

非晶固态材料引论

郑兆勤 编著

科学出版社

内 容 简 介

本书系统地介绍了非晶固态材料的物理性能及其理论研究方法。本书共分六章，分别阐述了非晶固态材料的特性、结构、形成特点、理论计算方法、振动性质及电子态等。本书尽量避免繁难的数学公式推导，着重于基本概念、性质及物理意义的论述，具有通论的性质。

本书可供从事材料科学、非晶态物理等研究的科技人员及高等院校师生参考。

非晶固态材料引论

郑兆勃 编著

责任编辑 董安齐

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

•

1987年11月第一版 开本：787×1092 1/32

1987年11月第一次印刷 印张：15 7/8

印数：0001—1,600 字数：364,000

ISBN 7-03-000024-2/TB·1

统一书号：15031·887

定价：3.75元

前 言

传统固体物理学、金属学,主要以晶体材料为研究对象,已出版了许多专著。非晶固态材料的开发与研究工作,在近一、二十年才取得进展,专题性的评述文章很多,但却没有一本系统地介绍基本概念、特性及理论研究方法的书籍,本书的出版希望能弥补这一点。全书内容主要包括非晶固态材料的结构、形成及稳定性、声子谱、电子态和理论计算方法等。本书是研究非晶固态材料各种特性的基础,因此具有通论的性质。

当前非晶固态材料学所面对的课题是:在微观结构不具有平移对称性的条件下,重新研究固态材料的性质及效应,并寻求理论解释。由于本学科属于新兴领域,新的发现、新的观点不断涌现,许多问题仍在探索与争论之中,加上作者学识有限,本书内容必然有一定的局限性和不足之处。对此,恳请广大读者批评指正。

在本书编写过程中,柯诚、李恒德、王崇愚等同志给予了热情的支持和帮助,刘福绥同志审阅了全书,在此向他们致以衷心的感谢。

目 录

第一章 绪论	1
1.1 非晶固态材料的特性	1
1.2 制备和应用	3
参考文献	8
第二章 非晶固态结构	10
2.1 非晶固态与晶态结构的基本区别	10
2.2 非晶固态分类	16
2.3 径向分布函数	21
2.4 非晶态的短程有序	31
2.5 微晶模型	47
2.6 无规网络模型	49
2.7 无规密堆模型	71
2.8 二元体系的结构模型	81
2.9 计算机模拟	83
2.10 非晶结构学	93
2.11 准晶态与五次对称结构	110
参考文献	118
第三章 非晶态的形成和稳定性	121
3.1 非晶态的形成过程	121
3.2 非晶态的形成能力	132
3.3 拐点分解	157
3.4 结构弛豫	172
3.5 非晶态的晶化	187
参考文献	195
第四章 非晶固态理论方法	197
4.1 数值计算方法	200

4.2	格林函数基本性质	222
4.3	格林函数的精确表示式	238
4.4	微扰论和有效介质方法	247
4.5	HHK 方法	258
4.6	本征函数的求解	272
4.7	重正化群方法	284
	参考文献	291
第五章 非晶固态的振动特性		293
5.1	振动方程	293
5.2	一维无序体系振动问题	308
5.3	三维非晶固态振动问题	335
5.4	振动谱的实验观测	355
5.5	比热和低能激发态	375
	参考文献	384
第六章 非晶固态电子态		386
6.1	基本近似	386
6.2	周期势场中的电子态	395
6.3	对角和非对角无序体系电子态	403
6.4	局域电子态	419
6.5	非晶半导体电子态	445
6.6	电导	474
	参考文献	498

第一章 绪 论

1.1 非晶固态材料的特性

材料科学的主要任务是研究材料的性质与微观结构、成分的内在联系，改进现有材料的性能，开发各种新型材料。

材料科学内容十分广泛，固体物理学、金属学都是研究固态材料的学科，但是长时期以来，它们主要研究对象是晶体，晶体中的原子排布具有周期性，从这一性质出发形成了一整套概念、理论和研究方法，从微观角度阐明了晶体的许多物理特性，解释了大量的实验事实，取得了巨大进展^{〔1,2〕}。

近一、二十年以来，人们开发了许多新型非晶固态材料，更注重研究晶体中微量杂质、缺陷作用及界面、表面的特性。这样，传统的以晶态为主要对象的固体物理学、金属学已不适应这种发展，一门以非晶固态材料为主要研究对象的学科逐渐形成，主要包括：研究非晶固态材料原子排布的规律性，材料形成及其稳定性，材料的物理、化学性质，以及这些性质与微观结构、成分的内在联系。

非晶固态材料与晶态材料相比有两个最基本的区别，即非晶固态材料中原子排布不具有周期性和非晶固态材料属于热力学的亚稳态。由于这两个基本区别，使得非晶固态材料学有以下几个特点^{〔3~5〕}：

(1) 引入新的概念。在以晶态材料为研究对象的固体物理学中，许多基本概念都与晶格结构的平移对称性相联系。例如，晶体可分为等同的原胞，一旦确定了原胞内原子分布及

原胞在三维空间的堆集方式,就确定了整个晶格结构,进一步可用点阵、原胞、点群及空间群等概念来描述晶体结构,并对晶体进行合理分类。此外,还可引入倒易点阵来解释晶体的X射线、中子、电子衍射的实验,用布里渊区、色散关系来讨论电子、声子的能态。而在非晶固态中,平移对称性消失了,无法区分出原胞;局部的有限原子构成的集团可能具有五次对称性,而这五次对称性是晶体对称性中不可能出现的,因此,严格的倒易点阵、布里渊区概念不成立了。对于电子、声子,由于不存在严格的具有周期性的波动解,波矢 k 不再是代表本征能态的好的量子数,因而也不能用色散关系来表示能带。以上说明,人们在研究晶体时所使用的许多基本概念,有的已不适用于研究非晶固态,还需引入一些新的概念,如结构模型、短程有序结构单元、模糊对称群、局部对称性等。

(2) 注重研究体系的局部特性。在晶体中,原胞都是等同的,只有原胞内不由对称元素相联系的原子,它们的局部环境才不相同。在非晶固态中,不同部位的性质差异很大,几乎每一个原子周围局部环境都不相同。此外,含有杂质、缺陷的晶体,其杂质、缺陷所在的部位也与其他部位不同。由以上看出,对非晶固态这一类具有无序特征的体系,必须注重对体系局部特性的研究。

(3) 研究新的局域化的本征态。在晶体中,无论是晶格振动的格波还是电子的布洛赫波,其振幅都具有周期性。在各原胞中,由平移对称性相联系的原子振幅都相同,这种状态是一种延展态,在整个晶格中传播,通常所说的“晶格中的声子是晶格的整体激发”、“形成公有化电子”就是指的这种延展态。而在非晶固态中,出现了另一类本征态——局域态,以振动为例说明。在体系内某一位置的原子,振幅出现了一个极大值,离这个极大值位置越远,振幅越小,直至衰减为零。

这种振动状态,仅存在于体系内一个局域的范围內.电子也可能只出现在体系内一个有限范围内.这种局域态的本征函数,对非晶固态的许多特性,尤其是输运特性,有着重要的影响.

(4) 建立新的理论方法.在以晶体为研究对象的理论方法中,主要采用倒易空间法,这一方法依赖于晶格结构的平移对称性.显然,该法很难适用于非晶固态.

在非晶固态研究工作的早期,人们仍习惯使用传统的 k 空间法,即把无序作为微扰来处理,但是在大多数情况下,无序不能看成微扰.由于非晶固态不能划分出原胞,因此从理论上应进一步探讨体系中原子数目趋于“无穷大”的极限性.综上所述,应发展一整套能很好处理非晶固态问题的理论和方法,目前使用的有实空间格林函数法、重正化群方法、数值计算方法及分子动力学法等.

(5) 重视亚稳相特性.非晶态是亚稳相,亚稳相容易在外界条件影响下发生微观结构的各种变化,如产生结构弛豫、相分离及非晶态晶化等,这些结构上的变化必然引起性能的改变.因此对任何有实用价值的非晶态材料,都必须研究它们的稳定性.

非晶固态与晶态也有着内在联系.从结构上看,非晶态具有短程有序,这种短程有序一般与晶体中的短程结构相似.在含有少量杂质、缺陷的晶体中,除了杂质、缺陷所在的部位外,其余部分仍是晶态.非晶态的形成过程,可以看作是成核率很小、晶体生长速度极慢的过程,因此晶体生长的理论可直接用于对非晶态形成和晶化的研究.

1.2 制备和应用

非晶固态材料制备方法很多,不同的非晶固态材料,根

据其性质不同，需采用不同的方法制备。

(1) 自然冷却。熔体冷凝为固相时，由于材料性质不同，冷却方式不同，可形成晶态，也可以形成非晶态。

某些物质，如硅酸盐、硼酸盐等，熔化之后，自然冷却至室温即形成玻璃态。自然冷却的冷却速度为 $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{K/s}$ 。为了控制最终形成玻璃的结构、成分、均匀性，在不同特性的玻璃制备过程中，控制温度的程序，如熔体保温温度、熔料时间、降温程序及退火工艺等也各不相同。

(2) 加速冷却。为提高冷却速度，可以采取某些特殊方法。把盛放熔体的器皿，连同熔料一起浸入 0°C 冰水的混合物中，可获得 10^2K/s 的冷却速度。用这种方法可制备非晶硒。

如果把熔体直接倾注在一块热导率高的金属板上，金属板可用液氮冷却，用该法可获得 10^5K/s 的冷却速度。

(3) 单辊法。如图 1.1 所示，一个高速转动的辊子，其

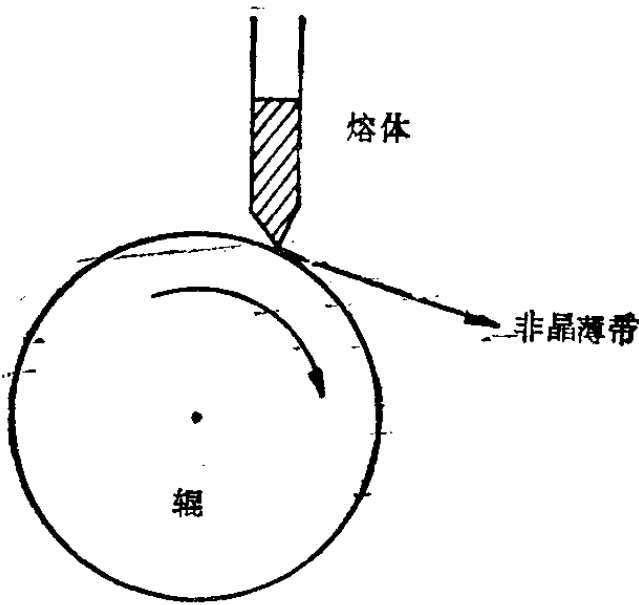


图1.1 单辊法

外沿是光滑的圆柱面，由热导率高的材料制成。辊子上方，有一个盛放熔体的石英容器，其下部有一个喷嘴，喷嘴与辊

子圆柱面间留有一个窄的间隙。在石英容器中熔化的原料，用高压惰性气体加压，熔体由石英容器下部喷嘴中直接喷在辊子圆柱面上，然后由于迅速冷却而形成薄的非晶带。用这种方法冷却，其速度可达 10^6K/s ，形成的薄带厚度一般为几十纳米，宽度可达几十至一百毫米，长度原则上无限制，取决于装置和需要，工业上批量生产可达 400m 长。薄带表面光滑，外形规则，这种方法易于实现连续的、自动化的批量生产。由于薄带一边紧贴辊子圆柱，而另一面与空气接触，冷却条件不同，所以带材的两个表面在微观结构上有所差别。

（4）双辊法。这种方法的基本原理与单辊法相同，不同点在于使用两个辊子，这样在形成非晶薄带时，两面都与辊子的圆柱外表面接触，如图 1.2 所示。

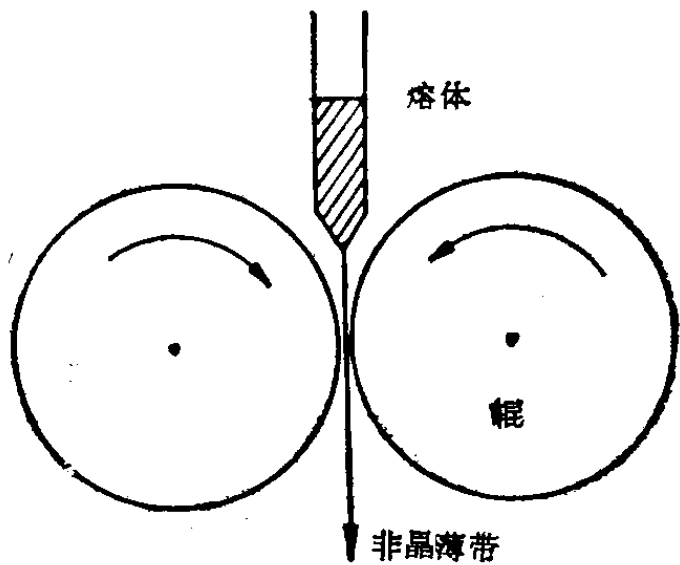


图1.2 双辊法

（5）锤砧法。熔化的原料从两块相对放置的锤与砧的间隙中下落，锤砧迅速相对运动，把原料压挤在中间，锤与砧用高热导率金属制成，使熔体迅速冷却而形成非晶态，冷却速度可达 $10^5\sim10^7\text{K/s}$ 。这种方法制备的非晶态没有固定

规则的外形，仅适合于实验室中制备小块样品，如图 1.3 所示。

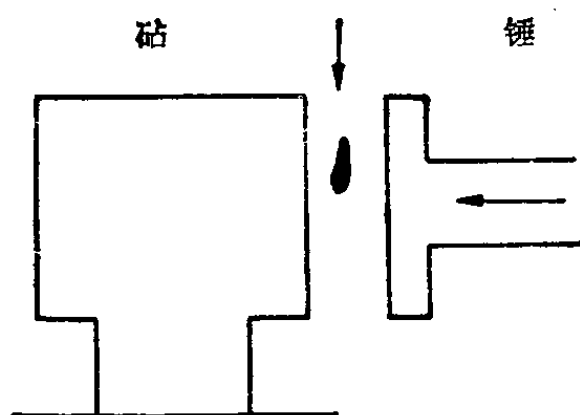


图1.3 锤砧法

以上 (2)、(3)、(4) 及 (5) 种方法都是熔态急冷技术^[6~8]。

(6) 气相淀积法^[9]。某些材料，使用急冷方法仍不能形成非晶态，可采用气相淀积法，如使用加热、电子束及离子束轰击，可使原料直接由固态气化。当气体温度很高时，使气体在一块冷的衬底上淀积，衬底温度可以很低，例如可保持在液氮甚至液氦温度，这样就形成了气相与衬底之间的极大温差，并形成非晶薄膜。此种方法只能制备薄膜样品，并且往往需要精密的高真空设备和监控装置。

(7) 辉光放电法^[10]。这种方法可制备含氢的非晶硅，如图 1.4 所示。硅烷和氢气以一定的比例混合并进入反应室，反应室内有电极和一个衬底 S，衬底温度可由加热器控制和调节。当外加射频电功率达到一定值时，即可起辉，并在容器内形成等离子体。硅烷分解之后，沉积在衬底上，形成含氢的非晶硅。含氢非晶硅的性质与下述因素有关：衬底温度、混合气体的成分、流量、反应室内气压、射频功率、电压及靶电流、容器大小及内部装置的相对位置等。如果在通

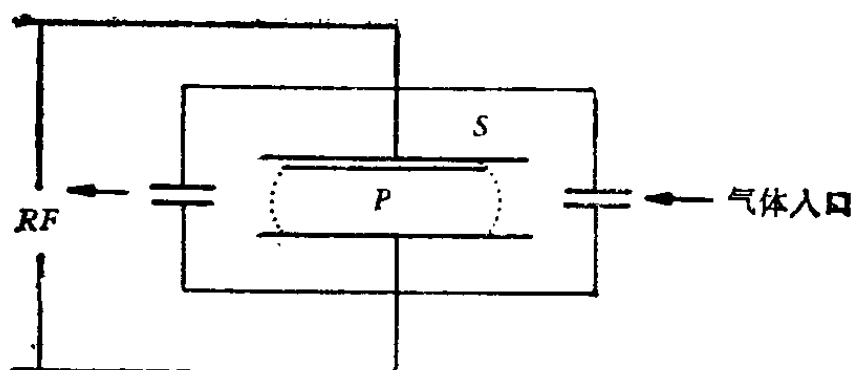


图1.4 辉光放电法

入气体中加入 B_2H_4 ，可制成 P 型非晶硅氢，加入 PH_3 可形成 n 型。基于这一原理，已有批量生产非晶硅的大型装置。

(8) 其它方法。非晶态还可直接由晶态转变而成。如 Te-Ge 合金，加一电脉冲可由晶态转变为非晶态。当用激光照射晶态材料表面时，在极短时间内，被激光加热的表面将有很薄的一层被熔化，热量迅速通过晶体传播，熔体又迅速冷却，在表面形成一层非晶薄膜。由于非晶态往往具有机械性能好、耐腐蚀等优点，因此可起保护层的作用。这种方法冷却速度可达 $10^{10} \sim 10^{12} K/s$ 。对于易于与水汽、氧气发生化学反应的熔体，应在密封抽成真空或充入惰性气体的环境下制备。

综上所述，不同材料，由于形成非晶态的难易程度不同，需要采用不同的方法制备。从熔体中用单辊或双辊法制备是目前制备金属合金的最主要的方法，且易于进行工业上的批量生产。辉光放电法是制备非晶硅的主要方法。

下面介绍几种非晶固态材料的应用^[11~13]。

质地均匀的光学玻璃，可制成各种可透过紫外光、可见光、红外光的透镜、棱镜和窗片，成为各种精密光学仪器的关键元件。氧化物玻璃如 $(SiO_2)_{0.9}(GeO_2)_{0.1}$ 可制成光通讯中的光导纤维。

在近一二十年电子工业的发展中,非晶半导体材料发展极为迅速。用含氢的非晶硅制作的太阳能电池已广泛地用作计算器的电源,可对整座大楼的照明系统供电。此外,非晶半导体材料在电视摄像、计算机记忆元件、制作场效应管等方面有着广泛用途^[14~16]。

金属合金熔化之后,在冷却速度很高时,可形成非晶态^[17~19]。这些材料在力学、电学、磁学、超导、耐腐蚀等方面有许多晶态材料所不具有的特性。例如在力学性质上,它们具有高硬度和高韧性,可作优质刀具,含有Fe、Co、Ni元素的玻璃金属合金,不但具有高磁导率,且电阻率也较大,用它作低频功率变压器,可降低涡流损耗和磁滞损耗,节约电能。

参 考 文 献

- [1] 黄昆, 固体物理学, 人民教育出版社 (1979)。
- [2] 方俊鑫、陆栋, 固体物理学, 上海科技出版社 (1980)。
- [3] 吴式玉、郑兆勃, 物理学进展, 4, 1 (1984), 25; 1, 1 (1981), 125。
- [4] R. J. Elliott, J. A. Krumhansl, P. L. Leath, *Rev. of Modern Physics*, 46 (1974), 465。
- [5] J. M. Ziman, *Models of Disorder*, Cambridge University Press, London, New York (1979)。
- [6] P. Duwez, *Ann. Rev. Mat. Sci.*, 6 (1976)。
- [7] P. Duwez, R. H. Willens, W. Klement, Jr., *J. Appl. Phys.*, 31 (1960), 1136。
- [8] P. Duwez, *ASM Trans. Quar.*, 60 (1967), 608。
- [9] J. G. Wright, *IEEE Trans. Mag. MAG-12* (1976), 95。
- [10] P. G. Lecomber, W. E. Spear, *Amorphous Semiconductor*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1979), 251。
- [11] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, John Wiley and Sons, New York (1983)。
- [12] H. J. Güntherodt, H. Beck, *Glassy Metals I*, Springer-Verlag

Berlin Heidelberg New York (1983).

- [13] H. Beck, H. J. Güntherodt, *Glassy Metals I*, Spriger-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1983).
- [14] W. E. Spear, P. G. Lecomber, *Solid State Commun*, 17(1975), 1193.
- [15] D. E. Carlson, C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.*, 28 (1976), 671.
- [16] W. E. Spear, P. G. Lecomber, S. Kinmond, M. H. Brodsky, *Appl. Phys. Lett.*, 28 (1976), 105.
- [17] W. Klement, Jr. R. H. Willens, P. Duwez, *Nature*, 187(1960), 869.
- [18] H. S. Chen, D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, 48 (1968), 2560.
- [19] H. S. Chen, D. Turnbull, *Acta Metall*, 17 (1969), 1021.

第二章 非晶固态结构

2.1 非晶固态与晶态结构的基本区别

液态和固态统称为凝聚态。固态物质按照微观原子的排布状况，又可分为有序固态和无序固态，或称为晶态和非晶固态。理想完整的单晶体是有序固态，晶体中的原子具有周期性的规则排布。晶体的热学、电学、声学、光学、磁学及力学等性质都与晶体内部原子排列的特点紧密相关。在无序固态中，原子的排列不具有周期性；为了从微观角度理解无序固态的各种性质，首先要了解无序固体内部原子的分布状况及其规律。

2.1.1 晶体结构的平移对称性

在理想完整的单晶体中，原子和分子具有周期性的排布规律，形成了晶格结构。

单晶体的宏观外形，往往有自然形成的晶面和晶棱，并且呈对称分布。晶体外形具有对称性，反映出晶体中微观原子分布的对称性。这种对称性，可以由对称元素来描述，例如二、三、四、六次旋转对称轴和同次倒反轴，以及对称面、对称中心等。晶体从宏观对称性上可以分成三十二类，即三十二种点群。

晶体宏观外形的对称性，是微观原子周期性排布在宏观上的表现。在 1cm^3 的单晶体中，约含有 $10^{22}\sim 10^{23}$ 个原子。所以，在研究一块真实晶体内部原子或分子的排布规律时，

可以把晶体中含有的原子看成是无穷多的。从这个假设前题出发，理想完整单晶体中原子的排布规律，除了具有对称轴、对称心及对称面外，还具有平移对称性。

平移对称性可以用平移群来表示，可记为：

$$\mathbf{R}_{lmn} = l\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c}$$

式中 $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$ 、 $\mathbf{c}$ 是三个不共面的原子间距基矢， l 、 m 、 n 为整数。

在晶体中，每一个原子移动同一个 $\mathbf{R}_{lmn}$ ，都会与另一个完全相同的原子重合，或者说把整个晶格移动 $\mathbf{R}_{lmn}$ ，将与自身重合，这就是具有平移对称性结构的特性。显然，任何一个有限大小的物体，不可能具有这种对称性。而在晶体中，由于原子之间间距与实际晶体大小相比非常小，所以可看成包含无穷多个原子，且晶格结构可看成无穷大。

不同晶体的 $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$ 、 $\mathbf{c}$ 不相同。在晶体中按平移对称性可分为十四种，称为十四种布拉维点阵。

平移对称性与对称面、对称轴相组合，还可形成滑移面、螺旋轴等对称元素。从微观结构上看，晶体的所有对称元素之间的可能组合有二百三十种，即二百三十种空间群。这样，晶体按微观结构对称性，可以分为二百三十种。总之，晶体由于存在晶格结构，从对称性角度可以进行合理的分类。不同结构类型的晶体，宏观对称性或者微观对称性是不同的。

那么，晶体微观结构的最基本特性是什么呢？换言之，什么性质是所有可称为晶体的物质的共同性质？

回答是：平移对称性，即由 $\mathbf{R}_{lmn} = l\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c}$ 所表示的平移群。

结构不同的晶体，尽管微观上原子排布状况千差万别，可以属于不同的点群或空间群，并包含了各种不同的对称元素，但无一例外，都具有 $\mathbf{R}_{lmn}$ 所表示的平移对称性。反过来

看，只要原子的排布具有了 R_{lmn} 所表示的平移对称性，它就是晶体。

在二百三十种空间群中，最简单的空间群是 P_1 群，它只含有平移对称性这个唯一的对称元素，既不包含对称面、对称轴，也没有对称中心。而其余的二百二十九种空间群，都包含着 P_1 群。所以从这个角度来说，晶体是原子排布具有平移对称性的固体。

晶体的平移对称性，如同所有对称性一样，是一种各向异性，或者称为对称的破缺。对于各向同性的物质，例如液体、玻璃、玻璃金属及合金等，在宏观物理性质上都具有球对称性。晶体的对称性，是在特定条件下的周期重复性，或等同性。换言之，不满足这些特定条件，就不具有等同性。例如平移对称性，如果移动的矢量与 R_{lmn} 不同，则晶格不与自身重合。又如四次对称轴，转动九十度与自身重合，转动其它角度（除去九十度的整数倍）都不与自身重合，这些都是各向异性的表现。晶体的这种各向异性，来源于晶格的周期性。所以在一般情况下，晶体的许多物理性质必须用张量来表示。例如晶体的应力、应变、电导率等都是张量。

许多年以来，固体物理学、金属物理学、晶体物理学等都是以晶体为研究对象来研究晶体的各种物理化学性质，以及这些性质与微观原子结构、对称性之间的相互联系。

固体物理学从晶体结构的平移对称性出发，发展了一整套确定原子位置的实验方法和理论。由于存在平移对称性，在晶体中可以找出三个基矢 a 、 b 、 c ，构成一个平行六面体，所以称为原胞。整个晶格结构可以看成是这种原胞在三维空间中无限重复而构成，这样，只要把一个原胞中所有原子的坐标确定下来，则整个晶体中的全部原子的坐标就都确定了。此外晶体还可能存在其它对称元素，且一个原胞中的原子