

非晶态物理讲座

第一讲 非晶态材料的结构

李德修 (云南大学)

1960年 Pol Duwez 等^[1]用喷枪法获得非晶态 Au-Si 合金以来,金属玻璃的研究取得了显著的成绩.近几年来,非晶硅太阳能电池等方面取得的进展,引起了许多科学工作者对非晶态材料注意.本来自自然界中就存在天然的非晶态材料,如火山熔岩冷却中形成的某些玻璃态物质.人类制造和使用氧化物玻璃已有悠久的历史.约四十年前,人们用真空蒸发、溅射、电解等方法也得到过某些金属的非晶态薄膜.塑料等材料问世后更大大增加了人们使用的非晶态材料的品种.可是从科学发展的过程看,以前人们对固态材料的研究主要集中在晶体,从理想晶体开始逐渐发展到对各种晶体缺陷的研究.到六十年代以后,对各种晶体缺陷已有了基本的认识,这时金属玻璃把一些人的注意力引向非晶态也就是自然的了.关于高分子材料、氧化物玻璃不拟多加讨论,本文以讨论非晶态金属和半导体的结构为主.

材料的性能归根结底是由它的微观结构决定的,而结构又依赖于组成材料的各元素原子的电子状态和分布.原子中的电子运动状态确定原子间结合的类型和强弱.人们常按照结合类型把晶体区分为金属、离子晶体、共价晶体、分子晶体等等.这些结合的性质很大程度影响晶体的结构,例如一些纯金属常有面心立方、密排六方等密排结构,硅、锗等四价元素或 III-V 族化合物常结合成为金刚石结构和闪锌矿结构等.当这些元素组成非晶态材料时,现有的理论和实验事实都表明,各元素原子之间的结合一般没有发生本质的变化.除了原子间结合这个内因外,影响结构的一个重要外界因素是温度.多数晶体在常压下温度足够高时会转变成

液态,这时原子的热运动可以挣脱结合力的束缚而比较自由地在液体中运动,晶体结构也就瓦解了.这样,不少人认为非晶态固体就是过冷的液体.但是这种比较粗糙的说法不足以描述非晶态材料结构的许多重要特点.下面我们比较认真地考察一下这个问题.

一、非晶态结构的主要特征

晶体结构的根本特点是它的周期性,即通过点阵平移操作可以与其自身重合.在非晶态中这种周期性消失了.象“格点”、“格常数”这些概念在非晶态中也就失去了意义.非晶态的这种结构特征一般称之为长程无序性.在液体中,这种无序是原子可以比较自由地运动的自然结果.在非晶态固体中,原子的主要运动是在平衡位置附近的热振动.它的结构无序性是在非晶态形成过程中保留下来的.这种原子分布的无序性可以从原子的径向分布函数 $J(r)$, 简约径向分布函数 $G(r)$ 或双体相关函数 $g(r)$ 看出来.它们的定义是

$$\begin{aligned} J(r) &= 4\pi r^2 \rho(r), \\ G(r) &= 4\pi r [\rho(r) - \rho_0], \\ g(r) &= \frac{\rho(r)}{\rho_0}, \end{aligned}$$

式中 $\rho(r)$ 是数密度,它表示以某个原子中心为原点时,距离原点 r 处单位体积中的原子数.对于非晶态,当取不同的原子中心为原点时,得到的这个数值可能不同.所以取它的统计平均值为 $\rho(r)$,即依次选各个原子中心为原点,将所得的距原点 r 远处单位体积中的原子数相加,再用选作原点的原子数去除,就得到 $\rho(r)$. ρ_0

是平均数密度, 即 r 以零至无穷大范围内 $\rho(r)$ 的平均值. 对于完全无规的分布, 当原子间距离大于原子直径时, 应有 $g(r) = 1$. 对于非晶态材料的衍射实验结果表明, 一般非晶态材料当 r 大于几个原子间距时, 确实有 $g(r) \rightarrow 1$. 非晶态结构的长程无序性是它的最主要的特征.

非晶态材料(或液态)的密度一般与同成分晶体相差不大, 这就是说, 原子间的平均距离在液体、晶体、非晶态中都是差不多的. 如果两原子间的相互作用主要是它们之间的距离的函数, 而结合成凝聚态时的总结合能可近似看作是对原子结合能的叠加, 那么容易看出, 各原子的电子运动状况在三种情况下一般不会有太大的突变. 非晶态金属常表现金属性, 非晶态半导体多数仍保持半导体性质, 绝缘晶体制成非晶态仍是绝缘体, 可以作为上述观点的实验证明. 这种非晶态材料中各原子与其最近邻原子之间的关系就与晶态的类似了, 即存在一定的有序结构. 这样我们常说: 非晶态材料是短程有序的. 从双体相关函数看, 当 r 在一至几个原子间距时, $g(r)$ 会出现起伏, 与 1 有显著的偏离. 这种短程序在最近邻关系上一般与晶体类似, 例如金属玻璃中最近邻原子间距与晶体的差别很小, 配位数也相近; 非晶态半导体中一个原子与其最近邻间的键长、键角也与晶体的基本相同. 但是非晶态与晶态在次近邻原子之间的关系上就可能显著差别. 例如硅、锗等半导体晶体材料在常温、常压下有四面体的结构单元, 各单元间作相掩 (eclipsed) 型或错列 (staggered) 型排列, 但是非晶态半导体中这些四面体就可能取各种中间位置. 短程有序区的范围通常是取 $g(r)$ 与 1 有可观察到的差别的范围为限. 这并不一定就要求短程有序区内原子的排列与晶体结构的完全相同.

液体当温度接近熔点时也会有短程有序结构, 但是与非晶态的短程有序仍有一定差别. 例如, 一些非晶态金属的 $J(r)$ 或 $g(r)$ 曲线上第二峰明显地分裂成两个次峰, 但液体金属的不发生分裂. 液体金属的短程有序范围约为四个

原子间距, 而金属玻璃的短程有序范围为 5 至 6 个原子间距. 本来液体与非晶态固体之间界限不是分明的, 习惯上粘滞系数 η 大致以某个人为的数值 ($\sim 10^{13}$ 泊) 作为分界. 但是从原子的微观运动情况看是有明显差异的, 液体中原子容易作大于其原子间距离的扩散迁移, 而非晶态固体中原子主要作运动距离甚小于原子间距的热运动. 因此液体与非晶态固体应被看作是不同的物质形态, 液体结构和非晶态结构是有质的差别的.

近年来有不少工作讨论非晶态的拓扑短程序 (TSRO) 和化学短程序 (CSRO)^[2]. 所谓拓扑短程序是指在一定范围内原子排列的相对位置有一定的规律性. 化学短程序是指不同种类的原子相互排列时的规则性, 例如一种原子的最近邻主要为另一种原子占据. 在过渡金属-类金属组成的金属玻璃中, 类金属原子总是被金属原子分隔开的. 通常认为这是由于过渡金属原子与类金属原子间的结合较强. 这种不同原子间结合能的差异正是化学短程序的起因.

非晶态结构常被看作是均匀的, 各向同性的. 这与晶体有显著的各向异性性又有根本的差别. 这里所说的均匀是指宏观而言的, 任何物质在小到原子尺寸时都不均匀. 各向同性也是宏观的, 而且主要是对原子的相对排列而言. 实际的一块非晶态固体样品在制造过程中或受到各种外界作用后, 也可能表现出可观察到的不均匀性或各向异性性. 也有的作者认为非晶态固体必然有数十个原子范围的密度不均匀或不同方向上排列情况的差异, 但多数作者仍宁可把均匀性和各向同性作为方便的起点来讨论非晶态的问题.

非晶态结构的另一个重要特点是亚稳性. 熔点以下晶态总是自由能最低的状态, 非晶态固体总有向晶态转化的趋势. 有的材料如某些种类的氧化物玻璃很难晶化, 但这是因为玻璃结构中共价键形成的五重环、七重环很牢固, 在低温下难于拆散重排成晶态所需的六重环. 非晶态材料结构的亚稳性质不仅在理论上有一定的重要性, 对非晶态材料的实际应用更是关键

性的问题。现在已经了解,非晶态向晶态转化的过程常常是很复杂的,有时要经过若干个中间阶段,例如增本健等^[3]发现非晶态 $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 合金在较高温度晶化时至少要经历四个阶段。

非晶态材料的结构有以上几个方面的特点,已经没有太大的争论,但还有不少结构方面的重要问题没有多少肯定的结果。例如,是否存在一种理想的非晶态结构,可以作为讨论各种非晶态性质的理论出发点,还是有若干种不同的理想非晶态结构,就象晶体材料有十四种不同的布喇非点阵?究竟应该如何描述非晶态结构,才能完整地反映其结构特征而又不烦琐到难于作理论处理?这样一些带根本性的问题都还没有肯定的答案,表明人们对非晶态结构的认识还是初步的。

二、非晶态结构的模型化研究

现在,非晶态的结构测定技术还不能得出原子排布情况的细节。为了进一步了解非晶态结构,模型化的研究方法起了一定的作用^[4]。这种方法在早期的晶体结构研究中也起过重要作用。在试图从理论上说明非晶态材料的一些性质时,结构模型的作用就更显著了。即使人们可以比较精确地测定非晶态结构,在进行理论工作时也往往需要借助模型把结构理想化,更何况目前还难以从实验得到非晶态结构的全部数据。所谓模型化的方法,就是根据原子间互作用的知识 and 已经认识的长程无序、短程有序等结构特点,建立理想化的原子排布情况的具体模型(不一定是物理实体,也可以是计算机中的一组原子坐标数据)。再将从模型得出的性质(例如密度,弹性模量,或其他结构测定的实验参数和物理性能参数)与实验比较。如果相一致,则表明模型反映了实际结构的某些特征。但是一般说来模型得出的结果总不会与实验完全一致。现在常用以检验模型的主要性质是径向分布函数或双体相关函数,对于模型或真实材料都容易得到这种数据。但它是原子分布在一维方向上的统计平均值,对于结构的局

部涨落是不灵敏的。另一种常用以检验模型的性质是密度。历史上有不少模型因密度太低而被淘汰。

现在常见的非晶态模型可以分为两类,微晶模型和拓扑无序模型。现分述如下:

1. 微晶模型

这类模型认为非晶态材料是由晶粒非常细小的微晶组成,晶粒大小为十几埃至几十埃(几个至十几个原子间距)。这样晶粒内的短程序与晶体的完全相同,而长程无序是各个晶粒的取向散乱分布的结果。这种模型可以定性说明非晶态衍射实验的结果,比较简单,有通用性,所以许多早期的工作是由此出发的。但是从这种模型计算出的径向分布函数或双体相关函数与实验难以定量符合,而且晶粒间界处原子排布情况是不清楚的。当晶粒非常微小时,晶界上原子数与晶粒内原子数可能有相同的数量级,不考虑晶界上原子的排布情况是不合理的。还有些材料的非晶态短程序明显地与晶态不同,例如 Ge-Te 合金晶态时接近 Na-Cl 结构,但非晶态时的配位数为 4。这种情况下不能采用微晶模型更是显而易见的了。对于非晶态半导体说来,存在大量的大角度晶界还意味着有大量悬挂键,但是电子自旋共振对非晶态半导体测出的悬挂键数不会超过千分之一,这由微晶模型也难以解释。目前多数非晶态工作者对微晶模型持否定态度^[5]。

对于非晶态半导体、氧化物玻璃等共价结合材料还有人提出过聚集团模型。例如 Grigorovici^[6] 认为非晶态 Si, Ge 的结构单元是一些十二面体,它由相掩排列的 Si 或 Ge 四面体构成,这些四面体组成五边形环,十二个五边形环可以组成十二面体。这些十二面体可以靠共同的五边形面互相连接,但是不能连续地填充空间,除非发生很大的扭曲。还有人用微晶和聚集团混合来模拟非晶态。这类模型实质上与微晶模型类似,因此它也有和微晶模型类似的困难。

2. 拓扑无序模型

这类模型认为非晶态结构的主要特征是原

子排列的混乱和无规。所谓拓扑无序是指模型中原子的相对位置是随机地无序排布的,无论是原子相互间的距离或是各对原子连线间的夹角都没有明显的规律性。由于非晶态固体有接近晶态的密度,这种无规性不会是绝对的,实验也表明非晶态存在短程序。但是这类模型强调的是无序,把短程序只看成是无规堆积中附带产生的结果。它可以用模拟金属玻璃的硬球无规密堆模型和模拟共价结合非晶态材料的连续无规网络模型为代表,这两种模型有许多共同之处^[7]。无规密堆模型本刊已作过介绍^[8],这里只简单介绍无规网络模型。

1932年,Zachariasen就提出无规网络的概念以解释氧化物玻璃的结构。他认为玻璃的结构单元是硅氧四面体,各四面体靠共有的氧原子连接。这些四面体相互无规地连接成网络,组成玻璃。所以无规网络模型的基本点是,保持最近邻的键长、键角关系基本恒定,将这些键无规地连成空间的网络。1972年Polk^[9]建造了一个440个球的模拟非晶态Si或Ge的模型,模型的径向分布函数与实验基本符合,成为后来发展四配位非晶态半导体模型的基础。这种模型常用球和杆来建造,用代表键的杆把代表原子的球连接起来。每个球与周围的球之间保持晶体中原子的短程序,例如每个代表Si原子的球与四个最近邻的球用杆相连接,各杆之间的夹角近似为 $109^{\circ}28'$,杆长为常数。Polk的模型允许杆长的变化不超过1%,夹角的变化不超过 $\pm 10^{\circ}$ 。建造模型时还需注意使应力尽可能小,密度尽可能大,同时模型应能继续扩展,连续地填充空间。模型在建造中未遇到什么特殊困难,所得模型的数密度约比晶体小2%,可以认为是合理的。

因为手工建造模型工作艰巨,当计算机技术发展起来后,就有人试图将建造模型的工作交给计算机来做。这样得到的不是模型的实体,而是存储在计算机内的一组球心坐标。由这组坐标容易得出模型的形状、体积、密度等数据,还可以画出径向分布函数、双体相关函数或干涉函数的直方图。1972年,Bennett^[10]用计

算机模拟硬球无规密堆模型获得良好的结果,Shevchik等^[11]模拟非晶态Ge的无规网络模型也得到与实体模型类似的结果。用计算机还可以进一步改进实体模型,例如使硬球无规密堆模型变“软”,使模型各球间接近原子间互作用的实际情况;或是使无规网络模型的键长、键角的偏差减小,应力松弛。模型经过这些改进,一般均与实验符合得更好,而这些修改在实体模型上是较难进行的。因为计算机模型有这些优点,已逐步成为非晶态结构模型化研究的主流。

从目前已经达到的水平,多数人认为拓扑无序模型优于微晶模型。从拓扑无序模型得到的结果中没有发现与实验有不可调和的矛盾。有人认为可以把拓扑无序模型作为0K下非晶态理想结构的模拟,由此进一步讨论非晶态的各种物理性质并与实验比较。但是最近由于对化学短程序等方面的研究,发现在非晶态材料中有序度的范围肯定比无规密堆硬球模型的大,据此一些人提出了中程有序的概念^[12],并制作过相应的模型。模型是在无规密堆的基体中嵌入大量的小聚集团,这些聚集团有类似晶体的有序结构。由这种模型计算得的干涉函数与实验曲线符合得还是好的。还有人提出在非晶态中存在“分子单元”(molecular unit)^[13],例如金属-类金属非晶态合金中可能存在以类金属原子为核心的分子单元,这种分子单元有确定的结构,这些单元无规地分布在整个非晶态材料中。还有人开始考虑非晶态结构中的缺陷问题。这些都是非晶态模型化研究中值得注意的一些动向。

三、结论和展望

通过二十年来许多科学工作者在非晶态结构测定和模型化研究方面进行的工作,现在可以说对非晶态结构已经有了一些基本认识,虽然这些认识还是初步的。人们已经可以建造出其径向分布函数或双体相关函数与实验基本一致的模型,而且模型的密度也是合理的。从模

型得出的一些简单的物理性质,如弹性模量,声子谱以及某些电输运过程、光学性能的参数等也与实验定性或半定量地符合。从这些模型讨论非晶态的形成过程,稳定性的工作也开始取得一些初步成果。在模拟理想结构的拓扑无序模型基础上,一些更精细的工作开始发展起来,如关于非晶态低温结构弛豫过程的研究,关于非晶态材料中局部密度起伏的考察,模型的各项异性表现以及非晶态结构缺陷的讨论等。近些年来在测定非晶态结构的手段方面也有了很大发展。除了常用的X射线衍射、电子衍射、中子衍射技术外,还有许多新的实验技术已用来研究非晶态的结构。通常这些测试方法并不能得到有关结构的全部参数,但是可能对个别参数例如键长特别灵敏,这样对结构的某些细节的了解就很有帮助。由于我们通过拓扑无序模型对非晶态结构有了基本了解,所以认识这些细节的意义就更大了。

在最近的将来,人们对非晶态结构的认识仍将主要通过结构测定和模型化研究而发展。在模型化研究中,人们已开始注意总结模型本身的一些几何的或拓扑的规律^[14],以及模型参数与径向分布函数的联系^[15],探索边界条件的影响^[4],即把建造模型的工作从纯经验的逐步转移到理论的基础上来。最终我们希望能从组成材料的原子的结构来阐明非晶态的结构。但是鉴于相应的晶体结构理论还没有完全建立起

来,所以非晶态结构理论的建立将是更艰巨也是更长远的一项工作。

参 考 文 献

- [1] W. Klement Jr., R. H. Willens and P. Duwez, *Nature*, **187**(1960), 869; P. Duwez and R. H. Willens, *Trans. Soc. Min. Eng. A. I. M. E.*, **227**(1963), 362.
- [2] T. M. Hayes, J. W. Allen, J. Tauc, B. C. Giessen and J. J. Hauser, *Phys. Rev. Lett.*, **40**(1978), 1282; R. Oshima and F. E. Fujita, *Japan. J. Appl. Phys.*, **20**(1981), 1.
- [3] T. Masumoto and R. Maddin, *Acta Met.*, **19**(1971), 725.
- [4] J. L. Finney, *Nature*, **266**(1977), 309.
- [5] 溝口正, *固体物理*, **15**(1980), 82.
- [6] R. Grigorovici, *Mat. Res. Bull.*, **3**(1968), 13; R. Grigorovici and R. Manaila, *Thin Solid Films*, **1**(1968), 343.
- [7] P. Chaudhari, J. F. Graczyk, D. Henderson and Steinhardt, *Phil. Mag.*, **31**(1975), 727; G. A. N. Connell, *Solid State Commun.*, **16**(1975), 109.
- [8] 王运新、林德明, *物理*, **9**(1980), 260.
- [9] D. E. Polk, *J. Non-Cryst. Solids*, **5**(1971), 365.
- [10] C. H. Bennett, *J. Appl. Phys.*, **43**(1972), 2727.
- [11] N. J. Shevehik and W. Paul, *J. Non-Cryst. Solids*, **8-10**(1972), 381.
- [12] G. Lucovsky and F. L. Galeener, *J. Non-Cryst. Solids*, **35-36**(1980), 1209.
- [13] D. S. Boudreaux, *Phys. Rev. B* **18**(1978), 4039; J. J. Gilman, *Phil. Mag.*, **B37**(1978), 577.
- [14] D. Weaire, *Physics of Structurally Disordered Solids*, ed. S. S. Mitra, Plenum Press, N. Y. and London, (1976), 93.
- [15] R. J. Temkin, *J. Non-Cryst. Solids*, **28**(1978), 23.

前 沿

正常态 He³ 液体的高精度比热测量

最近 Bell 实验室的 D. S. Greywall 和 P. A. Busch, 发表了他们在较宽的温度范围 ($8 < T < 500\text{mK}$) 和较高压强下的 ($0 < p < 32.5\text{bar}$) 纯液态 He³ 的比热测量结果^[1]。人们知道,从正常态 He³ 液体的低温比热,可以得出 He³ 准粒子的有效质量,而 He³ 准粒子的有效质量则是认识正常态与超流态 He³ 本质的最重要的参数之一。为此在过去的二十年中一直在进行对其比热的测量,然而过去的结果互相关差较大。Bell 实验

室这次报道的结果是在改进的比热测量装置上做的,同时温度范围与压强范围都比较宽。正因为范围宽,就可以用此实验结果与其他一些热力学参数进行比较(如热力学熵)。这种比较支持了新的实验结果,即新的实验结果基本上是正确的。对该实验结果与其他人典型实验结果也进行了比较,其中有些是一致的,有些是不同的,特别是 $T > 100\text{mK}$ 的比热结果与所有前人 (下转 660 页)