

· 学科进展与展望 ·

多场耦合理论与智能材料的研究进展

周益春¹ 方岱宁² 郑学军¹ 王金斌¹

(1 湘潭大学低维材料及其应用技术教育部重点实验室, 湘潭 411105;

2 清华大学工程力学系, 北京 100084)

[摘要] 本文报道了2008年“多场耦合理论与智能材料”高级讲习班暨全国研究生暑期学校。该讲习班对智能材料的多场耦合理论研究领域现状与发展趋势进行了研讨,主要结论归纳为三个方面:智能材料及其电子装置的发展为多场耦合力学提出的挑战与机遇;用于新型存储器等相关器件的智能材料及其相关物理力学问题;器件微型化、集成化拓展了微电子、材料、力学交叉学科的发展空间。

[关键词] 多场耦合,智能材料,铁电存储器,铁电薄膜,集成

1 概况

为了培养“多场耦合理论与智能材料”领域的青年教师及研究生的创新意识,促进校际交流与合作,提高青年科研工作者的综合素质,2008年8月5—22日,由国家自然科学基金委员会、国家教育部、中国力学学会和中国材料研究学会共同主办,湘潭大学承办的2008年“多场耦合理论与智能材料”高级讲习班暨全国研究生暑期学校(以下简称讲习班)在湘潭大学举行。

本次讲课专家由18位在固体力学、材料物理与化学和微电子与固体电子学领域的学者组成。学习结束后,有160名考核合格的学员取得了由教育部统一印制的结业证书。

18位讲课专家就铁电、压电和光电子材料等智能材料的多场耦合理论、材料制备与性能以及器件应用等领域介绍了相关的理论基础和国内外的研究前沿以及固体力学、材料和电子科学交叉学科的新领域和新课题。现综述如下。

2 智能材料的多场耦合理论领域的现状与发展趋势

2.1 智能材料及其电子装置的发展为多场耦合力学提出的挑战与机遇

信息技术和集成微光机电系统的飞速发展,大

量采用智能器件,提出了多场耦合与细微信息结构力学等科学问题。当应力、应变或热与电磁行为出现强交互作用时,力学的规律对于智能与信息材料与结构设计就变得极端重要。人们在连续介质力学基础的基础上,发展建立了相变连续介质理论,对形状记忆合金的介观结构、铁电材料的畴结构及其翻转、铁磁形状记忆合金的畴结构及其演化等进行研究。压电/铁电材料、铁磁材料和形状记忆合金等功能材料在传感器、激励器、变压器以及智能结构等多个领域得到了广泛的应用,这些智能器件通常在电-力-磁-热耦合载荷环境下工作,也正是因为耦合效应,使相关的力学分析特别是三维分析变得十分复杂。这些结构元件和结构系统在外加磁场、电场环境中所发生的变形、断裂、接触、振动、失稳,以及层合板壳静动力响应,是相关设计中必须考虑的重要环节,而其工作可靠性是目前国内外十分关注的问题,也是智能材料力学和多场耦合力学所面临的挑战和机遇。

电子学的进步主要来自于人们在提高电路运行速度和集成密度上所做的各种努力,目的就是降低了电路的功耗并使显示系统能够拥有更大的区域范围。很多电子材料被制备成薄膜的形状,并放置于薄的基底片层上时,都具有良好的弯曲性。弯曲过程中这些活性材料所产生的应变能够很好地保持在诱发断裂的标准量级以下(约1%)。完

本文于2008年12月10日收到。

全拉伸性能是一个更具挑战的特性,也是器件的必备特性^[1]。常出现在许多半导体器件中多种应变的耦合,对其电学性质的影响,可提供很多设计器件结构的机会,这些新奇的结构可以对应变进行机械上可调的周期性变化,从而能获取不寻常的电学响应。该领域对于未来的研究而言,都将充满无限光明和希望^[2]。

2.2 用于新型铁电存储器的铁电薄膜及其相关物理力学问题

铁电存储器(FeRAM)与其他传统的半导体存储器相比,具有非挥发性、高写入速度、低功耗、低工作电压、高的抗疲劳特性、超高密度的理论存储容量以及优异的抗辐照性能,日益成为科技界、产业界和军事界等部门的研究热点。FeRAM 中铁电材料的选择是实现商业化应用的关键。对于 FeRAM 材料来说,最理想的性能是剩余极化大、居里点高、漏电流小且多次反转无疲劳现象。目前研究和使用的主要是铅基类铁电薄膜,在制备和使用的过程中,都会给环境和人类带来损害,而且存在疲劳问题。为了更进一步改善铁电薄膜的质量,特别是提高其耐疲劳特性,以满足铁电薄膜存储器的需要,并解决铅污染环境的问题,近年来人们一直在寻找新型的铁电薄膜材料。日本、韩国、中国、美国等国家的科技工作者对此做了大量研究工作。由于 BIT 薄膜材料剩余极化较小且耐疲劳性差,因而不能实际运用于铁电存储器。根据近几年的报道,用镧系稀土离子进行 A 位取代得到沉积于 Pt 电极上的掺杂 BIT 薄膜,具有较低的结晶温度、无疲劳,而且剩余极化得到了很大程度的提高,因而成为铁电材料研究的热点。要使镧系稀土离子掺杂 BIT 薄膜真正替代 PZT 应用于 FeRAM 中,还有很多问题有待解决。目前存在几个比较关键的技术问题:一是存在矫顽场高的关键问题,大的矫顽场将会限制集成铁电材料的应用;二是如何在较低的衬底温度下沉积高质量外延或择优取向薄膜,它关系到是否与目前的 CMOS 工艺兼容。三是存在疲劳、印记失效和保持性能损失的可靠性问题,而且关于这三种失效行为及机理的研究还相对较少。四是较难制备均匀性好的大面积铁电薄膜,这直接影响到器件的一致性、可靠性和存储密度。

在铁电材料的应用领域,膜/基结构是一种十分普遍的几何形态,因而引起了广泛的研究。一般来说,薄膜材料有着与之对应块体材料不同的性质。薄膜研究中的首要问题就是薄膜在制备过程

中受到基底机械约束而产生残余应力的问题。残余应力在薄膜的微观结构演变过程中扮演了重要角色。虽然一层沉积于基底上的极薄薄膜能够承受大的弹性失配应变,但是一旦厚度超过其临界值,膜/基体系会通过产生失配位错/失配孪晶、形成裂纹、引起表面不稳定、改变微观结构等形式来释放失配应变。铁电薄膜沉积在镀有金属电极的硅基底上,其中的裂纹问题是极其重要问题之一。理论上,弹塑性复合裂纹的剪切带模型可用来预测薄膜的裂纹行为,朗道-德文理论可用来研究不同失配应变下外延铁电薄膜的极化,以及外延铁电薄膜中退极化对极化态的影响。因此,人们可以利用薄膜应力优化极化结构和铁电薄膜性能。铁电薄膜材料及微器件的相关力学性能的特征是公认的疑难问题,传统的实验方法模型往往不能全面合理地描述物理现象,研究结果难以准确反映物理本质,实践指导能力较差。将压电本构理论引入膜/基体系,探求实验力学和近代物理测试技术表征铁电薄膜残余应力和界面结合强度,对模拟铁电薄膜电滞回线的传统方法模型进行改进,提出了双界面层模型来研究铁电薄膜及其层合结构原理性器件铁电性能、电学性能和力电耦合性能,以及保持性、印记和漏电流等失效行为,对解决失效问题具有理论指导意义。

2.3 器件微型化、集成化拓展了微电子、材料、力学交叉学科的发展空间

随着现代制备(生长)技术的发展,人们制备出了各种具有丰富和优异性能的新型低维材料如零维量子点、原子团簇、纳米粉体,一维量子线、纳米丝、纳米管、纳米超晶格,二维量子阵列、薄膜、涂层,以及一二维准晶等。这些材料大都表现出结构形态复杂、物理性能优异,对其生长规律和物理性能与其结构形态之间的机制和关系的研究一直吸引着材料、物理、力学、数学、机械、生物等领域的学者。由于低维材料与相应大块材料、基底材料性能相差较大,以及尺度效应等,现有的理论基础和实验方法对低维材料的研究不一定合适。因此,寻找适合于设计低维材料和预测低维材料力学性能又是当前材料和固体力学研究领域遇到的挑战。力学工作者被带入一个既非传统宏观,又非传统微观的科研处女地。纳米力学和低维材料力学的研究范畴到底是什么?如何提出全新的理论基础,即既非传统的宏观牛顿力学,又非传统的微观量子力学?人们从理论研究、跨尺度数值

模拟和实验表征技术方面对新型低维材料进行了深入的探索。

“低维材料力学——键弛豫”相关理论建立了键序缺陷与低维体系表面和界面力学性能之间的相互关系。从理论上建立了纳米固体的力、热、声、光、电、磁、介电及化学稳定性之间的关联性并把它们的尺寸效应统一归结为断键效应,发展了一套表征低维材料力学性能的变温、变压和变尺度下的力学性能的理论方法,并从实验上揭示了金属氧化成键四步动力学。通过实验研究制备出尺寸可控的复合薄膜,并在不同尺度、温度和压力下测试其力学性能,实现对低维材料宏观力学性能的本质掌握。非键及其组合的存在导致并形成了功能材料尤其是低维功能材料的一系列新特性,非键和断键的介入使得固体材料的行为变得异常复杂。非键的起因、作用及其研究引起了关注,人们强调从有关键和非键的形成、断裂、弛豫、振动和相应的电子转移、极化、局域化和高密度化等的动力学角度出发揭示和预测功能材料的宏观行为的必然性。

原子尺度的模拟在研究碳纳米管力学问题中得到了广泛的使用,但原子尺度的模拟受时间尺度(纳秒量级)和空间尺度(纳米量级)的限制。通过引入原子间的关系将有限元方法扩展到原子尺度有限元,可实现原子尺度离散结构与连续介质的无缝连接。连续介质方法在研究碳纳米管的力学问题中也有很多发展。这些方法大体上可分为两类。一类是将碳纳米管用弹簧、杆、梁、薄膜、板、壳等元件来构造,称为第一类连续介质模型。另外一类方法是基于原子势和碳纳米管原子结构的连续介质方法,可用来建立有限变形壳体理论,称为第二类连续介质模型。

实验力学所面临的是面对低维材料这些新的研究对象如何发展新的实验方法、研究新的测试技术以满足微/纳米结构及材料力学性能测量的需要。在结构研究方面要着重研究微/纳米结构的加载方法与变形测量方法;微米结构的超高频动力学特性试验方法;微区域微观演化的宏观加载环境控制技术;低维结构的实验方法与模拟技术;微小试件的微加载微传感测量方法,在材料研究方面着重研究由于纳米晶粒不断换位、晶界滑移、晶粒转动等新的形变因素所带来的诸如室温超塑性等新的材料现象和新的韧脆转变机制;碳纳米管高度的各向异性、微米纳米尺度块体材料与晶粒尺度相当所引起的非均匀

性和尺度效应;如比表面积极大而引起的表面能和表面层效应、摩擦、粘附力;电、磁、热、光、湿由于微/纳米尺度产生的不可忽视的效应;量子效应对材料破坏和极端变形等的影响等等。

3 固体力学、材料和电子科学交叉学科的新领域和新课题

通过国内外不同领域的科学家的联袂演绎和现身说法,学员们纷纷表示,这次是他们学生生涯中听过的最高级别的一门课程。因为:在一门课程中能够同时有这么多著名专家讲课、在一门课程中能够接触这么多力学、材料、电子等多学科的知识、在一门课程中能够领略如在国际最顶尖的国际期刊 *Science* 和 *Nature* 上发表较多论文的大师们由浅入深、风趣幽默的讲课风格、以及在一门课程中能够了解世界固体力学、材料和电子科学交叉学科的新领域和新课题等等都是第一次。尤其是最后一条,将引领他们步入以下诸多新领域和新课题。

随着材料学科和电子科学技术的迅速发展,具有结构形态复杂、物理力学性能优异的材料被不断制备出来,如零维量子点、原子团簇,一维量子线、纳米线、碳纳米管,复合结构纳米材料等等。随着对这些材料的深入研究,传统固体力学的研究范畴被大大拓展,新领域、新方向、交叉学科的新课题已经展现开拓“力学新边疆”的势头^[3]。例如对低维材料的研究使固体力学不只是局限于传统连续介质的思想,而且拓展到物质的微观领域,追求微观结构和宏观性能的本质关系;面对完全不同于传统材料如碳纳米管、薄膜等等这些新的研究对象,开始发展新的实验方法、研究新的测试技术以满足微/纳米结构及材料力学性能测量的需要;对于研究对象在空间尺寸可以从零点几纳米到数米量级,时间尺度可以从数 ps(皮秒=10⁻¹²秒)到数年的微结构的演化问题,以及相对应的宏观性能与其微结构之间的关系这样一个跨尺度的研究不仅拓展了固体力学的研究领域,而且真正将材料学科、物理学科、数学学科、力学学科和电子科学技术紧密地联系在一起;“厨房炒菜”式材料制备的方法被打破,人们开始理性地从材料的微观结构、宏观性能等多方面进行材料的设计;固体力学学科在当今的信息技术、集成微光机电系统飞速发展中也扮演了十分重要的角色。从这次论坛的一些报告的题目中就可以看出开拓“固体力学新边疆”的一些发展势头:智能材料的介观理论,

断键与非键电子学的理论,纳米热力学理论,畴与畴界对智能材料功能特性的贡献,电磁固体在耦合场下的变形与断裂,功能铁磁材料的变形与断裂行为,铁电薄膜的断裂与极化,光电子材料的空间红外探测,碳纳米管复合材料的尺度力学分析,铁电薄膜材料的制备与物理性能,多元氧化物薄膜的生长,铁电薄膜存储器的应用,波形器件可延展性薄膜的屈曲等等。

参 考 文 献

- [1] Dahl-Young Khang, Hanqing Jiang, Young Huang et al. A Stretchable Form of Single-Crystal Silicon for High-Performance Electronics on Rubber Substrates. *Science*, 2006, 311:208—212.
- [2] Dae-Hyeong Kim, Jong-Hyun Ahn, Won Mook Choi et al. Stretchable and Foldable Silicon Integrated Circuits. *Science*, 2008, 320:507—511.
- [3] 周益春. 材料固体力学(上、下册). 北京:科学出版社,2004.

ADVANCES IN MULTI-FIELDS COUPLED THEORY AND INTELLIGENT MATERIAL

Zhou Yichun¹ Fang Daining² Zheng Xuejun¹ Wang Jinbin¹

(1 Key Laboratory of Low Dimensional Materials and Application Technology (Xiangtan University),

Ministry of Education, Xiangtan, Xiangtan 411105;

2 School of Aerospace, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract The 2008 summer school of graduate students in China, which is named as “multi-fields coupled theory and intelligent material”, is reported in this paper. The status and trends of research fields in multi-fields coupled theory for intelligent material are discussed, and the main conclusions are as follows. The development of intelligent material and electronical devices provide the challenge and chance to the multi-fields coupled mechanics. Intelligent material such as ferroelectric thin films are used and there are some related physical and mechanical problems. The intersected subject of microelectronics, material science, and mechanics are developed by the minuteness and integration of components and devices.

Key words multi-fields coupled, intelligent material, feRAM, ferroelectric thin film, integration

· 资料 · 信息 ·

美国《科学》杂志刊登我国动力学研究领域的重要研究进展

2008年10月24日出版的美国 *Science* 杂志上刊登了我国大连化学物理研究所杨学明研究员与合作者在 $\text{Cl} + \text{H}_2$ 反应的非绝热动力学研究方面取得的重要进展,这一成果解决了一个长期以来极具争议性的 $\text{Cl} + \text{H}_2$ 反应中激发态和基态相对反应性的问题,在非绝热过程动力学研究中具有重要的学术意义。

氯加氢反应是一个重要基元化学反应,而氯原子自旋-轨道激发态的反应特性一直是科学家们关注的热点。在早先的实验研究中,科学家们发现即使在很高的碰撞能量下氯原子自旋-轨道激发态的反应性要比基态高很多,这一实验结果与当今最为精确的动力学理论结果有非常大的差异,对于波恩-奥本海默近似在高碰撞能下的有效性提出挑战,使得 $\text{Cl} + \text{H}_2$ 反应的非绝热动力学研究成为一个备受关注的研究课题。

杨学明领导的实验小组利用实验室自行研制的里德堡态氢原子飞行时间谱-交叉分子束仪器,对氯加氢的反应进行了精确的交叉分子束实验研究,测

量了基态和激发态氯原子与氢分子反应的相对微分截面。在低碰撞能下,他们发现氯原子自旋-轨道激发态的反应性与基态的相当,这一结果说明波恩-奥本海默近似在这一反应中在低碰撞能时是失效的。而当碰撞能增加时,他们发现氯原子自旋-轨道激发态的反应性与基态的相比变得越来越小,这说明波恩-奥本海默近似在这一反应中在高碰撞能量时是有效的。与此同时,杨学明的合作者美国马里兰大学 Alexander 教授与同所张东辉教授、南京大学谢代前教授等人合作在理论上开展了详细的研究,在多个耦合的精确势能面上进行全量子散射的动力学计算,理论计算结果与实验结果吻合相当好。

杨学明研究员曾获得了国家自然科学基金杰出青年基金、创新研究群体基金和重大国际合作项目等资助。

(化学科学部 杨俊林 高飞雪 供稿)