

# 硕士学位论文

## 纳米晶体硒微观结构及热振动特性X射线研究

姓名 赵永好

专业 金属材料及热处理

导师 卢 柯 研究员

中国科学院金属研究所

一九九七年五月 沈阳

*Master of Science Degree Dissertation*

**MICROSTRUCTURE AND THERMAL  
PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE SELENIUM  
STUDIED BY MEZNS OF X-RAY DIFFRACTION**

Author: ZHAO Yonghao

Profession: Metal Material Research

Supervisor: Professor LU Ke

*Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences*

*Shenyang, P. R. China May, 1997*

## 摘 要

纳米晶体材料由于其结构独特、性能优异而引起世界各国学者的极大兴趣，近年来对纳米晶体材料的研究表明：纳米晶体材料具有与普通多晶材料截然不同的结构特性和理化性能，并且不同制备方法和热历史所获得的纳米晶体样品的理化结构特性也完全不同。以往对超细粉冷压法合成的纳米晶体样品的微观结构研究较多。但由于样品中存在不可避免的微孔隙而难以获得准确的纳米晶体本质结构信息。近年来分别在超塑变形法和非晶晶化法制备的纳米晶体中开展了结构研究，但由于超塑变形造成样品中存在很大的内应力和织构，而限制了深入研究；对非晶晶化法制备的纳米晶体的微观结构研究尚需系统。

本论文以非晶晶化法制备的六角纳米晶体单质硒(nc-Se)为研究对象，以X射线衍射(XRD)析和线型模拟技术为主要手段，深入系统地研究了不同晶粒尺寸nc-Se的微观结构特征，获得了微观结构参数(背底散射强度、第二类应力、点阵参数、Debye因子等)，膨胀系数和Debye温度随晶粒尺寸的变化规律；并同其它方法制备的纳米晶体材料的结构特性进行对比，分析它们的不同之处。实验结果表明：

(1)、nc-Se的背底散射强度随晶粒尺寸的减小(70~13nm)而略有增加( $11\pm 7\%$ )，反映了nc-Se晶内晶界有较大的原子缺陷(点缺陷等)。

(2)、nc-Se的XRD线型可由Pseudo-Voigt函数模拟，其Lorentz含量大于Gauss含量；且Lorentz含量随晶粒尺寸的减小(70~13nm)而减小( $84\pm 8\sim 62\pm 1\%$ )。

(3)、nc-Se的原子平均微观畸变与平均晶粒尺寸成反比( $1/d$ 规律)，说明了晶界对原子平均微观畸变的影响占主要地位。随晶粒尺寸的减小，纳米晶体原子微观畸变的各向异性增加。

(4)、nc-Se的点阵参数 $a$ 随晶粒尺寸的减小(70~13nm)而明显增加( $0.3\pm 0.04\%$ )，而 $c$ 却稍有减小( $0.1\pm 0.03\%$ )，晶胞体积随晶粒尺寸的变化符合 $1/d$ 规律。反映了非晶晶化法制备的纳米材料的点参变化主要受晶界含量的影响。也说明了六角晶系点阵参数随晶粒尺寸的变化各向异性。

(5)、低温XRD实验表明：nc-Se的点阵参数 $a$ 随温度的减少(325~88 K)而减小，而 $c$ 却随温度的减小而增加。nc-Se沿 $a$ -轴、 $c$ -轴的膨胀系数都随晶粒尺寸的减小(46~13nm)而增加( $(9.6\pm 0.1)\times 10^{-5}\sim(12.6\pm 0.3)\times 10^{-5}\text{K}^{-1}$ ,  $(-8.8\pm 0.1)\times 10^{-6}\sim(-2.8\pm 0.3)\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ )，结果使体膨胀系数随晶粒尺寸的变化符合 $1/d$ 规律。

(6)、Debye理论模拟表明：nc-Se的动态原子位移和静态原子位移都随晶粒尺寸的减小(46~13 nm)而增加( $2.5\pm 0.2\sim 2.8\pm 0.3\text{ \AA}^2$ ,  $0.14\pm 0.1\sim 0.77\pm 0.2\text{ \AA}^2$ )，结果使Debye因子随晶粒尺寸的减小而增加。表明了nc-Se随晶粒尺寸减少缺陷(点缺陷等)增多。

(7)、nc-Se的Debye温度随晶粒尺寸减小(46~13nm)而明显减小( $134\pm 1\sim 119\pm 2\text{ K}$ )，反映了原子间的相互作用力随晶粒尺寸的减小而减弱。

**关键词：**X射线衍射 纳米晶体 微观结构 热振动特性

M. S. Degree Dissertation

**X-ray Diffraction Investigation on Microstructure and Thermal Properties of Nanocrystalline Materials**

Zhao Yonghao (Y.H. Zhao)

*State Key Laboratory for RSA, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, P. R. China*

Nanocrystalline materials (NC) have drawn significant attention for their special microstructure and properties. In recent years, many investigations on the NC materials showed that: NC materials possess very different properties and microstructure compared to the conventional coarse-grained polycrystalline materials; moreover, the characteristics of the microstructure and properties of the NC materials are closely related with their synthesized methods and thermal histories. Early experimental results on the microstructure characteristics of the NC materials synthesized by consolidation of the ultrafine particles. Consolidation of ultrafine powders under an ultra-high pressure (usually greater than 1 GPa) during the synthesis process of the NC compact may introduce a large stress and nanometer-sized pores(or voids) in the sample, which may significantly affect the structure parameters and properties as well. In recent years, the microstructure of the NC materials made by means of the complete crystallization of the amorphous materials and severe plastic deformation were investigated. But the severe plastic deformation results in an evident texture and residual stresses in the samples which are obstacles for gaining the intrinsic structure feature of NC samples from the XRD data. A systematic investigation on the microstructure of the NC materials made by complete crystallization method is needed.

In the present work, the grain size dependence of the microstructures for the NC Se samples were studied by means of the X-ray diffraction method(XRD). The microstructural parameters (the background integrated intensity of the XRD pattern, the microstrain, the lattice parameters etc.), the thermal expansion coefficients, the Debye-Waller parameter and the Debye temperature etc. against the mean grain size were obtained. Moreover, the characteristics of the microstructure for the NC materials made by means of crystallization method were compared with those of the samples made by means of other methods, and the difference between them were found. The results showed:

(1). the background integrated intensity of the XRD pattern for NC Se samples increases slightly (about  $11\pm 7\%$ ) with a reduction of the mean grain size (70~13 nm), which indicated the grain boundaries of the NC Se is not the “gas-like” structure but there are many defects (points defects) in the grains or on the grain boundaries.

(2). the Bragg reflection of the NC Se specimens can be represented by a sum of Gaussian and Lorentzian functions with a larger Lorentzian component, the Lorentzian component of the Bragg reflection shapes decreases ( $84\pm 8\sim 62\pm 1\%$ ) with a reduction of the grain size (70~13 nm).

(3). when the grain size decreases from 70 to 13 nm, the mean microstrain was found to increase from about 0.1% to 0.6% and follows the  $1/d$  rule, the microstrain increases significantly along  $\langle 100 \rangle$  direction but decreases along  $\langle 104 \rangle$  direction, which exhibits an increasing anisotropic microstrain behavior.

(4). the lattice parameter  $a$  was found to increase evidently while  $c$  decrease slightly with a decreasing grain size, resulting in a significant lattice distortion with a dilated unit cell volume of which the increase is proportional to  $1/d$ , indicating the lattice parameters of the NC materials made by crystallization method is closely related to the crystallite dimension and the amount of grain boundaries.

(5). the low temperature experiments show that: the lattice parameter  $a$  decreases, while  $c$  increases with a reduction of temperature. The linear thermal expansion coefficients (TEC) along  $a$ -axis and  $c$ -axis increase (from  $(9.6\pm 0.1)\times 10^{-5}$  to  $(12.6\pm 0.3)\times 10^{-5}$ , from  $-8.8\pm 0.1)\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  to  $(-2.8\pm 0.3)\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  respectively) with a decrease of grain size (from 46 to 13 nm), resulting in the increased volume TEC is proportional to  $1/d$ .

(6). Debye theory calculation showed that: the static and thermal Debye-Waller parameters increase ( $2.5\pm 0.2 \text{ \AA}^2\sim 2.8\pm 0.3 \text{ \AA}^2$ ,  $0.14\pm 0.1 \text{ \AA}^2\sim 0.77\pm 0.2 \text{ \AA}^2$  respectively) with a decreasing grain size (46~13 nm), and resulting the Debye-Waller parameter increases with a reduction of grain size.

(7). when the grain size decreases from 46 to 13 nm, the Debye temperature decreases from  $134\pm 1$  to  $119\pm 2$  K, which indicates the cohesion of atoms decreases with the decreasing grain size.

**Key words:** X-ray diffraction, nanocrystalline material, microstructure, thermal property.

# 目 录

第一章 前言.....	1
1.1 纳米晶体材料的制备.....	1
1.1.1 超细粉冷压法.....	1
1.1.2 非晶晶化法.....	1
1.1.3 机械研磨法 .....	2
1.1.4 超塑变形法 .....	2
1.2 纳米晶体材料的结构.....	2
1.2.1 晶界结构.....	2
1.2.2 晶粒结构.....	3
1.2.3 X射线研究纳米材料的结构 .....	4
1.3 本工作的设想及研究意义 .....	5
第二章 实验过程.....	6
2.1 纳米晶体硒的制备 .....	6
2.2 X射线实验.....	7
2.3 X射线分析.....	8
第三章 纳米晶体硒的微观结构特性 .....	10
3.1 背底散射强度.....	10
3.2 布拉格线型分.....	12
3.3 衍射峰宽化分.....	13
3.4 点阵参数 .....	17
3.5 小结.....	20
第四章 纳米晶体硒的热振动特性 .....	22
4.1 膨胀系数.....	22
4.2 德拜因子及德拜温度 .....	25
4.3 小结.....	31
第五章 总结 .....	33
致谢.....	34
参考文献.....	35
发表论文目录.....	39

# 第一章 前 言

纳米晶体材料是指由尺寸小于 100 nm 的晶粒组成的单相或多相晶体材料。同普通的粗晶材料相比，纳米晶体材料具有高的缺陷密度(点缺陷、面缺陷等)[1]而使这种材料具有特殊的理化性能(机械性能[1, 2, 3], 电磁性能[4]和熔化行为[5]等), 从而引起了各国材料物理学家的重视。一种新的关注纳米材料研究进展的杂志《纳米结构材料》于 1992 年创刊[6], 三届国际纳米结构材料的会议也分别于 1992、1994 和 1996 年在墨西哥、德国和美国召开。

纳米晶体材料存在于自然界中已有悠久的历史, 但人类首次有意识地制备并研究这种材料却始于八十年代[1, 7]。

## 1.1 纳米晶体材料的制备

### 1.1.1 超细粉冷压法

德国科学家 Gleiter[1, 7]于 1981 年首次用惰性气体冷凝技术制备出纳米超细粒子并将这些粒子在真空下压实而得到纳米晶体材料。通过控制惰性气体的压力、蒸发速度和温度等工艺参数, 可得到晶粒尺寸在几个到几十纳米的纯金属、合金及金属玻璃粉末。由于这种方法出现较早, 所以对其结构、性能的研究较多; 但这种方法技术难度大、生产成本高、效率低(一般只能得到毫克级样品)[8]。更重要的是压实后的块状样品中存在大量的微观缺陷和孔隙(相对于同成分的单晶体, 其密度为 50~90%), 而孔隙会对纳米晶体材料的理化特性产生影响[9]; 并且, 用这种方法难以制备多组元纳米合金[10]。

### 1.1.2 非晶晶化法

非晶态固体材料在热力学上处于亚稳态, 在合适的动力学条件下(退火温度、时间和加热速度等)可晶化为纳米晶体材料[11, 12]。目前用这种方法已经制备出了纳米晶体 Ni-P[12]、Fe-Mo-Si-B[13, 14]、Ni-Zr[15, 16]、Fe-Zr[17, 18]及 Si[19, 20]和 Se[21]等。这种方法所获得的纳米晶体材料致密无孔隙、晶界干净[22], 且工艺易控, 可获得较大尺寸范围的纳米晶体样品[3]; 为纳米晶体材料的形成、微观结构、热稳定及性能的研究提供了可靠的材料。

### 1.1.3 机械研磨法

机械研磨法是一种有效的纳米材料制备方法，是利用磨球之间、磨球与罐壁之间的瞬间高压和冷焊作用而将粗晶粉末细化来获得纳米晶体材料。根据所采用的起始材料的不同，可将其分为三种类型：(1) 纯组元元素球磨形成纳米晶体[23, 24]，(2) 金属间化合物球磨形成纳米晶体[25, 26]，(3) 非晶机械研磨形成纳米晶体[27]。这种方法的不足是球磨过程中会产生污染。

### 1.1.4 超塑变形法

超塑变形法是通过粗晶块状材料施加高压而使其产生强烈塑性变形、最终使粗晶块状材料细化成块状纳米晶体样品的制备方法[28]。这种方法所制备的纳米材料同样具有致密无孔、晶界干净等优点；但样品中有织构和较大的内应力，且晶粒尺寸最小在 100 nm 左右（实为亚微米材料）[29]。目前对此种方法制备的纳米单质 Cu 的研究较多[29]。

此外，用来制备纳米材料的方法还有化学沉积法[30]、电解沉积法[31]和溅射[32]等方法。

## 1.2 纳米晶体材料的结构特性

为了解析纳米材料特殊的理化性能，人们提出了许多结构模型，这些模型通常把纳米材料的结构特性分为晶界和晶内两部分来描述：

### 1.2.1 晶界模型

早期 Gleiter 等[1, 33, 34, 35]利用多种结构分析手段（如 X 射线衍射、中子散射、Mössbauer 谱、EXAFS、正电子湮没等）深入系统地研究了超细粉压制而成的纳米晶体材料的结构，认为晶粒具有完整晶体的长程有序排列，而晶界与普通多晶材料不同，表现出无长程序又无短程序的“类气态”结构，具有很大的过剩体积（~30%）和过剩能，如图 1.2.1。近年来这一结论受到许多实验结果的挑战，Thomas 和 Siegel[36, 37]利用 HREM、Raman 光谱及小角中子散射对纳米晶体样品进行细致观察，发现纳米晶体的界面结构与普通大角晶界非常相似，在纳米晶体 Pd 样品中，晶界引起的 HREM 点阵成像混乱区窄于 0.4nm；晶粒内的有序点阵延伸到另一晶粒时，在晶界处突然停止，晶界形态为台阶形小平面结构。这表明纳米晶体的晶界处于很低的能量状态。此外，在纳米晶体 Cu

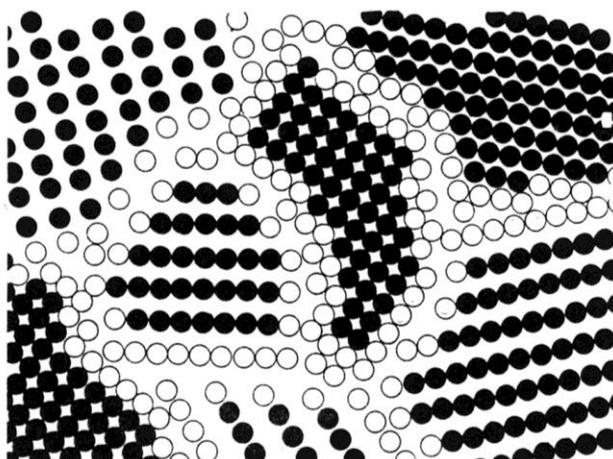


Fig. 1.2.1 A schematic representation of the atomic structure of a two-dimensional nanocrystalline material distinguishing between the atoms associated with the individual grains (solid circles) and those constituting the grain boundary network (open circles).

[38]、球磨合成的 Fe 基合金[39]及非晶晶化制备的纳米 FeMoSiB 晶体[40]中也得到相似的结果。Valiev 等人研究了超塑变形的纳米晶体 Cu 的结构，认为纳米 Cu 的晶界是存在长程应力场的非平衡晶界[41, 42]。

### 1.2.2 晶粒结构

长期以来普遍认为纳米晶体的晶粒具有完整的晶体结构[43]，因而在结构及性能分析时，往往忽略晶粒而只考虑晶界的作用。但是，最近的研究表明，纳米尺寸的晶粒的结构与完整晶格有很大差异。Lu 等对非晶晶化法制备的纳米晶体  $\text{Ni}_3\text{P}$  和  $\text{Fe}_2\text{B}$  化合物（bct 结构）的点阵常数研究表明[44]，纳米尺寸晶粒的点阵常数偏离了平衡值，其中  $a$  值大于单晶体的标准值  $a_0$ ， $c$  低于标准值  $c_0$ 。并且随晶粒尺寸减小， $a$  值增大， $c$  值减小。当晶粒尺寸小于 10 nm 时， $a$  增大可达 0.37%， $c$  值减小约 0.13%，如图 1.2.2 所示。这表明纳米尺寸晶粒发生了严重的晶格畸变。另外，在纳米晶体  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ [45]、Ni[46] 等的晶粒中也存在明显的晶格畸变，且晶格畸变程度随晶粒尺寸的减少而增大。Veprek[47]测定了不同条件下沉积的纳米晶体 Si 薄膜的点参，得出了纳米晶体的晶格膨胀引起的结构不稳定性决定了纳米晶体存在一个极限晶粒尺寸的结论。最近亦有结果表明，不同的纳米晶体材料表现出不同的晶格畸变效应，如在超塑变形法制备的纳米单质铜中点阵参数小于

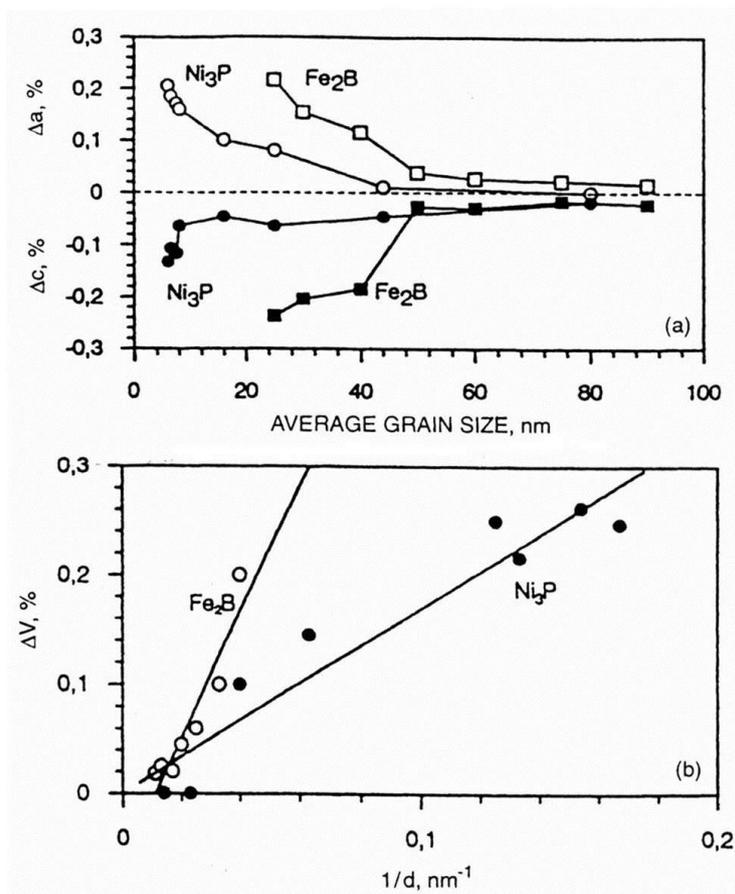


Fig. 1.2.2 A variation of the lattice parameter a and c with the average grain size of Ni<sub>3</sub>P phase.

平衡值，表现为晶格收缩[29]，这说明晶格畸变现象与样品的制备过程、热历史、微空隙等诸多因素相关。

所以，利用不同工艺合成的纳米晶体材料表现出不同的结构特性和结构性能关系。为揭示纳米晶体材料的本质结构特性，应在样品制备过程中排除杂质、气体及微孔隙等外界的影响。

### 1.2.3 X射线研究纳米晶体材料的结构

X射线衍射(XRD)技术在纳米晶体材料的结构研究中占有重要的地位，它可以给出许多结构参数(晶格参数、晶粒尺寸、原子平均微观畸变、德拜因子、膨胀系数、特征温度等)较为可靠的信息；而这些结构参数已被广泛用于实验证明和发展纳米材料的结构模型上。X-射线关于纳米晶体材料的研究表明：纳米晶体材料的衍射线在峰形、峰位以及峰的积分强度等方面明显不同于普通的粗晶材料[48, 49, 50, 51]，甚至在衍射背底上也有所不同[50]，这就意味着结构参

数也有了相应的变化，比如，纳米晶体材料的原子平均微观畸变远大于相应的粗晶材料[52, 53]，纳米晶体材料的特征温度一般要比相应的粗晶材料低[54, 55, 56, 57]等；并且，不同方法制备的纳米晶体材料，其结构特性亦有所不同，比如，在超细粉冷压法制备的纳米晶体材料中存在晶格收缩[58]，而在非晶晶化法制备的纳米晶体材料中存在着晶格膨胀。所以，选择合适的制备方法制备出可靠的纳米晶体样品对其结构的研究至为重要。

### 1.3 本工作的设想及研究意义

由以上分析可知，纳米晶体材料的结构特性同其制备方法密切相关，超细粉冷压法制备的纳米晶体样品中存在大量的微观缺陷和孔隙，而孔隙会对纳米晶体材料的理化特性和结构产生影响；所以，难以获得纳米晶体材料的本质结构信息。机械研磨法可以得到不同晶粒尺寸范围的纳米晶体样品，但球磨过程中会产生污染。超塑变形法所制备的纳米材料同样具有致密无孔、晶界干净等优点，但样品中有织构[29]，给进一步的结构分析带来不便。非晶晶化法所获得的纳米晶体材料致密无孔隙、无织构、晶界干净[22]，且工艺易控，可获得较大尺寸范围的纳米晶体[23]；从而为纳米晶体材料的微观结构的研究提供了可靠的材料。所以，我们以非晶晶化法制备的六角纳米晶体单质硒(nc-Se)作为研究对象，以 X-射线衍射技术和线型模拟技术为主要研究手段，旨在深入系统地研究不同晶粒尺寸 nc-Se 的微观结构特征和热振动特性，并同其他方法制备的纳米晶体材料作对比，发现它们的不同之处。

## 第二章 实验过程

## 2.1 纳米晶体硒的制备

先将纯度为 99.999% 的非晶硒( $\alpha$ -Se)封在真空度为  $10^{-5}$  托、直径为 10 mm、长为 200 mm 的石英管中, 将封有硒的石英管在 673 K 下保温 1h, 使 $\alpha$ -Se 完全熔化; 然后将熔融态的硒(仍封在石英管中)淬入液氮中, XRD 实验表明淬火后的硒为完全的非晶态, 如图 2.1.1。

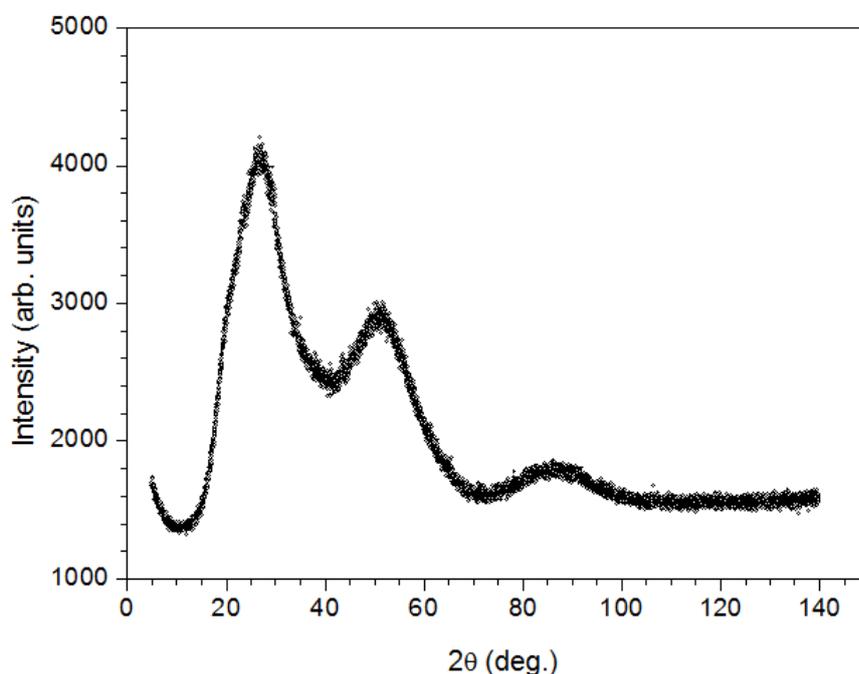


Fig. 2.1 The XRD pattern of  $\alpha$ -Se.

将淬火后仍封在石英管中的 $\alpha$ -Se 进行水浴处理-----在 333K 的温水中保温 400h, 然后在不同的晶化温度(363~482 K)下保温 1.5 h, 使 $\alpha$ -Se 充分晶化。晶化了的硒再以 0.2K/min 的冷却速度冷至室温, XRD 分析表明晶粒尺寸随晶化温度的升高而增大(13~70 nm); 表 1 给出了不同晶化温度所对应的晶粒尺寸。

**TABLE 1.** A list of the annealing temperature and the resultant mean grain size in the as-crystallized nc Se samples. The mean grain size was derived from XRD experiments and verified by TEM observations ( in the dark field images).

Annealing temperature (K)	363	371	403	423	433	470	482
Mean grain size, $d$ (nm)	$13 \pm 2$	$15 \pm 1$	$23 \pm 2$	$31 \pm 3$	$38 \pm 4$	$60 \pm 6$	$70 \pm 5$

## 2.2 X 射线实验

不同晶粒尺寸的nc-Se的定量XRD实验在日本理学公司生产的D/M2400衍射仪上完成。用于XRD测试的样品为 $15 \times 9 \times 4$ mm的薄片状。实验采用了Cu靶，管压为50kV，管流为100mA，铜的波长 $\lambda_{K\alpha 1}$ 和 $\lambda_{K\alpha 2}$ 由位于测角仪接收狭缝处的石墨单晶来选出。位于入射光束的发散狭缝选用 $1/2^\circ$ ，以保证X光束完全照在样品上；控制衍射光束的吸收狭缝选用了0.15 mm，如图2.2所示。选用 $\theta$ - $2\theta$ 的

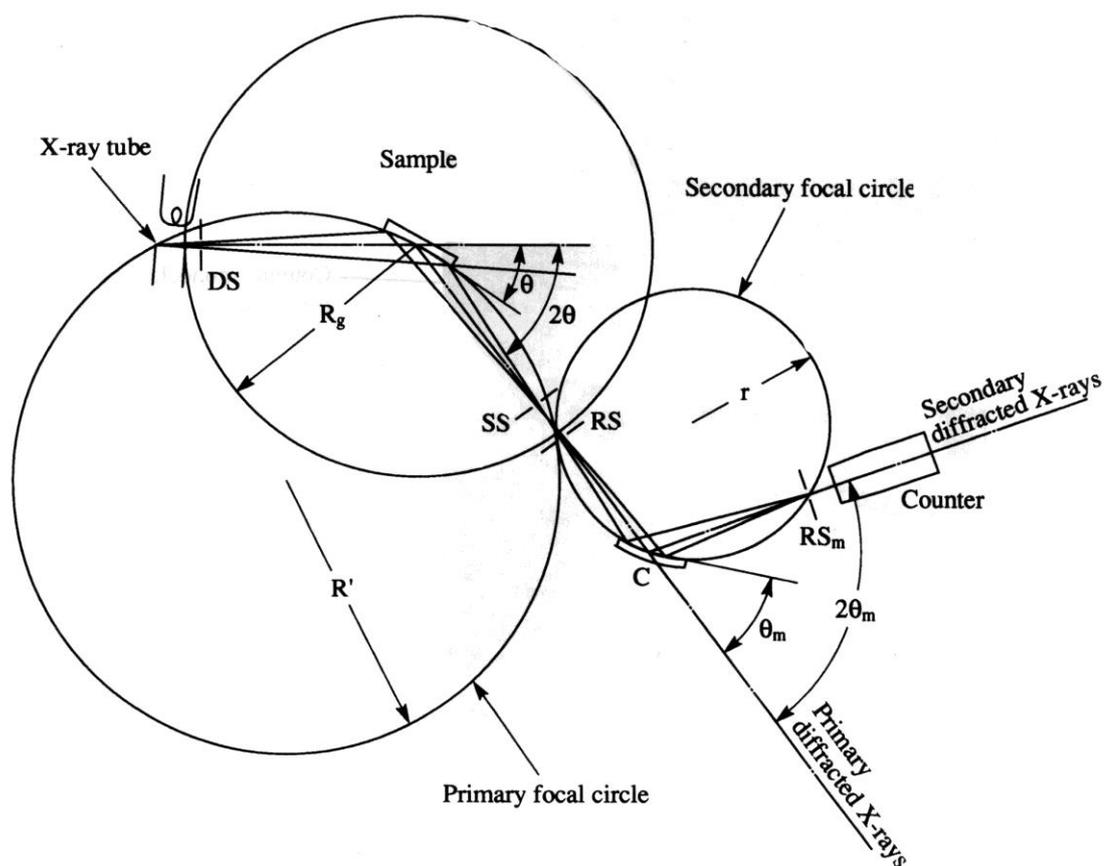


Fig. 2.2 Schematized principles of operations

测量指令，实验的温度为 $293 \pm 1$ K，扫描的角度范围为 $20 \sim 103^\circ$ 。对有衍射峰的角度范围，选用的步进为 $0.02^\circ$ ，计数时间为10s；而其余背底部分则选步进为0

.1°，计数时间为5s。不同温度(88~325K)下的原位定量XRD实验仍在D/M2400衍射仪上完成。测试条件同上，不同的是只有9个单峰(100)、(101)、(200)、(201)、(210)、(211)、(113)、(104)和(302)被测试，且每步的计数时间为5s，冷却介质为液氮，铜康铜热电偶被使用，控温误差为±2 K。

## 2.3 XRD分析

由X-射线衍射理论可知[59]，衍射强度  $I(\tau, T)$  同衍射矢量  $S(\tau)$  有如下关系：

$$I(\tau, T) = I_0 LPA |f|^2 \exp\left(\frac{-B(T)\tau^2}{8\pi}\right) S(\tau) \quad (1)$$

$I_0$  是入射X射线强度，它是一些物理常量的乘积，由于与  $\tau$ 、 $T$  无关，所以在本实验中不计算其绝对值。 $L$ ， $P$ ， $A$  和  $f$  分别是洛仑兹因子、偏振因子、吸收因子和原子散射因子，其中：

$$L = (\sin^2 \theta \cos \theta)^{-1} \quad (2)$$

$$P(\theta, \alpha) = (1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta) / 2 \quad (3)$$

$$f(\tau) = f_0 + \Delta f' + (\Delta f'')^2 / (2f_0 + \Delta f'') \quad (4)$$

$\alpha$  为单色器的 Bragg 衍射角， $f_0$  是自由电子的散射因子， $\Delta f'$  和  $\Delta f''$  为散射校正因子， $\exp(-B(T)\tau^2 / 8\pi^2)$  为德拜常数， $B(T)$  是德拜因子，为静态原子位移  $B_s$  和动态原子位移  $B_T$  之和。 $S(\tau)$  为衍射矢量。

$$B(T) = B_s + B_T \quad (5)$$

为了把 Bragg 衍射峰的衍射强度和背底衍射强度分开，获得 Bragg 衍射峰的线型信息，我们采用了 Pseudo-Voigt 函数来模拟硒的 X 射线衍射线；Pseudo-Voigt 函数是 Lorentz 和 Gauss 函数的线性叠加[60]：

$$\Phi_k(\tau) = \frac{2\eta_L \Psi_k}{\pi \Gamma_{kL}} \left(1 + \frac{4(\tau - C_k)^2}{\Gamma_{kL}^2}\right)^{-1} + \frac{2(1 - \eta_L) \Psi_k [(\ln 2) / \pi]^{1/2}}{\Gamma_{kL}} \exp\left(\frac{-4 \ln 2 (\tau - C_k)^2}{\Gamma_{kL}^2}\right) \quad (\tau < C_k) \quad (6a)$$

$$\Phi_k(\tau) = \frac{2\eta_R \Psi_k}{\pi \Gamma_{kR}} \left(1 + \frac{4(\tau - C_k)^2}{\Gamma_{kR}^2}\right)^{-1} + \frac{2(1 - \eta_R) \Psi_k [(\ln 2) / \pi]^{1/2}}{\Gamma_{kR}} \exp\left(\frac{-4 \ln 2 (\tau - C_k)^2}{\Gamma_{kR}^2}\right) \quad (\tau > C_k) \quad (6b)$$

$\Psi_k$ ,  $\Gamma_k$  和  $C_k$  分别为第  $k$  个衍射峰的衍射强度、半高宽和质心峰位。 $\eta$  是 Lorentz、Gauss 函数的权重份数,  $\eta=1$  是纯的 Lorentz 函数,  $\eta=0$  是纯的 Gauss 函数。

参量  $\eta$  和  $\Gamma_k$  在模拟过程中自由调节以模拟出实验测得的X射线衍射峰, 对每一个衍射峰, 当  $\tau$  位于  $C_k$  的左边时, 公式(6a)用于计算左半部的衍射峰强度; 当  $\tau$  位于  $C_k$  的右边时, 公式(6b)则用于计算。

由公式(1)可得到:

$$\ln[I_{obs.}(hkl) / I_{calc.}(hkl)] = -2B(T)(\sin \theta / \lambda)^2 + \text{constant} \quad (7)$$

从而可以得到德拜因子  $B(T)$ , 其中,  $I_{obs.}(hkl)$  为实验测得的衍射峰的强度,  $I_{calc.}(hkl)=L_0LPA^2$ 。对于立方晶系, 由德拜理论, 动态原子位移可表示[59]:

$$\bar{B}(T) = \bar{B}_s + 6h^2 F(x) / mk_B \Theta_D \quad (8)$$

$m$ ,  $h$  和  $k_B$  分别为原子质量, Planck 常数和 Boltzmann 常数,  $x = \Theta_D/T$ ,

$F(x) = \frac{1}{4} + \frac{1}{x^2} \int_0^x \frac{\xi d\xi}{\exp(\xi) - 1}$ 。德拜理论用于立方晶系, 我们用它来近似计算六角

纳米晶体硒的特征温度和动态原子位移、静态原子位移。由以后的实验知, 这一近似计算同实验测得的值很接近。

### 第三章 纳米晶体硒的微观结构

图 3.1 给出了不同晶粒尺寸 nc-Se 的(100), (101)和(200)的 X-射线衍射峰。显然, 随着晶粒尺寸的减少, 硒的 Bragg 衍射峰明显变宽, 且向低角移动。

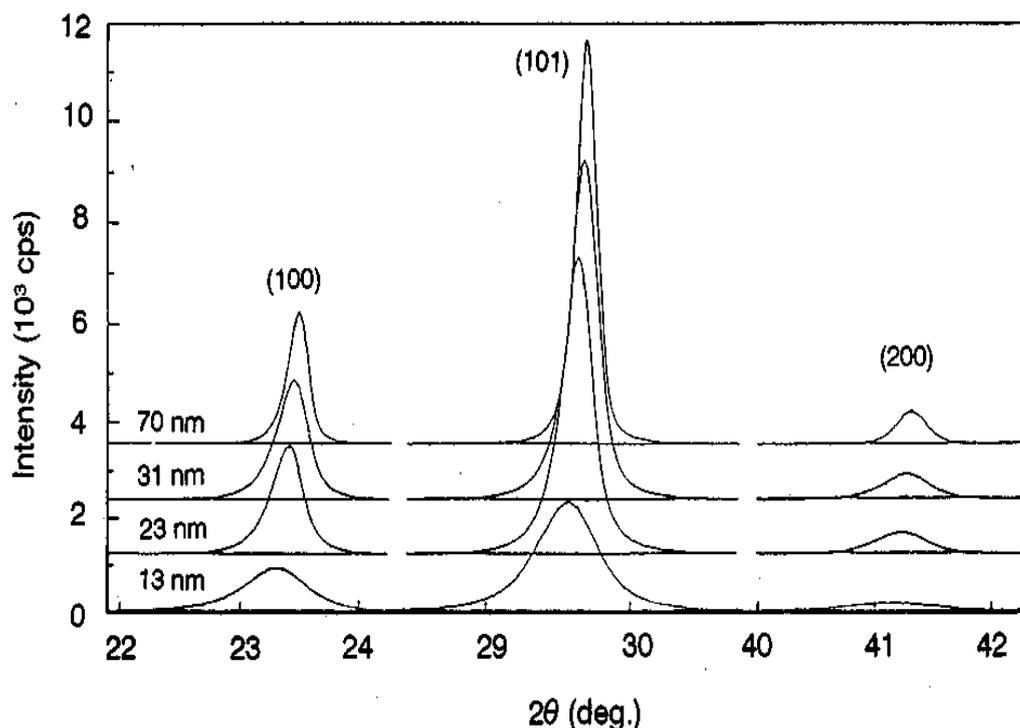


Fig. 3.1 The X-ray diffraction profiles of (100), (101), and (200) for the nc Se samples with different grain sizes (as indicated).

#### 3.1 背底散射强度

为了把nc-Se的背底散射强度和衍射峰的强度分开, 我们选用了Pseudo-Voigt函数来模拟, 图3.1.1给出了模拟结果, 当晶粒尺寸从70 nm 降到13 nm时, 背底散射强度从 $(7.4 \pm 0.3) \times 10^4$  cps增加到 $(8.2 \pm 0.8) \times 10^4$  cps, (晶粒尺寸为13nm的硒的背底散射强度同晶粒尺寸为70nm的硒的背底散射强度相比, 大约增加了 $11 \pm 7\%$ ), 而Bragg衍射峰的积分强度从 $(1.3 \pm 0.1) \times 10^4$  cps减小到 $(0.3 \pm 0.3) \times 10^4$  cps。当晶粒尺寸大于40nm时, Bragg衍射峰的积分强度基本保持不变。由图3.1.1还可知道, 不同晶粒尺寸硒的总的衍射强度基本保持不变。

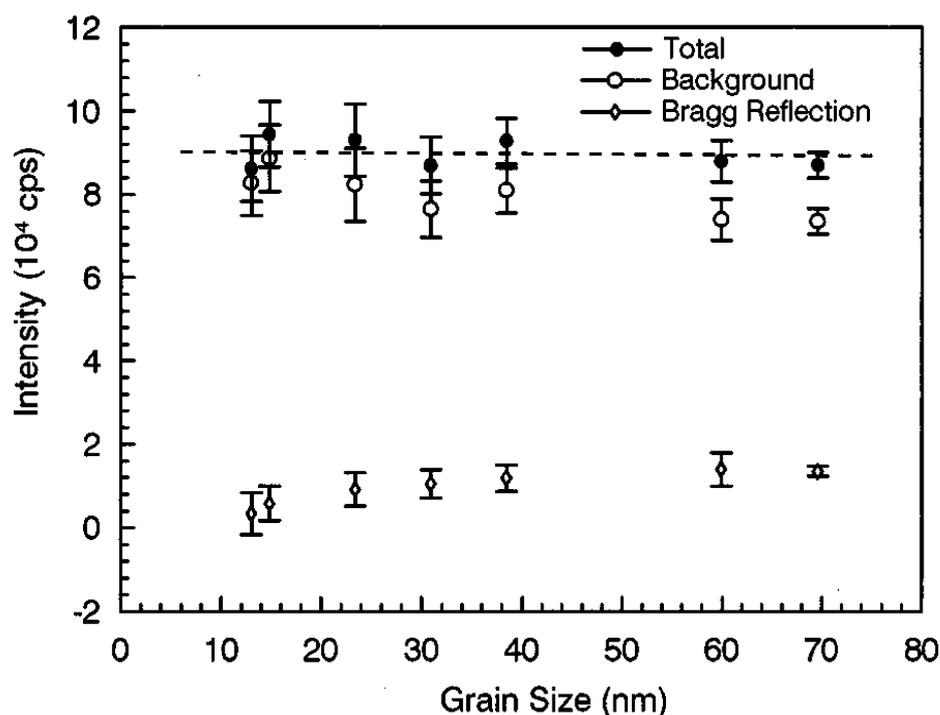


Fig. 3.1.1 Variations of the background integrated intensity (open circles), the integrated intensity of the Bragg reflections (open rhombuses) and the total scattered intensity (full circles) from  $2\theta=20^\circ$  to  $103^\circ$  with the mean grain size for the nc Se specimens. The dashed line is obtained by the least square fitting of the measured total scattered intensity.

相似的结果在超细粉冷压法制备的纳米Pd[50]和超塑变形法制备的纳米Cu[29]中被发现，同相应的粗晶材料相比，纳米钯的背底散射强度增加 $8\pm 8\%$ ，而纳米铜的背底散射强度要增加 $6\pm 3\%$ ；但是，对于体心立方晶系纳米Fe，它的背底散射强度要比粗晶Fe大很多(大约为30%)，作者把这一现象归于“类气态”的晶界结构[35]。从我们目前的结果来看，非晶晶化制备的纳米晶体硒中不存在既非长程序又非短程序的晶界结构。

XRD的背底散射强度是样品和仪器对X射线散射的结果。在本实验中，由于仪器对每一个样品的背底散射强度产生相同的作用，所以，来自样品的背底散射强度是可比的。从图3.1.1知，随着晶粒尺寸的减小，硒的背底散射强度的增加和Bragg衍射峰的积分强度的减小都说明了随着晶粒尺寸的减小，nc-Se晶界和晶内的缺陷增加。

### 3.2 布拉格线型分析

用Pseudo-Voigt函数进行模拟，nc-Se的Bragg衍射峰可以用Lorentz和Gauss函数的线性组合来描述。比如，对晶粒尺寸为13 nm的样品，其Bragg衍射峰的Lorentz函数的含量为 $62\pm 2\%$ (Gauss函数的含量为 $38\pm 2\%$ )。图3.2.1给出了Bragg衍射峰的Lorentz函数的含量同平均晶粒尺寸的变化关系。由图3.2.1可知，当晶粒尺寸从70nm减小到13nm，其衍射峰的Lorentz函数的含量从 $84\pm 8\%$ 减小到 $62\pm 1\%$ 。

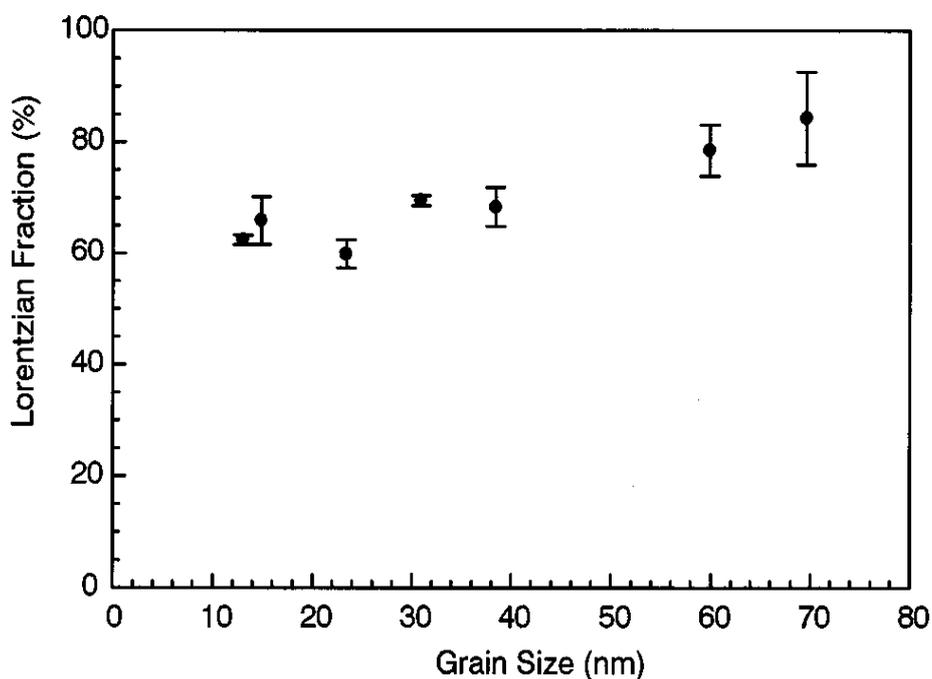


Fig. 3.2.1 Variation of the Lorentzian fraction for the Bragg reflections versus the mean grain size in the nc Se samples.

纳米晶体硒的这一规律完全不同于文献报道的变化规律，超细粉冷压法制备的纳米钽的衍射峰的Lorentz函数的含量大于90%，而相应的粗晶钽的[29]Lorentz函数的含量只为40~50%[58]；在超塑变形法制备的纳米铜中也发现了相似的规律：纳米铜衍射峰的Lorentz函数的含量为100%，而粗铜的为50%左右。作者用晶粒细化和非平衡晶界的长程应力场来解析纳米铜的衍射峰为纯的Lorentz函数[29]。

Bragg衍射峰是由晶粒细化宽化峰、微观应力宽化峰和仪器宽化峰三者叠加的结果，所以Bragg衍射峰的线型也是由这三种宽化峰的线型来决定的。由于仪器宽化对不同晶粒尺寸的样品的作用相同，所以可以不考虑仪器宽化作用

。晶粒细化所引起的宽化峰的线型，通常在整个Bragg衍射峰中占主要作用，为纯的Lorentz函数[61]；微观应力宽化峰则与晶内微观应力的分布状态有关。根据目前的结果，Bragg衍射峰的Lorentz含量随晶粒尺寸的减小而减小，所以，在晶粒细化宽化和微观应力引起的宽化峰之中存在着Gauss函数，考虑到晶粒尺寸通常是Lorentz函数，所以微观应力宽化峰为Gauss函数；并且，随晶粒尺寸的减少，微观应力增大(见3.3部分)，即Bragg衍射峰中的Gauss分数增大，也就导致了Lorentz含量的减小。

### 3.3 Bragg衍射峰的宽化分析

实验测得的Bragg强度峰是仪器宽化峰和物理强度峰的卷积。如上分析，实验强度峰可近似用Lorentz函数来表示，用SiO<sub>2</sub>标样来标定的仪器宽化峰为纯的Gauss函数，所以，我们近似认为nc-Se的物理强度峰为Lorentz函数类型，因此，就可以将物理强度峰从实验强度峰分离出来。物理强度峰的宽化可由杂质、晶粒细化、微观应力等因素造成，由于在本实验中硒的纯度为99.999%，且在纳米硒的制备过程中，硒始终封在真空石英管中；所以，杂质的影响可以排除。这样，物理宽化峰可以认为是晶粒细化宽化峰和微观应力宽化峰的卷积。如上分析，晶粒细化宽化峰为Lorentz函数类型，微观应力宽化峰为Gauss函数，根据Scherrer和Wilson公式[62]，晶粒尺寸和微观应力就可以从物理宽化峰的积分宽度 $\beta$ 计算出来：

$$\frac{\beta_{hkl}^2}{\text{tg}^2 \theta_{hkl}} = \frac{\lambda \beta_{hkl}}{d_{hkl} \text{tg} \theta_{hkl} \sin \theta_{hkl}} + 4 \langle \varepsilon_{hkl}^2 \rangle^{1/2} \quad (9)$$

$\lambda$ 为铜 $\text{k}\alpha 1$ 的波长， $d_{hkl}$ 和 $\langle \varepsilon_{hkl}^2 \rangle^{1/2}$ 为沿与晶面(hkl)垂直方向上的平均晶粒尺寸和平均原子微观畸变。表2列出了不同温度下制备的nc-Se的平均晶粒尺寸和平均原子微观畸变，图3.3.1给出了平均原子微观畸变与晶粒尺寸的关系，显然，晶粒尺寸从70nm减小到13nm时，平均原子微观畸变从0.1%增加到0.6%。非晶晶化法制备的纳米晶体硒的平均原子微观畸变要比超塑变形法制备的纳米晶体材料的(通常为1~3%)低[52, 53]。

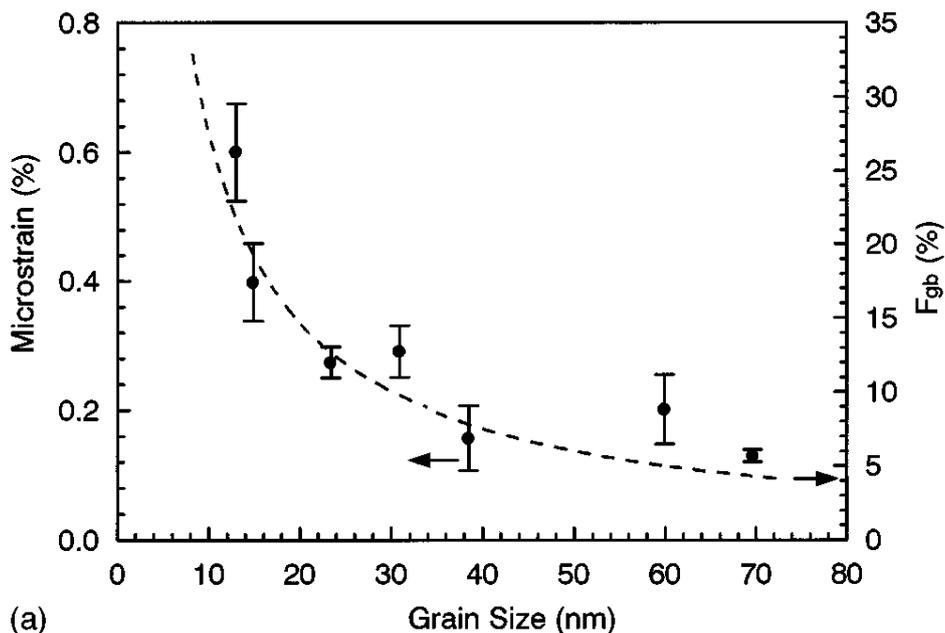


Fig. 3.3.1 A plot of the mean microstrain versus the mean grain sizes in the nc Se. The dashed line represented the grain size dependence of grain boundary volume fraction ( $F_{gb}$ ) in the nc sample.

纳米晶体硒的平均原子微观畸变随晶粒尺寸的变化关系与纳米晶体的晶界体积分数同晶粒尺寸的变化关系相似，如图3.3.1所示。 $F_{gb}$ 为晶界体积分数， $F_{gb}=3\delta/d$ ( $\delta$ 为晶界厚度， $d$ 为平均晶粒尺寸)。根据两相模型[51]，平均原子微观畸变可以看作是晶界的平均原子微观畸变同晶内的平均原子微观畸变的线性叠加， $\langle \varepsilon^2 \rangle_{nc}^{1/2} = F_{gb} \langle \varepsilon^2 \rangle_{gb}^{1/2} + (1 - F_{gb}) \langle \varepsilon^2 \rangle_c^{1/2}$ ， $\langle \varepsilon^2 \rangle_{gb}^{1/2}$ 和 $\langle \varepsilon^2 \rangle_c^{1/2}$ 分别为晶界和晶内的平均原子微观畸变。取晶内的平均原子微观畸变与70nm硒的相当， $\langle \varepsilon^2 \rangle_c^{1/2} = 0.13\%$ ，取 $\delta = 2\text{nm}$ (大约为四个原子层厚)。就可以得到表2所示的晶界平均原子微观畸变 $\langle \varepsilon^2 \rangle_{gb}^{1/2}$ ，由表可知，不同晶粒尺寸的纳米样品，晶界的平均原子微观畸变没有明显的差别；但对每一样品，晶界的平均原子微观畸变均比晶内的平均原子微观畸变大。由于冷却速度很低(0.2K/min)，所以由冷却速度而产生的微观应力可以忽略，并且，平均原子微观畸变与保温时间基本保持不变。这样看来，随晶粒减少而明显增加的平均原子微观畸变可能由随晶粒减少而增多的晶内晶界的大量的原子缺陷所致。

由于衍射峰的重叠，所以，我们选用了(210)、(201)和(100)的衍射峰的积分宽度来近似计算沿<100>方向的原子微观畸变 $\langle \varepsilon^2_{100} \rangle^{1/2}$ 和晶粒尺寸  $d_{100}$ ；选用(104)和(113)的衍射峰的积分宽度来近似计算沿<104>方向的 $\langle \varepsilon^2_{104} \rangle^{1/2}$ 和  $d_{104}$ 。表 2 和图 3.3.2 给出了计算结果，可以看出，随着晶粒尺寸的减小，原子微观畸变从各向同性变为各向异性，比如，对具有较小晶粒尺寸的纳米晶体硒的样品，沿<100>方向的原子微观畸变远大于沿<104>方向的原子微观畸变；而且，当晶粒尺寸从 70 nm 减小到 13 nm 时， $\langle \varepsilon^2_{100} \rangle^{1/2}$  从  $0.14 \pm 0.02$  % 增加到  $0.73 \pm 0.07$  %；而 $\langle \varepsilon^2_{104} \rangle^{1/2}$  却从  $0.13 \pm 0.02$  % 减小到  $0.04 \pm 0.07$  %。

与 nc-Se 相似的是，Eastman 报道了粗晶 Pd (fcc)的原子微观畸变呈各向同性，而纳米 Pd 中的原子微观畸变却为各向异性[58]；同样，在超塑变形法制备的纳米 Cu 中也发现了相似的结果[29]。不同的是，在纳米 Pd 和 Cu 中，沿<100>方向的原子微观畸变远大于沿<111>方向的；但在 nc-Se 中，我们得到沿<100>方向的原子微观畸变远大于沿<104>的，这一差别可能由于不同晶系的结构差异所致。

**TABLE 2.** A list of the mean grain size and the mean microstrain, the grain sizes and microstrains along the <100> and <104> directions, and the grain boundary microstrain ( $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}_{gb}$ ) in the as-crystallized nc Se samples.

Mean grain size, $d$ (nm)	Mean microstrain, $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ (%)	$d_{100}$ (nm)	$\langle \varepsilon^2_{100} \rangle^{1/2}$ (%)	$d_{104}$ (nm)	$\langle \varepsilon^2_{104} \rangle^{1/2}$ (%)	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}_{gb}$ (%)
13±2	0.60±0.08	15±2	0.73±0.07	10±4	0.04±0.07	1.1±0.2
15±1	0.39±0.06	16±1	0.51±0.06	13±3	0.06±0.06	0.8±0.1
23±2	0.27±0.02	31±2	0.41±0.05	20±2	0.12±0.04	0.7±0.2
31±3	0.29±0.04	39±3	0.43±0.05	27±3	0.13±0.04	0.9±0.1
38±4	0.16±0.05	43±3	0.26±0.04	35±4	0.12±0.05	0.7±0.2
60±6	0.20±0.05	65±5	0.23±0.05	54±5	0.13±0.03	0.8±0.2
70±5	0.13±0.01	77±5	0.14±0.02	65±6	0.13±0.02	--

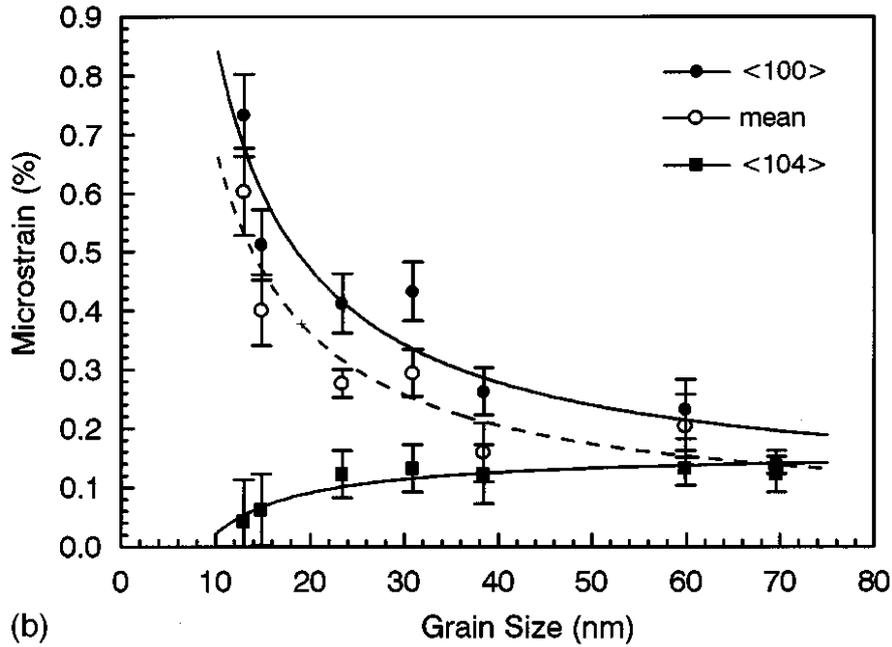


Fig. 3.3.2 A plot of the microstrains along  $\langle 100 \rangle$  and  $\langle 104 \rangle$  directions versus the mean grain sizes in the nc Se, the line were the best fitting to the data.

### 3.4 点阵参数的精确测量

纳米晶体硒的点阵参数的精确测量经过如下两步，首先，用Modified-Rachinger[63, 64]方法将 $\lambda_{ka2}$ 从衍射峰中分离出去；然后，从纳米晶体硒的质心峰位计算点阵参数。为了减少系统误差，纳米晶体硒的质心峰位用外标法来校正，标样为纯Si，校正函数如下：

$$\Delta 2\theta = \alpha + \beta \cos\theta + \gamma \sin\theta \quad (10)$$

$\alpha$ 为 $2\theta$ 轴的原始位置校正， $\beta$ 为样品与测角仪的测试中心轴的偏心校正， $\gamma$ 为样品平面和吸收校正。在本实验中， $\alpha$ 、 $\beta$ 和 $\gamma$ 用最小二乘法得到， $\alpha=0.013891$ ， $\beta=0.0805712$ ， $\gamma=0.0236969$ 。考虑到纳米晶体硒为六角结构，为了减少计算误差，所以，我们选用了最小二乘法来计算其点阵参数。计算公式由Bragg衍射公式推得[59]：

$$h^2 \frac{a^*}{2} + k^2 \frac{b^*}{2} + l^2 \frac{c^*}{2} + 2kl \frac{b^*c^*}{\cos\alpha^*} + 2lh \frac{a^*c^*}{\cos\beta^*} + 2hk \frac{a^*b^*}{\cos\gamma^*} + E(\theta)x = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (11)$$

$a^*$ ,  $b^*$ , 和  $c^*$ ,  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$  为倒易点阵参数, 纳米晶体硒的点阵参数可由它们换算得到。  $E(\theta)$  为误差函数为  $\sin^2 2\theta$ ,  $x$  是误差权重函数, 九个单峰被选用计算。

图3.4.1和3.4.2给出了不同晶粒尺寸硒的点阵参数  $a$  和  $c$ 。可以看出, 当  $a$  小于 30nm 时, 点阵参数  $a$  明显大于标准卡片的值  $a_0 (=4.3662\text{\AA})$ , 对平均晶粒尺寸大于 35nm 的纳米晶体硒, 其点阵参数  $a$  接近  $a_0$ ; 并且, 随着晶粒尺寸的减小,  $a$  值明显增大。点阵参数  $c$  要比标准卡片的值  $c_0 (=4.9536\text{\AA})$  大, 大约增大 0.1-0.2%。当平均晶粒尺寸从 70nm 减小到 13nm 时, 点阵参数  $a$  相对于  $a_0$  的变化,  $\Delta a = (a - a_0) / a_0$ , 从 -0.05 增加到 0.3%。由图 3.3.3, 我们可以看到随着平均晶粒尺寸的减小, 沿  $\langle 100 \rangle$  方向的原子微观畸变增加, 而沿  $\langle 104 \rangle$  方向的原子微观畸变却减小。这一变化与点阵参数  $a$  和  $c$  随晶粒尺寸的变化很相似。 $\langle 104 \rangle$  方向可以近似看作沿  $c$ -轴方向, 所以, 点阵参数  $a$  和  $c$  的变化在原子微观畸变上也有所反映。

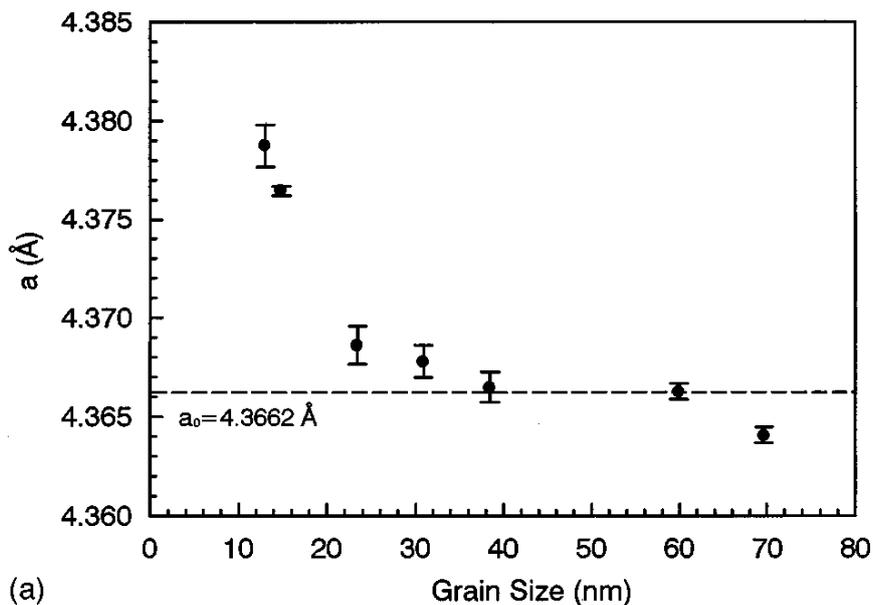


Fig. 3.4.1 A plot of the measured lattice parameter  $a$  versus the mean grain size in the nc Se samples.

纳米晶体硒的点阵参数可以看作是晶内原子点阵参数和晶界原子点阵参数(满足Bragg衍射条件的原子)的综合作用, 也就是一些晶界上的原子对Bragg衍射峰也有贡献, 只要它满足Bragg衍射条件。纳米晶体硒的点阵参数与其标准值相比的明显偏离说明了: (1)晶内点参发生变化, (2)晶界点参发生变化, 而晶内点参不变, (3)晶界、晶内的点阵参数都发生变化。但是, 根据目前的实验我

们还很难说清这一变化具体来自晶界还是晶内。在非晶晶化法制备的纳米四方晶  $Ni_3P, Fe_2B$ [65, 66]中也发现了点参变化, 即  $a$  增大, 而  $c$  减少, 在立方晶系(Cr, Pd)[67]中增加的点参也有报道。

已知纳米晶体硒的点阵参数  $a$  和  $c$ , 它的晶胞体积  $V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$  可以计算得到。

如图 3.4.3 所示, 对所有的样品,  $V$  都大于标准值  $V_0$ , 即纳米晶体硒中存在晶格膨胀。当晶粒尺寸从 70nm 减少到 13nm 时, 晶胞体积的变化,  $\Delta V$ , 从 0.1% 增加到 0.7%; 且  $\Delta V$  与  $d^{-1}$  成正比, 如图 3.4.4 所示。在纳米晶体  $Ni_3P, Fe_2B$  中也有相似的规律[65, 66]。

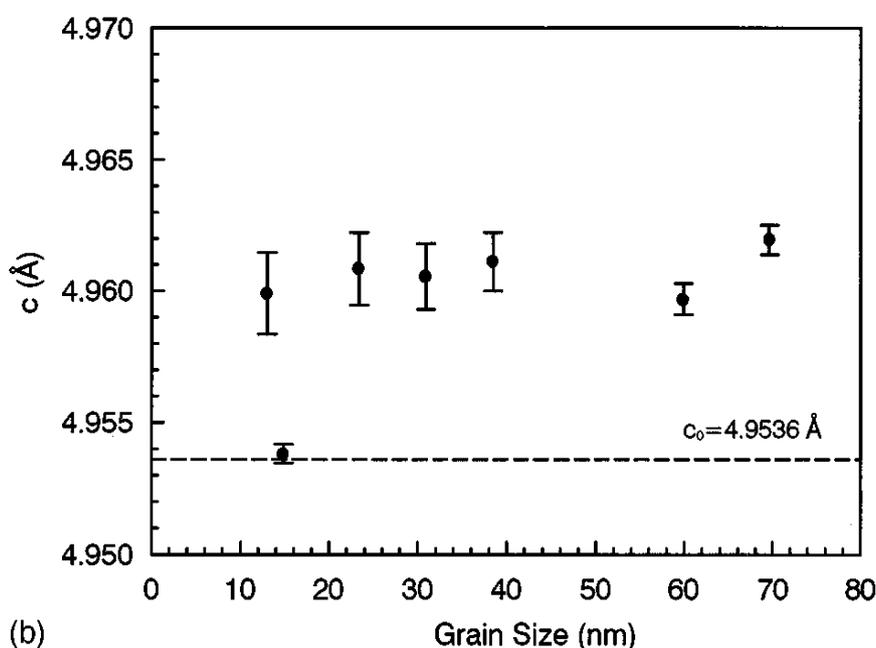


Fig. 3.4.2 A plot of the measured lattice parameter  $c$  versus the mean grain size in the nc Se samples

从热力学角度来考虑, 晶胞膨胀或点参膨胀可以被解析。同无限大的晶体, 有限大的晶体的自由能的增加可以表示为:  $\Delta G(T, d) = 4\Omega\gamma / d$ ,  $\Omega$ 是晶内原子体积,  $\gamma$ 是界面自由能。所以, 随着晶粒尺寸的减少, 晶体的自由能会增加, 从而会增加晶体内容剂的平衡固溶度。在纯元素系统中, 点缺陷可看作溶剂; 过饱和浓度的点缺陷会导致晶格发生畸变[44]。

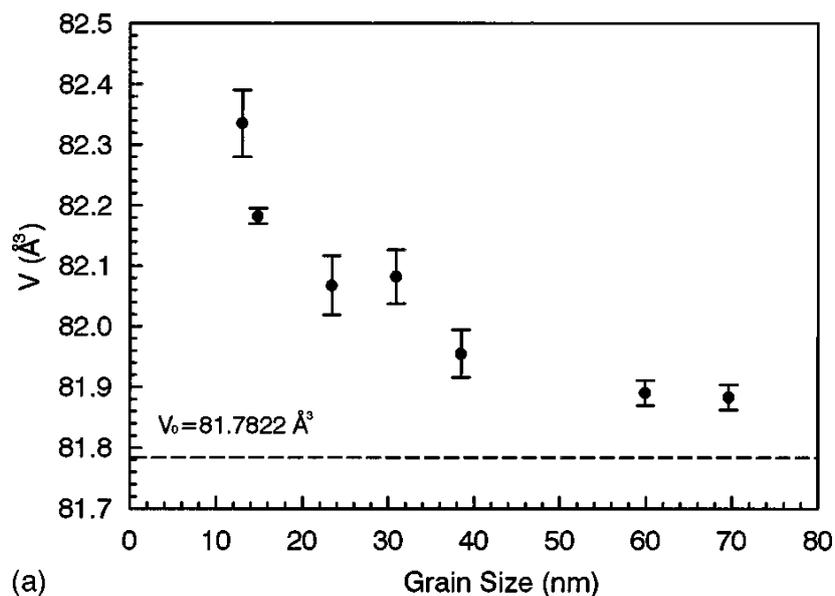


Fig. 3.4.3 Variation of the unit cell volume  $V$  with the mean grain size in the nc-Se.

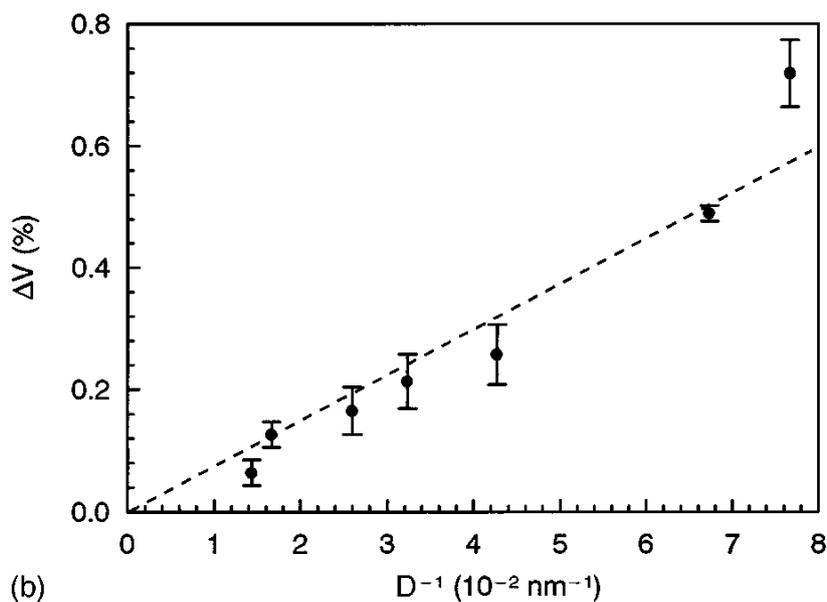


Fig. 3.4.4 A plot of the unit cell volume change ( $\Delta V = (V - V_c) / V_c$ ) with  $d^{-1}$ .

### 3.5 小结

通过常温定量精细 XRD 实验，我们得到纳米晶体硒有如下结构特性：

(1)、nc-Se 的背底散射强度随晶粒尺寸的减小(70~13 nm)而略有增加(11±7%)，反映了 nc-Se 晶内晶界有较大的原子缺陷(点缺陷等)。

(2)、nc-Se 的 XRD 线型可由 Pseudo-Voigt 函数模拟, 其中 Lorentz 含量大于 Gauss 含量, 且 Lorentz 含量随晶粒尺寸的减小(70~13nm)而减小(84±8~62±1%)。

(3)、nc-Se 的原子平均微观畸变与平均晶粒尺寸成反比(1/d 规律), 说明了晶界对原子平均微观畸变的影响占主要地位。随晶粒尺寸的减小, 纳米晶体原子微观畸变的各向异性增加。

(4)、nc-Se 的点阵参数  $a$  随晶粒尺寸的减小(70~13 nm)而明显增加(0.3±0.04%), 而  $c$  稍有减小(0.1±0.03%); 晶胞体积随晶粒尺寸的变化符合 1/d 规律。这些规律完全不同于超细粉冷压法等方法合成的立方纳米晶体的点阵参数随晶粒尺寸的变化, 而同其它非晶晶化法制备的纳米材料(Ni<sub>3</sub>P)的点阵参数随晶粒尺寸的变化规律相符合。反映了非晶晶化法制备的纳米材料点阵参数变化主要受晶界含量的影响, 同时也说明了六角晶系点阵参数随晶粒尺寸的变化各向异性, 而不同与立方晶系。

## 第四章 纳米晶体硒的热振动特性

图 4.1 是不同温度下晶粒尺寸为 46 nm 的样品的 X 射线衍射峰，由图可以看出，随着温度的降低，XRD 峰移向低角，且峰强也发生变化，意味着结构参数随温度也发生变化。

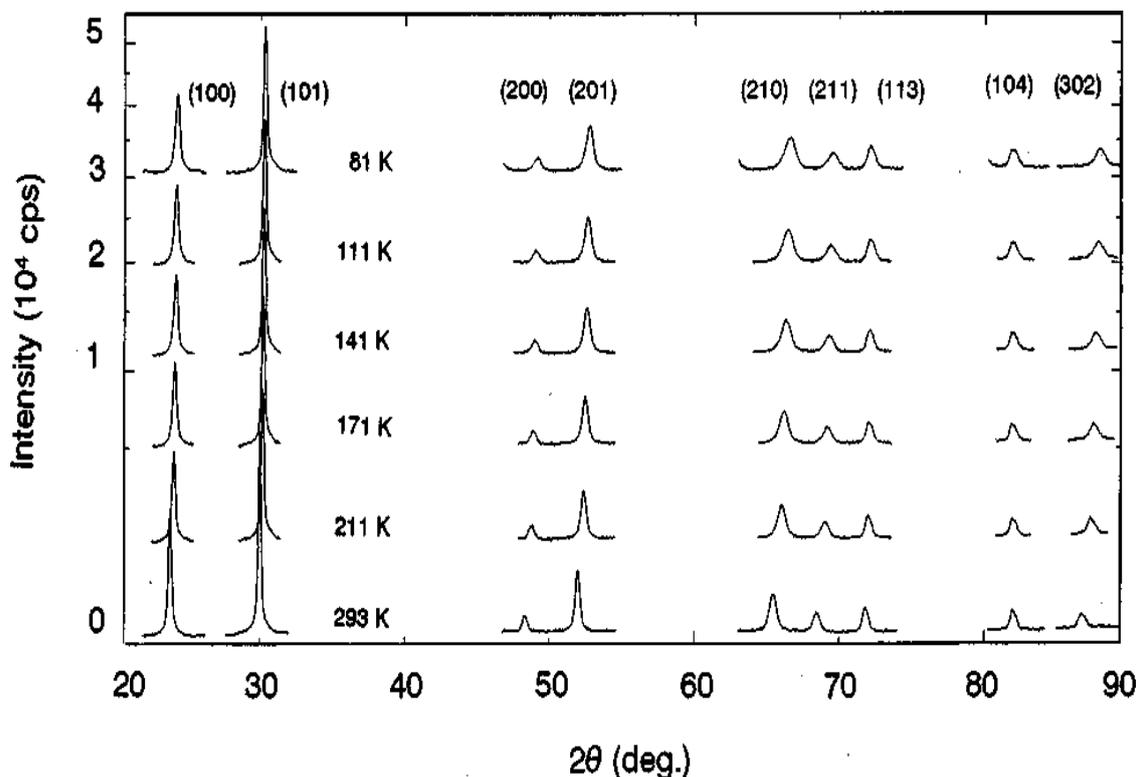


Fig. 4.1 The X-ray diffraction profiles for the nc Se samples with a mean grain size of 46 nm at different temperatures (as indicated).

## 4.1 膨胀系数

用 3.4 部分确定点阵参数的方法，不同晶粒尺寸纳米晶体硒的点阵参数随温度的变化可以得到，如图 4.1.1(a, b)所示，可以看到，在测量的温度范围内 (88-325 K)，点阵参数  $a$  和温度基本是直线关系，直线的斜率(沿  $a$ -轴的热膨胀系数  $\alpha_{La}$ )随着晶粒尺寸的减小而增加；更有趣的是，点阵参数  $c$  随温度的升高而减小，即沿  $c$ -轴有负的膨胀系数。根据公式  $V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$ ，不同温度下的晶胞体积  $V$  可由测得的点阵参数计算得到，如图 4.1.1(c)所示。

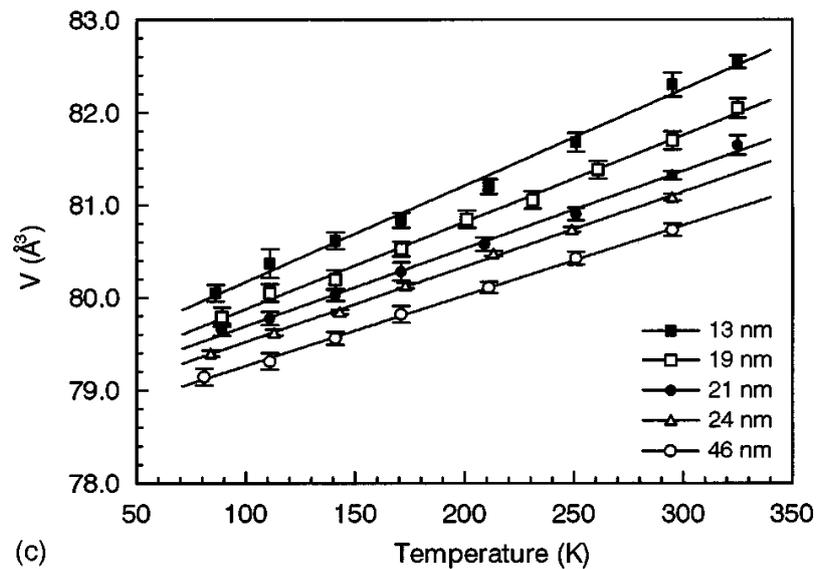
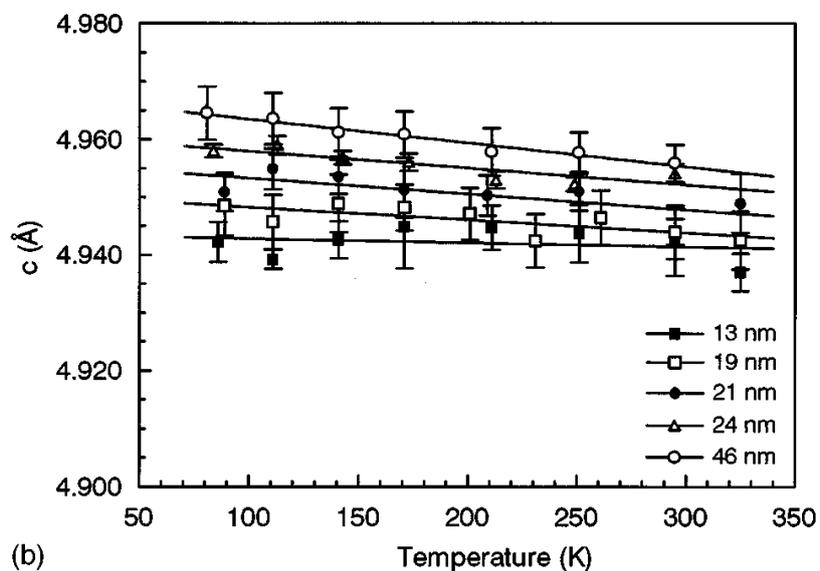
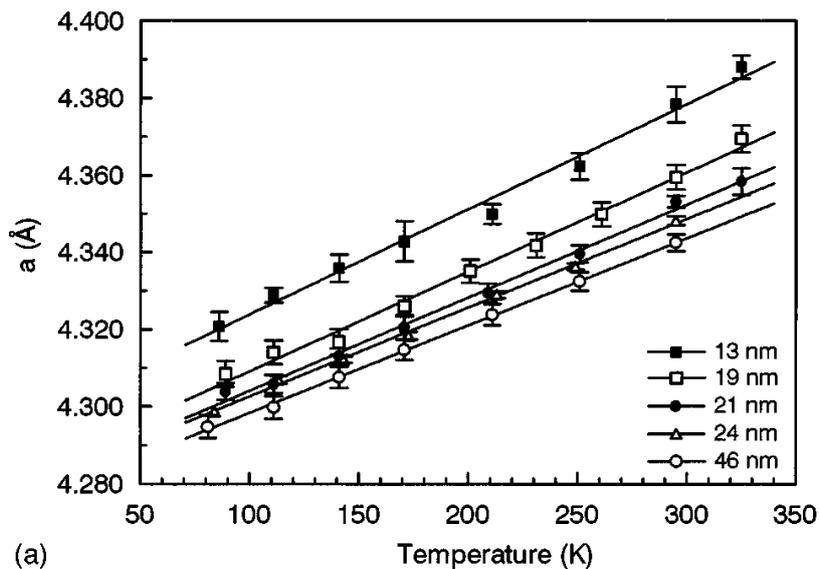


Fig. 4.1.1 Plots of the temperature dependence of the lattice parameters  $a$  (a),  $c$  (b) and the unit cell volume  $V$  (c), The solid lines are the least square fitting to the measured data.

在测试温度范围内的平均热膨胀系数(沿  $a$ -轴,  $c$ -轴的线性热膨胀系数 $\alpha_{La}$ ,  $\alpha_{Lc}$ 和体膨胀系数 $\alpha_v$ )与晶粒尺寸的关系如图 4.1.2(a, b, c)所示, 重复测量和计算, 都得到非常接近的结果。可以看到, 当晶粒尺寸从 46 nm 减小到 13 nm 时, 沿  $a$ -轴的线性热膨胀系数 $\alpha_{La}$ 增加了 21%, 体膨胀系数增加了 31%; 而沿  $c$ -轴的线性热膨胀系数 $\alpha_{Lc}$ , 从 $(-8.8\pm 0.1)\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 增加到 $(-2.8\pm 0.3)\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。膨胀测量仪测试粗晶硒在 300 K 下的平均线性热膨胀系数为 $2.6\times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [68] (体膨胀系数大致为 $7.8\times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ )。显然, 纳米晶体硒的膨胀系数要比粗晶晶体的大。

纳米晶体增加的膨胀系数可以认为是晶界数量的增多所致[69, 70], 假设晶界和晶内有相同的化学成分和弹性模量, 我们可以用下面的公式来描述纳米晶体的膨胀系数 $\alpha^{nc}$ 。

$$\alpha^{nc} = F_{gb}\alpha^{gb} + (1 - F_{gb})\alpha^c \quad (12)$$

$F_{gb}$ 是晶界的体积分数为 $3\delta/d$ ,  $\alpha^{gb}$ 和 $\alpha^c$ 分别为晶界和晶内的热膨胀系数。通常认为晶界和晶内的结构不随晶粒尺寸的变化而变化, 我们可以得到如下公式;

$$\Delta\alpha = \alpha^{nc} - \alpha^c = (\alpha^{gb} - \alpha^c)\delta / d \quad (13)$$

若 $\alpha_v^c = 7.8\times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , 则 $(\alpha_v^{nc} - \alpha_v^c) / \alpha_v^c$ 和 $d^{-1}$ 应该为直线关系, 如图 4.1.7 所示。说明了纳米晶体硒的热膨胀系数同晶粒的大小有密切的关系, 且其增加遵循  $d^{-1}$  规律。

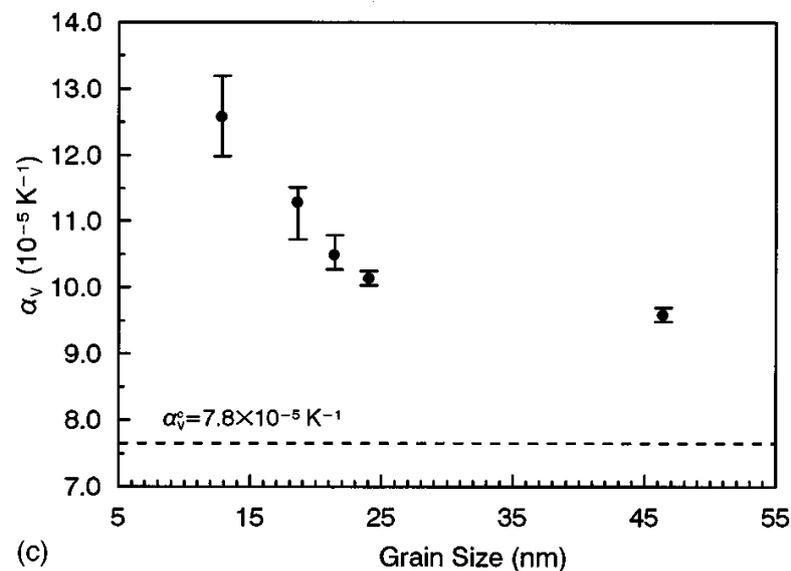
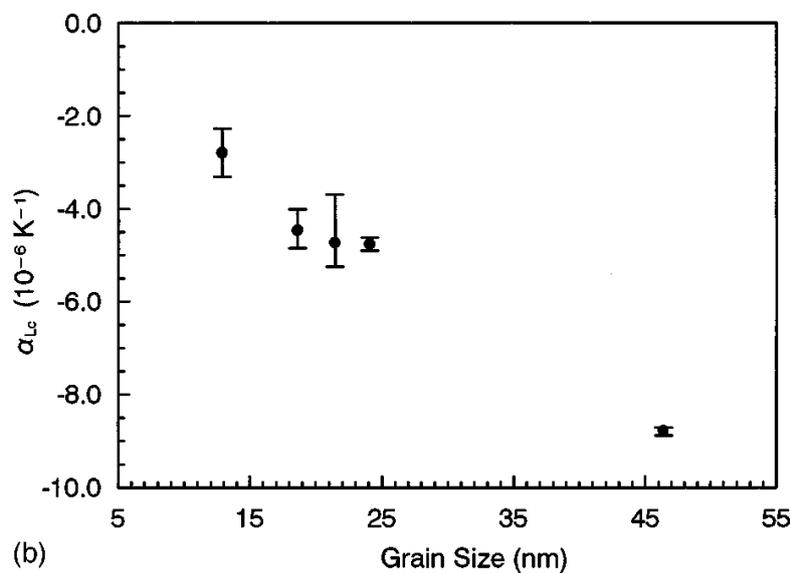
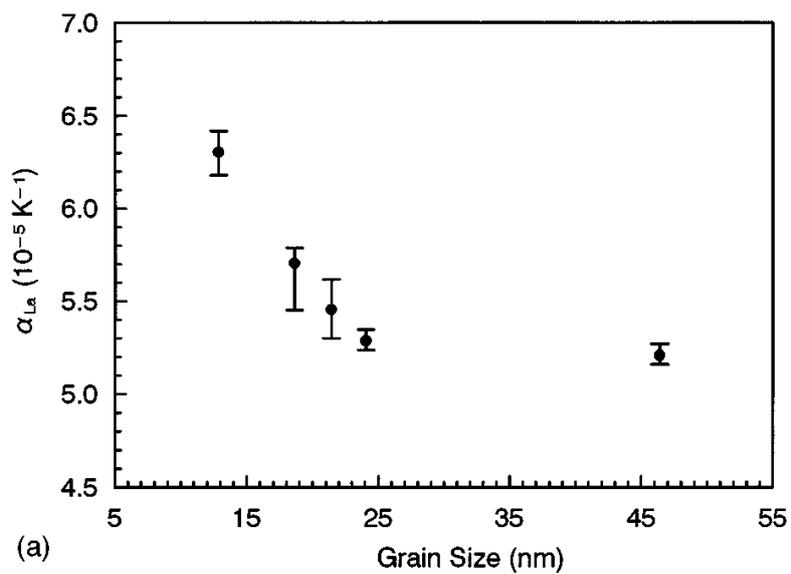


Fig. 4.1.4 Plots of the grain size dependence of the linear TECs along  $a$ -axis (a),  $c$ -axis (b) and the volume TEC (c). The dashed line is the literature value from Ref. 68.

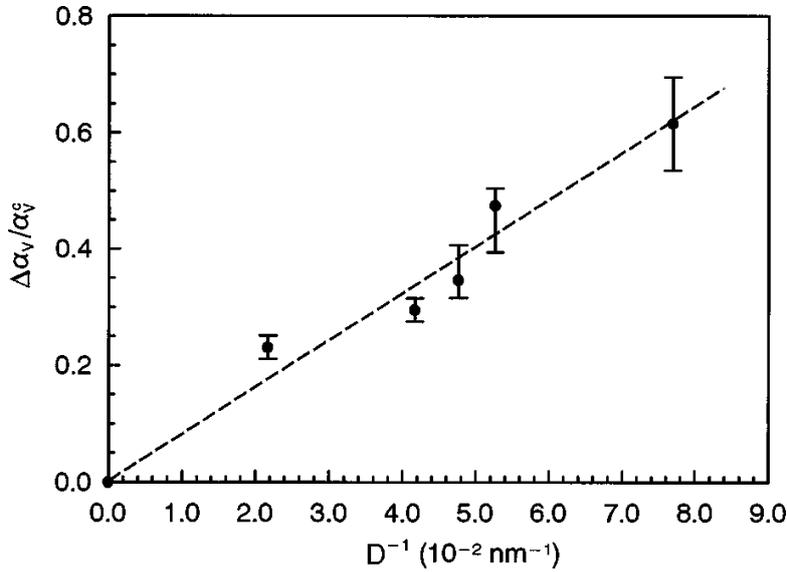


Fig. 4.1.7 A plot of the volume TEC variation  $((\alpha_V^{nc} - \alpha_V^c) / \alpha_V^c)$  with  $d^{-1}$ .

## 4.2 德拜因子和德拜温度

为了得到不同温度下的平均德拜因子  $\bar{B}(T)$ ，根据公式(7)，以  $\ln[I_{obs}(hkl) / I_{calc}(hkl)]$ 为纵坐标，以  $\tau^2 (\tau = 4\pi \sin \theta / \lambda)$ 为横坐标作图。图 4.2.1 是不同晶粒尺寸的纳米硒在 293 K 下的  $\ln[I_{obs}(hkl) / I_{calc}(hkl)] \sim \tau^2$ 图，图 4.2.2 是晶粒尺寸为 46 nm 硒在不同温度下的  $\ln[I_{obs}(hkl) / I_{calc}(hkl)] \sim \tau^2$ 图。对每套数据都可以用最小二乘法拟合而得到一条直线，由直线的斜率可以得到平均德拜因子  $\bar{B}(T)$ 。从图 4.2.1 可以看到，随着晶粒尺寸的减小，直线斜率的绝对值增加，也就是  $\bar{B}(T)$ 增大；对晶粒尺寸为 46 nm 的样品硒，它的德拜因子为  $2.6 \pm 0.2 \text{ \AA}^2$ ；而文献中的平均德拜因子为  $2.35 \text{ \AA}^2$ [71]。根据图 4.2.2，也可以看出温度越高， $\bar{B}(T)$ 值越大。

图 4.2.3 给出了不同晶粒尺寸的纳米晶体硒在不同温度下的平均德拜因子  $\bar{B}(T)$ 。显然， $\bar{B}(T)$ 同晶粒尺寸和温度都有关系：随着晶粒尺寸的减小， $\bar{B}(T)$ 下降并趋向粗晶硒的平均德拜因子；温度降低，各个样品的德拜因子减小。根据公式(8)， $\bar{B}(T) \sim T$ 的关系可以通过调节德拜温度  $\Theta_D$ 和静态原子位移  $\bar{B}_s$ 两个参量来

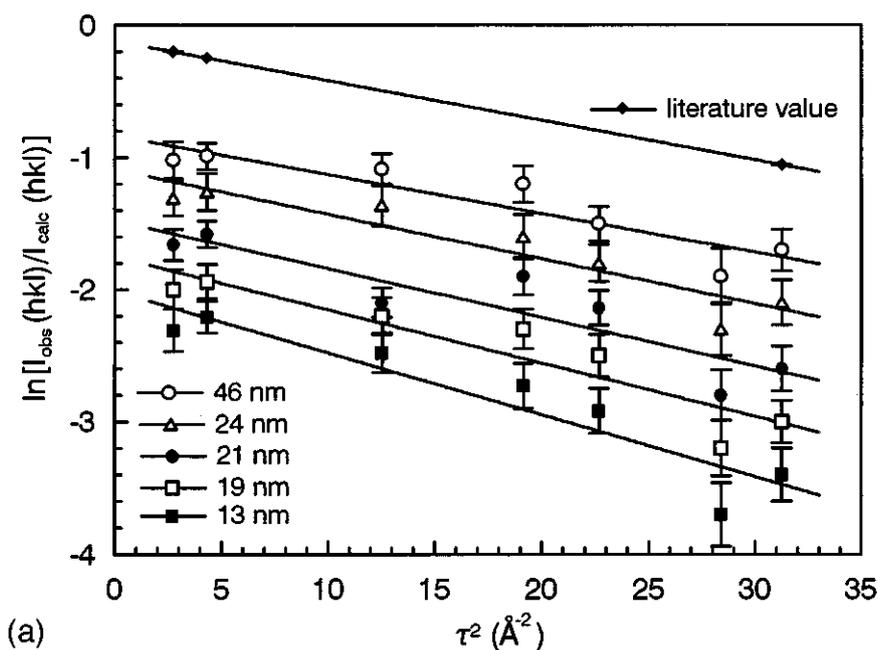


Fig. 4.2.1 The logarithm of integrated peak intensities derived by the calculated intensities for the nc Se samples with different grain sizes at 293 K. The least square fit is used to the measured data. The DWP can be obtained from the slope of the solid line.

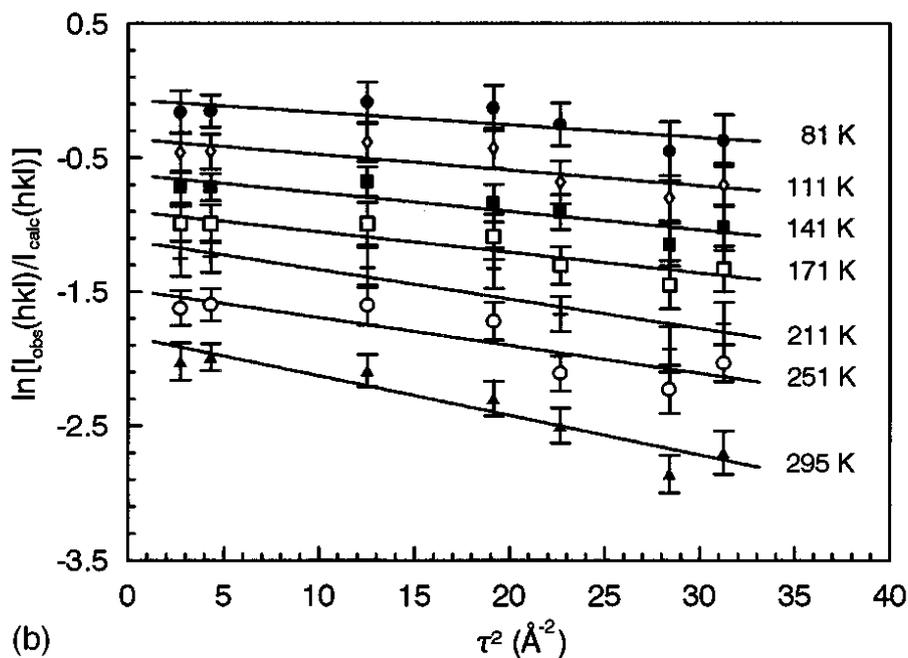


Fig. 4.2.2 The logarithm of integrated peak intensities derived by the calculated intensities for the nc Se samples with grain size 46 nm at different temperatures.

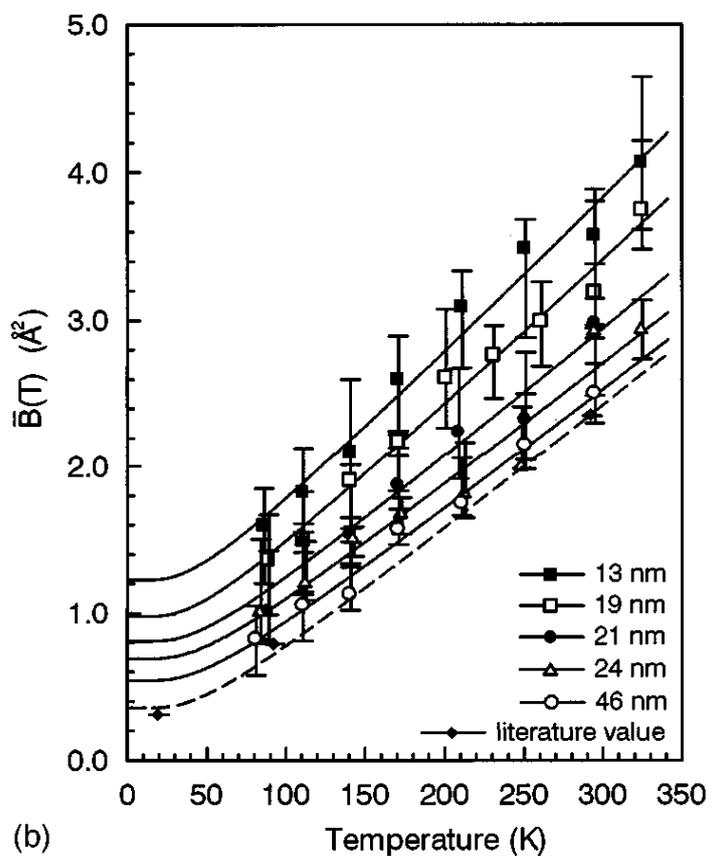
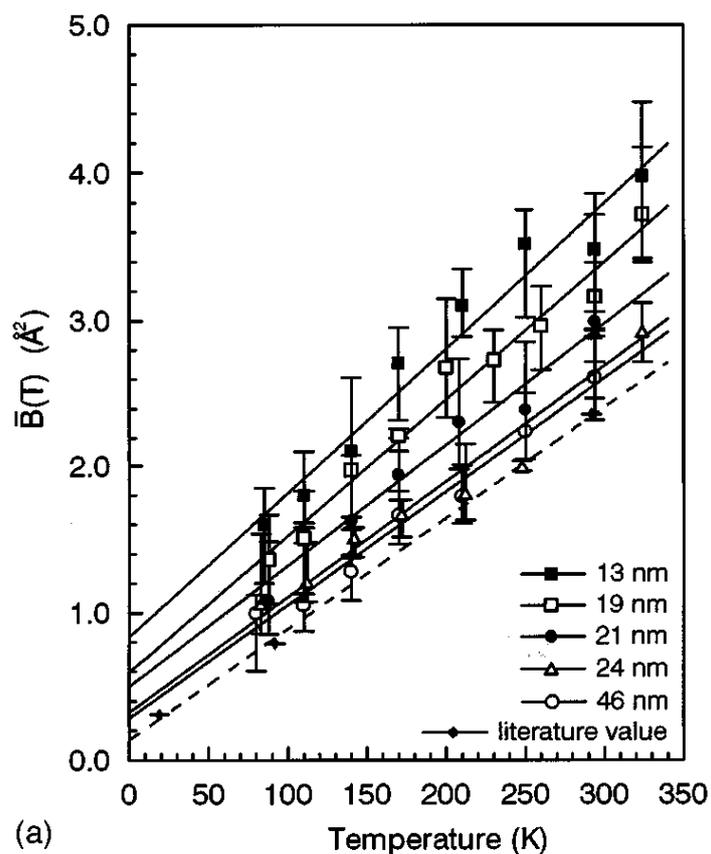


Fig. 4.2.3 The average DWP  $B(T)$  is plotted against temperature for different nc Se samples. The solid lines are the Debye model fitting of the measured data, and the dashed line represents the line fitted from the literature data in Ref. 71.

模拟出，图 4.2.3 中的实线就是用最小二乘法模拟得到的。模拟出的德拜温度 $\Theta_D$ 和静态原子位移 $\bar{B}_S$ 如表 3 所示。可以看到，德拜温度 $\Theta_D$ 和静态原子位移 $\bar{B}_S$ 都随着晶粒尺寸的变化而变化。比如，当晶粒尺寸从 13 nm 增大到 46 nm 时， $\bar{B}_S$ 从  $0.77 \pm 0.2 \text{ \AA}^2$  增加到  $0.14 \pm 0.1 \text{ \AA}^2$ ，从文献值模拟出的静态原子位移为  $0.08 \text{ \AA}^2$ [71]。由于平均德拜因子是静态原子位移和动态原子位移之和，所以，已知平均德拜因子 $\bar{B}(T)$ 和静态原子位移 $\bar{B}_S$ ，动态原子位移 $\bar{B}_T$ 就可以得到。图 4.2.4 给出了 293 K 下的平均德拜因子 $\bar{B}(293)$ 、静态原子位移 $\bar{B}_S$ 和动态原子位移 $\bar{B}_{293}$ 随晶粒尺寸的变化变化关系。可以看到，动态原子位移 $\bar{B}_{293}$ 随着晶粒尺寸的增加稍有减小，但是，

**TABLE 2.** A list of the static DWP and the Debye temperature for the nc Se samples, which were derived from the data fitting of the temperature dependence of the mean DWP  $\bar{B}(T)$  according to Eq. (5).

Sample	Static DWP, $B_S$ ( $\text{\AA}^2$ )	Debye temperature, $\Theta_D$ (K)
A	$0.77 \pm 0.15$	$118.8 \pm 2.1$
B	$0.53 \pm 0.10$	$122.1 \pm 2.0$
C	$0.44 \pm 0.13$	$130.0 \pm 1.6$
D	$0.27 \pm 0.12$	$133.1 \pm 1.7$
E	$0.14 \pm 0.08$	$134.0 \pm 1.4$
F <sup>†</sup>	0.08	135.9

<sup>†</sup>the value fitted from the literature value in Ref 26.

动态原子位移  $\bar{B}_{293}$  的减小程度要小于静态原子位移  $\bar{B}_s$  的减小程度，也就是，平均德拜因子  $\bar{B}(T)$  随晶粒尺寸的变化主要来自于静态原子位移  $\bar{B}_s$  的变化。

纳米晶体硒的静态原子位移的增加也可以认为是晶界数量的增加所致 [69, 70]，由两相模型，我们可以用如下的公式来描述纳米晶体硒的静态原子位移：

$$\bar{B}_s^{nc} = F_{gb} \bar{B}_s^{gb} + (1 - F_{gb}) \bar{B}_s^c \quad (14)$$

$F_{gb}$  是晶界体积分数，与晶粒尺寸的倒数成正比， $\bar{B}_s^{gb}$  和  $\bar{B}_s^c$  分别是晶界和晶内的静态原子位移。于是， $\bar{B}_s^{nc}$  相对于粗晶硒的  $\bar{B}_s^c$ ， $\frac{\Delta \bar{B}_s}{\bar{B}_s^c} = \frac{\bar{B}_s^{nc} - \bar{B}_s^c}{\bar{B}_s^c}$ ，应该与  $1/d$  成正比。如图 4.2.5 所示， $\bar{B}_s^{nc}$  和  $1/d$  可以用直线来模拟，这一结果与超细粉冷压法制备的纳米晶体 Cr 的静态原子位移同晶界体积分数的关系相似，说明了两相模型也可以用来描述静态原子位移同晶粒尺寸的变化关系。

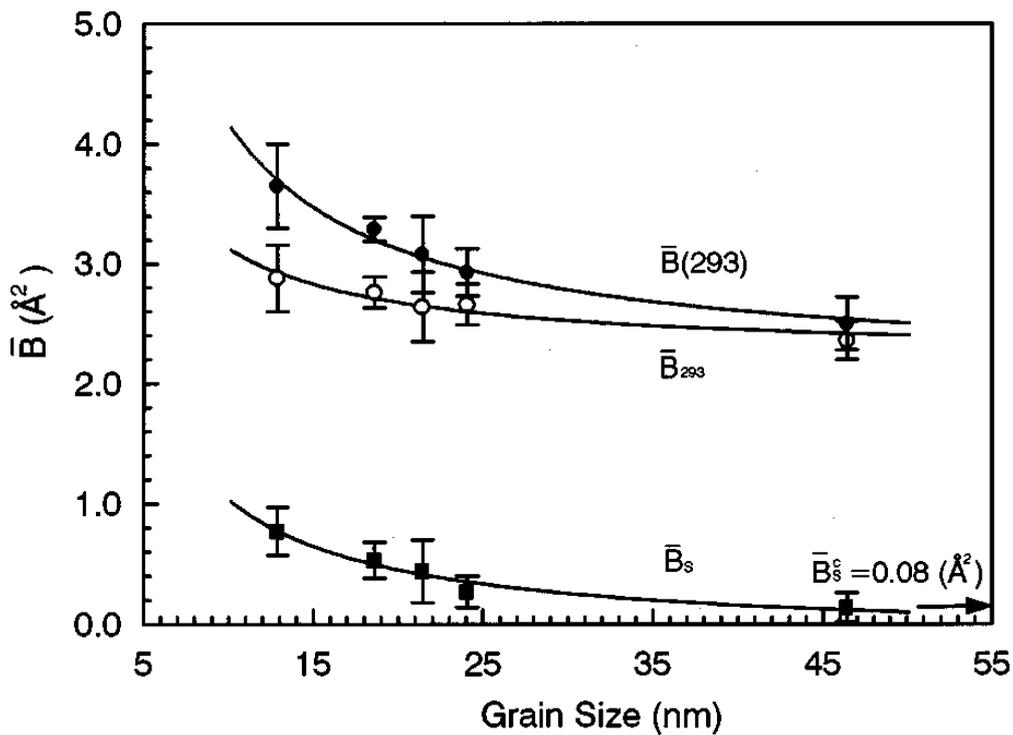


Fig. 4.2.4 Plots of the mean DWP, the static and the thermal DWP and the thermal DWP at 293 K fitted from Debye model versus the mean grain size.

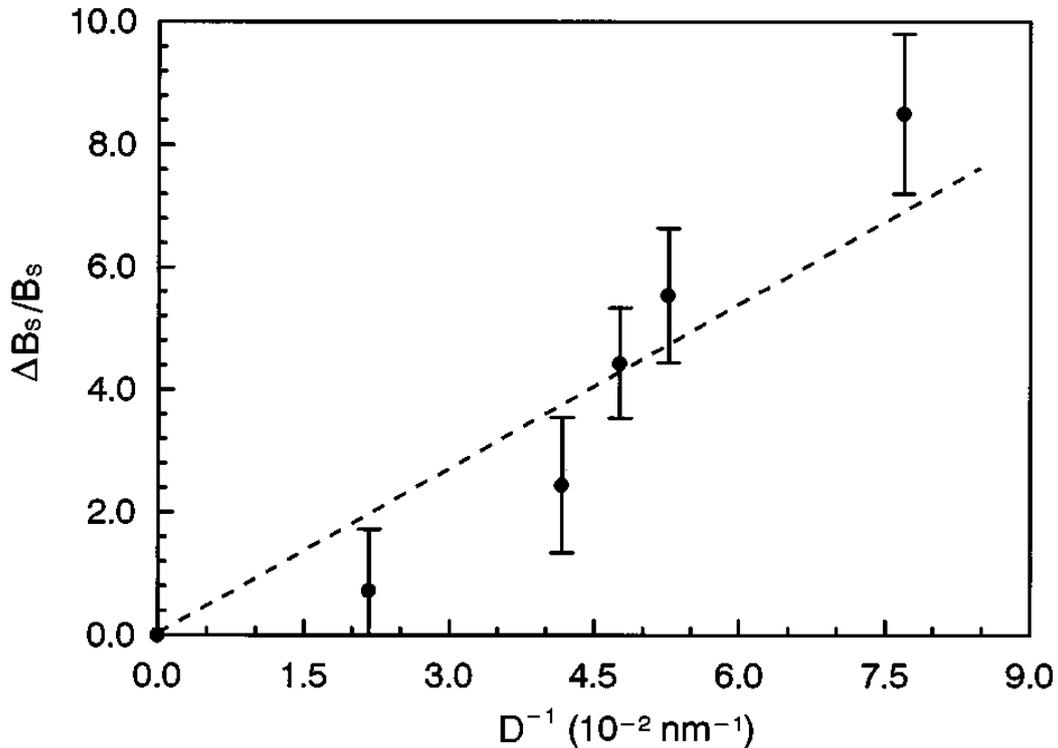


Fig. 4.2.5 A plot of the static atomic displacement change  $((\bar{B}_s^{nc} - \bar{B}_s^c) / \bar{B}_s^c)$  versus  $d^{-1}$ .

许多实验表明，纳米超细粉末(Cr[49]、Pd[72, 73]、Au[74, 75]、Pb[54])的静态原子位移都要比相应的块状晶体的大，Ohshima[75]在 112-298 K 的温度范围内测试了惰性气体沉积的金超细粉，发现同相应的粗晶材料相比，超细粉金的动态原子位移有一个非常小的增加，而静态原子位移却有相当大的增加。对超细粉冷压法制备的纳米晶体 Pd, Eastman[58]报导了其静态原子位移比相应的粗晶材料增大很多，而动态原子位移几乎不变。这些结果连同本实验的结果都说明了纳米晶体的平均德拜因子比相应的粗晶材料的大主要来自静态原子位移的贡献。

图4.2.6给出了从 $\bar{B}(T) \sim T$ 模拟而得到的德拜特征温度随晶粒尺寸的变化关系。当晶粒尺寸从 46 nm 减小到 13 nm 时，德拜特征温度从  $134 \pm 1$  K 减小到  $119 \pm 2$  K。纳米晶体硒的德拜特征温度都要小于从文献值模拟的德拜特征温度 ( $\Theta_D^c = 136\text{K}$ ) [71]，晶粒尺寸为 46 nm 硒的德拜特征温度接近  $\Theta_D^c$ 。

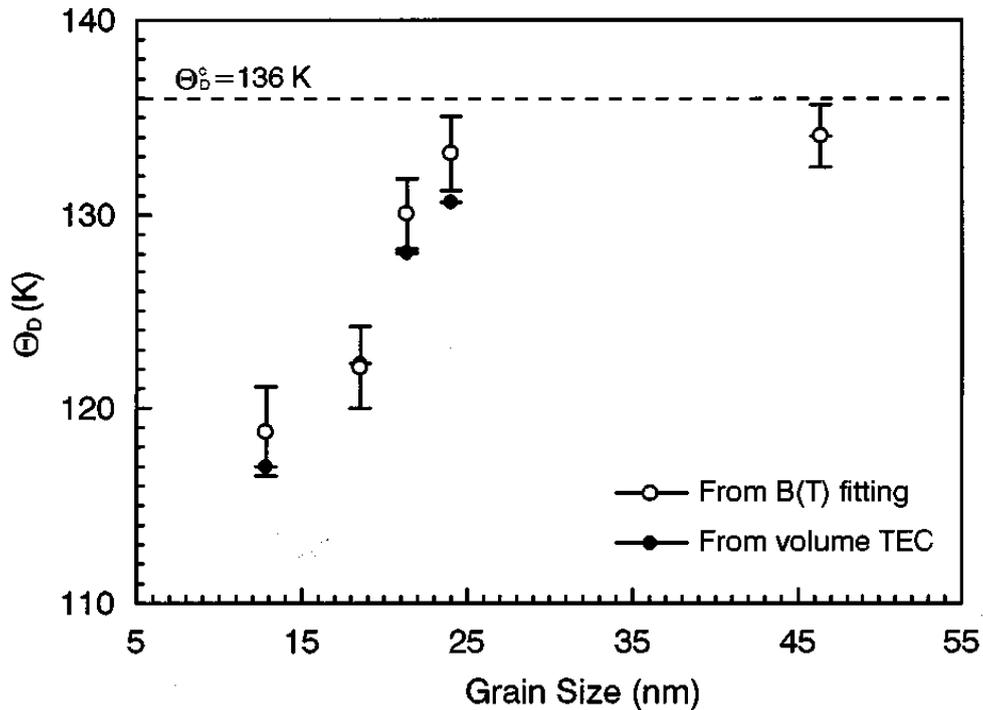


Fig. 4.2.6 Plots of the Debye characteristic temperature (which was obtained from the fitting of the grain size dependence of  $B(T)$ , open circles) and the Debye characteristic temperature (which was derived from the measured volume TEC values, solid circles) against the mean grain size.

根据 Lindemann 方程和 Grüneisen 固体理论[68, 76], 德拜特征温度与体膨胀系数有如下关系:

$$\Theta_D = c / \sqrt{\alpha_V V^{2/3} A_r} \quad (15)$$

$c$ ,  $A_r$  和  $V$  分别为常数, 相对原子质量和硒的摩尔体积。根据这一关系, 德拜特征温度可以由体膨胀系数计算得到。图 4.2.6 给出了两种计算方法得到的德拜特征温度, 显然, 它们相互符合得很好。随着晶粒尺寸的减小, 纳米晶体硒的德拜特征温度减小, 且在晶粒尺寸小于 20 nm 的时候下降较快。

减小的德拜特征温度在纳米粉末中也有报道, 颗粒度为 15 nm 的银粉的德拜特征温度为 156 K, 比相应的块状晶体银减小了 25%[55]。粒度为 10 nm 的金粉的德拜特征温度比块状晶体材料减小了 15%[75], 在用纳米超细粉压成的纳米材料中(Pd[58]、Sn[56]), 减小的德拜特征温度也有报导; 在超塑变形法制备的纳米晶体铜中, 特征温度比粗铜减小了 20%[77]。

特征温度是反映原子间结合力的一个物理量，原子间的结合力越强，特征温度的值就越大；纳米晶体硒的特征温度的减小说明了原子间的结合力减弱，这同测得的德拜因子的规律相一致，随着晶粒尺寸的减小，原子偏离平衡位置的程度增大，使原子间的结合力减小。事实上，增加的德拜因子会使弹性模量减小，从而也就使特征温度降低。膨胀系数与原子的过剩体积有关，热力学的计算表明：膨胀系数会随着原子过剩体积的增加而增加，而原子过剩体积又与静态的原子位移有密切的关系；一个大的静态的原子位移必然会导致原子过剩体积的增加。因此，纳米晶体硒的热振动特性与其微观结构特性符合得很好。

### 4.3 小结

通过原位定量低温 XRD 实验，我们得到纳米晶体硒有如下热振动特性：

(1)、nc-Se 的点阵参数  $a$  随温度的减小(325~88 K)而减小，而  $c$  却随温度的减小而增加，即沿  $c$ -轴具有负的膨胀系数。nc-Se 沿  $a$ -轴、 $c$ -轴的膨胀系数都随晶粒尺寸的减小(46~13 nm)而增加( $(9.6\pm 0.1)\times 10^{-5}\sim(12.6\pm 0.3)\times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $(-8.8\pm 0.1)\times 10^{-5}\sim(-2.8\pm 0.3)\times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ )，体膨胀系数随晶粒尺寸的变化符合  $1/d$  规律。

(2)、Debye 理论模拟表明：nc-Se 的动态原子位移和静态原子位移都随晶粒尺寸的减小(46~13 nm)而增加( $2.5\pm 0.2\sim 2.8\pm 0.3 \text{ \AA}^2$ ,  $0.14\pm 0.1\sim 0.77\pm 0.2 \text{ \AA}^2$ )，结果使 Debye 因子(动态原子位移和静态原子位移之和)随晶粒尺寸的减小(46~13 nm)而增加，但静态原子位移的增加占主要地位。表明了 nc-Se 随晶粒尺寸减小缺陷(点缺陷等)增多。

(3)、nc-Se 的 Debye 特征温度随晶粒尺寸减小(46~13nm)而明显减小( $134\pm 1\sim 119\pm 2\text{K}$ )，反映了其原子间的相互作用力随晶粒尺寸的减小而减弱。

## 第五章 总结

通过常温和低温的定量 XRD 测试和线型模拟,我们得到了具有不同晶粒尺寸的 nc-Se 的微观结构特征和热振动特性:

(1)、nc-Se 的背底散射强度随晶粒尺寸的减小(70~13 nm)而略有增加(11±7%),反映了 nc-Se 晶界不存在“gas-like”状态,但晶内晶界有较大的原子缺陷(点缺陷等)。

(2)、nc-Se 的 X 射线衍射线可由 Pseudo-Voigt 函数模拟,其中 Lorentz 含量大于 Gauss 含量,且 Lorentz 含量随晶粒尺寸的减小(70~13nm)而减小(84±8~62±1%)。

(3)、nc-Se 的原子平均微观畸变与平均晶粒尺寸成反比(1/d 规律)。说明了晶界对原子平均微观畸变的影响占主要地位。随晶粒尺寸的减小,nc-Se 原子微观畸变的各向异性增加。

(4)、nc-Se 的点阵参数  $a$  随晶粒尺寸的减小(70~13 nm)而明显增加(0.3±0.04%),而  $c$  却随晶粒尺寸的减小(70~13 nm)而稍有减小(0.1±0.03%),结果使晶胞体积随晶粒尺寸的变化符合 1/d 规律。反映了非晶晶化法制备的纳米材料点参变化主要受晶界含量的影响。

(5)、低温 XRD 实验表明:nc-Se 的点阵参数  $a$  随温度的减小而减小,而  $c$  却随温度的减小而增加,即沿  $c$ -轴具有负的膨胀系数。nc-Se 沿  $a$ -轴、 $c$ -轴的膨胀系数都随晶粒尺寸的减小(46~13 nm)而增加( $(9.6±0.1)×10^{-5}~(12.6±0.3)×10^{-5} K^{-1}$ ,  $(-8.8±0.1)×10^{-6}~(-2.8±0.3)×10^{-6} K^{-1}$ ),体膨胀系数随晶粒尺寸的变化符合 1/d 规律。

(6)、Debye 模型模拟表明:nc-Se 的动态原子位移和静态原子位移都随晶粒尺寸的减小(46~13 nm)而增加( $2.5±0.2~2.8±0.3\text{Å}^2$ ,  $0.14±0.1~0.77±0.2\text{Å}^2$ ),结果使 Debye 因子(动态原子位移和静态原子位移之和)随晶粒尺寸的减小而增加,但静态原子位移的增加占主要地位。表明了 nc-Se 随晶粒尺寸减小缺陷(点缺陷等)增多。

(7)、nc-Se 的 Debye 温度随晶粒尺寸减小(46~13nm)而明显减小(134±1~119±2 K),反映了原子间的相互作用力晶粒尺寸的减小而减弱。

## 致 谢

我的论文工作是在卢柯研究员的悉心指导下完成的。三年来，他对实验方案的设计和实验结果的分析讨论以及文章的修改等方面倾注了大量的心血，给予了我细致的指导和帮助。他坦荡的胸襟和严谨的治学作风以及敏锐的科研洞察力和渊博的学识，都给我产生很大的影响；有幸的是，我博士期间继续从师于卢柯研究员，在以后的几年里还要得到他的指导和帮助，在此谨向卢柯老师表示最诚挚的感谢！

在 XRD 的实验中，我要特别感谢张凯老师，他在实验操作和分析上给予了我极大的帮助，在此谨向张凯老师表示最诚挚的感谢！此外，还得到林树智、张喜章等老师的帮助，在此表示感谢！

在本论文的工作中，胡壮麒院士、全明秀研究员、丁炳哲研究员、孙秀魁研究员以及李树苓、李谷松、杨耀库、周飞、金朝晖等三室的全体老师给予了许多帮助，在此表示感谢！本论文还得到了师兄生红卫、孙年祥等组内老师、同学的大量帮助，我们组是一个团结向上、拼搏进取的组，良好的科研氛围给了我很好的影响，在此表示诚挚的感谢！

感谢张常青小姐在本论文的文字输入工作中给予的大力支持。

我非常感谢多年来始终关心、帮助、支持我的父母和亲友，二位老人为了孩子的学业付出了很大的代价。我还特别感谢我的女友对我的支持和关心！

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，我很愿意从您那里获得教诲。

### 参考文献:

1. H.Gleiter, *Pog. Mater. Sci.* **33**, 233(1989).
2. K.Lu, H.Y. Zhang, Y.Zhong and H.J. Fecht, *J. Mater. Res.* (1997) in print.
3. K.Lu, W.D. Wei and J.T. Wang, *Scr. Metall. Mater.* **24**, 2319(1990).
4. S. Ramasamy, J.Jiang, R.Birringer, U.Gonser and H. Gleiter, *Solid State Commun.* **74**, 851(1990).
5. P.Buffat and J.P. Borel, *Phys. Rev.* **A13**, 2287(1976).
6. B.H. Kear, R.W. Siegel and T.Tsakalacos (eds.), *Nanostruct. Mater.* **3** (1-2) (1992).
7. H.Gleiter, in N.Hansen, A.Horsewell, T.Leffers and H.Lilholt (eds.), *Deformation of Polycrystals, Mechanism and Microstructures*, Riso National Laboratory, Danmark, 15(1981).
8. J.W. Nieman, J.R. Weertman and R.W. Siegel, *J. Mater. Res.* **6**, 1012(1991).
9. H.Gleiter, *Nanostruct. Mater.* **6**, (1995).
10. H.E. Schaefer and R.Wurschum, *Phys. Lett.* **A199**, 370(1987); L.Bruss, *IEE J.Quantum Electron QE-22*, 1909(1986).
11. K.Lu, *Mater. Sci. Eng. Report*, **16**, 161(1996).
12. K.Lu, J.T. Wang and W.D. Wei, *J. Appl. Phys.* **69**, 522(1991).
13. X.D. Liu, J.T. Wang and B.Z. Ding, *Scr. Metall. Mater.* **28**, 59(1993).
14. H.Y. Tong, J.T. Wang, B.Z. Ding, H.G. Jiang and K. Lu, *J. Non-cryst. Solids* **150**, 444(1992).
15. Q.Jiang, R.Luck and B.Predel, *Z.Metallik* **81**, 94(1990).
16. M.M. Nicolans, H.R. Sinning and F.Haessner, *Mater. Sci. Eng.* **A150**, 1019(1992).
17. B.H.J. Buschow, *J. Less-Common Metals* **79**, 243(1981).
18. N.X. Sun, K. Zhang, X.H. Zhang, X.D. Liu and K.Lu, *Nanostruct. Mater.* **7**, 637(1996).
19. N.Nagasima and N.Kubota, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 54(1977).
20. Y.L. He and X.N. Liu, *Acta Electron Sinica*, **4**, 70(1982).

21. H.Y. Zhang, Z.Q. Hu and K.Lu, *Nanostruct. Mater.* **5**, 41(1995)
22. M.L. Sui, L.Y. Xiong, W.Deng, K.Lu, S.Patu and Y.Z. He, *J. Appl. Phys.* **69**, 4451(1991).
23. J.Eckert, J.C. Holzer, C.E. Krill III and W.L. Johnson, *Mater. Sci. Forum.* **88-90**, 505(1992).
24. H.J. Fecht, E.Hellstern, Z.Fu and W.L. Johnson, *Adv. Powder Metall.* **1**, 111(1989).
25. M.A. Morris, *Mater. Sci. Forum.* **88-90**, 671(1992).
26. M.A. Morris and D.G. Morris, *J. Mater. Sci.* **26**, 4687(1991).
27. M.L. Trudeau, R.Schulz, D.Dussault and A.Van Neste, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 99(1990).
28. A.A. Nazarov, A.E. Romanov and R.Z. Valiev, *Acta Metall. Mater.* **41**, 1033(1993).
29. K. Zhang, I. V. Alexandrov, R. Z. Valiev, and K. Lu, *J. Appl. Phys.* **88**, 5617 (1996).
30. K.E. Gonsalves, R.R. Strutt, T.D. Xiao and P.G. Klements, *J. Mater. Sci.* **27**, 323(1992).
31. A.E. El-sherik, G.Palmbo and K.T. Aust, *Nanostruct. Mater.* **2**, 383(1993).
32. R.Z. Valiev, N.A. Krasiniko and N.K. Tsenev, *Mater. Sci. Eng.* **A137**, 35(1991).
33. R. Birringer, *Mater. Sci. Eng.* **A117**, 11(1989).
34. H.E. Schaefer, R.Wurschum, R.Birringer and H.Gleiter, *J. Less-common Metals*, **140**, 161(1988).
35. X.Zhu, R.birringer, U.Herr and H.Gleiter, *Phys. Rev. B* **35**, 9085(1987).
36. G.J. Thomas, R.W. siegel and J.M. Eastman, *Scr. Metall. Mater.* **24**, 201(1990).
37. R.W. siegel and G.J. Thomas, *Ultramicroscopy* **40**, 376(1992).
38. S.K. Ganapathi and D.A. Rigney, *Scr. Metall. Mater.* **24**, 1675(1990).

39. M.L. Trudeau, A. Van Neste and R. Schulz, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **206**, 487(1991).
40. D.X. Li, D.H. Ping, H.Q. Ye, X.Y. Qin and X.J. Wu, *Mater. Lett.* **18**, 29(1993).
41. R. Z. Valiev, *Nanostruct. Mater.* **6**, 73 (1995).
42. R.Z. Valiev, A.V. Korznikov and R.R. Mulyukov, *Mater. Sci. Eng.* **A168**, 141(1993).
43. G.W. Nieman, J.R. Weertman and R.W. Siegel, In R.S. Averback, J. Bernhole and D.L. Nelson (eds.), *Clusters and Cluster-assembled Materials*, Pittsburgh, 93(1991).
44. K. Lu and M.L. Sui, *J. Mater. Sci. Technol.* **9**, 419(1993).
45. X.D. Liu, K. Lu, B.Z. Ding and Z.Q. Hu, *Chinese Sci. Bulletin* **39**, 806(1994).
46. X.D. Liu, H.Y. Zhang, K. Lu and Z.Q. Hu, *J. Phys.* **B6**, 497(1994).
47. S. Veprek, Z. Iqbal and F.A. Sarott, *Phil. Mag.* **B45**, 137(1982).
48. J. A. Eastman and L. J. Thompson, in *Interface Between Polymers, Metals, and Ceramics*, **153**, 27 (Materials Research Society, Pittsburgh, 1989).
49. M. R. Fitzsimmons, J. A. Eastman, M. Müller-Stach and G. Wallner, *Phys. Rev.* **B44**, 2452 (1991).
50. I. V. Aleksandrov and R. Z. Valiev, *the Physics of Metals and Metallography* **77**, 623(1994).
51. J. A. Eastman and M. R. Fitzsimmons, *J. Appl. Phys.* **77**, 522 (1995).
52. E. Hellstern, H. J. Fecht, Z. Fu, and W. L. Johnson, *J. Appl. Phys.* **65**, 305 (1989).
53. G. W. Nieman, J. R. Weertman, and R. W. Siegel, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **206**, 493 (1991).
54. V. Novotny, T. M. Holden, and G. Dolling, *Can. J. Phys.* **52**, 748 (1974).
55. Y. Kashiwase, I. Nishida, Y. Kainuma, and K. Kimoto, *J. Phys.* **38**, C2-57 (1977).
56. L. B. Hong, C. C. Ahn, and B. Fultz, *J. Mater. Res.* **10**, 2408 (1995).

- 
57. J. Jiang, S. Ramasamy, R. Birringer, U. Gonser and H. Gleiter, *Solid State Comm.* **80**, 525 (1991).
58. J. A. Eastman, M. R. Fitzsimmons, and L. J. Thompson, *Philos. Mag. B* **66**, 667 (1992).
59. B. E. Warren, *X-ray Diffraction*, (Dover, New York, 1990), p. 251.
60. D. E. Cox, J. B. Hastings, L. P. Cardoso, and L. W. Finger, *Mater. Sci. Forum.* **9**, 1 (1986).
61. J. I. Langford, R. Delhez, Th.H. de Keijser, and E. J. Mittemeijer, *Aust. J. Phys.* **41**, 173 (1998).
62. H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd Edition, (1974), p. 662.
63. J. Labell, A. Zagofsky, and S. Pearman, *J. Appl. Cryst.* **8**, 499 (1975).
64. G. Platbrood, *J. Appl. Cryst.* **16**, 24 (1983).
65. M. L. Sui and K. Lu, *Mater. Sci. Eng. A* **179-180**, 541 (1994).
66. X. D. Liu, K. Lu, B. Z. Ding, and Z. Q. Hu, *Nanostructured Mater.* **2**, 581 (1993).
67. J. A. Eastman, M. R. Fitzsimmons, L. J. Thompson, and A. C. Lawson. *Nanostruct. Mater.* **1**, 465 (1993).
68. *American Institute of Physics Handbook*, 2nd ed., edited by D. E. Gray *et al.* (McGraw-Hill, New York, 1963), p. 4-66
69. H. J. Klam, H. Haln, and H. Gleiter, *Acta Metall.* **35**, 2101 (1987).
70. R. Birringer and H. Gleiter, in *Advance in Materials Science, Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, edited by R. W. Cahn (Pergamon Press, Oxford, 1988), p. 339.
71. *International Tables for X-ray Crystallography III*, edited by C. H. Macgillavry and G. D. Rieck (Reidel, Dordrecht, 1983), p. 239.
72. K. Ohshima, S. Yatsuya, and J. Harada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 3071 (1981).
73. M. Minagaki, Y. Sasaki, and M. Sakai, *J. Mater. Sci.* **18**, 1803 (1983).
74. J. Harada, S. Yao and A. Ichimiya, *J. Phys. Soc. Japan.* **48**, 1625 (1980).

75. K. Ohshima, S. Yatsuya and J. Harada, *J. Phys. Soc. Japan.* **48**, 1631 (1980).
76. *Thermodynamics of Solids*, edited by R. A. Swalin (Wiley, New York, 1972).
77. K. Zhang and K. Lu, to be published.

## 发表论文目录

**1. Structure Characteristics of Nanocrystalline Element Selenium with Different Grain Sizes.**

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

Phys. Rev. **B**, 1 Dec 1997; v.56, no.22, p.14322-14329.

**2. Grain Size Dependence of Thermal Properties of Nanocrystalline Element Selenium Studied by Means of X-ray Diffraction.**

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

Phys. Rev. **B**, 1 Dec 1997; v.56, no.22, p.14330-14337.

**3. Lattice Instability in The Solid-state Amorphization of Fe(Al) Solid Solution by Mechanical Alloying.**

H.W. Sheng, **Y.H. Zhao**, Z.Q.Hu and K.Lu.

Phys. Rev. **B**, 1997 1 Aug 1997; v.56, no.5, p.2302-2305.