

材料科学与工程系列教材 研究生用书

先进材料导论

INTRODUCTION OF ADVANCED MATERIALS

田永君 曹茂盛 曹传宝 编著

哈尔滨工业大学出版社

材料科学与工程系列教材 研究生用书

先进材料导论

INTRODUCTION OF ADVANCED MATERIALS

田永君 曹茂盛 曹传宝 编著

哈尔滨工业大学出版社

内 容 提 要

本书有选择地介绍了先进材料研究领域的最新发展动态,共分八个专题,第一章主要介绍轻元素硼、碳、氮及其无机化合物;第二章主要介绍纳米碳管的制备、表征、性质与应用;第三章主要介绍大块非晶合金的形成规律、合金体系和物理性能以及非晶晶化;第四章重点介绍纳米晶复合永磁材料的体系、制备方法、磁交换耦合模型及界面结构;第五章介绍超导材料,重点放在了高温超导材料;第六章集中介绍光电功能材料氮化镓的制备与性能;第七章主要介绍新型激光晶体材料;第八章介绍板条马氏体经大压下量冷轧退火的组织与性能。

本书为材料学科的研究生参考书,也可供从事该领域研究工作的人员使用。

图书在版编目(CIP)数据

先进材料导论/田永君等编著. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2005.1

材料科学与工程系列教材研究生用书

ISBN 7-5603-2013-9

I. 先… II. 田… III. 工程材料-研究生-教学参考资料 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 005904 号

出版发行 哈尔滨工业大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006
传 真 0451-86414749
印 刷 哈尔滨工业大学印刷厂
开 本 787×960 1/16 印张 19.75 字数 355 千字
版 次 2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 7-5603-2013-9/TB·44
印 数 1~3 000
定 价 28.00 元

前 言

材料是人类社会发展和进步的物质基础,先进材料是高新技术发展的关键,它对一个国家的人民生活水平、国家安全和科技发展影响很大。鉴于此,许多学校在研究生课程中开设了“先进材料导论”等相关的选修课程,但由于缺乏适合的参考书,教师往往根据自己研究方向的前沿动态和发展趋势,再经适当扩展,形成一个临时性的课程讲义用于实际教学,这种情况不利于研究生较全面地掌握本领域相关的基础知识和基本技能。针对这种情况,《材料科学与工程系列教材》编审委员会提出,编写一本适于研究生使用的教材——《先进材料导论》。这一想法立刻得到了相关学校任课教师和研究生的热烈欢迎和支持。在大家的积极鼓励和参与下,我们开始了本书的编写工作。考虑到先进材料的多样性和发展日新月异的现实,一本书不可能全面反映出先进材料的整体面貌,为此,我们经过讨论,暂时选定了八个材料专题,并希望在今后的使用过程中再适当增加新的内容。本书在对所需的基础知识进行适当介绍之后,力图阐明材料成分、结构与性能之间的关系;同时,对材料已知的晶体结构、物理和化学性能数据加以总结,希望也能起到手册的作用。

全书共分八章。第一章主要介绍轻元素硼、碳、氮及其无机化合物,由何巨龙、于栋利、田永君执笔;第二章主要介绍纳米碳管的制备、表征、性质与应用,由曹茂盛和田永君执笔;第三章主要介绍大块非晶合金的形成规律、合金体系和物理性能以及非晶晶化,由刘日平、马明臻执笔;第四章重点介绍纳米晶复合永磁材料的体系、制备方法、磁交换耦合模型及界面结构,由张湘义执笔;第五章介绍超导材料,重点放在了高温超导材料,由田永君、杨万民执笔;第六章集中介绍光电功能材料氮化镓的制备与性能,由曹传宝执笔;第七章主要介绍新型激光晶体材料,由臧竞存执笔;第八章介绍板条马氏体经大压下量冷轧退火的组织与性能,由荆天辅、高聿为执笔。

本书在编写过程中得到多方面的鼓励、支持和帮助,作者在此表示衷心的感谢。由于本书所涉及的学科跨度大、新成果又不断出现,加之作者水平有限,疏漏之处在所难免,恳请广大读者提出宝贵意见。

作 者
2004年7月

目 录

第 1 章 轻元素硼、碳、氮及其无机化合物	(1)
1.1 单质硼的结构及其性质	(1)
1.2 碳元素的结构及其性质	(10)
1.3 氮元素的结构及其性质	(23)
1.4 硼、碳、氮二元化合物的结构及其性质	(25)
1.5 硼、碳、氮化合物的理论预测	(28)
1.6 硼-碳-氮三元系中新型化合物的实验合成	(47)
参考文献	(56)
第 2 章 纳米碳管	(58)
2.1 纳米碳管的制备方法	(59)
2.2 纳米碳管的形成机制	(66)
2.3 纳米碳管的微结构表征	(78)
2.4 纳米碳管的性质	(81)
2.5 纳米碳管的应用基础研究	(89)
参考文献	(96)
第 3 章 大块非晶合金	(99)
3.1 概述	(99)
3.2 大块非晶合金的形成能力	(100)
3.3 大块非晶合金的制备方法	(114)
3.4 大块非晶合金的各种性能	(118)
3.5 大块非晶合金的晶化	(129)
3.6 大块非晶合金的应用	(134)
参考文献	(135)
第 4 章 纳米晶复合永磁材料	(137)
4.1 永磁材料基础	(137)
4.2 纳米晶复合永磁材料的发展历程	(143)
4.3 纳米晶复合永磁材料的微磁学	(147)
4.4 纳米晶复合永磁材料的实验研究	(154)

4.5 纳米晶复合永磁材料的研究进展	(158)
4.6 展望	(164)
参考文献	(165)
第5章 超导材料	(167)
5.1 超导体的基本性质	(167)
5.2 超导电性与晶体结构	(173)
参考文献	(208)
第6章 氮化镓	(210)
6.1 GaN 的基本性质	(211)
6.2 GaN 的生长	(225)
6.3 GaN 中的缺陷和掺杂	(229)
参考文献	(243)
第7章 新型激光晶体材料	(250)
7.1 引言	(250)
7.2 激光材料基础	(251)
7.3 激光晶体材料	(257)
7.4 铽(Yb^{3+})掺杂的激光晶体	(258)
7.5 LD 泵浦的激光晶体	(263)
7.6 可调谐激光晶体	(269)
7.7 上转换激光晶体	(273)
参考文献	(282)
第8章 板条马氏体大压下量冷轧退火组织与性能	(284)
8.1 前言	(284)
8.2 实验材料与研究方法	(286)
8.3 试验结果与分析	(290)
8.4 讨论	(299)
参考文献	(304)

第1章 轻元素硼、碳、氮及其无机化合物

硼、碳、氮是地球上丰度较高的三种轻元素,在 B-C-N 三元体系中,六方结构的石墨和氮化硼具有完全不同的电学性质,石墨是黑色的导体,而六方氮化硼是白色的绝缘体,人们熟知的金刚石、六方氮化硼和碳化硼等材料具有高硬度、耐高温、宽能隙等特性,在机械加工和功能元器件方面发挥了重要作用。目前,在 B-C-N 三元体系中尚未发现稳定的 C-N 和 B-C-N 化合物。近年来,量子化学理论取得了令人瞩目的丰硕成果。采用第一性原理预测单原子和双原子体系材料的晶体结构、电子结构以及与电子结构相关的物性已趋于成熟;对于多原子体系而言,由于原子间电子作用的复杂性,理论计算与实验结果尚存在一定的误差,尽管如此,多原子体系的理论预测在人工合成新材料的工作中仍然发挥着重要的指导作用。Liu 和 Cohen 于 1989 年在 Science 上发表的文章^[1]从理论上预测了比金刚石还硬的 β -C₃N₄ 材料后,在国际材料、物理、化学等领域掀起了人工合成 C-N、B-C-N 新材料的浪潮。经过近 20 年的努力,人们发现 C-N、B-C-N 亚稳材料除了可能具有超硬特性外,还具有许多独特的物理、化学特性,其潜在的应用领域也在逐步拓宽。要建立材料的成分、结构与其物理、化学性质的关系仍需要进行大量细致的研究工作。由 B、C、N 组成的新型二元或三元化合物将在机械、电子、生物和化学等应用领域发挥重要作用。本章从硼、碳、氮单质及其二元和三元化合物的结构出发,介绍第一性原理及其主要计算方法,及对 C-N、B-C-N 新型化合物的理论预测,综合分析性能与晶体结构的关系,并介绍 C-N、B-C-N 化合物的研究进展。

1.1 单质硼的结构及其性质^[2,3]

单质硼有很多同素异构体,除无定形硼外,目前所能够确认的有六种: α -菱形硼、 β -菱形硼、四方硼-I、四方硼-II、四方硼-III 和六方硼。这些同素异构体都是由硼原子构成的二十面体或二十面体簇以不同方式结合而成的。

1.1.1 单质硼的结构

在硼的晶体结构中,硼原子的二十面体是一种重要的结构单元,如图 1.1

所示。在每个二十面体中,12个硼原子占据在角顶上,其中6个原子位于赤道位置,用e表示,6个原子位于两极位置,用p表示。这个二十面体有20个近似的等边三角形面和30条棱边;这个多面体有6个五重旋转对称轴(即两个相对角顶连线)、10个三重旋转轴(即两个相对的三角形中心连线)、15个二重轴(即两条相对棱边的中点连线)。也就是说,在每个二十面体中共有31个旋转对称轴。另外,它还有15个通过两条相对棱边中点的镜面。

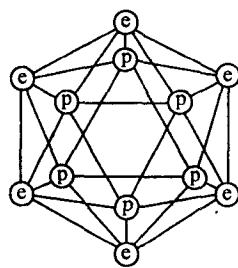


图 1.1 硼原子的二十面体结构单元

α -菱形硼(α -三方硼)是硼最常见的同素异构体,在这种异构体中,以硼三角二十面体 B_{12} 为结构单元,构成三方结构的晶体,晶胞参数为 $a = 0.5057 \text{ nm}$, $\alpha = 58.06^\circ$,空间群为 $R\bar{3}m$,晶胞中含1个 B_{12} 三角二十面体。晶体中每个二十面体内部,相邻硼原子之间的键长分别为 0.173 nm 、 0.178 nm 和 0.179 nm (图 1.2),平均值是 0.177 nm 。为了便于理解 α -菱形硼的晶体结构,我们可以把 B_{12} 的分布按六方晶胞来描述,其晶胞参数为 $a = 0.4908 \text{ nm}$, $c = 1.2567 \text{ nm}$ 。

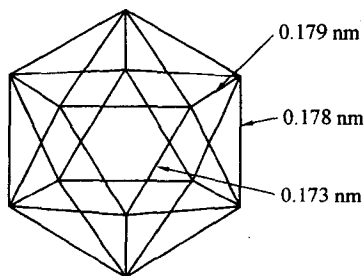


图 1.2 α -菱形硼中二十面体内相邻硼原子之间的键长

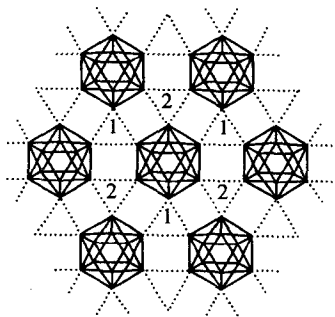


图 1.3 按六方分布的 B_{12} 三角二十面体层的连接

六方晶胞的底面是由图 1.1 中用 e 标记的硼原子组成(e 代表硼原子位于二十面体的赤道位置),每个硼三角二十面体的六个 e 硼原子和六个相邻二十面体的 e 硼原子分别通过三中心键(键长 0.2025 nm)连结,用 1 标记的三中心键的轨道重叠中心低于用 2 标记的重叠中心。这种由三中心键连结而成的二十面体层,一层层地重叠起来,相邻两层之间的 B_{12} 二十面体由图 1.1 中用 p 标记的硼原子分别通过正规的 B—B 二中心键(键长 0.171 nm)连结(p 代表硼原子位于二十面体的两极位置),这种二中心键在每个二十面体的上面和下面各

有 3 个, 连接状态如图 1.4 所示。

β -菱形硼(β -三方硼)是一种结构较复杂的异构体。在 β -菱形硼结构中, 它的点阵和 α -菱形硼属同一空间群, 但晶格常数为 $a = 1.0145 \text{ nm}$, $\alpha = 65.28^\circ$, 每个晶胞含 105 个硼原子。如果以六方结构来看, 它的晶胞参数为 $a = 1.0944 \text{ nm}$, $c = 2.381 \text{ nm}$, 晶胞中包含 $3 \times 105 = 315$ 个硼原子。在此晶体结构中存在一种 B_{84} 多面体单元, 这个单元可从 B_{12} 出发来理解: 中心为 B_{12} 三角二十面体, 其中每个硼原子, 向外按径向和 12 个 B_6 “半个三角二十面体” 连接, 这种连接就像 12 把外翻的伞连接在三角二十面体的每个顶点上, 如图 1.5 所示。每把伞开口处的 5 个硼原子又和其他伞的硼原子共同组成大的多面体。这个加大的由 60 个硼原子组成的多面体的几何结构恰好和球碳(C_{60}) 一样。所以 B_{84} 单元也可看做由一个 B_{60} 的壳层通过 12 个处在五次轴上的硼原子和中心的 B_{12} 三角二十面体连接组成。 β -菱形硼中的 B_{84} 单元内的 B—B 键长比 α -菱形硼中的 B_{12} 单元内的 B—B 键长有所增加, 平均为 0.183 nm 。 β -菱形硼是一种在相当宽的温度范围内热力学较稳定的异构体, 熔融的硼结晶时, 一般总是得到这种异构体。

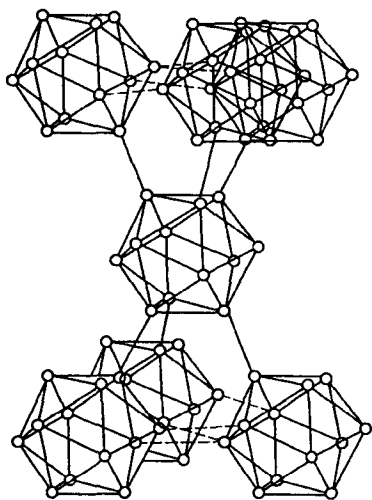


图 1.4 相邻两层的 6 个三角二十面体的连接情况

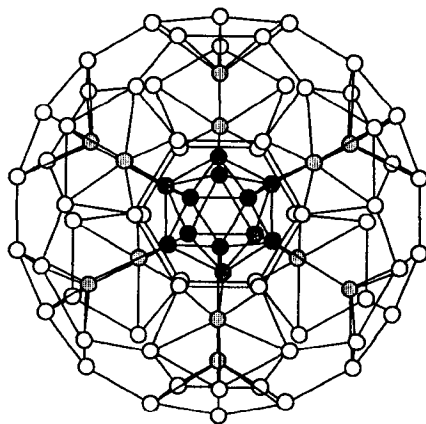


图 1.5 B_{84} 单元的结构

一组带点的球代表 12 个硼原子, 它们将中心的 B_{12} 单元(黑球)和外表的 B_{60} 壳层(白球)连接在一起

四方硼有三种变体: α -四方硼(或四方硼 - I)、四方硼 - II 和四方硼 - III。后两者发现较晚, 结构较复杂, 尚未有详细的说明。在此仅就 α -四方硼的结构略作介绍。

α -四方硼的晶胞大小为 $a = 0.875 \text{ nm}$, $c = 0.506 \text{ nm}$, 含 50 个硼原子。结构单元也是稍有变形的二十面体, 但比 α -菱形硼中的 B_{12} 二十面体略大, 其中的 B—B 键长为 $0.175 \sim 0.185 \text{ nm}$, 平均值是 $(0.1805 \pm 0.0015) \text{ nm}$ 。每个晶胞含四个这样的二十面体单元和两个单独的硼原子。每个二十面体的 12 个硼原子通过 12 个向外的键与别的硼原子相结合。其中, 10 个硼原子直接与其他二十面体中的硼原子结合, B—B 键平均键长为 $(0.168 \pm 0.003) \text{ nm}$; 另 2 个硼原子则分别通过单个硼原子与其他二十面体结合, 每个单个硼原子形成 4 个同样的 B—B 键(键长为 0.160 nm), 如图 1.6 所示。

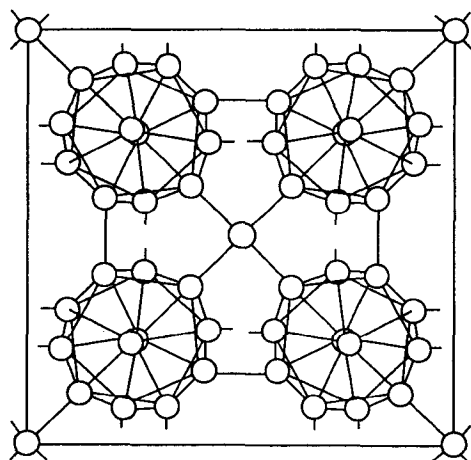


图 1.6 α -四方硼晶格中 4 个 B_{12} 二十面体的排布(沿 c 轴方向投影)

六方硼的结构尚未见详细报道, 不过它的晶胞大小已有数据, 现将它随同其他硼变体的晶胞常数汇列在表 1.1 中, 供参考。

表 1.1 六种硼变体的晶胞常数

变 体	a/nm	c/nm	$\alpha/^\circ$	单元晶胞的原子数/个
α -菱形硼	0.505 7	—	58.06	12
六方晶胞	0.490 8	1.256 7	—	36
β -菱形硼	1.014 5	—	65.28	105
六方晶胞	1.096	2.378	—	324
四方硼 - I	0.875	0.506	—	50
四方硼 - II	0.857	0.813	—	约 78
四方硼 - III	1.012	1.414	—	约 192
六方硼	0.893 2	0.98	—	约 90

1.1.2 单质硼的化学性质

硼原子的基态电子组态为 $[\text{He}]2s^2sp^1$ 。单质硼的特殊结构和性质与硼原子的价电子数(3个)比价轨道数(4个)少1个有着密切的关系。硼原子的这种缺电子性对它的化学行为有着决定性影响。 B_{12} 三角二十面体有36个价电子,有30条长度为0.177 nm(平均)的棱边。注意在图1.1中连接每两个相邻的硼原子的线段并不代表正常的二中心二电子($2c-2e$)共价键。当一个原子的价电子数少于它的价轨道数时,如硼原子这种情况,只形成 $2c-2e$ 共价键是不能克服它的缺电子性的,通常需要形成多中心键,图1.7中的三中心键即为这种 $\text{B}-\text{B}-\text{B}$ 三中心两电子键(简称为 $\text{B}-\text{B}-\text{B}$ $3c-2e$ 键)。在一个 $3c-2e$ 键中,3个原子共享一对电子(图1.7),这一电子对能补偿沿等边三角形的3条边形成的3个正常的 $2c-2e$ 键所缺少的4个电子。

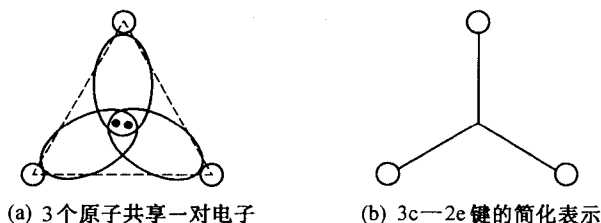


图1.7 $3c-2e$ 键

在一个封闭型 $-\text{B}_n$ 骨干中,只有3个 $2c-2e$ $\text{B}-\text{B}$ 共价键,还有 $(n-2)$ 个 $\text{B}-\text{B}-\text{B}$ $3c-2e$ 键。对于 B_{12} 三角二十面体单元,有3个 $\text{B}-\text{B}$ $2c-2e$ 键和10个 $\text{B}-\text{B}-\text{B}$ $3c-2e$ 键,如图1.8所示。

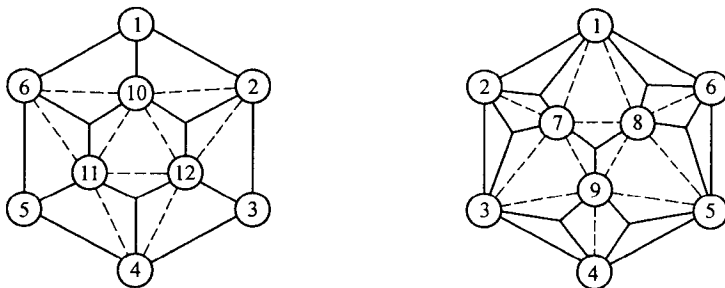


图1.8 B_{12} 三角二十面体单元中的化学键

有3个 $\text{B}-\text{B}$ $2c-2e$ 键:1-10,5-11和3-12;10个 $\text{B}-\text{B}-\text{B}$ $3c-2e$ 键:1-2-7,1-6-8,...

每个 B_{12} 单元的36个电子的分配情况如下:26个电子用于骨干中的化学键,其余10个用于三角二十面体之间的化学键。如图1.2中的 α -菱形硼结

构中,每个三角二十面体被同一层 6 个三角二十面体所包围,它们是通过 6 个 $3e-2e$ 键连成。每个硼原子对 1 个 $B-B-B$ $3e-2e$ 键平均贡献 $2/3$ 个电子,这样每个三角二十面体提供 $6 \times (2/3) = 4$ 个电子。每个三角二十面体还和相邻两层的 6 个三角二十面体连接,这些键是正常的 $B-B$ $2e-2e$ 共价键,每个三角二十面体要贡献 6 个电子。所以每个 B_{12} 三角二十面体电子总数是 $26 + 4 + 6 = 36$ 个电子。

单质硼在常温下可与氟直接化合,而与氧的化合仅能发生在表面上,在 300°C 以下,硼对其他非金属是惰性的;但只要条件合适,它几乎可以与所有非金属反应,但不能直接与氢和稀有气体反应。粉末状无定形硼在 20°C 时就可自发地与氟反应,而与氯、溴、碘的反应则分别要在 400°C 、 600°C 、 700°C 时进行,粗大的晶体硼与卤素反应都要求有较高的温度。硼与氧大约在 450°C 时可以迅速发生反应,但因生成的覆盖层阻碍继续氧化,所以反应会逐渐停顿下来,而使氧化作用不完全。如果在较高温度下反应,则反应速度将受玻璃状液层的扩散作用控制。在 1000°C 以上反应,由于覆盖层蒸发而使反应得以不断进行,但对于块状硼来说,即使在 1200°C 时,它的抗氧化性仍可与一些难溶金属媲美。硼与硫在 600°C 时反应生成 B_2S_3 ;在较高温度下与硒反应生成 B_2Se_3 ,熔化的碲不与硼作用。硼粉与氮在 $1050 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 下反应可生成 BN ,硼与磷要在 1000°C 时才能完全反应生成 BP 。硼与砷在 800°C 时加压能反应生成 BA_s 。硼在 900°C 以上可与金刚石反应,在 $1200 \sim 1250^{\circ}\text{C}$ 时可与碳纤维反应生成 $B_{12}C_3$ (或 B_4C);在 2000°C 以上的高温下,硼与碳可形成一系列产物,但它们的性质尚未弄清。硼与硅在低于 1370°C 时反应生成 B_4Si ,而在高于 1370°C 时反应则生成 B_6Si 。在所有的反应中,晶体硼都要比无定形硼反应慢。

硼可与许多金属直接反应生成金属硼化物,但并不与锆反应。某些金属(如 Rb 、 Cs 、 Cu 、 Ag 、 Au 、 Zn 、 Cd 、 Hg 、 Ga 、 In 、 Tl 、 Sn 、 Pb 、 Sb 、 Bi 等)的硼化物虽有报道,但化学式尚未确定。

总之,硼在化学性质上主要表现为非金属性,但在晶态时呈现某些金属性。因此,人们常将它列为半金属或准金属元素。硼的化学活性与纯度、粉细度和反应条件有密切关系。高纯晶态硼是相当稳定的,而一般纯度的粉状无定形硼则比较活泼;高纯硼即使是很细的也比较稳定,但在高温或强氧化剂作用下,还是相当活泼的。

1.1.3 单质硼的物理性质^[2]

单质硼是高熔点、高沸点和难挥发(在 2187 K 时,蒸气压为 $5.1 \times 10^{-2}\text{ Pa}$;在 2410 K 时,约为 1.3 Pa)的固体。它的一些热力学性质列在表 1.2 中。

表 1.2 单质硼的一些热力学性质

性 质	数 据
熔 点	$(2\,450 \pm 20) \text{ K}$
沸 点	$3\,931 \text{ K}$
熔化热	$\Delta H_m^\ominus = 22.55 \text{ kJ/mol}$
升华热	$\Delta H_{s,0}^\ominus = (550.06 \pm 16.74) \text{ kJ/mol}$ $\Delta H_{s,298.15}^\ominus = (555.6 \pm 16.7) \text{ kJ/mol}$
汽化热	$\Delta H_v^\ominus = (507.5 \pm 16.7) \text{ kJ/mol}$
蒸气压	$\log p_{\text{sat}}(\text{s}) = 7.239 - 28\,840/T \quad (1\,781 \sim 2152 \text{ K})$
热焓函数	$B(g), H_{298.15} - H_0^\ominus = 6\,323.7 \text{ J/mol}$ (计算)
自由能函数	$B(g), G_{298.15} - H_0^\ominus = 132.168 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ (计算)
热膨胀系数	单 晶 多 晶 $5.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ $4.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ $(25 \sim 300^\circ\text{C})$ $6.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ $6.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ $(300 \sim 800^\circ\text{C})$ $6.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ $7.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ $(800 \sim 1\,050^\circ\text{C})$
热 导	$3 \text{ W/(cm}\cdot\text{K)}$ (最大值)
熵	$0.6 \text{ W/(cm}\cdot\text{K)}$ (300 K)
晶态(β -菱形)	$S_{298.15}^\ominus = (5.870 \pm 0.4) \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$
液 态	$S_{298.15}^\ominus = 14.782 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$
气 态	$S_{298.15}^\ominus = 153.339 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$
无定形	$S_{298.15}^\ominus = 6.544 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$
热 容	
晶态(β -菱形)	$C_{p,298.15} = 11.088 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$
无定形	$C_{p,298.15} = 11.958 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$
转化热	(无定形 $\rightarrow$ 晶体) 5.0 kJ/mol

无定形硼和 β -菱形硼的密度是相同的,都比 α -菱形硼和高压变体的密度约小 5%。硼丝(纤维)具有相当大的抗张强度和挠曲强度,应力是完全弹性的。单质硼脆而坚硬,以 Mohs 硬度计(15 分制标度)测量,它的硬度为 11,仅次于立方 BN(硬度为 14)和金刚石(硬度为 15)。现将单质硼的一些力学性质,择要列在表 1.3 中。

表 1.3 单质硼的一些力学性质

性 质	数 据
密 度	
无定形	$(2.350 \pm 0.005) \text{ g/cm}^3$ (室温)
β -菱形硼(99.5%)	2.35 g/cm^3 (25℃)
α -菱形硼	$2.45 \sim 2.46 \text{ g/cm}^3$ (22.6℃)
高压变体	$2.46 \sim 2.52 \text{ g/cm}^3$
液体	2.08 g/cm^3 (在熔点以上 50℃时)
抗张强度(抛光的丝)	$3\,447.5 \sim 4\,826.5 \times 10^2 \text{ N/cm}^2$ (室温)
挠曲强度(丝)	$1\,379 \times 10^3 \text{ N/cm}^2$ (室温)
压缩强度	$5\,171.25 \times 10 \text{ N/cm}^2$ (有 B_2O_3 粘结剂)
Young's 模量	$4\,826.5 \times 10^4 \text{ N/cm}^2$ (室温)
最大内聚强度(计算)	$2\,689.05 \times 10^3 \text{ N/cm}^2$
Mohs 硬度(15 分制标度)	11
Vicker 硬度	42 GPa
线性压缩系数	1.8×10^{-7} (30℃)
体积压缩系数	$3.0 \times 10^{-7} \sim 5.5 \times 10^{-7}$ (20 ~ 30℃)
表面张力	$(1\,060 \pm 50) \times 10^{-7} \text{ N/cm}^2$ (在熔点以上 50℃时) $(1\,008 \pm 50) \times 10^{-7} \text{ N/cm}^2$ (在熔点时)
粘 度	$41 \times 10^{-3} \sim 106 \times 10^{-3} \text{ kg/(m}\cdot\text{s)}$ (2 035 ~ 2 077℃)

单质硼具有很高的电阻系数,痕量杂质对它的电学性质影响特别灵敏;最纯的晶体往往是 p 型半导体。现将单质硼的一些电学性质列在表 1.4 中。

表 1.4 单质硼的一些电学性质

性 质	数 据
电阻系数	
α -四方硼	$10^6 \Omega\cdot\text{cm}$ (25℃)
β -菱形硼	$7 \times 10^{12} \sim 4 \times 10^{13} \Omega\cdot\text{cm}$ (-180℃)
	$1.5 \times 10^6 \sim 6.6 \times 10^6 \Omega\cdot\text{cm}$ (室温)
多 晶	$10^6 \Omega\cdot\text{cm}$ (20℃)
	$10^3 \Omega\cdot\text{cm}$ (175℃)
	$10 \Omega\cdot\text{cm}$ (400℃)
能带隙(激活能,内禀区, > 200℃)	
热的	$\Delta E_g = 1.26 \sim 1.52 \text{ eV}$
光的	$\Delta E_g = 1.32 \sim 1.60 \text{ eV}$
Hall 效应	$\Delta E_g = 1.38 \text{ eV}$

续表 1.4

性 质	数 据
电导率是 T 的函数 ($-70 \sim 700^\circ\text{C}$)	$\sigma_T = \sigma_1 \exp(-\Delta E_g/2kT) + \sigma_2 \exp(-\Delta E_s/2kT)$ $\Delta E_g = \text{激活能(内禀区)} = 1.39 \text{ eV}$ $\Delta E_s = \text{激活能(外赋区)} = 0.42 \text{ eV}$
温差电势率 Q	
β -菱形硼区域熔炼的	Q 从 $630 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 降到 $330 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ($180 \sim 620^\circ\text{C}$)
β -菱形硼	Q 从 $630 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 降到 $370 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ($300 \sim 700^\circ\text{C}$)
β -菱形硼或 α -四方硼多晶	Q 从 $150 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 降到 $660 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ (室温 $\sim 300^\circ\text{C}$)
β -菱形硼单晶	$Q_{\text{max}} = 760 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ (100°C)
介电常数	
β -菱形硼(区域熔炼)	9.3 (估计值)
β -菱形硼	$10.5 \sim 11.5 (0.4 \sim 0.65 \mu)$
β -菱形硼单晶	$9.3 (1.3 \text{ eV}); 105 (1.5 \text{ eV}); 11.63 (\text{最大 } 2.60 \text{ eV})$
Hall 常数 R_H	
β -菱形硼	$R_H = 2 \times 10^{10} \text{ cm}^3/\text{C}$ (室温以下) = $10^5 \sim 10^6 \text{ cm}^3/\text{C}$ (室温) = $0.1 \sim 10^2 \text{ cm}^3/\text{C}$ ($300 \sim 600^\circ\text{C}$)
迁移率	
上 限	$\mu \leq 1.3 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ($-70 \sim +50^\circ\text{C}$) $\mu < 1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ (室温) $\mu \approx 1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ $\mu_n = 6 \times 10^3 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ (室温) $\mu_p = 4 \times 10^3 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ (室温) $\mu = 0.4 \sim 3.1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$
载流子浓度	$n = 2.4 \times 10^9/\text{cm}^3$ (室温) $p = 1.5 \times 10^7/\text{cm}^3$ (室温) $\sim 10^{13}/\text{cm}^3$ (室温) $10^{17} \sim 10^{19}/\text{cm}^3$ ($300 \sim 600^\circ\text{C}$)
空穴迁移率与电子迁移率之比	$C = M_h/M_e = 2.7 \sim 2.9$ (275°C)

单质硼的光学性质与它的结构和所含的杂质有密切关系。 α -菱形硼和四方硼可以透过黄色到红色范围的可见光,而 β -菱形硼可以透过 $0.9 \sim 8 \mu\text{m}$ 波长范围的红外线,并在 $3 \sim 4 \mu\text{m}$ 处有最大的透射率,在 $0.8 \mu\text{m}$ 处有一个吸收限。 β -菱形硼单晶对 $0.41 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 波长的光,折射率 $n = 3.29 \sim 3.40$ 。对 $8.8 \sim 3.1 \mu\text{m}$ 波长的光,反射率从 $(20 \pm 1)\%$ 增至 $(29 \pm 4)\%$ 。 α -菱形硼和 β -菱形硼对光的吸收系数是各向异性的,它们都是二向色性的晶体。

1.2 碳元素的结构及其性质^[3-5]

1.2.1 碳的存在形式

人们熟知的碳同素异构体有金刚石、石墨、球碳和无定形碳,后面有专题叙述。最近 20 年,还发现单质碳的其他两种晶体。1986 年发现了“白碳”(chaoite)。制备方法是将石墨在低压下热解,在约 2 300 K 时,让它在自由蒸发的条件下升华,此时有很小的透明晶体产生,附在石墨底面的边缘上。这种晶体属六方晶系,晶胞参数为 $a = 0.8945 \text{ nm}$, $c = 1.4071 \text{ nm}$,晶体密度为 3.43 g/cm^3 ,它是一种透明的具有双折射性质的物质。1972 年得到碳的另一种晶体,它是在约 2 500 K 氩气氛中(氩气压力可以从低到高达 101 kPa),长时间将石墨加热得到的。它也属六方晶系,晶胞参数 $a = 0.533 \text{ nm}$, $c = 1.224 \text{ nm}$,晶体密度大于 2.9 g/cm^3 。上述两种晶体的结构尚未测定,但估计晶体中均包含有 $\text{—C}\equiv\text{C—C}\equiv\text{C—}$ 的结构单位。与石墨相比,这两种晶体均不易氧化和还原,性质更接近金刚石。木炭和煤都是无定形碳,其中煤是自然界里单质碳中数量最多的一种。

以化合物形式存在的碳的化合物种类是极其繁多的。在地壳中主要是碳酸钙,例如石灰石、大理石、白云石 $[(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3]$ 等;其他重要的碳酸盐矿还有菱锌矿(ZnCO_3)、菱铁矿(FeCO_3)、菱锰矿(MnCO_3)和菱镁矿(MgCO_3)等。组成植物机体的各种有机物都是含碳的化合物;被埋在地下的动植物经高温高压等一系列复杂化学变化形成石油和煤。在大气中,碳主要以 CO_2 形式存在。按体积计算, CO_2 占地球大气的 0.03%;按质量计算占地球大气的 0.046%。由于工业的发展,使得石油和煤等大量燃烧, CO_2 在大气层中的含量有所增长,但植物生长时光合作用又消耗 CO_2 ,所以自然界中 CO_2 基本保持平衡。 CO_2 在自然界中的循环可归纳于图 1.9 中。

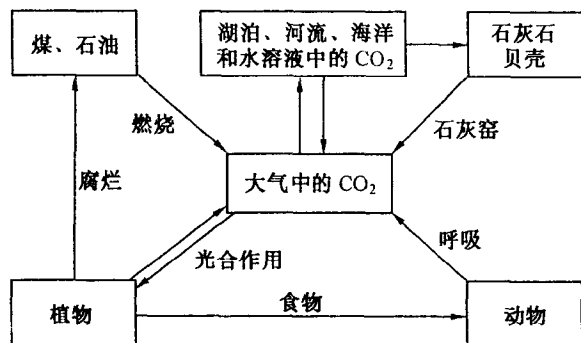


图 1.9 自然界二氧化碳的循环

地壳中碳的总量约为 2×10^{16} t, 其中矿物燃料约占自然界总碳量的 0.05% (1×10^{13} t), 大气中碳(主要以 CO_2 形式存在)只占 0.003% (6.7×10^{11} t)。

1.2.2 碳元素的结构

以单质形式存在的碳的同素异构体种类较多, 除少量瞬间存在的气态低碳分子(C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 等)外, 主要的存在形式有金刚石、石墨、球碳和无定形碳等。下面分别予以介绍。

1. 金刚石

在金刚石中, 碳原子以 sp^3 杂化轨道和相邻碳原子一起形成按四面体排布的 4 个 C—C 单键, 共同将碳原子结合成无限的三维骨架, 可以说一粒金刚石晶体就是一个大分子。绝大多数天然的和人工合成所得的金刚石均属立方晶系。晶体的空间群为 $O_h^7 - Fd\bar{3}m$, 晶胞参数 $a = 0.3567 \text{ nm}$ 。C—C 键键长 0.1545 nm , C—C—C 键键角 109.47° 。图 1.10(a) 示出立方金刚石的结构。在金刚石晶体结构中, 碳原子形成呈椅式构象的六元环, 每个 C—C 键的中心点为对称中心, 这使得和 C—C 键两端相连接的 6 个碳原子形成交错式排列, 是一种最稳定的构象。在金刚石晶体中, C—C 键贯穿整个晶体, 各个方向都结合的完美, 因而金刚石抗压强度高, 耐磨性能好。它的晶体不易滑动和解理, 使金刚石成为天然存在的最硬的物质。金刚石的堆积虽然较空旷, 若按硬球接触模型计, 堆积系数仅为 34.01%, 但它的可压缩性很小。金刚石熔点是所有单质中最高的一种, 达 $(4100 \pm 100) \text{ K}$ 。在金刚石中, 碳原子的全部价电子都参与成键, 所以纯净而完整的金刚石晶体是绝缘体。含有杂质及缺陷的金刚石具有半导体性以及呈现一定的颜色。金刚石还具有抗腐蚀、抗辐射等优良性能。金刚石具有高对称性和高折射率, 可以磨制成灿烂夺目的宝石, 是贵重的装饰品。

除立方金刚石外, 还有六方金刚石。六方金刚石也是一种亚稳的晶体, 已在陨石中找到, 也可将石墨加压到 13 GPa, 温度超过 4 000 K 时制得。六方金刚

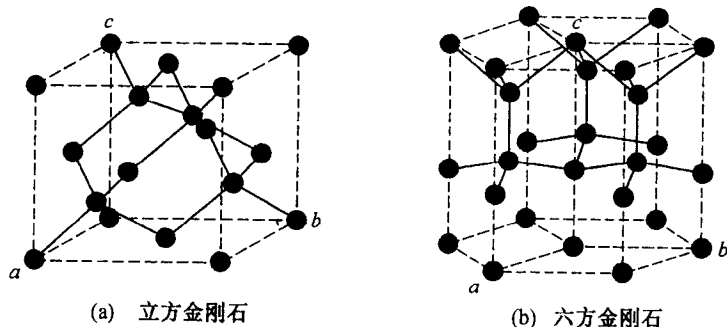


图 1.10 金刚石的晶体结构