



现代物理学丛书

郭贻诚 主编
王震西

非晶态物理学



科学出版社

现代物理学丛书

非晶态物理学

郭贻诚 王震西 主编



内 容 简 介

非晶态物理学是一门发展迅速的新兴学科,现已成为材料科学中的一个重要分支。本书是我国第一部系统论述非晶态物理的专著。由我国有关单位的专家集体编著而成。全书共分八章,主要介绍非晶态金属(金属玻璃)、非晶态半导体、非晶态超导体、非晶态高分子聚合物等各种非晶态物质的原子结构、物理、化学特性、理论模型以及非晶态材料的各种应用等。全书图文并茂,内容丰富。

本书可供从事于非晶态材料及非晶态物理的科研、教学和应用的科技人员及大专院校有关专业师生参考。

现代物理学丛书 非 晶 态 物 理 学

郭贻诚 王震西 主编

责任编辑 李义发

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1984年12月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1984 2月第一次印刷 印张: 17 3/8

插页: 精2
印数: 平1—2,900 字数: 460,000

统一书号: 13031·2719

本社书号: 3743·13—3

定价: 布脊精装 3.90元
平 装 3.20元

序 言

非晶态物理学是一门发展迅速的新兴学科，是凝聚态物理的一个十分活跃的前沿领域，并已成为材料科学的重要分支之一。我们日常所见到的各种玻璃、塑料、高分子聚合物和新近发展起来的金属玻璃、非晶态半导体、非晶态超导体、非晶态离子导体乃至千变万化的生物世界，有相当一部分就是非晶体，或是由非晶体所组成。

和晶态物理相比，人们对各种无序体系和非晶态物质的研究尚处于初期阶段，无论在基础理论、微观结构、宏观特性，或新材料、新工艺探索方面，都有大量的问题有待于人们去解决。

一九七八年五月在无锡召开的全国第一届非晶态物理学术讨论会上，有不少人建议：为了适应国内日益发展的非晶态物理和材料研制工作的需要，迫切希望组织编著一部《非晶态物理学》的书。为此，在中国科学院有关部门的大力支持下，由山东大学、北京大学、云南大学、成都科技大学、沈阳金属所、上海硅酸盐所、长春应化所、昆明贵金属所和北京物理所等单位从事非晶态研究工作的人员，共同组成了一个编写组，着手编写本书，经过反复修改，历时四年多，终于完成了此书的全部编写工作。全书共分八章，包括非晶态固体的结构；非晶态物质的形成、稳定性和相变动力学；非晶态半导体；非晶态金属的磁性、超导电性、力学和防腐蚀特性以及非晶态高分子聚合物，重点介绍各种非晶固体的物理、化学特性，微观结构和理论模型，并对该领域发展的现状和前景也力求有所反映。各章末尾均附有重要的参考文献，以供读者查阅。鉴于非晶态物理发展迅速，新的工作大量涌现，某些理论模型尚待完善，实验结果有时也有分歧，所以本书重点放在已得到科学界确认和同意的理论和实验结果上，对尚有争议

之处只略加提及或暂且从略。

编著本书的分工情况如下：第一章，王震西；第二章，李德修；第三章的 § 3.1、§ 3.2 和 § 3.3，李家治、黄熙怀；第三章的 § 3.4，高逸群；第四章，闵嗣桂、韩汝琦；第五章，王景唐、何怡贞、李铁藩、全明秀、水嘉鹏、牟季美；第六章，潘孝硕、郭贻诚；第七章，赵忠贤、刘福绥；第八章，钱保功、莫志深、江之桢；索引李和旺。

在本书的编写过程中，先后召开了三次审稿会，潘孝硕、钱保功、何怡贞、闵嗣桂、李家治、王景唐等同志对本书各章进行了认真、细致的审阅和修改。还特别邀请了中国科学院北京化学研究所徐懋、陈寿羲、沈静姝等同志审改了第八章部分内容。此外，还得到中国科学院数学学部等单位的大力支持和帮助，韩大星同志为本书的出版也做了许多工作并审阅了其中有关非晶态半导体部分的内容，在此一并表示衷心感谢。

由于本书是集体编著，在内容选取和编排上难免有不妥之处，文字的风格和详略程度亦不尽相同，因此，必然存有不少缺点和错误，希望读者提出批评和建议。

郭贻诚、王震西

一九八三年二月

《现代物理学丛书》编委会

主 编:	周光召			
副主编:	朱洪元	汪德昭	谢希德	
编 委:	于 敏	王之江	王天眷	冯 端
	卢鹤绂	吴式枢	汤定元	何祚庥
	李整武	张志三	葛清泉	郝柏林
	郭贻诚	葛庭燧		

目 录

第一章 绪论	王震西
§ 1.1 物质的两种基本状态——有序态和无序态	1
§ 1.2 非晶态固体的发展简史	3
§ 1.3 非晶态材料的制备原理	9
§ 1.4 展望	15
参考文献	21
第二章 非晶态材料的结构模型和分析方法	李德修
§ 2.1 非晶态结构的描述	24
§ 2.2 非晶态材料的结构测定	30
§ 2.3 一些非晶态材料结构测定的结果	49
§ 2.4 非晶态结构模型	60
参考文献	80
第三章 非晶态固体的形成、相分离与结晶	李家治 黄熙怀 高逸群
§ 3.1 非晶态固体的形成	84
§ 3.2 非晶态固体的相分离	108
§ 3.3 非晶态固体的结晶	123
§ 3.4 金属玻璃的晶化过程	139
§ 3.5 金属玻璃的弛豫	175
参考文献	200
第四章 非晶态半导体	韩汝琦 闵嗣桂
§ 4.1 引言	204
§ 4.2 非晶态半导体的电子理论	209
§ 4.3 非晶态半导体的电学和光学性质	228
§ 4.4 非晶态半导体阈值开关与记忆开关	249

§ 4.5 非晶硅太阳能电池与光电导器件·····	264
参考文献·····	275
第五章 金属玻璃 ·····	王景唐 何怡贞 李铁藩 全明秀 水嘉鹏 牟季美
§ 5.1 金属玻璃的制备原理及方法·····	280
§ 5.2 金属玻璃的力学性质·····	296
§ 5.3 金属玻璃的腐蚀特性·····	329
参考文献·····	353
第六章 非晶态磁性 ·····	潘孝硕 郭贻诚
§ 6.1 磁性金属玻璃绪论·····	359
§ 6.2 基本磁性·····	375
§ 6.3 技术磁性·····	399
§ 6.4 自旋玻璃·····	427
参考文献·····	448
第七章 非晶态超导体 ·····	赵忠贤 刘福绥
§ 7.1 非晶态超导体的获得·····	460
§ 7.2 超导体的临界参量及简单的理论描述·····	462
§ 7.3 非晶态简单金属及合金的超导性·····	466
§ 7.4 非晶态电声子相互作用·····	471
§ 7.5 非晶态过渡族金属及合金的超导电性·····	479
§ 7.6 结构无序对超导性影响的定性分析·····	483
§ 7.7 亚稳相的超导性·····	485
§ 7.8 结语·····	487
参考文献·····	489
第八章 非晶态高分子固体 ·····	莫志深 江之桢 钱保功
§ 8.1 非晶态高聚物结构·····	491
§ 8.2 玻璃态高聚物的转变/松弛·····	508
参考文献·····	537
索引 ·····	541

第一章 绪 论

王 震 西

§ 1.1 物质的两种基本状态—— 有序态和无序态

对自然界中的各种物质，如果人们不以宏观性质为标准，而直接考虑组成物质的原子模型，就能以不同的物理状态将物质分为两大类：一类称为有序结构，另一类称为无序结构。晶体为典型的有序结构，而气体、液体和某些固体（如非晶态固体）都属于无序结构，气体相当于物质的稀释态，液体和非晶态固体相当于凝聚态。

在稀薄的气体中，分子间几乎没有任何相互作用，各个分子的空间位置互不相关，分子处于完全的无序状态。气体密度越小，其组成分子越接近理想的无序态，气体也越接近于理想气体。实际上，也只有理想气体的分子才处于理想的无序态。

液体呈现另一种无序状态，液体分子就象口袋里装着的小弹子一样，一个紧挨一个地密集堆叠在一起。在液态和气态之间存在着一系列连续的中间态，其单位体积内的分子数逐渐增加。因此，也可以把液体和气体列为无序结构的同一种类型。

通过连续的转变，可以从气态或液态获得非晶态（有时也称为无定形或玻璃态）的固体。非晶态固体的分子仍象在液体中一样，以相同的紧压程度，一个紧挨着一个地无序堆积。所不同的是：在液体中，分子很容易滑动，粘滞系数 η 很小，在越来越稠的糊状物中，分子滑动则变得很困难；最后在非晶态固体（如玻璃）中，分子就根本不能再滑动了，具有固有的形状和很大的刚性。这些固体是很特殊的，有时也被称为“凝结的液体”。

作为第一级近似，许多现象都可以用这两种截然不同的状态准确地描述出来，但两者之间的界限又不是绝对的，在液体和非晶态固体中的无序并不是单纯的“混乱”，而是破坏了有序系统的某些对称性，形成一种有缺陷的、不完整的有序，存在着“短程序”是液体和非晶态固体的基本特征之一；而在实际的结晶固体中，也不是完全有序的，存在有各种不规则、不完整和缺陷等无序性。这种极其细微的偏差，却对晶体和非晶态固体的宏观性质具有极为重要的影响。如同对结晶固体的大部分描述是建立在与这些无序性有关的模型之上一样，非晶态固体的许多理想模型也是以各种短程序为基础的。

还有一些物体的实际结构是介于有序和无序之间的，这种结构上的复杂性使它们具有一些很有趣的性质，我们可以把这些物体看成是结晶不好或部分结构有序。许多高聚物（塑料）、组成人体的主要生命物质以及液晶都属于这一范畴。

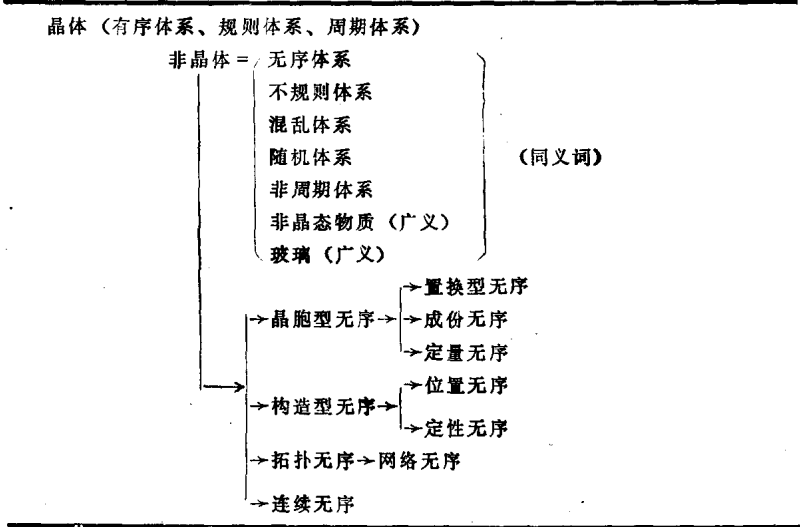
通过压缩，可以将一组松散分子逐渐密集起来，但从长程说来，系统仍然是无序的。只能通过不连续的转变，才能使无序态向有序态过渡。就如同：人们不能通过拨弄就把一堆散乱的石块排列成雄伟的万里长城或整齐的石砌路面，而必须用“强制性措施”，根据所需图案一块一块地放置石块才行。

时至今日，国际上对“非晶态物质”的提法和定义是不一样的。正如布罗兹基（Brodsky）指出的，与其说“非晶态物质是什么什么”，不如说“非晶态物质不是什么什么”；与其说非晶态物质是具有这样或那样结构的物质，不如说它是没有这样或那样结构的物质更为适合。在固体中，所谓“无序”不是单纯的混乱，而是残缺不全的秩序。在研究固体的无序态时，我们首先可在脑子里描绘出一幅理想的有序状态图，一旦这种理想的有序状态遭到了破坏，就形成了无序状态。象这样先定义了一个秩序，然后再考虑无序问题，比先定义一个杂乱无章的系统，再一点点地理出一个秩序来更便于理解问题。

我们通常所说的秩序指的就是晶体结构。无序的种类和特征

可以根据晶体结构被破坏的程度来定义。由于破坏晶体结构的方式不同，导致了固体中各类不同的无序状态，这就是在非晶态物质的描述上，说法不一、名词众多的根源之一。唯象地可作如下分类，见表1.1。

表1.1 固体中的各种无序状态



§ 1.2 非晶态固体的发展简史

非晶态材料是一大类刚性固体，具有和晶态物质可相比拟的高硬度和高粘滞系数（一般在 10^{13} 泊以上，是典型的液体粘滞系数的 10^{14} 倍）。按照“非晶态固体”的严格“定义”，它应该是构成原子、分子或它们的集合混乱排列、完全无序。但在实际中，这类完全理想的非晶态固体并不存在。正如列别捷夫 (Л. Л. Лебедев) 早在 1922 年就明确指出：非晶态物质不可能是绝对混乱的，它必然存在短程序。大量的衍射实验结果也证实了上述论断的正确。所以，实际的非晶态定义只是相对而言，根据现有的实验观测水平，一般认为：组成物质的原子、分子的空间排列

不呈现周期性和平移对称性，晶态的长程序受到破坏，只是由于原子间的相互关联作用，使其在小于几个原子间距的 小区间内 (约 $10-15\text{ \AA}$)，仍然保持着形貌和组分的某些有序的特征，具有短程序。人们把这样一类特殊的物质状态都统称为非晶态。进一步地来说，非晶态材料在微观结构上应具有以下三个基本特征：

(1) 只存在小区间内的短程序，在近邻或次近邻原子间的键合 (如配位数、原子间距、键角、键长等) 具有一定的规律性，而没有任何长程序。

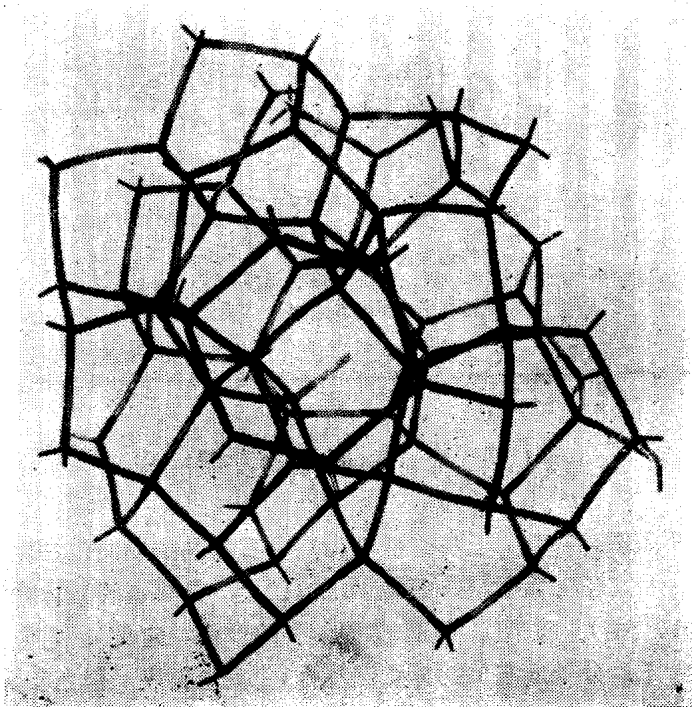


图 1.1 非晶硅的结构模型。

(2) 它的衍射花样是由较宽的晕和弥散的环组成，没有表征结晶态的任何斑点和条纹；其径向分布函数 (RDF) 又和通常的微晶材料明显不同。用电子显微镜也看不到晶粒晶界、晶格缺陷

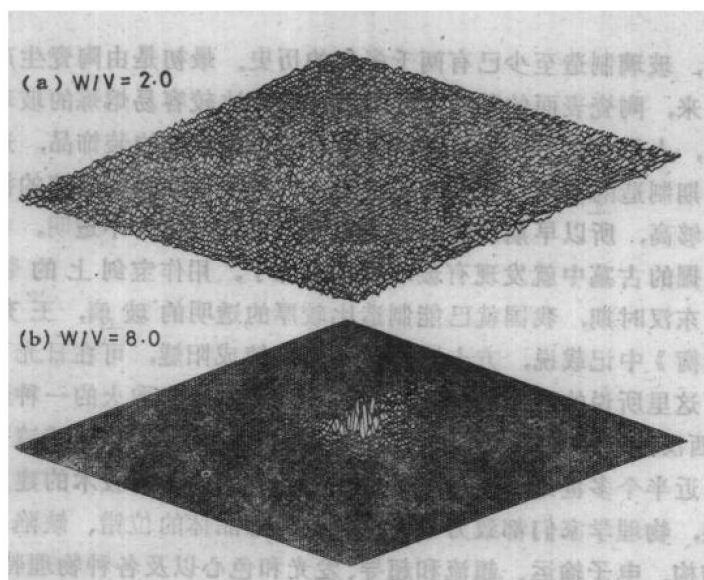


图 1.2 在晶格无序的固体中，电子呈现“定域”特性(计算机模拟)。

等形成的衍衬反差(参见图1.3)。

(3) 当温度连续升高时，在某个很窄的温区内，会发生明显的结构相变，是一类亚稳态材料。

自然界所提供的这类亚稳态物质不很多，如黑曜岩(一种天然玻璃)和浮石，两者都来源于火山爆发(又名“火山玻璃”)。地壳深处的高温将各种岩石熔化成炽热的岩浆，当它喷出地面时，急速冷却，来不及结晶，便形成玻璃。古时候，人们将它琢磨成装饰品。还有一些生物界的天然物质也属此列。人们最熟悉、最常见的非晶态材料是玻璃，所以也有把非晶材料称为无定形或玻璃态材料(Amorphous and Glassy materials)。

非晶态材料的种类很多，除传统的氧化物(包括硫化物、氟化物等)玻璃以外，还包括已经广泛应用的非晶态高聚合物、新近迅速发展的非晶态半导体和金属玻璃(Metglas)以及非晶态电介质、非晶态离子导体、非晶态超导体等。

在人类历史上，广义的非晶态物质(如树脂、干性油和矿物胶脂等)早在几千年前的远古时代就已被我们的祖先所利用。在

我国，玻璃制造至少已有两千多年的历史。最初是由陶瓷生产演变而来，陶瓷表面的釉层实际上就是一种比较容易熔炼的玻璃。以后，人们学会了单独用釉来烧成各种小珠之类的装饰品，这就是早期制造的玻璃。受当时的技术条件所限制，熔炼玻璃的温度还不够高，所以早期制造的玻璃都是有色的，而并不透明，在我国发掘的古墓中就发现有玻璃做成的珠子，用作宝剑上的装饰品。东汉时期，我国就已能制造比较厚的透明的玻璃，王充在《论衡》中记载说，方士熔炼五种石块铸成阳燧，可在日光下取火。这里所说的“阳燧”就是古人利用太阳光来取火的一种聚光镜，西汉以前是用铜做的凹面镜，到东汉时就开始用玻璃透镜了。

近半个多世纪以来，由于量子力学和X光衍射技术的建立和发展，物理学家们都致力于研究各种理想晶体的位错、缺陷、能带结构、电子输运、超流和超导、发光和色心以及各种物理特性，而且逐渐向着超高纯度、微量掺杂、无位错等高度均匀、规则、有序化的方向发展，从而，在某种程度上忽视了对它的对立面——非晶态材料的研究，直到五十年代中期，这种状况才开始改变。科洛密兹 (B. T. Kolomiets) 等人^[1]首先研究了玻璃半导体的电子特性；1958年安德森 (P. W. Anderson)^[2]发表了开创性的重要论文——“扩散在一定的无规点阵中消失”，首先提出当晶格无序程度超过一定临界标准时，固体中的电子扩散将会消失，而呈现出“定域”的特性(参见图1.2)。同年在美国阿尔弗莱德 (Alfred) 召开了第一次非晶态固体国际会议。1960年美国加州理工学院教授杜威兹 (P. Duwez)^[3]所领导的小组用液态金属快速冷却的方法，从工艺上突破了制备非晶态金属和合金的关键，以后又被美国联合化学公司 (Allied Chemical Corporation) 的吉尔曼^[4] (J. J. Gilman) 等人加以发展，做到能以每分钟两千米的高速连续生产，并被正式命名为金属玻璃 (Metglas)，这就为研究非晶态金属的力学性能、磁性、超导电性、防腐蚀性以及探索新型非晶态材料开辟了重要的途径。美国齐罗克斯 (Xerox) 公司利用非晶硒的光导特性，发展了新的静电复印技术^[5]；

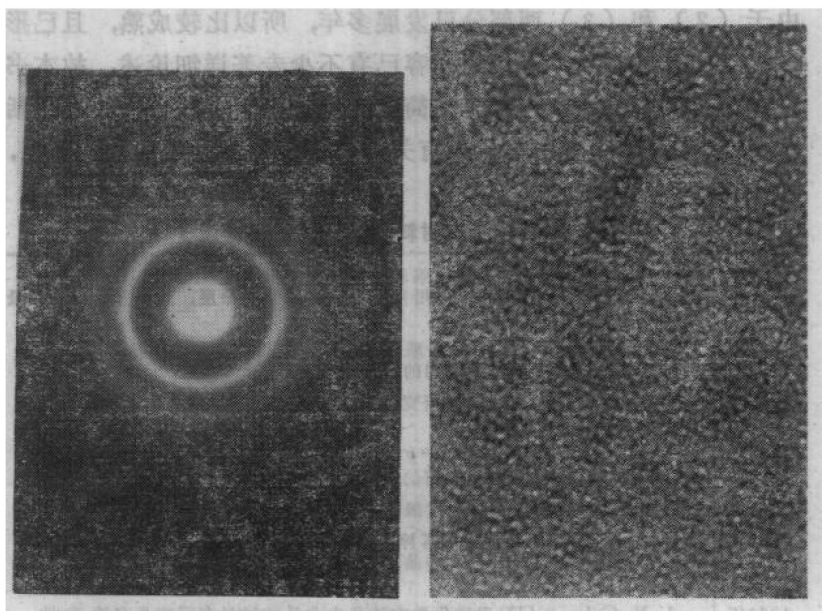


图 1.3 非晶态 TbFe_2 薄膜的电子衍射和电子显微镜照片。

1968 年奥弗辛斯基(S. R. Ovshinsky)^[6]在硫系玻璃半导体中发现了阈值开关效应，而几乎在同一时期，英、美物理学家莫特(N. F. Mott)^[7]和科恩、弗里茨、奥弗辛斯基(M. H. Cohen、H. Fritzsche, S. R. Ovshinsky)^[8]提出了著名的 Mott-CFO 模型。这一切都从基础理论、实验和实际应用等不同的方面，大大促进了非晶态材料和物理的研究工作，使其在近二十年来进入了飞跃发展的一个新阶段。由于莫特和安德森在非晶态物理方面的杰出贡献，因而荣获了 1977 年度的诺贝尔物理学奖金，这可说是非晶态物理发展史上的第一个高潮。

广义的非晶态材料可分为下述的三大类：

- (1) 普通低分子非晶态材料，这种材料以目前广泛研究的非晶态半导体和非晶态金属为主。
- (2) 传统的氧化物和非氧化物玻璃。
- (3) 非晶态高分子聚合物。

由于(2)和(3)两部分已发展多年,所以比较成熟,且已形成独立的分支学科,有关的内容已有不少专著详细论述,故本书只在第三和第八章中作部分的简要介绍。至于有些书偶而也包括了的液晶,这里就完全从略了。有关非晶态材料和物理的重要进展,详见表1.2。

表1.2 非晶态材料和物理的重要进展

1947年	A. Brenner等人 ^(9,10) 用电解和化学沉积法获得了Ni-P和Co-P(含24—30at%P)的非晶态薄膜,并用作金属表面的防护涂层,这是非晶态材料最早的工业应用之一。
1954年	W. BucReI和R. Hilsch ⁽¹¹⁾ 采用液氮冷底板真空蒸发,到得金属Ga和Bi的非晶态薄膜,并测量了它们的超导特性。
1955年	B. T. Kolomiets小组开始研究含砷、碲的玻璃半导体的电学特性,发现其能隙处于红外波段。
1958年	P. W. Anderson发表名为“扩散在一定的无规点阵中消失”的著名论文,但在当时并没有引起人们的注意。
1958年	在美国Alfred召开了第一次国际非晶态固体会议。
1960年	P. Duwez小组采用液态喷雾淬冷法,以 $10^6^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 的冷却速率从液态急冷获得金-硅($\text{Au}_{70}\text{-Si}_{30}$)非晶态合金,这种新工艺的研制成功开创了非晶态金属的新纪元。
1960年	A. N. Gubanov ⁽¹²⁾ 用准化学方法预言非晶态材料有可能具有铁磁性,并用径向分布函数计算出非晶态材料的铁磁转变温度 T_c ,并指出非晶态铁磁材料在不少实际应用中具有晶态铁磁材料所没有的优越性。
1965年	第一届非晶态和液态半导体国际会议召开。
1965年	J. H. Dessauer和H. E. Clark ⁽¹³⁾ 提出可利用非晶态硒的光导特性,用于复印技术,并很快研制成功新型复印机,畅销国际市场。
1968年	S. R. Ovshinsky发现硫属玻璃半导体的阈值开关效应。
1967—	
1969年	Mott和Cohen、Fritzsche、Ovshinsky提出Mott-CFO模型,以解释非晶态半导体的电子能态,但对其正确性至今仍有争议 ⁽¹⁴⁾ 。
1970年	在南斯拉夫召开了第一届非晶态金属(急冷金属)国际会议。
1971—	H. S. Chen(陈鹤寿)和J. J. Gilman等人采用快冷连续轧辊法,以1830 m/min的高速制成多种非晶态合金的薄带和细丝,并正式命名为“金属玻璃(Metglas)”,以商品出售,在世界上引起很大的反响。
1973年	
1972年	在美国韦恩州立大学召开第一届非晶态磁性国际会议。
1973年	美国商用机器公司(IBM)的P. Chaudhari ⁽¹⁵⁾ 等人在非晶态钽-钴合金薄膜中发现垂直膜面各向异性,并观察到磁泡。
1975年	W. E. Spear等人 ⁽²⁹⁾ 利用硅烷分解的辉光放电技术,首次实现非晶硅的掺杂效应,使其电导率增大10个数量级。
1976年	美国无线电公司(RCA)的Carlson和Wronki等人制成PIN型和肖脱基势垒型的非晶硅太阳能电池,转换效率达6%。
1977年	N. F. Mott和P. W. Anderson主要以他们在非晶态物理方面的杰出贡献而获得诺贝尔物理学奖。

§ 1.3 非晶态材料的制备原理

与晶态固体相比, 非晶态固体的一个基本特征是其构成的原子(或分子)在很大程度上的混乱排列, 体系的自由能比对应的晶态要高, 因而是一种亚稳态。基于这样的特点, 制备非晶态材料必须解决下述两个关键问题:

(1) 必须形成原子(或分子)混乱排列的状态;

(2) 将这种热力学上的亚稳态在一定的温度范围内保存下来, 使之不向晶态转变。

按照赛兹(F. Seitz)的分类方法, 以化学键型和宏观特性的不同, 将固体分为五大类: 金属、离子晶体、共价键晶体、半导体和分子晶体。到目前为止, 除分子晶体外, 其余四种固体都已能用人工方法得到其对应的非晶态材料, 只是所采用的制备工艺各不相同。

制备非晶态材料的方法很多, 最常见的是液相急冷(Rapid Quench)和从稀释态凝聚(包括蒸发、离子溅射、辉光放电、电介沉积等), 近年来又发展了离子轰击、强激光辐照和高温爆炸压缩等新技术。

熔融的 SiO_2 (硅土)以及 SiO_2 和其它铝、钠、钙、镁等氧化物的混合物构成最古老、最重要的一大类无机玻璃固体, 此外, 一些ⅤA, ⅥA和ⅦA族元素的混合物(硫系玻璃)同样很容易得到其非晶态(玻璃态), 当它们从熔融态冷却时将不容易晶化。然而, 和硅酸盐、硫系化合物相反, 要阻止液态金属和合金的晶化却是十分困难的。下面, 将一些制备非晶态材料的主要方法的基本原理作一概述, 若需详细了解, 可参阅以后各章节和有关资料。鉴于非晶态高聚合物和玻璃的制备工艺已有不少专著论述, 所以, 这里就从略了。