neerincx, A. E. M. De Veirman, M. H. J. Slangen, Th. G. S. M. Rijks and J. C. S. Kools, *Thin Solid Films* **280**, 136 (1990).
92. J. van Lier, B. Baretzky, A. Zalar and E. J. Mittemeijer, *Surf. Interface Anal.* **30**, 124 (2000).
93. C. Weissmantel, *Thin Solid Films* **58**, 101 (1979).
94. K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1007 (1935).
95. A. Zalar, B. Baretzky, F. Dettenwanger, M. Rühle and P. Panjan, *Surf. Interface Anal.* **26**, 861 (1998).
96. J.-H. Zhao, T. Ryan, P. S. Ho, A. J. McKerrow and W.-Y. Shih, *J. Appl. Phys.* **85**, 6421 (1999).
97. G. Este and W. D. Westwood, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5**, 1892 (1987).
98. M. Zhou, M. Nose, Y. Makino and K. Nogi, *Thin Solid Films* **359**, 165 (2000).
99. H. Ishiwara, S. Saitoh and K. Hikosaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 843 (1981).
100. J. A. Thornton and D. W. Hoffman, *Thin Solid Films* **171**, 5 (1989).
101. R. Z. Valiev, N. A. Krasilnikov, N. K. Tsenev, *Mater. Sci. Eng.* **A137**, 35 (1991).

- 102.R. Z. Valiev, A. V. Korznikov and R. R. Mulyukov, *Mater. Sci. Eng.* **A168**, 141 (1993); R. Z. Variev, *Nanostruct. Mater.* **6**, 73 (1995).
- 103.R. Z. Valiev, I. V. Alexandrov, R. K. Islamgaliev, in *Nanocrystalline Materials: Science and Technology*, G. M. Chow, N. I. Noskova (eds.) Nato ASI, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1998, p. 121.
- 104.V. Y. Gertsman, R. Birringer, R. Z. Valiev and H. Gleiter, *Scripta Metall. Mater.* **30**, 2294 (1994).
- 105.Y. Iwahashi, J. Wang, Z. Horita, M. Nemoto, T. G. Langdon, *Scripta Metall. Mater.* **35**, 143 (1996); V. M. Segal, *Mater. Sci. Eng.* **A197**, 157 (1995).
- 106.Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T. G. Langdon, *Acta Mater.* **45**, 4733 (1997); Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T. G. Langdon, *Acta Mater.* **46**, 1589 (1998).
- 107.S. Ferrase, V. M. Segal, K. T. Hartwig, R. E. Goforth, *Metall. Mater. Trans. A* **28**, 1047 (1997).
- 108.V. A. Shabashov, V. V. Ovchinnikov, R. R. Mulyukov, R. Z. Valiev and N. P. Filippova, *Nanostruct. Mater.* **11**, 1017 (1999).
- 109.U. Chakkingal, A. B. Suriadi and P. F. Thomson, *Scripta Mater.* **39**, 677 (1998).
- 110.A. V. Korznikov, O. Dimitrov, G. F. Korznikova, J. P. Dallas, A. Quivy, R. Z. Valiev and A. Mukherjee, *Nanostruct. Mater.* **11**, 17 (1999).
- 111.S. Ichikawa, K. Miyazawa, H. Ichinose and K. Ito, *Nanostruct. Mater.* **11**, 1301 (1999).
- 112.A. Vinogradov, S. Nagasaki, V. Patlan, K. Kitagawa and M. Kawazoe, *Nanostruct. Mater.* **11**, 925 (1999).
- 113.G. T. Gray III, T. C. Lowe, C. M. Cady, R. Z. Valiev and I. V. Alexandrov, *Nanostruct. Mater.* **9**, 477 (1997).
- 114.M. Furukawa, Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, N. K. Tsenev, R. Z. Valiev

- and T. G. Langdon, *Acta Mater.* **45**, 4751 (1997).
- 115.R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev and I. V. Alexanderov, *Prog. Mater. Sci.* **45**, 103 (2000).
- 116.G. McMahon and U. Erb, *Microstr. Sci.* **17**, 447 (1989).
- 117.G. McMahon and U. Erb, *J. Mater. Sci. Lett.* **8**, 865 (1989).
- 118.U. Erb, A. M. El-Sherik, G. Palumbo and K. T. Aust, *Nanostruct. Mater.* **2**, 383 (1993).
- 119.C. Cheung, U. Erb and G. Palumbo, *Mater. Sci. Eng.* **A185**, 39 (1994).
- 120.A. M. El-Shevik and U. Erb, *J. Mater. Sci.* **30**, 177 (1995).
- 121.U. Erb, G. Palumbo, R. Zugic and K. T. Aust, in *Processing and Properties of Nanocrystalline Materials*, C. Suryanarayana *et al.* (eds.), TMS, 1996, p. 93.
- 122.M. Hansen and K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw Hill, New York, 1958, p. 1027.
- 123.C. Suryanarayana, *Inter. Mater. Rev.* **40**, 41 (1995).
- 124.G. Wallner, E. Jorra, H. Franz, J. Peisl, R. Birringer, H. Gleiter, T. Haubold and W. Petry, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **132**, 149 (1989).
- 125.E. Jorra, H. Franz, J. Peisl, G. Wallner, W. Petry, R. Birringer, H. Gleiter and T. Haubold, *Phil. Mag.* **B 60**, 159 (1989).
- 126.A. Tschöpe, *Diploma Thesis*, Universität Saarbrücken, 1988.
- 127.J. Friedel, *Dislocations*, Pergamon Press, Oxford, 1964, p.25.
- 128.K. L. Merkle and D. J. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2887 (1987).
- 129.X. Zhu, R. Birringer, U. Herr and H. Gleiter, *Phys. Rev.* **B 35**, 9085 (1987).
- 130.M. R. Fitzsimmons and S. L. Sass, *J. Phys.* **49**, C5-71 (1988).
- 131.T. Haubold, R. Birringer and B. Lengler, *Phys. Lett.* **A 135**, 461 (1989).
- 132.H. E. Schaefer, R. Würschum, M. Scheytt, R. Birringer and H. Gleiter, *Mater. Sci.*

- Forum **15-18**, 955 (1987); H. E. Schaefer, R. Würschum, Phys. Lett. **A 119**, 370 (1987); H. E. Schaefer, R. Würschum, R. Birringer and H. Gleiter, Phys. Rev. **B 38**, 9545 (1988).
133. U. Herr, J. Jing, R. Birringer, U. Gonser and H. Gleiter, J. Appl. Phys. **50**, 472 (1987).
134. R. Kirchheim, F. Sommer and G. Schluckebier, Acta Metall. Mater. **30**, 1059 (1982).
135. H. J. Fecht, Acta Metall. Mater. **38**, 1927 (1990); H. J. Fecht, Phys. Rev. Lett. **65**, 610 (1990).
136. M. Wagner, Phys. Rev. **B 45**, 635 (1992).
137. D. Wolf, Phil. Mag. **B 59**, 667 (1989).
138. G. J. Thomas, R. W. Siegel and J. A. Eastman, Scripta Metall. Mater. **24**, 201 (1990).
139. R. W. Siegel and G. J. Thomas, Ultramicroscopy **40**, 376 (1992).
140. G. W. Nieman, J. R. Weertman and R. W. Siegel, in *Clusters and Cluster-Assembled Materials*, R. S. Averback *et al.* (ed.), Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **206**, 1991, p. 493.
141. S. K. Ganapathi and D. A. Rigney, Scripta Metall. Mater. **24**, 1675 (1990).
142. C. A. Melendres, A. Narayanasamy, V. A. Maroni and R. W. Siegel, J. Mater. Res. **4**, 1246 (1989).
143. J. C. Parker and R. W. Siegel, J. Mater. Res. **5**, 1246 (1990); J. C. Parker and R. W. Siegel, Appl. Phys. Lett. **57**, 943 (1990).
144. J. Y. Ying, G.-H. Wang, H. Fuchs, R. Laschinski and H. Gleiter, Mater. Lett. **15**, 180 (1992).
145. H. Y. Tong, B. Z. Ding, J. T. Wang, K. Lu, J. Jiang and J. Zhu, J. Appl. Phys. **72**,

- 5124 (1992).
- 146.R. Würschum, W. Greiner and H. E. Schaeffer, *Nanostruct. Mater.* **2**, 55 (1993).
- 147.D. X. Li, D. H. Ping, H. Q. Ye, X. Y. Qin and X. J. Wu, *Mater. Lett.* **18**, 29 (1993).
- 148.K. Lu, R. Lück and B. Predel, *Scripta Metall. Mater.* **28**, 1387 (1993).
- 149.N. X. Sun, K. Lu and Q. Jiang, *Phys. Rev.* **B56**, 5885 (1997).
- 150.S. K. Ganapathi and D. A. Rigney, *Scripta Metall. Mater.* **24**, 1675 (1990).
- 151.S. Mehta, D. A. Smith and U. Erb, *Mater. Sci. Eng.* **A204**, 227 (1995).
- 152.卢磊, 博士学位论文, 中国科学院金属研究所, 2000。
- 153.P. Keblinski, S. R. Phillpot, D. Wolf and H. Gleiter, *Acta Mater.* **45**, 987 (1997).
- 154.M. L. Sui and K. Lu, *Mater. Sci. Eng.* **A179-180**, 541 (1994).
- 155.X. D. Liu, K. Lu, B. Z. Ding and Z. Q. Hu, *Nanostruct. Mater.* **2**, 581 (1993).
- 156.H. Y. Zhang, K. Lu and Z. Q. Hu, *J. Appl. Phys.* **77**, 2811 (1995); H. Y. Zhang, K. Lu and Z. Q. Hu, *Nanostruct. Mater.* **6**, 489 (1995).
- 157.Y. H. Zhao, K. Zhang and K. Lu, *Phys. Rev.* **B 56**, 14322 (1997).
- 158.E. Gaffet, *Mater. Sci. Eng.* **A136**, 161 (1991).
- 159.E. Gaffet and M. Harmelin, *J. Less-Comm. Met.* **157**, 201 (1990).
- 160.Y. S. Cho and C. C. Koch, *Mater. Sci. Eng.* **A141**, 139 (1991).
- 161.D. Kunstelj, A. Kirin and A. Bonafacic, in *Rapidly Quenched Metals*, Vol. **1**, S. Steeb and H. Warlimonr (eds.), 1985, p. 899.
- 162.X. D. Liu, H. Y. Zhang, K. Lu and Z. Q. Hu, *J. Phys. Condens. Matter* **6**, L497 (1994).
- 163.S. Vepřek, Z. Iqbal and F.-A. Sarott, *Phil. Mag. B* **45**, 137 (1982).
- 164.H. Bauer, E. J. Saur and D. G. Schweitzer, *J. Low-Temp. Phys.* **19**, 171 (1975).
- 165.J. A. Eastman and M. R. Fitzsimmons, *J. Appl. Phys.* **77**, 522 (1995).

- 166.K. Zhang, I. V. Alexandrov, R. Z. Valiev and K. Lu, *J. Appl. Phys.* **80**, 5617 (1996).
- 167.K. Lu and Y. H. Zhao, *Nanostruct. Mater.* **12**, 559 (1999).
- 168.J. A. Eastman, M. R. Fitzsimmons and L. J. Thompson, *Phil. Mag.* **B 66**, 667 (1992).
- 169.K. Lu and M. L. Sui, *J. Mater. Sci. Tech.* **9**, 419 (1993).
- 170.D. Oleszak and P. H. Shingu, *J. Appl. Phys.* **79**, 2975 (1996).
- 171.L. H. Qian, private communication.
- 172.C. H. Moelle and H. J. Fecht, *Nanostruct. Mater.* **6**, 421 (1995).
- 173.I. Börner and J. Eckert, *Mater. Sci. Eng.* **A226**, 541 (1997).
- 174.H. H. Tian and M. Atzmon, *Acta Mater.* **47**, 1255 (1999).
- 175.S. Enzo, M. Sampoli, G. Cocco, L. Schiffini and L. Battezzati, *Phil. Mag.* **B 59**, 169 (1989).
- 176.K. Zhang, I. V. Alexandrov, R. Z. Valiev and K. Lu, *J. Appl. Phys.* **84**, 1924 (1998).
- 177.Y. H. Zhao and K. Lu, *Phys. Rev.* **B 56**, 14330 (1997).
- 178.K. Ohshima, A. Hayashi and J. Harada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **48**, 1631 (1980).
- 179.T. Mütschele and R. Kirchheim, *Scripta Metall. Mater.* **21**, 1101 (1987).
- 180.A. Vinogradov, Y. Kaneko. K. Kitagawa, S. Hashimoto, V. V. Stolyarov, R. Z. Valiev, *Scripta Mater.* **36**, 1345 (1997); A. Vinogradov, Y. Kaneko. K. Kitagawa, S. Hashimoto and R. Z. Valiev, *Mater. Sci. Forum* **269-272**, 987 (1998).
- 181.S. R. Agnew and J. R. Weertman, *Mater. Sci. Eng.* **A244**, 145 (1998).
- 182.吴世丁, 王中光, 李守义, *金属学报* **35**, 960 (1999)。
- 183.S. Hashimoto, Y. Kaneko, K. Kitagawa, A. Vinogradov and R. Z. Valiev, *Proceedings Int. Conf. ISMANAM* **10**, Sydey, 1998.

- 184.S. Hashimoto, Y. Kaneko, K. Kitagawa, A. Vinogradov and R. Z. Valiev, *Mater. Sci. Forum* **312-314**, 593 (1999).
- 185.T. R. Haasz, G. Palumbo, K. T. Aust, A. M. El-Sherik and U. Erb, *Scripta Metall. Mater.* **32**, 423 (1995).
- 186.M. L. Sui, K. Lu, W. Deng, L. Y. Xiong, S. Patu and Y. Z. He, *Phys. Rev.* **B 44**, 6466 (1991).
- 187.X. D. Liu, Z. Q. Hu and B. Z. Ding, *Scripta Metall. Mater.* **29**, 663 (1993).
- 188.A. Kumpmann, B. Günther and H.-D. Kunze, *Mater. Sci. Eng.* **A168**, 165 (1993).
- 189.T. Inami, S. Okuda, H. Maeta and H. Ohtsuka, *Mater. Trans. JIM* **39**, 1029 (1998).
- 190.B. Günther, A. Kumpmann and H.-D. Kunze, *Scripta Metall. Mater.* **27**, 833 (1992).
- 191.J. Lian, R. Z. Valiev and B. Baudalet, *Acta Metall. Mater.* **43**, 4165 (1995).
- 192.P. Knauth, A. Charai and P. Gas, *Scripta Metall. Mater.* **28**, 325 (1993).
- 193.U. Klement, U. Erb and K. T. Aust, *Nanostruct. Mater.* **6**, 581 (1995).
- 194.Á. Cziráki, Zs. Tonkovics, I. Geröcs, B. Fogarassy, I. Groma, E. Tóth-Kóddár, T. Tarnóczi and I. Bakonyi, *Mater. Sci. Eng.* **A181-182**, 531 (1994).
- 195.A. Tschöpe, R. Birringer and H. Gleiter, *J. Appl. Phys.* **71**, 5391 (1992).
- 196.K. Lu, *Scripta Metall. Mater.* **25**, 2047 (1991).
- 197.J. Eckert, J. C. Holzen and W. L. Johnson, *J. Appl. Phys.* **73**, 131 (1993).
- 198.K. Lu, Z. F. Dong, I. Bakonyi and Á. Cziráki, *Acta Metall. Mater.* **43**, 2641 (1995).
- 199.R. Ayer and R. Ray, *Met. Trans.* **22A**, 1901 (1991).
- 200.K. Lu, *Nanostruct. Mater.* **2**, 643 (1993).
- 201.S. K. Gananpathi, D. W. Owen and A. H. Chokshi, *Scripta Metall. Mater.* **25**,

- 2699 (1991).
- 202.S. Schumacher, R. Birringer, R. Straub and H. Gleiter, *Acta Metall. Mater.* **37**, 2485 (1989).
- 203.I. M. Ghauri and M. Z. Butt, *J. Mater. Sci.* **25**, 4782 (1990).
- 204.S. Kawanishi, K. Isonish and K. Okazaki, *Mater. Trans. JIM* **34**, 49 (1993).
- 205.C. E. Krill, R. Klein, S. Janes and R. Birringer, *ISMANAM-94 Conference*, Grenoble, France, 1994.
- 206.J. Rupp and R. Birringer, *Phys. Rev.* **B 36**, 7888 (1987).
- 207.T. Turi and U. Erb, *Mater. Sci. Eng.* **A204**, 34 (1995).
- 208.N. X. Sun and K. Lu, *Phys. Rev.* **B 54**, 6058 (1996).
- 209.K. Lu, R. Lück and B. Predel, *Z. Metallkd.* **84**, 740 (1993).
- 210.J.-H. Zhao, Y. Du, M. Morgen and P. S. Ho, *J. Appl. Phys.* **87**, 1575 (2000).
- 211.R. Birringer and H. Gleiter, in *Advance in Materials Science, Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, R. W. Cahn (ed.), Pergamon Press, Oxford, 1988, p. 339.
- 212.K. Lu and M. L. Sui, *Acta Metall. Mater.* **43**, 3325 (1995).
- 213.L. B. Hong, C. C. Ahn and B. Fultz, *J. Mater. Res.* **10**, 2408 (1995).
- 214.J. Jiang, S. Ramasamy, R. Birringer, U. Gonser and H. Gleiter, *Solid State Comm.* **80**, 525 (1991).
- 215.J. Harada, S. Yao and A. Ichimiya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **48**, 1625 (1980).
- 216.Y. Kashiwase, I. Nishida, Y. Kainuma and K. Kimoto, *J. Phys.* **38**, C2-57 (1977).
- 217.M. Inagaki, Y. Sasaki, M. Sakai, *J. Mater. Sci.* **18**, 1803 (1983).
- 218.C. Solliard and M. Flueli, *Surf. Sci.* **156**, 487 (1985).
- 219.E. O. Hall, *Proc. Phys. Soc. London*, **B64**, 747 (1951); N. J. Petch, *J. Iron Steel Inst.* **174**, 25 (1953).

- 220.J. S. C. Jang and C. C. Koch, *Scripta Metall. Mater.* **24**, 1599 (1990).
- 221.P. Le Brun, E. Gaffet, L. Froye, L. Delay, *Scripta Metall. Mater.* **26**, 1743 (1992).
- 222.K. Lu, W. D. Wei and J. T. Wang, *Scripta Metall. Mater.* **24**, 2319 (1990).
- 223.A. H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch and H. Gleiter, *Scripta Metall. Mater.* **23**, 1679 (1989).
- 224.J. T. Wang, Z. Q. Hu, B. Z. Ding, *Mater. Sci. Eng.* **A169**, L17 (1993).
- 225.H. Chang, C. J. Altsetter, R. S. Averback, *J. Mater. Res.* **7**, 2962 (1992).
- 226.R. W. Siegel, G. E. Fougere, *Nanostruct. Mater.* **6**, 205 (1995).
- 227.T. G. Nieh, J. Wadsworth, *Scripta Metall. Mater.* **25**, 955 (1991).
- 228.J. Schiøtz, F. D. Di Tolla and K. W. Jacobsen, *Nature* **391**, 561 (1998); J. Schiøtz, T. Vegge, F. D. Di Tolla, K. W. Jacobsen, *Phys. Rev.* **B 60**, 11971 (1999).
- 229.P. G. Sanders, J. A. Eastman and J. R. Weertman, *Acta Mater.* **45**, 4019 (1997).
- 230.G. W. Nieman, J. R. Weertman and R. W. Siegel, *J. Mater. Res.* **6**, 1012 (1991).
- 231.L. Lu, L. B. Wang, B. Z. Ding and K. Lu, *J. Mater. Res.* **15**, 270 (2000).
- 232.C. C. Koch, D. G. Morris, K. Lu and A. Inoue, *MRS Bull.* **24**, 54 (1999).
- 233.T. D. Shen, C. C. Koch, T. Y. Tsui, G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* **10**, 2892 (1995).
- 234.T. Masumoto, R. Maddin, *Mater. Sci. Eng.* **19**, 1 (1975).
- 235.N. Wang, Z. R. Wang, K. T. Aust and U. Erb, *Mater. Sci. Eng.* **A237**, 150 (1997).
- 236.B. Cai, Q. P. Kong, L. Lu and K. Lu, *Scripta Mater.* **41**, 755 (1999).
- 237.D. L. Wang, Q. P. Kong and J. P. Shui, *Scripta Metall. Mater.* **31**, 47 (1994).
- 238.P. G. Sanders, M. Ritter, E. Kiedaisch, J. R. Weertman, H. Kung and Y. C. Lu, *Nanostruct. Mater.* **9**, 433 (1997).
- 239.卢柯, 卢磊, *金属学报* **36**, 785 (2000)。
- 240.B. E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison Wesley, Reading, MA, 1969, p. 54.
- 241.B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, MA,

- 1959, p. 177.
- 242.许顺生,《金属 X 射线学》,第一版第一次印刷,上海科学技术出版社,1962年, p. 179。
- 243.丛秋滋,《多晶二维 X 射线衍射》,第一版第一次印刷,科学出版社,1997年, p. 147。
- 244.韩建成,《多晶 X 射线结构分析》,第一版第一次印刷,华东师范大学出版社,1989年, p. 26。
- 245.李树棠,《金属 X 射线衍射与电子显微分析技术》,第一版第一次印刷,冶金工业出版社,1980年, p. 95。
- 246.Rigaku Instruction Manual: *Rint Counter Monochromator*, ME10036A01, Rigaku Corporation, p. 2.
- 247.G. K. Wertheim, M. A. Butler, K. W. West and D. N. E. Buchanan, *Rev. Sci. Instrum.* **45**, 1369 (1974).
- 248.R. A. Young and D. B. Wiles, *J. Appl. Cryst.* **15**, 430 (1982).
- 249.*Windows Software for Profile Analysis—User's Guide*, 1<sup>st</sup> edn., Phillips Company, 1996, p. A-8.
- 250.A. Guinier, *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, W. H. Freeman and Company, San Francisco and London, 1963, p. 121.
- 251.J. B. Cohen and J. E. Hilliard, *Local Atomic Arrangements Studied by X-Ray Diffraction*, Metallurgical Society Conferences **36**, Gordon and Breach Sci. Publ., New York-London-Paris, 1966, p. 217.
- 252.H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2<sup>nd</sup> edn., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1974, p. 618.
- 253.何崇智, 郗秀荣, 孟庆恩, 佟玉崑等,《X 射线衍射实验技术》,第一版第一

- 次印刷, 上海科学出版社, 1988 年, p. 283。
254. 范雄, 《金属 X 射线学》, 第一版第二次印刷, 机械工业出版社, 1990 年, p. 103。
255. W. H. Hall, Proc. Phys. Soc. (London) **62A**, 741 (1949).
256. W. H. Hall, J. Inst. Met. **75**, 1127 (1949).
257. 许守廉等, 《X 射线金属学实验指导书》, 机械工业出版社, 1966 年。
258. 徐安达等, 清华大学学报 **11**, 21 (1964).
259. B. E. Warren and B. L. Averbach, J. Appl. Phys. **21**, 595 (1950).
260. B. E. Warren and B. L. Averbach, J. Appl. Phys. **23**, 497 (1952).
261. M. J. Turunen, Th. H. de Keijser, R. Delhez and N. M. Van der Pers, J. Appl. Cryst. **16**, 176 (1983).
262. J. G. M. Van Berkum, A. C. Vermeulen, R. Delhez, T. H. de Keijser and E. J. Mittemeijer, J. Appl. Cryst. **27**, 345 (1994).
263. A. J. C. Willson, Proc. Phys. Soc. (London) **80**, 286 (1962).
264. Ibid **81**, 41 (1963).
265. A. J. C. Willson, *X-Ray Optics*, Methuen, London, 1949, p. 37.
266. A. J. C. Willson, Nature **193**, 568 (1962).
267. M. Tournare and C. R. Acad, Sci. Paris **242**, 2016 (1956).
268. L. E. Alexander, J. Appl. Phys. **21**, 126 (1950).
269. L. E. Alexander, J. Appl. Phys. **25**, 155 (1954).
270. R. Delhez, Th. H. de Keijser and E. J. Mittemeijer, Fresenius Z. Anal. Chem. **312**, 1 (1982).
271. Th. H. de Keijser, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer and A. B. P. Vogels, J. Appl. Cryst. **15**, 308 (1982).
272. J. I. Langford, R. Delhez, Th. H. de Keijser and E. J. Mittemeijer, Aust. J. Phys.

- 41, 173 (1988).
- 273.白埃民, 何崇智, 金属学报 **20**, B365 (1984).
- 274.白埃民, 何崇智, 金属学报 **22**, B131 (1986).
- 275.E. Wu, E. Mac A. Gray and E. H. Kisi, J. Appl. Cryst. **31**, 356 (1998).
- 276.H. H. Tian and M. Atzmon, Phil. Mag. **A 79**, 1769 (1999).
- 277.J. I. Langford, J. Appl. Cryst. **11**, 10 (1978).
- 278.P. Scherrer, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Sitzber. 1918.
- 279.W. A. Rachinger, J. Sci. Instrum. **25**, 254 (1948).
- 280.W. L. Bragg, Proc. Cambridge Phil. Soc. **17**, 43 (1912).
- 281.P. Debye, Ann. Physik **39**, 789 (1912); *The Collected Papers of Peter J. W. Debye*, Interscience Publisher Inc., New York, 1954.
- 282.I. C. Noyan and J. B. Cohen, *Residual Stress, Measurement by Diffraction and Interpretation*, Spinger, New York, 1987.
- 283.V. Hauk, *Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods*, Elsevier, Amsterdam, 1997.
- 284.张定铨, 何家文, 《材料中残余应力的 X 射线衍射分析和作用》, 第一版第一次印刷, 西安交通大学出版社, 1999 年。
- 285.冉启方, 李家宝, 何家文, *X 射线应力测定技术的新进展*, 《X 射线衍射学进展》, 许顺生主编, 第一版第一次印刷, 科学出版社, 1986 年, p. 243.
- 286.滕凤恩, 王煜明, 姜小龙, 《X 射线结构分析与材料性能表征》, 第一版第一次印刷, 科学出版社, 1997 年, p. 156.
- 287.H. U. Baron and V. Hauk, Z. Metallkd. **79**, 127 (1988).
- 288.V. Hauk, W. K. Krug, R. W. Oudelhoven, L. Pintschovius, Z. Metallkd. **79**, 159 (1988).
- 289.T. Hanabusa, K. Tominaga, H. Fujiwara, in *Residual Stresses-III, Science and*

- Technology, ICRS3*, H. Fujiwara, T. Abe, K. Tanaka, (eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, Vol. **1**, 1992, p. 728.
- 290.P. Gergaud, S. Labat and O. Thomas, *Thin Solid Films* **319**, 9 (1998).
- 291.王其武, 刘文汉, 《X 射线吸收精细结构及其应用》, 第一版第一次印刷, 科学出版社, 1994 年。
- 292.赵伯麟, 陈训平, 刘建民, *扩展 X-射线吸收限精细结构的理论、技术和应用*, 《X 射线衍射学进展》, 许顺生主编, 第一版第一次印刷, 科学出版社, 1986 年, p. 143.
- 293.P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger and B. M. Kancaid, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 769 (1981).
- 294.H. M. Isomäki and J. von Boehm, *Phys. Rev.* **B 35**, 8019 (1987).
- 295.P. Unger and P. Cherin, in *The Physics of Selenium and Tellurium*, W. Charles Cooper (ed.), Pergamon, Oxford, 1969, p. 223.
- 296.A. J. Bradley, *Phil. Mag.* **48**, 477 (1924).
- 297.陆坤权, 赵雅琴, 常龙存, *物理学报* **33**, 1693 (1984).
- 298.E. A. Stern and S. M. Heald, in *Handbook of Synchrotron Radiation*, E. E. Koch (ed.), North-holland, Amsterdam, vol. 113, 1983.
- 299.F. W. Lytle, P. S. P. Wei, R. B. Greeger, G. H. Via and J. H. Sinfelt, *J. Chem. Phys.* **70**, 4849 (1979).
- 300.T. Haubold, R. Bringer, B. Lengeler, H. Gleiter, *J. Less-Comm. Met.* **145**, 557 (1988).
- 301.T. Haubold, W. Krauss, and H. Gleiter, *Phil. Mag. Lett.* **63**, 245 (1991).
- 302.M. Wakagi, K. Ogata, and A. Nakano, *Phys. Rev.* **B 50**, 10666 (1994).
- 303.M. Wakagi, M. Chigasaki, and M. Nomura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 1765 (1987).
- 304.E. A. Stern, *Phys. Rev.* **B 10**, 3027 (1974).

- 305.D. Hohl and R. O. Jones, *Phys. Rev.* **B 43**, 3856 (1991).
- 306.A. V. Kolobov, H. Oyanagi, K. Tanaka, and K. Tanaka, *Phys. Rev.* **B 55**, 726 (1997).
- 307.N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*, 2nd edn., Clarendon, Oxford, 1979, p. 581.
- 308.T. Haubold, F. Boscherini, S. Pascarelli, S. Mobilio and H. Gleiter, *Phil. Mag.* **A 66**, 591 (1992).
- 309.T. Haubold, *Acta Metall. Mater.* **41**, 1769 (1993).
- 310.S. De Panfilis, F. D'. Acapito, V. Haas, H. Konrad, J. Weissmüller and F. Boscherini, *Mater. Sci. Forum* **195**, 67 (1995).
- 311.J. A. Eastman, M. R. Fitzsimmons, M. Müller-Stach, G. Wallner and W. T. Elam, *Nanostruct. Mater.* **1**, 47 (1992).
- 312.E. A. Stern, R. W. Siegel, M. Newville, P. G. Sanders and D. Haskel, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3874 (1995).
- 313.Á. Révész, T. Ungár, A. Borbély and J. Lendvai, *Nanostruct. Mater.* **7**, 779 (1996).
- 314.T. R. Malow and C. C. Koch, *Acta Mater.* **45**, 2177 (1997).
- 315.*Powder Diffraction File*, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA, 1990, No. 60696.
- 316.*International Tables for X-ray Crystallography III*, C. H. Macgillavry and G. D. Rieck (eds.), Reidel, Dordrecht, 1983, p. 239.
- 317.*American Institute of Physics Handbook*, 2<sup>nd</sup> edn., D. E. Gray (ed.), McGraw-Hill, New York, 1963, p. 4-66.
- 318.L. Lu, L. B. Wang, B. Z. Ding and K. Lu, *Symposium on Processing and Properties of Structural Nanomaterials*, Cincinnati/Ohio, USA, Oct. 31-Nov. 4,

- 1999.
- 319.L. Lu, L. B. Wang, B. Z. Ding and K. Lu, *Mater. Sci. Eng. A* **286**, 125 (2000).
- 320.G. K. Williamson and R. E. Smallman, *Phil. Mag.* **1**, 34 (1956).
- 321.R. E. Smallman and K. H. Westmacott, *Phil. Mag.* **2**, 669 (1957).
- 322.M. A. Krivoglaz, *Theory of X-ray and Thermal-Neutron Scattering by Real Crystals*, Plenum, New York, 1969.
- 323.N. Nagata, S. Yoshida and Y. Sekino, *Trans ISIJ* **10**, 173 (1970).
- 324.G. R. Speich, A. J. Schwoeble and W. C. Leslie, *Met. Trans.* **3**, 2031 (1972).
- 325.C. D. Terwilliger and Y. M. Chiang, in *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. **286**, Pittsburgh, Pennsylvania: Materials Research Society, 1993, p.15.
- 326.W. L. Johnson, *Prog. Mater. Sci.* **30**, 81 (1986).
- 327.T. D. Shen C. C. Koch, T. L. McCormick, R. J. Nemanich, J. Y. Huang, and J. G. Huang, *J. Mater. Res.* **10**, 139 (1995).
- 328.G. J. Fan, F. Q. Guo, Z. Q. Hu, M. X. Quan, and K. Lu, *Phys. Rev. B* **55**, 11010 (1997).
- 329.R. Benedictus, A. Böttger, and E. J. Mittemeijer, *Phys. Rev. B* **54**, 9109 (1996).
- 330.R. Benedictus, K. Han, C. Træholt, A. Böttger, and E. J. Mittemeijer, *Acta Mater.* **46**, 5491 (1998).
- 331.J. S. Benjamin, and R. D. Schelleng, *Metall. Trans. A* **12**, 1827 (1981).
- 332.Z. Y. Wu, S. Gota, F. Jollet, M. Pollak, M. Gautier-Soyer and C. R. Natoli, *Phys. Rev. B* **55**, 2570 (1997).
- 333.F. Q. Guo and K. Lu, *Phys. Rev. B* **57**, 10414 (1998).
- 334.F. Q. Guo and K. Lu, *Phil. Mag. Lett.* **77**, 181 (1998).
- 335.D. Turnbull, *J. Appl. Phys.* **21**, 1022 (1950).

- 336.C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 4<sup>th</sup> edn., Wiley, New York, 1971.
- 337.G. L. Allen, W. W. Gile, and W. A. Jesser, *Acta Metall. Mater.* **28**, 1695 (1980).
- 338.K. F. Kelton, *Solid State Phys.* **45**, 75 (1991).
- 339.K. Lu and N. X. Sun, *Phil. Mag. Lett.* **75**, 389 (1997).
- 340.A. J. Goldak, J. G. Parr, *Trans. Met. Soc. AIME* **221**, 639 (1961).
- 341.H. A. Lipsitt, in *Advanced High-Temperature Alloys: Processing and Properties*, S. M. Allen, R. M. Pelloux and R. Widmer (eds.), Materials Park, OH: ASM, 1985, p. 157.
- 342.D. M. Dimiduk, D. B. Miracle, C. H. Ward, *Mater. Sci. Technol.* **8**, 367 (1992).
- 343.H. A. Lipsitt, in *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys*, C. C. Koch, C. T. Liu and N. S. Stoloff (eds.), Materials Research Society Symposia Proceedings, **39**, Material Research Society, Pittsburgh, PA, 1985, p. 351.
- 344.M. Yamaguchi, H. Inui, in *Structural Intermetallics*, R. Daralia, J. J. Lewandowski, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle and M. V. Nathal (eds.), TMS, Warrendale, PA, 1993, p. 127.
- 345.F. Appel and R. Wagner, *Mater. Sci. Eng.* **R22**, 187 (1998).
- 346.J. C. Chesnutt, in *Superalloys*, S. D. Antolovich, R. W. Stusrud, R. A. MacKay, D. L. Anton, T. Khan, R. D. Kissinger and D. L. Klarstrom (eds.), TMS, Warrendale, PA, 1992, p. 381.
- 347.E. A. Aitken, in *Intermetallic Compounds*, Chap. 25, J. H. Westbrook (ed.), Wiley, 1967, p. 491.
- 348.G. H. Meier, in *Oxidation of High Temperature Intermetallics*, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, 1988, p. 1; G. H. Meier, *Mater. Corros.* **47**, 595 (1996).
- 349.A. Rahmel, W. J. Quadackers and M. Schütze, *Mater. Corros.* **46**, 271 (1995).

- 350.A. Zalar, B. Baretzky, S. Hofmann, M. Rüle, and P. Panjan, *Thin Solid Films* **352**, 151 (1999).
- 351.J. van Lier, B. Baretzky, A. Zalar, and E. J. Mittemeijer, *8<sup>th</sup> European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis*, Sevilla, Spain, 1999.
- 352.Y. S. Chaug, N. J. Chou and H. Kim, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 5**, 1288 (1987).
- 353.X. A. Zhao, E. Kolawa and M. A. Nicolet, *ibid*, **4**, 3139 (1986).
- 354.S. K. Choi, L. Froyen and M. J. Brabers, in *High Tech. Ceramics*, Elsevier Science Pub., Amsterdam, 1987, p.407.
- 355.H. Lefakis, M. Liehr, G. W. Rubloff and P. S. Ho, in *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. **54**, Materials Research Society, Pittsburgh, 1986, p.133.
- 356.Y.-C. Lu, S. L. Sass, Q. Bai, D. L. Kohlstedt and W. W. Gerberich, *Acta Metall. Mater.* **43**, 31 (1995).
- 357.X. Chen, Y. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **89**, 169 (1995).
- 358.J. W. Cahn, *Acta Metall. Mater.* **28**, 1333 (1980); J. W. Cahn and F. Larche, *Acta Metall. Mater.* **30**, 51 (1982).
- 359.R. C. Cammarata, *Prog. Surf. Sci.* **46**, 1 (1994).
- 360.J. Weissmüller and J. W. Cahn, *Acta. Mater.* **45A**, 1899 (1997).
- 361.K. Anderko, K. Sagel and U. Zwicker, *Z. Metallkd.* **48**, 57 (1957).
- 362.J. Braun and M. Ellner, *Z. Metallkd.* **91**, 389 (2000).
- 363.D. Clark, K. S. Jepson, G. I. Lewis, *J. Inst. Metals* **91**, 197 (1962-63).
- 364.K. Tanaka and M. Koiwa, *Intermetallics* **4**, S29 (1996).

## 致 谢

本论文是在尊敬的卢柯研究员(3.1-3.3 节)和德国马普金属所 *Mittemeijer* 教授(3.4 节)的悉心指导下完成的。卢柯导师在学生六年多的学习期间倾注了大量心血，对论文的完成自始至终给予了细致的指导，他渊博的学识和严谨的治学作风是学生终身学习的楷模。我在德国合作期间，*Mittemeijer* 教授也给予了精心的指导，他在 X-射线衍射领域的广博学识和严肃的治学态度使学生受益终身。在此谨向两位导师致以最诚挚的谢意！

感谢中国科学院金属研究所的周本濂院士、胡壮麒院士和王中光研究员对学生所做的有益指导和关心。

本论文的完成需要感谢以下各位合作研究人员的大力支持和热心帮助：

金朝晖研究员 (非晶化机理)

刘涛博士 (扩展 X-射线吸收精细结构分析)

生红卫博士 (机械研磨制备纳米晶体 Fe)

Dr. Jan van Lier, Dr. Udo Welzel (薄膜的应力和织构分析)

感谢本实验室的孙秀魁研究员、全明秀研究员、丁炳哲研究员、徐坚研究员、宋启洪高工及孙文声、刘刚、唐凤军、石端文、李树苓、王玉兰、杨耀库、周飞、丛洪涛、王苏程、汪伟、张凤军、张常青、荣周文等三室全体老师和工作人员所给予的帮助！另外，二十四室的林树智、张喜章、宋小平、马淑波等老师在 X-射线实验及电镜实验方面也给予了极大的方便和帮助，在此表示感谢！德国马普金属所的 Mr. Gerd Maier, Mrs. Gudrun Wörner, Dr. Brigitte Baretzky, Dr. Jörg Braun, Dr. Peter Graat, Dr. Hannes-Peter Lamparter, Mrs. Ute Schestag, Mrs. Marion Welke, Mrs. Michaela Wieland, Mrs. Kannfass 等也对本人寄予了帮助，在此表示感谢！

本论文的完成离不开本课题组浓厚的学术氛围和相互有益的讨论和启发。

## 参考文献

---

在此感谢郭发强、生红卫、孙年祥、叶丰、卢磊、张磊、顾晓军、陈吉、钟键、陶乃荣、钱立华等博士和张星航、徐枫亭、冯淦等硕士在论文工作完成期间的有益探讨和帮助！

感谢教育处屠礼勋、吴成勋、孙国臣、刘敏、裴亢、王晓斌、霍影等老师的关心、教育和无私帮助！

在此要感谢我妻子赵英女士对论文打字、排版的辛勤劳动！同时也要感谢始终关心、鼓励我的父母和亲友们！

我以十分崇敬的心情向参加论文评审和答辩的各位老师表示感谢，感谢您的辛勤劳动，并很愿意倾听您的教诲！

## 攻读博士期间发表论文、所获奖励

### (一) 杂志文章

1. Structure characteristics of nanocrystalline element selenium with different grain sizes.

**Y.H. Zhao**, K. Zhang and K. Lu

*Physical Review B* 56, 14322-14329 (1997).

2. Grain size dependence of thermal properties of nanocrystalline elemental selenium studied by x-ray diffraction.

**Y.H. Zhao** and K. Lu

*Physical Review B* 56, 14330-14337 (1997).

3. EXAFS study of structural characteristics of nanocrystalline selenium with different grain sizes.

**Y.H. Zhao**, K. Lu and T. Liu

*Physical Review B* 59, 11117-11120 (1999).

4. Mechanical-milling-induced amorphization of Se: a crystallite destabilization model.

**Y.H. Zhao**, Z.H. Jin and K. Lu

*Philosophical Magazine Letters* 79, 747-754 (1999).

5. Microstructural evolution and thermal properties in nanocrystalline Fe during mechanical attrition.

**Y.H. Zhao**, H.W. Sheng and K. Lu

*Acta Materialia* 49, 365-375 (2001).

6. Microstructural evolution and thermal properties in nanocrystalline Cu during mechanical attrition  
**Y.H. Zhao**, K. Lu and K. Zhang  
*Physical Review B*; 66, 085404-1-8 (2002)
7. Mechanism of solid-state amorphization of Se by mechanical milling  
**Y.H. Zhao**, Y.T. Zhu and T. Liu  
*J. Appl. Phys.*; 95, 7674-7680 (2004)
8. EXAFS study of mechanical-milling-induced solid-state amorphization of Se  
**Y.H. Zhao**, K. Lu and T. Liu  
*J. Non-Cryst. Solids*; 333, 246-251 (2004)
9. Thermodynamic model for solid-state amorphization of pure elements by mechanical milling  
**Y.H. Zhao**  
*J. Non-Cryst. Solids*; 352, 5578-5585 (2006)
10. X-ray diffraction analysis of the anisotropic nature of the structural imperfections in a sputter-deposited TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>Al bilayer  
**Y.H. Zhao**, J. van Lier, U. Welzel and E.J. Mittemeijer  
*Thin Solid Films*; 433, 82-87 (2006)
11. Lattice expansion of nanocrystalline Se  
**Y.H. Zhao**, Y.T. Zhu  
*Reviews on Advanced Materials Science*, 48, 52-61 (2017)
12. Revealing intrinsic lattice expansion and grain boundary excess volume of nanocrystalline Se prepared via various methods  
L. Gu, **Y.H. Zhao\***  
*Materialia* 9, 100535 (2020)

13. Lattice instability in the solid-state amorphization of Fe(Al) solid solutions by mechanical alloying.  
H.W. Sheng, **Y.H. Zhao**, Z.Q. Hu and K. Lu  
*Physical Review B* 56, 2302-2305 (1997)
14. Mechanically-driven solid state amorphization and nanocrystallization in selenium  
K. Lu, F.Q. Guo, **Y.H. Zhao** and Z.H. Jin  
*Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials* 2-6, 43-48 (1999)
15. Experimental evidences of lattice distortion in nanocrystalline materials.  
K. Lu and **Y. H. Zhao**  
*Nanostructured Materials* 12, 559-562 (1999)
16. Mechanically-driven solid state amorphization and nanocrystallization in selenium.  
K. Lu, F. Q. Guo, **Y. H. Zhao** and Z. H. Jin  
*Materials Science Forum* 312-314, (1999)
17. XAFS investigation on ball-milling induced amorphization of Se  
T. Liu, Z.Y. Wu, T.D. Hu, J. Zhang, Y.N. Xie, **Y.H. Zhao** and K. Lu  
*Acta of University of Science and Technology of China*; 31, 310-314 (2001)
18. Microstrain effect on thermal properties of nanocrystalline Cu  
L.H. Qian, S.C. Wang, **Y.H. Zhao** and K. Lu  
*Acta Mater.* 50, 3425-3434 (2002)
19. Pressure induced structural transitions in nanocrystalline grained selenium  
H.Z. Liu, C.Q. Jin and **Y.H. Zhao**  
*Physica B*; 315, 210-214 (2002)

(二) 会议文章(按时间排序)

1. Experimental evidences of lattice distortion in nanocrystalline materials.

K. Lu and **Y.H. Zhao**

*The 4<sup>th</sup> international conference on nanostructured materials (NANO '98)* at Stockholm, Sweden, June 14-19, 1998.

2. Mechanically-driven solid state amorphization and nanocrystallization in selenium.

K. Lu, F.Q. Guo, **Y.H. Zhao** and Z.H. Jin

*International Symposium on Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials (ISMANAM' 98)* at Wollongong, Australia, December 7-12, 1998.

3. Nanocrystalline selenium under high pressure.

H.Z. Liu, C.Q. Jin, J.F. Shu, J.Z. Hu, **Y.H. Zhao**, and L.H. Wang

*Proceedings of the 17-AIRAPT International Conference of High Pressure Sciences and Technology*, Hawaii, USA, July, 1999.

4. Reactions at TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>Al and TiO<sub>2</sub>/TiAl interfaces.

J. von Lier, A. Zalar, **Y.H. Zhao**, B. Baretzky and E. J. Mittemeijer,

*Spring Meeting of the German Physical Society*, German Physical of Society, Regensburg, Germany, March 27-31, 2000.

5. 机械球磨硒非晶化的 XAFS 研究

刘涛, 吴自玉, 胡天斗, **赵永好**, 卢柯, *第八届全国 EXAFS 会议*, 合肥, 2000 年 10 月 29 日-11 月 1 日。

(三) 所获科技奖励

1. 1997 年, 获中国科学院金属研究所所长奖学金一等奖。

2. 2000年，获中国科学院金属研究所“师昌绪”奖学金一等奖。
3. 2000年，获中国科学院“刘永龄”奖学金一等奖。
4. 2001年，获中科院院长奖学金“优秀奖”。