

材料物理学

李言荣 主 编
熊 杰 副主编



科学出版社

材 料 物 理 学

李言荣 主 编

熊 杰 副主编

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书是2001年出版的《材料物理概论》的第2版。作者根据近年来材料科学与元器件的发展及其教学经验,对第1版作了修订,更新并添加了一些新内容。

本书共5章,内容包括:凝聚态材料、表面与界面、相变、材料中的非线性现象和材料中的元激发。从材料物理学的基本定律、基本原理和基本概念出发,对工程材料(主要是无机材料)和器件中涉及材料物理的一些重要内容进行了介绍和讨论,为读者提供了材料物理中重要概念、理论及近期材料和器件方面的新进展。

本书重点介绍与工程相关的材料物理学内容,有一定的系统性,便于自学,可作为工科院校微电子与固体电子学、材料科学与工程、电子材料与元器件等专业研究生及高年级本科生的教材,也可作为微纳电子和材料及相关学科研究人员与工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

材料物理学 / 李言荣主编. —北京: 科学出版社, 2016.11

ISBN 978-7-03-044469-1

I. ①材… II. ①李… III. ①材料科学—物理学 IV. ①TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 114894 号

责任编辑: 杨 岭 黄 嘉 / 责任校对: 杨悦蕾

责任印制: 余少力 / 封面设计: 墨创文化

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

成都锦瑞印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016年11月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2016年11月第一次印刷 印张: 19 3/4

字数: 470 千字

定价: 65.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

《材料物理概论》于 2001 年出版以来受到广大读者的关注与欢迎, 2003 年在中国台湾出版了繁体字版本, 借此机会谨表感谢。

《材料物理概论》出版 15 年来, 材料科学和器件均得到了迅猛发展, 为此有必要对前期工作进行更新和补充。《材料物理学》是《材料物理概论》的第 2 版。

本书从材料物理学的基本定律、基本原理和基本概念出发, 对工程材料(主要是无机材料)和器件中涉及材料物理的一些重要内容进行了介绍和讨论。在这次编写时, 根据材料科学近年来的发展情况和团队在教学中的经验, 更新了《材料物理概论》中原有章节, 剔除了陈旧内容, 增加了与材料和器件发展有关的新内容。这些新内容主要包括智能材料、超常材料、软凝聚态材料(软物质)、表面力、表面的连接、材料中的自组装和元激发等, 借此希望给读者增加一些关于新材料的发展与应用方面的新动态。

本书由李言荣院士主编, 熊杰教授副主编, 恽正中教授主审。熊杰负责编写第 1 章、第 3 章和第 4 章, 陶伯万编写第 2 章和第 5 章, 钱凌轩参加了第 1 章的部分修订工作。全书由熊杰统稿。

感谢恽正中教授在审阅本书时提出的宝贵意见和建议。林媛教授阅读了本书的部分内容, 并提出了宝贵的意见, 在此表示感谢。感谢历届选取本课程的研究生的研究生对本书提出的意见和建议。本书在编撰过程中参考和引用的文献较多, 未能一一列出, 在此对这些作者表示真诚的感谢。科学出版社黄嘉编辑对本书的出版给予了关心与支持, 在此也表示感谢。

由于水平有限, 不妥之处在所难免, 敬请读者批评指正。

目 录

第1章 凝聚态材料	1
1.1 凝聚态概述	1
1.1.1 晶体状态	1
1.1.2 非晶态	4
1.1.3 准晶态	7
1.2 纳米材料	13
1.2.1 纳米材料科学和分类	13
1.2.2 纳米材料中的特殊效应	14
1.2.3 低维材料	18
1.2.4 纳米结构	23
1.3 超常材料	24
1.3.1 超常材料概述	24
1.3.2 左手材料	25
1.3.3 频率选择表面	30
1.3.4 光子晶体	31
1.3.5 声子晶体	34
1.3.6 可调超常材料	36
1.4 复合材料、梯度功能材料与智能材料	38
1.4.1 复合材料概述	38
1.4.2 复合效应	41
1.4.3 复合材料的结构参数	43
1.4.4 复合材料中的界面	44
1.4.5 复合材料的主要类型和发展动态	45
1.4.6 纳米复合材料	47
1.4.7 梯度功能材料	50
1.4.8 智能材料	55
1.5 软凝聚态材料	61
1.5.1 概述	61
1.5.2 软物质的基本特性	61
1.5.3 软物质的一些特殊性质	62
1.5.4 液晶	68
1.5.5 颗粒物	73
主要参考文献	79

第2章 表面与界面	81
2.1 表面与界面的结构	81
2.1.1 表面概述	81
2.1.2 表面的原子结构	82
2.1.3 实际表面	86
2.2 晶粒间界和相界	89
2.2.1 堆垛层错和孪晶界面	89
2.2.2 晶粒间界	91
2.2.3 相界	93
2.2.4 多晶材料中的晶界现象	95
2.3 吸附与偏析	100
2.3.1 固体表面与原子的作用	100
2.3.2 物理吸附与化学吸附的特征	101
2.3.3 吸附曲线和吸附公式	104
2.3.4 表面杂质的偏析与耗尽	107
2.3.5 材料中的吸附与偏析现象	108
2.4 表面扩散与界面扩散	111
2.4.1 扩散概述	111
2.4.2 表面扩散	117
2.4.3 晶界扩散	118
2.4.4 界面间的基尔肯特扩散	122
2.5 表面力	123
2.5.1 主要的表面力	123
2.5.2 表面力在纳米粉体和 MEMS 中的作用	131
2.6 界面的连接	133
2.6.1 黏接	133
2.6.2 硅片键合	135
2.6.3 焊接	139
2.7 材料表面工程简介	144
2.7.1 表面工程	144
2.7.2 离子束表面工程	145
2.7.3 激光表面工程	148
2.7.4 强流脉冲电子束表面工程	149
2.7.5 纳米表面工程	151
主要参考文献	157
第3章 相变	158
3.1 相变及其分类	158
3.1.1 相与相变	158
3.1.2 相变按热力学分类	158

3.1.3	按相变的方式分类	161
3.1.4	按相变时原子迁移特征分类	162
3.1.5	结构相变	162
3.2	非均匀相变	163
3.2.1	相变驱动力	163
3.2.2	成核	164
3.2.3	新相的长大	169
3.2.4	粗化	171
3.3	均匀相变	172
3.3.1	均匀相变的特点	172
3.3.2	金属合金中的均匀(连续)相变	173
3.3.3	均匀相变的图像	174
3.4	朗道相变理论	175
3.4.1	对称破缺	175
3.4.2	序参量	176
3.4.3	朗道的二级相变理论	177
3.4.4	朗道-德冯谢亚一级相变理论	178
3.5	材料中的相变	181
3.5.1	概述	181
3.5.2	有序—无序相变	182
3.5.3	无公度相变	184
3.5.4	调幅分解	185
3.5.5	共析转变和包析转变	186
3.5.6	马氏体相变和贝氏体相变	188
3.6	软模与相变	197
3.6.1	软模的概念	197
3.6.2	铁电相变的特征	198
3.6.3	晶格振动与软模	199
3.6.4	相变中的一些软模	200
3.6.5	弹性不稳定性与软声学模	202
3.6.6	Jahn-Teller 效应	203
3.7	金属和陶瓷中的相变	205
	主要参考文献	206
第4章	材料中的非线性现象	207
4.1	非线性科学与混沌	207
4.1.1	什么是非线性科学	207
4.1.2	确定性系统中的“无规”运动——混沌现象	208
4.1.3	混沌和混沌的基本特征	215
4.1.4	混沌现象的应用	216

4.2 材料中的分形	218
4.2.1 分形概述	218
4.2.2 分形的描述	220
4.2.3 分形的主要特征	222
4.2.4 表面分形	224
4.2.5 材料科学中的分形	225
4.2.6 自仿射分形和多重分形	229
4.3 耗散结构理论和自组装	233
4.3.1 平衡态与非平衡态	233
4.3.2 两种类型的非平衡态	234
4.3.3 耗散结构产生和特点	236
4.3.4 耗散结构理论在材料科学中的应用	237
4.3.5 自组织和自组装	238
4.3.6 分子自组装	241
4.3.7 流体自组装技术	244
4.3.8 基于 SK 生长模式的自组装生长量子点	245
4.4 逾渗和有效介质理论	247
4.4.1 逾渗	247
4.4.2 材料中的逾渗	251
4.4.3 有效介质理论	254
主要参考文献	256
第 5 章 材料中的元激发	258
5.1 元激发概述	258
5.2 声子和极化激元	259
5.2.1 晶格振动	259
5.2.2 声子	262
5.2.3 声子极化激元	264
5.3 表面等离激元和准电子	266
5.3.1 金属中的等离子振荡	267
5.3.2 局域表面等离激元	268
5.3.3 传导表面等离极化激元	269
5.3.4 传导表面等离极化激元的性质	270
5.3.5 表面等离激元的主要应用	273
5.3.6 准电子	274
5.3.7 费米液体与准电子	275
5.4 极化子	276
5.4.1 电子的自陷	276
5.4.2 极化子的类型	277
5.4.3 大极化子	279

5.4.4 小极化子	280
5.4.5 各种类型的极化子	281
5.4.6 双极化子	281
5.5 激子	282
5.5.1 激子的种类	282
5.5.2 激子的束缚能	283
5.5.3 激子的产生和影响激子的一些因素	284
5.5.4 激子效应	284
5.5.5 多重激子效应	285
5.6 自旋波与磁子	288
5.6.1 自旋波的形成	288
5.6.2 一维体系中的自旋波理论	289
5.6.3 自旋波的基本性质	291
5.7 孤波与孤子	294
5.7.1 孤波和孤波方程	294
5.7.2 孤子的特性	296
5.7.3 导电聚乙炔中的孤子	297
主要参考文献	304

第 1 章 凝聚态材料

1.1 凝聚态概述

按照现代的理论,物质一般可分为等离子态、气态、液态、固态以及玻色-爱因斯坦凝聚态和费米子凝聚态等 6 种状态。在固态和液态中,分子和原子通过相互作用结合在一起,故称凝聚态(condensed state),它是物质存在的最基本状态。等离子态在 20 世纪中期得到确认,玻色-爱因斯坦凝聚态是在 1995 年获得的,而费米子凝聚态是 2004 年才获得。

与等离子态和气态中原子(离子)处于分散状态的情况不同,固态与液态中原子通过原子与分子间的相互作用(键力)而结合在一起,所以它们有确定的体积,故称为凝聚态(凝聚体)。玻色-爱因斯坦凝聚态和费米子凝聚态虽然也是凝聚态,但它们只是在特殊的条件下(极低的温度或非常强的磁场)才会发生,人们对它们的认识刚起步;在材料与器件领域,短期内不可能获得直接应用,但具有极大的潜力(如芯片技术、高温超导、精密测量、纳米技术与强电应用等方面)。

长期以来,人们习惯将凝聚态分为固体与液体两类。随着科学技术的发展和分析手段的提高,科学家们发现了介于固体与液体之间的另一些材料,如液晶、聚合物、胶体和泡沫等,过去这些材料被称为复杂流体(complex fluid)或特殊流体。1991 年诺贝尔物理学奖获得者法国人德热纳(de Gennes)将以上复杂流体称为软物质(soft matter)或软凝聚态物质(soft condensed matter),并以此作为获奖演讲的题目。他的这种见解迅速得到了人们的普遍认可。

流体不是软物质,因为它不会形成一定程度有序的结构,从而很难在外界条件下引起结构的变化而使其性能改变。金属、硅、锗和玻璃等凝聚态,则因为它们有固定的形状和刚度,因此被称为硬物质(hard matter)或硬凝聚态物质(hard condensed matter)。

在一般情况下,人们将凝聚态分为液体、软凝聚态和硬凝聚态三类,其中硬凝聚态又分为晶体、非晶体和准晶三类。

1.1.1 晶体状态

晶体是一种较为重要的硬凝聚态,在以往固体物理中成为讨论的主要内容。晶体可以分为单晶体与多晶体两大类。单晶体具有以下主要特征:

1. 晶体对称性及其物理性质

晶体的基本宏观特征是:对称性,各向异性,具有固定的熔点;在微观上是:具有点阵结构,长程有序和短程有序,最小结构单元是晶胞或原胞。

1) 晶体中对称性的分布情况

许多有机晶体的晶胞体积相当大, 约为 $1 \times 10^4 \text{ \AA}^3$, 而蛋白质的分子晶胞比此大 $10 \sim 100$ 倍。Tipula 虹色病毒具有面心立方结构, 轴长为 $3580 \text{ \AA}$, 单胞体积近 $460 \text{ 亿 } \text{ \AA}^3$ 。无机材料的化学式比较简单, 很少有较大的晶胞, 大多数无机晶胞的体积在 $10 \sim 1000 \text{ \AA}^3$ 范围内, 其中金属的晶胞最小, 多型化合物的最大, 如碳化硅多型体和六方铁氧体的晶胞尺度可达 $1500 \text{ \AA}$ 。

从对称性上看, 化学式简单的材料比化学式复杂的材料对称性高。在无机材料中, $2/3$ 的晶体的对称性高于斜方晶系, 而有机材料只有 $1/3$ 。大约 80% 的无机材料与 60% 有机材料的结构是具有中心对称的。对称中心的存在与材料中原子相互作用力的向心性(有心)有关。离子键是球对称的, 其强度取决于原子间的距离, 与角度无关, 形成的材料大部分具有中心对称。而共价键则是有方向性的, 较难形成中心对称结构。在有机固体中, 很多是由碳键、碳氢键等具有共价键性质的键所组成, 所以无心晶体的百分率在有机晶体中要高一些。

2) 物理性能的对称性

在测定材料的物理对称性效应时, 有 4 种对称需要考虑: ①材料的对称性; ②外力(广义力, 包括电、磁、力、热、光等)的对称性; ③所发生的变化及位移(广义坐标)的对称性; ④联系位移与外力的物理性能的对称性。

在一般情况下, 空间不仅是均匀的而且是各向同性的。气体和液体对任意的平移和旋转具有不变性, 故它们的对称性非常高。从原子排布和物理性能上看, 非晶体、玻璃和液体具有球对称性: $\frac{\infty}{m}m$ (m 表示镜面, ∞ 表示无限旋转轴)。

晶体的宏观对称性是以构成晶体的粒子排列的微观对称性为基础的(晶格和对称的晶胞或原胞), 它只对于一组离散的平移矢量具有不变性, 平移矢量的最短距离即为晶格常数, 这称为破缺的平移对称性。所以晶体的对称性是不完全的, 称为破缺对称性(broken symmetry), 这个概念是朗道在研究相变时首次提出来的。

2. 点群与空间群

18 世纪末, 哈里(R. J. Haury)通过测定晶面角, 对天然矿晶体表现出的对称性进行总结, 建立了几何晶体学的基本规律。19 世纪中叶, 哈塞(Hassel)推导出晶体的 32 种点群, Bravais 推导出 14 种点阵结构(布拉菲格子)。19 世纪末, 费多罗夫(Fedorov)与熊夫烈(Schönflies)分别独立地推导出 230 种空间群, 从而全面奠定了晶体微观对称的基础。

1) 点群

在晶体中, 对称性可以通过一些操作使晶体的一部分与另一部分联系起来, 如果在进行操作之后, 晶体在形式和取向上与原来毫无差别, 我们称此动作为对称操作或对称动作。在结晶学中, 把在三维空间点阵中对称动作(如旋转轴、镜面、对称中心等)及其组合所形成的集合称为点群。因为在进行这些对称动作时各个对称元素都要通过一个共

同点,即有一个点在操作过程中固定不动,所以这些动作的集合称点群。在晶体中还必须满足周期性的要求,所以晶体中的对称性只有 32 个点群。根据对称动作的特征将晶体分为三斜、单斜、正交、三方、四方、六方、立方 7 个晶系。

2) 空间群

晶体结构特征只用点群还不能完整地描述,由于晶体具有周期性,故需将平移对称包括在内。当点群与平移对称动作(螺旋,滑移反映)加在一起时,在进行操作过程中,晶体中的所有点都要运动,故称空间群。32 种点群与对应平移对称元素结合,最大可得 230 种对称元素的集合,即 230 种空间群。所以晶体结构的全部微观对称性由空间群给出,任何晶体的结构都属于 230 种空间群。

实际上三斜(方)晶体较少,单斜和正交在有机和蛋白质中所占比例较多,约占整个统计数的 1/2;对称性高的四方、六方和立方等晶系,主要存在于无机材料之中。这可能是因为无机材料分子小,高对称排列在自由能最小的要求上比较有利。

3. 原子堆积与晶体中的缺陷

1) 原子堆积

在用点群或空间群研究晶体结构时,将原子(分子)作为一个几何点来处理。实际上原子或分子都是有一定大小的,它们在组成晶体时,由键力吸引而靠近,但泡利原理又阻止它们无限靠近。实际的晶体可以看成由一些一定尺寸(原子半径或离子半径)的硬球的堆积,尺寸大的原子或离子尽量靠近。为了使自由能最小,它们作最紧密堆积(面心密堆积 ccp,或六角密堆积 hcp)。在形成密堆积时,还有四面体空位(空隙)和八面体空位(空隙),一些小尺寸的原子或离子就进入了这些空位。

金属结构大部分就是由等原子半径的金属原子的面心密积或六方密堆而成。许多化合物中通常由离子半径大的离子作密堆积,离子半径小的占据其中的空位,如 NaCl 中,Cl 离子形成面心密积(ccp), Na^+ 占据八面体空隙。在许多金属氧化物中,大都是氧离子作密堆积,金属离子根据它们离子半径的大小去占据四面体空隙或八面体空隙。

利用密堆积概念,可以很好地理解晶体中的原子扩散、偏析、氧化等过程和材料的物理性质。

2) 理想晶体与实际晶体

内部原子完全规则的固体称为理想固体。根据自由能 F 最小的原则:

$$F = U - TS \quad (1.1.1)$$

式中, U 为内能; T 为温度; S 为熵。熵是反映系统混乱程度的物理量,只要温度不是绝对零度,晶体中总有缺陷,这样会有相当数量的熵,从而对自由能最小作出贡献。

自然界中的单晶大都是由边长为 100 nm 左右的完整晶块嵌镶而成。通过人工拉制,目前可以获得直径为 5~8 in(1 in=2.54 cm)几十公斤重或更大的硅单晶,其完整程度远超过自然界中的单晶,但仍有缺陷存在。

3) 晶体中的缺陷

晶体缺陷是指实际晶体与理想的点阵结构发生偏离的区域。由于点阵结构具有周期性和对称性,所以凡使晶体中周期性势场畸变的因素均称为缺陷;使晶体中电子周期性势场畸变的因素称为电子缺陷;使原子排列周期性畸变的因素称为几何缺陷。传导电子、空穴、极化子、陷阱等为电子缺陷。杂质、空位、位错等为几何缺陷,几何缺陷又称原子缺陷。实际上原子缺陷与电子缺陷是有一定联系的,特别是在离子晶体等极性晶体中,正离子空位带负电,不同价的杂质(点缺陷)也带电。

根据原子缺陷的不同几何形状可将其分为以下 4 类:

(1)点缺陷。点缺陷又称零维缺陷,主要有填隙原子、空位、杂质和空位对等。

(2)线缺陷。线缺陷为一维缺陷。位错和螺位错是两类最基本的线缺陷,由它们组合可以构成混合位错和不全位错等线缺陷。金属单晶中的位错密度为 10^6 cm/cm^3 ,经加工或严重形变的金属,其位错密度可高达 10^{12} cm/cm^3 ,陶瓷中的位错密度也非常高,优良完整的硅单晶中位错密度可以接近零。

(3)面缺陷。面缺陷有层错、双晶面、小角度晶界、大角度晶界及相界等。

(4)体缺陷。体缺陷主要是指在主晶相中的一些粒状、片状偏析物或沉淀物。例如含镍的钢(Fe-36Ni-3Ta-2.5Nb-1Mo-0.3V-0.01B),将其进行 750°C 保温 4h 处理(老化)后进行淬火,可得大量 γ 晶粒的尺寸为 10 nm 左右, ZrO_2 立方晶相中经常会偏析出 ZrO_2 单斜相。一般来说,偏析物经常出现在晶界附近。

1.1.2 非晶态

1. 非晶态的特征

玻璃是大家所熟悉的一种非晶态材料,具有各向同性,没有规则的外形和固定的熔点(只会软化)。从原子排列上看,非晶态是长程无序而短程有序的。人类对非晶态凝聚体的研究和认识已有较长的历史,但相当长时间是停留在半定量状态。20 世纪 80 年代发展起来的扩展 X 射线吸收精细结构谱(EXAFS)技术,对人们认识非晶态结构有了很大的促进作用。

目前非晶硅、非晶金属(玻璃金属)等已有广泛的应用。非晶态是一种无序结构,可分为拓扑(几何)无序和化学键无序两种。如图 1.1.1 所示的玻璃中原子排列(排布),从几何(拓扑)角度上看晶格的概念,其周期性与对称性是没有的,但从近邻范围来看,最近

邻的原子数是比较确定的(配位数不变),这是一种拓扑无序。

对于无序系统还有一种叫代位无序,这主要发生在晶态材料中,这时晶格的概念仍然保留,但等同晶格位置上原子类别或自旋状态则不同。对于原子磁矩(自旋)取向无序(随机冻结)的系统称“自旋”玻璃。一般的所谓非晶态固

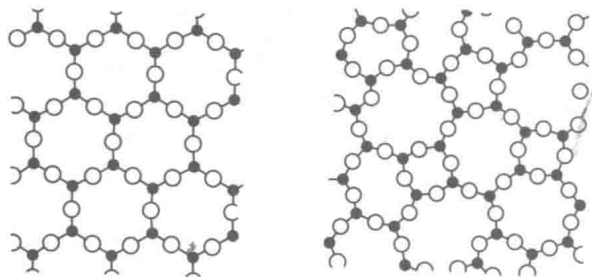


图 1.1.1 晶体和玻璃体中结构特点

体大多指的是结构无序。晶态与非晶态都是短程有序,但有时非晶材料中原子间距有些差别。图 1.1.2 是各种无序类型的结构示意图。

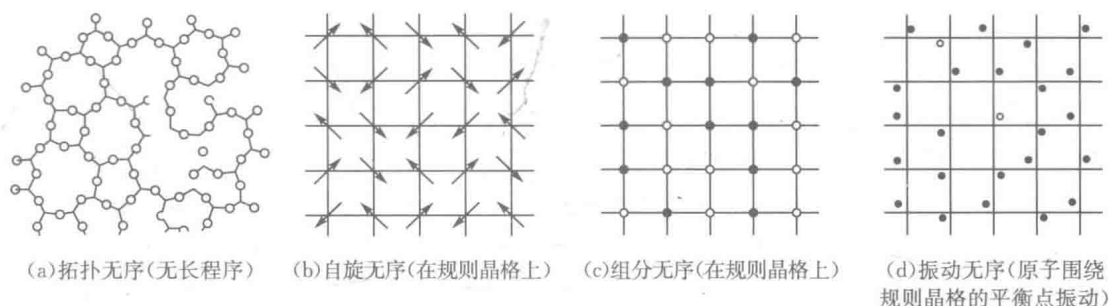


图 1.1.2 无序类型

2. 非晶态结构的主要类型

1) 连续无规网络(CRN)

像玻璃等非晶材料,每个原子在三维空间排列有大致相同的化学键特征(键长和键角基本相同),但在几何上(拓扑上)的排列是完全无序的。这类结构不仅没有最小重复的结构单元,而且没有周期性,所以也不存在晶格,只有网格。许多氧化物玻璃、硫化物玻璃等均具有 CRN 结构。为了使整个材料能将空间铺满,形成 CRN 结构需要满足以下几个条件:①由 5 个或 6 个原子组成胚团;②在胚团内没有不饱和的悬挂键;③键长变化在 1% 以内;④键角允许有一定的偏离(分散性),大致可在 10% 以内。

连续无规网络又称连续随机网络,常用于非晶硅、非晶锗和玻璃等共价型非晶材料。

2) 无规密堆积

金属键基本上是球对称的,在金属晶体中原子作密堆积,这样能使自由能最小。对于金属非晶态,20 世纪 70 年代提出一种无规密堆积(RCP)结构的模型。

原子作二维平面的密堆积时,其占有率为 $\frac{\pi}{2\sqrt{3}} = 90.7\%$; 三维密堆时的占有率为 $\frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 74.0\%$ 。若让同尺寸小球在不平整容器中随机分布,为了使系统的自由能最小,会形成一种致密的无规则密堆积(Bernal 结构),它的空间占有率(填充因子)为 63.7%,是晶态密堆积的 86%。在计算机上进行模拟也能得出相同结果。无规密堆积又称硬球无规密堆模型(DRPH),此模型主要用于金属玻璃。

晶态密排对应于位能的绝对值为极小,所以有最大的空间利用率,配位数 12,是一种稳定结构。无规密堆积是一种亚稳定排列,它也在位形空间有一个极小值(但不是最小值),它的最近邻球(典型值为 6)因相互卡住而锁定,达到一种介稳定状态。对于这种堆积,若要增加密度(增加空间占有率),让它直接从无规密堆变为晶态密堆积,在一般情况是不可能的。这就是说,从无规密积态到晶态密堆积中间相隔一个较大的势垒(大于 kT),所以这是一种介稳定状态。

为了实现亚稳定态到稳定态的转变,必须提供一定的激活能,将这种结构“拆散”

后再重排,所以在发生非晶相转化成晶相时,首先形成晶核(提供激活能)即形成一个非晶态与晶态的界面,然后再向外扩展,晶相核不断长大,非晶相缩小直至消失。为此,在非晶转变为晶态过程中,采用适当工艺可以控制生长成纳米晶体。

3) 无规则线团模型

高分子聚合物是由许多重复单元组成的一种大分子。高分子由许多链节(monomer)靠共价键聚合(联结)起来,如聚苯乙烯($\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5$) $_n$,链节为($\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5$), n 为聚合度(polymerization degree),一般聚合物的 n 为 10^4 (聚乙烯的 n 可达 10^5 以上)。

完全延展开的高分子大体上像条线,其长度可达几 μm ,粗为零点几 nm 。对于由聚合物形成的非晶态,Flory提出了无规线团模型(random coil mode)。在此模型中,大分子线与线交织在一起,如图1.1.3所示。

在一般情况下,聚乙烯、聚丙烯等材料都是非晶态,经过热处理,这些聚合物也能晶化。

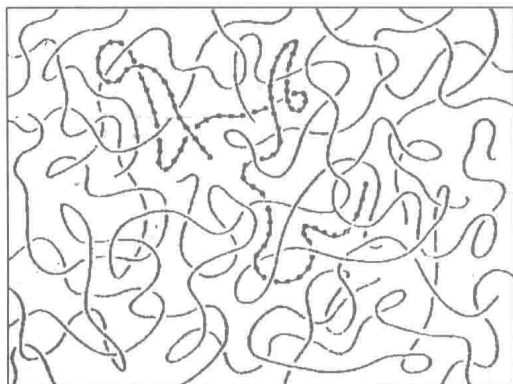


图 1.1.3 有机玻璃的无规线团模型结构示意图

3. 非晶态材料的分类与特点

按照材料的性质,可将非晶态材料分为非晶态绝缘体、非晶态半导体和非晶态金属。近年来非晶态半导体已在许多领域中得到应用,有关非晶态金属的研究也非常活跃。

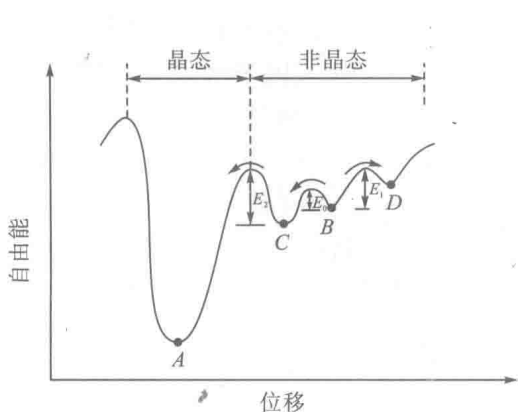


图 1.1.4 晶体与非晶体的自由能

从热力学上讲,非晶态处于亚稳定状态,而晶态处于热平衡状态,如图1.1.4所示。非晶态是否向晶态转变是由它们之间势垒高度 ΔE 决定的。如果 $\Delta E \gg kT$,则在通常情况下非晶态不会向晶态发生转变。

由于制备方法不同,非晶态可以有一些不同的状态,如图中B、C、D所示,通过加热、光照等可让它们之间相互转换,甚至结晶。

非晶态中不存在长程有序,所以非晶态的物理性能是各向同性的;由于不存在晶界,

非晶材料容易获得高强度、高磁导率和高耐蚀等优良性。

非晶态的长程无序使得组成它的元素种类可以比较广泛，其组成也可以大幅度地变化，某些不能合成的晶态材料能以非晶态存在。例如氧化硅，晶态时只能以 SiO_2 存在，而非晶态时其成分比可以连续变化，如 SiO_x 。这样，通过改变非晶材料的原子及组成比，就可以大幅度地改变材料的物理参数，如密度、硬度、耐热性、电导率、折射率和禁带宽度等。

1.1.3 准晶态

1982 年以色列科学家谢赫特曼(Daniel Shechtman)采用急速冷凝法研究 Al-Mn 合金时，在电子衍射图像中观察到的一幅违反自然“规则”的现象，如图 1.1.5 所示。这幅图画竟然出现具有如图 1.1.6 所示的正二十面体的五重轴对称性。

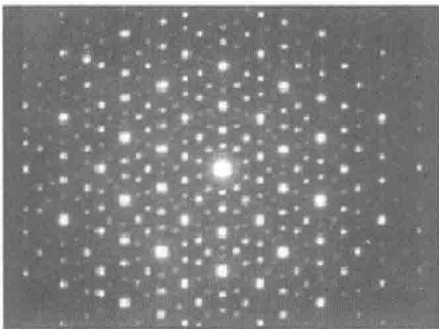


图 1.1.5 Al-Mn 合金的电子衍射图像

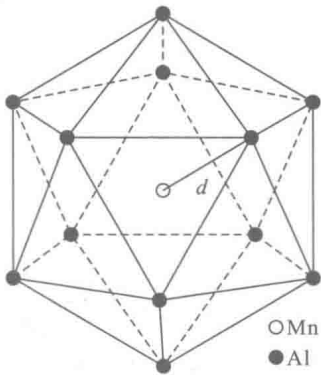


图 1.1.6 Al-Mn 二十面体

因为当一束电子射线或 X 射线照射到固态凝聚材料上时，只有晶体才会产生明锐的布拉格衍射。晶体具有长程有序的三维有限平移不变性，保证了衍射的高度相干性，使得晶体的衍射成为明锐的衍射点；晶体的另一短程有序(绕某一固定点的有限转动不变性)的特征，能使衍射花样具有同结构一样的旋转点群对称性(衍射斑点是在倒格子空间)。非晶态没有上述结构特点，所以只会产生弥散的衍射图样。

固体物理学中早就有明确的结论：由于晶体受到特有的有限的平移不变性和有限的转动不变性的制约，在其中不允许有 5 次对称轴。在一个平面上，可以用正方形或六边形铺满平面而不留空隙，但如用正五边形来铺就不行，如图 1.1.7 所示。

同样，在三维空间，用正四面体、正方体或八面体都可以填满空间而不留空隙，但不能用一种含有 5 次对称的正十二面体或二十面体填满空间而不留空隙。因为这种材料的结构违背经典晶体学的理论，所以在谢赫特曼的论文发表后，科学界掀起了一阵热议，对谢赫特曼等的研究成果提出质疑或反对。但谢赫特曼仍坚持探索这种物质，1984 年在同事布雷希(Ilan Blech)的帮助下，他观察到的反常现象终于得到了解释，证实固态凝聚态中确实存在五度对称轴的材料。后来这类材料被称为准晶(quasi crystal, QC)。

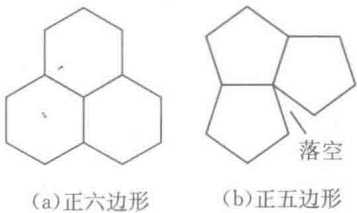


图 1.1.7 正多边形平面铺砌

1. 准晶态的结构特征

1) 准周期平移序

1974 年彭罗斯(Penrose)提出利用两种夹角为 72° , 72° , 144° , 72° 和 36° , 72° , 36° , 216° 的四边形可以将平面铺满, 而不留任何空隙。这种图形具有五度对称性, 如图 1.1.8 所示。

彭罗斯铺砌中的四边形是将一个菱形切开而得, 其中一个有 3 个 72° 和 1 个 144° 的内角(似风筝), 另一个有两个 36° , 1 个 72° 和 1 个 216° 内角(似飞镖)。

两种四边形的边界分别为 1 和无理数 τ :

$$\tau = 1.61803389\cdots$$

在所有的拼接图形中, 这是两个不可公度的特征长度。

四边形顶点的空心与实心表示铺砌时的拼凑规则。这两种四边形按拼凑规则可以将整个平面铺满, 不留丝毫空隙, 所得图形如图 1.1.9 所示。

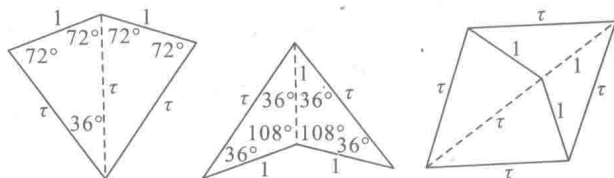


图 1.1.8 箭和风筝拼块

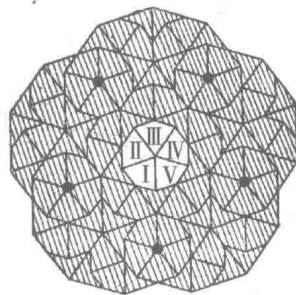


图 1.1.9 Penrose 拼接图案

这种图呈现 5 次对称性但没有平移周期性, 即不出现周期性的重复, 但图中任何一个有限部分均可在整体的其他地区找到。彭罗斯拼图不满足晶体的要求, 因为图案中没有晶胞周期性的排列特征, 但它也不是非晶体的图案, 因为它并非完全无序, 而是具有严格的铺砌规则将整个平面铺满。

以上这种特征, 充分说明彭罗斯图形具有长程取向有序和一个非周期性的长程有序。人们将这种类似周期性又不是周期性的平移有序称为准周期平移。彭罗斯拼图能较好地解释二维准晶排列特征。

美国宾夕法尼亚大学的莱文(Livien)和斯坦哈德(Steinhardt)通过对凝聚态中的二十面体结构进行理论研究和计算机模拟, 发现在一个较小的原子(如锰)周围凝聚 12 个较大原子(如铝), 形成具有 15 个二度轴, 10 个三度轴和 6 个五度轴的正十二面体壳层, 在一定成分与范围内, 它们的自由能可能达到最低, 所以能存在于自然界。他们用两种不同菱形六面体(类似彭罗斯的四边形)按拼凑规则也可以不留空隙地将三维空间铺满, 而空间处处具有局域的二十面体取向的对称性。由这种结构计算出来的电子衍射图与急冷得到的 Al_6Mn 电子衍射照片符合度相当高。