

无机非金属材料专业面向工业过程教材

◎主编 刘剑虹 赵家林 梁敏

无机材料 物性学

WUJI CAILIAO
WUXINGXUE

中国建材工业出版社

无机非金属材料专业面向工业过程教材

无机材料物性学

主编 刘剑虹 赵家林 梁 敏

图书在版编目 (CIP) 数据

无机材料物性学/刘剑虹等主编. —北京: 中国建材工业出版社, 2006.5

ISBN 7-80227-039-1

I. 无... II. ①刘...②赵...③梁... III. 无机材料-物性学 IV. TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 015671 号

内 容 摘 要

本书系统地介绍了无机材料物性学的主要内容,包括力、热、光、电、磁以及复杂的物理效应。本书针对工程实际的需要,把材料物性学作为一门面向工业过程的基础理论,着重阐明了材料性能、原理及其应用。书中注重引入了材料功能方面的新成果。材料物性学揭示了材料具有的特殊性本质,为材料的选用提供了科学依据,为功能材料在信息技术、生物技术、能源技术等高新技术领域中应用提供了重要的理论基础。本书可作为无机材料专业的基础课教材,也可作为相关领域专业技术人员的参考书。

无机材料物性学

主编 刘剑虹 赵家林 梁 敏

出版发行: **中国建材工业出版社**

地 址: 北京市西城区车公庄大街 6 号

邮 编: 100044

经 销: 全国各地新华书店

印 刷: 北京鑫正大印刷有限公司

开 本: 787mm×1092mm 1/16

印 张: 16.25

字 数: 396 千字

版 次: 2006 年 5 月第 1 版

印 次: 2006 年 5 月第 1 次

定 价: 25.00 元

网上书店: www.ecool100.com

本书如出现印装质量问题,由我社发行部负责调换。联系电话: (010)88386906

前 言

本书是面向工业过程的无机材料专业的基础教材。书中所涉及的对象以无机非金属材料为主,包括材料的各种物理性能,内容有无机材料的受力分析、断裂与强度、固体物理基础以及光学、热学、电导、介电和磁学等性能,也涉及各种性能相互影响和材料纳米化所带来的综合物理效应。这些性能和综合效应都是实际使用无机材料时经常要考虑的基本材料参数。

本书从这些性能参数的来源入手,通过了解各类性能参数的单位、物理意义以及这些参数在解决实际问题中的作用,揭示这些性能参数的变化规律和性能参数与结构的关系,取得性能分析的正确依据,从而为合理地选择和使用无机材料,准确判断材料的优劣,有针对性地改变材料的使用特性,把握无机材料的制备工艺,成功地制备新材料奠定理论基础。

本书力求从开拓知识面,调整知识结构,强化研究性学习方法和实验分析手段等方面加强学习效果。在无机材料性能学的学习过程中,提倡大量引入实践环节。在大量实验结果的基础上,从原子间的相互作用等反映本质的基本关系出发,经过分析推理,找出各种现象之间的内在联系;利用物理模型和数学求解的方法,建立相关的规律性。通过以上多种方法的相互验证加深对无机材料物性的理解。为了阐明材料的宏观特性和微观结构的关系,在各种性能实验的同时,应该辅助以材料的显微形貌及X射线衍射等微观分析手段,以取得化学成分、物质结构与材料物性关系的相关佐证。

本书适用于硅酸盐工程领域的陶瓷、玻璃、耐火材料、水泥与混凝土材料专业,同时适用于晶体、半导体、无机薄膜及复合材料、建筑及装饰材料等专业技术领域,也可作为金属材料专业的参考教材。

本书第1、3、4章由齐齐哈尔大学刘剑虹编写;第2、7、11章由齐齐哈尔大学赵家林编写;第5、6、8章由齐齐哈尔大学梁敏编写;第9章由燕山大学赵玉城编写;第10章由扬州大学黄新编写;全书由刘剑虹统编。书中部分图表由查朱保、李明星整理和绘制,安绍园、孙红芬参加了书稿的排版和校对工作。

本书考虑面向工业过程的需要,对传统的编排体系及内容进行了较大改动和增删,同时也引用了其他参考资料的内容,在此一并对原作者表示感谢。

编 者

2005年12月于齐齐哈尔

目 录

第 1 章 绪 论	1
1.1 无机材料物性的定义及分类	1
1.2 无机材料物性学的发展历程	3
1.3 无机材料物性学的内容和任务	9
第 2 章 无机材料的静态力学性能	13
2.1 应力分析	13
2.2 应变分析	15
2.3 应力和应变之间的关系	19
2.4 黏弹性与滞弹性	27
2.5 无机材料的变形	32
2.6 无机材料中的黏性流动	39
第 3 章 无机材料的断裂与强韧性	42
3.1 材料的断裂行为与理论结合强度	42
3.2 线弹性断裂力学	46
3.3 裂纹尖端应力场与材料的断裂韧性	50
3.4 裂纹的萌生与扩展	54
3.5 材料脆性断裂的影响因素	56
3.6 材料断裂强度的改善	58
3.7 无机材料的冲击破坏	61
3.8 无机材料的疲劳破坏	65
第 4 章 无机材料固体物理基础	67
4.1 固体物理的研究范畴	67
4.2 波函数	70
4.3 一维无限方势阱	71
4.4 价键理论和分子轨道	73
4.5 布洛赫(Bloch)函数	77
4.6 布里渊区	78
4.7 泡利不相容原理	80
4.8 固体物理进展	83

第 5 章 无机材料的热学性能	87
5.1 无机材料热学性能研究的意义	87
5.2 无机材料的热容	89
5.3 无机材料的热膨胀	95
5.4 无机材料的热传导	102
5.5 无机材料的热稳定性	111
5.6 无机材料的综合热分析	114
第 6 章 无机材料的光学性能	116
6.1 光的物理本质	116
6.2 可见光与材料间的相互作用	119
6.3 无机材料的透光性	123
6.4 光的反射和材料的光泽	132
6.5 无机材料的乳浊性	132
6.6 无机材料的颜色与着色原理	135
6.7 无机材料光学性能的应用	138
6.8 无机非线性光学材料	141
第 7 章 无机材料的电学性能	145
7.1 电阻与电导的基本概念	145
7.2 离子载流子电导	147
7.3 电子载流子电导	153
7.4 玻璃态材料的电导	167
7.5 多晶多相固体材料的电导	168
7.6 超导电性	170
第 8 章 无机材料的介电性能	174
8.1 介质极化的基本概念	174
8.2 极化类型分述	177
8.3 无机材料的极化	181
8.4 无机材料的介质损耗	182
8.5 无机材料的介电强度	187
8.6 无机材料的铁电性	192
8.7 铁电体性能的改变	195
第 9 章 无机材料的磁学性能	199
9.1 物质的磁性	199
9.2 磁畴与磁化过程	204

9.3 铁氧体结构与磁性	210
9.4 磁性材料	211
9.5 核磁共振	215
第 10 章 无机材料的物理效应	218
10.1 电光效应	218
10.2 声光效应	220
10.3 磁光效应	224
10.4 光电效应	225
10.5 压电效应	226
10.6 热电效应	229
10.7 磁电效应	230
10.8 超导效应	231
10.9 涂层选择性吸收效应	233
10.10 热释电效应	233
10.11 半导体湿敏效应	234
10.12 气敏效应	235
10.13 电阻敏感效应	236
10.14 受激辐射效应	238
第 11 章 无机纳米材料的性能	241
11.1 纳米材料的基本物理效应	241
11.2 纳米材料的热学性能	242
11.3 纳米材料的力学性能	243
11.4 纳米材料的超塑性	244
11.5 纳米材料的磁性能	244
11.6 纳米半导体材料的性能	245
11.7 纳米材料的光学性能	247
11.8 纳米材料的电学性能	248
参考文献	249

第 1 章 绪 论

材料是人类赖以生存和发展的物质基础,是人类用于制造物品、器件、构件、机器或其他产品的物质载体的总称。20 世纪 70 年代,人们把材料、能源和信息作为现代文明的三大基础。20 世纪 80 年代后,又把新材料、信息技术和生物技术并列为新技术革命的重要标志。这主要是因为材料在经济建设、国防建设和人民生活中具有重要性和普遍性的意义。材料是物质,但不是所有物质都可以称为材料。如燃料和化学原料、工业化学品、食物和药物,一般都不算是材料。但是这个定义也不是那么严格,如炸药一般称为“含能材料”,因为它属于武器系统的组成部分。

无机材料是一大类物质的存在形式。《无机材料物性学》是研究无机材料固体物质的物理性能与微观结构间相关规律性的科学,包含了无机材料专业重要的专业基础理论知识。掌握无机材料的物性原理,对了解无机材料性能的本质,揭示材料宏观物理量与微观结构之间的关系具有重要意义。

材料的宏观性质包括力学性质、热学性质、光学性质、电学性质、磁学性质等。微观世界的基本规律由力学、电磁学、热学、量子理论所阐明。《无机材料物性学》将这两类不同领域的知识结合在一起,建立了连接材料性质的宏观领域和材料微观世界的桥梁。通过《无机材料物性学》的学习,可以为进一步学习其他材料专业知识提供理论依据,有利于更好地掌握材料设计和分析的方法。

1.1 无机材料物性的定义及分类

从物理化学属性来分,材料可分为金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料和不同类型材料所组成的复合材料。本书所阐述的内容主要针对无机非金属材料领域,同时也涉及金属材料的内容。

1.1.1 无机材料物性的定义

材料在现实世界中具有多样性的特征,材料的物性是一种用于表征材料在给定的外界条件下的行为参量。外力作用下的载荷-位移行为用应力-应变曲线表示,根据屈服、缩颈、断裂等行为判据,便分别有屈服强度、抗拉强度、断裂强度等力学性能。利用表征材料在外磁场作用下磁化及退磁行为的磁滞回线,采用相应的行为判据,便分别有矫顽力、剩余磁感、磁能级等磁学性能。材料的电、磁、光、热现象的物性原理,可以在电子论下得到物理本质上的统一,因此要借用固体物理和固体化学知识来理解。

虽然断裂强度的判据是依据断裂瞬间的材料响应提出的,但不少的外界条件可以影响材料的断裂过程和行为,外界条件不同时,相同的材料也会有不同的物性。例如,“强度”这个力学性能,如不注明外界条件,其意义是含糊的,确切的表述中需要说明的外界条件应包括:温

度、气压、载荷性质、工业标准规定的加载速率等。对于一种材料的抗压强度是多少 MPa 这样经常使用的性能指标,严格讲,还应该注明试验所依照的标准。

在反复交变载荷条件下,衡量材料断裂特性的判据是疲劳断裂强度;在温度和持久载荷共同作用条件下,衡量材料断裂特性的判据是高温蠕变强度;在化学介质和载荷共同作用条件下,衡量材料断裂特性的判据是应力腐蚀断裂强度。因此,材料的疲劳断裂强度与交变载荷特性有关;材料的高温蠕变强度既是力学性能,又联系到热学性能;材料的应力腐蚀既是力学问题,又是化学问题。

1.1.2 无机材料物性的分类

从本质上讲,无机材料的各种性能所涉及的现象,绝大多数是与无机材料内部的原子特性和相互作用有关。某些性能主要取决于化学成分,当化学成分固定时,性能也就随之而固定,这类性能称为非结构敏感性性能,如熔点、硬度、弹性模量、磁饱和等。

另一些性能则与晶体的缺陷、畸变、第二相的数量、大小和分布的改变有关,上述因素的改变,可能引起材料性能很大程度的变化。这类性能称为结构敏感性的性能,如电导率、屈服强度、矫顽力等。

还有一些性能只与材料的表层原子有关,如腐蚀和氧化、摩擦和磨损、晶体外延生长与离子注入、催化和表面反应等。从不同的角度出发,可以得出不同的材料物性分类结果。

材料物性按学科门类可分为:

①物理性能:包括热学性能;声学性能;光学性能;电学性能;磁学性能;辐照性能。

②力学性能:包括强度;延性;韧性;刚性。

③化学稳定性能:包括抗氧化性;耐腐蚀性;抗渗入性;生物兼容性。

材料物性按生命周期可分为:

①资源特性:包括可采性;稀缺性;可再生性。

②工艺性能:包括流动性;可塑性;可焊性;切削性等。

③使用性能:包括经济性;功能性;综合性能;环境协调性。

无机材料之所以能广泛地应用,归根结底是因为其某一方面的性能可以满足人们的需要,可制成各种各样的形状,或具有一定的电气绝缘强度、机械强度及其他功能性,或能够获得质地坚硬、光洁度高的最终表面。

比如用于集成电路的基片材料,首先必须要具有一定的机械强度,以便能够固定安装其上的集成电路元件和布在其上的电路线;其次要有均匀而平滑的表面,以便进行穿孔、开槽等精密加工;应有优良的绝缘性能,以保证电路的工作状态;还要有充分的导热性,以迅速散发电路工作时产生的热量;电子元器件与基片的热膨胀系数的差别应尽可能小,从而保证基片与电路间良好的匹配,电路与基片不会剥离。总之,材料的强度、表面光洁度、绝缘性能、导热性、热膨胀系数等材料性能是衡量基片材料好坏的重要指标。

环氧树脂等高分子材料是可选的基片材料,但它们的导热性能不好;氧化铝烧结体的导热性能约为环氧树脂的 30 倍,绝缘性能和强度都很高,故氧化铝能成为重要的基片材料。

比氧化铝的导热性更好、更有希望作基片的材料有如下几类:

①氧化铝单晶(亦称为蓝宝石):其导热系数比氧化铝烧结体大 4 倍,主要问题是难以获得合适的薄片形状。

②碳化硅:其导热性好,大约是氧化铝的 10 倍,硬度高,可精密加工,热膨胀系数接近硅。

但却是半导体,且致密烧结非常困难。采用添加百分之几的氧化铍,并用热压烧结方法,可获得导热性能与绝缘性兼有的致密碳化硅基片材料。

③金刚石:是导热系数最好的材料,绝缘性也很好,是最理想的基片材料。但是要供给高纯度且具有一定大小的片状金刚石晶体,目前还有很大困难。

材料开发的目的是生产出既容易成型,又具有使用特性的材料产品,材料物性的研究,是实现这一目标的有效途径之一。一般通过工艺→结构→性能去控制或改造材料的性能,即工艺决定结构,结构决定性能。

改变材料的组织结构时,应考虑它的可变性以及这种改变对于材料性能的敏感程度。有些结构是难以改变的,如原子结构和晶体结构类型;有些组织结构虽然可以通过工艺来改变,但性能对于结构的敏感性可能有很大差别。对于组织敏感性高的材料,保留其敏感性非常重要。但企图用工艺去改变材料的非结构敏感性性能往往是徒劳无功的。因此,需要我们从本质上了解这种区别,以指导材料的研究、开发与使用。

面对材料物性问题,材料科学家侧重于探寻现象的机理,其主要职责是寻找对机理的解释;材料工程师侧重于表象规律的运用,其主要职责是按规律办事。所以可以说:科学家要“讲理”,工程师要“守法”,他们之间的合理分工、默契配合,既可顺利地揭示出“现象与本质”之间的关系,也能较好地解决无机材料在实际应用中的问题。

1.2 无机材料物性学的发展历程

无机材料的力学特性是人类使用无机材料时主要考虑的性能。无机材料的两位祖先是石器与陶器。早在一百万年以前,人类就开始用石头做工具,这使人类进入石器时代。石器坚固耐用,但成型困难,天然的石料是很难改变形状的,在当时的生产条件下,几乎不可能用来制作容器。大约在一万年以前,人类才具备了对石头进行加工,使之成为精致的工具的能力,在8 000~9 000年前,人类发明了用黏土加水制成的泥坯来做器物,从而使人类进入了新石器时代。黏土加水制成的泥坯很容易成型,但强度不够,既不耐水也不耐用。古人将用黏土制成的各种器具放在火上去烧,发现强度大有提高。后来,想到了用窑将火力集中起来,提高了烧成温度,烧出来的制品也更为坚固。陶器的出现,不但用于器皿,而且成为了装饰品,是对文明的一大促进,历史上虽无陶器时代的名称,但其对人类文明的贡献是不可估量的。再后来,人类又学会了在陶器上施加釉料,使生产出来的器皿的实用性和美观性大为提高。随着玻璃和水泥材料的出现,人造材料的坚硬性开始接近天然的石料,最后发展成为了今天的现代硅酸盐工业。

硅酸盐工业的主要原料包括硅石、黏土和长石三大类矿物。硅石是骨架材料;黏土是成型材料;长石是粘结材料。包含这三要素,并能具有适当比例的原料就是陶土或瓷土。对于陶瓷而言,硅石可作为材料的骨架。但将硅石与水拌和,无法成型,要成型,必须加入黏土。硅石与黏土拌合后,加水时容易制成坯体。干燥以后,坯体的结合也很牢,可以做成比较复杂的形状。但仅用硅石和黏土成型的毛坯,高温烧制时会瓦解,所以必须添加长石,以便于烧结成型。

硅石的成分主要为 SiO_2 ,它的化学性能稳定,具有高硬度和高的耐热性、抗腐蚀特性;黏土的主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 和 H_2O ,是层状结构的铝硅酸盐物质,具有可塑性;长石的主要成分

为 SiO_2 、 Al_2O_3 及 K_2O , 在高温下具有较好的熔融黏性。耐热性、可塑性和熔融黏性成为了硅酸盐制品制造过程中必须考虑的基本物性问题, 在天然的硅酸盐工业优质原料中常包含着上述制造陶瓷器的三个必不可少的物性要素。

陶瓷本来是用作建筑材料、容器或装饰品的。由于其资源丰富、密度小、高模量、高硬度、耐腐蚀、膨胀系数小、耐高温、耐磨等特点, 成为近几十年来材料工程中非常活跃的研究领域, 有人甚至认为“新陶器时代”即将到来。但由于其脆性问题难以解决, 且价格过高, 目前作为结构材料还没有得到像钢铁或高分子材料那样的广泛应用。

其实, 在生产陶瓷的三要素中, 真正不可缺少的要素只有骨架成分, 硅石所具有的耐高温、不为化学药剂侵蚀和硬质特性被另外两个要素所削弱。例如, 加入了长石, 虽易于粘合, 但却破坏了耐高温性能、加入了黏土, 则影响了硬质特征, 使普通陶瓷材料没有足够的强度和硬度, 也就是说, 陶瓷作为一种人造材料, 还难以达到“石器”的强度水平。依靠传统的硅酸盐制品工艺难以实现人工制作“石器”的要求。

我们可以考虑用硅石以外的物质作骨架材料, 在其他矿物原料中, 首选的是氧化铝(矾土)。单用氧化铝粉末同样难以烧结成型, 还得添加其余的二要素。但这样得到的烧结体已经具有足够的强度和硬度, 可以得到石器的效果了。为了进一步改善性能, 必须去掉为了烧结而添加的长石, 其解决的办法就是提高原料的纯度和细度。现在可供使用粒径为 $0.2\mu\text{m}$ 的氧化铝粉体。添加的助烧结成分的粒径约为 $10\mu\text{m}$ 。杂质的含量由原来的百分之几减到万分之几。精密陶瓷将高纯度的微粒原料精确成型后, 通过严格控制烧成法来烧结, 制成了高精度的产品, 它具有高纯度物质所具有的几乎全部的优异特性, 从而实现了同时具有容易成型与坚硬特征的目标。

随着人们对无机材料物性认识的不断深入, 无机材料的应用领域也从结构材料领域逐步扩大到了功能材料领域。利用无机材料的一些特殊料性能可以制备重要的功能元件, 如计算机的磁性记忆元件、具有机械强度与化学惰性的仿生陶瓷、耐高温的陶瓷材料等。此外, 一些新性能还可以满足一些特殊环境的要求。例如, 钠灯的发光效率高而且节能, 但若用普通玻璃做外壳, 则会因为金属钠的蒸汽腐蚀作用而出现问题。因此, 钠灯的外壳要用透明陶瓷来做。现在无机材料的范畴已远远超出了传统的硅酸盐领域。

回顾材料应用和研究的漫长历程, 不难看出, 在工艺技术进步的同时, 对材料性能与结构机理的认识也在不断地深入。早在 18 世纪, 法国矿物学家阿维(R. J. Haüy)就通过晶体外部的几何规则, 认识到晶体材料的微观组成结构是有规律的, 阿维于 1784 年提出了著名的晶胞学说, 使人类对材料结构的认识迈进了一大步。根据这一学说, 晶体材料是由大量晶胞堆积而成的, 晶胞是构成晶体的最小基本单位。法国科学家布喇菲(A. Bravais)在 1850 年导出了 14 种晶体的点阵。人们开始尝试建立材料的宏观性能与微观结构间的联系。

德国物理学家劳厄(M. v. Laue)1912 年发现了 X 射线通过晶体的衍射现象, 从而证实了晶体内部原子周期性排列的结构关系。加上后来威廉·亨利·布喇格(W. H. Bragg)和威廉·劳伦斯·布喇格(W. L. Bragg)的工作, 奠定了晶体结构分析的基础, 其中最重要的是建立了晶体衍射的布喇格方程。由此, 根据 X 射线衍射强度分析和晶体的物理、化学性质, 以及晶体价电子的密度分布理论计算, 就可以准确地判定该晶体的键合形式, 并大致推断出材料的物性。

晶体学家费奥多罗夫(E. C. Fyodorov)、数学家熊夫利(A. M. Schoenflies)和巴洛(W. Barlow)各自独立地开展了关于晶体微观几何学的研究, 结果在 1890 年前后, 建立起了晶体对称性的

空间群理论。根据晶体的对称性理论,每一个晶类都与一个空间群联系在一起,在三维中恰恰有 230 个不同的空间群。因此,存在着 230 个不同的晶类。这为固体的理论发展找到了基本的数学工具。

固体中电子的状态和行为是了解固体的物理、化学性质的基础。1853 年,德国物理学家维德曼(G. H. Wiedem)和夫兰兹(R. Franz)通过实验发现,在特定温度下,金属的热导率和电导率的比值是一个常数。当温度升高或降低时,金属的电导率和热导率会成比例的改变。由此确定了金属导热性和导电性之间关系的经验定律。为了解释金属具有良好的导电性和导热性,1900 年,德鲁特(P. K. Drude)提出一个简单模型:金属中的价电子是以一定的平均速度运动的自由电子,它们与金属离子碰撞时可交换能量,并在一定温度下达到热平衡。利用这个模型可很好解释维德曼-夫兰兹定律,但在解释金属电导率与温度成反比的规律时遇到了困难。

为改进德鲁特的模型,荷兰物理学家洛伦兹(H. A. Lorentz)以电子的概念为基础,来解释物质的电学性质,在 1905 年建立了自由电子的经典统计理论。洛伦兹指出,金属中的自由电子以平均速度运动的模型过于简单,自由电子的运动应与气体分子相类似,遵循麦克斯韦-玻耳兹曼统计,并假定电子与金属离子的碰撞是弹性的。洛伦兹从电子论推导出运动电荷在磁场中要受到力的作用,即洛伦兹力。他把物体的发光解释为原子内部电子振动产生的现象,这样当光源放在磁场中时,光源的原子内电子的振动就会发生改变,使电子的振动频率增大或减小,导致光谱线的增宽或分裂。1896 年 10 月,洛伦兹的学生塞曼(P. Zeeman)发现,在强磁场中钠光谱的 D 线有明显的增宽,即塞曼效应,证实了洛伦兹的预言。

洛伦兹的模型解决了德鲁特模型的疑难问题,但不能解释为什么自由电子对金属的比热容无贡献这一事实。德鲁特和洛伦兹的理论均为经典自由电子理论,其局限性来源于经典电子运动规律。在量子论建立后,德国物理学家索末菲(A. Sommerfeld)于 1928 年用费米-狄拉克统计法代替洛伦兹所用的经典统计,用量子统计的方法求得电子气的比热容和输运现象,解决了经典理论的困难。

为了解释绝缘体和半导体与金属导电性的差别,布洛赫(F. Bloch)和布里渊(L. N. Brillouin)确立了单电子能带论。布洛赫和布里渊分别从不同角度研究了周期场中电子运动的基本特点,在考虑了金属离子的热运动的影响后,电子的本征能量应由一定能量范围内准连续的能级组成的能带来表征,相邻两个能带之间的能量范围是完整晶体中电子不允许具有的能量。能带理论在描述金属的导电和导热等输运过程方面均取得了很大成功。1931 年,威耳逊(A. H. Wilson)进一步运用量子力学原理来研究固体中电子的运动,用能带理论解释了导体、绝缘体和半导体的行为特征,其中包括半导体电阻的负温度系数和光电导现象。后来,他又提出了杂质能级概念,对掺杂半导体的导电机理作出了说明。能带理论的提出是固体物理学的一大飞跃,但它还不能解释半导体的整流特性和光生电动势等表面现象。

1939 年,莫特(N. F. Mott)和肖特基(W. Schottky)各自独立地提出可以解释阻挡层整流的扩散理论。后来,美国物理学家赛兹(F. Seitz)和巴丁(J. Bardeen)继续用能带理论研究电子和点阵的相互作用,逐渐形成了半导体物理学。与此同时,由于低温技术、真空技术、掺杂控制技术和区域熔炼技术的发展,使得半导体各种性质的实验研究得到加强,半导体器件的制备成为了可能。

在热学研究领域,法国物理学家杜隆(P. I. Dulong)和珀替(A. T. Petit)早在 1819 年就总结出一条经验规律:在高温情况下,固体绝缘体的比热是一个与温度无关的常数 $3R$ 。根据经典

统计规律,19世纪对杜隆-珀替定律做出的解释是这样的:每克原子固体有 $3N$ 个振动自由度,按照能量均分定理,每个自由度平均热能为 kT 。那么每克原子热容量为 $3Nk=3R$ 。这是把热容量和原子振动具体联系起来的一个重要成就。但是,进一步的实验发现,在低温情况下,热容量偏离了这个规律,随着温度的下降而下降,当 $T=0\text{K}$ 时,比热 $C_V=0$ 。

为了解决上述矛盾,1907年,爱因斯坦(A. Einstein)首次提出了量子化的热容量理论。爱因斯坦用量子论处理固体中原子的振动,假设晶体中所有原子的振动相互独立,但频率相同,利用这样的简单模型,得出热容量随温度下降而下降,并在 $T\rightarrow 0\text{K}$ 时趋于0的结果。这项工作的成就对固体理论的发展起了重要的作用。但是,由于最初的独立原子同频率振动模型过于简单,按照这一结果,热容量是随温度下降以指数方式趋于零的,与实验结果($C_V\propto T^3$)不符。

1912年,荷兰裔美籍物理学家德拜(P. J. W. Debye)采用连续介质模型重新讨论了这个问题,德拜认为,固体内部的微观运动是复杂的,除电子运动外还有点阵振动。德拜把晶体看成是各向同性的连续介质,把晶格热振动看成是连续介质中传播的弹性波,从连续介质模型的观点来看,低频振动产生的长波对比热的贡献不能忽略。因此,其理论结果是:在低温情况下,比热与温度的三次方成正比,这是与实验符合得很好的结果。由此,得到了固体低温比热容的正确温度关系,即德拜定律。

在德拜研究比热与晶格振动关系问题的同时,玻恩(M. Born)和冯·卡门(T. V. Karman)正在开始建立点阵动力学。在通过引入周期性边界条件后,求解简单晶格的动力学方程,得到了色散关系的 ω^2 规律。玻恩和卡门还研究了在原子间的力是简谐力,同时各阵点的振动彼此无关联的情况下,晶体内部原子振动形成的各种模式的点阵波。在点阵动力学中,点阵波能量是量子化的,这种波的能量量子被称之为声子。声子是一种准粒子,它对固体的比热容、导热、导电、光学等性质都起重要作用。这是对固体理论的发展做出的一个巨大贡献。

在固体中,由于原子之间的距离很小,所以彼此间具有强烈的相互作用,致使每个原子都在自己的平衡位置附近作微振动。用统计物理学处理这种具有强烈相互作用的多体问题是十分困难的。朗道(L. Landau)根据量子理论引入了元激发的概念,使这类问题的处理大为简化。具有强烈相互作用的多体系统,如固体中的原子,受到低能激发时(在低温下固体中原子的热振动就属于这种激发),相当于由具有一定能量和动量的准粒子组成的理想气体系统,这种准粒子就属于元激发。朗道第一个在凝聚态物理中引入了声子的概念来说明元激发。

实验证明:电子束通过金属薄膜的能量损耗来源于激发电子气的等离子体振荡,由于库仑作用的长程性质,固体中电子气的密度起伏形成纵向振荡,这种等离子体振荡也是量子化的,其能量量子称为等离子体激发元。考虑到电子间的相互作用,能带理论的单电子状态变成了准电子状态,但准电子的有效质量包含了多粒子相互作用的效应。同样,空穴也变成准粒子。在半导体材料中,价带中的电子可激发到导带而形成电子-空穴对,电子和空穴之间有屏蔽的库仑吸引作用,使电子和空穴相互束缚构成束缚态,该束缚态如同氢原子一样也是准粒子,结果使它们结合成了激子。铁磁物质中的自旋磁矩是平行的并相互关联,当某一磁矩的取向受到扰动时,会以波的形式传播出去,称为自旋波,自旋波也是量子化的。所有这些具有能量和动量,并能与其他粒子相互作用的量子统称为准粒子。准粒子都是由于某种激发而产生,故统称为元激发。

根据统计特征,元激发可以分成玻色型和费米型两种。玻色型元激发多为集体激发,其中

包括:

①离子-离子相互作用导致的晶格振动量子,这是对平衡位置偏离的集体运动,这就是声子。

②在磁性材料中自旋-自旋相互作用导致的自旋波量子,这是对饱和磁矩偏离的集体运动,称为磁波子。

③金属中相互作用电子气体的等离子体集体振荡量子,称为等离子激元。

④绝缘体或半导体中电子-空穴对形成的激子。

费米型元激发主要是个别激发,其中包括:

①正常金属中相互作用的电子变换成屏蔽电子或准电子。

②离子晶体中电子或空穴在运动时带着周围极化场一起运动而形成的极化子。

③半导体中的电子和空穴。

元激发的概念是凝聚态物理学的重要组成部分,已经成为固体理论的核心内容。在固体内所发生的热学、电学、磁学和光学过程中,这些元激发常扮演重要角色。固体的种种性质与这些元激发的运动和相互耦合密切相关,故研究这些元激发是固体物理中的重要课题。

物质磁性及其应用是材料物性研究的基本内容之一。物质的磁性是指能激发磁场,并在外磁场中受到作用力的性质,是物质的一种固有属性。物质根据磁性的强弱或被磁化的程度可分为弱磁物质和强磁物质两大类。弱磁物质又可分为抗磁体和顺磁体两种。强磁物质主要是由铁族元素及它们的合金组成的铁磁体。铁磁体由于其很强的磁性和独特的磁化性质而得到广泛应用。

19世纪法国物理学家安培(A. M. Ampere)首先用分子电流的假设解释了物质磁性的起因,把物质的磁性归因于分子电流的磁效应。1905年法国物理学家朗之万(P. Langevin)建立了抗磁性和顺磁性的经典理论,用基元磁体的概念对物质的顺磁性及抗磁性作了经典的说明。后来范弗雷克(J. H. V. Vleck)提出了相应的量子力学理论。法国物理学家外斯(P. E. Weiss)于1907年建立了铁磁性的唯象理论。1928年,德国物理学家海森堡(W. K. Heisenberg)和布洛赫(F. Bloch)等人建立了铁磁性的量子力学理论,把量子力学引进了外斯的铁磁理论,依据局域化自旋交换概念解释了磁性的起源。1930年,朗道证明导体中传导电子的非局域的轨道运动产生抗磁性,这是量子的效应。1932年,尼耳发现了反磁性和亚铁磁性并成功地解释了这些现象。

磁性和无序体系电子结构的基本研究、顺磁性的量子理论连同大量的实验研究结果,导致了顺磁盐绝热去磁致冷技术的出现,后来又有了电子顺磁共振技术和微波激射放大器的发明,以及固体波谱学的建立。数十年来在这领域积累了大量的研究成果,为顺磁共振技术、微波激射放大器、固体激光器的出现奠定了基础。

贝特(H. Bethe)和范弗雷克在1929年用群论方法分析晶体中杂质离子的电子能级的分裂,开辟了晶体场的新领域。晶体场理论研究的主要对象是过渡金属离子配合物。晶体场理论把配合物中中心金属与配体间的相互作用视为类似于离子晶体中正、负离子间静电作用,该理论认为:中心原子的d轨道在配体负电荷场的静作用下要发生能级分裂,从而引起d电子重新排布。由此引起了这类配合物在光谱、磁性、热力学和立体结构等方面的特殊性质,在某些抗磁分子中会出现顺磁性。

在很低的温度下,由于热扰动强度降低,在某些固体中会出现宏观量子现象。其中最重要

的是荷兰物理学家开默林-昂内斯(H. Kamerlingh-Onnes)在 1911 年发现的金属汞在 4.2K 时具有的超导电性。1933 年,迈斯纳(K. W. Meissner)和奥克森菲尔德(R. Ochsebfekd)又发现超导体具有完全的抗磁性。以这些现象为基础,在 20 世纪 30 年代,人们建立了超导体的电动力学和热力学的理论。

1935 年,伦敦兄弟(F. London, H. London)根据超导体的这两个基本性质,提出描述超导电子运动规律的两个方程,并预言磁通是量子化的。后来果真在实验中发现了磁通量子,实验值为伦敦预计值的一半,正好验证了库珀提出的电子配对的概念。

1957 年巴丁、库珀(L. N. Cooper)和施里弗(J. R. Schrieffer)成功地提出超导微观理论,即有名的 BCS 理论。库珀对超导理论的第一项贡献是“库珀对”的发现,他证明了金属中的两个电子之间存在着通过交换声子而发生的吸引作用,由于这种吸引作用,费密面附近的电子两两结合形成所谓的“库珀对”。“库珀对”的形成使电子气的能量下降到低于正常费密分布时的能量,使得在连续的能带态以下出现一个单独的能级。这个单独能级与连续能级之间的间隔就是超导体的能隙。巴丁、库珀和施里弗试图将“库珀对”这一简单的两电子系统的研究推广到晶体中,使其适用于所有电子晶格相互作用的多体系统。通过统计分析,施里弗得到了一个容易处理的波函数。此后,又证明了 BCS 理论确实能够解释实验所知的各种超导现象。

20 世纪 50 年代,朗道、京茨堡(V. Ginzburg)、阿布里考索夫(A. Abrikosov)、戈尔科夫(L. P. Gorkov)建立并论证了超导态宏观波函数应满足的方程组,并由此导出第二类超导体的基本特性。继江崎玲於奈(Leo Esaki)在 1957 年发现了半导体中的隧道效应之后,加埃沃(Ivar Giaever)于 1960 年发现了超导体的单电子隧道效应,由此效应可求得超导体的重要信息。不久,约瑟夫森(B. D. Josephson)在 1962 年预言了“库珀对”也有隧道效应,几个月之后果然被实验所证实,从此开拓了超导宏观量子干涉现象及其应用的领域。

晶体中的粒子在空间排列方式上具有高度有序的特点。而无序体系是没有一致性和规则性的体系。例如,气体分子的平动、转动和组成分子的原子之间的振动都是无规则的,因此具有高度无序的特点。凝聚态物质往往是在部分有序体系中包含了某种无序体系。这种无序体系可能有各种形式,如在晶体的完整晶格中,某些位置被另一种原子无规律地占据,形成成分无序;邻近原子的空间排列作无规律分布,形成位置无序;非晶态固体则是近程有序、长程无序。

非晶态固体的物理性质同晶体有很大差别,这同它们的原子结构、电子态以及各种微观过程有密切联系。从结构上划分,非晶态固体有两类:一类是成分无序,在具有周期性的点阵位置上随机分布着不同的原子或者不同的磁矩;另一类是结构无序,表征长程有序的周期性完全破坏,点阵失去意义。但近邻原子有一定的配位关系,类似于晶体的情形,因而仍然有确定的短程有序。例如,金属玻璃是无规则密积结构,而非晶硅是四面体键组成的无规则网络。

无序体系的电子态具有其独特的性质,在材料学中,常用来描述物质结构的特征。美国物理学家安德森(P. W. Anderson)在他的富有开创性的工作中,探讨了无序体系中电子态局域化的条件,10 年之后,莫脱(N. F. Mott)在此基础上建立了非晶态半导体的能带模型,该模型描述了非晶态半导体的能带结构,并进一步提出迁移率边、最小金属化电导率等概念。由于非晶材料是长程无序的亚稳固体,这种复杂的体系具有高密度的悬挂键,其电子能带结构与晶体能带既有相似之处,也存在巨大的差别。在无序体系中,电子态有局域态和扩展态之分,虽然价电子能态也可分为导带、价带和禁带,但导带与价带都带有伸向禁带的带尾,形成扩展态。这样

一来,导带底部和价带顶部就被模糊的迁移率边取代。同时,高密度的悬挂键在带隙中引进高密度的局域态,扩展态与局域态在迁移率边是连续变化的。在局域态中的电子只有在声子的合作下才能参加导电,这使得非晶态半导体的运输性质具有新颖的特点,成为制备高效率太阳能电池的重要材料。

各种杂质和缺陷对固体的物性,以及功能材料的技术性能非常重要。半导体的电学、发光学等性质强烈地依赖于其中的杂质和缺陷,大规模集成电路的工艺中控制和利用杂质及缺陷是极为重要的技术。硬铁磁体、硬超导体、高强度材料的功能虽然很不相同,但其技术性能之所以强或硬,都依赖于材料中缺陷的运动。在硬铁磁体中这缺陷是磁畴壁,在超导体中它是量子磁通线,在高强度材料中它是位错。采取适当工艺使这些缺陷在材料的微结构上被钉住不动,是提高其技术性能的关键所在。

从 20 世纪 60 年代起,人们开始在超高真空条件下研究晶体表面的本征特性以及吸附过程。通过光束、电子束或原子束,以及温度、电场或磁场等外场与表面的相互作用,获得有关表面的原子结构、吸附特征、表面电子态以及表面元激发等信息,加上表面的理论研究,形成了表面物性学。

材料物性学是微电子技术、光电子学技术、能源技术、材料科学等技术学科的基础,同时,材料物性学的成就和实验手段对化学物理、催化学、生命科学、地学等学科的影响日益增长,其作用已远远超过材料学科的范畴,正在形成新的更广泛、更有意义的交叉领域。

1.3 无机材料物性学的内容和任务

当温度在 0°C 以下时,水会结成冰,冰是固体,我们很难把坚硬有形的冰与无形流动的水相比。同一种物质的固态、液态、气态称为不同的相态。物质所具备的物理特性,很大程度上取决于它的相态。在工程技术领域中,对材料的强度和硬度关心备至,然而到了高温环境下,大部分材料将会熔化成为液态,此时,材料的强度、硬度也就无从谈起。我们所说的材料的物理特性,都是在一定相态下所具有的,相态变了,材料的物理特性都将随之改变。多数无机材料在常温常压下所呈现的物性是一种固体相态物质的特性。

强度是材料抵御外力破坏的能力指标。固体的强度是人们最感兴趣的问题,人们总是希望使用的材料轻质高强、坚固耐用。而要抵御外力的作用,材料必须得有较大的内聚力。材料的内聚力是由键合力与电磁力所组成的。

内聚力是材料内部物质间的一种相互作用形式。这一作用形式是由电子运动所形成的键合力、电磁力所维系的。材料的脆性、塑性、弹性、延展性等诸多力学性质,也与价电子的运动息息相关。在以键合力为主要内力的非金属材料中,原子半径越小,材料的内聚力就越大,材料的强度就高。

硬度是原子之间结合紧密程度的一种表现。原子之间结合得紧密,价电子的键合力就大,材料的硬度就大。外来物体就难以进入其间。玻璃(二氧化硅)原子之间结合得较紧密,键合力较大,所以玻璃的硬度高。

塑性是材料在外力作用下的一种屈服变形行为。温度升高,使得材料内部质点扩散运动的几率增加,电磁力和键合力减弱,于是材料塑性增加。当外界温度降低时,材料脆性就可能

要增加,即有所谓冷脆现象的出现。

脆性材料一般是价电子数大于3的非金属材料及其化合物。在所谓的脆性材料中,由于价电子较多,使这些价电子建立了相互牵制的整体性结构。由于质点受外力时相互牵制而不能位移,就会表现出很好的整体性,但好的整体性也带来了应力不能通过位移释放的负面效果。此时如果材料中存在裂纹,就会出现裂纹失稳导致的连续解理破坏。固体物质所表现出的宏观脆性实质是裂纹体受力时所反映的亚微观现象。

热是物质的能量表现形式,温度实际上代表着物质内部电子和其他质点运动的剧烈程度;热能实际上是电子或其他质点的动能。某物质的温度高于周围的温度,则该物质向周围辐射电磁波,向外放出能量,降低电子或其他质点的运动速率。反之则吸收能量,提高电子或其他质点的运动速率。所以热总是由温度高的物质中向温度低的物质中传递。在一个稳定的系统内,物质的温度会通过相互辐射、传导和吸收,达到相对的平衡。

声是物质振动所形成的波,空气中充满着多种气体分子,它们在不停地进行着布朗运动,分子的斥力会使气体分子之间维持着距离,受到振源的振动后分子之间发生挤压,斥力又使之分开,于是就发生了质点的振动,产生向周围传递的声波。对于固体材料也存在类似的现象。

光是电磁波的一种存在形式,当物质中的电子由较高能量状态向低能量状态跃迁时,就要释放多余的能量,向外辐射电磁波,于是就成了人们的眼中所看到的光。材料受热到一定程度就会发光,材料越热发出的光就越明亮。发光的实质是电子跃迁以辐射的形式释放了能量。电子的能量越高,辐射的电磁波的频率就越高,光色就偏向紫色的高频段。

电是材料中自由电子有序运动的一种表现形式,电学讨论材料内电流产生的机制、电流的流动性及伴生的各种行为。由于材料的微观结构对自由电子的束缚程度不同,因此会有导体、半导体和绝缘体之分。在极特殊的条件下,还会出现超导电性。

磁性是一个有悠久历史的研究领域。磁现象是物质微观电荷运动引起的宏观效应,固体原子外层环绕着电子,核外电子的旋转产生了伴生磁场,电磁现象就成了一种普遍的现象。抗磁性来源于在磁场中电子的轨道运动的变化,也是物质的通性。

非晶态固体实际上是一种亚稳态物质。非晶态合金具有特殊的物理性质。例如,它们的电阻率较大而其温度系数小。有的材料有很大的拉伸强度,有的具有优异的抗腐蚀性。非晶态磁性材料具有随机变化的交换作用,可导致居里温度的改变,同时在无序体系中,缺陷失去原有的意义。因而非晶态磁性材料可以在较低的外磁场下达到饱和,磁损耗减小。所以,非晶态材料具有多方面用途。无序体系是一个复杂的新领域,目前对许多基本问题还存在着争论,有待进一步的探索和研究。

同大块材料相比,粉体具有更大的比表面积和独特的结构,因此会给材料带来特殊的物理、化学性质。这是由于表面原子所处的环境同体内原子不一样,在表面几个原子层的范围,表面的组分和原子排列形成了二维结构。表面微观粒子所处的势场同体内大不一样,因而形成独具特征的表面粒子的运动状态,粒子在表面层内运动时,具有相应的本征能量,它们的行为对材料的物理、化学性质起着重要的作用。

上述这些性能基本上都是各种应用领域在研制和使用无机材料时,对材料提出来的一系列重要的基本技术参数,即所谓材料的本征参数。因此,首先要掌握上述各类本征参数的物理意义、量纲单位以及这些参数在实际问题中所处的地位,才能更好地理解无机材料物性的含义;其次要搞清这些性能参数的来源,即性能和材料的组织、结构和构造的关系。通过掌握这