

材料物理学概论

Materials Physics Introduction

■ 李言荣 恽正中 编著

2



清华大学出版社
<http://www.tup.tsinghua.edu.cn>

材料物理学概论

李言荣 恽正中 编著

清华大学出版社

(京)新登字 158 号

内 容 简 介

本书以功能材料为中心,以材料的结构与性能为主线,从凝聚态材料物理出发,介绍了材料中的表面与界面和材料中的非线性现象,详细分析了有机材料中的电子输运过程,深入系统地讨论了高温超导材料的结构与性能的关系及多元氧化物薄膜的制备技术。

本书内容丰富,涉及面宽,吸收了当代材料科学的若干成果,适合材料科学与工程专业博士生教学使用,也可供微电子学与固体电子学、光电子学与物理电子学、化工、冶金、物理等专业研究生和相关工程技术人员参考使用。

书 名: 材料物理学概论

作 者: 李言荣 恽正中 编著

出版者: 清华大学出版社(北京清华大学学研大厦,邮编 100084)

<http://www.tup.tsinghua.edu.cn>

印刷者: 北京市清华园胶印厂

发行者: 新华书店总店北京发行所

开 本: 787×1092 1/16 **印张:** 20.25 **字数:** 465 千字

版 次: 2001 年 5 月第 1 版 2001 年 5 月第 1 次印刷

书 号: ISBN-7-302-04461-9/TR·33

印 数: 0001~4000

定 价: 32.00 元

前言

新材料的发展日新月异,材料科学与技术的内容也在不断深入和更新,随着材料研究方法和手段的进步,材料中的基本物理模型、结构与性能的关系也正不断凸显出来,越来越接近事物的本质特征。在新世纪来临之际,我们深感有必要对这些重要问题作一较为系统的总结和介绍。

我们以当前重要功能材料中的物理问题为中心,充分考虑到工科学生的特点,结合信息技术和生物技术的发展潮流,着重从物理和化学的角度来阐明和讨论材料的结构与性质(性能),特别是电学性质,避免不必要的数学推导,并注意到材料性能与工艺间的关系,尽量使本书具有“博”、“专”、“快”、“新”的特色。

全书由绪论、第1章凝聚态材料概论、第2章材料的表面界面结构与性能、第3章高温超导材料的结构与性能、第4章有机材料中的电子过程和第5章材料中的非线性现象等六部分组成。

绪论中讨论了材料的发展及在国民经济中的地位、材料分类、材料结构与性能的关系和当前材料的发展前沿等内容。第1章讨论了晶体、非晶体、准晶体和液晶等凝聚态材料的基本特征,重点介绍了纳米材料、超晶格、多孔硅、复合材料和梯度功能材料等先进材料的特性与发展动态。第2章讨论了材料的表面界面处组成、原子结构和电子结构的特殊性,表面界面对材料性质的影响,表面改性和现代表面界面分析技术。第3章、第4章分别是超导材料与功能有机高分子材料等两类先进材料的电学特性专论。第5章简要介绍了当前材料科学中正在迅速发展的混沌理论、耗散结构理论、分形、相变临界现象和逾渗理论等非线性现象,以便让学生能更快地跟踪这方面的动向。

材料科学的领域非常宽广,它涉及物理、化学、冶金、电子信息、航空航天、生物医学等多种学科的综合研究;就材料本身来说,品种繁多,涉及面广,知识

密集。采用本书的方式来讨论材料物理学,是一种新的尝试。书中主要内容选自我们为博士生已讲授过六次的“材料的结构与性能”和“固体中的电输运”两门专业基础课的讲义。

本书适合作为电子材料与元器件、半导体与微电子学、光电子与物理电子学和材料、冶金、化工、物理等专业研究生教材和相关工程技术人员参考使用。

我们深深感谢曲喜新先生阅读了部分内容后所提出的建设性意见,同时也感谢和我们长期合作的同事和博士生们的无私帮助。限于篇幅我们未能将所有参考资料作者一一列出,对他们有价值的文章也一并致谢。

鉴于作者水平,疏漏和错误在所难免,恳请读者批评指正。

李言荣 恽正中

于电子科技大学

1999.10

=====

绪论	1
第 1 章 凝聚态材料	10
§ 1.1 晶体、非晶体、准晶体与液晶	10
1.1.1 晶体状态	10
1.1.2 非晶态	15
1.1.3 准晶态	20
1.1.4 液晶	26
§ 1.2 纳米材料	32
1.2.1 纳米材料科学和超微颗粒	32
1.2.2 纳米材料的结构特征	34
1.2.3 纳米材料中的特殊效应	39
1.2.4 纳米材料的一般性质	44
§ 1.3 超晶格材料与低维材料	50
1.3.1 超晶格材料及其电子状态	50
1.3.2 低维材料	60
1.3.3 多孔硅	62
1.3.4 纳米晶硅	67
§ 1.4 复合材料与梯度功能材料	68
1.4.1 复合材料概述	68
1.4.2 复合效应	71
1.4.3 复合材料的结构参数	73
1.4.4 复合材料的界面	75
1.4.5 纳米复合材料	77
1.4.6 梯度功能材料	80
参考文献	87

第 2 章 材料的表面与界面	88
§ 2.1 材料的表面	88
2.1.1 表面的定义	88
2.1.2 清洁表面的原子排布	89
2.1.3 实际表面	92
2.1.4 工业表面	96
2.1.5 表面改性	97
§ 2.2 材料的界面	100
2.2.1 界面的定义和种类	100
2.2.2 晶粒间界	100
2.2.3 相界	105
2.2.4 分界面	106
§ 2.3 多晶材料中的晶界	108
2.3.1 多晶材料中外来相的分布	108
2.3.2 多晶材料中晶界的性质	109
2.3.3 金属与合金中的晶界	111
2.3.4 陶瓷的晶界	112
§ 2.4 表面界面研究方法简介	114
2.4.1 研究表面原子排列和形貌的主要方法	115
2.4.2 扫描探针技术	118
2.4.3 研究表面成分和化合态的方法	125
2.4.4 表面分析的一些实例	128
参考文献	132
 第 3 章 高温超导材料的结构与性能	133
§ 3.1 引言	133
§ 3.2 高温超导材料研究现状	135
3.2.1 新的高 T_c 材料	135
3.2.2 材料应用基础研究	139
3.2.3 高温超导机理	140
§ 3.3 高温超导材料的结构特征	141
3.3.1 钙钛矿结构	141
3.3.2 高温超导中的钙钛矿结构	142
3.3.3 功能材料中的钙钛矿结构	144
3.3.4 高 T_c 氧化物超导材料的晶体结构	147
3.3.5 高温铜酸盐超导体的晶场配位	150

3.3.6	高温超导材料的电子结构	154
3.3.7	铜酸盐超导体中的缺陷	155
3.3.8	高温超导体结构共性	157
§ 3.4	高温超导材料的基本物性与 BCS 理论	159
3.4.1	临界温度(T_c)	159
3.4.2	临界磁场(H_c)	161
3.4.3	穿透深度	161
3.4.4	相干长度	163
3.4.5	临界电流密度(J_c)	164
3.4.6	BCS 理论	167
§ 3.5	高温超导薄膜材料及应用	170
3.5.1	概述	170
3.5.2	基片的选择与隔离层	171
3.5.3	阻挡层技术	174
3.5.4	高温超导薄膜制备工艺	174
3.5.5	YBCO 薄膜举例	180
3.5.6	HTSC 薄膜的微波性质	184
3.5.7	HTSC 薄膜微波无源器件	187
	参考文献	189

第 4 章 有机材料中的电子过程 190

§ 4.1	有机材料的分类和特征	190
4.1.1	有机材料的分类	190
4.1.2	高分子化合物及其分类	192
4.1.3	高分子的结构特征	193
§ 4.2	分子轨道理论、 σ 电子与 π 电子	196
4.2.1	分子轨道理论	196
4.2.2	分子轨道的分布特点和分类	199
4.2.3	共轭分子中的 π 电子	202
§ 4.3	极化子	203
4.3.1	电子的自陷	203
4.3.2	极化子的类型	204
4.3.3	大极化子	207
4.3.4	小极化子	207
4.3.5	对于极化子的讨论	208
§ 4.4	有机材料的能带与载流子输运机制	209
4.4.1	有机材料的能带特点	209

4.4.2 载流子的隧穿运动	211
4.4.3 载流子跳跃运动	212
§ 4.5 有机材料中的载流子	213
4.5.1 离子性载流子	213
4.5.2 电子性载流子	215
§ 4.6 有机材料的电导	219
4.6.1 电子电导与离子电导	219
4.6.2 直流电导	220
4.6.3 交流电导率	222
4.6.4 有机导电高分子	223
§ 4.7 共轭高聚合物与分子器件简介	225
4.7.1 共轭高聚合物的一般性质	225
4.7.2 共轭高聚合物掺杂	227
4.7.3 共轭高聚合物中的导电机理	230
4.7.4 TCNQ 性能简介	236
4.7.5 分子电子器件简介	237
参考文献	241
 第 5 章 材料中的非线性现象	242
§ 5.1 混沌与耗散结构理论简介	242
5.1.1 什么是非线性科学	242
5.1.2 确定性系统中的“无规”运动——混沌	244
5.1.3 远离平衡态的开放系统和自组织结构	248
5.1.4 耗散结构的特点	253
5.1.5 耗散系统中的混沌与奇怪吸引子	254
5.1.6 一些非线性现象	255
5.1.7 非线性现象的普遍性	257
§ 5.2 材料中的分形	257
5.2.1 维数与自相似	257
5.2.2 分形的概念	258
5.2.3 分形维数	259
5.2.4 表面分形	262
5.2.5 分形与材料性能的关系	265
§ 5.3 相变与临界现象	268
5.3.1 相变与突变	268
5.3.2 相变热力学	268
5.3.3 结构相变	272

5.3.4 朗道理论及其应用	277
§ 5.4 相变动力学	283
5.4.1 相变驱动力	283
5.4.2 非均匀相变动力学	284
5.4.3 均匀相变动力学	298
§ 5.5 逾渗和有效媒质理论	301
5.5.1 逾渗理论	301
5.5.2 经典有效媒质理论	308
5.5.3 广义有效媒质理论	309
5.5.4 二元系复合材料电导的各种表示式	311
参考文献	313

绪论

§ 0.1 材料的发展及其在国民经济中的地位

材料是由一定配比的若干相互作用的元素组成的、具有一定结构层次和确定性质,并能用于制造器件、设备、工具和建筑物等的系统。

人类社会发展的历史证明,材料是社会进步的物质基础与先导。材料的不断发展与进步一直是人类社会前进的重要基础之一;它是人类赖以生存和发展、征服自然的物质基础,同时又是人类社会发展的先导,是人类进步的里程碑。从人类的发展史看,当社会发展向材料提出更新更高的要求时,可以促进新材料的发展;每一种重要的新材料的发现与应用,能使人类支配自然的能力向前跨一大步。

正是因为这种原因,人类的历史曾以使用的主要材料来加以划分,如石器时代、青铜器时代、铁器(钢铁)时代等等。

从材料的发展过程来看,它大致可以分为以下几个阶段。

远古时代,人类最早使用的是竹、木、石、骨之类的原始天然材料,不经或稍许加工即可制成工具和用具,这是材料发展的初始阶段,它的特点是人类单纯选用天然材料。

铜、铁和而后的其他合金的发现及应用,是材料发展的第二阶段。在这个阶段中,金属(主要是铁和钢)确立了工业材料的绝对权威。在人类社会中,这一阶段持续了很长的时间,并发挥了极其重要的作用。这个阶段的特点是人类从自然资源中提取有用材料。

随着科学技术和工业的发展,人类对材料提出了质量轻、功能多、价格低等要求。与此同时,人类已掌握了丰富知识和生产技能,已能人为地制造出一些自然界不存在的材料,来满足社会各种各样的要求,并在材料的研制方面取得更大的自由度和主动性。这是材料发展的第三个阶段,即进入了人工合成时代。塑料、各种高分子材料、精细陶瓷、新型复合材料、超晶格异质结等材料是这一阶段的代表。

目前人类正进入信息社会,材料、能源和信息技术是当前国际公认的新技术革命的三大支柱。一个国家的材料的品种、数量和质量,已成为衡量该

国科学技术、国民经济水平和国防力量的重要标志。

§ 0.2 材料的分类

由于材料种类繁多,用途广泛,世界各国和不同的科学家,对材料的分类方法不尽相同,可以从不同的角度对材料来进行分类。

工程上通常将材料分为金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料及复合材料四大类。按状态分,材料可分为单晶、多晶、非晶、准晶和液晶。从化学的角度,材料则可分为无机材料与有机材料。从应用来看,材料可分为信息材料、能源材料、生物材料、建筑材料、航空航天材料等。

目前常根据材料的用途,将材料分为结构材料和功能材料两大类。

结构材料主要利用其力学性质,这类材料是机械制造、工程建设、交通运输、航空航天等各种工业的物质基础。

功能材料是指除强度外还有其他功能的材料。它们对外界环境具有灵敏的反应能力,即对外界的光、热、电、磁、压力、气氛等各种刺激,可以有选择性地作出反应,从而有许多特定的用途。电子、激光、能源、通讯、生物等许多新技术的发展都必须有相应的功能材料。可以认为,没有许多功能材料的出现,就不可能有现代科学技术的发展。

近年又提出一种智能材料的概念,这种材料在功能材料的基础上另具有三种功能,即环境判断功能、自我修复功能和具有时间轴功能。有科学家认为,支持现有科学技术的是功能材料,而在 21 世纪能够成为主要材料的必是智能材料。

传统材料(traditional material)及先进材料(advanced material)则是另外一种对材料的分类方法。传统材料是指已在大量生产、价格一般较低、在工业应用上已有长期使用经验和数据的材料。先进材料则指具有优异的性能的高科技产品、正在努力商业化或研制之中、并具有一定保密性的材料。以上的划分方法有一定的相对性,先进材料解密后,开始商业化及大量生产、并积累了经验之后,就成为传统材料了;也可能一些传统材料采用特殊高科技工艺加工后,具有了新的、更优良的性能,则就成为先进材料了。

§ 0.3 材料的结构与性能的关系

1. 材料的功能与性能

只有人们注意到某种物质所具有的特性,并试图对这些特性加以有效的利用时,该物质才能被看作材料。所以,材料的另一个定义是可以制造有用物件的物质。从工程、技术的角度来看,所谓物质的性质是指材料的功能及性能,一般也称为材料的特性。对于材料的性质(property)、功能(function)和表现(performance)存在以下的区别:

“表现”是指材料对外部刺激(外力、热、电、磁、化学刺激、药品)的反应或抵抗(被动地响应),表现又称“行为”,performance 有时也译作“性能”。“功能”是指物质(材料)对应于某种输入信号时,所发生质或量的变化,或其中有某些变化会产生一定的输出,即能感生出另一种效应。显然,强度、电阻(电导)、耐热性、透明度、耐化学药品均属行为或表现,即性能;而防震、热电效应、压电效应、分离和吸附则属于功能。

实际上我们在讨论性能时,往往将功能也考虑了进去,很多资料上说的性质(property)大都包含 performance 和 function 的意思,故应该称为性质。在本书中所谓的性能,包含了性能与功能的意思,即一般所谓的性质(property)。因为材料的性能是随外界条件而变的,所以并不是什么“本质”的东西;在不同的外界条件下,相同的材料也会有不同的性能。所谓“相同的材料”,是指材料的成分和晶体结构上相同。

2. 材料结构、成分与性能的关系

人们对材料的认识过程是复杂的。最初,每种材料的发展、制造和使用,都是依靠工匠人的经验(如听声音、看火候或靠祖传秘方)。后来,随着经验的积累,出现了材料工艺学,这比工匠的经验前进了一大步,但它只记录了一些制造过程的规律,一般还是知其然不知其所以然。自 1863 年光学显微镜第一次被用来研究金属,从而导致了“金相学”的出现,才使人们对材料的观察进入了微观领域。1912 年发现了 X 射线照射晶体时产生的衍射现象,从而开始了对材料的微观结构的测定。1932 年电子显微镜的发明,以及后来出现的各种谱仪,把人们对微观世界的认识带入了更为深入的层次。

从尺度上看,材料可以有宏观、微观和介观三个基本层次。介观(mesoscopic system)这一概念,起源于 20 世纪 70 年代末和 80 年代初,是在研究凝聚态物理中的无序体系中电子输运时逐步形成的,研究的尺寸介于宏观与微观之间,是量子力学、统计物理和宏观物理的交叉的研究范围。大量研究表明,从宏观到微观间各层次上的各种结构与缺陷,对材料性质有重要影响。

材料科学的重要研究领域是结构、成分与性能的关系。以往在应用领域,特别是在工业生产中,人们总是不太注意材料结构,而将重点放在了解材料成分对性能的影响上。实际上这是不全面的看法,往往会使材料研究工作走弯路。

通过不断的实践,人们现在已经认识到,即使是同一种材料,当它的结构存在差异时,性质可以有明显的差别,这就是所谓材料的结构敏感性。材料科学在其发展过程中揭示了一条基本物理原理:材料的性质取决于它的结构。这已经成为材料研究中一个依据。

所谓材料的结构(structure),是指材料的组元及其排列和运动方式。它包括形貌、化学成分、相组成、晶体结构和缺陷等内涵。在领域内,人们在

材料科学与工程发展的历程中应用了不同的名词来表示材料的结构,例如成分(或组分)、组织、相结构等。通常采用的名词有:“宏观组织”(macro-structure)、“显微组织”(microstructure)、“晶体结构”、“原子结构”等。原子结构与电子结构是研究材料特性的两个最基本的物质层次。

多晶材料的微观形貌、晶体学结构和取向、晶界、相界、界面相、亚晶界、位错、层错、孪晶、固溶和析出、偏析和夹杂、有序化等均称显微结构。

研究材料的组成、显微结构及其与性能之间的关系和规律是材料科学的实验基础,又是进行材料设计的重要依据。

由于材料的获得、质量的改进和使材料成为人们可用的构件,都离不开工艺和制造技术以及工程知识,所以人们往往把“材料科学”与“工程”相提并论,而称为“材料科学与工程”。所以,材料科学与工程,是关于材料组成、结构、制备工艺与性能及其使用过程间相互关系的知识开发及应用的科学。

§ 0.4 对新一代材料的要求

材料是人类赖以生存和发展的物质基础,人类的进步对材料不断提出新的要求。20世纪50年代之前,金属材料占绝对优势。据预测,到21世纪初,金属、陶瓷、聚合物和复合材料将平分秋色。

新材料或先进材料,主要是指最近发展起来或正在发展之中的、具有特殊功能和效用的材料。高技术新材料,是指当今高技术时代发展起来的、具有传统材料无法比拟的完全新的特点功能,或具有明显优异性能的新材料。在工业上使用的化合物都是采用了化学周期表中的90多种元素所形成的;目前世界上已发现了800多万种化合物,并以每年数万种的速度递增,其中有相当一部分具有发展成为新材料的潜力。当前世界上已有的传统材料共有几十万种,而新材料则以每年5%的速度增长(其中85%属功能材料)。

当今人类正面临一场新技术革命,需要愈来愈多的品种各异和性能独特的新材料。现代社会对开发研制新一代材料提出了如下的要求:

① 结构与功能相结合 要求材料不仅能作为结构材料使用,而且具有特殊的功能或多种功能,正在开发研制的梯度功能材料和仿生材料即是属于此。

② 智能化 要求材料本身具有感知、自我调节和反馈的能力,即具有敏感和驱动的双重功能。

③ 减少污染 由于人类生产活动的增加和工业污染物的大量排放,已引起生态环境日益恶化。在现代文明社会,人类既期望获得大量高性能或多功能的各种材料,又迫切要求有一个良好的生态环境,以提高人类的生存质量,并使社会持续发展。实际上这两种要求有时很难协调。以往材料工程学的出发点是,力求最大限度地发挥材料的潜在性能和功能,对环境的影响较少考虑(如造纸、制革厂的水污染,聚乙烯覆盖膜对水和耕地的污染

等)。现在,为了人类的健康和生存,要求材料的制作和废弃过程中对环境产生的污染尽可能少。

当前国际上在开发、研究先进材料时,除了考虑材料的性能外,同时也注意到环境保护。近年来提出了环境协调材料(ecomaterials)的概念。环境协调材料应是一个指导性的原则,是指导人类今后在开发、发展和应用那些具有良好性能和功能的材料的同时,又要能与环境相协调,也就是说,在研究材料时必须要有环境保护意识。

④ 可再生性 可再生性是指一方面可保护和充分利用自然资源,另一方面又不为地球积存太多的废物,而且能再次利用。如正在研制开发中的自降阶塑料,这种材料一方面可减少白色污染,还可再生利用,与环境保护有一定关系。

⑤ 节省能源 制造材料时耗能尽可能少,同时又可利用新开发的能源。

⑥ 长寿命 要求材料能长期保持其基本特性,稳定可靠,用来制造的设备 and 元器件能少维修或不维修。

以上是对新一代材料开发、研制时的总体要求。这是从最佳状态来考虑的,实际上很难能够同时满足。一般总是从尽可能多地满足这些要求出发,采用折衷方案来实施。

§ 0.5 当前新材料发展的几个重点方向

当前材料科学正在迅猛发展,下面我们简要介绍近期内有重大进展的几个主要方向。

1. 纳米材料

纳米材料是指粉体或材料中晶粒为纳米级($10\sim 100\text{nm}$)的材料。由于晶粒尺寸很小,使得界面、表面原子数目的比例增加(可达50%!)。表面界面原子具有高度的活性,可使这些材料在烧结、扩散、硬度、强度等物化性能上表现出新的性质。纳米材料的尺寸已达到电子的德布罗意波长,这时材料中电子的运动必须考虑到它的波动性和尺寸效应,因此必然出现新的电、磁、光等性质。

2. 先进多相复合材料

为满足新技术对材料性能的综合要求,不得不放弃从单一材料处理改性的途径,而是采用取长补短用两种或两种以上的单体材料进行有效的复合。这种先进复合材料可以获得有比单体材料更优良的性质或原先材料不具备的性质。因而多相复合材料成为当前材料研究的重要对象,其内涵也非常广泛。目前的先进多相复合材料的研究开发热点有以下几个方面:

- ① 纤维(或晶须)增强或补强复合材料;
- ② 第二相颗粒弥散复合材料;

- ③ 无机和有机功能复合材料;
- ④ 梯度功能复合材料;
- ⑤ 纳米复合材料等。

3. 高温超导材料

液氮温区以上的高温超导材料的出现,大大推动了多元复合氧化物材料的研究和超导技术的发展。因为这类铜酸盐体系具有钙钛矿结构特征和复杂的扩散缺陷问题,如非计量化、交生现象、超结构、 $\text{Cu}_{3d}-\text{O}_{2p}$ 轨道杂化、 Cu_{3d} 的 J-T 效应等材料物理和化学问题。这些微结构变化与电磁性能存在一些对应的关系。而高温超导材料的薄膜化技术,是超导在弱电领域应用的关键,特别是在微波无源器件中的应用,大大提高了器件的灵敏度和降低了插损,已在高灵敏度接收、卫星通信等方面得到了广泛应用。

4. 智能材料

智能材料是具有感知和驱动双重功能的材料。它能对外界环境进行观测(感觉)并作出反应(驱动),从另一个角度来看,这是一种仿生物(生命)系统的材料。

智能材料的一系列功能,它们的英文名字都是以 S 开头:选择性(selectivity)、自调节(self-tuning)、灵敏性(sensitivity)、变形性(shapeability)、自恢复(self-recovery)、简化性(simplicity)、自修复(self-repair)、稳定性与多元稳定性(stability and multistability)、候补现象(stand-by phenomena)、免毁能力(survivability)和开关性(switchability)等。因此,称为“S 行为”材料。以上的一些 S 行为有些比较相近,如自恢复、候补现象、自修复等,所以只要具备几个 S 特性就可以认为是智能材料了。

Smart 和 intelligent 两个词都具有智能的意思,但程度有所不同。smart 是灵巧的意思,目前的智能材料大都是 smart 型材料而不是智能(intelligent)材料。PTC 热敏电阻电压敏电阻、灵巧窗等是大家熟知的 smart 元件;电流变体(一种电场会影响材料粘度的物体,它们随外电场的大小,可发生在固态与液态间的可逆变化)是一种新型的 smart 材料。对于智能材料日本人通常不区分 smart 型和 intelligent 型,而通称 intelligent 材料。

5. 生物医学材料

生物医学材料的目标是对人体组织的矫形、修复、再造、充填以维持其原有功能。它要求材料不仅具有相应的性能(强度、硬度),还必须与人体组织有相容性,以及一定的生物活性。

大家比较熟悉的有活性羟基磷灰石和微晶玻璃,这些是牙根种植体,牙槽矫形,颌骨再造等牙科用的材料;高强度的氧化铝和氧化锆以及带有陶瓷涂层的钛系合金,往往选作承受负荷部位的生物矫形修复材料。聚乳酸与羟基磷灰石、磷酸钙的复合材料,以及加入碳纤维或玻璃纤维组成的复合材料也是矫形固定器、组织再造等的有效材料。此外还基本研制成功了用作人造心瓣膜的碳基复合材料。生物医学材料有广阔的前景,需要材料科学

家和医学界密切配合。

以上简要地介绍了几种当前材料科学中的前沿,除生物医学材料外,本课程中将对其他这些材料作进一步讨论。

§ 0.6 计算机技术与材料科学

在计算机技术发展的今天,设计与模拟正在成为各个研究领域的单独分支。同样地,在材料科学中,除了实验和理论外,计算机辅助设计与模拟正在成为研究材料科学的一个重要组成部分。

计算机材料辅助设计始于 20 世纪 50 年代末到 60 年代初,是从研究有机材料开始的。1975 年 Hachiro Ijuin 等利用相图,分析了 III-V 族合金的液相外延生长机理,并利用计算机进行辅助设计,结果与实验吻合得很好。东京大学 A. Makishima 等利用玻璃材料数据库和知识库,开发出一个玻璃材料计算机辅助设计系统。I. Yasui 等利用回归处理方法,对数据库中数据进行统计分析,总结了氧化物材料的组分与性能之间的关系,并建立了一个专家系统,能预报钙钛矿的生成。京都大学的 Hirao 等采用分子动力学的方法,研究氧化物材料原子结构和性能,从分子层次角度建立了一个专家系统。在国内,学者们也紧跟潮流,清华大学吕允文等将人工神经网络用于陶瓷基复合材料、可伐合金的组分、离子注入材料表面改性及焊接材料酸洗工艺等,进行预测和设计。

计算机模拟是一种根据实际体系设计,在计算机上进行的模型实验。通常将模拟结果与实际体系的实验数据进行比较,就可以检验出模型的准确性,也可以检验由模型导出的解析理论所作的近似是否成功。此外,在模型上获得的微观信息,常常比在实际体系上所作的实验更为详细。特别是在大自由度、低对称性、非线性及复杂相互作用的复杂系统中,计算机模拟所得的结果,往往是在通常实验条件下很难获得的信息。此外,计算机模拟对于理论的发展也有重要的意义,它能为现实模型和实验中无法实现的探索模型作详细的预测,并提供方法。如材料在极端压力或高温下经历相变的四维体系等。

材料分析和建立模型的传统方法大致有三类,它们由所考察材料的性质是在什么尺度上的表征而定。凝聚态物理学家和量子化学家处理的微观尺度范围,属最基本的模型,此时材料的原子结构起显著作用。第二类建立是在唯象的层次上,许多最复杂的分析是在中间的尺度上进行,此时应用连续的模型比较合适。最后是宏观尺寸,此时大块材料的性能被用作输入量来研究。历史上,这三种类型层次被不同领域的科学家——应用数学家、物理学家、化学家、冶金学家、陶瓷学家、机械工程师、制造工程师等分别采用。

既然材料性质的研究是在不同尺度上进行的,那么,计算机模拟也应根据对象的尺度范围而划分为若干层次。一般说,可分为电子层次(如电子结

构、能带)、原子分子层次(如结构、形貌、力学性能、热力学和动力学性能等)、微观结构层次(如晶体生长、烧结、位错网、粗化和织构),以及宏观层次(如铸造、焊接、锻造和化学气相淀积)等。它们对应的空间大致为 $0.1 \sim 1\text{nm}$, $1 \sim 10\text{nm}$, $10\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$, 以及微米以上的尺度。对于空间尺度大于 $1\mu\text{m}$ 以上的对象,模拟时已不用考虑材料中的个别原子分子的行为,而采用所谓“连续介质模型”(如材料的弹性和塑性、断裂力学、扩散、热传输和相变等)。对于更大的空间尺度,则涉及材料的工程模拟和使用中的行为模拟(如寿命预测、环境稳定性和老化等)。

在研究微观尺度下的材料性能时,统计力学仍是十分有用的原子级模拟方法。描述大量原子怎样聚集在一起、并决定大块材料的性质的一个常规的方法是 Boltzmann、Gibbs 和 Einstein 等人在 20 世纪初提出来的经典统计力学,这种经典方法最明显的成功是对相变的理解。例如,固体的结晶有序,合金的成分有序或铁磁体的磁化;但它们只是原则上的成功,大部分情况下的细节还说不清楚。这是因为许多模拟的情况只属于所谓“物质的平衡态”,也就是说从头至尾都是一个与环境达到热平衡与化学平衡的系统。但是,许多工艺上的问题是远离平衡态的,例如,金属合金、多元陶瓷或聚合物材料中的化学成分分布;还有的例子发生在材料加工过程中,如在烧结、蒸发等过程中,物质几乎总是被迫离开它们的平衡状态。因此在铸造、焊接、拉丝和施压等情况下,统计力学也许是不合适的。在过去十年期间,非平衡过程的理论和与此过程有关的数学模型技术已经取得很大进展,但是还有许多深入的问题(耗散结构和混沌等概念怎样在材料科学中获得应用)仍有待解决。

由于过去 20 年间巨型计算机的出现,当计算机模拟用于规则(或非常接近规则)的结晶固体时,这些计算已经达到定量预测的能力。最新的进展表明,有可能以相当的精度来描述诸如缺陷附近的晶体形变、表面和晶粒边界的非规则图像。有的新方法甚至有可能用以研究物质的亚稳定状态或严重无序状态。最近,已经提出一种总能量从头算起的新方法,可以用现今已有的计算机技术来处理有 50 至 100 个原子的超晶胞中的问题。实际上,如果这种从头算起的方法能达到预期的精度,对于大批材料模拟问题可能获得定量的结果。如果处理材料尺度层次是在微米或更大的量级上(比相邻原子间的距离要大得多时),在模拟这样尺度层次上的材料性质时,人们常常不必关心单个原子的位置,只需处理局部平均性质,在对材料的密度、温度、应变和磁化等性质上,就是这样来处理的。

对于模拟完整和非完整晶体的结构、动力学和热力学的性质时,目前主要采用三种方法来进行模拟,它们是分子动力学、蒙特卡罗方法和分子力学方法。

计算机模拟已应用在材料科学的各个方面,包括的内容有:分子液体和固体结构的动力学,水溶液和电解质,胶态分子团和胶体,聚合物的结构、力

学和动力学性质,晶体的复杂结构,点阵缺陷的结构和能量,超导体的结构,沸石的吸附和催化反应,表面的性质,表面的缺陷,表面的杂质,晶体生长,外延生长,薄膜生长,氢氧化物的结构,液晶,有序—无序转变,玻璃的结构,粘度,蛋白质动力学,药物设计等。

随着计算机运算速度日益加快、计算机的内存不断增大,计算机的功能也就越来越大。计算机模拟由于有计算机图形学的帮助,不但能使模拟易于观察和易于理解,而且可进一步与计算机技术中刚开创的虚拟现实的新领域相结合。在虚拟现实中,计算机模拟的结果不仅可用计算机图形学表达,而且也能用五官来“感受”。例如通过人手,能“感觉”到原子间的作用力的反馈,大分子的表面也可用手“触摸”到。目前已用此技术获得了对药物设计有用的信息。

美国的 Biosym Technologies 公司已经开发出多套计算机模拟软件,如电子、光学和磁性的模拟软件(Software for Electron, Optical and Magnetic Materials Simulation,简称 EOM),固态化学研究软件(Software for Solid State Chemistry Research),模拟无机材料的结构和性能的软件(Simulating the Structures & Properties of Inorganic Materials),聚合物体系的性能预测和分析软件(Property Prediction & Analysis of Polymer Systems)等。利用这些软件,工业界已经解决了材料科学中的不少实际问题。

长期以来,材料研究大多数情况是先试制出材料,然后再分析其特性,再看有什么用处。这种研究要依赖大量的实验,需要进行大面积的筛选才能得到较好的材料。这种研究方法带有很大的偶然性和盲目性,要消耗大量的人力、物质资源和时间,已不能满足对高新材料研究的需要。用计算机辅助设计和模拟的专家系统进行材料设计,可以摆脱这种实验先行的研究方法,用较少的实验、较短的研制过程,就能获得较为理想的材料。材料科学走计算机辅助设计和计算机模拟(也称计算机仿真)之路,从理论和实际两个方面向人们提供了材料研究由必然王国到自由王国的可能。

参 考 文 献

- [1] 师昌绪. 发展新型材料要重视材料科学. 大自然探索, 1987, (2): 1
- [2] 肖纪美. 材料的环境、结构和性能. 大自然探索, 1987, (2): 5
- [3] 肖纪美. 材料学海拾贝. 材料科学与工程, 1993, (1): 1
- [4] 郭景坤. 材料科学的发展与动态. 物理, 1993, (1): 4
- [5] 李成功, 姚熹. 当代社会的先导新材料. 北京: 新华出版社, 1992
- [6] 刘江龙等. 环境协调材料的现状及其发展. 材料导报, 1995, (3): 6
- [7] 梁光启, 林子为. 工程材料学. 上海: 上海科学技术出版社, 1987
- [8] 夏宗宁, 贺立, 吕允文. 材料科学中的计算机模拟. 化工新材料, 1996, (2): 1

第 1 章

凝聚态材料

§ 1.1 晶体、非晶体、准晶体与液晶

按照现代的观点,物质一般分为等离子体、气体、液体和固体四种状态。固体和液体通过分子原子间的相互作用而结合在一起,有固定的体积,称凝聚体(condensed system)。

晶体是最重要的一种凝聚态,以往固体物理中讨论的主要内容就是晶体,目前人们已将固体材料扩展到非晶体和准晶体。本节将讨论晶体、非晶体、准晶体和液晶等凝聚态材料的结构与性能间的一般关系。

1.1.1 晶体状态

晶体可以分为单晶体与多晶体两大类,我们先讨论单晶体的特征。

1. 点群与空间群

18 世纪末,哈里(R. J. Haury)通过测角,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 32 种点群,布喇菲(Bravais)推导出 14 种点阵。19 世纪末,费多罗夫(Fedorov)与熊夫利(Schoenflies)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,由于对称性的存在,可以通过一些操作,使晶体的这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(旋转轴、镜面、对称中心等)及其组合所形成的集合称点群。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,人们将晶体分为三斜、单斜、正交、三方、四方、六方、立方等 7 个晶系。

对于7个晶系和14种布喇菲格子,它们所属的点群有两种表示方法:一种称国际符号,另一种是熊夫利符号(Schoenflies),这些符号经常在讨论材料结构的论文中出现。

在熊夫利符号中,C、D、O、T字母是名词:cyclic 循环(旋转)、dihedral 二面的、octahe 八面体和 tetrahedral 四面体的首字母; C_n 表示旋转轴C为n次对称轴, D_n 表示有二次对称轴与n次旋转轴正交。角标v表示含有n次对称轴(vertically),角标h表示垂直于对称轴具有镜像对称元素,d表示对称轴的对角面(diagonal)上有的镜像元素,角标i表示存在有对称中心(inversion)。

(2) 空间群

晶体结构特征只用点群还不能完整地描述,由于它具有周期性,尚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移动,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均可由空间群给出,任何晶体的结构都属于230种空间群。

2. 晶体物理性质及其对称性

(1) 晶体对称性的分布

无机材料的化学式比较简单,所以很少有大晶胞。许多有机晶体的晶胞的体积相当大,约为 $10,000\text{\AA}^3$ ($1\text{\AA}=0.1\text{nm}$),而蛋白质的分子晶胞比此要大10~100倍。Tipula虹色病毒具有面心立方结构,轴长为 3580\AA ,单胞体积近460亿 \AA^3 。大多数无机晶胞的体积在 $10\sim 1000\text{\AA}^3$ 范围,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轴可达 1500\AA 。化学式简单的材料比化学式复杂的材料对称性高。2/3的无机材料,其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%有机材料的结构是中心对称的,这与这些材料中原子相互作用力的向心性有关。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。共价键是有方向性的,而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。表1.1.1是根据Crystal Data(No. 1)所列出的5572种无机化合物和3217种有机化合物及224种蛋白质统计的结果。

由表1.1.1可见,实际上三斜(方)晶体较少,单斜和正交晶体在有机材料和蛋白质中比例较多,约占整个统计数的一半;对称性高的四方、六方和立方晶体主要存在于无机材料之中。这可能是因为无机材料分子小,高度对称排列时在自由能上比较有利。

(2) 物理性能的对称性

在测定材料的物理对称性效应时,有四种对称需要考虑: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。

表 1.1.1 结晶材料在七个晶系中的分布百分比

晶系	无机	有机	蛋白质	合计(约)
三斜	2	6	2	4%
单斜	14	49	35	27%
正交	18	30	43	23%
三方	12	4	6	9%
四方	14	6	6	11%
六方	11	2	2	7%
立方	30	4	5	20%

在一般情况下,空间是均匀的而且是各向同性的。从某种角度来说,气体、液体的对称性是非常高的,它们对任意的平移和旋转具有不变性。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,表示方法为 $\frac{\infty}{m}$ (m 表示镜面, ∞ 表示无限旋转轴)。

陶瓷、金属、矿石以及其他杂乱取向的多晶固体,也具有物理性质的球对称性, $\frac{\infty}{m}$ 。从一棵大树上锯下来的矩形木块具有正交对称性,因为纵向、切向和径向的性能是互不相同的。因此,木质与正交晶体一样,具有 9 个独立的弹性常数。用定向排列的微晶组成的扁平的或纤维状材料,发现具有柱状对称性。

在材料学中,重要的物理作用有机械应力、电场、磁场和温度等,它们都有某种对称性。如拉伸应力具有圆柱对称性 $\left(\frac{\infty}{m}\right)$; 切向应力具有正交对称性 ($m\ m\ m$)。它们都是中心对称的,这是因为为了防止材料发生平移或转动,作用力必须是中心对称的。电场可以表示为带有极性圆柱对称性 $\frac{\infty}{m}$ 的矢量。运动的电荷产生了磁场,因此电流回路可以用来表示对称性。磁场具有轴圆柱对称性,点群 $\frac{\infty}{m}$ 。温度是具有球对称 $\frac{\infty}{m}$ 的标量。

热压时的应力是圆柱对称的,有极性的压电陶瓷在电场存在的情况下,通过居里点温度冷却极化,可以改变其电畴结构,产生的对称性为 $\frac{\infty}{m}$, 旋转轴平行于外加电场。

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元胞),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。

(3) 结构对称与物理性能的关系

晶体的物理性质与其对称性的关系非常密切。以光学性质为例。根据

对入射光的折射性质,可将晶体分为五组。第一组为立方晶体,对光的折射是各向同性的;第二组为单轴晶体,包括有三方、四方和六方晶体,对光的折射是各向异性的;第三组为正交晶体;第四组为单斜晶体;第五组为三斜晶体。后面三组晶体的对称性依次减少,对光的折射也是各向异性的,而且是双轴晶体。由此可见,在考察晶体的物理性质时,弄清它的对称性很重要。

诺埃曼(Neumann)法则常用作讨论晶体性质时的依据,诺埃曼法则指出:晶体的任一物理性质所拥有的对称要素,必须包括晶体所属点群的对称要素。这意味着,晶体的物理性质所拥有的对称性,至少等于晶体点群的对称性,实际上可能比点群对称要素高。

如果把晶体置于一固定的坐标系中,沿着不同方向测量晶体的某一物理性质,当沿着与某一对称操作联系在一起的所有方向上测得的晶体性质全部相同时,我们就说晶体的物理性质具有与该对称操作相对应的对称素。晶体某一物理性质的对称性便是这些对称素的总和。

如上面所说,立方晶体的光学性质是各向同性的;显然各向同性呈现的对称性除包括了立方晶体的所有立方点阵所具有的对称素外,还包含立方晶体所不具备的对称性,如无限旋转轴等。诺埃曼法则说的是晶体的性质至少要包含晶体点群的对称性,实际上晶体性质所呈现的对称性,常常高于晶体结构所包括的对称性。

诺埃曼法则指出,晶体物理性质至少拥有晶体点群的对称性,其含意为:当作用物理量保持不变,而对晶体按所属点群的对称要素进行对称操作时,感生的物理量应该重现原来的数值和方向;或者当晶体保持不变,而将作用物理量和感生物理量同时按晶体点群的对称操作要素进行对称操作时,联系这两个物理量的系数张量保持不变。前者是对晶体进行对称操作,后者是对物理量进行对称操作,这两者的效果应该是一样的。

根据诺埃曼法则,通过晶体结构中的对称素进行坐标变换、对称操作,能得出晶体性质张量中那些组元为非零的独立分量,使得描述其性质的独立张量组元数目大为减少。因此诺埃曼原理是用来研究晶体宏观物理性能的基本出发点。

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,我们将原子(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,由键力吸引使它们靠近,但泡利原理又阻止它们无限靠近。实际的晶体可以看作是由一些一定尺寸(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 fcc,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这些空位中。

金属结构大部分就是由等原子半径的金属元素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,金属离子根据它们的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。

(2) 理想晶体与实际晶体

内部原子完全规则的晶体称理想晶体。根据自由能最小的原则

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

只要温度不是 0K,晶体中总应有缺陷,即晶体中这么多个原子($10^{23}/\text{m}^3$)不可能都在严格的格点位置,而是或多或少地出现一些缺陷,这样会有相当数量的熵,从而使自由能可以达到最小。

自然界中的单晶体大都是边长为 1000\AA 左右的完整晶块镶嵌而成。通过人工拉制,目前可以获得直径为 $5\sim 8\text{in}$ 几十千克的硅单晶,其完整程度远远超过自然界中的单晶,但仍有缺陷的存在。

(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发生畸变的因素称为缺陷。使晶体中电子周期性势场发生了畸变的称电缺陷;使原子排列发生周期性畸变的称几何缺陷。传导电子、空穴、极化子、陷阱等为电缺陷;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有一定的联系,特别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。下面主要讨论原子缺陷。

根据原子缺陷的几何形状不同,可将其分为以下四类:

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。人类对位错的认识是迂回曲折的,早在 20 世纪 20 年代中期,人们发现金属的强度比理论值小几个数量级,金属范性形变处存在晶面间的滑移,这意味着金属中有某种线性缺陷。1934 年 G. I. 泰勒已提出位错的概念,但无法证实。1949 年 F. C. 夫兰克指出螺位错会加速晶体生长的理论,并有照片,但仍有人反对。直至 1956 年 P. B. 赫希(P. B. Hirsch)等人在透射电镜下观察到位错及其运动,并拍摄成电影,位错的概念才得到认可。其实,19 世纪已有位错蚀坑的照片。30 年代也有装饰位错的照片,但因缺乏理论指导,故视而不见,失之交臂。

金属单晶中的位错密度为 $10^6\text{cm}/\text{cm}^3$,经加工或严重形变的金属,位错密度可高达 $10^{12}\text{cm}/\text{cm}^3$,良好的硅单晶中位错密度可以接近为零。

③ 面缺陷 面缺陷有层错、双晶面、小角度晶界和大角度晶界以及相

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。如含镍的钢($\text{Fe-36Ni-3Ta-2.5Nb-1Mo-0.3V-0.01B}$),将其进行 750°C 4h 保温处理(老化)后进行淬火,可得大量 γ 晶粒,其尺寸为 10nm 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处。

1.1.2 非晶态

1. 非晶态的特征

玻璃是大家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。人类对这类固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 年代发展起来的广延 X 射线吸收边精细结构(EXAFS)技术,对人们认识非晶态结构有很大的促进作用。

目前非晶硅、非晶金属(玻璃金属)等已有广泛应用。非晶态是一种无序结构。无序结构有拓扑(几何)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)角度看,晶格的概念,即周期性与对称性是没有了,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。

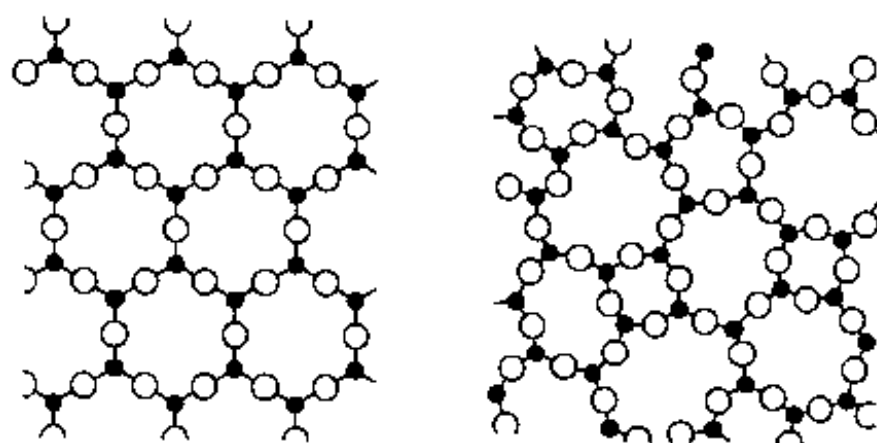


图 1.1.1 晶体和玻璃体中结构特点

根据化学键理论,一个共价键结合的短程有序结构要求每个原子按照 $8-N$ 规则来满足其化学价,这里 N 是原子的价电子数。由于非晶态缺乏长程有序,所以原子间的化学键长、键角和键的极性不会一样,这就是键的无序。例如在玻璃态 As_2S_3 半导体中,有极键(As-S)的数目通常超过无极键(S-S , As-As),而且键长各不相同。

无序系统中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却不同。对于原子磁距(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体指的大都是结构无序。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。

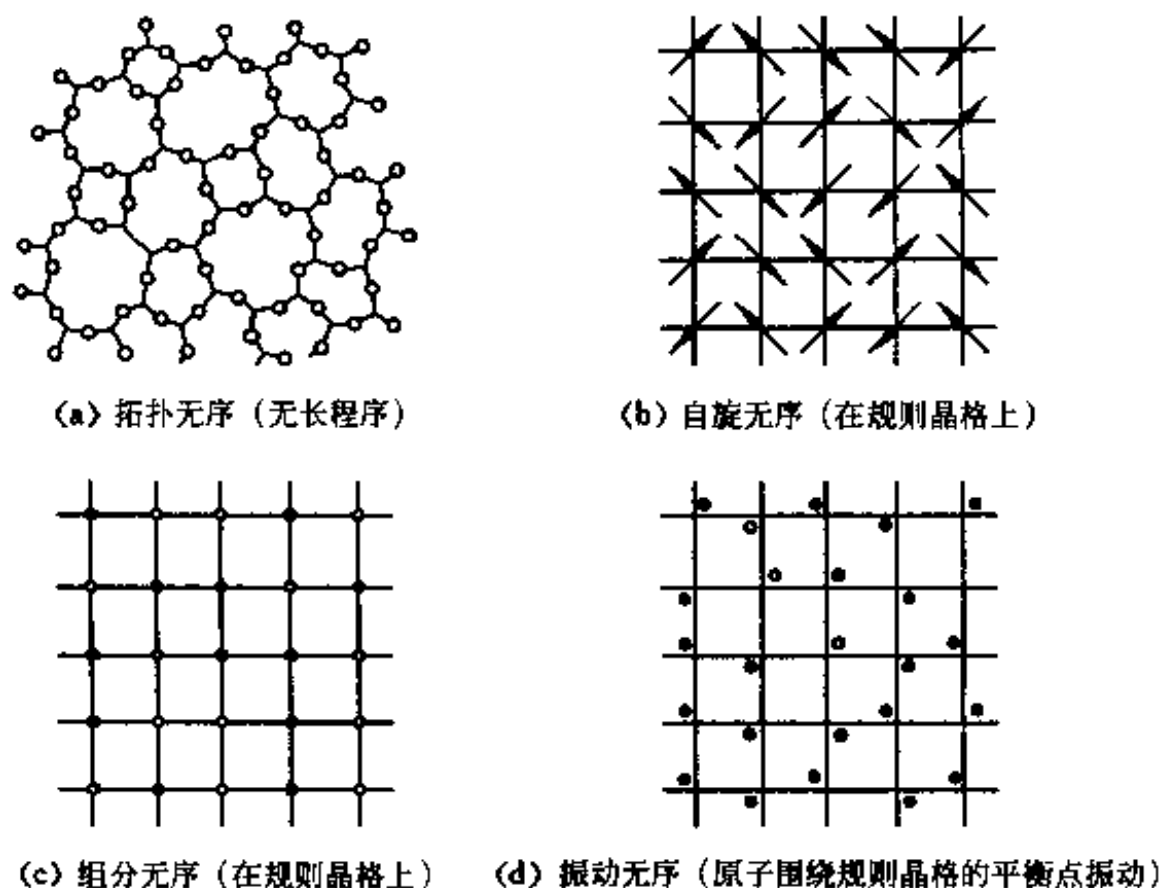


图 1.1.2 无序类型

2. 非晶态结构的主要类型

(1) 连续无规网络(CRN)

像玻璃等非晶材料中,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。这类结构没有最小重复的结构单元,没有周期性,所以也不存在晶格,只有网络。许多氧化物玻璃、硫化物玻璃等有 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 年代后,人们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 $\frac{\pi}{2\sqrt{3}} = 90.7\%$,三维排时的占

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,一定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%,是晶态密堆积空间占有率的 86%。

在计算机上进行模拟也得出相同结果。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($\gg kT$),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结构“拆散”后再重排,所以在发生非晶相转化成晶相的情况下,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)。一般的聚合物的 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,其长度可达几个微米,粗为几个埃。对于由聚合物形成的非晶态,P. J. Flory 提出了无规线团模型(random coil mode)。大分子线与线交织在一起,如图 1.1.3 所示。

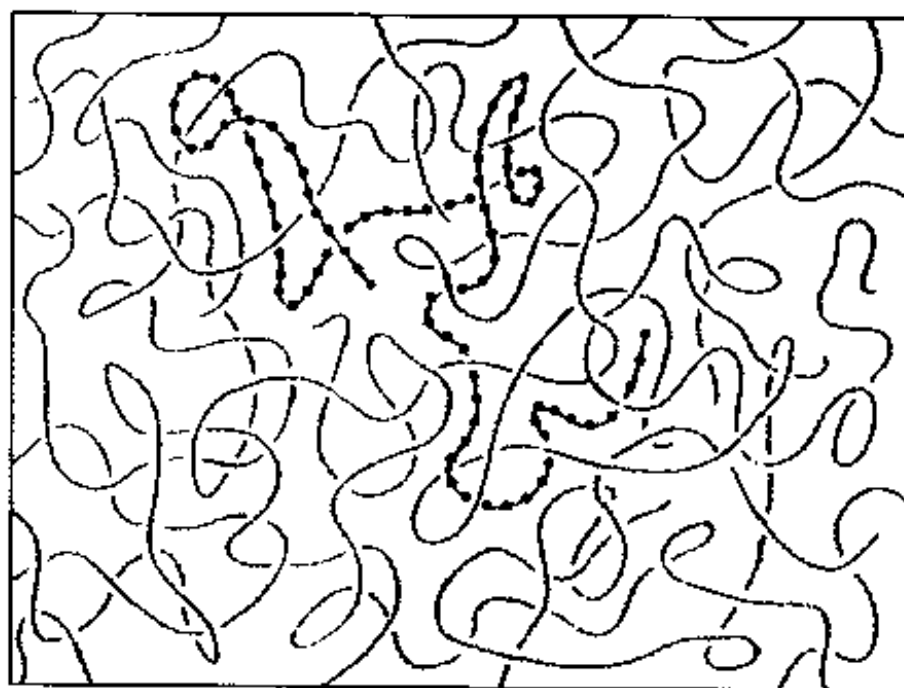


图 1.1.3 有机玻璃的无规线团模型结构示意图

(为了易于形象地观测,对一条高分子链作上“标记”)

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

(4) 测定非晶态结构的主要方法

可用 X 射线、电子或中子衍射等方法,来测定材料的径向分布函数(RDF)或原子对相关函数(PCF)。设系统体积为 V ,原子数为 N ,则平均密度为 $\rho_0 = N/V$ 。如果系统原子分布绝对均匀,则在与原点原子距离为 r 的某一小体积内发现原子的几率(或原子数)为 $dN = \rho_0 dV$ 。在实际情况下,该几率是 r 的函数,可记为

$$dN = \rho_0 g(r) dV \quad (1.1.2)$$

式中 $g(r)$ 是对系统中所有原子的统计平均值,称为原子对关联函数,它描述与任一原子相距为 r 处发现另一原子的相对几率。如果以 dN 表示距原点为 $r-r+dr$ 的球壳内的原子数,则显然有

$$dN = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) dr = J(r) dr \quad (1.1.3)$$

$J(r)$ 称径向分布函数。一些物态的原子对关联函数示于图 1.1.4。

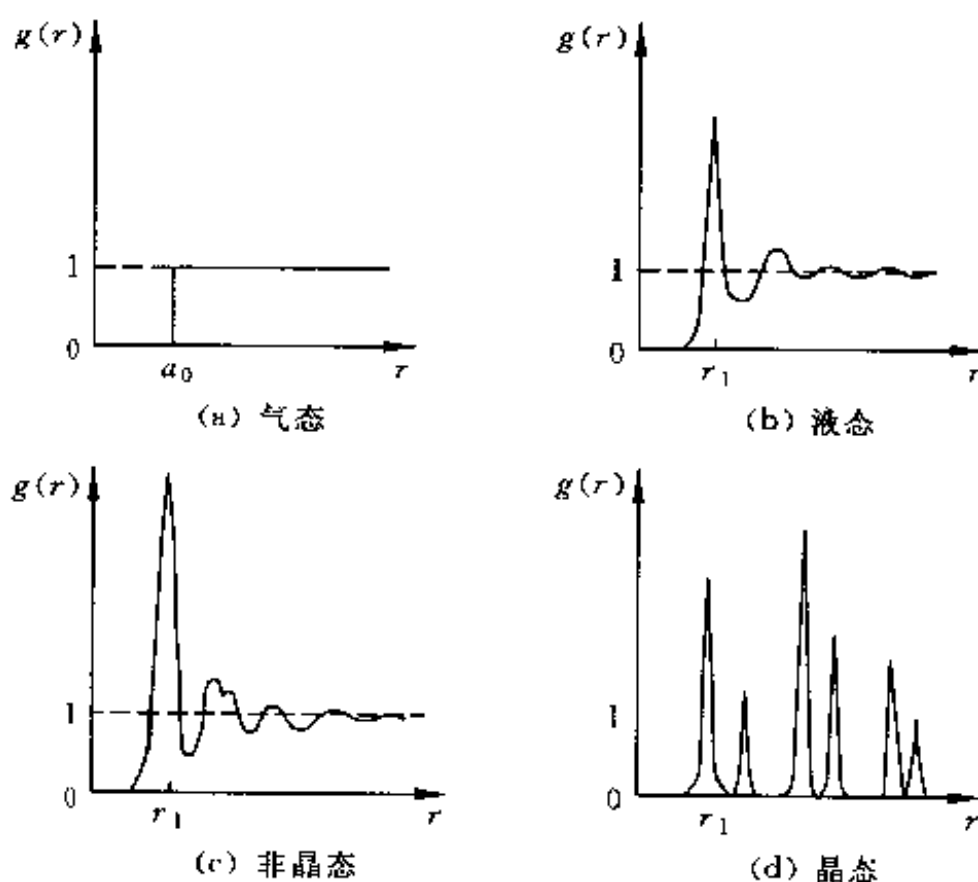


图 1.1.4 各态物质的原子对关联函数 $g(r)$

在所有的情况, $r \rightarrow 0, g(r) \rightarrow 0$, 表示两个原子不能占据同一位置;在气态和液态时, $r \rightarrow \infty, g(r) \rightarrow 1$, 意味着无序体系在大尺度下趋于均匀分布;非晶态与晶态的 $g(r)$ 在 r 较小时都有峰值出现, 表示短程有序的存在。对于晶态, 在 r 很大时仍有峰值, 这就是长程有序;而非晶态是长程无序的, 故距离较远时, 峰就很不明显。通过测定 $J(r)$ 或 $g(r)$ 可以判定非晶模型的准确程度。必须指出的是, $J(r)$ 或 $g(r)$ 并不是非晶结构的完全描述, 而只是短程有序在统计平均意义下的一维映象。

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。非晶态金属的研究也非常活跃。

从热力学上讲非晶态是处于亚稳定状态而晶态是处于热平衡状态,如图 1.1.5 所示。非晶态是否向晶态转变由它们之间势垒高度 ΔE 决定。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。

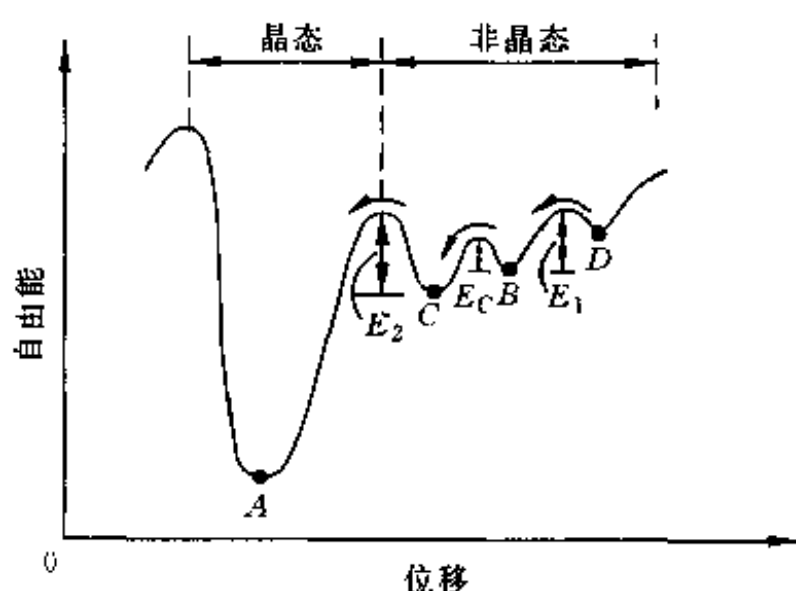


图 1.1.5 晶体与非晶体的自由能

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、高导电率和高耐蚀性。

非晶态的长程无序,使得组成它的元素种类选择可以比较广泛,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。如氧化硅,晶态时只能是 SiO_2 ,而非晶态时其成分比可以连续变化,如 SiO_x 。这样,通过改变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。

4. 非晶金属合金材料

1960 年美国的 P. Duwez 等人首先发现,某些贵金属如硅-金(Au-Si)等可通过急冷(冷却速度接近 10^6 K/s)获得非晶态,从而开创了非晶金属—金属玻璃(metallic glass)的新一页,并引起金属材料发展史上的一场革命。

从 X 射线径向分布函数证实,在结构上,金属玻璃与金属液态相近,即非晶金属在结构上保存着短程有序而长程无序。但两者本质上的区别则是原子在平衡位置的停留时间,它可以用下式表达

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{\Delta U}{kT} \quad (1.1.4)$$

其中 τ_0 为原子在振动周期,大概是 10^{-13} s 量级; ΔU 为激活能。

对于液态金属来讲, τ 在 $10^{-6} \sim 10^{-8} \text{ s}$ 量级,而在室温下金属玻璃的 τ

大概为 $10^3 \sim 10^5$ s 的量级。由以上关系可以看出,在液态金属中原子位置的变动频繁,其短程有序仅是一个瞬间的概念,实际上是一幅瞬息万变的图像,在簇(cluster)之间没有固定的界面,而 X 射线衍射图样则为其随机的平均的反映而已。在玻璃金属态中的情况则不一样,这里有着固定的界面。所以我们应该认为,所谓两者结构上的相似,不过是金属玻璃在其结构中某种程度保留了液态的特征而已,绝不存在用来描绘液态结构的动态图像;只要冷却速度大于 V_c (约 10^6 °C/s) 就可能获得金属玻璃。所以,非晶态金属虽不具有长程有序,其粘度高达 10^{13} 泊(P) ($1\text{P}=0.1\text{Pa}\cdot\text{S}$),并在某一狭窄温度区内可发生明显的结构相变。非晶金属的微观结构特征,决定了它具有许多优异性能。

非晶金属的力学性质比一般的金属要高得多,如非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, 断裂强度是结构钢的 7 倍,有的抗拉强度可达 4000MPa,有的非晶态合金维氏硬度 HV 可达 1400,但杨氏模量 E 和剪切模量 G 则较一般金属低 30%~40%。

研究得最多的非晶金属合金是磁性材料,目前应用最广泛的是非晶软磁合金。非晶软磁合金可分为铁基、钴基、铁镍基和铁钴镍基等,其成分为 $\text{T}_{100-x}\text{G}_x$, 其中 T 代表铁、钴、镍等铁族元素和少量的钼、锰、铌、钒等过渡金属元素,而 G 代表磷、硼、硅、碳等类金属元素, x 在 20%~30% 范围内变化。

如 $\text{Fe}_{79}\text{Si}_9$ 金属玻璃,其磁性损耗仅为硅钢的 $1/3 \sim 1/5$, $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{66}\text{V}_2\text{SiB}_{20}$ 金属玻璃的性能优于坡莫合金和铁氧体,典型的非晶铁镍基合金性能与坡莫合金相当,但价格要便宜。

铁基非晶合金的磁感应和磁导率高,热稳定性好,由于它没有晶界,可避免磁头尖部脱落,而且耐磨、耐蚀,磁头与磁带的摩擦噪声比一般磁头小,音响效果优良,是一种长寿命的优良磁头材料。

非晶态合金的电阻率为坡莫合金的两倍以上,在较高频率范围内磁感应强度对温度的依赖关系比铁氧体小,耐热性、坚固性比铁氧体高,在一定范围内具有较低的损耗,同时又可以做得很薄,非常适合用在开关电源上。非晶态合金的电阻率比一般的晶态合金高 2~5 倍,电阻温度系数仅为 1%。

非晶态金属合金表面能高,催化性能好,已在化工上获得多种应用。在耐热和钎焊等方面也有令人满意的性质。

1.1.3 准晶态

1984 年,美国国家标准局的 D. 谢克特曼(D. Shechan)等人发现,骤冷形成的微米尺寸的铝锰合金的电子衍射图具有正二十面体的五重转轴对称性,如图 1.1.6 所示。

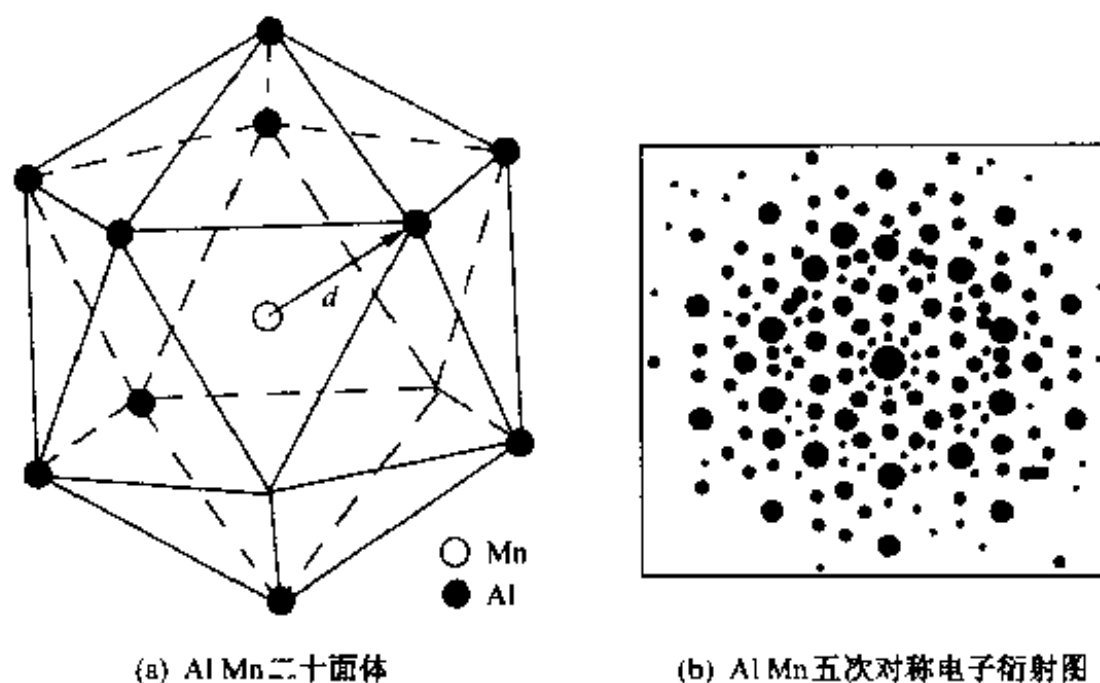


图 1.1.6 铝锰合金的电子衍射图

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喇格衍射。晶体的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;晶体的短程有序(绕一固定点的有限转动不变性)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!)。非晶态因无上述结构特点,所以只会产生弥散的衍射图样。

固体物理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,在其中不允许有五次对称轴。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,但是用正五边形来铺的话就不行,如图 1.1.7 所示。

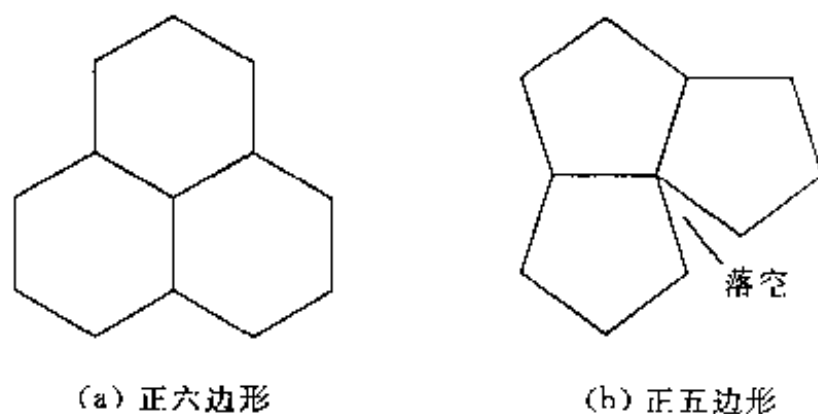


图 1.1.7 正多边形平面铺砌

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;但不能用一种含有五次对称的正十二面体或二十面体填满空间而不留空隙。但 D. Shechtman 等人却证实固态凝聚态中存在具有五次对称轴的物体,所以文章发表后引起凝聚态界的轰动,后来这类物体被称为准晶态(quasi crystal, 即 QC)。

1. 准晶态的结构特征

(1) 准周期平移序

1974 年彭罗斯(Penrose)提出利用两种夹角分别为 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。这种图形具有五次对称性,如图 1.1.8 所示。

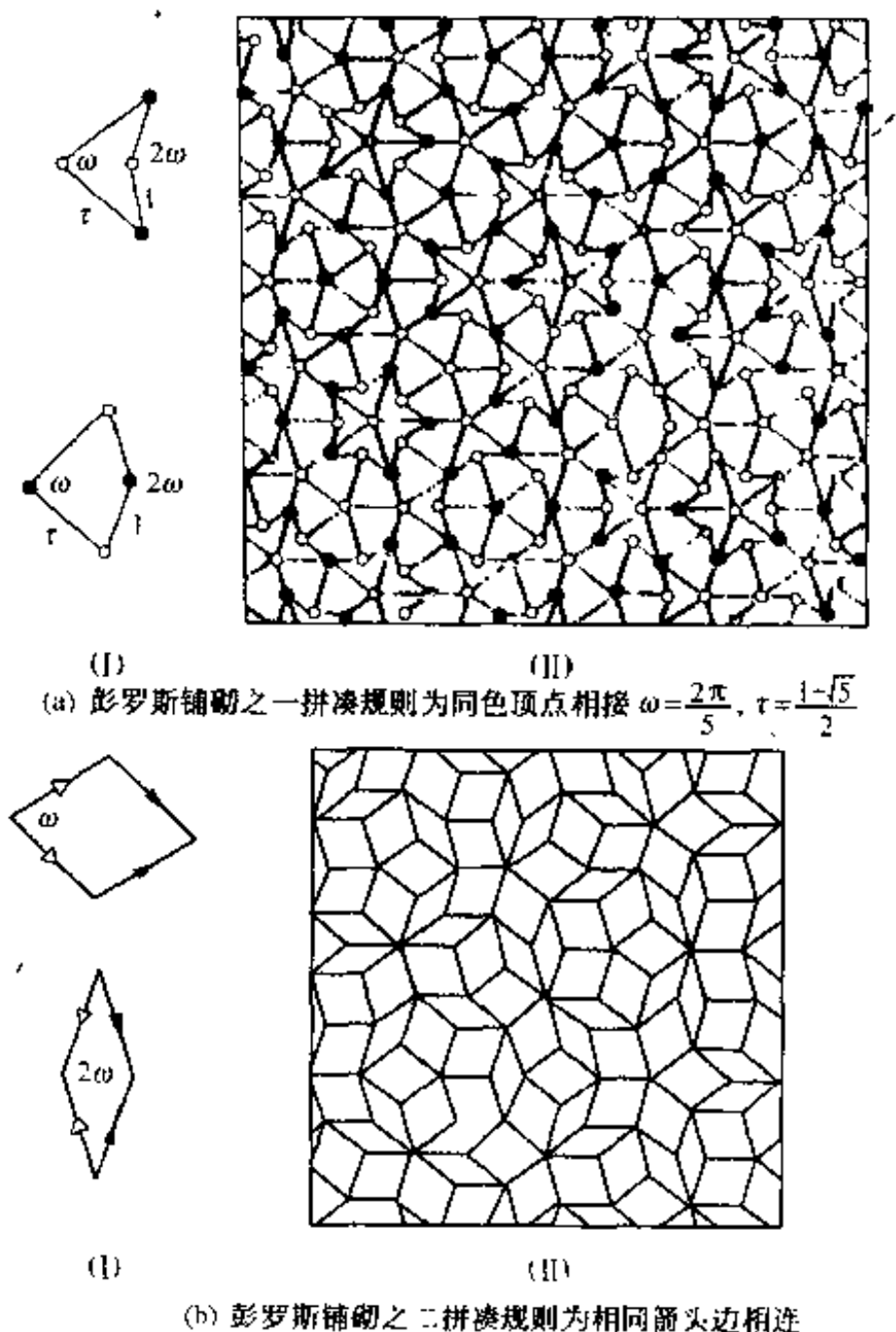


图 1.1.8 彭罗斯铺砌

彭罗斯铺砌的四边形是将一个菱形切开而得:其中一个有三个 72° 和一个 144° 的内角(似风筝);另一个为两个 36° 、一个 72° 和一个 216° 的内角(似飞镖)。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,所得图形到处呈现五次对称性,但没有平移周期性,即不出现周期性的重复。这种图形并非完全无规则,当沿图中任何一轴看去,阵点距离都是 1 和 τ ,并且图中任何一个有限部分均可在整体的其他地区找到。以上这种特征,充分说明彭罗斯图形具有长程取向有序和非周期性的长程有序的特征。人们将这种类似周期性又不是周期性的平移有序,称之为准周期平移。

彭罗斯铺砌有许多种,图 1.1.8(b)为另外一种彭罗斯铺砌。它们由一

对菱形组成基本单元(“胖子”和“瘦子”),通过拼凑规则铺砌而成。该图形同样可铺满空间且处处都具有五次对称性,图形也具有长程取向有序和长程准周期有序的特点。

美国宾州大学的莱文(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个二次轴、10个三次轴和6个五次轴的正十二面体壳层。在一定成分与范围内,它们的自由能可达到最低,故可以存在于自然界。他们用两种不同的菱形六面体(类似彭罗斯的四边形),按拼凑规则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_0Mn 电子衍射照片符合得相当不错。

(2) 准晶态的结构特征

准晶态的概念是由Livien和Steinhardt引进的,他们认为急冷生成的Al-Mn合金(Al_0Mn)既不是晶体也不是非晶体,而是一种新的凝聚体状态——准晶态。

准晶态是具有两个或更多个不可公约的长度标量的固态凝聚体。准晶体有一般晶体所没有的对称性,通过确定不可公约长度的比,可以定义某种结构。准晶体结构具有长程准周期有序和长程取向有序的特征,所以其X射线衍射图或电子衍射图会给出类布拉格衍射斑点。我们可以认为准晶态结构是:长程取向有序,而长程的周期性不存在;取向有序具有晶体周期性不允许的点群对称性,沿取向序对称轴的方向具有准周期性,即原子的排布间距是两个或两个以上不可公约的特征长度,并按特定序列排布。

2. 准晶态的种类

自从发现Al-Mn准晶态以来,至今证实已有几十种不同材料和组分的合金准晶态存在。在这些准晶体中,不仅有五次对称轴的准晶,而且有八次、十次、十二次对称轴的准晶。对于准晶,一般可以按其成分和结构进行分类。

(1) 按准晶的成分分类

形成准晶的材料已从刚开始的二元合金发展至三元、四元等多元合金,已报道的准晶材料如表1.1.2所示。

(2) 按准晶的结构分类

从原子结构上看,尽管二十面体相准晶态的长程序取向可由一个二十面体对称描述,但它们的原子结构并不一样。从结构的角度可将准晶态作以下分类:

① I(Al-TM)类。这里“I(…)”代表二十面体相;“TM”代表过渡金属。这类准晶态有最早发现的 $\text{I}(\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20})$, $\text{I}(\text{Al}_{74}\text{Mn}_{20}\text{Si}_6)$ 和 $\text{I}(\text{Al}_{79}\text{Cr}_{17}\text{Ru}_4)$ 等。

② AlZnMg类。属于这一类的准晶有: $\text{I}(\text{Al}_{25}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{37})$, $\text{I}(\text{Al}_{44}\text{Zn}_{15}\text{Cu}_5\text{Mg}_{36})$

和 $I(\text{Al}_{69}\text{Cu}_{10}\text{Li}_{21})$ 等。

表 1.1.2 主要的准晶材料

	二元合金	三元合金	四元合金
五次对称	Al-Mn, Al-Fe, Al-Cr, Al-V, Al-Re, Al-Ru, Al-Mo, Mg-Cu, Fe-Ti	Al-Li-Cu, Ti-V-Ni, U-Pd-Si, Al-Mn-Si, Al-Cu-Mg, Al-Fe-Si, V-Ni-Si, Mn-Ni-Si, Al-Cr-Ru, Al-Mg-Zn	Al-Mg-Zn-Cu, Al-Li-Cu-Mg, Al-Cr-Si-Mn
八次对称		Cr-Ni-Si, V-Ni-Si, Mn-Si-Fe	
十次对称	Al-Fe, Al-Mn, Ni-Zr, Al-Pd	V-Ni-Si	
十二次对称	Ni-Cr		

以上两种虽然都是含有 Al 的二十面体相,但是原子在空间的排列方式不同。另外还有 $I(\text{U}_{20.5}\text{Pd}_{39}\text{Si}_{20.5})$ 和 $I[(\text{Ti}_{0.9}\text{V}_{0.1})_2\text{Ni}]$, 它们的结构和以上两类都不同,人们至今还没有弄清楚它们与前面两类间的关系。

大多数准晶是在急凝固条件下制备的,但也有少数准晶可以在缓冷凝固下得到,如 $\text{Al}_5\text{Cu}_3\text{Li}$, $\text{Au}_{65}\text{Fe}_{20}\text{Cu}_{15}$ 和 $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ 合金等。至于这些准晶是否是稳定相目前尚无定论。

除了在凝固过程中生成外,准晶还可以在长期时效过程中生成,Al-Li (摩尔分数为 9%)-Cu (摩尔分数为 1%)-Zr (摩尔分数为 0.05%) 合金铸造后在 550℃ 热处理 30min,晶界处无第二相,但在 520℃ 以下时效 (如 420℃ 时效 24h) 就会有 3μm 大小的准晶颗粒在晶界析出。另一种工业合金 1.79%Mn, 0.24%Si 在 400℃ 时效几十到几百小时后,在晶界除有 Al_6Mn , Al_{12}Mn 及 $\alpha(\text{AlMnSi})$ 析出外,也有准晶析出。316L 不锈钢在 550℃ 保温 100h 后有少量铁素体出现,准晶即沿 α 相界析出。加热到 700℃,准晶晶粒变为 σ 相。在含钼及铌的双相不锈钢中,在 500℃ 保温下,准晶在 α 相中析出并与 α 相保持一定的取向关系。

3. 准晶的物理性质

在制备准晶时,一般都将熔融状态的合金喷射到以 2000~6000 r/min 滚动的铜轮上,让它急骤冷却 (类似制造金属玻璃的方法) 而获得。目前还可以用高强度电子束在合金表面扫描、等离子技术、急速加压技术、气体蒸发技术和固态各层扩散技术等方法,在适当条件下获得准晶相材料。

由于准晶态介于非晶态与晶态之间,它具有准周期性和特殊对称性,肯定会有新的用途。遗憾的是目前人们得到的准晶,其尺寸都是微米的量级

(D. Dubost 等人制得的 Al-Cu-Li 准晶为厘米尺寸,这已算是准晶中的‘巨晶’了),再加上准晶态又是一种介稳定态,所以给准晶的物理性质的测量造成很大限制。至今,人们仅对它的密度、比热容、弹性模量、磁性和电阻率等物理量进行过一些测定。

(1) 力学性质

$\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ 二十面体相的密度为 $(3.26 \pm 0.06) \text{g/cm}^3$, 比正常晶相的相对体积质量小 1%, 比热容比正常晶相高 $0.84 \text{J/mol} \cdot \text{K}$, 室温下杨氏模量晶态为 $12.6 \times 10^6 \text{N/cm}^2$, 准晶为 $12 \times 10^6 \text{N/cm}^2$ 。

(2) 磁性

目前已经先后发现多种磁性的准晶材料,有抗磁性的、顺磁性的、类自旋玻璃的和弱铁磁性的种种准晶态磁性材料。最近又发现了一类新的 Al-Pd-Mn-B 系准晶材料,其抗磁化强度约 $5 \times 10^{-7} \text{Am}^2/\text{kg}$, 居里温度约为 500K, 室温磁化强度随着 B 的增加而增大,这种磁化强度仅在亚稳态准晶相才能观察到。看来准晶磁性材料还有很多工作可以开展。

(3) 电阻率

K. Fukamichi 等人对 Al-Mn, Al-Cr 等准材料的低温电阻进行了测量,发现它们有非常大的电阻,而且电阻率随温度关系是非线性的(晶态为线性)。这可能是由于非周期性散射和费米态电子的共振所致。D. Parana 等人在 600K 左右测量了 Al-Mn 准晶的电阻率,发现其电阻率 ρ 大致为 $150 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 而且随温度变化不很明显。

4. 关于准晶态结构的讨论

几乎所有的准晶都是亚稳定的(只有一个 AlCuLi 准晶看来是稳定的平衡相,它在 20 世纪 70 年代被发现,如采用缓慢冷却可达到厘米尺寸)。如 Al-Mn 准晶相(二十面体),通过急冷得到,在室温下可以持续很长时间;在 350°C 下数小时转变为晶态; 400°C 时只要几分钟就转变成晶态,这种转变是一级相变。

在晶体生长的研究中发现,原始几个壳层的原子(比晶核小)往往会形成二十面体对称排列的短程有序的集团:有序簇(cluster),当这些集团逐渐长大时,为了减小表面能(总自由能),某些面必须消失,这样二十面体的有序簇就被正常晶相所代替。所以准晶相只有通过急速冷却才能被保留,而且颗粒不能很大,为此准晶态可以认为是由许多二十面体长程取向有序而无平移周期性的微晶粒构成的互补亚稳定结构。

准晶的定义至今未能统一。当初 Levine 引进准晶态时,突出了准晶具有一般晶体不能有的对称性(如五次对称轴);而现在有人认为,对准晶取向有序不必有所限制,在平移序方面,准晶周期平移序可广泛地包括一切长程非周期性平移。对准晶体物性研究,无论从理论还是实验尚有许多领域有

待开发。准晶体的引入使得三维固态凝体间的过渡范围大为增加。

我们可以讨论一下二十面体结构频繁出现在液体、非晶态、准晶态中的原因。二十面体的经常出现,意味着这是一种较为稳定的原子组态。Frenker 首先用简单的几何结构说明了这个原因。我们知道,等径球的最高配位数是 12,面心立方、六角密堆积和二十面体均属于这种配位堆积。面心密堆积和六角堆积中除了有四面体空隙外,还有较大的八面体空隙。二十面体是由 20 个四面体共一个顶点(二十面体的中心)而得到的,其中只有四面体空隙而无八面体空隙,所以它的堆积密度比面心立方与六角密积要高。从对称性上看,二十面体相当于 5 个立方体交插在一起,它有 120 个对称元素,而晶体中对称性最高的立方晶体仅有 48 个对称元素。所以不论从空间利用率或是对称性来看,二十面体应该是一种稳定的原子组态,在液体中极可能大量存在,在凝固过程中,易于形成各种二十面体集团。在急冷凝固的情况下,二十面体集团呈现无序分布;因此非晶体结构中仅有短程的二十面体集团;如果冷却速度稍慢,这些二十面体团呈准周期性分布,这就是具有长程的二十面体序、但无平移周期序的准晶。

1.1.4 液晶

1. 晶体和液体间的过渡态

晶体和各向同性液体虽均为凝聚态,从原子排列(排布)上看却有明显差别。晶态中原子排列是长程有序的,而各向同性的液态和非晶态中原子是仅有短程有序的;晶态是各向异性的,而液相和非晶态则是各向同性的。这两种凝聚态各处于一个极端情况,显然它们之间必定有一些中间状态,液晶就是其中之一。

F. Reinitzer 在 1888 年首先观察到液晶现象,他在测定有机物熔点时,发现某些有机物熔化后,会经历一个不透明的浑浊液态阶段,只有继续加热,才成为透明的各向同性液体。翌年,O. Lehmann 也观察到同样现象,并发现浑浊状液体的中间相具有和晶体相似的性质,故称为“液晶”(liquid crystals)。

液晶有液体的流动性又具有晶体的某些各向异性。例如,从分子序来看,液晶中分子往往具有一维或二维的长程有序,所以是介于液体与晶体之间的一种过渡态。正是这种取向上的长程有序,才使得液晶在光学、电学和磁学等方面具有与晶体一样的各向异性。

在理想的分子晶体中,组成晶体的分子规则地排列在三维空间点阵上。分子的运动包括三类:整个分子的平动、转动和分子内某些单键内旋转引起的构象(conformation)变化。若分子热运动足以克服这些运动的势垒,相应的分子序即被破坏。以上的三种运动在一定程度上是独立的,因此将完

全有序分子晶体加热熔化形成各向同性的液体时,熔化熵 ΔS_f 应由以下三部分组成:

$$\Delta S_f = \Delta S_{\text{pos}} + \Delta S_{\text{or}} + \Delta S_{\text{conf}} \quad (1.1.5)$$

脚标 pos, or 和 conf 分别表示位置、取向和构象。

根据不同物质在固-液相变过程中熵变化的不同,晶体与液体之间的过渡态除了液晶之外,还可以有塑晶和构象无序等中间状态。在讨论分子有序时,应从平动有序、转动有序和构象有序等三个方面来考虑。前面的二种有序分别称位置有序和取向有序。显然,平动有序与分子形状无关(只要对应的点阵上有分子即可),转动有序只有对非球形分子才有意义,而构象有序对于能表现旋转异构的多原子分子来讲是很重要的。

(1) 构象无序晶体

构象无序晶体保留了大部分位置有序及取向有序,仅仅是构象无序,所以是一种最接近完全有序晶体的中间相。构象是分子中的取代原子绕碳-碳单键旋转时所形成的任何可能的三维图形,这是一个分子的内部结构。小分子构象无序晶体的代表是环状烷,如 $(\text{CH}_2)_{24}$, $(\text{CH}_2)_{98}$ 等,此外还有一些高分子,如聚乙烯、聚四氟乙烯、尼龙、聚二乙硅氧烷和聚对苯二酸、乙二酯等半刚性分子,也可能形成构象无序晶体。

(2) 塑晶

若凝聚态原子(分子)位置有序,取向无序,则是一种取向无序晶体的中间态,称塑晶。大多数塑晶由球状分子组成,其转动势能远小于点阵能。因此当温度升至某一临界值时,分子动能足以克服转动势能,但在能量上还不足以破坏点阵能,所以并不会熔解,仍保持为固相。对于这种材料,从分子位置上看是有序的(包括晶格振动),但从转动来看则是无序的,这种物态也称无序晶体。

塑晶由一些形状十分类似的球形分子组成,它们大都是一些简单的分子,如 N_2 、 CO 、 HCl 、 H_2S 、 SiH_4 、 CF_4 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ 、2,3-二基丁烷、环己醇、樟脑等。

这些无序晶体在受外应力作用时,有相当的柔软性,容易发生“塑性变形”,故称为塑晶。当温度升高到分子热运动动能足以破坏点阵能的时候,就开始熔化成各向同性的液体。

塑晶是取向无序但位置有序的晶体。

(3) 液晶

液晶材料熔化时取向熵对熔化熵的贡献很小,所以它的取向分子序仍被保留,而成为一种有序流体。液晶的分子一般为棒状或盘状,称为小分子液晶;对于高分子液晶,常具有的棒状或盘状单元的介晶基团可显示出较大的链刚性,因此高分子液晶通常具有刚性链和半刚性链的特性。液晶又称中间相(meso phase)或介晶(mesomorphic)。

2. 液晶的分类

(1) 按形成条件分类

热致性(thermotropic)液晶是指材料通过升温至熔点或玻璃化温度(T_g)以上才进入液晶状态的液晶。热致性液晶又称热变型液晶,它呈现液晶相是由于温度而引起的,而且只能在一定温度范围内存在,一般是单一组分。目前在技术中直接应用的液晶都是属于热致性液晶。

溶致性液晶(lyotropic),是由符合一定结构要求的化合物与溶剂组成液晶体系,由两种以上的化合物组成。最常见的溶致液晶是由水和“双亲”(amphiphilic)性分子所组成。所谓双亲性分子,是指分子结构中既含有亲水的极性基团,也含有不溶于水的非极性基团。这类分子需要形成一定的溶液后,方显现出液晶的性质,故又称溶变型液晶。如正碳酸金属盐(具有极性的物质)和水、酒精、氯仿等溶剂形成的液晶就是溶致性液晶。

(2) 按结构分类

从液晶的结构和光学特征来看,可将液晶分为三类:

① 近晶相液晶 近晶相(smectic)液晶的英文名字为 smectic,由希腊语转化而来,有“肥皂”之意。这是因为,这类液晶在浓肥皂水溶液中,都显示出特有的偏光显微镜像(皂相)。中文命名为近晶相是因为这类液晶分子排列分层,且有同一方向排列的特征,比较接近晶体之故。近晶液晶除了取向有序外,它们的分子重心组成层状结构,故又称层型液晶。

② 向列相液晶 向列相(nematic)液晶的特点是杆状分子广泛的平行排列,沿纵向容易移动。nematic 是希腊语“丝状”之意,因为这类液晶的薄膜在偏光显微镜下观察时,呈现丝状组织。向列相液晶分子取向有序,位置则是随机的。

③ 胆甾相液晶 胆甾相(cholesteric)液晶实际上是向列相液晶的一种特例情况(一种畸变态),它由相互重叠的“向列相”平面堆积而成,在最邻近的二层间,平面的主方向改变一个固定的角度。这是一种扭曲的结构,具有特殊的光学性质,如特别高的旋光性,对圆偏振光有特殊的选择性反射。因

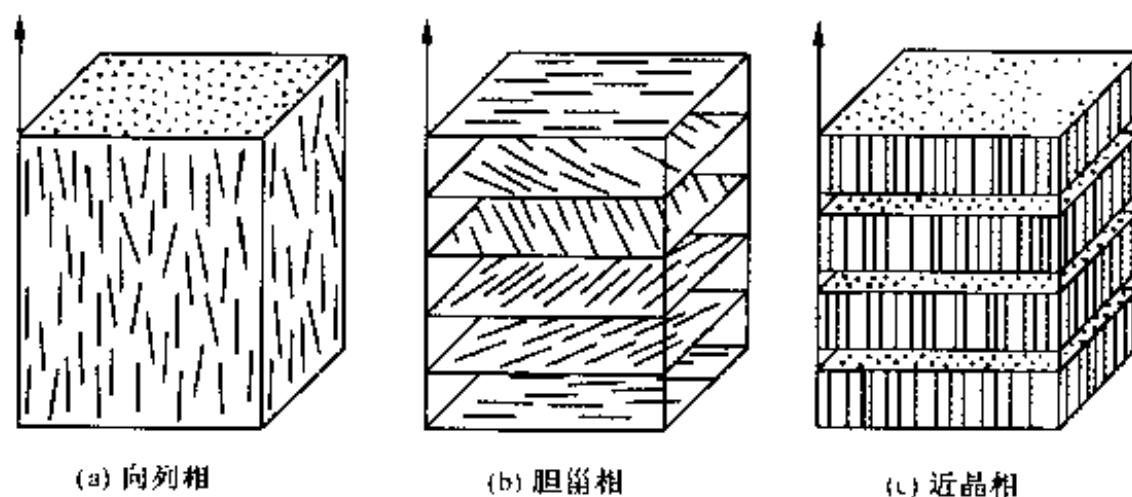


图 1.1.9 液晶分子排列的示意图

为胆甾相类液晶最早是从胆甾醇类物质中发现的,故名胆甾相液晶。胆甾相具有扭转层分子结构,各层分子按周期性扭转成螺旋排布方式。

图 1.1.9 为各类液晶中原子分子的排布。

随着温度的升高,液晶会从有序程度高的状态,逐步变为无序的各向同性液相状态。

不同液晶相的有序度不同,各向同性的程度也不同,所以物理性质将随温度而改变。能够成为液晶的有机分子大都是棒状分子,摩尔质量一般在 $200 \sim 500 \text{ g/mol}$, 长度达几十埃,长宽比约在 $4 \sim 8$ 之间。图 1.1.10 显示了几种组成液晶分子的结构与形状。

3. 聚合物液晶

要形成聚合物液晶的首要条件是聚合物中有生成液晶态的分子结构单元或液晶基元,也就是说要有棒状或条状分子存在。这一要求对聚合物来说是容易满足的。棒状结构要有适当的长度与直径比,这就是分子链的伸长度和刚性。一般而言,长度直径比越大,出现稳定液晶所需的浓度就越低。适当的长径比对于形成热致和溶致聚合物液晶是十分重要的。

聚合物液晶是在前面讨论过的有机分子液晶的结构基础上再引入高分子而成。根据液晶元上联结聚合物的方式,聚合物液晶可分为侧链型与主链型两类。

分子的侧链中所含的有液晶基元的聚合物称为聚合物液晶,其示意图

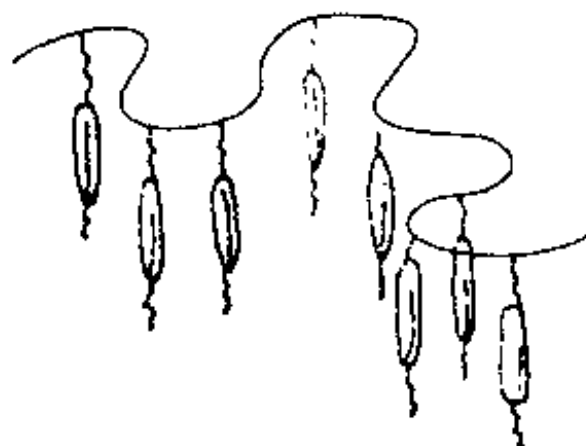


图 1.1.11 侧链型聚合物液晶结构模型

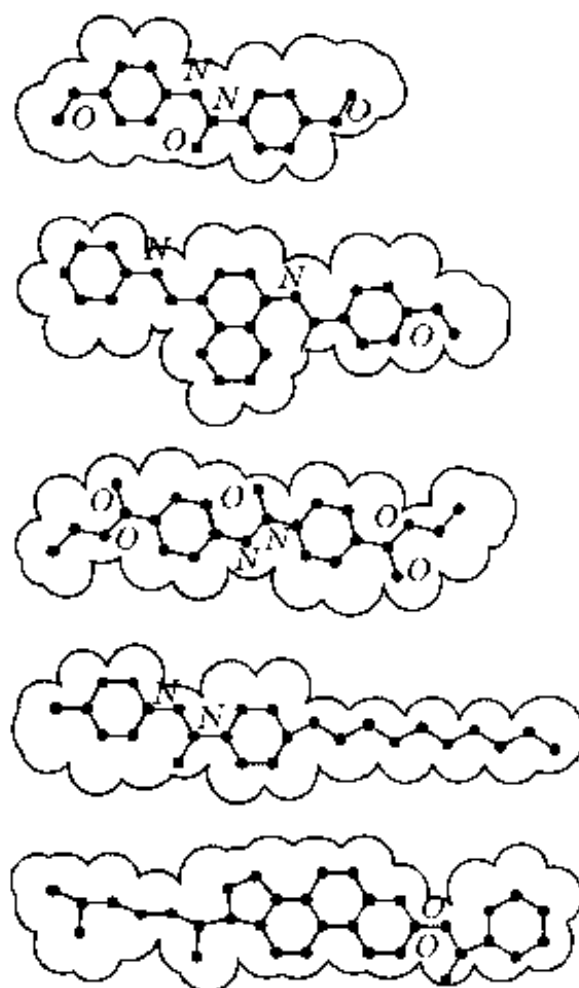


图 1.1.10 若干液晶分子形状的示意图

如图 1.1.11 所示。图中悬挂着的侧链为液晶基元通过柔性绞链与高分子主链相连接,这种绞链一般由亚甲基 $(\text{CH}_2)_n$ 组成, n 之值为 $1 \sim 10$ 。因为主链一般倾向于作统计分布的无规则热运动,如果没有柔性绞链(又称柔性隔离带 flexible spacer)从中阻尼,侧链基元无法作有序排列。

将液晶的结构单元直接作为主链或主链的一部分,可得主链型聚合物液

晶。这类聚合物液晶的特点是分子主链与基元有相同的取向,如图1.1.12所示。

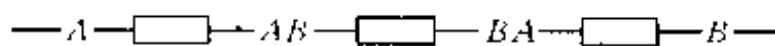


图 1.1.12 主链聚合物液晶

上图中 \square 为介晶核(与液晶性能有关),这些单元通过适当的作用,将基元A和B(它们位于液晶基元的末端)连接在一起。

A和B,以及它们与介晶核(液晶基元)之间的结合可以是直接的,这时构成刚性骨架;也可能是柔性的,这时可形成刚性与柔顺性交替的聚合物液晶。以上两种情况都可形成主链型聚合物液晶。显然,主链型液晶会有很好的分子取向有序,因而表现出最大的各向异性的性质。高强度的kevlar材料就是一种主链型聚合物液晶,它可以用作避弹衣和航天材料。除了侧链型和主链型聚合物液晶外,还有含液晶基元的高分子网,又称此为交联性高聚物液晶。

4. 液晶的物理性质

(1) 光学性质

绝大多数液晶都呈现光学各向异性,即它们都有双折射性质。所有向列相和一部分近晶相具有正单轴光学特性,光学性质可以通过两个主折射率来描述。非常光折射率(n_e)一般比寻常光折射率(n_o)要大,而且它们随温度而变,双折射率 $\Delta n = n_e - n_o$ 随温度增加而减小。

对于胆甾型液晶, $n_o > n_e$,为负单轴光学特性,这是由于扭曲结构产生的,所以有很强的旋光性。旋光度可达 $(100 \sim 1000)^\circ/\text{mm}$ (也有高达 $5000^\circ/\text{mm}$ 的报道),远大于水晶($20^\circ/\text{mm}$)。旋光性呈现鲜明的旋光色散,并在一个转化波长 λ_0 范围内改变符号,这时可以观察到圆偏振光的选择性反射,所以使得胆甾液晶呈现出颜色(干涉色)。研究中发现, λ_0 的数值(表现出来的颜色)跟温度、试样的成分、电场与磁场强度等因素有关。从机理上看,这是由于液晶分子层间的作用力(吸力)很弱,电场、磁场等因素会引起分子排列及胆甾相液晶螺距发生了变化。胆甾相液晶薄层的干涉色易受温度、机械压力、电场、有机蒸气的吸附等因素而发生明显的变化,这就为这类液晶的实际应用提供了多种可能性。目前已利用这种性质制作成液晶温度计和各类能够反映温度变化的传感设备。胆甾相液晶反射光(干涉色)同温度的关系,特别适用于表面温度测量。

(2) 磁学和电学性质

液晶的抗磁磁化率有明显的各向异性,所以向列相液晶在 2000Oe ($1\text{Oe} = 79.6\text{A/m}$)以上的磁场中,主方向会平行于磁场,于是就形成了一种液相单晶。这样就可以对介电常数、电导、粘度等物理量进行测量,并可以进行X射线衍射研究。胆甾相液晶在磁场中改变其扭曲结构,从而也会发生旋

光性与颜色的变化。

向列液晶的介电常数可以用 ϵ_{\parallel} (平行于主轴方向) 和 ϵ_{\perp} (垂直于主方向) 表示。介电各向异性以 $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ 表示。 $\Delta\epsilon$ 可正可负, 这是由于极化各向异性所致。在无偶极子材料中, $\Delta\epsilon > 0$, 永久偶矩的横向分量很强时, 可以导致 $\Delta\epsilon < 0$ 。

介质的各向异性对于液晶在电场中的取向以及与此有关的技术应用有决定意义。向列相近晶的电导也是各向异性的, 通常以 σ_{\parallel} (平行于主方向) 和 σ_{\perp} (垂直于主方向) 表示。通常 $\sigma_{\parallel} > \sigma_{\perp}$ 。但在紧贴近晶向/向列相转化的上方也观察到 $\sigma_{\perp} > \sigma_{\parallel}$ 的情况。

5. 液晶的应用

液晶中的分子位置是不固定的, 即有流动性, 所以它是一种液体, 但在流动过程中分子轴基本上是定向的。液晶可以作弹性运动, 但是其弹性系数很小。液晶的折射率、磁化率、介电常数、扩散系数等方面都显示出明显的各向异性, 如果将液晶的这些物理特性加以组合, 就可以获得多方面的应用, 下面仅作简要介绍。

在设计液晶的应用时, 首先是要在没有外界影响下控制液晶分子的排布。为此, 一般都采用液晶薄膜, 这是因为薄层内分子排列方式对液晶的光学性质(如颜色)有很大影响, 液晶薄膜也比较容易加工。通常采用一定的加工方法, 让液晶的分子轴与液晶盒表面平行或垂直。

(1) 电光效应的应用

液晶的介电常数、电导率等是各向异性的, 在液晶盒上加上电压后液晶将受到一种使分子轴取向改变的作用力。在液晶弹性限度内, 电场使液晶分子轴旋转, 最后与弹性力相互作用而达到平衡。所以液晶原子(分子)的排布状态可受到外电场的调制, 这样液晶的光学性质可以发生可控的变化。

根据以上原理, 可以制作液晶显示器(发光或显示不同颜色)和记忆元件(某阈值时可从透明到乳浊间变化)。目前彩色液晶显示主要是在液晶中加入颜料, 使液晶形成宾主型结构来实现的。

(2) 热敏效应的应用

由于液晶的光学性质会随温度改变而改变, 所以可以用作温度显示。一些胆甾相液晶化合物在温度改变 1°C 时, 可以显示出从红到蓝(红、橙、黄、绿、蓝)间的不同颜色变化。液晶温度计中以胆甾相液晶应用最为广泛。

由于液晶显示的热象、热构形图是利用反射光的颜色和温度的关系, 热象在医学领域可以诊断血流障碍、恶性肿瘤和炎症; 在材料检测中可以找出工件内部的缺陷、疵点; 在微电子行业中可以检验有特殊负荷的部位或缺陷并测定电路中的热分布。借助于胆甾相显示层, 可以将红外光辐射、超声波、微波等不可见的辐射变为可见。

作为进一步的应用可能有: 向列相液晶用于超声检测、制造偏振器、紫外摄影; 胆甾相液晶用于微量气体或蒸气检测以及静电摄影等。

(3) 聚合物液晶的应用

虽然侧链型聚合物液晶的分子很大,但因为在外场作用下取向发生变化时只涉及其侧链,与主链无关,所以它的响应时间很短。在热致性聚合物液晶的玻璃态中液晶结构很容易保持,从而可以制造出用于信息存储和光学器件的液晶膜。

目前已在实验室中研制出用于光学器件的固体的胆甾相侧链型聚合物薄膜。聚合物液晶薄膜还可用于海水淡化、离子交换等方面。

(4) 溶致液晶在高强度方面的应用

高强度 Kevlar 纤维是杜邦公司用“液溶性抽丝工艺”而得到的高强度弹性纤维材料,主要用作避弹衣。

Kevlar 纤维是芳香族聚酰胺,化学名为聚-P-苯基邻苯二酰胺 (PP-TA),经溶于硫酸后抽丝,刚直的链状分子呈取向有序结构(液晶状态),在高引力和低温凝固冷却后,液晶抽丝结构不但取向性极高,而且也达到高分子量化与高浓度化。

Kevlar 纤维的比强度是钢的 5 倍、铝的 10 倍、玻璃纤维的 3 倍,美国用它作为避弹衣和航空航天结构件的增强材料。我国也开发出芳纶 14(聚对苯酰胺)和芳纶 1414(聚对苯二酰,对苯二胺)两种 Kevlar 纤维,准备用在避弹衣的生产中。

据资料报道,国外已研究出对苯撑-苯并双唑(PBT)材料,其工作温度高于 300°C ,是一种比 Kevlar 纤维还理想的高弹性高强度材料。

§ 1.2 纳米材料

1.2.1 纳米材料科学和超微颗粒

纳米材料科学(nanometer material science)研究尺寸处于纳米($2\sim 10\text{nm}$)范围的金属、合金、金属间化合物、无机物或聚合物的超细颗粒及其材料的独特性质。

纳米材料颗粒的直径为 $2\sim 10\text{nm}$,原子数 $10^2\sim 10^4$ 个,大概有一半以上的原子处于表面或界面上,必须考虑量子尺寸效应、表面界面等效应。

纳米材料的概念,来源于德国科学家 H. Gleiter,是他第一个设想把缺陷作为主体,从而研制出一种异乎寻常的新型材料。20 世纪 80 年代中期他成功地用惰性气体凝聚法制得了纯金属纳米粉体,又在高洁净真空条件下原位加压成形,得到纳米微晶块(当时制备出的材料仅重 2 克!),宣告了纳米材料的诞生。

纳米材料学主要研究纳米材料的结构、成核生长、成分分布以及它们的特性和应用。这些性质既不同于块材的性质,又不同于原子状态的性质。

纳米科学技术(nano scale science and technology nano ST)是在 $0.1\sim$

100nm 尺度上研究原子-分子现象,并由此发展起来的多学科的、基础研究与应用研究密切联系起来的科学技术,被认为是一种 21 世纪的主要技术。纳米电子学(nanoelectronics)是研究在量子点、量子线、量子阱等材料的基础上发展起来的单电子器件和分子电路的科学。纳米生物学(nanobiology)主要是研究纳米尺度上的大分子结构及其功能、细胞内的各种信息,以及纳米机器人等。纳米技术的目标,是人类直接操纵单个原子,制作具有特定功能的产品(单分子器件、分子电路)和各种先进的信息储存技术等。

纳米材料可以是金属、半导体或绝缘体;纳米颗粒可为晶态、准晶态或非晶态。近来有些文献中将团簇结合体也包括到纳米材料中。由此可见,纳米材料包括零维原子团簇、团簇集合体、纳米粉体、一维调制的多层膜和三维结构的纳米固体等,图 1.2.1 是纳米结构材料的四种类型。

超微颗粒(ultrafine particle)通常泛指处于原子、分子与宏观物体过渡区域的固态微颗粒,其尺寸的上下限与原子簇(cluster),微粉(powder)有一定的联系与区别,且尚无统一的看法,所以不同的研究领域对超微颗粒提出了不同的观点与见解,甚至中外文名词亦未统一,从这一方面来说也正好反映出这一新兴领域的广度与学科交叉性。

化学家沿袭胶体(colloid)、聚集体(aggregate)的概念;材料工作者则常用小颗粒(small particle)、微颗粒(fine particle)等词汇;原子、分子物理学家习惯于将原子簇(cluster)的概念扩大到更大尺寸的颗粒中来考虑,于是出现了 micro cluster, small cluster 与 giant cluster 等名词;较多的固体物理工作者则采用超微颗粒。作为一个物理学名词,ultrafine particle 应译为超微颗粒,它是纳米材料中的一个重要部分。

近 20 多年来,随着微电子器件的飞跃发展,器件尺寸日趋细微化,表面催化性质的研究、生物工程材料的发展等均促进了固体微颗粒的制备与研究。尤其是 1962 年日本理论物理学家 Kubo 的量子尺寸效应理论问世,更加速了这一领域实验与理论的发展。假如说原子簇主要是由原子、分子物理学家推动而兴旺发达起来的话,那么,超微颗粒则主要是由固体物理、化学及材料科学家所开拓出来的新领域。这一领域主要是研究固体颗粒在超细微化过程中,随着颗粒尺寸的改变所引起的声、光、电、磁、热以及化学特性的变化。与含有少量原子的原子簇有所不同,超微颗粒仍保持其固有的结晶惯态,理论上主要是对原来的固体理论进行小尺寸效应、量子尺寸效应

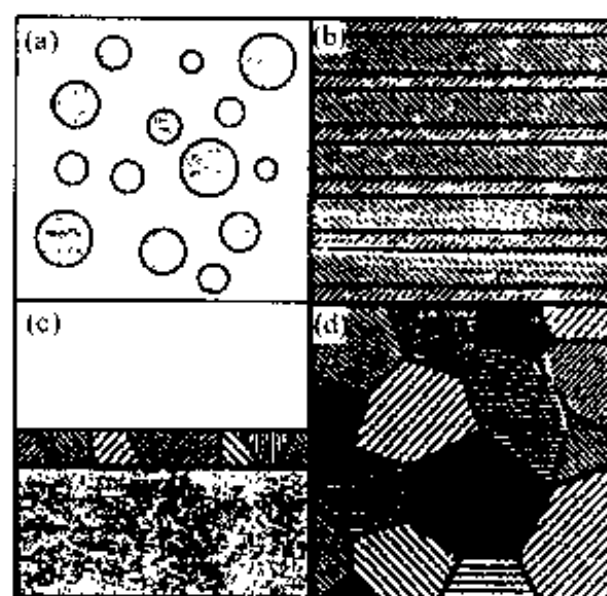


图 1.2.1 纳米结构材料的四种类型
(由(a)中的零维到(d)中的三维)(a)零维团簇;(b)多层膜;(c)超微粒交迭层、覆盖层或烧结层;(d)纳米材料,也可存在中间情况。

以及表面效应的修正,实验上采用凝聚态物理通常所用的研究手段,而与研究原子簇的手段不同。超微颗粒涉及的是大致上含有数千原子以上的微颗粒,其中的原子排列具有平移对称性,当然它的尺寸下限可以与原子簇相交汇,通常大于1nm的量级。

超微颗粒与微粉的分界线尚无明确的定义,目前大致上有两种观点:

① 从事氧化物、陶瓷研究的学者,认为超微颗粒的含意是指超越常规机械粉碎的手段所获得的微颗粒。常规机械球磨所得的极限颗粒大致在 $1\mu\text{m}$ (1000nm)左右,因此以 $1\mu\text{m}$ 为超微颗粒尺寸的上限是顺理成章的。只有采用低于 $1\mu\text{m}$ 尺寸的陶瓷颗粒为原料,才有可能制备出小于微米晶粒尺寸的精密陶瓷材料,从而显著地改善陶瓷的力学、电学与热学性能,制备出超薄型、高强度、耐高温的结构陶瓷材料。因此 $1\mu\text{m}$ 就成为超微颗粒与微粉在尺度上的重要分界线。

② 从事固体物理与催化研究的学者,往往从功能材料的角度出发,认为当固体微颗粒的尺寸逐步缩小时,声、电、磁、热以及催化等性质将随之改变。当颗粒尺寸接近光波波长、自由电子波长、超导相干长度、磁(电)畴尺寸时,颗粒的分立能级间距与热能、磁能、电能以及光子能量相当或更大时,量的变化引起某些物理和化学性质的质变,呈现与宏观物体差异甚大的特性,这时可以说,颗粒尺寸已进入超微颗粒范畴。“超”的含意则表明它已具有与宏观颗粒显著不同的特性;而对于微粉,仅仅是尺度较通常物体为小,但理化性质与宏观物体差别甚少。从此定义出发,超微颗粒的尺寸上限应当与所研究的物理化学特性以及材料的种类有关,甚至亦与温度有关。例如,对于10nm的银颗粒,在1K附近将出现量子尺寸效应,因此可以认为已进入超微颗粒的范畴;但在100K温度下,只有小于3nm的超微颗粒才能出现量子尺寸效应,对10nm的银颗粒来说在该温度下又嫌大,即不具有超微颗粒的特性,不能算是超微颗粒。

所以,超微颗粒的尺寸可以在较大的尺寸范围内变化:一般而言,在室温下产生物理化性质显著变化的颗粒尺寸多数在 $0.1\mu\text{m}$ 之下。从功能材料的角度出发,不少文献将超微颗粒尺寸的上限定为 $0.1\mu\text{m}$ (100nm),而研究的重点则放在1~10nm量级的超微颗粒,称之为纳米微颗粒。

综上所述,超微颗粒的尺寸范围大致上处于 $1\sim 10^4\text{nm}$ 或 $1\sim 10^2\text{nm}$ 。事实上不必拘泥于颗粒尺寸的严格界线,关键是应当了解颗粒尺寸的变化与所研究问题的关联。不同的研究对象与目的,应当采用最佳的颗粒尺寸范围。当然超微颗粒与粉体之间会有某些物理化学性质的显著不同,或由其制成的材料在其性质显著区别于常规微粉制品时,才能体现出“超”的含意。

1.2.2 纳米材料的结构特征

1. 纳米材料的界面

我们以硅为例来讨论材料的界面特性:硅晶体由晶胞组成,每个硅晶胞

有 8 个硅原子,晶格常数为 0.357nm。当晶粒尺寸为 6nm,界面厚度为 2nm 时,晶粒内原子数目与界面原子数目相等,各有 10800 个。此时,晶体组元与界面组元体积分数各为 50%。

如果晶粒尺寸为 d ,界面的平均厚度为 δ ,即假定界面宽度在 0 到 2δ 之间均匀分布,则界面组元所占的体积分数为

$$V_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{n=0}^N \left[\left(d + \frac{2\delta n}{N} \right)^3 - d^3 \right]}{\sum_{n=0}^N \left(d + \frac{2\delta n}{N} \right)^3} \quad (1.2.1)$$

式中 N 为样品中晶粒总数。

对于有限尺寸的样品,晶粒总数总是有限的,但是由于纳米晶粒即使在 2nm 见方的样品内也含有 10^{16} 个晶粒,所以计算时,令 $N \rightarrow \infty$ 是合理的。界面宽度 δ 是个微小量,故可以略去二级小量 δ^2 ,则有

$$V_i = \frac{3\delta}{d + 3\delta} \quad (1.2.2)$$

对于 nc-Si:H 薄膜样品的 TEM 显微镜图像所示的晶粒进行测量结果为: $d=19\text{nm}$,界面宽度为 6nm,利用式(1.2.2)可得界面组元的体积分数 $V_i=49\%$ 。

假定材料是立方晶体,则单位体积(1cm^3)的界面面积 $S_i(\text{m}^2/\text{cm}^3)$ 可按式计算

$$S_i = \frac{S_f}{2d^3} \quad (1.2.3)$$

式中 S_f 是晶粒表面积(m^2), d 为晶粒尺度。单位体积所含的界面数目可以表示为

$$N_i = \frac{S_i}{(d + \delta)^2} \quad (1.2.4)$$

假定晶体组元平均晶粒尺寸为 6nm,界面的平均宽度为 2nm,根据式(1.2.3)和式(1.2.4),则单位体积的界面面积为 $S_i=500\text{m}^2/\text{cm}^3$,而单位体积所含界面数目高达 $N_i=1 \times 10^{19}$ 个/ cm^3 。

界面原子结构由近邻晶粒的相对取向和边界的倾角决定。如果晶粒取向是随机的,则纳米材料的所有晶粒间界将具有不同的原子结构,此结构由不同原子间距表征。如晶粒尺寸为 6nm,则界面浓度约为 1×10^{19} 个/ cm^3 ,所以界面组元(cm^3)由 10^{19} 个具有不同结构的晶界组成。所有晶界的原子间距皆不同,这从统计意义上说,是指一般不具有择优的原子间距。这些界面的平均结果,将导致各种可能的原子间距取值。可以认为:界面组元的原子结构既不具有长程序,也不具有非晶态短程,但从另一个意义上说,界面原子是由晶粒表面原子组成,所以,这些原子应该具有某种特殊的序。总之,纳米材料界面原子处于一种特殊的原子状态,是一种物质新态——纳米晶界态。

对于晶粒尺寸约 25nm 的纳米材料,若晶界厚度为 1nm,则晶界处的原子百分数达 15%~50%,单位体积晶界面积为 $600\text{m}^2/\text{cm}^3$,晶界浓度为 10^{10} 个/ cm^3 。所以纳米材料中晶界占有相当大的比例。通过对纳米材料密度的精确测定后及换算表明,纳米晶界的密度为理论密度的 75%~80%,比短程有序的玻璃态或非晶态还低 15%~20%。由此可见,纳米晶界有比较开放的结构,原子排列比较随机。

Gleiter 等人对 6nm 尺寸的铁粉以及原位加压成型的块材进行了 X 射线研究,纳米粉体的结构与退火的铁屑类似。Siegel 用喇曼散射和高分辨率电镜研究了纳米 TiO_2 陶瓷,发现其结构与粗晶无多大区别。研究表明,纳米 TiO_2 晶粒基本是等轴晶粒,与从气体凝聚法得的原子团簇形状相同,粒度分布服从对数分布律(TiO_2 晶粒尺寸为 5~28nm)。

原位加压形成的纳米金属内的位错密度为 $5 \times 10^{11}/\text{cm}^2$,这些位错主要“储存”在晶粒内。许多纳米材料的点阵相照片显示出晶粒大多数是比较完整的晶粒。叶恒强和吴希俊等最近在纳米 Pd 中发现了刃形位错、 120° 位错和五重对称孪晶。

关于纳米材料(超微粒子)和点阵常数和粒子尺度的关系,在文献上的报道互相矛盾,有些文献说超微粒子点阵常数随粒子尺寸减小而下降,有的刚好相反;还有的文献认为点阵常数的减小是多型性转变的结果。

在电子显微镜下观察到在 1.5~2nm 和 20~30nm 的超微粒子中存在有多重孪晶、层状孪晶、多粒子(类似块材中的多晶体)以及立方八面体、十二面体和二十面体;而且这些小粒子的各种微结构都处于不停地变化之中。

若块材的熔点为 T_m ,一般情况纳米材料晶粒在温度不高于 $(0.5 \sim 0.6)T_m$ 时,能保持深度稳定状态,不发生晶粒长大。在更高温度下晶粒可能长大,长大后晶粒仍保持原先的窄对数分布。

2. 纳米晶界的结构

典型的纳米材料的晶粒尺寸为 25nm,若认为晶界的厚度为 1nm,则晶界处原子质量分数为 10%~50%,单位体积晶界面积 $600\text{m}^2/\text{cm}^3$,晶界浓度为 10^{10} 个/ cm^3 。

目前研究纳米材料的晶粒和晶界的主要工具是 X 射线衍射和高分辨率扫描电镜。虽然扫描隧道显微镜和原子力显微镜的分辨率可以达到原子尺度,但它们对于无序排列不能作出正确的解释,无法用来分析纳米晶界。各研究者根据自己研究的结果,提出各自的见解,对纳米晶界作出不同的解释,大致可以归纳为以下三种。

(1) 纳米晶界完全无序说

X. Zhu 和 H. Gleiter 等人通过对 6nm 铁粉原位加压成型的块体进行 X 射线衍射研究。他们将 X 射线衍射谱中减去与晶粒有关的谱,则留下的应该是晶界的衍射谱。通过对剩余图谱的分析,表明它们既非长程有序又

非无定形的短程有序。为此他们提出了纳米晶界不具有短程有序的完全无序说。根据以上实验结果,曾有人提出纳米晶界处原子排列可能类似于气体(gas-like)的假设,但至今这一假设尚未得到证实。

Schaefer 等人发现,在纳米 Fe, Cu, Pd 等材料的正电子湮灭的寿命谱中,纳米晶界处正电子的寿命有三个值,它们分别对应于单个空位、三晶粒交叉点处和较大空位集合体(空位团)等三种类型的正电子寿命。

对于密度为 50% 块材的纳米铁粉压块,经小角度 X 射线测试,发现其“孔”的平均值为 7nm,这说明纳米晶界相当疏松。

(2) 纳米晶界的有序说

Seigel 等人用 Ramam 谱、小角度中子衍射等研究了纳米 TiO_2 材料的晶界,其结果显示纳米晶界与通常的粗晶材料的晶界无太大的区别。温树林等人用高分辨率电子显微镜技术对晶粒尺寸在 2~5nm 之间的纳米 SnO_2 材料进行分析时发现,纳米晶粒中的缺陷与一般多晶材料中的微米尺寸晶粒(1000nm)差不多。纳米 SnO_2 晶界处有孪晶界(以(001)孪晶较多)此外还有层错,晶界宽度为 0.4~0.6nm,与多晶 SnO_2 中的 0.6nm 晶界宽度比较一致。

Siegel 对纳米金属 Pd 进行了原子分辨率的电镜观察和成像模拟,发现晶界处原子不是随机分布,与同样粗晶粒相比无太大差别;他还观察到相互穿插的阶梯平滑表面。

许多观察的结果表明,纳米 ZrO_2 陶瓷的晶界与一般多晶 ZrO_2 陶瓷的晶界无本质区别。

以上的这些实验事实都支持纳米晶界是有序的(短程有序)。

(3) 纳米晶界有序无序说

平得海等人用高分辨率电镜,对惰性气体凝聚原位加压的平均尺寸为 10nm 的钯(Pd)晶体进行了分析,发现大多数晶界的特征类似于常规多晶材料中的晶界,但晶界较为弯曲,有一定的畸变度。在 Pd 样品中还存在有大量的小角度晶界位错、五次孪晶及孪晶交割。

人牙是由氢氧磷灰石(羟基磷酸钙 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)多晶组成,这种多晶是由沿 c 轴择优取向的、几十纳米的纳米晶粒所组成。经测定,晶界厚度为 0.6nm,用高分辨率电镜分析时发现,部分晶界是有序的,但是在三角(或多角)晶区出现无序,其尺度为 10nm。这些无序区是新纳米晶体晶核的形成区。人牙釉中的纳米晶粒是常温常压下,通过人体生理过程,经过多年才制备出来的。

以上这些实验事实都支持纳米晶界由有序无序区(包括有纳米级的空洞)组成,但不具有“类气体”的结构特征,这就是纳米晶界的有序无序说。

以上介绍的对纳米晶界的三种看法都有一定的实验依据,所以很难说哪种是对哪种是错。我们认为纳米晶界的结构与材料本身的性质(键合方式)、制备工艺、加工方式和测量条件等都有密切关系。有人用非晶晶化法

制备了 Ti, Fe 等三种纳米合金, 经检测在晶界上没有发现有序区。这是因为这些纳米材料是由非晶转化而来, 样品中有大量的大角度非对称晶界, 晶界处有高密度位错, 大多数晶界上有应力畸变。这些晶界一半以上以半共格结合形式存在, 主要的缺陷有: 单空位、多空位微孔、多晶面围成的空洞等。

最近又发现用扫描隧道显微镜研究纳米钼(10nm)时, 开始时呈无序排列的、无择优取向的晶粒间存在一些大小不等的空隙, 经过 STM 扫描后, 晶界开始变形, 并作蚯蚓式运动, 互相連結成链状结构, 晶界逐步形成宽 10nm 长 200nm 的沟。以上是用来说明分析方法影响纳米材料晶界和表面结构的一个极好的例子。这是因为表面原子的活动性较大, 扫描隧道显微镜针尖与表面原子间存在有明显的原子间的相互作用(原子力), 故在进行分析时会使表面界面的结构发生变化。

研究人员使用特殊设计的高分辨率电镜, 用装有 60 帧/s 速度工作的快速录像系统, 可以观察样品的瞬间变化。对直径 2nm 的金颗粒进行录像, 结果表明, 这些颗粒没有固定的形状, 它们自动地形成各种形状, 如立方八面体、单孪晶、二十面体多孪晶以及截角十面体多孪晶等。除了形态上的变化, 颗粒内部金原子的排列也发生变化, 这些变化发生在几分之一秒内, 所以并非来源于温度的改变。将金颗粒放在直径较大的(约几十纳米)、表面镀有 SiO_2 薄膜的超细颗粒上, 金颗粒在 SiO_2 薄膜上移动时改变形状, 而且一些金颗粒合并长大成大颗粒。

近年来还发现了在纳米材料的表面存在有团簇和数十个团簇组成的超团簇, 我们知道团簇的活动性是很强的, 当各种用于表面分析的粒子“探针”与之作用时, 必然会引起各种形式的运动。

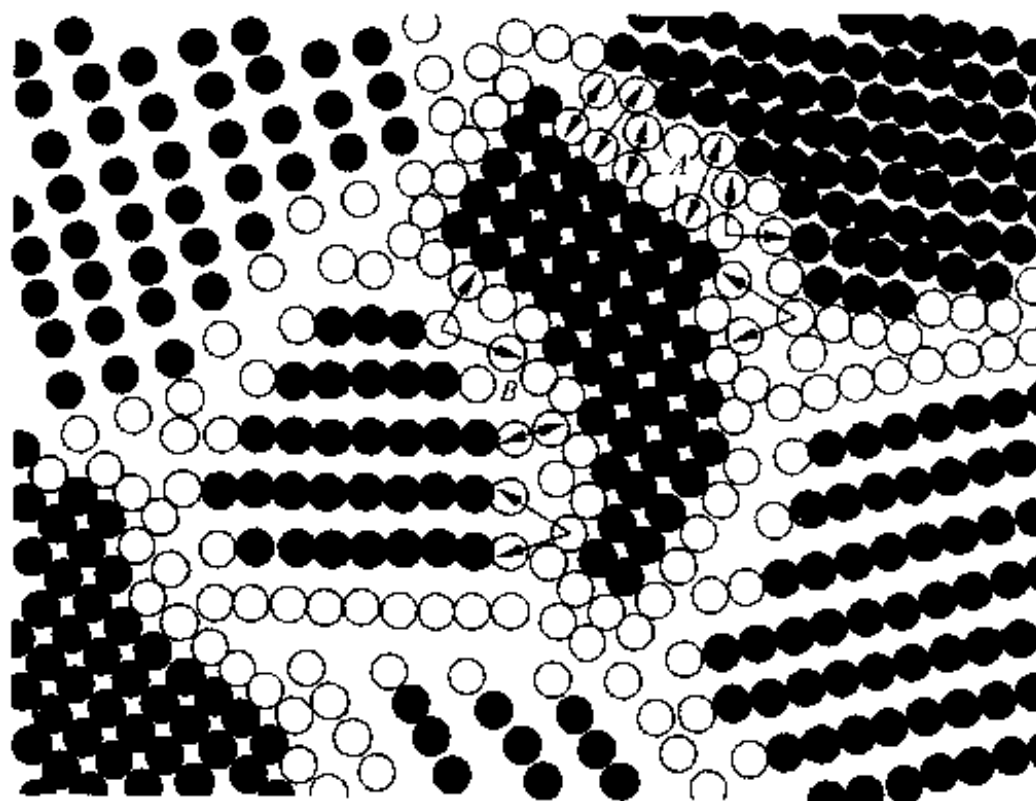


图 1.2.2 纳米微晶的结构示意图

黑圆点代表晶粒内原子; 白圈代表界面原子; 箭头表示出晶界 A、B 中不同的原子间距。图上界面原子仍位于规则晶格位置上, 但实际的纳米微晶中这些原子将松弛而形成不同的原子排列

人类对纳米材料表面界面的认识还相当初步,但有一点已得到共识:就是在那里聚集着大量的各种类型的缺陷,但不能用一种确定的模式来对它进行描述。我们应该采用具体问题具体分析的态度来处理纳米材料的表面与界面。图 1.2.2 是一张目前基本得到共识的纳米固体二维结构的模型。

1.2.3 纳米材料中的特殊效应

在纳米材料中,界面(表面)原子占据了总原子数中可观的比例,因此必须考虑界面效应;当颗粒尺寸缩小后,纳米材料中原子的排列虽然仍是长程有序,但不是面体物理中那样的无限长程有序,以上这些变化将使纳米材料产生一系列特殊的性能。

1. 表面效应

表面积与体积之比通常定义为比表面积,它与颗粒尺寸成反比,如原子间距为 0.3nm,表面原子仅占一层,粗糙地估计表面原子所占的原子数分数可列表 1.2.1:

表 1.2.1 颗粒尺寸与表面原子数分数的关系 (1nm=10Å)

$d/\text{Å}$	10	50	100	1000
原子总数	30	1×10^3	3×10^4	3×10^5
表面原子分数	100%	40%	20%	2%

由此可见,对大于 10^3 Å 的颗粒,表面原子分数很小,表面效应可忽略不计;当尺寸小于 100 Å 后,表面原子分数急剧增长,表面效应将不容忽视。

超细颗粒的表面与宏观物体是十分不同的,人们用高倍率电子显微镜对 Au(2nm)超细颗粒进行观察,发现表面原子的组态会随时间迅速变化;对平均粒径为 15nm 的银颗粒进行 X 衍射的实验时发现德拜温度低于块状银 26%。对 16nm 铁超细颗粒表面氧化层穆斯堡尔谱的研究同样表明,表面原子的 γ 射线无反冲因子显著降低,这意味着表面原子声子谱的软化,表面原子声子谱的变化将会对超细颗粒热力学性质有较大的影响。

表面原子具有比体内更低的对称性,因此将会产生各向异性,例如,使表面自旋磁结构不同于体内,从而形成非共线的自旋型。表面气体与液体吸附均将强烈地影响自旋构型,例如,当 NiFe_2O_4 微颗粒表面包覆一层油酸表面活性剂后,发现表面自旋将被强烈地钉扎,在液氮温度和 16MA/m 强磁场下仅磁化到 75%。穆斯堡尔谱的研究同样表明,表面的包覆将显著地增强各向异性。由此可见,表面层的性质将会对超微颗粒的磁性、热力学性质、超导性质等发生显著影响。异质反应是在催化性质的表面进行,因此反应速率与催化剂的表面积、表面电子状态、缺陷等因素有关,从增强催化性能来说,减小颗粒尺寸是必要的,但并不能无限制地减小,因为有的催化剂在小到某一尺寸时出现催化率的极值。因此研究颗粒尺寸对催化率的影

响是必要的,目前国际上认为超细颗粒是第四代新型催化剂,因而倍加重视。

惰性气体中蒸发冷凝法所得到的铁、镍金属超微颗粒,表面存在一定厚度的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 与 NiO 氧化层。假定颗粒内的饱和磁化强度与块金属的一致,而表面氧化层对饱和磁化强度的贡献忽略不计,根据磁矩测量,估算出氧化层的厚度约为 2nm 。这种氧化层十分致密,可以有效地防止金属内核继续被氧化。这种纳米金属在室温条件下,暴露于空气中历经数年,磁性无明显变化。为了解释铁超微颗粒高矫顽力的来源,必须认为存在比块材更强的磁各向异性。在研究低温磁化曲线之后,发现超微颗粒的 $M(T)$ 曲线偏离自旋波理论的 $T^{3/2}$ 曲线,表明存在界面自旋钉扎效应。这种钉扎机制可能来源于 $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 的交换各向异性,以及界面原子排列的非完整性等所产生的缺陷钉扎效应。根据对薄膜的研究,界面层钉扎影响约为 $15\sim 20$ 个原子层。镍超微颗粒的界面钉扎效应不如铁超微颗粒那样明显,可以认为镍中的自旋钉扎同样来源于 Ni/NiO 界面层的交换各向异性,因为交换作用正比于分子场 $H_A = \lambda M_s$, 镍的饱和磁化强度约为铁的 $1/3$, 故镍超微颗粒的界面钉扎比铁超微颗粒要小。

Mørup 等人用穆斯堡尔谱学的方法研究了 Fe , Co , Ni 超微颗粒表面吸附气体后引起的各向异性常数的变化,发现 H_2 在 Ni 颗粒上的化学吸附导致各向异性常数的减小,而 H_2 , CO 在 Fe 与 Co 颗粒表面的化学吸附却会导致各向异性常数的增加。

用穆斯堡尔谱学的方法对铁超微颗粒的研究表明,铁超微颗粒表面致密的氧化层的声子谱在室温下显著地软化,随着颗粒变小,铁核的精细内场有所增大。该实验结果与多层薄膜一致,可以认为是界面(表面)效应的结果。

2. 小尺寸效应

小尺寸效应是指随着颗粒尺寸的变小所引起的宏观物理性质的变化。纳米材料的小尺寸效应主要表现在以下几个方面。

(1) 磁性

磁性对颗粒尺寸的依赖性是小尺寸效应最直观的实例。随着颗粒的变小,强磁性颗粒的磁畴将会由多畴状态变为单畴状态,使反转磁化的模式从畴壁位移转变为磁畴转动,从而使矫顽力显著地增长,这一规律已成为制备永磁微粉的通则。单畴临界尺寸随材料而异,例如钡铁氧体中,单畴约为 $1\mu\text{m}$,而铁微颗粒中的畴仅为 17nm 左右。对于 16nm 的超微铁颗粒,矫顽力可高达 80000A/m ,可作为金属型磁带、信用卡或磁卡所用的记录介质。当进一步减小颗粒尺寸,磁各向异性能 K_v 与热能 kT 相当或更小时,由于热扰动,使超微颗粒的矫顽力明显下降,而进入顺磁性状态,矫顽力 H_c 低于 80A/m ,可作为良好的软磁材料;当铁的超微颗粒尺寸低于 4.5nm 时却呈现超顺磁性,可以制成具有广泛应用的磁性液体。

(2) 介电性能

电子在超微颗粒中的平均自由路径受到颗粒尺寸的限制,对于球状的颗粒可认为平均自由路程相当于球的半径($d/2$),由于表面散射所引起的弛豫时间为 $(d/2) \cdot v_F$, v_F 为费米速度。设样品的散射时间为 τ_0 , 对于微颗粒则近似地可用 Drude 公式来表述:

$$1/\tau = 1/\tau_0 + 2v_F/d \quad (1.2.5)$$

τ 随颗粒直径 d 减小而减小,当 d 小于一定值时,第二项成为主要项,上式可简化为 $1/\tau = 2v_F/d$ 。超微颗粒的介电常数可表述为:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_b(\omega) - \omega_p^2 / [\omega(\omega + i/\tau)] = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (1.2.6)$$

ω_p 为块材的等离子共振频率。

当 $\omega\tau \gg 1$ 时, $\epsilon_2 \cong \omega_p^2 / \omega^3 \tau = 2\omega_p^2 v_F / \omega^3 d$ 。等离子共振频率的线宽与颗粒的直径成反比,等离子共振频率将随颗粒尺寸变小而移向低频,颗粒的损耗 (ϵ_2) 随尺寸的减小而增大。对于甚小的金属颗粒,必须考虑量子效应的修正,这时的结果与经验公式不同,等离子共振频率将随颗粒尺寸减小而移向高频,这一结论已被实验证实。

(3) 超导电性

低维系统的超导电性以及超导电性能随颗粒尺寸的变化,一直是理论界和实验界颇感兴趣的问题,从实用观点来看,人们认为这是提高超导 T_c 的有效途径。从机制研究来看,人们企图从此侧面进一步了解影响超导性能的一些因素。

从物理学上考虑,当颗粒尺寸减小时,低频的晶格振动将受到颗粒尺寸的限制而被截止,从而增加 T_c 值。但理论计算表明,由于低频截止导致超导对分裂几率的减少而增加的 T_c 值仅百分之几而已;另一方面,随着颗粒尺寸减小,表面原子分数将显著增长,表面原子由于近邻配位数的减少而使表面声子谱频率降低,软声子模将会导致电子-声子耦合度增加,从而增加 T_c 值。

因此,随着颗粒尺寸变小,表面声子谱的软化,电子-声子耦合强度增加, T_c 应有所增加。低温超导实验结果表明,对于 Al、In 等材料,随着颗粒尺寸变小, T_c 的确有所增加。

(4) 热力学性质

颗粒尺寸的变化导致比表面积的改变,因而改变颗粒的化学势,导致一系列热力学性质的改变,例如在化学反应中的物理、化学平衡条件的变化,熔点随颗粒尺寸的减小而降低等。

对于半径为 r , 表面张力为 σ , 密度为 ρ 的液滴,其化学势 μ 可表述为

$$\mu = \mu_\infty + 2\sigma/\rho r \quad (1.2.7)$$

上式是对不可压缩与膨胀液体的一级近似表达式, μ 随着颗粒尺寸减小而增大。

当颗粒小于一定临界尺寸时,单晶体并非是能量最低状态,而由几个孪

晶组成的颗粒却可能是自由能为最低的状态。热力学理论指出:当颗粒原子数目小于某个临界值时,与无序的原子簇相比,多孪晶结构在能量上将处于不利地位,因为此时原子簇内部原子结构可以连续起伏于不同的结构之中,所以它的能量可能比孪晶结构小。

Ajayan 与 Marks 计算了单晶体与多重孪晶的吉布斯自由能,提出了准熔化相的概念,其含义为:准熔化相的温度低于熔化温度,金属微颗粒具有不同构型中连续起伏的相结构,准熔化相既不同于熔化后的液相,亦不同于稳定的颗粒结构。现在已知,多孪晶颗粒仅存在于颗粒较小、温度较低的情况;在较高温度下,准熔化相与单晶相比较接近。

超微颗粒的熔点随颗粒尺寸减小而降低,图 1.2.3 即为金熔解温度与颗粒尺寸的关系。唯象的热力学理论(Pawlow 公式)曾预言,当颗粒小于某临界尺寸时,将会在明显低于块材的熔点温度下熔化。对尺寸较大的颗粒,Pawlow 公式能较好地进行描述,但对甚小的微颗粒,实验与理论有较大的差别。利用超微颗粒熔点下降的性质,可以制成低熔点导电银浆,还可以在较低温度下烧结高熔点的金属、合金或复合材料,这在粉末冶金和电子工业中是有现实意义的。

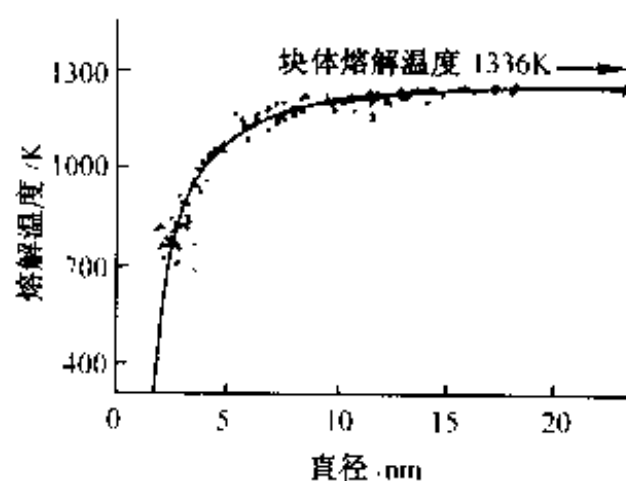


图 1.2.3 金熔解温度与颗粒尺寸关系

超微颗粒在低温时热阻趋近于零,利用此特性,1977 年法国原子能研究所采用 700Å 银颗粒的轻烧结体作为低温导热材料,使稀释致冷机的温度从 30mK 降到 3mK。

(5) 光学性质

金属超微颗粒对光的反射率很低,通常可低于 1%,对太阳光谱几乎完全吸收,大约在几微米的厚度就能完全消光,因此通常称它们为太阳黑体。早在 20 世纪初,人们对电磁波与颗粒的相互作用已作了研究,尤其是 Mie 作的精确计算,至今尚为文献所引用。

考虑置于交变电场中的单个球状颗粒,外场将导致颗粒极化,在表面产生电荷,而表面电荷产生的同时,又有一恢复力促使它恢复至原来状态。显然,在一定频率的外场下将会引起共振,导致表面等离子振荡。静电的库仑力正比于 $1/r$,是长程作用力,因此在金属中电子将是在强耦合的作用下作

集体运动,这就是表面等离子振荡。

设系统单位体积内含有 N 个电子,电子相对于正电荷位移为 X ,则电极化强度 $P=NqX$,由于极化所引起的反向电场为 $-P/\epsilon$,故电子运动方程式为:

$$m^* d^2 X/dt^2 = -Nq^2 X/\epsilon \quad (1.2.8)$$

由此可得等离子共振频率 $\omega_p = (Nq^2/\epsilon m^*)^{1/2}$ 。通常等离子共振频率位于可见光或近紫外光频段,电偶极子等离子共振相应于 Mie 理论中光散射的最低阶的贡献。超微粒子中的电子能级间距随尺寸减小而增加,通常导致光吸收峰向短波方向位移,称之为“蓝移”。研究超微粒的光学性质对研制高效率的光电、热电转换材料、吸波材料以及光敏材料等有重要意义。

3. 量子尺寸效应与宏观量子隧道效应

(1) 量子尺寸效应

从能带理论出发,块状金属中传导电子的能谱是准连续的。然而,当颗粒尺寸减小时,连续的能带将分裂成不连续的能级,当分立能级之间的间距大于热能(kT)、磁能(μH)、静电能(qde)、光子能($\hbar\omega$)或超导态的凝聚能时,会产生异于宏观物体的效应,称之为量子尺寸效应。根据 Kubo 理论,分立能级的平均间距 δ 与颗粒中电子数 N 成反比例, $\delta=4E_F/3N$,其中 E_F 为费米能。显然,块状金属中电子浓度 N 很大时,电子能谱可以看作是连续的,当金属颗粒尺寸减小时, N 值减少,能级 δ 将随之增大,甚至可与热能 kT 、磁能 μH 、电场能 qde 、光子能量 $h\nu$ 等特征能量相当或更大,这些分立的能级不能按连续的能带论处理。这时费米函数不再是单电子态占据几率的正确表达式,而呈现出宏观物体存在的一系列新效应,称之为量子尺寸效应。例如,直径为 14nm 的银颗粒,当 $N=6\times 10^{23}/\text{cm}^3$,能级间距 $\delta/k\cong 1$,故当温度低于 1K 时,有可能出现量子尺寸效应。通常量子尺寸效应只有在低温、小尺寸条件下才可能呈现出来。

超微颗粒的磁化率 χ 与 N 的奇偶数有关,当温度趋近于绝对零度时,如果 N 偶数, χ' 趋近于零; N 为奇数时, $\chi'=\mu_B^2/kT$,服从居里定律;当颗粒足够大,或温度足够高,以致量子尺寸效应可以忽略时, $\chi'=\chi''=\chi^{\text{Pauli}}$,磁化率取决于块状金属的泡利(Pauli)自旋顺磁性。除磁性外,量子尺寸效应将导致光谱线的蓝移效应、反常的电学性质等性质。目前量子尺寸效应已被磁测量、核磁共振、电子自旋共振、谱线位移等实验所证实。

(2) 宏观隧道效应

近年来,人们发现一些宏观量例如微粒的磁化强度、量子相干器件中的磁能量也有隧道效应,称之为宏观的量子隧道效应(macroscopic quantum tunneling, MQT)。宏观隧道效应指的是波的隧穿而不是微观粒子的隧穿。一些宏观量,如微颗粒的磁化强度、量子干涉器中的磁通量等可以贯穿纳米材料,这也是说,宏观的参量在宏观的系统的二个能量较小的状态之间变

化,使系统处于低的能量状态。

早在 1959 年,量子隧道效应的概念曾用来定性解释超细镍微粒在低温时会继续保持超顺磁性。Chudnorsky 与 Gunther 从理论上计算了磁单畴微颗粒磁化强度通过势垒的隧道几率。Awschalom 等人采用扫描隧道显微镜技术控制纳米尺度磁性超微颗粒的淀积,用量子相干磁强计(SQUID)研究低温下(约 20mK),微颗粒磁化率对频率的依赖性,观察到窄的 $\chi(\omega)$ 共振曲线,共振频率随尺寸增大而移向低频,共振峰的高度在某一临界温度以下与温度无关,保持为一恒量;高于临界温度共振峰随温度的升高而降低。实验结果表明,在低温时确实存在磁的宏观量子隧道效应,但现在的理论尚难以解释全部实验结果。随后,他们对于纳米尺度的马脾铁蛋白(horse-spleen ferritin)反铁磁超微颗粒宏观量子隧道效应进行研究,定性的实验结果符合反铁磁量子隧道效应理论。

近年研究中发现,Fe-Ni 薄膜中畴壁运动速度在低于某一临界温度时基本上与温度无关。于是有人提出量子力学的零点振动可以在低温附近起着类似热起伏的效应,从而使零温度附近微颗粒磁化量的重取向保持有限的弛豫时间,即在绝对零度仍然存在非零的磁化反转率。

量子尺寸效应、隧道效应将会是未来微电子器件的基础,它还确立了现在的微电子器件进一步微型化的极限,当微电子器件、磁性颗粒进一步细微化时,必须考虑量子尺寸效应。

1.2.4 纳米材料的一般性质

纳米材料的性质与一般材料有明显的区别,如表 1.2.2 所示。

表 1.2.2 纳米微晶与大块晶粒多晶体性能比较

材 料	性 能	一般晶体	纳米微晶	增量
Pd	295℃的质量定压热容 $c_p / (\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	0.24	0.37	+54%
Cu	热膨胀系数/ $(\times 10^{-6} \text{K}^{-1})$ 弹性模量/GPa	17	31	+80%
Pd	• 杨氏模量	123	88	-28%
CaF ₂	• 切变模量	111	38	-66%
Pd	饱和磁化强度/(emu/g)(4K 温度)	43	32~35	-20%
Fe	磁化率/ $(\times 10^{-8} \text{emu/Oe} \cdot \text{g})$	222	130	-40%
Sb	断裂强度(kPa/mm ²)	-1	20	+2000%
Fe($w(\text{C})=1.8\%$)	超导临界温度 T_c/K	50	600	+1000%
Al		1.2	3.2	+160%
Ag(在 Cu 中)	扩散激活能/eV	2.0	0.51	-75%
Cu(在 Cu 中)		2.04	0.64	-70%

1. 纳米材料的比热容及热膨胀

材料的比热容与其原子结构直接相关,因此通过测量不同温度下纳米微晶的比热容,将它与具有类似化学成分的非晶态或晶体物质进行比较。

J. Rupp 等测量了晶粒尺寸为 8nm 和 6nm,密度分别为 $0.9\rho_0$ 和 $0.8\rho_0$ 的纳米微晶 Cu 和 Pd 的质量定压热容 c_p ,研究中发现:在 150~300K 的温度范围内,纳米微晶 Pd 的 c_p 比多晶 Pd 增加 29%~54%,相应的纳米 Cu 比多晶 Cu 的 c_p 增大 9%~11%;玻璃态 $\text{Pd}_{72}\text{Si}_{18}\text{Fe}_{10}$ 的 c_p 比多晶 Pd 高约 8%。理论分析表明,这些增大值中有一半来源于两种不同的原子结构,另一半则来自不同的化学成分。

Cu 为抗磁金属,而 Pd 为顺磁金属,因而在 150~300K 的温度范围,电子的磁性对于比热容的贡献可忽略。所以纳米微晶 Pd 或 Cu 的比热容取决于物质的振动熵(vibrational entropy)与组态熵(configurational entropy)的变化,亦即取决于晶格振动、平衡缺陷浓度的变化等。对于长程有序的多晶体、短程有序的非晶体及短程无序的纳米微晶结构,这种热变化各不相同,因此导致了三者比热容的不同。纳米 Cu 和纳米 Pd 的 c_p 增大程度的不同与两者密度的不同有关。这是因为纳米晶体 Pd 的相对密度(ρ_n/ρ_0)比纳米晶体 Cu 低,这表明纳米微晶 Pd 的晶界组元具有更为开放的原子结构,因而使原子间耦合变弱,导致 c_p 变大。这一解释意味着 c_p 的增加主要与晶界组元有关。根据这一观点,晶粒长大后,纳米晶体材料的比热容应该减小。这一现象已在纳米晶体样品的退火实验中得到证实,当晶粒尺度增加到 20nm,纳米微晶 Pd 的比热容比多晶 Pd 仅增大 5%。

根据纳米晶体 Pd 的 c_p 的增加量,可以推算出在热力学温度为 300K 时,每个界面原子约有 $3.3k$ (这里的 k 是 Boltzmann 常数)的过剩熵(excess entropy)。过剩熵可能来自于纳米晶体材料的原子振荡频率较低及其非谐性,也可能来自于界面内的多原子平衡位置(multiple atomic equilibrium sites in the interface)。

实验中还观察到纳米晶体 Cu 的热膨胀系数由多晶 Cu 的 $16\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 增至 $31\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$,这一结果与比热容 c_p 的增加是一致的,这也表示纳米晶界比较开放。

2. 磁性

物质的磁性与其组分、结构和状态有关。磁化强度、磁化率等磁性参数与材料的晶粒大小、形状、第二相分布及缺陷密切相关,而饱和磁化强度、居里点等则与材料中相及相的数量有关。

(1) 纳米微晶块材的磁性

固体材料的铁磁性是随原子间距的变化而变化的。铁的饱和磁化强度 M_s 主要由其短程有序决定。玻璃态 Fe 的饱和磁化强度与 $\alpha\text{-Fe}$ 的相同,而纳米微晶也具有铁磁性,但其饱和磁化强度却比大晶粒 Fe 明显减少。如

4K 时,其 M_s 仅为块材料 α -Fe 的 30%。这与纳米材料高浓度的界面有关,因为晶界是妨碍磁化的一个重要因素。穆斯堡尔谱的测量也表明,纳米微晶 Fe 的界面成分的居里温度 T_c 较块状多晶样品要低。

晶粒高度细化后还可使一些抗磁材料转变为顺磁材料。如金属 Sb 通常情况下是抗磁的,其磁化率 $\chi = -1 \times 10^{-6} \text{ emu/Oe} \cdot \text{g}$,但纳米晶体 Sb 的 $\chi = 20 \times 10^{-6} \text{ emu/Oe} \cdot \text{g}$,表现出明显的顺磁性^①。对于纳米微晶磁性研究表明,其磁性受到纳米晶粒尺度的影响以及由此导致的晶粒间界面占有大的相对体积分数的影响是非常之大的。

(2) 颗粒膜的磁性

颗粒膜 (granular) 是将微颗粒嵌在互相不溶的介质中而形成的复合薄膜。原则上,任意二元素 A 和 B,如果在高温互不固溶,均可采用共溅射或共蒸发的工艺制备成颗粒膜。改变组元比例,可以在十分宽的范围内改变膜的物理性质。下面仅从磁性方面对颗粒膜进行讨论。

磁性颗粒膜大致可以分两大类:其一为金属-绝缘体型,例如 Fe-SiO₂、Ni-Al₂O₃ 等,这方面开展的工作较多;另一类是金属-金属型,例如 Fe-Cu、Co-Ag、Ni-Cu 等。由等离子体技术获得的颗粒膜中,磁性颗粒的大小随靶材料中所含铁磁材料相对比例和基片温度而变,在一定比例下可获得矫顽力极大值。

对于 Fe-SiO₂ 系,矫顽力随相对体积分数 p 面变化时,如当 $p \approx 46\%$ 时,低温 (4.2K) H_c 值可高达 199kA/m (2500 Oe),相应的有效磁各向异性常数为 $1 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ (10^7 erg/cm^3),比块状样品高二个数量级,其来源可能是界面各向异性或强应力所致。Ni-SiO₂ 系颗粒膜研究结果表明,当 Ni 的含量高时,在室温下呈铁磁性,当 SiO₂ 相对体积分数超过 40% 时呈顺磁性。

近期研究表明,对于 Co-Cu、Fe-Cu 等颗粒膜系统,存在类似于多层膜中所发现的巨磁阻效应。1988 年关于 Fe/Cr 多层膜具有比通常磁性金属、合金高数十倍的磁电阻的报道,引起了理论界和实验界广泛的兴趣,认为在磁传感器,高密度磁头材料等方面有广阔的实用前景。目前在 Co/Cu 多层膜系统中发现室温磁电阻变化率高达 65%,而通常金属的磁阻变化仅为 1% 左右。Co₂₀Cu₈₀ 颗粒膜在 5K 温度下巨磁阻 (GMR) 值为 16.5%。颗粒膜的巨磁阻效应同磁性颗粒的尺寸密切相关,只有在大小合适时才呈现极大值并且呈各向异性,在矫顽力大处呈现磁阻极小值,磁阻效应与颗粒的磁化强度 M 平方成比例。

颗粒膜中巨磁阻效应的发现,为材料与器件的研究开拓了新领域,引起国内外学者的重视。例如,都有为等在研究 (FeSi)-SiO₂ 颗粒膜的铁磁共振研究中就发现了逾渗组成区域呈现多重铁磁共振峰的现象。

^① 在磁化率 χ 的单位中,Oe 的中文名称为奥斯特,1 Oe = 79.5775 A/m;在我国国家标准中,磁化率单位为 1。

颗粒膜是研究小尺寸效应、界面效应很好的对象。除磁性外,针对光学传感器,以及湿敏,气敏,温敏等的研究正进入实用化阶段。

3. 纳米材料中的扩散特征

在研究扩散时,一般用半衰期较长的同位素作自扩散研究,将杂质元素淀积在纳米试样的表面,扩散温度和时间由扩散深度小于晶界厚度 δ 这一条件来决定: $\delta \geq 2(Dt)^{1/2}$ 。试验时要求体扩散(晶格扩散)距离小于晶界厚度,这样保证发生的扩散是晶界扩散。用溅射层、Rutherford 背散射、二次离子质谱、电子探针、中性粒子谱等分析方法测量不同剖面的浓度,然后计算扩散系数。表 1.2.3 是纳米、多晶和单晶铜中的自扩散数据。

表 1.2.3 纳米铜、多晶铜和单晶铜中的自扩散系数

温度/K	纳米铜 $D_n/\text{nm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	多晶铜 $D_b/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	单晶铜 $D_c/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
393	1.7×10^{-17}	2.2×10^{-26}	2×10^{-31}
353	2.0×10^{-18}	6.2×10^{-30}	2×10^{-34}
293	2.6×10^{-20}	4.8×10^{-33}	4×10^{-40}

扩散系数 D_i 可表示为

$$D_i = D_{0i} \exp(-H_i/kT) \quad (1.2.9)$$

上式中扩散系数脚标 i 对于纳米晶用 n 表示,多晶用 b 表示,单晶表示为 c 。 H_i 为各种晶体中扩散时的激活能。由以上实验数据推算得铜中的扩散常数如表 1.2.4 所示。

表 1.2.4 不同铜晶体中的扩散常数

材料类型	纳米铜	多晶铜	单晶铜	表面
激活能 H_i/eV	$H_n = 0.64$	$H_b = 1.06$	$H_c = 1.98$	$H_s = 0.69$
扩散系数 D_i	$D_n = 3 \times 10^{-9}$	$D_b = 9.7 \times 10^{-6}$	$D_c = 4.4 \times 10^{-6}$	

以上结果表明纳米晶体的晶界扩散系数比多晶晶界的扩散系数高出几个数量级,纳米晶体的激活能与表面扩散的激活能相当,纳米晶体的扩散系数因子比多晶和单晶的小三个数量级。这些都充分说明纳米材料的晶界是相当开放的,可活动的空间与表面类似,扩散介质主要沿着晶粒间界和晶粒叉道迁移,这些地方原子排列疏松无序。由于纳米材料低的激活能表明在低温时的扩散非常明显,启示了人们纳米材料可用作电池电极板和隔膜介质。

有关填隙(间隙)原子在纳米材料中的扩散研究也见诸报道。1992 年 Gleiter 指出,硼在纳米铁、氢(H)在纳米钯中的扩散行为与在粗晶或单晶中无太大区别。填隙式的扩散系数比置换式的高几个数量级,扩散系数不具有结构敏感性。1987 年 Kirchheim 发现氢在纳米钯中的饱和溶解度比在普通钯中高出两倍,而生成氢化物时的浓度则低于普通钯。

4. 力学性质

(1) 纳米材料的强度

研究表明,晶界对于物质的力学性能有重大影响,纳米材料晶粒直径小而均匀,相对晶界分数高(20%~60%),晶界表面整洁,对提高材料的力学性能有利。

一般而言,晶界处的原子间距要比晶粒中的大,这会引起传导电子重新分布。虽然晶界面上的原子间相互作用势的细节目前尚不很清楚,但可以认为,晶界处的原子势在空间的分布比较平缓,会使其弹性模量明显减小。如纳米 Pd 弹性模量为多晶 Pd 的 1/3,纳米 CaF_2 弹性模量是普通 CaF_2 的一半左右,然而纳米金属 Mg 与普通金属 Mg 的弹性模量差不多(这也反映了不同纳米材料晶界结构的不相同)。

图 1.2.4 为陶瓷的晶粒与强度的关系曲线,由图可见,随着晶粒尺寸的

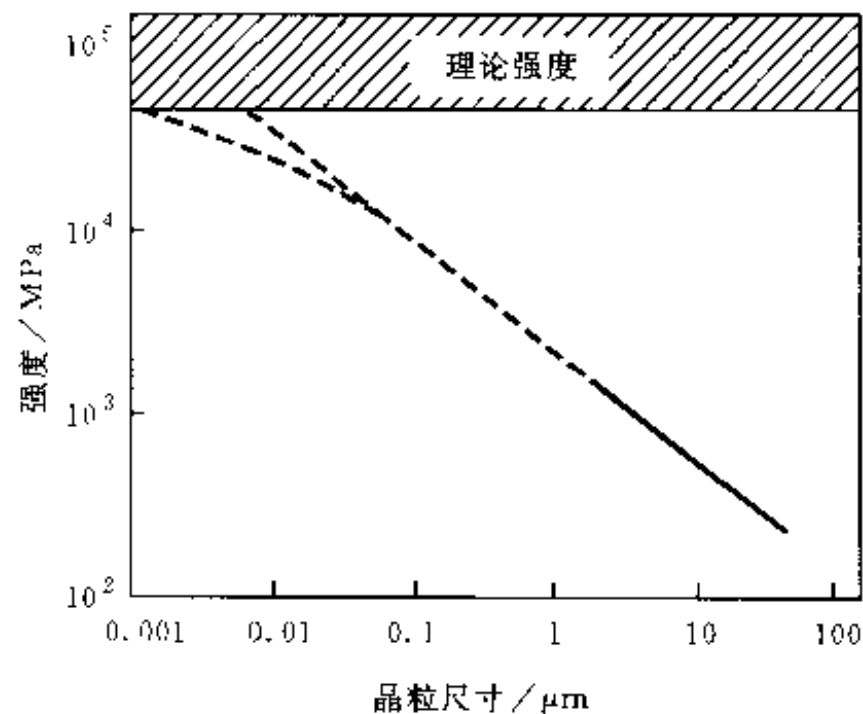


图 1.2.4 陶瓷的晶粒尺寸与其强度的相关性

减小,强度会明显增加。不少纳米陶瓷的强度都比普通材料高出 4~5 倍以上,其硬度为普通陶瓷的 2~3 倍。

纳米钯的强度也比普通钯高出 5 倍,通过对纳米钯的应力应变关系的研究,发现纳米材料的弹性范围大幅度展宽,屈服强度增大且幅度增加。对纳米镍的研究还发现,其加工硬化性也小于普通的多晶镍;纳米铁(碳含量为 1.8%)比同样成分的普通铁的硬度高 12 倍,这表明纳米材料强度对杂质的敏感性比普通多晶要高。

目前纳米材料硬度及强度大幅度提高和弹性范围的大幅度展宽的机理还不很清楚。初步认为是由于纳米尺度的晶粒内部位错迁移率很低,因为镜像效应力松弛后的纳米材料内,位错密度并不很高。若用位错滑移和增殖的 Frenke-Reed 模型,此时的临界位错圈的直径比纳米晶粒的尺寸还大,增殖后位错堆砌的平均间距也比晶粒大,所以不大会发生位错的增殖与滑

移。纳米材料的真实强度是由晶粒间界处的强度所决定的。晶粒间界处原子势的梯度比较小,弹性模量低,故弹性范围宽。强度的升高是由于晶界处原子允许的弹性位移较大,对应的作用力有所增加所致,为此有人认为在采用优化工艺后,纳米材料的强度可达到理论值。

(2) 纳米陶瓷的塑性与韧化

研究中发现纳米陶瓷具有塑性与韧性,著名的科学家 Cahn 认为,纳米陶瓷的出现为根本解决陶瓷的脆性开辟了新的途径,是材料科学领域具有战略意义的事件。

普通陶瓷只有在 1000°C 以上,应变速度小于 10^{-4}s^{-1} 时才出现塑性,而纳米 TiO_2 陶瓷和纳米离子晶体 CaF_2 在室温下便可产生塑性变形。纳米 TiO_2 陶瓷在 180°C 时的塑性变形可达 100%。含有预裂纹的试样在 180°C 下弯曲时不发生裂纹的扩展。Cahn 研究了相对密度在 99% 以上的纳米 TiO_2 在 $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ 时压应力下的形变。当应变速率小于 10^{-3}s^{-1} 、当应变达 0.6 时, $\epsilon \approx \sigma^n$ ($n=1\sim 1.5$), $\epsilon = d^{-q}$ ($q=1\sim 1.5$), 式中 σ 为应力, d 为纳米晶粒的粒径。Uchic 等人做了纳米 TiO_2 在熔点温度一半的温度下的原位锻造试验,实现了陶瓷的超塑成形。Siegel 等人对纳米 ZnO 的可加工性进行了研究,得到了类似 TiO_2 的结果。

普通多晶材料的塑性变形是由于晶粒内部位错的滑移和攀移、晶粒沿晶界的剪切、形变过程中的加工硬化(起源于 Frank-Reed 位错增殖),以及从晶界向晶粒内的位错堆砌(pile-up)。纳米晶粒从空间上限制了位错的增殖和堆砌,所以在纳米材料中不可能产生多晶材料中的那种位错运动。晶体的弹性形变通常是通过晶格位错的移动和(或)扩散蠕变(diffusional creep)而发生的。当晶格位错固定不动而扩散蠕变又仅在熔点附近进行的话,材料在低温时就容易破裂。大多数陶瓷材料就是属于这种情况。

在纳米材料中最可能发生的机制是低温扩散蠕变,扩散蠕变速率与扩散系数成正比,与晶粒直径的三次方成反比。普通材料只有在很高温度下扩散蠕变才明显,纳米材料的扩散系数比普通材料高出三个数量级,晶粒直径小三个数量级,因此扩散蠕变高出 10^{12} 倍。如此高的扩散蠕变速率,即使在低温,也可能对应力作出迅速反应,产生塑性形变。低温出现的塑性将导致陶瓷的韧性大为增加。

5. 晶粒生长特性

通常加热退火会导致纳米微晶的晶粒明显长大,与此同时纳米微晶材料的性能也向通常的大晶粒材料转变。如在真空中将纳米微晶样品在 750K 温度下加热 10h ,则样品的晶粒直径增加到 $10\sim 200\mu\text{m}$,并转变成 $\alpha\text{-Fe}$ 多晶体。对于纳米微晶 Pd, Cu 在 750K 下退火,可使晶粒长大到 $20\mu\text{m}$ 左右。

当退火温度较低时,纳米微晶的晶粒直径大致保持不变。如在 393K

对纳米微晶 Cu 退火 60h 或在 473K 对纳米微晶 Fe 退火 10h, 都未观察到晶粒的长大。

根据对纳米微晶 $N_{13}C$ 退火的研究, 随着退火温度增加, 晶粒和生长速度也增加, 其经验公式为

$$D = kt^n \quad (1.2.10)$$

上式中 D 为晶粒的直径, k 为速率常数, t 为退火时间, 指数 n 代表晶粒生长的快慢。在 448K 温度下退火时, 晶粒几乎没有变化。 n 值随退火温度的增加而增加 (448K, $n=0.03$; 523K, $n=0.12$; 773K, $n=0.26$; 873K, $n=0.37$)。如果退火温度较高, 则可能产生异常长大的现象。

平均晶粒直径为 12nm 的 TiO_2 陶瓷, 在其熔点的 40%~60% 温度范围内保温, 纳米晶粒并不发生长大, 这表示它处于深度的介稳定状态。如纳米微晶 TiO_2 经 1400℃ 烧结后, 原先的纳米微晶 TiO_2 表面出现鼓包, 晶粒明显长大, 圆形晶粒清楚可见, 晶粒尺寸很不均匀, 一些大晶粒包围着小晶粒, 表明在此温度下晶粒生长是不连续的。

§ 1.3 超晶格材料与低维材料

1.3.1 超晶格材料及其电子状态

超晶格 (super lattice) 是将两种或两种以上不同材料按照特定的迭代序列, 沉积在衬底上而构成的。典型的迭代序列包括: 周期序列、准周期序列和随机序列等; 相应的超晶格可以是周期的、准周期的和随机的。

超晶格的概念是 1969 年由日本人江崎 (Esaki 又译埃萨基) 和华裔科学家朱肇祥 (Tsu), 首先从理论上提出的。实际上要形成这种结构在技术上有很大的难度, 所以直到 70 年代末, 通过金属有机物化学气相淀积 (metateal-organic compound chemical vapor deposition, MOCVD) 技术, 才生长出 GaAs 和 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 两种材料交替生长的半导体薄膜超晶格; 我国也在 1983 年生长出合格的超晶格材料。

超晶格材料是一种人工生长出来的晶体材料, 在自然界中并不存在。GaAs 和 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 超晶格结构的示意图见图 1.3.1。

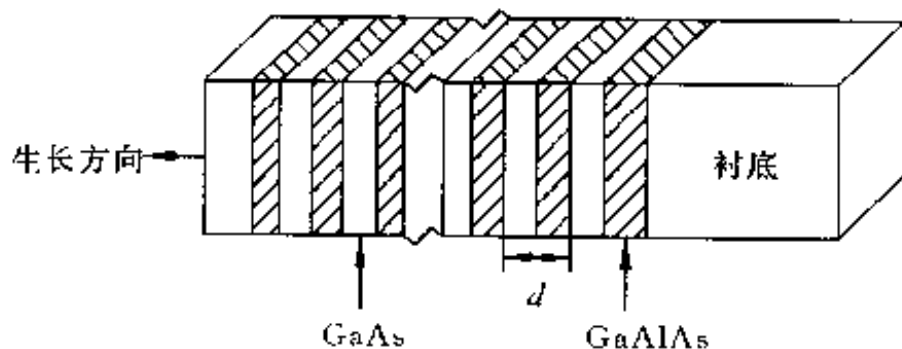


图 1.3.1 GaAs-GaAlAs 超晶格结构

一般晶体的周期性是原子尺度的,电子在这个尺度内会表现出量子力学的行为。所以,人工晶体超晶格的周期也要受到这个尺度的限制,它必须小于电子的平均自由程(50nm左右)。由两种材料薄层交替生长的半导体超晶格,一般每层只有几个原子至几十个原子层。20世纪70年代中期以前,因工艺上精度所限,很难在几纳米之内精确控制成分,所以无法制备出具有超晶格结构的材料。

目前的超晶格材料大都通过分子束外延技术而获得。在过去20多年中,分子束外延技术得到不断的改进,使得人们有可能获得高质量的异质结构、超晶格等重要的新型半导体材料。

超晶格结构最初是针对单晶半导体材料提出来的,现今所谓的“能带工程”就是指的这类超晶格材料。目前除半导体超晶格外,还有金属合金超晶格、介质超晶格等人工材料。

1. 超晶格的分类

下面是目前对半导体超晶格的一些分类方法。

(1) 调制超晶格

调制超晶格是在同种材料中有规则地掺入不同浓度的杂质,在界面处由于费米能级 E_F 的不同,会产生电荷迁移,能带发生弯曲。图 1.3.2(a)所示的就是调制超晶格。

(2) 异质结超晶格

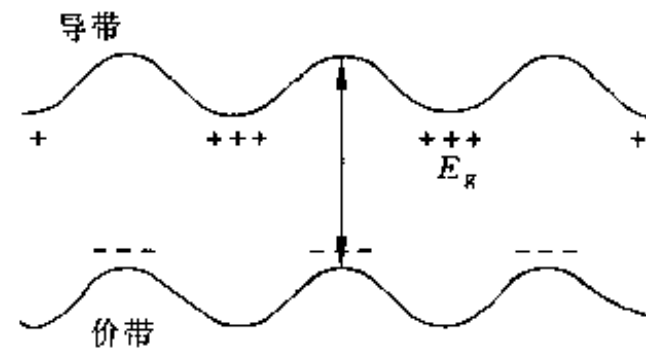
两种禁带宽度不同的半导体相接形成的异质结,当它们的厚度以原子尺度作周期性的变化时,可形成一种典型的异质超晶格。图 1.3.2(b)是其能带图。

由此可见,在超晶格材料中,导带中的电子(价带中的空穴)是在一个交替的势垒和势阱中运动的。

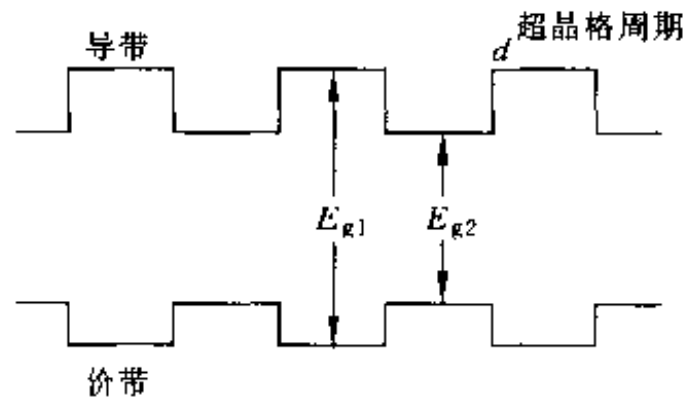
(3) 应变超晶格

理想的超晶格要求精度是在原子尺度的精度,层与层之间的分界应当是两个原子平面间的界面,而厚度则以原子层的数目来计算,而且要求界面处相互匹配,以利于外延生长,否则会引起界面处很多缺陷,生长出非超晶格材料来。迄今研究得最多的、最重要的 GaAs— $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 超晶格,两种材料的晶格常数几乎相等;如 GaAs/AlAs(5.654Å/5.661Å),GaAs/ZnSe(5.654Å/5.667Å)。晶格常数要求相匹配,这一严格要求给开发超晶格材料带来很多限制。

研究表明,当失配层足够薄时,由于晶格失配而产生的形变能,会使初期外延层的晶格常数和衬底的晶格常数取得一致,即初始生长出的薄膜,能使自己产生相干形变,以避免产生位错,并保持界面有良好的性能。由于这样生长机理形成的超晶格内存在着一定的原生弹性形变,所以称应变超晶格。20世纪80年代以来,人们就利用不同晶格之间存在的一定程度的失配,来获得很多新型超晶格。



(a) 调制掺杂超晶格



(b) 两种半导体交替生长超晶格

图 1.3.2 两种可能的超晶格

$\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ -Si 等 IV-IV 族体系, ZnSe - ZnTe 、 HgTe - CdTe 等 II-V 族体系和 GaAs - GaP 等 III-V 族体系的超晶格, 均为应变超晶格。应变超晶格的开发扩大了不同超晶格材料和体系, 加之又有自身的特点, 所以它在当前的超晶格研究中占有越来越重要的地位。

2. 半导体超晶格中的电子状态

(1) 超晶格中的量子势阱

由两种不同禁带宽度的材料 A-B 形成的异质结超晶格, 如 A 为 GaAs , B 为 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 。这时 A 材料中分别形成电子和空穴的势阱。由图 1.3.3 可见, 如果 A 层中的电子和空穴进入两边的 B 层 (如图中虚箭头所示), 能量将处于 B 材料的禁带内, 只要 B 层不是十分薄, 它们将基本上被反射回去。这样, 电子和空穴都被限制在 A 层内, 好像落入了“陷阱”。电子或空穴从 A 到 B 都会遇到一个势垒, 一般 A 的尺寸为几纳米, 这样, 电子或空穴在很小的势阱中运动, 这种限制电子和空穴的特殊能带结构, 被形象地称为量子阱。

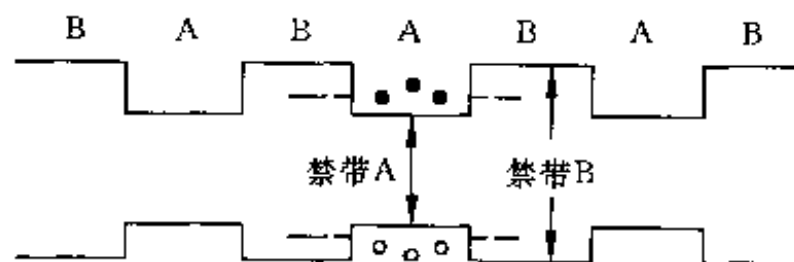


图 1.3.3 A-B 超晶格的能带

如果B层不是很薄,电子和空穴将基本不能穿透势阱,这时超晶格在很大程度上成为一系列相互独立的量子阱。迄今为止,对超晶格的研究大部分可以归结为量子阱或多量子阱的研究。

电子(空穴)在A中的平面上运动不受任何束缚,可以看作与块材中一样;但在一个特定方向上则有两个一定高度的势垒,量子阱指的是在这一特定方向的运动情况。

(2) A-B 超晶格的能带

在固体物理学中,电子运动的状态可以用波矢 k 来描述。在 k 空间中,电子被限定在一个布里渊区内。对于晶格常数为 a 的立方晶体,一维情况的布区范围为 $-\pi/a \sim +\pi/a$ 。在布区,能量连续(能带),准动量为 $p = \hbar k$,电子公有化,波函数为布洛赫波,布区的长度为 $2\pi/a$ 。图 1.3.4 是简约布区中能量与波矢的关系。由图可见,在布区边缘能量发生不连续,由一系列的允许带(能带),被不允许带(禁带)隔开。

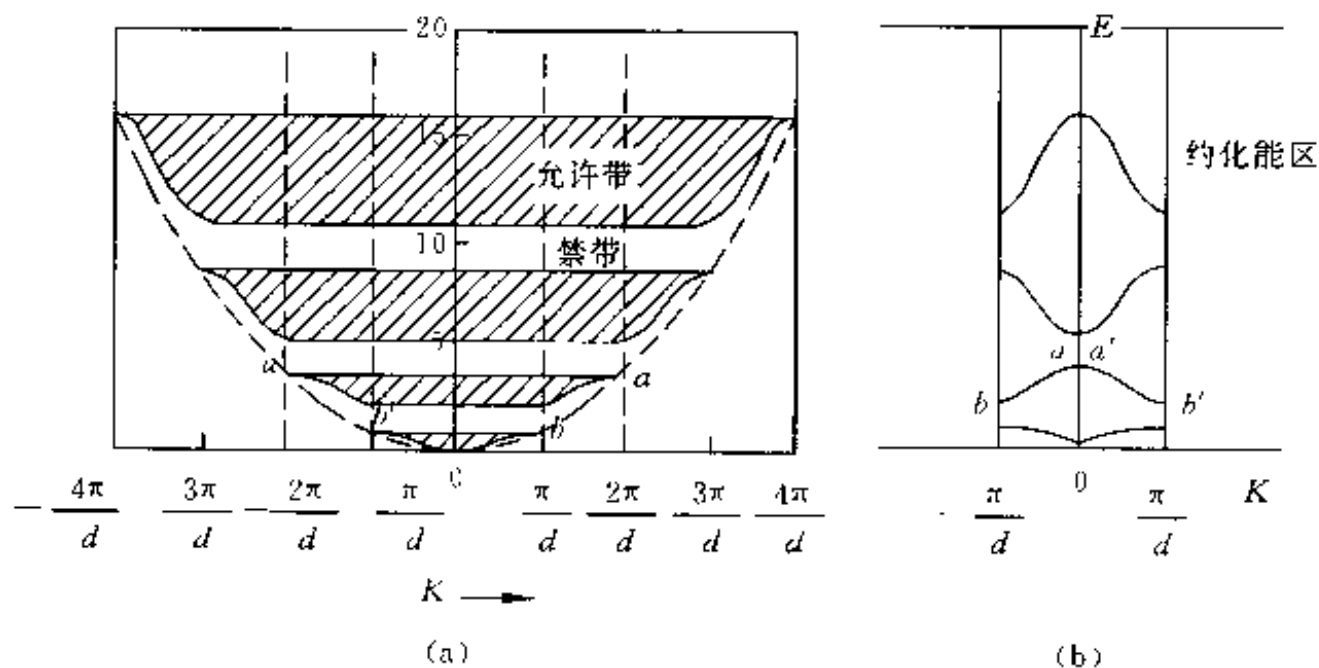


图 1.3.4 E-K 图

在能带顶部和底部,能量与波矢的关系为

$$E = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (1.3.1)$$

m^* 为电子的有效质量,电子的动量 $p_x = \hbar k_x$, 或 $p = \hbar k$, 电子在能带中的波函数是 $\Psi = \Psi(x, y, z)$, 称布洛赫波, 其表示式为: $\Psi(x, y, z) = e^{ik \cdot r} u_k(r)$, 其中 $u_k(r + n_1 r_1 + n_2 r_2 + n_3 r_3) = u_k(r)$ 这是一个调幅平面波。

对于一个在宽度为 l 的一维势阱中运动的电子,用零边界条件可得

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2m^* l^2} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\pi n}{l} \right)^2, \Psi_n = \left(\frac{2}{l} \right)^{1/2} \sin \frac{n\pi}{l} z \quad (1.3.2)$$

在势阱中,电子能量量子化,动量也是量子化的,波函数则是驻波。

(3) 超晶格量子阱中电子的运动

图 1.3.5 是一个一维方势阱,上面是电子势阱,下面是空穴势阱。我们

研究某个势阱中电子的运动的薛定谔方程为

$$\left[\frac{p_x^2 + p_y^2}{2m^*} + \frac{p_z^2}{2m^*} + E_c(z) \right] \Psi = E\Psi$$

在平行纸面的 xy 平面上, 电子可以作自由运动, 电子在 z 方向的运动是一维势阱中的运动, 故有量子化的束缚态, 其对应的能量为 E_z 。总的波函数为 $\Psi = e^{i(k_x x + k_y y)} \phi(z)$

能量为
$$E = \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2)}{2m^*} + E_z$$

若考虑无限深的势阱近似, 则在 II 区, $E_c = 0$; 在 I 区和 III 区, $E_c = \infty$, 势阱中的波函数为

$$\phi(z) = Ae^{ik_z z} + Be^{-ik_z z} \quad (1.3.3)$$

$$k_z = \frac{\sqrt{2m^* E_z}}{\hbar}$$

使用零边界条件: $z=0, z=l, \phi(z)=0$, 得

$$E_{nz} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

(1.3.4)

$$\phi_n(z) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi z}{l}$$

由于在 z 方向上受到束缚, 电子在 x, y 方向作近自由电子运动, 并在此基础上产生了量子化。

当 l 很大时, $E_{nz} \rightarrow 0$, 量子化效应消失。这时电子的运动与块材中差不多。

当 l 很小时, $(1/l)^2$ 就变得很大, 出现明显的量子化效应, 这就是所谓的量子尺寸效应。空穴的运动情况与电子相仿, 因为空穴是简并的, 所以情况要略复杂一点。

z 方向的量子化表现出的尺寸效应, 使得本来在 k 空间连续的能带分列出一系列的子能带, 量子阱会出现一些新的效应。

量子阱中的电子虽然受到某个方向(z 方向)的限制, 但仍作三维运动, x, y 方向是自由运动, z 方向则是势阱中的运动。其总能量由两部分组成: E_{xy} 对应于 xy 平面上运动的能量; E_z 为势阱中的能量。

$$E_{xy} = \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2)}{2m^*}, E_z = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2$$

$$E = E_{xy} + E_z$$

E_z 为一系列分立的值, 对于 k_x, k_y, E_{xy} 来讲就形成了子能带。

(4) 量子阱中的能态密度

设子能带密度为 $\rho(E_{xy})$ 在二维的 k 空间中, 每个状态占据的面积为 $(2\pi)^2/A$, 这里 A 是异质结超晶格的面积, 所以在 k 空间中的状态密度为 $A/(2\pi)^2$ 。若考虑到电子自旋, 状态密度则为 $2A/(2\pi)^2$ 。半径为 k_f 圆中的

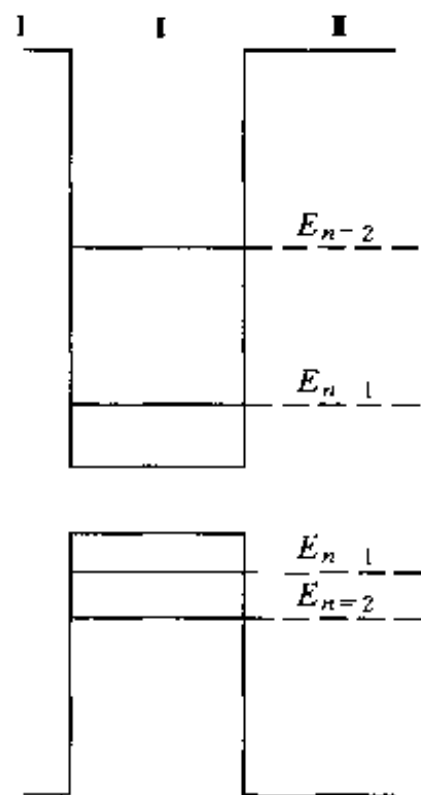


图 1.3.5 一维方势阱

状态数为

$$(\pi k_{\parallel}^2) \left[\frac{2A}{(2\pi)^2} \right] = \frac{Ak_{\parallel}^2}{2\pi}$$

这也是能量在 0 到 $\frac{Ak_{\parallel}^2}{2\pi}$ 内的状态数 $N_{xy}(E_{xy})$, 故

$$N_{xy}(E_{xy}) = \frac{Ak_{\parallel}^2}{2\pi} = \frac{Am^*}{\pi\hbar^2} E_{xy} \quad (1.3.5)$$

对应的状态数为

$$\rho(E_{xy}) = \frac{\partial N(E_{xy})}{\partial E_{xy}} = \frac{Am^*}{\pi\hbar^2} \quad (1.3.6)$$

以上表明在 xy 平面运动时, 对应的子能带状态密度是个常数。当超晶格为单位面积时 ($A=1$) 状态密度为 $\frac{m^*}{\pi\hbar^2}$, 与能量无关。

电子的总能量等于 E_{xy} 和 E_z 之和; 由于 E_z 的能量在 l 很小时出现了量子化: $E_{1z}, E_{2z}, E_{3z}, \dots$ 。作三维运动的自由电子的状态密度 $D(E) \propto \sqrt{E}$ 。在量子阱中的电子由于 E_z 出现了量子化 $E_z = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2$, 总的状态密度为

$$D(E) = \sum \rho_n(E) \quad (1.3.7)$$

$$\rho_n(E) \text{ 表现出阶梯性, } \rho_n(E) = \begin{cases} m^*/\pi\hbar^2 & E \geq E_{nz} \\ 0 & E < E_{nz} \end{cases}$$

所以在量子阱中, 电子可以看作主要做二维运动, 所以状态密度 D 与能量之间的关系是阶梯状的, 如图 1.3.6(b) 所示。

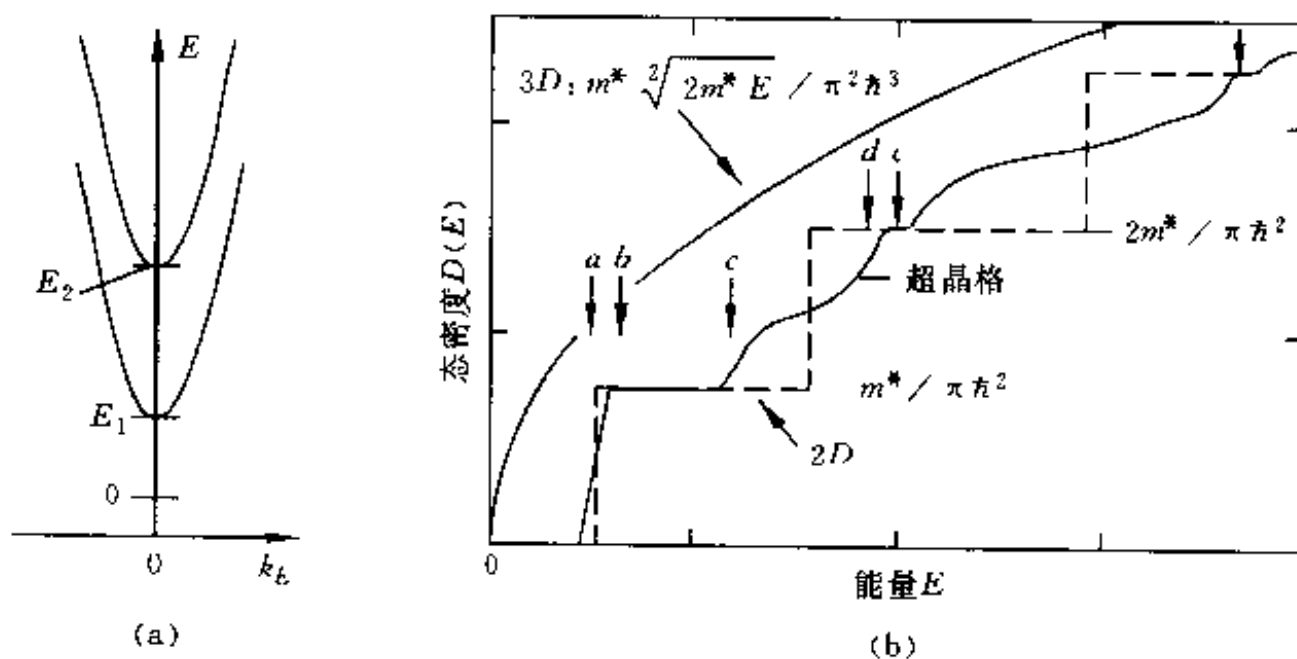


图 1.3.6 超晶格的波矢与能量关系(a)和能量与态密度关系(b)

(5) 布里渊区约化和微能带

设超晶格的厚度为 $4a$ (a 为晶格常数, $4a=d$), 布里渊区是在倒格子空间中。对于晶格常数为 d 的晶体, 布里渊区的尺寸为 $\pi/d = \pi/4a$; 原先材料

的布区为 π/a 。这样原先的布区在超晶格状态下分成四个小布区, 这种情况称布里渊区约化, 又称布里渊区折叠, 如图 1.3.7 所示。

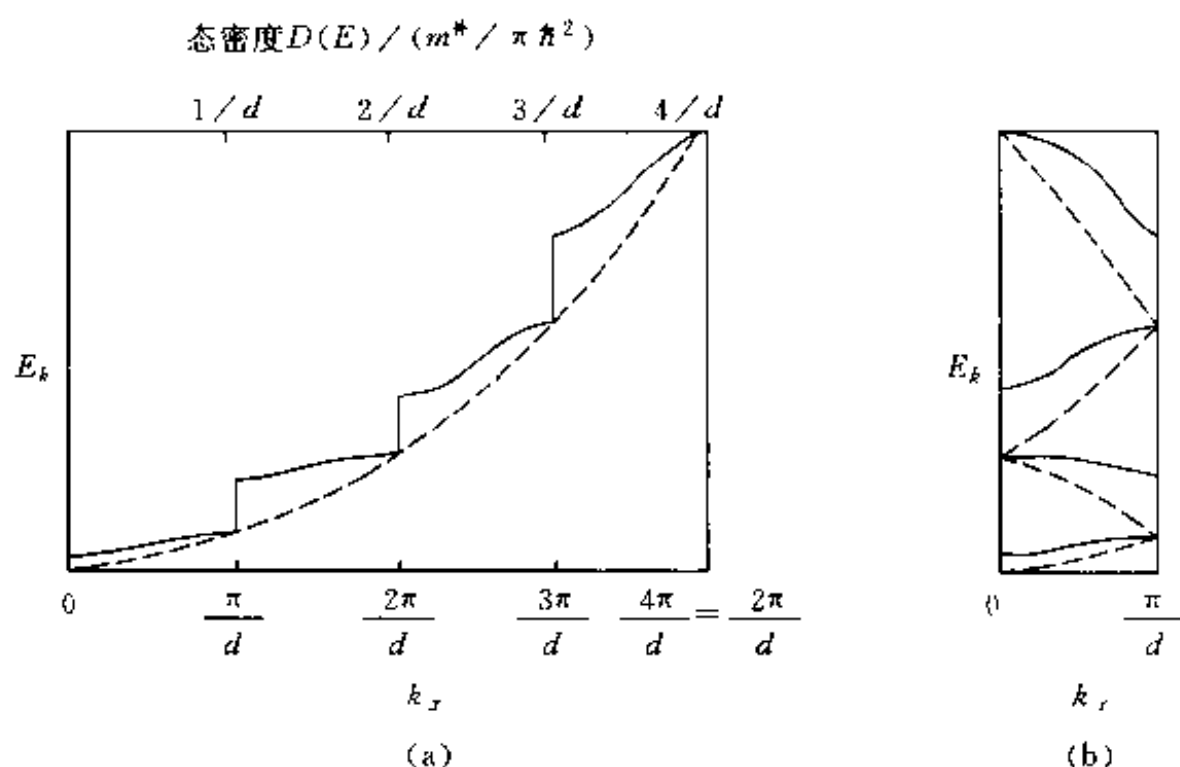


图 1.3.7 超晶格的 E_k - k 关系(a)与子能带(b)

由于在 z 方向周期性发生了变化, 所以在每个小布区出现了能量的不连续, 对母质材料而言, 在原先 $(0 \sim \pi/a)$ 的布区中能带是连续的, 形成超晶格之后, 布区变窄 $(0 \sim \pi/4a = \pi/d)$, 形成子能带 (在本例中为四个), 子能带又称微能带 (miniband)。

(6) 布洛赫振荡和负阻效应

在电场 ϵ_z 作用下, 电子受外力的作用, 波矢按下式不断发生变化:

$$\hbar \frac{dk_z}{dt} = q\epsilon_z \quad (1.3.8)$$

导带中的电子在没有外场作用时通常聚集在布区中心 ($k_z = 0$), 在有外场作用时如果没有散射, 电子将从始点 O 按箭头方向运动 (图 1.3.8), 到达区界 A 点以后向第二布区运动, 这相当于从 $k = -\pi/a$ 所对应的 A' 点按箭头沿 $E \sim k$ 色散曲线运动。如此周而复始的运动称布洛赫振荡。振荡周期 T 为:

$$T = \frac{\frac{2\pi}{a}}{\frac{dk}{dt}} = \frac{\frac{2\pi}{a}}{\frac{q\epsilon}{\hbar}} = \frac{\hbar}{aq\epsilon} \quad (1.3.9)$$

并且电流 i 为零。

电子开始时速度不断增大, 在色散曲线的拐点 i 处达到极值, 随后速度就减慢, 到区界的 A 点速度为零。因此如果容许电子到达拐点, 则随后它将出现负阻效应。但对于一般的晶体来说, 由于电子在晶体中受到各种散射的弛豫时间 τ 远小于布洛赫周期 T , 所以观察不到这种负阻效应; 对于超晶格来说, 微布区的边界离中心近得多, 电子容易接近拐点, 所以可以观察

到负阻效应。

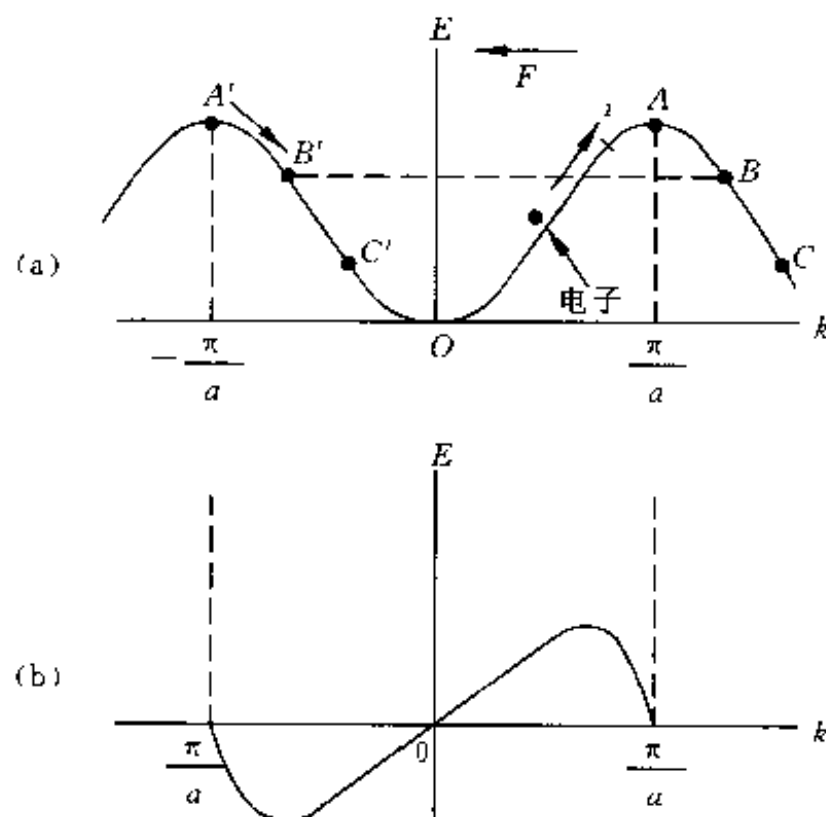


图 1.3.8 外场作用下电子在布里渊区中的运动

可以简单地估计一下产生这种负阻的条件,只要在导带中电子平均散射时间 τ 之前将电子加速到布区边界,就会有负阻效应的产生,即满足 $q\epsilon_z\tau = \hbar \frac{\pi}{d}$ 的关系即可。

当 $d = 7\text{nm}$ 时,若 $\tau = 10^{-12}\text{s}$,如果 $\epsilon_z \approx 10^3\text{V/cm}$,就可能发生负阻效应了。此时只要超晶格上的电压为 2V ,电场强度就能达到 10^3V/cm ,所以比较容易观察到负阻效应。

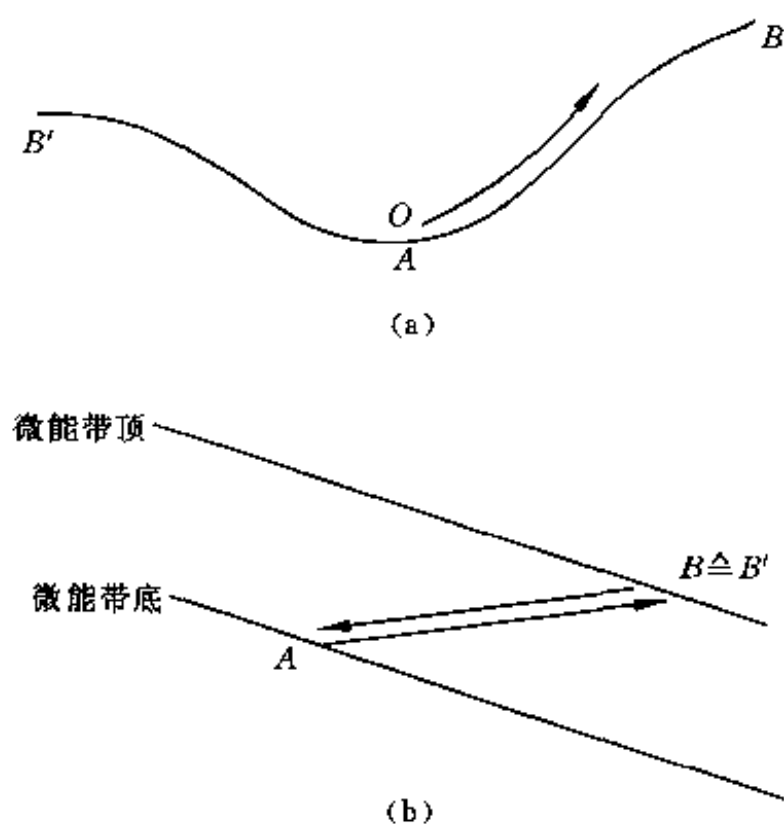
我们再看一下电子在真实空间中的运动情况,电场的作用在于产生了附加的静电势能 $-qE_z$,如果电场足够强,可能使能带发生倾斜,如图 1.3.9 所示。

由于电子在运动中要保持能量守恒,当它从布里渊区中部 $k_z = 0$ (能带底) 往边界 $k_z = \frac{\pi}{a}$ (带顶) 运动时,在真实空间成为水平线 AB 。同样由 B' ($k_z = -\frac{\pi}{a}$) 到 O 点 ($k_z = 0$),则对应于与 AB 重叠而方向相反的 $B'A$ 水平线。所以电子的运动是受限制的。实际上在一般的晶体中,电子在运动时会不断受到散射,因此不可能作这样的运动。由于超晶格中布区的简约化,电子可能在微能带内作这种运动,它被限制在 AB 之间作局域化运动,这种局域化称 Wannier-Stark 局域化。

3. 其他超晶材料

(1) 金属、合金超晶格

金属和合金超晶格的性质可能与它的母相有明显的区别,如在金属超

图 1.3.9 k 空间和真实空间的微能带

晶格中已经观察到弹性模量有明显增强,以及出现异常的磁性与传输特性。

软 X 射线与紫外波段对所有材料的折射率都是 1,因此垂直入射的反射率很小,在这个波段无法制造透镜或反射镜。而金属超晶格材料中有一个与软 X 射线和紫外线波段匹配的超周期,所以能产生垂直反射。利用这一特性,用金属超晶格作短波光学器件已获成功。为了获得较高的反射率,通常采用原子序数差别较大的两种元素,并使它们的厚度比为 3:1。目前在光子能量为 50~580eV 范围内的周期性超晶格反射镜的工作已取得较大进展。这种能反射软 X 射线与紫外光的金属超晶格,还可用于紫外通信或更短波长信息交换时的聚焦发射设备或收集器,还可用于紫外线军事通信。此外,用金属或合金超晶格作压力传感器的应用也已见有报道^①。

(2) 超晶格巨磁阻材料

由 $\text{Co}(5\text{nm})/[\text{Co}(1.5\text{nm})/\text{Cu}(t_{\text{Cu}})]_{40}/\text{Fe}(5\text{nm})$ 40 层组成的超晶格中,使 Cu 的厚度可调。研究中发现,薄膜磁阻随 Cu 的厚度而振荡,其振荡周期为 0.9nm。这是因为薄膜磁化强度随铜厚度增加时,交替出现铁磁和反铁磁相邻层间的耦合。例如在铜厚度为 1nm 和 1.90nm 处出现两个峰,其原因就是相邻 Co 层间相继出现反铁磁耦合和铁磁耦合。最大的室温磁阻变化可达 28%(云母基板)和 15%(GE7059 玻璃)。在制备这种薄膜时每层的厚度必须严格控制。

(3) 介质超晶格

半导体超晶格的周期(特征长度)为纳米级,小于电子的平均自由程,可

① Angadi M A, Whiting. On the Suitability of Cu/Mn Multilayered Films as Strain Gauge. Thin Solid Films, 1991, 196:31

与德布罗意波长相比拟,因此产生一系列新颖的效应。

如今半导体超晶格已成为发展光电子学器件的重要材料,根据它们的特征长度称半导体超晶格,或纳米超晶格。

在介质材料中,重要的物理过程是经典波(光波或超声波)的传播与激发,这些波的波长是微米级,它们的波矢远小于介电晶体的倒格矢,因此经典波在介电晶体中的行为完全等价于连续介质中的行为。如果介质材料中形成具有微米级的调制结构,以及可以与经典波波长相比拟的超周期,即构成了介电体超晶格。这意味着经典波将在介电体超晶格的周期性势场中传播。于是像倒格矢空间、布里渊区、色散关系等固体电子论中的基本概念,都可能在经典波场合中应用。在另一方面,由于引入了可与经典波波矢相比拟的超周期倒格矢,故在遵从波矢量守恒的所有特征过程中,必然产生新颖的物理效应,这在光电子学、声子学中可以得到应用。这种微米级尺寸的介电体超晶格,又称为光学超晶格、微粒超晶格或声学超晶格。它可以通过在晶体生长中控制拉晶速度、掺杂浓度、形成温度梯度、电场等方法来形成这类介质超晶格。

在非线性光学中,要获得高效率的频率转换或激光倍频,必须满足位相匹配条件,即必须满足波矢守恒。在介质超晶格中,由于超晶格的倒格矢参与了光参量过程而发生变化,因而可以获得高效率的频率上转换。介质超晶格可实现非线性极化率的周期跃变和准相位匹配,从而获得非线性光学增强,这已经在聚片多畴 LiNbO_3 单晶体微米超晶格中实现并获得倍频蓝光。利用具有微米超晶格的光波导,能将半导体激光器的红光转变为蓝光(可达 0.3W,已接近实际应用要求)。

(4) 非晶超晶格

1983 年 B. Abeles 等人首次用氢化非晶硅来制作超晶格。由于非晶态本身是一种无序结构,不具有周期性,所以在制备多层异质结时,对外延的要求没有晶态那样严格,同时又不要求层间晶格常数有精密的匹配,只要求满足人工周期的势阱宽度小于德布罗意波长的条件即可。实际上由非晶半导体材料组成的一维周期性多层膜(每层厚度小于电子平均自由程)就是一种超晶格。制备非晶态半导体超晶格最常用的方法是等离子化学气相沉积(PCVD)法和磁控溅射法,此外还可用激光 CVD 和离子束辅助法等。

已经制得的非晶超晶格有: $\text{a-Si:H/a-SiN}_x\text{:H}$ 等调制型, a-Si:H 的 N-P 结构、 NiP 等掺杂调制型和 $\text{a-Si:H}/\mu\text{c-Si:H}$ 等结构调制型超晶格。

非晶态超晶格有光学带隙蓝移、空间电荷转移、室温下光电导持续和光致发光等独特性能。近年来这个领域有较大进展,已制作了非晶太阳电池、激光打印机、光学存储器、紫外光探头、薄膜场效应晶体管和薄膜开关器件等。

1.3.2 低维材料

目前的特大规模集成电路(ULSI)中有 10^6 个元件。1996 年 64Mb 集成电路线宽为 $0.35\mu\text{m}$, 1998 年 256Mb 特大规模集成电路线宽 $0.2\mu\text{m}$ (200nm)。这样,微电子将由亚微米级进入纳米级。目前,人们普遍认为 21 世纪是纳米电子时代。

从材料科学的角度来看,从微电子学进入纳米电子学将是一场革命,因为人类要处理的不再是现在已经习惯的三维宏观物体,而是维数小于三的二维、一维和零维等低维材料。当研究的材料尺寸达到纳米级之后,它已与德布罗意波长相当。根据量子力学,这时粒子会出现明显的波动性,因而在微电子学中的一些概念可能不再适用。尽管在半导体、固体物理中用量子理论得出的能带理论,可以很好解释材料的电学、磁学和光学等性质。但是仔细回顾一下,在半导体物理或晶体管原理中,电子的运动基本上仍作为一个粒子来处理的,而有效质量则是量子力学的一点修正。这也就是说,在微电子领域中,只考虑了电子运动的粒子性。进入纳米尺寸之后,电子的运动必须用量子力学来处理,这就是维数下降带来新特性。IBM 公司的兰多厄(Landauer)早在 20 世纪 80 年代初就提出,当电子器件的尺寸小到与电子散射长度相近时,电子在其中运动将产生量子化电导,此时电子在输运过程中并不受到散射,为弹性输运,电导呈现出以 $2q^2/h$ 为单位的量子台阶。这些特性会提供新的应用,为研制新型元器件开创出新的领域。

1. 量子阱

量子阱(quantum wells)就是我们前面介绍过的半导体超晶格。目前主要通过分子束外延等技术,周期性地交替生长两种半导体超薄膜,通常其厚度为晶格常数的 2~20 倍。

由于量子尺寸效应,在量子势阱中,三维情况的能带会分裂成一些子能带。量子阱对应于一个超晶格,电子在材料中运动时,在某个方向(通常为 z 方向)受到限制,由于限制范围的宽度已小到足以和电子的德布罗意波长相比,所以冠以“量子”二字,称量子阱,故量子阱又称二维材料。

在量子阱中,由于受到尺寸限制,电子能量已不能取连续值,而只能取少数特征的分立值。因为激子的能量与量子化直接相关,超晶格中的激子相当稳定,到室温状态仍然存在。量子化能量与阱宽 $l(d)$ 的平方成反比,这就意味着激子的吸收峰可以受量子阱宽度的调制。半导体量子阱和多量子阱(超晶格)目前被认为是一种优良的激光材料,且具有很强的非线性光学效应。

在较强的光照下,量子阱中的激子吸收易达到饱和,利用这个性质可以做成吸收型法布里-珀多干涉仪。这是一种有实用价值的光学双稳态器件,具有体积小,响应快速,驱动功率低和可在室温下工作等优点。

当沿量子阱界面的垂直方向加上电场后,可以降低激子的结合能,使激子的吸收峰和荧光峰红移,为此量子阱又可作光调制器。

除了用分子束外延、CVD 等技术外,目前可用 LB 膜和自组装等技术来制备各种形式的量子阱。

用 LB 技术生长出的单层或多层单分子膜,是一种有机分子的二维材料。已有报道,苕盐 LB 膜的二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$ 可达 10^{-6} esu^①,可作倍频的功能膜。聚乙炔的 $\chi^{(3)}$ 达 10^{-10} esu,可作光开关。偶氮苯膜受紫外光辐照后分子结构由反式转为顺式,经可见光照射或加热后可复原,这种特性可使该种材料(LB 膜)用作可擦除的光盘记录材料。

2. 量子线

如果电子的运动在二个方向受到限制,而且限制的尺寸与它的德布罗意波长相当,则称为量子线(quantum line),量子线的宽度为纳米量级。在温度降低至某一临界温度时,一些导电材料会转变成半导体或绝缘体材料;也可能使某些半导体绝缘体在温度升高至某一临界温度时转变成导体或超导体,以上相变称 Peierls 相变。

量子线材料的禁带宽度随其尺寸减小而变宽,这是多孔硅发光的主要原因。亦可使一些半导体或绝缘体量子线在临界温度下呈导体或超导体。利用这一特性,1957 年制成了聚硫氮一维有机超导体,但其超导温度太低,没有多大实用价值。

目前采用在已沉积的二维膜上用光束、电子束、离子束将它刻蚀到纳米尺度线条来形成一维量子线。许多有机材料是由碳链组成的聚合物,内部有一些电子耦合强的链,这些材料可能成为自然的一维量子线。经紫外光加速聚合的聚乙炔 LB 膜,从外形来看是二维的,但是从光电性来看,是一维的量子线。

3. 量子点

当材料的尺寸在三维方向被限制在德布罗意波长的范围时,称为量子点(quantum dot)或零维材料。研究量子点材料的历史最早可以追溯到用作催化剂的半导体胶体。为了增强催化剂的催化效率,在进一步减小微粒的粒径时发现,原来体相为橙色的 CdS,随着粒径减小,逐渐变为黄色、浅黄色、直至白色,当时无法对这种现象进行解释。1962 年,日本的理论物理学家 Kubo 提出了金属颗粒的量子尺寸效应后,有人就从量子点的角度对这类材料进行研究。1983 年美国 Hughes 研究所的 R. K. Jain 和 R. C. Lind 等发表文章,报道他们在市售的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Se}_x$ 半导体微晶掺杂的光学滤波玻璃上,观察到很高的三次非线性光学效应($\chi^{(3)} \sim 10^{-8}$ esu)和快速的光响应(10^{-12} s 量级)。这种材料可用于超高速光运算、全光开关和光通信,因

① esu 表示静电制单位。例如,1 个静电制电流单位(esu of current)约等于 3.34×10^{-10} A。

而有广阔的应用前景,从而量子点才成为材料科学中的一个热点。

量子点是由少数分子或原子所组成,其尺度为纳米级($< 50\text{nm}$)。量子点是涉及多种学科的一个交叉领域,它有各种各样的名称:胶体化学家称之为胶体颗粒;晶体物理学家称微晶;材料物理学家称超微粒子;原子分子物理学家称团簇大分子。量子点的尺寸为纳米级,故又称纳米材料,但固体物理学家和理论物理学家习惯称量子点。由于量子点在三维空间都受到约束,因此其量子效应比量子线和量子阱更为明显。

当材料从体相逐渐缩小到较小的临界尺寸后,载流子(电子或空穴)的运动范围被限定在一定空间。由测不准关系 $\Delta x \Delta p \geq \hbar$,当 Δx 减小, Δp 必定会增加,故电子的动能增加,相应的能量结构将从原来的能带变成类似于分子的准分裂能级。

由于载流子的动能增加,使原来的能隙增大,光吸收向短波方向移动,称蓝移;激子的能量随之增加,这是典型的量子尺寸效应。可以从有效质量理论来计算半导体量子点最低的激发能量,如 CdS 原子簇(量子点),当半径由 10nm 减小到 4nm 时,材料的吸收边移动 0.4eV ,即粒径变小,颜色会变深。

量子点的面积与体积之比相差很大,当尺寸小于或等于德布罗意波长时,表面原子数约占总原子数的一半,表面等离子体激元共振显著增大,这将会导致位相共轭、自聚焦和光学双稳态等量子点非线性光学现象的发生。

量子点的非线性光学响应时间很短,一般在 10^{-11}s 。对于 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 掺杂玻璃的三阶非线性光学极化率 $\chi^{(3)}$ 可达 10^{-8}esu ,是同类半导体材料的 400 倍。而金属微球的 $\chi^{(3)}$ 比同种块状材料大几个数量级。

可以用微电子刻蚀技术刻出边长为几十个原子半径尺寸的半导体小颗粒,并可在此基础上制备微细的量子电子功能器件。

像 CdS、ZnS 这类二元化合物,采用适当工艺(配方和工艺流程),可以获得颗粒直径在纳米至微米大小的溶胶;改变化学配方和处理方法,可以获得一定平均尺寸的半导体量子点。其他像 SiO_2 之类的绝缘体和金属元素等,均可用这种方法来制备。当溶液经过喷雾后每个雾滴就可能是一个量子点,但它们的尺寸较大(有几百到几千个原子),而且用这种方法提供的只是统计性的量子点,目前这种方法主要用来制备纳米粉体。

对于掺有半导体或金属的玻璃,只要控制好退火温度、时间和降温速度等工艺参数,半导体或金属就会以小颗粒结晶态(毫微晶)分布于玻璃之中,这些都是量子点。

1.3.3 多孔硅

1. 多孔硅与光电子技术

早在 20 世纪 50 年代 Uhler 和 Turner 等人就已发现,在 HF 溶液中对

硅进行电化学腐蚀,硅就变成多孔状,称多孔硅。多孔硅很容易经氧化变为有绝缘性质的氧化硅,当时它的主要用途是用作集成电路的器件隔离和SOI(silicon on insulator)材料的绝缘衬底,那时的研究重点是低孔度多孔硅。所谓“孔度”,是指电化学处理时,被腐蚀掉的硅的质量分数。

1990年,英国皇家信号与雷达研究所的坎汉(Canham)报道了他从多孔硅层(PSL)中获得了可见光谱内的光致发光,在室温下,发射量子效率达1%~10%!这一发现立刻在微电子与光电子学界引起了极大轰动,大批科学家蜂拥而上,投入研究,从而引发了一场多孔硅发光特性的研究热潮。

世界上发光材料很多,为何对多孔硅的发光如此重视?这是因为作为微电子学基础的集成电路已高度发展,在不足 1cm^2 的硅片上已可制作上亿只元件,器件的线条尺寸小于 $1\mu\text{m}$,并正在向物理极限 $0.1\mu\text{m}$ 逼近,可是,电子计算机的发展要求集成电路的运算速度更快,集成度更高,因此提出了光电集成,研究进入了光电子学领域。集成电路是以单晶硅为基础材料,但是硅是一种非直接能隙材料,只能在红外区发射极微弱的光,所以通常认为硅不是一种发光材料。而具有发光性能的GaAs,InP等材料由于力学强度差和成本高等原因,又不是理想的集成电路材料。人们曾经将GaAs等可发光材料外延到硅衬底上,以完成光电子集成,虽经长期努力,所获效果不佳。如果多孔硅可以真正用于发光,则可以在硅基体上直接进行光电子集成,从而为以硅为基础材料的集成光电子学奠定基础,并可开发一代光子计算机。此外发光多孔硅可以在显示器件、发光器件、传感器件等方面得到应用。

2. 多孔硅的结构

研究中发现,只有高孔度(高于70%)的多孔硅才能发光,而且孔度越高,发射光的波长就越短。多孔硅的结构是了解发光机理的基础,至今对多孔硅结构的认识仍有许多争议。早期的研究表明,低孔度多孔硅基本上仍保持原衬底的单晶结构框架,只是在原有硅中形成许多孤立的孔洞;主要孔洞平行于腐蚀方向,主孔洞又产生枝杈。

Canham等指出,当孔度达到80%以后,相邻的孔将连通,留下一些孤立的晶柱或晶丝,如图1.3.10所示,它们都可认为是量子线(quantum wire)。

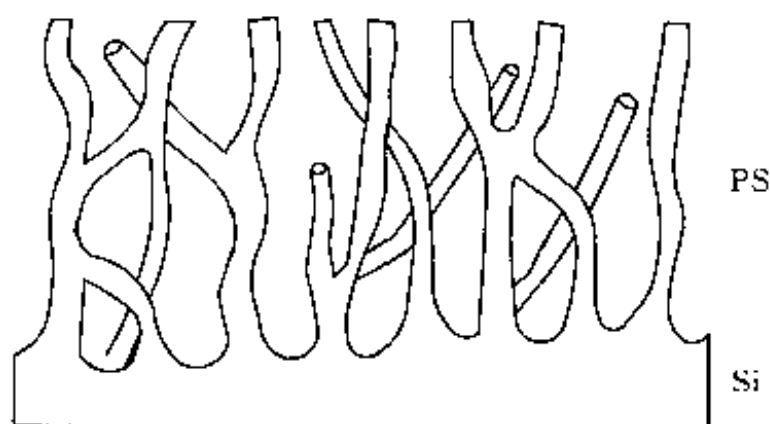


图 1.3.10 多孔硅量子线结构示意图

晶丝的结构是有序的,这得到了 Rama 散射研究和荧光测量的支持;但是 Vasquez 和 George 从 X 射线光电子能谱(XPS)和电子衍射研究中发现,多孔硅还具有非晶态的特征。

对于在 P 型(100)硅单晶上生长出的多孔硅材料,鲍希茂等人在透射电子显微镜(TEM)照片及电子衍射图中发现:多孔硅呈珊瑚状,由大量颗粒组成,颗粒一般为 2~3nm;此外还可以看到一些枝状物,但它们似乎也是由一些颗粒连结成,从高分辨电子显微镜(HREM)图像中,还看到无序区中镶嵌着许多有序小区域,颗粒尺寸一般为 2nm 左右,有序区的晶格排列基本上仍保持(100)衬底的晶向,HREM 分析没有明显地观察到较长的晶丝。因此鲍希茂等认为,多孔硅是由许多小颗粒组成,颗粒的内核是有序的,外面覆盖一个无序壳层,这些颗粒在空间堆成无规则的珊瑚状,有序晶核的排列保持原来单晶的晶向。

多孔硅的结构对环境敏感,制成后在保存中结构会有某种程度的变化,这种变化会随环境的不同而不同,所以各研究者对多孔硅结构会有不同看法是不作为怪的。

3. 多孔硅的荧光特性和发光机理

(1) 多孔硅的荧光特性

硅是只能发射微弱红光的非直接禁带半导体材料,经阳极处理后,却能发射很强的可见光,波长可以从红、橙、黄直到绿色。多孔硅光荧光谱随着制备条件、保存环境的不同,表现出许多不同的特点,它的一般规律如下:

① 多孔硅的孔度与荧光波长的关系。荧光波长随多孔硅的孔度增加而移向短波段,即光子能量随孔度的增加而增大。低孔度的多孔硅基本上无荧光发射;孔度达到 60% 时,在近红外区开始出现荧光;孔度达到 70% 以上时,荧光开始从红外区进入可见区;孔度达到 80% 以上时,则进入橙光段。

② 蓝移现象。多孔硅的电化学处理结束之后切断电源,继续在 HF 中进行化学腐蚀,这被称作开路腐蚀,光谱可以继续向短波波段移动;或者化学处理结束后,将样品从 HF 溶液中取出后,光谱也会移向短波段。这是由于多孔硅的样品上吸附了大量的 HF 溶液,化学腐蚀依然在进行,这种现象称蓝移现象。一般刚制成的样品的蓝移较快,然后逐渐减速变慢,经过一定的时间后基本保持不变。如果在氧气或空气中低温加热,蓝移过程将以更快的速度进行。

③ 荧光的退化与恢复。多孔硅的荧光在空气中或氧气中不仅有蓝移现象,它的发光强度也往往随时间的推移而变化。一般光强随时间增加而减弱,甚至淬灭;如果加温或有光照,这个退化过程进行得更快。

但是退化了的多孔硅经 HF 腐蚀,往往可以恢复部分发光强度;氮气中进行处理后也可以在一定程度上恢复荧光发射。

④ 多孔硅荧光瞬态特性。多孔硅荧光瞬态衰减过程不是一个简单的

指数过程,而是包含着两个以上的指数过程,这反映了复合过程的复杂性。

(2) 多孔硅的发光机理

多孔硅发光机理是当今多孔硅研究的焦点,至今已有十余种模型,大致可分为量子尺寸效应、非晶发光模型、与表面有关的发光模型以及综合发光模型等四大类。

① 量子尺寸模型。Canham 提出,采用电化学腐蚀法制备的多孔硅是由密集的、具有纳米量级线度和微米量级尺寸的硅丝构成,形成了所谓“量子线”,当空隙密度达 80% 时硅丝之间是自由竖立的。然而,这些量子线可能呈现某种空间分布,例如高斯分布,这可以用来解释发光光谱的宽带结构。多孔硅的发光被认为是约束在这些量子线上激子的辐射复合。与体材料相比,一维的量子线的量子尺寸效应导致能隙变大,这也是导致激子结合能增大的一个重要原因。显然在一维量子线上,载流子及激子等元激发态受周围环境的电屏蔽作用要弱得多,也就是说,介电常数 ϵ 要小得多,这也会导致激子的结合能的增大,由此可以解释多孔硅发射可见光所表现出的宽能隙效应,即所谓带隙可能会比单晶硅的能隙大约一倍。显然,量子线越细,能隙越大, ϵ 越小,则结合能也越高,这将导致室温下及更高温度下可观察到发光,以及发光峰波长“蓝移”。

而另一些作者则认为,荧光起源于电化学腐蚀残留下的晶体框架,它们类似于毛线团状的量子网络(量子线)。近来的 TEM 分析表明,多孔硅还可能是量子点组成,所以它能发出可见光。

对于多孔硅荧光光谱的瞬态过程也进行了许多研究,有些研究提出复合过程是低维度(一维度或零维度)结构中的激子过程,或有激子参与的过程。

② 非晶发光模型。Pickering 等报道,多孔硅中含有较多的氧,形成无序混合相 $\alpha\text{-Si}_2\text{O}_3$,其发光光谱也与非晶硅相似。实际上多孔硅除了发光光谱与非晶硅类似外,多孔硅的荧光光谱与温度的关系也与非晶硅比较接近。多孔硅产生非晶硅的可能性有两种解释:第一种是认为多孔硅的晶格常数比衬底硅大,会产生较大的应力(过大的应力还可能使晶粒崩塌);多孔硅晶粒表面应力引起无序化。第二种是自然氧化过程也会在多孔硅表面引起应力,这可能导致表面层甚至整个晶粒无序化。非晶硅发光是由悬挂键缺陷态及带边跃迁引起,而带边跃迁谱的能量受氧、氢等的影响很大,这也可以用来说明多孔硅发光易受环境影响的原因。

Pearson 等人用电子衍射确定多孔硅中有非晶态的存在,TEM 分析也证实多孔硅中的确有非晶成分。

③ 与表面相有关的发光模型。这类模型有数种,有的与多孔硅结构有关,有的则无直接关系。

其一是 Siloxene 衍生物发光模型。Siloxene($\text{Si}_6\text{O}_5\text{H}_6$)是一类具有荧光性质的物质。测量表明,化学合成的 Siloxene 与阳极处理生成的多孔硅

具有类似的光荧光谱、红外吸收谱和 Raman 谱。因此有人提出了多孔硅表面具有 Siloxene 的衍生物 Si-O-H, 并产生荧光。但是后来发现, 多孔硅上形成了 Siloxene 确实能发光, 但是没有生成 Siloxene 的多孔硅也能发光, 所以多孔硅的发光应该另有原因。

其二是 SiH_2 模型。红外吸收光谱分析表明, 多孔硅表面存在 SiH_2 , 升温退火 H 解吸, HF 浸泡又可恢复。这些变化与多孔硅的光荧光光谱有对应关系, 从而认为多孔硅发光是由 SiH_2 引起。

其三是表面吸附分子发光模型。多孔硅荧光谱的温度关系既与单晶硅不同, 也有别于非晶硅, 而对环境敏感, 故认为多孔硅巨大的表面积所吸附的某些成分是荧光的原因, 例如氢、氟、氧、碳等。在多孔硅表面这些分子的存在都业已得到了证明。

④ 综合发光模型。上面提到的一些多孔硅模型大都有其实验根据, 但不同的条件下制备的多孔硅性质是有差别的, 不同的测试条件观察到的性能也可能存在差别, 所以至今发光的模型尚不宜舍此取彼给予定论。近年来随着对多孔硅研究的深入, 人们逐渐地有一种倾向性的看法: 即多孔硅是一些纳米尺寸的小晶粒, 由于量子尺寸效应, 能隙加大, 激发的电子空穴有较高的能量, 它们经表面复合而发光, 复合过程有声子或激子参与; 环境对表面态, 同时也对发光过程有直接重要的影响, 因此提出了综合发光模型。

如图 1.3.11 所示, 光激发的电子-空穴对最初在纳米结构单晶硅中成为激子, 然后通过两个可能的途径辐射弛豫到基态: 其一是时间为几个纳秒的直接辐射复合, 另一个则是约束激子先在热激活下无辐射地转移到局域表面态, 然后辐射弛豫到基态, 形成稳态聚合物谱。激子从量子约束态到局域态的转移时间 τ_2 与温度有关, 一旦温度高到足以使 τ_2 短于约束激子的寿命 τ_1 时, 后一种途径将主宰辐射复合过程。由此可见, 量子约束是多孔硅发射可见光的必要条件, 而稳态发光谱直接和表面态有关。

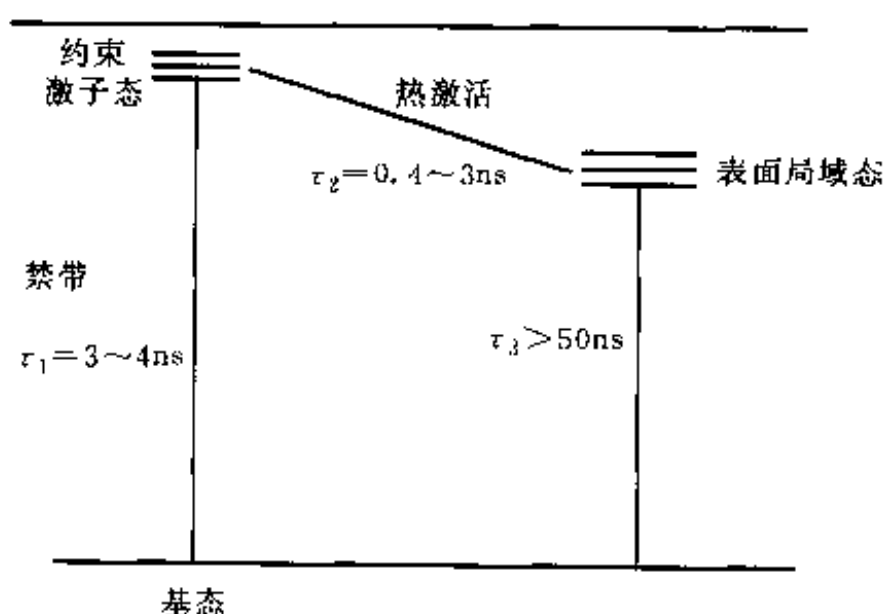


图 1.3.11 发光模型示意图

缩小纳米结构硅的尺寸,将会因能隙的增宽而引起发光光谱的蓝移。另一方面,改变阳极腐蚀后的处理方法将造成不同的表面,由于它们在带隙中位置的不同,从而也引起 PL 峰的移动。

1.3.4 纳米晶硅

1. 纳米晶硅薄膜结构特性

20 世纪 90 年代初,多孔硅的光致发射可见光被发现后,由于其制备简单、方便,发光强度高,成本低而受到普遍重视。但多孔硅的制备方法是一种湿法工艺,与现有的微电子工艺很不相容,使传统成熟的硅平面工艺的优势得不到很好发挥。1993 年 Vepred 等人报道了对低温下生长的非晶硅,在高温(1000℃)下氧化,再进行退火处理,使非晶硅薄膜中形成小颗粒晶粒,在室温下见到光致发光的现象。Xinwei Zhao 等用晶化非晶硅薄膜的方法也观察到了光致发光现象,发光峰在 4150Å 和 4370Å 处,并认为这是由于薄膜中小尺寸晶粒的量子限制效应所致。后来,很多人采用在超高真空下等离子体增强化学气相沉积法获得纳米晶硅(nc-Si)薄膜。纳米晶硅的电学、光学和结构性质与 a-Si:H(非晶氢硅)和 $\mu\text{c-Si:H}$ (微晶氢硅)有很大的不同,纳米晶硅的光、热稳定性好,光吸收能力强,掺杂效率比 $\mu\text{c-Si}$ 高,室温电导率可在 $(10^{-2} \sim 10^{-9}) \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 内调节,所以近年来引起国内外学者的极大兴趣,对它的光学性能和结构特征进行了较为全面的研究。最近有些报道认为,nc-Si:H 薄膜具有光能隙宽化、可见光光致发光、共振隧道效应等量子尺寸效应所导致的特性,这些特性可期待用于光电子器件和新一代大规模集成电路上。

在扫描隧道显微镜(STM)的 40nm×40nm 的扫描范围内,STM 表面形貌照片中清晰地显示出 nc-Si 表面层的晶粒分布是局部密集的,其大小约为 1.6nm。晶粒内显示出排列整齐的原子晶面,原子之间具有菱形图像,在晶粒的边界以及界面区域原子排列呈五角形的“环状”分布。因此可以认为,纳米硅中界面原子分布具有短程有序,并不是完全无规的。万明芳等在 STM 下观察到了纳米硅薄膜在纳米尺寸上的微观形貌分形特征。

纳米晶硅是由大量的超细粒子构成,每个粒子本身是完整的小晶粒,其尺寸为 2~10nm 左右。晶粒之间存在大量的界面原子,几乎没有无序区域存在。大量的晶界对纳米材料的结构与物性具有重要的影响。

2. 纳米晶硅的性质

(1) 纳米晶硅的电导

实验中发现非掺杂 nc-Si 的电导率与制备时的偏压有关,在一定淀积条件下,电导与温度的关系为:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_d/kT) \quad (1.3.10)$$

从上式可以认为电导对晶粒间界陷阱模型机制起着主要作用, E_d 为激活能,电荷传输的速度受电子隧穿晶粒间界的限制。采用适当工艺,有人得到

的 nc-Si 膜室温电导率高达 $(10^{-3} \sim 10^{-2}) \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 室温 Hall 迁移率为 $3 \sim 5 \text{cm}^2/\text{S} \cdot \text{V} \cdot \text{s}$; 导电类型呈 n 型, 且电导率的温度关系很微弱, 室温电导率 σ_{RT} 与晶态分数 x_c 有以下经验公式:

$$\sigma_{\text{RT}} = \sigma_{\infty} \exp(\beta \cdot x_c) \quad (1.3.11)$$

σ_{∞} 为 $6.5 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\beta = 35.5$ 。

对所有的掺杂样品, 电导率对温度的关系严格遵守指数定律公式(1.3.10)。

因此可以认为, 在整个温度和偏压范围, 只可能有一种导电机理。Mkonuma 等认为, 电子的传输是通过导带底 E_c 处的扩展态进行的。

(2) 纳米晶硅的光学性质

nc-Si 膜的 PL 谱由两部分组成: 一是由于 nc-Si 中残余的非晶硅成分导致的 $0.9 \mu\text{m}$ 左右的峰和在 $1.4 \mu\text{m}$ 处的弱带; 另一部分是在 $1.1 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 处的一个新的很强的发光峰, 该峰在 a-Si 和 $\mu\text{c-Si}$ 中从未见报道, 这是 nc-Si 的特征发光峰。

nc-Si 硅的一个主要特点就是含有大量的界面原子(约占 50%), 一般认为 $1.1 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 峰与 nc-Si 的界面原子有关。由于界面是无序的, 电子在其中跃迁时不受动量守恒条件的限制, 所以使得界面的发光强度很强。

(3) 纳米晶硅的光学禁带宽度和吸收系数

研究中发现, PECVD 系统中生长的 nc-Si 膜的光学禁带与反应气体 SiH_4 浓度有关, 当 $\text{SiH}_4/(\text{SiH}_4 + \text{H}_2)$ 值小于 2% 时, 光学禁带明显减小, 这表明生长膜的结构发生了变化。可以认为, 在 nc-Si 膜中含有大量的氢(实际上可能形成一定数目的硅氢键), 氢的含量对光学禁带有直接影响, 随着 CH 的增加, 光学禁带单调减小, 这一点与 a-Si 不同, a-Si 的光学禁带随膜中氢浓度的增加而增大。

通过测量, nc-Si 的光吸收系数比 $\mu\text{c-Si}$ 和 a-Si 都高。

§ 1.4 复合材料与梯度功能材料

1.4.1 复合材料概述

复合材料是由两种或两种以上的材料通过各种工艺过程结合在一起之后形成的材料。复合材料经过选择性设计和加工, 通过各组分性能间的相互补充, 获得新的优良的性能。如图 1.4.1 所示, 由 A、B 两种材料进行复合之后, 可能出现图中所示的四种情况。由于组分 A、B 各有优缺点, 如果通过材料优选设计和合理的工艺, 使最终的材料尽可能达到(I)状态(即是优点的组合), 这就是开发复合材料的目。

材料科学是发展近代科学技术的主要基础之一, 先进的元器件和设备的产生, 必须建立在优良材料的基础之上。但是, 在对材料要求不断提高的今天, 合成(制备)一种要满足实用中各种苛刻要求(在综合指标上, 有时甚至是矛盾的)的单一材料是相当困难的。即使经过努力, 能研制出满意的材

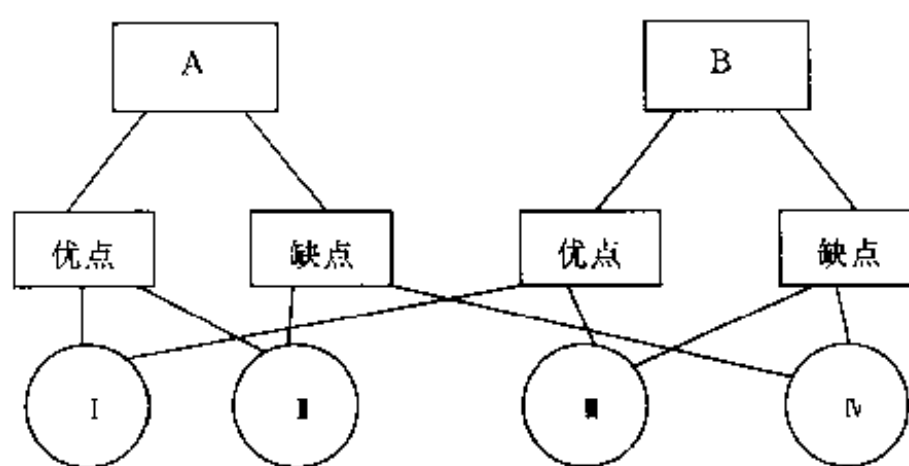


图 1.4.1 A、B 两种材料优缺点组合图

料,其研究周期也一定较长,这不仅会使材料成本增高,而且难以迅速普及推广。

大约在 50 年前,有人提出利用高分子材料、无机非金属材料、金属材料等,通过复合工艺,构成复合材料的思路。复合材料可以保持原组分的优点,克服彼此的不足之处,而且可以利用复合效应,获得任何一种原材料原先不具有的特殊性能。通过材料设计,复合材料可以达到预定指标,缩短材料开发周期。

实际上,长期以来,人类一直在使用天然的复合材料:如石、骨、木材、竹等天然材料,以及以此制成的复合材料;在脆性材料中掺加少量纤维状添加剂,以提高其强度和韧性。我国 4000 多年前制作的漆器^①,实际上就是古代制作的复合材料;而三合土、橡胶(软质复合材料)、纤维增强合成树脂(硬质复合材料)等,则是近代制备的传统复合材料。

纵观材料发展史,人类大体上是由直接利用木、石、骨等天然材料,进而把天然材料进行冶炼(金属)、烧制(陶瓷)后再加工使用,后来又发展到人工合成(化学合成)各种有机高分子材料;而先进复合材料的出现,则是材料科学的又一大进步。

1. 复合材料的类型

20 世纪 60 年代中后期,出现了碳纤维和芳酰胺纤维等高性能增强剂和一些耐高温树脂,它们可以构成高性能的复合材料。为了与一般的通用复合材料(如玻璃纤维增强塑料等)有所区别,人们称这些材料为先进复合材料(advanced composite materials, ACM)。随后人们又把金属基复合材料、陶瓷基复合材料、碳基复合材料等都列入先进复合材料的范畴。目前的先进复合材料性能特殊而优异,但数量并不很大。虽然先进复合材料所包括的各种基体材料各有其特点和不足之处,但是通过设计、选择和采用特殊工艺等,可以使它具备密度小、强度高、刚度大、耐高温、耐腐蚀、耐磨损、膨胀系数小、抗疲劳性好、阻尼性好、电学性能和光学性能可控等优异性能,满

^① 漆器就是在大漆(天然树脂)为主的材料中,加上丝、麻等天然纤维作增强剂的复合材料。

足一系列高技术发展中的迫切需要。可以认为,先进复合材料的发展有力地推动了高科技的进步,同时高技术的进展又带动和加速了先进复合材料的更新和发展。

2. 结构型复合材料

结构型复合材料一般由两部分组成:其一是“承载”部分即增强材料,它们大多使用高强度材料,如玻璃纤维、碳纤维、硼纤维、陶瓷纤维、金属纤维、陶瓷晶须、碳化钙微粉、金属微粉等;其二是将增强材料结合在一起的部分,它们均匀分散并将负载传递给增强材料的基体材料。作为基体材料既可以是金属材料,也可以是包括高分子化合物(塑料、树脂等)在内的有机非金属材料,以及陶瓷、玻璃等无机非金属材料。

一般材料中都存在有微观结构上不可避免的缺陷(如微裂纹、空洞等),从而降低了材料的机械性能。但是如果将材料制成纤维状、晶须状、微粒等,其强度可相应增加。所以在结构复合材料中大多采用各种纤维或细颗粒作为增强材料。

在目前的结构型复合材料中,大致分为高性能树脂基复合材料、金属基复合材料、无机非金属复合材料和碳基复合材料等。

3. 功能型复合材料

功能型复合材料简称功能复合材料,是由活性组分材料和基体材料组成的。由于复合效应,功能复合材料可能具有比原有材料性能更好或原材料不具有的性质。已开发和应用的功能复合材料有:压电材料、导电材料、阻尼材料、磁性材料、吸声材料、隐身材料以及各种传感器材料等。

不论从品种或数量上讲,目前功能复合材料都比结构复合材料少,但是它们的作用正日益增加。表 1.4.1 是功能复合材料在信息技术领域中应用的一个简单介绍。

表 1.4.1 功能复合材料在信息技术中的应用

功能	部 件	材 料
检测	各种换能元件	各种具有换能功能的复合材料碳纤维
传输	光纤、光缆的缆芯	芳纶增强树脂复合材料
存储	磁录记和磁光记录片	磁性功能复合材料
基板	大规模集成电路基片	碳/铜复合材料、被釉钢基片、低介低烧厚膜基片
屏蔽	计算机终端用屏蔽罩	半导及导电材料
显示	液晶显示面板	透明导电复合材料
执行	键盘触点 打印机各种机械零件	柔性导电复合材料碳纤维/树脂复合材料
保护	程控电话过流保护	聚炔/碳黑复合材料

4. 先进复合材料

先进复合材料(advanced composite materials, ACM)是比原先的传统复合材料性能更高的复合材料,它是高科技的产物,并为高科技服务,世界各先进工业国家均拨出巨款开展对 ACM 的研究。先进复合材料的研究和应用的深度与广度已日益成为衡量一个国家先进水平的重要标志。表 1.4.2 是先进复合材料与常用材料性能比较。

表 1.4.2 先进复合材料与常用材料性能比较

材料	密度 $/(g \cdot cm^{-3})$	拉伸强度 $/GPa$	比强度 $/10^7 mm$	拉伸模量 $/GPa$	线胀系数 $/(10^{-6} (^{\circ}C)^{-1})$
复合材料					
碳纤维/环氧	1.6	1.8	11.3	128	0.2
硼纤维/环氧	2.1	1.6	7.6	220	4.0
石墨纤维/铝	2.2	0.8	3.6	231	2.0
钢	7.8	1.3	1.8	210	12
铝合金	2.8	0.5	1.7	77	23
钛合金	1.3	1.0	2.2	110	9.0
尼龙 6	1.2	0.07	0.06	2.7	40

由上表可见,先进复合材料的性能明显优于一般材料。

据统计,到 20 世纪 90 年代初,复合材料的年产量约为 300 万 t,已在建筑、交通运输、化工、船舶、航空航天和通用机械等领域广泛应用。在功能材料方面,复合材料的使用和研究也正高速增长。

复合材料是正在发展中的新型材料,可以从多个方面来对它分类。按应用的观点,可将复合材料分为结构型和功能型两大类。目前开发应用较多的是结构型复合材料,在电子材料与元器件中,使用得较多的是功能型复合材料。按照基体(母相)材料使用的品种可分为金属基、碳基、陶瓷基等。按增强功能组元(如导电相、压电相……)间的联接方式,可分为零维(粒子)增强、纤维(一维)增强、层状(二维)增强等复合材料。按照活性组元线度的大小(毫米、微米、纳米、分子、原子)进行复合时,如分散相组元(颗粒状、纤维状、片状)的尺寸在微米以上,称宏观复合材料,尺寸控制在纳米水平的称纳米复合材料,如尺度是控制在 0.1nm(埃级)的原子分子水平进行复合的,称杂化材料。

1.4.2 复合效应

国际标准化组织对复合材料的定义是:“由两种以上物理和化学性质上不同的物质,组合起来而得到的一种多相体”。研究表明,复合材料优良性能的获得必须通过其复合效应的作用,这将涉及材料设计与工艺操作两个

方面。

一般而言,任意的 A、B 两种材料组合在一起,其性质必然产生内外两个中间值:它既是 A 又是 B,或是 A、B 的公倍数,这就是“复合现象”。根据这些复合材料中的复合现象,一般可分为线性与非线性两类效应。

1. 线性效应

线性效应是指复合材料的性质与增强组元(功能组元)的含量有线性关系。线性效应的内容有:平均效应、平行效应、相补效应、相抵效应等。目前很多结构复合材料的性能,都用线性效应来估计和作进一步设计的依据。如常用平均效应“混合率”,来估算增强剂与基体进行复合后材料的性能。若 P_c 为复合材料的某一性质(如强度、模量等), V_R 为增强剂的体积分数, V_M 为基体的体积分数, P_R 、 P_M 为增强剂和基体的该性质,则 $P_c = V_R P_R + V_M P_M$, 这就是平均效应中的加和效应。对于复合材料的膨胀系数、介电常数等物理量,也存在着这种类似的加和关系。

值得注意的是,相补效应和相抵效应往往是同时存在的。如有一种强度和刚度极好的增强剂,其缺点是韧性差,故应选择韧性较好的基体材料,而基体的强度和刚度可以略差一点,由于增强剂与基体间的互补和相抵效应,可获得符合设计性能要求的复合材料。

当两种介电常数不同的材料形成复合材料后,对于它们的介电常数 ϵ 可以有两种估算方法:

$$\epsilon = \epsilon_1 V_1 + \epsilon_2 V_2 \quad (1.4.1)$$

$$1/\epsilon = V_1/\epsilon_1 + V_2/\epsilon_2 \quad (1.4.2)$$

上式中 ϵ_1 、 ϵ_2 为两种材料的介电常数, V_1 和 V_2 是它们的体积分数。式(1.4.1)由串联等效电路而得,式(1.4.2)由并联电路而得。根据复合工艺和采用的等效电路,两组分有效介电常数的表示式还有多种形式。

2. 非线性效应

非线性效应指的是复合材料的性质与增强组元的含量无直接关系,复合后可能产生一些新的性质。非线性效应有:乘积效应、诱导效应、共振效应和系统效应等。如果能掌握和运用这些非线性效应,则在复合材料(特别是功能复合材料)的设计方面可获得更多的自由。

增强剂(功能相)界面附近的晶型会通过界面,导致基体结构发生变化(可能形成界面相),这就是诱导效应,因此界面在复合材料中有特殊的重要意义。两个相邻物体,在特定条件下会发生共振现象,这是熟知的物理现象,在复合材料中表现出的则是共振效应。彩色胶片(或彩电)中的感光层由红、黄、蓝三种感光色素组成,在光照下可以产生五彩画面,这就是系统效应。最近在实验中发现,复合涂层会使材料的表面硬度大幅度提高,超过了由混合率(平均效应)的估算值,这是一种非线性效应,可能是诱导效应与系统效应在起作用。

利用复合材料的非线性效应可以设计出许多新型功能材料与器件,但目前除对乘积效应有较深入研究外,其余的几种非线性效应尚未能进行系统研究,许多工作还有待深入。值得指出的是:非线性效应与加工工艺关系非常密切。

3. 乘积效应

乘积效应是指把一种具有 X/Y 转换功能的材料与另一种具有 Y/Z 转换功能的材料进行复合后,会产生 $(X/Y) \times (Y/Z) = X/Z$ 的功能。下面以有机 PTC 为例,来说明乘积效应。

有机 PTC 是以聚烃类高分子化合物为基,碳黑、石墨、金属粉、导电氧化物粉之类的导电微粒为功能相,组成的导电复合材料。由于这种复合材料质地软、可挠变、易加工成型、制造成本低、室温电阻率低、易于规模生产等优点,正日益受到重视。对复合有机 PTC 材料面言,若以 X 表示温度、 Y 表示形变、 Z 表示电阻率。当温度升高时,聚烃类的有机高分子化合物会产生明显的体积膨胀,可表示为 X/Y ;分布在聚烃中的导电颗粒(添加剂),因聚烃高分子和体积膨胀致使颗粒间的接触变差,电导下降,电阻率增加,表示为 Y/Z 。由乘积效应得 $(X/Y) \times (Y/Z) = X/Z$;即温度(X)升高,导致电阻率(Z)上升,这就是 PTC 效应。表 1.4.3 是复合材料中乘积效应产生的有关性质。利用乘积效应能设计出许多新型功能材料用于器件中。

表 1.4.3 复合材料的乘积效应

A 相性质(X/Y)	B 相性质(Y/Z)	乘积性质($X/Y) \times (Y/Z) = X/Z$
压磁效应	磁阻效应	压阻效应
压磁效应	磁电效应	压电效应
压电效应	场致发光效应	压力发光效应
磁致伸缩	压阻效应	磁阻效应
光导效应	电致伸缩	光致伸缩
闪烁效应	光电效应	辐射诱导导电
热致形变	压电效应	热释电效应
热膨胀	电导	热敏开关(PTC)

表 1.4.3 中所列出的性质中有一些是仅有可能性,有的则已开发出产品,更多的还正在研制之中。要使这些性能都成为现实,保证工艺上有可重复性,必须在材料选择、工艺方案等方面进行全面的研究。在材料选择上,除了考虑复合系统的性质外,要特别注意添加剂与基体材料在物理化学性质上的相容性和加工工艺中的相容性。

1.4.3 复合材料的结构参数

复合材料有着不同于单一材料的结构参数,改变这些参数可以使复合

材料的性质发生明显的变化,这一点对于功能复合材料更为重要,复合材料的主要结构参数如下:

1. 复合度

复合度(compositivity)是复合材料中各级组元所占的体积或质量分数,以 x_i 示。

$$x_i = V_i / \sum V_i \quad (1.4.3)$$

其中 V_i 为第 i 个组元所占体积,显然 $\sum x_i = 1$ 。复合度对复合材料的性能有很大影响,改变复合度是调整复合材料性能最为有效的手段之一。

2. 联结型

联结型(connectivity)是指在复合结构中,各组元在三维空间自身相互联结的方式。在设计功能复合材料中,常采用 R. E. Newnham 提出的命名方法。在这个方法中,以“0”表示微粉或小颗粒,“1”表示纤维或条状,“2”表示薄膜或片状,在三维空间以网络或枝状互相连通时则以“3”表示。

分散在三维连续媒质中的活性粉,用 0-3 表示;而分散在连续媒质中的纤维或晶须,则用 1-3 表示;多层薄膜表示为 2-2。习惯上将对功能效应起主要作用的组元(这种组元称活性组元或增强剂)互联形式放在前面。因此,0-3 型和 3-0 型尽管有相同的联结型,却是两种不同性质的复合材料。

复合材料中可能的联结型数目与组成其组元数(n)有关,可以按公式 $(n+3)! / (n! \times 3!)$ 来计算。对于双组元($n=2$),可以有 10 种联结型式,它们是:0-0,0-1,1-1,0-2,2-1,2-2,0-3,1-3,2-3 和 3-3。对于三组元($n=3$),则有 20 种联结型。

复合材料的联结型式,会直接影响复合材料各组元间的相互耦合作用或材料中的场分布,所以对复合材料的性能有极大影响,它们一般不遵循加和法则而往往遵循乘积法则。当涉及材料的输运特性(transport property)时,联结型对于逾渗(percolation)途径等有重要影响。

3. 对称性

复合材料的对称性(symmetry)是材料各组元内部结构及其在空间几何配位上的对称特征。在许多情况下,复合材料的对称性仍可以用结晶学中的 32 类点群来描述,即对称中心、对称面,1,2,3,4,6 次旋转对称轴和像转对称轴。当复合材料具有无限转轴时,需要用居里群来表示。居里群只有 $\infty\infty m$, $\infty\infty$, $\frac{\infty}{m}m$, $\frac{\infty}{m}$, ∞m , $\infty 2$ 和 ∞ 等七种。如果涉及磁性复合材料,在考察其对称性时必须引用更复杂的黑-白居里群。

复合材料的对称性对其性能有很大影响,一般可以用晶体物理学中的诺埃曼原理(neumann principle)来处理。我们以 0-3 型复合材料的折射率为例,来说明对称性与复合材料性能间的关系。当球形微粉体分散到折

射率不同的各向同性均匀媒体中,形成的复合材料的折射率也是各向同性的,其居里群为 $\infty\infty m$,光折射率体(光率体)为一圆球,表示折射率是各向同性的。如果采用定向排列的针状微粉,其居里群为 $\frac{\infty}{m}m$,这时复合材料的折射率呈现各向异性,具有双折射,它的光率体是一旋转椭球,其长轴平行于针状微粉和轴向,为正光性。若微粉是片状,也作定向排列,其居里群仍为 $\frac{\infty}{m}m$,复合材料仍是光学各向异性,光率体也是旋转椭球,但其短轴平行于片状微粉的法线方向,材料表现出负光性。故复合度将改变材料的折射率和双折射的大小。由此可见,通过复合技术,可以用两种同样成分的材料,制备出光学性质完全不同的复合材料。对于电阻率、介电常数和压电性能等也存在类似的情况。

4. 标度

复合材料的标度(scale)是指活性组分的线度大小,这一点对功能复合材料尤为重要。当活性组分的尺度接近微米或纳米量级时,必须考虑在纳米材料中经常出现的热力学效应与量子力学效应。

功能复合材料中经常采用铁磁、铁电及铁弹等铁性体(ferroic)作为活性组元。铁性体在一般尺度下,由于热力学原因分裂为畴(电畴或磁畴),当材料的尺度下降到微米或亚微米量级时,多畴态在热力学上就变得不稳定,这时只能以单畴状态存在;当尺寸进一步下降时,热涨落增强,以致能够破坏铁电体中的有序化状态,这时铁性状态转变成超顺状态;尺寸继续下降,超顺态的协同作用也难于维持,超顺态消失;当尺度进入纳米量级后,量子尺寸效应开始起主导作用。在以上一系列的变化中,材料的性质会发生很大的、有时还会是根本性的变化。复合材料中活性组元的性质与尺寸的变化,将影响到复合材料的性能。精细复合材料和纳米复合材料就是利用这一系列变化来获得特殊功能的。

5. 周期性

周期性(periodicity)是指复合材料中组元分布的周期特征。对于一个随机分布的复合系统,不存在严格的周期性,只存在一个统计平均分布周期。当需要利用复合材料中的谐振和干涉所产生的效应时,就必须在结构上严格控制复合材料在结构上的周期特征,一般要求激励波(电磁波或超声波)的波长与复合材料结构周期相当,这时的复合材料已不再是均匀媒质了,所以,在超晶格材料和微米超晶格材料中,应该严格控制各层的厚度。

1.4.4 复合材料的界面

1. 界面在复合材料中的重要性

现在人们已普遍认识到,界面是复合材料极为重要的组成部分。在一

般的复合材料中,其界面是一个过渡区,具有亚微米的尺度,成为一种界面相或界面层。由于界面相具有与原先组分不同的化学组成和物理性质,因此可能产生界面热应力(由于两种不同材料的热导率或热膨胀系数失配所致)、界面化学反应(异质材料表面官能团之间、原子分子之间的作用或化学反应)、界面组分偏析、界面结晶效应(异质材料成核诱发结晶形成横晶或因界面反应生成界面结晶化合物)等界面效应,导致界面在成分与结构上的特殊性。由于界面在复合材料中占有很大的比例,从而影响到复合材料的许多性质,为此,复合材料界面的研究是当前材料科学中极为活跃的课题。

两种或多种材料形成的复合材料,其性质不仅取决于本身结构与性能,而且在很大程度上受到界面状态的影响,对于精细复合材料和纳米复合材料来说则更是如此。通常认为,在复合材料中界面层(界面相)对发挥材料的功能(力、电、声、光、磁等)起着传递、阻挡、吸收和诱导等作用,它们会使复合材料组分间产生出协同效应。实际上复合材料界面层中的化学组成、原子分子排列、物理化学性质等可以呈现出梯度性、渐变性或突变性。同样的复合组元,可因界面状态不同而使复合材料具有不同的宏观性能,因此近期提出了界面工程的概念。

界面工程,是试图通过添加物相(纤维、晶须或颗粒等)或增强剂,进行表面(界面)改性和基体改性;或加入使异质材料之间易于浸润的某些调节剂,使得复合材料界面具有适当的粘性,形成最佳的界面层。界面工程还需考虑选择最佳复合工艺,以实现预定的界面和控制,从而获得具有优值(figure of merit)的复合材料。

2. 界面反应

在用晶须作加强型复合材料时,一旦发生了明显的化学反应,就会影响到作为增强作用的晶须纤维的结构完整性,导致晶须的强度下降,起不到增强作用。所以,作为结构复合材料,一般情况下要求基相与增强组分不能发生明显的化学反应。

在绝大多数复合材料中,增强组元与基体之间通常并非处于热力学平衡状态,它们间存在化学势梯度,所以化学反应总是避免不了的,实际反应的程度则取决于制备材料采用的工艺。对界面反应和界面性质的研究,是提高复合材料性质非常关键的一项工作,目前已普遍引起注意,但开展此项研究工作的报道都还比较少,下面仅是一些研究结果。

硼纤维和碳纤维的活性较高,硼纤维很易与铝生成 AlB_2 ,与钛生成 TiB_2 或 TiB ,与 Al-Ti 合金生成 TiB_2 和 $(Ti, Al)B_2$,碳纤维和铝作用生成 Al_4C_3 。化学性质非常稳定的 SiC 和 Al_2O_3 ,在高温下也能与一些材料发生化学反应,如 SiC 和铝反应生成 Al_4C_3 和 Si 。在热压时碳铝间的界面作用不明显,特别是在铝的表面有氧化层时更是如此。在液相工艺中,碳纤维的界面反应十分明显,它与硅晶须在 680°C 下经 15min 后,可观察到 $3\mu\text{m}$ 厚

的反应层。SiC 纤维能与熔融的铝发生作用,反应层中混有 Al_4C_3 、SiC、Al、Si 等成分^①。

IC-218 是美国橡树岭实验室开发的一种镍铝金属间化合物,其大致成分为 Ni-16.5, Al-8.0, Cr-0.4, Zr-0.18。在 Al_2O_3 /IC-218 界面研究中发现, IC-218 中的 ZrO_2 在界面上的成核速率远高于体内,其尺寸可达到 $1\sim 2\mu\text{m}$,比体内析出的大了 10 倍以上^②。由于 Zr 大量偏析在界面,致使 Al_2O_3 /IC-218 复合材料变脆。

3. 界面反应与复合材料的老化

界面反应不仅发生在材料的制备过程中,也可能发生在材料的使用中。在使用时可能发生界面间的互扩散、氧化、受环境腐蚀或污染等,导致复合材料的老化或退化。

例如,人们曾观察到 SiC 纤维与 LAS(美国柯林公司的铝硅酸锂玻璃的一个牌号)复合材料的 SiC/LAS 界面处有石墨和 NbC 的界面层,经 800°C 空气下暴露 100h 后,界面上的石墨和 NbC 的界面层消失,出现了 SiO_2 和 Nb_2O_5 层;若继续暴露 100h,则不仅 SiO_2 层加厚,而且在 SiO_2 和 Nb_2O_5 层之间还出现一层 Mg_2SiO_4 。LAS 为碱性玻璃,在复合时会与 SiC 纤维发生剧烈的反应,只有通过调节酸度的 Nb_2O_5 和 TaO 等生成 NbC 和 TaC 等层后,才能抑制这种反应。在 800°C 温度下 NbC 的逐步消失,导致增强剂 SiC 的不断减少,最终影响复合材料的强度。由此可见,为了更好地了解界面反应的规律和复合材料的老化原因,必须了解工艺过程的有关细节。

1.4.5 纳米复合材料

纳米复合材料由两相或多相组成,但其中至少有一相是纳米材料。由于纳米材料本身就具有非常独特的性质,由它们进行复合形成的纳米复合材料,肯定能表现出许多优良的新性能。

纳米复合材料有:陶瓷-陶瓷、陶瓷-金属、金属-金属、陶瓷-聚合物等多种体系。从理论上讲,可以创造出多种新材料,因此在未来的工业和生产技术领域,纳米复合材料将逐步占据重要地位^③。

1. 混入型纳米复合材料

混入型纳米复合材料通常是将纳米粉体混入微米或亚微米的粉体中,

① J. Isert, et al, J. Mater. Sci., 1984, 19, 1692

② G. L. Povirk, et al, ibid. 1988, 23, 3148

③ 日本已有一些专门公司生产商用纳米复合材料。据报道,美国 20 世纪 90 年代出现两家纳米材料公司: Nanodyne 公司生产钴(金属)/碳化硅(陶瓷)复合材料,用于制造切割工具和耐磨设备, Nanophase Technologie 公司生产氧化铝、氧化钛、氧化锆等纳米粉体。Nanophase Technologie 公司成立于 1989 年 11 月, 1992 年时的生产能力为 $50\sim 100\text{g/h}$, 1993 年产量已达 8.6t。

由于这些粉体尺度差别较大,而且纳米粉体所占的体积分数比较小,在有些场合被看作是纳米粉体的改性作用。目前研究得较热门的是纳米-微米复合材料。根据两类颗粒尺寸和数量上的差别,混入型复合材料可能具有0-3、1-3、2-3、3-3等结构。混入型纳米复合材料目前主要用于结构材料^①。

由于 SiN_4 和 SiC 都有很高的强度和硬度,Niihara 等将 SiN_4 和 SiC 两种纳米粉体进行共混,制得的纳米复合材料在 1600°C 可拉伸 2.5 倍。这是一种特殊的陶瓷材料,按照以往的概念,要拉伸到这种程度是很难想象的。目前室温下具有良好塑性的陶瓷也正在研究中。

纳米混入型复合材料除了上面讨论的固-固系统外还可能有固-液系统。胶体实际上属于纳米材料,如将悬浮的氧化铁微粒子加入溶剂中的磁流体就是一种纳米复合材料,它广泛用于轴承润滑和密封。

在气相沉积时也可能获得混入型纳米复合材料,如在沉积 Ti-N 膜时加入 B,并用离子轰击可以获得 Ti-B-N 三元纳米薄膜,其中有 TiN、TiB、Ti-B-N 和 C-BN 等成分,其强度高达 45GPa ,比普通氮化钛强度(17GPa)高出一倍以上。

2. 混入型纳米复合材料中的增强韧化机理

将纳米粉体混入微米级陶瓷粉体中,并采用热压或热等静压等先进工艺制备出多种体系的纳米-微米复合陶瓷,已见报道的有: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 MgO-SiC 、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 、 SiC-SiC 、莫来石-SiC 等。表 1.4.4 列出了有关性能。

表 1.4.4 纳米复合陶瓷的力学性能

组成体系	断裂韧性/ $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$	强度/ MPa	最高使用温度/ $^\circ\text{C}$
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$	3.5~4.8	350~1520	800~1200
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$	3.5~4.7	350~850	800~1300
MgO/SiC	1.2~1.3	340~700	600~1400
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$	1.3~7.5	850~1400	1200~1500

由上表可见,材料的强度和韧性得到了很大程度的改进,一般可以提高

① Nanodyne 公司用喷雾法生产钴/碳化钨纳米复合材料,通过共混将碳化钨埋入金属钴中。传统的共混法使两种材料研磨共混,微粒的尺寸只能做到 500nm 。用 $(\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 为原料,采用喷雾法可得 50nm 的碳化钨纳米复合材料颗粒与钴共混后的粉体,可作耐磨涂料,用于涡轮机扇叶,或制成硬质产品用作加工印刷电路版的钻头和旋转切削工具,这种纳米复合材料的强度和韧性都非常好。Nanodyne 公司 1992 年每天生产几千克钴/碳化钨纳米复合材料。

日本 Osaka 大学工科学研究所的 Niihara 等人将纳米超微粒子埋入另一种粒径较大的颗粒内部或分散到颗粒的间隙(晶界区)中,制成了优良的氧化铝/碳化硅纳米复合材料。在这种材料中纳米粉体占 3%~5% 体积比,室温下的韧性是单相粒子的 2~5 倍,高温下强度和耐磨性也有明显增加。他们还用类似的方法制备了碳化硅/碳化硅纳米复合材料(其中有一种碳化硅是纳米尺寸)。这种复合材料可以进行常规的机械加工,这是因为碳化硅晶界上存在少量的带状碳原子,在材料内部起到润滑作用。

2~4倍,耐热特性也有显著增强。当微米尺寸的陶瓷基体中加入纳米颗粒之后,在烧结过程中可以抑制晶粒的异常长大,使结构获得均匀化,这无疑有利于材料力学性能的改善。但纳米复合陶瓷的断裂强度和韧性幅度提高之大,决非是以上机理可能达到的,而应该另有新的增韧强化机理。根据对大量的试验和微观分析结果的研究,初步认为纳米复合陶瓷的增韧强化与以下一些过程有关:

(1) 内晶型结构的形成

在纳米-微米复合材料中,有一定数量的纳米颗粒处于基体(母相)的晶界处,还有相当数量的纳米颗粒被微米颗粒包围,这些分散的纳米颗粒在较低温度下不易烧结,而在此高温下,微米颗粒会以纳米颗粒为晶核,进行烧结致密化,纳米颗粒被包裹起来,形成了“内晶型”结构。基体材料除了有主晶界外,在纳米材料与基体材料之间还有次晶界,这种次晶界可能对材料的力学性质发生影响。

(2) 残余应力引起裂纹被钉扎

当复合材料形成内晶型结构后,在微米基体颗粒与纳米颗粒间形成了多次界面。由于两种材料的热膨胀系数和弹性模量的失配,在次晶界处存在较大的应力,这种应力可能对在微米晶粒中的裂纹起到钉扎作用,使裂纹的尺度限制在纳米的范围内而不致扩大,于是材料的断裂强度与韧性均获得提高。

(3) 微米晶粒的潜在纳米化

纳米-微米复合材料中的内晶型结构存在许多次晶界,那里有很多残余应力,而基体晶粒内可能原先存在有各种裂缝,为了释放次晶界上的应力、使系统处于更低的自由能状态,微米晶粒在烧结过程中细化成微细晶粒。通常微晶粒的机械强度是非常好的,这种由于次晶界存在而导致基体分裂细化的现象又称“纳米化效应”。

(4) 穿晶断裂的引发

偏析在主晶界的纳米颗粒能起到强化的作用,所以裂纹不会向晶界扩散,而是造成穿晶断裂,由于包裹在微米晶粒内的纳米颗粒处存在的残余应力,对裂纹的运动起着阻碍和钉扎作用,导致断裂能的增大。一般认为,这是注入型纳米复合材料韧性增大的主要原因。

(5) 纳米颗粒对基体晶粒形状的影响

在烧结过程中,由于纳米颗粒的存在,致使其体晶粒发生潜在纳米化即晶粒变小。为了减小系统的自由能,形成的小晶粒的晶面一般都是界面能较小的,所以促进了类似棒状晶粒的成长。这些晶粒与晶须十分类似,机械强度好,这相当于在微米晶体内加入了晶须增强剂,故会使材料的强度与韧性增加。

(6) 纳米颗粒对复合材料耐高温性能的作用

纳米颗粒的尺度与微米晶粒间界宽度比较接近时,纳米晶粒在晶界处

的偏析能使得晶界的界面能减小,使系统处于一种相对稳定状态。这样,晶界的活动性可以有明显的减小,特别在高温时可以减少蠕变的发生,纳米颗粒还能有效地阻止位错的运动,以上的因素都能提高材料的耐高温性能。

3. 层状型纳米复合材料

纳米结构的层状交替(2-2型结构)也是一种重要的复合材料。许多超晶格结构材料可以认为就是典型的层状纳米复合材料。

美国 Lawrence Livermore 国家实验室的 Bwbee 等人用交替溅射的方法制成了纳米多层复合膜,每层的厚度为 0.2nm。他们研制的 Cu/Monel^①层状纳米复合材料的强度,已达到理论值的 50%,而常规材料的强度仅为理论值的 10%。Bwbee 等人认为,经过努力,这种层状复合材料的强度可达理论值的 65%~70%。

巨磁阻膜也是一种层状纳米复合材料,它是在铁、钴等磁性材料中掺夹非磁性金属铬、银等材料,夹层的厚度为几纳米。相邻磁性层间互相耦合,磁矩呈反向排列,使材料的电阻增加,在外磁场作用下磁矩重新取向,故电阻会下降。1991年又发现多层铜/钴膜有更强烈的磁阻效应,这也是一种层状纳米材料。

纳米多层微波吸收材料的收波能力远大于一般的吸波材料,各国也都在加紧研究之中。

1.4.6 梯度功能材料

1. 为什么要研究开发梯度功能材料

长期以来,人们是通过材料内部的均匀性的改善来提高其性能的。随着科学技术的发展,人们对材料提出了更高的要求,对这些要求,单一材料往往很难满足,于是就开发了复合材料。但是对于当代的高科技来说,在一些场合,复合材料仍不能满足要求。

目前的航天飞机是经火箭助推,垂直地穿越大气层,进入外层空间之后,才进入轨道的。采取这种方案是为了缩短航天飞机与大气的摩擦时间,避免由于摩擦产生的热量而使航天飞机表面过热。但这种飞行方式不能充分利用空气中的氧来助燃,致使航天飞机携带的燃料增加,加大了负荷量。有人提出了一种吸气发动机,使航天飞机以平行大气层的方式飞行加速后再进入轨道,这样可以充分利用大气层中的氧来助燃。航天飞机在大气层中作超音速飞行时,由于机体表面与大气摩擦,会使表面产生极高的温度。据推算,如果航天飞机以 8Ma 的速度飞至 2700m 高空时,机体头部温度可达 1800℃,发动机空气入口处的温度也可能到 1700℃,机壳内外的温度差

^① Monel 是一种镍-铜合金。在 Cu/Monel 层状纳米复合材料中,原子在层间扩散(渗透)很小,铜与 Monel 合金中的镍生成 CuZr 金属间化合物,它与铜形成无定形合金,而层内仍是晶态,所以这种层状复合材料呈现出良好的塑性和弹性,其确切机理目前还不很清楚。

达 1000°C 以上,材料内部会产生巨大的热应力,这种热应力不是一般材料可以承受得了的。航天飞机要求反复使用数百次,所以,从耐热性、隔热性、耐摩擦、耐蚀性和强韧性等方面,人们对航天机壳材料提出了十分苛刻的要求。

图 1.4.2(a)所示的粒子分散强化型均一材料是不能满足这一要求的。图 1.4.2(b)是目前广泛采用的隔热性耐热材料,它是在耐热金属表面涂敷一层耐高温陶瓷,这是一种复合材料,可以初步满足要求。但是由于这种复合结构有明显的界面,界面两侧材料的物理、化学性质有很大差异,当被左边(外壳)加热到高温后,由于金属和陶瓷的膨胀系数相差非常之大,就会在界面处产生巨大的热应力。这种热应力会导致涂层剥离、脱落和损坏,往往引起重大事故的发生。

自从 1986 年美国挑战者号航天飞机发生爆炸事故以来,出于安全的考虑,提出了必须研究开发一种全新的、能在极严酷环境下长久使用的、缓和热应力型的超耐热材料。梯度功能材料的概念就是在这样的背景下提出来的。图 1.4.2(c)就是一种耐热、耐摩、高强度的梯度功能材料,它的耐温一侧配置耐高温的陶瓷材料,里侧配置导热性和机械强度优良的金属,在两侧间金属与陶瓷的相对比例以及组织呈连续地变化,这样就消除了金属-陶瓷的界面。这种结构当两边有很高温度差时不会产生巨大的应力失配。

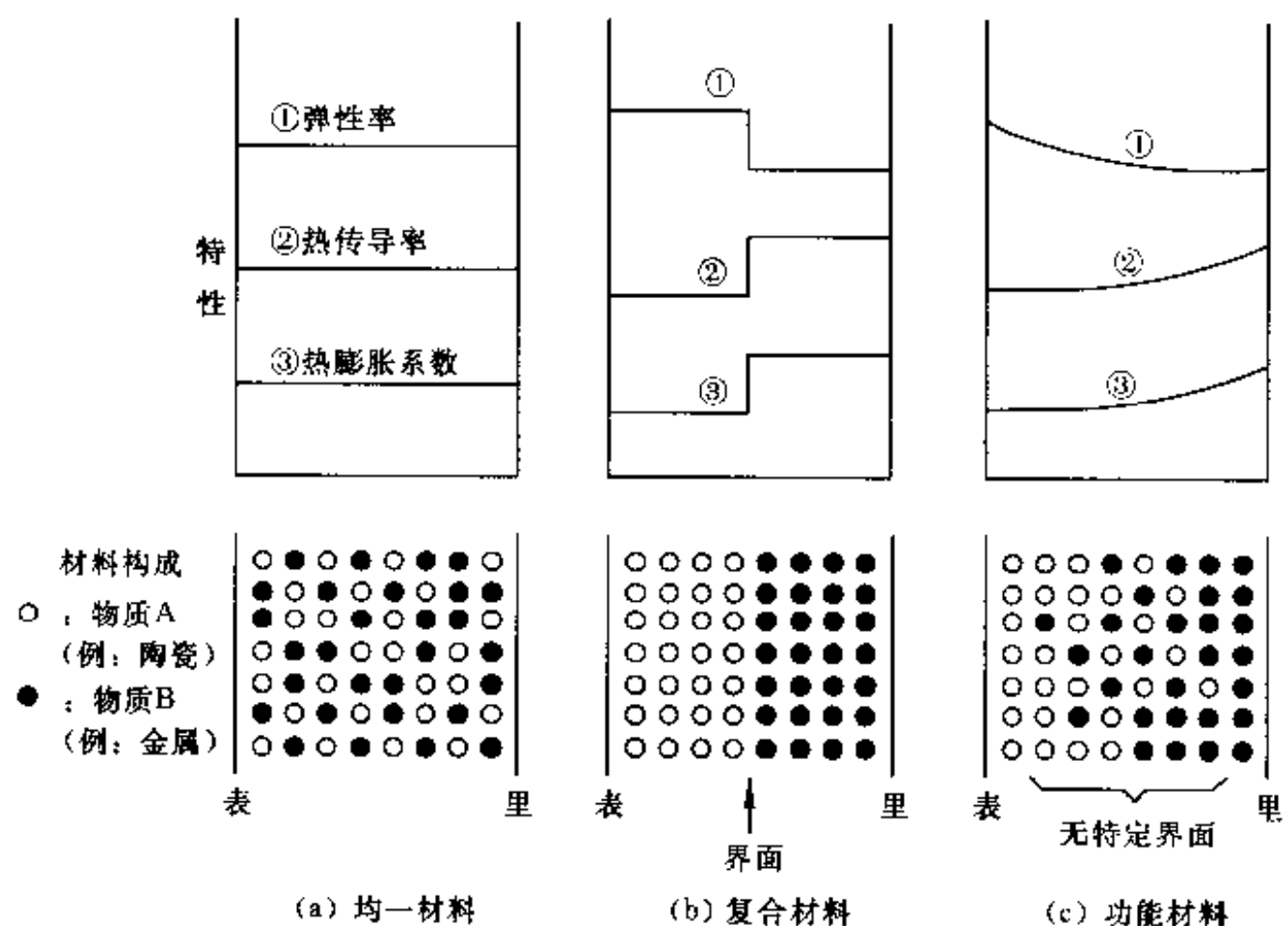


图 1.4.2 三种材料断面结构和内部各种特性变化

通过上面的讨论,我们可以看出所谓梯度功能材料是“一种功能在空间和时

间上连续变化的材料”^①, 梯度功能材料(functionally gradient materials, FGM)又称倾斜功能材料。梯度功能材料不仅是用于下一代航天飞机的机体和发动机的耐热材料, 还能广泛应用于电子、医疗、仿生、光学、化学和建筑等方面。

2. 梯度功能材料的种类

梯度功能材料的设计思想是在材料制备过程中, 连续地控制材料的微观要素(包含组成、组织、亚结构和空隙等), 使材料内部不存在明显的界面。因此梯度功能材料可以集各种单一组元的最佳优点, 来获得某种特殊性能(具有一维、二维或三维梯度变化)的新材料。

从材料的变化来看, 梯度功能材料可分为梯度功能涂复型(在材料表面形成组成的涂层)、梯度功能连接型(粘接在两个基体间的连接组成或梯度变化)和梯度功能材料本身(组成一侧到另一侧的结构材料)。从材料组合方式来看, 梯度功能材料可分为金属-金属, 金属-陶瓷, 陶瓷-陶瓷, 玻璃-金属, 玻璃-玻璃等多种组合方式。

3. 梯度功能材料的主要制备方法

(1) 物理、化学气相合成法

物理沉积(PVD)和化学沉积(CVD)都是采用气相方法来生成材料, 在沉积过程中通过控制气体组分, 可以获得从金属、半金属往陶瓷连续变化的梯度功能材料结构。气相合成法是向基片(衬底材料)沉积薄膜, 膜厚控制在1mm以下。因而适合制作致密组织和具有微小组成变化的材料, 控制得好可以获得分子级的混合型梯度功能材料。

物理气相沉积法(PVD)有真空蒸发法、溅射法、离子镀膜法等。化学沉积法(CVD)主要是加热分解含金属元素和半金属元素的卤化合物气体, 使金属或半金属在基片表面析出。PVD法和CVD法都能获得满意的梯度功能材料, 两种方法的主要差别是在CVD方法中基片加热的温度较高, 因此两种方法获得的材料特性也有所差别。近期集中两者优点开拓出了PVD、CVD融合技术, 合成了Ti向TiC、SiC向C变化的多层梯度功能材料。

(2) 粒子排列法

将金属和陶瓷粉末或纤维状原料按一定比例组成梯度分布填充、压密后进行烧结, 就可以得到梯度功能复合材料。这种按照一定组成梯度使颗粒在材料内部进行排列的方法称粒子排列法。

从当前的技术水平来看, 陶瓷制备、粉末冶金方面, 在粉体制造、坯体压制、烧结等都有相当先进的工艺可以采用。关键是如何混合粉体和控制粉料中成分的梯度。

^① 这是日本梯度功能材料研究会对梯度功能材料的定义。

制造梯度功能复合材料的粉体是将原粉体按照设计的组成混合并调整粉体的流动性,按梯度设计的成分分段叠层填充,或采用粒子喷射技术,将梯度组分填充到模具之中。

分段填充法是将粉末分层填加在模具内,这比较容易控制各层的组成和异种成分的混合状态。其缺点是组成上不连续的部分亲和性较差,在压缩成型或烧结过程中易开裂或剥落。粒子喷射技术法可以获得连续组成,但由于粒子的流动性和粒子的动量,致使在进行连续组成的同时发生粒子堆积和上下层交叉等问题。

用于热应力缓和的超耐热梯度功能复合材料,应该使高温一侧与耐热的陶瓷组合,低温一侧与金属或塑料组合。为了强化金属材料,改善陶瓷的韧性,必须加入纤维,并使混合分散。可供采用的为 Al 和 Ti 之类的重量轻而强度高的金属粉末,以及铁系合金或耐热合金粉末等。陶瓷材料则可选用氧化物、氮化物和碳化物。纤维可用碳纤维,或一些氧化物、氮化物、碳化物的晶须。

(3) 等离子喷镀法

利用等离子技术可直接将粉末逐层地固定在基体上。等离子体喷镀有异种粒子单独喷镀和异种粒子同时喷镀两种方法。

异种粒子单独喷镀技术中采用二台喷枪分别喷出金属和陶瓷,经计算机控制以确定材料中的梯度,但是在喷镀过程中会发生电弧干扰。异种粒子同时喷镀是采用单一的喷镀方式,单独的喷管分别从各自入口向喷枪同时输送异种粉料,所以不会发生电弧干扰,但其缺点是很难选择到适合材料特性的喷镀条件。

目前正在研究减压等离子喷镀,以解决上述两种方法中遇到的困难。

(4) 自蔓延高温合成法

自蔓延高温合成法 (self-propagating high temperature synthesis process) 是利用化学反应的自发热的热量合成高密度材料的一种方法。这种方法是 1967 年首先由苏联的 Merzhanov 等人提出来的,日本人称“自己发热、自己燃烧、自己传播、燃烧合成法”,比较普遍的称呼是自发热反应法 (SHS)。

用自蔓延高温合成法来制备梯度功能复合材料,具有梯度成分调整和控制比较容易等优点。目前已用自蔓延高温合成法制成 $\phi 30\text{mm}$ 圆片 TiB-Cu 系梯度功能复合材料。它是在之间加入 Ti、B、Cu 粉末,在模具中混合粉末成分从到连续变化然后加压自蔓延而成。

4. 梯度功能材料的研制过程

梯度功能材料的研究开发,最早始于 1987 年日本科学技术厅的一项“关于开发缓和热应力的梯度功能材料的基础技术研究”计划。由于梯度功能材料是根据高科技的需要而提出来的,通常在自然界很少存在,所以这种材料的研究开发与一般材料有所不同,它大致可分为以下三个过程。

(1) 材料设计

在材料设计方面需要考虑的内容如表 1.4.5 所示。为了要得到梯度功能材料,首先要根据实际需要,进行材料内部组成和结构的梯度分布设计。这种方法与以往的根据材料的性质来确定其用途刚好相反,所以称逆设计法。

表 1.4.5 梯度功能材料设计时应研究的内容

研究内容	研究目标
关于梯度功能材料设计所需数据推定的技术	确立不同合成方法中进行微观组织分析和梯度物性数据的推定技术
关于建立梯度功能材料的理论模型和热应力解析方法的研究	将梯度功能材料设计中热应力最小化的基础理论公式化和开发解析程序
关于计算机辅助梯度功能材料设计系统的开发	将以上成果编入专家系统,运用逆设计方法确定最佳组成和组织分布

图 1.4.3 是用于缓和热应力超耐材料为例的逆设计法的流程图。在设计中首先设定使用的热环境和构件形状,以知识库为基础,选择可供合成的材料组合和制造技术,然后选择表示组成梯度变化的分布函数,以材料数据库为依据进行温度和热应力的解析计算,几经反复直至得到使热应力最小的组成和结构的梯度分布,将设计结果提供给材料合成部门。

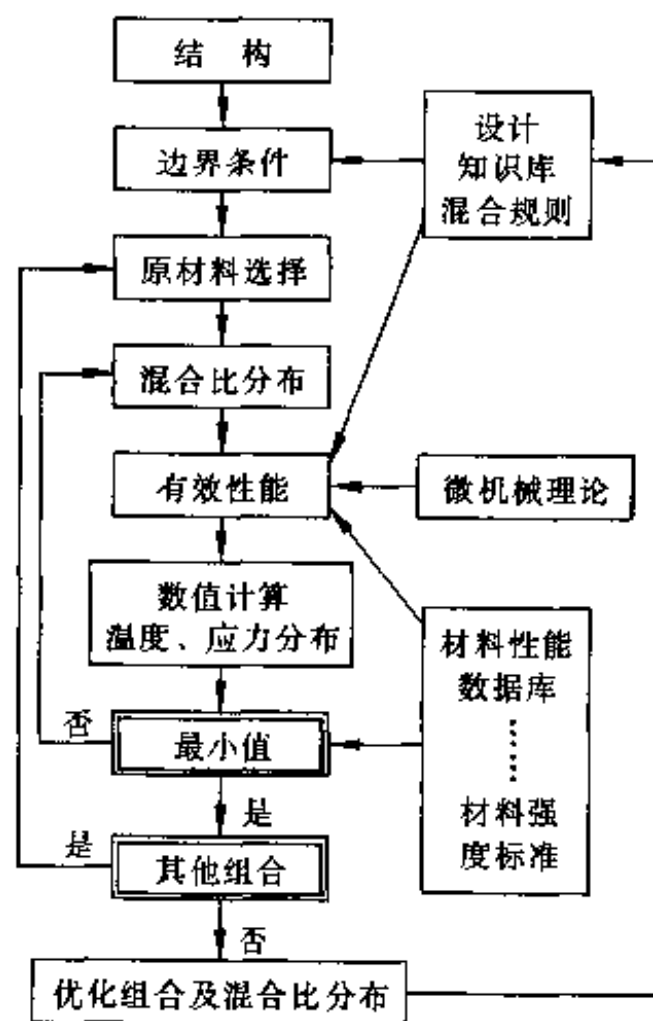


图 1.4.3 用于缓和热应力超耐热材料的逆设计法流程图

(2) 材料合成

根据材料设计提供的最佳梯度组成,研究、分析、采用获得符合实际需要的梯度功能材料。目前可用的方法较多。已合成的有 Ti-TiN、Ti-TiC、C-SiC、ZrO₂-W、ZrO₂-W、ZrO₂-Mo、ZrO₂-3Y₂O₃-Ni、Cu-TiB₂ 及 Ni-TiC 等多种梯度功能材料。

(3) 特性评价

梯度功能材料由于其内部性质(如热性质、力学性质)呈梯度变化,因此很难用常规的方法来对其性质进行评价。如陶瓷是脆性的,金属则富有延性,两者力学性质相差很大,若采用同一试验方法的话,很难对材料性质作出正确的评估。因此,需要确定新的一整套标准化试验方法来评定梯度功能材料的特性。由于梯度功能材料的特性评价涉及热力学、液体力学、材料力学、材料工程学多种学科领域,以上标准的建立需要这些学科的协作,目前尚没有统一的标准。表 1.4.6 是梯度功能材料特性评估需要考虑的有关内容。

表 1.4.6 梯度功能材料特性评价的主要内容和可用的手段及目标

评价的内容	可采用的方法或研究目标
关于局部热应力的定量评价	激光超声波技术
热冲击	激光加热和声发射技术
机械强度	确立超高温下破坏强度的评价方法
热疲劳	热疲劳机理的阐明和热疲劳寿命准则的确立
隔热性能	高温落差试验和各种模拟实际环境下的隔热性、耐久性试验评价

对梯度功能材料性能的测试结果应及时反馈给材料设计部门和建立梯度功能材料特性数据库。

通过以上介绍,我们可以看出,梯度功能材料属于高科技领域,它的研究方法与一般材料不同,是以材料设计、合成和评价为主体。在这里,计算机辅助设计和专家系统起着关键性的作用。

5. 梯度功能材料的应用

最先提出梯度功能材料是为了航天飞机使用的全新的、可在严酷环境下长久使用的缓和热应力超耐热材料,而且被认为在自然界中是不存在的材料。随着研究的深入,人们发现在人体上就存在梯度功能材料,如牙齿就是一种天然的梯度功能材料,不仅设计精巧,而且可以在低温下合成。梯度功能材料性能优良,它的应用范围也相对广泛,表 1.4.7 为梯度功能材料的主要用途。

表 1.4.7 梯度功能材料的应用

期待的功能和效果	应用领域	材料组合和特性
核功能	第一壁及周边材料 电绝缘材料 等离子体计测、控制用窗材	耐放射性、耐热应力 电绝缘性 透光、耐放射性
结合功能 可使以往不能结合的材料牢固地结合在一起	陶瓷发动机 耐磨性机械部件 耐热性机械部件 耐蚀性部件及其他部件	陶瓷和金属 玻璃和金属 塑料和金属、异种金属 异种塑料和异种陶瓷
生物医学功能 与以往的材料相比,生体相容性、信赖性提高	人造齿 人造骨 人造关节 人造器官	陶瓷的气孔分布的控制 陶瓷和塑料 陶瓷和金属 生体用有机材料的梯度组成控制
电磁功能 性能提高、轻量化和小型化	陶瓷过滤器 陶瓷振荡器、超声波振子 磁盘、永久磁体 多元复合电子部件 硅半导体、化合物半导体混合 集成电路,长寿命加热器	压电体的梯度组成 磁体的梯度组成 金属的梯度组成控制 硅和化合物半导体
传感器 测量精度的提高 严酷环境下的测定	与固定器件一体化的传感器 与媒体匹配良好的音响传感器 声纳、超声波诊断装置	传感器与固定件材料间梯度组成 压电体的梯度组成
光学功能 高性能光学部件	高性能激光标尺,大口径 GRIN 透镜、光盘	光学材料的梯度组成高性能光学部件
化学功能 (民用领域)	功能性高分子膜催化剂,燃料 电池,纸、纤维,食品,建材	金属、陶瓷、塑料、玻璃、蛋白质、水泥

作为一种新型功能材料,梯度功能材料用途范围广泛,性能独特,制备方法也各不相同,还有许多问题有待解决。目前的重点主要在以下三个方面:

① 尚需进一步研究探索统一的、准确的材料模型与力学模型;

② 目前制备出的梯度功能材料尺寸太小,结构简单,如 TiC/Ti , ZrO_2/Ni 和 TiB_2/Cu 等样品的尺寸直径仅为 30mm,尚不具有实用价值。下一步的目标为 $300\text{mm} \times 300\text{mm}$,厚 1~10mm 的样品材料,制备方法也有待改进和发展;

③ 梯度功能材料的特性评价及标准有待进一步解决,计算机模拟工作尚需继续深入下去。

参考文献

- [1] 方俊鑫, 陆栋. 固体物理学(上册). 上海: 上海科学技术出版社, 1981
- [2] 徐毓龙, 阎西林, 贾宇明, 罗佳慧, 曹全喜. 材料物理导论. 成都: 电子科技大学出版社, 1995
- [3] 陈坤基. 非晶半导体物理引论. 北京: 中国学术出版社, 1987
- [4] 汪克林, 杨金龙. 准晶态物理进展. 近代物理学展望. 合肥: 中国科技大学出版社, 1988
- [5] 王良御, 廖松生. 液晶化学. 北京: 科学出版社, 1988
- [6] 吴大诚, 谢新志, 徐建军. 高分子液晶. 重庆: 四川教育出版社, 1988
- [7] 一濑升, 尾崎义沼, 贺集一郎. 超微颗粒导论. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1991
- [8] 张立德, 牟秀美. 开拓原子和物质的中间领域—纳米微粒与纳米固体. 物理, 1992, 21(3): 167
- [9] 都有为. 超微颗粒的物理特性. 材料导报, 1992, 5(7)
- [10] 王广厚, 韩民. 纳米微晶材料的结构和性质. 物理学进展, 1990, 10: 248
- [11] 温树林等. 纳米固体的晶界结构. 自然科学进展-国家重点实验通讯, 1993, 3: 412
- [12] Zhu X. X-ray Diffraction Studies of the Structure of Nanometer-Sized Crystalline Materials, *Phy. Rev.*, 1987, B35: 9085
- [13] R Birringer, et al. Nanocrystalline Materials of a Novel Structure with Gas-like Disorder. *Phy. Lett.*, 1984, 102A: 365
- [14] Jiang Xing-Xiang et al. Sintering Characteristics of Microfine Zirconia Powder. *J. Mater. Sci.*, 1994, 29: 121
- [15] 李长华. 俄罗斯的纳米级超微细粉末材料. 材料导报, 1995, 2: 75
- [16] 黄昆. 半导体超晶格和微缺陷. 物理, 1991, 20: 321
- [17] 黄昆. 半导体物理学发展各简况. 物理, 1993, 22: 257
- [18] 李名复. 半导体物理学. 北京: 科学出版社, 1991
- [19] 金怀诚. 半导体超晶格. 近代物理学展望. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1988
- [20] 闵乃本. 介电体超晶格与微结构研究. 自然科学进展, 1994, 4: 543
- [21] 韩伟强, 韩高荣, 丁子上. 非晶半导体超晶格研究进展. 材料导报, 1995, 2: 36
- [22] 鲍希茂. 发光多孔硅. 物理学进展, 1993, 13: 282
- [23] 俞鸣人, 王迅. 多孔硅发光机理的新探索. 物理, 1995, 4: 212
- [24] 李建军, 魏希文, 万明芳. 一种新型半导体材料-纳米晶硅. 半导体杂志, 1993, 19: 34
- [25] 韩伟强, 韩高荣, 丁子上. 纳米硅薄膜结构特性研究. 半导体学报, 1996, 17: 406
- [26] 何宇亮, 白春礼等. 纳米硅界面结构的微观特征. 半导体学报, 1994, 15: 71
- [27] 余明斌等. 纳米硅薄膜的电致发光致发光. 半导体学报, 1995, 16: 913
- [28] 姚熹, 张良莹. 精细复合功能材料. 物理, 1992, 21: 99
- [29] 师昌绪主编. 新型材料与材料科学. 北京: 科学出版社, 1988
- [30] R E Newnham et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, 74: 463
- [31] 郭秀芬. 倾斜功能材料的开发动向. 压电与声光, 1994, 15: 14
- [32] 苏波. 先进复合材料过去、现在和将来. 材料科学与工程, 1993, 11: 7
- [33] 冯端, 金国钧. 凝聚态物理学的新进展. 物理学进展, 1990, 10: 375
- [34] R E Newnham. *Structure-Property Relations*. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg New York, 1975

第 2 章

材料的表面与界面

§ 2.1 材料的表面

2.1.1 表面的定义

相与相的交界面称界面(interface boundary),通常将气相与凝聚相的交界面称为表面(surface),都是凝聚相的交界区为界面,同相晶粒之间为晶界,异相晶粒之间为相界,图 2.1.1 为各类界面示意图。

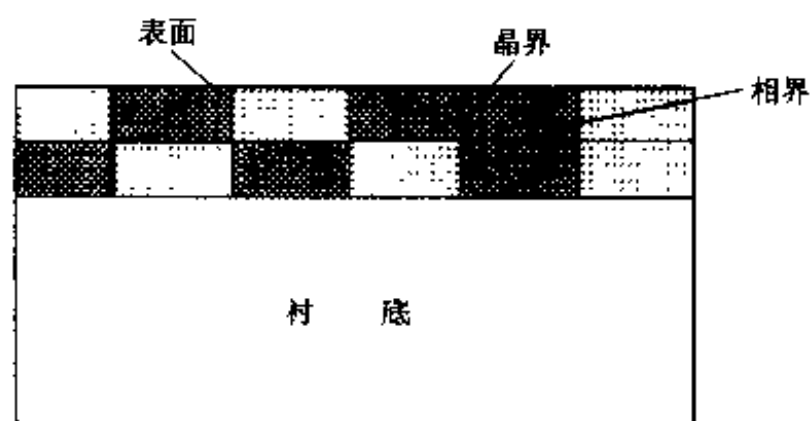


图 2.1.1 各类界面示意图

从晶体几何学或热力学上来看,表面是个几何面,所以没有厚度。吉布斯(Gibbs)首先从热力学的角度引进了表面的概念,并且进行了理论上的分析。从原子排列或电子运动的角度来看,表面不可能是个几何面,而应该是有有一定厚度的过渡区。这个过渡区的厚度同所研究的内容有关。

1. 表面的范围

从原子排列的角度来看,表面区原子的排列大概在几层原子厚度的范围内,并与体内的排列有差别,距离为 $0.5 \sim 2\text{nm}$ 。具体来讲,金属的表面区为 $1 \sim 3$ 层,半导体为 $4 \sim 6$ 层,绝缘体要厚一些,为十到几十层。从表面杂质的偏析或耗尽来看,表面区的杂质分布的范围约几十纳米到几百纳米。

根据材料的性质,表面区周期性势场的畸变,约有几十纳米至几微米。对于不同的材料,空间电荷区的范围为几纳米至几微米。

表面晶格畸变区和应力残留区,可达几十微米以上,具体的厚度与加工

方式有关。

经过研磨、抛光、切削之后,表面区晶粒的尺寸在几十至几百微米范围内有明显差别。

由上可见,针对不同的研究内容,表面区的范围是不相同的。

2. 理想表面与实际表面

一般说来,表面这个词,在不同场合可能有不同的意义:

(1) 理想表面

理想表面(ideal surface),是人们最早理解表面处原子的排列情况的。想象有一块无限大的晶体,从中间剖开,一分为二,这样就生成了表面。具体来讲,这个模型认为表面区原子的排列与体内完全一样,这就是在物理书或化学书上见到的表面原子排列图。下面我们将会看到,这种理想表面实际上在自然界中并不存在。

(2) 实际表面

在自然界中存在的表面称实际表面(real surface),实际表面的状态和性质与加工方式、周围环境等有密切的关系。通常按照其清洁程度分为未清洁过的表面,清洁表面和真空清洁表面等三种类型。

未清洁过的表面(uncleaned surface)是一些没有经过特别清洗过的表面,比较脏,其上有相当数量的污染物和吸附物。

清洁表面(cleaned surface)是经过一番清洁处理以后的表面。实际上即使是清洗得很“干净”,仍不会很彻底,例如,表面还可能存有氧化层和各种吸附物层。

表面经过彻底的清洗、烘干后,在一定的真空度下,经离子轰击除去表面的吸附层,并经退火处理后,保存在高真空或超高真空下的表面,称真空清洁表面(vacuum cleaned surface)。一般认为这种表面是非常清洁的,实际上,其清洁程度与具体的清洁工艺与真空度有直接关系^①。

2.1.2 清洁表面的原子排布

经过彻底清洗、烘干、溅射,并进行热处理后,保存在超高真空 $[10^{-12}$ Torr(托), $1\text{托}=133.332\text{Pa}]$ 下的表面,称清洁表面。实际上最“清洁”的表面应该是场离子发射后形成的表面,但因获得的表面积太小,无法得到实际应用。目前的所谓“清洁”表面,大都指的是经过轰击溅射,然后进行适当热处理后,保持在高真空下的表面。

由于在清洁表面的上方没有原子,表面原子会受到下层原子的“拉力”,如果表面原子没有足够的附加能量,将被“拉”到下层去,这部分附加能量称表面能,也称表面张力(液体有自行收缩的能力,故称表面张力)。假如表面

^① 例如在 $10^{-9}\sim 10^{-10}$ Torr 超高真空下,清洁表面仍吸附了一薄层外来原子。

的原子仍与体内原子一样排列(如我们在前面讨论的理想表面那样),就必须具有很大的表面能;为了减少表面能,使系统处于稳定状态,表面区原子的排列,应该作某种程度的调整。表面区原子排列的调整方式主要有以下两种。

1. 表面原子排列的调整

(1) 弛豫

弛豫(relaxation)是指表面区晶格结构保持不变,只是晶格常数有一个变化量 Δa , Δa 可大于零(晶格常数增加)也可小于零。离子晶体的清洁表面(以下简称表面),经常出现弛豫;研究中还发现,有一些金属的表面也存在弛豫结构。

(2) 重构

重构(reconstruction)时,表面区原子的晶格常数与结构都可能有所变化。为了使表面能尽可能小,所以,重构时表面区原子的排列方式与体内仍有一定联系(如晶格结构保持不变,晶胞参数有变化。在很多情况下,常常是晶格常数变大,或者原子排列偏转某一角度)。如硅的一种清洁表面 $\text{Si}(111)2\times 1$,表示衬底单晶(111)表面的原子也作(111)的排列方式,晶格常数在一个方向上与衬底一样,另一个方向则是衬底晶格常数的两倍。此外还有 $\text{Si}(111)7\times 7$ (重构晶胞比(111)面上原子排列的晶胞大7倍)等重构。重构与表面原子键的重新组合(如退杂化等)和吸附原子有关。

(3) 超结构

研究中发现,一些单晶金属的表面原子的重构排列与内部(衬底)原子的排列无直接关系,这种表面结构称超结构(super-structure)。超结构表面的原子实际上是作紧密堆积的,如Au和Pt(001)衬底表面的超结构,是一个与(111)面原子排列比较接近的结构。显然,这种结构也能有效地减小表面能。超结构由于这种结构的存在,而使X射线或电子衍射图上出现的附加条纹,并因此而得名。

弛豫、重构都是属于表面区原子自身调整,它们的排列如图2.1.2(b)、(c)所示。

2. 外来因素

(1) 吸附

我们知道,组成晶体时,原子间通过各种键力的相互作用来保持平衡,从而获得某种晶格结构的。显然,表面区原子的键力是没有达到平衡的(没有饱和),所以处于高能状态。若能通过吸附一些外来原子或分子(如 H_2 、 O_2 、 H_2O 等),使它们的化学键得到饱和,将会有效地减小表面能。如图2.1.2(d)所示。

(2) 合金

通过一些外来的原子与衬底原子间的互扩散,可以使系统的熵增加,从

而减小表面能,这种过程称“合金”,如图 2.1.2(e)所示。如吸附在金属表面的氧和碳通过扩散(反应扩散),还可生成氧化物或碳化物,这也有利降低表面能。合金与吸附的不同之处是外来原子进入了表面层中,这将会使熵的增加,而使系统的自由能减小。

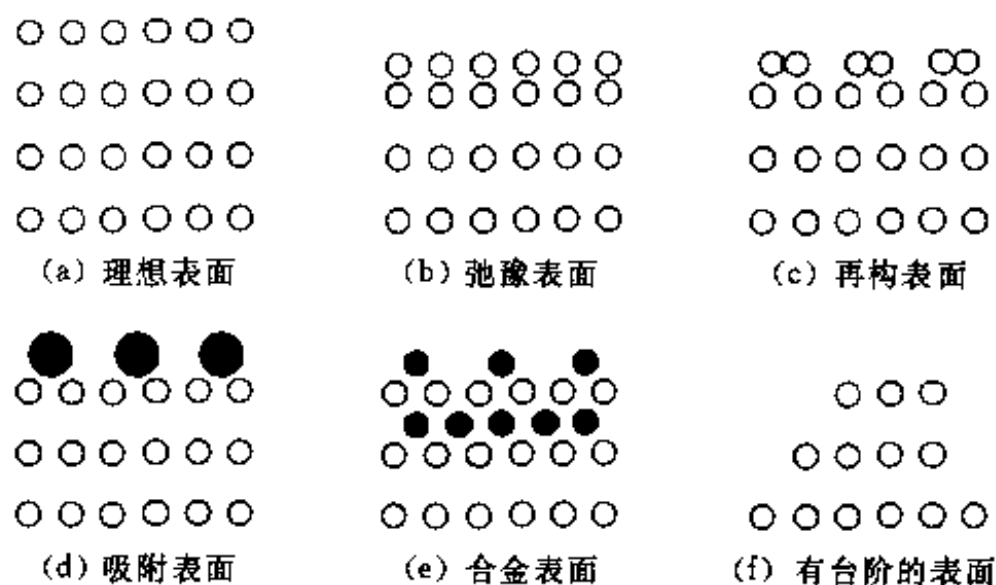


图 2.1.2 各种表面的示意图

到目前为止,表面产生的重构、超结构,除 $\text{Si}(111)2 \times 1$ 可以用杂化键退杂化来给予定量说明外,其他都无法从理论上给予满意的解释。研究中发现,吸附、解吸、表面杂质以及表面杂质与基底材料间的化学反应是引起重构的重要原因。

3. TLK 表面模型

前面是从原子间的结合、减小表面能等角度,来讨论表面原子排列的特殊性的。讨论中认为,表面原子排列有原子尺度的平整性。实际上,这种排列方式并不能达到自由能最小。因此,实际的清洁表面,不可能达到原子级的平整度和完整度。图 2.1.3 所示的是一个比较接近实际的清洁表面。

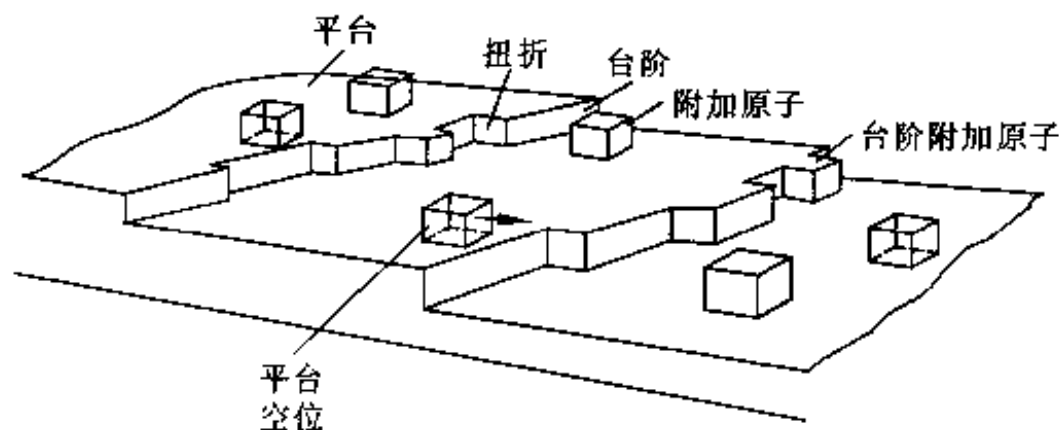


图 2.1.3 晶体表面微观形貌的示意图(显示平台、台阶、扭折附加原子及表面空位)

如图 2.1.3 所示,实际的表面(主要是针对单晶表面),不会是原子级的平整度,而是除存在各种形式的缺陷、吸附原子、分子外,还有平台(terrace)、台阶(ledge)和纽结(kink),这个模型称为 TLK 表面模型。

4. 清洁表面的缺陷

实际的清洁表面除了有原子级的不平整外(如 TLK 模型),还有各种形式的缺陷,如吸附原子、空位、空位团、位错等,这些也在图 2.1.2 中表示出来了。

必须指出,目前所谓的清洁表面,大部分是针对单晶材料而言。制备这种表面的主要目的是进行表面理论研究和制备半导体超晶格、异质结等之用。

2.1.3 实际表面

实际表面是指材料经过一般的加工(切割、研磨、抛光、清洗)后,保持在常温、常压下的表面。当然,有时表面也可能在低真空或高温之下。涉及的材料有:单晶、多晶、纳米材料和非晶,有时还包括粉体等的表面。

1. 表面外形和表面粗糙度

表面的不平整程度(最高点与最低点间的距离,起伏的波形)大于 10mm 时,为形状误差;在 1~10mm 时为波纹度;小于 1mm 则称表面粗糙度(surface roughness)。在微电子、电子材料与元件中,我们关心的是材料表面的粗糙度。

表面粗糙度,以前称表面光洁度。因为光洁度这个概念不确切(无论怎样平整光洁的表面,在显微镜下观察时,总是不平整的),后来改称粗糙度。

在微电子技术中,为保证器件和集成电路的性能与成品率,单晶硅片经切磨、抛光后,对粗糙度有严格的要求。对于薄膜、陶瓷材料和多孔材料,除表面不平整外,还存在气孔、裂缝,内表面等,此时的表面粗糙程度是用粗糙系数 R 来度量的。 R 的定义为

$$R = A_r/A_g \quad (2.1.1)$$

上式中 A_g 为几何表面面积, A_r 为包括内表面等在内的实际表面积(通过用吸附等方法测得)。

材料的粗糙度系数,与加工方式有非常密切的关系。如 $R = 6$ 的铝箔抛光后, $R = 1.6$;经阳极氧化(一种电化学腐蚀方法), $R = 200 \sim 900$ 。

表面粗糙度与加工方式的关系如表 2.1.1 所示,表中 σ 为隆起物的高度, β 为隆起物的宽度,如图 2.1.4 所示。

表 2.1.1 加工方式与表面粗糙程度的关系

处理方法	隆起物平均高度 $\sigma/\mu\text{m}$	隆起物平均宽度 $\beta/\mu\text{m}$	$(\sigma/\beta)^{1/2}$
喷砂打毛	1.4	13	0.33
金相抛光	0.14	150	0.03
	0.06	240	0.016
细抛光	0.014	480	0.006

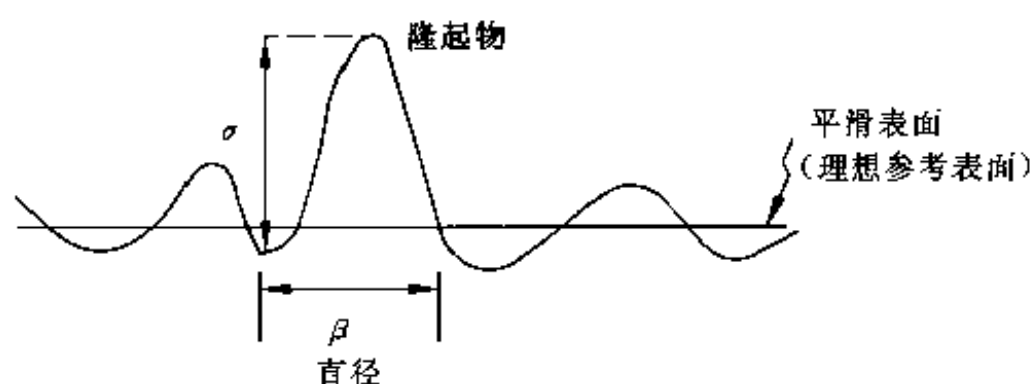


图 2.1.4 表面隆起物的高度与宽度图

2. 表面的组织

经过切磨、挤压、抛光等加工后材料的表面,在相当宽的范围内,晶粒的大小、结晶程度、应力畸变和显微组织等特征有明显的均匀性。

(1) 晶粒尺寸的变化

在切磨、抛光等机械加工中,会产生大量的热能,通常这些热量的分布是不均匀的,往往能使表面区局部熔化,然后又会迅速冷却而结晶。这样,就带来了表面层约 $1\mu\text{m}$ 范围内晶粒尺寸的不均匀性,特别是在距表面 $0.3\mu\text{m}$ (3000\AA) 范围内更为明显,具体的尺寸视加工工艺和材料的性质而定。

由粉体压制、烧结的材料,由于在表面区的受压情况、固相反应进行的程度等都会与体内不同,所以,表面区晶粒的尺寸与体内有较大的差别。从产品性能的一致性和生产中的可重复性等要求来说,总是希望表面与体内的差别要尽可能的小,所以需要在粉料粒径和粒径分布、造粒、成型、烧结等材料参数和工序操作上,进行仔细研究和严格控制。

(2) 贝尔比层

材料经过抛光后,表面有一光亮而致密的抛光层,其厚度约 $5\sim 100\text{nm}$,称贝尔比(Beilby)层。抛光粉或抛光膏中,有很细而硬的碳化硅、金刚石粉等磨料,通过加工中的来回打磨,原先高出的地区被削平;研磨时产生的高温,往往会导致局部熔化或增加表面原子的活动性,可将表面上的低坑填平,以上这些过程都有利于获得平整表面。还应该指出的是,实际上熔化和结晶过程时间很短,且会在抛光操作中多次反复发生,从而可能在表面形成非晶层。

金属和合金的贝尔比层中往往有一些非晶、微晶和金属氧化物,所以抛光后的表面非常平整、光亮、坚硬而有良好的抗蚀性。对于硬而脆的陶瓷等非金属材料,在抛光过程中容易发生开裂和局部破碎,所以它们的贝尔比层中,会夹杂有非晶、微晶、小晶块、裂缝、空洞和台阶等成分。

(3) 一个经抛光等机械加工后的金属的表面区

金属需经过打磨获得平整的表面后,才能进行抛光,机械加工过程中还会形成各种损伤区。图 2.1.5 是经过机械加工后的一个金属表面区的组织。

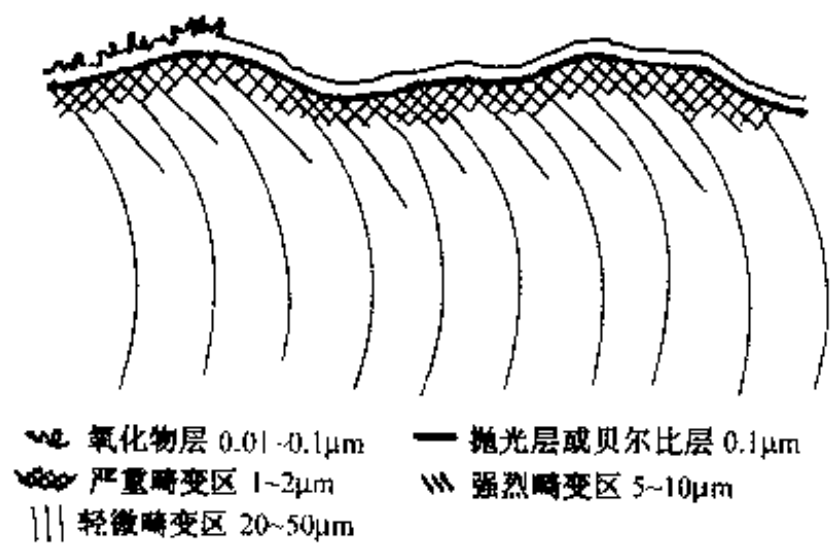


图 2. 1. 5 典型金属试样抛光后的表面形貌示意图

表面氧化物层厚为 $0.01\sim0.1\mu\text{m}$, 贝尔比层为 $5\sim100\text{nm}$, 严重畸变区 $1\sim2\mu\text{m}$, 强烈畸变区为 $5\sim10\mu\text{m}$, 轻微畸变区为 $20\sim50\mu\text{m}$, 此外还有残留损伤区可达 $100\mu\text{m}$ 。

对于一些金属和合金, 会在打磨时产生的疲劳裂纹等, 通常存在于表面下 $100\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ 的地区。这些损伤地区有大量的缺陷与残余应力等, 由于它们的存在, 往往导致杂质在表面的非平衡偏析、晶界的自发移动、材料老化、退化等种种过程的发生。

从材料的稳定性、器件的一致可靠性等要求而言, 经过机械加工的材料, 应采用一定的热处理工艺, 使表面一些活动性高的缺陷尽早消除, 其中最明显的是消除残余应力。

3. 表面的成分

由于吸附, 以及不同相的化学势不同等一些因素, 造成表面区的主成分、杂质浓度与体内可能有明显的差别。

(1) 表面杂质的偏析与耗尽

研究中发现, 表面区的杂质浓度比体内大, 这种组成有利于减小表面能, 也称偏析 (segregation); 当然也有相反的现象, 即表面区杂质浓度低于体内, 这种称耗尽 (depletion)。

① 表面(界面)区成分的偏析和耗尽

表面原子的能量只有比体内高时, 它才能够停留在表面, 否则它就被“拉”到下面去。为此, 表面(界面)有附加的表面(界面)能。由于杂质的原子尺寸、电负性与固有材料(母相)不同, 如果它们停留在表面能使表面能降低, 就形成偏析; 反之则形成耗尽。表 2. 1. 2 是二元合金中表面的富集元素。

表 2. 1. 2 二元合金表面的富集元素

合金	Au-Ag	Cu-Ni	Ag-Pd	Au-Cu	Fe-Cr	Au-In	Au-Ni
富集元素	Ag	Cu	Ag	Au	Cr	In	Au

所以往往会发生这样情况,由于表面存在的偏析效应,材料中成分的实际体浓度会与配方上的有偏差。

② 偏析公式

可以根据自由能最小的原则得出偏析公式,下式是在许多资料中广泛引用的梅克林(D. McAllen)公式:

$$\frac{c}{1-c} = c_0 \exp(-\Delta G/kT) \quad (2.1.2)$$

式中, c_0 为杂质(溶质)的体饱和摩尔分数, c 为偏析浓度, ΔG 为偏析自由能。通常杂质浓度较小($c \ll 1$), 故式(2.1.2)可近似表示为

$$c = c_0 \exp(-\Delta G/kT) \quad (2.1.3)$$

若 $\Delta G < 0$, 溶质进入表面后使吉布斯自由能下降, 故 $c > c_0$, 这就形成偏析; 若 $\Delta G > 0$, 即溶质进入表面后能使吉布斯自由能上升, 故 $c < c_0$, 这就形成耗尽。只要知道 ΔG 的表达式, 当确定体浓度后, 可用式(2.1.2)对表面浓度 c 进行估算。

③ 平衡偏析与非平衡偏析

前面的偏析公式由热力学方法得出, 根据热力学原理, 偏析区应该是原子尺度(纳米级), 这种偏析称平衡偏析。

从表面结构分析和检测的大量数据统计分析中发现, 在很多材料中, 偏析发生在约几十纳米到几个微米宽的范围, 这种偏析称非平衡偏析。

上面结果告诉我们, 实际中的偏析都是一些非平衡偏析。产生这种现象的主要原因是: 表面过渡区内存在许多空位、位错、晶界、晶格畸变等缺陷, 它们形成了一个明显的应力场并引起了相应的畸变能, 与主成分原子半径不同的各种杂质, 进入这些地区之后, 将有利于减小畸变能从而使表面区自由能降低, 所以就会形成各种非平衡偏析。

表面畸变区的缺陷分布、组成和宽度, 由材料的性质、加工方式、退火工艺等因素所决定。这样, 就使非平衡偏析受到多种因素的影响。

④ 偏析与耗尽对材料与元件性能的影响

偏析与耗尽, 会使体成分与配方设计的成分产生偏差, 所以在研究开发一种新型材料时, 确定配方要经过多次试验, 工艺也要有相对的固定性, 这一点对多元系更为重要。

偏析与耗尽往往会引起表面改性。偏析与耗尽对材料性能的主要影响有: 表面硬度、耐蚀性、蠕变、附着力、焊接特性、表面扩散、固相反应和潜象。对电磁性能的影响为: 表面态、界面态、陷阱和复合中心、表面电导、功函数、抗磁性和超导临界温度等。

(2) 金属与合金的表面成分

大多数金属都容易氧化, 它们存在于大气中时, 往往首先形成氧化层。氧化层的成分决定于环境温度、氧分压和材料性质等因素。

铁的表面,在 570°C 以上组成为:大气/ Fe_2O_3 / Fe_3O_4 / FeO / Fe ; 570°C 以下组成为:大气/ Fe_2O_3 / Fe_3O_4 / Fe 组成。铜的表面,在 1000°C 以下组成为:大气/ CuO / Cu_2O / Cu ; 1000°C 以上组成为:大气/ CuO / Cu 。

一般面言,在大气中金属表面的组成大致为:大气/高价氧化物/低价氧化物/金属。

合金的表面成分除了与环境温度和氧分压有关外,湿度、合金组分也起着重要作用。

我们以 Fe-Ni 系合金为例,在 1500°C 以下,它的表面成分为:

含有质量分数为 5% Cr 时:气相/ Fe_2O_3 / Fe_3O_4 / FeO / $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ / $\text{Fe} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ / $\text{Fe} + \text{Cr}$ 。

含有质量分数为 10% Cr 时:气相/ Fe_2O_3 / Fe_3O_4 / $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ / $\text{Fe} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ / $\text{Fe} + \text{Cr}$ 。

含有质量分数为 25% Cr 时:气相/ Cr_2O_3 / $\text{Fe} + \text{Cr}$ 。

Cr_2O_3 的致密性很好而且耐蚀,覆盖在表面可以防止生锈,而 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 结构疏松,当有水气存在时会逐步形成易于剥落疏松的铁锈。

(3) 化合物的表面

化合物半导体表面,有各种元素各自形成的氧化物。例如:经能谱检测,发现 GaAs 的表面有 As_4O_6 和 Ga_2O_3 ,厚度约 300\AA 左右。

陶瓷和金属氧化物的表面,则有氧空位,吸附的 OH^- 和 H_3O^+ (质子),以及表面区生成的非化学计量比化合物,如 AlO 、 TiO 等。

2.1.4 工业表面

材料的表面在工业环境下,会受到不同程度的污染,表面上可能存在各种覆盖物,这种表面称工业表面,如图 2.1.6 所示。

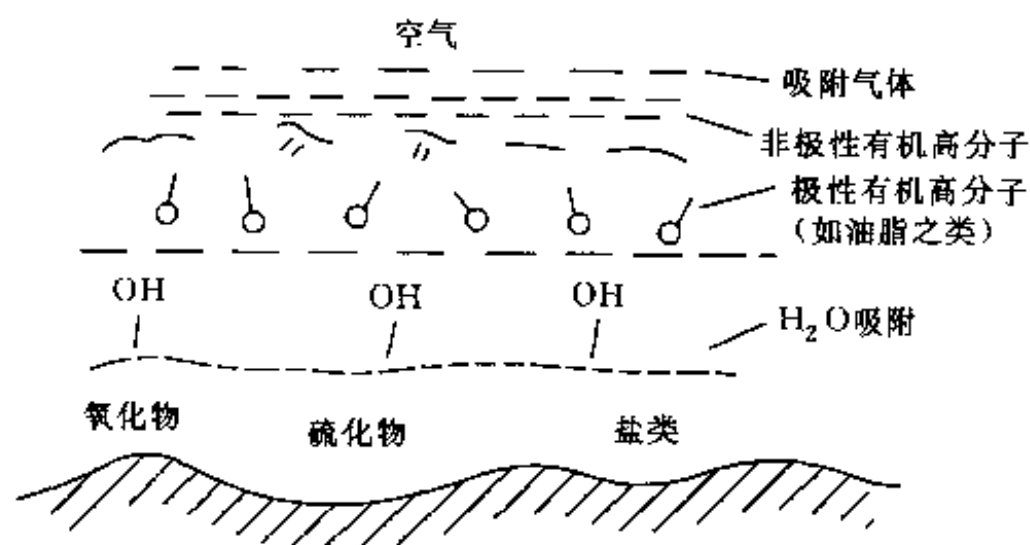


图 2.1.6 工业表面示意图

也正因如此,表面的清洗工艺非常重要。清洗后的保存也很关键;用手直接接触表面,容易造成钠离子污染,对电接触、附着力等都有严重影响;而且有的影响要较长时间才表现出来(几个月或几年),它们往往导致元件寿

命和可靠性的下降。

2.1.5 表面改性

表面改性(surface modification)又称表面优化,是借助离子束、激光、等离子体等新技术手段,改变材料表面及近表面区的组分、结构与性质,从而获得传统的冶金和表面处理技术无法得到的新薄层材料,或者使传统材料具有更好功能。

材料表面改性技术很多,发展非常快,大致可以分为以下几类:离子注入和离子束沉积;物理气相沉积;化学气相沉积;等离子体化学气相沉积;激光表面改性。对于物理气相沉积与化学气相沉积,已有较多资料介绍,下面简要介绍几种现代先进的材料表面改性技术。

1. 离子注入材料表面改性

离子注入(ion implantation)材料表面改性,就是在真空中离化气体或固体蒸气源,由引出系统引出离子束,将其加速到几千电子伏到几十万电子伏后,直接注入到靶室内的固体材料的表面,形成一定深度的离子注入层,改变表层的结构与组分,达到改善材料的力学性能和物理、化学性能的目的。对于非半导体材料的离子改性研究是英国于1970年开始进行的。随着对开发新材料需求的增长和基础研究的不断积累,离子注入材料表面改性的工作开展得非常活跃,处理的材料也逐步从各种金属材料扩大到聚合物和陶瓷等材料,目前正逐步进入推广应用阶段。离子注入金属材料表面改性可大大提高工具、零部件的耐磨性,如氮离子注入的钛人工骨,其磨损可降低三个数量级,大大延长了人工关节的使用时间,减少患者的痛苦。一些模具改性后使用率都可成倍、甚至百倍提高^[4]。

离子注入的主要物理参量是:能量;它决定离子在基体中能够达到的浓度;剂量;主要决定注入层的厚度;剂量率;单位时间内靶室中样品接受的注入剂量。

作为材料表面改性技术的金属材料离子注入,具有以下的一些特点:

① 几乎所有的元素都可以注入,因而不受固溶度的限制。例如铜和钨在液态时很难互溶,但采用将钨离子注入的办法,能得到钨在铜中的置换式固液体。

② 溶解度可以很高,可形成一般方法难以得到的非平衡结构与合金相。

③ 可在室温或低于室温下进行表面处理,这样能较好地保持精密工件的几何尺寸、形状,并能使光洁度不变。

④ 只改变材料的表面特性,而不影响材料的内部结构和性能。

⑤ 注入离子的深度、浓度、分布均易于控制和重复,还可用微机控制各种参数和整个操作过程,比较方便可靠。

⑥ 由于注入离子的浓度有一过渡层,因此表层与基体之间不存在不连

续的界面,故表层与基体之间结合力特强。

当然,离子注入也有不足的地方,如注入层较薄,一般只是几十埃到几千埃。不能满足某些材料的要求,同时费用也相当昂贵。

2. 等离子体源离子注入

等离子体源离子注入(plasma source ion implantation, PSII)与常规的离子注入不同,在等离子注入时,待注入的靶直接置于等离子源内,而脉冲偏置到一个高的负电位上,围绕靶形成等离子体鞘层,离子轰击整个靶。等离子体鞘层的厚度由等离子体的密度、靶的曲率半径和施加的电压确定;随后的靶层扩展取决于等离子体电子温度和离子质量。等离子体源离子注入波形的脉冲长度应选择得足够短,这样可使扩展的靶鞘层既不接触真空室壁又不接触环绕邻近的鞘层,因而可以对多个靶同时注入。

等离子体离子注入能有效地把离子注入到材料表面改性所需的浓度,所以能有效地改善材料的耐磨性与显微硬度,提高了材料的使用寿命。如镍铁合金经等离子源离子注入后,磨损速度减少约五倍。等离子体源离子注入设备比较小,造价低,维护和运行比较方便,有较大的生产能力,能加工较大的靶片。

3. 离子束沉积

离子束沉积(ion beam deposition, IBD)有两种不同的工作方式。一种称一次离子束沉积,即离子束由需要沉积薄膜材料的元素组成,并以低的能量(约 100eV 或更低)直接沉积到基体上,可以单原子离子或以离子团束的形式进行沉积(图 2.1.7 (a))。另一种称二次离子束沉积,或叫离子束溅射沉积,这种方式中,离子束一般是惰性气体,或是反应性气体,能量较高(几百到几千电子伏)。离子束打在靶上,靶由要求沉积的材料组成,离子使靶材料溅射后沉积到基体上(图 2.1.7 (b))。与常规的二极溅射的方法不同,离子束沉积容许基体与离子源之间有较大的间隔。这种结构使基体温度、气体压强、沉积角度以及生长薄膜类型等都容易控制。

一次离子束沉积与中性粒子沉积相比,具有以下一些优点:沉积能量可以控制,束可以聚焦,可对束进行质谱分析以制备高纯度的薄膜,例如用此法已制备出类金刚石膜,二次离子束沉积可以用于沉积化合物薄膜。

4. 离子束增强沉积

离子束增强沉积(ion beam enhanced deposition, IBED)是一种将离子注入和薄膜沉积两者融合为一体的材料表面改性新技术。通常是在基体上沉积薄膜的同时,用数十电子伏到数万电子伏能量的离子束进行轰击,利用沉积原子和注入离子间一系列的物理化学作用,形成具有特定性能的化合物薄膜。其原理示意图如图 2.1.8 所示。

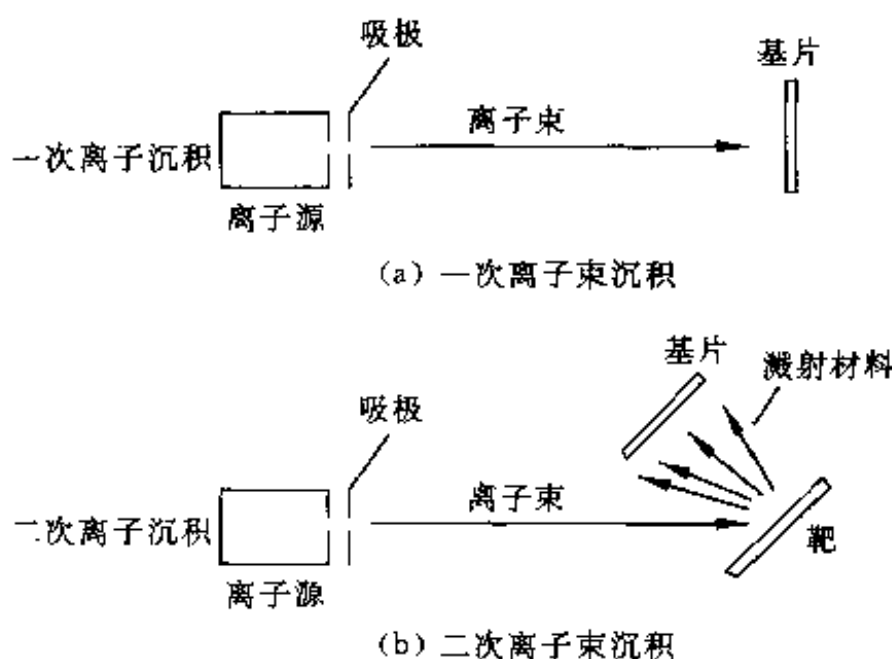


图 2.1.7 离子束沉积示意图

离子束增强沉积的突出优点为：

- ① 原子沉积和离子注入参数可以精确地独立调节。分别选用不同的沉积和注入元素，可以合成多种不同组分和结构的膜；
- ② 可在较低的轰击能量下连续生长几微米厚、组分一致的薄膜；
- ③ 可在常温下生长各种薄膜，避免了高温处理材料及精加工部件尺寸的影响；
- ④ 在膜和基体界面形成连续的混合层，使粘着力大大增加。从加工方式，可分为动态混合与静态混合两种。前者是在沉积的同时伴随一定能量和束流的离子束轰击进行薄膜生长；后者是沉积一层几埃至几十埃的薄膜，然后再进行离子束轰击，如此反复多次生长薄膜。

离子束增强沉积是一个十分复杂的过程，包括物理效应、化学效应，而且这是一种非平衡热力学过程。一般认为，离子注入时的物理效应和注入过程中的化学效应同时起作用。离子注入中的物理效应包括离子和原子碰撞、原子迁移、增强扩散、成核、溅射、升温、再结晶等。注入过程中的化学效应包括电荷积累、轰击离子对生长膜表面原子的化学激活、化学键的形成等。离子束增强沉积的效果与轰击离子对生长膜的化学激活、化学键的形

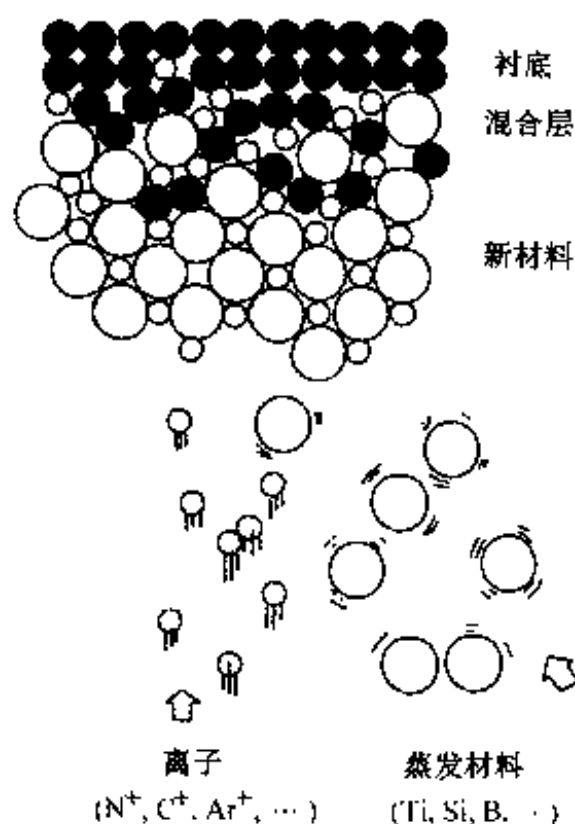


图 2.1.8 离子束增强沉积原理示意图

成等。离子束增强沉积的效果与轰击离子的种类密切相关,这时化学效应起主要作用。对于经离子束增强沉积 BN, Si_3N_4 , AlN, TiN 之类的化合物膜,其良好的物理化学性能无疑是由于形成了完整化合物或合金的结果。

离子束增强沉积技术可以提高膜与基体间的附着力,改善膜的耐蚀性和耐磨性,并能改变膜的应力,提高光学、磁学性质。

离子束增强沉积技术的前景较好,作为一种改性的新技术,这项技术尚处于实验室阶段,主要的困难在于设备较复杂,成本高,不易大批量处理。

§ 2.2 材料的界面

2.2.1 界面的定义和种类

相与相的交界面称界面(boundary or interface)。对于单相体固态凝聚体来说,若是多晶结构,晶粒与晶粒间的交界区称晶粒间界(grain boundary, GB),也有资料上称晶界或粒界。若凝聚体是多相系统,各相间的界面称相界(phase boundary, PB)。有规则而可控的交界面(实际上它们应为相界),则称分界面(interface),interface 又译作界面或内界面。界面现象在复合材料、超晶格材料、薄膜材料、涂覆材料中比较普遍,对这些材料的性能起着非常大的影响作用,如复合材料中界面层(相)对发挥材料的功能(力、电、光、热、声、磁等)起着传递、阻挡、吸收、散射和诱导作用,从而导致复合材料中各组分之间呈现协同作用。

2.2.2 晶粒间界

单相多晶材料中,晶粒与晶粒间的过渡区,称晶粒间界(GB)。根据晶界区原子排列的相位差(晶界角的大小),有以下几种晶界的类型。对于电子材料常用的是多晶,在此重点讨论大角度晶界,其他的晶界只作简单介绍。

1. 堆层错和双晶

(1) 层错

一些由原子作密排面排列成的晶体,如

面心立方 $\cdots\text{ABCABCABC}\cdots$ 密排层沿[111]方向;

六角密积 $\cdots\text{ABABABAB}\cdots$ 密排层沿[0001] c 轴方向。

Nabarro 和 Frenk 用 \triangle 表示正常顺序: $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$; ∇ 表示逆序: $C \rightarrow B \rightarrow A \rightarrow C$ 。这样,以上堆积可用符号表示为:

面心立方 $\cdots\text{ABCABCABC}\cdots$ 六角密堆积 $\cdots\text{ABABABAB}\cdots$
 $\cdots\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle\cdots$ $\cdots\triangle\nabla\triangle\nabla\triangle\nabla\triangle\nabla\cdots$

由上可见,采用这种原子堆积用符号后,两种密堆积规律性非常明显,如图 2.2.1 所示。

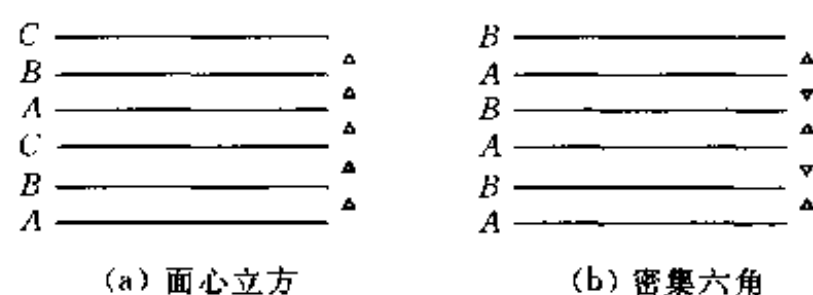


图 2.2.1 堆垛层序

假如,晶体在生长过程或加工时,发生了层与层间的错位(层与层之间相互运动),造成错排,如下所示:

...ABCABACBC... 多了一层 A;

...△△△△▽▽△△△△△...

...ABCABCBABC... 缺了一层 A。

...△△△△△△▽△△△△△△...

原子的堆积大概在一层的范围有错排,显然,这种缺陷是二维的,称堆垛层错(stacking fault, SF)。图 2.2.2 为三种堆垛层错。



图 2.2.2 堆垛层错

层错处原子畸变范围大约是一个原子的距离,作面状分布,形成能比较小。堆垛层错可以在晶体生长、外延、冷加工(挤、拉)和相变等过程中发生。碳化硅是化合物中最容易生成堆垛层错的一种材料。

(2) 双晶界

在一些单晶材料中或多晶材料中的局部地区,从原子排列上看,两部分的关系,通过某个面互相成为镜面对称,在这个对称面附近,原子排列发生了二维的畸变,对称面称双晶面又称孪生晶界(twin boundary)。

在层错或双晶面处的缺陷区,原子畸变发生在原子尺度,而且两边都有固定的相位,所以,可以认为是一种轻微的畸变。但对于单晶材料来说(特别是完整程度较高的 Si、GaAs 等微电子材料),层错对少子寿命、原子扩散的均匀性等都有严重影响。所以,在单晶微电子材料中,层错是一种重要的缺陷。微电子材料研究中对这种缺陷十分重视,研究也比较深入。对于多晶材料和陶瓷材料来说,它们中其他缺陷浓度远远超出层错或双晶,但以往较少提及。随着电子显微镜和扫描探针技术的普遍应用,20 世纪 90 年代以来已开始注意到氧化物中的层错与双晶面的研究,而且在讨论和解释高温超导、晶界层电容器、压敏电阻等性能时,已开始注意到这些缺陷对材料的影响。

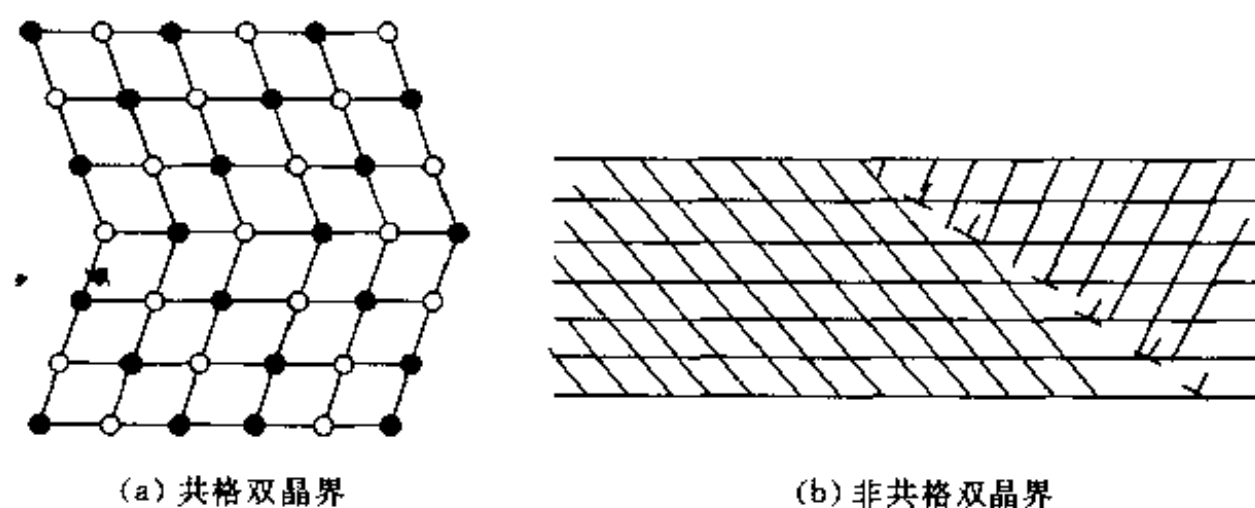


图 2.2.3 面心立方晶体的双晶面

2. 晶粒间界

(1) 小角度晶界

两晶粒交界面上原子排列相位上相差的角度称晶界角,如图 2.2.4 所示。设晶粒 1 的 $[111]$ 面与界面的交角为 θ_1 ,晶粒 2 的 $[111]$ 面与界面的交角为 θ_2 ,则晶界角 $\theta = \theta_1 + \theta_2$ 。若 $\theta_1 = \theta_2$ 称对称晶界;否则称非对称晶界。 $\theta \geq 10^\circ$ 称大角度晶界, $\theta < 10^\circ$ 称小角度晶界。与表面一样,晶界是个过渡区,有一定的宽度。

对于 $\theta < 10^\circ$,特别是晶界角为几度的那些晶界,它们的结构可以较好地用位错模型来描述,这时的晶界可以看作是一系列相隔一定距离的棱位错所构成。显然,晶界应有相当的宽度,不再像层错那样只有一个原子厚度。

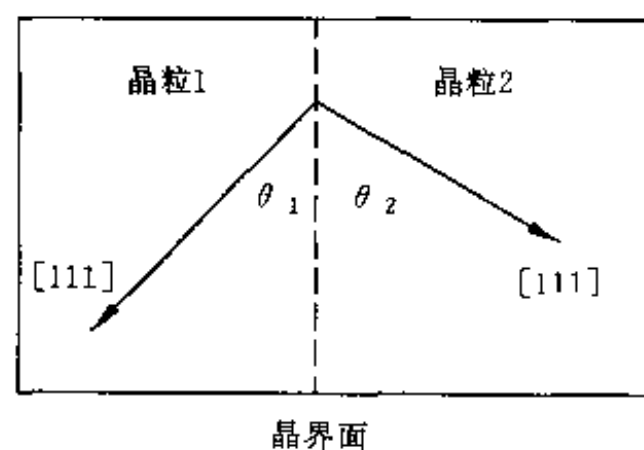


图 2.2.4 晶界角的表示

由棱位错交插而成的晶界称倾侧晶界(tilt boundary);由螺位错构成的晶界称扭曲晶界(twist boundary)。

一般的小角度晶界,可以由倾侧晶界与扭曲晶界来组成,这时的晶界就成为一个曲面。利用位错来描述晶界是有限度的,当晶界角大于 10° 以上,就不宜单纯用位错模型了。

(2) 大角度晶界

随着晶界角度的增加,在晶界处的位错就越来越靠近。当 $\theta = 30^\circ$ 时,位错间的距离已小于 2 个原子距离了。Li 在 1961 年,曾用位错芯(dislocation core)来描述过大角度倾侧晶界。研究表明,当晶界角 $\theta = 37.1^\circ$ 以后,位错芯已连在一起了,可以说已无位错可言,所以大角度晶界不能简单地用位错模型来描述。

早期曾用肥皂泡排布来模拟大角度晶界处原子的排列情况(一个泡类

似于一个原子)。研究中观察到交界处原子排列较乱,有些地区较稀疏,有些地区则比较规则。

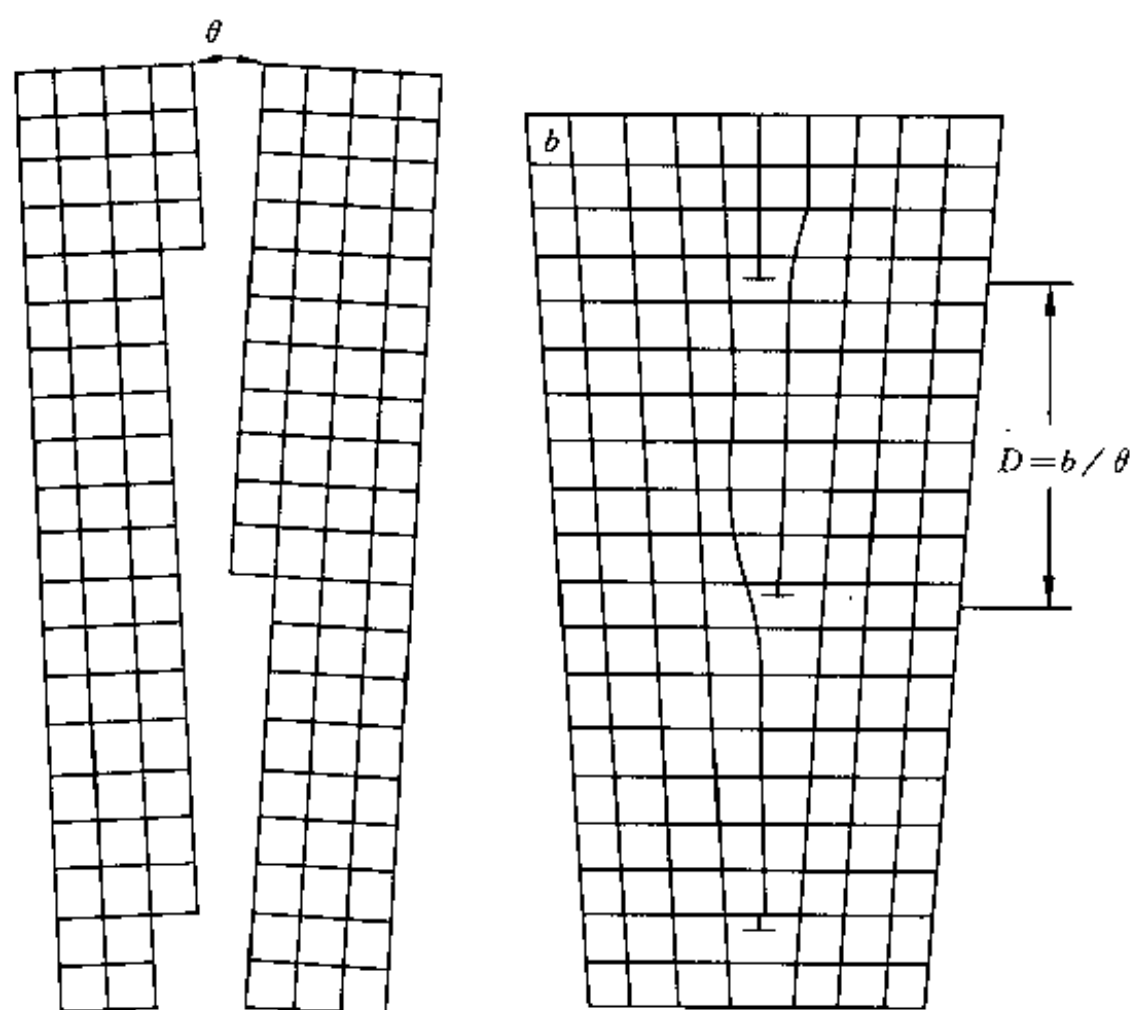


图 2.2.5 小角倾斜晶界

由于大角度晶界处原子排列复杂,很难用一个数学模型来对它描述。人们根据从肥皂泡模拟的图形以及对晶界性能的测量结果,先后提出过不少晶界模型,下面介绍的是目前取到共识的两种大角度晶界模型。

① 过冷液体模型

本模型认为,晶界处原子排列与过冷液体(非晶态玻璃)相似,即长程无序短程有序。根据这个模型,晶界是一种介稳定状态,原子的活动性比较强。据此可以解释晶界扩散的速度比晶粒快的事实。但实验中发现,在有些晶界处扩散是各向异性的,而且晶界的范围比较窄(2~3个原子),这些现象就无法用过冷液体模型进行解释,因此过冷液体模型一度被抛弃。20世纪80年代人们发现,在一些多成分陶瓷烧结体中,用晶界过冷液体模型,可以解释较多的实验结果,为此这个模型再度受到重视。

② 小岛模型

莫特(Mott)根据场离子显微镜对大角度晶界所拍摄的照片和一些晶界实验结果,提出了小岛模型。Mott认为:在大角度晶界区有原子排列匹配较好的“岛”(具有晶态特征),它们分布在原子匹配较差的“海”(接近非晶特征)中,小岛的尺寸约几个到几十个原子距离。在场离子显微镜的照片上,“岛”是突起物(与晶粒有关,可以发生连续的位移整体运动),“海”中有松弛了的空位通道。小岛模型除了可以解释晶界区快的扩散外,还可以解

释扩散时发生的各向异性(岛具有晶态的各向异性)。

我国学者葛庭燧对大角度晶界提出过无序群的模型,认为大角度晶界中有排列比较整齐的地区,也有较为疏松的地区。葛称疏松地区为无序群,类似于非晶态,有较大的流动性。这个模型与 Mott 的小岛模型有类同之处;葛庭燧的着眼点是无序群(即 Mott 模型中的海)和分布,而 Mott 模型中的着重点则是小岛。

图 2.2.6 是前苏联学者斯莫留乔夫斯基(R. Smoluchowshi)根据晶界扩散时观察到的一些结果,提出的晶界区原子结构示意图。

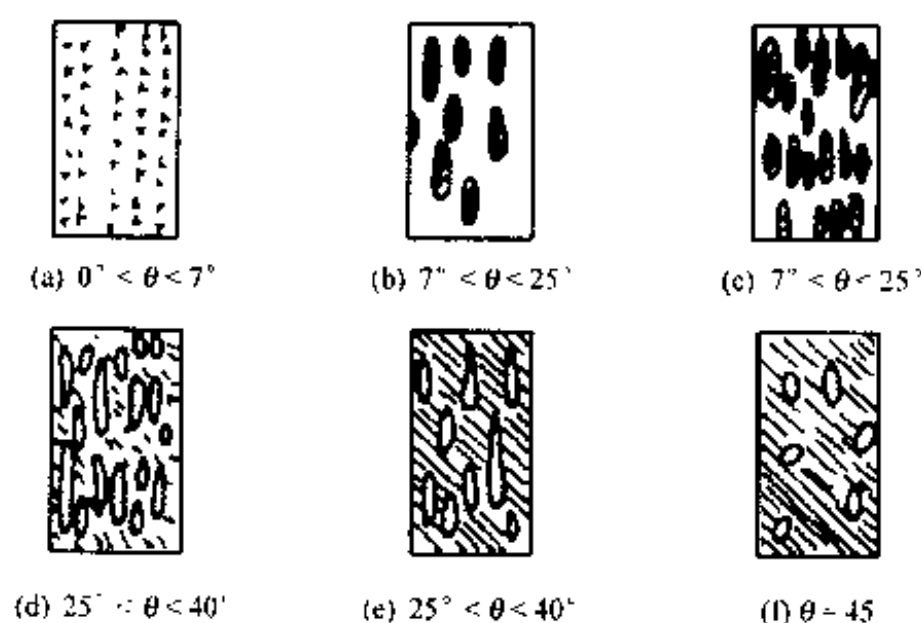


图 2.2.6 Smoluchowshi 晶界模型

斯莫留乔夫斯基认为:晶界中的有些地区,位错概念仍然可用(位错的残留),在图中(a)以上表示,“坏”地区以斜线表示。由该图可见,随着晶界角增大,“坏”地区(无序区)逐步增加;图 2.2.6 中的(e)和(f)图可以比较形象地表示大角度晶界,也可作为对小岛模型的补充。

(3) 重合模型

重合模型是在 1964 年由 Brandon 等人提出。他们认为,晶界由晶格(晶体)绕某些特殊轴旋转一定角度而形成;转动前晶格上一些原子位于一个比原点阵大的超点阵上,这种点阵称重合位置点阵(coincidence site lattice, CSL)。对于一定的转轴和转角,其重合位置的分数叫重迭数,以 $1/\Sigma$ 表示之。若 17 个阵点中有 1 个阵点重合,则 $1/\Sigma = 1/17$ 。实际上 Σ 表示 CSL 单位晶胞体积与晶体点阵单位晶胞体积之比, $\Sigma=1$ 表示完全重合。重合模型认为,在组成的晶界中如果其中原子与原先点阵重叠越多,这样的晶界的界面能就越低,所以也越稳定,故出现的可能性也就越大。从周期性的角度来看,重合模型中晶界处有相当一部分原子处在晶格畸变状态,所以晶界原子的活动性较强。

在重合模型(CSL)的基础上,又发展出 O 点阵(O-lattice)晶界模型和全同位移点阵(displacement shift complete lattice, DSC)等晶界模型,并得到了较为满意的计算机模拟结果。尽管这些模型在理论计算上进行了不少

工作,对晶界也积累了大量实验数据,但是至今没有建立起完整的理论。不过有一点值得注意,即根据这些理论得出的一个重要的定性结论是:在多晶体晶界处的“海”和“岛”并不是随机的,即晶界角对多晶体来说也不是任意可取的。为了使系统稳定,多晶体中只可能存在某些类型的晶界和晶界角,这一点将在§2.3中作进一步的讨论。

大角度晶界中,过冷液体模型和小岛模型,是目前材料工作者在研究和解释多晶性能时普遍采用的两个模型。当然,事物是复杂的,晶界的结构与材料的性能与材料的制备工艺应该是密切相关的,不可能存在统一的模式,在处理晶界问题上应该采用具体事物具体分析的办法。

2.2.3 相界

当系统内含有两个或两个以上的相,且它们处于热力学平衡时,不同相之间的界面称相界(phase boundary, PB; 或称 interface boundary)。

1. 非共格相界

两相结构不同或晶格常数差别很大时两相交界区称非共格相界。

如 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有刚玉结构, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是尖晶石结构。如果发生两相共存时,相界就是非共格相界。

非共格相界区,原子的排列基本上是无序的,类似于大角度晶界,很难处理。以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为例,在靠近 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的一侧,晶界处原子排列类似于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的结构,并逐步改变结构(形成各种填隙原子、空位和位错等),到靠近 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 处原子排列又逐步接近 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的尖晶石结构。在中间的过渡地区内,原子的排列既不是刚玉结构,也不是尖晶石结构,而是它们的畸变态。

非共格相界的过渡区较宽,其界面基本是无序的,且有较大的界面能和很大的应力失配,处于一种不稳定状态,这种相界往往是导致多相材料开裂的一个重要原因。在材料烧结过程中,一般不希望这种相界出现和存在。

2. 共格相界

当两相结构相同,晶格常数差别又比较小(设分别为 a_1 和 a_2 , $a_1 > a_2$)的情况下形成相界时,晶格常数大的一方略为缩小($a_1 - \Delta a$),晶格常数比较小的一方则扩张一点($a_2 + \Delta a$),这样就使得晶界两侧的原子排列连贯地结合起来,这种相界称共格相界。

共格相界面两侧的两个阵点,有共同的点阵面,其原子排列完全有序,两点阵晶向和晶面有严格的对应关系,类似于孪晶界。共格相界的界面能主要是界面处晶格形变的弹性畸变能。

3. 准共格相界

若两相间有相同的晶格结构,但晶格常数有一定的差别($\leq 10\%$),这时形成的相界称准共格相界。在以上条件下,如果相界处原子的排布也像共

格相界那样通过两原子的晶格常数变动而形成相界,这种结构引起的畸变能太大,会使系统处于不稳定状态。所以,在准共格相界中,原子的排列,一方面通过晶格常数的收缩或扩张,另一方面则在其中形成一定数量的特殊排列的位错,作为两相间的过渡区。如图 2.2.7 所示过渡区的位错称失配位错(misfit dislocation)又称 Van der Merwe 失配位错。准共格相界又称半共格相界。

若材料 B 的晶格常数 b 大于材料 A 的晶格常数 a ($b > a$), Van der Merwe 失配位错距离 D 为

$$D = \frac{ab}{(b-a)} \quad (2.2.1)$$

由上式可见,若 $a = b$, $D \rightarrow \infty$, 这表示不存在失配位错。当 a 与 b 差别很大时,则失配位错的间距减小,表示相界过渡区位错密度很大,这意味着这种形式的晶界结构将变得不稳定。

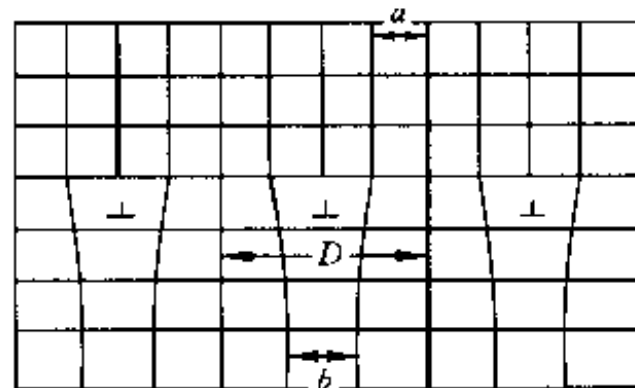


图 2.2.7 准共格相界与 Van der Merwe 失配位错

准共格相界的界面能,主要由弹性畸变能,不同相之间的化学相互作用能等两部分组成,其中弹性畸变能占的比例要略大一点。

2.2.4 分界面

两种材料通过一定的工艺,让它们结合在一起,这时的交界面称分界面(interface),有时也简称界面。显然这种界面是比较规则而且可控的。

形成分界面的主要方法有:① 熔焊,在固体表面形成熔体相,如两种材料在凝固过程中形成冶金结合;② 同质外延与异质外延;③ 气相淀积,真空蒸发,溅射和化学气相淀积(CVD);④ 烧渗和粘接等。

1. 界面的结合力

界面结合力在实际应用中非常重要,一直是工程界关注的一个课题。在理论研究方面也很有价值,它涉及界面处原子分子间相互作用、表面力、表面扩散、界面化学反应等过程,这是材料工程界一直在不断探讨的一个问题。界面结合的具体内容有:界面结构、界面结合机理、界面的物理性质和界面的稳定性等。不同的行业对于分界面考虑的重点是不同的:如电子元器件中电极与引出线间的界面,人们通常关心的是界面的电接触、强度和界面的稳定性;而结构材料学中,人们考虑的是界面的结合强度和老化性能。关于界面间的电接触,我们将在第 4 章进行较深入的讨论,下面先分析界面间的相互作用力。

(1) 范德瓦尔斯力

由于范德瓦尔斯(Van der Waals)力是一种吸引力,两界面交界处原子间,可以通过这种作用使界面结合起来。一般认为范德瓦尔斯力很弱,所以

结合力很小。如金蒸发在玻璃上时,金与玻璃间的结合力,就是范德瓦尔斯力,所以金薄膜极易脱落。

(2) 表面机械锁定力

由于表面不平整、表面裂缝,两个交界面间相互交插,增加了有效的接触面,并互相交插锁定,如图 2.2.8 所示。这是纯粹的物理作用力,如果处理得好,可以获得较满意的强度。在粘接材料时,采用表面打毛与喷砂等工序,就是增强结合时表面机械锁定力,从而使粘合强度得到明显的增加。

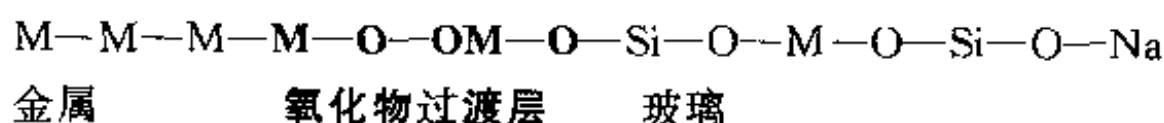


图 2.2.8 表面机械锁定力

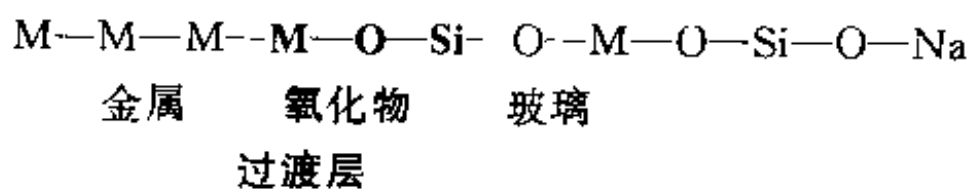
(3) 表面过渡层引起的结合力

帕斯克(Pask)在 20 世纪 60 年代研究金属—珐琅界面热力学的基础上,提出了界面结合过渡层的理论。因为形成金属—珐琅界面要通过高温,这时界面间会发生粒子互扩散,还可能产生化学反应,致使界面间通过化学键而结合。他认为结合时形成的中间层,是一个能与金属和珐琅都保持平衡的氧化物过渡层,后来,这个观点得到了电镜分析的证实。

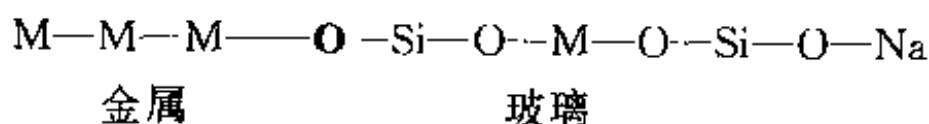
帕斯克过渡层概念如下:



在过渡层内,金属离子在层内有离子键或共价键,与界面另一侧的金属原子通过金属键结合,这样就保证了界面有足够的强度。过渡层可以是单分子层:



也可能是没有过渡层的界面分子键合:



在透明氧化铝-铌合金封接的氧化铝-焊料界面上,观察到 NbO 层(厚度小于 50nm)、以及 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 等多种氧化物。闻立时在研究珐琅—贵金属合金界面时发现,贵金属中有锡或

铜时,界面处有 SnO_2 , In_2O_3 等存在;在铜—蓝宝石的界面和铜—多晶氧化铝界面处,观察到了 Cu_2O , CuAl_2O_3 , $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ 等的存在,这些都是存在氧化物过渡层的证据。

对于金属—金属间的界面,它的形成过程中,不仅生成合金或金属间化合物,与此同时还有一些金属氧化物混进界面中去。例如在钢基体上,用离子镀工艺淀积钛层,得到了 FeTi 金属间化合物的界面。在等离子喷镀镍铝涂层和钢基体的分界面上,不仅有 FeAl_2O_4 和 NiAlO_4 界面反应物,还有一个 $8\sim 10\mu\text{m}$ 的扩散区,铁从基体中向涂层扩散,铝和镍向基体中扩散,并形成固溶体。

通过以上讨论,可以看出,无机物界面层的组成不仅包括氧化物,它包括了界面在结合过程中生成的各种平衡与非平衡产物,如金属间化合物、共价键化合物、复合氧化物以及固溶体等。从结构分析的资料上看,在界面处发现有大量的界面择优生长、相邻相之间的取向、局域的共格以及准共格界面。在复合材料和功能梯度材料的研制开发中,界面的结合也是一个有待开拓的领域。

§ 2.3 多晶材料中的晶界

2.3.1 多晶材料中外来相的分布

首先研究两个非共格相界之间的平衡问题。考虑 α 相的一个晶界和 α 、 β 两相之间的相界之间的平衡,如图 2.3.1 所示。它们需满足以下关系

$$\gamma_{\alpha\alpha} = 2\gamma_{\alpha\beta} \cos \frac{\varphi}{2} \quad (2.3.1)$$

上式中 φ 称二面角, $\gamma_{\alpha\alpha}$ 为 α 相的晶界能, $\gamma_{\alpha\beta}$ 为 α 、 β 相界能, $\gamma_{\alpha\alpha}/\gamma_{\alpha\beta}$ 比值决定二面角 φ 的大小,当 $\gamma_{\alpha\alpha} > 1/2\gamma_{\alpha\beta}$ 时,上面的方程有解。二面角的大小对杂质(第二相)在母相中的分布和晶粒的形貌有重要影响,如图 2.3.2 所示。以下分四种情况进行讨论:

(1) $\gamma_{\alpha\alpha}/\gamma_{\alpha\beta} < 1$

这时 $\varphi > 120^\circ$, 第二相在主晶相(母相)间作袋状分布,这种情况称第二相对主晶相(母相)的不润湿。

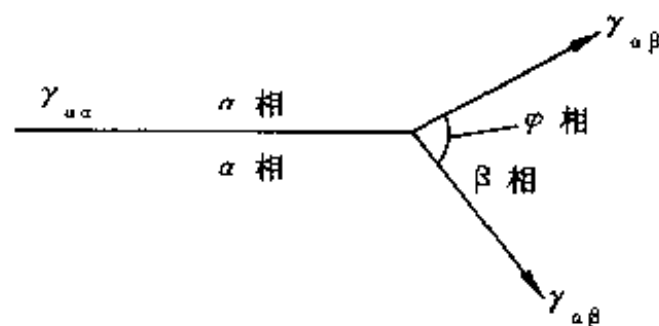


图 2.3.1 晶界与相界的平衡

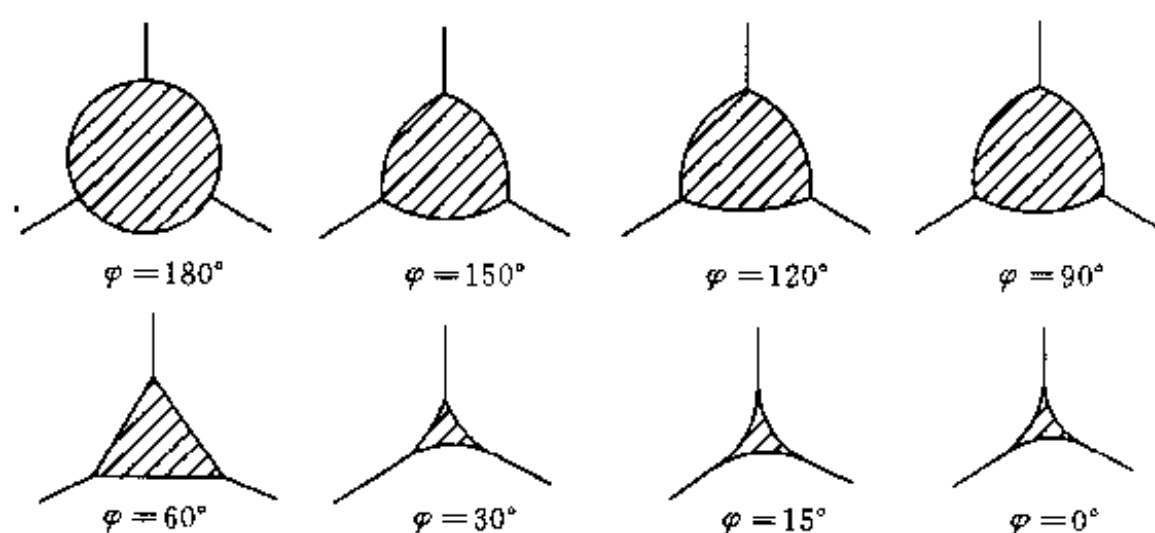


图 2.3.2 二面角对第二相形态的影响

$$(2) \gamma_{\alpha\alpha}/\gamma_{\alpha\beta} < \sqrt{3}$$

这时 $60^\circ < \varphi < 120^\circ$, 第二相在三晶粒交界处, 沿晶界部分渗透进去。

$$(3) \sqrt{3} < \gamma_{\alpha\alpha}/\gamma_{\alpha\beta} < 2$$

这时 $0^\circ < \varphi < 60^\circ$, 第二相在主晶相三晶粒的交界处形成三角棱柱状, 随着二面角的减小第二相就铺展得越开。

$$(4) \gamma_{\alpha\alpha}/\gamma_{\alpha\beta} > 2$$

这时 $\varphi = 0^\circ$, 第二相全部将主晶相的晶界区铺满。

第二相(杂质)在主晶相上的分布, 对于材料性质有重要影响; 如金属和合金中存在氧化物杂质相时, 若 $\gamma_{\alpha\alpha}/\gamma_{\alpha\beta}$ 之值, 使 $\varphi > 60^\circ$, 这些氧化物就会在晶界处作袋状或柱状分布, 它们都是孤立分散地存在, 对材料的电阻无太大影响。

当 $\varphi < 60^\circ$ 时, 氧化物会在晶界上铺展开来。由于氧化物通常都是绝缘体, 电子在材料中运动到晶界处, 会遇到一个势垒而受阻。若 $\varphi \approx 0^\circ$, 则晶界处大部分被氧化物遮住, 这样电阻会有明显增大。在金属膜电阻材料中氧化物在晶界的分布对材料的电阻率和电阻温度系数有重要影响。在热敏电阻材料等多相陶瓷中, 也可能发生类似的情况。

$\gamma_{\alpha\alpha}$ 、 $\gamma_{\beta\beta}$ 的大小与杂质的关系比较敏感, 很容易受杂质的影响, 所以, 有时可以通过掺杂, 来调整材料中各相间的分布。

2.3.2 多晶材料中晶界的性质

1. 低能晶界

多晶材料中的晶界, 大多是大角度晶界, 原子排列的情况相当复杂。早期人们认为, 既然是大角度晶界, 晶界角的分布就应该是随机的, 大量的实验测量表明, 实际的晶界角并非如此。不同晶界之间界面能差别很大, 多晶系统中, 平衡的条件仍应遵守自由能最小的原则, 所以不可能任意的晶界角都可能出现。理论和实验都证实, 在多晶材料中的大角度晶界是一些低能

晶界(low energy boundary)。

低能晶界的过渡区中,两边原子的排列位置作少量调整(逐步改变晶格常数的失配),而使两边原子排列达到逐步的匹配,这种晶界称重合位座点阵匹配低能晶界(coincidence site lattice match low energy boundary)。还有一种晶界则称为接近重合位座点阵匹配低能晶界(near coincidence site lattice match low energy boundary),在这种晶界过渡区,除两边原子发生畸变外,还要形成一定数量的失配位错。从晶界能来说,后一种比前一种略高一些。

采用腐蚀坑、装饰(deceleration)等方法对表面进行处理后,利用电镜或金相显微镜,已观察到 Ge, Si, MgO, Al_2O_3 和一些铁氧体中的低能晶界,这些低能晶界中有层错、位错、双晶、微裂缝等,但其中的细节(这些缺陷如何分布),至今还不很清楚。

图 2.3.3 是三个晶粒相交处力平衡的关系图,三晶粒的交点称三叉点。计算表明三叉点处力平衡应满足以下条件:

$$\frac{\gamma_1}{\sin\alpha_1} = \frac{\gamma_2}{\sin\alpha_2} = \frac{\gamma_3}{\sin\alpha_3} \quad (2.3.2)$$

$\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ 为各晶粒的晶界能; $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 为彼此的夹角。

对于大角度晶界而言,它们都是一些低能晶界,晶界能都比较接近,故 $\gamma_1 \approx \gamma_2 \approx \gamma_3$, 而 $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 360^\circ$, 由式(2.3.2)可见, $\alpha_1 \approx \alpha_2 \approx \alpha_3 \approx 120^\circ$ 。故在三叉点上三晶粒相交时,它们间的夹角接近 120° , 这已为许多的实验所证实。若晶界上有四个或更多晶粒相交时,此时的晶界能对应的界面张力得不到平衡,只要温度足够高,这种结构就会分解成晶面角为 120° 的晶面角,如图 2.3.4 所示。因此,多晶体中晶粒的形貌主要决定于两个基本条件:一是充塞空间条件,即晶粒应完整无缺地充满整个空间;第二是要满足晶界面自由能极小的条件。所以,在多晶材料中,二个晶粒或三个以上的晶粒相交于一点的情况是不稳定的。

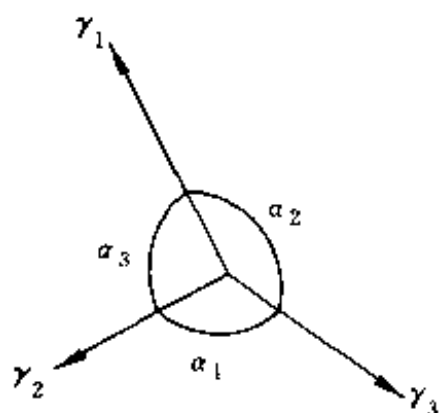


图 2.3.3 三叉点处力平衡条件

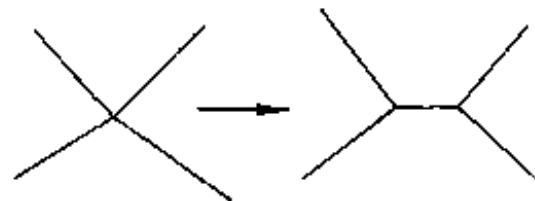


图 2.3.4 由于界面力引起的晶粒相交的分解

2. 晶界的结构

晶界是个过渡区,那里缺陷密集。从原子排列来看,晶粒中原子排列是有序的,所以,从一个晶粒到另一个晶粒的过渡区,原子的排列不可能发生

突然的变化,而是应该有一定的联系。为此,目前普遍认为,晶界区仍具有某种程度的长程有序,但它又是点缺陷的集结地区。晶界处的位错密度有时可达 $10^8/\text{m}^2$,有相当一部分的晶界位错是由点缺陷凝集而成,一根体位错可以分解成二根或多根晶界位错,所以,位错在晶界区扮演着十分重要的角色。

一般来说,晶界起着缺陷的发源地(泉源)和集结处(尾闾)的双重作用;当温度发生变化时,多晶材料中热缺陷的增加或减少,大部分是通过晶界处缺陷的各种运动来完成的。

(1) 晶界处的成分

从总体上看,晶界处原子排列比较疏松,并处于畸变状态,那里聚集着大量的位错,所以有较强的应力场,这里化学势也较低,所以各类杂质都有往晶界处集中的趋势,形成了一种非平衡偏析,一般称晶界偏析,又称内吸附。

一些材料中,杂质的浓度可以低到 $(10\sim 100)\times 10^{-6}$ ($10^{-4}\sim 10^{-5}$,纯度为 99.99%~99.999%),但在晶界处的偏析浓度,可高达 1%~5%!这是个相当可观的数值。为此,在大块材料中含量不高的杂质,有时它们在晶界处浓度可能会不小,这些分布在晶界处的杂质,往往会对材料的某些性能产生重大的影响。

(2) 晶界电荷

许多离子晶体的结构单元是带电的,对应的缺陷(如空位等)也带电,所以晶界处也可能带电,这已获得实验的证实。如 MgO 中若存在高价正离子杂质,晶界带负电; Al_2O_3 中若有低价杂质(如 MnO),晶界带正电。由于晶界电荷的存在,会产生晶界区局部电场使晶粒中形成空间电荷区,在有些多晶材料中(如 ZnO 、 BaTiO_3 等)晶界区还会产生双肖特基(Schottky)势垒。

2.3.3 金属与合金中的晶界

金属键的电子是公有化的,所以金属的晶界比较薄,大概只有几个原子的宽度,晶界上有大量的位错、层错和点缺陷。

氢脆,就是氢通过表面进入体内晶界后,使材料强度变差的一种现象。因为氢原子比较小,它在表面溶解后,通过晶界处存在的位错等缺陷往内部扩散,使得大部分晶界上都有氢原子,这样,材料的结合强度就会减小,导致材料开裂(氢脆)或强度变差。

有些材料尽管它的纯度很高,如可以达到 99.99%或 99.999%,由于发生了晶界偏析,在那里杂质的浓度可以达到 1%~5%的程度,这样就会严重影响到材料的强度等性质。当然,也存在晶界杂质偏析增强材料强度的情况,这些杂质称有益杂质。例如在多晶镍材料中,硫的晶界偏析使强度减

少,而硼的偏析则使强度增加。

2.3.4 陶瓷的晶界

陶瓷是一种多成分的多晶(微晶)材料,在陶瓷中,晶界有其特殊的重要性。下面重点讨论陶瓷晶界的一些特殊性。

1. 陶瓷晶界与金属合金晶界的主要区别

一般而言,金属合金晶界上的缺陷,陶瓷中都能存在。陶瓷材料大多由离子晶体组成,在晶界上往往存在电场,这是它与金属合金不同的地方;正是因为其组元带电,在整个晶体中和晶界处有电中性的要求,所以,陶瓷中晶界的宽度比金属、合金的要大。具体的差别表现在以下几个方面:

(1) 陶瓷大都由离子晶体所组成,晶界上可能存在静电场,其大小受杂质浓度、缺陷分布、环境温度、气氛等因素的影响。

(2) 陶瓷中有些元素性质比较接近,难以将它们分离,再加上由于制备技术上存在的一些问题,氧化物的纯度一般只能达到 96% 左右,一些超纯粉体也只是 99.9% 的纯度(目前硅的纯度可达 9 个 9,即 99.9999999%!)。所以杂质在晶界的含量会相当高,从而影响材料的本征特性。

(3) 陶瓷中点缺陷的形成能很高(约 7eV),即使温度达到 1800℃,陶瓷中的本征缺陷(Frenkel, Schottky 等缺陷)的浓度才达到 $10^{-6} \sim 10^{-9}$,远远低于目前陶瓷中杂质的浓度。所以,要研究陶瓷中本征点缺陷比较困难,况且这些缺陷与晶界处的杂质和其他缺陷发生相互作用,要了解陶瓷晶界缺陷的细节,难度就更大。

(4) 当陶瓷中含有过渡金属的氧化物时,由于过渡金属有未填满的 d 壳层,容易发生变价,再加上富氧、缺氧等情况的存在,在晶界处可能存在有各种非化学计量化合物,如已发现 Al_2O_3 陶瓷的晶界处,可能存在 AlO 等成分。

(5) 由于陶瓷的晶界有大量杂质的聚集,当杂质聚集到一定程度后,就可能生成新的晶界相。如 ZnO 压敏电阻的晶界上,除了有 Bi_2O_3 外,还有尖晶石相和烧绿石相等晶界相。

2. 陶瓷晶界的特征

S. Lartigue 等指出,陶瓷的晶界可以分为“特殊”晶界(special GB)和一般晶界(general GB)两类。特殊晶界由小角度晶界、重合位座(CSL)晶界和重合转轴方向(coincidence axis direction, CAD)晶界等组成,这些都是低能晶界。一般晶界由接近重合晶界(near coincidence GB)、失配位错等组成,能量略高于特殊晶界。

(1) 杂质对陶瓷晶界的影响

氧化铝是一种结构材料,有重要的用途,在电子元器件生产中广泛用作

衬底和封装材料。随着元件的小尺寸、低功耗、高可靠、高运算速度等要求,作为衬底材料和封装材料的氧化铝的研究工作,已取得不少进展。

扫描电镜观察中发现,纯氧化铝(Al_2O_3)中只有10%左右的特殊晶界,大部分的晶界是接近或平行于密堆积面(0001)面和由失配位错等组成的普通晶界。掺MgO后 Al_2O_3 中有一半以上是特殊晶界,而普通晶界则减少到小于10%。特殊晶界是一些低能晶界,所以掺MgO的氧化铝陶瓷很稳定,高温下晶粒不会长大,晶界也不易移动,这种氧化铝晶粒小,平整度高,能满足新型电子元件的要求。

(2) 杂质对晶粒尺寸和晶成分的影响

偏析在晶界的杂质,在烧结和热处理过程中,对晶粒的大小可以起到控制作用。有的杂质能起到促进晶粒长大的作用,当然也有抑制晶粒生长的杂质。杂质的这种作用,从原理上讲,可以从杂质的熔点、离子半径、与主晶相键合的作用等方面来解释,但更多的结论是从实验中来。

S. Lartigue 和 L. Priester 在纯度为99.96% Al_2O_3 中,掺入质量分数为 500×10^{-6} 的MgO,经 1500°C 下热压烧结,发现掺MgO的氧化铝,平均晶粒尺寸为 $0.5 \sim 4 \mu\text{m}$,还有一些小的晶粒空洞(void)和一定数量的位错线。纯氧化铝的晶粒尺寸为 $10 \sim 15 \mu\text{m}$,以及一些异常大的晶粒。晶粒尺寸与原始粉体的粒度、材料本身的性质和烧结制度等有关。

(3) 杂质在晶界的分布

根据杂质的浓度、溶解度和它与母相的润湿性(表面张力的比值)它们在陶瓷中有如图2.3.5所示三种形式:

晶界偏析层,约 $2\text{nm} \sim 1 \mu\text{m}$,杂质在晶界的浓度大于体内;

层状析出物,晶界相均匀地分布在晶界左右,约 $10\text{nm} \sim 10 \mu\text{m}$;

粒状析出物,约 $10\text{nm} \sim 1 \mu\text{m}$ 。

3. 陶瓷的显微结构

陶瓷由多晶材料组成,其显微结构如图2.3.5所示。由该图中可以看出晶粒中有体内析出物、粒内气孔、晶粒间界、晶界析出物和晶微孔等。

4. 功能陶瓷中的晶界工程

半导体陶瓷作为敏感材料,其中有一大类是利用晶界效应,最突出的例子是正温度系数(PTC)材料,只有多晶钛酸钡才具有这种效应,单晶则无此效应。正温度系数热敏电阻材料大部分用半导体化的钛酸钡陶瓷。纯钛酸钡本身是绝缘体,电导率 $\rho > 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$,通过用异价离子(三价或五价)进行施主掺杂,置换Ba或Ti,成为N型半导体化陶瓷,而在晶界处则由钡空位或其他受主杂质形成晶界势垒。如掺入微量($< 1\%$)的La, Y, Sm, Ga等, ρ 能降至 $10 \Omega \cdot \text{cm}$,呈现半导体性质。 BaTiO_3 是铁电体材料,在居里温度 T_c 点以下,因铁电体极化而形成电畴并在晶界处形成极化电荷。这些电荷与上述的晶界势垒相互抵消使势垒剧降;而在 T_c 以上,极化电荷消失,晶界势垒又恢复作用,造成材料在 T_c 点后的电阻突变达 $10^3 \sim 10^7$ 数量

2.4.1 研究表面原子排列和形貌的主要方法

1. 低能电子衍射

低能电子衍射 (low energy electron diffraction, LEED)。采用 30~500eV 低能电子,对于这样能量的电子,它们的穿透能力很小,一般进不了表面区的几层原子,所以它们能提供表面的信息。低能电子的德布罗意波长约 3~5Å,与材料的晶格常数相当,所以能产生 Bragg 反射,形成衍射图样(类似于 X 射线在晶体中产生的衍射图样,但 X 射线得到的是体结构)。低能电子衍射图是一些倒格子空间的点,通过计算来得到二维原子的排列信息。许多材料清洁表面的原子排列图像,首先是由 LEED 得到的。

与此类似也可以用反射高能电子衍射(reflection high energy electron diffraction, RHEED),中能电子衍射(medium energy electron diffraction, MEED)等来研究表面的原子排列。

2. 表面敏感扩展 X 射线吸收精细结构

表面敏感扩展 X 射线吸收精细结构(surface-sensitive extended X-ray absorption fine structure, SEXAFS)是近年发展起来的用于研究表面吸附层的几何结构的方法。入射的光子是可调的 X 射线,它由同步辐射源(synchrotron radiation)产生,出射电子来自吸附表面的原子内层的俄歇(Auger)电子,由于出射电子与相邻原子之间的相干,使得出射电子的数目受到入射光子的调制。对该调制进行傅里叶分析后,即可获得相邻原子间的距离及近邻吸附原子个数等参量。据报道,这种方法的分辨率超过 LEED,并且可以用于研究非晶态材料中原子的排列。

3. 场离子显微镜

场离子显微镜(field ion microscopy, FIM),是将待研究的固体制成半径为 500~2000Å 的针尖,密封在真空泡中作为阳极,真空容器中充以低压氦气,在针尖与荧光屏间施加高电压后,吸附在针尖的氦,根据它的位置不同,在强电场下的电离程度也不同,电离了的氦经强电场加速后与荧光屏碰撞面发光,荧光屏上的图像就直接反映了表面原子的排列与缺陷的分布情况。

FIM 的放大倍数可达 10^7 倍,分辨率可达 2~3Å,可以直接“看到”原子的排列。人们已经用 FIM 观察到 W, Pt 等表面处的空位、位错露头 and 原子排列。利用 FIM 还可以研究晶体对吸附的影响,表面扩散和表面污染。这种方法的不足之处是,由于针尖截面积小,可观察的范围尺寸太小,而且要求被观察的材料有良好的导电性,否则,电压加不到针尖与荧光屏之间,因而给这种表面研究技术带来了很大的限制。

4. 电子显微镜

在研究显微结构时,光学显微镜是一种常规的手段,至今,偏光、明暗

场、相位干涉显微镜及金相显微镜等,仍是材料研究中观察形貌的有效工具。但是,可见光的下限波长(250nm)决定了光学显微镜分辨率的极限,其最大放大倍数不能超过1500倍。由于景深的限制,光学显微镜在500倍左右使用时,最为方便和有效。

一般来说,人眼分辨率的极限为0.1mm,而光波的衍射效应使光学显微镜即使用最短的波长为0.4 μm 的光,其分辨率极限为0.2 μm ,观察更小的物体必须用波长更短的光。利用电子的波动性制造的电子光学仪器电子显微镜,突破了上述光学显微镜的局限性。电子显微镜有透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)两种。

(1) 透射电子显微镜分析技术

由于微观粒子的波粒二象性,受到100kV加速的电子,其波长为0.037 \AA ,这样能量的电子通过电场和磁场组成的电磁透镜,能使其偏转聚集、从而能放大成像。由100kV加速的电子的波长比可见光短得多,所以可获得很大的放大倍数。因此透射电子显微镜的工作原理基本上与透射光学显微镜十分类似。电子束进入样品后会不断受到散射,故它的穿透性极差。对于100kV的高能电子,它的穿透深度大概是1000 \AA 。所以在分析时,要求样品制备得非常薄,这就增加了分析中的难度。

透射电镜可以用来研究观察材料中的相分布,表面形貌和电子材料中的位错、层错、共格畸变,晶面弯曲、孪晶面和晶界等缺陷。

目前透射电子显微镜正向多功能方向发展:如带X射线能谱的微区分析,有电子衍射的还能进行表面结构分析;带有高、低温样品室,可研究温度对材料结构的影响、烧结时的晶粒变化和研究相转变等动力学过程。透射电子显微镜,是利用穿过薄片试样的透射电子成像,因此具有原子尺度的分辨率。减薄技术是这种分析中的关键(特别对于脆性的陶瓷材料来说,难度是比较大的)。透射电镜的工作电压越高,分辨率也就越高。

(2) 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜的成像原理与光学显微镜和透射电子显微镜不同,它不用透镜原理成像,而是像电视机一样是逐点成像。由电子枪发出的电子(经25~30keV电压的加速成为高能电子束)经透镜聚焦成很细一束。高能电子束与样品作用后,将轰击出各种表面信息,如背散射电子、二次电子、俄歇电子和X射线特征光子等。这些信息的强度、能量分布和样品的物相、成分、相结构、形貌等有直接的关系。采用不同的探测器,收集这些信息进行检测,并转化为电信号。将电信号进行放大后,调制显像管的电子束强度,于是在荧光屏上就得到了样品上相应点的像。让电子束在样品的一定区域内逐点扫描,同时让显像管的电子束同步成像,这样在显示屏上就得到了样品测试区域内某种信息的分布。

扫描电镜用1~50keV的聚焦电子束(其最小聚焦斑点可达10nm),轰击试样表面并进行扫描,采集从试样表面发出的各种信号成像。

① 背散射电子成像

当入射电子束以 $10\sim 20\text{keV}$ 加速后,经与表面作用,大约有 50% 的电子发生大角度散射或多次小角度弹性散射,从试样表面 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 深度内反射出来。随着试样原子序数的增大,背散射电子的百分数上升,能量损失和反射深度减小,故背散射电子成像给出了试样的衬底的信息。背散射电子能量分布广,其分辨率仅为 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 。

② 二次电子成像

由入射电子激发出的二次电子,其能量比一次电子小一个量级,产生的深度约在 $5\sim 20\text{nm}$ 。二次电子成像反映了试样表面的形貌,其分辨率可达 $5\sim 20\text{nm}$ 。在合适的条件下可以得到电子通道花样,给出表面层($< 5\text{nm}$)晶体取向的信息。铁磁材料磁畴的磁场能对二次电子发射产生影响,因此可用二次电子得到磁衬像,用于研究磁畴壁。二次电子还对试样的表面势垒和电场梯度敏感,利用这种效应可以得到电压衬度,在分析大规模集成电路失效部位时十分有用。

③ 俄歇电子成像

俄歇(Auger)电子带有表面原子化学态的信息,用俄歇电子成像,不但可以观察表面的形貌,而且可以得知表面区元素分布的信息。这种仪器称俄歇扫描电镜,国外有的厂家将俄歇扫描电镜用在微电子生产线上,进行在线检测,检查生产中芯片的污染情况。

扫描电镜放大倍数的范围为 $1\sim 50000$ 倍。在分析形貌时常用 $3000\sim 10000$ 倍,这时的分辨率为 10nm 。扫描电镜的景深比光学显微镜至少高两个量级;放大倍数为 10 倍时为 2mm ,放大 10000 倍时为 $1\mu\text{m}$,所以立体感很强。扫描电镜对样品的厚度无任何限制,所以目前在研究表面形貌时得到了普遍应用。

用电镜研究不良导体材料的表面时,为了防止电子在表面积累,形成亮点,影响观察,通常要蒸发一薄层导电材料(如碳、金、钛等),以便让电子迅速离开表面。

(3) 能谱和波谱分析

能谱和波谱,都可以安装在扫描电镜或透射电镜上作为附加设备。它们是利用表面受到电子轰击后产生的受激原子,当原子去激时发出的 X 射线(特征 X 射线荧光),来对表面元素进行分析的。

波谱是用晶体单色器,将 X 射线的特征谱峰反射到计数管上,其测量精度较高,但每次只能测量一个元素,故分析速度较慢。

能谱是利用锂漂移硅固体探测器,将整个能谱脉冲全部传递到多通道分析器上,然后将整个谱显示在荧光屏上,进行快速分析,但其定量性差,误差达 $10\%\sim 100\%$ 。

2.4.2 扫描探针技术

扫描探针技术(scanning probe technical, SPT),由扫描探针显微镜(scanning probe microscopy, SPM)和扫描探针谱仪(scanning probe spectroscopy, SPS)等组成。这种技术既能观察原子结构和电子状态,还能对表面原子进行操作,是研究表面、界面的一类重要工具,也是纳米科学技术中的一种重要操作手段。

SPT 技术发展异常迅速,继 SPM、SPS 后,又有原子力显微镜(AMF)、激光力显微镜(LFM)、静电力显微镜(EFM)、电子发射显微镜(BEEM)、扫描霍尔(Hall)探针显微镜(scanning Hall prob microscopy)、扫描超导电子干涉器显微镜(scanning superconducting quantum interlace (SQUID) microscopy)等扫描探针技术出现。

扫描探针(SPT)技术的共性是:通过探针与被分析的表面保持一定距离(埃至纳米数量级),检测各点与探针间的隧穿电流或原子间的作用力,从而获取表面信息。扫描探针技术是从扫描隧道显微镜基础上发展起来的,目前可以观察原子在表面的排列(真实空间的原子排列),并具有原子尺度的分辨率。

下面简要介绍扫描隧道显微镜和原子力显微镜的工作原理。

1. 扫描隧道显微镜

扫描隧道显微镜 STM 是 1982 年由瑞士 IBM 的 Gerd. Binnig 和 Heinrich. Rohrer 发明的,它为人们研究表面提供了非常优越的分析方法,发明者为此获得 1986 年诺贝尔奖。

(1) 工作原理

STM 的基本原理是当导电表面与探针保持一定距离($\sim 10\text{\AA}$)时,它们的电子波函数发生重叠,加一个小电压,就会产生隧穿电流。当探针与表面间改变一个原子尺度(3\AA 左右),隧穿电流可以改变 1000 倍,所以对距离非常敏感,可以检测 1~2 个原子层深度的变化。探针在表面进行扫描时,使隧穿电流保持恒定,这样探针的位置,就能直接反映出表面的原子排列。图 2.4.1 是 STM 的工作原理图。

如图 2.4.1 所示,探针被精确地固定在压电元件上,扫描系统输出的电压,可以控制压电元件作 x, y 向的运动,这就带动了探针按一定顺序在 $x y$ 平面的规定范围内扫描。将测得的各点的隧道电流加以放大,输入伺服电路,用作控制探针在 z 方向与样品间的距离。在分析过程中,要求在所有的扫描范围内隧道电流保持在某一恒定值。将探针在各点(x_i, y_i, z_i)的坐标输入计算机,经图像处理,在荧光屏上显示出样品表面针尖扫描区的三维图像。图 2.4.2 是 7×7 结构占优势 Si(111)表面的 STM 三维图像与高 T_c 的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜表面 STM 形貌。

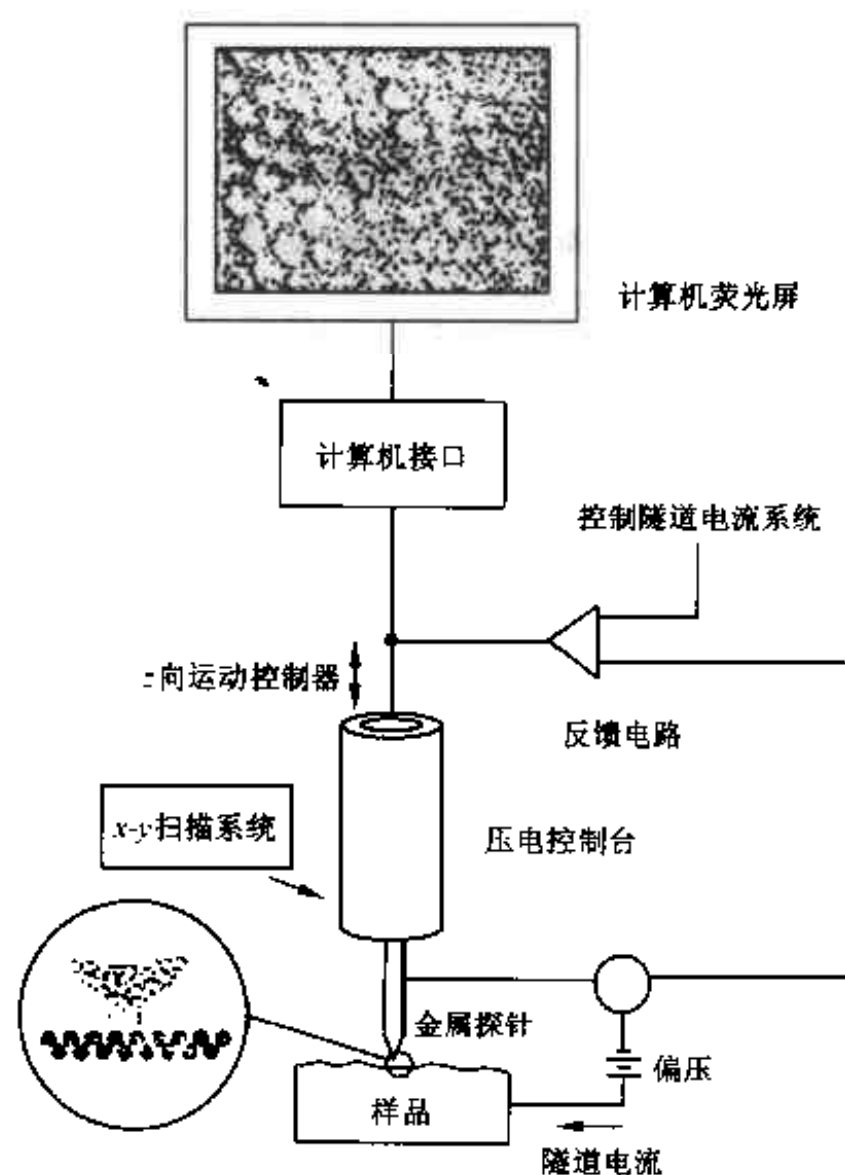


图 2.4.1 STM 的工作原理图

扫描隧道显微镜探针位置与表面间的距离精度要求非常之高。目前用场蒸发技术获得的探针尖,可以达到原子尺寸的精度。一般要求探针上下移动的精度为 1\AA , 横向为 2\AA 。这一精度是靠高精度的压电式微位移器获得的。当前 STM 横向分辨率可达 1\AA (0.1nm), 纵向 0.1\AA , 这已是原子级的分辨率了。

STM 不用电子束进行工作, 所以, 不会对表面造成损伤, 用来分析有机材料是比较理想的。这种设备还可以在常温、常压下和有液体存在下进行操作, 这是它的一个重要的优点, 故应用范围比电子显微镜要宽。

STM 的主要特点是: ① 具有原子级的分辨率, 水平方向为 1\AA , 垂直方向 0.1\AA , 可分辨出单原子; ② 能实时得到在实际空间中表面的三维图像, 可用于研究具有周期性或不具有周期性的表面结构。这种实时观察的功能可用于研究表面扩散等动态过程; ③ 可以观察单个原子层局部的表面结构, 面不像电子显微镜那样是体相或整个表面的平均精度, 因而可直接观察表面缺陷、重构、吸附体的形态和位置; ④ 可在真空、大气、常温下工作, 甚至可将样品浸在水或其他溶液中; 也不需要特别的制备技术, 操作过程无损伤, 所以特别适用于生物样品和实时监测; ⑤ 配合扫描隧道谱 STS, 可得到有关表面电子结构的信息, 例如表面不同层次的态密度、表面电子阱、电荷密度波、表面势垒的变化和能隙结构等。

STM 尚存在的局限性为: ① 要求针尖非常细, 否则原子间沟槽测不出

来; ② 样品要有良好的导电性, 测半导体的效果就要差一些, 绝缘体就无法测量。

(2) 对表面界面形貌和电子态的研究

金属、半导体与探针间的隧道电流较易测量和控制。因此 STM 发明后的十余年间, 在金属半导体表面的形貌、吸附物表面原子组态等方面已进行过不少的研究, 目前 STM 已是研究金属、半导体表面原子排列、形貌的一种重要手段。图 2.4.2 是 Si(111)7×7 重构表面的 STM 图像。

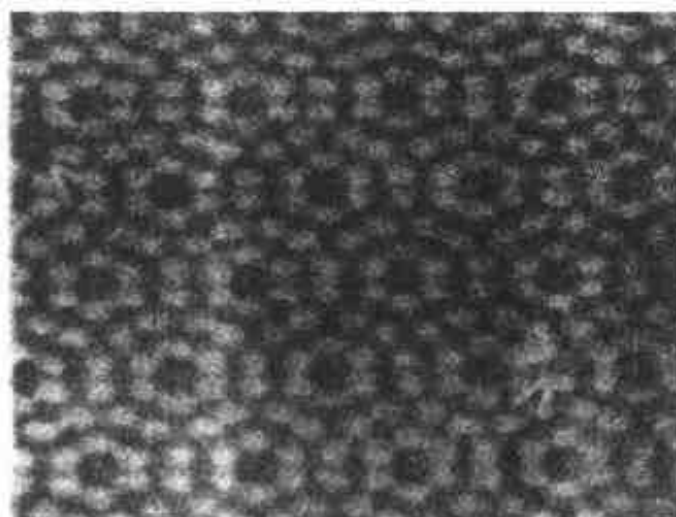


图 2.4.2 硅(111)重构表面的 STM 图像

隧道电流是体电子波函数在表面的衰减部分, 它并不带有对应于某原子的特征信息。所以仅用 STM 无法确定表面微区中的成分。如果在特定位置上改变隧道结的偏压, 将引起隧道电流的变化, 这样的电压—电流关系称隧道谱(STS)。隧道谱除带有表面排列的几何结构信息外, 还带有表面定域态、表面能带弯曲、表面空间电荷与表面电子结构等方面的信息。因此将 STM 和 STS 配合起来使用, 一方面可以获得表面形貌的图像, 同时也可以知悉表面化学组成、成键状态、能带弯曲(空间电荷的性质)、表面吸附成分等信息。有研究人员曾用 STM 和 STS 等技术对 Si、GaAs 的表面进行过较为系统的研究。

显然, 对于导电性能不好的绝缘体和电介质的表面, STM 和 STS 是无能为力的。

(3) 对表面缺陷的研究

在研究表面晶格结构、确定晶格参数等方面, 衍射技术(X 射线衍射或电子衍射)的精度远远高出扫描探针技术。但在研究点缺陷、位错、台阶等表面缺陷方面, 扫描探针技术则有明显的优点, 它们不仅可以获得三维空间的实体图像, 而且分辨率达到原子尺寸。图 2.4.3 是 GaAs(110)面上的位错芯(core of a dislocation, 在图中的 C1 处); 图 2.4.4 是铜(111)表面露头处位错的排列。在这些照片上缺陷相当清楚, 历历在目, 充分反映出 STM 技术的优越性。

在研究金属表面和半导体表面的原子偏析、杂质偏析分布、同质外延和异质外延处的台阶和位错分布等方面, STM 已取得不少成果。但是用

STM 来研究表面处的晶界结构(特别是金属的晶界结构)的报道尚不多见。晶界结构对于了解多晶材料与纳米晶材料的性质十分重要。晶界结构涉及晶界扩散、晶界偏析和晶界的超塑性等前沿的课题,在这方面 STM 还有许多工作有待开展。



图 2.4.3 GaAs(110)面上的位错芯(C1 处)

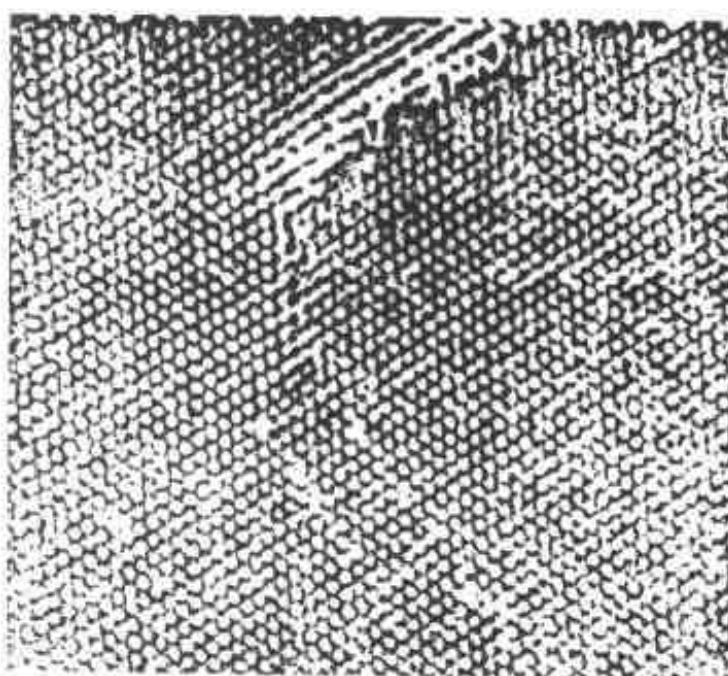


图 2.4.4 铜(111)表面露头处位错的排列

对于激光退火 Si(111) 7×1 表面的无序结构和无序非晶碳表面结构,已经得到了较为理想的 STM 图像,并能给予很好的解释。但是对于大多数非晶材料表面的 STM 图像的解释比较困难,有的甚至无法解释。这是因为决定 STM 图像的隧道电流与表面原子排列和电子的能态有十分密切的关系。非晶态原子是长程无序而短程有序的,电子的能态(键的性质)也是短程作用的结果,它对原子长程无序的信息可能产生了干扰作用,因此造成了图像解释的困难。上面提到 STM 对晶界分析的困难,也与晶界中部分地区有短程序的非晶态的存在有关。

准晶态表面可看作是晶态与非晶态结构的一种过渡状态,它具有长程序键方位性(band-orientation),但没有长程序平移有序(translation order)。用 STM 能得到准晶态二十边形 STM 图像且具有原子级的分辨率,基于在

非晶分析时遇到的同样原因,对图像无法作出与原子排列对应关系的圆满解释。

对于 STM 技术来说,短程有序长程无序的原子排列和电子状态与隧道电流间的定量关系,不论从实验方法还是理论研究都有待进一步深入研究。

(4) STM 在表面动力学过程的研究

重要的表面动力学过程有:表面吸附与解吸、表面扩散、表面相变和表面化学反应等。在 STM 出现以前,对这些过程大都在比原子尺度大得多的范围内研究,所以得到的结果是统计平均性质的。

观测不同时间扫描隧道显微镜上图像的变化(称与时间有关的扫描隧道显微镜),就可以在原子级分辨率的尺度上来研究表面动力学过程,从而对表面结构、新相生成等有更为深刻的认识,近年来这一领域得到了较大的进展。长期以来,人们普遍认为,氧化过程是氧分子吸附解离成氧原子(或氧离子),通过表面扩散与金属交换位置生成金属氧化物后,再形成氧化物新相核,然后再长大。从 Cu(110)-O 系统形成氧化物的 STM 研究中发现,氧化物(2×1)附加列(added row)的形成,并非通过扩散,而是由台阶处“蒸发”出来的。由于台阶处原子的活动性大,Cu 原子在(001)面上与化学吸附的氧分子解离的单个氧原子相互作用,形成 Cu-O 排列,成为(2×1)相,每个 Cu 周围都“粘连”(glued)着氧原子,形成了(2×1)附加列氧化物重构。

研究与温度有关的 STM 表面扩散数据发现,根据 Arrhenin 曲线,可以外推出原子尺度下激活能的大小,但需要除去针尖对表面原子的作用。

发展可变温度的 STM 系统,为研究表面相变时局部地区的形貌,了解表面缺陷在其中起的作用,提供了可能性。目前需要了解的主要内容有:① Si(111)面上(1×1)↔(1×7)重构相变的细节;② 表面的变粗(roughening)过程;③ 在半导体金属表面局部熔融时的有序无序过程等。

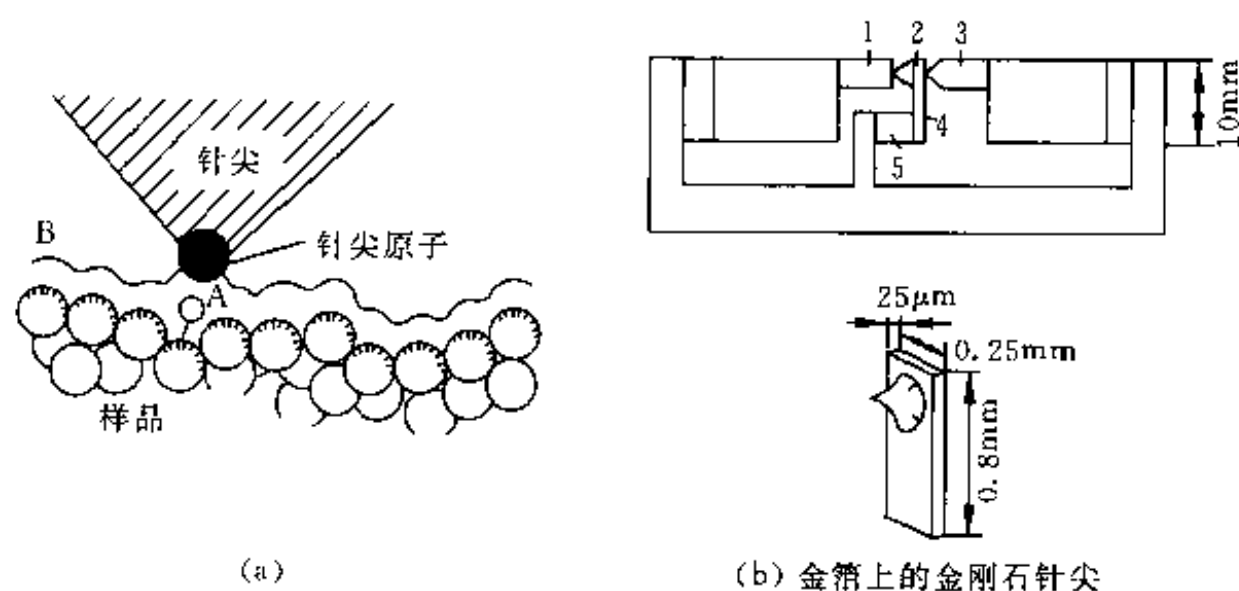
动力学过程往往在极短时间内发生。目前扫描探针的时间响应分辨率主要受到设备上的机械装置的限制,无法观察某些动力过程。隧道结的响应时间为 10fs(10^{-14} s),从工作原理上讲,扫描隧道显微镜的响应时间应该极短,有可能获得极高的时间分辨率。目前正致力于使 STM 的时间分辨率达到 ps(10^{-12} s)量级。如果真的能达到这样的响应程度,那么,STM 技术不但在空间尺度上有原子大小的分辨率,在时间上也能达到原子时间尺度(atomic time scale)的分辨率。

2. 原子力显微镜

(1) 原子力显微镜工件原理

原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)是 IBM 公司的 Binnig 和 Gerber 以及斯坦福大学的 Quate 于 1986 年发明的。STM 原理指出,可测量力最小可到 10^{-18} N,作为这一概念的应用,AFM 是 STM 和针尖表面光度仪结合构成的一个新系统。用 STM 测量(极小质量的)悬臂杆的运

动,使这个杆移动可测距离的力可小达 10^{-16} N,这个灵敏度开辟了研究单原子间力的途径。其工作原理与 STM 很类似,即利用衬底与探针的原子间作用力代替隧穿电流,实现图像化。图 2.4.5 是原子力显微镜的工作原理图。



(a) 描写 STM 或 AFM 工作原理的示意图;针尖沿回路 B 移动,在 STM 中其隧道电流保持不变,在 AFM 中则保持针尖与样品间的力不变;(b) AFM 实验装置的示意图。1—AFM 样品;2—AFM 金刚石针尖;3—STM 针尖(金);4—悬臂梁、STM 样品;5—调制压电晶体。

图 2.4.5 原子力显微镜工作原理图

将一个对微弱力极敏感的悬臂(悬臂弹簧)一端固定,另一端安装一个微小针尖,针尖与样品表面接触,这时针尖与样品表面间可能有 $10^{-12} \sim 10^{-4}$ N 的作用力(原子间的作用力)。通过在扫描时保持作用力为恒定,带有针尖的微悬臂将对应于针尖与样品表面作用力的等位面在垂直于样品的表面方向起伏运动。利用光学检测的方法、隧道电流检测方法、电容检测法、极化检测法等各种方法可以测得悬臂对应于扫描各点位置变化,从而可以获得样品表面的信息。目前这种微悬臂装置最小力只能控制到 10^{-9} N。

针尖和样品的原子间的作用力有:长程的范德瓦尔斯(Van der Waals)力、静电力和静磁作用力等。根据针尖与表面作用力和性质,在原子力显微镜的基础上又发展出静电力显微镜(EFM)、磁力显微镜(MFM)、激光力显微镜(LFM)等扫描探针技术。

(2) 原子力显微镜的应用

由于原子力显微镜是靠原子间的作用力进行工作的,所以不论导体、半导体还是绝缘体,都可以成像,开创了一类接触模式(contact mode)扫描探针技术,而且其分辨率也是原子尺度。范德瓦尔斯力是一种长程力,所以 AFM 还可以进行纳米尺度的观测。

长期以来,绝缘材料由于其不良的导电性,表面会产生空间电荷区,无法检测表面的隧道电流,在进行扫描电子显微镜或 STM 分析时表面须淀积一层导电材料,这往往会影响到表面分析结果的真实性和准确性。AFM 则为了

解绝缘材料表面的形貌等性能打开了方便之门,这种表面分析技术,既能分析导体,半导体,又能分析绝缘体,还能分析生物材料。

早期的 AFM,主要用来研究常温、常压下层状化合物、离子晶体等绝缘材料的表面。在超高真空(UHV)条件下,AFM 可以研究绝缘材料表面的外延膜的结构和吸附过程。但是,从已发表的资料来看,不论是对完整的清洁表面、还是对有缺陷的表面,AFM 对这些表面的分析,并没有达到原子级尺度的分辨率。这是因为,针尖前端的原子与表面的原子间有一个很小的剩余斥力,其量级为 10^{-10} N,若针尖进一步靠近表面,斥力大于 10^{-10} N,有可能使表面的一些活动性高的原子(如处于缺陷位置的原子或吸附原子等)从针尖下移开。目前 AFM 的测力灵敏度大概是 10^{-9} N,所以 AFM 获得的图像,基本上接近完整有序表面,但其分辨率尚未达到原子尺度,不及 STM 的分辨率高。

用 AFM 研究离子晶体时,只能够显示出每个原胞中最突出的离子排列的形貌,一般认为,这是半径最大的离子。实际上表面力中应考虑到不同化学成分局部弹性响应的差异,但仅靠 AFM 图像,很难对半径相近的离子晶体表面的形貌作出全面的解释。

图 2.4.6 是高度定向的氮化硼表面的 AFM 图像,由于氮和离子半径比较接近,但图像上只有一种离子的排列,很难确定对应的是哪种离子。通过其他方法分析后确定突出点是半径小面“硬的”氮离子,而不是半径大而软的硼离子。AFM 对突出离子的解释有待进一步分析完成。图 2.4.7 是 AgBr 片状微晶—AFM 图像,扫描面积达 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 。

Sangsub 和 Sunggi 用 AFM 研究不同方法处理后单晶 $\text{MgO}(100)$ 表面的形貌,得到十分有价值的结果,这点将在 2.4.4 中作进一步的介绍。

在通常条件下,当表面存在有液膜(如水膜)时,针尖与样品间会存在一个毛细管作用力,其强度可能超过 10^{-9} N。因此 AFM 必须在湿度可控或超高真空条件下工作。

除了研究表面形貌外,AFM 还可以从力谱仪(force spectroscopy)来获取许多有价值的信息。如通过测定局部力与距离关系曲线的斜率,可以反映出针尖与样品间的最大吸引力和附着力;力与距离曲线的斜率,可以反映出某些力学性质(弹性)和表面力及针尖样品局部几何形貌信息等等。力与距离的回线(hysteresis),反映了针尖与样品系统的非弹性响应。实际上力谱(表面力与距离的关系)会受到较多实验参数的影响,其中到底哪些参数是主要的,至今还没有完全弄清楚,所以对力谱结果的解释,尚处于初始阶段(infant stage)。

3. 摩擦力显微镜

利用探针与表面原子的横向作用力(lateral force),人们已研制出摩擦力显微镜(friction force microscopy, FFM)。这种扫描探针技术的发明,为系统的研究纳米摩擦学(nanotribology)打开了一个窗口。利用这种技术可以

从多组分夹杂相中,区分出化学成分不同的相,但尚无法确定这些相的成分。

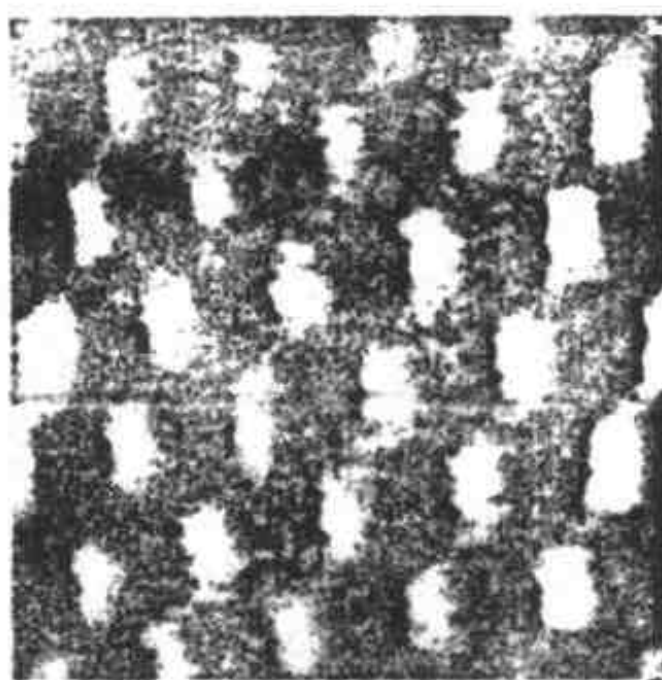


图 2.4.6 氮化硼表面的 AFM 图像

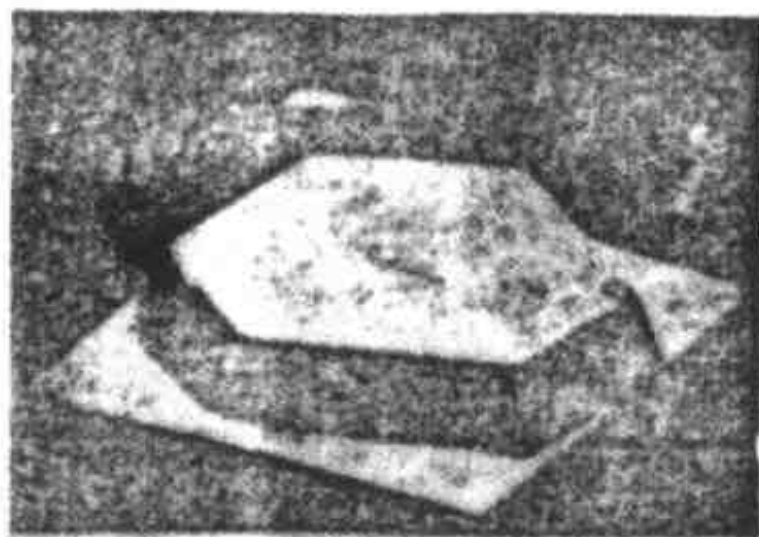


图 2.4.7 片状微晶体 AgBr 的 AFM 图像

2.4.3 研究表面成分和化合态的方法

根据荷能粒子与表面的相互作用,通过分析荷能粒子状态的变化、角度分布,以及从表面出来的二次粒子等,可以探测表面的成分与化合态。目前普遍采用的有以下一些方法。

1. 电子能谱

(1) 光电子能谱

当具有能量为 $h\nu$ 的光子,与材料表面作用时,可以产生光电子,根据能量守恒定律,有如下关系式

$$h\nu = E_B + E_k \quad (2.4.1)$$

上式中 E_B 是电子的结合能,入射光子的能量 $h\nu$ 是已知的,通过对光电子动能 E_k 的测定,就可以求得 E_B 。大部分元素及其化合物的 E_B 值都是确定的,称特征谱线。正如人的指纹那样,只要有某元素的特征谱线出现,就意味着该元素的存在。在测定表面元素的成分时(定性分析),只需从特征

谱线中寻找;将特征谱线的强度与标样强度进行比较,就可以进行定量分析。

电子能谱中若激发出的是价电子(用紫外光激发),则称紫外光电子能谱(UPS);若激发出的是内层芯电子(要用X射线激发),则称X射线光电子能谱(XPS)。XPS除可分析成分外,还能对化合价进行检测。

(2) 俄歇电子能谱

俄歇电子能谱(auger electron spectroscopy, AES)是利用俄歇电子进行分析的。

俄歇电子是无辐射去激而产生的,它的能量由内能级决定,与入射粒子的能量无关,它是个三能级过程:

$$E_{k(123)} = (E_3 - E_2 - E_1) - \Phi \quad (2.4.2)$$

俄歇电子的能量决定 E_3 、 E_2 、 E_1 三个能级,这些都是原子内的能级,它们充分反映出原子的特征,也具有“指纹”的特性,可以用来确定元素。

因为俄歇电子强度太弱,不易测量,所以发现俄歇电子后很长一段时间没有得到应用。后来发现,俄歇电子数目 N 与能量的导数(dN/dE)与能量间的关系,有比较明显的特征谱,俄歇电子能谱才作为一种重要的表面分析工具。根据俄歇特征谱的是否出现,可以对表面进行定量分析,由特征谱强度,可以定量分析。

(3) 离子中和谱

离子中和谱(ion neutralization spectroscopy, INS)是利用低能($5 \sim 10\text{keV}$)的 He^+ 、 Ne^+ 、 Ar^+ 离子轰击样品表面。当离子进入表面范围,金属、半导体导带中的电子可能通过隧穿将离子中和,此过程如果是非辐射复合,则去激时会有金属、半导体中的俄歇电子向真空中发射,通过检测俄歇电子的能谱,就可以确定这些材料表面的电子密度,电子结构的成分。INS用于检测表面原子层和吸附原子的电子态,具有极高的灵敏度。

2. 离子谱

离子谱是检测从表面发射出来的离子(一次离子或二次离子)的能量大小和分布,以及离子类型等,据此可以对表面进行分析。

(1) 离子散射谱

离子散射谱(ion scattering spectroscopy, ISS)是利用可与表面作用的离子(一次离子),与原子作用后发生散射,测定散射离子的能量及其分布后,由此可获取表面的信息。用来分析表面的离子散射谱有以下两类:

① 低能离子散射谱

低能离子散射谱(low energy ion scattering spectroscopy, LEISS)是用 $0.1 \sim 10\text{keV}$ 的单能平行离子束,经一定的入射角,与要分析样品的表面(靶面)作用,入射的一次离子与表面原子(离子)产生准弹性碰撞(满足能量

守恒和动量守恒关系)。根据一次离子的散射角度及其能量的分布可以推算出表面原子的质量、化学成分等信息。

② 高能离子散射谱

高能离子散射谱(high energy ion scattering spectroscopy, HEISS)又称卢瑟福背散射谱(rutherford back scattering, RBS),是1957年由Rubin、Passell和Bailey等三人共同发明的。散射用1~30MeV离子束(通常用 He^+),与固体作用的离子束的宽度为 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。由于 He^+ 的一次离子质量轻、离子半径小、能量高,可以进入原子内部,与核发生作用。这种作用也可能有弹性碰撞的性质,所以进入表面一定深度的离子,又被背散射出来,能量由原来的 E_0 变为 kE_0 , k 称回冲因子。它的大小与表面的原子质量,原子的电子结构与离子进入的深度等因素有关。通过对 k 的测定和分析,可以对表面成分、同位素等进行检测。

RBS可以进入样品一定的深度,所以用于分析多层膜的成分和确定相对厚度最为合适。

对于完整结构的表面,当表面原子排列合适时,RBS中的高能 He^+ 离子由于它的尺寸较小,它可以进入样品一定深度而不发生散射,如果表面存在重构或者有明显缺陷时,则 He^+ 离子很快被散射出来,这种称通道效应,它可以用来研究表面重构与表面缺陷。

通常高能 He^+ 离子束由回旋加速器来产生,所以在所有的表面分析中,以RBS的分析费用最为昂贵。

(2) 二次离子质谱

二次离子质谱(second ion mass spectroscopy, SIMS)是利用1~20keV的离子轰击表面原子后,以离子(二次离子)形式被溅射出来,通过质谱仪,可分析出射离子的组成和化学态,这是分析表面成分的最直接的方法。

SIMS探测的深度为表面单层,对轻元素(如氢及其化合物)特别灵敏,还能分辨同位素,对许多元素和化合物均有极高的灵敏度,探测极限达 10^{-6} 原子单层或 10^{-14}g 以下。

SIMS是一种破坏性的分析方法,在离子轰击表面的过程中,表面不断受到剥蚀,原先的表面,经分析后不再存在。

表面经离子轰击,溅射出的粒子大部分是中性的,离子仅占较小的比例(大概只有10%左右);这些二次离子的数目(离子产额)除与表面存在的原子及其性能有关外,还与表面其他离子的存在有关(如表面的氧存在可以使二次离子产额发生2~3个量级的变化),这一效应称基体效应。由于基体效应,致使SIMS在定量分析上发生困难(准确性较差),并且带来了离子谱识谱方面的困难。

(3) 溅射中性粒子谱

溅射中性粒子谱(sputtered neutrals mass spectrometry, SNMS)的分析原理与 SIMS 非常类似,不同的是,它将表面溅射出来的粒子全部电离后再进行质谱。这样在 SIMS 分析中出现的定量分析的困难和基体效应等问题,基本上能获得解决。SNMS 是 20 世纪 80 年代发展起来的一种表面分析的离子谱仪方法,它几乎保持了 SIMS 的所有优点,同时还可以进行定量分析,检测灵敏度可达 ppm^①(10⁻⁶ 量级)单层,并对各种元素都有大致相同的检测灵敏度。

(4) 致脱附离子角分布

表面吸附原子后可以通过加热、光照和电子轰击得使它脱附。电子致脱附(electron stimulated desorption, ESD),就是表面经电子轰击之后使离子脱附。从表面脱附出来的粒子除有正负离子和中性粒子外,还有受激亚稳态以及表面裂解的分子碎片。实验中发现,由电子轰击出来的裂解碎片,会按照键角方向飞离表面,不受轰击表面电子的能量影响。目前可以用四极质谱仪来测定碎片的角分布,从而测定被分析表面裂片的键角,由此可以确定表面的吸附态。以上称电子致脱附离子角分布(electron stimulated desorption ion angular distribution, ESDIAD)。这种技术已广泛用来研究 CO, CO₂, NH₃ 和 H₂O 等分子在各种衬底上的吸附态。对催化、表面固相反应、气敏材料的敏感机理等研究来说,这是一种很有用的技术。

2.4.4 表面分析的一些实例

1. 对超结构界面的研究

可以用 X 射线衍射法(X-RD)、透射电子显微镜(TED)、俄歇电子能谱(AES)、X 射线光电子谱(X PS)、小角度中子散射(SANS)、卢瑟福背散射(RBS)等技术来进行研究和测量超结构晶格多层结构的薄膜层位置和界面锐度等特性。

对于厚度几十埃的超结构,采用离子刻蚀加 AES 或 X-PS 等表面分析技术,可以获得组分的信息;用 X-RD 测出小角度衍射峰的位置后,可以测定材料的晶格常数和超晶格的周期参数(对非晶超晶格也可以)。高分辨率透射电子显微镜可以提供直观的超晶格界面结构原子平整度等信息。

(YBCO)_n/(PrBCO)_n 的超晶格沉积在 SrTiO₃(100)衬底时,基片温度为 810℃左右,溅射是在纯氧气氛下进行,氧分压为 300Pa;溅射用的 YBCO 靶和 PrBCO 靶都是采用化学配比 1:2:3 相的平面靶。薄膜的生长速率为 0.03~0.04nm/s,超晶格调制比由控制基片在溅射靶下的时间长短来决定,膜厚约 200nm^②。

① 检测专用术语,代表数量级。

② 据:李可斌等,科学通报,1995,40,1271

对于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超晶格的研究,有助于认识高温超导的机理^①。

李可斌等对 $(\text{YBCO})_n/(\text{PrBCO})_n$ 超晶格进行了 X 射线衍射的研究,发现膜是高度 c 轴取向的, c 轴长度为 $1.17a$,比纯 YBCO 的 c 轴短。界面的最大粗糙度为 0.01nm ,最小粗糙度为 0.002nm 。他们观察到随 PrBCO 层的原胞数增加($2 \rightarrow 10$) T_c 明显的下降($75\text{K} \rightarrow 30\text{K}$)。界面处的其他缺陷还有:台阶、无序 Y 原子与 Pr 原子间的互扩散,以及界面处的不平整等。这些缺陷与 T_c 下降的关系,尚未得到定量的结果。

2. 氧化镁单晶表面的组织与加工方式的关系

有关金属与半导体加工表面的组织结构的报道已发表了不少,但对非金属特别是氧化物的报导尚不多。有资料^②报道了单晶 $\text{MgO}(100)$ 衬底的表面结构对铁电 PbTiO_3 薄膜生长的影响,作者对解理表面、抛光表面和退火表面等衬底作了仔细的研究,得到了许多有价值的结果。

$\text{MgO}(100)$ 是一种目前许多外延(淀积)氧化物膜的衬底材料。在淀积 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导膜和 PbTiO_3 铁电膜时,常用它作衬底。

报道中的 $\text{MgO}(100)$ 衬底表面的尺寸为 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$,厚 1mm ,由 $\text{MgO}(100)$ 单晶上解离而得。有的样品经 1200 号碳化硅砂纸研磨后,再用 $6 \sim 0.25\mu\text{m}$ 粒度的金刚石粉抛光,其中有一些样品又经 1200°C 空气中退火 12h 。抛光样品与退火样品都经过仔细的清洗。

通过 RBS 和通道(channeling)分析后发现,经过 $0.25\mu\text{m}$ 金刚石粉抛光的表面损伤层的厚度约 300nm ,其中位错密度约 $9.3 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 。作者认为经过 1200°C 空气中退火 12h 后大致可以除去这些位错。

(1) 对氧化镁表面 X 射线测量的结果

Sangsub Kim 和 Sunggi Baik 利用具有原子尺度精度的表面敏感 X 射线技术(surface sensitive X-ray scattering technique)研究了平台面积、台阶高度和距离,所得结果如下:

① 解离表面。台阶高度与 2 个原子与 3 个原子数目相当,平台面积分别为 $10.5 \times 7.9\text{nm}^2$ (2 原子台阶)和 $20 \times 15.7\text{nm}^2$ (3 原子台阶)。

② 经 $0.25\mu\text{m}$ 金刚石粉抛光的表面。表面的台阶为 1.67, 2, 3 和 5 等原子距。对于 2 原子和 3 原子台阶,平台面积分别为 $9.7 \times 0.4\text{nm}^2$ 和 $11.0 \times 0.7\text{nm}^2$ 。

③ 对于退火样品的表面。这种样品表面仅有 2 原子距和 3 原子距的

① 据:Triscone et al. Phys Rev. Lett., 1990, 64, 804

Lowndes D H, et al. ibid. 1990, 65, 1160

Jakob G, et al. Appl Phys Lett., 1991, 159, 1625

Wood R F. Phys Rev. Lett., 1991, 66, 829

② 据:Sangsub Kim, J Sunggi Baik. Vac. Sci. Technol., 1995, A13, 95

台阶,台阶的数目明显低于以上两种情况但平台和面积却较大,分别为 $11.0 \times 0.7 \text{ nm}^2$ 和 $33.4 \times 1.0 \text{ nm}^2$ 。

(2) 对氧化镁表面原子力显微镜测定的结果

通过以上的数据可以看到,不同处理的表面性能是有差别的。由于以上技术的分辨率不够理想,所以他们又进行了分辨率为纳米级的原子力显微镜的测试,所得照片如图 2.4.8 所示。

① 解离表面。台阶的高度为 20~50nm,台阶距离约 500nm,平台的峰与峰间距约 50nm。

② 抛光表面。高台阶已不再存在,但出现了定向和绳索状(string like)的沟道,沟道平均距离为 5nm,表面仍存在有峰和谷,平整度不很理想。

③ 退火表面。虽然绳索状结构仍然可见,但是抛光表面的那种弯曲波动状(undulation)已基本消失,平整度得到了很大改善。

通过以上讨论可以看出:解理面虽然是清洁表面,但是其表面的台阶较高,平整度较差;通过研磨抛光可以有效的降低台阶高度,但会带来表面损伤和不平整;经过适当温度下的退火热处理,能有效地消除表面损伤和提高表面的平整度。

在外延、蒸发、溅射等成膜过程中,台阶优先提供成核位置,控制着薄膜的起始生长阶段,从而严重影响薄膜的最终性质。为了提高生长膜的性能,基片进行抛光和热处理很有必要。

3. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超导薄膜表面的原子力显微镜研究

白春礼等人^①使用原子力显微镜(NanoscopeII型,微悬臂长度为 $200 \mu\text{m}$,力常数 0.12 N/m),采用接触方式在大气条件下,观察了 YBCO 超薄膜的结构。薄膜的厚度为 2.5~25nm,基片为 $\text{SrTiO}_3(100)$,有 40nm 的 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的缓冲层,用直流磁控溅射法,基片温度为 $800 \sim 820^\circ\text{C}$ 。测试

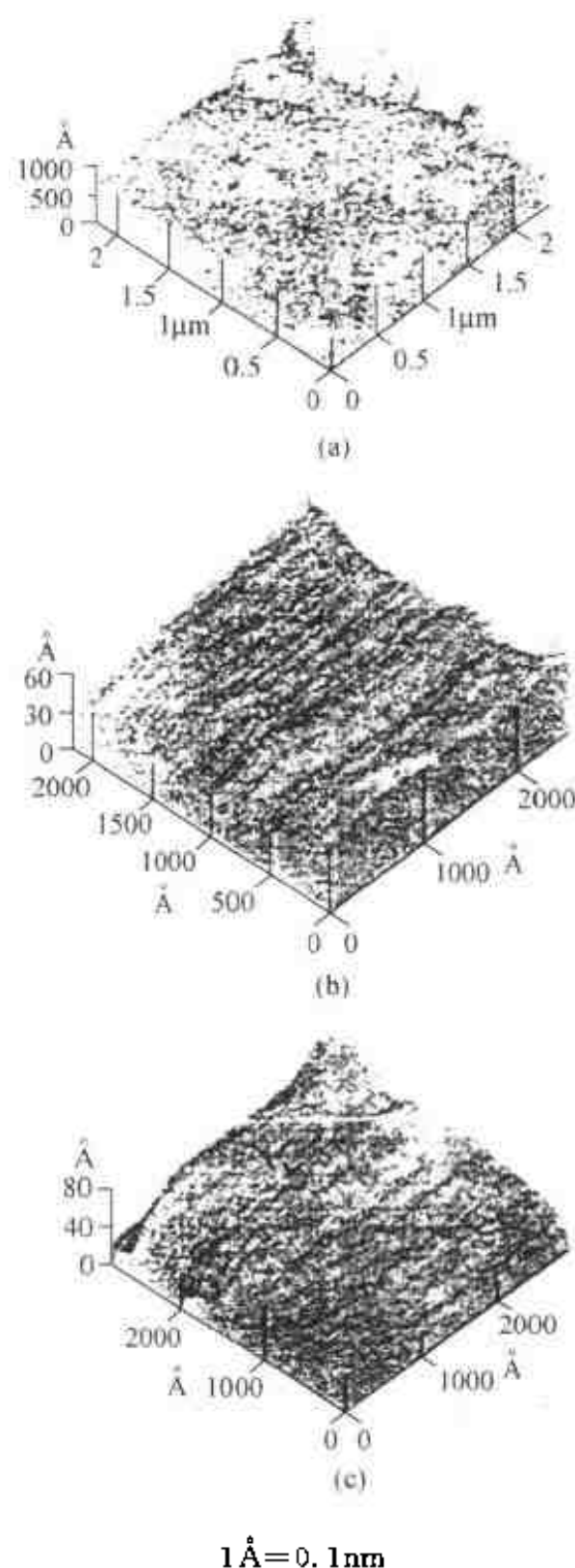


图 2.4.8 氧化镁(100)表面经不同处理后的原子力显微镜图

① 白春礼等. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO)/ $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ / SrTiO_3 超薄膜表面结构研究. 功能材料, 1995 增刊

时扫描范围为 $250\text{nm} \times 250\text{nm}$ 。

当膜厚为 2.5nm 时,显示出单层膜具有小岛状结构,小岛大小不一,高低不等,在原子力显微镜的形貌图上的亮区(高出部分)与次亮区部分(较低膜面)差 0.6nm (半个 c 长轴),深暗区为薄膜的缺陷区,高亮度区与暗区之间距离为 2.2nm ,接近单层膜的厚度 2.5nm ;原形貌图上部分小岛是相连的。

当膜厚增加到 7.5nm 后,原先的岛状结构由凸凹不平连续膜替代,呈现出生长过程的层状与螺旋台阶,对于 7.5nm 厚的 YBCO 膜层状结构是主要的。螺旋式结构表明可能存在螺旋位错。观察中还发现 3 种不同的台阶高度,分别为: 0.6nm , 1.0nm 和 1.6nm 。螺旋位错均有一个外径为 300nm 的底座,底座基本呈矩形;底座上还有一个高度大于 4 倍 c 轴的位错芯柱(直径约 85nm)。作者认为,螺旋位错起源于 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 缓冲层表面的柱状缺陷。YBCO 膜中的位错密度比一般的同等厚度膜小 $2 \sim 3$ 数量级($10^6 \sim 10^7/\text{cm}^2$),这是因为缓冲层间的柱状缺陷比 SrTiO_3 中的少,这种层状生长控制了薄膜的生长过程。由此也可说明为什么超导膜的淀积速度如此之慢。

以上结果充分说明在淀积超导膜时,基片的性能与状态非常重要,要想获得优良的超导膜,除选择晶格常数匹配的基片材料外,还要对基片进行很好的处理,台阶密度与高度均应很好控制,防止过多的结晶中心出现。对基片进行退火处理可以有效地消除抛光基片的表面损伤和不平整性,从而提高了所生长的 YBCO 薄膜的性能。刘兴钊等人^[10]研究了退火对 LaAlO_3 基板表面生长 YBCO 薄膜的形貌的影响。图 2.4.9 是 LaAlO_3 基板经 1100°C 、氧气氛下退火 2 小时后生长的 YBCO 薄膜的原子力显微镜(AFM)照片,由图可见,薄膜表面平整、均匀。

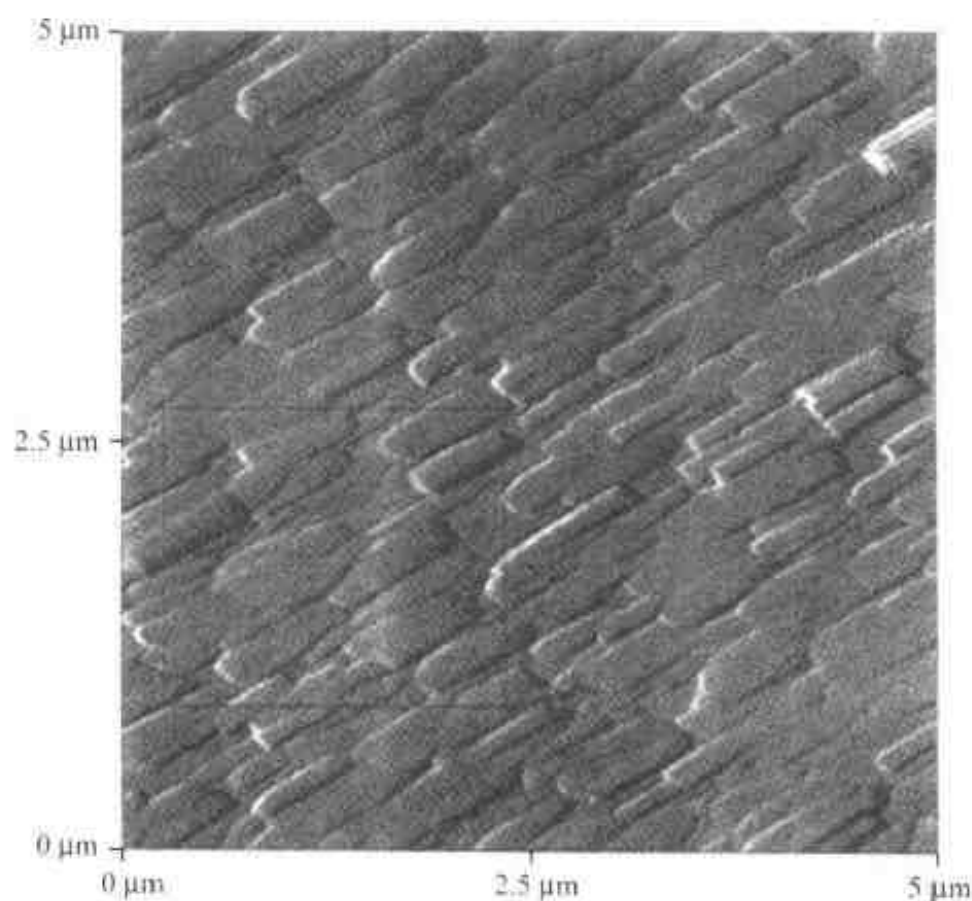


图 2.4.9 退火热处理 YBCO 薄膜的 AFM 照片

参考文献

- [1] Prutton M. Surface Physics Second edition. Clarendon Press Oxford, 1983
- [2] 冯端等. 金属物理学. 第一卷结构与缺陷. 北京: 科学出版社, 1987
- [3] 李恒德, 肖纪美. 材料表面与界面. 北京: 清华大学出版社, 1990
- [4] 高技术新材料要览编委会. 高技术新材料要览. 北京: 中国科学技术出版社, 1993
- [5] 恽正中, 王恩信, 完利祥. 表面界面物理. 北京: 电子科技大学出版社, 1993
- [6] 闻立时. 固体材料界面研究的物理基础. 北京: 科学出版社, 1991
- [7] Feldan L C, Feldman F W 编. 表面与薄膜分析基础. 上海: 复旦大学出版社, 1989
- [8] 马维 T, 韦佰斯特 K K 主编. 韩大星, 郑关林, 华文等译, 材料工艺中的现代物理技术. 北京: 科学出版社, 1984
- [9] 游敦曾. 结构分析导论. 北京: 科学出版社, 1984
- [10] 李名复. 半导体物理学. 北京: 科学出版社, 1991
- [11] 白春礼. 扫描隧道显微镜技术及其应用. 北京: 上海科学技术出版社, 1992
- [12] Wiesendanger R J. Vac. Sci. Technol., 1994, B12, 515
- [13] 刘兴钊. 大面积 YBCO 超导薄膜的生长及其物性研究. 成都: 电子科技大学博士论文, 1999

第 3 章

高温超导材料的结构与性能

§ 3.1 引言

1908 年荷兰科学家翁纳斯(Onnes)成功地获得了液态氮,使实验温度可低到 4.2K。3 年以后,他发现水银的电阻在 4.2K 时突然下降到无法检测的程度。当温度下降到某一值(T_c)时水银的电阻突然消失(小于人们所能检测的最小值 $10^{-27} \Omega \cdot m$),这种现象称为超导电性。在超导体里流动的电流将持续不变,而不会有损耗。当温度低于 T_c 时,可用外磁场破坏超导电性,使金属处于正常态,破坏超导电性能必需的最小磁场 H_c 称为临界磁场。

在 1986 年发现氧化物高温超导体以前,已发现有 20 多种金属元素具有超导性,当时铌是 T_c (9.25K) 最高的超导元素,铌的许多合金和化合物都是 T_c 较高的材料,其中 Nb_3Ge 薄膜的 T_c 达到 23.2K 最高值,超导发展历史见图 3.1.1。

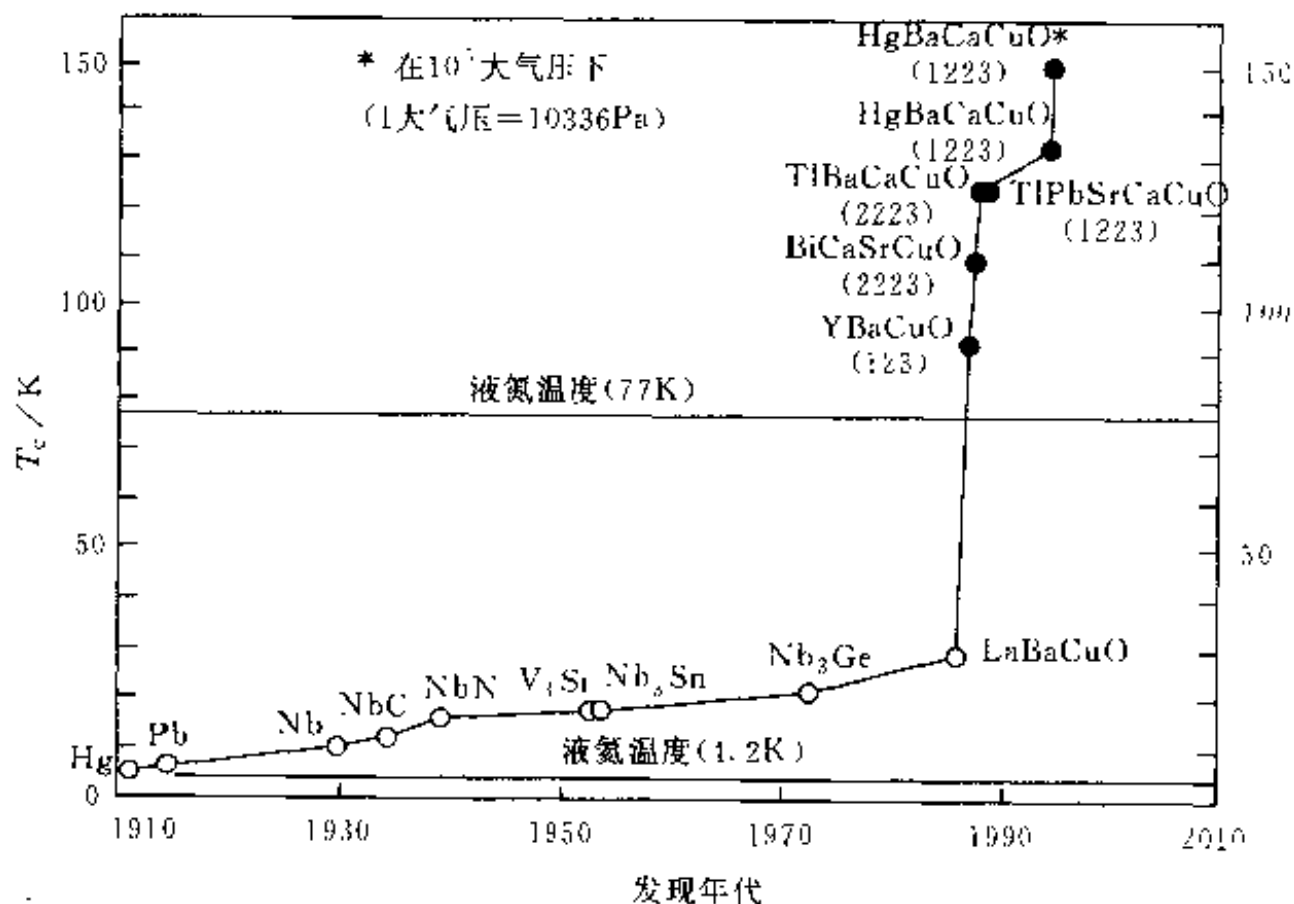


图 3.1.1 超导发展史

本章主要讨论高温超导材料的结构与性能关系,并介绍高温超导材料的基本特性和超导薄膜技术。高温超导(简称 HTSC)作为“梦想”早就被人们提出过,但作为现实还是最近 10 年来的事。1986 年初,瑞士 IBM 公司的 K. A. Miller 和 J. G. Bednorz 发现,LaBaCuO 体系可能存在 T_c 为 35K 的高温超导电性。随后不久,由他本人及日本东京大学 Tanaka 等人用测量交流磁化率的方法证实了 LaBaCuO 体系 40K 超导电性的存在。在此之后的两年多里,高温超导以令人难以想象的速度突飞猛进,在 1987 年人们先后又发现了 T_c 值为 90K 的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (简称 YBCO 或 123 相)和 T_c 为 110K 的 BiSrCaCuO 超导体。1993 年通过 Hg 元素对 Tl 的完全替代又发现了 T_c 为 135K (高压下可达 163K) HgBaCaCuO 新材料。这些发现终于了却了人们渴望在液氮温度下应用超导电技术的愿望。

高温超导电性的发现,首先在理论上对传统的超导机制发起了挑战。即是说,曾使理论物理学家引为自豪的 BCS 理论,在成功地解释了超导现象近 30 年后,受到了最大的考验。因此,新的高温超导材料的出现,是否意味着存在新的超导机制?这是全世界超导物理学家极为关注的问题。从目前围绕引起电子组成库柏(cooper)对的原因所提出的解释高 T_c 现象的理论模型之多,范围之广,足以说明人们关心的程度和研究的热情。到目前为止,除了电-声机制,还提出了诸如各种交换作用的激子机制、双极化子模型、共振价键态机制(RVB),以及电子-负 μ 中心模型等等。但比较流行和影响较大的要数以安德森(Anderson)为代表的非声子效应的 RVB 模型。这些理论模型都能解释一些实验现象,都存在一定意义上的合理性。但是,用它们解释具体超导体时,都遇到了许多困难。因此,目前还没有一个理论能比较成功地阐明已经发现了的高 T_c 超导电性的机制问题。但不管什么理论都必须顾及高温超导的一些特殊性质,例如相干长度特别短,仅为 10^{-7}cm (而普通超导体为 10^{-4}cm),表明 Cu-O 面耦合弱;载流子浓度较低,仅为 $10^{21}/\text{cm}^3$ (而普通超导体为 $10^{23}/\text{cm}^3$),即费米面附近的态密度很低;以及弱同位素效应,说明电-声作用不再是主要作用;此外,还有传统超导体一样存在的零电阻效应、迈斯纳(Meissner)效应、约瑟夫森(Josephson)效应、磁通量子化和量子干涉效应等一些基本性质。

在实验研究上,人们似乎取得了比理论研究大得多的进展,超导临界温度不断被刷新就是证明。这些高 T_c 材料有许多共同的结构特征:① 它们具有层状的畸变钙钛矿结构;② 氧的非化学计量对样品中的缺陷形式和物理性质有重要影响;③ 都存在二维 Cu-O 面,这被认为是超导电性存在的关键;④ 这种 Cu-O 面被一种电荷源层所隔离,通过化学掺杂,该隔离层能控制超导而的荷电量;⑤ 在费米能级 E_F 处的电子能带是 $\text{Cu}3d$ 和 $\text{O}2p$ 态共同作用的结果;⑥ 在掺杂过程中原来所处的反铁磁绝缘态失去它的本征磁矩变成金属态继而出现超导电性;⑦ 单晶材料呈现强烈的各向异性,Cu-O 层是电荷传输面,沿 a 、 b 面传输与沿 c 轴传输电阻率之比如

$\rho_c/\rho_{ab}=10^5$ 。这些特殊的行为和实验现象无疑会有助于揭示高 T_c 超导电性的机制。

另一方面,与理论研究一样,实验研究也面临着许多悬而未决的问题,尤其是来自固体化学方面的问题,比如,Bi 系材料的制备和结构分析方面,生长出结构完整的单晶材料的技术尚未找到;样品的超导单相性问题未能解决,尤其 Bi 系中 2223 相(即 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 化合物的简称,本章内其它超导氧化物也类似称呼)的热力学稳定性问题;目前不同实验者给出的晶胞参数不尽相同,如何精确测定氧的含量问题是共同的困难; Cu^{3+} 是否存在也一直困扰着人们,因此,材料的特征化没有得到很好的解决;而公开报道的结果重复不出来,无疑更增加了研究的困难并耗费了研究者大量的精力,Bi 系中掺 Sb 后的 132K 就是一个例子。在物性测量方面,问题更为严重。目前尚不能精确测量样品中超导相含量、大块样品的上临界磁场(H_{c1})和下临界磁场(H_{c2})等特征参数;一些重要的实验现象,如同位素效应、能隙、费米面等,各实验者的测量结果彼此相差很大;至于高 T_c 材料的 T_c 行为究竟是内禀的还是外在的影响,也不得而知;虽然已证明点缺陷能钉扎住磁通线,但那是什么样的点缺陷,为什么点缺陷能钉扎住磁通线都还不清楚;体系中存在的扩展缺陷(如交生、调制)也仅仅发现了一小部分;甚至连超导电子到底在哪里也很难得到肯定的或令人信服的结果。此外,可以肯定高 T_c 材料还存在着许多未知的、不可预期的新的实验现象,甚至可能是暴露高温超导电性本质的现象,并有待于实验发现。因此,目前这种实验观察的不完全性和实验数据的离散性必然影响人们对高 T_c 机制的了解,在这种情形下,期望理论工作者马上给出正确的理论解释似乎是不可能的苛求。

这一切均说明人们目前对于高温超导电性的认识无论是在理论上还是在实验观察上都是初步的。因此,要想对高温超导现象作出正确的描写,不但在理论上要进行深入探讨,而且还需要更多的和更深入全面的实验研究。

§ 3.2 高温超导材料研究现状

自 1987 年发现液氮温区超导体以来,高温超导又取得了巨大的进展,特别是近几年来的研究工作逐渐向深度和广度展开,具体来说这种研究可以分为三个方面:① 新的更高温度超导体系的探索,这包括进一步提高 T_c 值和合成新的结构、新的类型的超导材料;② 材料的应用基础研究,主要指超导块材、线材、带材、膜材料的制备和改进,包括超导量子干涉器(SQUID)、Josephson 结和微波无源器件;③ 对高温超导现象的解释和机理的研究。本节将重点介绍最近几年高温超导在材料研究方面的主要进展。

3.2.1 新的高 T_c 材料

对新的高温超导材料研究,主要是追求更高的临界温度 T_c 值,如

表 3.2.1 所列。

表 3.2.1 目前高温超导的几个主要体系的 T_c 值

体 系	T_c /K	备 注
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	94	休斯敦大学
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	110	法国固体科研中心, 东京大学
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_7\text{Cu}_3\text{O}_x$	250	SrTiO 上层层叠加, 法国
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	125	阿肯色州立大学
I_xC_{60}	57	日本金属所
$(\text{ICl})_x\text{C}_{60}$	60	纽约州立大学
SrCuO_2	130	几万大气压
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_x$	164	15 万大气压, 美国休斯敦大学
HgBaCaCuO	230~270	待验证

1. C_{60} 掺杂超导体

自从 1985 年休斯敦 Rice 大学的 Smalley 在《Nature》上介绍巴基球以后, 1991 年 Bell 实验室的 Huberd 将 C_{60} 固态和钾蒸气按一定量混合成了 K_3C_{60} 超导体, 其 $T_c=18\text{K}$, 碱金属作为电子施主与 C_{60} 形成离子键固体, 如图 3.2.1 所示。

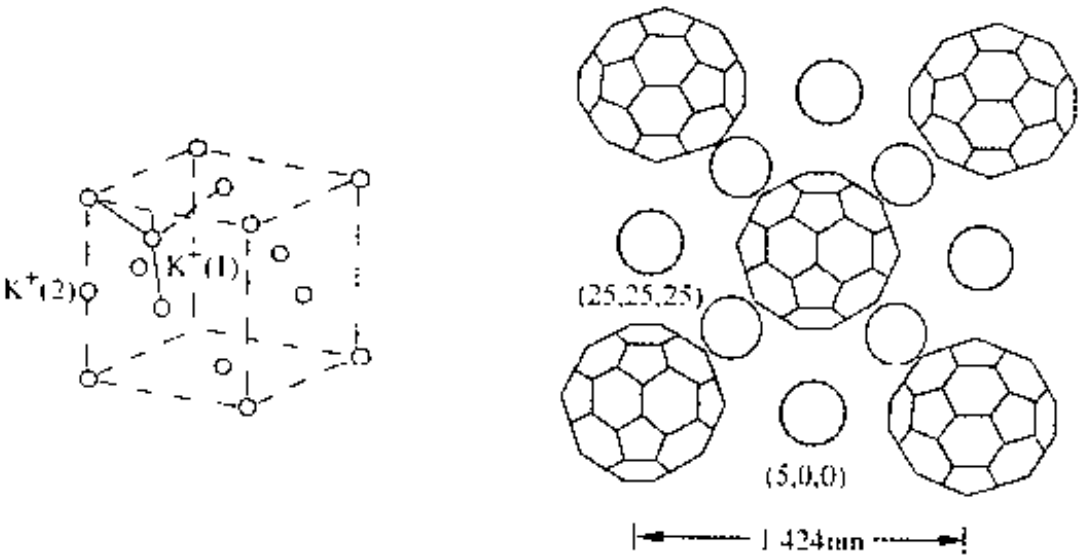


图 3.2.1 K_3C_{60} 的晶体结构

随后一些国家科学家进行了一系列替换掺杂实验, 见表 3.2.2。人们发现 C_{60} 的 T_c 值似乎决定于空间空隙的大小, 即空隙越大, T_c 值越高。自然, 人们想到周期表中较大半径的卤素元素的掺杂, 日本金属材料研究所前田弘合成出 I_xC_{60} 的 T_c 为 57K。一般卤素元素掺杂比掺碱金属容易操作, 因为碱金属在空气中极不稳定, 制成的 C_{60} 超导块和膜易潮解反应而失超。稍后, 美国纽约州立大学布法罗分校掺 ICl(接受电子)其 T_c 达到 60K, 这是目前超导转变温度最高的有机超导体。总的说来 C_{60} 超导体与氧化物超导体差别很大, 前者是三维有机超导体, 它的主要性质与传统低温超导体类

似,而后者则具准二维性质。

表 3.2.2 C_{60} 超导体及其 T_c 值

超导体组成	T_c/K	备 注
K_3C_{60}	18~19.3	Bell 实验室
Rb_3C_{60}	28~30	牛津大学
Rb_2C_{60}	29	
CsC_{60}	30	哈佛大学
KRb_2C_{60}	24.4~26.4	日本 NEC
Rb_2CsC_{60}	31.3	
$RbCsC_{70}$	33	
Tl_2RbC_{60}	48	
Sm_7C_{40}	37	
Ca_2C_{60}	8	
I_rC_{60}	57	日本金属所
$(IBr)_x C_{60}$	31	
$(ICl)_x C_{60}$	60	纽约州立大学

2. 无限 CuO_2 层超导体

实际上 1988 年就发现了无限 CuO_2 层超导体,因为当时通过类比几十个铜酸盐超导体系后发现,高温超导体可以从晶格上划分为载流子层(或电子通道层)和电荷库层(提供和调节超导传输面上载流子),而最基本的超导结构就是 $Cu-O$ 片。 Ca 、 Sr 、 Ba 主要是起稳定晶体结构的功能;后来又发现相邻 $Cu-O$ 层越多, CuO_2 片耦合越强,即所有 $Cu-O$ 层都相同并且具有等间隔时, T_c 值会很高;因此希望有一种超导体只有 $Cu-O$ 层和载流子库层,而尽可能减少只起晶格稳定作用的其他层状。结果采用高压手段合成出了一种具有最理想结构的无限 CuO_2 层超导体,即 $SrCuO_2$ 超导体,其 $T_c=130K$,这是高温氧化物超导体中最简单的二元化合物,但这种超导体稳定性不好,含量也较低。

3. Hg 系超导体

1993 年 3 月法国和俄罗斯科学家在《Nature》上报道发现了 94K 的 $HgBa_2CuO_{4+x}$ 化合物,随后各国进行了大量研究,发现结构与 Bi 系、Tl 系类似,见图 3.2.2。

同年 10 月份美国朱经武认为,从 Hg 系 1201 变到 1212,其 T_c 提高 30K,而从 1212 到 1223 T_c 值却变化不大,考虑到加压会增强层间耦合和改善载流子浓度,这样 T_c 应该还能提高,于是将压力增加到 150kbar,结果在

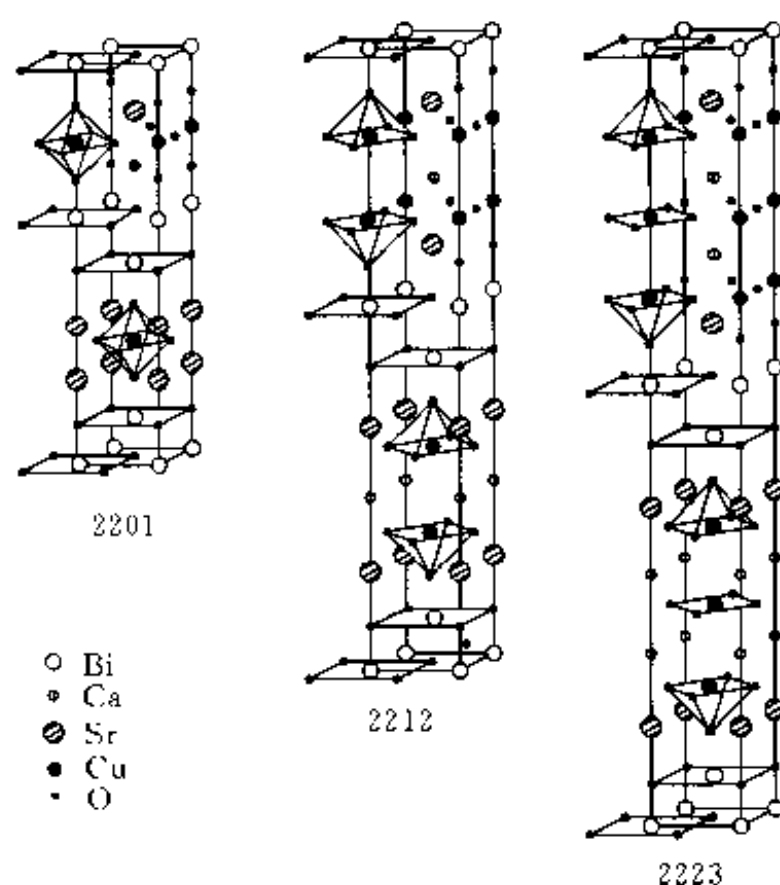


图 3.2.2 Bi 超导体的晶体结构图

164K 出现超导电性,其中 150K 的稳定性较好。这个结果使得人们第一次在超导研究中使用了氯氟烃普通制冷剂(即冰箱中的氟利昂),而跃过了液氮温区的制约。同年 12 月法国国家科研中心宣布也是在 HgBaCaCuO 体系中(估计是 1234 或 1245 结构)出现了一 $43^{\circ}\text{C} \sim -3^{\circ}\text{C}$ 的超导现象,如果这一结果得到其他实验室的独立证实,那将是一种非常接近室温超导的材料。

4. 八层 Cu-O 的 Bi 系超导体

1993 年 12 月法国科学家拉盖向《Science》提交论文并宣布他们在 SrTiO_3 单晶上一层一层叠加 Bi, Sr, Ca, Cu, O 时,当 CuO_2 层长到 8 层, Sr 和 Ca 作为夹层嵌进 CuO_2 层中,获得了 T_c 为 -23°C 的高温超导体。BrSrCaCuO 这个化合物 1988 年就被发现了,但它的稳定性较差,无序缺陷较为严重,合成单相、单晶很困难,曾有不少报道说在这个体系中观察到异常高的转变温度,但重复性和稳定性一直不好。据说这次法国科学家在工艺上采取了一些特殊方法,比如利用分子束外延技术去控制层状生长和尺寸。当然,这一结果也还需得到独立的研究证实。

以上四个高 T_c 体系和以前所发现的几十个铜酸盐超导体系的晶体结构表明, T_c 与 CuO_2 层数 H 和 CuO_2 层中 Cu 的配位情况有关。其实,1989 年大多数科学家就已经意识到这种关联的存在。1991 年也曾有过从晶场配位出发总结出观点:凡含正方形四配位晶体的 T_c 值大于含正方角锥的五配位的 T_c 值,也大于含六配位的八面体的 T_c 值^[1],并认为四配位的四边形和二配位的线形如果在晶体中不是与 CuO_2 面处于垂直的空间结构,其 T_c 值应该更高些。因此,如何在铜酸盐钙钛矿结构中嵌进线形或四边

形的 CuO_2 片,并使与其他 Cu-O 层相互平行是一个值得尝试的研究。

3.2.2 材料应用基础研究

从应用的角度来看,主要是追求高 T_c 材料的临界电流密度 J_c 值更高,而微波表面电阻 R_s 值更低。

高温超导在强电中的应用方面,线材的 J_c 值离实用化还有较大差距。一般要求在强场下(如 20T) J_c 至少在 10^5 A/cm^2 以上,而现在在 0T 下最高才达到 10^5 A/cm^2 ,一般均在 10^4 A/cm^2 水平,所以当前发展其弱电应用是高温超导应用的一个主要方向,比如:微波、红外、弱磁场探测和开关元件,其中在微波无源器件上的应用,如微带传输线、滤波器、谐振器和延迟线等已非常接近实用化水平。表 3.2.2 列出了作为这些应用的基础材料目前所能达到的水平。原则上讲 J_c 越高越好,但提高高温超导氧化物材料的 J_c 值却非常困难,主要是因为高温超导体非常短的相干长度,晶界的弱连接性、颗粒超导性、缺乏钉扎中心、钉扎能小(比常规超导体小一个量级)、磁通蠕动比较剧烈等,导致 J_c 低、强场下 J_c 衰减快,难以承载大电流。目前,提高 J_c 的方法主要是形成非常有序的织构和引进钉扎中心(如点缺陷)。

需要指出的是日本古河电气公司制备的 4.2K 下 Bi 系 2212 线带材在 20T 下 J_c 值仍为 10^5 A/cm^2 ,降低不多,这是非常鼓舞人心的结果,因为这比传统超导体如 NbTi、 Nb_3Sn 在强场下 J_c 值高得多,因此将高温超导在低温强场下使用有比传统超导体更为优越的性能。

在高温超导器件方面研究也取得了非常引人注目的成绩:①块材 RFO_xSQUID 可测 5×10^{-8} 磁场,探测地磁比以往仪器提高一个数量级以上;② Josephson 隧道结:最理想的约氏结是三明治型的 SIS 结,如图 3.2.3 所示,但高温超导体的相干长度太短,沿 c 轴只有几个埃,沿 a 、 b 轴有几纳米埃,所以就要求中间夹层 I 的厚度不能超过 2nm,而现在的技术水平难以保证绝缘层在 1~2nm 而性能良好,加之在 I 层上还要再长一层 S 超导层,更难以保证绝缘层上的超导层的品质。因此到目前为止,世界上仍未做出 SIS 结来。不过美国科学家实验了沿 a 轴生长的 YBCO 膜,希望能利用它的 a 轴方向相干长度比 c 轴长的特点,这样可使 I 层厚度稍大些而制成了 $a\text{-YBCO}/\text{PrGaO}_3(30\text{\AA})/a\text{-YBCO}/\text{PrGaO}_3(50\text{\AA})(100)\text{SrTiO}_3$ 结,结果多层膜的质量相当不错,但 I - V 特性仍不理想。

如果将 I 层换成金属层 N 后,由于金属的相干长度较长,在 SNS 中势垒较低,Cooper 电子容易隧穿,所以 N 层可以做到几十~几百纳米而仍能观察到约瑟夫森效应,因此现在的高温超导均是以 SNS 作为研究对象,如图 3.2.3 所示。其中尤以人工弱连结,如台阶边缘结、双晶界结、双外延晶界结和边缘结具有实际应用价值,并在这两年取得了长足的进展。

(3) 微波表面电阻:美国杜邦公司和德国的 FZK 中心制得的 YBCO 的微波表面电阻 $R_s = 185 \mu\Omega$ (在 77K, 10GHz, LaAlO_3 基片上), Tl_{2212} 的

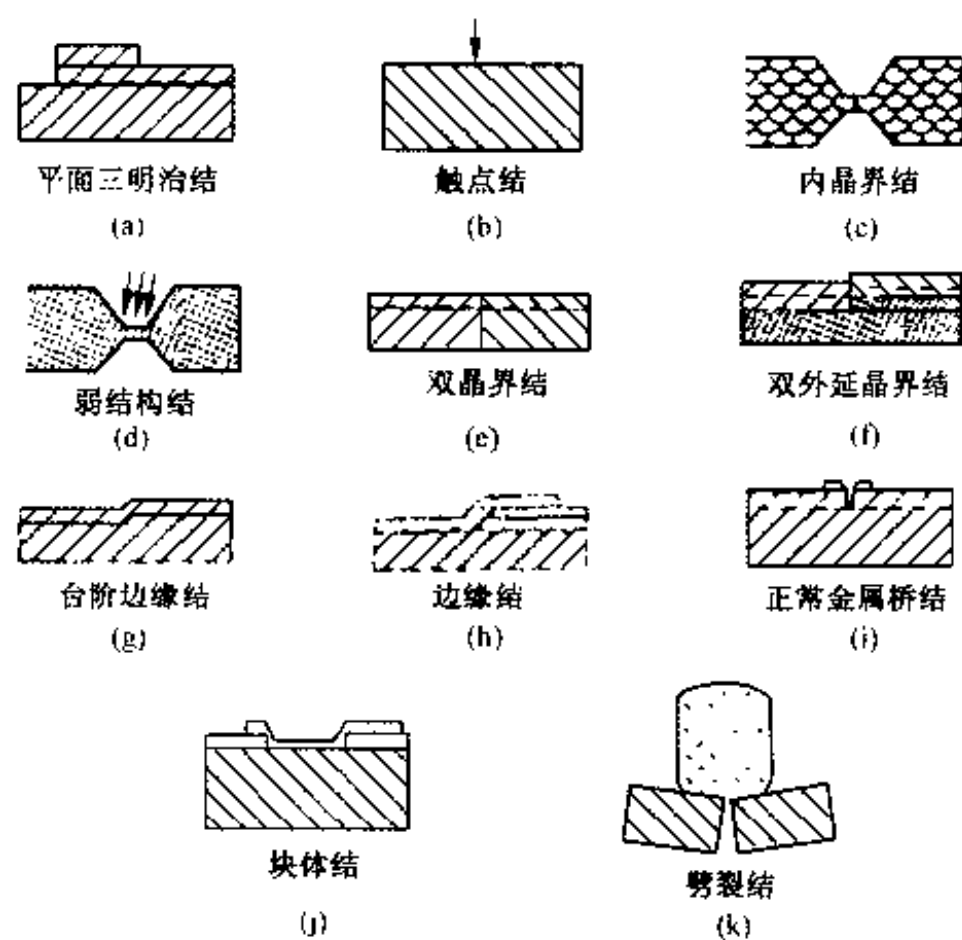


图 3.2.3 高温超导 Josephson 结的类型

$R_s = 130\mu\Omega$, 3in YBCO 的 $R_s \approx 200\mu\Omega$; 我国现在最好水平是电子科技大学同样条件下的 YBCO 的 $R_s = 250\mu\Omega$, 1in YBCO 双面膜 $R_s \approx 300\mu\Omega$, 与国际先进水平相当。用良好 R_s 的 YBCO 做成的微波无源器件已非常接近实用化水平。

3.2.3 高温超导机理

对于高温超导,总的看来还没有一个成熟的、大家公认的理论。按 Anderson 说法:目前超导理论学家们唯一达成的共识就是没有共识。机理方面的困难主要在于氧化物超导体的复杂性,有很多基础方面的问题都还未能解决好,比如缺陷类型、调制波矢的出现和消失、磁通钉扎的机理,特别是高质量的单晶样品很难得到,大大限制了对其物性的研究,而来自于不同实验室的数据的离散性和难重复性也给机理研究增加了不少困难。

不过,围绕 Cooper 电子如何配对的问题,至今已提出了几十种唯象模型,如 Anderson 的 RVB 模型、激子机制、电子负 μ 中心模型、双极化子模型等等。

在这些理论中 Anderson 提出的共振价键模型一直处于上峰,日前较为流行。它的主要思想是:认为氧化物超导体的母晶体(如 La_2CuO_4)是莫特(mott)绝缘体,其上的各个电子由于很强的相互关联作用而定域在各个格点附近,相邻格点上的两个电子自旋相反而成单重态共价键。如果通过某种手段(如掺 Sr)给这种空间局域化的共价键以某种驱动,则超交换作用将会使之退局域化而在空间流动起来,即大量定域共价键发生共振而形成一种超流的库柏对集合,系统则由绝缘体转化为超导体。

总之,目前高温超导正经历着较平稳的发展阶段。相对来说高温超导新体系的探索和线材、带材、膜材的研究进展更突出些,理论研究则滞后一些。我国在材料应用基础研究方面与国际先进水平相当,但在其它方面似乎差距越来越明显。我们相信随着高温超导研究的逐步深入和向实用化发展,我国科学工作者和世界各国科学家一道将会为人类的进步作出更大的贡献。

§ 3.3 高温超导材料的结构特征

有关高温超导体晶体结构的知识是识别和标定各种高温超导体的重要基础,也是深入理解高温超导体超导机制的前提。根据已有的高温超导体的晶体结构知识,可以预测和合成新型高温超导体。因此,在高温超导体的研究浪潮中,晶体结构测定是一个十分活跃的领域。目前,已有许多测定晶体结构以及研究结构与超导电性关系的文章。学者们采用了超导氧化物的多晶和单晶样品,并使用了X射线、中子和电子衍射等种种方法。可以认为,高温超导体的大部分的晶体结构问题已经基本上被解决了,但对已有报道的结构,特别是在许多重要的结构细节方面,仍有很多遗留问题有待解决。因此精确地测定晶体结构仍是一项十分重要的工作。此外,在氧化物超导体的发展过程中,人们一直认为在晶体结构和超导电性之间存在着一定的联系,但它远不是人们最初所想象的那么简单。实际上,氧化物超导体中存在着非计量配比氧、调制结构、阳离子的无序分布、孪晶或其他短程序结构,这些结构缺陷不仅影响了晶体结构的精确测定,而且也会影响电子输运特性。有关氧化物超导体的微结构或结构缺陷的工作也有很多报道。这里我们只讨论平均晶体结构或理想晶体结构,以及它们对超导电性的影响。在具体地讨论各种氧化物超导体之前,了解所有已知氧化物超导体所共有的结构特征,无疑对晶体结构的理论、晶体结构和超导电性某些关系的推演都是十分必要的。

3.3.1 钙钛矿结构

钙钛矿型材料其名来源于所谓钙钛矿这样一种特殊矿物,它们是一种具有特殊原子排列的陶瓷材料(金属元素与非金属元素,通常为氧元素,相结合而形成的固体材料)。钙钛矿族的矿物是地球上含量最多的矿物,由于它们拥有关于地球历史的线索,长期以来一直为地质学家们所注意。从工艺技术的观点出发,它们也是非常引人注目的,这是因为天然的和合成的钙钛矿型材料显示出范围广泛的电特性。尽管某一特定的晶体结构通常与一定的电特性有关,但是钙钛矿型材料却包括了很广的范围,从绝缘体(非导体)一直到半导体,超离子型导体(其中不仅仅是电子,而且有部分离子在这类晶体中流动),类金属导体和目前的高温超导体。钙钛矿型材料目前已成

为每年达 200 亿美元的电瓷工业的基础,而这 200 亿美元的数额可能不久将由于高温超导体的应用而被超过。

钙钛矿型材料为什么有这样广泛的性质呢?这些超导体中存在的缺陷为我们提供了答案:理想的钙钛矿型结构的微小变化常常会产生出新的特性。虽然,其结构的变化与新特性之间并不存在一一对应的关系,一种特定的变化不会自动产生出某一特定大小的电导率,然而,任何时候只要其理想结构发生改变,都有可能产生新的电特性或其他特性。很多元素都可以结合形成数百种人们目前所知道理想或变型的钙钛矿型材料,钡、钾和一些稀土元素(从钬到镱,在元素周期表中的原子序数为 58 直到 71)是可以占据 A 位置的一些具有代表性的元素。总数几乎多达 50 种元素——其中一半以上为周期表中的稳定种类——可占据 B 位置,X 位置不仅可由氧元素而且还可由非金属卤族元素(氟、氯或溴)占据。其中诸如银锌氟化物(AgZnF_3)、铯镉溴化物(CsCdBr_3)、锂钡氟化物(LiBaF_3)、碘酸钾(KIO_3)和铝酸铕(EuAlO_3)之类的几十种化合物均具有理想的钙钛矿型结构。

同其它陶瓷一样,这些理想的钙钛矿型材料均为绝缘体:其中所有的原子位置都被占满而且存在着强有力的离子键——阳离子与阴离子之间的吸引力——将这些原子及其电子牢牢地固定在相应的位置上。因此,电子便很难在这种晶体中运动。在大多数理想的钙钛矿型材料中,其强有力的化学键还使它们硬如岩石,不易划痕,难于变形和熔化。此外,沿着立方体三根轴的每一根轴的离子键都是相等的,因而使其性质具有三维均匀性,称为各向同性:大块材料的性质——诸如可压缩性或电导率之类——沿每根轴都是相同的。

然而,并非所有的钙钛矿型材料都是各向同性的绝缘体。它们中的一些在形状上或组成上与其理想情况下有不同,因而其性质是难于预测的。

3.3.2 高温超导中的钙钛矿结构

一般而言,氧化物超导体都是由钙钛矿型结构(perovskite structure)派生出来的,人们称之为有缺陷的钙钛型化合物(defect-perovskite structure)。毫无疑问,氧化物超导体的晶体结构都或多或少地体现或继承了 ABO_3 型钙钛矿结构的基本特点。

在此,有必要简单地回顾一下 ABO_3 型钙钛结构和其派生结构的结构共性。钙钛矿型结构(图 3.3.1)的化合物一般都具有理想配比的化学式 ABO_3 ,其中 A 代表具有较大离子半径的阳离子;B 代表半径较小的过渡金属阳离子。A 和 B 离子的价态之和为 +6,以保持电中性条件的成立。譬如 $\text{A}^{+1}\text{B}^{+5}\text{O}_3$ 型的代表化合物为 KBiO_3 ; $\text{A}^{+2}\text{B}^{+4}\text{O}_3$ 型代表化合物为 CaMnO_3 ; $\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}_3$ 型代表化合物为 LaCoO_3 。以上各种化合物均已被合成和证实其存在。

ABO_3 型钙钛矿结构的化合物的另一特点是它们的组分可通过部分替

代而在很宽的范围内发生变化。也就是说,它们在一定的组分范围内存在,以生成很多保持钙钛矿型基本结构的新化合物,如 $A_{1-x}A'_xB_2O_3$ 和 $AB_{1-x}B'_xO_3$ 型化合物。由元素部分替代产生的新化合物虽然其结构没有发生变化,但是,它们的物理特性往往会发生很大的改变。部分替代后的化合物的电导特性、磁性和超导电性往往发生很大的变化。作为著名的例子, LaCoO_3 是很好的绝缘体,在 Sr 部分地替代 La 之后, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 变成为导电率很高的金属性氧化物。另一个例子是 KBiO_3 , 经部分替代后变成为氧化物超导体 $\text{K}_{1-x}\text{Ba}_x\text{BiO}_3$ ($T_c = 20\text{K} \sim 30\text{K}$)。

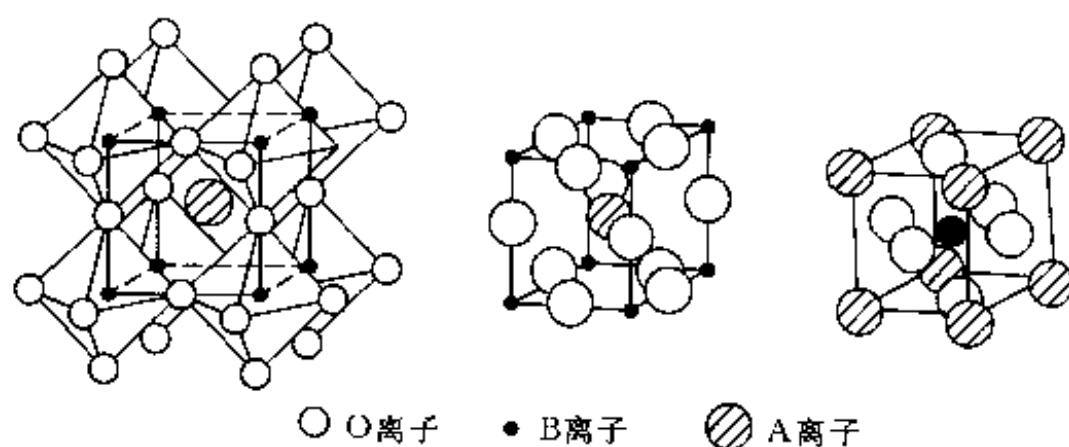


图 3.3.1 ABO_3 结构示意图

钙钛矿型氧化物在结构上的另一特点是,在这种结构中都或多或少地存在着氧缺位和 A 位置阳离子的缺位。氧缺位的发生是普遍存在的,氧缺位的数量也可以在很大的范围内变化。当在真空条件下,合成 SrTiO_{3-x} 时, x 的数值即氧缺位的最大值可达 0.5。在氧缺位如此之高的化合物中,必然发生晶体结构的畸变。氧缺位往往又优先占据某些晶位,如 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 氧化物超导体中,氧缺位的有序分布导致在该化合物中存在一维 CuO_2 链和二维 CuO_4 平面,而不存在三维的 Cu-O 多面体网络。相反的情况也时有发生,在某些 ABO_3 型钙钛矿型化合物中也可能会发生氧的过剩,即多余的氧离子以间隙离子存在,如在纯氧气氛中合成 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ 就会发生氧的过剩。在层状钙钛矿型结构中,情况和 ABO_3 型化合物相同,但更为复杂。如在高压氧的条件下合成 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ 时, δ 可达 0.05。这时它变成为超导体。对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 而言,在纯氧气氛中(常压),无论如何 y 也不会超过 7。

从晶体结构的观点来看,在 ABO_3 钙钛型化合物中, A 晶位的阳离子也容易出现缺位,同时造成了氧的过剩;而 B 晶位上的阳离子与氧离子组成的 CuO_6 八面体是 ABO_3 型结构的框架,因此 B 晶位上的离子一般不会出现缺位。即使在层状钙钛矿结构中, B 晶位上的 Cu 离子与氧离子组成 CuO_6 八面体、 CuO_5 正四方锥、 CuO_4 平面四边形,它们亦组成该结构的框架。B 晶位上的 Cu 离子也不会发生空缺。在 A 晶位上的多种阳离子缺位和它们之间的相互替代,使具有层状钙钛矿型结构的氧化物超导体可在一定的组分范围内变化。

3.3.3 功能材料中的钙钛矿结构

1. 简单的结构变化

许多钙钛矿型材料的晶体结构都多少有点歪斜,因为在其中央的阳离子 A 相对于处在立方体角上的阳离子 B 来说太小了。这种差异使得原子 A,有时还使一些阳离子 B 离开其应有位置。

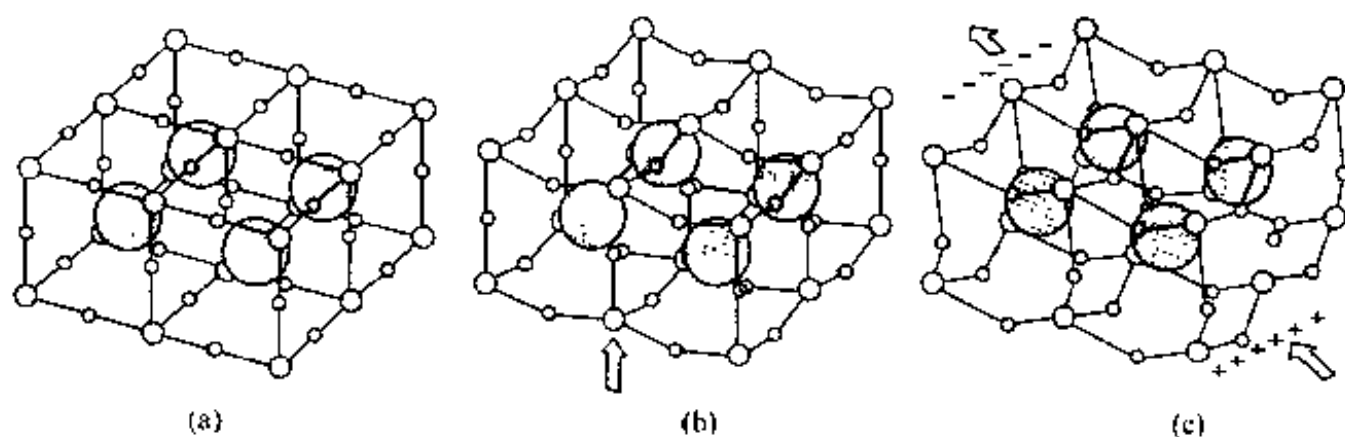
晶体学家们经常将理想的晶胞不是作为简单的立方体,而是作为一组多面体来想象下面的移动。每一个阳离子 B 限定出相邻立方体的角,其周围包围着 6 个阴离子并与之紧密地键合在一起,这 6 个阴离子分别来自汇聚于立方体角处的 6 条边。这些阴离子就限定出一个八面体的各点。阳离子 A 先前被看成是处于立方体的中央,而现在却被看成为被 8 个共用角的八面体围住,每个八面体的中央都有一个阳离子 B。当阳离子 A 相对于阳离子 B 太小时,这些八面体(在理想钙钛矿结构中其轴是准直的)就会发生倾斜和扭曲,整个框架围绕着阳离子 A 塌陷,这样就减少了其对称性,而且还可能改变这种钙钛矿型材料的光学性质、弹性、电特性,以及其他物理性质。目前已经鉴定出几十种钙钛矿型材料的倾斜模式。

正如在理想态中的情况一样,在倾斜式钙钛矿型材料中,阳离子 B 可以保持在八面体的中央。然而,在有些钙钛矿型材料中,阳离子 B 的位置却稍稍有点偏移。这些“偏心”的带正电荷的阳离子可能使钙钛矿型晶体产生电极性:其一端带正电荷,而另一端带负电荷。此外,偏心的方向常常可能由于仅将样品置于电场中而发生改变。在电场作用下,既可被极化又可使极性颠倒的材料被称为铁电体并可广泛用于电子器件中。

合成化合物钛酸钡(BaTiO_3)——一种铁电体钙钛矿型材料,也许是最著名的商用电瓷材料。其偏心阳离子能相当有效地储存和释放电能:外加电场越强,阳离子吸收的能量和发生的位移就越大,该晶体的极化程度也就越高。当移去电场时,这些阳离子又慢慢地回复到其正常位置上并释放出所储存的能量,见图 3.3.2。

钛酸钡常常用于一些电容器中,在一些电子电路中装上这种元件就可使不平稳的电流变得平稳起来。这些电容器能够将电流脉冲中的电荷储存起来,然后在两个脉冲之间又释放出来,因而产生出稳定的直流电。钛酸钡还广泛地用于计算机上防止电压波动的装置中;当电波动(例如一次闪电袭击)到达这种晶体时,该晶体便吸收下这些脉冲并使其缓慢地消除掉。

钛酸钡的偏心阳离子还能具有一种称为压电现象的商用特性。当施加一外部电场使钛原子发生偏移时,该晶体的形状会发生某种改变,例如某种程度上伸长一些。但是,钛酸钡晶体的机械变形又会产生出电场。压电现象使得钛酸钡在把机械能转变成电能或是将电能转换为机械能的换能器制造中发挥出很大的作用。例如,在扩音器中,钛酸钡换能器使膜片随电子信号发生振动,产生出声波。在话筒中,这种换能器又随声波所施加的压力储



钛酸钡(BaTiO_3)严格符合钙钛矿型标准分子式 ABO_3 ;但是它偏离真正的立方体结构(a);它的阳离子钛是有偏心的,如(b);结果使这种晶体被极化,当将其置于某一电场时,其钛离子取向偏向带负电荷的电极,如(c);随着这一取向的变化,钛酸钡晶体的形状亦发生改变——这种现象被称为压电现象,并且这种现象是许多电子器件的基本工作原理。为了清楚起见,图中钛原子的偏移情况被大大地夸张了。

图 3.3.2 钛酸钡的极化

存声能然后释放出电能。

2. 混合型阳离子

具有偏心阳离子或倾斜八面体的钙钛矿型材料常常符合简单的 ABX_3 分子式。可是这些钙钛矿型材料或其他材料也可能会偏离其理想组成;其 A 或 B 的位置可由两种以上的阳离子占据。例如,在钙铀氧化物(Ca_2CaUO_6)中,钙原子占据了所有现存的 A 位置,而其八面体中的 B 位置则由钙和铀离子均分。这些在 B 位置的阳离子在整个结构中呈“有序排列”,即严格地交替排列。因为在位置 B 上钙离子比铀离子要大得多,所以结构就发生了倾斜。

八面体的中央可能不仅由两种不同元素的原子占据着,而且还可能由同一种元素的不同电荷的离子所占据着。铋铋氧化物,其分子式有时表示为 BaBiO_3 ,是一种有光泽的青铜色半导体。作为一种“混合价”钙钛矿型材料,它具有两种不同价的铋阳离子,一种是失去了 3 个价电子(价电子为最外层轨道上的电子)而另一种则失去了 5 个价电子。因而,通常表示为 $\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$ 。实际上,它与钙铀氧化物一样,含有两种类型阳离子的八面体在整个晶体中交替排列。

铋铅氧化物(BaPbO_3)是一种黑色的类金属导体,它能提供一个性质上发生显著改变的实例,其原因可能在于 B 位置上的那些元素发生了一点变化。如果不断地增加铋的含量,使之代替铅,人们就可以制造出一种从铋铅氧化物到铋铋氧化物的不同变体成分的“连续系列”。随着其成分逐渐接近 $\text{BaPb}_8\text{Bi}_2\text{O}_3$,这种化合物就变为一种半导体。此外,其中一些中间化合物既不同于铋铅氧化物,也不同于铋铋氧化物,当使它们冷却到接近绝对零度时,便会出现超导现象。

总称为 PZT 的一类重要商用钙钛矿型材料便利用了 B-阳离子取代现象。这些材料包括钛酸铅(PbTiO_3)和用锆取代钛时所生成的连续系列材

料,一直到形成锆酸铅(PbZrO_3)。所有的 PZT 晶体都显示出十分强烈的压电效应(稍一压缩就能储存和释放 100V 的电位),它们被用于种类繁多的电子器件中,其中包括扬声器、蜂鸣器、继电器、压力计以及割草机用的火花点火器。不同组成的 PZT 晶体随电场的不同则以不同的频率振动。电视设计人员已利用这种成分效应,经常采用一些 PZT 钙钛矿型材料制作滤波器以减少无用的噪声;这些晶体能阻止进入的电脉冲并屏蔽掉不需要的频率。

3. A 位置上的多元阳离子

另一种成分变体—处于位置 A 中的多元阳离子—可能控制着地球内部的性质。如:硅酸镁铁(Mg,FeSiO_3),这种化合物在几十万个大气压(1 个大气压 $\approx 101\text{kPa}$)下形成了钙钛矿型结构。分子式的括号中表示占据 A 位置的镁和铁离子的比例可能发生变化。因为镁和铁原子都相当小,所以围绕角上硅原子的氧原子八面体不可能保持直立状态,而是倾斜的。

高压研究表明,硅酸镁铁和硅酸钙(CaSiO_3 ,在高压下也形成钙钛矿型结构)可能是地球下地幔的主要矿物,下地幔的延伸范围从大约 670km 的深度直至约 2900km 的深度,并且占地球体积的一半以上。对诸如石榴石、橄榄石、尖晶石和辉石之类的上地幔硅酸盐矿物的研究表明,在地球深处的压力和温度下,这些硅酸盐开始转化,并与其它矿物结合形成以钙钛矿型结构的硅酸镁铁和硅酸钙为主体的岩石。这些研究还表明,当硅酸镁铁中的铁原子带+2 个电荷时,所产生的钙钛矿型结构为绝缘体;然而,当其铁原子具有+3 个电荷时,所生成的钙钛矿型结构就可能成为一种良好的传热导电体。如果富有+3 价铁离子的钙钛矿型硅酸盐化合物在下地幔确实很丰富,那么地球就可能是一种比人们一直所认为的还要好的导体。支持这种可能性的其它证据的发现,可能会使得人们必须重新审查关于地球的初始温度、地球随时间的冷却速度,以及地球在将来失去热量的迅速程度的现有看法。

铁和镁无规则地出现于硅酸镁铁的 A 位置上,然而与一些从火山岩浆中结晶的天然钙钛矿的情况相比,其无序程度相形见绌。含有钙钛矿、铈钙钛矿、钠钙钛矿以及若干其他有关的钙钛矿族矿物的一类岩石结合了很多的稀有元素。作为一族矿物,钙钛矿型结构将钙、钠、钾、铷、铯和所有 14 种稀土元素结合到 A 位置上;而钛、铌、铁、镁、锰以及锌则占据阳离子 B 的位置。钙钛矿型结构是如此之适应情况,以致于这些矿物的作用就像海绵一样;可将不容易进入其它矿物结构中去的各种元素全部吸收,故所产生的钙钛矿族矿物非常无序:一种特定的样品中可以包含大约 20 种不同的阳离子 A 和 12 种阳离子 B,所有这些阳离子均明显随机地分布于相应位置上。

4. 增加的复杂性

无论它们怎样畸变或在成分上发生变化,上述所有钙钛矿族矿物都是理想配比的;其中每 3 个阴离子就配有总数为 2 的阳离子。而各种各样的

其他的钙钛矿型化合物或与钙钛矿有关的结构却不是理想配比的:由于在通常由一些原子占据的地方留下空位,从而偏离理想的分子式 ABX_3 。

在从钙钛矿($CaTiO_3$)到贫氧化合物铁酸钙($CaFeO_{2.5}$)的连续系列中,其化合物很好地说明原子缺少给结构带来的影响。在除了钛酸钙之外的诸如 $Ca_2FeTiO_{5.5}$ 和 $Ca_2Fe_{1.33}Ti_{0.67}O_{5.33}$ 的贫氧化合物中,由于缺少氧原子,因而形成了由4个氧原子(而非通常由6个氧原子)围绕阳离子B处的铁原子所组成的一些层。这些层与以正规八面体为特征的层相交替。因此整个晶体远非均匀的。它生成平坦的板状晶体,反映出其层状原子排列。像非理想配比、八面体倾斜、阳离子偏心和多元阳离子之类的复杂性可一起出现并几乎可任意组合。实际上,似乎可能有无限多的钙钛矿型化合物变体,然而,甚至这种说法也未完全反映其复杂性。在一种均匀的钙钛矿型材料中,人们本来可以通过分析晶体的某一部分,而从理论上预测出另一部分的原子排列情况,甚至在具有倾斜八面体或交替阳离子的晶体中亦是如此。实际上,与其他类型结构的晶体一样,大多数钙钛矿型材料是非均匀的:它们具有一些缺陷,一些不能预料的无规则错位。在可能出现的许多小缺陷中包括:错位立方体,无规则倾斜多面体,在通常形成某种层的地方形成另一种层,在交错排列的阳离子序列中发生中断,以及一些点缺陷,这些点缺陷是当一个原子被丢失或由另一错误的元素所取代的情况下产生的。

钙钛矿型结构的缺陷还可能在大尺度上出现。例如,在称为双晶的现象中,一块晶体的大部分可能与其它部分相同,但是其取向却有着不同的方位(这些双晶的界面常常以条纹形式出现于整块晶体上)。双晶现象是一种在钙钛矿型材料中几乎普遍存在的特点,它很可能出现于偏离理想立方体形状的任何样品中,并且对电性质能够具有显著的影响——有利的和不利的。例如,电场可使双晶界面移位,这一过程会消耗能量并可能降低铁电体钙钛矿型材料的极化作用。为保证其商用的可靠性能,制造商们有时注入一些杂质以起到“钉住”双晶界面,防止其移动的作用。例如,钛酸钡总是会出现双晶现象,所以通常在钛酸钡中加入一些锰元素以钉住其双晶界面。

3.3.4 高 T_c 氧化物超导材料的晶体结构

从铜酸盐超导体的晶体结构来看,它们都属于相同结构体系 $(ACuO_{3-x})_m(A'O)_n$,即是由缺氧层状钙钛矿 $[CuO_2]$ 和岩盐型层状 $[A'O]$ 交错而成的共生结构(即交生现象)。图3.3.3是不同 m 、 n 值对应的钙钛矿层和岩盐型结构图。关于超导体中钙钛矿以前讨论比较多,而对岩盐型层状结构对超导体的影响至今仍不清楚,但是有些现象显示出这些阳离子在超导体中起了某种间接作用。首先这些阳离子层(Bi-O或Tl-O层)起到了电荷源的作用;其次它们的存在有利于形成层状结构,很可能引起了调制结构的出现,因为调制波与Bi-O或Tl-O层波动相对应。当然,还

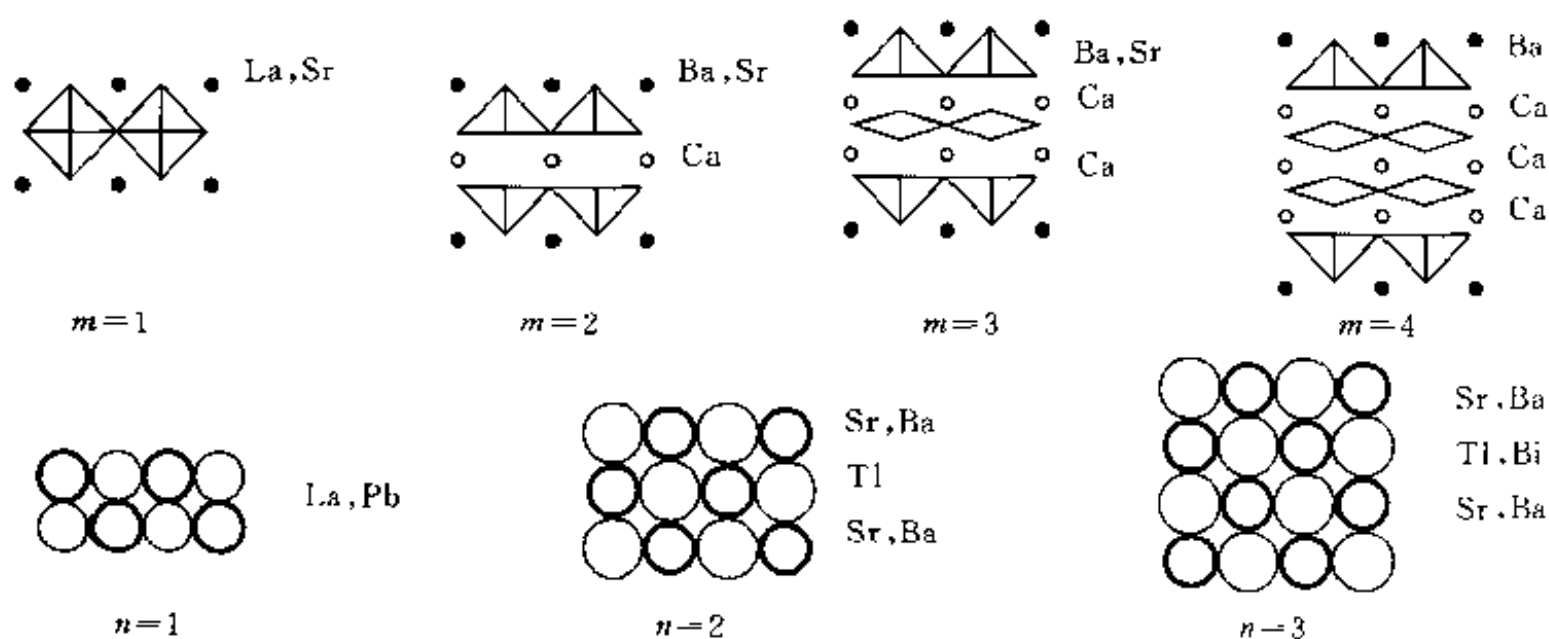


图 3.3.3 $(ACuO_{3-x})_m(AO)_n$ 体系中不同 m (钙钛矿层状数) 和 n (岩盐型层状数) 值对应的结构示意图

不能肯定这些现象会影响到材料的超导性质。不过, 应该指出在 Tl 系超导体中的 Tl_2O_3 是很好的金属导体, 有可能 Tl-O 层也能导电, 它通过影响邻界而实现对超导电性的影响。

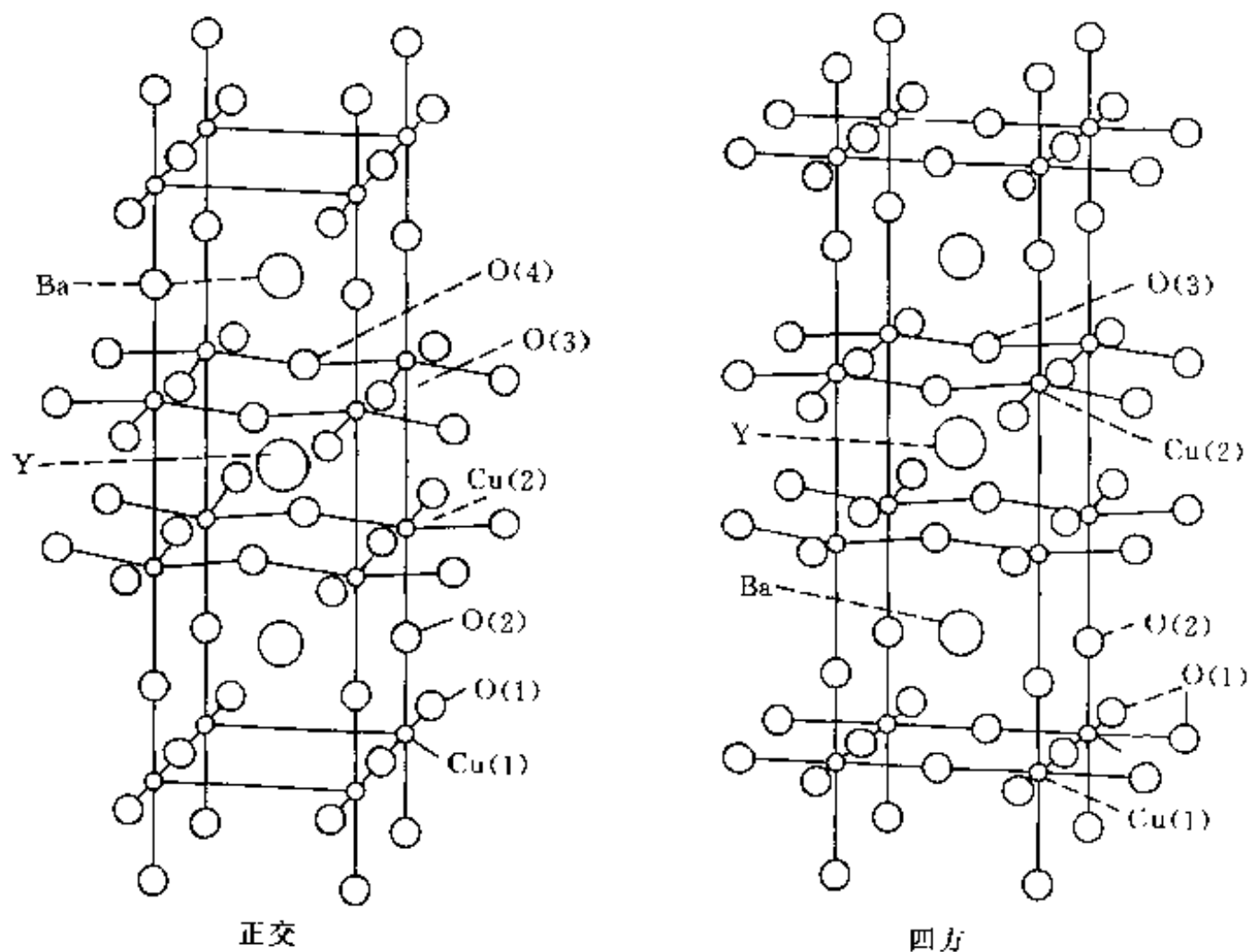
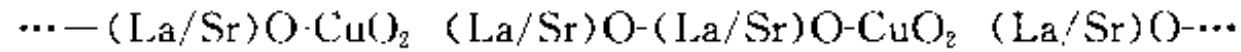


图 3.3.4 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 的晶体结构

具体说来, $La_{2-x}M_xCuO_4$ ($M=Sr, Ba$) 在高温时是四方晶系的 K_2NiF_4 结构, 空间群是 $I4/mmm$ 。低温时它转变成弱正交晶系的 K_2NiF_4 结构。四方转正交的温度在 $x=0$ 时是 500K 左右, 随 x 增大而迅速下降, 一般认

为在 $x > 0.2$ 时,将不存在弱正交相。沿 c 轴看,它是交替排列的准四方的 $(\text{La/Sr})\text{O}$ 和 CuO_2 层:



每片 $(\text{La/Sr})\text{O} - \text{CuO}_2 - (\text{La/Sr})\text{O}$ 是类似于立方钙钛矿结构 LaCuO_3 中的一片。但下一片却是全同的一片,不过相对移动了 $\left(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}, 0\right)$ 。每个铜离子处在一个由氧离子组成的沿 c 轴伸长了的八面体的中心。在 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ 中的四方到正交的转变与正常金属到超导的转变是否有直接的联系,是一个有待解决的问题。虽然多数的钙钛矿类型的材料都有一些结构相变,而且多数可以从离子晶体的结构稳定性来解释,但在 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ 的情况中,有些问题似乎不能完全从这种观点来理解。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 在 $7-\delta > 6.4$ 时是超导材料。在高温时是四方结构,空间群是 $P4/mmm$ 。低温时转变为正交结构,空间群为 $Pmmm$ 。 a 与 b 的比依赖于氧空位的数量及排列有序的程度。 b 方向氧全满时 $\delta = 0$ 。 b 方向氧占有一半格位时, $\delta = 0.5$, b 方向全空时 $\delta = 1.0$ 。当氧含量为 $6.5 \sim 7.0$ 时, YBCO 为超导体。表 3.3.1 和图 3.3.4 是在室温下 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的晶体结构。O(1)的占有率小于 1,表明这一晶位上的 O 不但易脱离格位,而且也易从晶体中逸出。沿 c 轴看,可看作是: $\cdots \text{CuO}\square - \text{BaO} - \text{CuO}_2 - \text{Y}\square - \text{CuO}_2 - \text{BaO} - \text{CuO}\square - \cdots$

表 3.3.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$ 的晶体结构数据

$a=0.38177\text{nm}$, $b=0.38836\text{nm}$, $c=1.16872\text{nm}$, $z=1$, 空间群 $pmmm$						
原子	晶位	对称性	x	y	z	占有率
Y	1h	mmm	1/2	1/2	1/2	1.00
Ba	2i	mm	1/2	1/2	0.184	1.00
Cu(1)	1a	mmm	0	0	0	1.00
Cu(2)	2q	mm	0	0	0.355	1.00
O(1)	1e	mm	0	1/2	0	0.91
O(2)	2q	mm	0	0	0.159	1.00
O(3)	2r	mm	0	1/2	0.378	1.00
O(4)	2s	mm	1/2	0	0.378	1.00

其中, Cu(1) 的层是由平行排列的 $-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-\cdots$ 链组成。所以表达为 $\text{CuO}\square$, \square 代表氧空位。Cu(2) 的层是准四方的排列, Cu(1) 最近邻是 4 个氧离子, 而 Cu(2) 则处在由 5 个氧离子组成的半个八面体底面的中央。温度升高时, 在 $\text{CuO}\square$ 平面上, 氧空位的有序排列开始被破坏, a 和 b 的差别减小。到正交四方转变温度时, 氧空位排列成为完全无序的。 $\delta \neq 0$ 时, 增多的氧空位主要还是出现在 Cu(1) 层上。这时氧空位还会形成有序排

列。在 $\delta=0.5$ 的情况,有序排列是一条满的链一条空的链这样交替地排列,可参见图 3.3.5。在 $\delta=1/3$ 的情况,也可能出现二条满链和一条空链交替出现的情况。一般的 δ 值,相信会形成一些 δ 为简单分数的畴(即 $\delta=0, \delta=1, \delta=1/3, \delta=0.5$ 等等的畴)。高温时有序被破坏而造成正交向四方的转变。 $6+\delta=6.4$ 附近, $\text{Cu}(1)$ 层上氧空位排列变为有序很困难。材料的晶体结构就保持在四方相了。

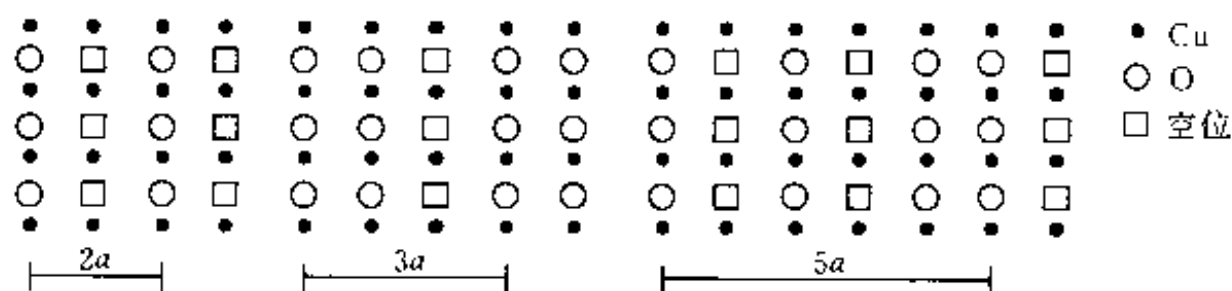
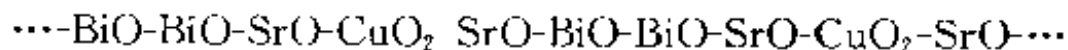


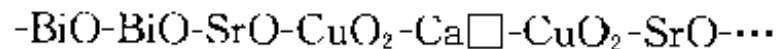
图 3.3.5 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 基平面上 Cu 和 O 的有序排列

(分别对应于 $\delta=0.5, 2/3, 3/5$)

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n+6+\delta}$ 的结构沿 c 轴的层的排列来看,是容易理解的。 $n=0$ 时是:



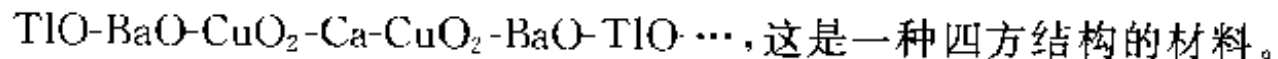
$n=1$ 时,夹在两层 SrO 间的 CuO_2 变成 $-\text{CuO}_2\text{-Ca}\square\cdots\text{CuO}_2-$, 整个排列成为:



$n=2$ 时,夹在两层 SrO 间的 CuO_2 变成: $-\text{CuO}_2\text{-Ca}\square\text{-CuO}_2\text{-Ca}\square\text{-CuO}_2-$

它们都有比较复杂的不可公度的调制结构。以 $n=1$ 的情况(称 2212 相)为例,粗看它是一个四方的结构, $a=b=3.817\text{\AA}$, $c=30.5\text{\AA}$ 。但仔细地分析在其 ab 面上就有近于 $\sqrt{2}\times\delta\sqrt{2}$ 的超晶格形成,使得它实际上变成正交的。其实,这是一个不可分度的调制结构,据报道,调制主要是发生在 BiO 双层上,可以看作是在双层上或双层中间出现了一些带有间隙的氧离子,目前,已有一些关于这种调制的原子排列的模型说明形成的调制结构。

$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n+6+\delta}$ 的情况与 Bi-基的类似系列的情况相似。但调制结构似乎要弱得多。Tl 基化合物中有一个特殊的系列是 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n+6+\delta}$, 它很类似于 Y 基的 123 的结构, TlO 层代替了那里的 $\text{CuO}\square$ 层,沿 c 轴看是:



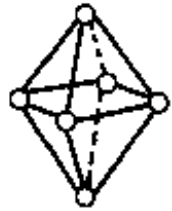

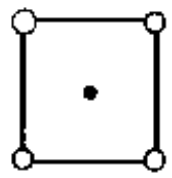
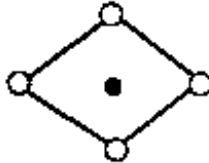

对 Bi 系和 Tl 系来说, $n=0$ 时 Cu 离子是 6 配位的,类似于在 124 结构情况。 $n=1$ 时 Cu 离子是 5 配位的,类似于 123 结构的情况。 $n=2$ 时 Cu 离子有 5 配位与 4 配位两种。但这时的 4 配位是与 123 结构中 $\text{Cu}(1)$ 的 4 配位不同的。

3.3.5 高温铜酸盐超导体的晶场配位

d^9 的 Cu^{2+} 是最典型的姜-泰勒(Jahn-Teller)效应离子,其巡游电子在 Cu^{2+} 和 Cu^{1+} 之间的交替运动造成很强的点阵不稳定性,这种金属氧化物

中的变价离子能同时满足声子软化, 但又不发生结构相变。基于电-声机制, 点阵不稳定性与临界温度密切相关, 如: $kT_c = 1.14\hbar\omega_D e^{-1}/g(E_F)V$, 其中 k 是玻尔兹曼常数, ω_D 是德拜频率, $g(E_F)$ 是 E_F 处的电子态密度, V 为电子间的有效相互作用矩阵元。在只要不发生结构相变的前提下, 点阵越不稳定 T_c 值应该越高。这从目前所发现的高温超导体均是铜酸盐化合物就可见一斑。所以, 搞清铜酸盐化合物中的电子结构就显得非常重要。

表 3.3.2 铜酸盐超导体中铜的配位状态和临界温度的关系

CN	配位结构类型	最高占据轨道	组成	载流子类型	T_c/K
6	 畸变八面体	$d_{x^2-y^2}$	$\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4+y}$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ 和 Na)	P	30
			$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+y}$	P	22
			$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{8+y}$	P	20
			$\text{TlBa}_2\text{CuO}_{5-y}$	P	17
			$\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4-y}$	P	94
5	 正方角锥	$d_{x^2-y^2}$	$\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$	P	90
			$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{8+y}$	P	80
			$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$	P	80
			$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$	P	80
			$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7-y}$	P	98
			$\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{LnCu}_3\text{O}_{8+y}$	P	80
			$\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{7-y}$	P	70—100
			$\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7-y}$	P	85
			$\text{TlCa}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{7-y}$	P	60—90
			$\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6-y}$	P	121
4	 正方形	$d_{x^2-y^2}$	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$	P	110
			$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$	P	125
			$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-y}$	P	118
			$\text{TlBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11-y}$	P	122
			$\text{TlBa}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_4\text{O}_{13-y}$	P	120
			$\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{O}_8-y$	P	120
			$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-y}$	P	150
	 四边形	$d_{x^2-y^2}$	$\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$	P	90
2	 线性	$d_{x^2-y^2}$	$\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{LnCu}_3\text{O}_{8+y}$	P	68

已知 Cu^{II} 的结构化学是 d 区中最为复杂的, 特别是它与 O 配位时发生了 John-Teller 畸变可以产生多种几何配位, 见图 3.3.6。铜酸盐中的 Cu 常以 $d^{10}-\text{Cu}^{\text{I}}$, $d^9-\text{Cu}^{\text{II}}$ 和 $d^8-\text{Cu}^{\text{III}}$ 三种形式存在, 但是固体中的 d^{10} 态比 d^9

态从能量上更为有利。一般说来, Cu^{II} 与 O^{II} 有四种配位形式, 即线形 2 配位、平面四边形和正方形的 4 配位以及正方角锥的 5 配位和八面体的 6 配位。通过对数十个铜酸盐超导体的结构(见表 3.3.2)分析后, 注意到凡结构中含有正方形 CuO_4 面(4 配位)的 $T_c >$ 含有正方角锥体(5 配位)的 $T_c >$ 含有八面体(6 配位)的 T_c 。这说明不同的晶场配位主要是通过影响 Cu^{II} 的含量而改变了 T_c 值的大小。

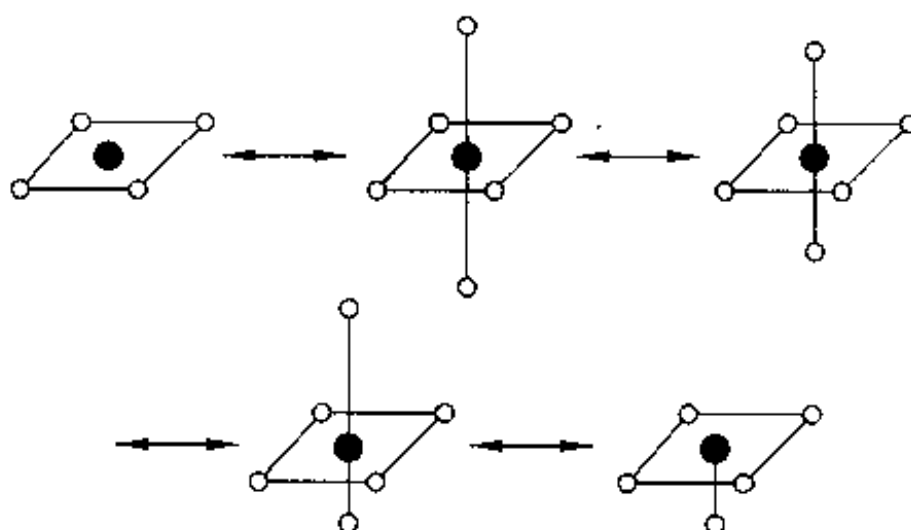


图 3.3.6 $\text{Cu}^{2+}-\text{O}$ 的各种几何形状

一般来说, 最高占据轨道 $3d_{x^2-y^2}$ 的能量主要受 CuO_2 面上 4 配位 O 的控制, 而较低的 d_z 能级则受环境配位变化影响很大。当增大 Cu-O(顶角氧)距离或去掉八面体中一个顶角而成角锥 5 配位或两个顶角氧成正方 4 配位时都将导致 d_x 能量的持续下降, $d_{x^2-y^2}$ 与 d_z 分裂能也越来越大。从图 3.3.7 中明显看出:

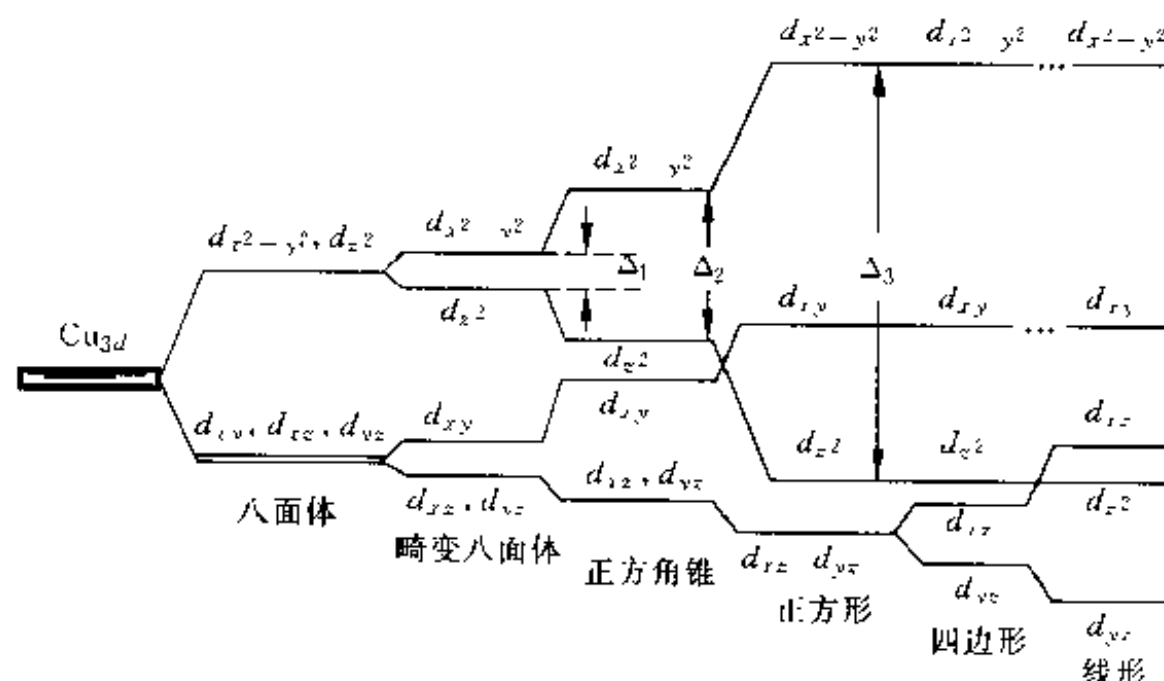


图 3.3.7 铜酸盐中的 3d 轨道在八面体、正方体、四边形、线形配位体中的能级劈裂情况

平面正方形、四边形的分裂能 $>$ 正方角锥体的分裂能 $>$ 八面体的分裂能。

显然, 分裂能越高, 最高占有轨道上的单电子越容易失去, 也就越容易

形成 d^8 电子组态的 Cu^{3+} 。

另一方面,因 $J-T$ 效应低自旋的 d^8 总是选择正方形的 4 配位形式;而平面四边形虽然 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 轨道分裂能也较大,但在超导晶体结构中这种 CuO_2 面总是与层状晶胞的 c 轴相垂直,即与其他超导 CuO_2 层相垂直。显然,这不利于超导通路的形成,也降低了 T_c 值。线形 2 配位情况与平面四边形的相似。

因此,通过上述分析,可以认为:

正方形配位中的 Cu^{II} 含量 $>$ 正方角锥中的 Cu^{II} 含量 $>$ 八面体中的 Cu^{II} 含量,而 Cu^{II} 的形式含量又与载流子浓度密切相关,继而影响到材料的超导性能。

下面是 Cu-O 成键情况的分析:当 Cu^{2+} 呈畸变了八面体配位时,在垂直方向上是两个较弱的键合氧,平面方向 Cu-O 键长为 1.9\AA ,显示了高度共价性。Anderson 认为:由于 $\epsilon_d > \epsilon_p$,在轨道杂化以前 Cu_{3d} 和 O_{2p} 会发生半共价混合。图 3.3.8 是 CuO_2 面上 Cu-O 的成键情况。由于固体的无限性,这些能级拓宽成能带,其中的 $3d_{x^2-y^2}$ 能级存在一未配对的电子(或称有一空穴),若按单电子近似的能带理论,它形成一半满能带,因而应呈金属性质,但实际上,这种未掺杂的母体是绝缘体,并且显示很强的长程反铁磁有序,其奈尔(Neel)温度有数百开,这说明电子间存在强烈的库仑作用,这种

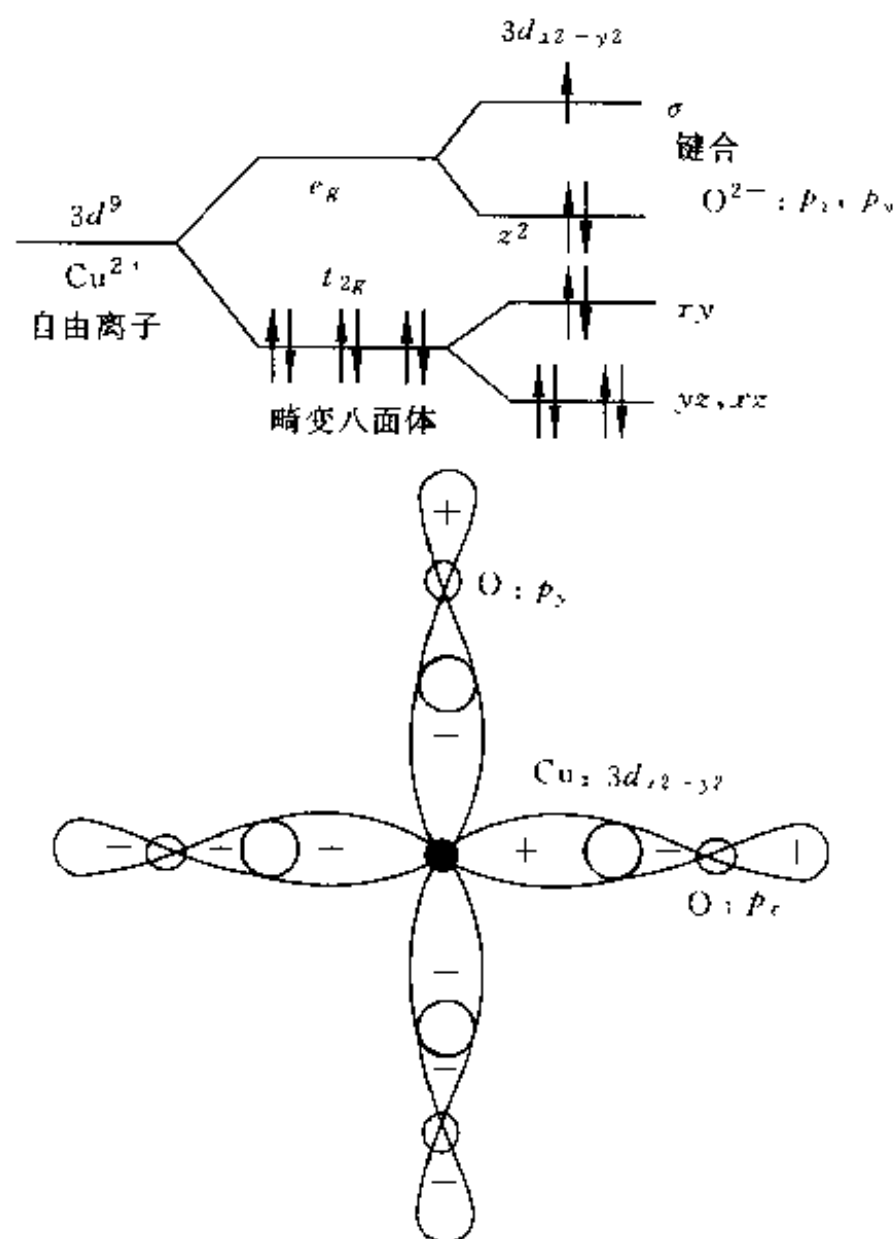


图 3.3.8 Cu^{2+} 的 $3d_{x^2-y^2}$ 与 O^{2-} 的 $P_{x,y}$ 成键

强关联使得原子间的电子定域在各个格点附近,相邻格点上的两个电子自旋相反而构成单重态共价键,即所谓的 Nott 绝缘体。如果希望一个电子移出导带,常采用掺杂给这种空间局域化的共价键以某种驱动,则超交换作用将会使之退局域化,而在空间流动起来,系统则由绝缘体转变为超导体,这即是 RVB 理论的主要思想。

3.3.6 高温超导材料的电子结构

图 3.3.9 是 Bi 系理想 2212 相在费米能级附近 $\text{Cu}_{3d}-\text{O}_{2p}$ 能带图和存在 O 空位后的能带对比图。显然从图(a)看出重元素氧化物(Bi-O)的反键轨道出现在 Cu 氧化物轨道之上,由于对称限制,这两种能带之间没有任何作用发生,但若适当产生氧空位或因其它结构不均匀性使体系的对称性降低,对称限制消除,随后这些能带间有效相互作用将会出现。这种作用可能使部分重元素氧化物(Bi-O)的能量降低到 E_F 附近(图(b))。因此,在这区间的态密度增加,引起超导电性变化。所以说 Bi 系中 Cu-O 和 Bi-O 键共同控制着材料的载流子特性。

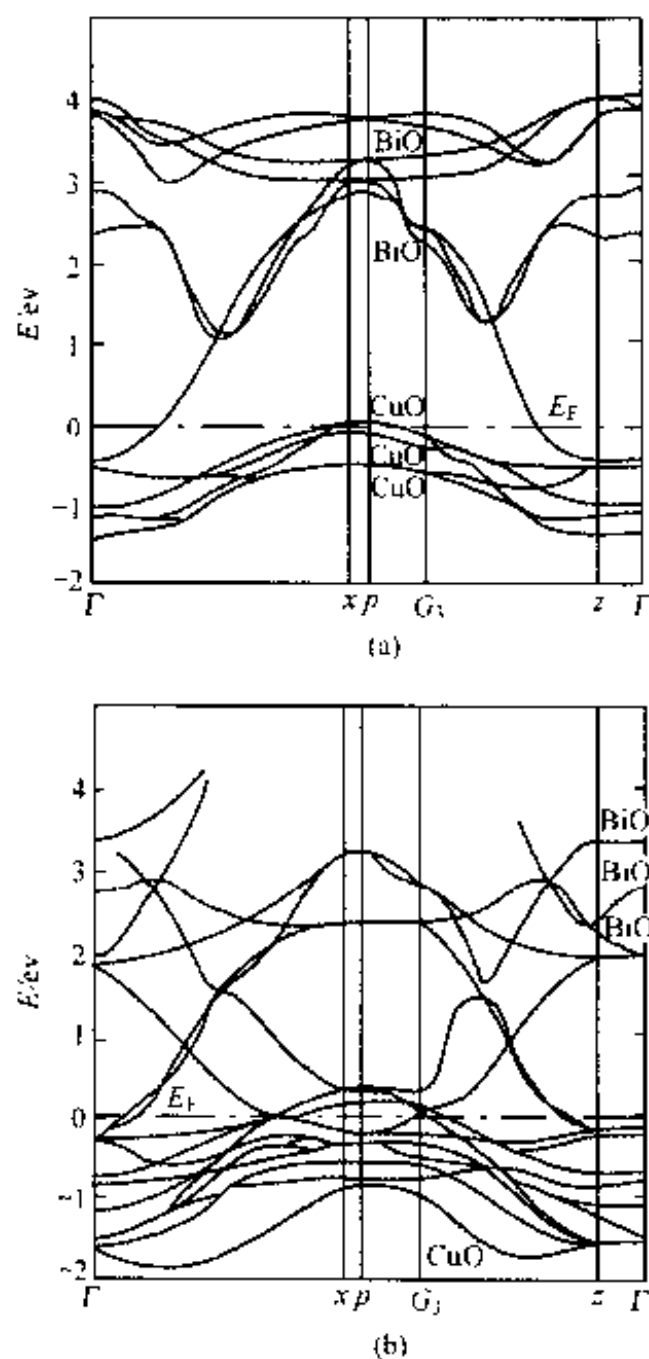


图 3.3.9 Bi 系中 2212 相能带图与掺杂后的变化

自发现 YBCO 以来,人们一直争论超导体中空穴究竟是在 Cu 上还是在 O 上的问题,后来发现空穴具有 O 的 $2p$ 性质,于是有人认为空穴是在 O 上,然而从成键情况来看,接近 E_F 处的 Cu-O 已经高度共轭,从电子能量损失谱(EELS)和 X 射线吸收谱(XAS)实验中发现,空穴也具有 $3d$ 性质,此外还估算出 E_F 能级上 O 和 Cu 的贡献分别为 70% 和 30%。通过 XPS 实验也表明纯粹的 $\text{Cu}^{3+}-d^8$ 并不存在,而是以 $\text{Cu}_{3d_{x^2-y^2}}-\text{O}_{2p}$ σ 杂化态形式,以 $3d^9L^{-1}$ 和 $3d^{10}L^{-2}$ 的混合组态,并由此对应 Cu 的类高价态存在,所以认为空穴属于 Cu-O 键比较合理。

3.3.7 铜酸盐超导体中的缺陷

缺陷是铜酸盐化合物存在超导电性的必要条件。没有缺陷存在就难以控制载流子浓度的大小,而载流子浓度的改变会影响到人们最为关心的 T_c 、 J_c 、 T_N (Neel 温度)等的性质。由于铜酸盐超导体中缺陷的复杂性,要研究清楚所有缺陷的作用是很困难的。虽然点缺陷可以起磁通钉扎作用的观点正在被人们所接受,但究竟什么样的缺陷才是有利的至今仍不清楚。目前,不少人认为超导中的问题都集中成了缺陷的问题,国外已有人从研究缺陷的性质、载流子浓度的特点出发去探索新的超导材料。

下面我们分别介绍在这几个超导体中人们所认识到的缺陷情况:在 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 中, Sr^{2+} 取代 La^{3+} 造成了点缺陷,点缺陷的存在影响了超导体的均匀性,通过高分辨电镜(HREM)观察到 LaSrCuO 中有一种新的扩展缺陷(extended defect),Gai 称这种排出了氧的缺陷为切变缺陷,它随 x 增大到 0.15 而逐步增加,但是这种缺陷在一定程度上能被空隙氧所平衡,所以实际上载流子浓度比预想的小。

一般认为,除因 $2\text{Cu}^{3+} + \text{O}^{2-} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^{2+} + 1/2 \text{O}_2 + \text{V}$ 而产生的空隙外,还存在其它几种扩展缺陷,主要有 110° 孪晶和 90° 位错,后者引起了应变,而前者减小了应变,所以两者是不一样的。另外还存在堆垛层错和共生缺陷,这两种缺陷在 Bi 系和 Tl 系超导体中更为常见。

在 Bi 体系和 Tl 体系中都存在共生现象,也就是不同的相互交替生长,如 Bi 系中 $c=30.7\text{\AA}$ 的 2212 相与 $c=36.8\text{\AA}$ 的 2223 相交生在同一晶粒上。但 Bi 系中的缺陷问题不及 Y 系清楚,氧含量的影响也不十分明确。不过, Sleight 的实验表明就 2212 相的结构,目前的结果认为氧的含量太多,以致 $T_c \approx 85\text{K}$,当用 N_2 处理后,氧的含量减少(缺陷及载流子浓度也变化), T_c 达到 95K。实验还表明,掺杂后经 N_2 中淬火 $T_c \sim 100\text{K}$,在 O_2 中慢退火 $T_c < 77\text{K}$ 。而对 2223 相氧含量的改变对 T_c 的影响不甚显著。

Tl 系铜酸盐的化合物特别多,在这些化合物中除点缺陷外还存在大量的面缺陷,这与 Tl 氧化物的易挥发性有关。由于 Tl 的巨大迁移率在合成过程中,很容易导致共生缺陷, Tl 的进入会引起晶体中钙钛矿 CuO_2 层数发生变化和岩盐型中 $(\text{TlO})_\infty$ 层数的变化,或者在岩盐层中引进额外的

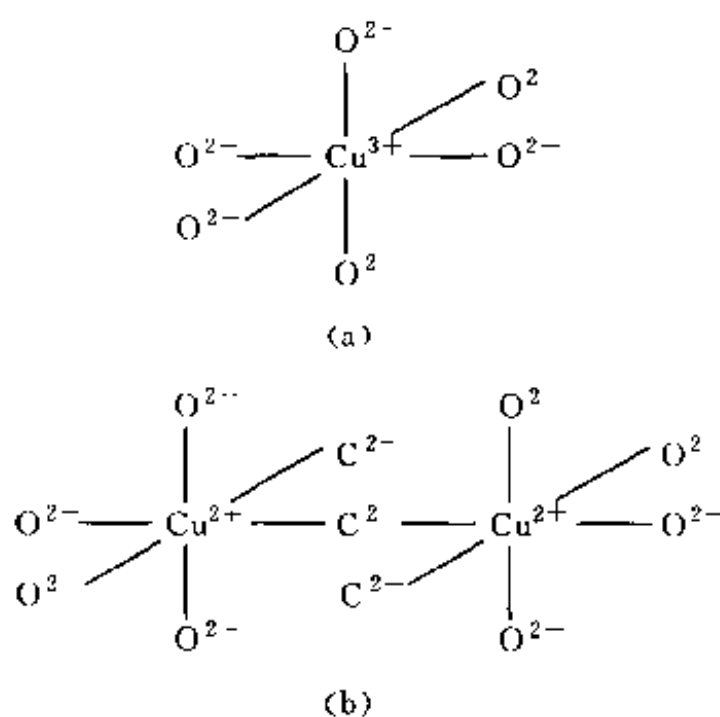
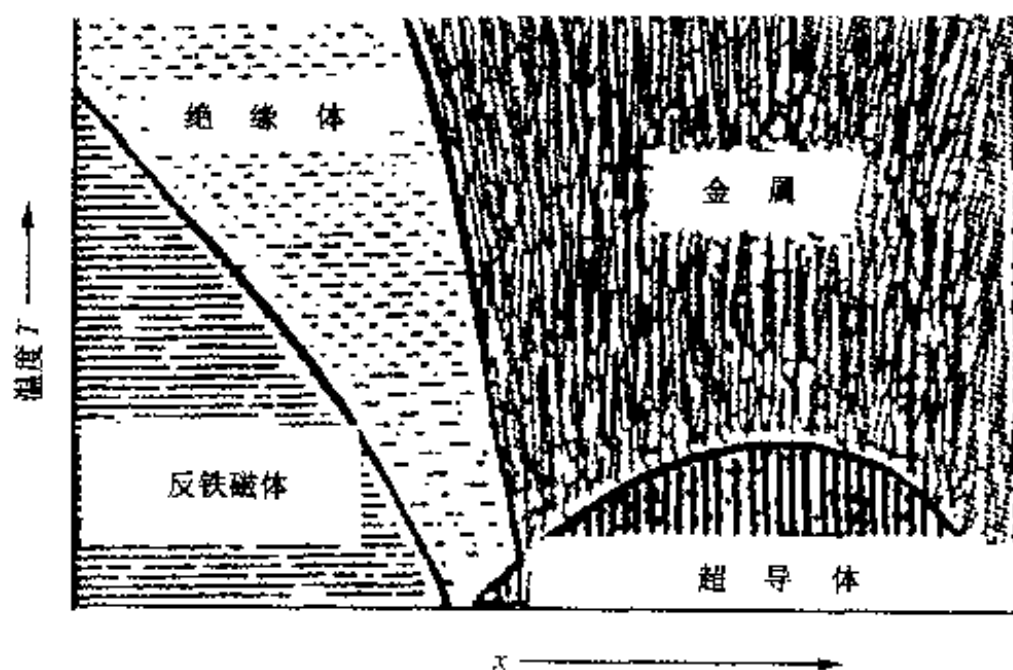


图 3.3.10 铜酸中 Cu 空位(A)和 O 空位(B)

$[\text{CaO}]_n$ 层。除这些共生缺陷外,有序-无序现象也会出现,比如,当钙钛矿中的 Ca 层被 Tl 层取代时。所有这些缺陷都严重影响其超导性,例如,双重铜层的 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $T_c = 104\text{K}$;以它为基本氧化物,在铜层间以缺陷形式引进第三层 Cu-O 层成为三重 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{12}$,其 $T_c = 125\text{K}$ 。因此,对相同名义组成而表现出不同 T_c 值的超导材料很可能就是因为缺陷的影响。

现在来看看掺杂的情况:目前发现的高 T_c 铜酸盐材料的母晶体都是高能隙半导体(或绝缘体),其导电性很差,如 La_2CuO_4 有几电子伏特的能隙,为了获得超导性,必须进行掺杂或造成缺位,从而在半导体的禁带中引进杂质能级。如图 3.3.11 所示, $\text{La}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_4$ 是反铁磁绝缘体,若以各种方式将空穴引进 Cu-O 层中,通常的方法是在 La 的位置掺入较低价阳离子,如像 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}^{\text{II}}_{1-y}\text{Cu}^{\text{III}}_y\text{O}_4$ 。在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中随着 δ 增加,空穴掺入到 Cu-O 面中,使得 CuO_2 面逐渐退化为 Cu-O 链,链的出现导致了在 Cu-O 面

图 3.3.11 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 从反铁磁体到超导的转变

中 Cu^{II} 或 O^{-1} 的存在,随即出现超导现象。至今还不清楚为什么高 T_c 超导体都是以这种复杂半导体氧化物形式出现而并不以简单的具有最好导电性的氧化物材料如 ReO_3 或 RuO_2 作为基体出现的原因。

在掺杂过程中,不同的掺杂程度会改变载流子浓度,甚至载流子类型。但从对超导电性的影响来说并不是掺杂程度越高越好。一般来说,低掺杂水平能使反铁磁绝缘体向金属相转变;高掺杂水平会使超导相向正常金属相转变。这一规律对空穴型铜酸盐超导体具有普遍性。图 3.3.12 和图 3.3.13 主要反映了铜酸盐超导体中 CuO_2 面上掺杂(或荷电变化)与 T_c 的关系。Torrance 发现掺杂到一定程度后,继续增加 CuO_2 面的电荷,虽然导电性加强了,但将导致 T_c 下降,甚至失超。这种高掺杂引起超导电性的降低甚至破坏的原因尚不清楚。

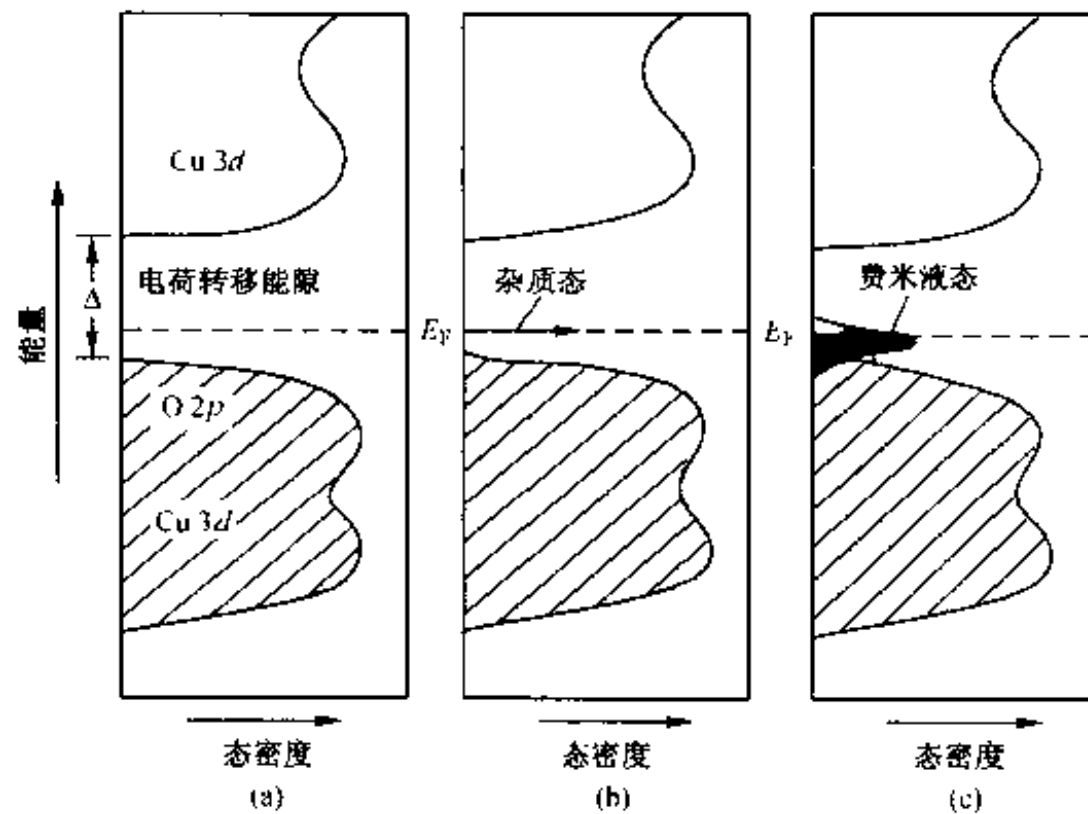
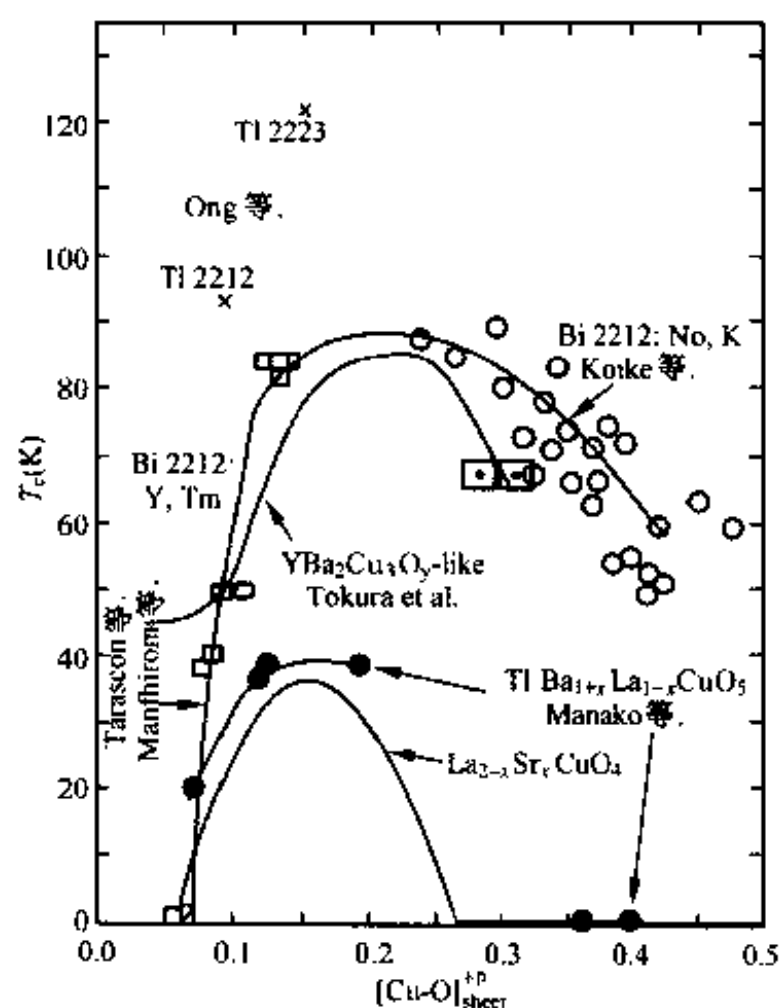


图 3.3.12 过掺杂的费米液态

此外,氧缺位的比例甚大是铜酸盐超导体另一个不可忽视的特点。按照严格化学计量比做出的氧化物材料一般都是绝缘体,可能正是氧的缺位打开了某些化学键,使金属原子出现价的涨落(如 $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{III}}$, $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Bi}^{\text{IV}}/\text{Bi}^{\text{V}}$, $\text{Tl}^{\text{I}}/\text{Tl}^{\text{II}}$ 等),有利于电子的动态配对。看来氧含量对超导电性同样存在严重影响。一般说来,氧化会降低其 T_c ,甚至失超,如在 Tl 系的 2201 相中当氧含量增加 0.13/晶胞时, T_c 从 80K 降到 0K 附近。这是在较高载流子浓度时,铜酸盐超导体表现出的又一普遍性质。这种性质同样也出现在非 Cu 的 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ 和电子超导体 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 中。

3.3.8 高温超导体结构共性

因此,从已知的氧化物超导体的成键结构和晶体结构来看其共性可归纳为如下几点:

图 3.3.13 T_c 与 Cu-O 面上掺杂浓度的关系

① 它们都具有层状钙钛矿型结构。因此也保持了层状钙钛矿型结构的基本特点。它们的点阵常数 a 和 b 都接近 0.38nm , 这一数值是由 Cu-O 键长决定的, 平面方向 Cu-O 键长为 0.19nm , 显示了高度共价性 ($\text{Cu}^{2+} = 0.069\text{nm}$, $\text{O}^{2-} = 0.14\text{nm}$); 但点阵常数 c 却随层状结构中层数的改变而变化。

② 分别由 CuO_6 八面体、 CuO_5 正四方锥、 CuO_4 平面四边形组成的铜氧平面是氧化物超导体中所共有的, 即存在二维的 Cu-O 面, 也是对超导电性至关重要的结构特征。它决定了氧化物超导体在结构上和物理特性上的二维特点。

③ 这些铜氧面叫做电荷库层, 被一种电荷源层所隔离, 通过化学掺杂该隔离层能控制 Cu-O 超导而的荷电量。

④ 在费米能级 E_F 附近的电子能带是 Cu_{3d} 和 O_{2p} 态等同作用的结果。

⑤ 在掺杂过程中原来所处的反铁磁绝缘态失去它的本征磁矩变成金属态继而出现超导电性。

⑥ 所有铜氧配位多面体的相互连结方式只能采取共顶点的形式, 面不能共棱或共面。

⑦ 所有已知的氧化物超导体的对称性仅限于四方或正交晶系, 至今尚未发现存在于低级晶系中的氧化物超导体。

⑧ 氧的含量和分布对氧化物超导体的结构和超导电性都具有重要的影响。

§ 3.4 高温超导材料的基本物性与 BCS 理论

临界温度 T_c , 临界磁场 H_{c1} 、 H_{c2} , 临界电流密度 J_c 和磁化强度 M 是表征超导材料性能的几个基本参量。临界温度 T_c 和临界磁场是材料的本征参数, 它们只和材料的电子结构有关。对于非理想第 II 类超导体, 临界电流 J_c 与材料的显微结构有着密切的关系, 例如位错、晶粒间界、脱溶相等, 也就是说临界电流是组织结构敏感的。YBa₂Cu₃O_{6+x} 系超导体, 从目前的实验结果来看是属于第 II 超导体。临界电流密度 J_c , 临界温度 T_c 和临界磁场之间的关系如图 3.4.1 所示。

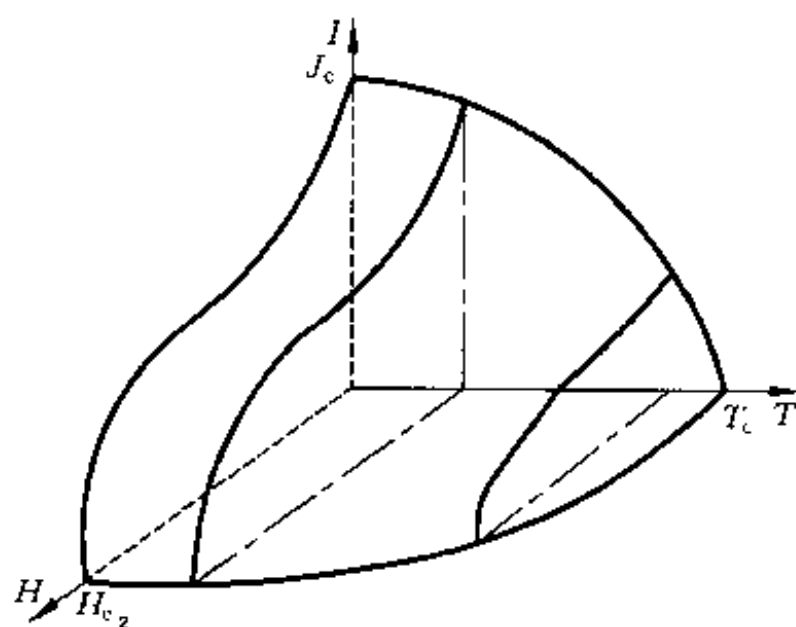


图 3.4.1 J_c 、 H_{c2} 和 T_c 的关系曲线

3.4.1 临界温度(T_c)

临界温度, 即超导转变温度 T_c 是超导体的最重要的参数之一。迄今为止, 提高 T_c 一直是超导体研究中最执着的追求目标。在 Cu-O 高温超导体发现之前, T_c 的提高进程是相当缓慢的。在提高 T_c 的研究过程中有两种趋向也许应该介绍一下。一种是基于电-声子相互作用估计可能达到的最高 T_c 。被估计的超导材料是金属性的, 人们在总结和分析了各种可能提高 T_c 的因素后, 利用计算 T_c 的公式, 得出电-声子相互作用导致的最高 T_c 约为 30~40K。实际上达到的最高 T_c 是 23.2K, 材料是 Nb₃Ge。另一种是设想和提出新的导致超导电性的机制, 由此期望达到更高的 T_c , 甚至是室温超导体。在这一领域中比较引人注目的是激子型超导体。Ginzburg 认为二维结构能使 T_c 高于 100K, Little 认为需要过渡金属硫族化合物(Chalcogenides), 其中 d 和 p 的能级几乎相等。可惜实验结果并不理想, 没有取得什么结果。有趣的是 Ginzburg 和 Little 预测的二维结构, 以及 d 和 p 能级相近在 Cu-O 高温超导体中竟是事实。

大家知道, 当超导体的温度降低到转变温度 T_c 时, 它就将从正常态转

变为超导态,这是一种涉及到载流子系统的相变。在低温超导体中,载流子是传导电子。在发生相变后,系统处于超导态。处于超导态的样品具有两个基本特性:一是电阻的消失;二是完全抗磁性,即呈现迈斯纳(Meissner)效应。值得指出的是,零电阻和完全抗磁性是超导态的两个独立的基本性质。基于上述的超导态特性,超导体的 T_c 可用下列测量方法之一来确定。在温度 T 逐渐降低的情况下,测量以下性能:①电阻率随温度的变化;②交流磁化率随温度的变化;③直流磁化强度随温度的变化;④样品比热随温度的变化。

常用的和方便的方法是①和②,具体地说,测量样品的 $R-T$ 曲线和或 $(\chi)-T$ 曲线,从中求得样品的 T_c ,其中 R 为样品电阻; χ 为样品的磁化率。

首先,介绍基于超导态零电阻效应的电阻测量法。对超导体样品通过一恒定的小电流,在改变样品温度的同时测量它的电阻,得到样品的 $R-T$ 曲线,见图 3.4.2。从图 3.4.2 可知,超导体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 发生正常态到超导态的转变时,电阻变化并不是突然下降为零,而是在一定的温度间隔中完成的。根据实测的 $R-T$ 曲线,人们在其上定义三个温度: $T_c(\text{onset})$ 称为超导体的开始转变温度; $T_c(\text{mid.})$ 是样品电阻下降一半时所对应的温度,称为转变曲线上的中点温度; T_c 是电阻下降为零的温度,即 $T_c = T_c(R=0)$, T_c 称为零电阻温度。习惯上把中点温度 $T_c(\text{mid.})$ 定义为超导体的临界温度 T_c 。随着温度的下降,样品电阻从 R_N (即 $T_c(\text{onset})$ 时所对应的电阻值) 下降到零的这段曲线就是超导体从正常态转变为超导态的转变曲线。从转变曲线还可定义超导转变宽度 ΔT_c , ΔT_c 为样品电阻 R 下降到 R_N 的 90%~10% 所对应的温度间隔。图 3.4.2 是对烧结的单相样品 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 实测的 $R-T$ 曲线,由图可知,这一样品的 $T_c(\text{onset}) = 95\text{K}$, $T_c = T_c(\text{mid.}) =$

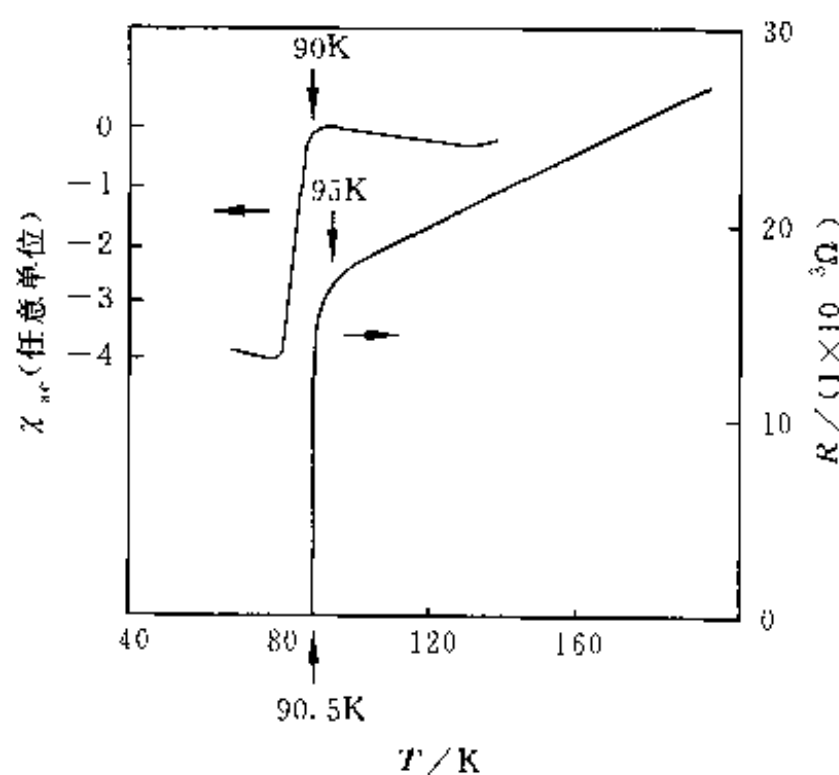


图 3.4.2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品的电阻-温度关系
和交流磁化率-温度关系

91K, $T_{c0}=90.5\text{K}$ 以及 $\Delta T_c=1\text{K}$ 。

其次,介绍确定 T_c 的磁测法。当超导体样品为细长圆柱体而外场平行于圆柱轴时,可把超导体考虑为磁介质,有

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0(1 + \chi)H \quad (3.4.1)$$

其中 B 为磁感应强度, H 为外加磁场, M 为磁化强度, χ 为磁化率。磁测法的根据是超导体发生从正常态到超导态的转变时,样品从顺磁性转变为完全抗磁性,磁化率 χ 从 0 变为 -1 。这就是说从测得的 $\chi-T$ (或 $M-T$) 曲线上,可利用 χ 发生突变的现象来确定 T_c 。图 3.4.2 的左上角即是对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 测得的 $\chi-T$ 曲线,但是测量的 χ 是交流磁化率。由图上可以看到,从顺磁性转变为抗磁性的开始转变点温度为 90K,紧随其后的降温过程就呈现出 χ 值的突变现象。如果与 $R-T$ 曲线所确定的 T_c 相对照,把 $\chi-T$ 曲线上的开始转变点温度确定为 T_c 要自洽一些。总之,将 $\chi-T$ 曲线上的超导起始转变温度定义为 T_c 在高温超导体研究中是被普遍接受的。

3.4.2 临界磁场(H_c)

理想第 II 类超导体在磁化过程中,当磁场低于 H_{c1} 时,它处于完全抗磁态, $B=0$, $H=-4\pi M$ 。当磁场超过 $H_{c1}(T)$, 磁场部分地进入超导体内,此时超导体处于混合态(混合态仍然是超导态)。 H_{c1} 称为理想第 II 类超导体的下临界磁场。当磁场超过 H_{c2} 后,超导体由混合态转变到正常态。 H_{c2} 称为理想第 II 类超导体的上临界磁场(见图 3.4.3)。

第 I 类超导体和理想第 II 类超导体的磁化过程是可逆的。而非理想第 II 类超导体的磁化过程是不可逆的。

3.4.3 穿透深度

穿透深度在第 II 类超导体中是根据 London 方程来定义的。当各向异性的超导样品处在 Meissner 态时,引入 London 方程,当矢势 \mathbf{A} 取 London 规范时,我们有 $\nabla \cdot \mathbf{A}=0$, 此时 London 方程的等价形式为

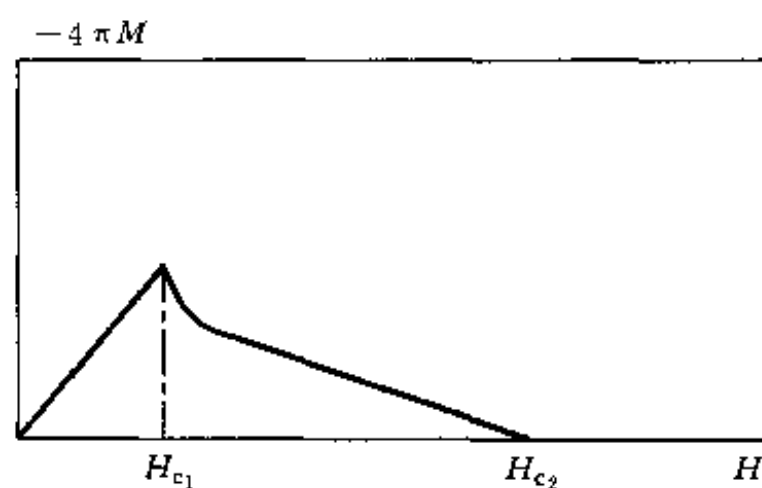
$$\nabla^2 \mathbf{A}_\mu = \mathbf{A}_\mu / \lambda_\mu^2 \quad \mu = (1, 2, 3)$$

其中 $\lambda_\mu^2 = (q^{-2} |\psi|^2 / \mu_0 m_\mu^2)$ 。从上式可知,当矢势 \mathbf{A} 只有一个主轴分量时,它从表面向超导体内部的穿透按指数规律衰减,表征衰减的特征长度就是穿透深度 λ_μ 。

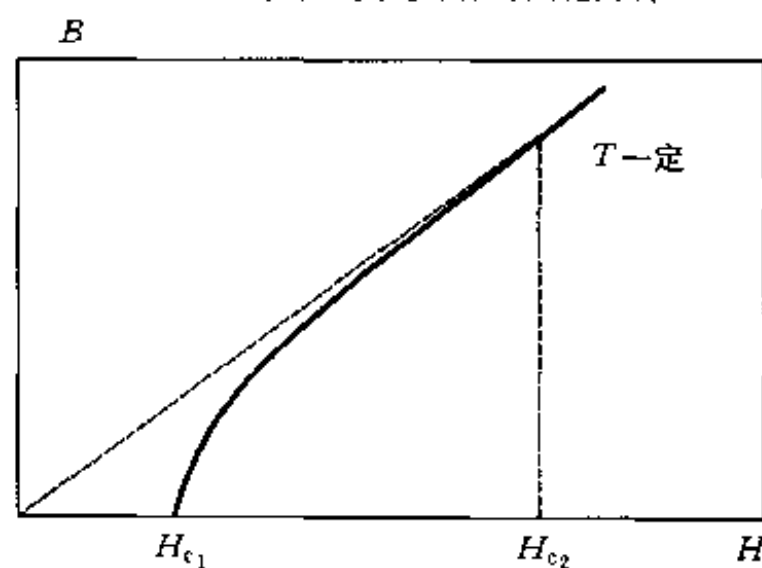
在进行实验时所外加的磁场条件下,上式可以方便地转化为磁场的衰减关系。如果磁场与 c 轴(取为 z 轴)平行,不失一般性,设磁场在 y 轴方向透入样品。此时可取 $y \geq 0$ 的区域代表超导样品, $y=0$ 代表样品表面。取

$$\mathbf{A} = -x_0 \int h(y) dy \quad (3.4.2)$$

其中 x_0 为 x 方向的单位矢量。不难验证 $\nabla \cdot \mathbf{A}=0$ 和 $\mathbf{h} = z_0 h(y)$, 其中



(a) 理想第 II 类超导体的磁化曲线



(b) 理想第 II 类超导体 B-H 曲线

图 3.4.3 理想第 II 类超导体的磁化曲线及 B-H 曲线

\mathbf{z}_0 为 z 轴方向的单位矢量。把上式代入 London 式中并求解,有

$$\frac{\partial^2 h(y)}{\partial y^2} = \frac{h(y)}{\lambda_c^2} \quad (3.4.3)$$

和

$$h(y) = h(0)\exp(y/\lambda_c) \quad (3.4.4)$$

这是磁场与 c 轴平行的情形。与此类似,如果外加磁场与 c 轴垂直,且平行于 CuO_2 平面,不失一般性,取磁场方向为 x ,磁场沿 b 轴(y 轴)方向透入样品,则此时可取 $y \geq 0$ 的区域代表超导样品, $y=0$ 代表样品表面。取

$$\mathbf{A} = -x_0 \int h(y) dy$$

不难验证 $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ 和 $\mathbf{h} = x_0 h(y)$, 其中 x_0 为 x 轴方向的单位矢量。再代入 London 并求解,有

$$\frac{\partial^2 h(y)}{\partial y^2} = \frac{h(y)}{\lambda_c^2}$$

和

$$h(y) = h(0)\exp(y/\lambda_c)$$

这是磁场与 c 轴垂直的情形。

从以上的讨论中可知,通过对高温超导体进行磁化率或磁化强度的测

量来确定 λ_{ab} 和 λ_c , 在原则上几乎等同于低温超导体的情形。这就是说, 如果样品尺寸与穿透深度可以相比的话, 那么利用磁化率或磁化强度决定于样品尺寸的关系就能测得穿透深度。YBCO 高温超导 λ 一般范围是 $\lambda_{ab}(0) = 130 \sim 180\text{nm}$, $\lambda_c(0) = 500 \sim 800\text{nm}$, 各向异性化 $\lambda_c/\lambda_{ab} = 5 \sim 8$; 对 BiSrCaCuO(2212 相), $\lambda_{ab}(0) = 270 \sim 300\text{nm}$, $\lambda_c \geq 3700\text{nm}$, 各向异性化大于等于 10。

3.4.4 相干长度

对传统超导体, 除了 GL 理论引入的相干长度 $\xi(T)$ 外, 还有 Pippard 从电流密度对磁场的非定域响应

$$J_s(r) = -\frac{3a}{4\pi\xi_0} \int \frac{R[R \cdot A(r')]}{R^4} e^{-R/\xi_p} dr^3 \quad (3.4.5)$$

引入的 Pippard 相干长度 ξ_p , 它的定义是

$$1/\xi_p = 1/\xi_0 + 1/a \quad (3.4.6)$$

其中 $R=r-r'$, ϵ 是超导体处于正常态的电子平均自由程, a 是接近于 ϵ 的常数, 而

$$\xi_0 = \hbar v_F / \pi \Delta(0) \quad (3.4.7)$$

在 I 类超导体情形 ($\xi > \lambda$), 电流密度依赖于磁场的响应关系要使用 $J_s(r)$ 式。在 II 类超导体情形, 若 $\lambda \gg \xi$, $A(r)$ 在 ξ_p 范围内变化极为缓慢而可以看作常数, $J_s(r)$ 式中, 当 $\epsilon \gg \xi_0$ 时, 电子平均自由程对 ξ_p 不起作用, 有 $\xi_p \approx \xi_0$ 。此时电流密度和磁场的关系应该恢复到 London 方程, 所以有 $a = q^2 \rho_s / m$ 。相干长度 $\xi(T)$ 和 ξ_0 的定义虽然不同, 但是它们之间是有联系的, 例如对纯的低温超导体而言, 有

$$\xi(T) = 0.74 \xi_0 / (1 - T/T_c)^{1/2} \quad (3.4.8)$$

一般而言, 在 II 类超导体的情形下 (若 $\xi_0 \ll l$), 即使 $J_s(r)$ 式恢复到 London 方程, 但根据所定义的相干长度 $\xi_p \approx \xi_0$ 的物理意义仍然是成立的。因此 ξ_0 代表超导电子相关联的距离, 确切地说, 就是超导电子对的空间尺寸。

人们相信, 公式 (3.4.8) 对高温超导体中的 CuO_2 平面导电层而言仍是适用的, 由此可用 GL 理论中的 $\xi_{ab}(0)$ 来估计 v_F^{ab} , 这里 v_F^{ab} 是 ab 平面的 Fermi 速度。例如, 对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 单晶 (90K) 来说, $\xi_{ab}(0) = 1.5\text{nm}$, $2\Delta(0)/kT_c \approx 6$, 可求得 $v_F^{\text{ab}} \approx 1.7 \times 10^7 \text{cm/s}$ 。

利用同样的计算方法, 得出的 v_F^c 大约为 10^7cm/s , 但是它的意义是有疑问的, 因为垂直于 CuO_2 平面的输运特性已经不再是具有金属性特征了 ($d\rho_c/dT < 0$, 其中 ρ_c 为电阻率)。对 YBCO, $\xi_{ab}(0) = 1.2 \sim 1.6\text{nm}$, $\xi_c(0) = 0.15 \sim 0.3\text{nm}$, 各向异性 $\xi_{ab}/\xi_c = 5 \sim 8$; 对 BiSrCaCuO, $\xi_{ab}(0) = 2.7 \sim 3.9\text{nm}$, $\xi_c = 0.045 \sim 0.16\text{nm}$; 对 TlBaCaCuO, $\xi_{ab}(0) = 2.1\text{nm}$, $\xi_c(0) = 0.03\text{nm}$; 各向异性化 $\xi_{ab}/\xi_c \approx 70$ 。这些结果反映出的最大特点是 Cu-O 高温超导体各向异性非常强烈, $\xi_c(0)$ 的值极短, 尤其是在 c 轴上 $\xi(0)$ 的值竟然

比两层 CuO_2 平面间距还要小。

3.4.5 临界电流密度(J_c)

当电流流过超导体, 电流增加到临界值 I_c 时, 超导样品变为有阻态, 样品两端出现电压。对于第 I 类超导体, 这是由于 I_c 在样品表面产生的磁场达到临界磁场 H_c , 从而导致超导态到正常态的转变。对于非理想第 II 类超导体, 则是在超导体内作用在磁通线上的洛伦兹力超过钉扎力, 磁通线开始运动, 致使样品变成有阻态。

对实用超导材料通常用某些实验判据来确定 I_c , 一般从 $V-I$ 曲线来定 I_c (如图 3.4.4 所示)。而在 $V-I$ 曲线上的 I_c 则由电压、电阻率来作判据。由于 $V-I$ 曲线超导转变部分比较宽, 失超电流 $I_c(q)$ 很难确定, 故多采用电场判据来定 $I_c(V)$ 。目前更为常用的是采用判据为每厘米样品长度上出现电压为 $1\mu\text{V}$ 时的电流为 $I_c(V)$, $I_c(R)$ 为电阻判据所定临界电流。临界电流是温度与磁场的函数, 故当谈到某材料的临界电流时, 必须指明温度和磁场。临界电流密度是 I_c 除以样品的截面积, 它的单位为 A/cm^2 。但对于某些实用超导材料, 由于表面包了一层 Cu, 故又有超导材料的临界电流密度这一概念, 它是 I_c 除以超导部分的截面积而得。

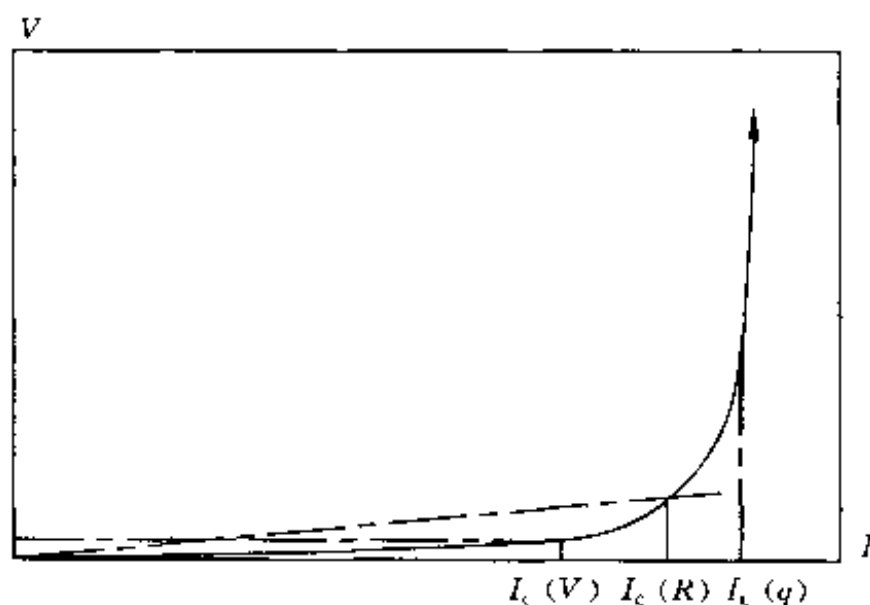


图 3.4.4 确定非理想第 I 类超导体临界电流的判据

高 T_c 铜氧化物超导体中临界电流的情况远比常规超导体的复杂。小的 ξ 值使其磁通钉扎能低于低 T_c 超导体, 同时也使大量的小钉扎中心 (如点缺陷等) 的重要性增加, 还使大的晶体缺陷变成弱连接。小 ξ 和高度各向异性也可能导致新的钉扎机制——本征钉扎, 或者是出现本征弱连接。弱连接使 J_c 很小, 而且对磁场十分敏感。晶界是弱连接的重要起源。输运临界电流密度 J_c 首先取决于弱连接, J_{cm} 则主要取决于钉扎效应。样品的高度各向异性使 J_c 也是各向异性的。低钉扎能和高运行温度还可能使磁通蠕动, 严重降低 J_c 。

1. 晶体临界电流的各向异性

对于各向异性的高温超导晶体, 其临界电流密度 J_c 在忽略 ab 平面内

的各向异性的条件下存在着三个主分量,即沿 c 轴方向的 $J_c^{||}$ 、 ab 平面内的 $J_c^{||}$ 。晶体的 J_c 的严重各向异性,导致精确测量 J_c 很困难。总的来看,临界电流的各向异性这一问题仍缺乏可靠而且微结构清楚的测量,所以这一问题的研究大体上仍停留在定性的阶段上。

2. 影响 J_c 的几个主要因素

(1) 磁通蠕动

受磁通蠕动的影晌,临界电流将从假设的未受影响的值 $J_c(0, T, H)$ 降到 t 时刻的

$$J_c(t, T, H) = J_c(0, T, H) [1 - (kT / U_0) \ln(1 + t / \tau)] \quad (3.4.9)$$

因此, J_c 除受钉扎力[它决定 $J_c(0, T, H)$]控制外,还受温度、钉扎能及时间的影响,而钉扎能和时间对低温超导体的影响是可忽略的。但是,高 T_c 的样品的 U_0 较小,在 77K 下 kT 比 4K 大得多,这使 $(kT/U_0) \ln t$ 项(即磁通蠕动的影晌)变得严重了。此外,由于用输运电流法测得的 J_c 受时间影晌小,而作磁测量时需要等待一段时间,以让 M 衰减速度足够小(此时读数方才稳定),这就使 $\ln(t/\tau)$ 很大,所以磁测量的 J_c 一般比电测量的要低。

(2) 磁通钉扎

通常,第 II 类超导体的磁通线(阵)与晶体缺陷的相互作用(钉扎效应)导致一定的体临界电流密度。所以体分布的临界电流的存在被当作第 II 类超导电性存在的一种判据。缀饰磁通线的实验发现,磁通聚集于单晶体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的孪晶界上和融熔织构样品的 211 相粒子周围,这是钉扎效应存在的直接证据。后来,其他实验也证明,孪晶确实有钉扎作用。用各种粒子(中子和各种离子)辐照高温超导体后发现:其 J_c 可提高约两个数量级。相应的微结构观察表明,粒子辐照产生了多种晶体缺陷。这也是存在钉扎效应的证据。

Murakami 等首先在融熔织构的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 块材中引入 211 相粒子,使临界电流密度显著提高。一般认为,211 相粒子及其周围的晶体缺陷(位错、层错等)有钉扎效应。最近报道,单晶的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜的 J_c 与其中的螺位错密度间有一定比例关系,这是单个位错产生钉扎作用的一种证据。

高 T_c 的铜氧化物的钉扎效应有许多特征。这些特征可以大体概括为:

① 由于 λ 大和 H_{c1} 小,在外场较低时(譬如说 0.1T),其内部的磁场就已基本均匀。因此,磁通线在样品内运动只是其芯(Core)的运动,而不是局域磁场有变化。这就是说,以涡旋电流、局域场和晶体缺陷相互作用为机制的“磁钉扎”作用基本可以忽略。

② 由于 ξ 已小到和点缺陷(如空位、填隙或替代原子)、单个位错等相当,这些对低温超导体钉扎作用很小的钉扎中心都可能具有显著的作用。

③ 需要同时考虑钉扎力与钉扎能的大小。因为低 T_c 超导体的磁通蠕动可以忽略,其 J_c 和 J_{c0} 相同,而高温超导体的 J_c 跟 J_{c0} 及 U_0/kT 两者都

有关。

④ 高温超导体的层状结构和小 ξ 使其中正常的储电层本身也可能作为钉扎中心,即“本征钉扎”。

虽然如此,作为第 II 类超导体的铜氧化物,其钉扎效应的物理基础仍是和常规超导体一样的。

(3) 晶内缺陷

高温超导薄膜中测量的临界电流密度一般是 $J_c^{a,b,a,b}$ 。对于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜,有不少研究组报道的 J_c 已接近 $10\text{MA}/\text{cm}^2$ 。

实验发现,影响 J_c 的主要因素是薄膜的质量和尺寸等。粒子辐照对提高单晶的 J_c 有效果,对薄膜的 J_c 影响却不大。但是,Manhart 等发展了一种工艺,能够控制 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜的螺位错密度,并能用扫描隧道电子显微镜观察膜表面的螺位错,因而能发现螺位错密度越高,膜的 J_c 越高, J_c 随磁场增加而衰减速度也越慢的现象;能够证明,螺位错对 J_c 的影响是显著的,薄膜中的钉扎中心密度也没有饱和。上述 MOCVD 膜在高场的优越 J_c 性能被认为与其中存在着富铜正常沉淀物有关。

提高单晶体 J_c 的另一种途径,是用各种粒子对高 T_c 的样品进行辐照。最常用的粒子是中子和各种离子。Van Dover 等用中子辐照 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 后大大提高了此样品的 J_c ,在 77K 和 1T (特)下达 $6 \times 10^5 \text{A}/\text{cm}^2$ 。Civale 等用 Sn^{+2} 离子(580MeV)辐照 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单晶,使其 $J_c(77\text{K}, 4.5\text{T(特)})$ 达 $10^5 \text{A}/\text{cm}^2$ 。微结构分析发现,这种高能离子的辐照产生了直径 5nm 、长约 $15\mu\text{m}$ 的粒状空洞(柱轴方向平行于粒子束方向),当磁场平行于柱轴时, J_c 最高。按钉扎理论,这是柱状缺陷的最佳钉扎状态, U_0 也最大。这说明,像这样大的缺陷对提高 J_c 仍很有效。Civale 等还发现,辐照样品的 T_{cH} 也提高了,这是 J_c 和 T_{cH} 同受钉扎中心控制的结果。

(4) 晶间弱连接

多晶样品的输运(晶粒间)临界电流密度很低,尤其在 77K 是如此。它还表现出 Josephson 电流的性质,即随很小的外场变化而迅速变化。早期的临界电流测量已经使人们认识到这一点。所以,研究高温超导体的晶界性质对 J_c 物理机制和技术应用都很重要。通常把晶界的这种性质叫作弱连接。

在研究晶界性质对 J_c 的影响时,Dimos 等曾采用一种巧妙方法来研究晶界的失配角对 J_c 的影响。他们先制备出具有不同失配角的双晶 SrTiO_3 基片,然后在这些基片上外延生长具有同样失配角的双晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜,再测量其晶间临界电流密度 J_{cT} 和晶内临界电流密度 J_{cL} 。大角晶界的 $J_{cL}/J_{cT} \approx 50$,这表明晶界失配角对 J_c 有重大影响,至少薄膜是如此。

现在的制膜技术已能控制薄膜中晶界的角度 θ 。因而当利用含晶界的膜作 SQUID 的 Josephson 结时,可以按需要设计 θ ,以使噪声和其他性能达到最佳值。利用这种方法,使高温超导 SQUID 的白噪声低于低温超导体

制作的商品 SQUID 的工作已在进行中。

可以设想,实用线(带)材中大角晶界在所难免。假设材料中的晶界都是弱连接,那么,只要晶粒都是长板状或针状,晶粒长度和电流方向平行,就可使弱连接的危害大大减轻或消除。随着晶粒变长, J_c/J_{cT} 可超过 10, J_c 可达 $1\text{MA}/\text{cm}^2$ 。幸运的是,这种有利于提高 J_c 的晶粒形状以及排列方式,在用融熔织构法和挤拉法等制备的样品中很普遍。这也可能是融熔织构 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 和银包套的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 线材 J_c 迅速提高的一个原因。

直到目前,对于为什么有的大角度晶界是弱连接的,而另一些又不是仍未有共识。但是一般说,应与晶粒间的结构、厚度、成分等有关。晶界性质的研究很重要,并已有大量研究成果报道。

突破弱连接对 J_c 限制的第一个信息来源于 Jin 等的报道,他们发明了融熔织构生长法,并成功地用来制备出 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 块状样品,其 J_{c1} 比当时的任何烧结样品都有数量级上的提高。Heine 等则肯定了弱连接对 J_{c1} 的限制可以被克服。他们报道,部分融熔法制备的银包套的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 线材的 $J_{c1}(4.2\text{K}, 25\text{T(特)}) > 10^4\text{A}/\text{cm}^2$,从而证明了弱连接并非在高温超导体的本征(intrinsic)性质。多晶线材也有可能达到单晶的 J_{c1} ,从而显示出很大的潜力。

目前,融熔织构法制备的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 块样品已有 $J_{c1}(77\text{K}, 1\text{T}) 10^5\text{A}/\text{cm}^2$ 的性能,甚至 $J_{c1}(77\text{K}, 8.5\text{T})$ 达到 $10^5\text{A}/\text{cm}^2$ 。银包套的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 线材性能也达到了 $J_{c1}(77\text{K}, 1\text{T}) \approx 10^4\text{A}/\text{cm}^2$ 的水平,而且低温下其 $J_{c1}(H)$ 性能更好,远胜过低温超导体,并有希望用来制作强场磁体。

3.4.6 BCS 理论

在一个很长的时间内,低温超导现象一直令人迷惑不解。事实上,由于它是一种宏观量子现象,只有依据量子力学才能给出正确的微观解释。然而,尽管自由电子气体模型对于解释金属的导电和导热性质获得了很大的成功,但对于超导电性却无能为力。前后连贯的超导唯象理论(如 Gorter-Casimir)的相变热力学和二流体模型、F. London 和 H. London 的超导体电动力学、Pippard 的非定域理论,以及 Ginzburg-Landau 理论等)的建立,揭示了有关超导电性的许多物理本质问题。特别是 1950 年 Maxwell 和 Reynolds 等独立地发现了同位素效应,即同一种超导元素的各种同位素的超导临界温度与同位素原子质量的平方根成反比($T_c \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$),以及超导体的

的电子能谱上存在一个能隙等有关的实验事实,为超导电性微观理论的建立指明了方向。总之,从当时超导材料中所发现的同位素效应、电子比热跃迁、皮帕德局域效应能隙的存在、以及正常-超导相变前后晶体结构的无变化等现象,可以得出两点结论:① 进入超导态的电子发生了某种深刻的变化;② 晶格起着某种重要作用,即电-声作用可能是决定性的。可以说超导

的本质问题已完全暴露出来,因此研究其机理的时机已成熟。

1956年,Cooper首先证明了一个重要的定理:在费米面上的一对电子,如果它们之间存在净吸引力,则不管此吸引力多么微弱,这对电子将形成一束缚态(Cooper对)。因为在 k 空间内电子运动遵从 $k_F^2 = 2mE_F$,而 $\Psi = \sum_k a_k \exp[ik(r_1 - r_2)]$;将其代入薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\Psi_0 + V(r_1 - r_2)\Psi_0 = E\Psi_0 \quad (3.4.10)$$

得到

$$E \approx 2E_F - 2\hbar\omega_D \exp[-2/N(0)V] = 2E_F - \Delta$$

即所形成的束缚对,比“各行其事”电子的能量($2E_F$)低 Δ 。因此,金属中的电子之间除存在屏蔽的库仑斥力外,还由于电-声相互作用,而使在费米面附近的Cooper电子对通过交换虚声子存在着吸引力。如果这种吸引力超过屏蔽库仑斥力,电子就两两结合成电子对。超导态即为这种的集合态。要破坏一电子对,使它激发成两个失去了关联的单电子,需要给予最低限度的能量 2Δ ,这就是能隙。它取决于电子对内部净吸引力势的强度。在有限温度下,热激发会破坏一些电子对内的吸引相关性。温度愈高,被拆散的电子对数目就愈多,而未被拆散的电子对内部的吸引力也愈弱。到某一极限温度时,电子对全部被拆散,能隙为零,超导电性也随之消失,这个温度就是超导临界温度。理论研究进一步指出,两个具有大小相等、方向相反的动量和自旋的电子间存在着最强的吸引力。1957年,Bardeen、Cooper和Schrieffer成功地解决了超导电机制问题,建立了第一个超导电性微观理论——BCS理论,其内容表述为:超导电性源于固体中电子的配对,而电子配对的相互吸引作用源于电子和晶格的振动间相互作用,即交换虚声子;配对发生在自旋相反、动量为零的两个电子间,即动量凝聚。

BCS理论在弱耦合条件下,即当 $N(0)V \ll 1$ 时,导出如下能隙方程:

$$1 = N(0)V \int_0^{\omega_D} \frac{d\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2(T)}} \tan \frac{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2(T)}}{2kT} \quad (3.4.11)$$

式中, ω_D 为德拜频率; $N(0)$ 为费米面上的态密度(指一种自旋); ϵ 为以费米能作为能量零点的电子能量; $V = V_{ph} - V_c$,其中 V_{ph} 为正的电-声子相互作用势, $(-V_c)$ 为负的屏蔽库仑相互作用势,因此 V 为电子间的净吸引力势的平均强度。从式(3.4.11)可以解得确定超导临界温度 T_c 的公式为

$$kT_c = 1.14\hbar\omega_D \exp\left[-\frac{1}{N(0)V}\right] \quad (3.4.12)$$

与实验结果相比较,表明:在 $N(0)V \leq 0.2$ 时,BCS理论很准确;当 $0.20 < N(0)V < 0.30$ 时,约有1%的误差;当 $N(0)V > 0.30$ 时,则误差很快增大。

依据BCS理论,决定体系超导临界温度的主要参量有 ω_D 、 $N(0)$ 和 V 。但它们受 $N(0)V \ll 1$ 的限制,因此,其最高 T_c 值不可能接近 ω_D 的量级。

但就寻找尽可能高 T_c 的超导体而论,让我们先看 ω_D ,它有

$$\omega_D = \frac{\hbar v}{k} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (3.4.13)$$

式中, v 为声速, N 和 V 分别为其中的原子数目和体积。因此,为要提高 T_c ,应尽可能地选择点阵常数小(声速大)、原子质量小、原子密度高、熔点高,以及价电子数目多的材料。例如,根据计算,金属氢的 $\omega_D = 1861\text{K}$,预测其 T_c 可达 252K 。按自由电子模型, $N(0)$ 与价电子数目成正比,而与费米能的大小成反比。当然,在实际晶体中,它受晶体结构和键合状态的影响。在一般情况下,当价电子数目为奇数时,其费米能往往处于能带的中部,这就要比价电子数目为偶数时的费米面态密度高,因此容易呈现超导电性。所以,为使 $N(0)$ 尽可能大,应使在倒易空间中的能带变得平坦。若式(3.4.12)中的 V 为正且愈大, T_c 也就愈高。其关键在于应使 V_{ph} 增大, V_F 下降。 V_{ph} 的大小与材料电阻随温度变化的关系直接相关。因此,在一般情况下由晶格振动产生的部分对整个电阻的贡献大, T_c 也高。 V_{ph} 是一与晶格振动纵波相联系的数量,它与相对原子质量、原子密度的平方根成反比,而与费米能成正比,故高 T_c 就要求原子质量小,这与提高 ω_D 相一致。但降低原子密度又与提高 ω_D 相矛盾,它导致了不同物质中晶格常数或原子体积对 T_c 的影响也不同。此外,依据自由电子模型, V_{ph} 与 $N(0)$ 成反比,即 V_{ph} 增加时 $N(0)$ 就变小。 $V_{ph}N(0)$ 的上限约为 1,因此在不减小 $N(0)$ 的情况下增大 V_{ph} 非常困难。面对具有 $N(0)V_{ph} \geq 1$ 的结晶结构,往往按化学计量比构成的物质就变得点阵不稳定或会发生结构相变。

当然,BCS 理论在解释超导电性或定量地与许多实验结果相比较时,都取得了很大的成功。但是,在与某些实验作精细比较时,则显示出存在着不小的偏差。例如理论给出的 $2\Delta(0)/kT_c$ 普适值为 3.53,而对 Pb 和 Hg 则分别为 4.3 和 4.6。其他还有一系列平衡态和非平衡态性质,与实验结果比较时其差别也很明显。究其原因,主要还是因为它属于弱耦合理论。实际上,当电子间的相互作用很强时,“一个电子的状态”(包括其动量和能量)的概念不再适用。而任何一个电子的状态取决于所有其他电子瞬时“状态”,它的能量是相互作用着的全体电子所公有的能量的一部分,并且可以迅即在系统内传递或分散掉。其次,一个电子通过晶格与另一个电子发生相互作用时,由于晶体内声波的传播速度有限,感受到作用的电子必然有一时间上的推迟。这在 BCS 理论中也未予以考虑。再者,由于晶格中存在多种振动模式,电子与不同频率声子的耦合强度是频率 ω 的函数。何况声子态密度 F 也与 ω 有关。在 BCS 理论中以一个平均频率代表,自然也不够准确。因此,针对上述诸因素,对 BCS 理论进行补充和修正是十分必要的,这就导致了强耦合理论的发展。例如:1960 年,Elshberg 以能隙方程建立的计算 T_c 的方程组;1968 年,McMillan 利用中子非弹性散射实验提出的 T_c 公式;1975 年,Allen 和 Dynes 从爱因斯坦谱、

Pb 和 Hg 的隧道谱得到的 T_c 公式等。这些都在个别情况下更为逼近真实超导情况。

§ 3.5 高温超导薄膜材料及应用

3.5.1 概述

自从高温超导体发现以来,人们对高温超导薄膜的制备与研究给予了极大的重视。特别是液氮温度以上的高温超导体的发现,使人们看到了广泛利用超导电子器件的优良性能的可能性。科学家们普遍预计:高温超导体将使超导电子学发生一个根本的变革。超导体的临界温度 T_c 高于 77K,大大简化了超导电子器件的使用条件,从而扩大它的使用范围。

常规超导体电子器件早已显示出巨大的优点。超导量子干涉器件(SQUID)用于测量微弱磁场,灵敏度可比常规仪器高 1~2 个数量级。这使它在生物磁性测量、寻找矿藏等领域发挥了巨大的作用。超导隧道效应被用来保持电压基准,它的准确度比化学电池法高 2 个数量级。超导隧道效应还可使微波接收机的灵敏度大大提高。超导薄膜数字电路可用来制做超高速、超小体积的大型计算机,在这方面它远远优于半导体器件。超导电子器件是以超导薄膜为基础的。经过几十年的研究,常规超导体的薄膜已达到很成熟的程度。像 SQUID 这样的超导仪器已作为实用仪器,得到了相当广泛的应用。一些高性能的超导电子器件也已在一些高科技领域中起到了重要作用。

但是,由于常规超导电子器件工作在液氮温区(4.2K 以下),或致冷机所能达到的温度(10~20K)下,这个温区的获得与维持成本相当高,技术也复杂,因而使常规超导电子器件的应用范围受到了很大的限制。比如,由于保持 20K 以下的温度需要重量较大的致冷机,因此到目前为止,卫星与航天飞机的设计者们仍不愿意采用性能优越的超导器件。

高温超导体的临界温度已突破液氮温区(77K),由它所制成的器件可在这个温区下正常地工作,这就打破了常规超导器件的局限性,使超导器件可在更大的范围内发挥作用。还有一点也是很重要的:高温超导体的工作温度可与一些半导体器件相结合,从而开发出更多的有用器件。

现代电子器件是以薄膜为基础的,特别是集成的电子器件更是如此。因此,在发现高温超导体后,科学家们注意到建立和发展高温超导薄膜技术的重要性,立即投入了巨大力量进行研究。经过不到两年的努力,高温超导薄膜研究就取得了重大的进展。高质量的外延 YBaCuO 薄膜的临界温度达 90K 以上,零磁场下 77K 时临界电流密度 J_c 已超过 $1\text{MA}/\text{cm}^2$,其工艺已基本成熟,并已有了一批高温超导薄膜电子器件问世。

高温超导体是由多种元素(YBCO 是组元最少的一个,由 3 种金属和氧

原子组成)组成的化合物。在制膜过程中必须使薄膜各元素间具有特定的化学计量比。高温超导体往往还有几个不同的相,制膜工艺必须使它形成正确的高温超导相。如 YBCO 薄膜,必须生成正交的 123 结构的相, T_c 才能达到 90K。高温超导体的高度各向异性还要求制备出高度取向的薄膜。控制各元素间的比例、形成正确的相、保证生长成所需的晶体方向,这三方面的要求使高温超导薄膜制备工艺具有相当大的难度。

高温超导体全部都是氧化物,这给制膜工艺带来了另一个困难。现代制膜技术都是以真空设备为基础的。氧的存在,使真空设备中处于高温的部件严重氧化,特别是使一些发热元件氧化,大大降低其寿命。这给真空设备中材料的选择带来了相当大的困难。尽管有这么多的难题要解决,科学家们还是迅速地找到了解决途径,使高温超导薄膜制备技术得到了突破。

在所有高温超导体中,YBCO 薄膜受到了更多的重视,得到了更好的发展。原因之一是,YBCO 的 T_c 为 92K,离液氮温度 77K 较远,这使它可在此温度下正常工作。Bi 系超导体的 T_c 虽高于 YBCO,但是它的高温相不易形成,增加了制备难度。Tl 系超导体的 T_c 更高些,但制备过程中有剧毒物质存在,需要采取防护措施。Tl 和 Tl_2O_3 都是易挥发物,在制备过程中容易损失 Tl 原子,使成分控制难度增大。与 Bi 系和 Tl 系高温超导体相比,Y 系薄膜的制备要容易一些。我们以 Y 系薄膜为主要研究对象,对 Bi 系与 Tl 系薄膜只作简要介绍。

3.5.2 基片的选择与隔离层

选择合适的基片与隔离层是获得高品质薄膜的关键。

1. 对基片的要求和常用的基片

高温超导薄膜的制备需要在高温(500~900℃)下进行,而且要求薄膜是外延生长的。这就对基片选择提出了一些要求。不管是原位外延还是后热处理工艺,在高温过程中,都要求基片与薄膜之间没有或很少扩散,或即使发生扩散,但不影响高温超导体的性质。Si 是微电子学中广泛采用的材料,但它与高温超导体之间存在严重的扩散。直接在 Si 片上制备高温超导体薄膜的效果不好,YBCO 的 T_{c0} 最高只达到 85K。蓝宝石是另一个例子。蓝宝石的微波性能良好,在微波器件中有重要的应用。它与高温超导体之间扩散显著,这使高温超导体性质下降。在蓝宝石上制备 YBCO, T_{c0} 可达到 86~87K,在通常情况下, $J_c(77K)$ 只有 $10^3 A/cm^2$ 。

高温超导体外延生长要求:①所用基片是单晶的;②其晶格常数要与高温超导体匹配;③为了避免由高温降到低温时薄膜产生裂纹,基片的热膨胀系数与高温超导体材料要接近,对于微波器件应用的高温超导薄膜,还要求所用基片具有良好的微波性质;④介电常数不能过大,介质损耗要

小;⑤要有足够的机械强度与化学稳定性;⑥要能够生长出尺寸足够大的单晶。

表 3.5.1 给出了制备高温超导薄膜时,几种常用的基片的微波性能与结构数据。

表 3.5.1 几种常用基片的性质

名称	晶格常数/nm	热膨胀系数	介电常数	$\tan\delta$	f/GHz	T/K
SrTiO_3	$a=0.3905$	8.6×10^{-6}	310 1900	3×10^{-2} 6×10^{-2}	10~1000 10~1000	300 80
Zr(Y)O_2 (YSZ)	$a=0.516$	10×10^{-6}	26 25 25	1.6×10^{-2} 7.5×10^{-3} $2\sim 6\times 10^{-4}$	10~1000 10~100 2~20	300 80 4.2
MgO	$a=0.4203$	13.8×10^{-6}	9.87 9.6	9×10^{-4} 4×10^{-5} 1×10^{-6}	10~1000 10~100 0.5	300 80 4.2
Al_2O_3	六角 $a'=0.4763$ $c'=1.3003$	$8.6\times 10^{-6}(\parallel c)$ $7.8\times 10^{-6}(\perp c)$	9.5~11.5 —	2×10^{-4} 1.5×10^{-6}	— 9	300 77
LaGaO_3	$a=0.5519$ $b=0.5494$ $c=0.777$	10.6×10^{-6}	25 25	1.8×10^{-3} 1.5×10^{-6}	1MHz 0.5~1.5	300 4.2
LaAlO_3	$a=0.3788$ $a=90^\circ 4'$	10×10^{-6}	16 16 16 26	5.8×10^{-4} 8.3×10^{-5} 5.0×10^{-6} $<5\times 10^{-4}$	10 10 10 500	300 77 4.2 4.2~90

2. 常用基片简介

表 3.5.2 给出了四类高温超导材料的结构数据与热膨胀系数。由这些数据可以看出, SrTiO_3 与 YBCO 的晶格匹配相当好, a 轴方向为 2.2%, b 轴方向为 0.38%。但 SrTiO_3 是铁电体,介电常数很大(310~1900,与温度有关),而且介质损耗高, $\tan\delta$ 约为 10^{-2} ,在微波器件中是不能采用的。Y 稳定的 ZrO_2 单晶(YSZ)不能与 YBCO 直接匹配,但若二者互相转 45° 角,则可匹配,YSZ 对角线的一半 $a/\sqrt{2}=0.3649\text{nm}$,与 YBCO 的 a,b 轴分别相差约 4.5%与 6.2%。如 YBCO 可成功地在 YSZ 上外延 YBCO 膜。用 YSZ 外延 YBCO 时,基片温度可比在 SrTiO_3 上高 $40^\circ\text{C}\sim 50^\circ\text{C}$ 。由于 YSZ 的价格比 SrTiO_3 便宜,又可得到较大的晶体,故使用较为广泛。但在 YSZ 上外延的 YBCO 膜质量比在 SrTiO_3 上的略差一些。YSZ 的介质损耗较大,也不宜用在微波器件上。

表 3.5.2 HTSC 的晶格常数与热膨胀系数

超导体	晶系	晶格常数/nm	热膨胀系数/($10^{-6}/K$)
$\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$	四方	$a=0.378$ $c=1.223$	10~15
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	正交	$a=0.382$ $b=0.389$ $c=1.168$	10~15
Bi-Sr-Ca-Cu-O	赝四方	$a=0.54$ $c=3.0$ 3.6	12
Tl-Ba-Ca-Cu-O	赝四方	$a=0.54$ $c=3.6$	—

MgO 晶格常数与 YBCO 相差较大, a 轴差 9.1%, b 轴差 7.4%, 但是仍可用来外延 YBCO。D. M. Hwang 等观察到 16 种 YBCO 与 MgO 晶格相对取向。当 (100)YBCO 与 (100)MgO 平行时, 失配度最大。当 (100)YBCO 与 (100)MgO 成 45° 角时, 失配度减小为 4.1% 与 2.4%。此时, MgO 元胞两个对角线长度与三个 YBCO 元胞相对应。在二者夹角为其他数值时, 匹配关系更复杂。MgO 单晶的介电常数小(约为 10), 介质损耗小, 有利于微波应用。但是, MgO 在空气中稳定性不好, 容易潮解。YBCO 在 MgO 上外延质量已接近 SrTiO_3 与 LaAlO_3 上的外延性质。

LaAlO_3 与 YBCO 的匹配虽不如 SrTiO_3 好, 但失配度也只有 0.84% 与 2.7%。利用 LaAlO_3 已外延出质量非常好的 YBCO 薄膜。 LaAlO_3 的介电常数在 16~26 间, 介质损耗也很小(77K、10GHz) $\tan\delta \approx 8 \times 10^{-3}$, 是相当好的微波介质材料。目前 $\phi 50\text{mm}$ 的 LaAlO_3 基片已在市场上出售。大量的高温超导薄膜微波器件都是在 LaAlO_3 基片上外延的。它的热膨胀系数与 YBCO 等高温超导体相近, 在冷热循环中也不存在问题。 LaAlO_3 晶体在 500°C 左右结构相变时, 容易出现孪晶, 很难获得单畴晶体, 这是一个缺点。此外对于一些高品质因数的微波器件应用来说, LaAlO_3 的介质损耗仍嫌大了些, 不能完全满足要求。

综上所述, 到目前为止, 已有 SrTiO_3 、 LaAlO_3 、MgO、YSZ 等单晶材料满足高温超导薄膜外延生长的要求, 可以生长出高质量的 YBCO 外延薄膜。 LaAlO_3 与 MgO 单晶能够满足一些微波器件的要求, 已经用这些单晶体外延的 YBCO 薄膜研制出了性能良好的微波器件。但是 LaAlO_3 与 MgO 还存在一些缺点, 不能令人完全满意。人们还在不断地探索新的基片材料。 CaNdAlO_3 、 LiNbO_3 、 YbFeO_3 、 NdGaO_3 、 LaCaO_3 等都可用于制备高温超导薄膜, 但是都还没有达到在 LaAlO_3 上的成熟程度, 还有待于进一步的工作来开发它们。采用隔离层来防止基片与高温超导薄膜间的扩散, 是近二三年来受到极大重视的工作。在蓝宝石与 Si 片上生长隔离层, 再生长

高温超导薄膜的工作取得了巨大的进展。

3.5.3 阻挡层技术

为了能在 HTSC 薄膜技术中利用 Si 与蓝宝石的特长,人们发展了阻挡层技术,以解决扩散与晶格匹配问题。在 R 切割(即沿晶体特殊晶面解理)的蓝宝石片($R\text{-Al}_2\text{O}_3$)上外延一层 50nm 的 STO 作为阻挡层,并在其上外延 YBCO, T_c 达到 86.5K, $J_c(77\text{K})$ 达到 $2 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 。这说明 YBCO 外延质量是很好的。更重要的是它的微波表面电阻 $R_s(10\text{GHz}, 10\text{K}) = 65\mu\Omega$, 比没有阻挡层的小 15.4 倍。这一结果引起了人们很大的兴趣。在 $R\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上外延 YSZ 与 CeO_2 作为阻挡层也得到了很好的结果。这样就可利用微波性能良好的蓝宝石来制备 HTSC 薄膜了,这对于微波应用是很重要的。

前面提到的在 Si 片上外延 YSZ,再外延 YBCO,获得高质量的 YBCO 薄膜,这是 HTSC 与半导体技术相结合道路上迈出的重要的一步,受到了极大的重视。但是,YBCO 的热膨胀系数是 Si 的 3.6 倍,当 YBCO 膜厚度超过 50nm 时,YBCO 上出现微裂纹,使 $J_c(77\text{K})$ 降低一个数量级。Si 与 YBCO 间热膨胀的匹配问题,是亟待解决的一个难题。

在柔性材料(如金属带或石英纤维一类的材料)上制备 HTSC 薄膜是一个很有应用前景的课题。目前 HTSC 线材的 $J_c(77\text{K})$ 仍然相当低,不能在电工设备中使用,而同为 HTSC 的薄膜已达到了实用的要求。若能在柔性材料上制备出同样质量的 HTSC 薄膜,将是一项重大的技术突破。柔性材料与 HTSC 间,存在明显的扩散,必须加阻挡层才有可能制备出质量高的 HTSC 薄膜。如在镍基合金带上制备 YSZ,作为阻挡层,再制备 YBCO 薄膜, T_c 达到 87K, $J_c(77\text{K})$ 达到 $3 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 。而要使 $J_c(77\text{K})$ 达到 10^6 A/cm^2 ,则还要解决一系列的技术问题,使 YBCO 薄膜具有高度的择优取向是必须要解决的关键问题。

3.5.4 高温超导薄膜制备工艺

高温超导体是含有多种金属元素的氧化物,只有生成一定的结构并有一定的取向时,才具有良好的超导电性。制备工艺要解决三方面的问题:

① 在薄膜中要有所需的金属元素,其比例要满足化学计量比。此问题要在淀积过程中解决,且与淀积方法有关。

② 要在薄膜中加入一定量的氧原子并形成所需要的结晶状态。要靠热处理过程解决此问题。图 3.5.3 是不同溅射方法中基温 T_s 与氧分压的关系曲线。

③ 要解决薄膜晶格取向的问题。这要靠选择适当的基片与适当的热处理过程来解决。

从淀积方法来说,几乎所有薄膜制备工艺都已被用来制备高温超导薄

膜。我们将分别介绍电子束蒸发、分子束外延、离子束溅射、磁控溅射与化学气相沉积制备高温超导薄膜的方法。近些年来迅速发展起来的脉冲激光淀积法(PLD)在制备高温超导薄膜方面取得了巨大的成功,我们将对它进行较多的介绍。

高温超导薄膜热处理方法可分为两种:一种是在淀积薄膜后进行退火处理,称为后热处理;一种是在淀积薄膜的同时将基片加热,进行原位热处理,称为原位法。如果选用合适的单晶基片,如 $[100]$ 方向的 SrTiO_3 (STO)、 LaAlO_3 (LAO)、 MgO 、Y稳定的 ZrO_2 (YSZ),则可在原位法淀积过程中生长出外延薄膜,这种薄膜具有高度的取向,超导性能良好。

下面首先简要地介绍后处理法与原位法,然后再较详细地介绍各种淀积方法。

1. 后热处理法与原位法

热处理过程要达到的目的是使薄膜形成所需要的晶体结构,同时调整氧的含量,使薄膜具有良好的超导性质。对于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 来说,在 600°C 存在一个由四方相向正交相的相变过程,同时氧的含量也发生变化。这就要求热处理过程至少包含两步:第一步,在 600°C 以上形成四方相。第二步,温度降低到 600°C 以下,在氧气氛中使四方相的YBCO吸收氧,转变成超导的正交相。因此,一般说来,制备YBCO高温超导薄膜要包含三个步骤:

- ① 淀积薄膜;
- ② 在 O_2 中高温退火($T_s > 600^\circ\text{C}$);
- ③ 在 O_2 中低温处理($T_s < 600^\circ\text{C}$)。

通常将这种制备过程称为三步法。由于步骤②、③是薄膜淀积后在镀膜设备外的退火炉中进行的,故也称为后热处理法。

另外一种方法是将步骤①、②合并在一起,即在基片温度 T_s 高于 600°C 的条件下淀积薄膜。在薄膜厚度增长的同时,形成四方的YBCO相。第3步是低温热处理,可在镀膜设备中充以一定量的氧气原位进行。这种方法被称为二步法,也称为原位法。由于只要使设备抽空一次就可获得所需要的超导薄膜,也称为一次成膜法。原位法的一个优点是外延温度比后处理法低 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 。这对于减小薄膜与基片间的扩散是很有益的。原位法还可用来制备多层膜。原位法可制备出具体质量与超导性能都很好的YBCO外延薄膜。晶体质量可用两个参量来衡量。一个是在X射线衍射仪上做某一个衍射峰的摇摆曲线,如YBCO的(005)峰。此峰半高处的峰宽 $\Delta\omega$ (称为半高峰宽,FWHM)可表示晶粒取向的一致性。另一个量是离子束沟道效应最小产额 χ_{\min} ,可反映出外延薄膜晶格的完整性。原位法制备的YBCO薄膜的 $\Delta\omega$ 可小到 0.3° 以下, χ_{\min} 可小到3%以下,而零电阻温度 T_c 则达到90K以上, J_c (77K,零场)达到 10^6 A/cm^2 。原位法制备的YBCO膜

表面平整,具有很好的微波特性。后处理法所生长的薄膜质量比原位法略差。但是,由于后热处理是在镀膜设备之外进行的,所以加热方法简单得多。原位法需要在真空室内有氧气的条件下将基片加热到 800°C 左右,面氧的存在使加热的制造产生较大困难。通常镀膜用的 Mo、W、Ta 等加热材料已不能再用了,而需要选用在高温下耐氧化的材料。此外要使尺寸较大的基片(如 5cm)均匀加热,也不是很简单的。因此,在制备面积大的薄膜时,原位法遇到一些技术困难。后热处理法是在一般的退火炉内进行高温加热的。薄膜放在石英管或陶瓷管内,抽空后通入流动的氧气。发热体放在管外,处于通常的使用环境下,不接触纯氧,寿命就不成问题了。这种加热方法基片尺寸不受限制,温度均匀性也是很高的。因此,对于 5cm 或更大的薄膜来说,后热处理相对地说来更容易实现。在原位法发展起来后,采用后热处理法的实验室逐渐减少;而为了解决大而积薄膜问题,采用后处理的实验室又逐渐增多了。

2. 增强氧活性的方法

在制备氧化物 HTSC 薄膜时,必须有足够的氧,才能形成高质量的薄膜。用原位法外延 HTSC 薄膜时,氧的作用就更是举足轻重的。在 MOCVD、溅射法与激光法中,系统内允许引入压强足够高的氧气(如 10Pa 以上的 O_2),以满足外延生长的需要。但对离子束溅射、电子束蒸发,特别是分子束外延来说,问题就复杂了。在 MBE 技术中,为了作到单原子层控制以及在长过程中利用真空表面仪器进行分析,必须使分子的平均自由程 \bar{l} 大于源与基片间的距离,通常是 20cm。这就造成了氧气压强下,不能原位外延成高温超导氧化物薄膜。解决此问题的办法就是增强氧的活性。

在用电子束蒸发法原位制备 YBCO 薄膜时,在蒸发源与基片间加一射频线圈,由射频场引起的放电使 O_2 离解,以提高活性。或用活性远远高于 O_2 的 O_3 气氛;也可在 MOCVD 法中用 N_2O 做为反应气体,因为 N_2O 在高温或微波等离子体作用下分解,具有高度活性,从而降低了 YBCO 外延所需的温度。

在 MBE 装置中,用电子回旋共振(ECR)离子源使 O_2 离子化,增加活性,可实现 YBCO 与 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 交替外延生长,形成多层膜结构。一般说来,提高氧的活性对于电子束蒸发和 MOCVD 是重要的,而对于 MBE 法制备高温超导薄膜更是至关重要。

3. HTSC 薄膜制备方法

(1) 磁控溅射法

在 Ar 气中进行辉光放电,Ar 离子打到处于负电位的靶材上,将动能转移给固体原子,使其脱离固体,淀积在基片上形成薄膜。在靶的表面加上一定形状的磁体,磁场将电子约束在靶附近,增加与气体的碰撞几率,增加 Ar 离子数量,从而大大提高淀积率。这就是磁控溅射法。这种方法已广泛

地被用来制备薄膜。为了提供 HTSC 所需的各种元素,可采用多靶同时溅射。在一定条件下,采用单一的化合物靶也可得到所需化学配比的薄膜,这样,设备更简单,控制也容易。外延生长要求沉积速率远小于在衬底表面原子的扩散速率,以保证原子有足够的时间通过扩散到达能量最低的有序位置。因为经扩散进入核的原子通常都占据较低的平衡位置,易生成外延膜;若直接蒸发或溅射进入核的原子一般呈无规分布,易生成非晶膜。从热力学讲,非晶态是亚稳态,它的吉布斯自由能比结晶态的高,但适当的退火基温下,它将向结晶态转化成核。所以对多元氧化物薄膜的单靶沉积应考虑各元素的择优溅射率和扩散系数及扩散长度,如 YBCO 材料中 Y、Ba、Cu 的扩散系数为: $10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$ 、 $10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$ 、 $10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$,扩散长度分别为: $1\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 。

在制备 HTSC 氧化物薄膜时,往往要加入适量的氧气,使薄膜充分氧化。系统内的负氧离子打到处于正电位的基片上产生反溅射,会改变已沉积薄膜的成分(见图 3.5.1)。为了克服反溅射,可以采用高压($10\sim 100\text{Pa}$)增加分子碰撞现行率,使高能氧离子经碰撞变成低能的粒子落到基片上,此时不再产生反溅射,从而可获得与靶的成分相同的薄膜。一个研究组采用 80Pa 的 Ar 与 O_2 混合气($\frac{p(\text{Ar})}{p(\text{O}_2)}=2$),用 40mm 的化合物平面靶,在无规取向的 Al_2O_3 片上制备的 YBCO 的 T_c 达到 83K ;在 $(100)\text{SrTiO}_3$ 单晶片上原位制备出 YBCO 外延薄膜, T_c 为 89K , 77K 零磁场的 $J_c(77\text{K})=1.3\times 10^6\text{A}/\text{cm}^2$ 。在这个工艺中,基片位于靶的轴线上,与靶平面平行,称为在轴溅射。另一个小组采用较低的气压(4.2Pa),但用 20cm 的靶,仍用在轴溅射,在 5cm 的 $(100)\text{LaAlO}_3$ 单晶片上制备了均匀的 YBCO 外延薄膜, $T_c=88\text{K}$, $J_c(77\text{K})=2.8\times 10^6\text{A}/\text{cm}^2$ 。在此工艺中,靶上的溅射刻蚀环内径大于基片直径,基片已脱离反溅射严重的区域,也可获得组分正确的高质量薄膜。

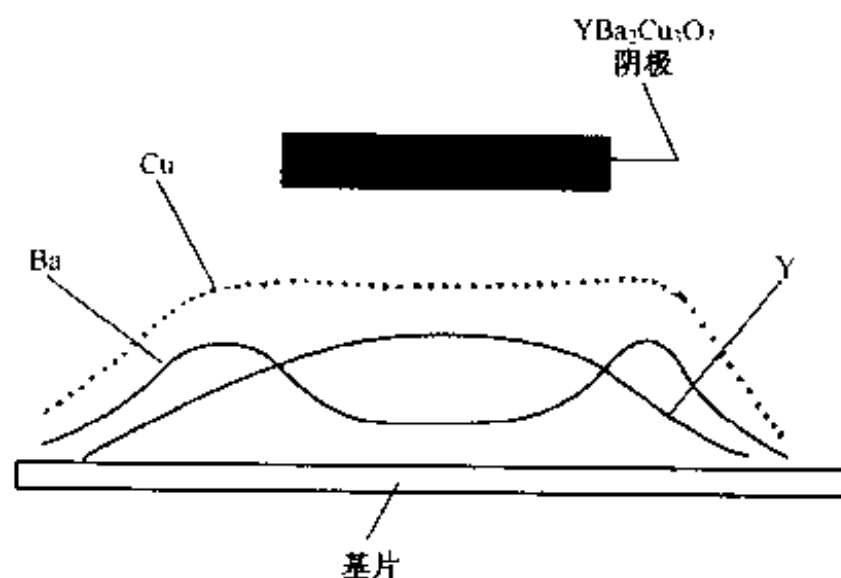


图 3.5.1 负离子轰击使膜的成分偏离靶的成分

另一个克服反溅射的途径是将基片远离靶的轴,脱离靶的溅射环下的

反溅射区,称为离轴溅射。一个小组采用离轴溅射,并使基片与靶面垂直,在(100)STO片上制备了YBCO外延薄膜, $T_c = 90\text{K}$, $J_c(77\text{K}) = 1.4 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$,所用气压为26.6Pa。为了改善离轴溅射中基片不同部分与靶的距离不同而造成的厚度不均匀性,一个小组使基片旋转,用5cm的小尺寸靶,在5cm的大尺寸LAO片上制备了YBCO薄膜,厚度均匀度达到 $\pm 10\%$,而 T_c 则在 $91.1 \pm 0.5\text{K}$ 范围内。

将靶做成圆环形,在圆环内表面产生辉光放电,基片放在圆环的轴线上,也可很好地克服反溅射,见图3.5.2。一个小组用这种方法在STO, MgO与YSZ片上制备了高质量的YBCO外延薄膜,其 $J_c(77\text{K})$ 分别为 $5.5 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$, $0.9 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 与 $2 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 。

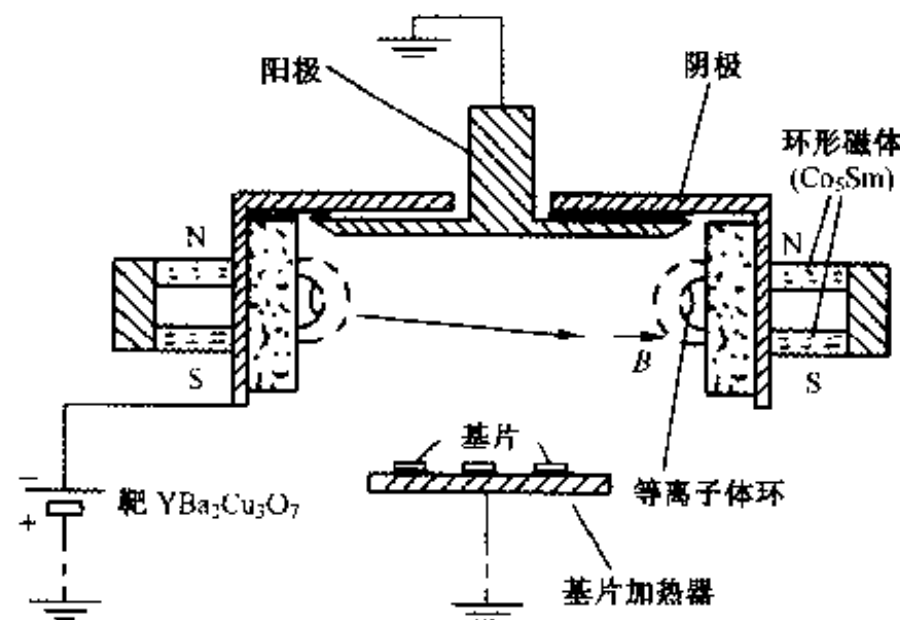


图 3.5.2 中空圆柱磁控溅射的几何布置

(2) 脉冲激光淀积法

这是一种近几年才发展起来的制膜技术。高能量的脉冲激光可将固体表面原子蒸发出来,淀积在附近的基片上,形成薄膜。激光光束可在空气中传播,不受电场与磁场的影响,因而比电子束和离子束镀膜简单得多。自1987年激光淀积法开始应用于HTSC薄膜的制备以来,这种方法已取得很大进展,被许多实验室所采用。为了获得高平整度的HTSC薄膜,需要采用波长较短的准分子激光器或红外激光器的高次谐波光束。一个小组用Nd:YAG激光器的三次谐波(355nm),能量密度为 3J/cm^2 ,脉冲宽度为8ns,以 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 化合物为靶材,氧压为26Pa,在STO单晶片上原位外延YBCO薄膜, $T_c = 92 \sim 93\text{K}$, $J_c(77\text{K})$ 高达 $6 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 。一个小组采用KrF准分子激光器,波长为248nm,能量为 1.5J/cm^2 ,脉冲宽度为20ns,脉冲重复频率在1~100Hz间变化时,YBCO淀积率可在0.1~14nm/s间变化,而YBCO的 T_c 均在90K以上,没有明显变化。在淀积率高于7nm/s时,薄膜中含有少量的a轴取向晶粒,c轴晶粒取向度略略降低。高速淀积高质量的HTSC薄膜,为规模性生产打下了良好的基础。淀积率高,是脉冲激光法的一个优点。

如果用激光束扫描,或使基片运动,或将二者结合,可在较大面积基片上制备均匀的 HTSC 薄膜。导电材料与不导电材料均可用激光法制成薄膜,所需的靶材尺寸小,在同一设备中可安装多个不同材料的靶材,可同时制备多种薄膜或多层膜。激光法的这种高度灵活性使它在探索新型薄膜材料和各种多层膜中发挥了巨大的作用。有人风趣地说,脉冲激光淀积法可把一块粘土制成高质量的薄膜。用激光法在 Si 片上外延一层 YSZ 薄膜,再外延 YBCO, T_c 达到 86~88K, J_c (77K) 达到 $2.2 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 。YSZ 层起阻挡层作用,防止 Si 与 YBCO 之间扩散,使得以 Si 为基片外延 YBCO 薄膜成功,为 HTSC 与半导体工艺结合打下了重要的基础。由于激光淀积法的优越性与广阔的发展前景,它已被越来越多的实验室所采用。

(3) 分子束外延(MBE)法

分子束外延技术可使薄膜一层一层地生长起来。由于生长是在非常干净的超高真空条件下进行的,成分与厚度都可得到严格的控制,人们预期它可用来生长层状结构的高温超导薄膜。对于 YBCO 体系薄膜来说,Y 或其他稀土元素的蒸气压都较低,分子束源的设计难度较大。Bi 系高温超导体中 Bi、Sr、Ca 的蒸气压较高,分子束的获得较为容易,因此用 MBE 技术制备 Bi 系薄膜的研究较多。

此外,还有电子束共蒸发法、离子束溅射法和化学气相沉积法等。

(4) 综合比较

经过几年的努力,高温超导薄膜制备技术已取得了巨大的进展。几种方法都能重复地制备出高质量的 YBaCuO 外延薄膜。80K 的 Bi 系外延膜以及 110K 超导的 Bi 系和 120K 超导的 Tl 系多晶薄膜,也已制备出来了,利用这些薄膜已开展了一系列的物理性质研究与电子器件应用研究。

单靶磁控溅射法设备简单,投资也少。采用单靶磁控溅射制备高温超导薄膜的研究组相当多。此方法制备的 YBCO 外延薄膜,其 T_c 与 J_c 均达到目前先进水平(90K, $5 \sim 6 \text{ MA/cm}^2$)。离轴磁控溅射法被广泛地应用在高均匀度大面积薄膜的制备上,而且取得了巨大的进展。倒装圆筒靶溅射法(ICMS)所用的靶稍复杂些,但取得了很好的成果。采用此法的研究组呈上升趋势,如采用圆筒对靶溅射双面膜,已能制备 3~5in 高质量双面 YBCO 超导膜。磁控溅射法工艺的重复性也达到了很高的程度。

激光淀积法以薄膜质量高、组分易控、工艺过程简单而受到越来越多的重视。此方法与磁控溅射法是公认的两种制备高温超导薄膜的可靠方法,而且有超过磁控溅射的趋势。采用此方法的研究组迅速增加。由于激光法只需要尺寸很小的靶,在一个真空室内很容易安装几个不同材料的靶,还可以用几种材料拼接成一靶,从而更容易实现多层膜的制备。在这方面 PLD 法比磁控溅射更灵活。PLD 还可达到很高淀积率,如 14.5 nm/s 。采用激光束扫描与基片移动,PLD 已在 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ 的大面积上制备出高度均匀的 YBCO 膜。但 PLD 法是高瞬时沉积,过饱和度大,膜内缺陷多,尤其是阳离

子无序来不及重新排列,对生长外延膜不利。

多源的电子束蒸发、离子束溅射和磁控溅射三种方法的共同优点是可灵活地严格地控制膜中的组分,而且可以在大面积上获得成分与厚度均匀的薄膜。利用 BaF_2 作 Ba 源,采用后处理法,三者都可制备高质量的高温超导薄膜。采用后处理法时,可方便地制备双面高温超导膜,这对于微波器件来说是很重要的。多源电子束蒸发与磁控溅射两种方法已制备出微波性能良好的大面积 YBCO 膜。多源磁控溅射还可进行原位外延制备高温超导薄膜,但蒸发法中要实现原位外延还有困难。以上三种方法的共同缺点是:设备复杂、造价高,而且要严格控制组分也并不是容易的事。

后处理法的致命缺点是不能制备多层膜与超晶格。在后处理时,高温下各层膜会互相扩散,而将多层结构模糊掉甚至全部消除。此外,后处理法所需温度要比原位外延所需的温度高 $50 \sim 100^\circ\text{C}$,这对于在器件上应用是非常不利的。

MBE 法可以实现人工的一个原子层一个原子层地生长,并可在生长过程中观察生长情况。这对于实现人工设计材料或制备自然界不存在的材料来说是很吸引人的。由于高温超导体属于氧化物,生长时必须有足够量的氧存在,这与 MBE 工作的条件要求是冲突的。采用活化的氧可调和这个冲突,实现 MBE 生长高温超导薄膜。但要用 MBE 生长高质量的高温超导薄膜还有许多工作要做。MBE 设备复杂,成本高,限制了它的推广程度,也使此技术不如 PLD 和磁控溅射发展速度快。尽管如此,仍有一些研究组在坚持不懈地研究 MBE 制备高温超导薄膜技术,并逐渐向前推进。

MOCVD 方法具有一些不可替代的优点:可在各种形状不同的物体上镀膜,很容易扩大薄膜尺寸,也很容易进行工业规模的生产。经过几年的发展,最近 MOCVD 已制备出高质量的高温超导薄膜。但是由于 MOCVD 所用原料——金属有机化合物的制备困难,价格昂贵,目前还属于稀有的材料,这使 MOCVD 的发展速度受到巨大影响。MOCVD 工艺参数多,控制难度大,也使 MOCVD 在高温超导薄膜制备中应用的程度远远不如 PLD 与磁控溅射。鉴于 MOCVD 具有特殊的优点,一些研究单位仍在大力进行研究,并且正在取得进展。

3.5.5 YBCO 薄膜举例

Y 系薄膜是研究得最多、最成熟的高温超导薄膜。几乎所有薄膜制备的方法都可用于 YBCO 膜,而且都取得了很好的结果。在许多单晶基片上以及一些有隔离层的复合基片上,都可外延生长成 c 轴取向的高质量 Y 系薄膜。即使是很薄的 YBCO 薄膜(3nm)也是超导的。在 SrTiO_3 (STO) 与 LaAlO_3 (LAO) 单晶片上, Y 系薄膜的质量最高。YBCO/STO 与 YBCO/LAO 的 T_c 最高达 93K, $\Delta T_c = 0.25\text{K}$, $J_c(77\text{K})$ 最高达 $6\text{MA}/\text{cm}^2$;

沟道最小产额 $\chi_{\min} = 2.1\%$, 摇摆曲线半高宽度 $\Delta\omega = 0.1^\circ \sim 0.2^\circ$; 薄膜表面平整, 微波表面电阻 $R_s(4.2\text{K}, 10\text{GHz}) = 16\mu\Omega$ 。在 SrTiO_3 基片上依次镀 $\text{Nd}_{1.83}\text{Ce}_{0.17}\text{CuO}_x$ 和 YBCO, 形成多层膜 (YBCO / NdCeCuO / STO , YBCO 的厚度为 20nm , NdCeCuO 的厚度为 40nm , $J_c(77\text{K})$ 达到 $11\text{MA}/\text{cm}^2$ 。电镜分析表明, 在这种 YBCO 膜中, 没有孪晶存在, 所以 J_c 要高些。

大面积双面 YBCO 薄膜的制备已随着集成微波器件发展的要求正成为当前超导薄膜研究的热点。应用要求大面积双面膜的性能和单面内各点性能一致性、均匀性要好。为此, 目前国内外所采用的单面分别沉积、对靶双面同时沉积, 单靶双面旋转同时沉积等方法中同时沉积比翻面分别沉积更有优势。在倒筒式磁控溅射装置上, 我们已成功制得双面膜性能非常相似的 3 英寸的 YBCO/ LaAlO_3 /YBCO 双面外延膜和 3 英寸 YBCO/ CeO_2 / Al_2O_3 / CeO_2 /YBCO 双面膜, 其 $T_c \geq 89\text{K}$, $J_c \geq 3 \times 10^6 \text{A}/\text{cm}^2$, $R_s = 200 \sim 500\mu\Omega(77\text{K}, 10\text{GHz 下})^{[10 \sim 12]}$ 。

YBCO 薄膜的制造流程见图 3.5.3。其主要制造方法见流程图和表 3.5.3。在制备 YBCO 的各种方法中, 现在发展较快、应用较多的是激光蒸发(也称脉冲激光淀积, 简称 PLD)和磁控溅射。其单源激光蒸发和单靶磁控溅射更受人们欢迎, 因为所用设备简单、工艺方便, 激光蒸发的优点是淀积速率高, 便于大面积成膜, 而氧氩混合气氛中氧分压与基温是两个关键因素, 其关系见图 3.5.4。

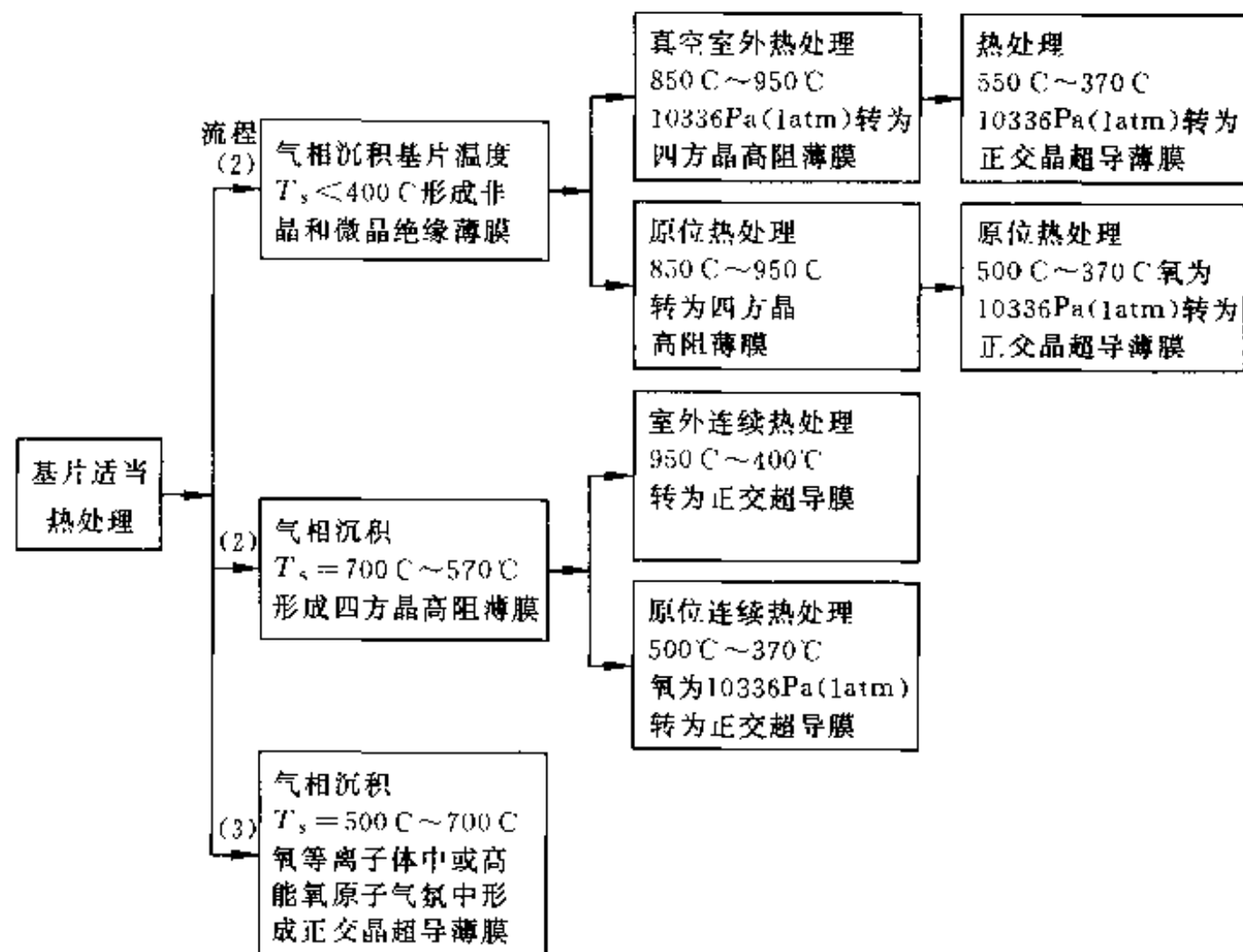


图 3.5.3 YBCO 薄膜的制造流程

表 3.5.3 YBaCuO 超导薄膜的制造技术(主要部分)

制造方法	源或靶		基片		源靶	真空室气氛		淀积速率 ($\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$)	热处理条件		
	材料	结构	材料	表面	温度/ $^{\circ}\text{C}$	成分	气压/ Pa		温度/ $^{\circ}\text{C}$	气氛	时间/min
电子束蒸发	Y BaF ₂ 或 Ba Cu	坩 锅 内	LaAlO ₃	(100)	<400	O ₂ 氧 活性氧 或 O ₂ +O 活性氧 O O ₂	$10^{-1} \sim 10^{-2}$	0.1	(1) 800~950 (2) 450~550	湿氧或 O ₂ + N ₂ 干氧	30 30
			SrTiO ₃	(100)							
			MgO	(100)	470~700						真空室内冷却
激光蒸发	YBa _y Cu _{1-y} O ₇	靶	SrTiO ₃	(100)	450	30mm		—10	850~900	O ₂	60
			LaAlO ₃ Al ₂ O ₃		700~800						真空室内冷却
分子束外延	Y Ba Cu	坩 锅 内	MgO	(100)	650						
离子束溅射	Y 或 Y ₂ O ₃ BaCO ₂ 或 BaF ₂ Cu 或 Cu ₂ O	靶	SrTiO ₃	(100)	650						
							0.1				
离子束溅射	富 Ba 和 Cu 的氧化物 烧结体	靶	SrTiO ₃		465	45mm	Ar 离子束 或 O 离子束	5×10^{-2} 或 10^{-1}	(1) 800~900 (2) 400	O ₂	30~60 >1h

续表

制造方法	源或靶		基 片			源 } 靶	真空室气氛		淀积速率 /(nm·s ⁻¹)	热处理条件		
	材料	结构	材料	表面	温度/℃		成分	气压/Pa		温度/℃	气氛	时间/min
磁 控 溅 射	多靶共溅射	靶	SrTiO ₃ LaAlO ₃ MgO Zr(Y)O ₂ 蓝宝石	(100) (100) (100) (100)	不加热	76~10mm	Ar O ₂	10 ⁻¹ ~10 ⁻² 适量		(1) 785~875 (2)	湿 O ₂ 干 O ₂	30
	单靶溅射				700~800 600~700		w(Ar)/w(O ₂) =2 w(Ar)/w(O ₂) =4 或 O ₂	79 7				
金属有机化学气相淀积	多源共蒸发	盛器内	LaAlO ₃	(100)	730~ 800		运载气 Ar 反应 气 N ₂ O 或 O ₂			400	O ₂ O ₂	反应室内缓慢冷 30
	单源蒸发	玻璃管中			800		运载气 He 反应气 O ₂	533			O ₂	反应室内冷至室温(20~60)

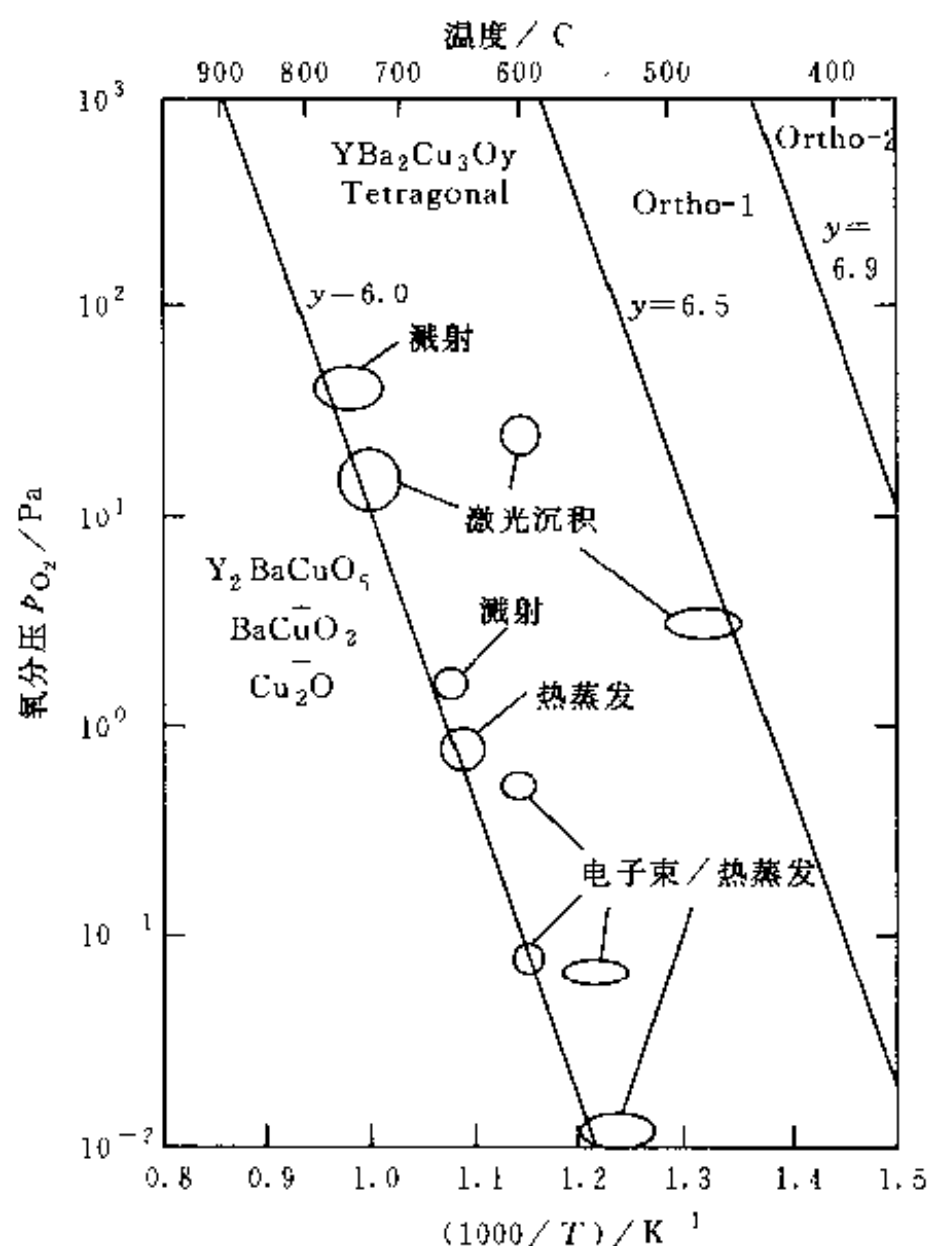


图 3.5.4 YBCO 薄膜基温—氧分压关系曲线

此外,用多靶,易于制造多层薄膜;用化合物单靶可使薄膜成分与靶的成分相同,而且可以调变光束尺寸,实现光束扫描。磁控溅射的优点是起辉气压低,易于控制等离子体,淀积速率高。此外,有多种磁控靶,如平面靶、半球靶、空心靶、同轴靶等可供选择。

3.5.6 HTSC 薄膜的微波性质

超导体的电阻为零是针对直流电流而言的,而交流电流超导体是有电阻的。其原因在于,在传导交变电流时,超导电子运动方向不断地反向,需要有电场存在,这就引起正常电子运动,产生损耗,也就是说具有电阻。这种电阻是很小的,只有在频率高于 10^8 Hz 以上时才是显著的。BCS 理论指出,超导体的表面电阻(在高频下,由于集肤效应,只有表面电流) R_s 跟频率 f 和温度 T 的关系为: $R_s \propto f^2 \exp(-\Delta_0/kT)$ 。式中 k 是玻耳兹曼常数; Δ_0 是超导能隙。此式中, R_s 与 f^2 成正比,且随 T 的下降按指数规律下降。常规超导体的 R_s 符合此关系式。HTSC 的 R_s 与 f^2 近似成正比,但温度关系与此式不同。

图 3.5.5 给出了 YBCO 薄膜在 77K 温度时 R_s 与频率 f 的关系。图中

包括了Cu在77K的数据和Nb在7.7K的数据。YBCO薄膜的数据取自各个实验室的最好结果。 R_s 对样品结构和表面状态非常敏感,样品质量不同时, R_s 可以相差两个数量级以上。只有外延很好的c取向薄膜(或单晶),在表面很平整、很干净的情况下,才具有图3.5.5所给出的性能。在77K下,Cu的 R_s 与最好的YBCO的 R_s 之比值,在500GHz、100GHz、10GHz、1GHz时分别为2、8、100、200,所以YBCO的最佳应用频率是在1~10GHz下。

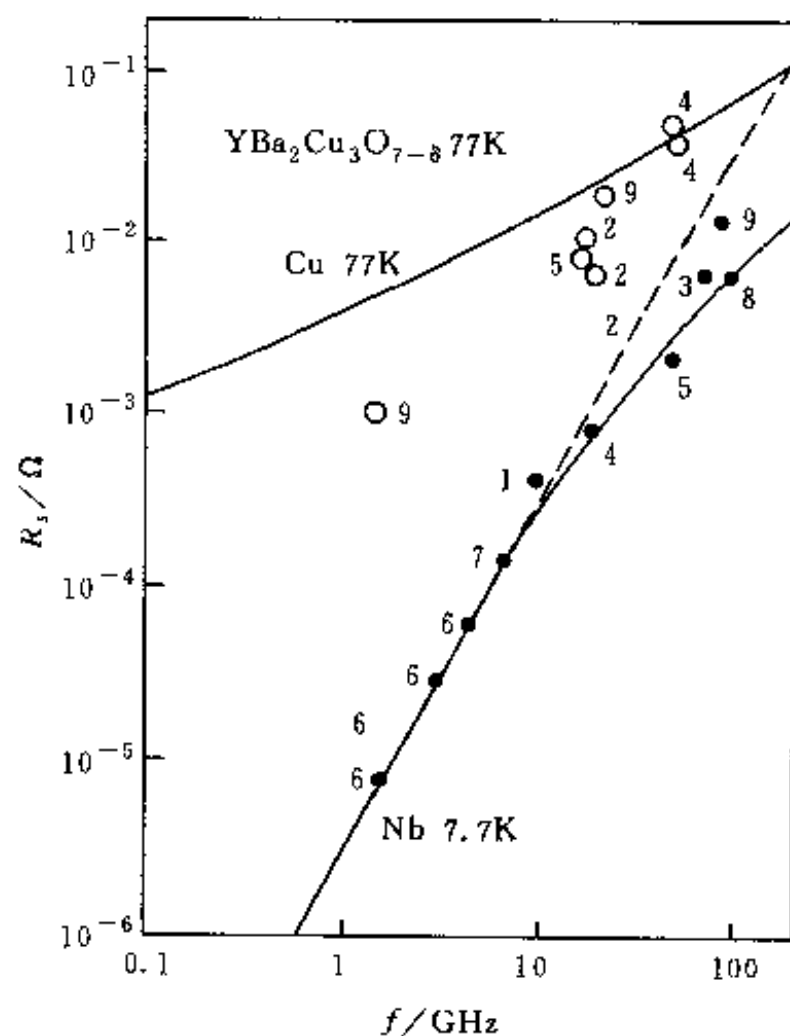


图 3.5.5 YBCO 薄膜的 R_s 与频率 f 的关系

- | | |
|---------------------|------------------|
| 1. Conductus/HP 公司; | 2. GEC/ICE 公司; |
| 3. Houston 大学; | 4. Julich 核研究中心; |
| 5. 日本电报电话公司; | 6. Lincoln 实验室; |
| 7. Siemens 公司; | 8. 加州大学洛杉矶分校 |
| 9. Wuppertal 大学 | |

图3.5.6给出了YBCO表面电阻 R_s 与热力学温度 T 的关系,包括多晶与外延薄膜,同时还给出了Nb与 Nb_3Sn 的结果。Nb的 R_s 随 T 的变化按指数规律迅速下降。 Nb_3Sn 与此相近,但有饱和的趋势。YBCO在 $T_c/T \leq 1$ 附近 R_s 突然下降一至两个数量级,这与样品质量有关,对外延薄膜则下降幅度更大。随 T 的下降,YBCO的 R_s 很快趋于一个饱和值 R_{s0} 。YBCO的 R_{s0} 如此之高是出乎意料的。 R_{s0} 与样品的缺陷有很大关系,但即使是高质量的样品, R_{s0} 仍然相当高。这使人们怀疑,HTSC的本征特性是

导致 R_s 高的原因之一。其他的实验,如隧道实验支持这个观点。但目前还不能对此问题下定论。

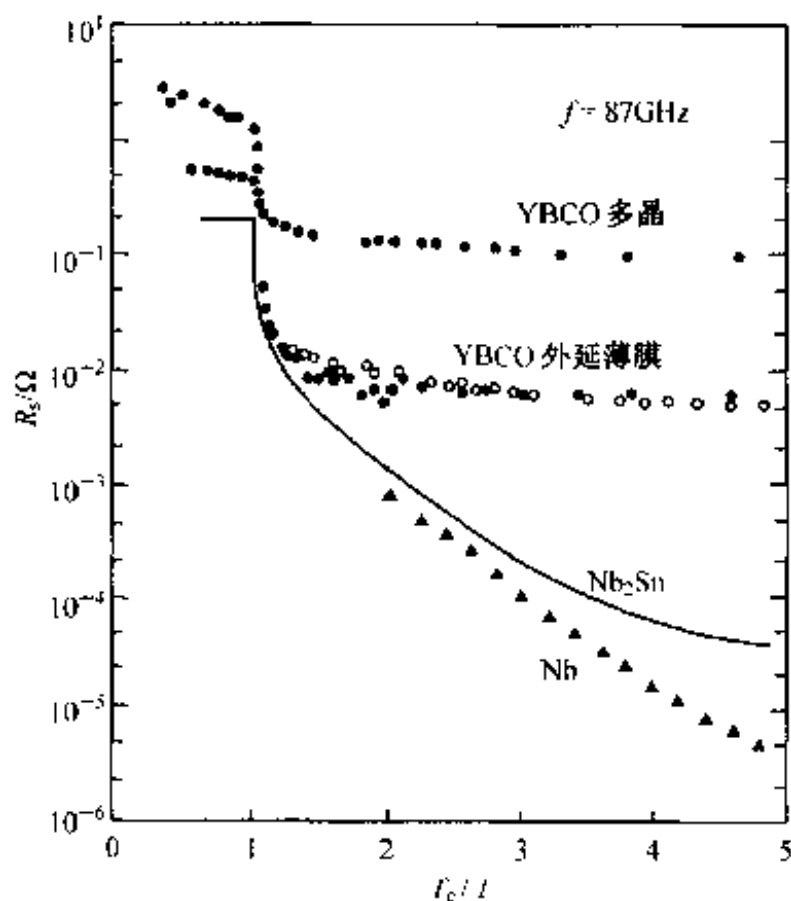


图 3.5.6 YBCO 薄膜的 R_s 与热力学温度 T 的关系

图 3.5.7 给出了 HTSC 的 R_s 与微波表面磁场强度 B_{rf} 的关系。多晶薄膜的 R_s 随 B_{rf} 迅速上升, YBCO 单晶则变化很小, 而 YBCO 外延薄膜则几乎不变。这再一次说明样品质量能严重影响其微波性能。 R_s 与 B_{rf} 无关的性质正是高功率微波器件所需要的非常重要的性质。

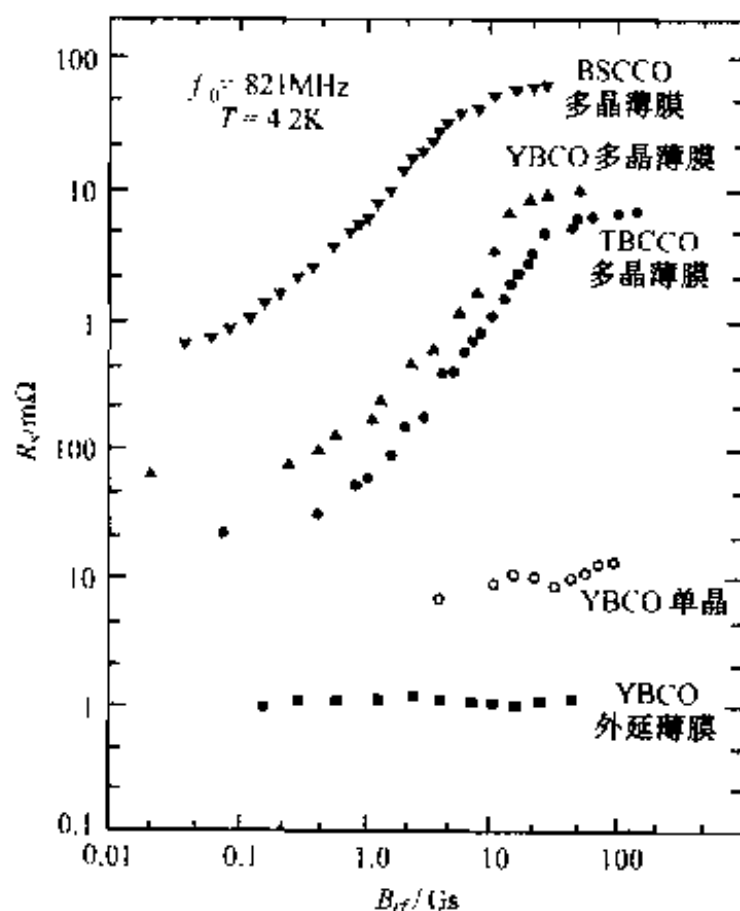


图 3.5.7 HTSC 的 R_s 与微波表面磁场强度 B_{rf} 的关系

在 77K, 10GHz 下, YBCO 外延薄膜的 R_s 的最好结果比 Cu 小 30~100 倍。BSCCO 薄膜的 R_s 约比 YBCO 高一个量级, 这是由于它不容易制成单相外延薄膜, 且表面平整度不高造成的。TlBaCaCuO 薄膜的微波特性则接近于 YBCO。 c 轴取向的 $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ 薄膜的 $R_s(10GHz, 4.2K) = 23 \pm 5\mu\Omega$, 与最好的 YBCO 薄膜的结果 $16 \pm 3\mu\Omega$ 相近, 但在 77K 时, TBCCO 的 $R_s(130\mu\Omega)$ 只有 YBCO 的 1/2。

YBCO 与 TBCCO 微波损耗如此之小是令人鼓舞的。用这样的薄制备微波元件, 其性能将远远超过 Cu 薄膜器件, 而接近性能良好但体积庞大的波导型器件。HTSC 薄膜微波器件的体积和重量都只是波导器件的 1/10, 这对于许多微波系统来说是很重要的, 特别是对于卫星与航天飞机的通讯系统则是至关重要的。

3.5.7 HTSC 薄膜微波无源器件

许多实验室开展了 HTSC 薄膜微波无源器件的研究, 并且已取得了显著的进展。这些器件中以谐振器和滤波器研究得最多。

表 3.5.4 列出了一些典型的 HTSC 薄膜微波谐振器的结构与特性。

表 3.5.4 高温超导薄膜微波谐振器的特性

结 构	材 料	温度/K	f_0 /GHz	Q_L	Q_0	Q/Q_N
共面微带线	YBCO	77	6.0	—	3850	
悬置微带线	YBCO	77	1.4		3800	
微带线	YBCO	77	2.5	7000	10000	
微带线	YBCCO	77	2.3		10000	
反置微带线	YBCO	77	0.7	2800	2800	10
微带线	YBCO	77	1.4	4300	2500	
微带线	YBCO	78	9.4	2000		8~10
微带线	EuBCO	4	10	2500	4500	50
		70	10	1000		
平行板	YBCO	77	1.5	1211	1439	3.2
微带线	YBCO	77	10		1000	20
环形微带线	YBCO	77	15	230		
			35		1000	2
环形微带线	YBCO	77	35		3500	7
微带线	TBCCO	80	5	11800		50
微带线	YBCO	80	5	5900		25
微带线	TBCCO	77	5		1600	
共面微带线	YBCO	77	4.75		1620	9
微带线	YBCO	77	10		1200	20
环形微带线	TBCCO	77	35	2610	2740	5~7

注: Q_L ——加载品质因数; Q_0 ——无载品质因数; Q/Q_N ——同样条件下超导谐振器与非超导谐振器 Q 值之比。

为了对比,表 3.5.4 中还给出了超导器件与普通导体器件品质因数之比 Q/Q_N 。表 3.5.4 说明,HTSC 器件与普通导体器件相比, Q 值可高 10 倍。在 77K 温度时,HTSC 5GHz 谐振器的 Q_0 值超过 10000,而 10GHz 谐振器的 Q_0 值超过 1000。

一个典型的 5GHz 谐振器的结构如下。

基片为 $10\text{mm} \times 5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 的 LAO,薄膜为 YBCO 或 TBCCO,中心导体宽 0.5mm,长 7.8mm,两端经 0.55mm 的间隙与输入输出端耦合。YBCO 薄膜用电子束共蒸发法制备,淀积后在 900°C 湿氧中退火 30min,在干氧中以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 速度冷却。YBCO 的 $T_c = 91\text{K}$, $\Delta T_c \approx 1\text{K}$ 。用射频磁控溅射法制备 $\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 膜,然后与 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 粉及 Tl_2O_3 粉末一起在 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 温度下热处理数分钟到 1 小时,得到 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 取向薄膜, $T_c = 106\text{K}$, $\Delta T_c \approx 5\text{K}$ 。在 80K 下,YBCO 与 TBCCO 器件的 Q_L 值分别为 5900 与 11800,与同样结构的 Au 膜器件 Q_L 值之比分别为 25 倍与 50 倍。表 3.5.5 给出了一些典型的 HTSC 薄膜滤波器的特性。

表 3.5.5 高温超导薄膜微波滤波器的特性

序号	导体/地	极数	中心频率 /GHz	带宽 /%	温度 /K	插入损耗/dB		
						最小	最大	金属*
1	YBCO	2	10.2	1	4.22		2.3	20
2	YBCO	3	9.5	0.5	77	3.2	7.5	18.5
3	YBCO/双面	4	4.2	3	77	0.3	0.4	2.8
4	YBCO/Cu	5	10.5	4	77	0.8	1.1	
5	YBCO/YBCO	4	9.9	2	77	0.8	1.8	
6	YBCO/Au	6	9.5	9	77	0.62		2.8
7	YBCO/Au	6	9.9	1.5	77	1	1.5	
8	YBCO	3	9.5	0.5	77	4.5	6.6	
9	YBCO/双面	4	6.2	5	77	0.27	1	1.15
10	YBCO/Au	3	13.3	3	77	0.2	1	2.5
11	YBCO/Au	5	55	4	77	1.7	7	7.3
12	TBCCO/Au	5	10	5	82	1.3	1.6	
13	YBCO/Au	9	9.5	低通	77	0.2	1	2
14	GBCO 悬置	7	6	低通	77	0.33	1.4	1.2—3

* 指同样结构的正常金属滤波器的插入损耗

除了谐振器和滤波器外,人们还成功地用 HTSC 薄膜制备了耦合器、延迟线、天线、开关等。

由于 HTSC 在微波器中应用的诱人前景,美国海军实验室于 1988 年开始实施了“高温超导电性空间实验”(简称为 HTSSE)研究计划。其内容

包括研制各种微波无源器件,在卫星上进行检测,其目的在于考查采用 HTSC 后所带来的优越性,以便对空间飞行器进行重大改革。HTSSE 第一阶段试验包括 14 个薄膜器件与一个体材料谐振腔,现已通过了空间环境模拟试验,并在 1993 年升空进行轨道实验。该实验室于 1991 年开始实施 HTSSE 第二阶段计划,包括对信道滤波器组、天线阵列、延迟线、模拟信号处理器、带通接收机、60GHz 通信接收机、模拟-数字转换器及 GHz 数字多路调制器等复杂元件和子系统的研制及轨道实验(1996 年)。该实验室认为,HTSC 在微波系统中的应用是一项革命性的技术。将使卫星与航天飞机的设计发生重大变化。

有关高温超导薄膜红外探测器、Josephson 器件及 SQUID 应用参见文献[3]。

参 考 文 献

- [1] 李言荣. Bi 系超导材料的性质研究. 中国科学院长春应用化学研究所 博士论文, 1992
- [2] 李言荣等. 高温超导研究进展. 功能材料, 1995, 6: 1
- [3] 张其瑞主编. 高温超导电性. 杭州: 浙江大学出版社, 1992
- [4] 李言荣等. Bi 系超导材料中的固态化学研究进展. 化学通报, 1991, 6: 1
- [5] 《高技术新材料要览》编委会. 高技术新材料要览. 北京: 科学出版社, 1993
- [6] 甘子钊等. 氧化物超导材料物性专题报告文集. 北京: 北京大学出版社, 1988
- [7] 李宏成. 高温超导薄膜技术. 物理, 1995, 24: 53
- [8] 曲喜新等. 电子薄膜材料. 北京: 科学出版社, 1996
- [9] Geerk J et al., Mater. Sci. Rep., 1989, 4: 193
- [10] Li Y et al., Physica C, 1997, 625: 282
- [11] Xu J, Li Y, et al., J. Superconductor, 1998, 11: 737
- [12] 刘兴钊. 高温超导薄膜及物性研究. 电子科技大学博士论文, 1999

第 4 章

有机材料中的电子过程

§ 4.1 有机材料的分类和特征

4.1.1 有机材料的分类

由碳和氢组成的化合物及其衍生物称有机化合物。在有机化学中,把只含碳、氢的有机物称烃,并把烃看作是一切有机化合物的母体,它与其他元素(如氧、硫、氮、卤素等)生成的化合物则作为烃的衍生物。因此有机化合物又称碳化合物或碳氢化合物。

以前人们认为有机化合物只能由生物体产生,从 1828 年人工合成尿素后,许多有机物都可人工合成。现在已知的 1000 多万种化合物中,有机物大概占 90%,这些有机物大部分是由人工合成的。

有机物品种繁多,数量巨大,结构复杂。为了更好地认识它们的性能与结构间的关系必须对它们进行科学的分类。通常有按碳骨架和按官能团的两种主要的分类方法。

1. 按碳的骨架分类

(1) 开链化合物

这类化合物中碳的骨架成直链或带有支链,如丁烷 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$;或 2-甲基乙烷 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 油脂中含有大量这类化合物,故又称脂肪类化合物。

(2) 碳环化合物

碳环化合物由碳原子组成环状结构,有三员(元)环、四员环、五员环和六员环等。通常以五、六员环最为稳定,如环乙烷等。它们具有脂肪族化合物类似的性质,故称脂环化合物。苯的分子式为 C_6H_6 ,它由 6 个碳和 6 个氢组成环,性质不同于脂肪族化合物,与它同类的化合物具有特殊的气味(香味或难闻的味道),称芳香族化合物。

(3) 杂环化合物

杂环化合物也具有环状结构,但参与成环的原子除了碳原子外还有其

他元素,如 O、S、N 等,如吡啶、呋喃等。

2. 按有机分子所含官能团分类

官能团是有机分子中比较活跃的、对分子性质起决定作用的基团。例如有烯烃官能团是碳-碳双键;醇的官能团是羟-OH;羧的官能团是羧基等。

官能团又称功能团,它的组成、结构、性质对有机物影响最大,凡是含有相同官能团的有机化合物,常具有相似的性质,因此用它来对有机物进行分类比较科学。

根据结构化学的理论,单质的成键规律在一定程度上将由这些元素所形成的化合物中得到继承。有机化合物主要由碳氢形成的化合物,氢只有一个价电子,易于失去电子或形成一价的共价键;碳是周期表中 IV_A 族元素,有 4 个价电子,电负性为中等,故不易失电子成为正离子,也不易获得电子形成稀有气体电子组态,而是易形成由共价键结合的化合物。

由纯粹碳原子组成的化合物有金刚石、石墨和球烯等三种。

金刚石是以 sp^3 杂化键合,形成四面体结构,C-C 间的键角是 109° ;石墨是以 sp^2 杂化键合,形成平面三角形,C-C 间的键角为 120° ;球烯以 $sp^{2.28}$ 杂化键合形成球面形,C-C 间的键角为 116° ,是 1985 年才发现的。

球烯是由激光照射石墨而得到,经质谱确定其组成为 C_{60} 分子,这种分子外形像足球(由 12 个正五边形和 20 个正六边形组成,共有 60 个顶点)。后来发现,球烯中的碳原子可由 32 个到几百个(均为偶数),如 C_{50} 、 C_{70} 、 C_{84} 、 C_{120} 、 C_{180} 和 C_{240} 等。20 世纪 90 年代以来球烯化学发展很快,它与超导等一大类具有广泛用途的新型化合物有密切关系,发现者为此获 1996 年诺贝尔奖。有机化合物可以按碳的三种异构体进行结构特征分类。

(1) 脂肪族化合物 RX

这类 RX 化合物中,R 为碳链基团,X 为置换 H 原子的各种基团,即官能团。碳原子主要以 sp^3 键合。脂肪族的典型代表是 C_nH_{2n+2} 正烷烃,由四面体取向成键的碳原子连接成一维碳链。

(2) 芳香族化合物 ArX

Ar 为芳香基团,由平面三角形按 sp^2 杂化键形的碳原子的共价键结合,组成二维平面结构,X 为置换 H 原子的官能团。

(3) 球烯族化合物 FuX

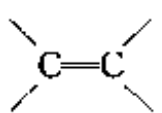
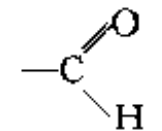
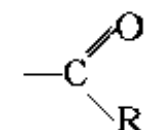
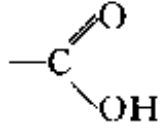
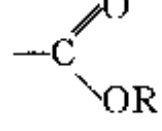
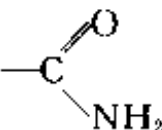
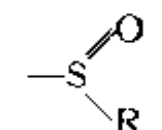
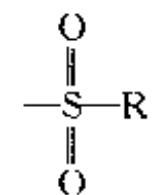
Fu 为球烯基团,它由球面形成键的碳原子组成封存闭的三维多面体(球形或椭球形);X 为加成于球面上的各种官能团。球烯化合物是一种新型材料它有以下的特点:

- ① 加成数量多,在 C_{60} 每个碳原子的加成数可以由 1 到 60;
- ② 加成形式多,球面上各种相对位置可加成不同的基团;
- ③ 有较大的内腔,如足球烯的内腔其直径约为 3.6\AA 可容纳各种原子。

由于官能团 X 是决定有机分子性质的主要基团,因此含有相同的官能团的有机化合物,通常具有相似的性质,所以这是有机物分类的基础。

表 4.1.1 所列是一些重要的有机官能团。

表 4.1.1 重要的有机官能团

官能团	化合物通式*	中文名称	英文名称, 字尾或字头
	$R_2C=CR_2$	烯烃	Alkene -ene
$-C\equiv C-$	$RC\equiv CR$	炔烃	Alkyne -yne
C_6H_5-	C_6H_5R	芳烃	Arene -
$-OH$	$R-OH$	醇	Alcohol -ol
	$RCHO$	醛	Aldehyde -al
$-O-$	$R-O-R$	醚	Ether alkoxy-
	$R-C(=O)-R$	酮	Ketone -one
	$RCOOH$	羧酸	Carboxylic acid-oic acid
	$RCOOH$	酯	Ester -ate
$-X$	RX	卤烷	Halide halo-
$-NH_2$	RNH_2	胺	Amino amino-
	$RC(=O)NH_2$	酰胺	Amide
$-CN$	RCN	腈	Nitrile
$-NO_2$	RNO_2	硝基化合物	Nitro nitro-
$-SR$	$R-S-R$	硫醚	Sulfide
	$R-S(=O)-R$	亚砷	Sulfoxide
	$R-SO_2-R$	砷	Sulfone

* 式中 R 也可为 H-, Ar- 或 Fu-, 有些化合物 RX 和 ArX 的名称不同, 例如 ROH 称醇, ArOH 称酚。

4.1.2 高分子化合物及其分类

1. 高分子与功能高分子

高分子是指其分子量很大, 可达几千乃至几百万的一类有机化合物。它们在结构上是由许多简单的、相同的链节(单体)的结构单元, 通过化学键连接而成。高分子也称聚合物或高聚物。高分子是有机材料中的一个大大

类,淀粉、蛋白质、棉、麻、毛、竹以及人体的大部分组织都是由高分子所构成。从19世纪初第一个合成高分子材料酚醛树脂诞生以来,合成高分子技术得到了迅猛的发展,一大批合成树脂、合成橡胶、合成纤维陆续出现,使高分子成为工程材料中的不可缺少的成员。

合成高分子的原料称为单体,如乙烯、丙烯等。聚合物由成千上万单体通过共聚、加聚、缩聚、配位聚合和定向聚合等方法连接而成。通常聚合物的相对分子质量在 $10^4 \sim 10^6$ 范围,由同一种单体组成的高分子称均聚物;由两种或更多种不同单体组成的聚合物称共聚物。目前有机高分子材料的设计技术日趋成熟,人们已比较全面地认识了高分子结构与材料性能的关系,基本上可以按照特定性能的要求来设计高分子。

在分子主链或侧链上,带有显示其某种功能的基团,使高分子材料赋予传统性能以外的各类特定功能(如化学活性、光敏性、导电性、催化性和生物相容性等)。一些具有特殊性能的高分子称功能高分子。

2. 高分子的分类

(1) 按原料来源

按原料来源,可分为天然高分子和合成高分子。天然高分子大量存在于动物、植物和生物细胞中,如棉、毛、丝、麻、皮革、橡胶、木材等类材料中;合成高分子是以低分子化合物(单体)为原料,用人工方法合成,如合成树脂、合成橡胶、合成纤维等。

(2) 按主链上原子的组成

按照主链上原子的组成,可分为碳链高分子和杂链高分子。碳链高分子的主链均由碳原子组成;如聚乙烯、聚丙烯,聚氯乙烯等。在主链上除碳原子外,还有氧、氮、硫等其他原子称杂链高分子,聚酰胺、聚酯和聚硫橡胶等即是杂链高分子。如果主链上没有碳原子而是氮、硅、铝、硼等原子,则称元素高分子,硅树脂、硅橡胶等属此。

(3) 按分子链的形态

按高分子的形态,可分为线型高分子、支链型高分子和网状高分子。线型高分子呈线形,这类高分子在加热时能够熔解,在适当的溶剂中也能够溶解。支链型高分子在线型长链上带有支链,它可熔解和溶解。网状高分子在线型分子链上接有能反应的基团,这类高分子又称体型高分子。网状高分子可以与其他单体或基团发生交联,将长分子链以次价键(或短链)连成网状立体结构,它在加热过程中不会熔解,也不能溶于溶剂中,只能在某些溶剂中溶胀。线型和支链型的高分子都是热塑性的,称热塑性高分子;网状或体型高分子是热固性的,称热固性高分子。

4.1.3 高分子的结构特征

1. 高分子的分子结构

高分子聚合物通常由 10^3 个以上的原子以化学键相结合而成,它由一

种、两种或多种小分子,一个接一个地连接成线型、支化或交联的结构。

(1) 近程结构

构成高分子的单体单元的化学组成、键合方式及立体结构的差异,造成了高分子近程结构的不同。

当高分子由 A、B 两种(或多种)结构单元聚合而成时,它们可由下面四种顺序键接成不同结构的高分子:

当高分子由不对称的结构单元($-\text{CH}_2-\text{CHR}-$, 其中 R 为非氢原子的其他元素的原子或原子基)组成时,它们由下述三种方式键接成不同结构的高分子。

当沿着分子链上观察上述分子的立体结构时,取代基 R 在碳链两侧的排列有以下三种不同方式: ①无规立构——取代基 R 在碳链某侧; ②同向立构——取代基 R 全在碳链某侧; ③间同立构——取代基 R 相互交替交错地排列在碳链的两侧。通常聚合的高分子大都是无规律的,只有采用特殊催化剂通过定向聚合才能制备成立体规整的高分子。高分子的立体规整性影响邻近分子聚集方式,从而影响聚合物的结晶度、密度及强度。

(2) 高分子的远程结构

不同高分子的大小、形状与形态存在着较大的差异。由于聚合过程的复杂性,聚合物内各个高分子的相对分子质量并不相同,具有分散性。不同聚合条件下制备的聚合物的平均分子质量及分子质量分布不同,所以性能也有差别。

高分子的形状是多种多样的,有伸直的、折叠的、螺旋的、无规线团状的分子,也有星型、梳型、无规的支化分子,还有梯型、网型、体型的交联分子。柔性高分子的链内具有一定的内旋自由度,使它可以在空间以不同的立体形态存在,产生不同的构象。

2. 高分子的凝集态结构

高分子的凝集(聚)态结构又称高分子的超分子结构,指的是高分子在聚合物中的排列与堆砌方式。

(1) 晶态结构与非晶态结构

聚合物中高分子链排列规整的区域形成晶粒,排列紊乱的区域构成非晶;如聚四氟乙烯、聚乙烯等结晶聚合物,它们的高分子链通常结构规整,材料中部分为晶区、部分为非晶区。而聚苯乙烯则通常是无定型的,它的高分子链结构不规整,因此很难形成有序的晶态。聚合物的结晶度与合成方法、熔体的冷却速度、压力等因素有关。图 4.1.1 为聚合物结构示意图。

(2) 取向态结构

充分伸直的高分子链长径比可达成千上万,所以它们较易沿特定方向平行排列形成取向态结构。晶态结构是三维有序,取向态结构是一维或二维有序。



图 4.1.1 聚合物结构示意图

(3) 液晶态结构

某些含有特殊结构单元的刚性高分子链可形成液晶聚合物，它们既有流动性，又具有取向有序。我们已在第1章的1.1节中介绍过液晶的结构。

(4) 织态结构

当高分子与增塑剂填充剂、增强剂或另一种高分子共混时可形成均相体系或非均相体系。在非均相体系中，一般来说，含量少的组分为分散相，含量多的组分为连续相。随着分散相含量的增多，它往往从球状分散(0-3型)或至棒状分散(1-3型)，或至片状分散(2-3型)或至枝状分散(3-3型)，有时两组分可呈层状分散(2-2型)，如某些叠层材料。

3. 高分子的结构特点

通过前面的讨论可知，高分子结构很复杂，与低分子相比有以下一些特点：

① 高分子由单体聚合而成，所以其中包含很多结构单元，这些单元可以是相同的，也可以是不同的。它们通过共价键连接在一起，形成线形分子、支化分子或网状分子。

② 高分子大都有一定的内旋自由度，故具有柔性。

③ 高分子结构具有不均匀性。由相同的单体在同一条件下聚合的高分子，它们的分子量并不固定，而是有一定的范围；单体单元的连接方式、顺序、交联度，共聚物的组成和序列结构也有差异。

④ 由于主分子构象不同，分子的聚集状态也不同，所以有晶态和非晶

态聚集形式,加工过程中聚集状态可能发生改变。

由于高分子有以上的一些结构特点,其性质具有特殊性。例如,高分子普遍具有玻璃化转变。玻璃化温度 T_g 和高分子熔点 T_m 是它的两个重要参数。塑料高分子当温度升高到 T_g 时失去塑性而转变为弹性体;橡胶高分子当温度低于 T_g 时就失去了其高弹性而变成硬而脆的塑性材料。一般而言,高分子链的柔性,决定了 T_g 的大小,柔性高, T_g 低。当高分子链的刚性增加时分子间作用力增加, T_g 升高,同时 T_m 的值也增大。

根据高分子聚合物的以上特点,可以制作成柔性薄膜,适用在多种场合应用。高分子材料具有多样性,与无机材料相比,可对其进行结构设计和功能设计(如对其能带间隙、吸收波长以及电性能等进行分子设计),它必将成为未来电子元器件中的一类重要材料。

§ 4.2 分子轨道理论、 σ 电子与 π 电子

4.2.1 分子轨道理论

分子轨道理论是化学家用来研究分子和晶体中电子运动的一种重要方法。与能带论一样,在分子轨道理论中,采用了绝热近似(研究电子运动时忽略核运动的影响)、单电子近似和价电子近似(假定分子或晶体中主要是价电子成键作用)等各种近似方法。即使如此,分子中电子的薛定谔方程仍是多中心问题,因此可以合理地假定,在给定原子周围体系的薛定谔方程的每个解,也近似于此分子的薛定谔方程的解,即近似于它的某个原子轨道。原则上讲可以采用许多方法来求类似形式的单元电子分子轨道;但数学上来看,把该体系所有原子轨道进行线性组合是较简便的。用原子轨道函数的线性组合来求分子或晶体的薛定谔方程近似本征函数的方法,称分子轨道法,即 MO-LCAO 法。

1. 分子轨道的概念

分子中的电子是在各原子核和其他电子形成的平均势场下运动的。第 i 个电子的运动状态用波函数 Ψ_i 来描述, Ψ_i 称分子中的单电子波函数,化学家称此为分子轨道。 $\Psi_i^* \Psi_i$ 为 i 电子在空间分布的几率密度。 $\Psi_i^* \Psi_i d\tau$ 则表示 i 电子在空间某点附近微体积元 $d\tau$ 处发现的几率。整个分子的状态由电子占据轨道的波函数 $\Psi_1 \times \Psi_2 \times \Psi_3 \cdots \Psi_n$ 表示,能量为各个电子所处分子轨道能量之和。

2. 分子轨道的形成

分子轨道可以近似地用原子波函数(原子轨道)的线性组合(linear combination of atomic orbitals, LCAO)而得到:

$$\Psi = C_a \Phi_a + C_b \Phi_b \quad (4.2.1)$$

满足薛定谔方程

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (4.2.2)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_a^2 + \nabla_b^2) + V_a + V_b$$

参数 C_a, C_b 可由变分法求得。

$$E = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\int (C_a \Phi_a + C_b \Phi_b)^* \hat{H} (C_a \Phi_a + C_b \Phi_b) d\tau}{\int (C_a \Phi_a + C_b \Phi_b)^* (C_a \Phi_a + C_b \Phi_b) d\tau} \quad (4.2.3)$$

Φ_a, Φ_b 都是归一化的波函数, 令

$$S_{ab} = \int \Phi_a^* \Phi_b d\tau = \int \Phi_b^* \Phi_a d\tau \quad (4.2.4)$$

$$E = \frac{C_a^2 H_{aa} + 2C_a C_b H_{ab} + C_b^2 H_{bb}}{C_a^2 + 2C_a C_b + C_b^2} \quad (4.2.5)$$

$$H_{aa} = \int \Phi_a^* \hat{H} \Phi_a d\tau, \quad H_{bb} = \int \Phi_b^* \hat{H} \Phi_b d\tau \quad (4.2.6)$$

$$H_{ab} = \int \Phi_a^* \hat{H} \Phi_b d\tau = H_{ba} = \int \Phi_b^* \hat{H} \Phi_a d\tau$$

$H_{aa}, H_{bb}, H_{ab}, S_{ab}$ 和 E 间有以下关系:

$$(H_{aa} - E) \cdot (H_{bb} - E) - (H_{ab} - ES_{ab})^2 = 0 \quad (4.2.7)$$

S_{ab} 一般都较小, 它反映了原子波函数的重叠情况, 有时可以略去。令 $H_{aa} = E_a, H_{bb} = E_b, H_{ab} = \beta$, 式(4.2.7)可以简化为:

$$(E_a - E) \cdot (E_b - E) - \beta^2 = 0 \quad (4.2.8)$$

求解可得分子轨道的两个能级:

$$\begin{aligned} E_I &= \frac{1}{2} [(E_a + E_b) - \sqrt{(E_a - E_b)^2 + 4\beta^2}] \\ E_{II} &= \frac{1}{2} [(E_a + E_b) + \sqrt{(E_a - E_b)^2 + 4\beta^2}] \end{aligned} \quad (4.2.9)$$

若 $E_a > E_b$ 并令

$$E_h = \frac{1}{2} [\sqrt{(E_a - E_b)^2 + 4\beta^2} - (E_a - E_b)] \quad (4.2.10)$$

则

$$\begin{aligned} E_I &= E_b - E_h \\ E_{II} &= E_a + E_h \end{aligned} \quad (4.2.11)$$

3. 成键态与反键态

通过上面讨论可以看出, 原子轨道 Φ_a, Φ_b 可以组成分子轨道 Ψ_I 和 Ψ_{II} , 其能量关系如图 4.2.1 所示。

由图可见, 其中有一个分子轨道的能量比低能量原子轨道低, 称成键态; 另一个轨道的能量比原子轨道中能量较高的轨道的能量还要高, 称反键态。由 Φ_a 和 Φ_b 叠加成分子轨道 Ψ_I 和 Ψ_{II} 的等值示意图如图 4.2.2 所示。

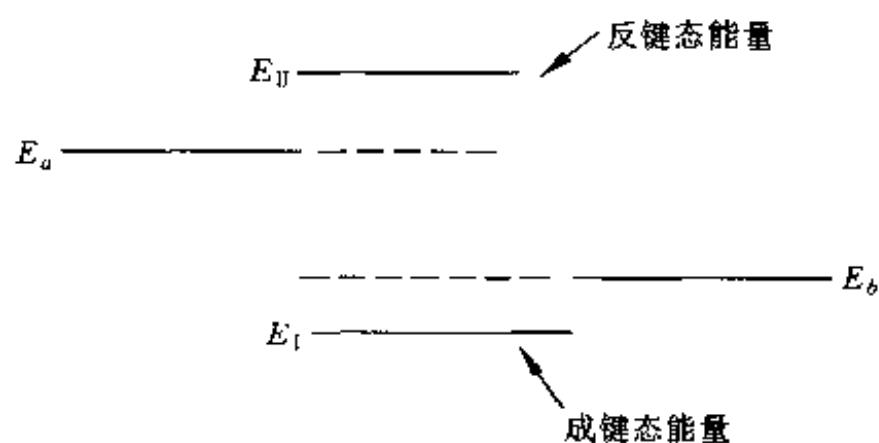
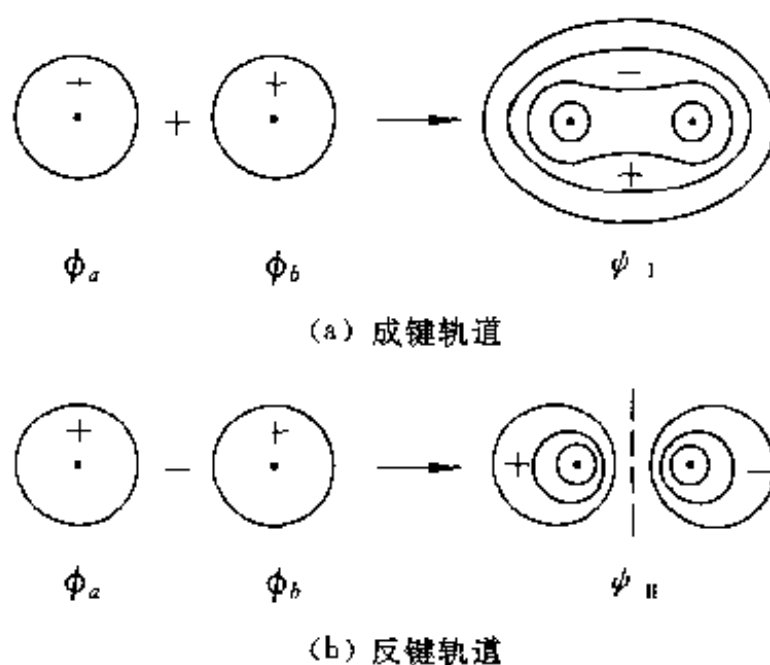


图 4.2.1 成键态和反键态

图 4.2.2 ϕ_a 和 ϕ_b 叠加成分子轨道 ψ_I 和 ψ_{II} 的等值线示意图

4. 成键三原则

分子轨道能量的大小,由 E_h 的大小决定,成键态的能量比孤立原子低,所以能构成稳定的分子轨道。参与成键的原子轨道必须满足下列 3 个原则的条件:

(1) 能量近似原则

由 E_h 表达式中可见,若 $E_a - E_b$ 的能量差愈小,则成键后的能量降低就越大,结构就越稳定。如果 $|E_a - E_b| = 0$,则 E_h 就最大($E_h = \beta$),如 $\phi_a \phi_b$ 能量接近或相等,就能有效地组成分子轨道,成键力最强。

若 $|E_a - E_b| > 0$,则 $E_h < |\beta|$,组成分子轨道成键力较弱;

若 $|E_a - E_b| \gg 0$,则 $E_h \approx 0$, $E_I \approx E_b$, $E_{II} \approx E_a$,这种情况不可能组成分子或晶体。

通过上面讨论可以看出,外层轨道的电子能量比较接近,它们能够产生有效的键合。

(2) 最大重叠原则

β 为原子轨道波函数的重叠积分,反映波函数的重叠程度,重叠得越多, β 就越大,成键态能量就降低得越多。

(3) 对称性原则

有时原子轨道的电子虽然重叠,但重叠积分 S_{ab} 或 β 积分仍为零,如 Φ_a 为 s 轨道, Φ_b 为 p_y 轨道,键轴 $a-b$ 沿 x 轴,则

$$S_{ab} = \int \Phi_a \Phi_b d\tau \quad \beta = H_{ab} = \int \Phi_a \hat{H} \Phi_b d\tau$$

在以上两种分子轨道中任何一体积元 $d\tau_1$ 均可找到另一个对应的体积元 $d\tau_2$,在此体积元中 Φ_a 等值同号,而 Φ_b 等值异号,故积分 $S_{ab}=0, \beta=0$ 。

所以,为了有效地组成分子轨道, Φ_a, Φ_b 除了满足最大重叠原则之外,还必须具有相同的对称性,称对称性原则。对称性原则又名对称性匹配,指的是原子轨道重叠时必须有相同的符号同相叠加,方能有效成键。

4.2.2 分子轨道的分布特点和分类

1. 电子的排布

分子中电子根据泡利原理、能量最低原理和洪德规则,填充在有关的分子轨道上。值得指出的是,在讨论分子轨道时反键态应该予以重视,这是因为:

- ① 反键轨道是整个分子轨道中不可缺少的部分;
- ② 反键轨道具有和成键轨道类似的性质,可按照泡利原理,在此轨道上排布一对自旋相反的电子;
- ③ 形成共价键过程中,反键轨道有时与其他轨道相互重叠也可形成化学键;
- ④ 反键轨道往往与分子的激活状态对应。

分子轨道中电子的排布的能级状态在固态凝聚态中可能分裂为能带;成键态有时与价带相当,而反键态则可能是空带,当其中存在载流子时则成为导带。

2. σ 轨道和 σ 键

在分子轨道理论中,根据分子轨道沿键轴分布的特点,可以分为 σ 轨道、 π 轨道和 δ 轨道三种。

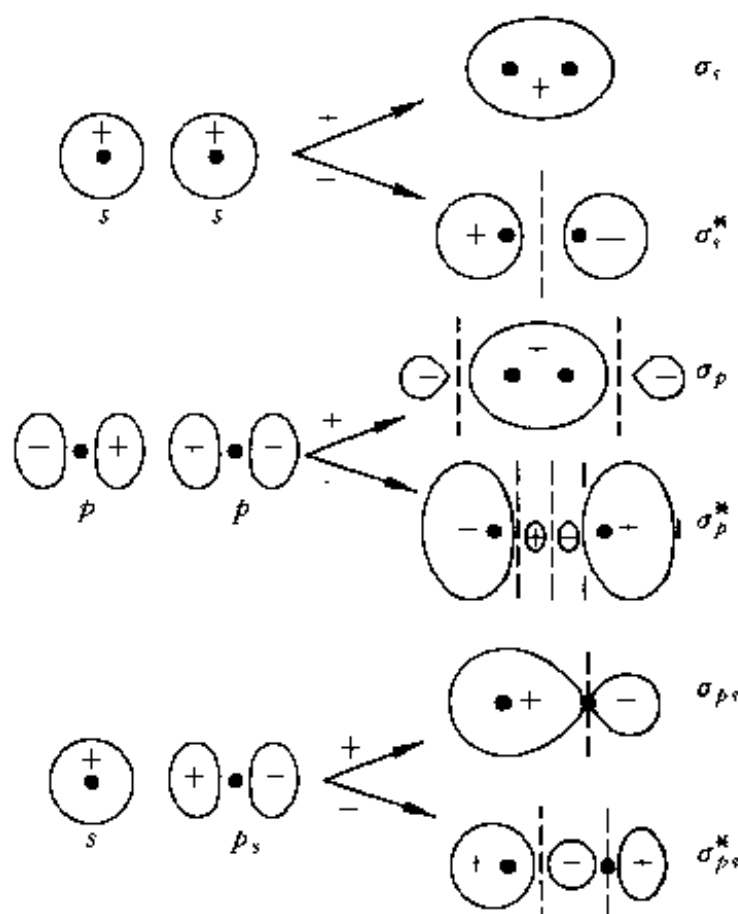
沿轴一端看不到节面的分子轨道称 σ 轨道。

s 轨道和 p_x 轨道与键轴呈圆形对称分布。当它们沿键相互接近而组成分子轨道,如 $s-s, s-p_x, p_x-p_x$ 等,仍保留着与键轴的圆形对称,这种分子轨道称 σ 轨道。

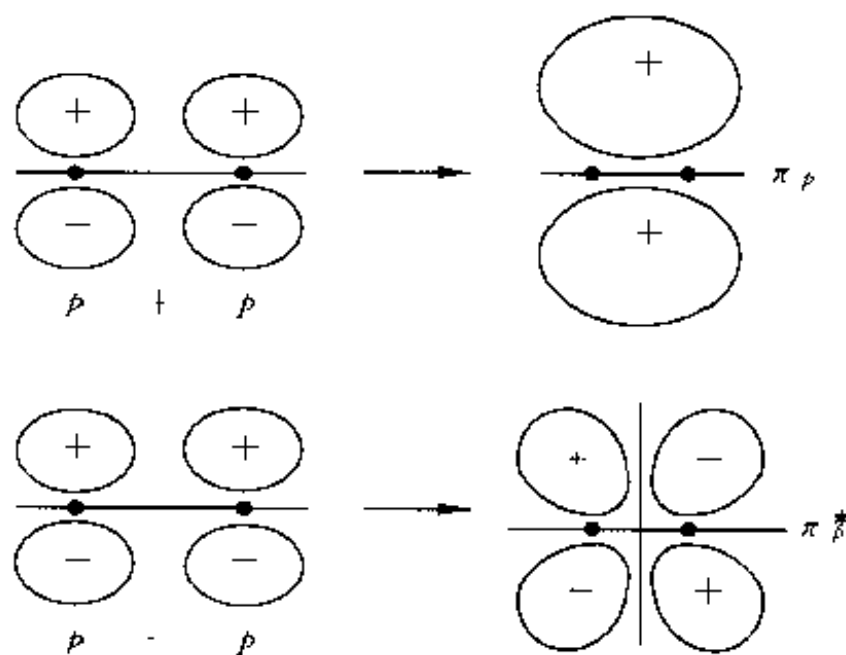
分子轨道也有成键态与反键态两种,一些分子的 σ 轨道如图 4.2.3 所示。图中加 * 的表示反键态。在 σ 轨道上电子形成的共价键称 σ 键。

3. π 轨道和 π 键

p_y 和 p_z 轨道与包含键轴的 xy 和 xz 平面反对称。当它们形成分子轨道时, p_y-p_y, p_z-p_z 仍保留这种对称性,该轨道称 π 轨道,这时通过键轴有一

图 4.2.3 由 s 轨道和 p 轨道组成 σ 轨道示意图

个 Ψ 为零的节面轨道,称 π 键。图 4.2.4 为由两个 p 轨道组成的 π_p 、 π_p^* 的示意图。

图 4.2.4 由两个 p 轨道组成 π_p 和 π_p^* 示意图

在 π 轨道上的电子称 π 电子。由成键 π 电子构成的共价键称 π 键。 π 键电子分布在键轴两侧,反键 π 轨道垂直键轴出现一个节面。根据电子在一对成键和反键轨道上的分布,有单电子 π 键、 π 键(即 2 电子 π 键)和三电子 π 键(1 个电子进入了反键态),和多电子 π 键等。

4. δ 轨道和 δ 键

凡通过键轴有两个 Ψ 为零的节面的分子轨道为 δ 轨道。 δ 轨道要求原子轨道电子云有两个方向分布,所以不能由 s 、 p 原子轨道组成,只能是 d 轨

道叠加而成。图 4.2.5(a) 是两个 $d_{x^2-y^2}$ 轨道互相叠加形成的 δ 轨道, 因为 d 轨道比较复杂, 共有 $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}, d_{x^2-y^2}, d_{x^2-y^2}$ 等 5 种状态。 d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 一般形成 σ 分子轨道, 也可以和其他原子的轨道形成 π 轨道; $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 可以与其他原子轨道组成分子轨道。但 δ 轨道只可由 d 轨道叠加组成, 而不能由 s, p 原子轨道组成。图 4.2.5(b) 是 $\text{Re}_2\text{Cl}_3^{2-}$ 的结构, 中心 Re-Re 键长只有 224pm, 而 Cl^- 上下对齐, 距离较短, 只有 332pm。

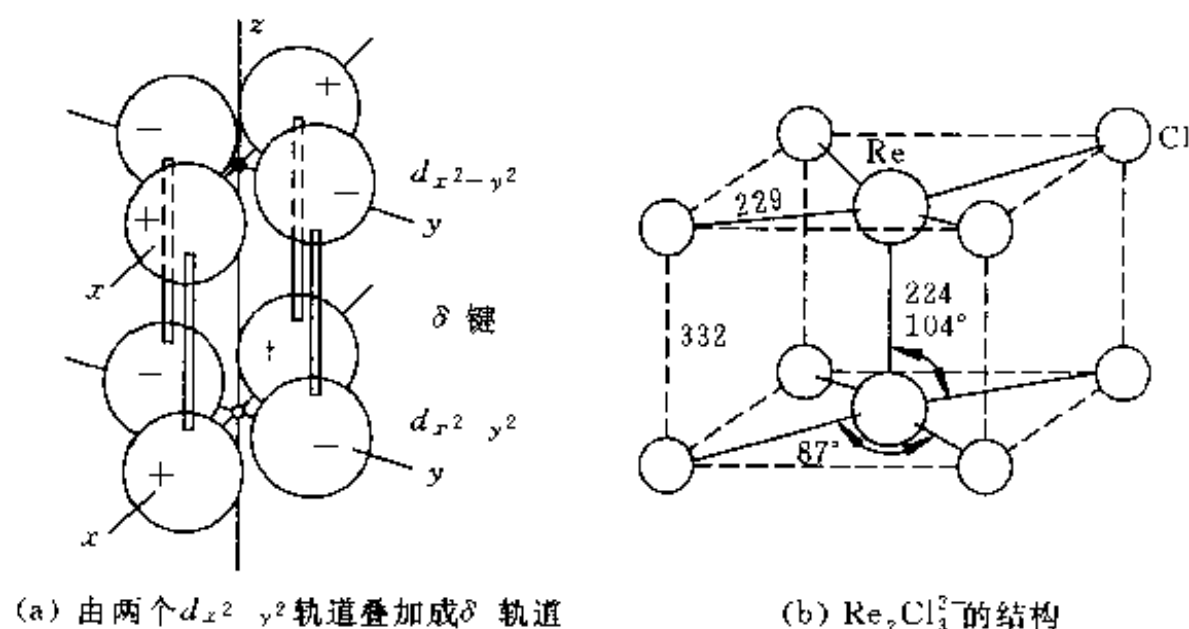


图 4.2.5 由两个 $d_{x^2-y^2}$ 轨道叠加成 δ 轨道示意图及 $\text{Re}_2\text{Cl}_3^{2-}$ 的结构图

5. 分子轨道与能级的关系

图 4.2.6 为沿键轴一端观看时三种分子轨道的分布特点。 π 轨道的特征是电子云集中在键轴的上面和下面, 在键轴上只有很少的电荷, 形成了波函数的一个节, 通过键轴的节平面, 可能把电子云分为两半, 节面的数目越多, 能量就越高。由于 σ 轨道没有节面, 故成键的 π 轨道一般比 σ 轨道的能量高。

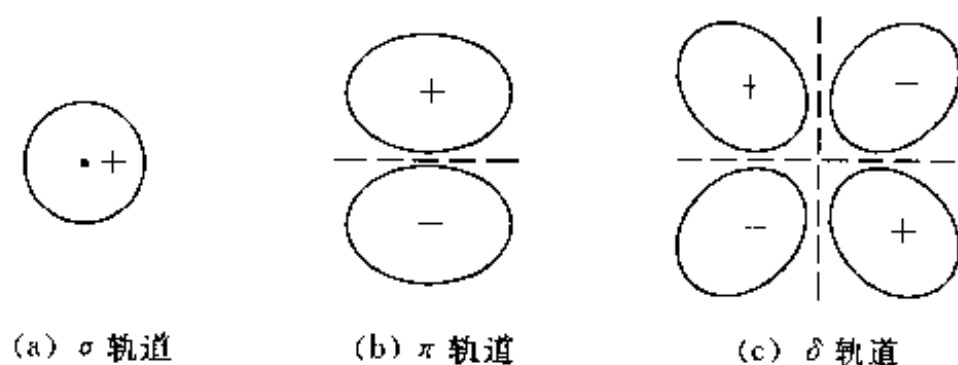


图 4.2.6 沿键轴一端观看时, 三种分子轨道的分布特点 (虚线表示节面)

对于最简单的同核双原子分子, 在讨论其结构时, 需要考虑各个分子轨道能级的高低, 分子轨道能级高低由分子轨道能级的高低和重叠程度而定。一般, $1s$ 轨道能级低于 $2s$; 对多电子体系, $2s$ 低于 $2p$ 。从轨道重叠来看, 一

般两个 $2s$ 轨道或两个 $2p_x$ 之间的重叠比 $2p_y$ 和 $2p_z$ 间的重叠大, 即 σ 轨道的重叠比 π 键重叠大。因此, 成键和反键 π 轨道之间的能量间隔比成键与反键 σ 轨道之间小。分子轨道之间的能级间的高低为

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_z} < \pi_{2p_x} = \pi_{2p_y} < \pi_{2p_x}^* \pi_{2p_y}^* < \sigma_{2p_z}^*$$

4.2.3 共轭分子中的 π 电子

1. 共轭分子

碳原子轨道的基态是 $1s^2 2s^2 2p^2$, s 轨道在形成键时, 共同提供能量形成杂化轨道。甲烷 CH_4 中由碳原子的一个 s 轨道和三个 p 轨道形成 sp^3 杂化轨道, 其方向为四面体中心指向四个顶角。 CH_4 分子由氢的 $1s$ 轨道与碳的 sp^3 杂化轨道形成 σ 键而键合。

乙稀 C_2H_2 分子中氢原子的 $1s$ 轨道与碳原子的 sp^2 杂化轨道形成 σ 键 ($\text{C}-\text{H}$ 键), 而两个碳原子的 sp^2 杂化键也是 σ 键, 未杂化的 p 轨道垂直于 sp^2 杂化轨道平面形成 π 键。 π 电子不像 σ 电子那样定域在某个地区, 而是可在整个分子中运动。

具有离域 π 键呈现共轭效应的分子称共轭分子。一般来说, 满足下列条件时可形成离域 π 键:

① 原子共面, 每个原子提供一个方向相同的 p 轨道;

② π 电子数目少于参加成键的 p 轨道数的二倍, 这样, 方向相同的 p 轨道能“肩并肩”地进行叠加。

若参加的原子数目限于两个, 则称为定域 π 键或 π 键; 若参加的轨道数目 ≥ 3 , 称离域 π 键或共轭 π 键。离域 π 键可表示为 π_n^m , n 为原子数, m 为电子数, 离域 π 键又称大 π 键。如苯 (C_6H_6) π_6^6 , 萘 (C_{10}H_8) π_{10}^{10} , 苯胺 π_7^5 和丁二烯 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) π_4^4 等。

围绕定域 $\text{C}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{H}$ 键轴的轨道称定域轨道, 而不参加任何键合, 且在单个分子中的所有碳原子范围是非定域的轨道称非定域轨道。从固体物理的角度来看, 所谓定域态通常指的是电子处于被俘获的状态, 例如, 一个过剩电子与一个中性分子相互作用就会被俘获在极化产生的自感应的势阱内 (自陷)。而非定域态是指电子处于能够在几个晶格位置间进行自由运动的状态, 如导带中的电子或价带中的空穴。

2. 共轭效应对材料性能的影响


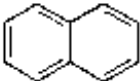
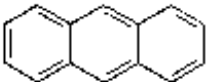
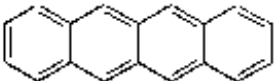

共轭效应是化学中的一种基本效应, 会对材料的性质产生如下的影响:

① 离域大 π 键形成后增加材料的导电性, 如石墨中就有大 π 键存在, 所以它具有良好的导电性能, 并有金属光泽。一些导电有机材料, 它们中大部分存在有大 π 键;

② 离域 π 键形成后, 增大了 π 电子的活动范围, 使体系能量降低, 能级间距变小, 引起材料的颜色和吸收光谱的变化。表 4.2.1 是一些稠环化合

物中大 π 键颜色键对颜色的影响。由表可见,随着稠环数的增加,颜色逐步移向可见光区,而且愈来愈深。

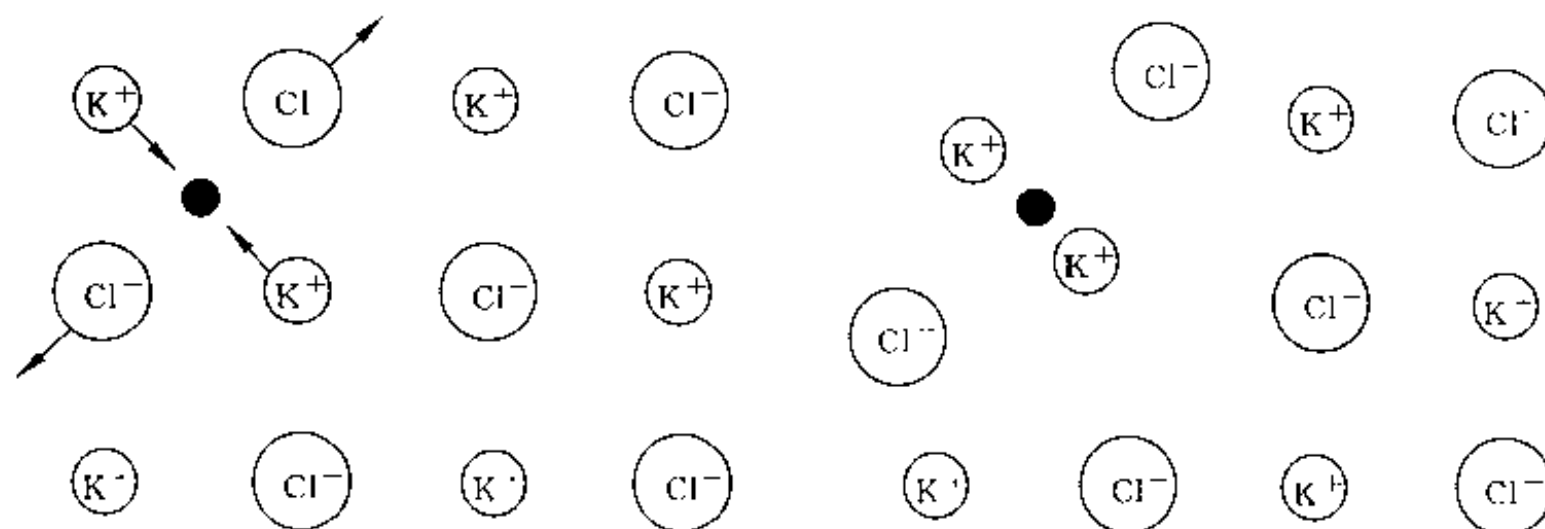
表 4.2.1 稠环化合物的颜色及其非局域化 π 电子的关系

分子	非局域系统	吸收范围 /nm	吸收的颜色	观察到的 颜色	根据周界自由电子 轨迹模型(BFEO) 计算所得的吸收范 围/nm
苯		255	紫外		196
萘		315	紫外	—	324
蒽		380	紫外		454
丁省		480	蓝	橙	583
戊省		580	黄	靛蓝	710

§ 4.3 极化子

4.3.1 电子的自陷

在离子晶体或分子晶体中,电子在运动时受到其中其他电荷的影响,这一点在离子晶体中表现得更为明显。电子在运动时,它会吸引正离子,使它靠近电子,排斥负离子使它远离电子,从而产生离子的位移极化,导致所在区域内电子静电势下降,如图 4.3.1 所示。对于分子晶体,电子会排斥分子晶体中的电子云而得到同样效果。



(a) 刚性KCl晶体中一个传导电子,对近邻离子有作用 (b) 在可变形晶格中的传导电子,引起近邻晶格畸变

图 4.3.1 极化子的形成

当电子刚进入所考虑的某个区域时,离子因质量大,来不及立即发生位移,只有离子上的电子云,会迅速作出反应,发生形变,此时电子所受的库仑势为

$$\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty r} \quad (4.3.1)$$

上式中 ϵ_∞ 为材料的光频介电常数, r 为电子与离子的距离, q 为电子电荷。电子进入晶体之后,离子的平衡位置也要发生调整,这时电子的库仑势为

$$\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s r} \quad (4.3.2)$$

上式中 ϵ_s 代表晶体的静电介电常数。通常 $\epsilon_s > \epsilon_\infty$, 因此离子的位移极化使电子所受的作用势能降低为

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r} \left(\frac{1}{\epsilon_s} - \frac{1}{\epsilon_\infty} \right) = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{q^2}{\epsilon_r r} \quad (4.3.3)$$

$\bar{\epsilon}$ 表示有效介电常数: $\frac{1}{\bar{\epsilon}} = \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_s} \right)$ 。由上式可见,电子的势能下降,出现了束缚电子的势阱,这就形成了电子的束缚态,以上情况称电子自陷态。

所以电子在离子晶体中运动时,会被自己感生的势场所束缚,运动起来比较困难,这也可以认为是晶格极化的影响导致电子的有效质量增加。如在 KCl 离子晶体中,离子的位移极化使电子的有效质量增大了 2.5 倍。

电子的自陷态与杂质和缺陷产生的定域态是有明显区别的:因为杂质或缺陷在晶体中有固定的位置,电子就被定域在此位置附近;而自陷态没有固定的位置,它将永远跟着电子从晶格中一处移动到另一处。所以自陷态不是处于某种束缚态的电子,而应该将它看作一个携带着周围晶格畸变运动的电子,这是一种“准粒子”(电子+晶格畸变),一般称此为极化子(polaron)。根据极化范围的大小,极化子可以分为大极化子与小极化子两种。

4.3.2 极化子的类型

将材料看作一连续媒质时,电子及其极化部分可看作一刚性球。电子在晶格中在远处(r 很大时)所产生的是库仑作用,其势能为 $-\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon l_1}$;在近处所产生的场是有限的(但 $r \neq 0$),为处理方便,假定距离小于 l 时其势能 $V(r)$ 为常数,这时的势能曲线如图 4.3.2 所示。电子可确定的范围设为 l_1 。

电子球的动能为 $\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$, k 为电子波矢,其值与其速度有关。根据测不准关系式, $\Delta x \Delta p \approx 2\pi\hbar$, 故 $k \approx 2\pi/l_1$, 于是在晶格中电子的总能量 U_1 为

$$U_1 = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{\epsilon l_1} + \frac{4\pi\hbar^2}{2m^* l_1^2} \quad (4.3.4)$$

当 U_1 为极小时,状态最为稳定,对上式求导,可得

$$l_1 = \frac{16\pi^3 \hbar^2 \epsilon_0 \epsilon}{m^* q^2} \quad (4.3.5)$$

相应的能量 U_1 为

$$U_1 = \left(\frac{m^* q^4}{8\pi^2 \hbar^2 \epsilon^2} \right) \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \quad (4.3.6)$$

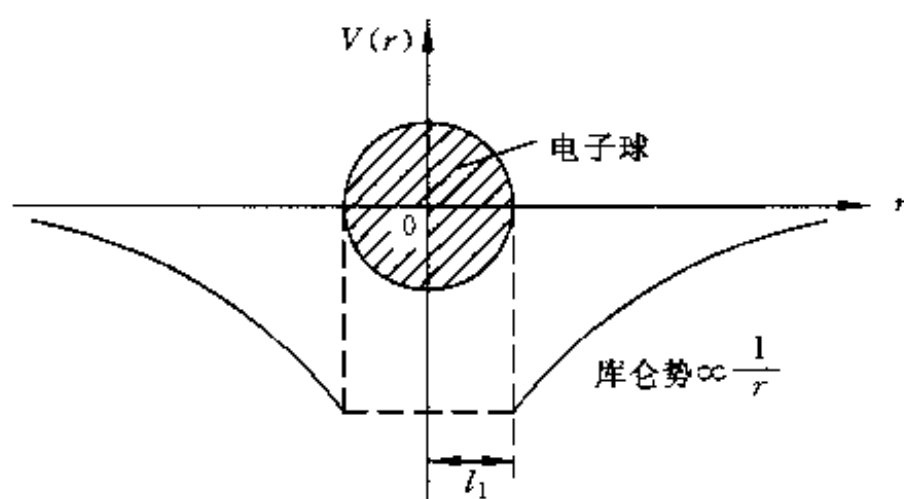


图 4.3.2 极化子的势能曲线(刚性电子球模型)

如果考虑到晶格振动,则对电子能量也会发生影响。设振动频率为 ω , d_1 为 $1/\omega$ 时间(振动一次的时间)的距离, v 为电子的速度。当 ω^{-1} 小于等于 d_1/v (即电子走过 d_1 所需的时间比振动一次的时间长),位移极化跟得上电子的运动。为了使振动能跟得上,电子的速度应小于等于 ωd_1 , 故

$$v = \omega d_1 \quad (4.3.7)$$

作为电子运动速度的判据。由上式可见,对于一定的频率 ω 来说, d_1 与 v 呈线性关系,由测不准关系得

$$d_2 \approx \frac{\hbar}{m^* v} \quad (4.3.8)$$

取 v 为横坐标, d 为纵坐标,对式(4.3.7)和式(4.3.8)作图,如图4.3.3所示其交点为 (v_0, l_2) , 则 l_2 就是电子刚球的半径,即极化子的线度。

如果认为电子的动能等于纵光学波某个频率的能量 $\hbar\omega_{LO}$, 则

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m^* v_0^2 &= \hbar\omega_{LO} \\ v_0 &= \sqrt{\frac{\hbar\omega_{LO}}{m^*}} \end{aligned} \quad (4.3.9)$$

由此可得, $l_2 = \sqrt{\frac{\hbar}{m^* \omega_{LO}}}$, 故电子球在晶格中的势能为

$$U_2 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{\epsilon l_2} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{\epsilon} \sqrt{\frac{m^* \omega_{LO}}{\hbar}} \quad (4.3.10)$$

在一些材料中, $\omega_{LO} \leq 10^{14}$ (1/s) 时, 则 $l_2 > 10^{-7}$ cm, 明显大于晶格常数, 所以前面采用连续介质的模型是合理的。

通常将 $r_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{2m^* \omega_{LO}}}$ 作为判据, 凡是 $l < r_0$ 叫小极化子, $l > r_0$ 叫大极

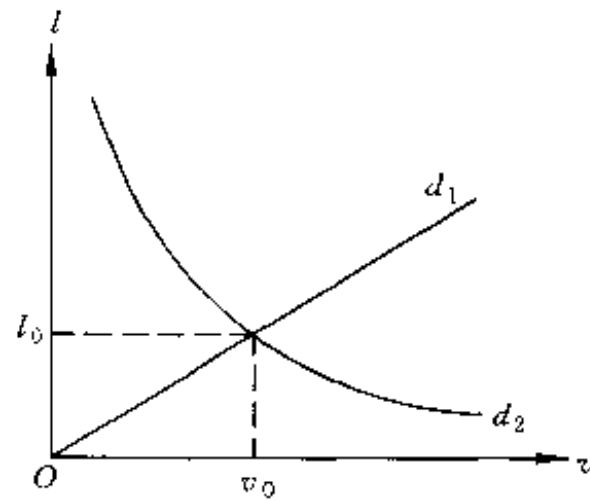


图 4.3.3 极化子线度 l 与速度 v 的关系

化子,除此之外还定义一个无量纲的量 α

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 \hbar \omega_{LO}} \left(\frac{2m^* \omega_{LO}}{\hbar} \right)^{1/2} \left[\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_s} \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{q^2}{\epsilon \sqrt{\omega_{LO} \hbar^3}} \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\end{aligned}\quad (4.3.11)$$

α 称耦合系数。计算表明, $\frac{1}{2}\alpha \approx$ 形变能/ $\hbar\omega_{LO}$, 所以可以将 $\frac{1}{2}\alpha$ 看作在一个缓慢运动电子周围的声子数目。 α 大时, 可以允许有一些 ω_{LO} 较小的声子存在, 即低频声子也可以参加进来, 这将意味着与电子发生作用的声子较多; 这些声子将“拖住”电子, 使它的运动较为困难, 所以 α 大时, 极化子的有效质量会增加。表 4.3.1 是一些晶体中极化子耦合常数与有效质量的关系。

表 4.3.1 一些晶体中极化子耦合常数与有效质量的关系

晶体	KCl	KBr	AgCl	AgBr	ZnO	PbS	InSb	GaAs
α	3.87	3.52	2.00	1.69	0.85	0.16	0.04	0.06
$m_{\text{极}}/m$	1.25	3.52	2.00	1.69	—	—	0.014	—
m^*/m	0.50	0.43	0.35	0.24	—	—	0.014	—
$m_{\text{极}}/m^*$	2.5	2.2	1.5	1.4	—	—	1.0	—

表中 m^* 为电子在能带中的有效质量; m 为电子的自由质量。

可以由电子运动与晶格振动的相互耦合来研究极化子的运动。我们知道, 纵光学波(LO)对应于晶胞中正负离子间的相对运动, 往往伴随有极化场(这一点对于长光学波特别明显), 显然这个极化场影响离子晶体中电子的运动。可以这样认为, 电子在晶体中运动时, 其周围会激发出很多声子(LO), 这些 LO 声子“拖住”了电子, 阻碍了它的运动, 从而增加了电子的有效质量。这些声子的出现, 就意味着晶格的畸变, 其范围可以用 r_0 来判断。 $l > r_0$, 即可认为晶格畸变范围大, 这样的电子-声子系统就是大极化子。

与伴随电子运动的极化子(电子-LO 声子)的情况相似, 在一些材料中

也可能出现伴随空穴运动的极化子(空穴-LO声子系统),已在一些碱卤金属极性晶体中发现了空穴型的极化子,这种空穴型极化子与电子电导有直接关系。

4.3.3 大极化子

在离子晶体中,电子-声子的耦合主要是电子和光学波之间的长程库仑作用。因此畸变区的半径比晶格常数大得多,这种离子晶体中的极化子称为“大极化子”。可以认为,大极化子的电子,通常是在导带中运动的,不过它的有效质量 m_p^* 较大而已。

Fröhlich 得到当电子波矢值较小时的本征能量表示式

$$E_p(k) = E_p(0) + \frac{(\hbar k)^2}{2m_p^*} \quad (4.3.12)$$

上式中 $E_p(0)$ 为大极化子的自具(自陷)能, m_p^* 为极化子的有效质量。

$$E_p(0) = -\alpha\hbar\omega, \quad m_p^* = m^* \left(1 + \frac{\alpha}{6}\right) \quad (4.3.13)$$

α 为耦合常数, m^* 为导带中电子的有效质量(刚性能带有效质量)。如果 $\alpha < 1$, 则电子的自陷能较小,这种情况称弱耦合,电子活动比较自由,这时 m_p^* 与导带中的电子有效质量 m^* 相差不大。

一些极性半导体如 III-V 族、II-IV 族化合物中,极化子的尺寸可以达到 10nm,远大于晶格常数。大极化子在晶体中运动时类似于传导电子或传导空穴,可以用经过修正的能带理论来进行分析,一般可以将它们看作是一种载流子。

4.3.4 小极化子

在分子晶体中,电子-声子耦合很强,而且是短程作用。晶格畸变主要在电子的周围,大约是晶格常数的大小,这种极化子称“小极化子”。对于小极化子, α 通常大于 10,所以是强耦合。

对于小极化子的计算比较复杂,我们不作进一步推导。小极化子态也像电子态一样可能形成极化子能带。小极化子的能带较窄,而且它的能带宽度随温度升高而呈指数型地减少。对于电子-声子强耦合的小极化子,它的寿命较长,在不同温度下有不同的移动机理。

低温时极化子的能带较宽,(声子数目较少电子与空穴与纵光学声子相互作用较弱)极化子就在能带中运动,这时不需要借助于声子的作用。温度下降,声子散射减弱,小极化子的迁移率将增大,所以如果小极化子为载流子,材料的电导率将随温度下降而增大。

在高温时,声子数目增加,电子与纵光学声子的强烈耦合,极化子能带变窄,能带论不再适用,这时小极化子将以“跳跃”方式,从一个晶格位置移动到另一个“等价”位置(这时周围的晶格具有相似的畸变状态)。晶格

畸变所需的能量由声子提供,这种极化子的运动称为邻近位置间声子辅助隧穿。

一般说来,如果声子带宽小于极化子的带宽的话,则能带型电导占优势;反之则是跳跃电导为主。这种转变有一个转变温度 T_c , 大概在德拜温度 Θ_D 的 0.4~0.55 之间。如 TiO_2 的 $T_c \approx 300^\circ\text{C}$ 。当铌酸锂中存在单畴和多畴结构时,其中载流子是小极化子, $T_c \approx 45^\circ\text{C}$ 在此温度附近,铌酸锂晶体的光折射出现异常。

若载流子平均自由程为分子间距,而迁移率为 $1\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 时,这时载流子输运介于能带输运(又称相干输运)和跳跃输运之间。小极化子和迁移率可以表示为:

$$\mu = AT^{-1.5} \exp(-E_a/kT) \quad (4.3.14)$$

式中 E_a 为两个等价的位置间发生跳跃所需的最小能量,其值为小极化子结合能的一半, k 为波耳兹曼常数。

对于蒽和许多有机高分子,小极化子的束缚能小于等于电子带宽。在室温下,大多数分子晶体的电输运介于能带输运与小极化子跳跃之间。这意味着当电子到达某一分子时,声子集团在电子周围增长,但是这些声子集团(声子云)构成稳定态之前,电子就离开了分子。由小极化子迁移表达式可以看出,小极化子的迁移率是热激活的。氧化物中除了 TiO_2 中存在小极化子外, NiO 中也是小极化子。 NiO 是宽禁带(狭能带)半导体,其极化子尺寸接近晶格常数。

4.3.5 对于极化子的讨论

可以从另一方面来看一看极化子的意义。如果想在绝缘材料中增加电导的话,则可以将电子引入导带(当然也可以从价带移走一个电子形成空穴),这样,在导带的电子就有可能对电导作出贡献。但是由于媒质的介电特性,进入的电子(空穴)会引起极化,产生了电子的自陷态。如果这个范围较小,就是小极化子;如果说这个范围是几个甚至于几十个晶格常数,这就是大极化子了。研究表明,无机晶体中出现的经常是大极化子,而有机晶体中出现的则是小极化子。前面已经指出,材料极化后将会引起载流子有效质量的增加,有机材料的能带窄,因此它们的有效质量必然要大,所以它们中出现的大多数是小极化子。

不论是大极化子还是小极化子,在低温时都具有能带导电的特征。随着温度的增高及电子与声子(主要是长光学声子)相互耦合的加强,当 $T \approx \frac{1}{2}\Theta_D$ 时,电子的平均自由程大概为晶格常数的量级,这时电子不能进行能带输运,而被束缚在某些位置,只能通过热涨落(声子协助)从一个位置向另一位置进行跳跃(hopping)式导电,它们的迁移率将随温度上升作指数式增加,材料将呈现 NTC(温度增加,电阻减小)的特征。

电子或空穴在晶体中运动时,带着其诱导出的晶格畸变极化区运动时,会形成极化波,波的传播方向就是电子(空穴)运动的方向,电子不断使前面的晶格极化,而后面的晶格则逐步复原。由此产生振动的电矩平行于波矢,故极化子有时被描述为传导电子与纵光学声子的相互作用而产生的特殊现象。

通常认为声子,传导电子和传导空穴是晶体中元激发的“基本准粒子”,而极化子则视作由传导电子和传导空穴同纵光学声子组成的“复合准粒子”。已知的复合准粒子还有激子(exiton,电子-空穴束缚态)和极化激元(polariton,光子与横光学声子耦合组成的准粒子)。关于有机材料中的极化子,我们将在4.7节中讨论。

§ 4.4 有机材料的能带与载流子输运机制

4.4.1 有机材料的能带特点

Slater 在进行能带计算时,用了以下三个重要的假定:① 周期性势场的单电子近似;② 忽略各种原子的多重结构(不讨论芯电子);③ 将电子-声子的作用看作是一个微扰来处理。其中③是最重要的假定。

1956年,Ioffe指出,若载流子迁移率小于 $100\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$,常态下载流子自由程小于其德布罗意波长的话,电子-声子的相互作用会很强。因此,在有机晶体中,Slater的第三个假定似乎很难满足。对于像蒽、萘等的有机晶体材料,其中的分子排列是短程有序和长程有序的,能带理论在这些材料中是否成立,是个值得探讨的问题。

1. 有机半导体材料中的载流子迁移率与能带

表4.4.1为由实验中测量到的一些有机小分子材料和聚合物中的迁移率。

表 4.4.1 一些有机材料和典型半导体材料中载流子的迁移率/ $[\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})]$

材料	电子	空穴
萘	0.51(a 轴)	0.41(a 轴)
蒽	1.70	1.00
丁省	0.5	0.01
聚乙烯	1×10^{-11}	9×10^{-10}
聚氯乙烯	7×10^{-4}	
硅	5×10^3	6.0×10^2
锗	1.9×10^4	1.9×10^3
砷化镓	8.5×10^5	4.0×10^2

由上表可见,与典型半导体材料相比,有机材料中载流子的迁移率是十分低的。

设 τ 为散射载流子的弛豫时间,我们将它看作是载流子的时间测不准 Δt ,则从能量测不准关系式可以确定电子所处的能带宽度 W 。

由测不准关系式 $\Delta E \Delta t \geq \hbar$,如果将 $\Delta E(W)$ 看作是电子所在的能带宽度,则 $W \geq \hbar/\tau$ 。设 λ 为载流子的平均自由程, v 为漂移速度,当 $W < kT$,则载流子的迁移率为

$$\mu = (q/kT) \langle \tau v^2 \rangle \quad (4.4.1)$$

其中“ $\langle \rangle$ ”表示平均值之意, $\langle v^2 \rangle^{1/2}$ 即速度的方均根值应该和漂移速度 v 的极大值 v_{\max} 有相同的量级。Glarum 和 Keple 采用 v_{\max} 的表达式为

$$v_{\max} \approx W \cdot a/\hbar \quad (4.4.2)$$

式中 a 为晶格常数。

当 $W < kT, \lambda > a$ 时,则

$$\mu > \left(\frac{qa^2}{\hbar} \right) (W/kT) \quad (4.4.3)$$

由此可见,能够应用能带论的有效前提是载流子平均自由程要大于晶格常数,晶体中电荷输运机理与电子的交换作用及电子-声子相互作用性质有关。无机半导体中,电子交换作用比电子-声子相互作用强,因而电子的行为很像准自由电子,只是偶尔受到散射,故电荷的输运是相干的,为此可以用能带论来处理。

研究指出,在有机半导体中,载流子自由程很短,大概是晶格常数的量级,但是它们的迁移率也非常小,这与无机晶体中大的自由程和大的迁移率情况有点类似,勉强可以自洽,所以电子输运仍旧是一种相干输运,能带论基本可以应用。在有机晶体中,能带论能够较好地用来解释如电导率、迁移率及它们表现出的各向异性和反常的霍尔效应等输运现象。因为 $\mu \propto 1/m^*$,有机材料中载流子迁移率小,故有效质量 m^* 大,而 m^* 大则能带窄,禁带宽,所以大部分有机半导体材料都是窄能带宽禁带材料。

2. 能带宽度

在有机材料中禁带宽度 E_g 和电子亲和能 A_g 。电离能 I_g 和分子中的电离能 I_c 有以下关系:

$$E_g = 2I_c - I_g - A_g \quad (4.4.4)$$

下表是一些有机材料的 I_c 、 I_g 、 A_g 和按照上式计算出的 E_g 和实验中测量到的 E_g 。

聚乙烯的禁带宽度为 8.8eV,这是因为其中有饱和的 C-C σ 键;聚乙炔中有共轭 π 键,所以禁带为 1.4eV。

表 4.4.2 一些有机材料的 I_g 、 A_g 、 I_c 及 E_g 的计算值与测量值

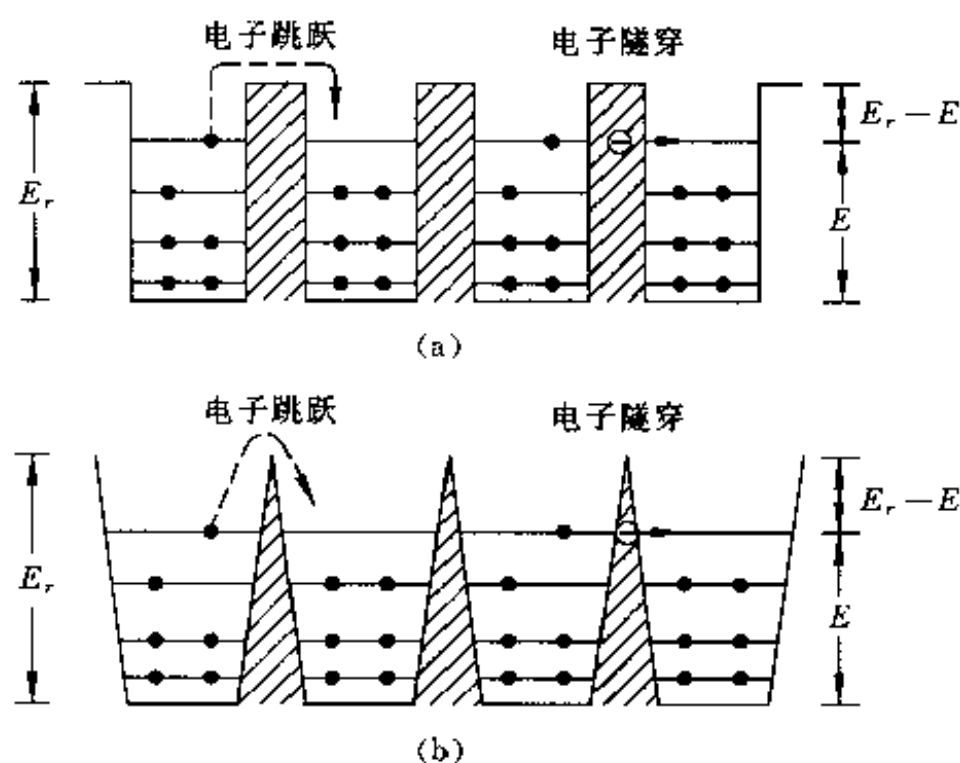
材料	I_g/eV	A_g/eV	I_c/eV	计算 E_g/eV	测量 E_g/eV
苯	9.24	-0.95			
萘	8.15	-0.2	6.76	5.9	5.2
蒽	7.47	0.58	5.70	3.3	3.9
丁省	7.07	0.88	5.28	2.6	3.0
	7.86	0.31	6.45	4.7	
戊省	7.41	0.50	5.83	3.8	4.1
菲	7.00	1.3	5.37	2.4	
芘	6.74	1.2	4.85	1.8	

3. 有机材料的能带

通过前面的讨论,可以得出如下的结论:有机材料中(主要是晶体材料)能带理论基本适用,其特点为禁带宽,导带和价带则都较窄,迁移率小,有效质量大。对于非晶态有机材料中的电子状态,仍可采用非晶态无机材料中的模型。

4.4.2 载流子的隧穿运动

Eley 等人早在 20 世纪 50 年代就提出有机材料中载流子运动的隧穿模型。在一部分分子中的 x 分子轨道上的一个电子激发到较高能级(如单线态)上后,就可以通过隧穿效应进入另一个邻近分子的未占据态,如图 4.4.1(a)所示。



(a) 说明电子跳跃过和电子隧穿过一个方形势垒的图形;
(b) 三角形势垒的图形,电子沿一个方向的跳跃或隧穿,
等价于空穴沿相反方向的跳跃或隧穿

图 4.4.1

隧穿过程中,能量守恒。根据电子的自旋情况,一个分子的激发态有单线态与三线态两种状态。电子通过隧穿效应到近邻分子后也可能返回到它的基态(这时会放出能量或激发声子),经常是继续隧穿的几率大,如果激发的电子处于长寿命的三线态,由隧穿的几率更大。

发生隧穿时电子受到的势场作用有库仑势和原始中性分子的电子亲合势,库仑势基本上是周期性的,往往电子作隧穿运动时遇到的势垒不是方形的,而是一个近似如图 4.4.1(b)所示的三角形的势垒。方形势垒不论处于何种激发态隧穿几率都一样,而三角形势垒则能量越高,势垒宽度就越窄,电子穿透势垒的几率也就越大。

在能带模型中,没有明确提及分子间的势垒。但可以设想,一个激发态电子可以隧穿过多个分子,势垒宽度为 1nm 左右,在整个晶体中周期性地变化。为此,也有资料中将隧穿认为是一种能带模型。

4.4.3 载流子跳跃运动

一个处于激发态的电子,凭借一些附加能量,可能从一个分子跳跃到另外一个分子,这种情况在非晶材料中也会出现。

用能带模型来处理迁移率很小的材料时,经常会遇到一些麻烦。在一个窄能带中运动的电子,状态密度很大,运动时必须考虑到能量守恒和动量守恒(波矢守恒),采用单声子的吸收和发射过程是不够的,必须涉及多声子过程。这时采用跳跃模型似乎比能带模型更为方便。

确定分子晶体中电输运是能带模型还是跳跃模型,主要由电子-晶格耦合的程度而定。也就是说,依赖于电子与分子间(晶格)振动和电子与分子内部(核)振动何者为强。分子间振动周期的典型值为 10^{-12}s ;分子内的振动周期为 10^{-14}s 。我们以 τ 、 τ_{el} 、 τ_{in} 分别代表电子弛豫时间、分子振动周期和分子内的振动周期。

1. 跳跃式输运的确定

$$(1) \tau < \tau_{\text{in}} < \tau_{\text{el}}$$

此时电子运动速度很快,分子间振动和分子内振动对电子来讲是“稳定”状态,它们对电子的运动可以看作一个微扰,电子可能穿过几个晶格之后才被散射,因此可以看作是一个波,能带模型可用于这种情况。

$$(2) \tau_{\text{in}} < \tau < \tau_{\text{el}}$$

这种情况对应于当分子内部振动时,电子保持在一个特定的晶格位置上(电子弛豫时间比晶格振动小)。当电子被固定在此位置上时,分子的核会运动到一个新的位置,这对电子来说可能是一个自陷态,会导致极化子的形成。当然在分子晶体中形成的是小极化子。

对大多数有机分子晶体来说, $\tau_{\text{in}} \approx 0.01\tau_{\text{el}}$ 。所以分子间振动(与声学声子有关)慢,与载流子相互作用也弱。但在分子内的振动(与光学声子有

关)与电子载流子作用强,所以跳跃式输运是重要的。

2. 跳跃式输运的两种极限模式

(1) 慢电子极限

慢电子极限的条件为

$$\hbar\omega_2^4/\omega_0^3 \gg \hbar\omega_1^2/\omega_0 \gg 4J \quad (4.4.5)$$

ω_1 与邻近振子间耦合有关, J 为近邻分子间电子耦合, ω_2 为声子-电子二次方项作用。慢电子极限对应于电子交换能量小于声子色散能量,邻近分子间转移是按照确定速率进行的。

(2) 慢声子极限

慢声子极限的条件是:

$$\hbar\omega_2^4/\omega_0^3 \gg 4J \gg \hbar\omega_1^2/\omega_0 \quad (4.4.6)$$

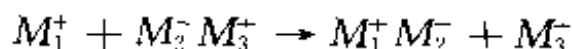
这时电子交换能量大于声子的色散能量。在邻近分子间电子的转移受到声子转移的限制,因此运动比较困难。声子的带宽只有 10^{-2} eV,芳香碳氢化合物中载流子带宽大概是 10^{-1} eV,所以这些材料中跳跃输运是按照慢声子极限进行的。这种运动与材料中的孤子有关。

3. 有机材料与离子晶体中载流子输运的迁移率

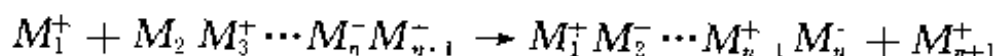
在有机材料与离子晶体中,载流子的迁移率可以表示为

$$\mu = \frac{qa^2\nu}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (4.4.7)$$

式中 a 和 ΔE 分别表示为势垒的宽度与高度, ν 为频率因子,上式也可用来表示离子-激子复合体间的跳跃模型:



从上式中可以看出,电荷从位置 1 转移到位置 3 了;下式则表示电荷从位置 1 到位置 $n+1$:



因此,跳跃发生在离子与激子之间。

§ 4.5 有机材料中的载流子

4.5.1 离子性载流子

有机材料中离子性载流子的来源有:①单体中含有的离子性不纯物;②聚合物中催化剂残留物;③由于聚合物的热分解、聚合物侧链或端链的热解离而生成的低分子离子;④稳定剂、填充剂中的不纯物离子等。

一般来说,催化剂残留物离子对电导有贡献的主要是正离子,如 Na^{1+} 、 K^{1+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 等;而负离子如 Cl^{-1} 、 SO_4^{2-} 和 ClO_4^{-1} 等则因为它们的离子半径大,质量重,迁移困难,在离子电导中就显得不很重要了。

低分子有机材料由热激发而离子化时,同时生成正负离子,而且正负离子的浓度相等,称双极性载流子。离子浓度 $n(+)$ 、 $n(-)$ 可以表为:

$$n(+)=n(-)=n_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{dis}}}{2kT}\right) \quad (4.5.1)$$

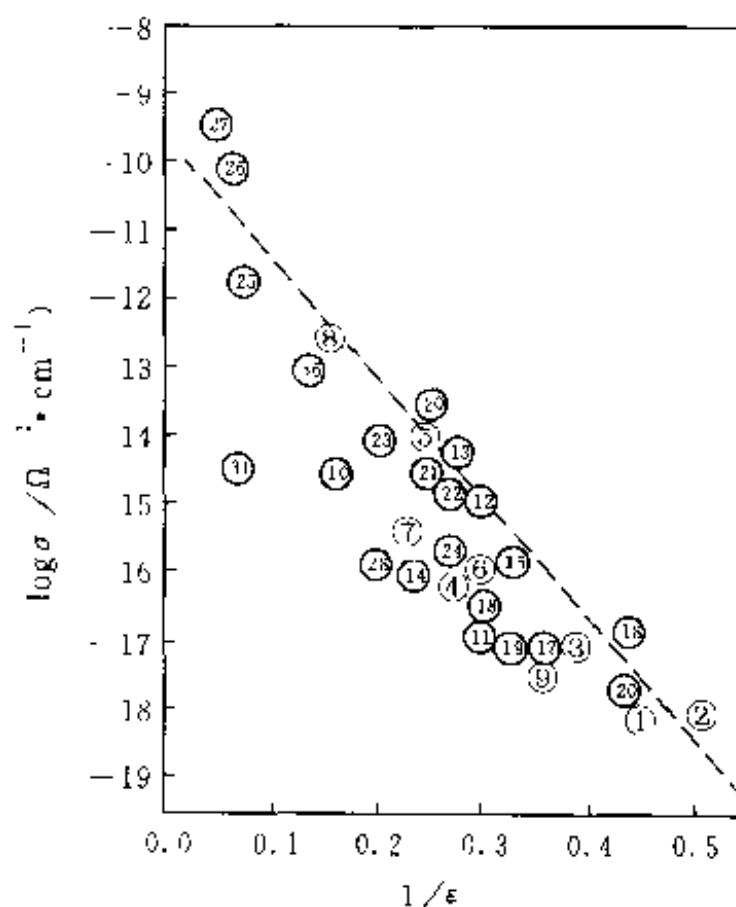
ΔE_{dis} 为分子电离为离子时所需要的能量, n_0 为常数。电离时所需要的能量与材料的介电常数 ϵ 成反比, ΔE 与解离能 W 与介电常数 ϵ 有以下关系:

$$\Delta E_{\text{dis}} \approx \frac{W}{\epsilon} \quad (4.5.2)$$

故

$$n(+)=n(-)=n=n_0 \exp\left(-\frac{W}{2\epsilon kT}\right) \quad (4.5.3)$$

由上式可见, ϵ 越大, n 也就越大,所以离子电导将会增加。图 4.5.1 是一些有机材料电导率 $\lg\sigma$ 与 $1/\epsilon$ 的关系曲线,由图可以看出,电导(载流子浓度)与介电常数之间的关系,基本上满足关系式(4.5.3)。



1. 聚乙烯; 2. 聚丙烯; 3. 聚苯乙烯; 4. 聚氯乙烯; 5. 可塑性聚氯乙烯;
6. 聚乙酸乙烯酯; 7. 聚内烯睛; 8. 氯化聚乙烯; 9. 聚三氟氯乙烯;
10. 聚偏氯乙烯; 11. 聚偏氟乙烯; 12. 聚甲醛; 13. 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物;
- 14—17. 聚丙烯酸甲、乙、丁、辛酯; 18. 聚对苯二甲酸乙二醇酯;
19. 聚碳酸酯; 20. 尼龙 66; 21. 尼龙 610; 22—23. 干燥和吸潮后的 4,6-聚氨基酯;
24. 三乙酸纤维素; 25—27. 干燥、吸潮、乙氧基化纤维素;
28. 萨林 A; 29. 环氧聚合物; 30. 酚醛树脂; 31. 聚氨酯

图 4.5.1 离子电导与介电常数的关系

吸附在材料表面或界面的一些离子,在热解吸时也会形成活动性离子,而对电导作出贡献,但这是一种单极性载流子,如解吸能为 ΔE_i ,其浓度为:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_1}{kT}\right) \quad (4.5.4)$$

强电场也会使一些有机高分子离解而产生明显的离子电导。

在没有共轭双键的、电导率很低的那些非极性高聚物中,这些外来离子将成为主要的载流子。目前已有一些有机材料,在一般电场下就出现明显的离子电导,即所谓有机快离子导体,它们具有制作器件的潜力,值得重视。

4.5.2 电子性载流子

电子性载流子包括电子和空穴,在有机材料中,这些载流子可能通过热激发、掺杂或其他类型的激发而产生。关于掺杂引起的载流子将在4.7节中讨论。下面主要分析电子性载流子的产生过程。

1. 本征激发

在有机材料通过热激发或光激发,将电子从价带往导带跃迁后分别形成了自由电子和自由空穴两种载流子,它们将对电导作出贡献。常见的一些聚合物禁带宽度与离化电位如表4.5.1所示。

表 4.5.1 各种聚合物的禁带宽度与离子化电位

聚合物	离子化电位/eV	禁带宽度/eV
聚乙炔		
反式	4.7	1.4
顺-反式	4.8	1.5
反-顺式	4.7	1.3
聚二乙炔	5.1	2.1
聚对亚苯	5.5	3.2
聚间亚苯	6.1	4.5
聚对苯乙炔	5.1	2.5
聚对二甲苯	6.5	3.4
聚对二甲苯	6.5	

由上表可见,聚合物的禁带都相当宽,室温的平均热能为 $kT \approx 0.025\text{eV}$,不足以将这些聚合物中价带中的电子往导带激发产生自由电子或空穴载流子。所以有机材料中的本征激发需要由光、电子束或X射线等高能粒子来进行激励。

2. 激子

当离子晶体或分子晶体受到光照射时,如果光的频率 ν 小于某个阈值 ν_0 ($h\nu_0 < E_g$),材料不会吸收光,因而是透明的;当 $h\nu_0 > E_g$ 则产生光吸收,材料变得不透明。这时往往有价带中的电子进入导带,并留下等同数量的

空穴,它们都能成为自由载流子,对电导作出贡献,增加的电导称光电导,这种效应称内光电效应。

当 $h\nu \approx E_g$ 时,电子-空穴不能完全分开,而是相互束缚在一起成为一个系统,称激子(excitation),如图 4.5.2 所示。激子是固体中的一种元激发态,在晶体中它是瞬时局部定域的,可以从一个地区往另一地区传播,称激发波,激子就是激发波场的量子单位。在激子运动过程中,它可以将能量从一处输运到另一处。激子是电子-空穴对,在晶格运动时不会产生电流,对电导没有贡献,是一种中性的准粒子,属于玻色子,激子与材料的光吸收和发光有十分密切的关系。

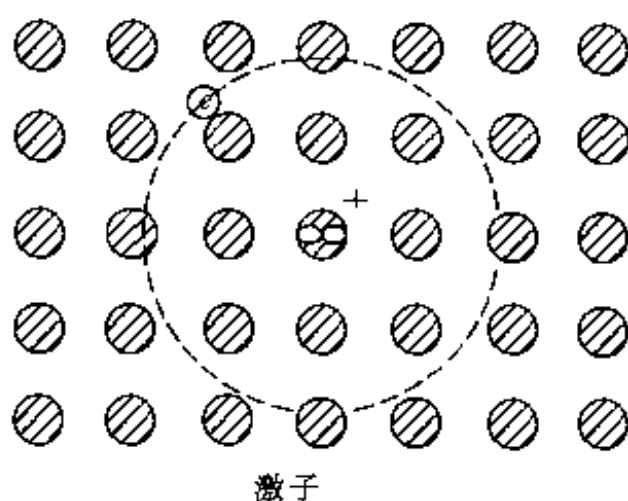


图 4.5.2 一个激子是一个束缚的电子-空穴对,一般可以一起在晶体内自由运动,在某些方面,激子与一个正电子同电子构成的电子偶素(氢)原子相类似。图中所示的激子是一个 Mott-Wannier 激子,它是弱束缚的,电子-空穴之间的平均距离远大于一个点阵常数

(1) 激子的种类

当电子-空穴对的距离是晶格常数物尺寸时,电子与空穴间的库仑作用很强,此种激子称紧束缚激子(tightly bound excitation, TB excitation),又称夫伦克耳(Frenkel)激子,如图 4.5.3 所示。

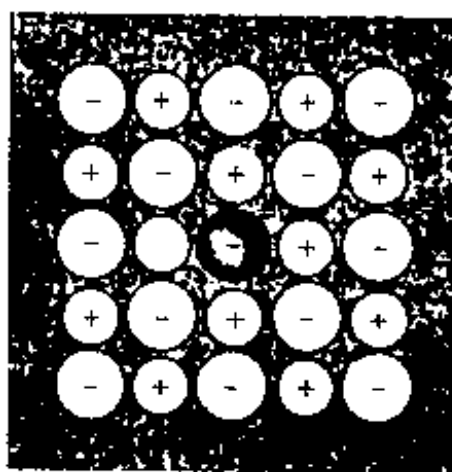
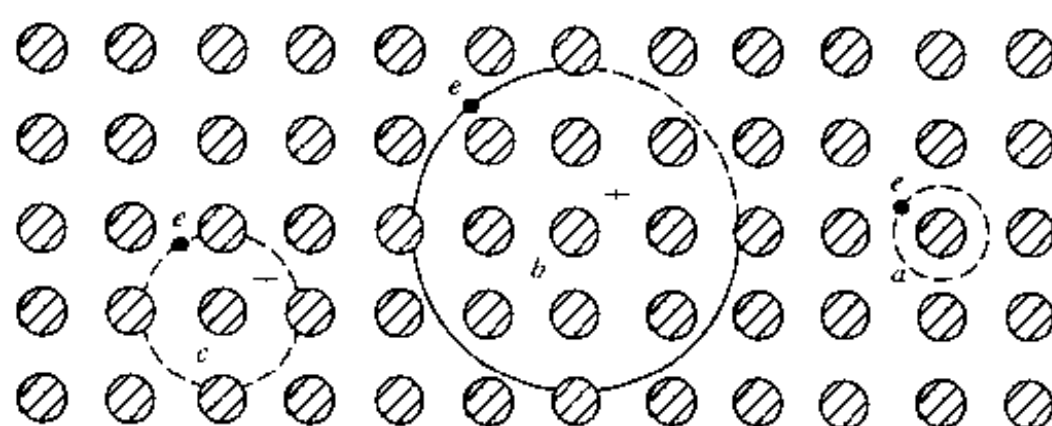


图 4.5.3 一个紧束缚激子(或称 Frenkel 激子)局域在卤化碱晶体中的一个原子上。一个理想的夫伦克耳激子可以如同一个波一样地通过晶体运动,不过电子始终与空穴紧密相联

当激子中电子-空穴的距离较大,例如可达到几百个晶格常数的量级时,电子-空穴间束缚较弱,这种激子称松束缚激子(loosely bound

exaction, LB 激子)。这种松束缚激子是 Mott 和 Wannier 从类氢模型提出来的, 故又称 Mott-Wannier 激子。

此外还有一种称作电荷转移激子 (CT 激子), 其大小介于 Mott-Wannier 激子和 Frenkel 激子之间。CT 激子总体上仍是中性的, 移动时将正负电荷两个部分结合在不同分子上运动。从能量上来看, CT 激子具有的能量小于晶体分子的电离能, 这是因为正负电荷存在于不同的分子上的缘故, 为了保持介质的电中性, 运动时它们则在一起运动。CT 激子大部分是电子-空穴复合过程中产生, 它除了能够移动外, 还可以被俘获。图 4.5.4 是三种激子的比较。



a—Frenkel 激子; b—Wannier-Mott 激子; c—CT-激子示意图

图 4.5.4 三种激子的比较图

激子的能级位于导带底部, 如图 4.5.5 所示, 激子可以在材料中传播, 但它是不稳定的, 往往在运动过程中复合, 同时发射光子或声子。

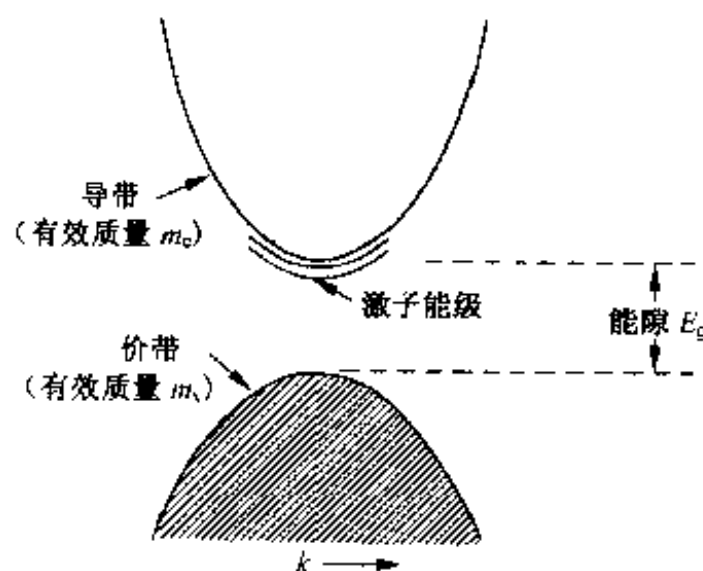


图 4.5.5 示出激子能级相对于导带边的位置, 这里是一个简单的能带结构, 导带和价带边均在 $k=0$ 处。激子可以具有平移动能。激子是不稳定的, 它会发生辐射复合, 在此过程中电子落入价带里的空穴中, 同时放出一个光子或声子

(2) 激子的产生

可以通过以下方式产生激子:

① 光子产生激子。当光子能量 $h\nu \approx E_g$ 就会产生激子, 如图 4.5.6 所

示,这是获得激子最有效的方法。

② 高能辐射。在高能辐照下,电子在 10^{-14} 秒内就被激发,分子中所有外层电子处于受激态,形成了一种等离子激子。

③ 载流子复合时产生。当注入材料中的电子-空穴复合时,它们的能量一部分用于发光,另一部分使材料发生无辐射受激而形成激子。

④ 强电场产生激子。载流子在强电场(5×10^6 V/cm)加速下,当它移动 10nm 时,就能获得 5eV 的能量,这足以使材料中某些原子受激而形成激子。

⑤ 由激子相互作用而产生。激子与激子相遇时也可能产生另外一个激子。

⑥ 热和化学作用。在热和化学作用下,也能生成激子,只要电子受激后具有的能量高于 1eV,就可能形成激子。如冲击波就能使材料发光并产生激子。

3. 非本征激发

(1) 杂质电导

众所周知,无机半导体(或绝缘体)可以通过施主或受主杂质掺杂而提高它的电导。研究中发现,在有机材料中也可以采用同样方法来增加它的电导。如在蒽晶体中掺入萘或丁省后会在禁带中产生一个施主能级和一个受主能级;酞菁和其他一些有机半导体材料中,也可以通过掺杂增加它们的电导。在聚乙烯中掺 I_2 或 Br_2 后,可使它的电导率增加 7 个数量级。

(2) 陷阱提供载流子

在俘获中心或陷阱上的载流子,经光照或热激活后进入导带或价带,成为自由载流子。但是这些陷阱或俘获中心上的载流子,需及时得到补充(如通过注入或光照等)。

(3) 激子与杂质或表面发生碰撞

激子与表面碰撞时,如果获得了足够的能量,使它解离成自由电子与空穴;当激子与某些杂质陷等发生碰撞时也可能发生类似的现象而形成自由载流子。

4. 注入载流子

(1) 电注入

载流子可以通过由阴极注入电子或从阳极注入空穴的单注入;也可采用不同金属电极,同时注入电子(阴极)或空穴的双注入,注入的机理有热电子发射,隧穿和通过表面态等。

(2) 电极处的光电发射

当光通过透明电极后,从材料的价带中的电子激发到导带,在价带留下空穴,这些载流子再注入到材料内部。

5. 场助载流子产生

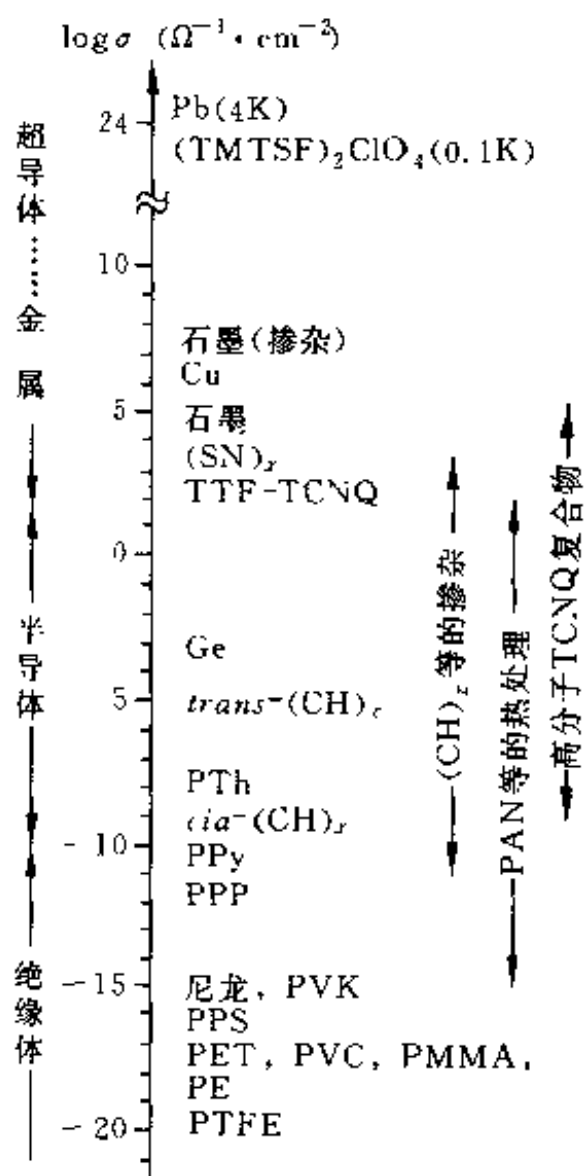
电场可以改变一些陷阱的势垒的形状和俘获几率,使一些受俘载流子

容易从陷阱中获得释放,此为 Pool-Frenkel 效应。在库仑场作用下,电场还能使电子-空穴分开成为自由载流子,这种过程称 Onseger 效应。一般来说。能够产生以上效应的电场都必须足够强。

§ 4.6 有机材料的电导

4.6.1 电子电导与离子电导

有机高分子材料或聚合物是由许多小分子(单体)通过共价键而键合起来的,大部分键是 σ 键,所以电导率十分小,在 20 世纪 70 年代以前,人们一直将有机高分子视作是典型的绝缘体。随着蒽、丁省和苊等有机半导体材料的发现,随后又有有机导体(有机金属)和有机超导材料的发现与研究,目前有机材料的电导率基本上已全部覆盖了超导、金属、半导体和绝缘体的范围,如图 4.6.1 所示。



PTFE, 聚四氟乙烯 PE, 聚乙烯 PVC, 聚氯乙烯 PET, 聚对苯二甲酸乙二醇酯 PVK, 聚乙炔吡唑 PA, 聚乙炔 (SN)_x, 聚硫氮 PPy, 聚吡咯 PTh, 聚噻吩 PPP, 聚对亚苯基 PPS, 聚苯硫醚 TTF, 四硫富瓦烯 TCNQ, 四氰基对苯醌二甲烷 TMTSF, 四甲基四硫富瓦烯

图 4.6.1 各种物质的室温电导率(对数坐标)

电导率的表示式为

$$\sigma = nq\mu \quad (4.6.1)$$

其中 n 为载流子浓度, q 为电子电荷, μ 为迁移率。若材料中有 l 种类型的载流子, 则

$$\sigma = \sum_{i=1}^l q_i n_i \mu_i \quad (4.6.2)$$

从导电的特征来看, 有机材料的电导率可以分为电子型电导 σ_e 与离子电导 σ_i , 故

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_i \quad (4.6.3)$$

在无机材料中, 除了快离子导体材料外, 通常很少讨论离子电导, 但对于有机材料与聚合物来讲, 由于合成或聚合过程中加入了各种催化剂、稳定剂, 同时且往往在高温下进行, 所以在聚合物等有机材料中, 会含有可观的离子性成分和各种离子性的分解物。即使是精制的高分子材料, 杂质含量可以低到 1×10^{-6} (ppm) 量级, 与高纯硅锗比仍差了好几个数量级, 所以聚合物中都存在有不同程度的电子电导和离子电导。

离子电导中的载流子的运动速度比较慢, 并伴随着物质的迁移, 会在电极附近有析出物。可以通过外电场下的极化或测量频率与电导的关系, 将离子电导与电子电导加以区分。

至今也发现了如聚环氧乙烷等与碱金属形成的络合物, 它们具有较高的离子电导 (室温可达 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$) 并具有良好的粘弹性和透光性^①。

本节主要讨论有机材料中的电子电导。

4.6.2 直流电导

有机材料的电导会受到光照的影响, 所以这一节与下一节要讨论的电导, 严格地讲都是在无光照下的电导, 即暗电导。

研究中发现, 在有机材料中电导率与温度有以下关系:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E_a/kT) \quad (4.6.4)$$

σ_0 为材料常数, ΔE_a 为激活能, 它们决定于输运过程。若聚合物中的载流子只有电子与空穴, 则

$$\sigma = q(n\mu_N + p\mu_P) \quad (4.6.5)$$

式中 N 和 P 分别为电子浓度与空穴浓度, μ_N 和 μ_P 是它们的迁移率。

1. 激活能的类型

有机材料电导与温度间满足阿累尼乌斯 (Arrhenius) 关系, 表明导电过程是热激活的。假如认为 $\mu_n N_c$, $\mu_p N_v$ 与温度无关 (N_c 、 N_v 为导带底和价带顶的有效状态密度), 激活能 ΔE_a 可能有以下的类型:

① 对应于本征电导, ΔE_a 则为 $\Delta E_a = E_g$, 即此激活能为载流子从价带到导带的本征激活能或电离激活能。如果是杂质电导, 则 ΔE_a 是施主能级

① 据: 丘思畴, 吴正华等. 聚合物电解质 PEO 全固态电致变色窗. 功能材料, 1996, 2: 118

与导带间的距离,或受主能级与价带间的距离。

② ΔE_a 可能对应于陷阱深度;电子陷阱为 $\Delta E_a = \Delta E_c - \Delta E_i$,空穴陷阱为 $\Delta E_a = \Delta E_i - \Delta E_c$,这种电导是由被陷阱俘获的热释放后的载流子所提供。

③ 如果电导是电子由基态跃迁到激发态后,再进行隧穿或跳跃所产生,则 ΔE_a 可能是激发能与跳跃能之和。电子在跳跃时遇到的势垒主要存在于大分子之间。

④ 若电导是注入载流子而产生的,则 ΔE_a 是注入载流子时克服样品与电极间的势垒高度(界面势垒)。

一般说来, ΔE_a 可以用以上四种过程中的一个来进行解释,有机材料中的电导与材料的结构细节有十分密切的关系,所以是结构敏感的。

2. 影响激活能的因素

(1) π 电子浓度

ΔE_a 与有机材料中可动载流子的来源以及运动时所受到的阻碍有关。对于低分子量的有机材料, ΔE_a 随 π 电子数目的增加而下降;但到了某一浓度后, π 电子数目再增加的话, ΔE_a 就基本保持不变。聚合物的 ΔE_a 基本上不受 π 电子的影响,这是因为聚合物中的 π 电子数已达到极值,再增加 π 电子,不再有利于分子间波函数的进一步重叠。

压力增加会使邻近分子间隔减小,波函数重叠增大,故有效质量 m^* 减小,迁移率增大,对应的 ΔE_a 将下降。Batley和Lyons得到了以下关系:

$$\Delta E_a = I - \chi - \Delta P \quad (4.6.6)$$

式中 I 为电离能, χ 为电子亲和势, ΔP 为极化能。通常,极化程度随压力的增加而加大,即 $\Delta P > 0$,故 ΔE_a 随压力增加而减小。在压力诱导下,可能发生各种金属 \leftrightarrow 半导体或金属 \leftrightarrow 绝缘体的转变。在二茂铁 $[(C_6H_5)_3PCH_3](TCNQ)_2$, $[(C_6H_5)_3ASCH_3](TCNQ)_2$ 等有机材料中观察到 ΔE_a 随压力增加而增加的现象,这被认为是在某一压力范围中,TCNQ发生了相变。实际上有机材料是非均匀的,特别是在相变时,电流可能由不同通道(逾渗通道)流过,这时的 ΔE_a 只是一种唯象的意义。

(2) 补偿效应

当 $\mu_n N_c, \mu_p N_v$ 与温度无关时, σ_0 不是一个常数。May在1959年发现, σ_0 与 ΔE_a 之间有以下相关性:

$$\ln \sigma_0 \approx \alpha \Delta E_a + \beta \quad (4.6.7)$$

以上称补偿效应,已经在许多半导体中观察到。对于不同的 α 有以下两种情况:

由式(4.6.7)可见,

① α 为负值($\alpha < 0$)。

当 ΔE_a 下降时, σ_0 增加,材料的电导也明显增加。这种现象已经在热处理的多腈和双-(1,2-氰基乙烯,1,2-硫杂环二烯)金属盐中观察到。

② α 为正值($\alpha > 0$)

当 ΔE_s 增加时, σ_0 增加。在一些无机半导体 (TiO_2 , Fe_2O_3 , UO_2 , ZnO , SiC), 氨基酸, 蛋白质等中观察这种关系。

式(4.6.7)称为 Meyer-Neldel 规则, 它首先在无机半导体材料中发现, 它的物理意义是载流子迁移率与状态密度有关。将式(4.6.7)代入电导率表示式, 可得

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma \exp(\Delta E_s/2kT_0) \exp(\Delta E_s/2kT) \\ &= \sigma_0 \exp\left[\frac{\Delta E_s}{2k}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right]\end{aligned}\quad (4.6.8)$$

$$\ln \sigma_0 \approx \alpha \Delta E_s + \beta \quad \sigma_0 = \exp \beta, \quad T_0 = (2k\alpha)^{-1}$$

T_0 称为材料的“特征温度”, 与德拜温度 Θ_D 有关。

3. 电导的各向异性

有机材料的电导有明显的各向异性, 这是由于构成有机材料分子间存在有方向性的氢键, 而邻近 π 轨道重叠也有方向性, 由此产生有效质量和迁移率各向异性。一般而言, 载流子浓度是各向同性的, 所以电导的各向异性的来源是有效质量和迁移率各向异性。

4. 载流子在分子间的运动

电子在有机材料中由一个分子向另一个分子运动时, 会遇到一个一定高度的矩形势垒或三角形势垒, 如 § 4.4 中图 4.4.1 所示。这时电子可以跃迁(热激发)或隧穿过这个势垒, 直接热跃迁需要的能量 E_t 比隧穿的能量 E 要高, 而隧穿所需的时间较长, 所以这两种过程都有会在有机材料中发生, 它们均使有机材料的迁移率下降。

有机材料中禁带宽, 能带窄, 在能带中运动的载流子是一种小极化子, 它们的有效质量很大(可达到 $m^* = 100m$ 或更大), 所以电导不可能很大。

值得指出的是, $\ln \sigma$ 与 ΔE_s 之间的关系会因吸附膜的存在而发生变化, 这是因为吸附分子(或离子)会形成表面态。根据材料的导电类型和表面态具有的施主受主的特性, 能使 σ_0 增加或下降。特别在室温条件下, 要注意到湿度(H_2O 分子吸附)对有机材料电导的影响。

4.6.3 交流电导率

在交变电场 $E(\omega) = E_0 \exp(i\omega t)$ 作用下, 由麦克斯韦方程得

$$J^*(\omega) = \sigma_{dc}^{E(\omega)} + \frac{\partial \epsilon^*(\omega)}{\partial t} E(\omega) = [\sigma_{dc} + j\omega \epsilon^*(\omega)] E(\omega) \quad (4.6.9)$$

σ_{dc} 是直流电导率, ϵ^* 为复介电常数, ω 为角频率。

$\epsilon^*(\omega) = \epsilon(\omega) - j\epsilon''(\omega)$ 故

$$J^*(\omega) = [(\sigma_{dc} + \omega \epsilon''(\omega)) + j\omega \epsilon'(\omega)] E(\omega) \quad (4.6.10)$$

交流电导为

$$\sigma_{ac}(\omega) = \omega \epsilon''(\omega)$$

σ_{ac} 是在交变电场下载流子来回跃迁于稳定位置之间造成的极化效应。在一些有机材料中, 交流电导比直流电导大几个数量级的原因就是有机分

子易于极化。

交流电导率与频率的经验公式是

$$\sigma_{ac}(\omega) \propto \omega^n \quad (4.6.11)$$

$0 < n \leq 1$ 。 n 值由有机材料的性质和温度决定。一般在低温时, $n=1$, 高温时 n 小于 0.5 或更小。

实验中发现, 材料的电导率越低, 它的频率依赖关系就越强。这是因为在能带运输的载流子的电导率随频率的增加而略有下降; 而在禁带中的跳跃电导则会随频率的增加而增大^①。所以通过研究电导率与频率的关系, 可以判别有机材料中的主要输运机理。交流电导大于直流电导的另一个原因是, 在有机聚合物中, 载流子的运动可能分为两个过程: 载流子在分子内的迁移运动与分子间的迁移运动, 分子内的迁移运动所需的激活能小, 它们能对交流电导作出贡献; 载流子在大分子间迁移时会遇到一个比分子内要高的势垒, 迁移运动比较困难, 但直流电导只能依靠这个过程来完成, 所以有机材料的直流电导通常比交流电导小。

4.6.4 有机导电高分子

1. 概况

有机导电高分子又称有机金属导体。以前人们认为, 有机化合物是以共价键结合的, 分子间通过范德瓦尔斯键或氢键组成晶体。根据这些键的特征; 有机材料只可能是绝缘体。直到 20 世纪 50 年代, 发现茈与卤素形成的电荷转移复合物的电导可达 10^{-1} S/cm, 因此提出了有机半导体的概念。1962 年美国杜邦公司研制出电子受体四氰基对二次甲苯醌(TCNQ)与电子受体(如喹啉等的复盐 $(Q, TCNQ)_2$), 电导率可达 10^2 S/cm。1970 年又合成出四硫代富瓦烯(TTF), 室温电导率可达 10^3 S/cm, 并随温度下降而电导率增加, 到 58K 时电导率达极大值 (10^4 S/cm \sim 10^5 S/cm), 58K 以下电导呈半导体性质, 更低温度时则转变为绝缘体。

对于聚合物, 1977 年发现用五氟化砷或碘掺杂的聚乙炔膜具有金属的导电特性。如果对掺杂的聚乙炔膜进行拉伸, 其电导率出现明显的各向异性, 拉伸方向的电导率大于 10^3 S/cm, 这是第一个导电有机高聚合物, 随后又发现聚吡咯也有很高的电导率。1980 年发现四甲基四硒代富瓦烯的复合物 $[(TMTSeF_6)_2 PF_6]$ 在 12×10^2 MPa 下, 0.9K 时可转变为超导体。TMTSeF₆、AsF₆⁻、SbF₆⁻ 和 TaF₆⁻ 等在高压下均有类似的转变。1981 年又发现了 $(TMTSeF)_2 ClO_4$ 在常压下的转变温度 T_c 为 1.3K, 这是一个十分重要的发现。

已发现具有下述结构的高分子有导电性: 线性共轭的聚乙炔和面状共

^① 因为这种跳跃运动容易对交变电场作出响应。

轭的焦化聚合物,多环配位体金属螯合型聚合物(聚钛菁类),具有吊挂结构或整体结构的聚合物(离子导体)和高分子电荷转移络合物(电子导体)等。这些高分子材料又称结构型导电高分子材料。

2. 有机金属导体的导电特性

一般的有机金属导体大都有具有大 π 键的平面分子,分子间 π 电子云交叠形成导带,同时在晶体中形成了稳定的离子自由基。在这些自由基上有不成对的电子,这为提供载流子创造了条件。这些离子有受体(A),它可以接受电子,而给体(D)则能给出电子。图 4.6.2 是聚乙烯吡啶(PVK)和对苯二甲酸二甲酯(DMTP)形成的复合物及其 CT(电荷转移)吸收带模式。

图 4.6.2 中 A 的空能级比 D 要低,所以电子往 A 中激发比往上跃迁要有利,可产生电子转移形成 $(D^{\delta+} A^{\delta-})$ 这样的结构。从能带的角度来说,可通过分子间 π 电子云的重叠形成导带。材料的这种导电性与 D、A 的具体排列有关。如果作 A、D 交替排列,则电子输运不方便,所以成为绝缘体。如果分列成柱,则可能是半导体或导体,如图 4.6.3 所示。

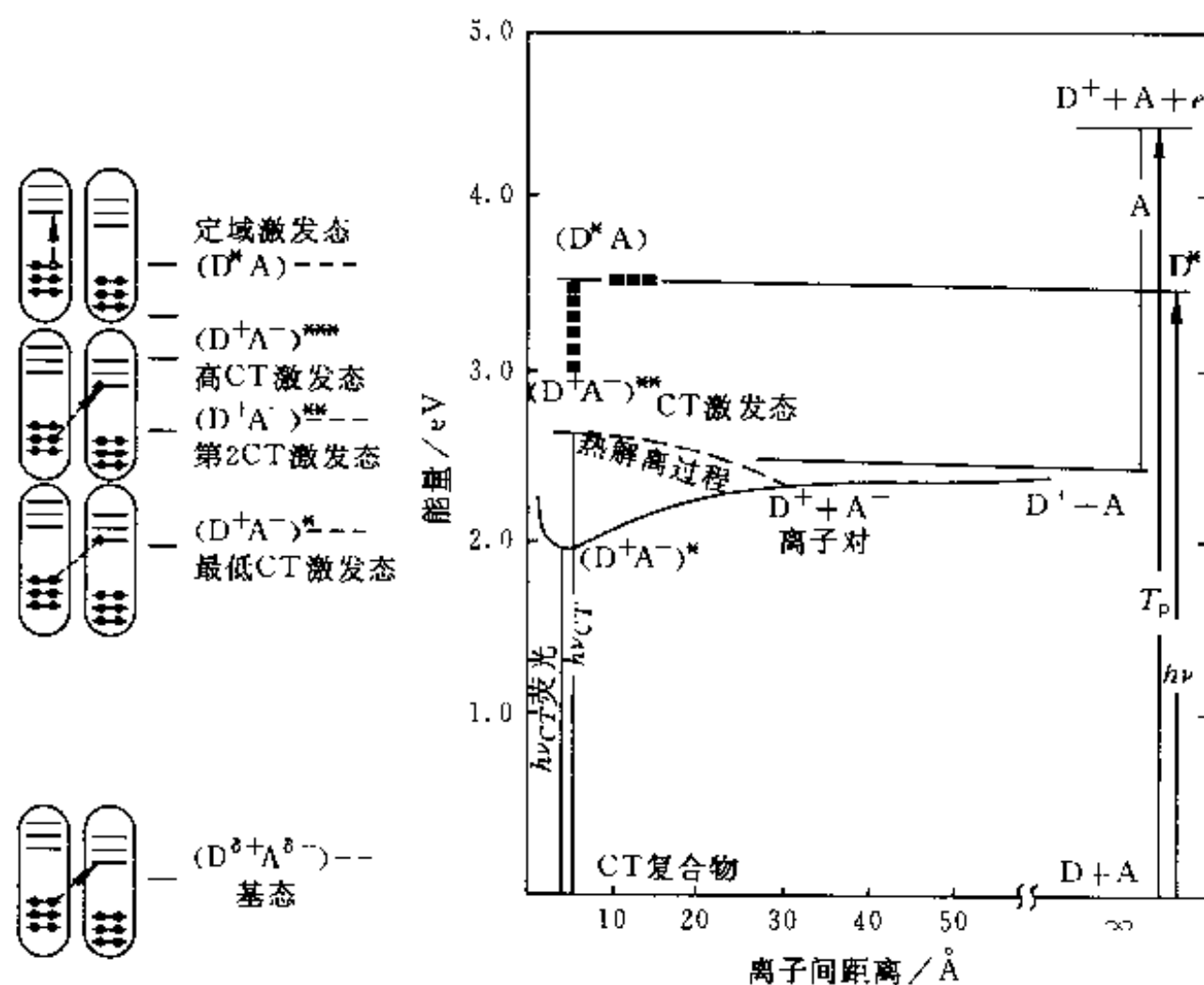


图 4.6.2 聚乙烯吡啶(PVK)(D)和对苯二甲酸二甲酯(DMTP)所形成的复合物及其 CT 吸收带的激发模式图

由上面的讨论我们可以看出,电荷转移型高分子的电导具有强烈的各向异性,通过电子给体(D)和电子受体(A)输运电荷,小分子有机导体就是通过这种机理来导电的。

对于导电聚合物通过大分子内的 π 电子云交叠形成导带。共轭分子键

的方向就是导电方向,如掺杂聚乙炔就是这样导电的。

无论是小分子有机材料还是高分子聚合物,它们的导电性都显示出强烈的各向异性,往往它们的导电性能只是在一个方向,故又称(准)一维导体。

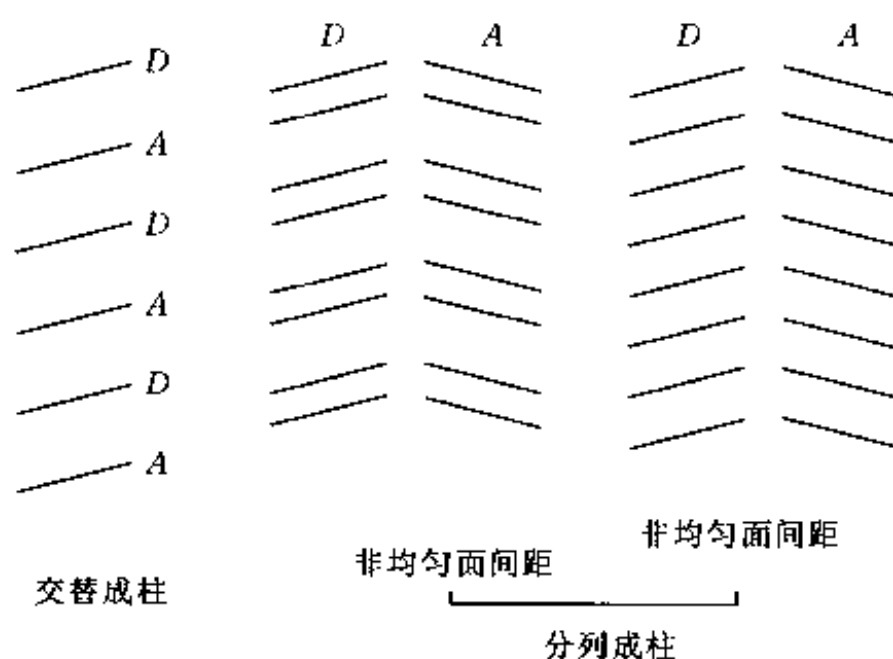


图 4.6.3 沿导电柱方向平面分子的堆砌方式

§ 4.7 共轭高聚合物与分子器件简介

4.7.1 共轭高聚合物的一般性质

有机高分子的几何结构,需用分子构型(molecular configuration)和分子构象(molecular conformation)来描述。所谓分子结构,指的是每个分子的各个原子在空间的排布、各个原子的连接方式、以及它们各自所处的方位及键长和键角大小。图 4.7.1 是环己烷(C_6H_{12})分子的椅式构象和船式构象。

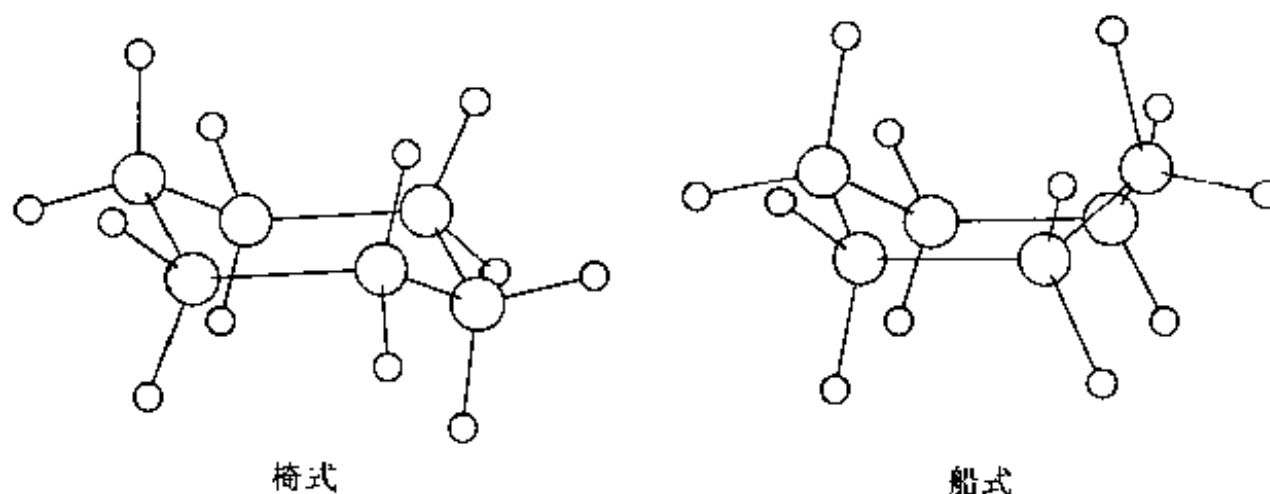


图 4.7.1 环己烷的两种构象

分子的构象,是指分子中由单键连接的原子在键长和键角不变的情况下,因绕轴旋转改变了原子或原子团在空间的相对位置而呈现出的不同的

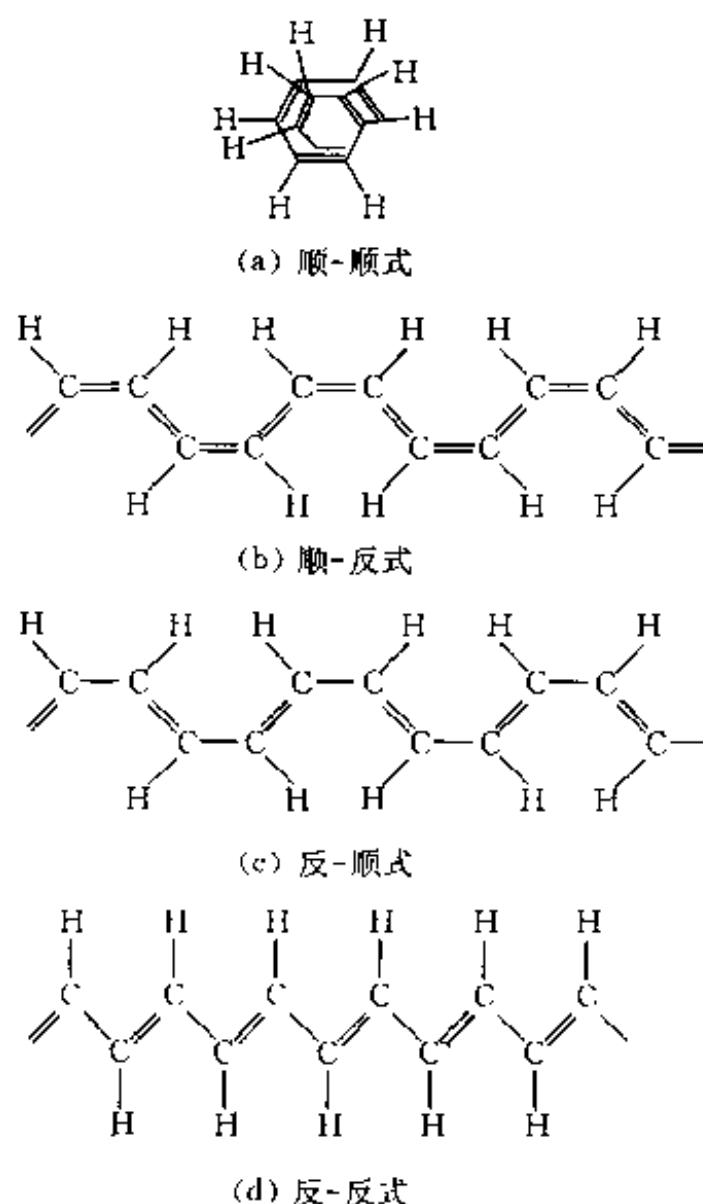


图 4.7.2 聚乙炔的构型和构象

立体形象。反式聚乙炔的二种构象(结构)的基态相同,所以是简并的。在讨论电输运的过程中,有人还提出过构象子(conformons)的概念,这是已激活的载流子加携带的能量和熵的激元。

具有离域 π 键呈现共轭效应的分子称共轭分子,由共轭分子聚合的大分子称共轭高聚合物(conjugated polymer)。共轭体系是指含有多个非定域多重键,且可具有几种结构的分子和自由基的总称,共轭高聚合物就是一种共轭体系。

1. 常见的几种共轭高聚合物

聚乙炔是公认的第一个有机导电高分子材料。1958 年 Natta 等人用 Ziegler-Natta 催化剂首先制备得黑色的聚乙炔粉末。1971 年日本白川英树用 $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{AlEt}_3$ 催化剂制成聚乙炔膜观察到它的两种异构体及顺反异构化反应。经掺杂,聚乙炔 $(\text{CH})_x$ 的电导可以从绝缘体($<10^{-9} \text{ S/cm}$)提高到金属($>10^3 \text{ S/cm}$)。

聚乙炔的室温电导决定于顺式与反式在其中的含量。反式的电导率为 10^{-9} S/cm ($E_g = 0.8 \text{ eV}$),顺式的电导率为 10^{-9} S/cm ($E_g = 1.0 \text{ eV}$)。图 4.7.2 为聚乙炔的构型与构象。

图 4.7.3 为几种具有代表性的 π 共轭导电高分子;掺杂后的电导率列

于表 4.7.1 中。

表 4.7.1 π 共轭导电性高分子的电导率

高分子	导电形式 ^①	电导率 ^② / $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	禁带宽度(E_g) ^③	电离势(I_p) ^④
(1)	P, N	10^5	1.5	4.7
(2) 及衍生物	P, N	5×10^2	1.6	5.0
(3) 及衍生物	P	5×10^7	3.6	3.9
(4)	P, N	$10^2 \sim 10^3$	3.2	5.6
(5)	P	5×10^3	2.5	5.1
(6)	P	10^2	1.0	
(7)	P	10	~ 4	~ 5
(8)	P	$10^2 \sim 10^4$	2.1	5.1
(9)	P	10^{-1}	1.4	4.4
(10)	N	10^{-1}	3.2	(5.8)
(11)	N	10	3.2	6.0
(12)	P	10^0		(6.3) ^⑤
(13)	P	5×10^{-2}		(4.2)
(14)	—	$10^2 \sim 10^3$		

① P 型, N 型分别是由电子受体、电子给体导电的导电性物质;

② 报道的最大值; ③~④ 单位 eV, 包含推测值;

⑤ 非共轭状态值。

2. π 电子近似和 π 电子的特征

共轭高聚合物的主链由碳原子构成, 碳原子中的 4 个价电子分为两类: σ 电子与 π 电子。 σ 电子是定域的, π 电子能在整个大分子间运动。由 σ 能级分裂的 σ 能带在 π 电子能带上几个电子伏特处, 要激发 σ 电子需要 6~8 eV, 而 π 电子则相当容易激发。通常情况下 π 电子与 σ 电子相互作用很小, 在讨论共轭聚合的物理化学特性时, 常常只讨论 π 电子状态, 为此, 这种处理方法又称 π 电子近似。共轭高聚合物中的 π 电子有以下的一些特征: ① 共轭高聚合物的禁带宽度一般为 1~3.5 eV; ② 共轭高聚合物容易被氧化(给出电子)或还原(接受电子), 在发生以上过程时伴随有电荷的转移; ③ 由于有大 π 键, 所以载流子的迁移率比较大; ④ 载流子的类型实际上不是自由电子或空穴, 而是极化子、孤子之类的准粒子(quasi-particles)。图 4.7.4 为聚合物中能带结构的模式图。

4.7.2 共轭高聚合物掺杂

1. 共轭高聚合物掺杂的特点

向聚合物中添加受体或给体杂质的反应称“化学掺杂”。共轭高聚合物

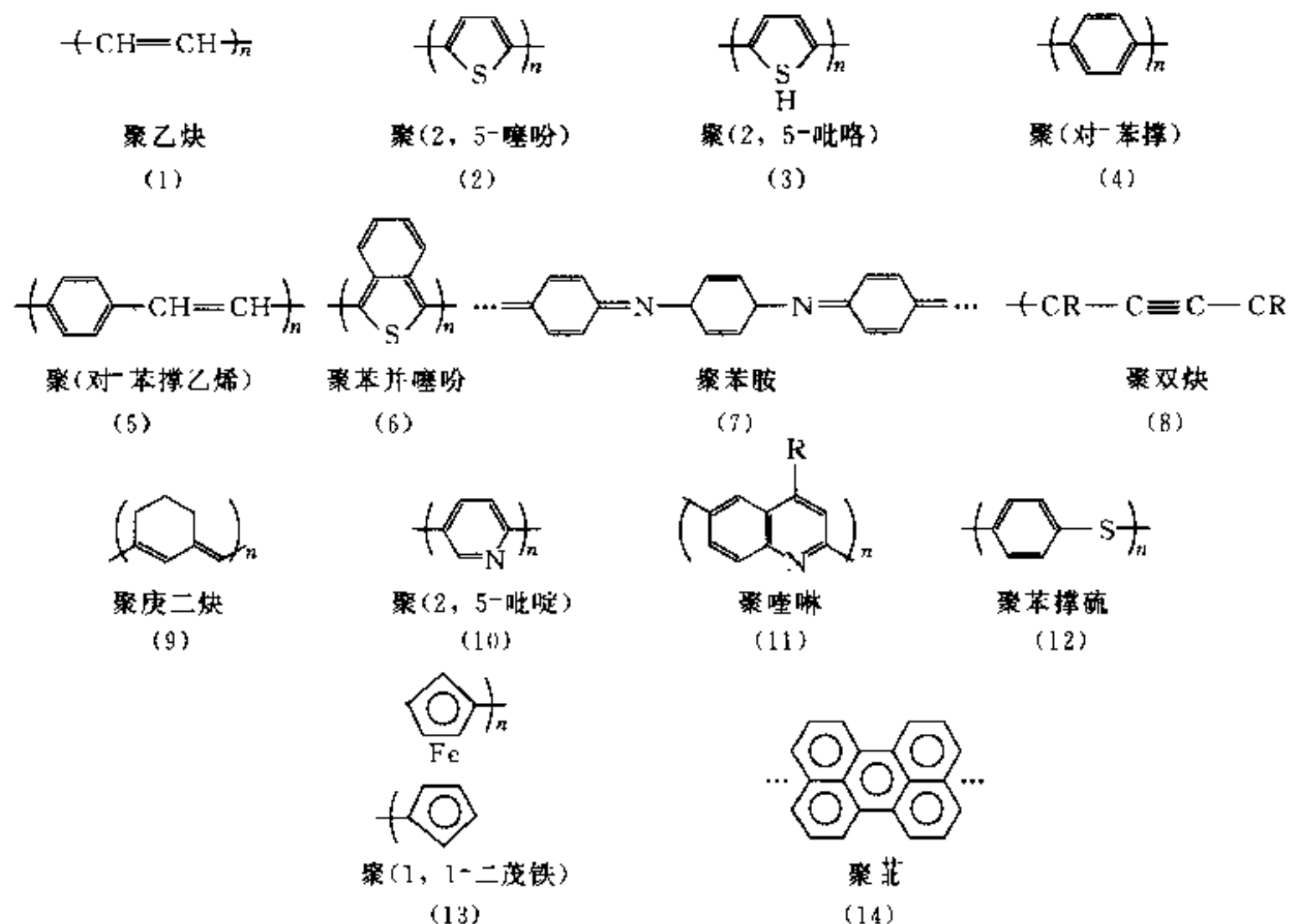
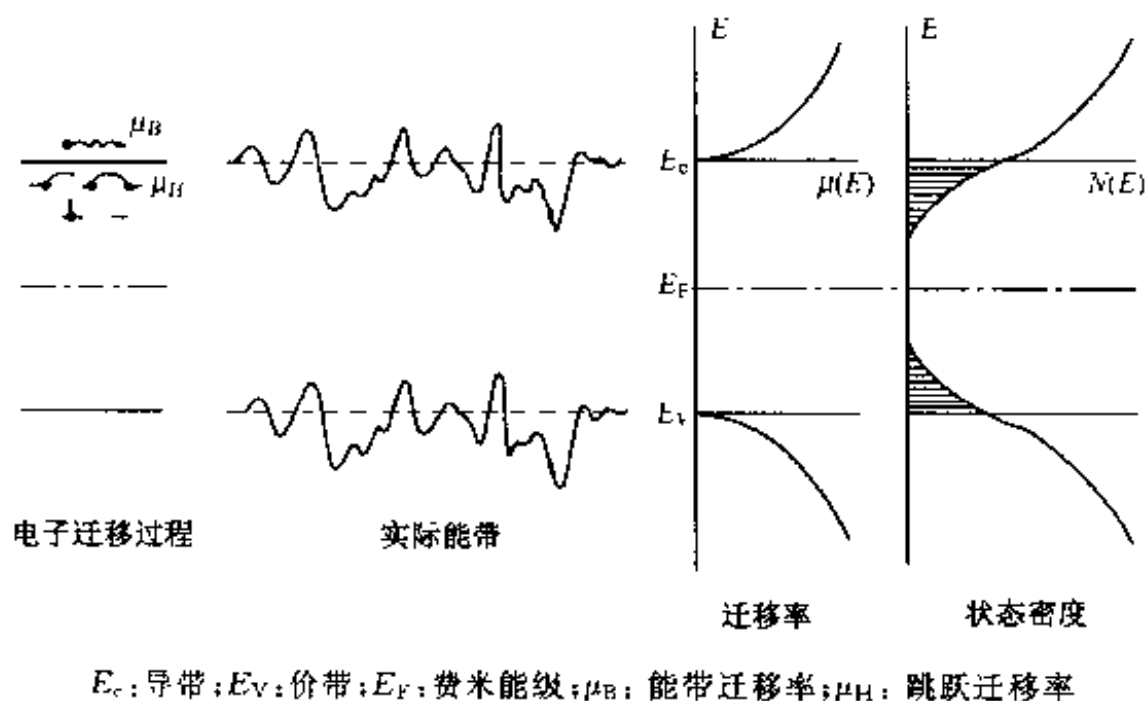
图 4.7.3 典型的 π 共轭导电性高分子

图 4.7.4 聚合物中能带结构的模式图(由无定形半导体类推)

的掺杂与无机半导体材料中的掺杂有明显的不同。在锗、硅等元素半导体中,杂质浓度一般为 $10^{-6} \sim 10^{-10}$ 的量级,在共轭聚合材料中其杂质浓度可以高达每个聚合物单元链节为 0.1 个杂质原子,而且这种掺杂是不均匀的,杂质不像在半导体中那样要占据一定的格点,而是“插入”键间,它的导电过程是经共轭链和杂质原子间的电荷转移的方式进行的。所以,与其说是掺杂,还不如说是“插入”更为恰当。

2. 掺杂共轭高聚合物的能带

共轭高聚合物 π 电子的禁带(能隙)不宽,所以它的电离电位小而电子亲合力大。这意味着它可以较容易地与某些电子受体(受主)或电子给体(施主)之间发生电荷转移,这种过程的能带表示如图 4.7.5 所示。图中 LUMO 表示最低未占据分子轨道的能量;HOMO 表示最高已占据分子轨道的能量。聚乙炔的 $E_g < 3\text{eV}$,根据掺杂的程度,它的导电性能可以从半导体转变到金属。

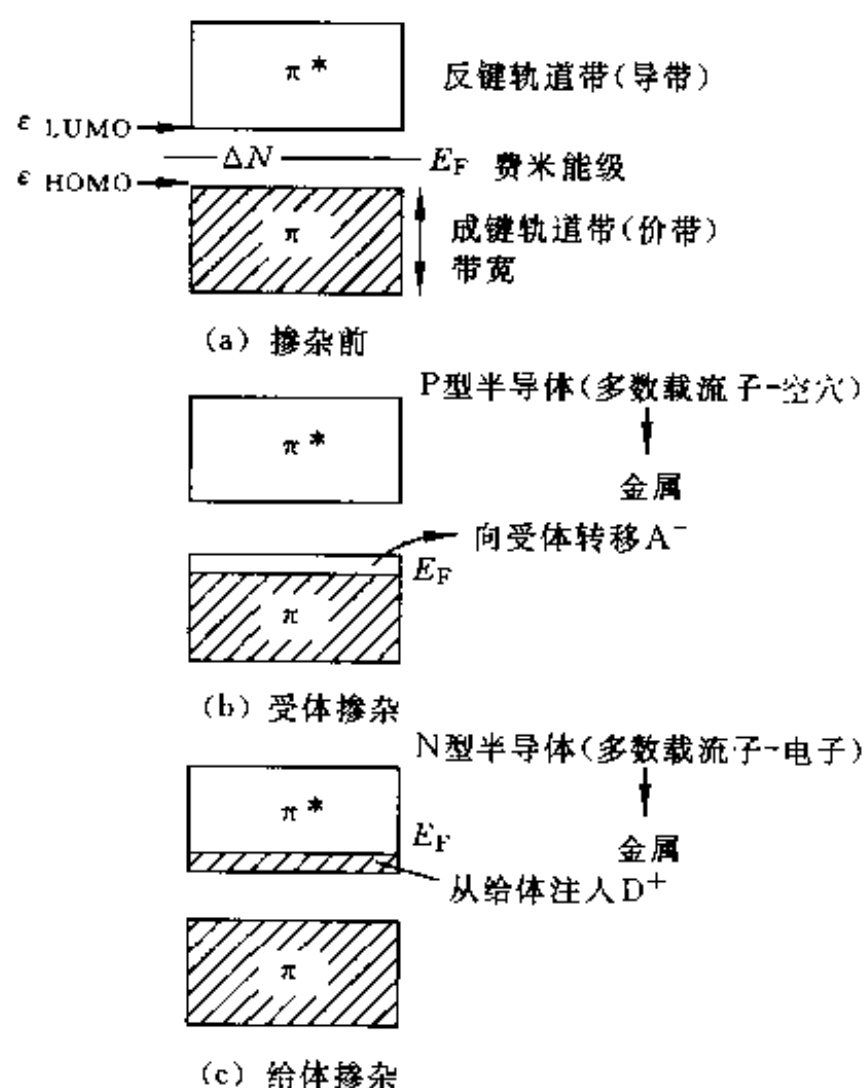


图 4.7.5 化学掺杂引起能带变化的模式图

I_2 、 Br_2 、 BF_3 、 AsF_5 易接收电子成满壳层结构(路易斯酸),它们在共轭高聚合物中起受体的作用;Ba、Li 等碱土金属或碱金属原子容易失去电子,所以它们在共轭高聚合物中常作为给体,而起到增加电导的作用。实际的掺杂工艺是将 $(\text{CH})_x$ 膜在已知蒸汽压的挥发杂质下(如 I_2 、 Br_2 、 AsF_5 等),保持到所需要的电导率后,除去掺杂蒸气, $(\text{CH})_x$ 膜就基本上保持该时的电导率。

表 4.7.2 一些导电聚合物的有关数据

共轭 聚合物	E_g /eV	电离势 /eV	掺杂电导率 /(S/cm)	理论估算值 /(S/cm)
PPP	3.6	7.45	10^{-1}	10^{-1}
PT	1.71	7.01	10	8.5
PPY	2.99	5.68	10^2	78.3

对于共轭高聚合物,只有禁带较小能带较宽时,才能有较高的导电性。表 4.7.2 所列是一些共轭高聚合物导体的有关数据。

日本学者采用在苯结构上聚合乙炔外延聚合法,获得定向聚乙炔,经掺碘后电导率达到 2200S/cm。据报道,聚乙炔的电导率最高可达到 1.7×10^7 S/cm。

3. 掺杂机理

至今为止,共轭高聚合物中的掺杂过程中的物理化学过程仍不很清楚,图 4.7.6 为碘掺杂聚乙炔的插入模式图,可以认为,掺杂时高聚合物链与杂质间发生了电荷转移。

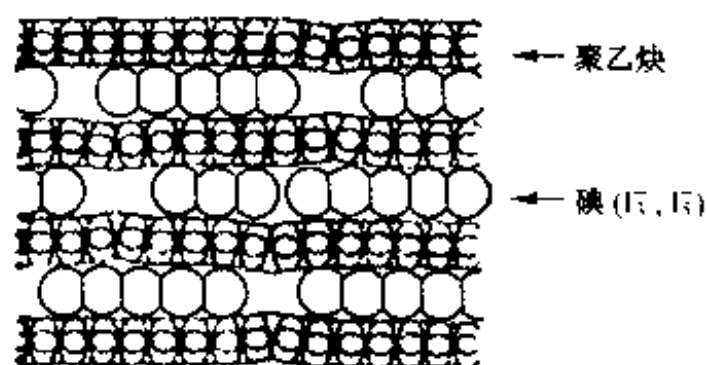
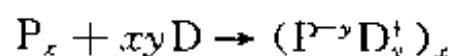
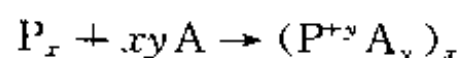


图 4.7.6 碘掺杂聚乙炔的插入模式图

以 P 表示共轭高聚合物的基本单元, A 表示电子受体(受主), D 表示电子给体(施主),化学掺杂可用下述电荷转移来表示:



P_x 表示聚合度。由上式可见,虽然施主或受主给出了一个或接受了一个电子,成为正离子 D^+ (或负离子 A^-),但共轭高聚合物中每个单元链节(P)却只有 $y(y \leq 1)$ 个电子转移。这种部分电荷转移是共轭高聚合物掺杂的特征(故杂质含量可以相当高),也是共轭高聚合物能产导电的重要原因。

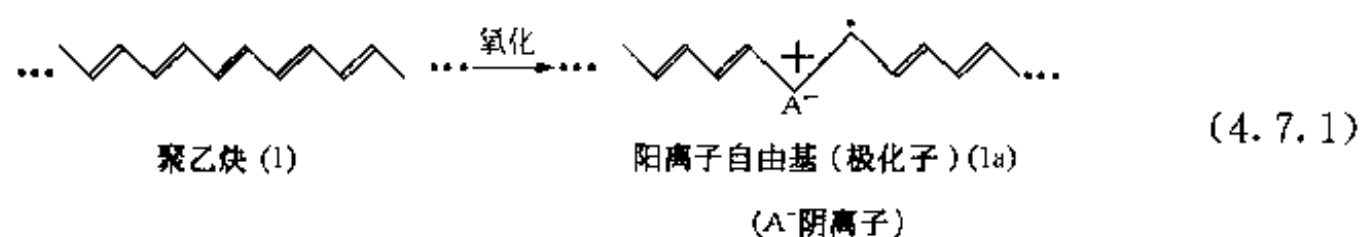
在掺杂过程中电荷的部分转移,使得在杂质附近的共轭键发生形变,致使 π 键的有效共轭长度发生变化,这已从拉曼谱分析中获得证实。键的形变也反映在晶格畸变上,这能导致电子极化子(带负电)和空穴极化子(带正电)的产生,当它们结合时就成为激子或中性极化子。

4.7.3 共轭高聚合物中的导电机理

实验表明,只有加入的掺杂剂浓度达到一定值后,共轭高聚合物才能变成导体。前面我们已从唯象的角度对共轭聚合物的掺杂效应给予了解释,下面我们将从链的角度来讨论共轭高聚合物中的导电机理。

1. 共轭高聚合物中的极化子极

主链有 π 共轭体系的聚合物经过氧化、还原,可使其具有导电性。例如有下列反应过程:



通过式(4.7.1)中的(1)反应,在 π 共轭高分子中产生正电荷中心,与阳离子成对形成络合物。通过式(4.7.1)中的(1a)反应,正电荷通过双键的重组能够很容易地沿着高分子链移动,从而使高分子成为导体。

若在式(4.7.1)的反应中,应用 I_2 、 AsF_5 、 FeCl_3 等作为氧化剂,则(1a)的对应离子 A^- 变成 I^- (或 I_3^- 等多碘离子)、 AsF_6^- 、 FeCl_4^- 等。这些氧化剂(或阴离子)称为掺杂剂。

在式(4.7.1)表示氧化的情况下,如果在 π 共轭高分子中添加 Li 、 Na ,就会在主链中生成相当于阴离子自由基的负电中心,它与 Li^+ 成对。

对于受体的掺杂剂,它使链电离之后,成为极化子(自由基正离子)。这个极化子往往被“钉在”电离位置,对电导并无明显贡献。随着掺杂浓度的增加,极化子的浓度增大,这时极化子进一步电离,产生双极化子(双正离子)。极化子是共轭键上的一种亚稳定态,化学家称此为离子自由基。与电子受体进行电荷转移反应所生成的离子自由基是带正电荷的极化子(P^+),而与给体反应生成的离子自由基则是带负电荷的极化子(P^-)。由于极化子带有电荷,当它们沿共轭链作定向移动时(双极化子还可在链间跳跃),能对电导作出贡献。

2. 反式聚乙炔中的孤子

反式聚乙炔有双重简并结构,在异构化过程中生成的不成对电子,可以稳定地存在于两个简并态的交替处,这种不成对的电子可以用电子自旋共振(ESR)检测到。由于它处于两个简并态的交替处,故称为“相结”(phase kink)、畴壁(domain wall)或中性孤子(soliton, solitary wave)。中性孤子的位置在能隙中,位于比HOMO的离子化能量小 Δ 、比LUMO电子亲和力大 Δ 的位置上,故它容易与受体或给体发生电子交换。

为了简单起见,假定完全未成对自旋局限在一个(CH)单元上,由子形式上这个电子并不参与任一相邻(CH)单元 π 键合,因此可以认为此电子定域于非键合 π 分子轨道上。由于非键合 π 分子轨道应位于 π 和 π^* 分子轨道中间(如图4.7.7所示),所产生的自由自旋的能级,在两个简并态(A和B)交界处的定域非键态,称为“中性孤子”。同样,若电子被移去形成一个碳正离子,就产生了一个位于能隙中间的“正孤子”(图4.7.8)。

相反,如果把一个电子加到中性孤子上(例如有钠对 $(\text{CH})_x$ 进行N型掺杂),形成一个稳定的碳负离子,能隙中央的状态为两个电子占有,于是产生一个“负孤子”(图4.7.9)。必须指出,没有掺杂的 $(\text{CH})_x$ 中热激发的中性孤子数目极少,难于观察到。正(或负)孤子,无需先有中性孤子,也可以通过掺杂来获得,如图4.7.10所示。

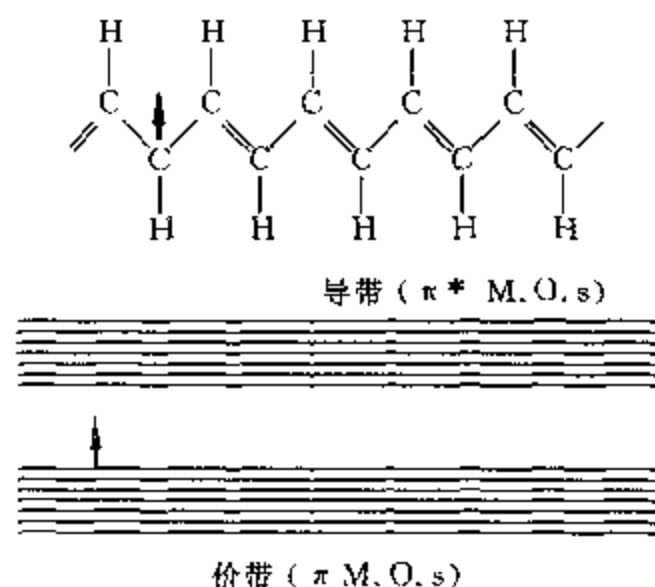


图 4.7.7 反式 $(\text{CH})_x$ 中的中性孤子定域于非键合的 x 分子轨道上的自由基的示意图

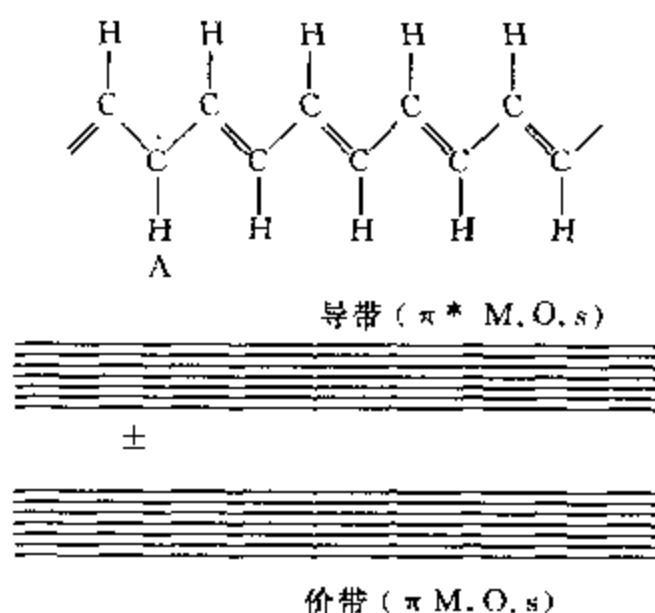


图 4.7.8 反式 $(\text{CH})_x$ 中的定域于不成键 π 分子轨道上的正孤子(碳正离子)示意图

因此,假定一个无缺陷的(反磁的)反式 $(\text{CH})_x$ 链段与两个 P 型掺剂 A 反应,如果氧化过程中键的交替的方向不发生变化,那么将从两个不同的填满的 π 键上各拉走一个电子,结果形成了两个半满的 π 成键分子轨道,每一个未成对电子并各与一个单位正电荷相关连。因为这些分子轨道仍是键合的,如图 4.7.11 所示。所以,这一过程将导致形成两个各自带有一个未成对电子。计算表明,正空穴及与其相关的电子能量实际上略高于价带的顶部,这是因为移去电子及同时产生的正电荷导致了 p 键体系的畸变。每一个这种正空穴与未成对电子的组合即为正极化子。如果这种正极化子是稳定的,那么 P 型掺杂(氧化)过程应产生未成对的电子;然而,实验上并未发现这种未成对的自旋子。如图 4.7.11 下部所示,随着形式上碳-碳双键的重排,电子也发生重排,得到了反键的链段。从化学角度来看,这表明在一个共轭键段中的两个未成对电子是不稳定的,所以往往会结合成一个电子对键。由于反式 $(\text{CH})_x$ 的高度对称性,正电荷是以正孤子形式留在非键

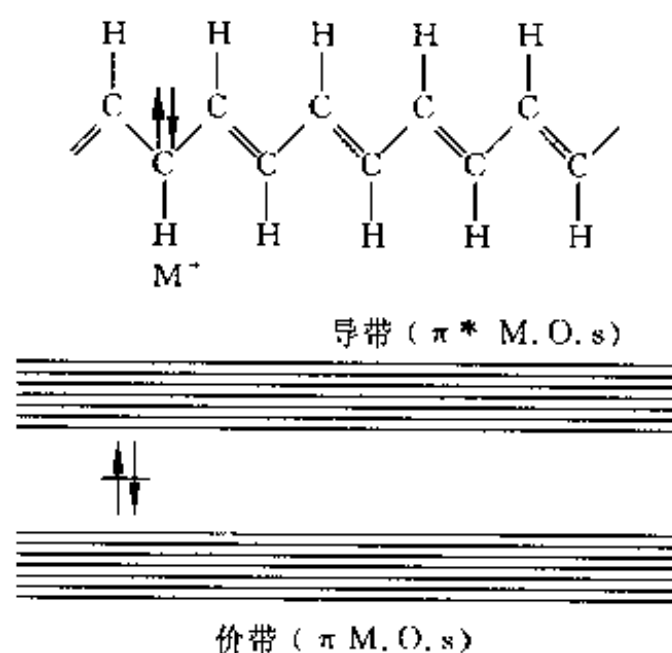


图 4.7.9 反式 $(CH)_x$ 中的定域于不成键的 π 分子轨道上的负孤子(碳负离子)的示意图

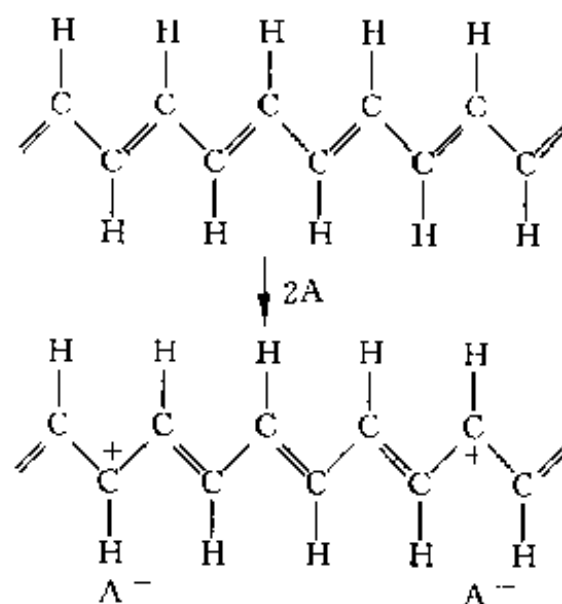


图 4.7.10 反式 $(CH)_x$ 进行 P 型掺杂时不产生 Curie 或 Pauli 自旋的示意图

π 分子轨道上。因此,从正极化子到正孤子的转化,导致了正的空穴从略高于价带顶部上升到能隙中间的状态,从能量上看,这种结构是有利的。

在前面的讨论中,我们假定孤子定域于一个 (CH) 链段单元上,但详细的计算表明,当孤子延展于大约 15 个 (CH) 单元范围时,总能量为最低。所以对一个正孤子来说,虽然最大电荷密度会邻近于负离子 A^- ,但约 85% 的电荷实际上对称地分布在它两边共约 15 个 (CH) 单元上。从定性的角度来看,根据从对称性的考虑,形式上定域在一个 (CH) 单元上的 $p\pi$ 原子轨道的正电荷,实际上总会与相邻 (CH) 链段的 $p\pi$ 原子轨道间有相互作用,如图 4.7.12(b)所示,这使非键的能隙中间态离域于多个键长上,这些正电荷或负电荷的离域态对稳定孤子有重要作用。

显然,在孤子的中央附近键长会发生很大的畸变,因为孤子中央的这些键将担负调节形式上具有相反的单、双键交替的 A、B 链段键长的任务(见

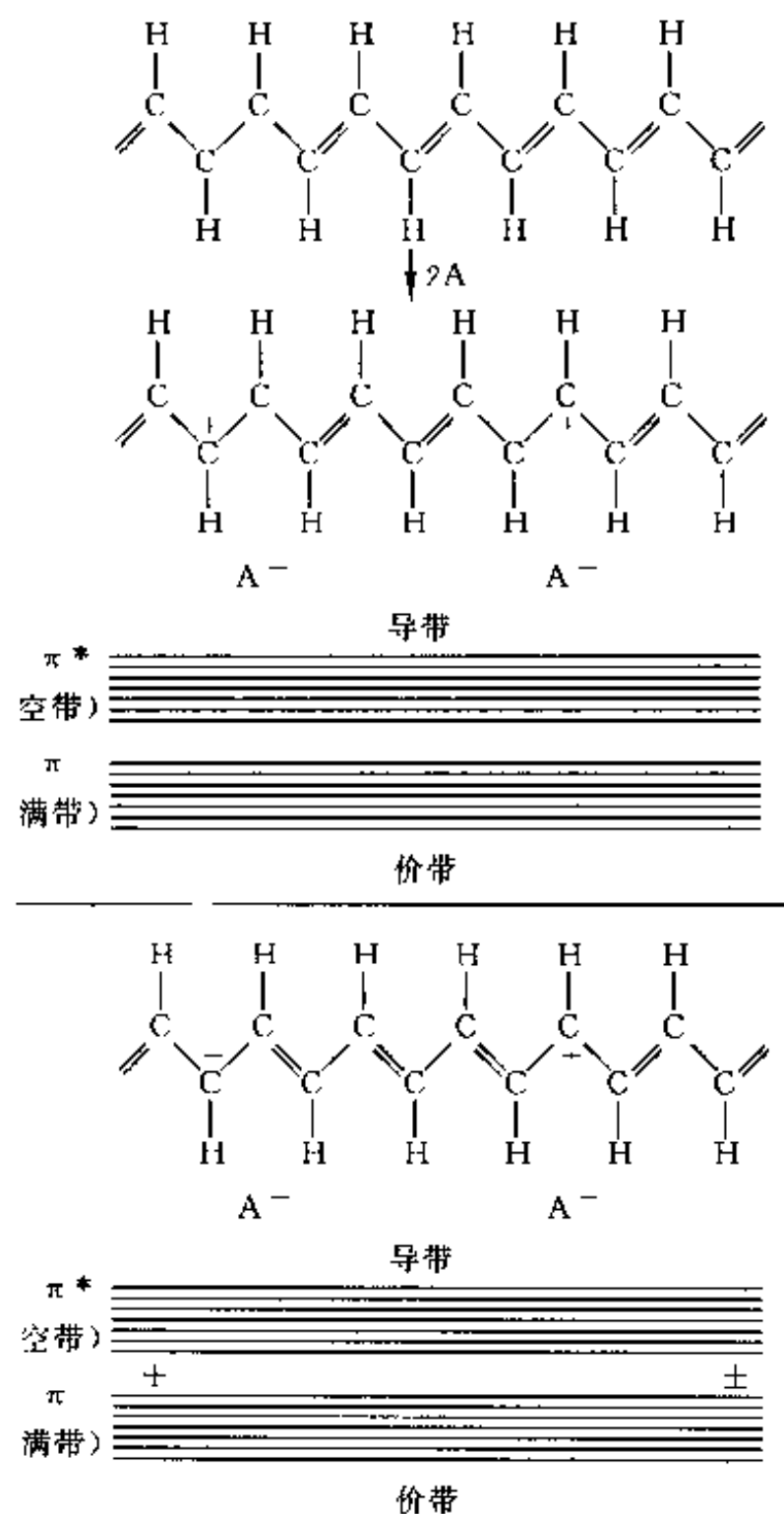
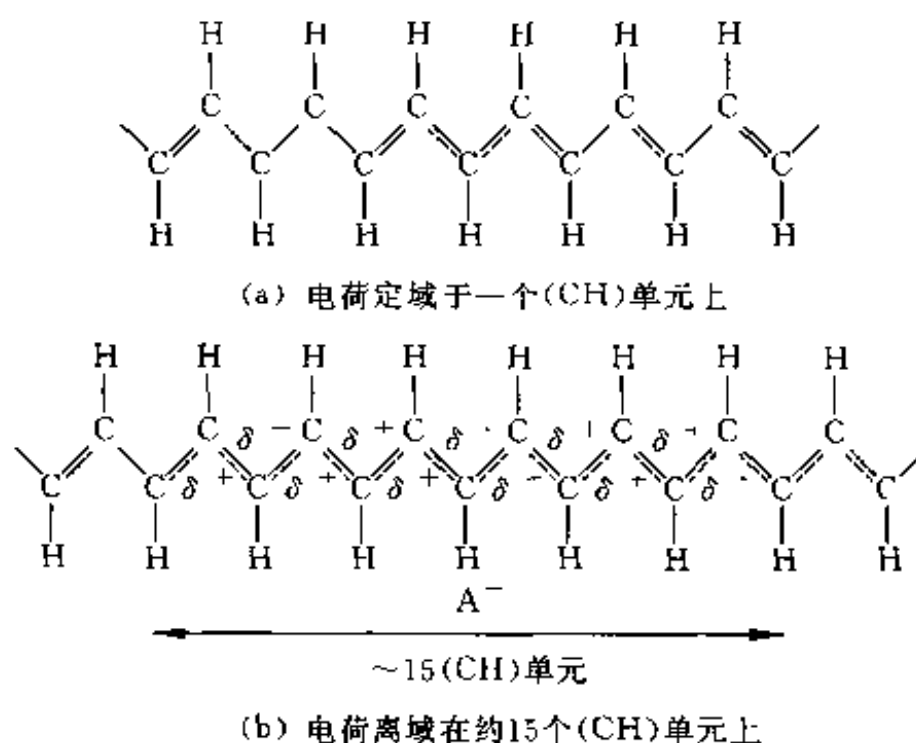


图 4.7.11 反式(CH)_x链段 P 型掺杂(氧化)时形成两个(顺磁性)正极化子及两个正级化子转化成两个(反磁的)孤子示意图

图 4.7.12(a))。畸变一个键的能量是正比于畸变程度的(一般是平方关系),如果畸变发生在 n 个键段上,则畸变能一定比集中在一个键段上为小。因此,如果畸变发生在如图 4.7.12(b)所示 n 个键上,就会产生一个正孤子或畸壁,把(A)畸和(B)畸隔开,则体系将变得比较稳定。在这些畸壁内(实际上在中心附近),C-C 键长趋于相等。因此可以认为,P 型掺杂(CH)_x可看作由稳定的离域聚碳正离子所组成,而 N 型掺杂的(CH)_x由稳定的离域聚碳负离子所组成。

理论计算得孤子的形成能为 $2\Delta/\pi$,有效质量是电子的自由质量的 6 倍,键上的迁移活化能较小,仅为 0.002eV,这意味着在键上的孤子的迁移性能会很好。一个孤子的正电荷或负电荷分布在大约 15 个(CH)单元上,可以将其看作掺杂至 $100/15=6.67\%$ 的聚乙炔链段。因此,当(CH)_x

图 4.7.12 在反式 $(\text{CH})_x$ 中正孤子离域的示意图

均匀地被掺杂到 6.67% 时,所有的 $(\text{CH})_x$ 链段应该都有孤子存在,它们正好相互接触或交叠。这时所有的碳-碳键长趋近相等,所以系统应该具有金属的特性。实验也证实,当掺杂浓度达到约 7% 时, $(\text{CH})_x$ 的能隙消失,材料呈现金属的电、磁性质。

通过上面讨论可知,孤子是介于 AB 简并态(相)之间的一种状态;如果是在 BA 之间,则称为反孤子。当正-反孤子相遇时,则发生湮灭。综上所述,孤子是反式聚乙炔分子单双键交替结构的一种激发态,它既有波动性又有粒子性,既容易产生又容易运动。荷电孤子在运动时能对电导作出贡献。而极化子是由一个中性孤子和一个荷电反孤子或者一个荷电孤子和一个中性孤子接近到一定程度而产生的一个新束缚态。其能量高于单个孤子却低于孤子-反孤子对。因此,当外来扰动仅仅引起局部相转变时,最可能的激发态将是极化子而不是孤子-反孤子对。

3. 孤子和双极化子在分子间的传播

导电高分子至今大部分是多晶或更复杂的结构。导电高分子除了上述分子链内的电荷传递外,聚合物的导电过程还必须有分子链间的电荷传递,但这类导电的确切机理目前不很清楚。

PDA 是一种可以得到较大晶粒的导电高分子材料。实际上它也是由纤维束交替排列的,其单链的平均长度约 500\AA (50nm)。因此只有在链间输运才能产生电导。

20 世纪 80 年代以来,人们对共轭高聚合物中的导电机理提出过很多设想。对于简并的反式聚乙炔,人们认为最可能的机理是孤子。这是一种存在于共轭 π 电子系统中的波,其能量集中,传播稳定,可以准确而有效地传播信号(或电流),在链的交界处有一定的穿透率,因此可能使材料导电。

对于基态非简并的共轭高聚合物电荷的传递,是双极化子的链间跳跃。

图 4.7.13 是 PPP 中双极化子在链间运输的示意图。

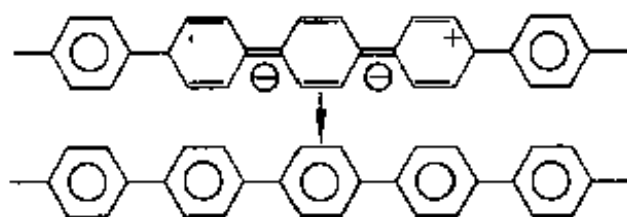


图 4.7.13 双极化子的链间跳跃

如果某一链上有一双极化子,它能跳到邻近的另一链上,使该链成为完整的苯环结构,该双链被杂质感应而发生电离,生成极化子与双极化子,此链上的双极化子又会向另一链跃迁,这样,在外场作用下电荷会定向跳跃而传导电流。

磁化率的测定结果表明,在聚乙炔中,孤子是主要载流子。然而,聚对苯、聚噻吩和聚吡咯中,极化子、双极化子对电导起着重要作用。

4.7.4 TCNQ 性能简介

1. TCNQ 的一般性质

四氰乙烯 TCNQ 又称四氰基苯醌对二甲烷,是 1952 年美国杜邦公司 R. E. Hecker 首次合成的一个氰碳化合物。其结构式见图 4.7.14。

这是一个平而共轭结构的分子,由 6 个 C 和 4 个 H 组成,在 C-N 分子平面上,有 4 个 π 键并和骨架 σ 键混合。

当时研究四氰乙烯的目的是为了得到类似聚四氟乙烯那样高强度,高绝缘性能的材料。但是“歪打正着”,却开发出一类导电材料,并具有非凡的电、光、磁等特性。

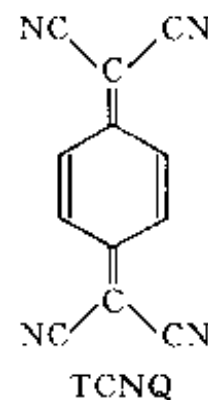
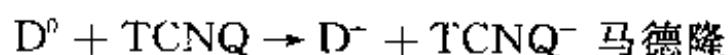


图 4.7.14 TCNQ 分子结构

由 TCNQ 与一些过渡元素、1B 族 Cu-Ag 等生成的一种电荷转移复合物(CT 复合物)引起了人们极大注意。因为 Cu、Ag 与其他元素相比,具有适中的电离能和较大的离子半径,由它们形成的 TCNQ 阴离子基盐,能在外场作用下产生相变,这样可以用来作各种电流控制的双稳态开关。

M. Pope 发现,许多 TCNQ 的重要性质与其中的电荷转移程度(常用 ρ 表示)有密切关系。 ρ 的大小决定于施主(给体)的电离能、盐类的结合能(即库仑能或马德隆能)。D-TCNQ 的电荷转移过程如下:



$$\rho = 0 \qquad \rho = 1$$

设 I 是 D 的电离能, A 是 TCNQ 的电子亲合能,马德隆能 E_M 是组成离子晶体的结合能,CT 的结合能为 $E(\rho) = -\rho[E_M(\rho) - (I - A)]$ 。

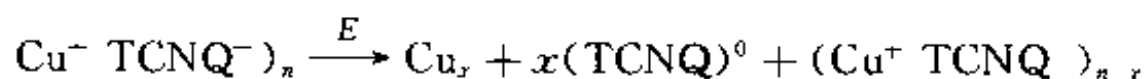
碱金属具有较小的电离能与离子半径,由它们与 TCNQ 的结合体为

$\rho=1$ 的离子型;而 Cu 和 Ag 的电离能适中,离子半径大,所以在外场作用下,容易从 $\rho=1$ 的离子型盐转移为 $\rho<1$ 的不完全电荷转移盐。

2. Cu-TCNQ 电开关存储特性

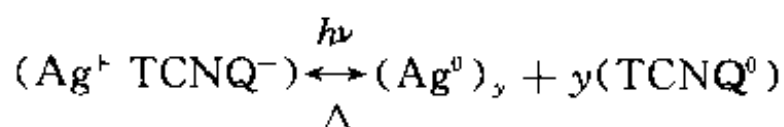
这种器件的结构为:Cu/CuTCNQ 薄膜($5\mu\text{m}$)/Al。当电场 $<3\times 10^3$ V/cm 时,初始态为高阻($2\text{M}\Omega$)是一种关态。低压时电压-电流基本上是线性的,当略超过阈值电压 V_{th} 后,电流迅速增大,器件由高阻态转入低阻(约 200Ω),称开态。

外场撤除后是否发生低阻态恢复为高阻态,主要决定于短期内外场施加时消耗在 CuTCNQ 薄膜上的能量。如果能量不高,则外场撤除后器件恢复到高阻的开态,这就是一种阈值开关;如能量足够高,则不能恢复到起始状态,器件呈现出有储存效应。如要让它恢复到高阻态,一般可以加大脉冲电流,将低阻态“擦除”,其反应式为:



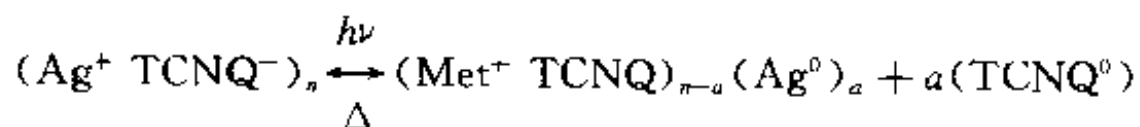
3. 金属(Met)-TCNQ 薄膜的光电开关及存储效应

光照下金属-TCNQ 薄膜能发生由完全电荷转移盐向不完全电荷转移盐的相变。因此可以用作光电器件。强光照度下金属-TCNQ 薄膜的光储存过程如下



在 AgTCNQ 薄膜中产生了充分的由完全电荷转移向不完全电荷的相变。强光照度下的相变产物相当稳定,往左的反应只有在特定温度下,对薄膜进行一定时间的热处理才能发生。

在低光照度下



薄膜由完全 CT 到不完全 CT 的部分相变。薄膜的高阻态变为低阻态,通过加热 Δ ,使上式往左进行。

有人曾用 YAG(掺 Nd)脉冲二倍频和 780nm 、 30mW ;GaAlAs 半导体激光器,实现对 AgTCNQ(激光脉冲 $100\mu\text{s}$)的写入阈值 $15\sim 29\text{mW}$ 最多可写 15 次;Cu-TCNQ 写入阈值 $8\sim 16\text{mW}$ 最多可写-擦 50 次。Cu-TCNQ 的电导对 NO_x 所体敏感,可用作气体传感器。

4.7.5 分子电子器件简介

1. 什么是分子电子器件

硅技术一直是半导体微电子工业的主体。过去 30 多年来硅技术的发展使世界进入了一个信息时代。为了满足日益增长的信息技术的需

要,硅芯片的集成度将更高、速度更快、功能更强、可靠性更高、功耗更低和价格更便宜。30年来硅技术一直依照按比例缩小原则和遵守 Moore 定律(每 18 个月集成度提高一倍)。目前人们正在研究 $0.1\mu\text{m}$ 工艺和集成度达到 1G 晶体管芯片的生产技术。一般认为,在今后一定时间内, Moore 定律仍将适用,所以集成电路将进一步缩小器件线条尺寸,提高集成度。有人估计,到 2010 年微电子的主流技术将达到:硅片直径为 12~16 英寸, $0.1\mu\text{m}$ 工艺,实验室水平可达到 $0.05\mu\text{m}\sim 0.07\mu\text{m}$ 。根据最近一个资料上报道,贝尔实验室的马丁预测,到 2010 年, $0.07\mu\text{m}$ 的芯片可能会实用化,这时每个单芯片容量可达 40 亿只晶体管。对于硅材料来说, $0.01\mu\text{m}$ 工艺在硅片上是可以办得到的,所以在短期内硅技术还不会走到尽头,仍有旺盛的生命力。

但是器件从 20 世纪 70 年代 16kb DRAM 到今天 1Gb DRAM,器件尺寸一直在缩小,但总得有个极限,近 10 年来人们一直在争论到底极限尺寸应该是多少。目前纳米技术已可以在 10nm 范围获得低维结构的量子线和量子盒(阱)。量子盒与其说是半导体晶体,还不如说是一个大分子,因此,由分子电子器件为主的分子电子学必须安排到日程表上来。

分子电子器件是应用具有一定功能的分子,在分子或超分子尺度范围内构成一定的系统(有序系统),通过分子层次上的物理作用和化学作用完成信息的检测、处理、传输和存储等功能。

分子电子器件除可以缩小尺寸,加快运算速度外,更重要的还表现在以下几个方面:①分子结构具有多样性和可剪裁性,容易实现分子间的连接,而且可以通过外加信号控制来改变这种连接;②采用分子组装技术可以比较容易地获得亚微米结构,理论上讲,其极限可达到单个分子或原子的精度;③分子电子器件易于与传感器或生物体兼容,为仿生信息系统和智能化系统提供了可能性。

分子器件近期研究的重点是:功能材料、元件和器件模型基础研究。远期研究的目标是分子计算机系统。目前已经知道很多有机聚合物和金属配位化合物适于作分子电子器件,具体有:①有机导电材料;②有机光致变色和电致变色材料;③非线性光学材料(如对硝基苯胺 $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$);④压电、铁电材料及热电材料;⑤液晶材料(芳环的棒状结构分子 $\text{CN-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_3$)等。

现有已经初步肯定,人脑与电子计算机有明显区别,它的 CPU 不是一个而可能是几个。有人认为,用现有的电子计算机系统,可以模拟人脑的思维过程,但由于电路复杂,所需的功率大概相当于一个中型发电厂,而且运算的时间也大大超过人的思维过程。大家都知道,人脑所消耗的功率甚少,这可能与分子电路的极低功耗有关。

2. 分子电子器件组装技术

研究分子电子器件必须对功能分子进行组装,使之成为有序系统

或结构,显然这不能采用一般的工艺,目前制备有序分子集合的技术有以下几种:

(1) LB膜技术

将具有一端亲水、一端亲油的两性分子在水面上形成有序的紧密单分子膜,利用端基的水亲水、油亲油的特性,将单层膜移到固体基片上。进行多次提拉(挂膜)可积累成多层膜,可以实现膜厚从几个埃的单层膜到几十纳米的多层膜。通过交替挂膜,可以形成不同分子层交替的各向异性三维有序结构,这就是所谓的分子设计和分子剪裁。

LB膜中分子间的作用力是范德瓦耳斯力,这是一种较弱的长程力,所以在挂膜时不能受到振动。实际上LB膜相邻层间分子不易中心对准,所以LB膜的稳定性较差。目前正在将LB膜技术与聚合工艺结合使用,以增加薄膜的稳定性。

(2) 化学自组装技术

自组装(self-assembly, SA)技术是将基片浸于含功能分子溶液中,通过固-液相界面反应而形成化学键连接的SA膜,多次反应就可以形成多层膜。SA膜对热、时间、压力的稳定性和化学环境的安定程度,远远超过LB膜,在垂直方向上分子的对准程度也非常好,若预先对基片表面进行刻蚀(将某些地区保起来)可以获得平行于膜方向的超晶格结构。

SA技术目前在先驱体材料的制备上受到很大的限制,目前倾向于将SA技术与LB膜技术结合起来,组装分子电子元件及材料。

(3) 分子束技术

分子束(MBE)技术是目前微电子工程中经常用于制备薄膜和超晶格的一种主要工艺技术。这种技术主要用于制备无机材料。如果要制作有机材料和生物材料,从原理上是可行的,但对设备有特殊要求,层与层间的对准也有一定的难度,在稳定性方面仍不如SA膜,而且成本高。

(4) 扫描隧道显微镜技术

扫描隧道显微镜技术(STM)是20世纪80年代出现的一种表面分析设备,利用隧穿效应研究表面原子、分子的排列,近年来发展为原子级水平上的分子组装技术。这种技术主要利用STM装置中的针尖对样品间存在的范德瓦耳斯力、静电力等,将表面原子或分子按照人们的意图进行有目的的排列,这就可以获得预先设计的分子结构的材料。据报道,英国科学家已用这种技术研制出具有开关特性的复杂分子。

(5) 分子识别技术

这种技术的基本设想是以分子为材料,模拟生命体内抗原与抗体相应的分子识别功能。DNA(核糖核酸)是一种双螺旋的有机自组配结构,1988年诺贝尔奖获得者Lehn将 Cu^{+2} 离子和适当线性聚合吡啶配体键合,得到类似DNA双螺的无机自组配结构。这种分子识别技术可能在蛋白质和生物材料的分子电子器件中获得应用。

3. 分子电子元件简介

分子电子元件是组成分子电子器件的基础,下面简要介绍正在研究中的分子电子元件。

(1) 分子导线

分子导线是分子元件内部与外部连结的纽带,它起着传输信息的作用,目前主要使用共轭高聚合物材料。用自组装技术制备的四层聚乙炔分子导线,电导率可达 40 S/cm ;美国科学家已制造出长度为 7.50 nm 的分子导线。

(2) 分子开关

分子开关是一种具有双稳态的量子化系统,凡具有双稳态的光致变色或电致变色的材料都有可能用作分子开关。已发现螺吡喃、TTF 等适合用来作分子开关材料。按照信息传输原理分子开关有二种类型:①通过控制基团或分子,使之在两种不同能量势阱状态下振荡而起到“开”“关”作用,这种称隧道型开关的传播速度接近光速;②利用孤子在共轭烯烃中单/双键交换时的“推”“拉”作用来实现其“开”“关”功能,这称为孤子型开关。孤子型开关的速度要比声速略慢。

(3) 分子存储元件

有机材料中的光色、电色效应引起的双稳态或多稳态效应,都可以用作信息存储。螺吡喃光色效应除可用来作光开关外,也可作存储元件。可用无色螺吡喃表示二进制信息的“0”,而有色螺吡喃表示信息“1”。信息以频率为 ν 写入,以 ν' 读出。

据报道,用顺-反异构偶氮苯 LB 膜已制成可读、写几百次的存储元件。还有资料报道,在生物体中通过氢转移、存储在 DNA 内基因信息,可达 10^{14} b/cm^3 ,仿生分子存储器可作成三维结构,其存储密度可达 10^{20} b/cm^3 ,远远超过现有的存储密度。

(4) 分子整流元件

将一种 A- σ -D 型线性分子,用 LB 膜技术有序地组装在金属电极间。由于 $\text{D}^+-\sigma-\text{A}^-$ 的势垒比 $\text{D}^--\sigma-\text{A}^+$ 的低,所以会有整流效应。

由于分子电子器件中状态稳定性的检测、控制和线路连接等技术属高科技范畴,所以对器件的研究尚处于模型设计阶段。有资料估计,21 世纪初分子电子学可能进入商品应用,我们认为,这种估计可能过于乐观。不管怎样说,分子电子学目前还处于基本物理与化学研究阶段,组成基本分子电子学单元看来问题不会太大,最困难的是如何把它们组成一个系统。现在还很难预言什么时候分子电子学可以被实用化,目前的情况是即使制备常规的有机高分子器件还有许多工作要做,只有这种研究有明显的成果之后,才能向分子电子元器件过渡。但是像光存储器、光反射器、非线性光学材料、液晶、传感器和发光二极管等有机高分子器件,将会较快获得应用。

参 考 文 献

- [1] 周公度. 结构和物性的化学原理. 北京: 高等教育出版社, 1993
- [2] 高观志, 黄维. 固体中的电输运. 北京: 科学出版社, 1991
- [3] 雀部博之. 导电高分子材料. 北京: 科学出版社, 1989
- [4] 片山将道. 高分子概论. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1987
- [5] 波普, 钱人元. 有机晶体中的电子过程. 上海: 上海科学技术出版社, 1987
- [6] 李见. 新型材料导论. 北京: 冶金工业出版社, 1987
- [7] 土田英俊等. 高分子络合物的电子功能. 北京: 北京大学出版社, 1992
- [8] 何曼君, 陈维孝. 高分子物理(修订版). 上海: 复旦大学出版社, 1990
- [9] 蓝立文. 高分子物理(修订本). 西安: 西北工业大学出版社, 1993
- [10] 宋登元. 导电聚合物及其应用研究展望. 电子材料, 1993, 7: 14

第 5 章

材料中的非线性现象

§ 5.1 混沌与耗散结构理论简介

5.1.1 什么是非线性科学

1. 线性系统与非线性系统

线性与非线性是一个数学概念。线性指的是量与量间有正比关系。例如：经典力学中的牛顿运动方程

$$\boldsymbol{F} = M\boldsymbol{a} \quad (5.1.1)$$

即质点 M 的加速度 \boldsymbol{a} 与其所受力 \boldsymbol{F} 成正比；电磁场的变化是由麦克斯韦方程决定的，这个方程为电场 \boldsymbol{D} 、 \boldsymbol{E} 与磁场 \boldsymbol{B} 、 \boldsymbol{H} 的一个线性偏微分方程组；在量子力学中，波函数 ψ 满足的薛定谔方程式

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \quad (5.1.2)$$

也是线性方程。具有以上性质的系统称线性系统。在线性系统中，部分之和等于整体，方程不同解的叠加仍旧是其解（叠加原理）；而非线性系统则无以上关系。

从物理现象上看，线性与非线性有以下区别：

① 运动形式上，线性运动是平滑的，可以用函数表示，微量变化 Δx 和 Δy 等是有意义的，即函数是可微的；而非线性运动则是不规则的转化和跃变。

② 对外界的响应和系统有微小变动时，线性系统的响应是平缓光滑的、对外界的响应成比例；非线性系统参量在某些关节点上引起系统突变，对外界激励响应可表现出分频、倍频等运动。

③ 连续介质波动上，线性的表现为频率与波长有色散关系，在传播过程中波包逐步弥散；非线性运动可使空间产生规整性的结构和维持一定的形态，如孤子波和涡旋突变等。

2. 非线性科学

在自然科学和工程科学领域对线性系统的研究已取得巨大的成绩，线

性系统存在有精确的解。对于非线性系统,一般只能用微扰、近似和采用数值计算等方法来处理。

直到20世纪60年代,科学家一直关注的是线性系统,认为自然界的现象都是线性的。这种现象的产生一方面受技术上的限制:如非线性光学现象要在非常强的光源下才表现明显,只有使用激光技术,人们才能观察到光的非线性现象;另外,非线性系统的计算非常复杂,只有电脑和高速计算机等计算工具完善后,才能对非线性进行有效的计算。这些条件到20世纪70年代才趋成熟。

现在,人们已认识到:大到宇宙(尺度为 10^{28} cm,时间为 10^{10} 年),小到原子内部(尺度为 10^{-15} cm,时间为 10^{-22} s);物理、化学、生命、人类社会等领域中,都大量存在着非线性系统。70年代以来,非线性科学在三大领域中取得了巨大的进展,它们是:混沌理论、耗散结构理论和分形理论。这些理论极大地推动了科学的发展。本节将对混沌和耗散结构理论进行简要的介绍,分形理论将在下节讨论。

3. 复杂世界中的规则性——孤子与相干结构

(1) 孤子与孤子波

1834年英国人罗素(S. Russel)在船前观察到一个奇特的现象:当船停靠时,有一个高0.3 m~0.5 m,长10 m的水柱波,平滑而轮廓分明地以13 km/h左右的速度向前推进,在进行过程中形状没有明显变化。他好奇地骑马跟踪,直到3 km后,水柱波才消失。后来他将此事向其他科学家谈起,大家都不信,认为不可能有这种现象。作为一个悬案,这个现象直到1895年才在数学上得到解释,并将这种类似的波称孤波。孤波的运动方程称浅水波KdV方程。后来发现,当64个谐振子间有微弱的耦合作用(非线性效应)时,具有能量的初始振子与其他振子碰撞后,并不发生能量均分,而隔了一定时间(称复归时间)后,能量又回到这个振子上,这就成为孤波。在计算机模拟时也发现,两个孤波相互碰撞后,仍保持形状不变、具有良好的稳定性,就像同两个小球(刚性粒子)发生碰撞时那样。为此,由非线性方程KdV得到的孤波又称孤子(soliton)

1965年后,除已发现的两个KdV方程外,其他一些非线性方程中也存在有孤子解。经多方面的证明,在固体物理,等离子物理,光学实验中也都存在有孤子态。

光学孤波的产生原因是:材料的折射率 n 不仅是波长的函数,而且也随电场强度的二次方而变。光学孤子已经在光纤通信中得到应用,这种通信方式除不需要波形重复器外,信息传输量也很大。

(2) 相干结构

若系统中色散与非线性两种作用相互平衡,则由子非线性系统有无穷多个守恒律,在一定的外界条件下,可以形成一种相干结构。例如,孤子波是一维空间中的一种特殊相干结构,它可以长期保持局域化。除孤子外,自

自然界还存在大量的其他相干结构。各种尺度的涡旋也是一种相干结构,例如:木星上就有直径大至 4 万 km 的旋涡大红斑,而晶体中的电荷密度的分布旋涡则为几个 nm。旋涡可以合并,也可以由一个大旋涡分解成几个旋涡。它们与孤子的相似之处是空间上定域,时间上长寿,相当稳定;不同之处是它们在相互作用时并不严格保持不变,而是可以汇合、分裂。

5.1.2 确定性系统中的“无规”运动——混沌

在经典力学中,牛顿运动定律 $F=ma = md^2x/dt^2$, 是一个线性微分方程。只要初始条件确定以后,它的解是唯一的,故以后任何时刻系统的运动状态可以全部确定。尽管量子力学描述的是微观粒子,但薛定谔方程也是一个线性的确定性方程,从初始态波函数和波函数的时间导数出发,可以唯一地确定以后各个时态的波函数。

以上的理论是决定论,这种思想长期统治了人类,认为我们生活在一个时钟式的宇宙中,万事万物都是完全确定了的。

随着原子分子的发现,对于实际物体中存在着大量的原子、分子运动系统,人们就提出了这些粒子的位置、速度分布等概率的假说,并用统计方法来处理。对这种体系只能用概率的概念来处理,而概率论是一种非决定论。

实际上,决定论与概率论是两种相互对立的观点,如何来协调这两种观点,一直是困扰着许多理论物理学家的一个根本性问题。

1. 混沌现象

首先从非线性迭代来说明混沌的有关特性。线性系统与非线性系统正像有理数与无理数一样,大量存在于自然界。描述力学系统的微分方程在进行数值计算时,常化为代数方程,进行迭代式计算。

下面是一个非线性迭代方程式^①

$$x_{n+1} = \lambda x_n(1 - x_n) \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (5.1.3)$$

我们来讨论其状态演化。上式参数 λ 取值范围为 $[0, 4]$, 变数 x 取值为 $[0, 1]$ 。如果取 $\lambda=4$, 在迭代时,取三个非常接近的起始值 x_0 , 得到的 x_{n+1} 结果如何变化? 表 5.1.1 中的迭代式为: $x_1 = 4x_0(1 - x_0)$, $x_2 = 4x_1(1 - x_1)$, ..., 进行迭代运算后, 所得结果如表 5.1.1 所列。

表 5.1.1 初值敏感性

n	$x_{n+1} = 4x_n(1 - x_n)$		
0	$x_0 = 0.1$	$x_0 = 0.100,000,01$	$x_0 = 0.100,000,1$
1	$x_1 = 0.36$	$x_1 = 0.360,000,003,2$	$x_1 = 0.360,000,032,0$
2	$x_2 = 0.921,6$	$x_2 = 0.921,600,035,8$	$x_2 = 0.921,600,358,4$
.....

^① 此方程称逻辑斯蒂差分方程(logistic differential equation)

续表

n	$x_{n+1} = 4x_n(1 - x_n)$		
10	$x_{10} = 0.147,836,599,9$	$x_{10} = 0.147,824,444,9$	$x_{10} = 0.147,715,426,1$
.....
50	$x_{50} = 0.277,569,081,0$	$x_{50} = 0.435,057,399,7$	$x_{50} = 0.973,249,588,2$
51	$x_{51} = 0.802,094,386,2$	$x_{51} = 0.983,129,834,6$	$x_{51} = 0.14,139,309,1$
52	$x_{52} = 0.634,955,927$	$x_{52} = 0.066,342,251,5$	$x_{52} = 0.373,177,253,6$

通过以上一些数值可以看出, x_0 的三个初值的差别只是在小数点后面七位到八位, 迭代后, 前面几个 x_i 的差别不十分明显, 即使迭代到第十次时 ($n = 10$), 差别也不大。50 次迭代后的结果有点出乎意料之外, 50 到 51 次的结果颇有些惊人, 而 52 次出来的结果简直不可思议, 飘忽不定, 似乎出现了随机性。这与牛顿力学的“轨道”思想是明显抵触的, 同确定性的思想十分矛盾, 真有“差之毫厘, 失之千里”的感觉, 此即蝴蝶效应。这种效应是著名气象学家洛伦兹在研究大气热对流(一种混沌现象)时发现的, 是对“起始值”的微小变化对气象影响的一个生动的比方。他指出: “在南美洲亚马孙河流域热带丛林中的一只蝴蝶, 偶尔扇动了一下翅膀, 引起的微弱气流对地球大气的影晌, 可能会随时间而增加而不是减弱, 因此可能会在两周后, 在美国得克萨斯州引起一场龙卷风”。洛伦兹是要借此说明长期天气预报的不可靠性。

不论是对物理量的测量, 或是人们对于初值的认识, 总是存在有误差的, 而在非线性动力学中, 状态的演化对初值有敏感性。这种来源于确定论方法描述的系统中的无规运动称混沌。通过下面的讨论我们将看到, 混沌现象并不等同于混乱和无规律, 它有其演化途径, 并遵守一定的规律。

2. 倍周期分叉

在式(5.1.3)中, 如将 λ 限制在 $1 < \lambda < 4$ 中, 并从小向大演变, 其计算结果列于表 5.1.2 和表 5.1.3 中。

表 5.1.2 倍周期示例

λ 取值	最后的归宿 $\xi(n \rightarrow \infty \text{ 时})$	
2.4	$x_{n+1} = x_n = 7/12$	周期为 1
3.2	$x_{n+1} = x_n$ $0.7995 \rightleftharpoons 0.5130$	周期为 2
3.5	$x_{n+1} = x_n$ $0.3828 \rightarrow 0.8269 \downarrow$ $\uparrow 0.8750 \leftarrow 0.5009$	周期为 4
...	... 周期为 8, 16, ...	倍周期分叉
$3.569 \rightarrow 4$	周期为 ∞ , 即出现混沌	

表 5.1.3 倍周期分叉

m	分叉情况	分叉值	间距比值 $\frac{\lambda_m - \lambda_{m-1}}{\lambda_{m+1} - \lambda_m}$
1	1 分为 2	3	
2	2 分为 4	3.449,489,743	4.751,466
3	4 分为 8	3.544,090,395	4.656,251
4	8 分为 16	3.564,407,266	4.668,242
5	16 分为 32	3.568,759,420	4.668,74
6	32 分为 64	3.569,691,610	4.669,1
...
∞	周期解 \rightarrow 混沌	3.569,945,672	4.669,201.6

从表 5.1.2 和表 5.1.3 可以看出混沌发生的过程。当 $1 < \lambda < 3$ 时,迭加结果的归宿是一个确定的值,即是一个不动点,周期为 1,不管初值是多少,归宿是同一值。 ξ 值与 λ 的大小有关,而且与 λ 有一一对应关系。表 5.1.2 中 $\lambda = 3$ 时,图 5.1.1 曲线开始分叉。当 $3 < \lambda_m < 3.449$ 时,与一个 λ 值对应的将有两个 ξ 值,即其归宿轮流取两个值,周期为 2。表中列出例子 $\lambda_m = 3.2$ 时,此值为 0.5130 与 0.7996;当 $3.449 < \lambda < 3.544$ 时,由表 5.1.3 及图 5.1.1 看出,曲线进一步分叉,最后归宿轮流取四个值,周期为 4。数字列举出 $\lambda = 3.5$ 时,四个值为 $0.3828 \rightarrow 0.8269 \rightarrow 0.5009 \rightarrow 0.3828$ 。取值顺序由图 5.1.1 曲线旁的数字 1,2,3,4 所示。表 5.1.3 中用 m 表示起始分叉的序数, λ_m 即这时的 λ 。最后当 λ 取值从 3.569 逐步接近 4 时,周期变为 ∞ ,最后归宿可取无穷多的各种数值,这时出现了混沌区。我们再返回表 5.1.1,可以看出,当 $\lambda_m = 4$ 时,其演化对初始值的敏感,已达到了何种程度。图 5.1.1 所示为通过倍周期分叉走向混沌的道路,这是目前已知的一种典型方式。

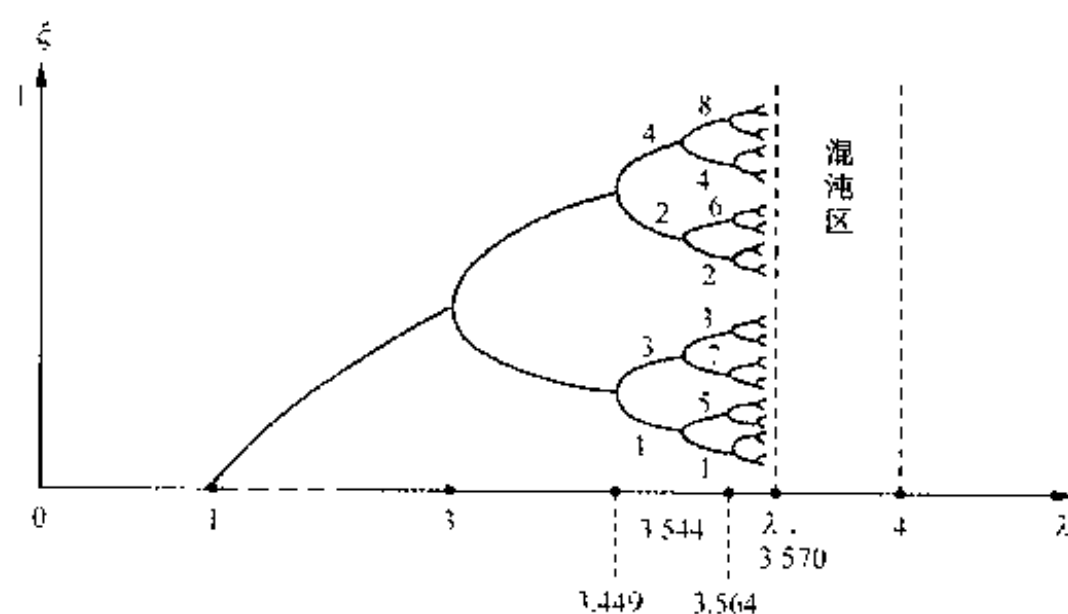


图 5.1.1 倍周期分叉示意图(未按比例)

3. 倒分叉

我们来观察当 λ 由大逐渐减小,趋于 3.569945 时混沌区中的演变情

况,这时会出现一种倒分叉现象。在 $\lambda = 4$ 时, ξ 值从0到1,称单片混沌。当 λ 从4逐渐减小时,起初混沌也是单片的,只是数值范围略小从0到1这个整区间。当 λ 减小到小于值 $\lambda_{(1)} = 3.6786$ 时, ξ 取值会由单片的混沌变为双片的混沌,即 ξ “定常”分布在两个区间内,每一次迭代, ξ 值从其中一个跳到另一个。譬如,当 λ 充分大时,所有奇次项分布在一个区间内,而偶次项则分布在另一个区间内。当 λ 再减小跨越 $\lambda_2 = 3.5926$ 时,两片混沌区又分为四片。 λ 继续减小,将相应发生4分为8,8分为16等等倒分叉,如表5.1.4所示。

表 5.1.4 倒分叉

m	分叉情况	分叉值 $\lambda_{(m)}$	间距比值 $(\lambda_{(m-1)} - \lambda_{(m)}) / (\lambda_{(m)} - \lambda_{(m+1)})$
1	1 分为 2	3.678,573,510	
2	2 分为 4	3.592,572,184	4.840,442
3	4 分为 8	3.574,804,939	4.652,331
4	8 分为 16	3.570,985,940	4.671,741
5	16 分为 32	3.570,168,472	4.669,033
6	32 分为 64	3.569,993,390	4.669,099
...
∞	混沌 \rightarrow 周期	3.569,945,672	4.669,20

由表可知,不管如何, $(\lambda_{(m-1)} - \lambda_{(m)}) / (\lambda_{(m)} - \lambda_{(m+1)})$ 的收敛极值 α 与 $(\lambda_{(m-1)} - \lambda_{(m)}) / (\lambda_{(m)} - \lambda_{(m+1)})$ 的是一致的,即 α 为4.669,201,6...,此数称为费根鲍姆常数。通过上面的讨论可以看出,混沌是有规律的,不是混乱的。因此可以这样认为,混沌不是简单的有序态,而是一种没有确定周期性和明显对称性的有序态。这就是决定性方程具有内在随机性而出现的无规则运动——混沌。

4. 窗口

在图5.1.2中画了一个“窗口”,它代表在混沌区中 $\lambda_{\infty} < \lambda \leq 4$ 的范围

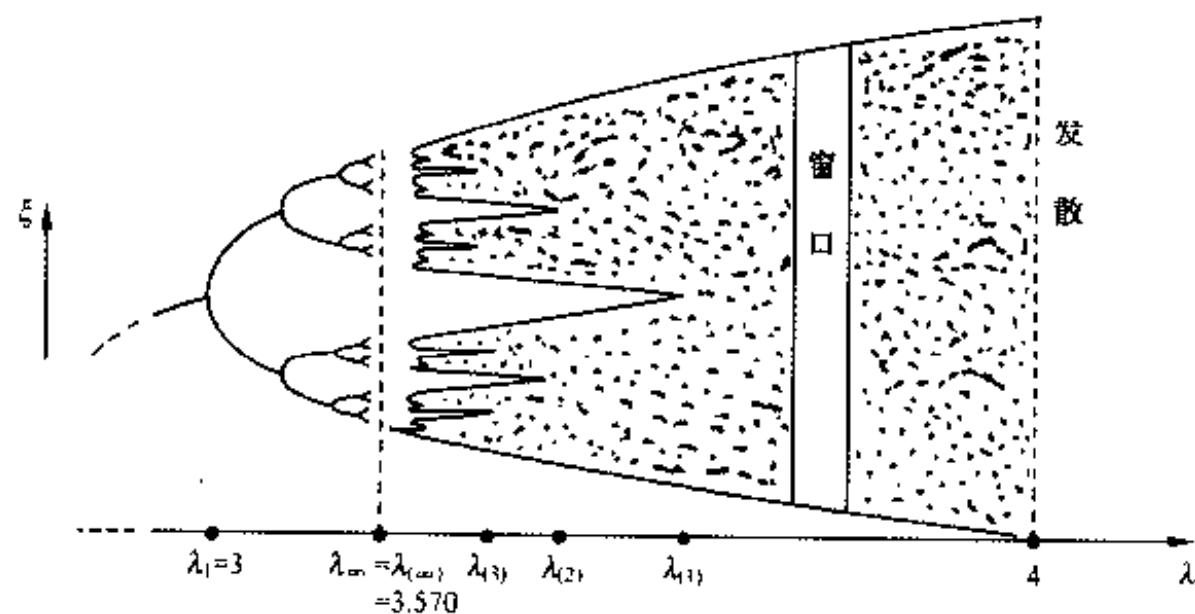


图 5.1.2 倒分叉示意图(未按比例)

内,有时还有稳定的周期解。这种稳定周期解不只存在于某一孤立的值,而是对某一区间内的值都存在,因而在物理上或在计算机模拟实验上是能被观察到的。事实上,在许多物理现象中出现的同步现象,往往同混沌区中的窗口类似。如当 $\lambda = 1 + \sqrt{8} = 3.828\cdots$ 时,方程 $x_{n+3} = x_n$ 有 8 个根,除去原有两个不动点外,还有三对重根。解出为 $\xi_1 = 0.1599$, $\xi_2 = 0.5136$, $\xi_3 = 0.9563$, 组成 $\xi_1 \rightarrow \xi_2 \rightarrow \xi_3 \rightarrow \xi_1$ 的一个周期为 3 的解,即周期 3 窗口。在周期窗口附近,状态变量 x 的行为表现忽而周期,忽而混乱,随机地在三者之间跳跃。这成为一种阵发性走向混沌的途径。

5. 概周期运动走向混沌

如果系统随控制参数 λ 的增加,在振荡频谱中出现两个中可公度(即两个频率之比为无理数)的频率成分,那么这种运动状态称为概周期运动。从概周期运动的出现到混沌的演化过程,有丰富多采的内容。当二频率变为可公度时,系统运动状态称为锁频。这时概周期和锁频交替出现,最终进入混沌。

5.1.3 远离平衡态的开放系统和自组织结构

1. 平衡态与非平衡态

通常我们将宏观体系称为系统,而组成系统的大量下一层次的客体称为子系统。一般来说,子系统都与微观客体有密切的联系。如一个化学反应的子系统就可以看作是反应过程中各种原子或分子;而激光系统的子系统就是由大量的激活原子和光子所组成。

宇宙中可能存在孤立系统、封闭系统与开放系统等三种系统。孤立系统是指与外界没有能量与质量(粒子)交换的系统,是人类研究得最早的简单系统,是自然界存在的某些系统的理想状态。封闭系统是指与外界有能量交换,但无物质交换的系统,热力学第一定律就是用来描述这种系统的。开放系统是指与外界可以自由地交换能量与物质(如烧结过程中的粉体系统)。开放系统在自然界大量存在,在某种程度上人类社会和一个城市,也可以看作是一个开放系统。

热力学第一定律表达了能量守恒:系统如果有能量变化的话,则一定是能量通过边界传递的结果。热力学第二定律叙述了可逆过程与不可逆过程间的区别,这一区别引入了熵的概念。与能量不同,熵是不守恒的。在 dt 时间内熵的变化可以写成两项之和

$$dS = dS_e + dS_i \quad (5.1.4)$$

上式中 dS_e 是通过系统边界的熵传递, dS_i 是系统内的熵产生。熵的产生的基本特征是它能辨别不可逆过程。对于孤立系统,热力学第二定律假定,熵的产生是正的,并适用于整个不可逆过程,即

$$dS_i \geq 0 \quad (5.1.5)$$

1872年,玻耳兹曼第一次从分子运动的角度,给熵以正确的解释:熵(S)是分子无序的量度。

$$S = k \lg W \quad (5.1.6)$$

上式中, W 称配容数,表示一种宏观状态下,可以允许的微观态的数目, k 为玻耳兹曼常数。一般说来,系统的微观态越多,则排列就越没有规则,即系统的混乱程度就增大。因此对于一个孤立系统,为了使熵增加,总是向均匀简单和消灭差别的方向发展,即从有序(有规则)到无序(混乱),这种过程称退化。

对于封闭系统,则引进了亥姆霍兹自由能函数 F

$$F = E - TS \quad (5.1.7)$$

式中, E 为系统的能量(内能); T 为热力学温度。这时系统的演化取决于自由能减少,达到平衡时,系统的自由能 F 为最小。上式反映了能量 E 与熵 S 间的相互竞争;在低温下,式(5.1.7)中的第二项可以忽略,所以是以第一项为主,系统的稳定态由能量为最小项决定,因此,低温时许多材料都是处于结构有序的晶状态。随着温度的增加,熵在减小自由能中的作用就不断增加,此时系统将逐步向无序态转变,即材料发生由晶态→非晶态→液态→气态→等离子态转变。

对于有三个能级的分子,设 E_1 、 E_2 和 E_3 分别是对应的能量,平衡态时分子在各能级上的分布几率 P_i 可以表示为

$$P_i \propto e^{-E_i/kT} \quad (5.1.8)$$

上式称玻耳兹曼定律。如果 $E_1 < E_2 < E_3$,则低温下

$$e^{-E_1/kT} \gg e^{-E_2/kT} \gg e^{-E_3/kT}$$

故分子主要处于 E_1 能级上。

在高温时

$$e^{-E_1/kT} \approx e^{-E_2/kT} \approx e^{-E_3/kT}$$

所以三个能级被占的几率相同,这时系统处于一种无序状态。

玻耳兹曼分布有序原理认为,在时间的进程中,系统趋向配分函数所决定的最可几状态;即孤立系统熵的不断增加和封闭系统中自由能的减少。长期以来热力学只是用于研究和处理平衡态的。现在已经知道,热力学第二定律对平衡态与非平衡态同样适用。

在研究系统演化过程时,人们首先研究的是平衡相变。最早人们把物质存在的固、液、气三种状态称为三种相,以后就将相的概念加以推广,把不同的物理状态也称为不同的相;如铁磁相、顺磁相,铁电相和顺电相等。平衡是指相变过程中系统各部分之间的力学平衡(压强相等)、热学平衡(温度相等)和化学平衡(化学势相等)。平衡相变发生在封闭系统中,系统在转变前后两种相均存在着质的不同,例如:气-液相变时密度明显的不同;铁磁相变前后磁感应强度不同等。平衡相变按照系统的自由能变化特征分为两类:一级相变是指相变前后系统自由能的一阶导数发生不连续的变化;二级

相变是指系统自由能的二阶导数发生不连续的变化,但它的一阶导数是连续的所以又称连续相变。例如,弛豫铁电体相变时,就是一种连续相变。

常用序参量表示相变前后某个量的突变的程度。序参量的大小实际上表示相变前后系统有序程度的变化,例如:激光系统的电磁场,化学反应中的某种粒子数,气-液-固相变过程中的密度或平均间距。我们将在 § 5.3 和 § 5.4 中对相变作进一步讨论。

一般认为,有序只存在于平衡态的场合,而非平衡态则认为是一种瞬时扰动,它是阻止有序态出现的。例如,为了获得一个结构均匀完整的单晶体,必须要求有接近平衡的条件;为了从热机中获得较高的效率,必须将摩擦和热这样的不可逆过程减至最小等等。

后来的研究发现,一个远离平衡条件下的系统,在某些场合也可能获得有序状态。一个开放系统可能存在以下三种状态:

① 热力学平衡。通过流动,消除了温度与浓度的差别,熵增加至一个新的较大值,对于孤立系统而言,熵为极大,而封闭的平衡系统,则为自由能极小,其平衡态由玻耳兹曼有序原理决定。

② 线性非平衡态。它与平衡态的微小差别是系统内部的温度与浓度有一定起伏,即偏离平衡态很小。对于这种系统可以在平衡态上加上一个微小量(扰动)进行处理,但这种系统一般不会出现新的组织结构。

③ 耗散结构。在一定的强制力下,迫使系统远离平衡态后,此种系统中能形成一种新的稳定结构,称耗散结构。这种结构必须在系统中各个元素之间相互存在一种非线性的作用机制。如一个平底容器当底部加热时,热通过传导方式在液体中流动;当底部与顶部存在一定的温度梯度时,会突然产生对流的自发“原胞”,出现一种自组织现象。对于这种自组织的出现,用玻耳兹曼有序原理无法对此进行解释。

在自然界、科学实验甚至社会现象中,从宏观的角度来看,可能存在两种稳定化了的宏观体系:平衡结构——平衡态下的稳定化有序结构;耗散结构——耗散状态下的稳定化有序结构。

平衡态从热力学的角度来说,就是在与外界没有物质交换的条件下,宏观体系内的各部分长时间内不发生变化。

耗散结构是一个新名词,1969年首先由普利高津(I. Prigogine)提出,指的是体系处于非平衡状态时,通过体系与外界进行能量和物质交换而形成和维持的一种稳定化了的宏观体系结构。即在非平衡态(或远离平衡态)下宏观体系中会出现有序的自组织现象。

通常将宇宙看作是一个孤立体系。不管是生物界还是社会,都是由低级向高级,由简单向复杂的一个进化过程。长期以来,人们一直在怀疑物理定律是否可以用于描述生物和社会。经过30多年的对远离开放系统的研究,人们在流体中的贝纳尔德对流,转动圆柱中的流动花样和化学振荡等现象的研究中发现:在远离平衡态时,在一些条件下,可能出现某种程度的有

序——耗散结构。普利高津因建立耗散结构理论而荣获1977年诺贝尔化学奖。

2. 贝纳尔德对流和自组织

对流是日常生活中经常遇到的现象,如沸腾的汤锅、烟囱中的“热风”等等。从更大的范围说,海洋中的巨大的暖流或寒流,全球的大气运动等也是对流现象。对流往往是从静到动的。1900年法国科学家贝纳尔德(Benard)观察到:如果在一个水平容器中放一薄层液体,然后对底部进行均匀、缓慢的加热。当加热到一定程度,液体中突然出现规则的多边形图案。通过这个实验可以看出,对流不是由微而著逐渐发展起来,而是突然从无到有。

液体下层受热膨胀,密度变小,因而向上升浮;而上层较冷的液体要往下沉降,这是很明显的。然而,各处的水分子是如何来协调它们的运动,造成规则的上升区和下降区的交替排列的呢(如图5.1.3所示图案)?我们知道,热运动是一种无序运动,而在以上的实验中,加热作用却导致了有序的运动。

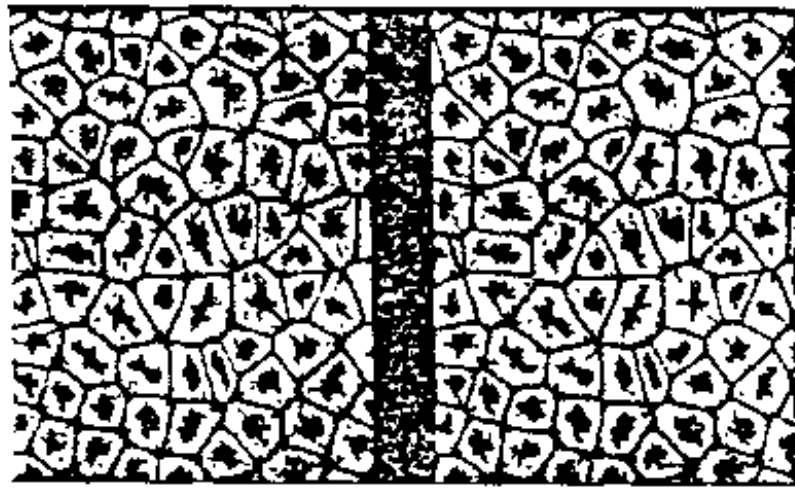


图 5.1.3 “对流”图案

由于这个实验是在地球的重力场中进行的,加热虽然造成了上下的密度差,但在均匀的一层液体中,哪里也没有开始宏观运动的优先权。设想一小滴靠近底部的液体,要是它与周围液体的温度完全一样,就不会产生向上浮的运动。但如果由于涨落的原因,它向上偏离了平衡位置,那就会继续向上浮,因为它的密度比周围的液体低。同样,如果附近有一颗液滴,由于涨落偏离平衡位置往下,也会由于密度比周围高而继续下沉。图5.1.4说明了静止的底部受热的液体的不稳定的平衡状态,涨落可以破坏平衡,触发对流。实际上,由于存在粘滞力,液滴上升或下降都会受到阻力的作用。还有一个需要考虑的因素是热扩散,上浮液滴的温度比周围高,热量往外扩散,结果使液滴温度下降,因而密度增加浮力减小。对于下沉的液滴,过程正好相反,但其效果也是使运动速度减慢。因此,能否出现对流,决定于不同因素间的相互抗衡。

竞争中哪个因素占优势,有一个定量标准。有利于对流的是重力加速度 g ,热膨胀系 α 和上下之间的温度差 $\Delta T = T_2 - T_1$;代表抑制的因素有粘滞系数 η 和热扩散系数 D 。用这些参数加上容器中液体的高度 d ,可以

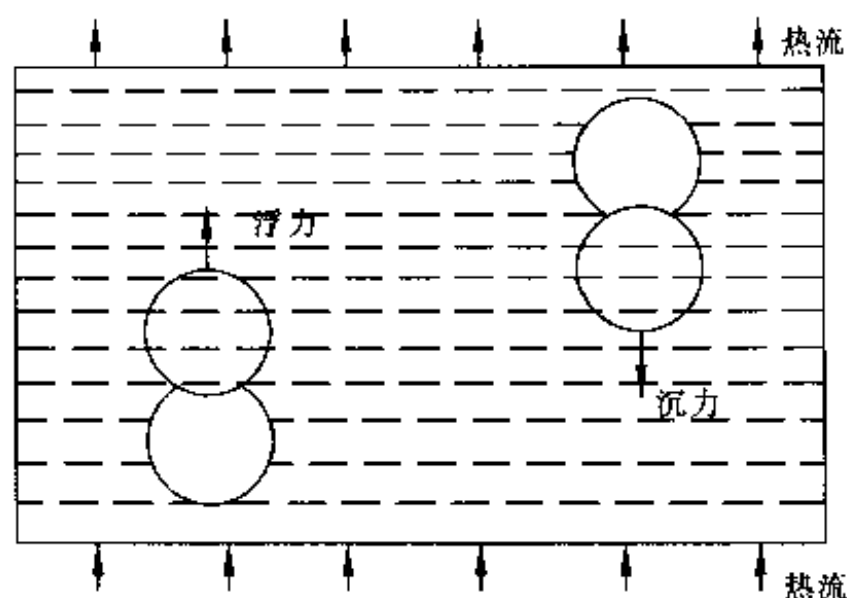


图 5.1.4 液滴运动示意图

构成一个没有量纲的数 R 。

$$R = \frac{g\alpha\Delta T d^3}{\eta D_T} \quad (5.1.9)$$

R 称为瑞利数,理论与实验都证实, R 的阈值 R_c 为 1700,当 $R > R_c$ 时,就会出现对流。但足够小的一滴液滴的运动,只能或者向上,或者向下,不能同时兼有两个方向。形成图案是解决这一矛盾的一种办法。相对于原来的、没有花纹的均匀液体,花纹的产生是一种对称破缺。流体力学的非线性方程中包含着产生对称破缺的可能性,各种可能的图案还有稳定性的竞争。哪种形状和尺寸得以实现,这与容器的形状等条件有关。贝纳尔德实验中,容器的表面是自由的,形成对流的原因不是浮力,而是表面张力,在圆形容器中,形成的是六角图案。以上称非平衡相变。

对流花纹的突然出现,仅是非平衡相变的一个例子。这种现象在自然界中非常之多。由于篇幅的限制我们不能作进一步介绍。

3. 时间对称性的破缺

一个与时间无关的物理系统具有“时间平移对称性”,这就是说,无论两次观测的时间间隔 t 如何,所见到的图像都是一样的(图 5.1.5(a)中的 t_1, t_2, t_3, \dots)。 t 可以有无穷多个对称元素。如果出现图 5.1.5(b)那样的周期运动,那么只有两次观测的间隔为周期 τ 或它的整数倍时,才能看到相同的状态。显然,一旦出现周期性运动,这种“时间结构”,就失去了不计其数的对称元素,即只剩下了 $N\tau$ 这一类时间项。

我们还可以从一个质量欠佳的日光灯管中,观察到非平衡相变和时间对称破缺。这时日光灯管中出现黑白相间辉纹,有时这些黑白相间的条纹还会沿着管壁跑动,使时间平移对称发生破缺,出现周期运动。

在一些化学反应中,可能出现有序的时空结构,或者随着时间振荡(“化学钟”)或者在空间分布上出现花纹图案。这类反应在无机化学中极为少有(经精密设计可以得到),但在生物化学中却随处可见,俯拾皆是。实际上大

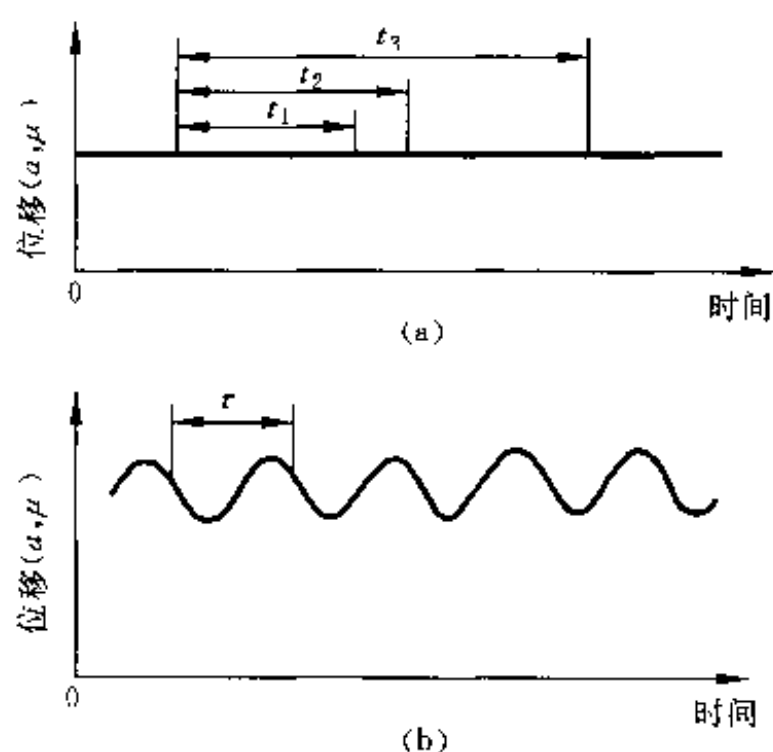


图 5.1.5 时间平移对称的破缺

自然中正是运用这种不稳定的突变,来实现生命周期的控制和细胞组织的分化,从而获得进化的。

5.1.4 耗散结构的特点

自然界的一切,从原子、分子,银河、宇宙,到生物与人类社会都可以看作系统。根据熵的产生的特点,可以将所有的系统分为保守系统与耗散系统两大类。

耗散系统有两种完全相反的演化方向:① 从高级向低级,从复杂向简单,即从有序向无序的退化方向;② 远离平衡,超过某一临界状态后,便自发形成高度自组织的耗散结构,这是从无序向有序、从低级向高级发展的一种进化方向,系统可能从较有序发展到更有序。

系统的演化方向由演化压 $\frac{dS}{dt}$ 决定。如果 $\frac{dS}{dt} > 0$, 系统向退化方向发展, $\frac{dS}{dt}$ 称为退化压; $\frac{dS}{dt} < 0$, 则向进化方向发展, $\frac{dS}{dt}$ 称为进化压。通常 $\frac{dS}{dt}$ 由两部分组成,可以表示为

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_i}{dt} + \frac{dS_e}{dt} \quad (5.1.10)$$

$\frac{dS_i}{dt}$ 称系统的熵产生率, $\frac{dS_e}{dt}$ 为环境给系统输出的负熵。对于某些特定的耗散结构系统,它的整个熵产生率在一个范围内是可以调节的。当外界环境给系统输入的负熵使得式(5.1.10)中 $\left| \frac{dS}{dt} \right| < f$ 时,耗散系统可以是稳定的。因为只要使耗散系统在演变时总熵不增加,就可能维持耗散系统的有序状态。 f 称为系统具有耗散结构改变的阻尼。如果 $\left| \frac{dS}{dt} \right| > f$, 则耗散结

构是不稳定的,它将会向新的耗散结构演化。

耗散结构存在阻尼,在退化压小于临界阻尼压时,系统结构是稳定的,即呈现出自组织结构。这就为耗散系统结构的演化带来突变。

一般来说,耗散结构具有以下四个特点:

① 耗散结构发生在开放系统中,它要靠外界不断供应能量或物质才能维持。这与平衡相变中产生的结构(例如一块晶体的生长),是完全不同的;

② 只有控制参数(流速、温度差等)达到一定“阈值”时,它才会突然出现;

③ 它具有的空间结构的对称性,且对称性低于达到阈值前的状态;

④ 耗散结构虽是旧状态不稳定的产物,但它一旦产生,就具有相对的稳定性,一般不会被一些小扰动破坏。

后三个特点与平衡相变是一样的。耗散结构中有各种子系统,在外界熵流一定的范围内,各子系统遵循最大熵原理,都为获得负熵(可以产生进化)而竞争;在此同时,为了使高级的大系统能获得负熵,小系统间又要有一定程度的协同或协调,为此在耗散系统中存在有互补原理。如遗传与变异,竞争与协同,局部与整体,决定论与非决定论等等,这些都是互补关系,而不是对立关系。

5.1.5 耗散系统中的混沌与奇怪吸引子

任何一个实际系统,当运动时间足够长时,耗散效应都是不可忽略的,即使像太阳系那样的系统,也在所难免。

经典力学中的运动,不论是耗散系统或是保守系统都可以用相空间的轨道来表示。如果运动方程不含随机项,它描述一种稳定性的运动,在相空间中最终趋近于一点或形成一条封闭曲线轨道。

如图 5.1.6 所示,上面部分是传统的时间序,下面部分是相空间的轨道。这是显示一组数据和导出系统长期行为的图像的两种方法。从左面开始,第一个系统是一个衰减系统。最后趋向定态,在相空间中是一个点;第

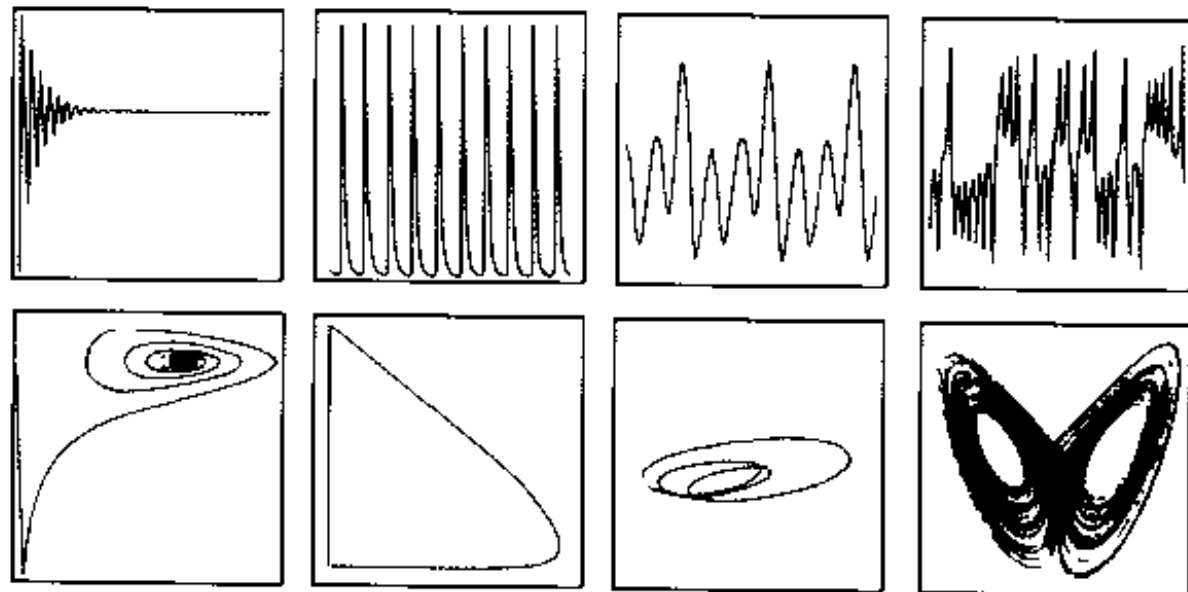


图 5.1.6 在相空间中画像

二个系统是周期性的重复运动,在相空间中形成一个环形轨道;第三个系统更复杂的华尔兹旋律即“周期3”运动,虽然运动曲线很复杂,但结果仍是一条封闭曲线。第四个则是混沌系统。

一般来说,耗散系统在相空间的体积会不断收缩,不同的初始条件趋向于同一结果或少数几个不同的结果;耗散系统在相空间的极限集合称吸引子。但图5.1.6最后一张图对应的混沌的情况中,相空间显示出一个无限复杂的运动。它的运动在一定的界限之内,但又不自我重复,它描绘出一种奇怪、特殊的形状,像是在三维空间的一种双螺旋,又像蝴蝶展开了一对翅膀,它被称为奇怪吸引子。奇怪吸引子的形状标志着纯粹的无序,因为没有任何一点或一批点组成的图形会再次出现。图中的这个吸引子,通常称为洛伦兹吸引子。

5.1.6 一些非线性现象

1. 雪花生长时的混沌特征

自然界形成的模式中,有些是在空间有序,但在时间上无序;而另一些则是时间有序,空间无序。例如某些模式是分形的,表现出不同尺度上自相似;而另一些则导致定态或振荡状态。这些模式允许材料科学家模拟粒子如何聚集成团,放电如何分形传播,以及冰和金属中晶体如何生长。模式形成动力学是描述形状随空间和时间的变化。混沌的意义是:简单的决定论系统可以滋生复杂性;过于复杂的系统仍然可能遵从简单的规律。

热力学第二定律指出的是任何系统都是趋向于无序,任何把能量从一种形式转变到另一种形式的过程必须将一些能量作为热损失掉。完美的效率是不可能的,宇宙是单行道。在宇宙中以及其中任何假设成立的独立系统中,熵永远是增大的。

雪花是冰晶体,是在湍流空气中形成的。在生长时,对称性和机遇性显著地混合在一起,形成了不很确定的、特别美妙的六角形图案。当水冻结时,冰晶体会伸出小尖来,随着尖端的长大,会导致它的边界变得不稳定,这时会有新的小尖从边上长出来。实际上尖端和树枝状晶体的生长是高度非线性的不稳定自由边界问题。要建立模型必须跟踪复杂的、扭动的、动态变化的边界。在容器中固体凝固时的过程是从外向内进行,边界通常是稳定和光滑的,固化速率取决于外壁带走热量的本领。但是,在雪花生长时,它必须抓取那些从潮湿空气中落下的水分子,这时过程变得不稳定,边界上任何一小片,只要走在邻居前一点,就会获得抓住新水分子的优势,因此它会生长得稍许快一些,这就是“避雷针效应”——形成新分支后,又长出新分支。

实际上雪花生长时涉及水凝结时释放出的热如何扩散,以及生长过程中出现表面张力的问题。新的雪花模型的核心具有混沌的特征:在稳定的力和不稳定力之间的精巧平衡;在原子尺度上的力与宏观力之间的相互作用。

在热扩散倾向造成不稳定的地方表面张力是稳定的,表面张力使物质具有

光滑的边界(形成粗表面需要更多的表面能),两种趋势的平衡取决于晶粒的大小,热扩散是大尺度的宏观过程,而表面张力则在微观尺度上原子间的作用。

表面张力对正在固化的物质分子结构非常敏感。在结冰的情况,自然的分子对称导致6个生长方向的内在优先。稳定性和不稳定性的混合可以放大,这种微观优先,是导致形成雪花的花边结构的基本原因。

对初始条件的敏感依赖性的作用可能具有某种“创造性”,一朵生长的雪花飘落到地面时,在空中飘浮约一个多小时,在任何时刻,分支的小尖所作的选择,敏感地依赖于温度、湿度以及大气中的杂质。单个雪花的六个小尖,大概展开在1 mm的空间,几乎能感受到相同的温度,加之生长规律是纯决定论的,因而它们可以具有几乎完美的对称;然而湍流空气的性质,使得任何一朵雪花经历的是不同的路径,最终雪花记录了它所经历的天气条件变化的历史,这就使雪花具有丰富多采的各种分形对称花样。

因此可以认为,非平衡现象是自然界中能量从一部分流向另一部分的不均衡的产物。在形成雪花时,这种流向会使边界变成小尖,使小尖变成一排分支,而这一排分支又产生出小尖,从而形成从未见过的结构复杂、精美多姿的雪花。同时,这种不稳定性遵守混沌的普适规律。

2. 材料中的耗散结构

耗散结构理论将环境与系统看作一个整体,强调系统的开放性或非孤立性,它提供了一种分析自然和社会现象的新方法。材料在制造和使用过程中,实际上所处的是开放系统而非平衡系统,应该用耗散结构这个概念来考虑。表5.1.5列出了一些耗散结构使材料改性的一些例子。

表 5.1.5 材料的耗散结构的实例

	材料	环境	耗散结构
(1)	高锰钢	力的磨擦	加工硬化及相变
(2)	不锈钢	含氧的化学介质	钝化膜
(3)	相变诱发塑性	外力	相变结构
(4)	钢	外力	相变结构
(5)	ZrO ₂	热	蒸发热
(6)	发汗材料	声	消振结构
(7)	消振材料	化学介质及外加	阳极保护膜
(8)	钢铁	电流	BEnard 水花结构
(9)	水	温差	凝固结构
(10)	液态金属	温差,压强	玻璃态
(11)	固体	激光或粒子源	成矿结构
(12)	熔岩	温差,压强	位错结构或裂纹结
(13)	固体	外力	构

在上表中,例(1),高锰钢($w(C)1.3\%$, $w(Mn)=13\%$)由于使用时形成马氏体及大量层错,因而具有很好的耐磨性。例(2),不锈钢在氧化性介质中,由于环境的氧而在不锈钢表面形成钝化膜从而保持材料不锈的性能。

例(3),相变时诱生的塑性钢(TRIP 钢)由于环境提供机械能,在裂纹尖端形成马氏体,可以显著地提高钢铁的韧性。同样的道理,可用于提高陶瓷材料 ZrO_2 的韧性。例(6),发汗材料利用环境的热能,使某些组元气化,从而提高材料的耐热性。例(7),消振材料利用环境的机械能引起不同内界面的大量移动而减少振动。过去人们不自觉地运用了耗散结构的概念,取得一些很有价值的结果;今后,如能自觉地运用这种新概念,将会启示新思路,进一步提高材料的性质和对环境的适应性。

5.1.7 非线性现象的普遍性

非线性现象大量存在于自然界和日常生活中,但人们在 20 世纪 70 年代前后才认识到它的重要性,进而研究它们。人类在初步认识非线性效应的特性后,产生了一个认识论上的飞跃。

相干结构与孤子,揭示了非线性效应会引起惊人的有序性。确定性系统的混沌使人们看到了普遍存在于自然界,而人们多年却视而不见的运动形式。自组织现象和图形生成反映了非线性耦合到一起的大量单元和子系统中,由于有序和混沌竞争而形成的空间组织和时空过程。分形或分维把人们从线、面、体常规的几何学观念中解放出来,看到了更多样化的真实自然。混沌、耗散结构和分形理论,都是同期在非线性科学中所取得的重大成果。混沌理论侧重于从动力学出发,研究不可积系统几何图形轨道不稳定性;耗散结构理论侧重于从热力学观点出发研究开放系统与远离平衡条件下自发形成的自组织;而分形则从几何出发研究不可积系统几何图形的自相似性。混沌理论有助于弥合统一的自然界的确定论和随机论两对立描述体系之间的鸿沟,深化对于偶然性与必然性这些哲学范畴的认识。耗散结构理论在热力学第二定律的“退化论”和达尔的“进化论”之间架起一座桥梁。将自然科学、生物学、人类科学和社会科学置于统一的世界观和认识论中。分形理论则是定量描述耗散结构理论和混沌吸引子这样一些复杂现象的有力手段。自相似是自然界普遍存在的现象,在一个系统中,整体与部分之间,这一部分与那一部分之间都有相似性。

宇宙巨大,核子微细,生物界和人类社会纷繁。非线性科学告诉人们:客观事物与现象是非常复杂的,绝不能简单处理,必然性与偶然性同时存在。对于远离平衡态的耗散系统,在其演变过程中,未来既是确定的(决定的)但又是非决定的,整体中有局部,局部中也反映了整体(自相似)。

§ 5.2 材料中的分形

5.2.1 维数与自相似

我们处在一个三维空间中,确定物体的位置需要三个参数,通常是经度、纬度与高度,这是三个相互垂直方向的参数,空间是三维的;平面是二维

的,线是一维的,而点则是零维的。

就一张纸来说吧,如不考虑它的厚度,显然它是二维的。一张地图,将它卷成筒状仍旧是二维的。如果我们问毛线团是几维的?恐怕就要想一想才能回答了。因为这个问题可能的答案有三个,依人们的观察点而异。从很远的地方看,毛线团是一个点,所以是零维的(在处理行星运动问题时,经常将地球作为一个“点”);靠近一点看,是个圆球,则是三维的;再近一点看,此圆球由毛线所绕成,毛线是一维的。如果我们把毛线团再放大,它是个三维圆柱体,但这圆柱体又是许多一维纤维丝组成;再要放大分的话,这些丝又是零维的原子、分子所组成的。

通过以上例子,可以得出如下结论:一种物体的维数的大小,取决于观察者与对象间的关系。从上面的例子来说,所谓“远处看”、“近一点”是一个含糊的概念,而毛线团则一下子由三维变成了一维或零维。虽然这时维数变化是一种突变,但是它们是整数。我们不禁要问:在变化过程中,是否还会存在一些 $1\sim 3$ 之间的非整数维数?

当我们观察天上的云彩形状时,初看似乎是很不规则的,如果再仔细看,就会发现,其整体的形状与其中的一部分非常相似;再如一颗树上的叶子,大叶子与小叶子间也是非常相似的;同一品种的树木,大树与小树间也是非常相似的,这种性质称自相似。一个图形,在放大和缩小观察时几乎一样,我们就说它们没有标度特性,称自相似。

对于像立方体、柱体,它们有自身的特征长度,如高多少,宽多少,或者直径多少等,能够清楚地对它们进行描述;但对于像天上的云彩,海岸线等复杂的事物,很难用长度、宽度来描述它们,所以只能用分形来描述。

5.2.2 分形的概念

自然界中存在着许多非常不规则、无条理、变幻莫测的图形或现象。例如星云的分布、海岸线的形状、凝聚体间的相变、气候变化等等,对于这些现象,用以往的欧几里德几何或常规理论是无法进行处理的,而分形(fractal)则是用来描述这些无规则图形与现象的一个理想的方法。fractal曾一度被译为分数维、断片、裂殖和分维体;它主要研究自然界中没有特征长度而又具有自相似性的形状和现象。

图5.2.1是一根具有分形特性的科赫(Koch)曲线;若将科赫曲线区间 $[0, 1/3]$ 中的图形放大3倍的话,就得到原来的图形。对 $[2/3, 1]$ 的图形也有以上情况。要是将 $[0, 1/9]$ 图形放大9倍,也能得到原先的科赫曲线。总之,对于曲线上无论多小的部分,只要将它们放大适当倍数,都能得到与原来相同的图形,这就是自相似性。显然,对于以上图形不存在特征长度。

fractal来源于拉丁文fractus,其意包含英文fractured(断裂)和fractional(碎片,分数的)双重含义。分形(fractal)概念,最初是由法裔美国科学家曼德尔布罗特(B. B. Mandelbrot)于1975年提出的,后来曼德尔布

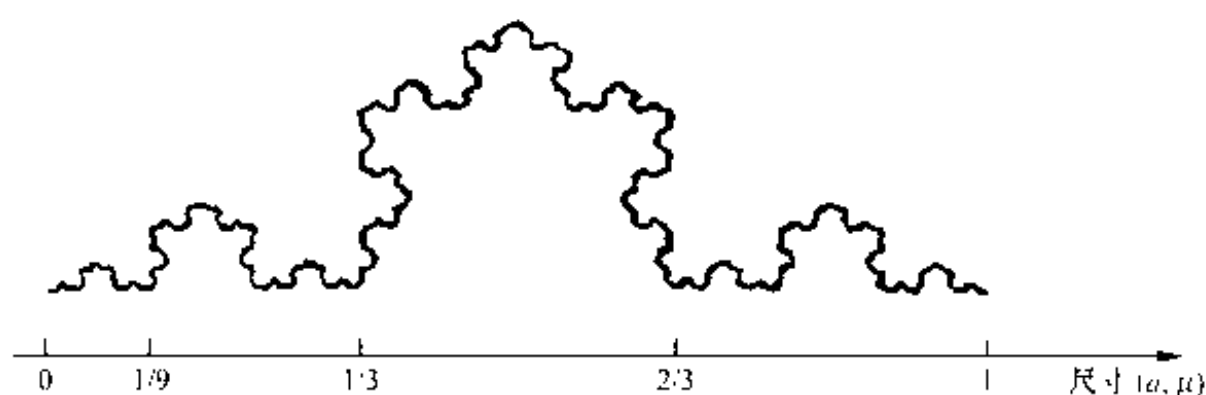


图 5.2.1 科赫(Koch)曲线

罗特把分形定义为豪斯道夫-贝西科维奇(Hausdorff-Besicovitch)维数严格大于拓扑维数的集合。为避免这些太专门的数学术语,使分形概念更加通俗化,他又给出了下列定义:其组成部分与整体以某种方式相似的“形”叫做“分形”。简单地说,分形是指一类极其破碎而复杂,但有自相似性或自仿射性的体系。分形可以用来描述传统的欧几里德几何所不能描述的、存在于自然界中的一大类复杂的、无规的几何对象。例如,弯弯曲曲的海岸线、起伏不平的山脉轮廓、粗糙不堪的断面、变幻无常的浮云边界、九曲回肠的河流、纵横交错的血管、令人眼花缭乱的满天繁星等等。

事实上,分形思想早在古代就已经开始萌芽。一些古代哲人就意识到自然界中许多事物的整体与局部存在着某些相似性。他们提出了“一沙一世界,一花一天国”,“万物各具一理,万理同出一源”等思想。《周易》中有“无极生太极,太极生两仪,两仪生四象,四象生八卦”。佛教中也有“每一粒灰尘里都呈现出无数个佛”之说。在西方,康托尔(Cantor)、皮亚诺(Peano)、豪斯道夫、科赫、勒维(Levy)、谢尔宾斯基(Sierpinski)等许多学者们的工作,为分形概念和理论的诞生奠定了基础。进入20世纪60年代以后,曼德尔布罗发表了一系列重要的文章,使分形思想具体化、系统化和科学化。他的开创性著作《自然界的分形几何》的出版,则标志着分形理论的形成。

分形体系是具有扩展对称性(也称标度不变性)的自相似结构。所谓扩展对称性,是指当我们用放大倍数不同的照相机拍摄某个研究对象时,所看到的照片都是十分相似的,而且从照片上也无法判断所用相机的放大倍数。天空中的云彩、地上的海岸线以及灰尘微粒的凝聚集团均属这一类结构。

分形除表现在前面讨论的几何实体上外,还可出现在“功能”或信息方面。因此有自然分形、时间分形、社会分形和思维分形等类别。本节主要讨论的是材料中的分形,大部分内容涉及的是几何分形的特征。

5.2.3 分形维数

分形不存在特征长度,但具有无限嵌套的自相似,人们不能用类似于长度、重量、体积等参数来对它进行量度和描述。研究表明,通常用来描写空间和客体的一个维数(dimension)参量,经过一定的“改造”之后,采用分维

(fractal dimension)的形式,可以用作描述分形的定量参量。分维又称分形维或分数维。

1. 经典维数

在欧几里德空间(简称欧氏空间),确定其中一个点位置所需要的相互独立的坐标数目就是此空间的维数。而确定物体或几何图形中任意一个点所需要的独立坐标数,就是该物体或几何图形的维数。这种维数称经典维数,又称欧氏维数。根据定义,经典维数是独立坐标数,而坐标数目是整数,所以经典维数必定是整数。通常用 D 表示经典维数。

2. 豪斯道夫维数

设有一条曲线,长度为 L ,用“半径”为 r 的线段(长度 $2r$)去对它量度,测量的结果是 $N(r)$,故

$$N(r) = \frac{L}{2r} \quad (5.2.1)$$

上式表示,长度 L 的线段中有 $N(r)$ 个“半径”为 r 的单位线段:

$$N(r) = \left(\frac{1}{2r}L\right) + Cr^{-D}, \quad \left(D = 1, C = \frac{1}{2}L\right) \quad (5.2.2)$$

对于一个面积为 S 的圆,用半径为 r 的圆的面积为单位来量度,结果为 $N(r)$,则

$$N(r) = \frac{S}{\pi r^2} = \left(\frac{S}{\pi}\right)r^{-2}, \quad \left(D = 2, C = \frac{S}{\pi}\right) \quad (5.2.3)$$

对于一个三维球体,体积为 V ,用半径为 r 的球作为量度单位,其结果为 $N(r)$,则

$$N(r) = \frac{V}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \left(\frac{3V}{4\pi}\right)r^{-3} = Cr^{-D}, \quad \left(D = 3, C = \frac{3V}{4\pi}\right) \quad (5.2.4)$$

以上表达式分别是在一维($D = 1$)、二维($D = 2$)和三维($D = 3$)条件下的结果。对于一个客体,以半径 r 为单位来对它的“容积”进行量度,其结果 $N(r)$ 若满足以下关系

$$N(r) = Cr^{-D} \quad (5.2.5)$$

则客体的维数为 D_f 。 D_f 又称豪斯道夫维数。

豪斯道夫维数还有一个较简单的表达式。我们知道,直线是一维的,若将直线的长度增至原来长度的 L 倍,所得线段 K 倍于原线,则 K 必等于 L

$$K = L = L^D \quad (D = 1)$$

若将正方形每边长度增至原来的 L 倍,而新的正方形等于原先的 K 倍,则必有

$$K = L^2 = L^D \quad (D = 2)$$

同理,对三维的立方体每边边长增至原来的 L 倍,得到 K 倍于原立方体的新立方体,则有

$$K = L^3 = L^D \quad (D = 3)$$

可以将上述一、二、三维的结果推广至 D_t 维; 对于某客体, 若沿其每个独立方向扩大 L 倍, 则可得到 K 倍于原客体的新客体。根据由以上讨论, 可归纳得到下式

$$K = L^{D_t}$$

$$D_t = \frac{\ln K}{\ln L} = \frac{\lg K}{\lg L} \quad (5.2.6)$$

式(5.2.6)和式(5.2.5)是等效的。在使用上, 有时式(5.2.6)更为方便。

按照豪斯道夫维数的定义, 只要 $N(r)$ 满足正比于 D_t 次方, D_t 就是维数。但没有必要规定 D_t 一定要整数。前面讨论的科赫曲线的豪斯道夫维数是 $\lg 4 / \lg 3 = 1.2618 \dots$ 。

3. 相似维数

如图 5.2.2 所示的边长为 $2l$ 的正方形 A 。其维数为 $D = 2$, 将它分为 $N = 4$ 个边长为 l 的小正方形(均以 B 表示)。 B 是 A 的局部, 也是正方形, 各 B 之间彼此相同, 经过平移可以彼此重合, 这样局部与整体相似, 局部与整体相似比用 β 表示($\beta = l/2l = 1/2$), 故

$$N = 4 = \left(\frac{1}{1/2}\right)^2 = \left(\frac{1}{\beta}\right)^2$$

$$\frac{\ln N}{\ln(1/\beta)} = 2 = D \quad (5.2.7)$$

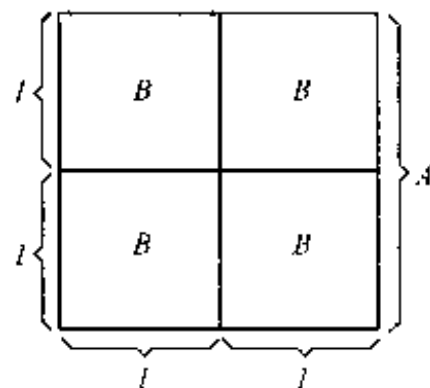


图 5.2.2 正方形的分割示意图

以上公式对三维和一维, 它们的 N 分别是 8 和 2, 故

$$\frac{\ln N}{\ln(1/\beta)} = \frac{\ln 8}{\ln(2)} = 3 = D \quad (5.2.8)$$

$$\frac{\ln N}{\ln(1/\beta)} = \frac{\ln 2}{\ln(2)} = 1 = D \quad (5.2.9)$$

将式(5.2.6)~(5.2.8)进行归纳, 可对相似维数 D_s 作如下定义: 设某客体可分为 N 个局部, 每个局部与整体相似, 相似比为 β , 则相似维数 D_s 定义为

$$D_s = \frac{\ln N}{\ln(1/\beta)} = -\frac{\ln N}{\ln \beta} = -\frac{\lg N}{\lg \beta} \quad (5.2.10)$$

显然, D_s 可不必为整数。

可以证明, 科赫曲线的相似维数 D_s 和豪斯道夫维数 D_t 是相同的。对于某些分形曲线或图形, 有时用相似维数来处理会更方便一些。

4. 其他维数

自然界中分形种类繁多, 用来描述它们的特征分形也有多种形式, 而且有时并不相同。用哪种定义的分维数来描述客体更好, 要采用“具体问题具体分析”的办法来处理。除前面介绍的几种维数外, 还有关联维数、容量维数、李雅普诺夫(Lyapunov)维数、复维数、模糊维数等等。

5.2.4 表面分形

随着表面科学的蓬勃发展 and 表面分析技术的不断提高,人们已能够在原子尺度上来分析讨论表面的组成与其物理化学性质的关系。早在 1931 年,有人就提出的 TLK 模型,指出表面存在的不均匀性和不规则性。本书 2.1 节中讨论的 TLK 模型,就是对实际的固体表面的一种修正,但 TLK 模型仍是以欧氏几何为基础的:表面是二维的,具有点阵结构,它的不规则性主要反映在表面存在着各种类型的缺陷。

对于一个肉眼看来是平滑的表面,如果在几十埃到几百埃的范围观察时,有 75% 以上的固体表面是分形的。特别对于像硅胶和阳极氧化铝等多孔材料的表面,则更是“千孔百疮”,“支离破碎”,具有明显的分形特征。

1. 表面分形的描述

一个光滑的表面 $D=2$,对于很粗糙的表面,它有可能充满整个空间,故 $D \approx 3$ 。从投影角度来看,光滑表面对应于一根光滑曲线,故 $D=1$;粗糙表面的投影 $D \approx 2$ 。表面的分形特征表现在它具有自相似性,经过线性变换之后(放大或缩小)仍能保持原来的形状或状态。满足这种线性变换有一定的限度,即存在 l_{\max} 与 l_{\min} 。 l_{\max} 为最大尺度,一般认为就是实体的大小, l_{\min} 为最小尺度,与测量手段有关。如用人眼观察 l_{\min} 为 1 mm,用光学仪器 l_{\min} 为 1 μm ,用电子显微镜, l_{\min} 为 1 nm,这时的 l_{\min} 极限已为原子尺度。可以用以下几个参数来描述表面分形。

(1) 自相似维数

许多表面的分形不是理想的几何自相似,而是一种统计性的自相似。统计自相似反映了一定的随机性(random),这时分维数 D_M 与材料的质量(M)及其尺寸(R)有以下关系:

$$M \propto R^{D_M} \quad (5.2.11)$$

D_M 通常不是整数。以上分形称为质量分形; D_M 称为质量维数。

(2) 海岸线分维

对于分形的表面,它的轮廓标度(profile scale)长度 L 与测量长度 l 之间满足以下关系

$$L(l) \propto l^{1-D_c} \quad (5.2.12)$$

轮廓线也称海岸线(coastline), D_c 称海岸线分维数。

(3) 容量堆数

一个分形表面,若用半径足够小的球(简称 ϵ 球)去覆盖或填充,所需小球最少量 $N(\epsilon)$ 与 ϵ 的关系为

$$N(\epsilon) \propto \epsilon^{-D^c} \quad (5.2.13)$$

D^c 称容量维数, D^c 的严格定义为:

$$D^c = \frac{\ln N(\epsilon)}{\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \ln(1/\epsilon)} \quad (5.2.14)$$

D^C 由数学家柯尔莫哥夫(A. N. Kolmogorov)所定义,故又称柯尔莫哥夫容量维,容量分维数提供了用原子、分子(即 ϵ 球)吸附法来研究表面分形的重要依据。

(4) 不同高度相关函数

粗糙表面的高度是随机的不等的,在其侧面(lateral)上 x 处,它的距离是 $h(x)$,可以定义一个高度不同的相关函数 $C_h(x)$

$$C_h(x) = \langle h(x) - h(x + x_0) \rangle_{x_0}$$

x_0 为某参考点, $\langle \rangle$ 表示平均值。 $C_h(x)$ 可以用来描述表面的粗糙情况。对于自相似,各个方向的分布是相同的,所以在相关函数中只要用两点间的距离 $x = |x|$ 来表示就可以了。

一般的相关函数可能是指数型 e^{-x/x_0} , 或高斯型 $e^{-x^2/2\sigma_0^2}$, 但这不能满足分维的要求。自相似分形的相关函数是幂指数型

$$C_h(x) \propto x^H \quad (5.2.15)$$

2. 表面分形的测定

(1) 吸附法

表面发生化学吸附时,一般都是单分子层,这时吸附的分子可以看做 ϵ 球,吸附的总摩尔数相当于 $N(\epsilon)$ 。改变表面吸附分子的类型($\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n$),可得到不同的 $N(\epsilon_1), N(\epsilon_2), \dots, N(\epsilon_n)$,由此可以计算出表面的容量维数。图 5.2.3 是氮和几种大小不同的醇分子在硅胶表面的吸附结果,可见实验数据点都较好地分布在双对数坐标直线上。由图的斜率,可测得硅胶表面的分维数为 2.97 ± 0.02 。人们已用吸附法对很多种材料的分维数进行了测量,测得的分维数有接近 3 的最大值、2.5 的中间值、接近 2 的最小值。例如石英沙、海沙和方镁石粉的分维数分别是 2.55、2.57 和 1.95。

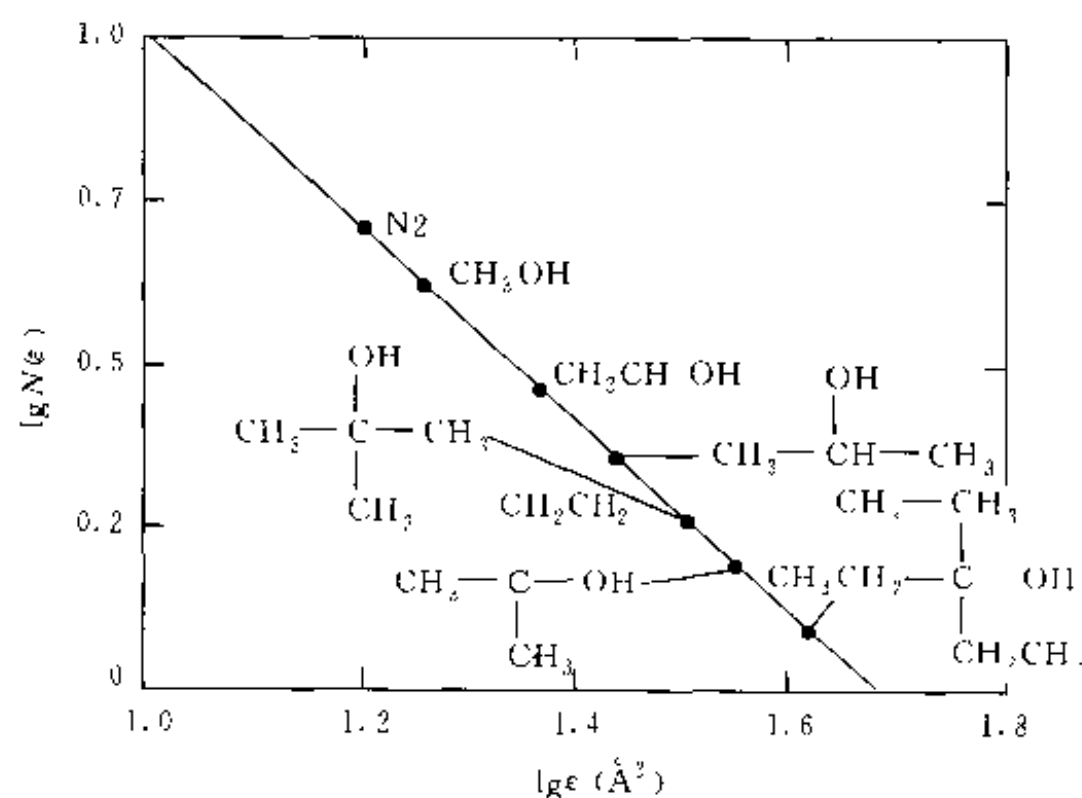


图 5.2.3 硅胶表面分维的测定

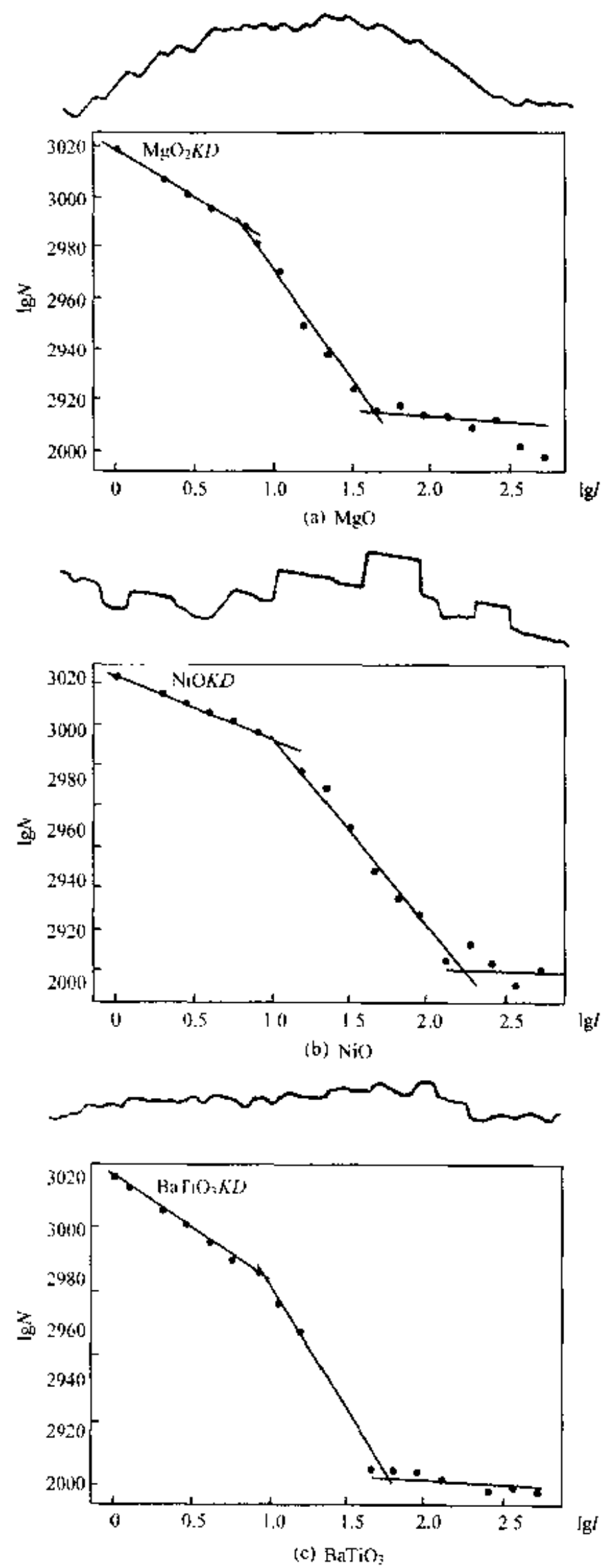


图 5.2.4 海岸线分析法 $\lg I$ 与 $\lg N$ 图

(2) 用电镜研究表面分形

扫描电镜和透射电镜是研究材料表面分形的二种重要工具,但其研究的尺度未达到原子尺度。

1991年 L. A. Bursill 等人用高压高分辨率电镜(HREM)对 MgO 、 NiO 和 BaTiO_3 三种材料的表面进行了研究。观测的尺度从微米级到纳米级(原子线度)。他们用海岸线分析法得到如图 5.2.4 所示的结果。

由图 5.2.4 可见,在双对数图上出现的是二根或三根直线,这表示在 $l_{\min} < l < l_{\max}$ 的范围,分形是多重的(bi-fractal),其中 N 表示网格数, l 表示网格尺寸。分维数的典型值为: $l_{\min} = 2\text{\AA}$, $D' = 1.03$ ($D_c = 2.03$)^①; $l \geq 20 \sim 40\text{\AA}$, $D' = 1.08$ ($D_c = 2.08$); $l \geq 40 \sim 100\text{\AA}$, $D' = 1$ ($D_c = 2.00$)。在不同 l 的范围出现的三种分维数,反映了三种不同的表面现象。在 $l = 2\text{\AA}$ 时的过程基本是原子过程,有时可能有原子尺寸的台阶而引起表面不平整的过程。 $l \geq 20 \sim 40\text{\AA}$, 表面存在有小晶面,所以分维数略有增加。当 $l \geq 40 \sim 100\text{\AA}$, 则反映的是长距离性质,在此尺度范围内, MgO 、 NiO 和 BaTiO_3 三种材料的解离面接近于一个平面,所以不会发生长距离扩散,其测维数与欧氏维数相等。

除了以上两种研究和测量材料分形方法外,小角度 X 射线散射法和中子散射法也逐步得到应用。

5.2.5 分形与材料性能的关系

1. 材料断裂的分形特性

众所周知,材料的力学性能与微观结构的关系,可以通过分析材料断口的特征加以了解。对于材料断口的特征,目前只能定性地说明断口形貌是脆性、韧性或它们的混合形式,除此之外,还没有定量的方法来描述断口的特征。材料在承受的拉力或冲击力超过某一值时,就发生断裂,其临界值称断裂强度。断裂面一般都很粗糙,它的边界也非常不规则。通过对断口细节特征的观察,发现材料中裂纹的扩展,呈 Z 字形前进。由于材料结构有不同层次,往往在大的 Z 字形通道上又套有小 Z 字形通道,即具有分形特征。经过仔细的测定和分析,发现断裂面和边界的确具有分形的特征,断口分形维数与宏观力学性能密切相关。分形几何的出现,为定量描述断口的特征提供了有效的工具。

我们可以将断裂面看作是裂缝“移动”造成的。若断裂面分形,则裂缝周边长度也应具有分形的特征,故 $N(r) \propto r^{D_f}$, 该式中 $N(r)$ 是尺度为 r 的“标尺”覆盖整个周边的数目。曼德尔布罗特等人在 1984 年研究了 300 号锰钢样品。测得 $D_f = 1.28$ 。即断裂面的分维数为 2.28。与此同时。曼德尔布罗特

① D' 为式(5.2.12)中的 $1 - D_c$ 。

还发现了经热处理后,断裂冲击能(impact energy)与分形的关系。当热处理温度从 430℃降到 300℃时,随着温度的降低,锰钢的分维数减小。冲击能上升,如图 5.2.5 所示。产生这种关系的原因至今还没有满意的解释。

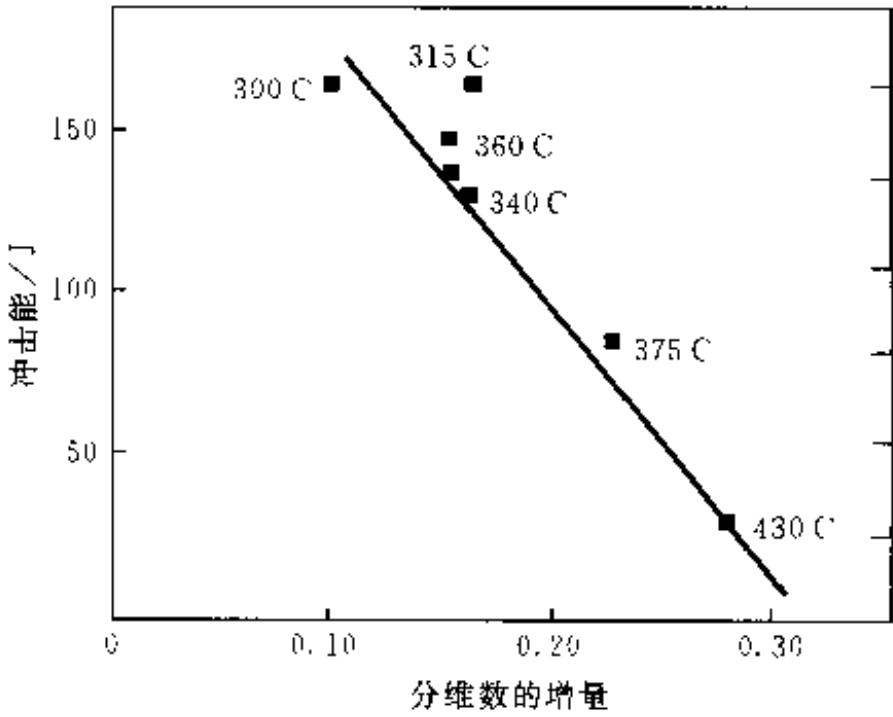


图 5.2.5 表面分形与冲击能的关系

此外,我国学者龙期威运用断裂力学,从理论上分析了临界裂纹扩展力与分形维数的关系,并提出了延性和脆性沿晶断裂的分形模型。

2. 凝聚体的分形

碳黑(black carbon)是一种颗粒凝聚体、具有分形的特征,分形维数对它的性质有直接的关系。Backelar 用透射电镜,根据质量分形关系式,对几种不同牌号的碳黑(用作干电池)进行测量。发现分形维数与比表面、内阻等有表 5.2.1 所示的关系。

表 5.2.1 碳黑质量分维与物性的关系

样品	质量分维数	比表面/ m^2/g	内阻/ Ω
A	1.46	120	0.25
B	1.70	70	0.32
C	1.80	35	0.43

不同牌号的碳黑的制备工艺不同,反映的分形特征也不同。材料不同的生长过程(如扩散、限制聚集、凝胶、……),反映了原子的不同运动方式,所以有不同的分形,从这个意义上来说。可以认为分维数的大小,包含着生长过程的有关信息。

3. 表面分形对材料性能的影响

表面的分形反映了表面凹凸的程度。对于分维数介于 2~3 间的表面,其表面的复杂程度随分形维数 D_f 的增加而增大。对于 $D_f \approx 3$ 的表面,已不能将它看作一个薄层,而应认为占有体积,这种表面疏松,有丰富的孔隙,复

杂的皱褶、卷曲,有很大的比表面,在小尺度范围看,其结构有如迷宫,这种表面对吸附、催化和化学反应都会非常强烈。用作脱色或脱臭的活性碳和用于干燥的硅胶,它们的表面分维数都接近 3,所以只要很少量的活性碳或硅胶,就能表现出很强的脱色或吸附的效果。在 $1\text{ nm}\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 范围内,砂岩表面的分维数为 $2.7\sim 2.8$,所以它们在自然界中容易风化。固体在液体中的溶解度也与表面分形有直接的关系:冰糖、白糖在水中的溶化比较缓慢,而表面粗糙而分维数大的方糖,一旦侵入水中,就马上溶化,这是溶解速度随表面分维数增加而增大的一个极好的例子。

4. 分形与微观组织

分形还可以用来定量地研究材料的微观组织,如有人研究了非晶态薄膜晶化过程中分形结构的变化,发现分形结构总是出现在薄膜完全非晶化之后。还有人应用分形概念,发现微观结构的分形维数与超导电性密切相关。此外,分维的大小还能反映热处理的差别,有人对多晶材料中晶界的不规则程度进行了分形分析后发现,没有进行热处理的材料的晶粒分维为 1,而进行 90% 热加工后的材料的晶粒分维为 1.23。人们对固体表面研究表明,不论是晶体材料还是非晶材料,表面的特征都可以用无规的分形表面来描述,实验测得的分维在 2 与 3 之间变化。用这一思路来研究、开发催化材料是很有价值的。

研究结果表明,化学反应的结果使催化材料表面粗化,其分维可从 2.1 增加到 2.33,由此可见,分形概念的引入,为复杂的催化问题的研究开辟了一个新的途径。此外分形理论在地质、地震、薄膜生长、表面吸附、铸造等领域都有广泛的应用。

前面我们讨论的是自相似分形,它揭示的只是在均匀膨胀或收缩变换下图形(或系统)的性质,一般只要用一个分(形)维数就足以将它描述。但是,大自然是丰富而复杂的,存在的分形状态并不是简单的自相似。例如在晶体生长时经常是各向异性的,一个粗糙表面可以看作是由一个原始光滑平面发展而成。由于生长时的各向异性,最简单的情况是,生长速度在垂直于起始表面跟平行于起始表面不等,因此不能用简单自相似分形来描述晶体生长。在讨论表面分形时,更能反映实际的是自仿射分形(self-affine fractal),它按照在不同方向上以不同的比例来扩展或收缩,所以即使是无序生长的(disorder growth)表面,也应以这种方式来描述。

从数学意义上讲,维数表示了一个集合有多大的空间,包含着集合几何性质的信息,如果一个集合(系统)比较复杂,不同的维数定义,可能得到不同的维数值。对于复杂的分形,要采用多种维数来表征或描述。如在自仿射分形中,就有间隙维数、质量维数、整体维数和局部维数等,实际工作中要根据研究的对象和要解决的问题,努力找出对系统起主导作用的那个维数,这是研究材料分形的主要目的。

在材料科学中涉及分形的有逾渗(percolation)现象、多孔材料、胶体聚

集、枝状生长、晶粒异常生长、电击穿,稀磁体(dilute magnates)以及聚合物材料科学等。在材料科学与表面科学中,对于分形的研究,还有待进一步深入,还有许多工件可以开展。

§ 5.3 相变与临界现象

5.3.1 相变与突变

相变是指外界条件(如温度与压强)连续变化时,当温度或压强在某一特定的条件下,物相发生的突变。突变表现的形式有:① 从一种结构变化为另一种结构,例如气相凝结成液相或固体,液相凝结为固相,或在固相中不同晶体结构之间的转变;② 化学成分的不连续变化,例如固溶体的脱溶分解或溶液的脱溶沉淀;③ 某种物理性质的跃变,如顺磁体-铁磁体转变,顺电体-铁电体转变,正常导体-超导体转变^①,金属-非金属转变和液态-玻璃态转变等^②。

上述的三种突变可以单独地出现,也可两种或三种突变兼而有之,如铁电相变时总是与结构相变耦合在一起的。

相变理论要解决的问题是:① 相变为何发生?② 相变如何进行?前一问题的热力学答案是明确的,但尚不足以解决具体问题,还有待于微观理论将一些参量计算出来。第二个问题涉及物理动力学、晶格动力学、各向异性的弹性力学,乃至远离平衡态的形态发生(morphogenesis),目前这方面尚处于定性和半定量的阶段。我们将用两节来简要讨论电子材料中发生的相变和临界现象。

5.3.2 相变热力学

相变的热力学规律是非常清楚的,而这些规律又与实际系统的具体相变机制有关联。在讨论相变时,往往从系统的一些热力学函数的性质来进行分析。

1. 热力学函数

在相变的讨论中,系统的吉布斯(Gibbs)自由能起到了热力学势的作用。对于液体,吉布斯自由能可表示为

$$G = G(T, P) = H - TS = U - TS + PV \quad (5.3.1)$$

式中, H 为焓, U 为内能, S 为熵, V 为体积, T 为绝对温度, P 为压强。固体中通常存在应力,不仅有正应力,往往还有切应力,对于固体材料,上式应表示为

^① 反映了某一种长程序的出现或消失。

^② 对应于构成材料的某一种粒子(如电子或原子)在两种明显不同的状态(如扩展态与局域态)之间的转变。

$$G = G(T, \sigma) = H - TS = U - TS - \sum_{i,j} \sigma_{ij} e_{ij} V_0 \quad (5.3.2)$$

式中, σ_{ij} 为应力张量 σ 的分量, e_{ij} 为应变张量 e 的分量, V_0 为形变前的体积。

对于固体电介质或磁介质, 吉布斯自由能的表示式中还应加入相应的电能项或磁能项, 即

$$G = U - TS - \left(\sum_{i,j} \sigma_{ij} e_{ij} + \sum_i E_i P_i \right) V_0 \quad (5.3.3)$$

$$G = U - TS - \left(\sum_{i,j} \sigma_{ij} e_{ij} + \sum_i H_i M_i \right) V_0 \quad (5.3.4)$$

式中, E_i 为电场强度 E 的分量, P_i 为电极化强度 P 的分量, H_i 为磁场强度 H 的分量, M_i 为磁化强度 M 的分量。

对于可逆过程, 式(5.3.1)表示的吉布斯自由能的微分可表示为

$$dG = -SdT + VdP \quad (5.3.5)$$

余可类推。

从式(5.3.5)中可以看出, S 的 V 都相当于 G 的一阶偏导数

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (5.3.6)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (5.3.7)$$

按热力学第二定律, 有

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (5.3.8)$$

这意味着在恒定温度与压强的条件下, 增加吉布斯自由能的变化过程是不可能实现的, 因此吉布斯自由能在相变过程中扮演了热力学势的角色。对于在给定温度和压强下, 如果两个相 I 与 II 的吉布斯自由能之间存在关系式 $G_I - G_{II} < 0$, 那么, 可以肯定, 从 I 相变化到 II 相是可能的; 反过来, 从 II 相变化到 I 相则是不可能的, 因此在这种情况下, II 相肯定是稳定相。在压强保持不变的过程中, 就无需要区分焓与内能的差异, 在这种情况下亥姆霍兹(Helmholtz)自由能

$$F = U - TS \quad (5.3.9)$$

就起到了热力学势的作用。固体物理中经常将亥姆霍兹自由能简称自由能。

$$(dF)_{T,P} \leq 0 \quad (5.3.10)$$

比热、压缩率和膨胀率等参数称响应函数, 它们在相变中有重要作用。当体积 V 保持恒定, 则定容比热容可表示为

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \quad (5.3.11)$$

如压力 P 保持恒定, 则 $dQ = dU + PdV = d(U + PV) = dH$, 故

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P \quad (5.3.12)$$

等温与绝热压缩率则分别定义为

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T \quad (5.3.13)$$

$$K_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_s \quad (5.3.14)$$

式中 ρ 为密度, 热膨胀系数 α 定义为

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad (5.3.15)$$

2. 一级相变与高级相变

在相变点上, 两相的热力学势(吉布斯自由能或亥姆霍兹自由能)应该相等, 即系统的热力学势仍保持连续。但作为热力学势的各阶导数(如熵、体积、比热), 却可能发生不连续的跃变, 一般看在哪一阶导数上首先出现不连续跃变, 从而确定相变的级。厄任费斯脱(P. Ehrenfest)首先提出相变分类的方案: n 级相变被定义为, 在相变点的热力学势的第 $(n-1)$ 阶导数保持连续, 而其 n 阶导数是不连续的。

显然, 一级相变的 G (或 F) 的一阶导数在相变点上有不连续变化, 因而熵和体积的变化都是不连续的, 这就意味着存在相变的潜热。在二级相变中, 熵和体积在相变点是连续的, 而 G (或 F) 的二阶导数所确定的一些响应函数, 如比热容、压缩系数和膨胀系数则有不连续的跃变。至于三级以上的相变, 可以据此类推, 不连续跃变出现在 G (或 F) 的三阶或更高阶的导数上。

图 5.3.1 示出了一级相变中吉布斯自由能、熵与比热容随温度的变化; 在相变点上, G_I 与 G_{II} 两条曲线相交, 这样, 当温度升高或降低时, 可能发生 $II \rightarrow I$ 的相变。在相变点 T_i 上, 两相的焓值和熵值均不相同, 这表明两相在结构上存在差异。相变潜热就等于 ΔH 。如果温度保持恒定, 而压强连续变化, 也可以得出类似的图形。

由图可见, 在一级相变点两侧, 两相的 G 值也有差异: 具有较低 G 值的相为稳定相, 而具有高 G 值的相对应于过冷(或过热)或过压缩(或过膨胀)的亚稳定相。在相变点上, 虽然两相的自由能相等, 但由于结构重组需要越过势垒, 或新相生成时需要界面能, 结果导致升温与降温过程发生相变的温度 T_- 与 T_+ 并不相等, 而且 $T_- > T_i$, $T_+ < T_i$, 这就是相变的滞后(hysteresis)现象。类似地也存在压强的滞后, 这是一级相变的特征。值得注意的是, 在一级相变过程中, 亚稳定相与稳定相是可以共存的。图 5.3.2

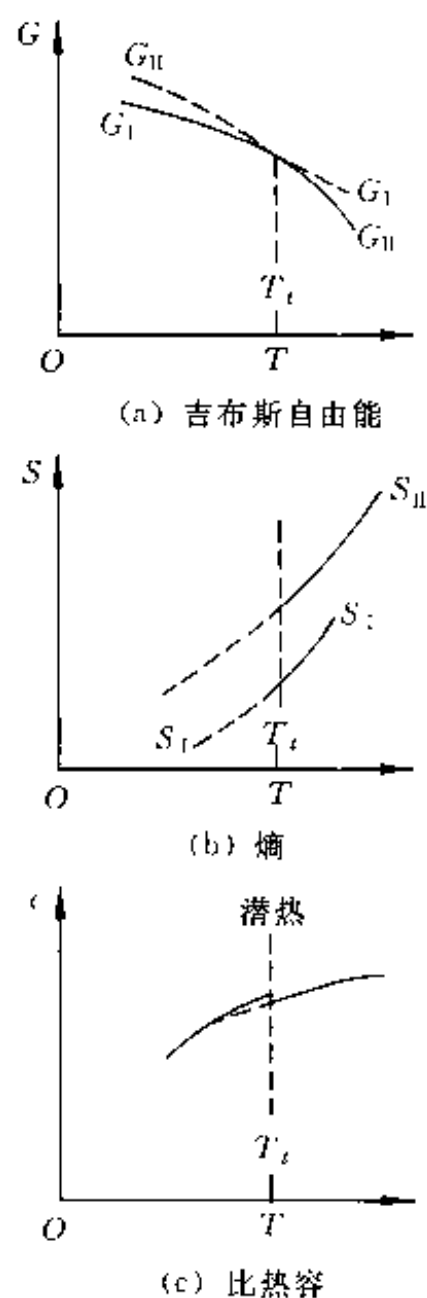


图 5.3.1 一级相变中几个物理量的变化

是一级相变时的温度滞后。

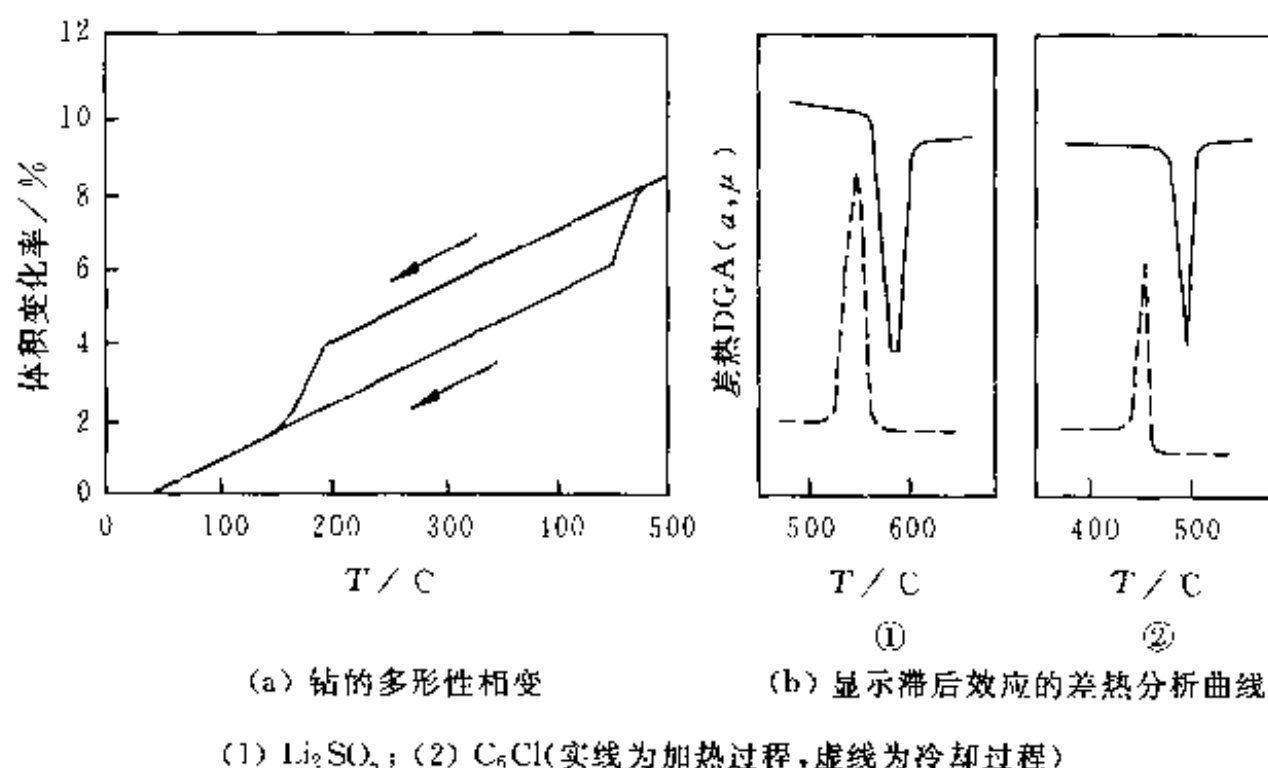


图 5.3.2 相变的温度滞后

二级相变时的物理量变化如图 5.3.3 所示。在低于 T_c 温度时, II 相是稳定的, 在高于 T_c 时, 则 I 相是稳定的。I 相的 G 曲线与 II 相的 G 曲线在 T_c 处相接。在相变点 T_c 上, 两曲线斜率是相同的, 因而两曲线向前延伸是没有意义的。这样, 二级相变的吉布斯自由能曲线实际上只能是一根曲线, 相变点对应于曲线上的奇点, 故不可能存在亚稳定相, 也没有什么相变滞后和两相共存等现象。

在二级相变的相变点 T_c , 两相合二为一, 不再有明显可察觉的差异。在二级相变中, 由于热力学势的一阶导数、熵和体积都是连续的, 因而没有相变潜热, 但能观测到比热容的尖峰。在有些情况下, 在 T_c 时比热容会趋于无限大。这种比热容-温度曲线的形状类似 λ , 所以也称二级相变为 λ 相变, T_c 称为 λ 点。

在自然界中观察到的相变, 大部分属于一级相变。二级相变的往往是一些比较特殊的相变, 如在临界点的气液相变、铁磁相变、超导相变、超流相变、部分合金的有序无序相变, 以及部分铁电相变等。通常称一级

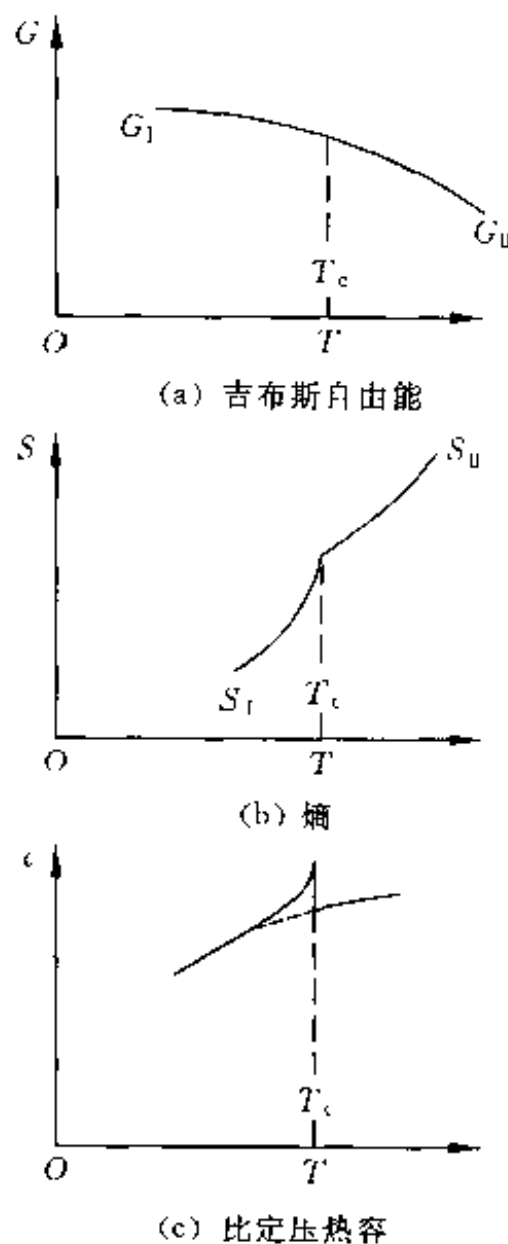


图 5.3.3 二级相变中几个物理量的变化

相变为不连续相变,将二级和高级相变称连续相变或临界相变(或临界现象)。

5.3.3 结构相变

1. 位移型相变与重构型相变

纯粹从热力学观点来讨论相变时,比较容易说明相变的起因,但由于热力学是一个普适性的理论,过于一般化,无法对于具体的相变提出鲜明的物理图像。为此,可以从晶体学的观点来阐明母相与新相在晶体结构上的差异,即从材料结构的角度来讨论相变,此称为结构相变。

布厄格(M. J. Burtger)概括了大量晶体在相变中结构变化的实验事实,提出了结构相变可分为两种基本类型:位移型(displacive)与重构型(reconstructive)。从图 5.3.4 可以看出两者的区别。

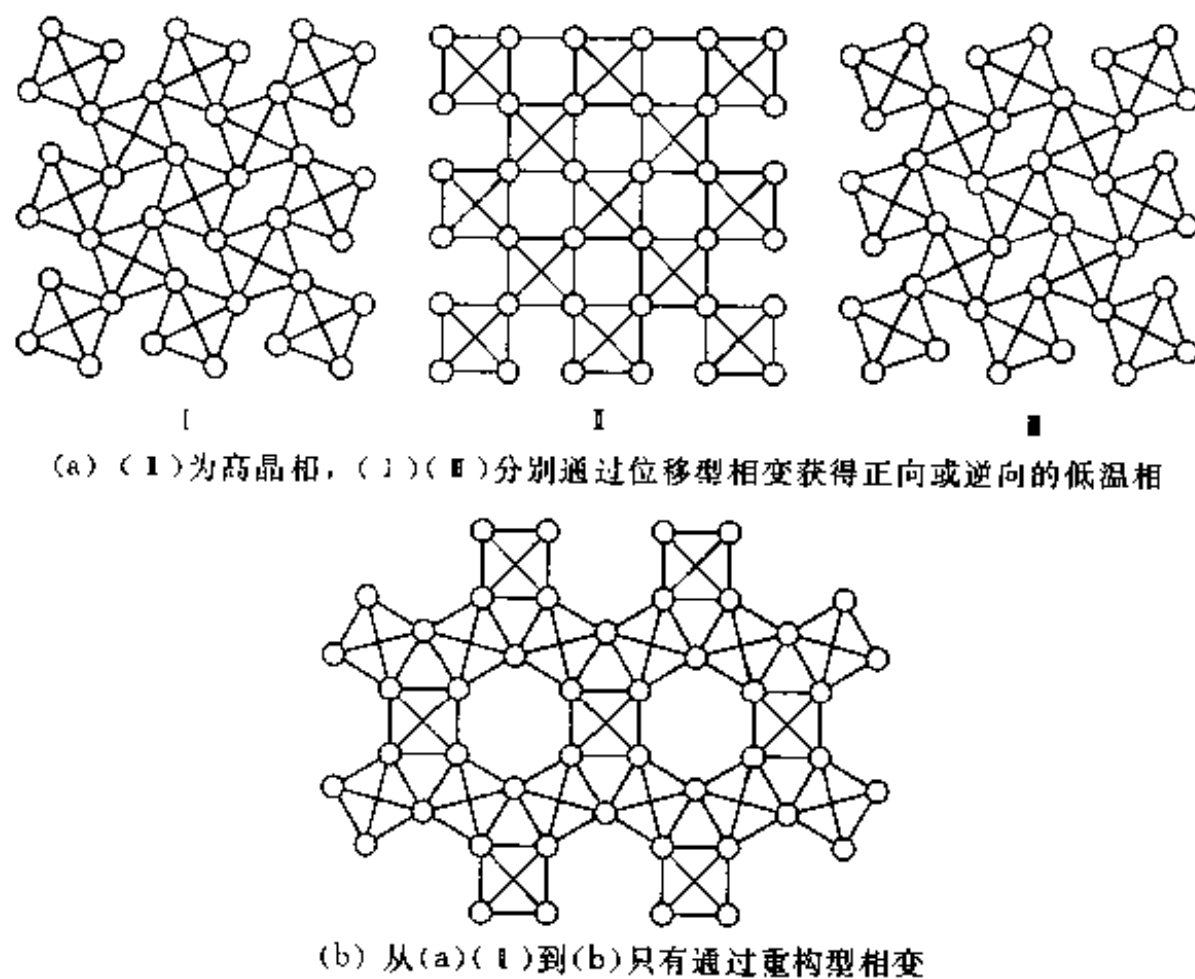


图 5.3.4 用假想的晶体结构来说明位移型与重构型相变的差异

(1) 位移型相变

在发生位移型转变(displacive transformation)时,相变通过原子移动,产生形变和键角的改变,但价键并不发生断裂(电子云不重新分布),原子邻近的拓扑关系仍保持不变。图 5.3.4(a)中的(I)(III)显示,通过移动可得(II)的正向或逆向的低温相。发生位移型相变时对应的原子位移甚小,而它的途径也明确可辨,新相与母相之间存在明确的晶体学位相关系。这类相变经历的势垒甚小,相变潜热也较小或完全消失。这样,位移型相变可能是二级相变或弱的一级相变。

石英的 $\beta\alpha$ 相变就是位移型相变的一个实例。具有钙钛矿(perovskite)结构的材料,是很重要的一类电子材料,我们将此类结构的相

变过程作为位移型相变分析的例证。

(2) 重构型相变

如图 5.3.4(a) 中(Ⅱ), 和图 5.3.4(b) 所示, 可以将原有结构拆散为许多小单元, 然后再将这些小单元重新组合起来, 形成新的结构, 这就是重构型相变。在重构型相变中, 在重新组合之后, 新相与母相间在结晶学上没有明显的位相关系, 而且原子近邻的拓扑关系也会发生显著的变化。这类相变经历了甚高的势垒, 相变潜热较大, 因而相变的速率就相当迟缓。重构型转变(reconstruction transformation)相变, 会发生某些价键断裂, 或形成新键, 导致新的结构产生。这种转变比前面的位移型相变转变需要更大的能量, 这一过程必须激活, 所以, 它的转变速率很小。为此, 重构型的高温相结构通过迅速降温, 可以保留至低温。这种保留下来的高温相, 从热力学上看, 是一种亚稳定相; 但从动力学上看, 则是比较稳定的, 而且可以长期保存下来(如玻璃就是一种亚稳定相)。

2. 位移型相变的几个实例

(1) 钙钛矿结构中的 B 原子位移

钙钛矿结构是 ABO_3 具有的一种典型结构, 其中对称性最高的是立方钙钛矿结构, 可以用图 5.3.5 来表示。图中, 划线的圆圈代表 A 原子; 实心圈代表 B 原子; 空心圈代表 O 原子。SrTiO₃、BaTiO₃ 及 KNbO₃ 的高温相均具有这种结构。图 5.3.5 可以作位移型相变的原形(prototype)。相变后的结构, 可以从其中原子作适当的位移而一一导出。

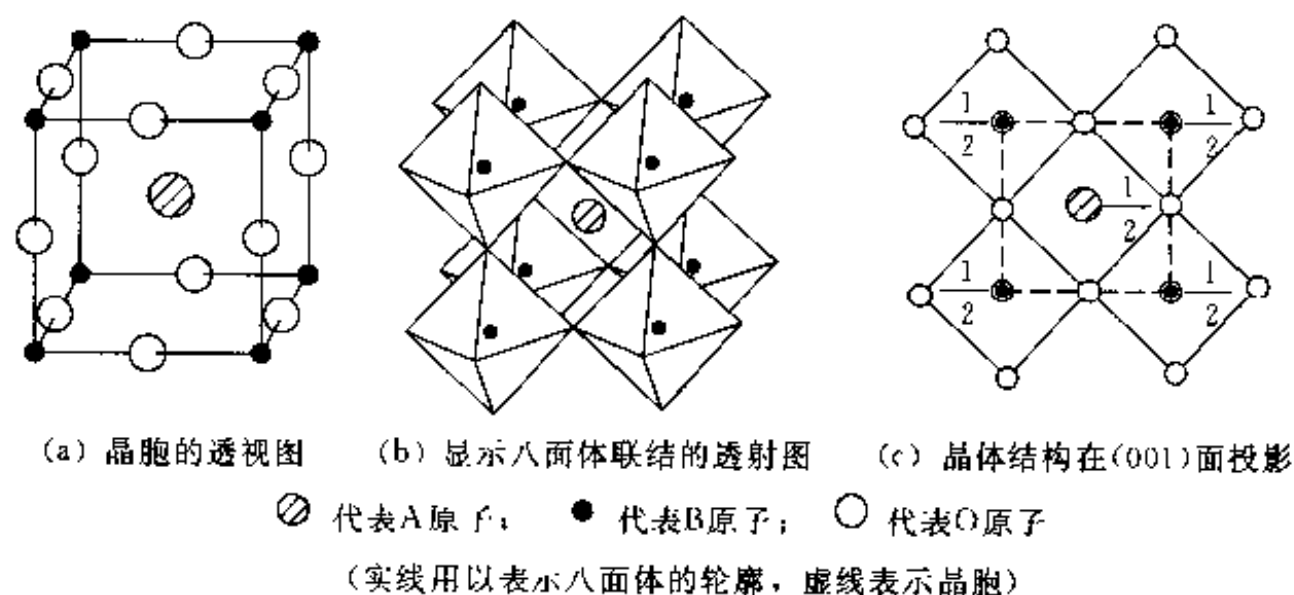


图 5.3.5 ABO_3 钙钛矿结构的原型

B 原子的位移可以沿着结构原形中的四重轴、三重轴或二重轴进行。最简单的情况是, B 原子沿了某一个四重轴进行了少量位移。这样位移的结果, 会使得原形中心对称丧失, 故破坏了原有的立方对称性, 使对称下降为四方。这就是钛酸钡在 120℃ 所发生的立方-四方的结构相变。由于 Ti 原子偏离了氧八面体的中心, Ti-O 集团就具有不为零的电偶极矩, 所以这

种结构相变伴随着顺电-铁电相变。从整个晶体来看, Ti 原子位移从零增长到低温相的平衡值 0.12\AA 。对于这一类位移型相变, 可以用较为直观的由 Ti 原子所在处的势函数的变化来给予解释。

设 Ti 原子的势函数为双势阱型, 即

$$U(z) = Az^2 + Bz^4 \quad (5.3.16)$$

这里 $A < 0, B > 0$, z 为 Ti 原子的位移。势函数的两个极小分别处于中间的极大值的两侧, 如图 5.3.6(b) 所示。势垒与势阱的能量差为 $\Delta E = A^2/4B$ 。若 ΔE 不大, 即 $\Delta E/kT \ll 1$, 在相变点之下, 原子自发地发生集体位移, 导致相变。

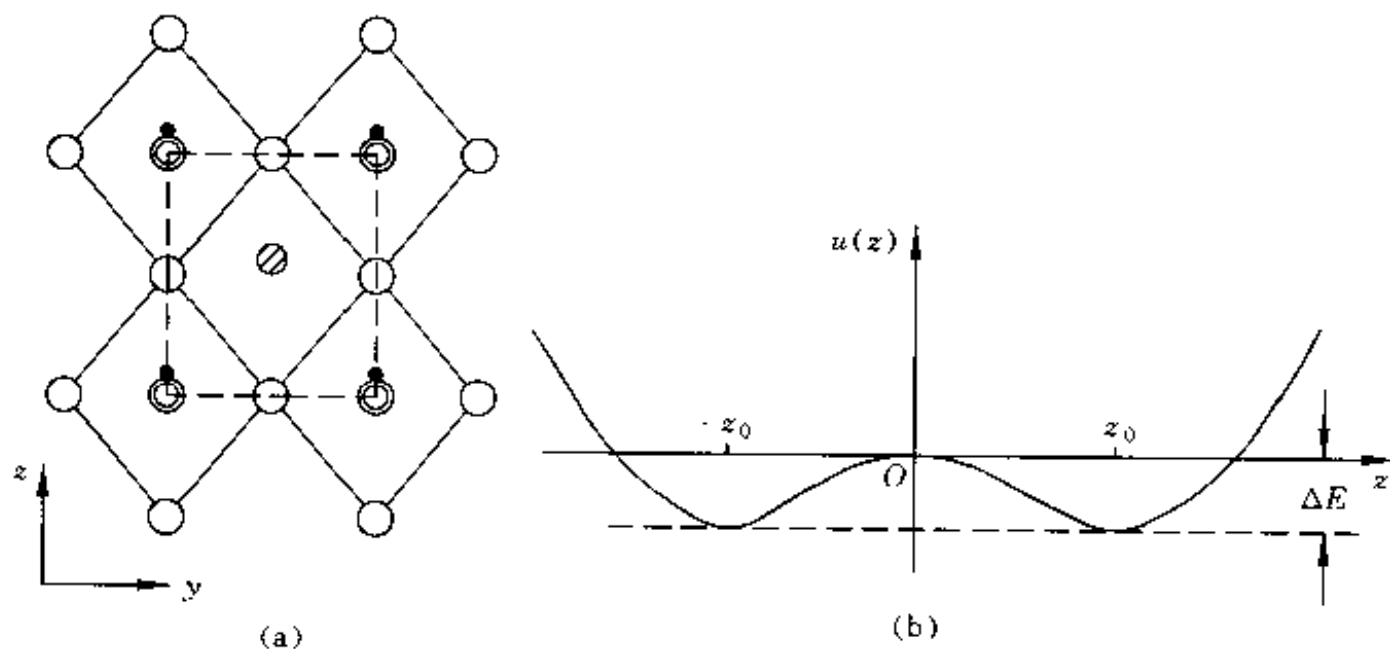


图 5.3.6 (a) 钛酸钡立方-四方所引起的钛原子位移图(a) (示意图, 夸大了位移量), 及钛酸钡相变中钛原子位移的双势阱模型(b)

(2) 氧八面体的倾侧

SrTiO_3 在 100 K 发生了立方-四方的位移型相变, 体现为氧原子按图 5.3.7 所示的方式位移。从投影图上看, 氧八面体发生有规则的倾侧, 角度为 $\varphi = 1.3^\circ$, 面相邻的两个原型晶胞中倾侧的方向正好相反。倾侧分别是沿原型中三个四重轴进行的, 相变后的晶胞在 a, b, c 的方向都加倍。由于在 SrTiO_3 相变中阳离子没有发生位移, 而氧八面体中并不产生电偶极矩, 低温相的结构仍旧是非极性的。类似的石英 α - β 相变, 也可以归结为硅-氧四面体的倾侧, 因而也是一种位移型相变。

Ti, Zr, H 合金中的 β - ω 相变, 也具有位移型的特征。它们的原始 β 相为体心立方结构, 而 ω 相为密集六角结构。在体心立方结构中的 $\{111\}$ 面的堆垛顺序是 ABCABC 式。如图 5.3.8 所示。当相邻 BC 面层中的原子反向位移 $(1/6)\langle 111 \rangle_a$ 并合并成一层, 这样就从原来的 ABC 三层结构堆垛, 变成 AB'AB' 式的两层堆垛, 结构则从原先的立方结构转变为六角结构, 所以是一种位移型相变。

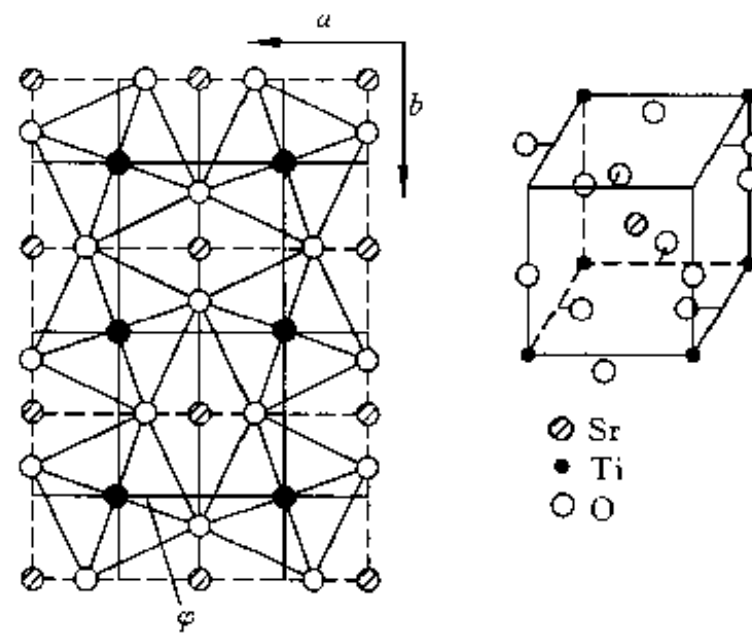


图 5.3.7 SrTiO_3 低温相的晶体结构在(001)面上投影图与透视图

值得注意的是,相邻晶胞中氧八面体的旋转角 φ 正好相反

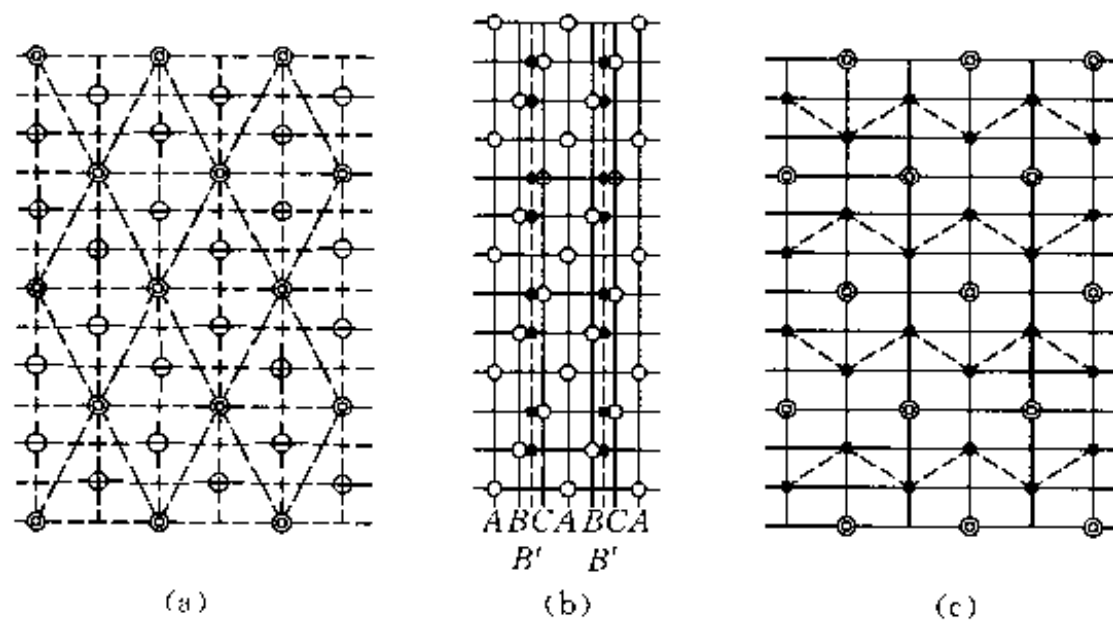


图 5.3.8 β 相结构在 $\{111\}$ 面上的投影图(a); β 相结构在 $\{110\}$ 面上投影图(b); ω 相结构在 $\{0001\}$ 面上的投影图(c)

图上圈中有 \odot 字表示图面上的原子,图中有一号为高出图面的原子,圈中有一符号的为低于图面的原子

3. 马氏体型相变

上面介绍的位移型相变大都是以晶胞中各原子之间发生少量相对位移为主,但也往往发生少量晶格畸变,这类相变又称为第一类位移型相变。还有一类位移型相变则以晶格畸变为主,当然也可能还涉及晶胞内原子间的相对位移,这一类位移又称为挪动(shuffle)。这类相变称为第二类位移型相变,但更通俗的名称则是马氏体相变。马氏体相变首先在钢中的奥氏体(面心立方结构)-马氏体相变(体心立方结构)中发现,是第二类位移相变中首先得到广泛研究的一类相变。马氏体相变是由于原子整体的挪动,这相当于均匀的形变。这种形变产生不变的平面应力,通过此种应力,母体相与产物相通过一种取代的晶格对应性、一种无理习性平面和一种准确的取向关系关连起来。马氏体相变常以很高的速度发生(具有声速的量级)。由于相变时发生

明显的晶格畸变,导致在磨光的表面出现浮凸。马氏体相变不仅发生在一些金属合金中,也可以发生在 BaTiO_3 、 $\text{KTa}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$ 以及 ZrO_2 等氧化物中。

4. 有序-无序相变

有序-无序主要发生在替代式的固溶体中,涉及两种或多种原子在晶格座位上的有序化问题。合金的结构有两类,一类是替代无序,如通常的固溶体;另一类是替代有序,如合金化合物。如铜锌合金在 742K 和 AuCu_3 合金在 665K 都存在有序-无序相变的特性。图 5.3.9 是实际的有序-无序合金。铜锌合金一般称黄铜,其中 Cu 和 Zn 各占一半格点,具有立方结构。

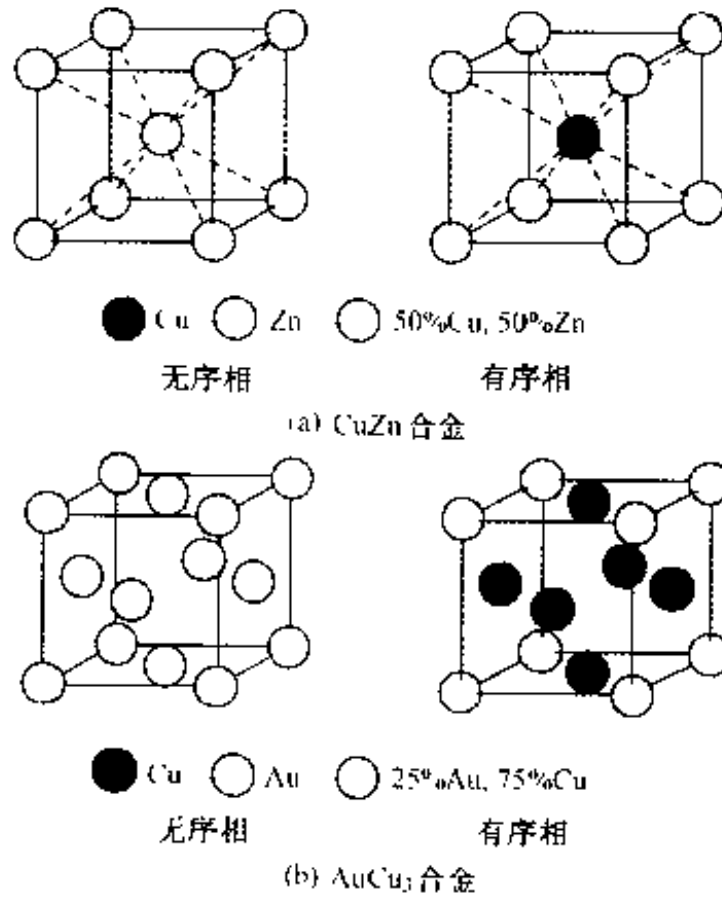
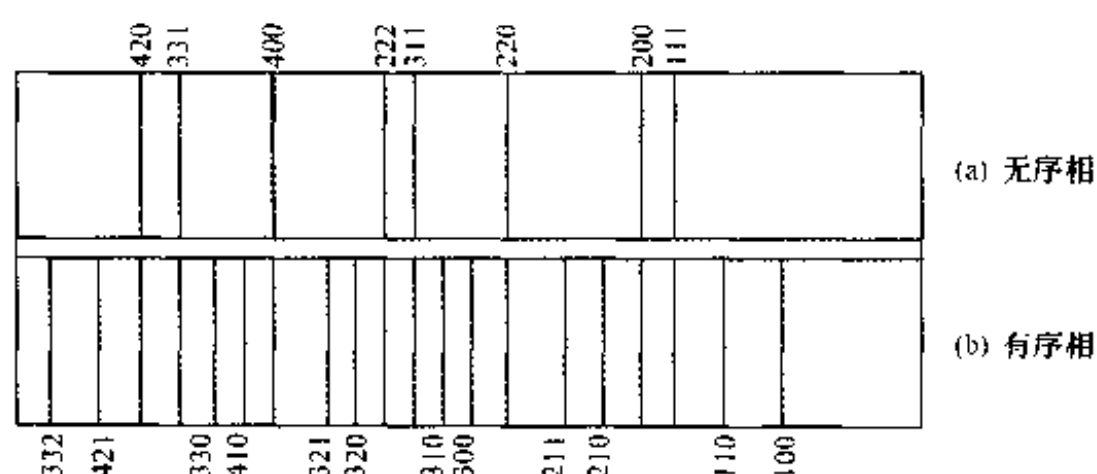


图 5.3.9 实际的有序-无序合金

在绝对零度附近,Cu 原子占据立方体的中心,Zn 在立方体的角上。这种结构可以看作是两套简单立方格子沿立方对角线错开一半距离而成。低温时 Cu 原子的“席位”在一套格子上,Zn 原子的“席位”在另一套格子上,在整个晶格中它们各占一套席位,所以是完全有序的。随着温度的升高,原子活动能力的增加,有些 Zn 原子可能“错误”地跑到 Cu 原子的席位上,反之亦然。但是,Cu 原子主要还是在它的座位上,即此时原子的排列还是有序的。但是到了相变点(又称临界点,如黄铜为 742K),情况就有所不同。这时两种位置完全等价,分不出“对”和“错”,这种状态称无序。从 X-射线的衍射图谱中发现,从无序向有序相变时出现了一些如图 5.3.10 所示的附加谱线。

这些谱线无序相中所没有的谱线称为超结构线。值得注意的是,这些超结构线的面间距正好为原衍射线的整数倍,这由它们的面指数可以明确地看出,如(100)为(200)的 2 倍,而(110)为(220)的 2 倍,余类推。对比热的测定时也发现,在临界点上有一个 λ 型的峰,说明这种相变是二级连续相变。

有序-无序相变一般有三种类型:(1)位置的无序;(2)取向的无序;(3)电子(或核的)自旋态的无序。其中无序结构熵 ΔS 起着重要的作用。

图 5.3.10 AuCu_3 合金的粉末衍射谱的示意图

除了在金属材料中发现外,还在含有氢键的一些化合物中(如 KH_2PO_4 , KDP)发现氢原子在两个对称的偏心位置间跃迁的一种有序-无序转变。如果晶体结构中包含有小分子或分子-离子,而控制这些分子间取向的作用力又比较弱,由于高温热运动较为强烈,分子取向会是完全无序的。而随着温度下降,可能发生按照确定取向排列产生有序-无序相变,研究中发现,这种取向排列的相变往往还不止一次。此外在钙钛矿结构中当 A 位置上的原子不止一种时,也会出现有序化的排列。

5.3.4 朗道理论及其应用

1. 序参量

前面我们已经介绍了多种形式的相变,它们的共同特征应该表现在哪些方面呢?例如在钛酸钡相变中的 Ti 原子位移,在立方对称相中为零,在四方对称相中为 u , u 的大小应与系统的有序程度有关;钛酸钡锆相变中氧八面体的倾角 φ 也有类似的特征。这样我们可以引入反映系统内部有序程度的参量,即序参量(order parameter):它有高对称相时等于零,而有低对称相则不等于零。相变则意味着序参量从零向非零值的过渡(或其逆过程)。

图 5.3.11 示出了 SrTiO_3 中序参量(倾角 φ)随温度 T 的变化关系。在相变温度 T_c ,序参量从零变到无穷小的非零值,且连续地变化过渡,这也正好是连续(二级)相变的特征。在 T_c 时,尽管参量只变化了无穷小量,但对称性却发生了突变;在 BaTiO_3 的情形是从立方变为四方。对于系统是否存在某一对称元素的问题,答案应是明确的:存在还是不存在,两者必居其一。

在各向同性的磁性材料中,如高温顺磁相,微观磁矩的平均值为零,即

$$\langle S \rangle = 0 \quad (5.3.17)$$

一切方向都是等价的。而在低温铁磁相,微观磁矩的平均值不再是零,这就是自发磁化强度 M

$$M = \langle S \rangle \neq 0 \quad (5.3.18)$$

它选择了特定的空间方向,因而破坏了各向同性。一个非零的自发磁化 M 标志着新的有序,其大小表示有序的程度,所以它是序参量。

发生气-液相变时的序参量又是什么呢?因为在临界点无法区分出气

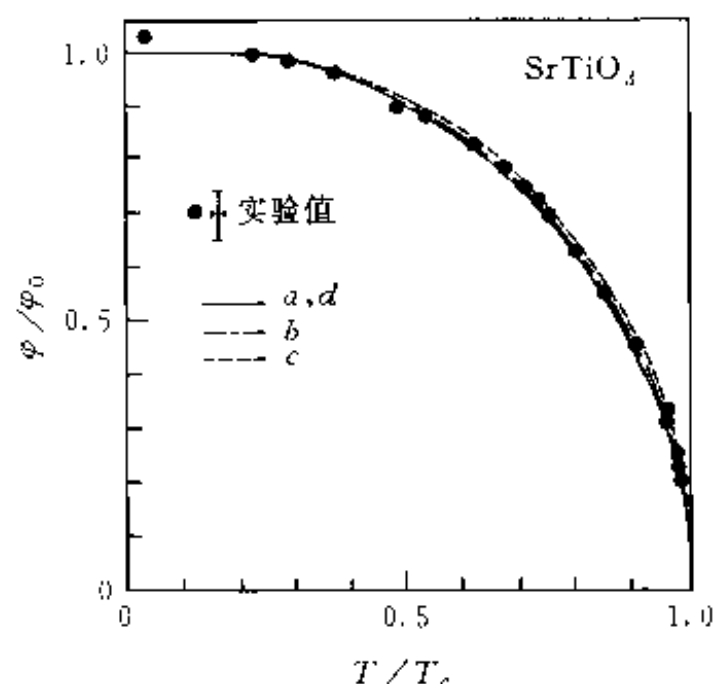


图 5.3.11 SrTiO_3 中氧八面体倾角作为温度的函数, 黑点为实验值, 不同的曲线表示不同的理论拟合值

体与液体, 也就是此时气-液是对称的, 到了临界点以下才可能区分出气体与液体, 从而破坏这种对称性, 所以可以将两相的密度差 $\rho_{\text{液}} - \rho_{\text{气}}$ 作为序参量。如图 5.3.12 所示, 在临界点时, 它的值连续地变化且趋近于零。气-液临界点与钛酸钡或磁性的临界状态有所不同, 它在临界点时可以两相共存, 而磁矩(或电矩)只能取向上或向下两个状态之一。

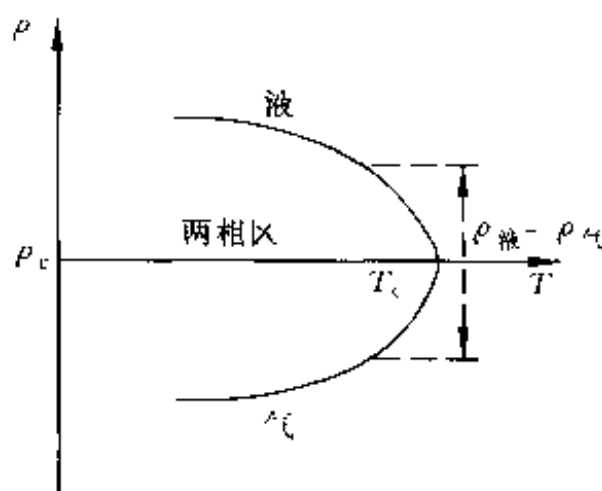


图 5.3.12 气液临界点的序参量

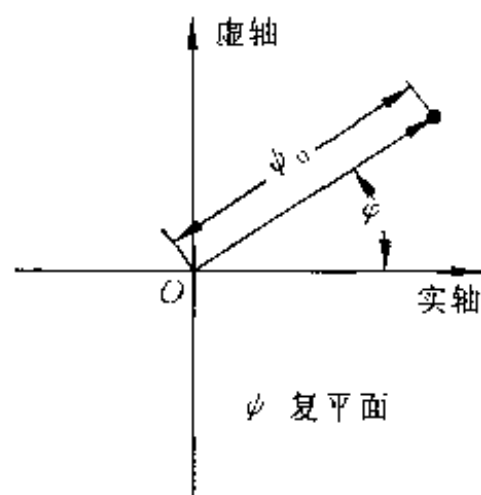


图 5.3.13 超流和超导的序参量

对于超导与超流转变, 序参量的含义变得不那么直观。由于这两种现象是宏观范围内表现出来的量子效应^①。所以可以用“宏观波函数” ψ 来描

① 电子、中子、质子这些粒子的自旋都是 $1/2$, 它们是费米子。而光子、 π -介子的自旋是 1 。这类整数自旋的粒子是玻色子。即使费米子之间没有其他相互作用, 但必须遵守泡利不相容的原理, 即每个状态只能被一个粒子占据。在绝对零度附近, 系统中的电子从能量最低的状态开始填充, 每个能级上只能有两个自旋相反的费米子, 填充的最高能级即费米能级。而玻色子却不受此限制, 温度降到一特定值后, 越来越多的玻色子处于能量最低的状态, 也就是动量为零的状态。这个现象称玻色-爱因斯坦凝聚。值得注意的是, 这是玻色子是在动量空间的凝聚, 而不是在坐标空间的凝聚。由于许多原子(分子)都有转到动量为零的状态, 此时流动性发生了明显的变化, 这就是“超流态”。一般来说, 量子力学描述的规律在微观粒子的运动中最为突出, 在宏观上往往被掩盖, 而超流(超导)则是一种宏观范围内的量子效应。由于玻色-爱因斯坦凝聚, 原子间出现了很强的关联, 形成一个“抱团很紧”的集体, 要改变整个集体的状态, 需要消耗相当大的能量。“超流”正是这种“抱团”现象的具体表现。超导则是借助于晶格与电子的相互作用, 使两个电子之间出现了很弱的相互吸引, 产生“配对”(库柏对), 它们的运动产生很强的关联。这些电子对作为“复合粒子”具有零动量和零自旋, 能因此产生玻色-爱因斯坦凝聚, 从而呈现出超导特征。

述它们。对于空间均匀的情形, ψ 是一个复数。这就是超导体中的“能隙”参量 Δ , 因为激发一个电子或空穴所需的能量要大于 Δ 的绝对值, 在超导-正常转变点, 能隙 Δ 趋近于零。因此, “宏观波函数” ψ 或 Δ 就是序参量。 ψ 一般可以表示为

$$\psi = \psi_0 e^{i\varphi} \quad (5.3.19)$$

ψ_0 是复数 ψ 的模, φ 是相角。图 5.3.13 是表示超流和超导的序参量复数平面, ψ_0 是矢量长度, φ 是矢量与坐标轴的夹角。在正常态, 矢量长度 ψ 为零, 各个方向等价。这是在抽象的序参量平面上, 绕原点转动是对称的 (通常称为 $U(1)$ 规范对称)。发生超导 (或超流) 转变后, ψ_0 不再是零, 特定的相位 φ 破坏了原来满足的转动对称。复数 ψ 可以用模 ψ_0 和相角 φ 两个实数表示, 也可用它的实部和虚部两个实数来表示。因此超导和超流的情况有两个独立的序参量, 或者说序参量内部自由度的数目 $n = 2$ 。通过上面的讨论可以看出, 序参量的结构和含义可以很不相同。

找出连续相变中的序参量, 研究它们的变化规律, 是相变理论的首要任务。虽然序参量的结构很不一样, 但是在临界点上其绝对值连续地趋向于零这一点是共同的。

序参量通常可以和一定的外场耦合。这些场称“对偶场”。序参量和对偶场是一对热力学上的共轭量。对偶场往往可以从外部控制, 对偶场为零时, 序参量在临界点自发出现, 使对称破缺。表 5.3.1 列举了几种物理系统的序参量、对偶场、破缺的对称和恢复对称的模式^①。

表 5.3.1 几种连续相变的类比

相变名称	序参量	对偶场	破缺的对称	恢复对称的模式
气体临界点	$\rho_{\text{液}} - \rho_{\text{气}}$	压力 P	反射	声波
有序-无序溶液混合	$\rho_1 - \rho_2$	化学势 μ	反射	声波
单轴铁磁体	M	H	$M \rightleftharpoons -M$	自旋波
单轴反铁磁体	次晶格 M	交错场	次晶格 $M \rightleftharpoons -M$	自旋波
各向同性铁磁体	M	H	三维转动群	自旋波
铁电体	P	E	晶体对称群	软模
超导	能隙 Δ	无经典对应	$U(1)$ 规范群	集体激发
超流	波函数 ψ	无经典对应	$U(1)$ 规范群	集体激发

序参量的结构怎样? T_c 的数值如何? 这些都是特殊性的问题, 必须针对具体的物理系统认真分析。一旦找到了在临界点连续趋于零的序参量, 就可以作出普遍的描述。

2. 朗道的二级相变理论

考虑最简单的情况, 序参量用 η 来表示。将相变点附近的系统的热力

^① 本书将在 5.4 节中进一步讨论对称破缺。

学函数(吉布斯自由能或亥姆霍兹自由能)展开成序参量 η 的幂级数:

$$\phi(P, T, \eta) = \phi_0 + \alpha\eta + A\eta^2 + C\eta^3 + B\eta^4 + \dots \quad (5.3.20)$$

系数 α, A, B, C 等均为 P 与 T 的函数。

序参量值为 η_0 的某一相的稳定条件为

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial \eta}\right)_{\eta_0} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \eta^2}\right)_{\eta_0} > 0 \quad (5.3.21)$$

对高对称相, $\eta = \eta_0 = 0$ 。在 T_c 以上它是稳定相; T_c 以下是不稳定相。因而要求一次项不存在, 即 $\alpha = 0$, 而二次项的系数 $A(P, T)$ 应满足以下条件:

$$\begin{cases} T > T_c, A > 0 \\ T < T_c, A < 0 \end{cases}$$

图 5.3.14 示出了 $A > 0$ 和 $A < 0$ 两种情况, ϕ 值对 η 的示意图。由于相变点之上, $A > 0$; 相变点之下 $A < 0$; 所以就要求在相变点 $T_c, A(P, T) = 0$ 。

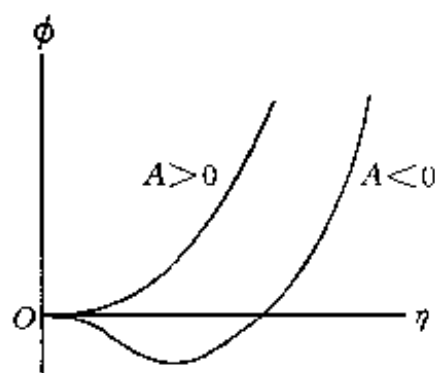


图 5.3.14 A 值的正负对 ϕ - η 曲线的影响

但是如果相变点本身是稳定的, 那么就要求三次项为零, 四次项为正值, 即

$$A(P, T)_{T_c} = 0 \quad C(P, T)_{T_c} = 0 \quad B(P, T)_{T_c} > 0 \quad (5.3.22)$$

系数 B 在相变点为正值, 故在相变点附近仍应为正值, 至于 $C(P, T)$ 则可能存在如下的两种情况: ① 由于系统的对称性要求, $C(P, T) = 0$, 即 (5.3.20) 式中不出现三次项。这样, 相变点只有一个条件, 即 $A(P, T) = 0$, 由此方程式可以确定 P 与 T 的函数关系。这样在 P, T 平面上应有二级相变点所连成的曲线; ② 若 C 并不恒等于零, 那么, 相变点将由两个方程 $A(P, T) = 0$ 及 $C(P, T) = 0$ 共同确定, 这样, 连续相变只能发生在孤立的点上了。

下面我们只考虑情况①, 即 $C = 0$, 这时热力学势可表示为

$$\phi(P, T, \eta) = \phi(P, T) + A(P, T)\eta^2 + B(P, T)\eta^4 \quad (5.3.23)$$

这里 $B > 0$, 在高对称相, $A > 0$, 在低对称相 $A < 0$, 相变点决定于 $A(P, T) = 0$ 。

将 $A(P, T)$ 在相变点附近展开

$$A(P, T) = \alpha(P)(T - T_c) \quad (5.3.24)$$

这里的 $T_c = T_c(P)$ 为相变温度, $B(P, T)$ 可用 $B(P, T_c) > 0$ 来取代, 这样自由能的展开式变为

$$\phi(P, T) = \phi_0(P, T) + \alpha(P)(T - T_c)\eta^2 + B(P)\eta^4 \quad (5.3.25)$$

在 T_c 附近 $\phi(\eta)$ 为极小值, 这一条件就可确定 η 值与温度的依赖关系, 即

$$\begin{cases} \frac{\partial \phi}{\partial \eta} = 0, \\ \eta(A + 2B\eta^2) = 0 \end{cases} \quad (5.3.26)$$

这样,解出 $\eta_0 = 0$ 及

$$\eta_0 = \pm \left(-\frac{A}{2B} \right)^{\frac{1}{2}} = \pm \left[\frac{\alpha(T_c - T)}{2B} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.3.27)$$

若 $\alpha > 0, T \geq T_c$, 只有一个 $\eta_0 = 0$ 解, 无序相为高温相; 若 $\alpha < 0$, 则反过来, 无序相为低温相。由于通常情况下, 无序相是高温相, 即 $\alpha > 0$ 。图 5.3.15 表示了根据式(5.3.25)作图, 且 B 值取 0.1 的情况。

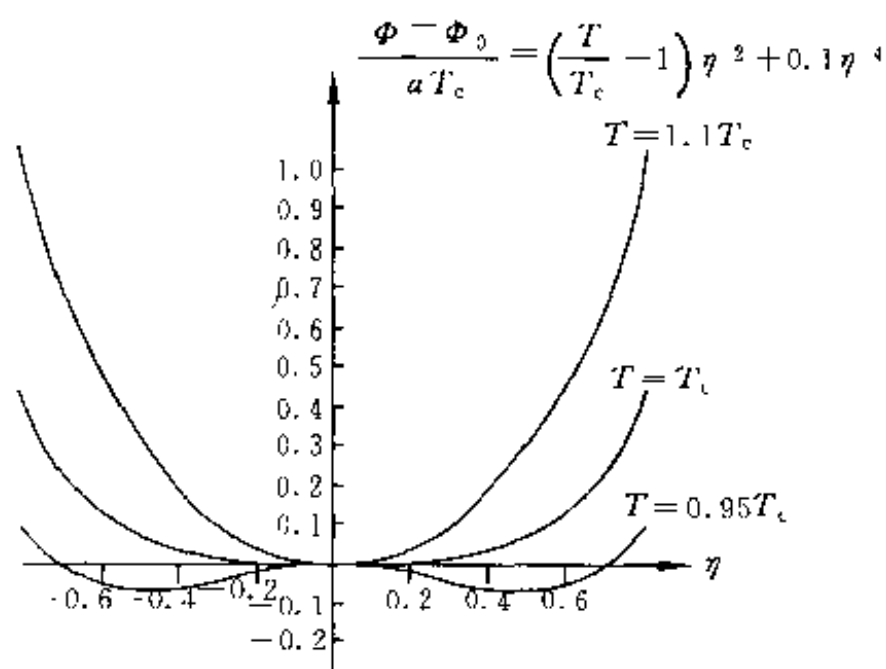


图 5.3.15 不同温度下朗道自由能作为序参量的函数

可以看出, 曲线相对于 $\eta = 0$ 是对称的。当 $T \geq T_c$, 极小值在 $\eta = 0$ 处, 无序相为平衡相; 但当 T 愈来愈接近 T_c 时, 自由能曲线在 $\eta = 0$ 处, 不仅 $\partial\phi/\partial\eta = 0$, 而且 $\partial^2\phi/\partial\eta^2 = 0$; 当 $T < T_c$, $\eta = 0$ 为极大值, 而在 $\eta = \pm \left[-\alpha(T_c - T)/2B \right]^{1/2}$ 处为极小值, 表明有序相为稳定相, 而且随着 T 从 T_c 下降, η 值从零按 $|\eta| \sim (T_c - T)^{1/2}$ 增长。

对铁磁性和铁电材料, 与它们对应的序参量是自发磁化强度与极化强度, 它们在居里点 T_c 附近的确满足以上关系(居里-外斯定律)。通过计算相变点附近的熵, 可以求得在居里点附近的比热容。

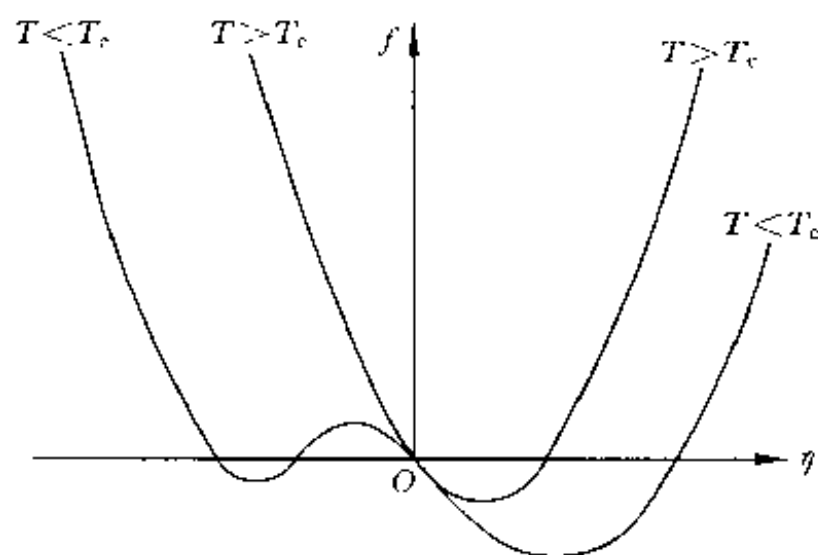
3. 外场对于相变的影响

外场对于某些相变能产生明显的影响, 例如磁场对铁磁相, 电场对于铁电相变和应力场对于铁弹相变等。设外场为 h , 引起的附加自由能项为 $-\eta hV$, (V 为体积)。这样在外场中, 朗道的自由能表示式就修正为

$$\phi_h(P, T, \eta) = \phi_0(P, T) + \alpha(T - T_c)\eta^2 + B\eta^4 - \eta hV \quad (5.3.28)$$

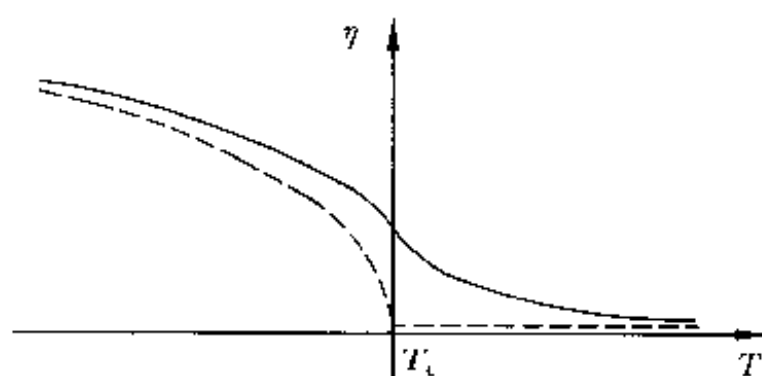
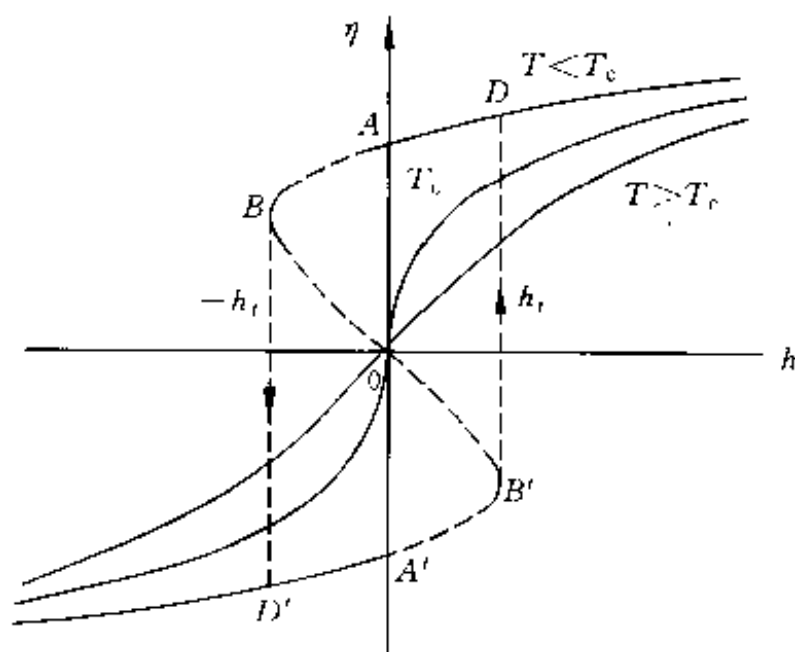
由于外场的存在, 即使是相当微弱的, 也会导致在任何温度时序参量不为零。这样, 将使高对称相的对称性下降, 无序相与有序相的差异缩小。定性地看, 外场附加项使自由能曲线呈现不对称性如图 5.3.16 所示。由图可见, 在 T_c 以上, 高温相极小值不再在 $\eta = 0$ 处, 在 T_c 以下, 低温相的两个极小值也变得不相等。

根据平衡条件, $(\partial\phi_h/\partial\eta)_{T, P, h} = 0$, 即可求出

图 5.3.16 外场 ($h > 0$) 对于朗道自由能曲线的影响

$$2\alpha(T - T_c) + 4B\eta^3 = hV \quad (5.3.29)$$

这样可以求得一定 h 值所对应的 η - T 曲线 (见图 5.3.17) 或不同温度所对应的 η - h 曲线 (见图 5.3.18)。

图 5.3.17 在外场作用下, 序参量作为温度的函数 (朗道理论)
(虚线对应于外场为零)图 5.3.18 不同温度下序参量作为外场的函数 (朗道理论)
(一级相变出现于 $T < T_c$)

如果 $T > T_c$, η 是 h 的单调函数, 没有相变发生。如果 $T < T_c$, 式 (5.3.29) 左侧就不是 η 的单调函数, 因而此方程式在一定的 η 值范围有三

个实根,这样 $\eta(h)$ 就不是 h 的单值函数,其范围可由如下条件确定:

$$\frac{\partial}{\partial \eta}[2\alpha(T - T_c)\eta + 4B\eta^3] = 2\alpha(T - T_c) + 12B\eta^2 = 0 \quad (5.3.30)$$

由此可得

$$h_c = \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{[\alpha(T_c - T)]^{\frac{3}{2}}}{VB^{\frac{1}{2}}} \quad (5.3.31)$$

即 $|h| < h_c$ 范围内, $\eta(h)$ 将为图 5.3.18 所示的形式。图中 BB' 对应于热力学的不稳定态。线段 AB 及 $A'B'$ 虽然自由能为极小值,但比 $A'D'$ 及 AD 分别对应的极小值要高,这就是外场引起的不对称性,这可以在图 5.3.18 中清楚地看出。这样 $A'D'$ 及 AD 分别对应于亚稳定态, $\eta(h)$ 平衡值为 $DAA'D'$ 。如果在给定温度 $T < T_c$, 外场发生了变化,经过 $h = 0$ 会产生一级相变,在此点上序参量为 $\eta = \pm[\alpha(T_c - T)/2B]$ 的两个相会相互平衡,实际上会发生滞后现象,当 h 从正值下降至零, $\eta(h)$ 沿 DA 变化;而当反向场出现时, $\eta(h)$ 可能沿亚稳曲线 AB 变化,但不可能越过 B 。类似的反向变化也可能从 $D'A'$ 冲向 B' ,这就是大家熟悉的磁滞回线或电滞回线。当然,唯象理论不可能给出回线的确切形状,只能给出其上限。

§ 5.4 相变动力学

5.4.1 相变驱动力

前面我们已从热力学和晶体结构两个方面对相变进行了分类。此外还可以从动力学的角度对相变进行了分类。相变动力学可以具体地描述相变的微观机制、转变途径、转变速率,以及一些其他物理参数对相变的影响。实际上在相变的进程中,系统经历了一系列的非平衡态,所以这个问题无法在平衡态热力学的理论框架内解决,必须要依靠物理动力学的理论和方法。

相变按其动力学规律,可以分为非均匀相转变(heterogeneous Transformation)与均匀相转变两类。非均匀相变的动力学已取得了比较完整的认识,各阶段动力学理论已初步具备框架;而均匀相变动力学直到 20 世纪 50 年代才从理论上取得重要突破,目前还有待进一步发展。

在定温定压下,系统的吉布斯自由能 G 应趋于极小值。但是,在大气压强下,吉布斯自由能 G 与亥姆霍兹自由能(通常简称为自由能) F 的差别可以忽略不计,因此在下面的讨论相变过程中,我们就采用系统自由能 F 趋于极小值这一判据。系统中自由能的下降是相变的驱动力。如果单位体积的新相 β 相由母相 α 相生成,不考虑相界面和弹性畸变的出现,则系统自由能的改变为

$$\Delta F_{\alpha\beta}^V = \Delta U_{\alpha\beta}^V - T\Delta S_{\alpha\beta}^V \quad (5.4.1)$$

式中, $\Delta F_{\alpha\beta}^V$ 、 $\Delta S_{\alpha\beta}^V$ 分别为单位体积 β 相生成时引起的系统内能和熵的变化; T

为相变发生时的绝对温度。在两相平衡温度 T_c 时有 $\Delta F_{\alpha\beta}^V = 0$, 在过冷度 $\Delta T = T_c - T$ 不大的情况下, 容易得到以下关系:

$$\Delta F_{\alpha\beta}^V \approx \Delta H_{\alpha\beta}^V \cdot \frac{\Delta T}{T_c} \quad (5.4.2)$$

其中, $\Delta H_{\alpha\beta}^V$ 为单位体积的相变潜热。 $\Delta F_{\alpha\beta}^V$ 表征相变中“化学的”自由能的变化, 又常称为“体自由能的改变”, 它是相变的驱动力。

对于由 AB 两种原子组成的过饱和固溶体中的沉淀反应, 系统在相变过程中体自由能的改变可由两相的自由能-成分关系曲线求出。考虑组元浓度为 c_0 的过饱和 α 相分解为平衡的 α 相与 β 相如图 5.4.1 所示。这时每摩尔质量的过饱和母相分解为平衡的体自由能下降如图中 IJ 所示, J 点位于两条自由-成分曲线的公切线上。每摩尔质量的 B 组元导致的体自由能下降为 KL 。每摩尔质量的 B 组元由母相中脱溶沉淀导致的体自由能改变为 MN , 它相当于 B 组元处于体积浓度为 c_0 和 c_α 的 α 相中时, 其化学势的差值。

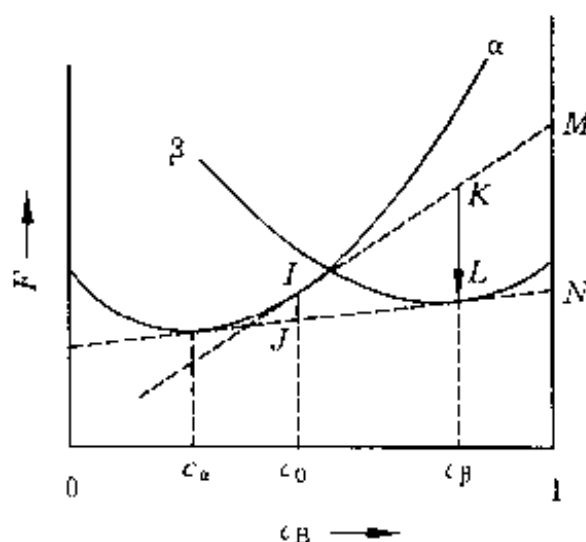


图 5.4.1 二元固溶体中 α 相和 β 相的自由能-成分曲线示意

(图中标明了成分为 c_0 的过饱和固溶体分解为 α 相和 β 相时自由能的改变)

如果 c_0 和 c_α 都很小, 利用亨利定律, 可以求得 $MN = RT \ln(c_0/c_\alpha)$ 。如果母相过饱和度不大, 即 $(c_0 - c_\alpha) \ll c_0$, 则近似有

$$KL = \frac{c_\beta - c_\alpha}{1 - c_\alpha} \cdot MN = \frac{c_\beta - c_\alpha}{1 - c_\alpha} \cdot RT \ln(c_0/c_\alpha)$$

显然, 单位体积 β 相产生所导致的体自由能改变为

$$\Delta F_{\alpha\beta}^V = -\frac{1}{V_\beta^m} \cdot KL = -\frac{1}{V_\beta^m} \cdot \frac{c_\beta - c_\alpha}{1 - c_\alpha} \cdot RT \ln(c_0/c_\alpha) \quad (5.4.3)$$

其中 V_β^m 为 β 相的摩尔体积, c_0 、 c_α 、 c_β 分别为过饱和母相、平衡 α 相, 平衡 β 相中 B 组元的浓度, R 为气体常数, T 为相变发生的热力学温度。

5.4.2 非均匀相变动力学

当温度、压力等外界条件变化时, 使系统中某一相处于亚稳定状态, 它有转变为一个或数个较为稳定的新相的倾向。只要相变的驱动力足够大,

这种转变就将借助于小范围内程度甚大的涨落而开始,这种涨落又称占布斯的第一类涨落。

1. 成核

(1) 均匀成核

当一块稳定的新相 β 相在亚稳定的母相 α 相中生成时,由于 β 相更为稳定,就会导致系统体自由能下降。由于 β 相与 α 相在结构上有明显的差异,二者之间必定存在界面,而界面能又使系统的自由能上升。如果两者都是固相,则 β 相的生成还会导致弹性畸变。我们可以近似地认为,畸变能与体积成正比。这样可以写出系统总自由能的改变为

$$\Delta F = V_{\beta}(\Delta F_{\alpha\beta}^V + E) + A_{\alpha\beta}\sigma \quad (5.4.4)$$

其中 V_{β} 为 β 相区的体积, $A_{\alpha\beta}$ 为两相界面的面积, E 为产生单位体积 β 相所引起的弹性畸变能, σ 为单位面积相界的能量。如果认为 σ 是各向同性的,这也就是说 β 相区为球形,因为体积一定时,球形的面积最小。设 β 相区的半径为 r 且由 i 个原子构成,每个原子体积为 v ,于是式(5.4.4)可写为

$$\Delta F(r) = 4/3\pi r^3(\Delta F_{\alpha\beta}^V + E) + 4\pi r^2 \cdot \sigma \quad (5.4.5)$$

或

$$\Delta F(i) = iv(\Delta F_{\alpha\beta}^V + E) + (36\pi)^{1/3} i^{2/3} v^{2/3} \sigma \quad (5.4.6)$$

显然,只有当 $\Delta F_{\alpha\beta}^V + E < 0$ 时, α 相向 β 相的转变才能发生。式(5.4.6)右边的第一项常称为体积项,第二项常称为界面项。 ΔF 以及其体积项、界面项与 r 的关系见图5.4.2。 ΔF 存在一个极大值。由 $dF/dr=0$ 可以求出相应的半径 r^* 及 ΔF 的极大值 ΔF^* ,它们分别为

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta F_{\alpha\beta}^V + E} \quad (5.4.7)$$

$$\Delta F^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta F_{\alpha\beta}^V + E)^2} = \frac{4}{3}\pi r^{*2}\sigma \quad (5.4.8)$$

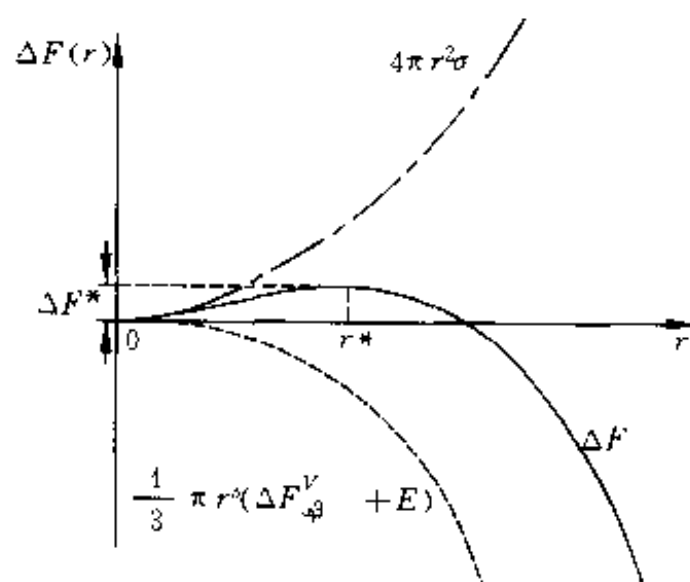


图 5.4.2 半径为 r 的球形 β 相在母相中生成时引起的 ΔF 及其体积项和界面项随 r 变化的情况

这时 β 相区的大小可以用它所包含的原子数来表示

$$i^* = -\frac{32\pi}{3v} \cdot \left(\frac{\sigma}{\Delta F_{\text{ap}}^* + E} \right)^3 \quad (5.4.9)$$

显然,半径小于 r^* 的 β 相区(又称 β 相的胚芽)是不稳定的,而半径大于 r^* 的 β 相区(β 相核心)是稳定的,可以继续长大。 r^* 称为临界核心半径, ΔF^* 为形成一个临界核心所必须越过的势垒,又称成核功。

在平衡条件下,按照玻耳兹曼统计,母相中临界核心的密度为

$$n^* = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{kT}\right) \quad (5.4.10)$$

其中 n_0 为母相中可供成核位置的密度,对于均匀成核过程,它即为母相单位体积中原子或分子的数目。

应当指出,临界核心的平衡密度 n^* 并不是系统中实际上可以长大的核心密度,这是因为以下两个原因:

① 临界核心与母相处于不稳定平衡状态,它长大与消失的可能性相同。为了使它进入稳定态并开始长大,至少需要一个原子由母相转入临界核心。因而开始长大的核心生成的速率,应当表示为临界核心密度与一个频率因子 β 的乘积。 β 为一个临界核心附近母相中的原子闯入临界核心的频率,其表示式为

$$\beta = S \cdot v_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F_s}{kT}\right) \quad (5.4.11)$$

其中 S 为与临界核心为邻的 α 相的原子数,其数值为 10^2 量级; v_0 为这些原子的振动频率,其数值为 $10^{13}/s$ 的量级; ΔF_s 为这些原子进入临界核心所必须越过的势垒高度,其数值大概在 kT 的量级。

② 系统中核心的形成和长大为一动态过程。在此过程中,一批又一批临界核心长大而离开了临界核心的队伍,同时热涨落又不断产生新的临界核心来进行补充。在成核开始后一段时间之内,系统中临界核心的密度将低于平衡态下的密度。因此导致成核率的下降,故式(5.4.10)需乘上一个因子 Z , Z 称塞尔多维奇(J. B. Zeldovich)因子,其近似表达式为

$$Z = \frac{1}{2\pi KT} \left(\frac{\partial^2 \Delta F(i)}{\partial i^2} \bigg|_{i=i^*} \right)^{1/2} \quad (5.4.12)$$

式中 $\Delta F(i)$ 为 i 个原子形成的球形胚芽引起的总自由能变化,即式(5.4.6), i^* 为临界核心中包含的原子数即式(5.4.9)。在典型的情况, Z 的数值在 0.05 左右,一般它的变化不大。

考虑上述两方面的影响,在稳定状态下系统中的成核率为

$$J_s = Z \cdot \beta \cdot n^* = Z \cdot S \cdot v_0 n_0 \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F_s}{kT}\right) \quad (5.4.13)$$

实验证明,在非均匀相转变中,在相变的条件具备的瞬间并不能立即成核,而要经历一段“孕育时间” τ 。它反映了最初一批核心形成所需要的时间,并说明了形核是受扩散的控制。考虑了“孕育时间” τ 的影响,系统在 t 时刻的成核率可以表示为

$$J(t) = J_s \cdot \exp(-\tau/t) \quad (5.4.14)$$

式中 J_s 为稳定成核率, τ 为孕育时间。

显然,稳定的成核的过程不能无限期地持续下去。在多形性转变中,随着时间的推移,系统中母相的量将下降。在沉淀反应中,随着新相成核和长大,母相中溶质原子的过饱和度将要下降,从而导致相变驱动力的下降和成核势垒的升高,最终使成核过程趋于停顿。非均匀相转变过程中新相粒子数随时间变化的示意图见图 5.4.3。

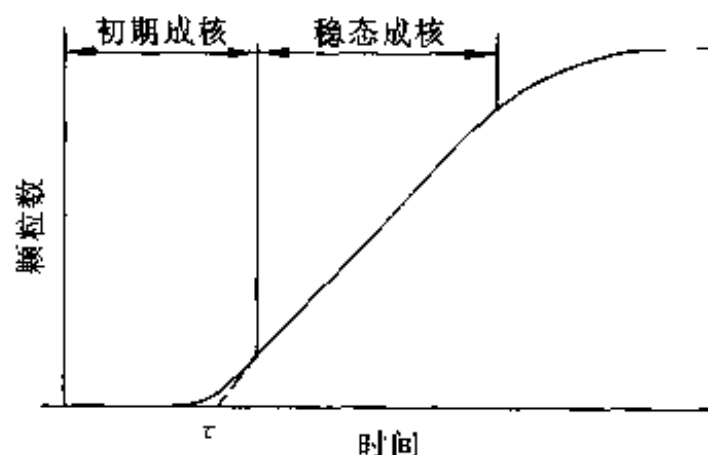


图 5.4.3 新相粒子数与时间关系的示意,它显示出孕育时间 τ 及存在一个稳态成核的阶段

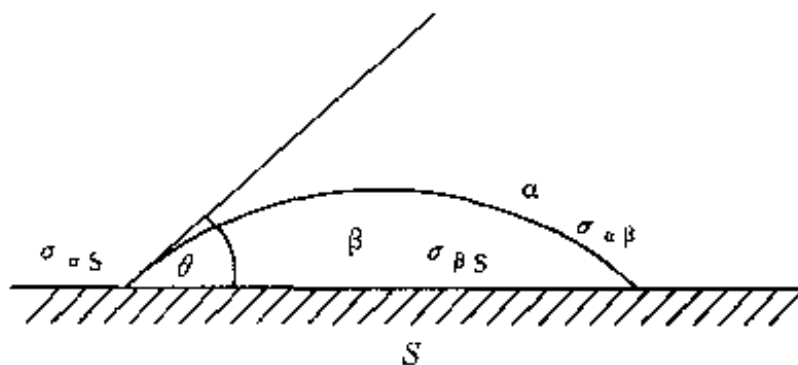
(2) 非均匀成核

在均匀成核中我们认为,相变系统中各个位置上成核的可能性相同。在实际系统中往往不是如此。如蒸气中存在的悬浮尘埃,液体中的杂质,固体中存在着界面、位错等缺陷,成核往往在这些特殊区域容易发生。在这种情况下,核心在系统中将不是均匀分布的,这种成核称非均匀成核。在自然界中存在着许多非均匀成核的例子,如煮水时溶在水中的空气,常首先在器壁上形成气泡。碘化银和冰表面原子排列方式相似,失配度只有 1.4%,二者之间界面能很低,因而在云中播撒碘化银粉末,可使水滴包覆在碘化银粉末上而施行人工降雨。另一方面,如果人为地将非均匀成核形成的特殊区域减少或消除,例如把液体分散成细微的液滴,那么总可以使大多数液滴中不出现上述特殊区域。这样,使液滴凝固所需要的过冷度就会随液滴的减小而增大。例如,直径为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 的锡液滴,可以在 105°C 的过冷度下并不凝固,而大量的液态锡很难达到 30°C 的过冷度。

发生非均匀成核的原因如下:依附在界面上形成的核心可以借用部分界面能来充当核心的表面能,从而使形成核心所需越过的势垒下降;新相在伴有弹性畸变的缺陷附近成核可以使部分弹性畸变消失,从而降低成核势垒。另外,有些缺陷附近富集某些溶质原子,成为新相成核区。

如图 5.4.4 所示,饱和母相中存在一个杂质 S,新相 β 相的核心可以依托着杂质的平表面形成。如果 $\alpha-\beta$ 相界面能 $\sigma_{\alpha\beta}$ 为各向同性的,那么 β 相核心的形状为一个曲率半径为 r 的球缺。设 $\alpha-S$, $\beta-S$ 界面能分别为 $\sigma_{\alpha S}$, $\sigma_{\beta S}$,考虑沿 S 切向力平衡,接触角 θ 与各界面能之间应满足以下关系:

$$\sigma_{\alpha\beta} \cos\theta + \sigma_{\beta S} = \sigma_{\alpha S}$$

图 5.4.4 β 相核心在 α 相与杂质 S 的界面上形成的示意图

亦即

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{\alpha S} - \sigma_{\beta S}}{\sigma_{\alpha\beta}} \quad (5.4.15)$$

不难求出, β 核心与 α 相及 S 界面面积分别为

$$\begin{aligned} A_{\alpha\beta} &= 2\pi r^2 (1 - \cos\theta) \\ A_{\beta S} &= \pi r^2 \sin\theta \end{aligned} \quad (5.4.16)$$

β 核心的体积为

$$V_{\beta} = \frac{\pi}{3} r^3 (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (5.4.17)$$

这个 β 核心的再现导致系统自由能的变化为

$$\Delta F_S(r) = \sigma_{\alpha\beta} \cdot A_{\alpha\beta} + (\sigma_{\beta S} - \sigma_{\alpha S}) A_{\beta S} + V_{\beta} (\Delta F_{\alpha\beta}^V + E) = \Delta F(r) \cdot f(\theta) \quad (5.4.18)$$

其中 $\Delta F(r)$ 为半径为 r 球形 β 相中出现导致的系统自由能的变化, 见式(5.4.5)。

$$f(\theta) = 1/4(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad (5.4.19)$$

由上式可以求出临界核心的半径 r^* 及成核势垒 ΔF_S^* 分别为

$$r_S^* = r^* - \frac{2\sigma}{\Delta F_{\alpha\beta}^V + E} \quad (5.4.20)$$

$$\Delta F^* = \Delta F^* \cdot f(\theta) = \frac{4}{3} \pi r^{*2} \sigma \cdot f(\theta) \quad (5.4.21)$$

因为 $f(\theta) \leq 1$, 所以 β 相依托杂质表面成核总可以降低成核势垒。

在固态相变中更常见的情况是新相在母相的晶界面上成核。这种成核的机制的示意图如图 5.4.5 所示。设 $\sigma_{\alpha\beta}$ 为各向同性, 这样受力平衡的 β 相核心为球面凸透镜形。设其半径为 r , 半夹角为 θ 。界面能 $\sigma_{\alpha\alpha}, \sigma_{\alpha\beta}$ 之间显然满足以下力平衡关系:

$$\sigma_{\alpha\alpha} = 2\sigma_{\alpha\beta} \cdot \cos\theta \quad (5.4.22)$$

在 $2\sigma_{\alpha\beta} > \sigma_{\alpha\alpha}$ 的情况下, 可以求出此时成核势垒 ΔF_0^* 为

$$\Delta F_0^* = \Delta F^* \cdot g(\theta) \quad (5.4.23)$$

$$g(\theta) = (1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta) / 2 \quad (5.4.24)$$

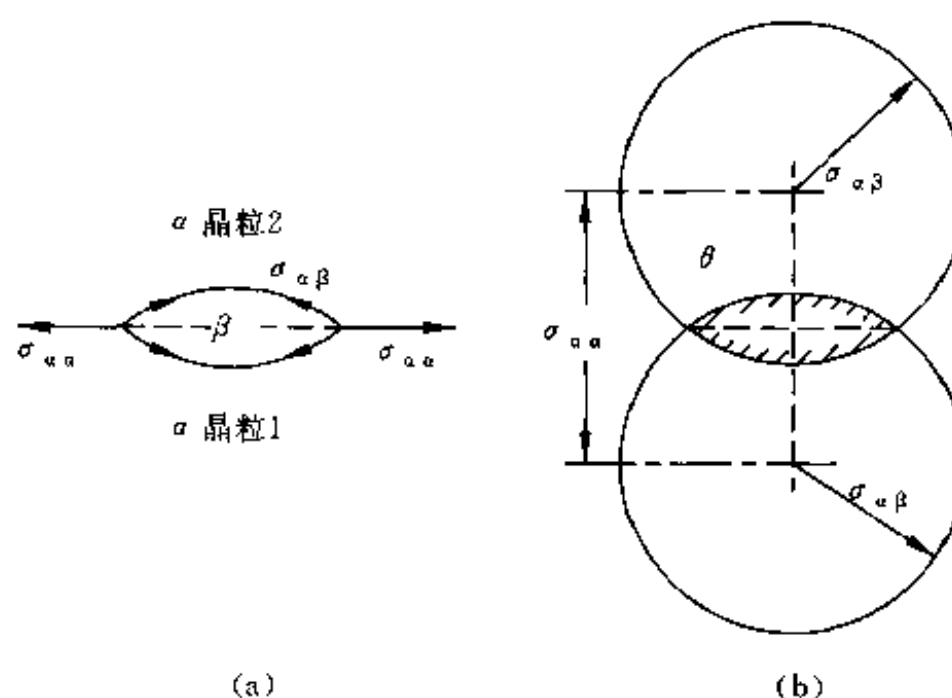


图 5.4.5 β 相核心在单一 α 相晶界面上形成的示意图, 其中右图表明 $\sigma_{\alpha\alpha}, \sigma_{\alpha\beta}$ 与半夹角 θ 的关系

ΔF^* 为 β 相在 α 相中均匀成核的势垒。容易看出, 晶界成核的势垒总是比均匀成核的势垒低。当 $\sigma_{\alpha\alpha} \geq 2\sigma_{\alpha\beta}$ 时, 晶界成核势垒完全消失, 这时 β 相将沿着 α 相的晶界做浸润式的扩展。

非均匀成核也常在晶粒的棱边(三个晶粒的交线)或角隅(四个晶粒的交点)上发生。计算表明, 这时相应的成核势垒下降更多。在 $\sigma_{\alpha\alpha}/\sigma_{\alpha\beta}$ 取不同值时, 界面、棱边、角隅成核势垒与均匀势垒的比值见于图 5.4.6。总的来说, 较大的相变驱动力(即较小的 ΔF^*), 较大的晶粒度, 较小的 σ 有利于均匀成核, 反之, 则有利于角隅成核。

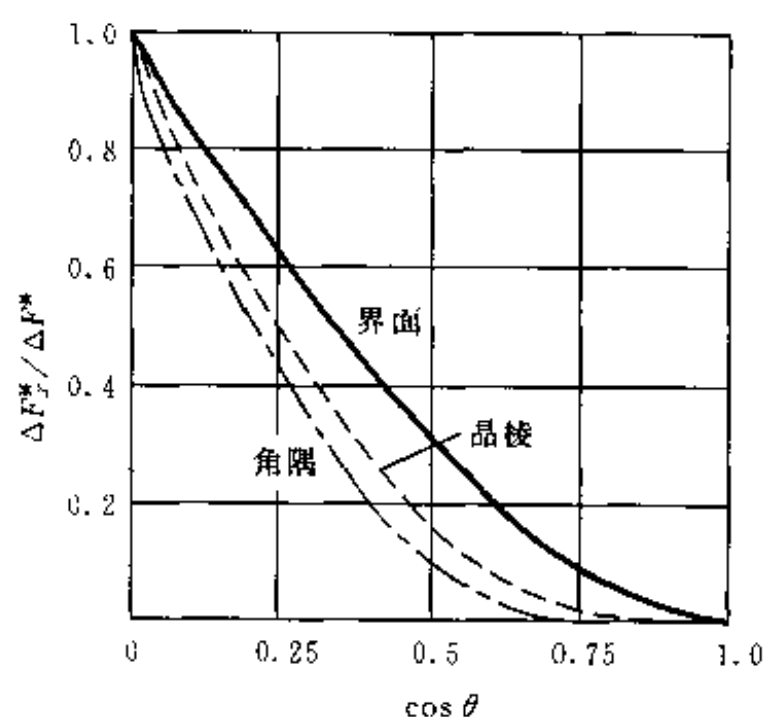


图 5.4.6 界面、晶棱、角隅成核势垒与均匀成核势垒的比值和 $\cos\theta = \sigma_{\alpha\alpha}/2\sigma_{\alpha\beta}$ 的关系

由于固态相界面能通常是各向异性的。一般说来, 新相晶核与其两侧晶粒之间的界面能并不相等。这时新相晶核将偏向并逐步长入与它匹配较

好、而界面能较低的那个晶粒,而不是对称地夹在两个晶粒之间。

母相中的过饱和点缺陷,特别是空位,对成核过程也会产生影响。其作用主要表现在两个方面:① 如果新相比容与母相不同,晶核的出现将造成弹性畸变,这种效应使成核势垒升高。弹性畸变区正好成为点缺陷的尾间,因此点缺陷在畸变区消失可有效地松弛弹性畸变,从而使成核势垒下降;② 过饱和的点缺陷使系统中各组元的扩散系数增大,它可以加速脱溶沉淀相变的成核过程。此外新相也可能在母相的位错线上成核。计算表明,位错线上成核势垒与晶界成核势垒处于大致相同的水平。由于晶体中位错的密度往往较大,位错对成核的贡献是不容忽视的。位错线上新相成核已被电子显微镜观察反复证实。

描述均匀成核的稳态成核公式(5.4.13)原则上也可用于非均匀成核。当然,这时需将非均匀成核的势垒代入该式,同时应将其中的 n_0 理解为可能发生均匀成核的位置的密度。

马氏体相变是一种非均匀相变,在大多数情况下,马氏体的生长是爆发式的切变,速度接近于声速。因而马氏体型相变实际上完全受马氏体成核过程的控制。马氏体型相变的成核可以用三种过程来说明,它们是:① 热涨落形成的均匀或非均匀成核态;② 变温成核;③ 母相中某些缺陷的重排或相互作用形成马氏体的晶核。实际上马氏体的成核问题相当复杂,可因系统而异,不存在一个统一的模式;至今还没有一种理论可以解释各种马氏体成核的全部实验事实。

通过前面的讨论可以看出,外界条件(例如温度、压力等)的变化,使系统中某一相处于亚稳定态,它便出现了转变为一个或几个较为稳定的新相的倾向。只要相变的驱动力足够,这种转变就将借助于吉布斯的第一类涨落,亦即小范围内程度甚大的涨落而开始,这种小范围的区域即为新相胚芽。由于胚芽与母相结构不同,它们之间一定存在界面。对于尺寸很小的胚芽,它的出现带来的体自由能下降不足以补偿界面能的增加,它经历短暂的存在之后,必将趋于消失。但是由于热涨落的作用,新相胚芽将不断地出现。偶而地,由于一连串有利的涨落,某一胚芽尺寸增大到如此之大,以致于它可以稳定地存在并继续长大。这种尺寸的胚芽成为临界的胚芽新相的核心或晶核,核心的出现标志着相变的开始。一般来说,晶核是非常细小的,理论的估算和实验的观测都表明,它的尺寸在 $1 \sim 5 \text{ nm}$ 之间。晶核出现之后,下一步就是它的进一步长大。

2. 生长

新相核心一旦形成,随之便通过界面的移动逐步消耗母相而长大。一般说来,生长的速度取决于相变的驱动力 ΔF_{sp}^V 和热激活的原子迁移过程,后者又和相界面的形态有密切的关系。如果新相和母相具有相同的化学成分,那么新相生长的速度受原子由母相穿过界面到达新相这一热激活的短程扩散所控制。如果母相与新相化学成分不同,例如过饱和固溶体的脱溶

分解,则新相生长不仅需要原子穿越相界面这一环节,还需要依赖母相中不同组分原子的长程扩散。这时新相生长的速度则受到以上两个过程中的较慢者的控制。在大多数情况下生长过程主要受控于长程扩散。

(1) 界面控制生长

我们来讨论晶体在气相中长大的过程。它可能有两种不同的生长模式。

第一种,界面微观上是粗糙的,晶体表面外部每一个空的原子座位都可以作为填补原子的场所。因为这种任意的填补并不会改变晶体表面粗糙的形态,所以这种界面的移动是完全连续的,且在界面的各部位均可同时进行。一个原子穿过粗糙界面占据晶态一个格点位置过程时,自由能变化的示意图为图 5.4.7。

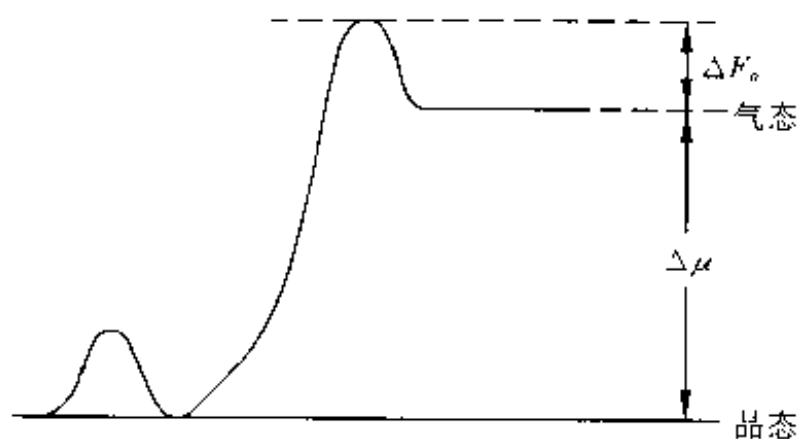


图 5.4.7 原子在气相和晶态的自由能及穿越相界面的激活能的示意图

由于这时晶体表面上有足够可供占据的空位,无论有多少原子越过气-固界面势垒到达晶体表面,它们都可能被接受。晶体生长的速率可按以下方式求出:单位时间内由气相到达单位面积的晶体表面的原子数 n_{vc} 和单位时间内由单位面积晶体表面跳到气相的原子数 n_{cv} 分别为

$$\begin{aligned} n_{vc} &= n_0 v \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F_s}{kT}\right) \\ n_{cv} &= n_0 v \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F_s + \Delta u}{kT}\right) \end{aligned} \quad (5.4.25)$$

其中, n_0 为单位面积晶体表面的座位数; v 为界面附近原子振动的频率。 ΔF_s 为气相原子到达晶体表面所需越过的势垒高度,即激活能, Δu 为气、固相原子化学势的差。由式(5.4.25)可求出晶面向前推进的速度为

$$\begin{aligned} V &= \frac{n_{vc} - n_{cv}}{n_0} \cdot a \\ &= av \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F_s}{kT}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta u}{kT}\right)\right] \end{aligned} \quad (5.4.26)$$

式中, a 为晶体表面的原子间距。如果 $\Delta u \ll kT$, 上式可简化为

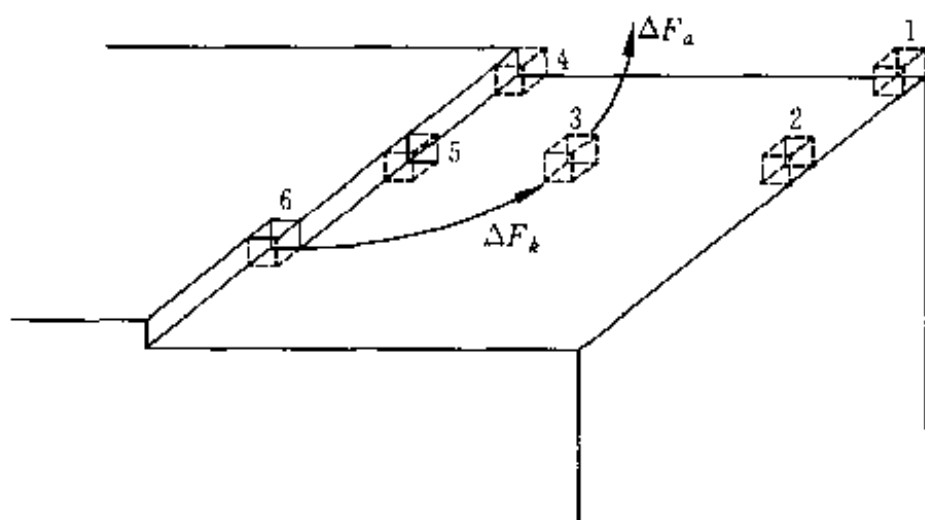
$$V = av \cdot \frac{\Delta u}{kT} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F_s}{kT}\right) = M \cdot \Delta u \quad (5.4.27)$$

式中, M 为迁移率。

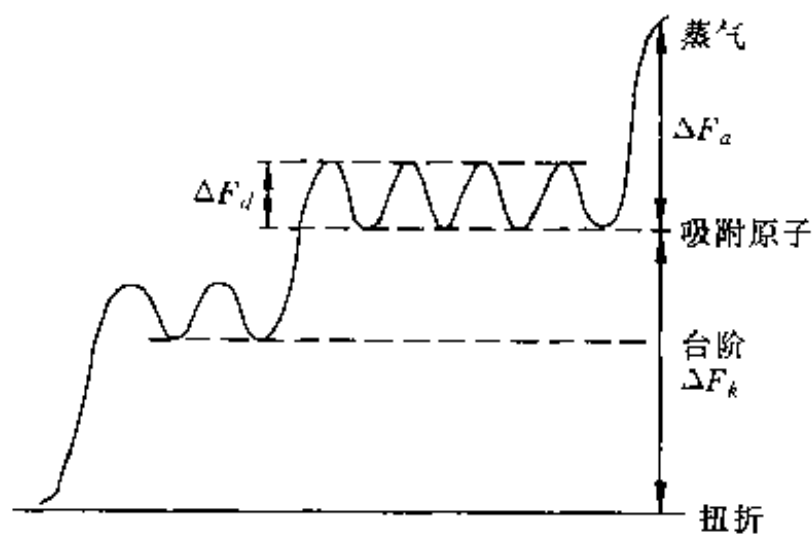
$$M = \frac{av}{kT} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F_a}{kT}\right)$$

式(5.4.27)称威尔逊-弗伦克耳(Wilson-Frenkel)公式,它代表可能的最大晶面生长速率,这是晶面生长的一种极限情况。

第二种,是界面在微观上是光滑的(或准光滑的)。光滑界面晶体生长是气相原子在晶面上一层层逐次填补的过程。图 5.4.8(a)是光滑界面的示意图。由简单键合模型来看,气相原子到达晶面后填补在晶面平台中部、台阶中部或台阶的扭折处时,其能量变化是不同的。填补台阶扭折处其能量下降最多,因而实现的几率最大。这样,准光滑界面和粗糙界面的不同之处在于,后者表面上每一座位都有可以作为补充原子的场所,而前者生长场所仅限于台阶的扭折处。由此不难看出,准光滑界面的生长,应包括台阶与扭折的形成和气相原子对扭折处的填补这样两个环节。



(a) 准光滑界面形态的示意



(b) 准光滑界面晶体生长势垒的示意

图 5.4.8 准光滑界面的生长

由于准光滑界面生长主要发生在台阶扭折位置,所以通常发生二维成核,如图 5.4.9 所示。

可以求出二维核心的临界尺寸 l^* 和成核势垒 ΔF^* 分别为

$$l^* = \frac{2\gamma\Omega}{\Delta u} \quad (5.4.28)$$

$$\Delta F^* = 2l^* \cdot \gamma \quad (5.4.29)$$

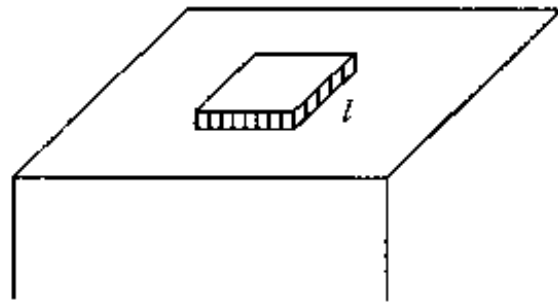


图 5.4.9 二维成核的示意

式中 γ 为单位长度晶棱自由能, $\Delta\mu$ 为两相化学势的差, Ω 为一个原子所占的面积。对于晶体气相生长, $\Delta\mu = kT \ln(1 + \alpha)$, α 为气相的过饱和度。具体的计算和实际测量都表明, 只有当系统的过饱和度足够大 (20%~50%) 时, 二维成核的发生才能导致可测量的晶体生长速率。由于这时过饱和度很大, 二维核心可以快速长大, 因而可以认为, 晶体生长的速度主要受二维成核的控制。每当二维成核一次, 晶面立即向前推进一个晶面间距 h , 由此可以求出生长速率为

$$R = hSn_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{kT}\right) \quad (5.4.30)$$

式中, S 为生长晶面的面积, n_0 为单位面积晶面上的原子座位数。

实验表明, 在较低的过饱和度下, 也可能发生光滑界面的生长机制。这是由于表面上存在螺位错, 如图 5.4.10 所示, 螺位错在表面形成的台阶上不断地吸附原子, 相当于二维核心的过程, 它可以恒速向前推进, 由此必然导致生长螺线和中间隆起物的生长, 这时晶面上出现了永远填不满的台阶, 这就是二维核心的生长过程。这种生长机制是 1949 年弗兰克 (F. C. Frank) 提出来的, 且已在实际观察中被多次证实。由于通常晶体中位错的密度很高, 在光滑晶面的生长过程中, 位错将会做出重大的贡献。

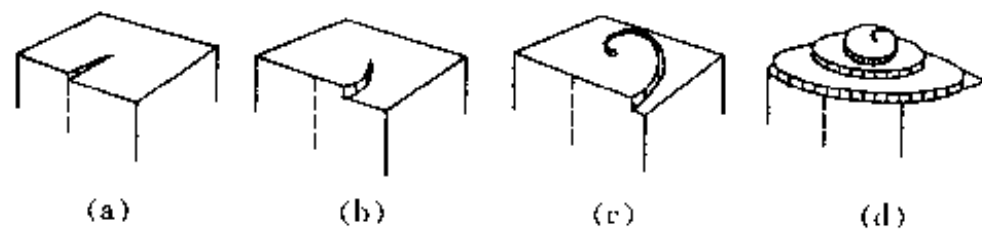


图 5.4.10 螺位错露头处生长线及生长丘的形成

必须指出, 光滑表面与粗糙表面间并无一条明显的界限, 随着系统各自热力学参数的变化, 它们有时可以相互转换。前面的讨论虽然是针对晶体气相生长的, 其基本分析方法也适用于其他界面控制型生长。在固态相变中, 如果新相和母相完全不共格, 则其生长类似于粗糙界面。如果两相结构不同, 但两相的某些晶面之间匹配良好, 那么这些共格晶面的生长就会类似于光滑界面的生长情况, 这时必须借助于台阶的机制。

(2) 原子长程扩散控制型生长

在许多相变中, 新相与母相的成分不同, 例如沉淀相在过饱和固溶体中

生成就是如此。这时随着新相稳定核心的形成和长大,新相附近的母相中出现了溶质原子贫化区域,从而使母相中出现了浓度梯度。在这一浓度梯度下,远处的溶质原子向着新相区作长程扩散,正是这种溶质原子的扩散流,为新相的不断长大提供了生长“原料”,于是长程扩散成为新相生长的重要环节。在多数情况下,它是控制新相生长速率的因素。

有三种生长方式主要受长程扩散的控制,它们是:① 无穷大片状沉淀的增厚(一维);② 无限长柱状沉淀的增粗(二维);③ 球形沉淀的长大(三维)。在这三种情况下,新相都是被封闭在溶质原子贫化区内,因而又称封闭式生长。沉淀相 β 中的溶质原子浓度 c 可以低于或高于母相中溶质原子浓度,这两种情况中,溶质原子浓度在空间的分布见图 5.4.11(a)、(b),空间坐标 R 从沉淀的中心算起。

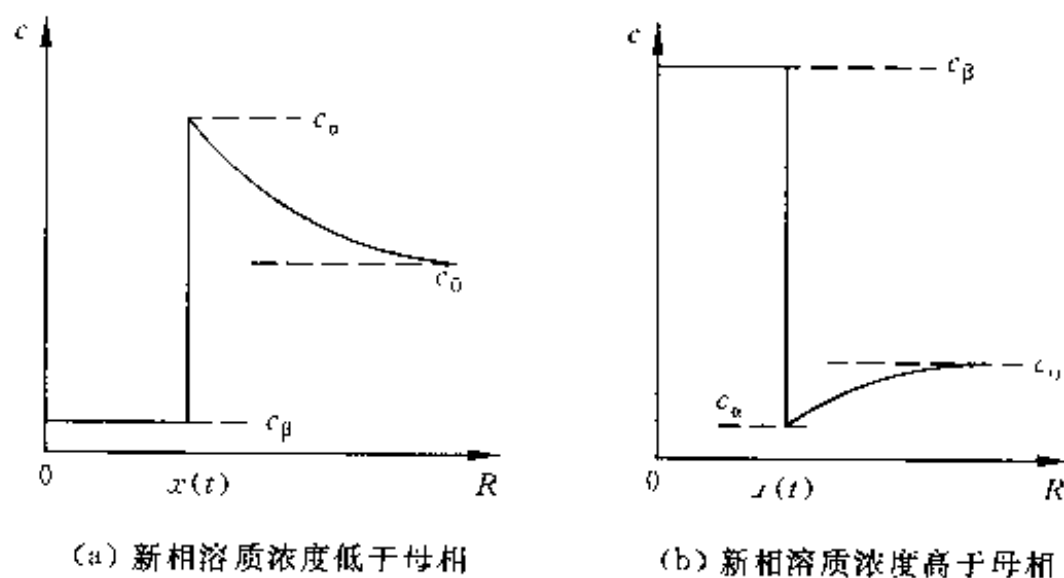


图 5.4.11 新相成长过程中系统内部溶质原子浓度的分布

对于一维生长,用连续性方程可表示为

$$(c_\beta - c_\alpha) dx = D \left(\frac{\partial c}{\partial R} \right) \bigg|_{R=x} dt \quad (5.4.31)$$

式中通常认为扩散系数 D 与浓度无关, $c_\beta > c_\alpha$ 。于是可以求出生长速度 v 的表示式

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{D}{(c_\beta - c_\alpha)} \cdot \frac{\partial c}{\partial R} \bigg|_{R=x} \quad (5.4.32)$$

曾纳(C. Zener)假设一维生长中,沉淀附近的母相中溶质浓度作线性分布,如图 5.4.12 所示。为了使溶质原子守恒,图中两块打斜线的区域面积应相等,故可以求出溶质原子贫化区的厚度 y_D 为

$$y_D = 2 \frac{(c_\beta - c_\alpha)}{(c_0 - c_\alpha)} \cdot x \quad (5.4.33)$$

此时有

$$\frac{\partial c}{\partial R} \bigg|_{R=x} = \frac{c_0 - c_\alpha}{y_D} \quad (5.4.34)$$

代入(5.4.32),并且积分,得到

$$x^2 - x_0^2 = \frac{(c_0 - c_a)^2}{(c_\beta - c_a)(c_\beta - c_0)} \cdot Dt \quad (5.4.35)$$

若 $x \gg x_0$, 可以求出生长速度为

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{(c_0 - c_a)}{2(c_\beta - c_a)^{1/2}(c_\beta - c_0)^{1/2}} \cdot \left(\frac{D}{t}\right)^{1/2} \quad (5.4.36)$$

上式表明, 随着沉淀的加厚, 其外侧的溶质原子贫化区的厚度也增大, 继续长大所需的溶质原子会从更远的地方扩散过来。因而沉淀加厚的速度将逐步下降。

事实上, 从量纲上来考虑, 可以预期, 对一、二、三维生长均会有以下的表示式

$$v = \alpha_\lambda \cdot \left(\frac{D}{t}\right)^{1/2} \quad (5.4.37)$$

α_λ 是一个与生长维数、几何形状及母相过饱和度有关的常数。

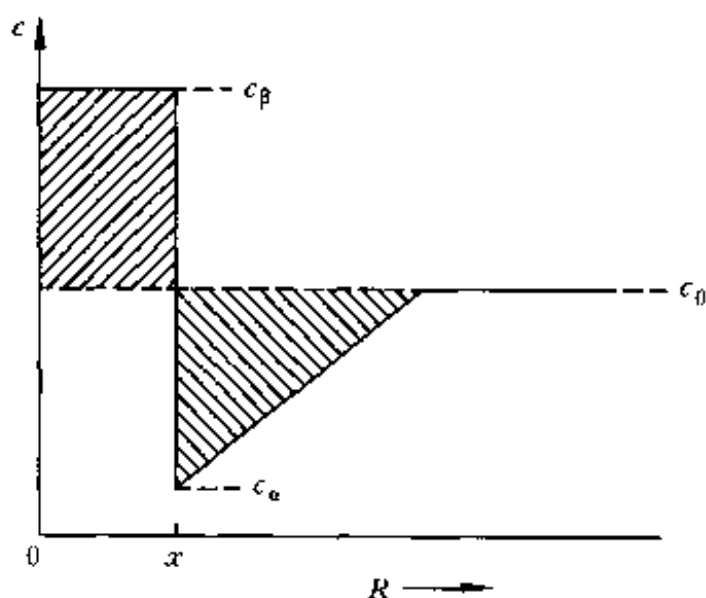


图 5.4.12 曾纳关于一维生长中溶质原子分布的近似,
图中两块斜线的区域面积相等

3. 粗化

在转变的后期, 系统中新相将逐步趋于平衡相图所给定的数量, 但这并不意味着转变的进程已经完结。大量核心的形成和长大, 使相变产物中不可避免地存在大量的界面。还有相当数量的自由能, 以界面能的形式贮存在系统中。根据粗略的估计, 如果合金中析出物的体积比为 5%, 沉淀颗粒间距平均为 30 nm, 那么每立方米合金中总界面面积及总界面能将分别达到 10^7 m^2 和 $2 \times 10^6 \text{ J}$ 。这些能量可占最初相变驱动力的 3% 左右。如果沉淀颗粒粗化使其平均距离达到 300 nm, 则系统中的总界面可以下降 100 倍, 由此可见, 析出物的粗化驱动力是相当可观的。

单相系统组织的粗化是通过大的晶粒吞并相邻的小晶粒来实现的, 其速度受界面处原子穿越晶界的短程扩散控制。脱溶沉淀产生的组织粗化一般分为两种情况: 首先, 如果新相为弥散的颗粒, 粗化是通过小颗粒的溶解

和大颗粒的长大来实现的;其次,如果新相为胞区分解物^①,那么粗化还可能以晶界为反应前沿,采取类似于胞区的分解方式,消耗原有的细的组织来长出新的粗的组织。在含有成分不同的两相系统中,组织粗化的速度在绝大多数情况下是由溶质原子的长程扩散控制的。

近年来的研究表明,粗化不只发生在转变的后期,实际上,在新相生长、甚至在成核阶段,粗化的倾向也是存在的。

(1) 弥散沉淀的粗化

我们考虑一个沉淀系统,其中母相 α 相为B组元在A组元中的稀薄固溶体,沉淀相 β 几乎为纯的B组元构成,沉淀为球形,它们在系统中所占的体积分数远小于1,这意味着,沉淀颗粒之间的平均距离远大于颗粒的平均直径。

沉淀过程遵守吉布斯-汤姆逊定理。该定理认为,沉淀越小,其中每个原子分摊到的界面能就越多,因而其化学势越高,与它处于平衡态的母相中的溶质浓度也越高,这样就将界面曲率半径和界面附近溶质原子的浓度联系了起来。如图5.4.13所示,两个沉淀颗粒的半径分别为 r_1 、 r_2 ,它们相距不远,球形表面外侧 α 相中B组元原子的平衡浓度分别为 $c_a(r_1)$ 和 $c_a(r_2)$ 。

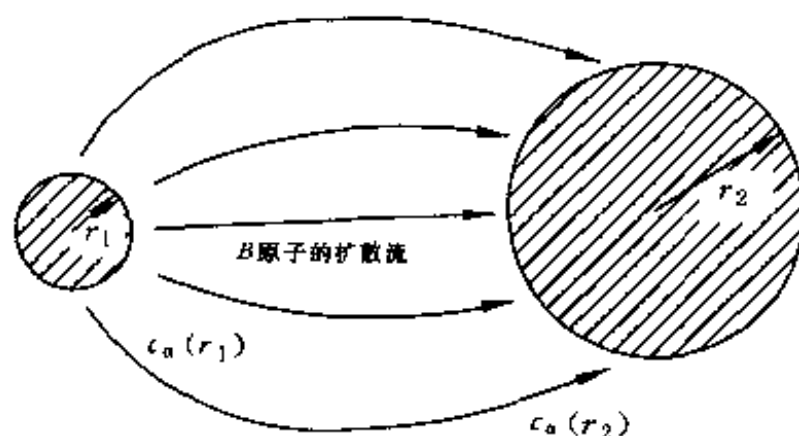


图 5.4.13 α 基体中两个半径不同的 β 相沉淀颗粒附近 B 组元原子扩散场的示意

由于 $r_1 < r_2$,根据吉布斯-汤姆逊定理,所以 $c_a(r_1) > c_a(r_2)$ 。于是在两球之间出现了浓度梯度,B组元原子将从小球附近向大球附近扩散,这种扩散一旦开始,小球附近的B组元原子将低于平衡浓度 $c_a(r_1)$,而大球附近B组元原子浓度将高于平衡浓度 $c_a(r_2)$ 。这样,两球与其表面外侧的母相都不再能保持平衡。小球中B组元原子化学势高于其附近母相中B组元原子的化学势,因而它们将在这个化学势差的驱动下跑向母相,结果是小球逐渐溶解。相反,大球将吸收其附近母相中的B组元原子而逐渐长大。这就是相变时颗粒粗化的物理模型。

(2) 晶粒的粗化

如果相变的产物是单相的,在系统向新相的转变完成之后,系统中可能

^① 某些过饱和固溶体的分解发生在向着母相反应前沿上,而产物是由两种平衡相组成的胞状结构。它们可以呈片状、条状或胞状。这种相变称为胞区分解。

存在大量的晶界或畴壁。根据粗略的估计,在晶粒度为 50 nm 时,系统中的晶界能量可达 10^4 J/m^3 ,这些相界能是晶粒粗化的驱动力。

假设晶界能是各向同性的,而且只讨论薄片晶粒粗化的情况^①,当薄片的厚度小于样品中的晶粒度时,可以认为所有的晶界面和薄片表面垂直,这就成为一个二维问题。二维系统中晶粒可以有一种稳定的平衡分布,即所有的晶粒成同样大小的正六边形,并互相密排在一起。但是由于相变是一个复杂的过程,通常这种理想的分布很少发生,比较可能的是图 5.4.14 的那种情况。

由图可见,此时各晶粒无法平衡,于是出现了晶粒粗化的可能。一般说来,较小的晶粒边数较少,内角也较小。

在三个不同的晶粒交点处(如 A 点),为了保持结点处表面张力的平衡,晶界面将凸向大晶粒一方。按照吉布斯-汤姆逊定理,大晶粒中原子的化学势低于小晶粒中原子的化学势,从而使小晶粒中的原子越过界面向大晶粒中迁移。当一个原子进入曲率半径为 r 的圆柱状晶粒后,其化学势升高为

$$\Delta\mu = \frac{\sigma v}{r} \quad (5.4.38)$$

其中 σ 为界面能, v 为原子的体积。二维晶粒界面的平均曲率半径 $r = \zeta\Omega$, 其中 Ω 为晶粒尺寸, ζ 为与晶形有关的常数。这样,多晶系统中由于界面的存在,使原子化学势的平均升高可近似表示为

$$\Delta\bar{\mu} = \frac{\sigma v}{\zeta\Omega} \quad (5.4.39)$$

和成分不变的相变相类似,晶粒粗化是受原子穿越界面的短程扩散所控制的,由式(5.4.27)并考虑系统中各种晶粒的平均效果,大致可得下式:

$$\frac{d\bar{\Omega}}{dt} = M \cdot \Delta\bar{\mu} = \frac{M\sigma v}{\zeta\Omega} \quad (5.4.40)$$

积分有

$$\bar{\Omega}^2 - \bar{\Omega}_0^2 = \frac{2M\sigma v}{\zeta} \cdot t \quad (5.4.41)$$

式中, $\bar{\Omega}_0$ 为粗化开始时系统的平均晶粒度, t 为粗化进行的时间, M 为晶界上原子的迁移率^②。上式中的 $\bar{\Omega} \propto t^{1/2}$, 这一关系在一些实验中已得到了证

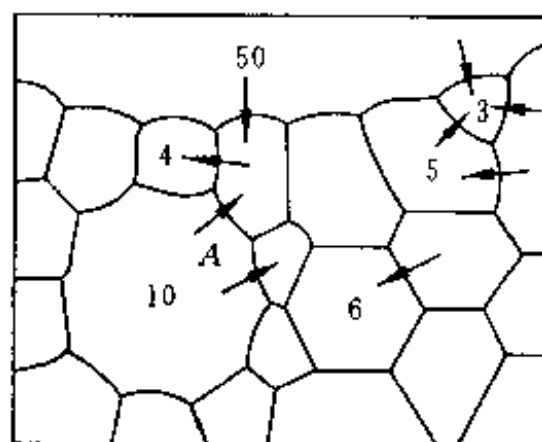


图 5.4.14 二维晶粒分布形态
数字为晶粒的边数,箭头
表示预期的晶界移动方向

① 一般来说,晶界能是各向异性的,从这一角度来分析晶粒的粗化是相当困难的,迄今尚无成功的尝试,故下面从晶界能各向同性的角度讨论粗化。

② $M = \frac{\sigma v}{kT} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F_a}{kT}\right)$, 见式(5.4.27)。

实,但也经常发现存在以下关系: $\bar{\Omega} \propto t^n$,其中 n 为 0.3 左右,这表示一些粗化过程比式(5.4.41)表示的要缓慢。造成粗化减慢的一个重要原因是,许多材料中存在有杂质,当杂质在晶界中发生偏析后,能使晶界移动变慢。

前面已讨论了非均匀相变,从动力学机制方面来看,可以分为成核、生长、粗化三个阶段,它们各有其明确的物理模型。然而在实际相变过程中,这三个阶段却不能截然分开。实际上从第一批核心出现时,生长已经开始,而一旦系统出现了不同尺寸的新相区,也就具备了粗化的条件。因此,实际的非均匀相变是以上三个过程交织在一起的,所以结晶过程是一个相当复杂的问题。

5.4.3 均匀相变动力学

1. 对称破缺和恢复

连续相变没有体积变化和潜热,说明不需要消耗能量。同时,连续相变中序参量的变化也是连续的,相变是一种突变。为了说明物理性质能在无穷小的参数变化下发生突变,请看下面的一个例子。设想一个正方形(图 5.4.15(a)),它有一个垂直于画面的四度对称轴,可以绕这个轴转 $\pi/2$, π 和 $3\pi/2$ 角度,正方形仍与原来的图形重合。它还有若干二度对称轴、反对称面、反映对称中心等对称动作。如果取一个一般位置上的点,则这个点在对称变换下,有 8 种等价的位置,所以正方形有 8 个对称元素或对称操作,这在图 5.4.15(a)中用 8 个黑点表示。当沿正方形的一个边发生无穷小的形变后,立即使它成为长方形,对称元素同时减少到 4 个(图 5.4.15(b))。

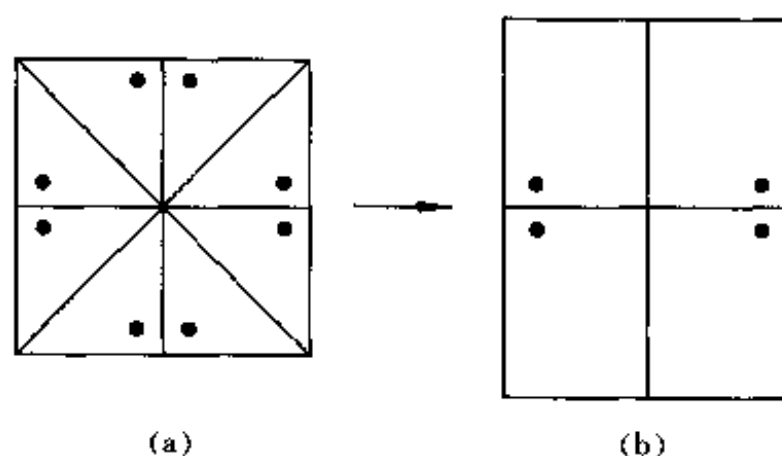


图 5.4.15 对称元素的突然消失

这种对称性的突然降低,称为对称的破缺。物理系统中只能具有或不具有某种对称性质。“有”与“无”之间只有突变,没有渐变;但突变可由某个参数的渐变引起。物理参数的无穷小变化引起对称的破缺,这是连续相变的本质。通常低温相是具有低对称的更有序的相,高温相是具有高对称的较无序的相。

破缺的对称可以是离散的,除上面提到的正方形外,还有单轴铁磁体、气-液临界点、合金有序-无序相变等。破缺的对称也可以是连续的,如

图 5.4.16 左边所示的圆周, 它从 0 到 2π 的各个角度都等价, 即有无穷多种转动方式把不同的方向联系起来。然而, 一旦发生相变, 序参量取了一个特定的方向, 圆周上就只剩下一个点, 一下子失去无穷多个对称元素。这就是连续破缺对称的例子。在各向同性的铁磁体材料中, 相变前具有三维空间的全部旋转对称, 相变后自发磁化强度 M 选择了一个特定的方向, 这也就立刻失去了无穷多个对称元素。对称连续破缺的例子还有超导与超流等。

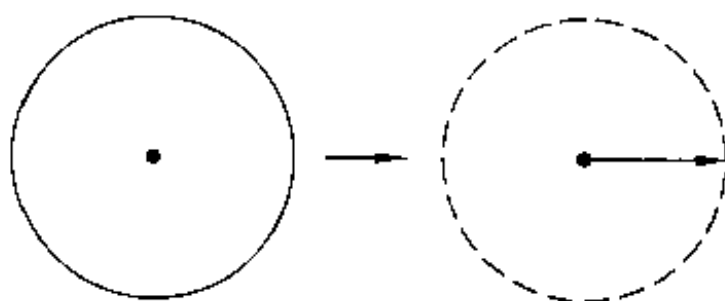


图 5.4.16 连续对称的破缺(示意)

从高温对称相转变到低温对称相, 必须通过某种破坏对称的运动来实现。微观粒子处在不停的运动中, 它们可分成各种方式(或模式)。如果运动模式同样地激发, 就不会破坏对称性。在正方形的例子中, 如果水平和垂直方向运动同样激发, 不会破坏立方对称。一旦垂直方向的模式比水平方向的模式激发困难得多, 就可能把正方形伸长, 这样, 正方对称就降为长方对称了。

这种特别容易激发的模式(本征频率趋于零的模式)叫做“软模”, 软模就是长波涨落。所谓软模相变, 是指一种晶格振动模式的软化导致点阵结构不稳定而发生结构相变。里旦(R. H. Lyddane)等人在简单立方碱卤化物晶体中得到介电常数与晶格振动频率间的关系为

$$\frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} \quad (5.4.42)$$

其中 $\epsilon(0)$ 和 $\epsilon(\infty)$ 分别是静电介电常数和高频介电常数, ω_{LO} 和 ω_{TO} 分别是晶格的某个纵向和横向光学振动的频率。上式为著名的 LST (Lyddane-Sachs-Teller) 关系式。对于铁电体, 居里-外斯关系为

$$\epsilon(0) = \frac{4\pi C}{T - T_c}, \quad T > T_c \quad (5.4.43)$$

结合上面二式, 得到

$$\omega_{TO}^2 = \frac{\epsilon(\infty)\omega_{LO}^2}{4\pi C}(T - T_c) \quad (5.4.44)$$

实验表明, $\epsilon(\infty)$ 及 ω_{LO}^2 与温度关系不大, 因而在 $T \rightarrow T_c$ 时, $\omega_{TO}^2 \rightarrow 0$ 。这产生两方面的效果。首先, 某一横光学模振动频率趋近于零, 因而振动越来越慢。其次, 这又意味着弹性恢复力趋于零, 于是振动振幅愈来愈大。到临界温度, 振动的恢复力为零, 振子以 $x = at + b$ 的方式运动, 因此出现了静态位移。这就破坏了原有的晶体对称性(当然, 由于排斥作用, 这一过程进行到一定限度即停止), 造成对称性的变化, 产生了结构相变, 就会有新相形

成。这是结构相变的软模机制的最基本的形象描述。

2. 均匀相变的物理图像

早在 19 世纪,吉布斯就将导致相变过程的涨落区分为两类:第一类是程度甚大而空间范围甚小的涨落;第二类是程度甚小而空间范围甚大的涨落。第一类涨落导致的相变,就是通过成核生长过程来实现的非均匀相变,如过饱和蒸气中液滴的形成。绝大部分实际观测到的相变属于这一类。而一些位移型相变和有序-无序相变等则是属于第二种情况,它们是属于涨落失稳而引起的。

连续相变时比热有奇异特性,表明它涉及大量的自由度,涨落很大但又说明激发这些自由度只需无穷小的能量。所以在高温相,这些自由度就是破坏对称的元激发;在低温相,这些自由度就是恢复对称的元激发。虽然对于不同的体系,它们有很大的差别,但是有一个共同点,就是在临界点附近,它们必须“软化”。也就是说激发趋近于零。

非均匀相变的图像比较直观:晶核从溶液中长大,水珠自蒸气中凝出,少量新相在旧相中出现,有比较确定的位置和边界。只要条件合适,新相在与旧相共存中长大。涨落对于新相的诞生是有十分重要意义的,只要涨落中产生的新相超过某一临界半径,这就可以稳定地存在和生长。新相同样可以借助于器壁、自由表面或界面等不均匀处、或从外界引入子晶,产生和发展起来。总之,两相共存提供了从旧相中长出新相的条件。

均匀相变涉及某种对称性的有无,只能通过突变发生,而不能像晶核那样从旧相中逐渐地长大。在各向同性的铁磁体中,当温度远高于居里点时,相邻两点间磁矩的方向关联很弱。温度降低时,磁相互作用逐渐达到可以和热运动抗衡。对某一个磁矩而言,它对邻近的磁矩影响越大,就越要求这些磁矩转到与自己平行的方向上。这种考虑适用于体系中任何一个磁矩,但这时的平均磁矩始终为零,只是影响磁矩间的相互作用距离(或关联长度)会随着温度下降而增大。

在接近相变温度时,有利于新相的关联会越来越大,系统中会局部地出现具有新相特点的集团或“花斑”。但它们不像晶核那样有确定的位置和边界,而是一些若隐若现、此起彼伏、互相嵌套、跃跃欲变的涨落花斑。如果在某温度下取出一个“剖面”,可以发现如图 5.4.17 所示的大小不同的区域,其中磁矩的排列基本有序,但相邻相或相嵌区域中磁矩的取向仍是随机的。

如果隔片刻时间再取一次“剖面”,则小区域的形状和取向可能完全改观,而大区域的形状和取向则仍曾相识,变化不大。一定温度下最大花斑的特征长度尺寸决定于关联长度。温度越接近转变温度,关联长度就越长,在接近临界温度 T_c 时,关联长度趋近于无限大,于是某一种取向的花斑就连成一片且占有优势,形成了新相。这时整个系统的对称,也从各向同性降低到只有一个特殊的方向。至于新相的具体磁化方向,则是由理论中通常不

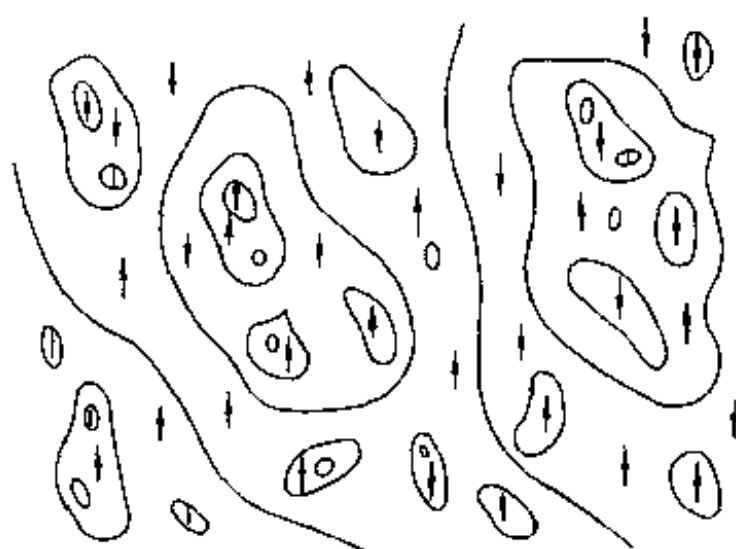


图 5.4.17 花斑示意图

能计入的偶然因素所决定。这就是对称的自发破缺。

通过上面的讨论,可以看到,连续相变的图像从本质上讲是动态的。在大于晶格常数或原子尺度的范围,有大量各种尺寸的花斑或涨落存在,它们就是形成比热尖峰的原因。同时相变前后整个系统始终是宏观均匀的,不会出现两相共存的界面。花斑所造成的不均匀,要靠光、中子散射、超声波吸收等微观分析手段才能反映出来。

§ 5.5 逾渗和有效媒质理论

5.5.1 逾渗理论

1. 逾渗现象

逾渗(percolation)的概念首先是从多孔媒质中的渗透现象引进的。在多孔媒质中,其中的固态部分液体无法通过,但其中的缝或连通的孔则液体可以流过。液体在多孔媒质中通与不通的区域一般是随机分布的,当通的地方的比例达到某一值后,液体就会突然流通或突然阻塞,这就是逾渗;percolation 在有的资料中也译为“渗滤”。

以二维正方导电网络为例,如图 5.5.1 所示。图中相互联结的正方形点阵网络代表通过电流的网络。有一人拿着剪刀,边走边无规则地剪断某些连线。如果要问,必须剪断多少连线,才使两边不导通,逾渗理论可以给予确定的回答。

以上说明了逾渗的中心内容:它存在一个尖锐的转变点(转变值),在转变点上,系统的长程联结性突然消失(或者从另外一个方面来看是突然出现)。这种转变是在系统成分或某种广义的密度达到一定值时突然发生的,此特定值称为逾渗阈值。在图 5.5.1 的例中,逾渗阈值大概在 50% 左右。

对于以上的系统,我们可用二个参数来进行描述:设格点连线没有剪断

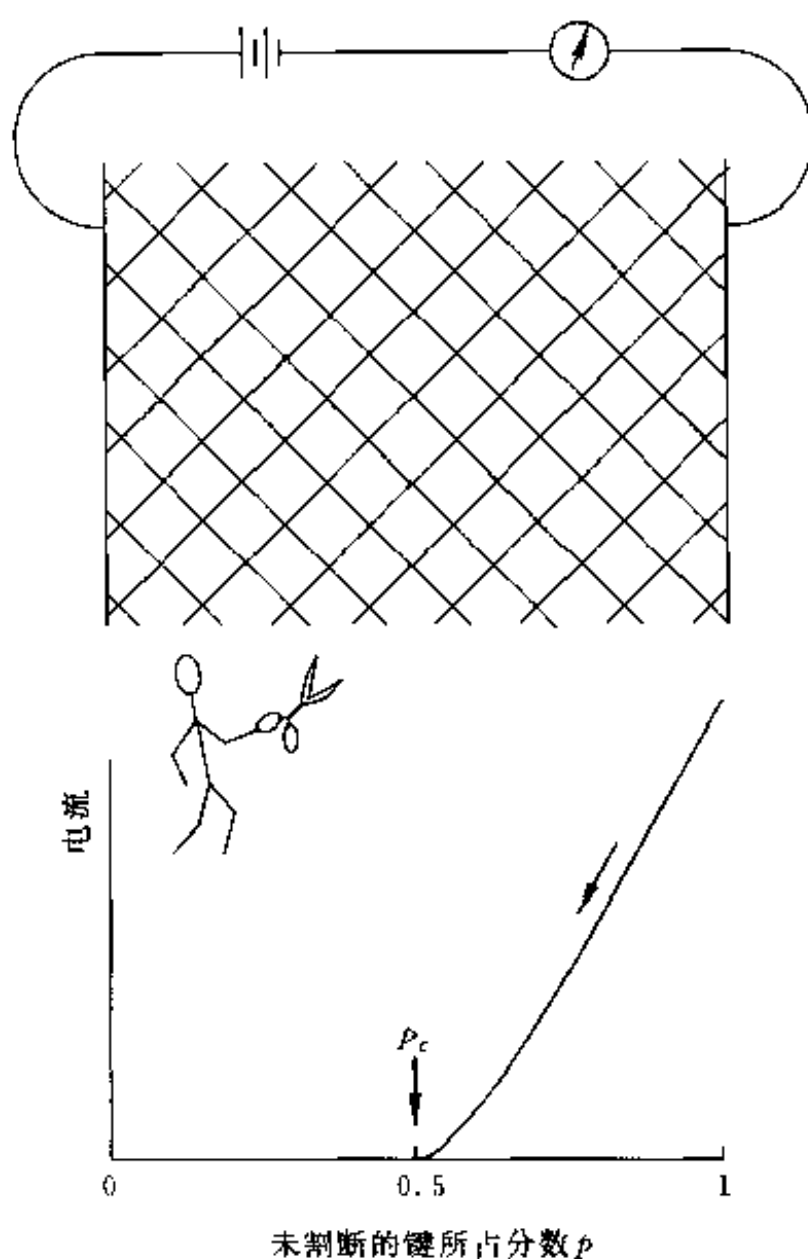


图 5.5.1 用剪刀无规则地切割金属网络验证逾渗现象

的几率为 p , 完整格点在电极两边连成一条能导电的几率为 $P(p)$ 。显然, 系统的电导 G 也应该是 p 的函数, 即 $G(p)$ 。当 $p = 0.5$, $P(p) \rightarrow 0$, $G(p) \rightarrow 0$ 。

以上表示, 在 $p = 0.5$ 时, 电流通路的长程序消失, 这个点就是阈值。在阈值附近, 系统的长程序联系性突然消失(或突然出现), 这时系统的性质以“行”或者“不行”的方式出现, 所以逾渗也具有相变的特征(对称破缺)。由于逾渗涉及“通流”路径的比例与分布, 因此有些资料上称逾渗是一种“几何”相变。

如导电相分布在绝缘相中(有机 PTC 中碳黑-聚乙烯复合材料即为一例), 当导电相占有一定比例时, 可以构成导电通路, 在阈值附近, 如果导电相略少一点, 电阻就急剧上升。

逾渗理论能够处理强无序系统, 能够较好地描述空间分布的随机过程, 它能提供一个明确、清晰、直观而令人满意的模型。实践中发现, 逾渗现象有物理的、化学的和生物的, 既存在于微观领域也存在于宏观世界。在 Zallen 的书中, 列举了自然界中常见的 15 种逾渗过程, 表 5.5.1 选择了与材料科学有关的一些逾渗现象予以列出。

表 5.5.1 材料科学中的一些逾渗现象

现象或体系	转变特征
多孔介质中液体的流动	局部/扩散的变湿
导体和绝缘的复合材料	绝缘体/金属
稀磁体	顺磁性的/铁磁性的
弥散在绝缘体中的金属粒子	绝缘体/金属
非晶态半导体的迁移率	局域态/扩展态
非晶态半导体中的变程跳跃	类似于电阻网络

2. 两种基本的逾渗

对于一个如图 5.5.2 所示的规则、周期的点阵,它们通过点与点之间的直线(键)互相联系。从周期性的点阵出发,研究一个系统的通连可以有两种基本的逾渗。

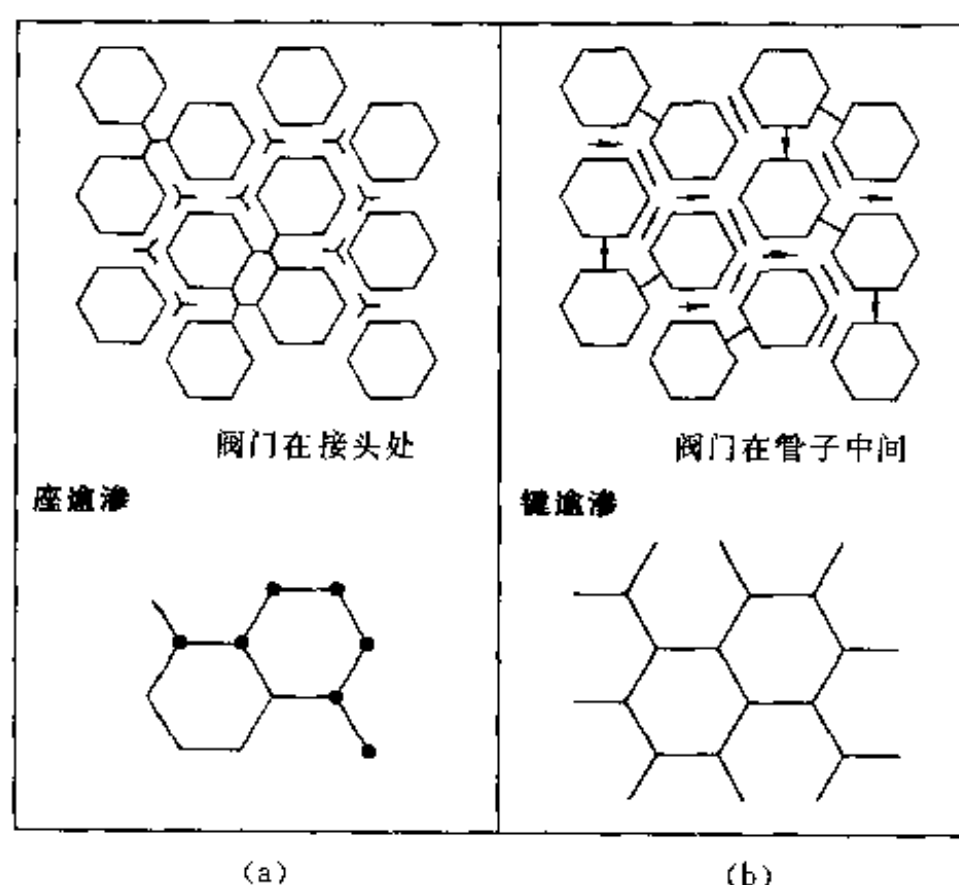


图 5.5.2 座逾渗与键逾渗的比较

(1) 座逾渗

对于座逾渗(site percolation),点阵中每个座(点阵位置)有阵点时为通畅的。设每一点出现通畅的几率为 p ,则每点不通畅的几率为 $1-p$ 。在讨论中,假设每一座的几率不受周围邻近点的影响。通畅座和堵塞座(不通畅的)又称为“已占座”和“空座”。

(2) 键逾渗

对于键逾渗(bond percolation),点阵中相邻点的联结通过连线(键)互相连通。若每条键都是已联结了的,则为通畅。设通畅的几率为 p ,则不连

接的几率为 $1-p$ 。 p 值不受周围邻近键的影响。

通过以上讨论可以看出:座逾渗是通过点来联通的,而键逾渗是通过键来联通的。图 5.5.2 中有一些水管,上面有许多开关,座逾渗相当于阀门在接头处,键逾渗相当于阀门在管子中间。座逾渗和键逾渗是两种最简单的逾渗,实际的系统中既有座逾渗又有键逾渗,还可能有更复杂的多色逾渗。

(3) 集团

一组互相连结的座或键称集团(cluster)。对于座逾渗,若两个已占座 a, b 通过一系列已占座联结起来,则称 a, b 属于同一集团。对于键逾渗,若两条键 a, b 可以通过至少一条由键联成的路径联结起来,则两条键属于同一集团。

集团中的座或键的数目 S 与 p 值的大小有密切的关系,它还与集团的大小、体积和形状有关。在逾渗理论中,将涉及许多个集团,一般用平均集团 $S_{av}(p)$ 来表示。

当 $p = 0, S_{av} = 0$ 表示的是单座情况,这时座或键彼此是孤立的。随着 p 值的不断增大, S_{av} 将不断的增加,到某一 p_c 时 S_{av} 趋近无限, p_c 称逾渗阈值。集团中的两个座或键逾渗的两条键中心的最大长度 l , 称集团的跨越长度。某个 p 值下,所有集团 l 的平均值称平均跨越长度以 $l_{av}(p)$ 表示, $l_{av}(p)$ 提供了体系颗粒性的长度(尺寸)信息。

3. 逾渗的特征参数

图 5.5.3 中画出了三个不同 p 值(即已占座的百分比)时的集团大小。由图可见, $p = 0.25$ 时座

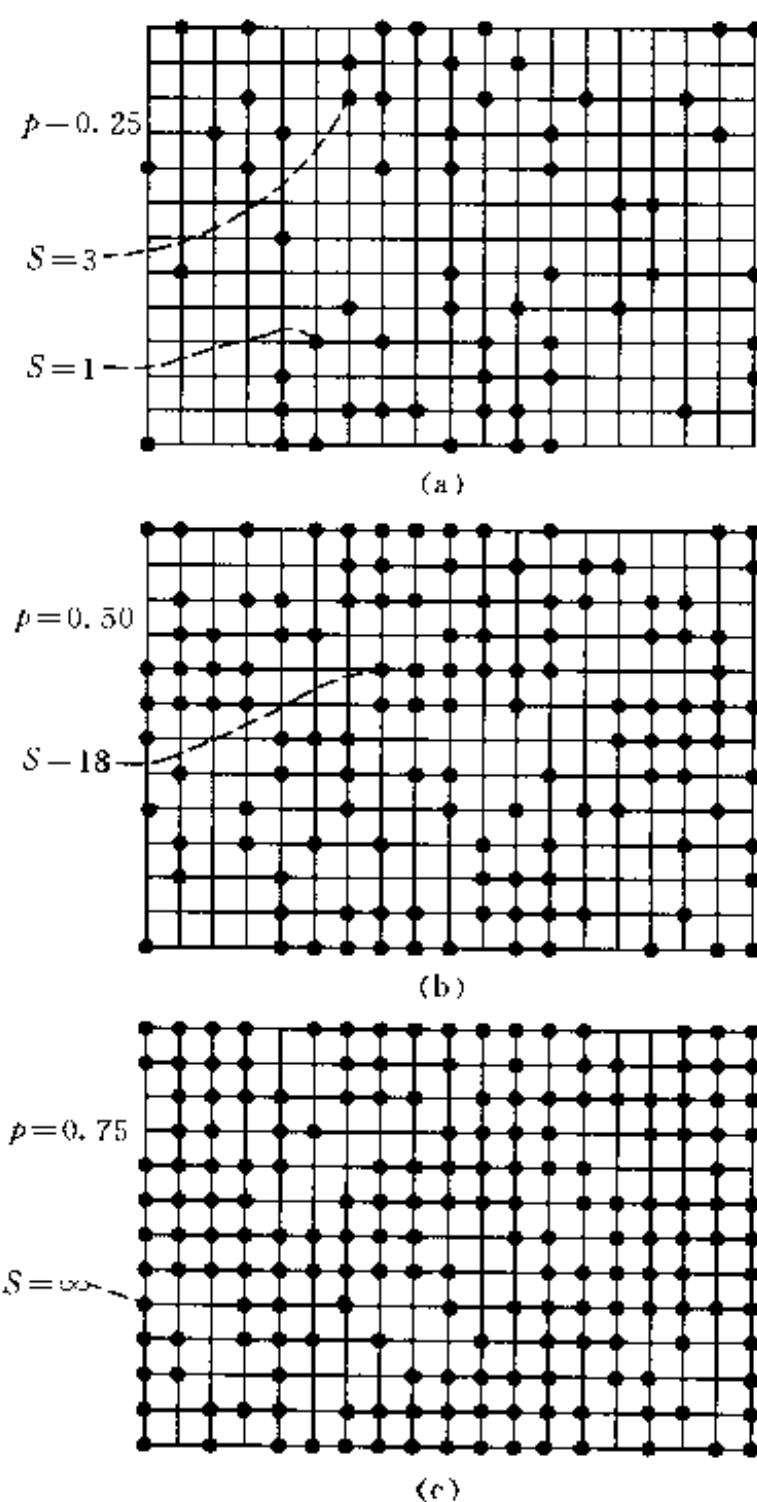


图 5.5.3 正方点阵座逾渗在三个不同 p 值时的不同大小 S 的集团(对于 $p=0.75$, 出现无界集团)

时有 $S=18$ 的集团出现; $p=0.75$ 时, 有 $S \rightarrow \infty$ 的集团, 这称为逾渗通路。如果是水的话, 形成逾渗通路后, 就会发生从一边渗至另一边的现象。这说明在发生逾渗通路时, 并不要求所有的点阵全部占满。

电流流通时也与上面的情况相类似, 如果我们讨论从左向右流动的电流, 若用电导率 σ 、集团的平均大小 $S_{av}(p)$ 、集团平均尺寸 $l_{av}(p)$ 的产生逾渗通道的几率 P 等参量来对系统加以描述的话, 则它们都是已占座几率 p 的函数。

当 p 较小时, 不可能产生逾渗通道, 故 $P=0, \sigma=0$, 这时的 S_{av} 和 l_{av} 都比较小。当 p 增加到一定大小并接近阈值 p_c 时, 出现逾渗通道, $P>0$, σ 也有一定的大小, S_{av} 和 l_{av} 会突然增加。图 5.5.4 是二维正方点阵键逾渗的四个逾渗特征参数 S_{av} 、 l_{av} 、 σ/σ_0 、 P 与联键百分率的关系曲线。

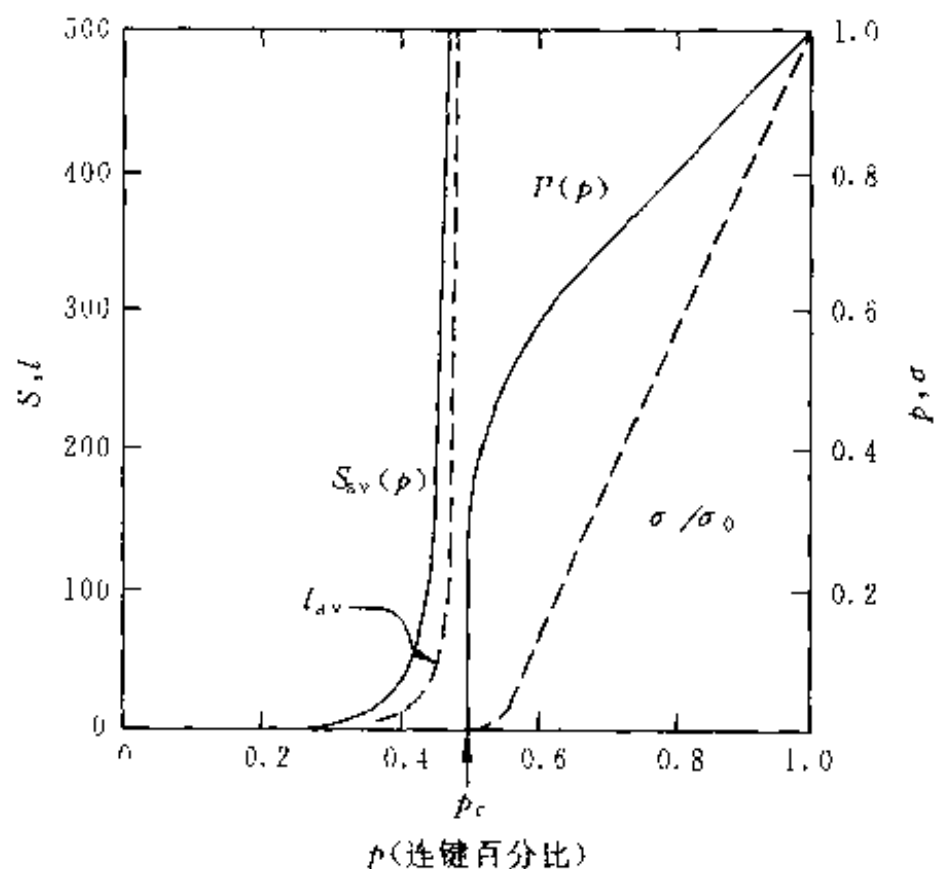


图 5.5.4 正方点阵键逾渗的特征函数与联键百分率 p 的关系

4. 阈值附近逾渗参数的性质

由图 5.5.4 可以看出, 在阈值 p_c 以前, $P(p)$ 和 σ/σ_0 都接近于零, 在 p_c 附近(图的左边), S_{av} 和 l_{av} 迅速增加, 当 $p \rightarrow p_c$ 时, S_{av} 和 l_{av} 趋近于无限大, 但 $P(p)$ 和 σ/σ_0 则是缓慢的增大。一般来说, 在阈值附近以上的几个逾渗函数与相对值 $(p-p_c)$ 间有幂次关系。

(1) 临界指数

当 $(p_c - p) \rightarrow 0$ 时, 即从左边趋近阈值

$$\begin{aligned} S_{av} &\propto \frac{1}{(p_c - p)^{\gamma}} \\ l_{av} &\propto \frac{1}{(p_c - p)^{\nu}} \end{aligned} \quad (5.5.1)$$

当 $(p - p_c) \rightarrow 0$ 时, 即从右边趋近阈值, 则

$$\begin{aligned} P &\propto (p - p_c)^\beta \\ \sigma &\propto (p - p_c)^t \end{aligned} \quad (5.5.2)$$

γ, ν, β, t 称为临界指数。逾渗在阈值附近满足 $(p - p_c)$ 幂次律的性质称为标度形为。 γ, ν, β 和 t 不依赖于点阵的几何结构细节, 只要维数相同, 临界指数都是一样的。表 5.5.2 是不同维数(d)时的临界指数值。

表 5.5.2 不同维数的临界指数

接近 p_c 时的函数式	不同维数的临界指数	
	$d=2$	$d=3$
$P(p) \sim (p - p_c)^\beta$	$\beta=0.14$	$\beta=0.40$
$\sigma(p) \sim (p - p_c)^t$	$t=1.1$	$t=1.65$
$S_{av}(p) \sim (p - p_c)^{-\gamma}$	$\gamma=2.4$	$\gamma=1.7$
$l_{av}(p) \sim (p - p_c)^{-\nu}$	$\nu=1.35$	$\nu=0.95$

(2) 阈值附近的 $P(p)$ 与 $\sigma(p)$

由图 5.5.4 可以看出, 当 $p < p_c$ 时, $P(p)$ 与 $\sigma(p)$ 接近于零, 但当 p 略大于 p_c , 逾渗几率 $P(p)$ 迅猛增大。这是由于原来有限大小的集团, 只要增加一条或数条联键(或已占座)就能成为无限大集团, 这样逾渗通道就有所增加。但是对于电导 $\sigma(p)$ 而言, 这些附加的通道, 可能大部分是在原来的扩展网上附加了一些死胡同(dead end), 只有极小部分能对电导作出贡献。所以在 p_c 附近时的逾渗通道是一些杂乱的网路, 故电导并不明显增加。经过 p_c 之后, 随着 p 的不断增大, 一些对导电有贡献的骨干(back bone, 即它们能贯通两边电极的集团)逐步地增加, 一直到 $p=1$ (座全部占满或键全部接能), $\sigma \rightarrow \sigma_0$, $\sigma/\sigma_0 \rightarrow 1$ 。

(3) 逾渗阈值与点阵结构的关系

对于不同的结构, 逾渗阈值是不同的。对于一个正方点阵, 就座逾渗和键逾渗来说, 一个点周围有四个相邻点阵座, 而一根键则联着六条相邻的键, 所以键逾渗比座逾渗容易发生。键逾渗的临界阈值比座逾渗小, 同时, 逾渗阈值与材料的结构也更为密切, 如表 5.5.3 所列。

表 5.5.3 逾渗阈值与结构的关系

结构	P_c^s	P_c^b	配位数
面心	0.119	0.198	12
体心	0.179	0.245	8
金刚石	0.388	0.428	4
无规密堆积		0.27	

注: P_c^b 键逾渗阈值, P_c^s 座逾渗阈值。

5. 阈值附近电导的表示式

在厚膜电阻、热敏电阻、压敏电阻等材料中,都存在有导电相和高阻相(如玻璃、晶界、气孔和夹杂物等),它们往往形成0-3、1-3或3-3结构的逾渗系统。我们来分析由聚合物(绝缘相)和导电颗粒的0-3结构系统的电流逾渗过程(有些类似于有机PTC中的情况)。设在某一位置上发现导电颗粒的几率为 p_s (对应于座逾渗),而两个导电颗粒相遇的几率是 p_b (对应于键逾渗)。只有当 p_s 与 p_b 满足一定条件时,才能出现“无限”长度的导电颗粒集团,这时系统才能有一定的电导率。所以,有机PTC要用座-键混合逾渗来处理。

图5.5.5是一个假设系统(hypothetical system)发生座-键混合逾渗时的逾渗区和非逾渗区的示意图。只有在逾渗区中的某些 p_s 和 p_b 值上,才能发生逾渗现象。

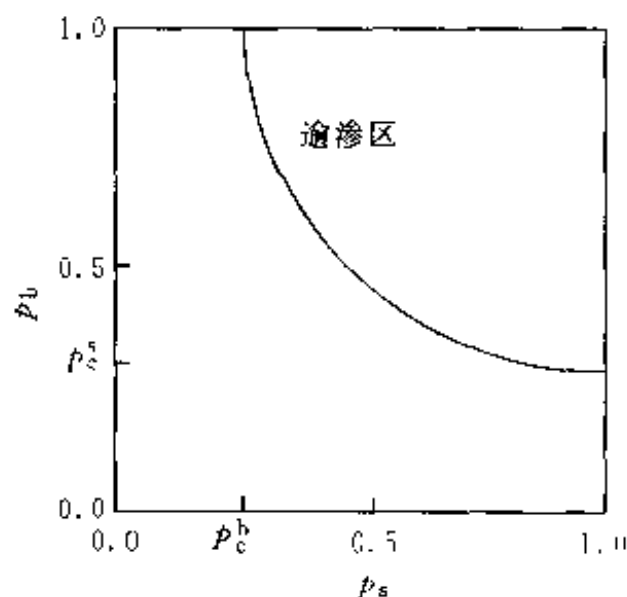


图5.5.5 座-键混合逾渗相变曲线

在研究金属-绝缘体(或导体-超导体)相变时,用逾渗理论可得到电导率或电阻率的逾渗方程为

$$\begin{aligned}\sigma_m &\propto \left(\frac{1-f}{f_c}\right)^t \\ \rho_m &\propto \left(\frac{1-\phi}{\phi_c}\right)^t\end{aligned}\quad (5.5.3)$$

式中, f 为绝缘相的体积百分比, ϕ_c 为高电导率的逾渗阈值体积百分比, $f_c = 1 - \phi_c$; t 值相当于点阵模型中的临界系数 t ,此值在1.65 ~ 2.0之间。

通过对相当数量的导电-绝缘相复合材料电导率的测定,发现式(5.5.3)能得到基本满足。但对于不同的材料和不同的加工方式, t 有较大差别。

在碳黑-聚合物材料中, $t = 1.95$;石墨-聚合物材料中, $t = 3.1$;片状石墨-聚合物中, $t = 1.5 \sim 2.8$;细导电粉-聚合物中, $t = 4$ 。一般来说,导电颗粒形状越复杂, t 值就越大,这是由于粒子在聚合物中的分形分布、有序分布、隧穿效应等可导致 t 的增大。

在某一超导温度下,如果系统的电导率、磁化率等态函数允许取三个或多个间断值(如超导材料中混入了高温超导相、低温超导相、导电杂相和非导电杂相的系统),在决定其临界温度和临界电流密度时,只有在超导相粒子接互接触并形成电流逾渗通路的情况,才呈现出超导特性。这类似于有几种不同颜色的粒子存在的情况,每个座上只能被一个粒子占有,只有近邻座出现同种颜色的粒子时,这两个座位才算是联结的,并由这些粒子形成通

路后才能产生逾渗现象,这种处理方法称多色逾渗理论。

5.5.2 经典有效媒质理论

如图 5.5.6 所示的二元系统,媒质 1 的电导率为 σ_1 ,媒质 2 电导率为 σ_2 。阴影区的媒质 1 除了可能被它自己包围外,还可能被媒质 2 包围,要计算这样的一个系统的电导率,即使用统计理论也是比较复杂的。

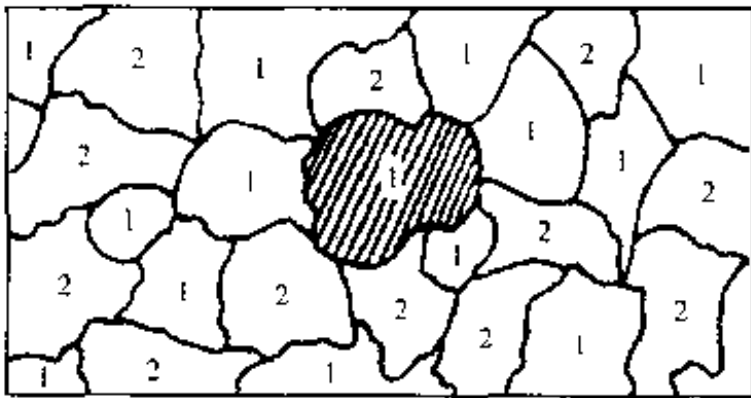


图 5.5.6 二成分混合物示意图

在有效媒质理论中,采用了“平均”场的概念来处理:

① 阴影区周围的媒质是均匀的,电导率为 σ_m ,此 σ_m 就是将来要计算的二元系统的电导率;

② 阴影区看作是半径为 a 的圆球,其电导率为 σ_1 。

由于媒质 1 和媒质 2 电导率不同,小球上将感生电荷,并具有电偶极矩。当有外电场 ϵ 时,极化率为

$$P = \epsilon a^3 \frac{(\sigma_1 - \sigma_m)}{(\sigma_1 + 2\sigma_m)} \quad (5.5.4)$$

若单位体积内有 N_1 个媒质为 1 的小球,则单位体积的极化率为 P_1

$$P_1 = \epsilon N_1 a^3 \frac{(\sigma_1 - \sigma_m)}{(\sigma_1 + 2\sigma_m)} = V_1 \epsilon a \frac{(\sigma_1 - \sigma_m)}{(\sigma_1 + 2\sigma_m)} \quad (5.5.5)$$

$V_1 = a^3 N_1$ 为媒质 1 所占的体积。

对于媒质 2,用同样的方法可以求得其极化率为

$$P_2 = V_2 \epsilon \frac{(\sigma_2 - \sigma_m)}{(\sigma_2 + 2\sigma_m)} \quad (5.5.6)$$

如图 5.5.7 所示,图中有两个区域 I 和 II,区域 I 完全是均匀媒质,而区域 II 则是由媒质 1 和媒质 2 组成的复合材料,它的统计平均电导率应是 σ_m 。

设区域 I 中的电场强度为 ϵ_1 ,区域 II 中的电场为 ϵ_2 ,根据电流连续原理,流过区域 I 和区域 II 的电流应该相等。由

$$J = \sigma \epsilon \quad (5.5.7)$$

两边的媒质电导率都为 σ_m ,故电场应该相等, $\epsilon_1 = \epsilon_2$ 。电位移 $D = \epsilon + 4\pi P \epsilon$,因为区域内无体电荷

$$\text{div} D = 4\pi \rho = 0 \text{ 和 } \text{div} \epsilon = -4\pi \text{div} P$$

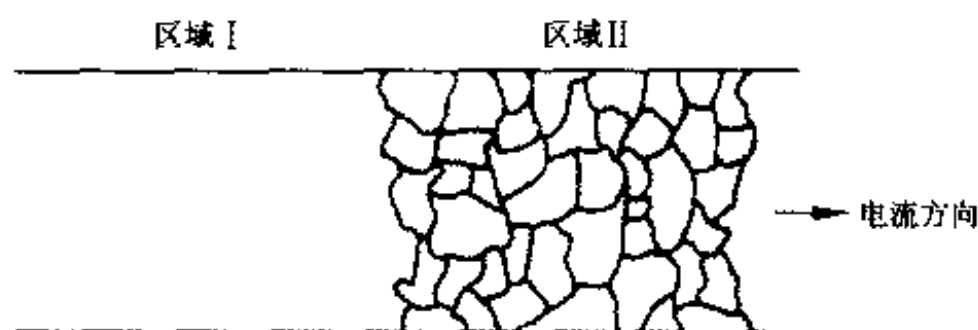


图 5.5.7 电流在二区域的传输

故

$$\epsilon_1 - \epsilon_2 = 4\pi(P_1 + P_2) = 0$$

得

$$V_1 \epsilon a \frac{(\sigma_1 - \sigma_m)}{(\sigma_1 + 2\sigma_m)} + V_2 \epsilon a \frac{(\sigma_2 - \sigma_m)}{(\sigma_2 + 2\sigma_m)} = 0 \quad (5.5.8)$$

将上式配方后再开方,得

$$\sigma_m = \frac{1}{4}[(3V_2 - 1)\sigma_2 + (3V_1 - 1)\sigma_1] + \frac{1}{4}\{[(3V_2 - 1)\sigma_2 + (3V_1 - 1)\sigma_1]^2 + 8\sigma_1\sigma_2\}^{1/2} \quad (5.5.9)$$

式(5.5.9)可以写成一个简便的形式

$$\sigma_m = F\sigma_1 \quad (5.5.10)$$

$$F = \alpha + \left(\alpha^2 + \frac{1}{2}x\right)^{1/2}$$

$$\alpha = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{3}{2}V_1 - \frac{1}{2}\right)(1-x) + \frac{1}{2}x\right] = \frac{1}{4}[(3V_1 - 1)(1+x) + x]$$

$$x = \sigma_2/\sigma_1 \quad (5.5.11)$$

以上公式对于二元系均匀媒质计算比较准确,如果是非均匀媒质,就有较大的误差,需要进行种种修正。

5.5.3 广义有效媒质理论

1. 广义有效媒质方程

广义有效媒质方程(general effect media equation, GEM 方程)是 1987 年 D. S. McLachlan 提出来的。当时是针对复合材料中,含有高电导 $\sigma_h(\rho_h)$ 和低电导 $\sigma_l(\rho_l)$ 的二元媒质时,求统计平均电导率所采用的。GEM 方程形式如下

$$\frac{f(\sigma_l^{1/t} - \sigma_m^{1/t})}{\sigma_l^{1/t} + A\sigma_m^{1/t}} + \frac{(1-f)(\sigma_h^{1/t} - \sigma_m^{1/t})}{\sigma_h^{1/t} + A\sigma_m^{1/t}} = 0 \quad (5.5.12)$$

上式中 σ_m 为有效电导率(二元系的表观电导率)。

$$A = \frac{1 - \phi_c}{\phi_c} = \frac{f_c}{1 - f_c} = \frac{1 - L_c}{L_c} = \frac{m_h}{m_l} \quad (5.5.13)$$

式中, ϕ_c 为高电导率相临界体积百分数(类似逾渗阈值), $f_c = 1 - \phi_c$, L_c 称

低导电相去极因子,或去磁因子(depolarization or demagnetization coefficient characterizing), L_ϕ 为高导电相去极化因子, m_ϕ 为高导电椭球任意取向时的幂, m_i 为低电导椭球任意取向时的幂, 临界系数 t 可表示为

$$t = \frac{1}{1 - L_i + L_\phi} = \frac{m_i m_\phi}{m_i + m_\phi} \quad (5.5.14)$$

必须指出, 广义有效媒质方程并不是从理论上推导出来的, 而是根据已有的有效媒质方程、逾渗方程等“拼凑”出来的。它的重要价值在于, 由这个方程可以引导出现有的二元系的电导率、介电常数、热导率和磁化系数等表达式。GEM 方程中的一些参数, 如 σ_i 、 σ_h 、 t 、 A 等都可以通过测量来获得比较准确的数据, 从而可以计算出 σ_m 的理论值, 并与复合材料的测量值 σ_m 进行比较。很多研究表明, 由 GEM 方程得出的计算值与实验的测量值符合得相当好。

2. 由 GEM 方程向其他有效媒质方程的转化

(1) 经典有效媒质方程

当 $L_i = L_\phi = L$, $t = 1$, $A = \frac{1-L}{L}$, 则 GEM 方程为

$$\frac{f(\sigma_i - \sigma_m)}{\sigma_i + \left(\frac{1-L}{L}\right)\sigma_m} + \frac{(1-f)(\sigma_h - \sigma_m)}{\sigma_h + \left(\frac{1-L}{L}\right)\sigma_m} = 0 \quad (5.5.15)$$

如令 $\sigma_h = \sigma_i$, $\sigma_i = \sigma$, 则式(5.5.15)与经典有效媒质方程(5.5.8)一样。

(2) 电导率平均值的一些表达式

a. 并联表达式

$L_i = L_\phi = 0$, $A \rightarrow \infty$, $t = 1$, 则 GEM 方程为

$$\sigma_m = f\sigma_i + (1-f)\sigma_h \quad (5.5.16)$$

$L_i = L_\phi = 0$, 表示两种媒质是平行安放的。上式是并联结构的电导表示式。

b. 串联表达式

$L_i = L_\phi = 1$, $A = 0$, $t = 1$, 则 GEM 方程为

$$\frac{1}{\sigma_m} = \frac{f}{\sigma_i} + \frac{1-f}{\sigma_h} \quad (5.5.17)$$

$L_i = L_\phi = 1$, 表示两种媒质安放的方式与电流垂直, 相当于串联结构的电导。

c. 几何平均表达式

$L_i = L_\phi = 1/2$, 得

$$\sigma_m = (\sigma_i \sigma_h)^{1/2} \quad (5.5.18)$$

(3) 逾渗表达式

若 $L_\phi = 0$ 或 $f_c = 1$, $\sigma_i = 0$, 得

$$\sigma_m = \sigma_h(1-f)^t \quad (5.5.19)$$

这就是逾渗理论的电导表示式。 $L_\phi = 0$, 表示高导电相去极化因子为

零时, 电流全部由导电相的逾渗通道中流过。

若或 $f_c=0, \sigma_h=\infty$ 或 $\sigma_l=0$, 得

$$\rho_m = \rho_h(1 - \phi)^t \quad (5.5.20)$$

$L_t=1$, 表示电流大部分在不良导电相中被分散。

以上两式就是逾渗的电导率与电阻率方程。

通过经上讨论, 可以看出, 前面讨论过的二元系的电导表达式都包括在 GEM 公式之中了。在 GEM 公式中, 有关参数都可以进行人为的控制, 所以 GEM 方程在材料设计中非常有用。

GEM 方程除了可以表达二元系复合材料的电导外, 还能准确地用于计算热导率、介电常数和磁导率等, 所以它在估计复合材料的电、磁特性时, 很有参考价值。

5.5.4 二元系复合材料电导的各种表示式

二元系复合材料的电导有各种表示式, 下面我们将它们汇总在一起, 以便可以对它们电导率的大小进行估算。根据对计算值与测量值的比较, 可以从宏观上大致确定各组份在复合材料的分布方式, 这在材料设计中是很有用处的。

a. 并联规则

$$\sigma_m = f\sigma_l + (1 - f)\sigma_h \quad (5.5.21)$$

这相当于 GEM 方程中 $L_t=L_\phi=0$, 一般应用于二相的排列平行于电流的情况。

b. 串联规则

$$\frac{1}{\sigma_m} = \frac{f}{\sigma_l} + \frac{1-f}{\sigma_h} \quad (5.5.22)$$

这相当于 GEM 方程中 $L_t=L_\phi=1$, 一般可用来描述二相的排列垂直于电流的情况。

c. 指数规则

$$\sigma_m^n = f\sigma_l^n + (1 - f)\sigma_h^n \quad (5.5.23)$$

指数规则又称超越广义对数规则 (more general logarithmic mixing rule), 它包含了三种常见的规则。

当 $n=1$ 为并联规则; $n=-1$ 则为串联规则; $-1 < n < 1$ 为串联并联混合情况, 当 $n \rightarrow 0$, 得

$$\log \sigma_m = f \log \sigma_l + (1 - f) \log \sigma_h \quad (5.5.24)$$

上式为对数规则 (又称 Liechenecker's rule)。

在 GME 方程中, 若 $L_t \rightarrow 1, L_\phi \rightarrow 0$, 或者 $m_l, m_\phi \rightarrow \infty$, 即 $t \rightarrow \infty$, 而 f_c 和 ϕ_c 可以任意, 就可得到对数规则。

d. Weiner 规则

这是对于球状导电相($\sigma_2 = \sigma_h$)体积百分比为 ϕ_2 分布在电导较差的($\sigma_1 = \sigma_l$)母相之中,这时材料的电导率 σ_m 满足下式:

$$\frac{\sigma_m - \sigma_l}{\sigma_m + 2\sigma_l} = \phi_2 \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\sigma_m + 2\sigma_l} \quad (5.5.25)$$

此方程由 Clusius-Mossitic 方程而来。

e. Hashin-Shtrikman 的最高电导率与最低电导率表示式

用串联和并联表示二元系电导率时,这种复合结构应有明显的各向异性。从应用的角度上讲,人们希望得到的是在大范围的、均匀的、各向同性的复合材料,希望对于这种材料的性能有个估算的依据。Hashin-Shtrikman 用变分法,根据各组元的比例和电导率的大小,得到一个均匀混合的二元系电导的最高值 σ_{upper} 和最低值 σ_{lower} 的表达式:

$$\begin{aligned} \sigma_{upper} &= \sigma_h + \frac{f}{\frac{1}{(\sigma_l - \sigma_h)} + \frac{\phi}{3\sigma_h}} \\ \sigma_{lower} &= \sigma_l + \frac{f}{\frac{1}{(\sigma_h - \sigma_l)} + \frac{\phi}{3\sigma}} \\ \phi &= 1 - f \end{aligned} \quad (5.5.26)$$

图 5.5.8 是一个二元系($\rho_h = 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, $\rho_l = 1 \Omega \cdot \text{cm}$)按各种不同的混合规则得到的 $\rho \sim \phi$ 关系曲线。

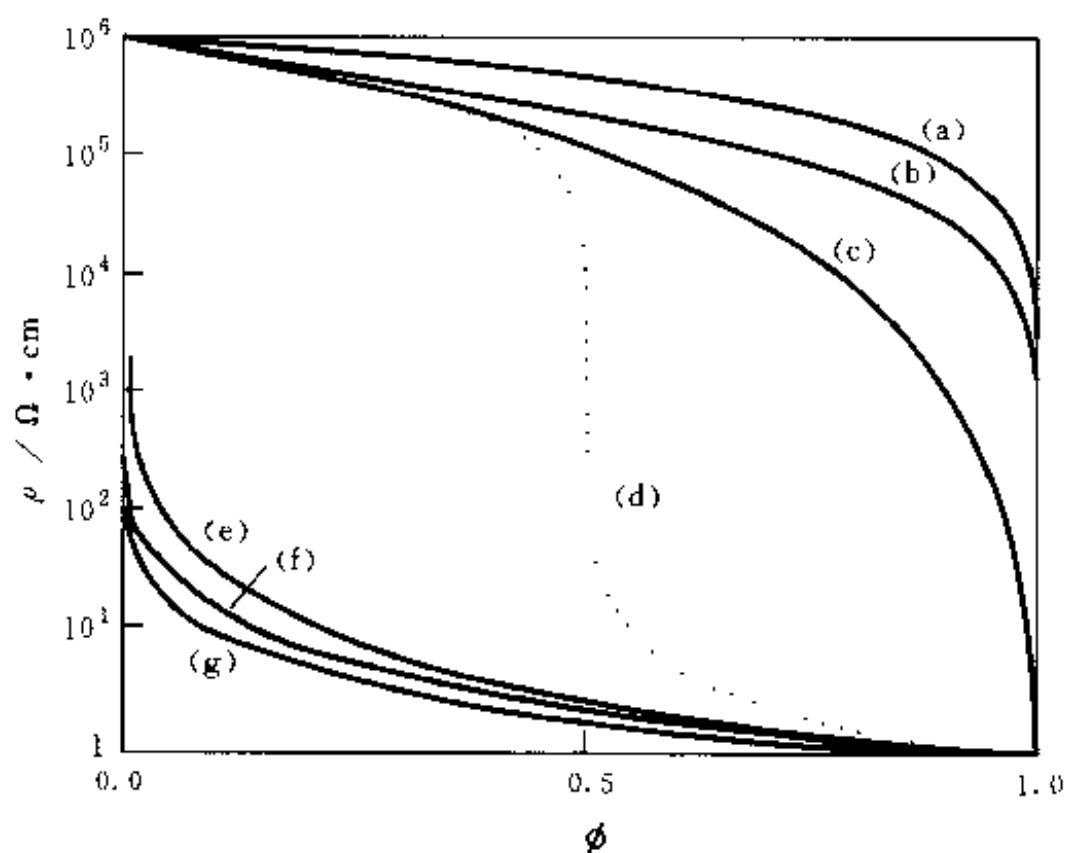


图 5.5.8 按各种不同的混合规则得到的一个二元系 $\rho \sim \phi$ 关系曲线

上述曲线(a)对应于串联规则。这是由于高电阻率相串联在结构中之缘故,故这种结构的电阻率最大;(g)对应于并联规则。由于低电阻率相在

结构中的分流作用,故这种结构的电阻率最低;(b)对应于 Hashin-Shtrikman 的最低电导率;(f)对应于 Hashin-Shtrikman 的最高电导率;(c)对应于 GEM 公式所得($t=3, \phi_c \approx 1$);(d)对应于 Bruggeman-GEM 公式所得($t=1, \phi_c=1/2$),形式与逾渗公式比较接近;(e)也是对应于 GEM 公式所得($t=3/2, \phi_c=0$)。由以上比较可见,GEM 公式所得结果居中,所以用它来估算复合材料的电导率是比较合适的。

参 考 文 献

- [1] 尼科利斯 G., 普里戈京 I.. 非平衡系统的自组织. 北京:科学出版社,1986
- [2] 宋健主编. 现代科学技术基础知识. 北京:中共中央党校出版社,1994
- [3] 詹姆斯·格莱克. 混沌开创新科学. 上海:上海译文出版社,1990
- [4] 肖纪美. 材料的环境、结构和性能. 大自然探索,1987,6;5
- [5] 湛垦华,沈小峰等. 普利高津与耗散结构理论. 西安:陕西科学技术出版社,1982
- [6] 高安秀树,沈步明,常子文译,分维数. 北京:地震出版社,1989
- [7] 于渌,郝柏林. 相变和临界现象. 北京:科学出版社,1984
- [8] 冯端,冯步云. 放眼晶态之外——漫谈凝聚态物质之二. 长沙:湖南教育出版社,1994
- [9] Rao C N R., Gopalakrishnan J. 刘新生译. 固态化学的新方向——结构、合成、性质、反应性材料设计. 长春:吉林大学出版社,1990
- [10] 冯端等. 金属物理学(第二卷,相变). 北京:科学出版社,1990
- [11] 恽正中,王恩信,完利祥. 表面界面物理. 成都:电子科技大学出版社,1994
- [12] 泽伦 R.,黄昀等译. 非晶态固体物理学. 北京:北京大学出版社,1988
- [13] McLachlan D S. et al. Electrical Resistivity of Composites, J. Am. Ceram. Soc., 1990, 73; 2187
- [14] 邱碧秀. 电子陶瓷材料. 台北徐氏基金会(台)出版. 北京:世界图书出版公司重印,1990

[G e n e r a l I n f o r m a t i o n]

书名 = 材料物理学概论

作者 =

页数 = 3 1 3

S S 号 = 1 0 4 6 9 5 3 4

出版日期 =

封面
书名
版权
前言
目录
正文