

一级固态相变中的耗散函数^{*}

II. VO₂ 中的变温结构转变

张进修 杨朝晖

(物理学系)

摘 要

测量了多晶VO₂在结构相变过程中的低频内耗和模量随温度、变温速率以及测量频率的变化,观测到相变内耗峰和明显的模量极小值。利用内耗和模量随升温速率及测量频率变化的数据,计算出了VO₂陶瓷在升温相变过程中的耗散函数 $\Delta G_R(T)$ 。它表征了相变过程中的能量耗散率和相界面的动性。

关键词 一级相变, 二氧化钒, 耗散函数, 界面动性, 内耗

1 引言

文[1]给出了引入交互作用驱动力后的界面运动方程,解得了一级相变过程中的低频内耗和模量亏损的表达式,并由内耗数据求出了相变过程耗散函数表达式^[1]。为了检验该理论的正确性并建立起用耗散函数来研究一级相变特征的方法,本文选用VO₂陶瓷中的结构相变来进行实验研究。

除了VO₂在结构相变过程中存在明显的内耗峰和模量极小值,因而其实验数据对于耗散函数 ΔG_R 的计算十分合适外,还有实际应用方面的理由。V-O系是一个具有多种化学计量配比化合物的系统,其中的VO₂在340K附近存在一个由低温单斜到高温四方的结构相变;在发生上述结构相变时伴随着电阻率的急剧变化(10⁴~10⁶倍),因而使材料的电阻率由半导体范围改变至金属范围,所以又称为半导体-金属转变或绝缘-导电转变^[2]。这种电阻率的急剧变化使VO₂陶瓷成为一种很有潜在应用前景的相变热敏功能材料^[3]。因此,研究相变中的耗散函数和电阻突变比之间的关系,将会为相变功能材料的设计提供有用的信息。

2 试样和实验方法

先用盐酸将V₂O₅还原成VOCl₂溶液,然后在通入CO₂的条件下将VOCl₂溶液滴入NH₄HCO₃中以制得VOCO₃紫色晶状沉淀;将沉淀物于氩气保护下加热至350℃即可获得VO₂粉末。用粉末冶金法将VO₂粉末压制成条(60×6×2 mm³),于1050℃烧结半小

本文1989年10月17日收到

• 国家自然科学基金和中山大学科研基金资助项目

时炉冷即得VO₂陶瓷的片条状试样。烧结及冷却过程均需用氩气流进行保护。为了克服VO₂陶瓷的机械性能差而不能经受热循环和装样的缺点,我们采用氧化处理的增韧方法,使试样的韧性大为提高,可经受50次以上的热循环和在干燥条件下放置10个月,甚至在装样操作和坠地试验中均不会断裂。

电阻测量是用4端电位法进行的,所用恒电流为1 mA。结构测量用日产D_{max}-3A型X-衍射仪,DSC测量采用Perkin-Elementer DSC-2C型扫描量热分析仪。

内耗测量是在MFIFA-1型多功能内耗仪(中国科学院固体物理研究所制)上进行的。采用强迫振动法在同一次线性升温过程用3个频率同时测量内耗 $Q^{-1}-T$ 以及模量 $M-T$ 曲线。所用频率为0.5Hz, 1.58Hz及5 Hz;所用线性变温速率为0.25K/min, 0.5K/min, 1 K/min, 2.5K/min和5 K/min。内耗测量精度为1%,相对模量的精度优于0.5%,温度测量精度为±0.2K。测量内耗及模量时所用的应变振幅为 1×10^{-5} 。温度控制、内耗及模量的测量和计算、数据打印和实时作图等均由IBM-PC计算机按预设程序自动完成。

由于V₂O₅在室温至120℃范围内无相变发生,所以晶界上少量V₂O₅的存在不影响晶内VO₂材料的特征相变行为。

3 实验结果

图1给出了VO₂试样的电阻 $R-T$ 曲线。由图可见试样在升温过程中于64℃开始发生转变(T_s),于78℃转变完毕(T_f);而降温逆转变则于72℃发生(T'_s),59℃结束(T'_f)。可见这种相变的 $T'_s > T_s$,所以两相平衡温度 T_0 在升温 and 降温时应该不同。这一情况和热弹性马氏体一样,因此应采用热弹性马氏体相变方法定义两相平衡温度^[4],即升温时的两相平衡温 $T'_0 = 1/2(T_s + T'_f)$,

降温时的 $T''_0 = 1/2(T'_s + T_f)$ 。

测量了试样在转变前后的X-射线衍射图。在室温的衍射图中,诸衍射线均已可用ASTM卡片中的VO₂谱线进行标定,所有强衍射线均为单斜VO₂的衍射线,但也出现弱的V₂O₅的衍射线,这是氧化增韧的结果。而120℃时试样在高温时的衍射图中,除了两条强线为加温用镍片的谱线和一些弱的V₂O₅谱线外,其余的强线均为四方结构($a = 4.55 \text{ \AA}$, $c = 5.70 \text{ \AA}$)VO₂的谱线。可见试样在室温至120℃时已发生了单斜-四方转变。由于晶界上V₂O₅所占体积份数小于5%,所以它不会对多晶VO₂的相变行为造成实质性的影响。

还测定了扫描速率为5.0K/min时的升、降温DSC图。升温时的相变在55.8℃(T_s)至81.6℃(T_f)

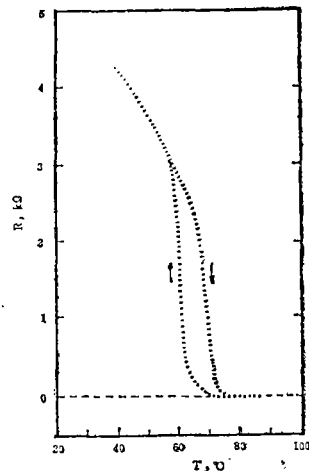


图1 VO₂在升、降温时的R-T曲线
Fig. 1 Plot of R vs. T of VO₂ during ascending and descending

发生，而降温时的相变在76.3°C (T'_s)至54.0°C (T'_f)发生。升温时的DSC峰处于70.6°C,降温时的DSC峰处于61.4°C。升温吸热量与降温放热量之差为0.09Cal/gram,这一焓差是升、降温时由于点阵重组而耗散掉。

图2给出了升温相变过程中的内耗 $Q^{-1}-T$ 及相对切变模量 $M-T$ 曲线。所用的测量频率 f 为0.5Hz、1.58Hz和5.0Hz；所用的升温速度 \dot{T} 为0.25K/min(2a), 1.0K/min(2b)及2.5K/min(2c)。由图可见,内耗曲线随 \dot{T} 的增大及 f 的降低而升高,内耗峰温 T_p 不随测量 f 而改变,但随 \dot{T} 的增大而移向高温。模量曲线则在相变过程中出现明显的极小值,这个极小值的出现是相变时声子模的软化和界面运动引起的模量亏损相叠加的结果。由图可见,模量下降量 $\Delta M/M$ 随 \dot{T} 及 f 的变化而改变的规律与 Q^{-1} 相同,极小值处的温度与内耗峰温的位置一致。关于声子模软化所占的分量我们将在下面进行计算。

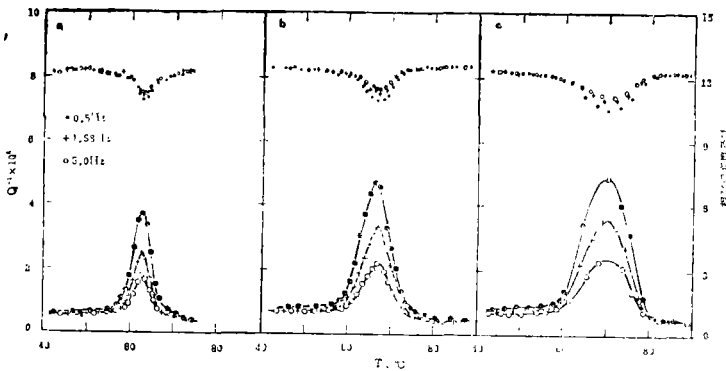


图2 VO₂在相变过程中的 $Q^{-1}-T$ 及 $M-T$ 曲线

Fig.2 Plot of Q^{-1} vs. T and M vs. T of VO₂ in the process of phase transformation

4 数据分析与耗散函数的计算

按照文[I]所计算得的相变过程内耗的表达式为

$$Q^{-1} = A(F)\alpha^2(\omega)(\dot{T}/\omega)^n + B(F)\alpha^2(\omega)\omega \tag{1}$$

其中 $A(F) = CC'B_m A_1 A' M / \pi \omega_0^2$ (2)

$$B(F) = CA'n_i M / \omega_0^4 \tag{3}$$

此处 α 及 C' 分别为耦合系数和交互作用系数, A' 为单位体积中相界面的总面积, M 为材料的切变模量, n_i 和 ω_0 分别为界面的单向阻尼系数和共振频率, A_1 则为有效驱动力 $\Delta G' = \Delta G - \Delta G_R = A_1 \dot{T}^n t^n$ ($T = T_s$ 时, $t = 0$)中依赖于温度的系数。按照文[I]所提出的程序,计算 ΔG_R 函数可分如下3个步骤。

4.1 耦合系数 α 对 ω 的依赖关系

由于 $\alpha/2\epsilon_0 = Q^{-1}/(\Delta M/M)$ (此处 ϵ_0 为相变时的体积变化百分比,是一个 10^{-2} 数量级的常数)^[1],因此,作出了 $Q^{-1}/(\Delta M/M)$ 曲线随 ω 的变化即可求得 α 对 ω 的依赖关

系。图3给出了 $Q^{-1}/(\Delta M/M)$ 对 T 的依赖关系图(自上而下,频率为0.5, 1.58和5.0Hz),可见它们是一组逐渐增大到饱和值的曲线。由于与声子模软化有关的模量变化与 T 无关;而按文[1]中(15)式和(19)式的结果,界面运动引起的内耗和模量亏损则与 T 有关,因此稳定值部份代表了界面运动的贡献^[5]。由图可见,稳定值部份随的 f 增大而降低,即 α 随 f 的增大而降低,图4给出了 α 对 ω 的拟合曲线,其斜率为0.2。可见 α 可表示为

$$\alpha = \alpha_0(\omega/\omega')^{-l} = \alpha_0(\omega/\omega')^{-0.2} \tag{4}$$

此处 l 为频率发散指数。因此(1)式可改写为

$$Q^{-1}/\omega^{0.6} = A(F)(\dot{T}^n/\omega^{1+n}) + B(F) \tag{5}$$

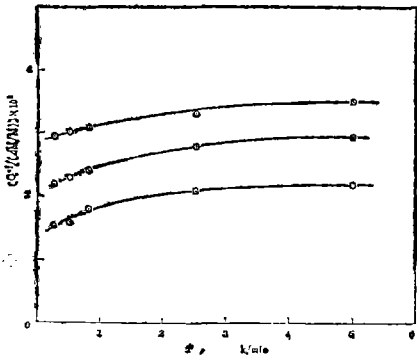


图3 $Q^{-1}/(\Delta M/M)-T$ 关系图
Fig. 3 The graph of $Q^{-1}/(\Delta M/M)$ vs. T

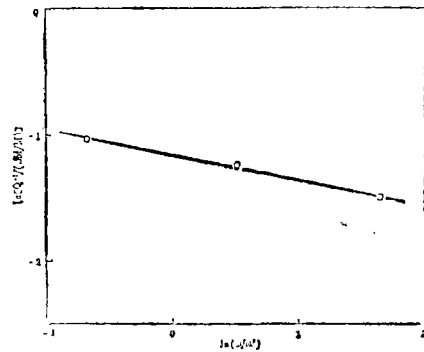


图4 耦合系数 α 对 ω 的依赖关系
Fig. 4 The dependence of α on ω

4.2 A(F)及B(T)的求出

将图2中内耗值分别为峰值的1/4, 1/2, 3/4时的内耗值(经线性修正后)及其对应的温度标定之后,取峰值内耗同一分数值处的内耗值及相应的 T 值和 ω 值代入式(5),即可从逐渐增大 n 时由计算机拟合出线性误差最小时的线性关系,因而求得 n 值、 $A(F)$ (斜率)值及 $B(F)$ (截距)值。

图5给出了(5)式的拟合图,其中a为峰值处的线性关系, A, B 值分别为 2.7×10^{-2} 及 2×10^{-3} 。b为高温端的半峰高处的线性关系, A, B 值分别为 1.4×10^{-2} 及 2×10^{-3} , c

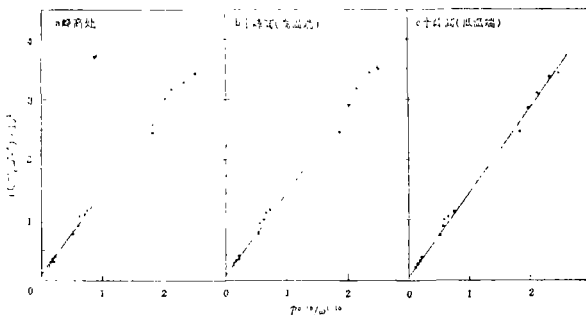


图5 $Q^{-1}/\omega^{0.6}-\dot{T}^n/\omega^{1+n}$ 关系拟合图
Fig. 5 The fitting of $Q^{-1}/\omega^{0.6}$ vs. \dot{T}^n/ω^{1+n}

为低温端的半峰高处的线性关系, A 、 B 值分别为 1.4×10^{-2} 及 2×10^{-3} 。可见 A 随 F 的变化并具有峰值, 而 B 则为常数, 在所有情况下 n 均为 0.1。

将不同 \dot{T} 时分别具有内耗峰高同一分数处(例如 1/4, 1/2, 3/4 等)的温度替代 $A(F)$ 中 F 后, 即可作得不同 \dot{T} 时的 $A(T)$ 曲线。它们与该 \dot{T} 时的 $Q^{-1}-T$ 曲线十分相似。如上所述, B 值则为常数。

4.3 耗散函数 $\Delta G_R(T)$ 的求出

由于单位体积中相界面的总面积依赖于相变体积分数 F , 所以式(5)中的 $A(F)$ 只能从相同 F 值处的 Q^{-1} 值处求得。同理 $\Delta G'$ 中的 A_1 值也应在求得 $A(F)$ 、 $B(F)$ 后, 由

$$\begin{aligned} A_1(F) &= (\pi n_i / C' B_m \omega_0^2) A(F) / B(F) \\ &= k' A(F) / B(F) \quad (6) \end{aligned}$$

来求得。但按上节的方法将 $A(F)$ 转换成 $A(T)$ 后, 由于不同的 \dot{T} 具有不同的 $A(T)$ 曲线。因此, 由

$$\begin{aligned} \Delta G_R(T) &= (\Delta H / T_0)(T - T_0) - A_1(T) \dot{T}^n t^n \\ &= (\Delta H / T_0)(T - T_0) - k' [A(T) / B(T)] (T - T_s)^n \quad (7) \end{aligned}$$

求出的 $\Delta G_R(T)$ 曲线将因 \dot{T} 不同而不同。按照文[1]的方法求得的 VO_2 在绝缘—导电转变时 \dot{T} 分别为 0.25K/min, 1.0K/min, 2.5K/min 时的 $\Delta G_R(T)$ 曲线给出如图 6。由图可见, 小 \dot{T} 时的 ΔG_R 曲线是一条具有一个极大值和一个极小值的曲线; 而大 \dot{T} 时的 ΔG_R 曲线只存在一个极小值。随着 \dot{T} 的增大, ΔG_R 曲线移向高温并逐渐升高。

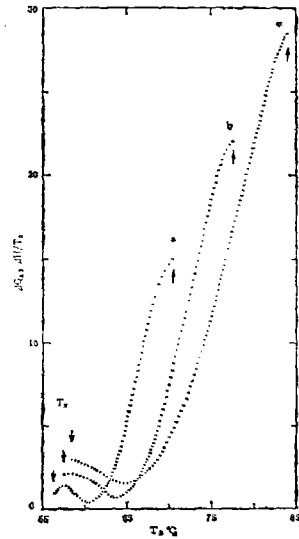


图 6 不同 \dot{T} 时耗散函数 $G_R(T)$ 曲线
Fig. 6 The dissipation function $\Delta G_R(T)$ graph at different \dot{T}

5 讨论

(1) 通过交互作用项的引入使相界面的运动方程增多了一项交互作用驱动力从而计算出相变过程的特征内耗。这一结果表明, 该特征内耗对 \dot{T} 和对 ω 的依赖关系不同, 且对 \dot{T} 的依赖小于一次方。这一计算结果是否正确有待于实验结果的检验。本文的实验结果表明, 这一交互作用是存在的, 而且由它的最简单表达形式即可算得与实验结果符合得很好的内耗表达式, 其速率敏感指数 n 是相界面在能量耗散中的一个重要指数。

(2) 耦合系数 α 的存在以及它对频率的依赖关系表示了界面对振动应力响应的频率特征。这一低频发散指数的存在很可能是运动界面的另一重要特征。积累了众多一级相变系统中能量耗散敏感指数 n , 低频发散指数 l 以及界面速度敏感指数 m 之后, 将可能发现这些敏感指数间的相互关系, 从而获得对一级相变的更进一步的认识。

(3) ΔG_R 函数既表征了界面运动的阻力, 又表征了相变过程的能量耗散率。这一函数当 \dot{T} 较小时先出现一个极大值, 然后再出现一个极小值; 而当 \dot{T} 足够大时则只出现一个

极小值。这表明,相变系统达到相变起始温度 T_s 之后,如果 \dot{T} 较小,虽然相变已开始进行,但阻力在增加,所以相变速率不大;但当 \dot{T} 较大时,由于 T_s 的增大而使起始临界驱动力已增至极大值(为 $(\Delta H/T_0)(T_s - T_0)$),因此,相界面的运动一经起动能能在较大的驱动力推动下以较快的速度进行,从而不出现阻力极大值的阶段。

文[1]提出的计算结果在本文中已得到了很好的证实,但也出现了新的矛盾。这就是(6)式所定义的 k' 值不依赖于 T 值,当然也不应该依赖于 \dot{T} 值;但在线据拟合中,不同的 T 值虽然可以取同一 k' 值,但不同的 \dot{T} 却对应于不同的 k' 值。这一结果说明文[1]的理论还有需要进一步完善之处。

6 结论

(1)运动界面与交变应力,或有效相变驱动力与交变应力之间存在交互作用,该交互作用项决定了相变过程内耗、相变时的能量耗散函数等对于速率的依赖关系并存在一个小于1的敏感指数 n 。

(2)运动界面对低频振动的耦合存在低频发散关系,其发散指数 $l < 1$ 。

(3)同一相变系统在变温速率不同时具有不同形状的阻力曲线和能量耗散曲线,它们的共同特点是存在一个极小值,它表征了相变的共同动力学特征。

参 考 文 献

- [1] 张进修等,中山大学学报(自然科学版),29(1990),2,1
- [2] Rao C N R et al.,*Phase Transitions in Solids*,McGraw-Hill,1978,90
- [3] Fukuma M, *Appl.Optics*,22(1983),2,265
- [4] 徐祖耀,马氏体相变与马氏体(第十章),中国科学出版社,1980
- [5] 张进修等,物理学报,37(1988),363

The Dissipation Function of the First-order Phase Transformation

I. Structural Phase Transformation in VO₂

Zhang Jinxiu* Yang Zhaohui

Abstract

The dependence of internal friction and modulus on temperature, temperature varying rate and frequency are experimentally investigated for VO₂ ceramics in the process of structural phase transformation(PT). An internal friction peak and a minimum of modulus are observed during the PT process. The dissipation function of VO₂ ceramics is obtained by using the experimental data, and the dissipation function is shown to characterize the energy dissipation rate of the structural PT and the mobility of the phase interface.

Keywords first-order phase transformation, dissipation function, interface mobility, internal friction, VO₂ ceramics

*Department of Physics