

WUJI CAILIAO KEXUE

无机材料科学

〔日〕足立吟也 编
岛田昌彦

化学工业出版社

71.2241
271

无机材料科学

[日] 足立吟也 编
岛田昌彦

王福元 李玉秀 译

zks47/04



本书对近年来为人们所逐渐重视的、代表材料学科中新方向的各种无机材料如半导体材料、介电陶瓷、陶瓷发动机材料、生物陶瓷、固体磁性材料、固体电解质、光导纤维、人造宝石、固体发光材料等的性质、制造工艺和应用等，从固体科学的角度进行了阐述，并在此基础上着重讨论了电子和离子在固体中的运动。如对晶格缺陷、能带、激光原理都作了简要的介绍。此外还对玻璃及陶瓷烧制品、一些金属和催化剂、敏感材料等的制造要点和注意事项也予以说明。故可作为生产和研究无机材料的工程技术人员以及高等学校教师、学生等对固体化学、材料科学感兴趣的人们的一本有益的参考书。

足立吟也 島田昌彦 编
無機材料科学
化学同人 1982年第一版
无机材料科学
王福元 李玉秀 译
责任编辑：骆文敏
封面设计：季玉芳

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本 850×1168 $1/32$ 印张 5 $1/4$ 字数 134千字 印数 1—2,520

1988年1月北京第1版 1988年1月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-0053-7/TQ·15 定价 1.35元

序

可以说现在人类又进入了一个新石器时代。这是由于以陶瓷为代表的无机材料的开发取得迅速进步的结果。目前,虽然仍有不少金属或高分子产品,但不断被性质更好的无机材料所代替。

本书试图对代表新方向的无机材料进行阐述,并使其成为大学3~4年级学生的教科书或参考书。到目前为止,尽管以“无机材料科学”为题材的优秀参考书已出版了不少,但由于如下原因,我们还是特意写了此书。

1. 采用“材料科学”的体系。正如在第一章所述,所谓材料科学就是材料工艺过程中的学问。即要使物质变成人们所想要的东西——材料时,应使物质具备哪些必要的性质。此外,还须研究由原料如何制成材料的学问。到现在为止,这方面的书籍中,多在固体物理学方面作了一些浅显的解释,或在玻璃以及其它陶瓷制品的性质和制造方法的工艺中给以说明。材料,特别是无机材料,由于大部分是固体状态,所以从固体的立场出发,研究材料的性质是具有深远意义的。然而,描述、解释固体的物性并将其在材料中展示是其它学科的内容。另外,无机材料不仅研究玻璃和陶瓷这类烧制品,同时也包含一部分金属和催化剂的内容。因此,所谓无机材料科学就是一方面收集和整理那些具有无机物质特有的优良性质的有用材料的知识;另一方面研究如何实现使无机物质具有人们所要求和期望的各种性质。

2. 在本书中尽量选用常遇到的,而且又是近年来为人们所重视的各种材料,并着重性质和制造过程的阐述。例如在磁性材料中,从磁带、介电材料中,从煤气灯的打火装置中选取题材。另外,也列举了固体电池、光导纤维、陶瓷发动机等,这些不仅作为论题,而且在讨论固体电介质时,还讨论了晶格缺陷;讨论光导纤维时,讨论了光和玻璃的相互作用;讨论陶瓷发动机时,也

同时讨论了材料的破裂和防止办法以及新陶瓷的应用等，并把这些都作为重点学习的对象。

通过本书，如果能使人们对我们周围的无机材料的重要性有所认识的话，我们将感到幸运。

另外，在本书中从计划到完成的整个期间，一直得到大阪大学的盐川二郎和小泉光惠两位先生的热心鼓励，同时也得到化学同事平林央氏从始至终的帮助，在此表示衷心的感谢。

足立吟也

岛田昌彦

1982年夏

执笔人（按五十音顺序）

- 足立吟也 大阪大学副教授（工学部）工学博士
（承担第1,2,9章）
- 荒川刚 大阪大学助教（工学部）工学博士
（承担第5章）
- 岩见基弘 大阪大学讲师（工学部）工学博士
（承担第3章）
- 小野寺昭史 大阪大学副教授（基础工学部）理学博士
（承担第14章）
- 佐藤峰夫 高知高等专门学校助教 工学博士
（承担第6章）
- 岛田昌彦 大阪大学副教授（产业科学研究所）理学博士
（承担第1,2,12章）
- 新池孜 大阪牙科大学讲师 工学博士
（承担第15章）
- 高须芳雄 山口大学副教授（工学部）工学博士
（承担第8章）
- 高野干夫 甲南大学副教授（理学部）理学博士
（承担第4章）
- 永井宏 大阪大学副教授（工学部）工学博士
（承担第11章）
- 南努 大阪府立大学副教授（工学部）工学博士
（承担第10、13章）
- 山本直一 京都大学副教授（教育部）理学博士
（承担第7章）

目 录

第一章 无机材料科学的基础	1
1.1 什么是无机材料.....	1
1.2 从原料到材料——化学工艺和材料工艺.....	3
第二章 无机材料过程	5
2.1 由硅砂制单晶硅.....	5
2.2 原料和精制.....	6
2.3 培养单晶.....	7
2.3.1 溶液法.....	8
2.3.2 熔融法.....	8
2.4 非晶态固体的制造.....	10
2.5 多晶体的制造.....	10
第三章 电子在固体中的运动——半导体	13
3.1 微型电脑的电能.....	13
3.2 能带.....	13
3.2.1 孤立原子接近到 10^{-10}m 时的状态.....	13
3.2.2 在无限广阔的自由空间里电子的能量.....	15
3.2.3 在原子作周期性排列的晶体中, 电子的行为.....	16
3.2.4 金属、半导体、绝缘体.....	19
3.3 半导体中的电子.....	20
3.3.1 有效质量和空穴.....	20
3.3.2 不含杂质的半导体和含极少量杂质 (在 10^{-4} 以下) 的半导体.....	22
3.4 半导体的行为.....	24
3.4.1 在半导体上加外电场.....	24
3.4.2 半导体中电子和空穴的数目.....	24
3.4.3 在半导体中载流子移动的难易.....	26
3.4.4 载流子的湮没——陷阱.....	27
3.4.5 热电效应和光传导.....	27

3.5. 二极管和晶体管	28
3.5.1 p-n结, 金属-半导体结	28
3.5.2 晶体管	30
3.6 晶体管的制造	31
3.7 非晶态半导体	32
3.7.1 非晶态物质的能带结构	32
3.7.2 非晶态硅	33
参考书	34
第四章 固体中电荷的偏离——介电陶瓷	35
4.1 现代打火石	35
4.2 陶瓷电容器	36
4.3 钛酸钡	38
4.3.1 尖晶石结构	38
4.3.2 钛酸钡的介电性	39
4.3.3 钛酸钡电容器的制造	41
4.4 强介电性和压电性	42
4.4.1 钛酸钡的强介电性	42
4.4.2 钛酸钡的压电性	44
参考书	45
第五章 气氛和固体表面的关系——半导体气体敏感器	46
5.1 狗的嗅觉和气体探测	46
5.2 气体在半导体表面的吸附和电导率变化	46
5.3 气体敏感器的构造	48
5.4 其它类型的敏感器	50
参考书	50
第六章 固体中离子的运动——固体电解质和晶格缺陷	51
6.1 电解质	51
6.2 固体电解质的结构及性质	52
6.2.1 固体内离子的移动	52
6.2.2 稳定氧化锆的导电机构	55
6.3 氧浓度测定原理	57
6.4 固体电解质在电池中的应用	59
6.4.1 燃料电池	59
6.4.2 常温型固体电解质电池	60

6.4.3 蓄电池	61
参考书	62
第七章 磁性——磁石的构造	63
7.1 磁石和人们	63
7.2 物质的磁性	63
7.2.1 原子的磁性	63
7.3 反磁体和顺磁体	65
7.4 强磁体和反强磁体	67
7.5 磁化过程和磁滞	68
7.6 铁氧体磁石	71
7.7 钐-钴 (SmCo_5) 磁石	74
7.8 磁带和录音	75
参考书	76
第八章 固体表面的功能——吸附剂和催化剂	77
8.1 硅胶	77
8.2 固体的表面结构	77
8.3 吸附现象	79
8.4 吸附剂	82
8.5 催化剂	84
参考书	78
第九章 固体冷光——荧光灯和激光	88
9.1 荧光灯	88
9.2 固体发光	89
9.2.1 发光装置	89
9.2.2 能量转移	90
9.2.3 浓度消光和温度消光	92
9.3 彩色电视中的荧光体	93
9.4 荧光体的制造	93
9.5 激光	94
9.5.1 光通讯和激光	94
9.5.2 普通光和激光	94
9.5.3 激光原理: 诱导发射和光增幅	94
9.5.4 宝石激光器	96

9.5.5 半导体激光器	97
参考书	98
第十章 固体的光学性质——光导纤维	99
10.1 光导纤维	99
10.2 光的反射、折射和吸收	100
10.3 光导纤维的结构	101
10.4 玻璃的制造和特性	103
10.5 超高纯光导纤维的制造	107
参考书	110
第十一章 金属的机械性质——铁和钢	111
11.1 金属制品	111
11.2 金属材料的机械性质	111
11.2.1 晶面的滑移和位错	113
11.2.2 移动位错必须的力(佩尔斯力)	115
11.2.3 位错的增殖	118
11.3 金属材料强化法	120
11.3.1 固溶强化	120
11.3.2 析出硬化	120
11.4 铁和钢	121
参考书	123
第十二章 陶瓷的强度——陶瓷引擎	124
12.1 陶瓷引擎	124
12.2 氮化硅(Si_3N_4)	124
12.3 陶瓷的破坏	127
参考书	130
第十三章 复合材料——无机纤维	131
13.1 碳纤维与树脂的复合物	131
13.2 碳纤维	131
13.2.1 特征	131
13.2.2 碳纤维的制法	132
13.3 复合材料的加合原则	136
13.4 其它无机纤维	137
13.4.1 制法	137

13.4.2 用途.....	139
参考书	141
第十四章 固体的硬度——人造金刚石	142
14.1 磨刀石和小刀.....	142
14.2 机械性质.....	143
14.3 熔点和硬度的关系.....	144
14.4 结合力与硬度.....	144
14.5 脆性和粘性.....	146
14.6 人造金刚石和立方晶格的氮化硼.....	146
14.7 金属陶瓷.....	149
14.8 人造宝石.....	149
参考书	150
第十五章 生物陶瓷——人造齿和人造骨	151
15.1 镶牙.....	151
15.2 硬组织代用材料.....	151
15.3 陶材.....	152
15.4 矾土.....	154
15.5 磷灰石.....	155
15.6 多孔陶瓷和生物玻璃.....	155
参考书	156

第一章 无机材料科学的基础

1.1 什么是无机材料

材料和物质这两个概念具有明显不同的含意。例如，对材料而言，虽然人们可采用“没用的东西”或“挺好的东西”这类语言加以评价，但对物质来说，则不能这样。对于物质，一旦使用“可能有用”等字眼表示其意义时，人们总是希望把它作为材料来考虑。我们即便坐着不动，但只要环视一下周围环境时，就可发现不少东西如窗玻璃及固定它的金属框、百页窗以及水管等都是由称为材料的東西制造出来的。材料由构成其元素的不同，可分为三大类：金属材料、高分子材料、无机材料。

金属材料是以元素周期表中金属元素为主要成分的材料，高分子材料是以碳、氢、氮为主要成分的材料，无机材料包括范围极广，在像硅(Si)或金刚石(C)那样的非金属单质以及像矾土(Al_2O_3)那样的由金属和非金属元素组成的化合物中，凡是能使人们生活更加富裕、丰富而可以利用的东西都是无机材料。

对于无机材料，即便是具有相同的化学组成、但由于其晶体结构和排列方式的不同，而具有不同的性质。如矾土的化学组成用分子式表示为 Al_2O_3 ，把其粉末作成单晶就变成了宝石或激光材料；作成质地细密的多晶体就成为集成电路用的放热基板材料或高温电炉用的炉管和切削用的工具材料；而作成多孔的多晶体时，则可用作催化剂载体或敏感材料。即使是多晶体的铝矾土本身，搞成丝线那么细的纤维状时，也被广泛用作具有高强度性能的优质绝热材料。此外，还有一例更能说明化学组份相同，而只是由于晶体结构的不同而使其具有完全不同的性质。如成份为碳(C)，具有层状结构的石墨，质软滑润，用作各种材料，更由于它具有良好导电性能还可用作高温发热体(2000℃)；但把它在

高压下处理，则转为金刚石时，虽成份仍为碳，但性质则和石墨截然不同。金刚石是物质中最硬的且可作绝缘体。正如上述的例子，无机材料的种类是数不尽的。由于材料不仅仅是物质，而是具有适合于为人们所利用的性质的物质。因此，即使是同一物质（化学组成相同）也可成为有多方面用处的材料。在此，我们稍为详细地观察一下人们所应用的材料的作用（功能）。建筑高楼所用的钢筋为什么要编扎在一起？这是为了能支持混凝土，因此如果具备坚固而耐用的性质，则为优良的材料，其它的性质是无关紧要的。再如用作电视机显象管中的萤光体，当受到电子轰击时，能高效率地放出红、绿或蓝光，它就成为重要的材料。钢筋和萤光体虽同样是材料，但对前者所要求的是坚固程度等所谓机械性质；而对后者则着眼于它们把电子束的能量转换为可见光的功能转换性质。因此，称前者那类材料为“结构材料”，后者为“功能材料”。作为“结构材料”最基本的性质是坚固并有一定的耐用性。研究材料坚固程度的方法可参看下面章节，在此虽不详述，但对其坚固性用“拉伸”和“敲打”等简单方法观察其变形性还是可以进行比较的。某种材料其坚固性的根源在何处呢？归根结蒂还是由构成此材料的物质内部的原子和原子间的结合强度，即化学键能的大小决定的。简单地说，键能大的材料坚固，但如果仔细研究了实际用的结构材料，就会发现并非如此。这是由于材料并不是理想物质，而是一些后面将要叙述的含有杂质和晶格缺陷的物质。材料的机械强度应以构成它的原子或离子之间的结合能和它内部含有的杂质及晶格缺陷所引起的叠加效果所表示。

功能材料所具有的特征性质是极为广泛的，并非一句话能述说清楚，大体整理一下可见表1.1，具备一种或数种性质的物质都属功能材料。在功能材料中，把凡是由于电子或离子在内部运动而引起其特性的称为它的第一特征，一般由于掺杂和晶格缺陷而造成的敏感性也作为功能材料的特征之一。尽管正如已叙述过的它们的存在对结构材料的强度和物性都有影响，但对电子材料等功能性材料的影响更为明显。例如用作半导体材料的硅，虽已

表 1.1 物理性质和材料的关系

分类	物理性质	在物质内部主要的特征变化	有关材料
电学性质	电导	电子或离子的移动	导体, 半导体, 固体电介质
磁学性质	反磁性, 顺磁性, 强磁性, 反强磁性	磁矩的排列	铁磁石, 铝镍钴磁石 SmCo_5 , $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{17}$ (YIG)
表面性质	在固体表面上的吸附	固体的表面能	催化, 半导体气敏元件
光学性质	光的吸收, 发光	光电子能	荧光材料, 激光材料
介电性质	极化, 诱导偶极强介电性	离子的偏移	BaTiO_3 , 罗谢尔盐
热学性质	比热, 热导, 热膨胀	晶格振动	绝热材料, 热导体
机械性质	弹性, 延展性, 机械强度	位错, 化学键, 晶粒间界, 晶格缺陷	结构材料
固体结构	晶体, 非晶	原子的排列	非晶态硅, 玻璃, Gd_3 CO_5O_{12} (GGG)

精制到纯度已达 99.99999999%, 但即使只存在 0.00000001% 的杂质, 对其电学性质也给予极大的影响。不仅是化学纯度, 其它一些因素也会影响其性质, 故为了取得优良性能的功能材料, 在必须彻底排除特定杂质的同时, 也须排除结构上的缺陷而进行单晶化。

1.2 从原料到材料——化学工艺和材料工艺

从化工厂运出来的很多产品, 其中大部分是袋装的“白粉”。从袋子上的商标纸上的产品名字, 能知是聚乙烯醇或碳酸钠之类的东西, 但由此就联想到相应的维尼龙纤维或玻璃板等的确是较困难的事。从化学工业生产出来的东西是“原料”或“原材料”, 是些并非与我们直接接触的商品形态。那么由“原料”或“原材料”到产品的中间过程是什么呢? 首先让我们研究一下由碳酸钠制造玻璃的工序。整个过程如图1.1所示:

(1) 熔融——碳酸钠分解为 Na_2O , 此物进一步和二氧化硅 (SiO_2) 反应, Na^+ 离子把 $\text{Si}-\text{O}$ 键的一部分拆开, 从而使体系粘

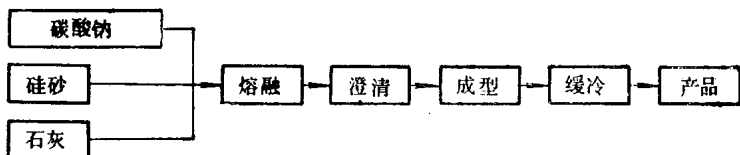


图 1.1 玻璃的制造工艺

度下降（化学反应——化学过程），这样就成为熔融状态并转为透明（形态变化，物性变化——材料化过程）；

（2）澄清——除去熔融物中的气泡或杂质等使透明度提高（提高物性——材料化过程）；

（3）成型——使成为使用上便利的形态（给予一定的形状——材料化过程）；

（4）缓冷——缓慢地冷却，消除内应力（提高强度，物性的提高——材料化过程）。

以上所述工序，除去碳酸钠和硅砂之间的反应为化学反应外，那些变成透明固体玻璃板或纤维、以及为了适应某种使用目的而须给予体系某种物性和强度所进行的种种操作或加工，都属于“材料化过程”。矾土是以 Al_2O_3 表示其成份的“白粉”，这种白粉如 1.1 节所述是由经过材料化过程而成为在实际上具有广泛用途的材料的。在此，虽有些重复，但还是想再讨论一下什么是材料。我们虽无意中把玻璃或红宝石看为材料，但玻璃所应起的作用是什么呢？当然玻璃种类繁多，不能一概而论，但仅就窗玻璃而言，它应是对可见光有适当透明度的固体物质，这就是对其要求的主要指标。而既能透光又能挡风的物质之一就是板玻璃。目前，作为显示材料在电脑中所应用的液晶，从化合物来看，早在 100 年前就已合成出来了，具有强介电性质的钛酸钡 (BaTiO_3) 也于 1910 年合成，但它们作为材料还是最近才开始的。在当时这些物质并未确定有任何应用价值。故如何把称为“原料”的物质变为有用的物质这就是材料化过程，对这种过程进行详细地研究是材料学者或技术工作者所承担的重要课题之一。

第二章 无机材料过程

2.1 由硅砂制单晶硅

美国加利福尼亚州有硅谷，日本也有个以熊本县为中心的称为硅岛的地方，这两个地方的共同特点是都生产硅，并把这种二十世纪后半期，电子工业大革命带来的对制造晶体管不可缺少的半导体硅输送到世界各地，这在电子学领域中产生了极大的影响。但促使1970年后，电子计算机发生飞跃发展的硅并不是天然产生的物质，而是由含有不纯物质的硅砂(SiO_2)这种天然原料制造出来的人工材料。首先通过硅砂变为高纯硅粉（化学过程），然后制得高纯单晶硅，最后得到产品硅片（材料过程），由此开始产生了硅半导体材料。在化学过程中，主要环节是：①从原料硅砂(SiO_2)通过还原反应制备硅粉；②使硅(Si)粉高纯化。在这种过程中，虽然能得到高纯硅粉的凝聚体，但并不能将其作为半导体材料而加以利用。还须继化学过程之后，再进行单晶硅的制备，并对其进行切割、研磨等一系列称之为制片过程的基本处理（材料过程）。

如上所举的半导体单晶硅材料虽然是在集成电路(IC)中所使用的硅片的代表性例子，但一般无机材料也是按上述方法（化学过程）→（材料过程）制备所需产品的，但无机材料绝不都是单晶，如窗玻璃或照像机上的透镜就是非晶材料做成的，电炉中的炉管及煤气灯的打火石是多晶材料。制备这些东西，材料过程中所使用的方法是不同的。实际上，不仅把由化学过程制得的粉体，按其使用目的的不同，制成各种形态：单晶、非晶、多晶，而且还要根据需要，制成薄膜、纤维状物、致密或多孔等多种形状。这些过程都称为材料过程。一般无机材料的制造方法的流程如图2.1所示。

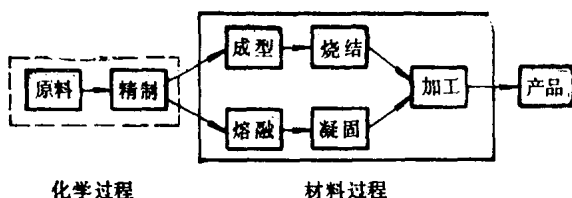


图 2.1 无机材料的制备方法

由图可见，材料过程中有两种途径都可达到将粉体成型的目的。

窗户上使用的板玻璃，变电室或电线杆上使用的大的电绝缘子，钟表里面的小水晶（ SiO_2 ）振子等都是用化学过程制得的粉体，通过材料过程而得到的产品。

无机材料之所以能作为功能材料和结构材料而加以广泛利用，是与在材料过程中进行大型培养出高纯度单晶或加压烧结技术方面的进步有十分密切的关系。灵巧地利用材料过程对即便是化学组成相同的物质也可能制得用途完全不同的新型无机材料。

2.2 原料和精制

由于在电子产品元件中广泛地利用了无机材料，所以迫切希望提高其产品质量，因此，对制造无机材料的化学过程和材料过程都要求十分严格。无机材料性能变坏的最大原因是在材料中含有杂质。这种杂质由材料过程的引入尽管较少，但在化学过程中所制造出来的粉体中却含量较多，所以对粉体质量的管理特别重要。至今，无机材料的原料粉体一般是采用粉碎了的天然矿物（天然原料），但是，现在却要求纯度高的原料，为此，须把天然原料用物理化学手段进行处理^①，精制为高纯原料（人工原料）。例如在制备作为无机材料而广泛利用的矾土（ Al_2O_3 ）产品时，其使用的原料粉体按最普通的方法制备如下：在天然原料矾土矿加上烧碱，产生铝酸钠，再把铝酸钠经水解析出氢氧化铝，

① 有离心分离法，磁力选矿法，氧化还原溶出法，酸处理法等。