

第四章 非晶态固体

非晶态固体是指原子在空间排布没有长程序的固体。若不考虑高分子聚合物材料,那么它大致包括:传统的玻璃、非晶态金属及非晶态半导体等。非晶态固体,特别是近年来发展的一些材料,显示出不少新的特性和优异性能,要对它们进行深入的研究,原子结构是最重要的问题之一。结构是认识和研究物质的基础,任何物质的性质及其变化都和它的微观结构密切相关。众所周知,晶体的许多特性及其一些重要的微观理论,都是建立在晶体结构的特性基础上,如组成原子的分布、缺陷、杂质等。然而,非晶态固体的结构比晶体要复杂得多。因此,目前对于非晶态固体结构的认识还不很充分,许多问题尚待更深入地研究。

第一节 非晶态固体的特征与表述

一、非晶态固体的结构特征

非晶态固体的微结构不同于晶体。晶体结构的基本特征是组成它的粒子(原子、原子团或分子)在三维空间中按一定规律呈周期性的有规则的排列,粒子在空间按周期性无限地排列,晶格可以用晶胞和一定的平移表示,即具有平移对称性,而且都和一定的对称操作相联系。但是,非晶态固体则不满足晶体结构的这些基本特征,也即非晶态固体中的原子不是有规则排列的。现代研究技术,如X射线衍射、电子衍射和EXAFS等技术已经很好地证实了这一点。

晶体中的原子或分子等的排列和分布遵从一定的规律,这种状态被称为有序态。反之,若系统中粒子的排列和分布处于随机的混乱状态,则称为无序态,如气体分子在空间的分布情况。其实,无序可以有多种情况出现,除了如上所列的粒子的排列和分布处于随机的混乱状态这种无序,也即几何位置的无序外,还有化学(成分)无序和电子自旋无序等。在几何位置的无序状态情况下,原子的排列已经失去了晶体中排列的基本特征。

对于非晶态固体,大量的结构研究指出:非晶态中包含数目很多且无规取向的、小的有序畴,这种有序畴的平均尺度非常小;非晶态固体虽是一种无序结构,其组成原子的排列虽然已经失去了晶体中的平移对称性,但并非完全混乱的无序排列,每个原子周围近邻原子的排列仍具有一定规律,呈现出一定的几何特征。例如,非晶半导体中最近邻原子的结构与相应的晶态极其相近。这种在某个原子附近近邻原子的规则排列称为短程序。因而,非晶态结构的基本特征是短程有序而长程无序。

非晶态的结构特征,还可以通过四种状态的物质,即气体、液体、非晶固体和晶体的双

体相关函数（双体几率函数） $g(r)$ 的对比，进一步得到说明。双体相关函数为

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} \quad (4-1)$$

其中 $\rho(r)$ 表示距任意一个原子为 r 处的原子密度（统计平均值）， ρ_0 是物质的平均原子密度。因此， $g(r)$ 可以表示距离物质中任何一个原子为 r 处的原子分布几率的大小。 $g(r)$ 随 r 的变化即反映出与任何一个原子相距不同的位置处，原子分布状态的变化。

图4-1的(a)、(b)、(c)、(d)分别表示气体、液体、非晶和晶体四种物质相应的双体相关函数及其对应的某一时刻原子分布状态的特征。

气体是原子（或分子）分布完全无序的典型。它的组成原子无规运动，平均自由程很大。在小于平均原子间距 a_0 的范围内，没有原子， $g(r)=0$ 。在 r 大于 a_0 的区域，由于原子无规分布，各处原子的分布几率相等，故 $g(r)=1$ 。如图4-1所示。

关于液体中原子的分布，人们早已作了大量的研究。虽然原子仍处于无规运动的状态，但原子间的相互作用较强，平均自由程较短。而且，液体中原子排列相当密集，最近邻配位数通常为10~11，接近于最紧密堆积。图4-1(b)的 $g(r)$ ，在某些距离处 $g(r)$ 较大， r_1 处出现明显的峰，随着 r 的增大， $g(r)$ 变得平缓，很快趋于1。 $g(r)$ 的这些特点反映了液体结构的特性：一方面原子的无规运动相当剧烈，它们可以在较大范围到处扩散，因而分布很不规则。但是，由于近邻原子间的相互作用较强，以任何一个原子为中心的周围原子的分

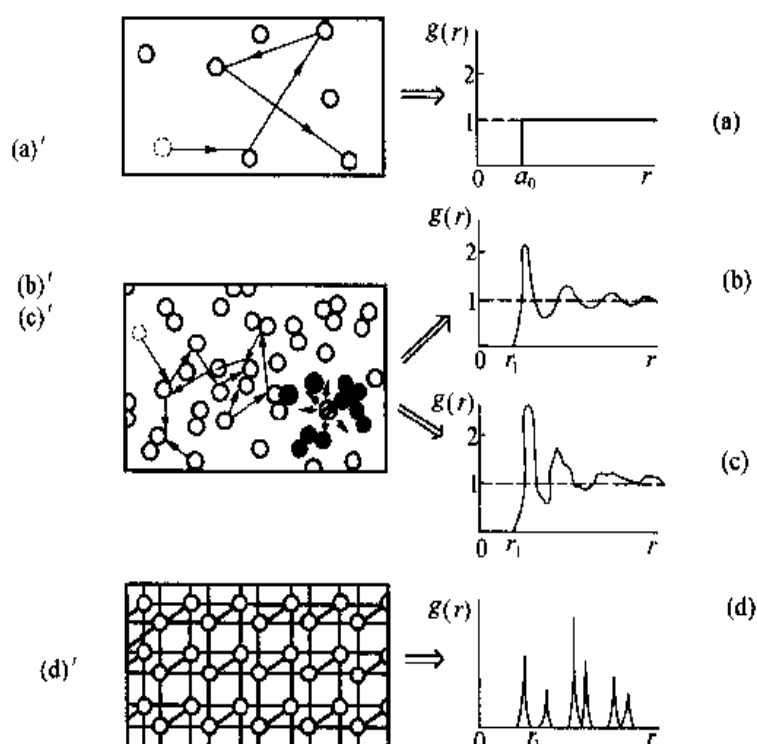


图4-1 四种状态的物质

- (a) 气体的双体相关函数 $g(r)$ ；(b) 液体的双体相关函数 $g(r)$ ；
 (c) 非晶的双体相关函数 $g(r)$ ；(d) 晶体的双体相关函数 $g(r)$
 (a)'、(b)'、(c)'和(d)'分别为它们对应于某一时刻的原子分布状态

布，在近邻的一些距离处原子密度较平均密度大；随着 r 的增大，原子间的作用减弱，原子密度才趋近于平均值。因此，液体中最近邻原子的分布几率较完全无序要大，存在一定的规律性。近年来，对液体以及液态金属和合金的结构进行了大量的实验和理论研究，都已经证明，液体的原子分布具有短程序。

非晶态固体的双体相关函数的特征与液体基本相同，特别是同一种材料的液体和非晶固体的 $g(r)$ 几乎完全一样，只是非晶的 $g(r)$ 第一峰更为明锐，整个曲线不如液体的光滑。这表明了二者结构上的类似性。非晶的 $g(r)$ 第一峰更明锐说明其短程序更强。但非晶固体中的原子只能在平均位置附近作热振动，不像液体中的原子那样可以在较大范围内自由运动，因而原子分布的各向同性远不如液体。所以，非晶的 $g(r)$ 曲线不如液体的光滑。人们对液体结构的研究较对非晶态固体的研究要早，研究过的材料也更多。因此，不难推论，非晶固体具有短程有序而长程无序的结构。有时把非晶态称为固化了的液体，也是这个道理。

晶体的原子都位于晶格的格点上，形成周期性排列的长程序。因此，它的 $g(r)$ 是不连续的。对应于格点位置处， $g(r)$ 出现明锐的峰，格点以外的其他位置上， $g(r)$ 均应为零。如图 4-1 所示。

非晶固体存在短程序，对多数材料，这种短程序的范围约为 $15 \sim 20 \text{ \AA}$ 。短程序的不同由原子间相互作用势的特性决定。还要特别指出，非晶固体的长程无序主要是几何位置无序，这是非晶态在结构上的本质特征之一。

二、非晶态固体的结构表征函数

由于非晶态固体的原子排列缺乏周期性，无法用分析晶体结构的手段来分析非晶态材料的结构。因此，描述非晶态的结构相当困难，通常采用以下几种方式来描述。

（一）径向分布函数（RDF）

原子的径向分布函数的定义是：在许多原子组成的系统中任取一个原子为球心，求半径为 r 到 $r + dr$ 的球壳内的平均原子数；再将分别以系统中每个原子取作球心时所得的结果进行平均，用函数 $4\pi r^2 \rho(r) dr$ 表示，则 $4\pi r^2 \rho(r)$ 即称为原子径向分布函数，简称径向分布函数。通常记为 RDF（是 Radial Distribution Function 的缩写）。

由此，径向分布函数表示多原子系统中距离任何一个原子为 r 处，原子分布状态的平均图象，即给出任何一个原子周围，其他原子在空间沿径向的统计平均分布。其中 $\rho(r)$ 表示以任何一个原子为球心、半径为 r 的球面上的平均原子密度。

$$\text{RDF} = 4\pi r^2 \rho(r) \quad (4-2)$$

通常在描述非晶固体的原子分布时，与 RDF 并列的还采用两个函数。如式（4-1）所示的双体相关函数（双体几率函数） $g(r)$ 和约化径向分布函数 $G(r)$ 。 $G(r)$ 定义为

$$G(r) = 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \quad (4-3)$$

式中 ρ_0 为平均原子密度。

这些分布函数表示的仅是原子在三维空间沿径向（一维）分布的投影，并且是对所有的原子统计平均的结果。因此，它不但未给出非晶态原子分布的全貌，在统计平均中还丢失了

不少结构信息。然而, RDF 目前仍是描述和研究非晶态结构应用得最广和最主要的物理量。这是因为它可以通过实验确定,是目前能由实验获得的有关非晶态结构的唯一的解析函数。图 4-2 是由 X 射线散射获得的一种非晶合金 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 的径向分布函数。非晶态的 RDF 一般都具有类似的特征, 函数曲线在某些 r 处存在少数几个峰, 随着 r 的增大逐渐变得比较平滑, 明显地显示出非晶态固体的短程有序而长程无序的结构特点。

图 4-2 上的虚线对应于 $4\pi r^2 \rho_0$, RDF 随 r 的变化曲线是叠加在此本底上的起伏变化。因此, $G(r)$ 与 RDF 都可以表示非晶态中距任何一个原子不同位置处, 沿径向原子分布偏离完全无序状态的变化情况, 而 $G(r)$ 曲线显示得更清楚。 $g(r)$ 则表示距任何一个原子为 r 处原子分布几率的大小。

要想真正地从理论上确定非晶态固体的径向分布函数, 了解非晶态材料的短程分布情况, 分析式 (4-2) 可见, 关键是获得函数 $\rho(r)$ 。实际上, 基于物质的组成原子对电磁波的散射作用, 已经证明, 若利用 X 射线测定时, 由 N 个同类原子构成的无序体系对 X 射线散射后, 可以得到无序体系与由体系原子状态同 X 射线间的干涉函数 $i(K)$ 等相关的径向分布函数为

$$\text{RDF} = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty K i(K) \sin rK dK \quad (4-4)$$

式中表示探测的是 K 方向的散射波强度; 干涉函数是通过测定散射强度, 可以由实验确定的物理量。

实际应用的材料, 绝大多数为多元系。对于多元系非晶结构, 可以得到公式如下

$$\text{RDF} = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty K [i(K) - 1] \sin rK dK \quad (4-5)$$

在这里, $i(K)$ 定义为与多元系统有关的全干涉函数。

(二) 结构描述参数

可以看出, RDF 给出的结构图象具有统计平均性, 还具有总体性, 描述的是结构的总的特征。对于非晶态短程序结构的精确描述, 需要给定以下几个短程序结构参数。

(1) 近邻距 r_i : 以任何一个原子为球心, 将其周围的原子划分为不同的配位球层 i 。 r_i 表示中心原子与第 i 配位层上的原子之间的平均距离。

(2) 配位数 N_i : 第 i 配位球层上的原子数。

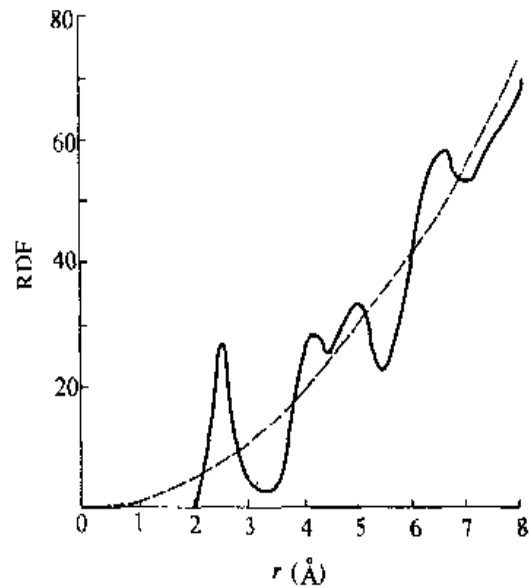


图 4-2 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 非晶合金的径向分布函数

(3) 近邻原子间的键角 α : 表示任何一个原子的两个近邻原子之间的相对取向, 其定义为两个近邻原子分别与中心原子连线之间的夹角。

(4) 近邻原子的类别: 多元系需要指出近邻原子的类别, 并对每一类别的原子分别给出上述三个参量的相应值。

三、非晶态固体的短程序

非晶态的短程序一般可分为两大类, 即几何短程序(GSRO)和化学短程序(CSRO)。几何短程序表示近邻原子在空间几何位置排列上的规律和特点, 与其相关的结构参量用于确定原子在空间的几何位置, 如 r_i , N_i , α 等。化学短程序涉及多元系中不同类别原子的分布规律。大量研究表明, 许多多元系非晶态固体中存在化学短程序, 即任何一类原子周围, 不同类别的原子作为其近邻的分布并不是随机的任意分布, 而是根据原子间相互作用的特性, 近邻的原子键分布具有一定的规律。

(一) 化学短程序(CSRO)

对非晶态固体而言, 如果不能得到完全随机的混合物, 每一系统元素的原子, 其周围的化学成分与其平均值并不相同。那么, 这一体系就有化学短程序。通常, CSRO 对被测定的物理量的影响, 仅局限于最近邻的原子。因此, 定义 CSRO 的最简单的办法是利用最近邻原子的组分与平均值的偏离作为参数。若有 A-B 二元体系, 则有

$$\alpha_p = 1 - \frac{Z_{AB}}{\langle Z \rangle C_B} = \frac{Z_{BA}}{\langle Z \rangle C_A} \quad (4-6)$$

式中 Z_{AB} 是 A 原子最近邻的 B 原子的配位数, Z_{BA} 是 B 原子最近邻的 A 原子的配位数, C_A 及 C_B 分别是 A 原子及 B 原子的浓度, $\langle Z \rangle$ 是总的配位数。参数 α_p 称为 Warren-Cowley 短程有序参数, 可以用来很好地衡量化学亲合力。但是, 这个参数的确定需要知道 CSRO 与离开某一原子的距离之间的函数关系。Bhatia 及 Thornton 利用成分涨落原子的双体关联函数进行了描述

$$\rho_{cc}(r) = \frac{1}{4\pi r^2 N} \sum_{i,j} \delta(r - r_{ij}) (\eta_i^A - C_A) (\eta_j^B - C_B) \quad (4-7)$$

式中 r_{ij} 是第 i 个与第 j 个原子间的距离, r 是离某一个原子的距离, δ 是 δ 函数, 而

$$\eta_i^A = \begin{cases} 1 & \text{第 } i \text{ 位置被 A 原子占领} \\ 0 & \text{第 } i \text{ 位置未被 A 原子占领} \end{cases} \quad (4-8)$$

η_j^B 可与 η_i^A 作同样的定义。上述参数适用于非取向的情况, 若讨论各向异性的物理量时, 还需用有取向的 CSRO 加以描述, 有公式如下

$$I_n^{l,m}(A) = \frac{\sqrt{4\pi}}{C_A Z_A N} \sum_{i,j} \left(\frac{r_{ij} - \bar{a}_A}{\bar{a}_A} \right) \eta_i^A \left(\frac{C_B Z_B}{\langle Z \rangle} - \eta_j^B \right) Y_l^m \left(\frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \right) \quad (4-9)$$

式中 Z_A 是 A 原子的总配位数; \bar{a}_A 是 A 原子与最近邻原子的平均距离; N 是总的原子数; 而 Y_l^m 是球形谐振函数, 其中角标 l , m 和 n 是角动量量子数、磁量子数和主量子数。方程 (4-9) 是方程 (4-6) 的扩展。近似有关系

$$\alpha_p \sim I_0^{0,0}(A) \frac{\langle Z \rangle}{C_B Z_B} = I_0^{0,0}(B) \frac{\langle Z \rangle}{C_A Z_A} \quad (4-10)$$

其中取量子数都为0。原则上,当式(4-7)中所有 r 的方向都知道时, $I_n^{l,m}(A)$ 是可以确定的。至此,可以很明确地定义系统的CSRO,不过这些参数的实验确定还是一项艰巨的任务。

(二) 几何短程序(GSRO)与局域结构参数

非晶结构的几何描述,可以借助于对Voronoi多面体的拓扑分析来进行。所谓Voronoi多面体,是常用来描述非晶体局域结构的多面体。无序结构中,当某一原子选定后,与晶体一样,它可定义为由许多面组成的最小封闭凸多面体,这些面与该原子到其近邻原子的基矢垂直。Voronoi多面体常用指数(F_i)来描述,即 F_3, F_4, F_5, \dots 。 F_i 是指具有 i 个边的面的数目,例如 $i=4$,表示四边形。晶体中的fcc结构中为(0, 12),即 $F_3=0, F_4=12$; bcc结构中为(0, 6, 0, 8),即 $F_4=6, F_6=8$,等等。对 F_i 求和就是面的总数,且表示配位数,对fcc的配位数为12, bcc为14。局域原子体积 Ω_i 就等于包含第 i 个原子的Voronoi多面体体积。常见的7种Voronoi多面体如图4-3所示。

对诸如非晶硅、非晶锗、氧化物及高分子等网络型玻璃,可以用成键原子间的连接来定义结构原子间的几何关系,即结构的拓扑性。非晶态半导体及氧化物玻璃等的物理与化学性质在很大程度上取决于拓扑短程有序(TSRO)。对金属玻璃来说,由于其原子键的金属特征,致使原子的连接很难加以定义。另外,金属玻璃的物理性能变化又与合金自身的几何信息或与结构的随机程度密切相关。在此利用金属玻璃的双体分布函数(PDF)的第一峰与第二峰之间出现深谷的特点,可确定最近邻的原子,再借助于Voronoi多面体的拓扑同样可能实现对体系拓扑性的定义。为了去掉CSRO

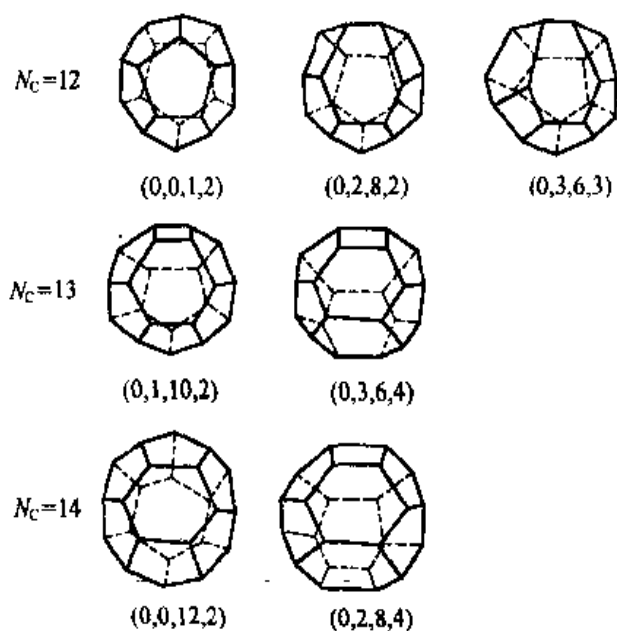


图4-3 常见的7种Voronoi多面体

的干扰,研究GSRO最好是在单一元素的玻璃下进行。现定义元素玻璃的局域结构短程有序为几何短程有序GSRO,它包括拓扑短程有序(TSRO)及畸变短程有序(DSRO)。

非晶态的局域结构或几何短程有序可以用一组局域结构参数来描述。为此,首先确定原子(i)所受的局域应力张量

$$\sigma_i^{\alpha,\beta} = \frac{1}{2\Omega_i} \sum_{j \neq i} f_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta} \quad (4-11)$$

式中上标 α, β 是指第 α, β 个组元, f_{ij} 是指第 i 个和第 j 个原子间的双体作用力, r_{ij} 是指第 i 个原子到第 j 个原子的距离矢。对双体中心力场 $\varphi(r_{ij})$ 作用下的系统, 式 (4-11) 变为

$$\sigma_i^{\alpha, \beta} = \frac{1}{2\Omega_i} \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \frac{d\varphi}{dr_{ij}} r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta} \quad (4-12)$$

描述几何短程有序的局域结构参数为:

(1) 非晶态固体内的流体静压力 p (可用来描述拓扑短程有序 TSRO)

$$p = \frac{\sqrt{4\pi}}{3} \sigma_i^{0,0} = \frac{1}{3} (\sigma_i^{xx} + \sigma_i^{yy} + \sigma_i^{zz}) \quad (4-13)$$

(2) Von Mises 切应力 τ (标志非晶态固体内原子受切应力的程度)

$$\tau = \sqrt{\frac{4\pi}{15}} \left[\sum (\sigma_i^{2,m})^2 \right] = \left\{ \frac{1}{6} [(\sigma^{xx} - \sigma^{yy})^2 + (\sigma^{yy} - \sigma^{zz})^2 + (\sigma^{zz} - \sigma^{xx})^2] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4-14)$$

(3) 与近邻原子的球对称性发生椭圆偏离的度量参数 β

$$\beta = \frac{1}{\alpha_0} \left(\sum_{m=-2}^2 |\epsilon_i^{2,m}|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4-15)$$

上述各式中, XX, YY, ZZ 表示主方向; α_0 是第 i 个原子谐振势能的曲率取向的平均值, 对应着局域的弹性模量; $\epsilon_i^{l,m}(i)$ 是第 i 个原子的位置对称系数。

第二节 非晶态半导体

非晶态半导体是非晶态物理的重要研究领域之一。自 60 年代末 70 年代初由于一些研究上的进展, 引起了人们广泛的注意。1977 年 Mott 主要以他在非晶态半导体理论研究中的成绩获得了诺贝尔奖。

非晶态半导体材料包括的范围很广, 主要有四面体配置的非晶态半导体 (如非晶硅及非晶锗等) 和硫系非晶态半导体等两类。一种非晶态半导体材料的性能好坏在很大程度上决定于材料的微结构和缺陷状态, 因而了解非晶态半导体材料的微结构和缺陷形成机理也是材料工作者的重要工作之一。

一、非晶半导体的结构模型

硅和锗等四价半导体材料, 是以共价键结合形成的。原子形成共价结合时, 价电子进行 sp^3 轨道杂化, 形成沿正四面体四个顶角方向的共价键, 任意两个键的夹角均为 $109^\circ 28'$ 。在晶态共价键四面体结构的半导体的讨论中常把这种基本四面体单元分为两种组态, 也即相邻两个四面体中最近邻原子所对应的价键方向有两种组态, 一种称为蚀状组态; 另一种称为交错组态。以这两个四面体中各一个原子之间的连线 (价键) 为公共轴, 其他各三个共价键若其对应的价键之间形成的二面角都为 0° , 也即两个四面体在以与公共轴垂直的某一个镜面作为对称面而互为镜面对称关系时的组态称为蚀状组态; 若三个二面角都为 60° , 也即互为反演关系时的组态称为交错组态。金刚石结构中每个原子的四个价键都交错组态, 硅和锗

的结构也都是这种组态；而纤锌矿结构中，四个价键有三个为交错组态，一个为蚀状组态。相邻四面体键的这两种组态情况示意如图 4-4 所示。硅、锗等在形成非晶态后仍然保留四面体的结构单元。也可用类似的关系来描述。

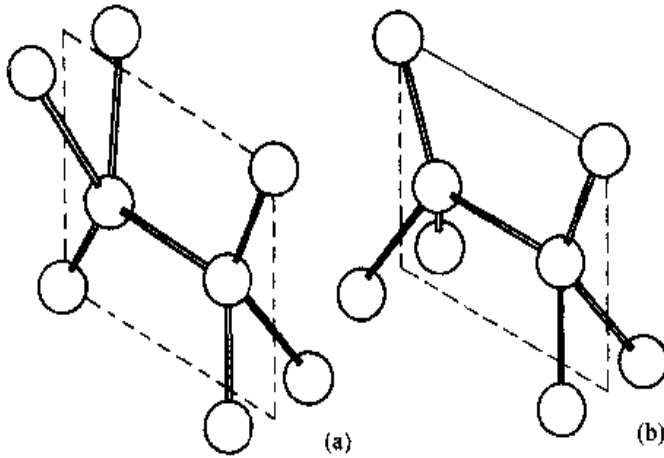


图 4-4 相邻四面体键的两种组态
(a) 交错组态；(b) 蚀状组态

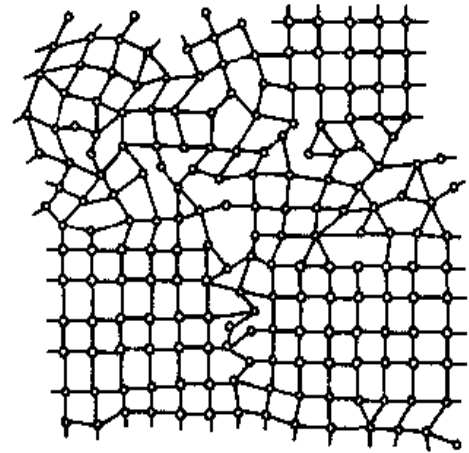


图 4-5 微晶结构示意图

描述非晶半导体的结构模型有多种，主要有微晶模型、非晶原子团模型和连续无规网络模型等。

微晶模型。是早期对非晶锗、硅等非晶半导体提出的结构模型。模型认为非晶是由大量线度很小的微晶组成，如图 4-5 所示。每个微晶内部的原子规则排列，并且常常假设与相应的晶态具有相同的晶格，但是，微晶的线度足够小，比通常多晶中的小晶粒要小得多。每个晶粒中的原子之间仍保持着基本结构单元的键角和键长。当微晶粒的尺度仅为三至四个基本结构单元时，则大部分原子处在微晶粒的边界处及存在于晶粒之间的连接组织中，数目很多的微晶在空间无规取向，从而形成整体的无序结构。然而，结构中原子仍连续分布，不存在结构上原子排列的不连续，因此，微晶之间存在连接区，即微晶间界。间界区的原子处于完全无序的排列。

为说明微晶模型的合理性，需要计算其相应的干涉函数并与实验对比。在计算散射强度时，将每个微晶设为相互独立的散射体，不考虑它们散射之间的干涉作用。根据 Debye 方程， N 个原子体系的散射强度 $I_N(K)$ 为

$$I_N(K) = n \sum_{i=1}^{n'} \sum_{j=1}^{n'} f_i f_j \frac{\sin Kr_{ij}}{Kr_{ij}} \quad (4-16)$$

式中 n 为微晶数， n' 是每个微晶中包含的原子数，则 $N = nn'$ 。微晶模型处理 a-Si 薄膜的理论与实验比较结果示于图 4-6 中。

对共价结合的四面体型非晶半导体，如锗、硅等，曾经用微晶模型进行过较多的研究。微晶的晶格也作过多种选择，包括下列晶格之一或它们之间的组合，如金刚石、纤锌矿等。

它们都包含有四面体单元，只是四面体单元之间按照不同的组态相结合而已。

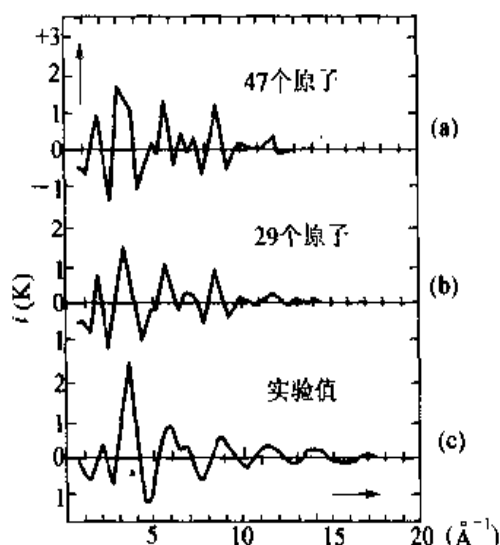


图 4-6 a-Si 薄膜微晶模型计算干涉函数
(a)、(b) 与实验干涉函数 (c) 的比较

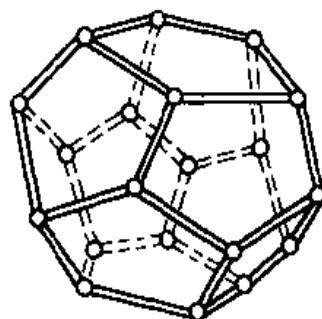


图 4-7 非晶子

非晶原子团模型。它是一个十二面体，每个面皆为五边形（图 4-7）。其中每个组成原子的四个价键均处于蚀状组态，但允许键角有 $1^\circ 28'$ 的小偏离，即键角为 108° ，形成平而五原子环。由十二个这样的五原子环平面就形成了一个包含有二十个原子的十二面体非晶子。两个或更多的“非晶子”可以沿着它们任何一个五原子环连接起来，但是这种连接不能无限地延续，因为组合时需要键角的偏离进一步增大。图 4-8 为非晶子模型计算 a-Si 的理论与实验比较以及与微晶模型和混合模型的对比。

上述对微晶模型和非晶子模型的实验与理论比较结果表明，相对在最近邻和次近邻时理论和实验值比较吻合，其他都吻合得不太好。总的来看至今还未能完全肯定模型的适用性。

连续无规网络模型 (CRN)。这个模型假设每个原子在三维空间排列的短程序只有相同的化学键特性，而在几何上的排列是完全无序的、没有周期性的，因而该结构模型可无限地堆积直到充满整个空间。图 4-9 是这种模型的二维结构图。当然，这种由化学键合性质决定的基本结构单元之中的键长、键角以及组态的二面角的无规起伏是明显受到限制的。在这种模型中，当所有的键都得到满足时，称为理想连续无序网络模型。

D. E. Polk 采用四面体对称的球-辐基本单元，建立了第一个连续无序网络模型。他假设此单元具有一定的可变性，且在构成整体结构时需满足以下的条件：(1) 由五或六个原子组成的环作为胚团，以保证非晶态结构的形成；(2) 在模型内没有不饱和的键；(3) 键长的变化在 1% 以内，键角允许在 $108^\circ 28'$ 附近偏离不超过 $\pm 10^\circ$ ，以控制辐的弯曲；(4) 当一个新单元加到结构中时，二面角的选择应使其与原来结构中的单元连接时应变取最小，以防结构的尺寸增大时增加悬挂键。模型的构成可无限扩展，内部不包含有悬挂键，同时也不产生

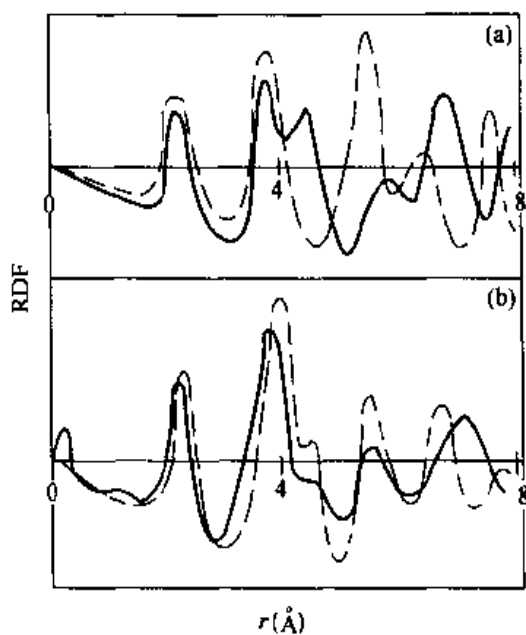


图 4-8 a-Si 的 RDF

(a) 实线：微晶模型，虚线：非晶子模型；

(b) 实线：实验值，虚线：混合结构模型

(微晶：非晶子=6:4)

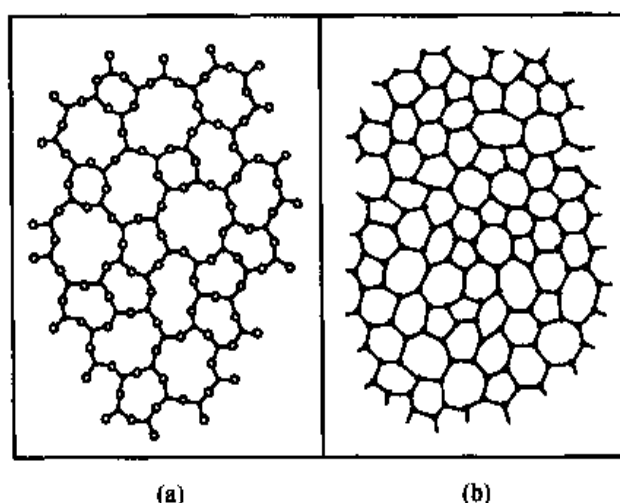


图 4-9 二维连续无序网络结构示意图

(a) Zachariasen 的二元玻璃(A_2B_3)图；

(b) 三重配位元素的 CRN

因应变而增大的体积。Polk 曾建造了包含 440 个原子的模型，模型中所有原子都处在五、六或七原子组成的环上，且二面角从 $0^\circ \sim 60^\circ$ 之间连续分布，根据该模型测定原子位置坐标后计算得的 RDF 与 a-Si 的实验结果拟合很好，如图 4-10 所示。此外，由该模型计算的密度值为金刚石结构的 $97 \pm 2\%$ ，这亦与多数无空洞的非晶态样品密度的实验测量值相一致。此后 D. E. Polk 和 D. S. Boudreaux，将上述最初的模型扩充至 519 个原子，且用计算机反复调节，使所有原子间距的平均偏离 $< 0.2\%$ ，键角偏离为 $\pm 9.1^\circ$ ，获得了更好的结果，

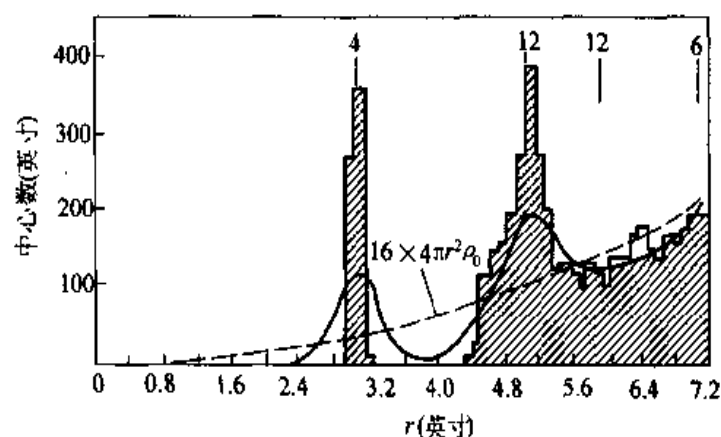


图 4-10 Polk 的 CRN 模型与 a-Si 电子衍射获得的 RDF

密度的计算值是金刚石结构的 99%。这说明 CRN 模型能较好地反映非晶态的结构。

由图 4-11 可以看出, 模型计算的约化径向分布函数 $G(r)$ 与 a-Si 膜的实验结果对比, 符合得更好。

由于根据模型计算与实验获得的物理量之间符合得相当好, 无规网络模型目前已成为描述和研究非晶半导体结构的主要根据。模型的进一步改进, 例如, 对原子间相互作用势的松弛等工作, 亦有很大的进展。由 CRN 结构模型的讨论, 可以更清楚地看到, 要描述非晶半导体的结构, 需要两大类参量, 一类是局域原子团, 由短程序结构参数确定; 另一大类参量应当表征局域原子团相互连接以致形成网络的拓扑特点。例如, 平均二面角的数值以及二面角的分布, 结构中存在的原子环类型或原子链的形状, 环或链在相互连接时的特性 (相互独立或有所交叉) 等等。

二、非晶半导体的微结构

非晶态半导体的实际结构十分复杂, 不同的半导体材料, 其结构情况也不相同。

关于四面体键合的非晶半导体硅和锗的结构可以概括说明如下。它们均为无规网络结构。最近邻仍保持四面体单元, 配位数为 4。但与晶态相比, 最近邻距可变化百分之几, 键角变化 $\pm 7^\circ \sim \pm 10^\circ$ 。次近邻有 12 个原子, 次近邻距

为最近邻距的 $\sqrt{\frac{8}{3}}$ 。二面角的取值在 $0^\circ \sim 60^\circ$ 范围连续分布。结构中存在的原子环类型, 不同的结构模型给出的结果不完全一致, 但多数认为: 非晶结构中不只存在一种原子环, 其中最可能的是 6 原子环, 其他可能的原子环依次为: 5、7、8 原子环。

Ⅲ-V 族非晶半导体合金或化合物的结构, 最近邻原子亦形成小四面体单元, 但通常认为不包含同极键, 否则在能量上是不利的。因此, 结构中不存在奇数原子环。然而, 也有一些实验表明, Ⅲ-V 族非晶二元系的最近邻原子间存在同极键; 相应的结构模型认为其结构中存在奇数原子环。Ⅲ-V 族元素非晶半导体的结构比较复杂, 但总的来说, 它们最近邻的结构亦和相应的晶态基本相同, 但发生一些畸变, 而且其小单元联结成无序网络时, 也出现比非晶锗、硅更为复杂的情况。

硫系非晶半导体包括 VI 族的硫、硒、碲及其合金或化合物, 也是应用较广的材料。硫系半导体结构通常是二配位 (如 Se, S, Te 等 VI 族元素), 或混合配位 (如 a-As₂S₃ 等二元化合物)。二配位材料如 a-Se, 它形成链状或环状结构。它与四配位的 a-Si 情况不同, Se 的四个 p 电子其中有两个分别与相邻原子的 p 电子成键, 另外两个则保持不变成为孤对电子。a-Se 的链接结构示意图如图 4-12 所示。硫系化合物如 As₂X₃, GeX₂ (X=S, Se), 其中 As

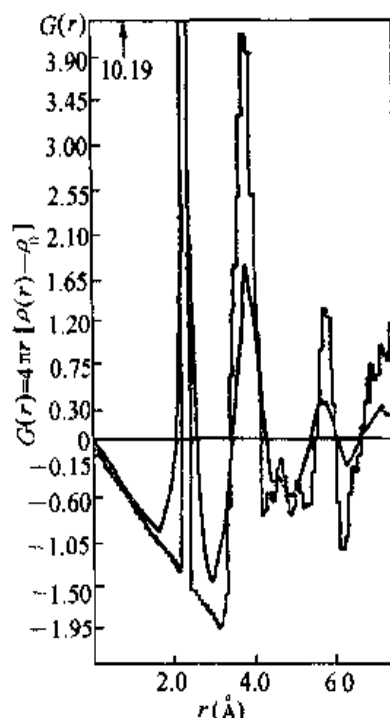


图 4-11 Polk 和 Boudreaux CRN 模型计算与 a-Si 膜电子衍射实验获得的 $G(r)$

是三配位的, X 则是二配位。X 原子中的四个 p 电子也同样只有两个与 As 原子成键, 另外两个形成孤对电子, 如图 4-13 所示。此时网络在二维空间延伸, 形成层状结构, 层与层之间则靠范德瓦耳斯力结合在一起。同样, 也可以得到 $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ 的结构为: 由与晶态中类似的结构单元 $\text{AsSe}_{3/2}$ 的三角锥, 通过二价的硒桥连两个三角锥单元, 同时, $\text{As}-\text{Se}-\text{As}$ 的键角在一定范围内变化。这样, 由 $\text{AsSe}_{3/2}$ 单元构成无规网络, 其中可以包含层状结构或链状结构, 有些地方还将出现交叉联结。

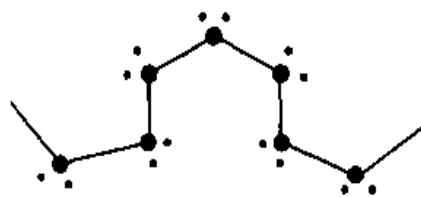


图 4-12 A-Se 的链接结构示意图

$a\text{-Si:H}$ 薄膜是一种现在用得比较多, 研究得比较深入的一种非晶态半导体材料之一。 $a\text{-Si:H}$ 是一种用辉光放电方法制备的薄膜, 由于对提高 $a\text{-Si}$ 膜的性质并达到人为掺杂目的的需要, $a\text{-Si:H}$ 是在 $a\text{-Si}$ 本体网络结构中含有 H 的一种薄膜。也即在 $a\text{-Si}$ 膜结构中嵌入了大量的氢原子。

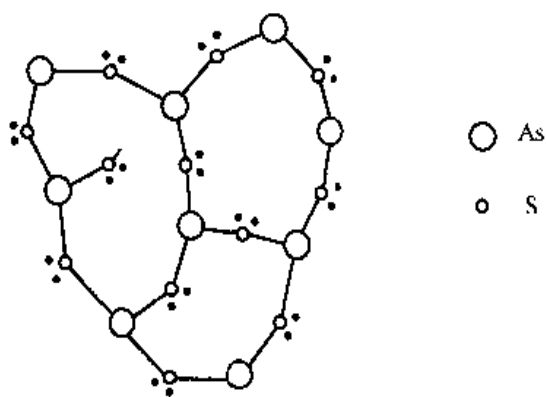


图 4-13 $a\text{-As}_2\text{S}_3$ 的原子结构图

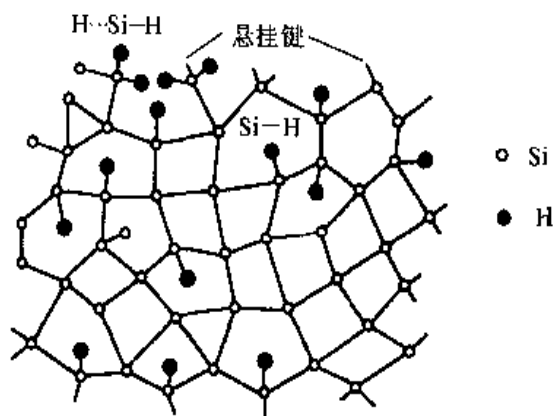


图 4-14 $a\text{-Si:H}$ 的网络结构

大量的实验证实, 实际的非晶半导体, 尤其是 $a\text{-Si}$ 和 $a\text{-Ge}$, 总是含有一定量的结构缺陷, 如悬挂键、断键等。氢原子的嵌入能起补偿悬挂键及某些缺陷态的作用, 因此, $a\text{-Si}$ 膜的实际结构图像已不再是图 4-9 所示的理想无规网络模型以及图 4-5 所示的理想的微晶结构了, 而是如图 4-14 所示的、在网络中嵌入了一定量 H 原子的 $a\text{-Si:H}$ 无序网络模型。非晶态硅实际上应称为非晶态硅-氢合金薄膜。

在实际的 $a\text{-Si:H}$ 膜中, H 的空间分布具有局部不均匀性, 显示出具有两种相组分的特征。在 H 含量比较稀少的区域是贫氢区, 倾向于以 $\text{Si}-\text{H}$ 键为主的键合结构, 在该区域网络结构比较完整, 悬挂键密度也小, 称为“岛状结构”, 构成圆柱体形, 线度大约为 $60\sim 100\text{ \AA}$ 。处于大量“岛状结构”的中间区域称为结缔组织, 它是富含氢的, 倾向于以 $\text{Si}-\text{H}_x$ ($x=2, 3$) 键合结构为主, 其网络结构更倾向于无序, 含有大量的微观及宏观缺陷。这种两相结构模型的提出对进一步解释 $a\text{-Si:H}$ 膜的输运特性和复合机制提出了新的认识, 结构

模型有一定的合理性。

近来, 还有人提出, 在 $a\text{-Si:H}$ 薄膜中含有少量的氢分子 (约 1at%)。这是因为, 即使在非常好的 $a\text{-Si:H}$ 薄膜中, 也含有一定数量的微孔 (约 10 \AA)。在这些微结构中, 有一小部分能陷入氢分子。这些氢分子在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下也是比较稳定的。图 4-15 给出一个含有两个微晶区域、一个微孔和一定数量断键的二维无规网络结构模型。

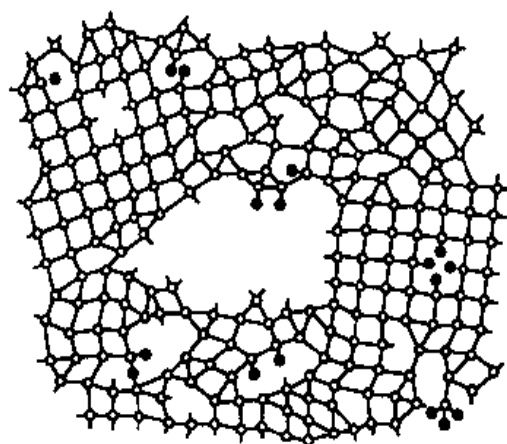


图 4-15 实际的 $a\text{-Si:H}$ 无规网络结构

综上所述, 无论是连续无规网络结构模型, 还是微晶模型, 其实不过是对理想非晶态半导体结构的近似模拟, 即使两相结构模型与实际的

$a\text{-Si:H}$ 结构也有一定的出入。而且, 要使模型的表现与真实材料的各种性质完全符合几乎是不可能的。

第三节 非晶态金属

非晶态合金材料具有很高的硬度和韧性, 这在晶态材料中很难做到。非晶态材料具有非常优异的耐腐蚀性, 比目前最耐腐蚀的不锈钢要好百倍以上。作为电工材料, 非晶磁性材料的损耗要比硅钢片低 $5\sim 10$ 倍。

非晶态金属和合金包括的材料很多, 描述非晶态合金的结构模型也有多种。主要的有硬球无规堆积模型、微晶模型和非晶团模型等。

一、非晶态金属和合金的结构模型

利用微晶模型对非晶态金属和合金结构进行研究方面, 已做过不少工作。研究发现, 模型计算出的干涉函数或分布函数均与实验符合得不是很好, 模型给出的一些峰过于明锐而且也太强; 另一方面, 按照微晶模型, 得到的非晶体密度比实测的要小, 因为按微晶模型, 微晶之间必将存在大角晶界, 从而使密度减小。产生这些问题的主要原因是结构模型本身, 因为模型关于微晶的大小, 特别是微晶间界区的原子排布状态难以确定。当微晶尺度很小时, 间界区的体积将占太大的比例。

非晶团是晶体学上的高度有序的低能原子团, 直到包含有 50 个原子的“非晶团”其能量仍然低于密排结构的晶粒。所有最低能量的原子团, 基本上都是由畸变的四面体单元组成, 具有四、五和二十面体的对称性, 并且不能无限扩展, 而始终保持其能量低于相应的晶体。在原于沉积制备薄膜时, 最初形成的原子团有可能属于这种“非晶团”。按非晶团结构模型, 非晶态即由很多“非晶团”无规排列组成的。因此, 这种模型也存在涉及“非晶团”之间的联结区的原子排布不易确定的问题。

硬球无规密堆模型 (DRPHS), 是目前公认的非晶态金属和合金的结构模型中较好的模

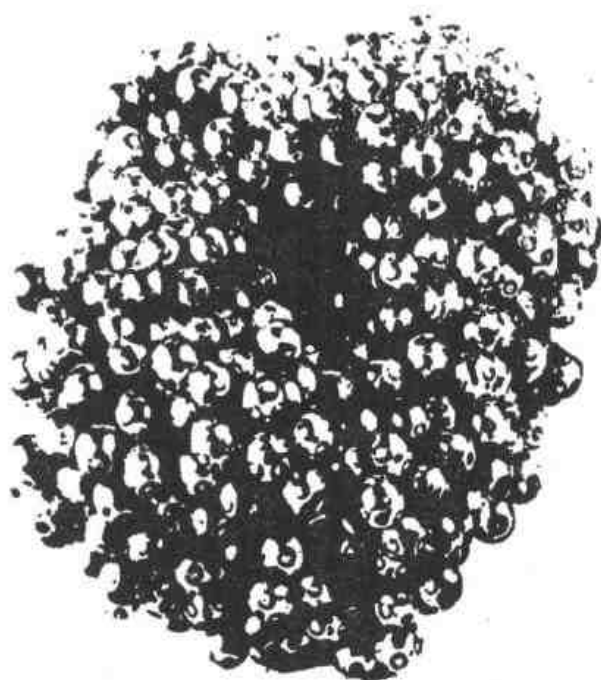


图 4-16 硬球随机密堆结构的实验室模型

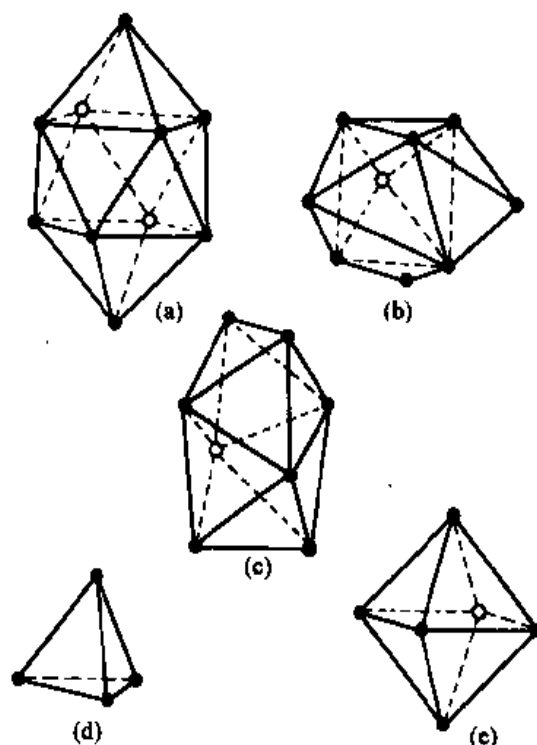


图 4-17 DRPHS 五种多面体空洞

- (a) 两个半八面体覆盖的阿基米德反棱柱；
 (b) 两个半八面体覆盖的三角棱柱；(c) 四角十二面体；
 (d) 四面体；(e) 八面体（常以半八面体出现）

型。金属键无方向性、原子具有密堆的倾向将模型计算得到的结果与实验获得的干涉函数或分布函数作比较，特别在金属-类金属非晶合金上得到了很好的一致性。

这种模型最初把原子视为一定直径不可压缩的钢球，无规密堆即硬球尽可能紧密堆积，结构中不包含可以容纳一个球的间隙。同时球的排列是无规则的，当任何两个球之间的间距大于直径的 5 倍时，它们位置之间的相关性很弱，不出现规则周期性排列的有序区。图 4-16 表示的就是这种硬球随机密堆结构的实验室模型，这种结构模型表明了一种缺乏格点有序的结构。由此形成的结构并非组成粒子的完全无序，其中仍包含一些类型的局域短程序。

描述局域短程序的特征，曾经提出过两种结构组元：其一是 Bernal 空洞，由相邻两个球的球心连线为棱所构成的多面体；另一种是 Voronoi 多面体，以某个球为中心与最近邻的球心连线，由这些连线的垂直平分面所围成的多面体，类似于晶格倒空间中的 Wigner-Seitz 晶胞。显而易见，两种多面体都可以表示某个原子周围最近邻原子分布的几何特征。

Bernal 在研究液态金属结构时，从球密堆配位作“球-辐”模型，得出硬球无规密堆可以仅仅由五种不同的多面体空洞构成的结论。图 4-17 示出了该模型中的五种基本单元的形状，这些多面体的每个面均为三角形，但其边长可以有 $\pm 20\%$ 的偏离。这五种多面体空洞在结构中按一定的几率出现。不同类型的空洞在结构中所占的比例列于表 4-1。

表 4-1 各类 Bernal 理想空洞尺寸及其在无规密堆中所占的比例

空洞类型	中心到角顶的最小距离 (球径单位)	数目百分比 (%)	体积百分比 (%)
(a) 阿基米德反三角棱柱	0.82	0.4	2.1
(b) 三角棱柱	0.76	3.2	7.8
(c) 四角十二面体	0.62	3.1	14.8
(d) 四面体	0.61	73.0	48.4
(e) 八面体 (通常为半八面体)	0.71 (全八面体)	20.3	26.9

当局域结构用 Voronoi 多面体描述时, 硬球无规密堆模型中的 Voronoi 多面体亦具有一定的特性。Finney 曾用 8000 个硬球构成 DRPHS 实验室模型 (图 4-16), 并与 Bernal 一起研究了其中的 Voronoi 多面体。结果发现, 构成这些多面体的面数以及各面的边数都按照一定的分布几率出现。多面体的平均面数为 14.251 ± 0.015 , 而各类面的平均边数为 5.158 ± 0.003 , 其中五边形面占优势。图 4-18 给出 Finney 获得的 Voronoi 多面体的面数及各面的棱数的分布情况。利用 DRPHS 模型计算的 $\text{Ni}_{76}\text{P}_{24}$ 非晶合金的分布函数与由散射实验所获得的结果表示在图 4-19 中, 这一模型是目前唯一能给出第二峰出现分裂的模型, 这一结果与实验完全符合。

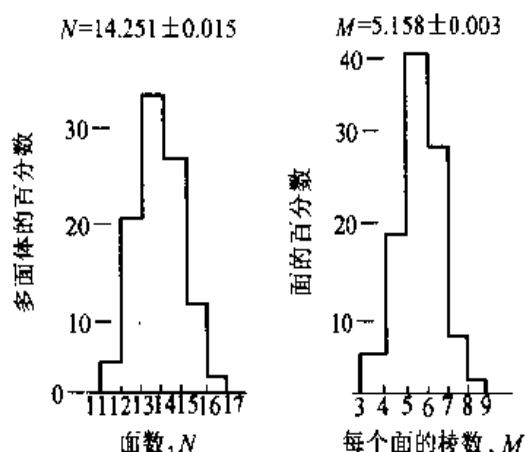


图 4-18 Voronoi 多面体的组成面数及每个面棱数的分布

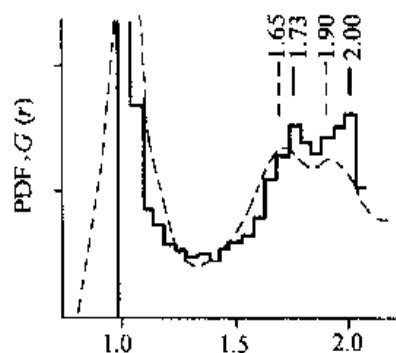


图 4-19 DRPHS 模型计算的分布函数与散射实验结果比较

Gaskell 对过渡金属-类金属非晶合金提出了另一种局域结构的多面体模型——三棱柱多面体, 图 4-20 (a) 是钚-硅系统。每个多面体包含 9 个金属原子钚, 三棱柱中心的黑色小圆表示硅原子。金属原子中 6 个硅的第一近邻原子构成三棱柱, 用 M_{\perp} 表示; 另外 3 个第二近邻原子位于棱柱侧面之外, 用 M_{\parallel} 表示。而类金属原子 Si 位于三棱柱的中心。各单元之

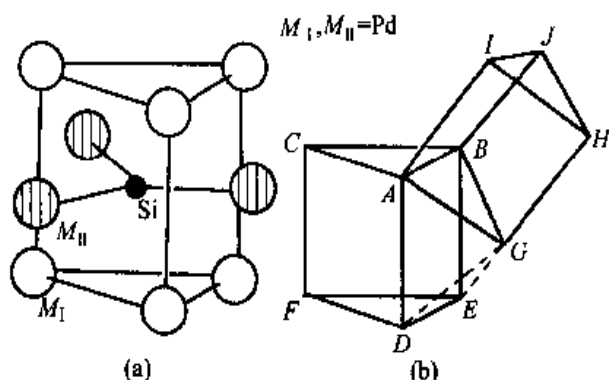
间的排列关系是：两个三棱柱具有一个公用边，即 ABG 三角形为底与原子 H 、 I 、 J 构成另一个三棱柱，图 4-20 (b)。 G 原子在下面的三棱柱中属于 M_{II} 类，而在上部的棱柱中则为 M_I 类。若将下部的棱柱看作原有的，当新增加一个棱柱时，只需要增加 7 个原子即可。这样，当各三角柱的公共边无规分布而三角柱又达到相互不重叠的密堆时，即形成一种整体无序的结构。Gaskell 曾据此建造了包含 434 个金属原子和 108 个类金属原子的硬球实验室模型。

将非晶结构中的局域结构单元与晶体中的情况加以比较，很易发现二者的差别。例如，密排结构的晶体中，由相邻两个原子连线为棱构成的多面体空洞仅有两种：正四面体占 66.7%，正八面体占 33.3%。又如表征最近邻分布的 Voronoi 多面体，在面心立方和密排六方晶体中的这类多面体仅由四边形面构成；体心立方晶体的相应多面体，也只包含六边形和四边形面。由此说明，非晶态结构虽是短程有序，而且最近邻结构与相应的晶态很相似，但表征其近邻几何状态的多面体与密排晶体的情况之间存在重大差别，反映了非晶态结构的长程无序。

二、非晶态金属的微结构

理论上非晶态材料结构的长程无序性应该使材料宏观上是连续的、均匀的和各向同性的，实际上许多非晶态材料的一些宏观性质表现出具有某种各向异性。这是因为实际的非晶态材料常常存在一些与制备等过程有关的结构涨落和形貌起伏。这些特性基本上不影响非晶态结构的长程无序的总特征，但却能破坏非晶态材料中各原子局域环境的完全无规性，导致材料宏观上具有各向异性。这种结构涨落和形貌起伏统称为非晶态材料的微结构。

借助晶体材料中常用的“晶体场”这一术语，那么，非晶态材料中，从原子尺度看，也类似地存在局域晶场效应。非晶态材料中某原子（或离子）处的局域晶场，指的是周围其他原子（或离子）产生的、在该原子（或离子）所在位置的不均匀的总电场。由于非晶态原子排布的无规则性，使得局域晶场的大小和取向是无规则分布的，从宏观上表现不出局域晶场的各向异性。而在晶体情况下，原子排布的长程有序结构使得各处的局域晶场大小和方向处处一样，所以宏观上具有各向异性。但是，如果非晶态材料中局域晶场不是完全无规的，而是具有某一倾向，那么也会在宏观上表现出局域晶场的各向异性影响。由于磁性电子自旋-轨道运动之间、轨道运动-晶场之间的耦合作用，原子（或离子）磁矩方向与局域晶场方向相关联，在各向异性的晶场中倾向于某一有利方向。所以，局域晶场的各向异性，能通过磁晶各向异性表现出来。磁晶各向异性是由材料成分晶体结构所决定的晶体本征特性，而非晶



黑色小圆表示硅原子；两种大圆表示钯原子

图 4-20 Gaskell 三棱柱多面体模型 (a)
及两个三棱柱单元的堆积 (b)

态材料中的宏观磁各向异性正是与制备过程中形成结构的局域晶场，也即微结构密切相关。

非晶态金属的微结构大致可分为两大类：几何微结构和化学微结构。

(一) 几何微结构

非晶态金属的几何微结构大致包括密度的涨落、形貌的起伏和应变场的分布。

对于蒸发形成的薄膜材料，几乎所有的非晶态金属薄膜在淀积过程中都将形成各向异性的柱状微结构。这种柱状微结构是以贯穿整个薄膜的、直径约为 $50 \sim 350 \text{ \AA}$ 的柱状区域构成。各柱状区周围被较薄的低密度的网状物所包围，这些网状物几乎是互相连着的。不同样品中的微结构尺度可以有所不同，然而其形状在各个样品中基本上是一样的。图 4-21 是 Gd-Co 非晶态薄的微结构形貌，这种典型的微结构形貌显示了密度涨落的特点。

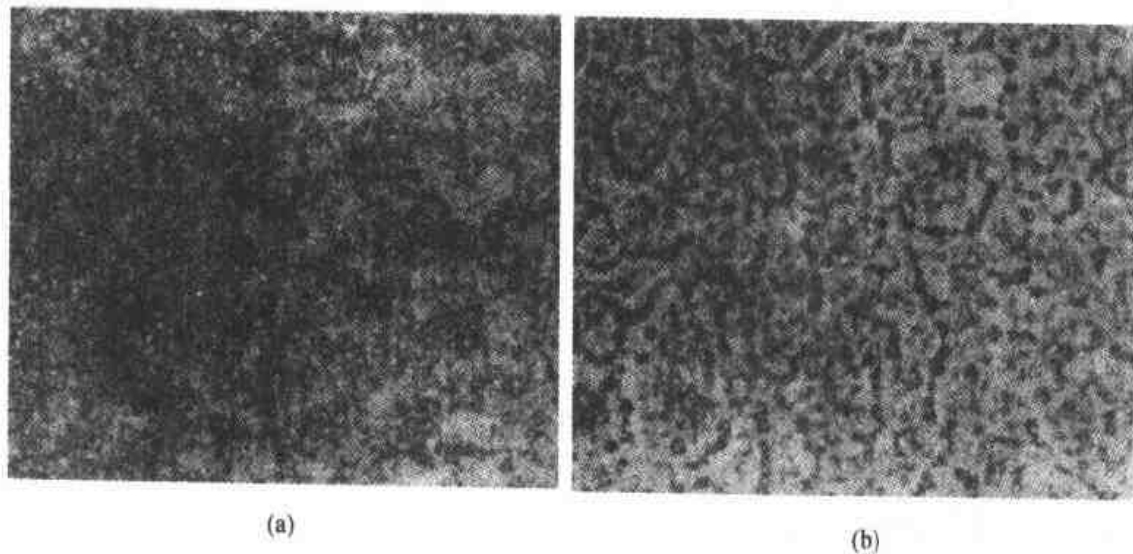


图 4-21 Gd-Co 非晶态薄的微结构
(a) 聚焦状态下的形貌；(b) 过焦状态下的形貌

薄膜柱状微结构的形成是因为膜的淀积长大并不是各向同性的，而且在淀积过程中存在着自遮蔽现象。计算机模拟表明，不管是单元素的纯金属，还是双元素的合金膜，其原子排列都存在沿膜生长方向的链状分布，并将形成柱状结构。原子在所形成的薄膜上的可移动性小，是形成这种柱状微结构的一个必要条件。

由于高密度区域和低密度区域具有不同的磁化强度，薄膜内部所形成的这些密度涨落使微结构一般具有各向异性的形状，因而这种微结构通常具有磁各向异性。

非晶态金属中可以存在各种应力，利用蒸发或溅射等方法制备的非晶态金属薄膜中及利用液态金属急冷淬火方法获得的非晶态金属薄带中，内应力数值大致在 $10^8 \sim 10^9 \text{ N/m}^2$ 范围。在利用离子注入法形成的非晶态金属内部，将产生高达 $10^9 \sim 10^{10} \text{ N/m}^2$ 的内应力。物体中的应力分布一般要用张量场描述，而非晶态金属一般是薄带或薄膜形式，应力张量场在一级近似下可用二阶张量予以表示

$$\vec{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} \end{bmatrix} \quad (4-17)$$

若取各处的主应力轴为坐标, 则非晶态金属中各处的应力张量具有对角张量形式

$$\vec{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & 0 \\ 0 & \sigma_{22} \end{bmatrix} \quad (4-18)$$

非晶态金属中各处的主应力轴取向和相应的主应力分量 σ_{11} 、 σ_{22} 的大小是不同的, 是位置坐标的连续函数。非晶态金属中各处的应力张量一般是各向异性的, 它将形成各向异性的应变张量场分布, 即在应力场的作用下, 非晶态金属中的原子排布发生了微小的各向异性的畸变。它破坏了非晶态金属中各处局域晶场分布的完全无规性, 使之具有某种倾向, 导致宏观上表现出磁各向异性。这种应变微结构磁各向异性与材料本身的磁致伸缩特性以及金属中存在的应力场是密切相关的, 这种关系可以用磁弹耦合能来描述。对于磁致伸缩和弹性性质都是各向同性的材料, 其磁弹耦合能量密度具有如下形式

$$E_s = -\frac{3}{2}\lambda \sum_{i=1}^3 \sigma_i r_i^2 \quad (4-19)$$

其中, λ 是非晶态金属材料磁致伸缩系数, σ_i 是主应力分量, r_i 是磁化强度 M 相对于第 i 个主应力轴的方向余弦。

非晶态金属在制备过程中可能形成起伏不平的表面, 如单辊法制备中的金属表面冷凝坑蒸发膜及溅射膜由于自遮蔽效应引起的表面凹凸不平。这些形貌微结构的形状各向异性将对非晶态金属的磁各向异性及磁畴结构和运动有影响, 因而分析非晶态金属的磁各向异性及磁畴情况可以间接地说明其微结构的存在。

(二) 化学微结构

非晶态金属的化学微结构包括成分不均匀、原子聚集和指向有序化所形成的微结构。在一定气氛的真空中蒸发或溅射, 或者在低真空中热处理, 都将在非晶态金属膜中形成某种成分不均匀性微结构。这种成分不均匀性是由气泡、偏析或氧化所形成的。薄膜低密度网状区中某些原子的含量可以同时随 σ 降低而减少, 如蒸发或溅射制备的 Gd-Co 薄膜中, 低密度网状区中的磁性 Gd 原子含量膜同时随 σ 降低而减少。薄膜中低密度网状区中的磁性 Gd 原子比较容易氧化, 这种氧化作用形成的成分不均匀性, 将加强薄膜内部密度涨落微结构的形状各向异性。

有些薄膜会在垂直于膜面的不同区域出现偏析, 形成不同浓度的微区。例如, 电沉积法获得的 Co-P 和 Co-Ni-P 非晶态合金膜由于成分不均匀的微结构表现出垂直各向异性, 沉积膜中存在具有垂直于膜面的高 Co 浓度和低 Co 浓度区域的柱状微结构, 这种成分涨落的尺度大约在 $10 \sim 1000 \text{ \AA}$ 范围。

利用急冷淬火技术制备的非晶态金属薄带, 往往具有某种成分梯度分布, 它是随冷却过程中的温度梯度而出现的。

上述非晶态金属内部成分不均匀的各种微结构, 将对磁各向异性有所影响。

(三) 磁各向异性与微结构

如前所述, 结构长程无序的非晶态金属应不具有任何磁各向异性。但是, 实际制备得的非晶态金属都具有一定的磁各向异性, 这是由于在制备过程 (包括某些热处理过程) 中, 形成了宏观上各向异性的各种微结构密度的涨落和成分的不均匀, 这种微结构密度的涨落和成分的不均匀将通过样品内部微结构的形状效应引起静磁各向异性, 这在薄膜样品中, 以及零磁致伸缩的或经过良好退火热处理的非晶态金属薄带中, 影响较为显著。形貌的起伏不平将通过表面退磁场影响薄带或薄膜的磁各向异性, 样品愈薄, 影响越大。绝大部分非晶态金属中存在大的内应力, 内应力场通过磁弹耦合效应将对非晶态金属磁各向异性有十分重要的贡献。这在制备状态下的非晶态金属薄带情况特别明显。

非晶态金属薄带的磁各向异性主要来自内应力场的各向异性。这种磁各向异性, 可能是内应力场产生的应变场微结构使各处局域晶场发生了倾向性的畸变引起的。由于非晶态金属不存在强的磁晶各向异性, 因而感生各向异性效应是十分显著的。它将对形成特定的技术磁性具有重要意义。表 4-2 列出了在不同方法制备得的非晶态金属中, 各种微结构磁各向异性的大致影响。

表 4-2 非晶态金属微结构对磁各向异性的贡献

磁各向异性贡献	微结构	几何微结构			化学微结构		
		密度涨落	形貌起伏	应变场分布	成分不均	原子聚集	指面有序
非晶态金属							
	液淬法薄带	△	△	△△	△	△	△△
	汽相淀积薄膜	△	△	△	△△	—	△△
	溶液淀积薄膜	—	—	—	△△	—	△
	离子注入膜	—	—	△△	△	—	△

表中“△”表示微结构对磁各向异性有所贡献; “△△”表示有较大贡献。液淬法指的是液态金属急冷淬火技术, 包括通常的单辊法、双辊法等等; 汽相淀积包括蒸发与溅射; 溶液淀积包括电淀积和化学淀积。

一般来讲, 高温热处理将有利于非晶态金属均匀化, 结构涨落减弱, 应力-应变场等微结构消失, 从而使样品趋于各向同性。换言之, 高温热处理将使非晶态金属中磁各向异性大大减小。但是, 热处理温度如果过高, 则可能由于晶化的出现而产生磁晶各向异性。

非晶态金属由于不存在磁晶各向异性, 因而在技术磁化过程中微结构磁各向异性起着非常重要的作用, 对非晶态金属的技术磁性具有重大影响。与晶态金属比较, 非晶态金属磁各向异性有如下几个特点:

- (1) 非晶态金属的磁各向异性一般都比晶态金属的弱, 约小一至两个数量级。
- (2) 非晶态金属磁各向异性在各处都是单轴各向异性, 只有一个易轴方向。这不同于—

些晶体因晶格点阵有多轴对称性而可能具有多个易轴。例如，铁晶体具有 3 个 $[100]$ 易轴，镍晶体具有 4 个 $[111]$ 易轴。

(3) 非晶态金属中磁各向异性的大小和易轴方向一般是各处位置的连续函数

$$K = K_a(r) \quad (4-20)$$

而在晶体中，各处的磁晶各向异性大小相等，易轴方向彼此平行，整个晶体中易轴只能有若干确定的方向。在非晶态金属中，各处易磁化方向则可以不同和连续变化。

(4) 因为不存在强的磁晶各向异性以及热处理对微结构影响较大，所以非晶态金属磁各向异性的热处理效应较为显著。

应当指出，从前面两节的讨论中不难看到，所提到的许多微结构磁各向异性，在晶态金属中也是类似地存在的。只是因为它们比磁晶各向异性小很多，所以在许多场合下可以忽略。

第四节 玻 璃

传统的玻璃主要是由硅酸盐矿物、氧化物等经加热、熔融、冷却而形成的一种无定形的固态，是非晶态材料的重要一族。对玻璃这种热力学不稳定态物质，与其他非晶态材料一样，目前还有许多像结构、性能等很多本质问题需要深入研究。

一、玻璃结构理论

玻璃的结构理论，与其他非晶态材料一样，主要是建立在无规网络学说和微晶子学说的基础上发展起来的。非晶态材料无规网络及微晶子理论的提出，最早是扎哈里亚森 (Zachariasen, 1932) 和列别捷夫 (A. A. Лебедев, 1921) 从研究玻璃开始的。至今，许多玻璃的微观结构正是通过这种理论观点并配合现代分析和实验手段描绘出来的。

(一) 玻璃结构的无规网络学说

描述玻璃内部结构的无规则网络模型是根据结晶化学观点，用三维网络的空间构造来解释所有氧化物玻璃结构。这种网络是由离子多面体（四面体或三角体）所构成的，玻璃体结构中的这种多面体在重复排列的过程中与相应的晶体结构网络不同，它的重复是没有规律性的。网络中一个氧离子最多同两个形成网络的正离子 (M)，如 B、Si、P 等连接，正离子的配位数是 3~4。正离子在氧多面体——三角体 (MO_3) 或四面体 (MO_4) 的中央，这些氧多面体通过顶角上的公共氧依不规则方向相连，但不能以氧多面体的边或面相连，这些公共氧将两个网络形成离子相连形成“氧桥”，通过“氧桥”搭成向三度空间发展的无规则连续网络。图 4-22 所示就是纯氧化硅形成的石英玻璃的三维网络结构示意图。

如果玻璃中有 R' (碱金属 Na^+ 、 K^+ 等) 和 R^{2+} (碱土

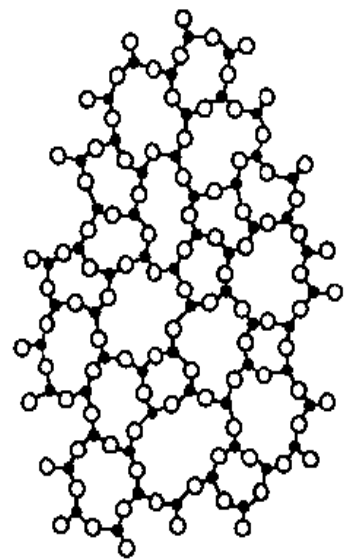
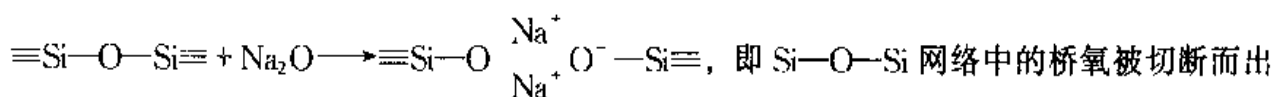


图 4-22 石英玻璃网络结构示意图

金属 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等) 网络改变离子氧化物, 它们也引入一定数量的氧离子, 这时,



现非桥氧, Na^+ 位于被切断的桥氧离子附近的网络外间隙中, 作为整体玻璃来说是统计分布的, 结构模型如图 4-23 所示。但实际上, 这种 R^+ 、 R^{2+} 离子在网络结构中也具有一定的配位数。

综上所述, 对氧化物玻璃, 要形成稳定的网络结构应该满足如下四条规则:

(1) 每个氧离子应当不与超过两个阳离子相连。

(2) 氧多面体中, 阳离子的配位数为 4 或更小。即包围中心阳离子的氧离子数目是 3~4。

(3) 氧多面体相互共角而不共棱不共面。

(4) 形成连续空间结构网, 要求多面体至少有三个顶角与相邻多面体共用。

另外, 玻璃的组成不同, 即 O/Si 比不同, 离子团的聚合程度也不等。因而玻璃的无规则网络结构也随玻璃的不同组成和网络被切断的不同程度而异, 可以是三维骨架, 也可以是二维层状结构或一维链状结构, 甚至是大小不等的环状结构, 也可能多种不同结构共存。

从结晶化学的离子配位关系来分析, 氧多面体相互间的连续排列, 玻璃结构中的近程范围可以有一定程度的规则区域; 根据金属离子在多面体间隙中的统计分布, 以及玻璃的许多特性, 如各向同性、物理性质随组成连续变化和没有固定熔点等, 说明玻璃中离子的排列总的来说是比较没有规则的, 因此无规则连续网络学说反映了玻璃内部结构近程有序, 远程无序的特点。

在传统玻璃中, 仍然可以用径向分布函数来描述玻璃的内部结构, 解释原子近邻的配位数等。瓦伦 (Warren) 等经过研究, 给出了石英玻璃和钠-硅玻璃的径向分布函数如图 4-24 所示。图中表示了测出的 $\text{M}-\text{O}$ (网络形成原子和邻近氧原子) 间的距离 (原子径向分布曲线上第一个极大值对应的原子核间距离 r 值), 以及该原子 M 的配位数 (极大值曲线下的面积)。从图 4-24 中, 对应 SiO_2 的一条曲线的第一个极大值, 可推算出 $\text{Si}-\text{O}$ 间距为 1.62 \AA , 从峰下面积得出每个 Si 原子平均被 4 个氧原子包围。类似方法可算出 $\text{O}-\text{O}$ 间距是 2.65 \AA 。

第二个极大值表示 $\text{Na}-\text{O}$ 间距为 2.35 \AA , 与 Na 原子配位的 O 原子为 $4.9 \sim 7.1$, Na 原子自由地分布于 $\text{Si}-\text{O}$ 网络间隙中, 平均被 $5 \sim 7$ 个 O 包围。随着原子径向距离的增加, 分布曲线中极大值逐渐模糊, 说明玻璃中近程有序部分约 $10 \sim 12 \text{ \AA}$ 。

氧化物玻璃中有三种类型的氧化物, SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 V_2O_5 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 等氧化物都能形成四面体配位, 成为网络的基本结构单元, 属于网络形成剂。 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、

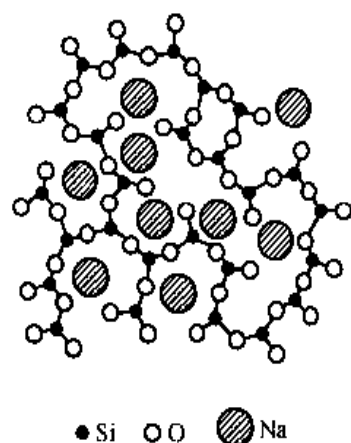


图 4-23 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 玻璃
结构示意图

MgO、BaO 等氧化物，不能满足上述条件，本身不能构成网络形成玻璃，只能作为网络改变剂参加玻璃结构。 Al_2O_3 、 TiO_2 等氧化物，配位数有 4 有 6，有时可在一定程度上满足以上条件形成网络，有时只能处于网络之外，成为网络改变剂，称为中间剂。

(二) 玻璃结构的微晶子学说

最早于研究玻璃在软化温度下物理化学性质的变化中，发现硅酸盐玻璃在淬冷过程中所引起的折射率变化，不能单纯用玻璃内应力来解释，因而推断这种变化应该和玻璃内部结构的变化有关。

列别捷夫在研究硅酸盐光学玻璃的退火中，发现了玻璃折射率随温度变化曲线上 520℃ 附近的突变，将它解释为石英微晶在 520℃ 的同质异变。由于均相玻璃在小角度 X 射线衍射缺乏衍射这一事实，列别捷夫提出了晶子的观点，且认为它不同于微晶，它是带有点阵变形的有序排列分散在无定形介质中，且从晶子到无定形区的过渡是逐步完成的，两者之间无明显界限。苏联波拉依-柯雪茨 (Порай-Кошниц) 等用 X 射线结构分析和玻璃物理性质变化等数据支持了该学说，认为邻近原子的第二、三层有高的有序性。近来，也有不少人将用微晶模型计算得到的干涉函数与实验测得的结果作了比较。兰德尔 (Randell) 于 1930 年提出了玻璃结构的微晶学说。因为一些玻璃的衍射花样与同成分的晶体相似，认为玻璃由微晶与无定性物质两部分组成。微晶具有正规的原子排列，并与无定性物质间有明显的界限，微晶尺寸为 1.0~1.5 nm，其含量占 80% 以上。长程有序消失主要是由于这些微晶的取向无序，由此可以说明为什么玻璃的衍射图形常是一些晕圈。总的来看，玻璃的微晶子学说与无规网络学说不同，微晶学说认为玻璃结构是一种不连续的原子集合体，也即微晶子分散在无定形介质中。玻璃结构的微晶学说的最大困难是确定微晶的大小和晶界处的结构处理。如果微晶大小为 1.0 nm 左右，则无明显的晶界及取向完全无序，那么与其他模型就取得一致。

随着微晶结构模型理论的发展，现在对玻璃微晶学说的认识是微晶子是晶格极不完整的，有序区域极微小的晶体。晶体可以是 $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ 、 $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ 等独立原子团，或组成一定的化合物和固溶体等微观多相体，但还不具备真正晶体的固有特征。不同微晶的周围存在无序中间层，由微晶向无序区逐步过渡时，不规则性逐步增加。一种“微晶”可以通过中间层逐步过渡到另一种“微晶”，这就是近程有序和微现不均匀性的体现。

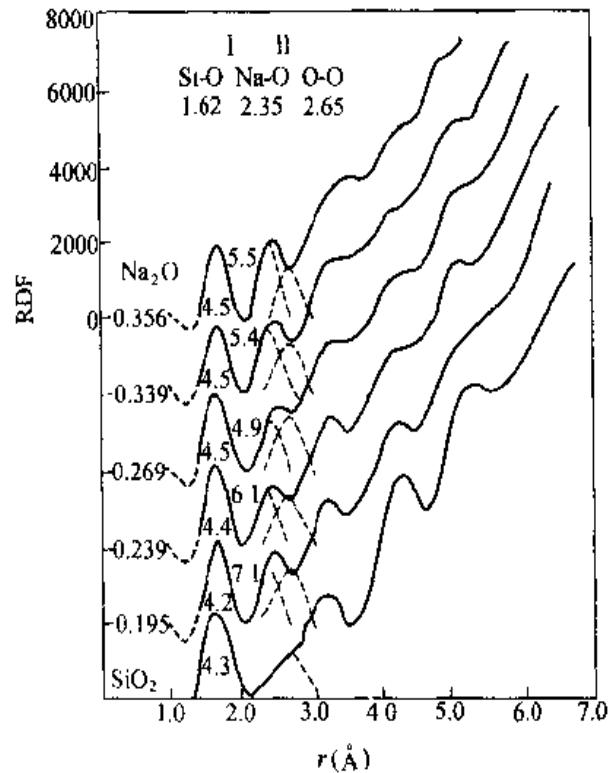


图 4-24 SiO_2 及含不同组成 Na_2O 玻璃的径向分布函数

无规则网络学说与微晶学说在各自提出的初期，都比较强调玻璃结构的某一方面。例如无规则网络学说着重于玻璃结构的无序、连续、均匀和统计性；微晶学说则强调玻璃结构的微不均匀和有序性。随着研究进展，无规则网络学说将离子配位方式和相应的晶体比较，指出了近程范围离子堆积的有序性；微晶学说也注意了微晶之间的中间过渡层在玻璃中的作用。两者比较统一的看法是：玻璃具有近程有序，远程无序的结构特点。但在有序无序的比例和结构上还有争论。

(三) 常见玻璃的微观结构

在实际玻璃系统的结构模型研究中，已经对一些玻璃进行了比较深入的探讨，下面就几种具体的氧化物玻璃结构模型进行讨论。

1. 硅酸盐玻璃

硅酸盐玻璃中最简单的结构是单组分石英玻璃，它是典型的玻璃形成剂，是其他硅酸盐玻璃的基础。石英玻璃以 $[\text{SiO}_4]$ 四面体顶角相连成连续的三维网络，这些网络没有对称性和周期性。

瓦伦 (Warren) 和摩基 (Mozzi) 成功地测定了石英玻璃的双体分布函数，示于图 4-25。图中第一峰相应于 Si—O 间距 1.62 \AA ，第二峰近似 O—O 间距 2.65 \AA ，这两峰和石英晶体十分接近，峰宽符合氧原子围绕硅原子以四面体分布的结构，如图中的计算峰所示。第三峰相应于 Si—Si 间距 3.12 \AA ，它比其他两峰宽，系 Si—O—Si 键角分布所致。第四峰在 4.15 \AA ，是相应 Si 和第二个氧的峰。第五峰约在 5.1 \AA 处，是 O 和第二个 O，Si 和第二个 Si 的峰的组合。第六峰在约 6.4 \AA ，是 Si 和第三个 O 的峰。在不规则网络中再找不到其他峰。第三、四、五峰符合图 4-26 的键角分布。分布曲线极大值在 144° ；最小键角是 120° ，最大是 180° 。大部分键角最多相差 $\pm 10\%$ 。虽然键角分布的宽度足以和晶体区别开来，但和键角从 $90^\circ \sim 180^\circ$ 完全没有规则的分布相比，还是窄的。说明石英玻璃结构的近程有序性，在几个四面体（相当于 $20 \sim 30 \text{ \AA}$ ）以外就没有规则了。

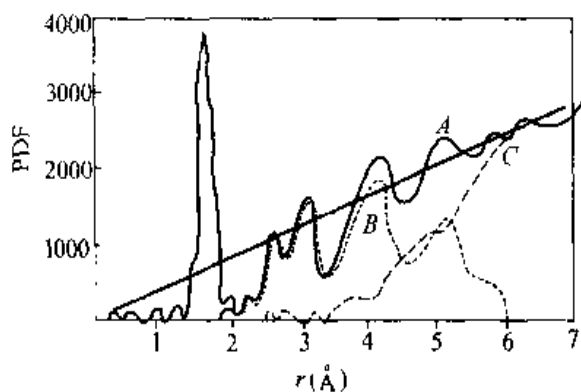


图 4-25 石英玻璃的双体分布函数

A—测量曲线；B—最近邻六个峰；C—A—B

硅酸盐玻璃中除了石英玻璃以外，还有二元、三元、多组元玻璃。二元中最重要的是碱金属和碱土金属硅酸盐玻璃，这些玻璃中 SiO_2 是网络形成剂， R_2O 、 RO 是网络改变剂。 R^+ 和 R^{2+} 离子会破坏 Si—O 网络，断裂氧桥，从而出现非桥氧离子。

当加入 RO 、 R_2O 直到 $\text{SiO}_2:\text{RO}$ (或 R_2O) = 1:1 以前，结构中硅氧网络依然存在，此时每个硅氧四面体至少仍和其他三个硅氧四面体相连，所以还能形成玻璃。玻璃中保留的主网络可能和石英玻璃中的不规则网络相似，Si—O 不规则网络中有些氧离子和一个 Si 离子键

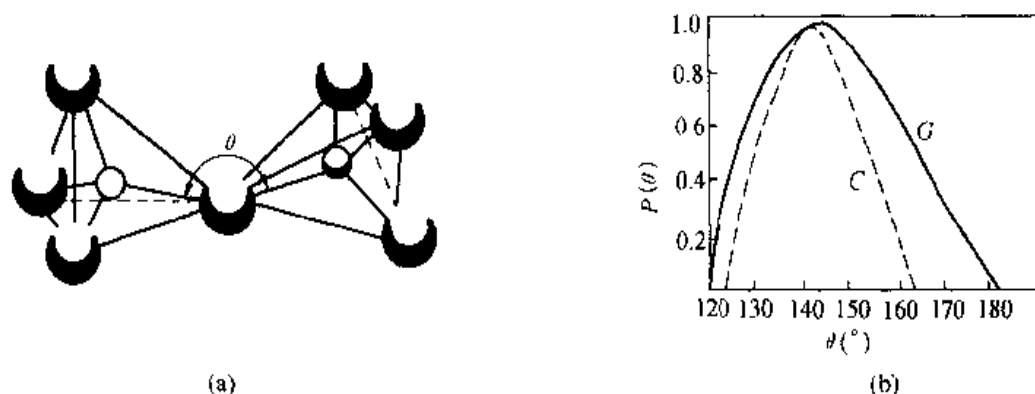


图 4-26

(a) $[\text{SiO}_4]$ 四面体 Si—O—Si 键角示意图；(b) 石英玻璃 G 和方石英晶体 C 的键角分布曲线

合，有些和两个 Si 离子键合。 R^+ 和 R^{2+} 离子在玻璃中的分布尚不确定，根据 X 射线研究，这些离子不均匀分布于玻璃之中，其平均间距可能小于均匀分布于晶体的间距。

再增加 RO、 R_2O 直到 $\text{RO}(\text{或 } \text{R}_2\text{O}) : \text{SiO}_2 = 2:1$ 以后，网络被破坏越甚，某些 Si—O 四面体仅和其他两个四面体相连。加入 RO、 R_2O 越多，玻璃的核化晶化速率也越快，形成玻璃就越困难。当组成范围介于二硅酸盐 ($\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 或 $\text{RO} \cdot 2\text{SiO}_2$) 和偏硅酸盐 ($\text{R}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 或 $\text{RO} \cdot \text{SiO}_2$) 之间时，可能以链状结构存在。当 R^+ 浓度超过偏硅酸盐时，主要结构将会是岛状，环状和链状硅氧四面体。独立的硅氧四面体中非桥氧仅以弱的离子键 R—O 连接，不能形成玻璃。

例如，二元硅酸盐玻璃中的 $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ 系统，54.5 mol% K_2O 是玻璃形成界线。 K_2O 如继续增加，则将破坏桥氧。同理在以下二元系统中，玻璃形成的界线是： $\text{BaO} - \text{SiO}_2$ 中 40 mol% BaO； $\text{SrO} - \text{SiO}_2$ 中 40 mol% SrO； $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ 中 56.7 mol% CaO。

三元系统 $\text{RO} - \text{R}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ 中，以常用的 $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ 为例，实际玻璃中通常含 SiO_2 65%~75%，是主要形成玻璃的骨架； Na_2O 通常引入 12%~18%，是助熔剂；CaO 引入约 6%~9%，能显著改善玻璃性能，如增加化学稳定性等。 Ca^{2+} 和 Na^+ 虽都是网络改变剂，但二价 Ca^{2+} 连接的非桥氧比一价 Na^+ 牢固，网络紧密度提高。

一般钠钙硅酸盐玻璃中还存在多种其他氧化物成分，如 K_2O 、 MgO 、 Al_2O_3 等， K_2O 对结构的影响和 Na_2O 相当， MgO 和 CaO 相当，都是网络改变剂性质，处在骨架网络外的间隙中。值得注意的是 Al_2O_3 ，从结构观点来看， Al^{3+} 和 Si^{4+} 可以互相替代，当 Al_2O_3 少量存在时，大都以 $[\text{AlO}_4]$ 进入网络和 $[\text{SiO}_4]$ 一起形成骨架， $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 配位体形状相似。但由于 $[\text{AlO}_4]$ 有多余负电价，按结晶化学电中性原则，必须吸引一价或二价正离子来保持平衡。当 Na^+ 更多地被网络吸引时，在一定程度上增加了网络致密性。这里 $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ 必须 = 1 或 > 1，直到全部铝形成四配位 $[\text{AlO}_4]$ 。但如 $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 < 1$ ，部分

Al^{3+} 保留为高配位 AlO_6 ，就没有网络形成剂的性质，而成网络改变剂。

基于玻璃无规则网络结构的基本概念，并考虑玻璃中各原子或离子的相互依存关系，并便于比较玻璃的各种物理性能，可以引用一些基本结构参数来描述玻璃的网络特性，诸如 X = 氧多面体的平均非桥氧数； Y = 氧多面体的平均桥氧数； Z = 包围一种网络形成正离子的氧离子数目，即网络形成正离子的配位数， $Z=3$ 或 4 ； R = 玻璃中全部氧离子与全部网络形成离子数之比，例如 SiO_2 的 $R=2$ 。又如玻璃含 12 mol% Na_2O ，10 mol% CaO 和 78 mol% SiO_2 ，则： $R = \frac{12 + 10 + 156}{78} = 2.28$ 。四个参数之间的关系是

$$\left. \begin{aligned} X + Y &= Z \\ X + \frac{1}{2}Y &= R \end{aligned} \right\} \text{也即} \left\{ \begin{aligned} X &= 2R - Z \\ Y &= 2Z - 2R \end{aligned} \right. \quad (4-21)$$

在硅酸盐玻璃中，氧多面体是硅氧四面体 $Z=4$ ，则

$$X = 2R - 4; \quad Y = 8 - 2R \quad (4-22)$$

结构参数的计算如下：

(1) 石英玻璃 (SiO_2) 四价 Si 的配位数 $Z=4$ ，氧与网络形成剂的比例 $R=2$ ，则 $X = 2R - 4 = 4 - 4 = 0$ ， $Y = 8 - 2R = 8 - 4 = 4$ ，说明所有的氧离子都是桥氧，四面体的所有顶角都是共有。

(2) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 玻璃 $Z=4$ ， $R=3/1=3$ ， $X=2R-4=6-4=2$ ， $Y=8-2R=8-6=2$ ，在一个四面体上只有两个氧是桥氧的，其余两个氧是非桥氧、断开的。

上述例子比较简单，实际玻璃中出现的离子不一定是典型的网络形成剂或改变剂。例如 Al^{3+} ，当 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1$ 时， Al^{3+} 占有 $[\text{AlO}_4]$ 四面体中心。因此，这时每引入一个网络形成正离子 Al^{3+} 将引入 1.5 个氧，结果使结构中非桥氧转变为桥氧。

不同釉和珐琅的 R 一般在 2.25~2.75 的范围。

钠钙硅酸盐玻璃的 $R=2.4$ 。

比较上述的 SiO_2 玻璃和 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 玻璃的结构参数 Y ， Y 越大，网络连接越紧密；反之， Y 越小，网络连接越疏松，网络空穴越大，网络改变离子在网络空穴中越易移动。对硅酸盐玻璃来说， $Y < 2$ 时不可能有三维网络，因为四面体间公有的桥氧数少于 2，结构多半是不同长度的四面体链。

过渡离子 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 等一般不能精确确定 R 值，实际计算中列入网络改变剂，计算的 Y 值要比实际的 Y 值小。当玻璃中含有较大比例的过渡离子，如加 PbO 可加到 80%，它和正常玻璃相反， $Y < 2$ 时，结构的连贯性并没有降低，反而在一定程度上加固了玻璃的结构。这是因为 Pb^{2+} 不仅只是通常认为的网络改变离子，由于其可极化性很大，在高铅玻璃中， Pb^{2+} 还可能让 SiO_2 以分立的 $[\text{SiO}_4]$ 集团沉浸在它的电子云中间，保障了一定的内聚力。这种玻璃称为“逆性玻璃”或“反向玻璃”。“逆性玻璃”的提出，使连续网络结构理论得到了补充和发展。

上述结构参数除了用于硅酸盐玻璃外，也可用于其他玻璃。

2. 硼酸盐玻璃

硼酸盐玻璃的结构和硅酸盐不同， B_2O_3 是一种很好的网络形成剂，和 SiO_2 一样也能单独形成氧化硼玻璃。以 $[BO_3]$ 三角体作为基本结构单元 $Z=3$ ， $R=3/2=1.5$ ，其他两个结构参数 $X=2R-Z=3-3=0$ ， $Y=2Z-2R=6-3=3$ 。因此在 B_2O_3 玻璃中， $[BO_3]$ 三角体的顶角也是共有的。但是这些三角体在结构中怎样连接尚未清楚。根据核磁共振、红外和喇曼光谱分析以及其他物理性质推论，由 B 和 O 交替排列的平面六角环的 B—O 集团是 B_2O_3 玻璃的重要基元，这些环通过 B—O—B 链连成三维网络，如图 4-28(a) 所示。

瓦伦等测定 B—O 组的双体分布函数曲线。峰值对应不同的原子间距，第一峰表示 B—O 间距 1.37 \AA ，和硼酸盐晶体的三配位相同，比四配位的 1.48 \AA 值小。第二个峰得出 O—O 间距是 2.40 \AA ， B_2O_3 玻璃双体分布函数与硼氧三元环中的原子间距对比图如图 4-27，证实了三元环集团的存在。从 800°C 的高温下曲线的最大值发生改变这一点看，特别对第三近邻及以后的峰，出现更大的变化，说明硼氧三元环在高温下是不稳定的，有人提出这种玻璃随温度升高，其结构将发生如图 4-28 所示的变化。从图 4-28 可以看出，在低温时 B_2O_3 玻璃结构是由桥氧连接的硼氧三角体和硼氧三元环形成的向两度空间发展的网络，属于层状结构。由于键角可以比较大的改变，故层可能交迭、卷屈或分裂成复杂的形式，如图 4-28(a)。在温度较高时，则转变成链状结构，它是由两个三角体在两个顶角上相连接（即以一个边相接）而形成的结构单元通过桥氧连接而成的，如图 4-28(b)。图 4-28(c) 的结构模型相当于更高温度的状态，其中包含蒸气状态。每一对三角体均共用三个氧，两个硼原子则处于三个氧原子平面之外的平衡位置。这些双锥体可以通过氧原子的两个未耦合的电子和硼接受体特性的互相作用结合成短链。图 4-28(a) 的六角环中 B—O—B 键角是 120° ，环间 B—O—B 键角是 130° ，连接环的键是不定向无规则的。

这种连环结构和石英玻璃硅氧四面体的不规则网络很不相同，B—O 三角体周围空间并不完全被邻接的三角体所充填，两个原子接近的可能性较小，这种结构和 B_2O_3 的任何晶体结构都不同。

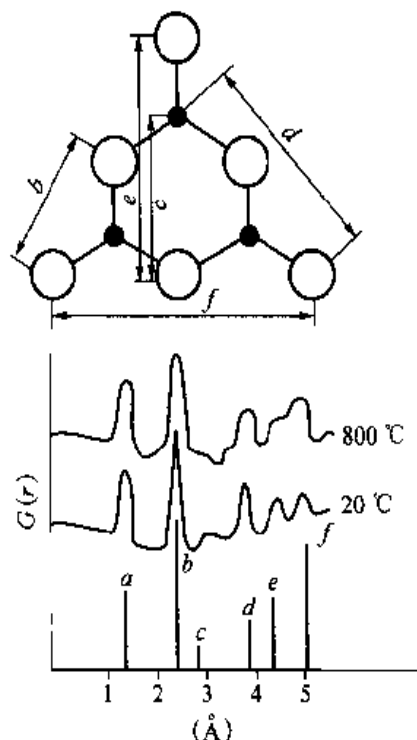


图 4-27 B_2O_3 玻璃双体分布函数与硼氧三元环中的原子间距对比图

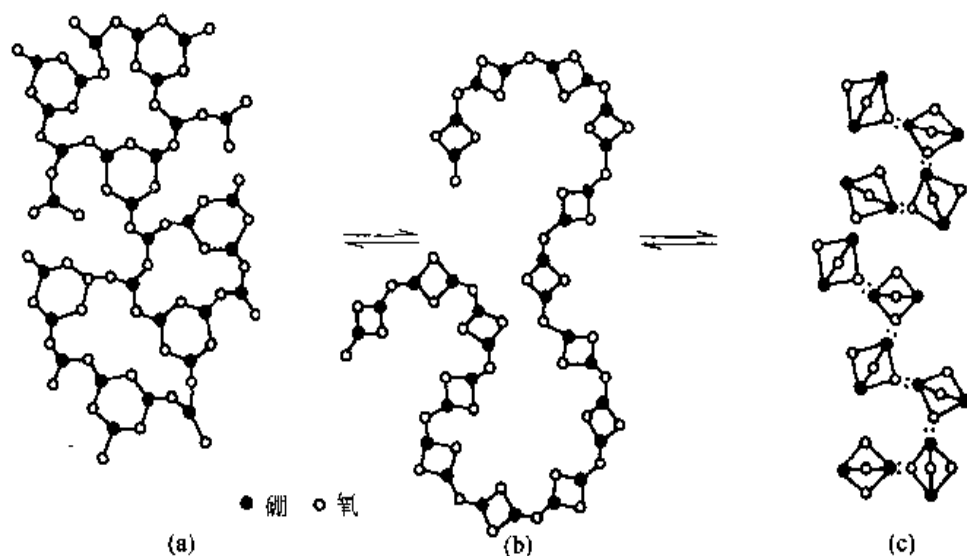


图 4-28 B_2O_3 玻璃在不同温度下的结构模型

在 B_2O_3 中加入 R^+ ，情况就比较复杂，开始加 R_2O 时，和硅酸盐相反，非但不破坏桥氧，反而会加固网络， Y 不变小，而是增加。这是 B_2O_3 中在开始加 R_2O 时会增加硼配位数，使一部分硼变成 $[BO_4]$ ，另一部分仍为三角体配位。实验证明，碱金属氧化物给出了“游离氧”，正是这种“游离氧”使硼由三角体变为四面体。瓦伦研究了 $Na_2O-B_2O_3$ 玻璃的径向分布函数，给出了当 Na_2O 含量从 10.3% 增到 30.8% 时， $B-O$ 间距由 1.37 \AA 增至 1.48 \AA ，达饱和区域界限，这时 Y 应为最大。这是由于硼氧四面体 $[BO_4]$ 带有负电，四面体间不能直接相连，必须通过不带电的三角体 $[BO_3]$ 连接，方能使结构稳定。再加 Na_2O ($Na_2O \text{ mol\%} > 30\%$) 时，“游离氧”不能增加 $[BO_4]$ 数，而像在硅酸盐玻璃中一样将破坏桥氧，打开网络，形成非桥氧。这时 Y 值将随 R_2O 的含量增加而下降。硼硅酸盐玻璃随

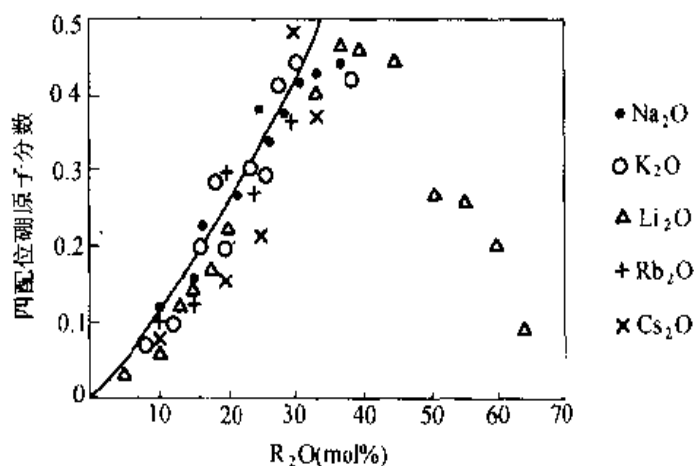


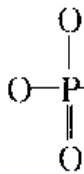
图 4-29 四配位硼原子分数与碱金属氧化物摩尔百分数关系

R_2O 的含量增加而引起以 $[BO_4]$ 四面体结合的 B 原子分数变化如图 4-29 所示。图中平滑曲线表示随 R^+ 离子而加入的每一个氧使两个三角体变成四面体。这种转变在 R_2O 浓度为 30 mol% 时为最大, 超过此浓度范围时, 由实验测得的四配位 B 的分数明显地离开所示曲线, 这表明产生了非桥氧。

硼硅酸盐玻璃中, 由于含 SiO_2 , $[BO_4]$ 虽不能彼此直接连接, 但这里可以同 $[SiO_4]$ 相连。要使 B 全部在硼硅酸盐玻璃中进入坚固的四配位结构网络 (即不使部分 B 成 $[BO_3]$ 低配位结构), B 在硼硅酸盐玻璃中的含量有一定极限。硼硅酸盐玻璃中一般 $SiO_2 = 79 \text{ wt}\% \sim 80 \text{ wt}\%$, $B_2O_3 \approx 12\%$ 。硼硅酸盐玻璃中, 也同样会出现硼反常现象。

3. 磷酸盐玻璃

磷酸盐玻璃中 P 与 O 构成的磷氧四面体 $[PO_4]^{3-}$ 是磷酸盐玻璃的网络构成单元。磷是五价离子, 和 $[SiO_4]$ 四面体不同的是, $[PO_4]$ 四面体的四个键中有一个构成双键,



不同的是, 双键的一端没有和其他四面体键合, 因此每个四面体只和 3 个四面体而不是 4 个四面体连接, 如图 4-30 所示。磷氧 (P_2O_5) 玻璃结构是由分子 P_4O_{10} 所组成, 分子之间由范德瓦耳斯力连接。有人认为, P_2O_5 玻璃与 B_2O_3 玻璃类似, 也是层状结构, 如图 4-31 所示, 层之间由范德瓦耳斯力维系在一起。当加入网络改良剂如 R_2O 时, 如 Na_2O 的加入, 玻璃结构将从层状转变为链状, 链之间有 $Na-O$ 离子键结合在一起。随 R_2O 的加入, 磷酸盐的网络和硅酸盐网络一样被破坏, 如在 $R_2O:P_2O_5 = 1:1$ 的偏磷酸盐玻璃中, 每个 $[PO_4]$ 和两个四面体连接, 形成长链结构 $Na_{n+2}P_nO_{2n+1}$ 。 R_2O 再增加, 链的平均长度降低, 甚至

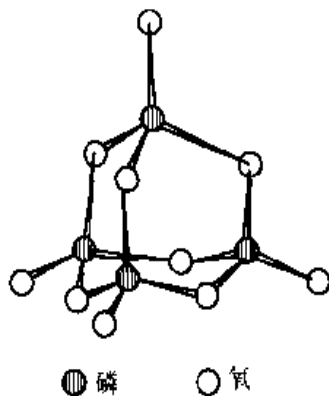


图 4-30 P_4O_{10} 分子结构示意图

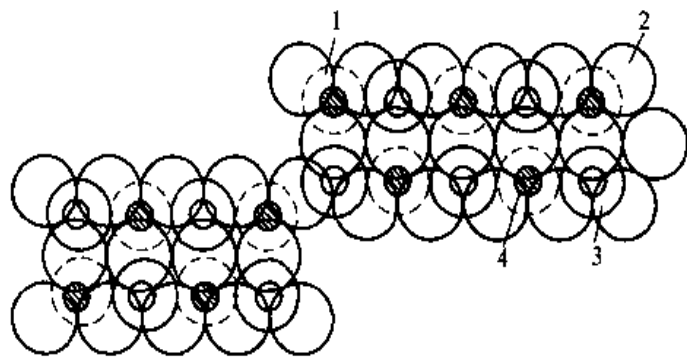


图 4-31 P_2O_5 玻璃的层状结构

1—平面图下面的氧; 2—平面图中的氧; 3—平面图上面的氧; 4—磷

出现 PO_4 环— $(\text{NaPO}_3)_n$ 。二元碱磷酸盐玻璃和二元碱硅酸盐玻璃有两个共同点：①结构单元都是四面体；②加入修饰氧化物都导致非桥氧增加。但在 $\text{RO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系统玻璃中情况却不同，当 RO 含量为 0~50% (分子) 范围内时，随着 RO 含量的增加，有人认为不是使磷氧网络的断裂，而是使结构趋于强固。

有人曾研究过钙磷酸盐玻璃(含 CaO 42% 和 49%)，发现四分之一的 $\text{P}-\text{O}$ 键是 π 键(双键)。 CaO 含量少的， $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 键多。

4. 锗酸盐玻璃

锗酸盐玻璃是由 $[\text{GeO}_4]$ 四面体构成的不规则网络，很像石英玻璃。根据 X 射线研究， GeO_2 中加 R_2O 后 Ge 的配位数可以由 $4 \rightarrow 6$ ， $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ 键角平均值是 138° ， GeO_2 玻璃的不规则性主要体现在一个四面体相对另一四面体旋转角度的不同，这是不规则四面体网络的第二种类型。

二、玻璃的转变

玻璃熔体自高温逐渐冷却时，要通过一个过渡温度区，在此区域内玻璃从典型的液体状态逐渐转变为具有固体各项性质(即弹性、脆性等)的物体。这一区域称之为转变温度区。一般以通用符号 T_i 和 T_g 分别表示玻璃转变温度区的上下限：

T_i ——通称膨胀软化温度；

T_g ——通称转变温度。

上述两个温度均与试验条件有关，因此一般以粘度作为标志，即 T_i 相当于 $\eta = 10^{8-10} \text{Pa}\cdot\text{s}$ 时的温度， T_g 相当于 $\eta = 10^{12.4} \text{Pa}\cdot\text{s}$ 时的温度。

在 T_i 和 T_g 转变温度范围内，由于温度较低，粘度较大，质点之间将按照化学键和结晶化学等一系列的要求进行重排，是一个结构重排的微观过程。因此玻璃的某些属于结构灵敏的性能都出现明显的连续反常变化，而与晶体熔融时的性质突变有本质的不同，如图 4-32 所示，其中 G 表示热焓，比容等性质； dG/dT 表示其对温度的导数，如热容、线膨胀系数等； d^2G/dT^2 表示与温度二阶导数有关的各项性质，如导热系数、机械性质等。

曲线均有三个线段：低温线段和高温线段，其性质几乎与温度变化无关；中间线段，其性质随温度而急速改变。 T_g-T_i 温度区间

的大小决定于玻璃的化学组成。对一般玻璃来说，这一温度区间的变动范围由几十度到几百度。在 T_g-T_i 范围内及其附近的结构变化情况，可以从三个温度范围来说明：

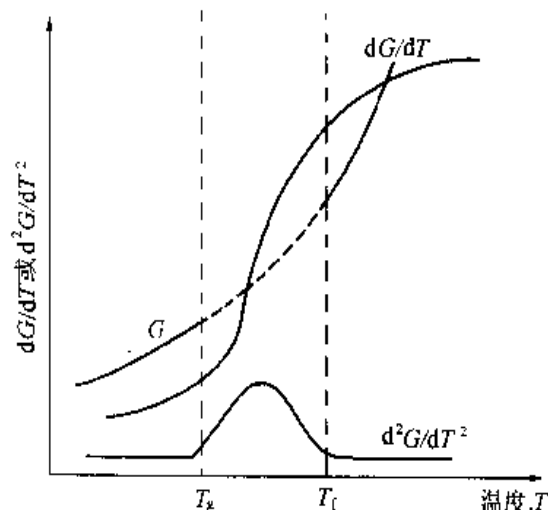


图 4-32 玻璃在转变温度范围的性质变化

在 T_f 以上, 由于此时温度较高, 玻璃粘度相应较小, 质点的流动和扩散较快, 结构的改变能立即适应温度的变化, 因而结构变化几乎是瞬时的, 经常保持其平衡状态。因而在这一温度范围内, 温度的变化快慢对玻璃的结构及其相应的性能影响不大。

在 T_g 以下, 玻璃基本上已转变为具有弹性和脆性特点的固态物质, 温度变化的快慢, 对结构、性能影响也相当小。当然, 在这一温度范围 (特别是靠近 T_g 时) 玻璃内部的结构组团间仍具有一定的永久位移的能力。如在这一阶段热处理, 在一定限度内仍可以清除以往所产生的内应力或内部结构状态的不均匀性。但由于粘度极大, 质点重排的速度很低, 以至实际上不可能觉察出结构上的变化, 因此, 玻璃的低温性质常常落后于温度。这一区域的粘度范围相当于 $10^{12} \sim 10^{13.5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 之间。这个温度间距一般称为退火区域。低于这一温度范围, 玻璃结构实际上可认为已被“固定”, 即不随加热及冷却的快慢而改变。

在 $T_f - T_g$ 范围内, 玻璃的粘度介于上述两种情况之间, 质点可以适当移动, 结构状态趋向平衡所需的时间较短。因此玻璃的结构状态以及玻璃的一些结构灵敏的性能, 由 $T_f - T_g$ 区间内保持的温度所决定。当玻璃冷却到室温时, 它保持着与这一温度区间的某一温度相应的平衡结构状态和性能。这一温度也就是图尔 (Tool) 提出的著名的“假想温度”。

图尔认为, 玻璃的结构状态可用温度函数 τ 的形式来定, τ 即为假想温度。当玻璃冷却到此温度时, 其密度等数值不再随时间变化。如果玻璃在实际温度 T 时就已经处于平衡结构, 则假想温度就等于实际温度, 有 $T = \tau$ 。基于这点, 可以用玻璃样品实际温度和假想温度 τ 之差来表示偏离平衡的量度。一般淬火玻璃的假想温度高, 退火玻璃的假想温度低, 玻璃在室温时, τ 远大于 T 。

图尔给出, 在恒定温度下, 玻璃态的假想温度 τ 随时间的变化速率 $d\tau/dt$ 和过冷或过热程度 $(T - \tau)$ 以及流动度 $(e^{T/g} e^{\tau/h})$ 成比例。其中 g 、 h 为常数, τ 为假想温度, T 为实际温度。用公式表示如下

$$\frac{d\tau}{dt} = A \cdot e^{T/g} e^{\tau/h} (T - \tau) \quad (4-23)$$

式中 $(T - \tau)$ 是趋向平衡的推动力。

总之, 在转变温度范围内, 温度越低, 结构达到平衡所需的时间越长, 即滞后时间越长。冷却速度越快, 结构可用来平衡的时间就越短, 则假想温度也就越高。

三、玻璃化的条件

(一) 热力学与动力学条件

从热力学角度来看, 玻璃态物质 (较之相应结晶态物质) 具有较大的内能, 因此它总是有降低内能向晶态转变的趋势, 所以通常说玻璃是不稳定的或亚稳的, 在一定条件下 (如热处理) 可以转变为多晶体。传统玻璃一般是从熔融态冷却而成, 在足够高温的熔制条件下, 晶态物质中原有的晶格和质点的有规则排列被破坏, 发生键角的扭曲或断键等一系列无序化现象, 它是一个吸热的过程, 体系内能因而增大。然而在高温下, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 中的

- $T\Delta S$ 项起主导作用，而代表焓效应的 ΔH 项居于次要地位，就是说溶液熵对自由能的负的贡献超过热焓 ΔH 的正的贡献，因此体系具有最低自由能组态，从热力学上说熔体属于稳定相。当熔体从高温降温，情况发生变化，由于温度降低， $-T\Delta S$ 项逐渐转居次要地位，而与焓效应有关因素（如离子的场强、配位等）则逐渐增强其作用。当降到某一定温度时（例如液相点以下）， ΔH 对自由能的正的贡献超过溶液熵的负的贡献，使体系自由能相应增大，从而处于不稳定状态。故在液相点以下，体系往往通过分相或析晶的途径放出能量，使其处于低能量的稳定态。一般说同组成的晶体与玻璃体的内能差别愈大，玻璃愈容易结晶，即愈难以生成玻璃。

然而实际情况下，玻璃却能稳定地存在下来，这主要是由于玻璃转变的动力学条件所决定的。

从动力学的角度讲，析晶过程必须克服一定的势垒，包括成核所需建立新界面的界面能以及晶核长大所需的质点扩散的激活能等。如果这些势垒较大，尤其当熔体冷却速度很快时，粘度增加甚大，质点来不及进行有规则排列，晶核形成和长大均难以实现，从而有利于玻璃的形成。事实上如果将熔体缓慢冷却，最好的玻璃生成物（如 SiO_2 、 B_2O_3 等）也可以析晶；反之，若将熔体快速冷却，使冷却速度大于质点排列成为晶体的速度，即使是金属现在也能保持其高温的无定形态。

因此从动力学的观点看，生成玻璃的关键是熔体的冷却速度（即粘度增大速度），故在研究物质的玻璃生成能力时，都必须指明熔体的冷却速度和熔体数量（或体积）的关系，因为熔体的数量大，冷却速度小；数量小则冷却速度大。有不少人曾经设想过多种表征冷却速度的标准，来衡量玻璃的生成能力，例如乌尔曼（D. R. Uhlmann）提出的 $3T$ 图，是现在用得最多的判定方法之一。

所谓 $3T$ 图，是通过 $T-t-T$ （即温度-时间-转变）曲线法，以确定物质形成玻璃的能力大小。在考虑冷却速度时，必须选定可测出的晶体大小，即某一熔体究竟需要多快的冷却速度，才能防止生成能被测出的结晶。据估计，玻璃中能测出的最小晶体体积与熔体之比大约为 10^{-6} （即容积分率 $V_L/V = 10^{-6}$ ）。由于晶体的容积分率与描述成核和晶体长大过程的动力学参数有密切的联系，为此提出了熔体在给定温度和给定时间条件下，微小体积内的相转变动力学理论。作为均匀成核过程（不考虑非均匀成核），在时间 t 内单位体积的结晶 V_L/V 描述如下

$$\frac{V_L}{V} \approx \frac{\pi}{3} I_r u^3 t^4 \quad (4-24)$$

式中， I_r 为单位时间内成核数目（即晶核形成速度）； u 为晶体生长速度。

$$u = \frac{L(T_m - T)}{3\pi a^2 \eta T_m} \quad (4-25)$$

式中， T_m 为熔点； L 为 T_m 时的熔融热； a 为晶格常数； η 为 T_m 附近的粘度。

$$I_t = k \exp\left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (4-26)$$

式中, k 为决定于温度的系数; ΔG^* 为形成临界晶核的功。

$$\Delta G^* = -\frac{16\pi\gamma^3 V^2 T_m^2}{3L^2(\Delta T)^2} \quad (4-27)$$

式中, V 为液体的分子体积; γ 为表面张力; ΔT 为实际温度和熔点 T_m 之差。

在作 $T-T-T$ 曲线时, 必须选择一定的结晶容积分率 (即 $V_c/V = 10^{-6}$)。利用测得的动力学数据, 并通过公式 (4-24)、(4-25)、(4-26) 和 (4-27), 可以定出某物质在某一温度形成结晶容积分率所需的时间, 并可得到一系列温度所对应的时间, 从而作出“ $T-T-T$ 图”。由于成核速度与温度的对应关系计算不很可靠, 实际上, 成核速度一般由实验求得。

图 4-33 是 SiO_2 的“ $T-T-T$ ”图。从图可看出, 利用 $T-T-T$ 图和公式 (4-24), 就可以得出为防止产生一定容积分率 (即 $V_c/V = 10^{-6}$) 结晶的冷却速度。由 $T-T-T$ 曲线“鼻尖”之点可粗

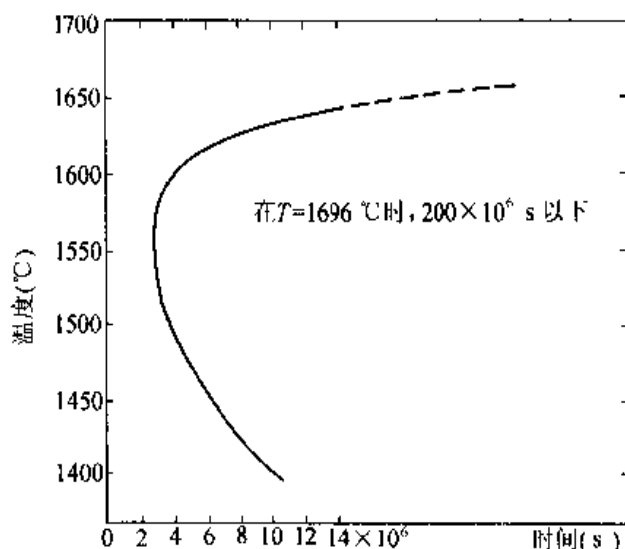


图 4-33 SiO_2 的 $T-T-T$ 曲线
(结晶容积分率 = 10^{-6})

略求得该物质形成玻璃的临界冷却速度 $\left(\frac{dT}{dt}\right)_c$, 该临界冷却速度由下式表示之

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_c \approx \frac{\Delta T_N}{\tau_N} \quad (4-28)$$

式中, $\Delta T_N = T_m - T_N$, T_N 为 $T-T-T$ 曲线“鼻尖”之点的温度; τ_N 为 $T-T-T$ 曲线“鼻尖”之点的时间。

样品的厚度直接影响到样品的冷却速度, 因此过冷却形成玻璃的样品厚度是另一个描述玻璃形成能力的参数, 如不考虑样品表面的热传递, 则样品的厚度 Y_c 大致有如下的数量级

$$Y_c \approx (D_m \cdot \tau_N)^{\frac{1}{2}} \quad (4-29)$$

式中, D_m 为样品的热扩散系数。

关于玻璃生成的动力学观点的表达方式很多, 下列两种物理化学因素是主要的:

(1) 为了增加结晶的势垒, 在凝固点 (热力学熔点 T_m) 附近的熔体粘度的大小, 是决定能否生成玻璃的主要标志。

(2) 在相似的粘度-温度曲线情况下, 具有较低的熔点, 即 T_g/T_m 值较大时, 玻璃态易于获得。表 4-3 列出一些化合物的物理化学性质和生成玻璃的性能。

从表 4-3 可以看出, 随熔点的粘度 η 上升, 化合物生成玻璃的冷却速度 (dT/dt) 减小, 即冷却速度较小 (与其他化合物对比) 也能生成玻璃。

表 4-3 某些化合物的物理化学性质和玻璃生成性能

性 能	化 合 物						
	SiO ₂	GeO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	As ₂ O ₃	Se	BeFe
T_m (°C)	1710	1115	450	2050	280	225	540
η (T_m) (Pa·s)	10^6	10^5	10^4	0.06	10^4	10^2	10^5
E_n (kcal/mol)	120	73	38	30	54	44	73
T_g/T_m	0.74	0.67	0.72	约 0.5	0.75	0.65	0.67
dT/dt (°C/s)	10^{-5}	10^{-2}	10^{-6}	10^3	10^{-5}	10^{-3}	10^{-5}
$K(T_m)$ ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	10^{-5}	$<10^{-5}$	$<10^{-6}$	15	10^{-5}	$<10^{-5}$	10^{-8}

(二) 结晶化学条件

熔体自高温冷却, 原子、分子的动能减小, 它们必将进行聚合并形成大阴离子 [如 $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2-}$ 层; $(\text{SiO}_3)_n^{2-}$ 链等], 从而使熔体粘度增大。一般认为, 如果熔体中阴离子集团是低聚合的, 就不容易形成玻璃。因为结构简单的小阴离子集团 (特别是离子), 便于位移、转动, 容易调整成为晶体, 而不利形成玻璃。反之, 如果熔体中阴离子集团是高聚合的, 例如形成具有三度空间的网络或二度空间的层状、一度空间链状结构的大阴离子 (在玻璃中通常三者兼而有之, 相互交迭), 这种错综复杂的网络, 由于位移、转动、重排困难, 所以不易调整成为晶体, 即容易形成玻璃。例如氯化钠熔体是由自由的 Na^+ 离子与 Cl^- 离子构成, 在冷却过程中, 很容易排列成为 NaCl 晶体, 不利于生成玻璃。而 SiO_2 熔体是一种高聚合的三度空间网络的大阴离子, 因此在冷却过程中, 由于网络大, 熔体结构复杂, 转动、重排都很困难, 结晶激活能力较大, 故不易调整成为晶体, 玻璃形成能力很大。 B_2O_3 熔体是一种链状结构, 由于阴离子集团聚合程度较高, 在冷却过程中, 也不易排列成为晶体, 易于形成玻璃。但熔体的阴离子集团的大小并不是能否形成玻璃的必要条件, 低聚合的阴离子因特殊的几何构型或因其间有某种方向性的作用力存在, 只要析晶激活能比热能相对大得多, 都有可能成为玻璃。

对于无机玻璃, 因凝固点 (T_m) 一般较高, 大阴离子应该是重要条件之一。

除了阴离子团产生的影响外, 化学键的性质对玻璃的形成也有重要的作用。化学键是表示原子间的作用力, 一般分为金属键、共价键、离子键、氢键及范德瓦耳斯键五种形式。但这五种键不是绝对的, 例如共价键与离子键, 共价键与金属键之间有过渡形式。

离子键没有方向性和饱和性, 故离子倾向于紧密排列, 原子间相对位置容易改变, 因此

离子相遇组成晶格的几率比较大，故离子化合物的析晶激活能不大，容易调整成为晶体。例如离子键化合物 NaCl 、 CaF_2 等在熔融状态时，以单独离子存在，流动性很大，在凝固点靠库伦力迅速组成晶格。

共价键有方向性与饱和性，作用范围较小。但是单纯共价键的化合物大都为分子结构，而作用于分子间的为范德瓦耳斯力，由于范德瓦耳斯力无方向性，组成晶格的几率比较大，一般容易在冷却过程中形成分子晶格，所以共价键化合物一般也不易形成玻璃。

金属键无方向性、饱和性，金属结构倾向于最紧密排列，在金属晶格内形成一种最高的配位数（12），原子间相遇组成晶格的几率最大，因此最不容易形成玻璃。

从以上分析可见，比较单纯的键型如金属键、离子键化合物在一般条件下不容易形成玻璃，而纯粹的共价键化合物也难以形成玻璃。当离子键和金属键向共价键过渡时，形成由离子-共价，金属-共价混合键所组成的大阴离子时，就最容易形成玻璃。例如离子与共价键的混合键（极性共价键），既具有离子键易改变键角，易形成无对称变形的趋势，又具有共价键的方向性及饱和性，不易改变键长和键角的倾向。前者造成玻璃的长程无序；后者赋予玻璃短程有序，因此极性共价键化合物较易形成玻璃。例如具有极性共价键的 SiO_2 、 B_2O_3 等都容易形成玻璃。

此外，根据许多实验数据来看，化学键的强度对熔体能否冷却成为玻璃也有重要的影响。有人认为熔体具有“大分子”结构。熔体析晶必须破坏熔体内原有的化学键，使质点位移，建立新键，调整为具有晶格排列的结构，由于化学键强大者不易破坏，难以调整成为有规则的排列，因而易于生成玻璃。为此可以用单键强度（即 MO_x 的解离能除以阳离子 M 的配位数）来衡量玻璃形成的能力（各种氧化物的单键强度如表 4-4）。

根据单键强度的大小，将氧化物分成三类，键强在 80 kcal/mol 以上者叫玻璃形成氧化物，它们本身能生成玻璃，如 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 GeO_2 等；键强在 60 kcal/mol 以下者，叫做玻璃调整氧化物，在通常条件下不能生成玻璃，但能改变玻璃的性能，一般使结构变弱，如 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 等；键强在 60~80 kcal/mol 之间者叫做中间体氧化物，其玻璃形成能力介于玻璃形成氧化物与玻璃调整氧化物之间，但本身不能单独形成玻璃，加入玻璃中能改善玻璃的性能，如 Al_2O_3 、 BeO 、 ZnO 、 TiO_2 等。

有人提出另一种表示键强的阳离子场强（ Zc/a^2 ），作为衡量玻璃形成能力的标准。凡是场强大于 1.8 的阳离子如 Si^{4+} 、 B^{3+} 、 P^{5+} 等，都是网络形成体，能够生成玻璃；凡是场强小于 0.8 的阳离子如碱金属、碱土金属离子，则是网络外体，又叫网络修改物，其本身不能生成玻璃；阳离子场强介于 0.8~1.8 之间的是中间体氧化物，它们可作为调整离子出现，有时又可以类似于网络形成体而参加网络。

键强是衡量玻璃形成条件之一，对许多氧化物是适用的，但有一定的局限性。例如计算解离能的方法和数据不够严格，某些阳离子的配位数还不确定。另外由于原子间距难以确定，因此利用单键强度或阳离子场强来衡量玻璃生成能力，并不是很精确的。

表 4-4 各种氧化物的单键强度

元素	原子价	每个 MO_x 的分解能, E_d (kcal)	配位数	M—O 单键能 (kcal)	类 型	元素	原子价	每个 MO_x 的分解能, E_d (kcal)	配位数	M—O 单键能 (kcal)	类 型
B	3	356	3	119	玻璃生成体	Th	4	588	12	49	网络外体
Si	4	423	4	106		Sn	4	278	6	46	
Ge	4	431	4	108		Ga	3	267	6	45	
Al	3	402~317	4	101~79		In	3	259	6	43	
B	3	356	4	89		Pb	4	232	6	39	
P	5	442	4	111~88		Mg	2	222	6	37	
V	5	449	4	112~90		Li	1	144	4	36	
As	5	349	4	87~70		Pb	2	145	4	36	
Sb	5	339	4	85~68		Zn	2	144	4	36	
Zr	4	485	6	81		Ba	2	260	8	33	
Th	4	588	8	74	中间体	Ca	2	357	8	32	
Ti	4	435	6	73		Sr	2	256	8	32	
Zn	2	144	"2"	72		Cd	2	119	4	30	
Pb	2	145	"2"	73		Na	1	120	6	20	
Al	3	317~402	6	53~67		Cd	2	119	6	20	
Be	2	250	4	63		K	1	115	9	13	
Zr	4	485	8	61		Rb	1	115	10	12	
Cd	2	119	"2"	60		Hg	2	68	6	11	
Sc	3	362	6	60		Cs	1	114	12	10	
La	3	407	7	58							
Y	3	399	8	50							

第五节 非晶态高分子

高分子的非晶态包括玻璃态、高弹态、粘流态以及结晶高分子中的非结晶部分。关于非晶态高分子结构的研究,由于研究方法和研究手段的困难,其进展远不如结晶高分子那样迅速而富有成效。然而,不少研究工作者在自己实验结果的基础上已经提出了一些结构模型,用以描述非晶态高分子的结构形态。

一、非晶态高分子的结构模型

弗洛里 (Flory) 从统计热力学出发,提出了非晶态的无规线团模型,其理论基础是高分子溶液理论。随着高分子聚集态结构的研究方法的发展,特别是电子显微镜技术在高分子

聚集态结构研究中的广泛应用，发现非晶态高分子与其他非晶态材料一样，有可能存在局部有序性，但这一问题目前尚有争议。不同研究者已提出了几种局部有序的非晶态结构模型，其中较有影响的是叶叔酉（The）提出的“折叠链缨状胶束粒子模型”。

（一）无规线团模型

这一模型是弗洛里和克里格鲍恩（Kringbaun）早在 1949 年就已提出的。他们认为非晶态高分子无论是在玻璃态、高弹态还是在熔融态中，分子链总是和在溶液中一样，均呈无规线团状，线团之间是无规缠结，如图 4-34 所示。在分子链间存在着额外的空隙，即所谓的自由体积。自由体积越大，分子排列得越疏松，密度越小。

无规线团模型能很好地解释橡胶的弹性问题，它对橡胶弹性理论的建立与发展起了推动作用，至今仍是橡胶力学行为研究的理论基础。实验证明，在加入稀释剂的体系时，橡胶弹性模量同应力-温度系数的关系不出现任何反常行为，这说明在非晶态的分子链聚集体中不存在可被分散剂破坏的有序结构。

（二）局部有序模型

无规线团模型在解释橡胶弹性方面起过作用，而且这一模型形象直观，也容易为人们所接受。然而，还是有许多实验事实无法用无规线团模型来解释。许多结构规整的高聚物都很容易结晶，例如几乎不可能制备出完全非晶态的聚乙烯。如果高分子链在熔体中的排序是完全无序的，那么很难想象在快速冷却下会形成折叠链晶体。因此，不少研究者认为，高分子的熔体或非晶态结构中存在着相当部分的有序结构。1957 年，卡尔金（Kargin）等提出了链束学说，认为高分子可有两种结构单元，一种是链束，另一种是链球（图 4-35）。链束是由许多分子链大致平行排列而成的，它可以比原分子链长，并且可以弯曲成有规则的形状。高分子结晶正是以链束作为结晶起点的。链球则是由单条分子链卷曲而成的。

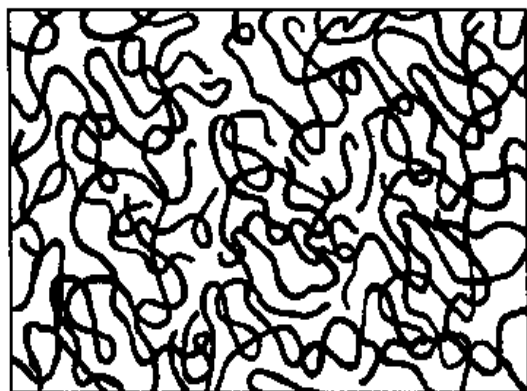


图 4-34 无规线团模型示意图

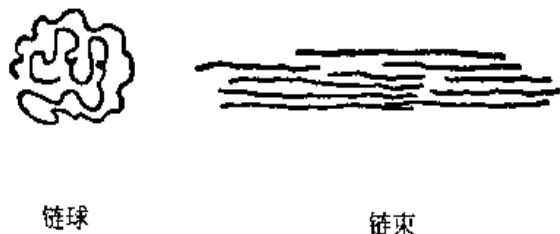


图 4-35 链束和链球示意图

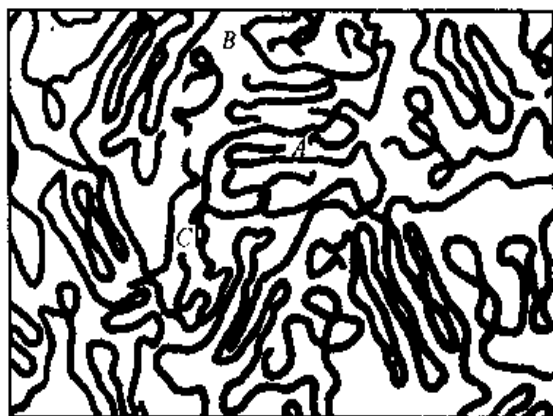


图 4-36 折叠链缨状胶束粒子模型示意图

1972年,叶叔酉根据自己的实验结果及参考卡尔金等模型的内容,提出了局部有序的折叠链缨状胶束粒子模型,亦称为两相球粒模型,如图4-36所示。该模型认为高分子的非晶态是由折叠链构象的“粒子相”和无规线团构象的“粒间相”构成。粒子相包括链节规则排列的有序区和外面的粒间区。有序区大约为 $20\sim 40\text{ \AA}$,其分子链大致平行排列,链段间有一定距离。粒间区是围绕有序区形成的,其大小为 $10\sim 20\text{ \AA}$,主要由折叠弯曲部分、链端和由有序区伸展到粒间相的分子链部分连接所组成的。而粒间相由穿越不同粒子相的分子链无规地缠绕在一起,加上一些低分子量物和链末端所组成,它的大小约为 $10\sim 50\text{ \AA}$ 。由于粒间相有过剩的自由体积,因此非晶态高分子在玻璃态仍能具有塑性流动——冷流及延展性。

二、玻璃化转变

玻璃化转变是非晶态高分子玻璃态与高弹态之间的转变,对应着含 $20\sim 50$ 个链节的链段的微布朗运动的“冻结”与“解冻”的临界状态。由于非晶态结构在分子中是普遍存在的,因此玻璃化转变是高分子的一种普遍现象。在玻璃化转变前后,高聚物的体积性质、热力学性质、力学性质、电学性质等都发生了明显变化。跟踪这些性质随温度的变化,可确定玻璃化转变温度(T_g)。例如,图4-37(a)示意了高聚物的

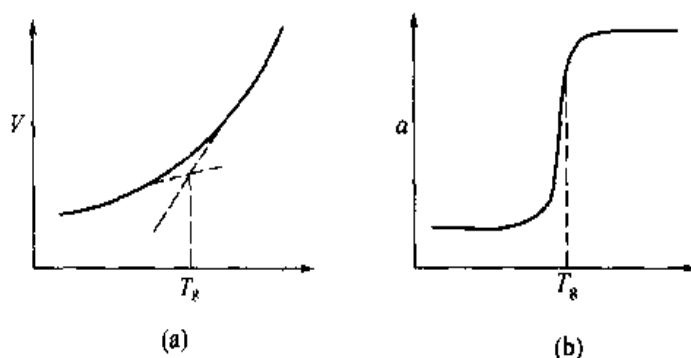


图4-37 玻璃化转变时体积(a)

和膨胀系数(b)的变化

体积 V (或比容)与温度的关系。随着温度的升高,材料的体积-温度曲线出现转折,在玻璃态的体积膨胀率不如高弹态大。通常把两端直线部分外推确定的交点温度作为 T_g 。体积膨胀系数 α 为体积对温度的导数与体积的比值。以膨胀系数对温度作图,在 T_g 处出现突变,如图4-37(b)所示。

目前对于玻璃化转变,有许多理论解释,其中被广为接受的是半定量的“自由体积理论”。该理论认为,液体乃至固体的宏观体积可分成两个部分:一部分是分子的占有体积;另一部分是分子间的空隙,称为“自由体积”,它以大小不等的空穴无规分散在高聚物中,提供了分子的活动空间,使分子链可能通过转动和位移而调整构象,如图4-38所示。

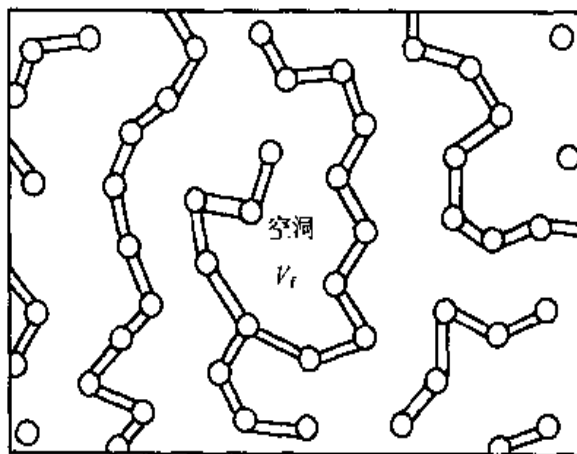


图4-38 链段实体和自由体积示意图

通常,当非晶态高分子冷却时,自由体积会逐渐减小,到达玻璃化转变温度时,自

由体积将达到一个最低值,高聚物进入玻璃态。在玻璃态下,由于高分子链段运动被“冻结”,自由体积也被冻结,并维持一恒定值。此时,高聚物随温度升高发生的膨胀仅仅是由于分子振幅、键长等变化引起的正常的分子热膨胀,显然这种膨胀是较小的。而在玻璃化温度以上,链段获得了足够的运动能量,所以,随着温度的升高,除了键长、振幅变化引起的膨胀外,还有自由体积本身的膨胀。非晶态高分子的体积膨胀情况可用图 4-39 表示。

如果高分子在绝对零度时的分子占有体积为 V_0 , 在玻璃态自由体积为 V_f^g , 高分子的膨胀率即分子占有体积

的膨胀率为 $(dV/dT)_g$, 则在玻璃态高分子的宏观体积 V_g 随温度的变化可表示为

$$V_g = V_f^g + V_0 + \left(\frac{dV}{dT}\right)_g T \quad (T \leq T_g) \quad (4-30)$$

当温度为 T_g 时, 宏观体积以 V_{T_g} 表示, 则

$$V_{T_g} = V_f^g + V_0 + \left(\frac{dV}{dT}\right)_g T_g \quad (4-31)$$

在高弹态, 高分子的体积膨胀率为 $(dV/dT)_r$, 它是分子占有体积膨胀和自由体积膨胀的综合效果, 宏观体积与温度的关系可表示为

$$V_r = V_{T_g} + \left(\frac{dV}{dT}\right)_r (T - T_g) \quad (T > T_g) \quad (4-32)$$

所以, 高弹态在某温度 T 时的自由体积为

$$V_f = V_f^g + \left[\left(\frac{dV}{dT}\right)_r - \left(\frac{dV}{dT}\right)_g \right] (T - T_g) \quad (4-33)$$

定义单位体积的膨胀率为膨胀系数。在玻璃化温度附近, 处于玻璃态和高弹态的高分子的膨胀系数分别为

$$\alpha_g = \frac{1}{V_{T_g}} \left(\frac{dV}{dT}\right)_g \quad (4-34)$$

$$\alpha_r = \frac{1}{V_{T_g}} \left(\frac{dV}{dT}\right)_r$$

自由体积的膨胀系数为两者之差

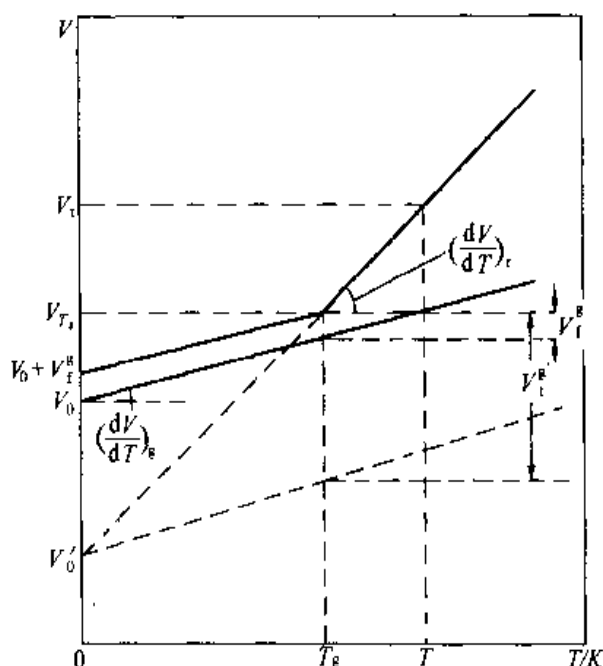


图 4-39 自由体积理论示意图

$$\alpha_f = \alpha_r - \alpha_g = \Delta\alpha \quad (4-35)$$

在玻璃态的自由体积分数 f_g 为一定值

$$f_g = \frac{V_f^R}{V_{T_g}} \quad (4-36)$$

在高弹态的自由体积分数 f_r 为

$$f_r = f_g + \alpha_f(T - T_g) \quad (4-37)$$

自由体积理论认为在玻璃态自由体积不随温度变化，且对于所有高分子的自由体积分数都相等。就是说，在高弹态高分子的自由体积随温度的降低而减小，至玻璃化转变温度 T_g 时，不同高分子的自由体积分数将下降到同一数值 f_g 。实验证明， $f_g \approx 0.026$ ，而 $\alpha_f \approx 4.8 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 。所以，非晶高分子的玻璃态可以看作是等自由体积状态。

自由体积理论比较容易理解，也可以说明许多实验现象，如冷却速度快，在比容-温度曲线上比容偏大， T_g 偏高；又如增加压力，可使 T_g 升高等。

习题与解答

1. 一种玻璃的组成为 80 wt% SiO_2 和 20 wt% Na_2O ，试计算非桥氧百分数？

解答：玻璃组成

	wt%	mol	mol%
SiO_2	80	1.33	80.6
Na_2O	20	0.32	19.4

$$R = \frac{80.6 \times 2 + 19.4}{80.6} = 2.24$$

$$X = 2R - Z = 2 \times 2.24 - 4 = 0.48$$

$$Y = Z - X = 4 - 0.48 = 3.52$$

$$\text{非桥氧}\% = \frac{X}{\frac{Y}{2} + X} \times 100\% = \frac{0.48}{\frac{3.52}{2} + 0.48} \times 100\% = 21.5\%$$

2. 玻璃的组成为 13 wt% CaO ，74 wt% SiO_2 和 13 wt% Na_2O ，试计算非桥氧百分数。

解答：非桥氧 = 30.5%

3. 典型的钠-钙-硅窗玻璃的组成是什么？

解答： SiO_2 ：65%~75%； Na_2O ：12%~18%； CaO ：6%~9%

或 SiO_2 ：72%； Na_2O ：14.3%； CaO ：8.2%

4. 按照下列元素在形成氧化物玻璃中的作用，把它们区分为网络改变体、中间体或网络形成体（玻璃形成体）：Si、Na、B、Ca、Al、P、K、Ba。

解答：网络改变体，Na、Ca、K、Ba；中间体，Al；网络形成体，Si、B、Al、P