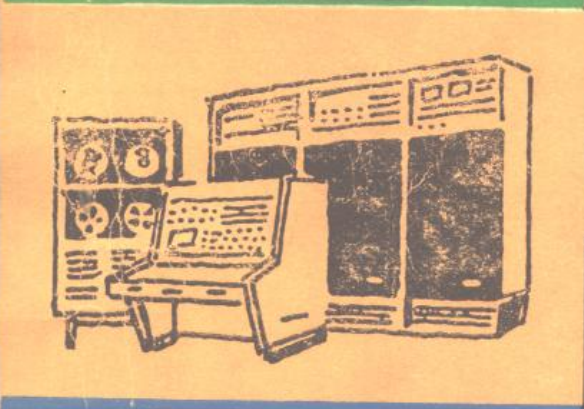
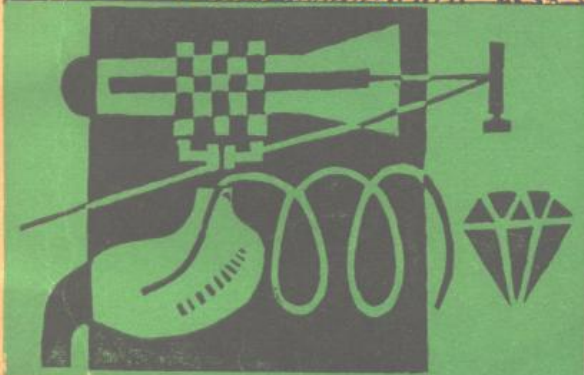
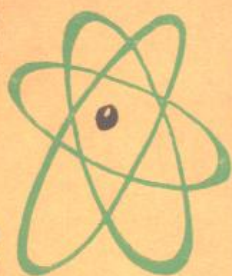


新技术普及丛书

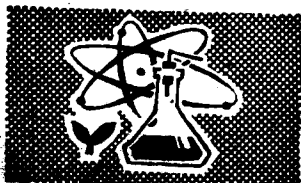


无机功能材料

李培俊 编写

上海科学技术出版社

71.2241
269



新技术普及丛书

无机功能材料

李培俊 编写

24547/03

上海科学技术出版社



新技术普及丛书

无机功能材料

李培俊 编写

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海中华印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 6 字数 129,000

1981 年 4 月第 1 版 1981 年 4 月第 1 次印刷

印数 1—7,000

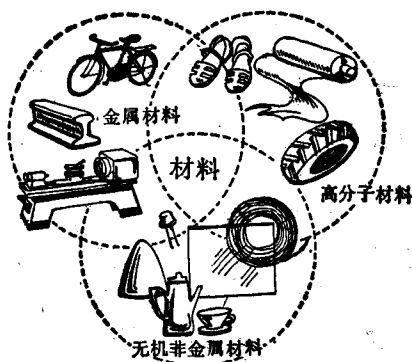
书号: 15119·2122 定价: (科三)0.50 元

写在前面

人们常常可以听到“巧妇难为无米之炊”这句俗语。再巧的媳妇没有粮食也做不成饭,这个简单的道理,说明了人类在生活和生产过程中离不开“材料”这个必需的物质基础,说明了“材料”对发展工业、农业、国防、科学技术和提高人民生活具有重要意义。

目前,世界上材料品种繁多,真是琳琅满目;用途广泛,更是不胜枚举。尽管材料是这样五花八门,但俗话说得好:“物

以类聚”,我们可以按照它们本性的不同,把浩瀚的材料世界粗粗地分为金属材料、高分子材料和无机非金属材料三个大家族。金属材料是人们比较熟悉的,例如金、银、铜、铁、锡,它们都带有闪闪发光的金属光泽,汉字中带“金”字



偏旁的元素大都是属于这一类的,当然还包括由它们构成的各种合金材料。五颜六色的塑料、橡胶,以及“腈纶”、“涤纶”……之类的化学纤维等就构成了高分子材料这个大家族。这个大家族的成员都有一个共同的特点,就是每个分子都很

大,按化学上的说法——分子量大,因此就叫它做“高分子”,又因为它们都是用人工方法合成出来的,所以又叫合成高分子。在材料世界中还有一大类材料,它们既不是高分子材料,又不是金属材料,我们就统统把它们称为无机非金属材料。例如装在窗户上的玻璃,作碗碟用的陶瓷,涂在脸盆上的搪瓷,制作收音机里晶体管用的硅单晶等,都是。

翻开人类文明的历史,可以发现人类对材料的取得与使用是同社会生产力和科学技术水平密切相关的。最初人类主要是从自然界的天然产物中获得生活和生产所需要的材料,即依靠自然界的恩赐。古时候用石头制成的工具虽很粗糙,但它的制作和使用在人类发展史上却是一件划时代的大事。制陶术的发明,帮助人类解决了烧煮食物和储藏食物的问题。后来,人类懂得了使用铜、铁等金属材料,在化学和冶炼技术的推动下,一系列金属和合金材料相继问世,大大促进了社会生产力的发展,钢铁已成为现代工业的重要支柱。随着近代合成化学的发达,人们又用人工的方法合成出形形色色的高分子材料,特别是近二、三十年来,在古老的陶瓷、玻璃的基础上,新一代的无机非金属材料异军突起,成为现代尖端技术的宠儿。因此,材料在人类社会的进程中,在发展科学技术和提高生产力方面是立下了赫赫功勋的。

现代新技术的发展与材料更是休戚相关。二十余年前曾经轰动全世界的英国新设计的彗星式喷气飞机从一万米高空突然坠入大海,查其原因,就是由于制造飞机用的金属材料经不起“考验”,产生“疲劳”而使机身炸裂。这种由于材料引起的罕见的大事故和试验失败的事例还是不少的,它造成了几十座铁桥突然折坠,几百艘轮船断裂报废,人造卫星的坠落等等。相反,新材料的问世往往给新技术带来突破。二十多年

前超纯半导体单晶硅材料的出现，促进了电子工业的突飞猛进。早在一九一一年就已发现的超导现象（即在低温下金属的电阻几乎为零，能承载非常大的电流），在理论上阐明了将发电机的重量减轻百分之九十左右的可能，可是由于一直缺乏可供实用的材料而无法实现，直到六十年代由于铌锡合金超导材料的出现，才使超导技术付诸实用。长寿命半导体激光器和低损耗石英光导纤维材料的出现，使激光通信的实现指日可待。

人们要应用材料就必然要对各种材料的性质进行研究，摸清它们的“脾气”。开始时，人们对材料的了解还仅仅是停留在一些表面现象上，例如材料的硬软、导热性的好坏、透光能力的大小、材料能承受压力的高低等等。后来，近代化学、物理学进展了，许多新式的精密测试仪器研制成功了，使人们对材料的研究进入了分子、原子甚至更小粒子的微观世界，例如现在就可以采用电子显微镜来拍摄某种材料的分子结构照片，可以直接看到直径仅为一点几埃（一埃等于千万分之一毫米）的原子图象。各种极端技术的发展，例如摄氏零下二百七十多度（接近绝对零度）的超低温，几千万度的超高温，十亿万分之一毫米汞柱高的高真空，几百万个大气压的超高压等，则为深入了解物质在极端条件下的变化规律，进一步弄清材料内部的底细提供了强有力的手段。

另外，材料的制备技术也是日益高超。人们已经能够制造杂质含量小于亿万分之一的超纯材料，颗粒尺寸只有零点几微米（1微米等于百万分之一米）的超细粉料；以一个原子层一个原子层地进行生长的薄膜材料；直径比头发丝还要细得多的纤维状材料；还能把几种材料组合起来相互取长补短，构成性能特殊的复合材料。人们甚至远离地球来到了天空实

验室，在那儿制得了地球上难以得到的高纯度的金属和十分完美无缺的晶体。

总之，材料研究已经形成了一门专门的学问，叫做材料科学，这是一门新兴的边缘学科，它还很年轻，但处于迅猛发展之中。

现代新技术诸如空间、能源、电子计算机、激光、红外等技术对材料的要求远远超出了结构材料的范围，也就是说不单是利用材料的强度等特性来满足工程结构上的需要，而是对材料提出了许多特殊的功能性要求，这往往只能通过光、电、声、磁等在材料中的相互巧妙的作用才能达到。我们把具有这些特殊性能的材料叫做功能材料，以区别于结构材料。

本书就是从新技术角度出发来介绍无机功能材料，采取以材料为主的编写方式。由于功能材料名目繁多，本书不可能包罗万象，只能选择一些典型的新型的材料加以介绍。本书的第一部分介绍人工单晶功能材料。晶体过去人们只是用它来作为装饰的珍品，皇冠上的宝石、戒指上的钻石都是用天然出产的绚丽多彩的晶体做成的，后来人们发现晶体还有许多奇特的性质，并且用人工方法制造了许多自然界没有的或性能优于天然出产的晶体材料，这时晶体便开始跨进了现代技术的大门，发展成为一类重要的材料。从本书将要介绍的电子、激光、声表面波、电子计算等新技术用的人工单晶就可清楚地看出这一点。

第二部分介绍新型无机玻璃。提到玻璃，在人们脑海里就会浮现出一块块清晰透亮的东西。其实玻璃不只具有良好的透光本领，而且许多新型无机玻璃还具有很好的功能特性，成为发展新技术必不可少的重要材料。例如能随光变颜色的光色玻璃，具有半导特性的玻璃半导体，“千疮百孔”的微孔玻

璃,后起之秀的金属玻璃,激光通信用的光导玻璃纤维等等。

激光全息照相是一种崭新的摄影技术,它在干涉计量、无损检测、信息处理等方面已获得广泛应用。本书第三部分主要介绍激光全息摄影技术的某些应用及它所采用的特殊的感光底片——无机光信息存储材料。

陶瓷材料也早已跳出了制造碗碟坛罐之类的生活小圈子。它除由于耐高温、耐腐蚀、耐磨擦、强度高可作为结构材料外(当然陶瓷的致命弱点脆性尚待人们去克服),也能做成很好的功能材料。在本书第二部分中介绍了透明陶瓷,第四部分将重点介绍另一类功能陶瓷材料——固体电解质材料。

第五部分讲的是感觉材料与人工感官。人依靠眼耳鼻舌身来感受外界信息,而人工感官不仅能在人不能到达的地方或者对人有危险的场合起到人的耳目作用,还能突破人的生理界限感受人的感官所不能感受到的外界信息,有效地延伸了人的感官,丰富了人对外部世界的认识。本书介绍几种制造千里眼、电子鼻、人工耳等用的无机功能材料。

在底材上面采用特殊的工艺加涂一层薄薄的材料就构成了各种各样的涂层。涂层材料可以是有机材料,也可以是无机非金属材料。在本书最后一部分中将介绍加涂无机非金属材料做成的功能性涂层,如用于太阳能利用的采光涂层,宇宙飞行器用的温控涂层,远红外辐射涂层等。

半导体材料虽也属于无机功能材料的范畴,但在其他书中介绍得比较多,所以本书只有很少篇幅涉及。

这就是本书作者所要向读者介绍的大致内容,不妥当的地方希望读者批评指正。

编 者

目 录

写在前面

人工晶体显神通

- 一. 红宝石放异彩1
- 二. 蓝宝石显本领8
- 三. 指挥激光行动的晶体12
- 四. 表面的波23
- 五. 电子手表为什么这样准?29
- 六. 小小磁泡威力大34
- 七. 奥妙的光学小天地40

五光十色的玻璃世界

- 八. 能“察颜变色”的玻璃46
- 九. 玻璃迈进了半导体行列50
- 十. 纤纤银丝妙用多58
- 十一. “千疮百孔”的玻璃68
- 十二. 玻璃与陶瓷的混血儿73
- 十三. 后起之秀——金属玻璃80

在“激光存储”的大家庭里

- 十四. 一张奇怪的照相86
- 十五. 汉字仓库91
- 十六. 电脑的活账本95

35863

· 1 ·

十七. 光信息处理的尖兵.....	99
-------------------	----

“固体电解质”的子子孙孙

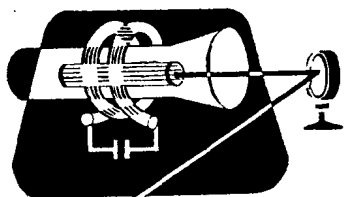
十八. 奇怪的导电固体	104
十九. 燃料电池的心脏	108
二十. 导电陶瓷的新“贡献”	113
二十一. 从没有辫子的无轨电车说起	118
二十二. 分析化学的一朵新花	125

“感觉”材料与人工感官

二十三. 从人工感官说开去	130
二十四. 红外眼睛与X光眼睛	133
二十五. 电子鼻	143
二十六. 人工耳	148
二十七. 干湿“裁判员”	153

无机涂层大有可为

二十八. 我们向太阳招手——采光涂层	157
二十九. 巧妙的隐身法	162
三十. 卫星的外衣	167
三十一. 节电标兵	172
结束语	177



一、红宝石放异彩

激光技术是六十年代初发展起来的一门新兴科学技术，它的出现开拓了光为人类服务的新天地，标志着人们掌握和利用光波进入了一个新阶段。

激光是一种“特殊”的光线，具有普通光线所没有的许多特点：亮度高、颜色纯、方向性好等。

亮度高 亮度是发光体发光能力的标志，一个强的光源发出的光会使人的眼睛“刺激”得睁不开。烈日当空，如果正视太阳的话，会使人感到吃不消，而激光的亮度竟比太阳表面的亮度还要高出 100 亿倍以上。如果把激光聚集成极小的光点，在焦点附近能产生几万度到几百万度的高温。激光这一特性已经在许多方面得到了应用，如对难熔金属、玻璃、高温陶瓷、半导体、宝石、钻石等的打孔、切割、焊接等。

颜色纯即单色性好 白光通过一个玻璃棱镜能分成红、橙、黄、绿、青、蓝、紫各种颜色，这不同颜色的光都是不同波长的电磁波，而即使是一种颜色的光实际上包含着一定宽度的波长范围，也叫做谱线宽度。如果这谱线宽度愈窄，我们就说这光源的单色性愈好，在激光问世之前，即使是单色性最好的光源——氪⁸⁶灯，其谱线宽度也达 0.0047 埃，而激光器所发出的激光的颜色是很纯的，如氦氖激光谱线宽度只有一千万

分之一埃,也就是它的单色性比氪灯提高了十万倍,激光的单色性好,就使它成为一把很精密的标准尺子,可用来进行长度等精密测量。

方向性好 普通光源是向四面八方杂乱无章地发光的,而激光器则是沿一定的方向向外发出很细的光束。打个比方,普通光源的发光好象是一群顽皮的孩子从一处向四面散开去,而激光光束却象排着整齐队形似地朝一定方向行进(图1-1),因此激光束即使传播了很远的距离,也几乎不发散。例如将激光束射向月球,这束光线在月球上散开的面积,其直径也不过几公里,这比目前最好的探照灯系统的发散程度小几百倍。激光的这个特性是很有用的,譬如开凿隧道、建筑大厦、铺设管道等都少不了一根基准线,激光准直仪用细的激光束作基准线,就避免了过去采用线或金属丝时出现的松弯情况,从而保证了准直的高度精确性。

相干性好 我们知道,在一般情况下,发光体中的粒子发

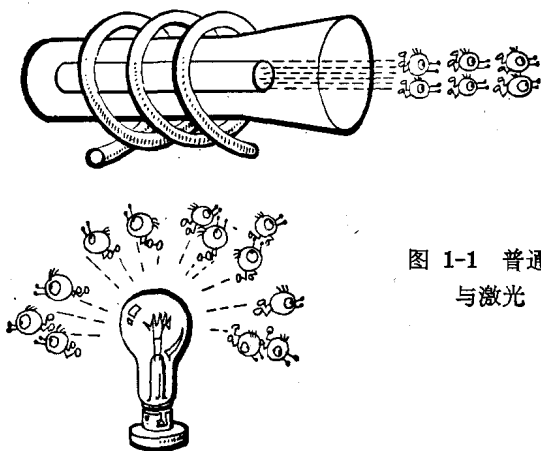


图 1-1 普通光
与激光

光时彼此是杂乱无章互不“搭界”的，所以普通光源发出的光不仅波长各不相同，而且彼此间没有固定的相互关系，在物理学上叫做“相干性”差，而激光束好像是接受检阅的仪仗队一样，激光束中的发光粒子不仅“队形整齐”，而且“步调一致”，所以激光的相干性是很好的，这也是激光区别于普通光的重要标志。许多场合例如干涉度量、全息照相、光学信息处理等都需要这种很好的相干光源。

要做成一个激光器离不开下面三大件，即工作物质、激励系统和光学共振腔。工作物质可以是固体、液体、气体，因为它是激光器的心脏部分，所以人们有时也用工作物质的名字来称呼激光器。激励系统是为激光器提供能量的来源，可以用光来激励的，也可以是用电能、化学能等来激励。光学共振腔的作用是为激光的产生提供一个有利的空间环境。

目前研制的激光器有几百种之多，有固体激光器、气体激光器和液体激光器，1960年诞生的世界上第一台激光器就是采用红宝石晶体作工作物质的固体激光器，至今以晶体材料为工作物质的激光器在应用与研究中仍占有重要地位。

这里我们着重谈谈固体激光器中用的晶体工作物质它就是一类无机功能材料。到目前为止已经对近百种人工晶体进行了激光性能的研究，但真正得到实际应用的为数不多，这是因为对晶体材料的要求比较苛刻，不仅要求它具有良好的发激光的特性和热学性能，而且要容易用人工的方法培育出一定尺寸的晶体来，如果晶体的生长很困难，那性能再好也无法实际应用。目前用得最多的要数红宝石即掺铬的氧化铝单晶体和掺钕的钇铝石榴石单晶体。这里的氧化铝晶体和钇铝石榴石晶体是构成晶体工作物质晶格的主要成分，叫做基质晶体。此外在基质晶体中还要掺一点杂质，例如红宝石中就掺

了一点铬离子, 钇铝石榴子石中要掺一点钽离子, 掺入的铬离子或钽离子叫做激活离子。基质晶体的作用是为激活离子提供一个合适的环境, 使它有可能发出所需要的光。

红宝石是掺铬的氧化铝单晶, 由于掺入铬离子以后, 铬离子(Cr^{3+})部分地取代了氧化铝晶格中的铝离子(Al^{3+})而使晶体带红色, 因而人们把它叫做红宝石, 并且随着铬离子浓度的增加, 颜色由浅变深。作为激光工作物质用的红宝石晶体铬离子的含量一般在 $0.05 \sim 0.1\%$ (重量百分数) 之间。乍一听, 红宝石好象很陌生, 其实手表里面的一颗颗红色闪闪发亮的小玩意儿, 就是用红宝石晶体加工成的钻。人们利用红宝石晶体的硬度、耐磨等特性来制作手表、仪表的微型轴承, 后来, 人们又发现它还有能产生激光的本领, 于是顿时身价百倍, 用它

做成的激光器发出的是波长为 $6943 \text{ \AA}$ 的红色激光, 红宝石作为能发出可见光区激光的材料, 至今仍不失为一种有价值的晶体工作物质。

红宝石晶体通常是采用古老的焰熔法(图 1-2)进行生长的, 料斗中装着高纯度氧化铝细粉, 小锤周期性地敲打料斗, 使粉料下落进入氢氧气混合燃烧的高温区 (2000°C 以上), 这时粉料熔化成小液滴, 掉落在支座上, 支座缓慢向下移动, 随着时间的推移, 晶体就逐渐生长,

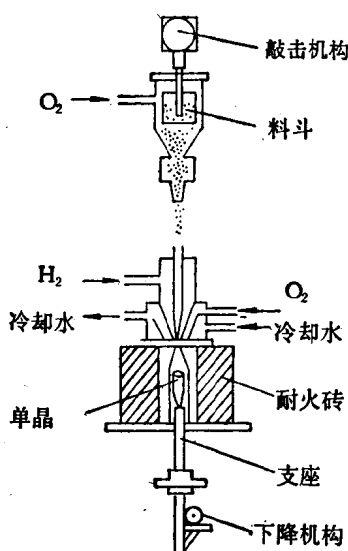


图 1-2 焰熔法生长红宝石晶体的装置

这种方法所用的设备简单,晶体生长速度快,所以仍是目前生长高熔点晶体时采用的一种方法,不过它也存在着一一些缺点,如加热源采用氢氧焰,温度难于稳定控制,因此长出的晶体光学质量较差,晶体中存在着较大的残余应力,所以晶体生长后必须经过退火处理,尽可能地消除应力和缺陷,方能进行加工。

此外人们也采用了引上法来生长红宝石单晶,这种方法得到的晶体的光学质量较好,但也有缺点,主要是铬离子浓度分布不均匀,还有坩埚材料的金属颗粒会跑到晶体中去,使晶体污染。

用人工方法培育的掺钕钇铝石榴石晶体,它的分子式为 $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$,颜色微带紫红,晶莹发亮,逗人喜爱,它也是一块能发激光的“宝石”,在激光性能上到目前为止还没有一种晶体能全面地胜过它,它能发出几种波长的激光,最强的是波长为1.06微米的红外激光。

这种晶体通常采用一种叫做引上法的方法生长的(图1-3)。用钼片或铌金做成的坩埚中装入高纯原料,用电阻(或高频)加热的方式使原料熔化,然后把籽晶浸入熔体中,再缓慢地把籽晶向上提,于是从籽晶出发晶体就逐渐长大。要得到一颗高质量的晶体并不是一件轻而易举的事,例

如掺杂离子浓度的选择要恰当,要有良好的各种生长条件,如要有一个合适的炉温场分布、合适的籽晶提拉速度和旋转速度等,并且这些条件在整个生长过程中要保持稳定,有时甚

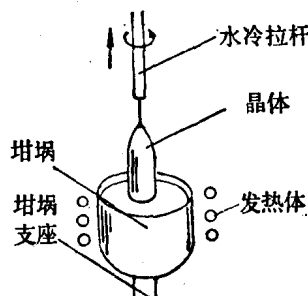


图 1-3 引上法生长单晶的装置

至因坩埚材料的金属颗粒跑到了晶体中污染晶体，也会成为影响晶体光学质量的一个大问题。

利用玻璃纤维来进行激光通信的所谓光纤通信（详细情况将在第十节中介绍）需要微型激光器作光源。在这方面，采用得比较多的是发光二极管和半导体激光器，不过人们也研究了一些适合作微型激光器工作物质用的晶体材料，譬如磷酸盐、硼酸盐、钨酸盐一类的晶体。这又是一类新型的无机晶体功能材料。这些晶体中也含有激活离子如钕离子，不过它不象上面讲到的钇铝石榴石晶体那样，钕离子只是作为微量杂质掺入到晶体中去，而是作为晶体的一个成分。一般它的浓度要比钇铝石榴石晶体中高几十倍，这样它发激光的本领显然就大得多，因此只要用几毫米大小的一片这种晶体就能够发出足够强的激光来。此外，它还具有发出的激光颜色比较纯，光束的发散程度小等优点，所以是一种有希望的做微型激光器的材料。

具体说来，例如磷酸钕锂晶体，分子式为 $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ ，是一种浅紫色的透明晶体。把碳酸锂、氧化钕、磷酸氢铍等原料配好后放在铂坩埚里加热到 1000°C 左右，将插入的一个籽晶慢慢地往上拉，便在籽晶上长出晶体。

上面介绍了晶体激光工作物质，在固体激光器中还有一类是采用玻璃做工作物质的，这种激光玻璃也是无机功能材料，我们在这里也顺便谈一谈。

提起玻璃激光器，就必然讲到核聚变反应，因为核聚变反应迷人的前景吸引着人们去研究这类激光器，核聚变反应被认为是人类解决能源问题的一条重要途径。然而人类至今还没有实现受控核聚变反应，氢弹爆炸虽是一种核聚变反应，但它的能量是一下子释放出来的，很难被人控制起来加以利用，

而且氢弹引爆还要靠一颗小型原子弹，或多或少会带来污染问题。核聚变反应的主要燃料氘在海水中是取之不竭用之不尽的。但要使氘产生聚变反应，必须首先使其加热到一亿度以上的高温，因此有人把希望寄托在高亮度的激光上，用它来实现热核反应的“点火”，即先把氘氚热核燃料做成比菜子还小得多的小丸，有的还把这种小丸做成空心的，在这中间放进一些核裂材料铀²³⁵或钚²³⁹，小丸依次放进“微爆室”后，用几千焦耳到几万焦耳的大功率激光束，从四面八方对小丸照射，强大的光脉冲能在不到十亿分之一秒的极短时间内，使小丸迅速汽化和向心爆炸而达到超高温、超高压，从而实现受控热核聚变反应。

为了得到这样高功率的激光束，对固体激光器来说，相应地就需要大尺寸的均匀的工作物质，这时人们就想到了玻璃材料。据报导，目前正在试制一种特殊的氟化钡激光玻璃，用它制造了额定功率大于40贝特瓦（一贝特瓦等于一千万亿瓦）的实验激光器。当然这种玻璃激光器除了在攻克“聚变反应”堡垒中发挥威力外，还可用于其他如激光焊接、打孔等场合。

激光这门崭新的技术正在得到愈来愈广泛的应用，作为光源的激光器也在不断地增添着新的品种，在数以百计的激光器中，固体激光器仍占有重要的地位，材料科学家们正在致力于探索新的发激光的“宝石”，可以相信通过他们的辛勤劳动，必将取得丰硕的成果，激光“宝石”将放出更加绚丽的光彩。