

$R_0 = 25\Omega$ 时，绝缘电阻应不小于 $25M\Omega$ ； $R_0 = 0.25\Omega$ 时，绝缘电阻不小于 $1M\Omega$ 。我国制造的高温铂电阻温度计 $R_0 = 0.25\Omega$ ， 1064°C 时，绝缘电阻高达 $27M\Omega$ ，引起的测量误差为 0.05mK 。另外，骨架在高温下应有足够的机械强度来支撑铂丝。氧化铝骨架现在很少用，主要是其纯度难以保证，而云母 500°C 时脱水，绝缘性能及机械性能都下降，不宜于高温使用。因此，目前的高温铂电阻温度计骨架以石英和蓝宝石材料为宜。

为消除引线误差，高温铂电阻温度计采用四根引线，即两条电流引线，两条电位引线。电阻温度计在精密电桥上测试。

高温铂电阻温度计的制造是十分困难的。主要的问题是高温 (1100°C) 稳定性，即要求电阻温度计阻值的高温漂移率小，要求温度计经受高温后阻值仍然稳定。因此，温度计必须经几百小时的退火以便消除应力，并进行多次冷热循环使材料老化。目前，高温铂电阻温度计在 1100°C 下退火几百小时后电阻变化引起的温度

变化为 10mK 左右，最好的可达 $1—2\text{mK}$ 。在水三相点重复测量的标准偏差为 $\pm 0.2\text{mK}$ 。很多国家进行了金、银、锌、锑、锡、水三相点定点研究。我国银点标准偏差为 $2.3 \times 10^{-3}\text{K}$ 。预计高温铂电阻温度计在金凝固点下分度，其不确定度可达 $\pm 0.01\text{K}$ 。

铂电阻温度计易碎，价格昂贵，工艺复杂，且必需配备极精密的电桥测量。因此，只适于计量单位和科研中使用。高温铂电阻温度计目前在我国仍处于研究阶段，尚未大量生产。有些国家(如日本)已有产品出售。估计这种仪器将在计量和精密测试中起重要作用。

(未完，待续)

参 考 文 献

- [1] CIPM, *Metrology*, 2, (1969), 35.
- [2] L. Crovini, *Temperature measurement 1975*, 398.
- [3] L. A. Guildner, *High temperature and High Pressures*, 11-2 (1979), 173.
- [4] 计量总局，计量器具检定规程汇编(温度部分)，技术标准出版社，(1977)，213。

新实验技术在材料研究中的应用讲座

第一讲 正电子湮没技术 (PAT) 在金属及合金材料研究中的应用

何元金 郁伟中 (清华大学工程物理系)

编者按：1981 年 3 月以来，中国金属学会和北京金属学会，中国电子学会和应用磁学学会，北京电子学会分别举办了“新实验技术在材料研究中的应用专题讲座”、“磁性材料微结构分析方法讨论会”和“电子材料和器件显微结构分析技术”讲座。现择其部分报告连同我们收到的有稿件，在讲座栏陆续发表。

一种不大为材料研究工作者所熟悉的基本粒子——正电子闯入了实验物理学的大门。六十年代末，当人们发现了正电子对点阵缺陷的极端敏感性以后，正电子湮没技术 (Positron Annihilation Technique, 简写 PAT) 引起了材料研究工作者广泛的兴趣而蓬勃发展了起来。今天，PAT 在金属及合金的研究中成为一种常规

的手段，人们已经把 PAT 广泛地应用于金属及合金空位形成能的测定；研究形变以及退火过程对材料缺陷结构的影响；研究辐照效应、疲劳、蠕变、无损检验，钢的氢脆、马氏体相变、非晶态金属及合金的相转变以及合金中 G. P.¹⁾ 区

1) G. P. IX，指某些过饱和固溶体在经过一定时效处理以后，溶质原子富集形成的微区。

的形式、沉淀过程等。这些都是材料科学中十分重要的课题。正电子以它特有的对微观缺陷的敏感性，能提供在缺陷处的电子密度和电子动量的信息，从而成为以上课题研究的重要手段。关于正电子湮没的一般性介绍请参阅文献[1,2]。

在材料研究中最常采用的实验技术是正电子寿命谱的测量。狄拉克证明，低速正电子和电子单位时间发生 2τ 湮没的速率为

$$\lambda = \pi r_0^2 c n_e = \tau^{-1}, \quad (1)$$

其中 r_0 为经典电子半径， c 为光速， n_e 为正电子所在处的电子密度， τ 为正电子寿命。材料中空位型缺陷带有等效负电荷，它能够捕获正电子，使正电子所在处的电子密度变低，从而延长了正电子寿命 τ 。例如，在完整铝单晶中， τ 为 170 ps ($1\text{ps} = 10^{-12}\text{sec}$)，而在铝空位中 τ 为 240 ps，在包含有 5 个空位的空位团中 τ 约为 350 ps。因此，正电子寿命值的大小能反映样品中缺陷的种类，而相应的长寿命值的强度则可与那种缺陷的浓度联系起来。材料中缺陷越多，平均寿命也越长。另外，被空位捕获的正电子接触高动量的核心电子的机会更少了，于是与正电子湮没的电子平均动量变小，造成角关联曲线和多普勒增宽能谱曲线变窄。这些曲线越窄，则说明在湮没的电子当中，低动量电子所占的比例越大，而高动量的电子所占的比例越小。因此，实验得到的这些曲线的形状，反映了与正电子湮没的电子中不同动量的电子所占的比例；研究这些曲线的形状，就可以知道

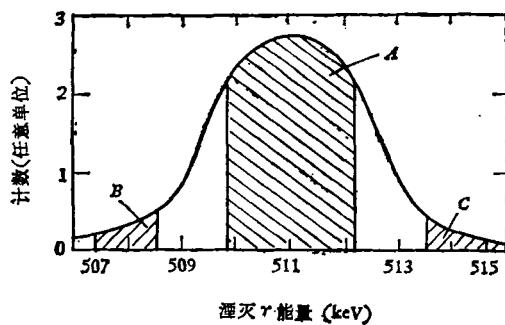


图 1 多普勒增宽湮没线形参数定义示意图^[1]
 $H \equiv A/\Delta$; $W \equiv (B + C)/\Delta$;
 $S \equiv H/W$ (Δ 为总面积)

样品中缺陷的状况。在材料研究中，人们常用归一化峰顶计数 $N(0)$ 来描述角关联曲线的形状；用线形因子 H, W, S 来描述多普勒增宽曲线的形状（其定义见图 1）。很显然，样品中缺陷增多时， $N(0), H, S$ 参数变大，而翼参数 W 变小。下面我们分若干专题进行讨论。

一、空位形成能的测定

统计热力学证明，处于热平衡态的单空位浓度可写为

$$C_v = A \exp(-E_v^F/kT), \quad (2)$$

其中 A 近似为常数， E_v^F 是空位形成能， k 是玻耳兹曼常数， T 是绝对温度。平均正电子寿命 $\bar{\tau}$ 反映的是自由态和缺陷捕获态寿命的某种线性组合，根据捕获模型^[3]，

$$\bar{\tau} = \tau_f \frac{1 + \mu C_v \tau_v}{1 + \mu C_v \tau_f}, \quad (3)$$

其中 τ_f 是自由态湮没的正电子寿命， τ_v 是捕获于单空位的正电子寿命， C_v 是单空位浓度， μ 是单位浓度的空位对正电子的捕获率。将上式改写成

$$\mu C_v = \frac{\bar{\tau} - \tau_f}{\tau_v - \bar{\tau}} \cdot \frac{1}{\tau_f}, \quad (4)$$

将式(2)代入式(4)以后取对数，即得

$$\ln \left(\frac{\bar{\tau} - \tau_f}{\tau_v - \bar{\tau}} \right) = -\frac{E_v^F}{kT} + \text{常数}. \quad (5)$$

在不同温度 T 下测量 $\bar{\tau}$ ，并根据式(5)作数值拟合，就可以求出 E_v^F 。

对于角关联 $N(0)$ 参数和多普勒增宽湮没线形参数 S 来说，同样有类似于式(5)的关系成立，实际上用这两种技术来测量 E_v^F 的实验更为普遍。

用正电子湮没方法已成功地测量了大量金属的空位形成能，测量精度一般可达 $\pm 0.05\text{eV}$ 。测量结果与用其它方法测量的结果符合得较好。不过有些金属例如碱金属中的空位不能捕获正电子，这时就不能用 PAT 来测量。图 2 列出了迄今用 PAT 测量空位形成能的结果^[4]。

Li α										Si α
Na α	Mg α	Al 0.66								
K α		Ti α	V 1.78		Fe 1.51 1.60	Co 1.34	Ni 1.69	Cu 1.21	Zn 0.53	Ga α
Rb α		Zr α	Nb 2.25	Mo 3.0			Pd 1.7	Ag 1.13	Cd 0.44	In 0.48
Cs			Ta 2.45	W 3.75			Pt 1.32	Au 0.95	Hg α	Tl α
	Ce 0.72								Pb 0.55	Bi α
	U 1.0									

图 2 各种元素的空位形成能 (单位 eV)¹⁴¹
 α ——无空位捕获效应

二、形 变

范性形变所造成的缺陷,除间隙原子外,空位、位错和微空洞等都有可能捕获正电子而对湮没特性产生影响。形变样品中的缺陷可在退火过程中消除。由于各种缺陷消除的情况不一样,因此在不同温度下退火,并观察正电子湮没参数变化的规律,可分析出微观缺陷运动的情况,推断形变刚完成时材料中缺陷的结构。另外,比较包含不同组分和杂质的材料在相同工艺处理和退火条件下正电子湮没参数的变化,可进一步了解杂质或某种组分在缺陷运动过程中所起的作用,因此用 PAT 研究形变是人们较早就注意到的课题,迄今这方面已有大量工作。例如关于面心立方 (FCC) 金属形变后回复过程中阶段 III¹³ 的本质问题,长期以来存在着争论。有两种互相对立的模型,一种是空位模型(单填隙子模型),它认为阶段 III 可用自由空位的迁移和退火来解释;另一种为双填隙子模型,它假定在这一阶段有 $\langle 100 \rangle$ 分裂型填隙子的三维迁移。对冷轧 Ni 和低 Ni-Sb 合金, PAT 研究的结果证明, Ni 的恢复阶段 III 可用空位模型来解释¹⁴。图 3 中纯 Ni 样品的平均正电子寿命 $\bar{\tau}$ 在 80°C 以后迅速减小,这说明了空位的消失,而含有 Sb 样品 $\bar{\tau}$ 的大幅度上升说明了 Sb 聚集空位,形成空位团。空位团随

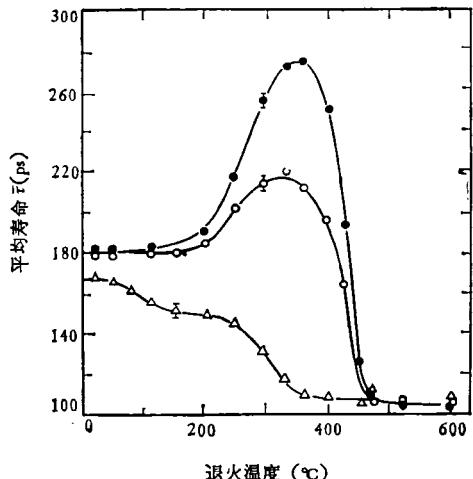


图 3 冷轧 ($\epsilon = 90\%$) 纯镍 (\triangle), Ni-0.03 at% Sb (\circ) 和 Ni-0.1 at% Sb (\bullet) 中, 平均正电子寿命 $\bar{\tau}$ 与等时退火温度之间的函数关系¹⁴(误差线段表示标准偏差)

着温度升高而长大,对正电子湮没特性的影响情况见图 4,其中 τ_2 对应微空洞的大小,而 I_2 相应于微空洞的多少。这些结果说明,添加少量的 Sb 杂质能引起缺陷退火行为的巨大变化,这主要是由于在 Ni 中, Sb 原子对空位有很大的束缚能,因此在 80°C 以上,以 Sb 杂质为核形成三维空位团。这种微空洞的大小随温度增加而增加,直到再结晶温度 ($T \approx 450^\circ\text{C}$) 以后才被退火消除掉。

1) 阶段 III, 这里指再结晶以前的回复阶段。

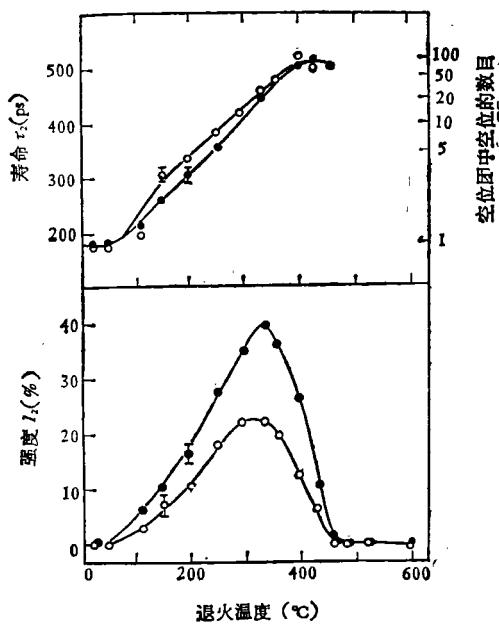


图 4 冷轧 NiSb 样品 (○为 Ni + 0.03 at% Sb; ●为 Ni + 0.1 at% Sb) 中正电子长寿命成分的寿命值 τ_3 和相对强度 I_2 与等时退火温度之间的关系^[5]

PAT 对形变后缺陷的研究,目前已从纯金属发展到了含有杂质的金属以及低合金。

三、辐照效应

研究中子、离子、电子、激光等的辐照效应是材料科学中十分重要的课题, PAT 特别适合于研究辐照效应,主要因为它有三个特点:

1. 正电子对于空位及空位团和微空洞特别敏感,而这种类型缺陷的大量存在正是辐照损伤的特征之一。
2. 根据理论计算以及实验的经验估计,目前利用 PAT 测量数据已能粗略估计空位团的大小和相对密度。PAT 揭示原子尺度微观缺陷结构的能力是一般其它技术所不及的。
3. PAT 适合于作现场研究,能在从低温到高温的很宽的温度范围内测量,因此,在研究缺陷产生、运动和消失的动力学过程中有很大的潜力。

已经报道了大量有关 PAT 辐照效应研究

的结果。其中关于铝的工作最多,对 Cu 及 Cu 合金, Fe, Al, Ni, Nb 及 Nb-Zr 合金等也都开展了许多工作。同时,应用 PAT 已经有了一些有趣的新发现。图 5 是对中子辐照铁的 PAT 研究结果^[6]。其中 τ_3 (单位是 μs) 在约 190K 时明显的增大表明微空洞开始形成,从而打破了人们认为铁中单空位在约 600K 运动的解释。对电子 (28MeV) 辐照后 α -铁的 PAT 研

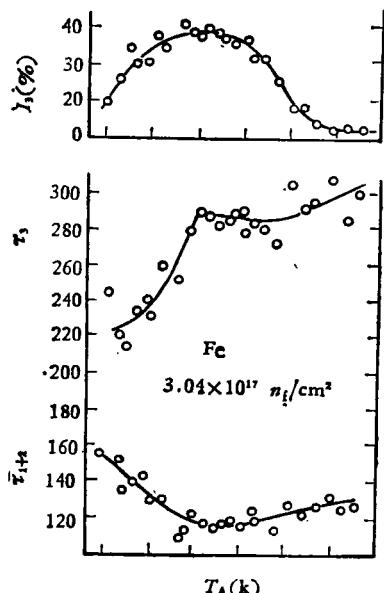


图 5 中子辐照铁中正电子寿命谱参数随等时退火温度的变化^[6]

究也表明,单空位的迁移开始于 270K 处,双空位的迁移约在 400K 处。这一结果也与人们一般认识矛盾。由此可见, PAT 在辐照效应研究中必将大有用武之地。

四、疲劳、蠕变及无损检验

PAT 是一种非常灵敏的监测疲劳过程的手段。对于高重复频率、低应力的疲劳过程的监测, PAT 非常有用,因为这时范性形变区和永久滑移带的形成十分缓慢,在常规手段能够测出之前,正电子就可以显示出材料内部微观结构的变化。

早先人们发现正电子能够用来指示纯 Ni

和 Ni-Co 合金中的初期疲劳，后来对钢的研究也证明了这一点。在疲劳初期，平均寿命很快增大，这说明材料内部微观缺陷很快增多，只需达到疲劳寿命的约 10%，正电子平均寿命就达到了饱和，这时全部正电子都是在缺陷中湮没的。缺陷再继续增多，对正电子平均寿命已不影响。而用 X 射线测量则要到疲劳寿命的一半才饱和。这说明 PAT 监测疲劳初期的变化比 X 射线方法更为灵敏。

Bernardin 等^[7]研究了 Ni 基合金在不同时效时间以及蠕变断裂后正电子湮没特性的变化，并与其它方法作了比较，认为 PAT 作为一种工程材料的无损检验技术是有前途的。

用多普勒增宽技术对 Ti 合金 (IMI550) 的拉伸过程进行测量的结果^[8]表明，线形参数改变量 ΔS 值在弹性形变区无十分明显的变化， ΔS 值急剧的增大可看做是范性形变的开始。图 6 表示 ΔS 值随着范性应变的加大而增大，最终趋于饱和的情况。由此可见，PAT 可

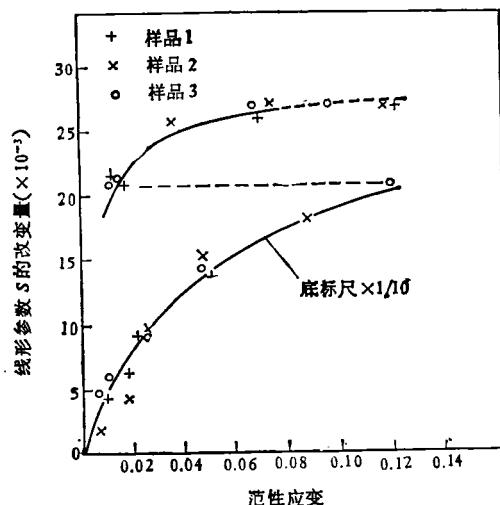


图 6 ΔS 值与测得的范性应变的关系^[8]

以用来监测材料中局部形变的情况，它特别适合于监测发生永久性伸长的开始和初期发展的程度。

五、氢脆

正电子在材料中与氢的行为十分相似，正物理

子是一种最简单的类氢原子，正电子与氢核（质子）所带电荷相等，两者与电子的相互作用库仑势是完全一样的，因此常常可以用正子素的行为来类比氢。

早期对钢充氢后进行正电子研究的结果表明，充氢时间越长，则氢致缺陷愈多，引起正电子寿命谱中长寿命成分的强度增大^[9]和角关联曲线变窄^[10]。用 PAT 研究形变过的镍的充氢过程得到了如下的认识^[11]：对镍充氢能产生缺陷，可能主要是位错，这种位错能引起正电子湮没、多普勒增宽曲线变窄 (S 参数变大)。预先存在的缺陷如晶粒边界、夹杂物与母体材料边界能捕获质子而成为分子氢压中心，由此可能产生新的缺陷，如位错等，这就是氢致缺陷效应；有一部分位错捕获了质子以后就不能再捕获正电子，这就是所谓屏蔽效应或填充效应。图 7 中曲线的波浪式上升说明了这样一个过程，即充氢—产生缺陷—质子填充了一些位错使它不能再捕获正电子—又充氢—产生新的缺陷造成线形参数增大。

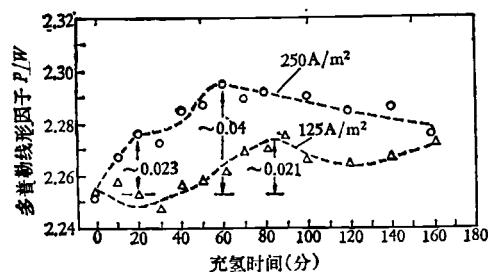


图 7 10.7% 形变镍中多普勒形状因子与充氢时间的关系^[11]

用 PAT 研究氢的行为结果多种多样，往往不能得到较为圆满的解释，这也许说明氢在材料中行为的复杂性，如何用 PAT 研究这一课题人们正在探索。

六、马氏体相变与沉淀

用 PAT 对马氏体相变作了许多研究。Fe-29.5at%Ni 是一种典型的发生马氏体相变的合金，对它进行 PAT 研究的结果表明，正相变没

有引起任何能够捕获正电子的缺陷，这可以用李晶机制来解释；而反相变过程中平均正电子寿命的增大则说明有高密度位错产生^[12]。用多普勒增宽技术对形状记忆合金 Cu-14.2wt% Al-4.3wt% Ni 的马氏体相变进行了研究^[13]，发现含有马氏体的 γ' 相下空位的体积小于高温 β_1 相下空位的体积。对 4340 钢以不同速率加载和在不同负荷下作 PAT 研究的结果表明^[14]，正电子可用来揭示硬化马氏体在此变化过程中位错结构的变化。

过饱和固溶体的沉淀是一种扩散相变过程，它能对正电子湮没产生很强的影响。人们已经对传统的铝基合金；对 Cu-Cr、Cu-Al、Pb-Sn 等合金开展了许多 PAT 研究。

Wampler 等^[15]提出，非共格的沉淀与母体的界面能够作为正电子有效的陷阱；Dlubek^[16]在比较了 PAT 与 X 射线小角度散射研究的结果以后指出，Al-Zn 合金的 G. P. 区能捕获正电子，其主要原因是正电子对两种原子亲合势的差，而沉淀区与母体之间界面附近的应变场，不管是共格的、半共格的或是不共格的，与正电子的作用只能是第二位的原因。但不管造成沉淀捕获正电子的原因如何，一般 G. P. 区的形成，以及其后半共格的 θ' 过渡相和不共格的 θ 相的出现都会使正电子湮没线形参数 S 增大，其值甚至比淬火状态下的初值还要大，这说明 G. P. 区沉淀粒子与正电子之间的相互作用是十分强烈的，比分散的点阵缺陷对正电子湮没参数的影响要强得多。

七、非晶态合金

在研究非晶态合金的晶化转变过程方面作了一些工作，但大多数结果似乎表明，晶态与非晶态的正电子湮没效果差不多。非晶态 Ni-P 和 Co-P 系统的角关联曲线与晶态的没有多大差别。非晶态 $Pd_{77.5}Cu_{Zn}Si_{16.5}$ 中的正电子寿命值在晶化后只略为减小。在非晶态磁性材料 $Co_{73}Fe_5Si_8B_{14}$ 、 $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ 和 $Co_{70}Fe_5Si_{15}B_{10}$ 中的正电子寿命和多普勒增宽 S 参数在晶化前后的变

化很小，其中晶态的寿命值稍小，差值未超过 5%^[17]。总之，这样一些实验结果似乎表明，非晶相中无更多的空位型缺陷，结果支持无规密堆积模型。

但是，最近在低温下测量的结果表明， $Fe_{32}Ni_{36}Cr_{14}P_{12}B_6$ 的非晶相中存在大量的空位型缺陷，而且是空位团或空洞等，在结晶化前有微晶形成或发生了结构弛豫^[18]。如图 8 所示，线形参数曲线在低温（100K 以下）出现平坦线段，这种情况是缺陷对正电子捕获率随温度变化造成的，关于这点可从图 9 中得到映证。图 9 表示出非晶态和晶态样品在低温区特性的明显不同。非晶态的线形参数较大，这说明其中有大量空位团存在。

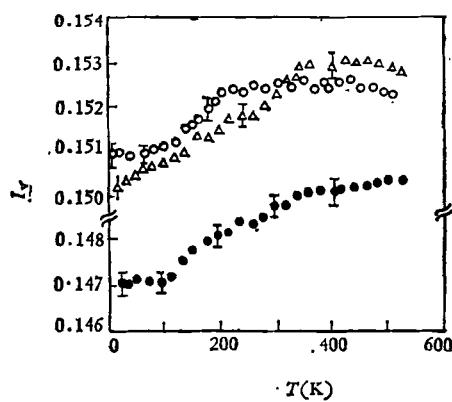


图 8 玻璃相的几种 Metglas 合金的 I_0 线形参数随温度的变化^[17]

● $Fe_{32}Ni_{36}Cr_{14}P_{12}B_6$;
△ $Fe_{78}Mo_2B_{20}$; ○ $Fe_{80}B_{20}$

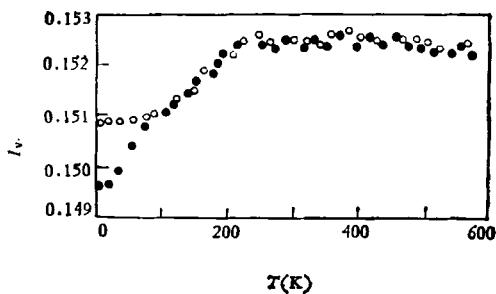


图 9 $Fe_{80}B_{20}$ 处于玻璃态和处于晶态时线形参数 I_0 随温度的变化（晶化温度 $T = 1000K$ ）^[17]

○ 玻璃态; ● 晶态

关于非晶态的结构目前人们尚在研究，根据正电子实验结果，有人支持无规密堆积模型，也有人支持微晶集合体模型。如何用 PAT 来研究非晶态这一新课题，有待进一步发展。关于这一课题，最近已有新的评论^[19]。

以上简单介绍了 PAT 用于金属及合金材料研究所依据的原理和最近几年的国际动向。其中有些课题（如空位形成能的测定、辐照效应等）的研究方法已趋成熟，有些则正处于探索阶段。另外，在诸如金属氢化物、液态金属、超细颗粒材料、有序-无序转变、共析相变、熔化和凝固过程、金属表面缺陷的研究中亦能发挥 PAT 的作用，这里不作赘述。

目前，我国¹⁾已能开展正电子寿命谱和多普勒增宽湮没线形测量工作，而角关联实验方法正在筹备。实验一般要求两块同样工艺条件的样品，每块样品至少一面磨平和经电化学抛光，样品一般需厚 0.1—1mm，大小以 20—30mm 见方或 \varnothing 20—30 为宜。总之，由于正电子不仅对于微观结构、缺陷的敏感有其独特之处，而实验方法也较为简便，因此，正电子湮没技术在我国必将得到越来越广泛的应用。

感谢北京大学吴自勤副教授对本文提出宝贵意见。

参 考 文 献

- [1] P. Ilautojärvi (ed.), *Positrons in Solids*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

- (1979).
[2] 倪蕙苓，物理，8-6，(1979)，543.
[3] A. Seeger, *J. Phys. F*, 3 (1973), 248.
[4] M. Doyama, in Proc. 5th Int. Conf. Positron Annihilation, Lake Yamanaka, Japan, Japan Inst. Met., Sendai, (1979), 13.
[5] G. Dlubek et al., *J. Phys. F*, 9-10 (1979) 1961.
[6] S. Tanigawa et al. in Proc. 5th Int. Conf. Positron Annihilation, 503.
[7] M. Bernardin, A. Dupasquier, A. Gallone, and P. Pizzi, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 56 (1979) 277.
[8] C. F. Coleman, A. E. Hughes, F. A. Smith, NDT Int., 12-6 (1979) 267.
[9] 堂山昌男，藤田純一，七尾進，谷川莊一郎，栗林彥，鐵と鋼，60-11 (1974), 235 (S575).
[10] 堂山昌男，山田裕，福島博，鐵と鋼，61(1975) S234.
[11] P. W. Kao et al., *Phil. Mag. A*, 39 (1979), 517.
[12] T. D. Troev, K. Hinode, S. Tanigawa, and M. Doyama, *Appl. Phys.*, 13 (1977), 105.
[13] H. Fukushima and M. Doyama, *J. Phys. F*, 9-10 (1979), L177.
[14] O. K. Alekseeva, U. V. Moish, V. I. Sarraik, G. A. Filippov, and V. P. Shantarovich, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 45 (1978), K159.
[15] W. R. Wampler and W. B. Gauster, Tech. Report SAND, 79-0727C (1979).
[16] G. Dlubek, O. Kabisch, O. Brümmer, and H. Löfller, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 55-2 (1979), 509.
[17] Y. Y. Wang (王蕴玉), T. B. Chang (张天保), S. Y. Wang (王淑英), in Proc. 5th Int. Conf. Positron Annihilation, 237.
[18] Zs. Kajcsos, T. Winter, S. Mantl, and W. Triftshäuser, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 58 (1980), 77.
[19] 福島博，盐谷亘弘，固体物理，15-7 (1980), 475.

1) 目前国内能进行正电子寿命谱测试的单位有：高能物理所、上海原子核所、福州物构所、清华大学、固体物理所等；其中，高能物理所和上海原子核所还可以作多普勒增宽测景。

分 数 电 荷 存 在 吗？

1977 年，斯坦福大学的 Fairbank 小组把超导铌球悬浮于磁场中，认为观察到了自由的 $1/3$ 电荷（以 e 为单位），该组在后来的实验中获得了相同的结论^[1]。但到目前为止，其它类似的实验却得到相反的结果。最近的一个例子是加州大学和三藩市州立大学十位科学家合作的实验^[2]，他们考察了十万个悬浮的汞球，没有看到分数电荷。

要确立一个物理实验结果，首先是实验本身的周密性和重复性要经得起考验。同样地，要否定它也得

经过严格的科学实验过程。分数电荷的存在问题，还没有最后定论。

参 考 文 献

- [1] G. S. Larue, J. D. Phillips and W. M. Fairbank, *Phys. Rev. Lett.*, 46 (1981), 967.
[2] C. L. Hodges et al., *Phys. Rev. Lett.*, 47 (1981), 1651.

(林 磊)