

厦门大学新世纪教材大系

材料物理 导论

世

● 熊兆贤 编著

纪

教

材

大

系

科学出版社

厦门大学新世纪教材大系

材料物理导论

熊兆贤 编著

科学出版社

2001

内 容 简 介

本书根据“材料大学科”的思路,主要阐述材料科学中的物理方面的内容,包括材料的物理性能及其微观机理,以及相关现代专题(力学、热学、电学、磁学、光学、声学、功能转换)的进展.本书的基本内容自1991年开始在厦门大学材料化学专业作为专业基础课讲授,并自1995年开始作为无机材料方向的研究生专业基础课讲授.多年来根据讲授情况并参考了国内外有关材料科学方面的教科书不断修改补充,不仅概述了材料物理内容的基础理论要点,而且能适当地反映相关的最新科研成果,并注意兼顾到课堂教学的有限学时与课外阅读的深化扩展.

本书既可作为材料化学、材料科学与工程、材料物理、应用化学等专业本科生和研究生的教材,又可作为相关专业工程技术人员的参考书.

图书在版编目(CIP)数据

材料物理导论/熊兆贤编著. -北京:科学出版社,2001
(厦门大学新世纪教材大系)
ISBN 7-03-008965-0

I. 材… II. 熊… III. 工程材料-物理性能-高等学校-教材
IV. TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 81405 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码:100717

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001 年 2 月第 一 版 开本: 710×1000 1/16
2001 年 2 月第一次印刷 印张: 18 1/2
印数: 1—2 500 字数: 350 000

定价: 28.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

前 言

材料的发展史从一个侧面反映了人类的进步史。大约在“新石器时期”陶器的发明，是人类社会发展史中划时代的标志，这是人类最早通过化学变化将一种物质（黏土）变成另一种物质（陶器）的创造性劳动；人类发现电后，电力和电子工业的发展，推动了材料的研究开发和生产应用。

近 10 年来，高新技术的发展带动了材料科学的基础研究。人们已经开始从分子甚至原子的微观线度来研究材料科学，出现了诸如“分子工程”、“纳米材料”等术语，正在像建筑师设计各种功能的建筑物那样设计具有指定性能的材料，运用先进工艺技术控制材料的制备过程，从而使材料的预期性能达到实用程度。这方面的典型实例就是半导体材料，由此生产出的大规模集成电路迎来了信息时代，正在对人类社会带来深远的影响。

材料科学涉及的范围非常广泛，作为材料科技工作者既要掌握坚实的基础科学理论，又要博采丰富的多学科专业知识。本书根据“材料大学科”的思路，借鉴国外材料学科新教材的编写方式，主要阐述材料科学中的物理方面内容，不仅论述材料的物理性能及其微观机理，而且介绍现代材料的多个专题进展，兼顾到材料的力学、热学、电学、磁学、光学、声学以及材料的功能转换等内容。本书的基本内容自 1991 年开始在厦门大学材料化学专业作为专业基础课讲授，并自 1995 年开始作为无机材料方向的研究生专业基础课讲授。在此基础上，作者总结多年来的讲授经验，并借鉴国内外的相关教科书，进行了修改补充而编写成本书。本书作为教材使用时，基本内容可用大约 50 个学时讲授完毕，书中专题内容可作为学生的课外阅读资料，也可作为课堂小组讨论材料使用。考虑到材料科学主要围绕材料的化学结构、制备工艺与物理性能的研究，建议读者在阅读本书时能与其它材料科学内容联系起来。

欢迎读者多提宝贵意见。

熊兆贤

2000 年夏于厦门大学海滨新村

E-mail: zxxiong@ xmu. edu. cn

目 录

前 言

第一章 材料的力学	1
1.1 材料的形变	1
1.1.1 应力	1
1.1.2 应变	2
1.1.3 弹性形变	4
1.1.4 黏性形变	6
1.2 材料的塑性、蠕变与黏弹性	7
1.2.1 材料的塑性	7
1.2.2 材料的蠕变	8
1.2.3 材料的黏弹性	8
1.3 材料的断裂与机械强度	14
1.3.1 材料的理论结合强度	14
1.3.2 材料的脆性断裂与韧性断裂	15
1.3.3 材料的裂纹断裂理论	16
1.3.4 材料的断裂韧性	18
1.3.5 材料的硬度	19
1.4 材料的量子力学基础	19
1.4.1 古典量子论	19
1.4.2 量子力学的假设	20
1.4.3 薛定谔方程	21
1.4.4 量子力学的应用	23
1.5 专题：材料的力学与显微结构	27
1.5.1 纳米陶瓷复合材料显微结构对力学性能的影响	27
1.5.2 微米陶瓷复合材料显微结构对力学性能的影响	32
1.5.3 层状结构复合材料显微结构对力学性能的影响	41
1.5.4 相变增韧复合材料显微结构对力学性能的影响	44
习题	46
参考文献	47
第二章 材料的热学	49
2.1 热力学与统计力学概要	49
2.1.1 热力学与统计力学的关系	49
2.1.2 热力学概要	49

2.1.3 统计力学概要	52
2.2 材料的热容量	53
2.2.1 晶格的热振动	53
2.2.2 热容量的经验定律	55
2.2.3 热容量的经典理论	56
2.2.4 热容量的量子理论	56
2.2.5 实际材料的热容量	58
2.3 材料的热膨胀	59
2.3.1 热膨胀的定义	59
2.3.2 热膨胀的微观机理	60
2.3.3 实际材料的热膨胀	61
2.4 材料的热传导	62
2.4.1 热传导的定义	62
2.4.2 材料热传导的微观机理	62
2.4.3 实际材料的热导率	64
2.5 材料的热稳定性	65
2.5.1 热稳定性的定义	65
2.5.2 材料的热应力断裂	66
2.5.3 材料的热应力损伤	67
2.5.4 实际材料的热稳定性	68
2.6 专题: 集成电路用基片材料	69
2.6.1 氧化铝陶瓷	70
2.6.2 氮化铝陶瓷	71
2.6.3 金刚石薄膜材料	76
2.6.4 复合陶瓷	78
2.6.5 聚合物-陶瓷复合基片材料	81
2.6.6 金属基复合材料	82
习题	85
参考文献	86
第三章 材料的电学	89
3.1 金属的自由电子论	89
3.1.1 金属的自由电子气模型	89
3.1.2 金属的电导率	90
3.2 能带理论	91
3.2.1 布洛赫定理	91
3.2.2 准自由电子近似的电子能谱	91
3.2.3 导体、半导体与介电体的区别	93
3.3 材料的电导	94

3.3.1	电子型电导	95
3.3.2	离子型电导	107
3.3.3	实际材料的电导率	109
3.4	材料的介电性	110
3.4.1	材料的电极化	110
3.4.2	材料的电损耗	116
3.4.3	材料的电击穿	120
3.5	材料的超导电性	123
3.5.1	材料的超导电现象	123
3.5.2	迈斯纳效应	123
3.5.3	约瑟夫森效应	124
3.6	专题: 高温超导材料	125
3.6.1	超导理论	126
3.6.2	超导材料制备工艺	127
3.6.3	超导材料新体系	129
3.6.4	超导应用	132
习题	135
参考文献	137
第四章	材料的磁学	138
4.1	材料的磁性	138
4.1.1	材料的磁现象	138
4.1.2	材料磁性的微观机理	138
4.1.3	材料磁性的分类	140
4.1.4	材料磁性的热力学关系	141
4.2	材料的抗磁性和顺磁性理论	142
4.2.1	材料的抗磁性理论	142
4.2.2	材料的顺磁性理论	145
4.2.3	晶体场理论与轨道角动量猝灭	147
4.3	材料的铁磁性理论	149
4.3.1	铁磁材料的分子场理论	149
4.3.2	材料的反铁磁性和亚铁磁性理论	152
4.3.3	铁磁材料的相互作用能	153
4.3.4	磁畴的形成及其稳定状态	154
4.4	材料的磁性能指标	156
4.4.1	材料的磁导率和磁能积	156
4.4.2	材料的磁损耗与品质因子	157
4.4.3	材料的磁性频谱	158
4.4.4	材料磁性能的稳定性	159

4.4.5 铁氧体磁性材料	160
4.5 专题: 稀土永磁材料	161
4.5.1 Nd-Fe-B 材料的研究	161
4.5.2 稀土永磁材料的应用	165
习题	171
参考文献	171
第五章 材料的光学	173
5.1 材料的透光性	173
5.1.1 光的折射与反射	173
5.1.2 光的吸收	175
5.1.3 光的色散与散射	176
5.1.4 材料的透光性和颜色	177
5.2 激光与激光材料	179
5.2.1 发光及其材料	179
5.2.2 激光及其材料	180
5.3 光的传输与光纤材料	181
5.3.1 光的传输	181
5.3.2 光学纤维材料	184
5.4 材料的非线性光学效应	185
5.4.1 材料的非线性极化	185
5.4.2 非线性光学材料	188
5.5 专题: 光纤通信材料	188
5.5.1 概述	188
5.5.2 光的导引	189
5.5.3 光纤制造	192
5.5.4 光纤拉制	197
5.5.5 全包覆技术	198
5.5.6 溶胶-凝胶方法	198
5.5.7 最小化缺陷	199
5.5.8 主动和从动光纤器件	200
5.5.9 氟化玻璃纤维	202
习题	203
参考文献	204
第六章 材料的声学	206
6.1 声波的产生与传播	206
6.1.1 声波的产生	206
6.1.2 声波的传播	208
6.2 室内声学和吸声材料	210

6.2.1 室内声学	210
6.2.2 吸声材料	212
6.3 水中声学与水声材料	213
6.3.1 水中声学	213
6.3.2 水声材料	215
6.4 其它声学及其材料	216
6.4.1 超声及其材料	216
6.4.2 微声及其材料	216
6.4.3 次声	216
6.5 专题:移动通信用微波陶瓷	217
6.5.1 复合钙钛矿型化合物	220
6.5.2 Pb系钙钛矿型化合物	222
6.5.3 (Zr, Sn) TiO ₄ 系和 (Ba, Sr) TiO ₃ 系	223
6.5.4 BaO-TiO ₂ 系微波陶瓷	223
6.5.5 BaO-Ln ₂ O ₃ -TiO ₂ 系陶瓷	224
6.5.6 BiNbO ₃ 介电陶瓷	226
6.5.7 A(B' _{1/3} B'' _{2/3})O ₃ 体系	226
6.5.8 其它系列陶瓷	227
6.5.9 工艺研究进展	227
习题	228
参考文献	229
第七章 材料的功能转换	230
7.1 力-热-电功能转换	231
7.1.1 Heckmann 图	231
7.1.2 热弹性能的热力学	234
7.1.3 力-热-电性能的热力学	236
7.1.4 不同条件测量的系数关系	238
7.2 电-光和光-弹功能转换	240
7.2.1 电光效应	240
7.2.2 光弹效应	242
7.3 功能转换材料	244
7.3.1 压电材料	244
7.3.2 热释电材料	247
7.3.3 光电材料	250
7.3.4 热电材料	252
7.3.5 电光材料	254
7.3.6 磁光材料	256
7.3.7 声光材料	258

7.4 专题：复合智能材料	260
7.4.1 智能材料的概念和定义	261
7.4.2 智能材料系统与结构用材料	263
7.4.3 压电陶瓷/聚合物复合材料	276
7.4.4 组成智能传感器的接口芯片	280
7.4.5 智能传感器的主要功能及其应用	282
7.4.6 开发智能材料的战略意义	284
7.4.7 智能材料存在的问题与研究方向	284
7.4.8 智能材料与材料科学的关系及其发展趋势	285
参考文献	286

第一章 材料的力学

1.1 材料的形变

材料在外力作用下发生形状和尺寸的变化,称为形变(Deformation).材料承受外力作用、抵抗形变的能力及其破坏规律,称为材料的力学性能或机械性能(Mechanical Property).材料的力学性能通过有关标准试验测量,不同材料的力学性能差异较大,图 1.1 所示分别为典型的金属、陶瓷和高聚物的应力-应变关系曲线示意图.

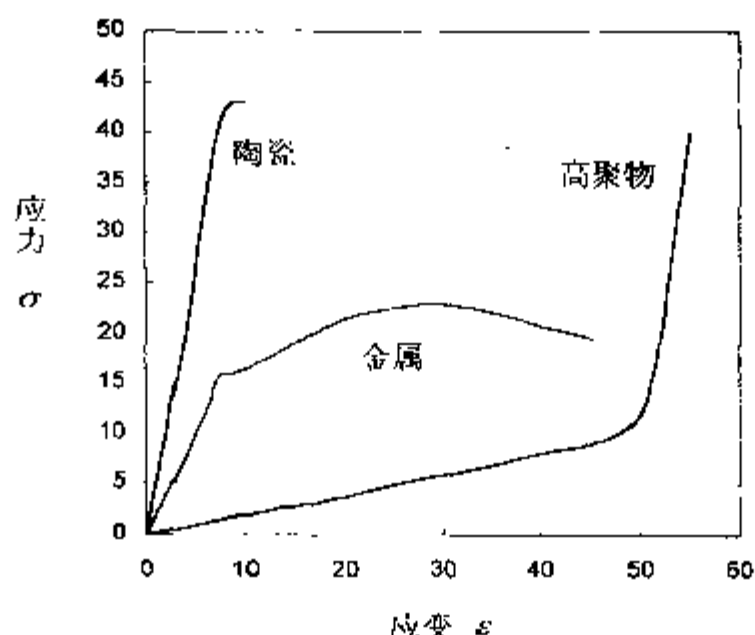


图 1.1 三大类型材料的应力-应变曲线示意图

1.1.1 应力

材料发生形变时,其内部分子间或离子间的相对位置和距离会发生变化,同时产生原子间及分子间的附加内力而抵抗外力,并试图恢复到形变前的状态,达到平衡时,附加内力与外力大小相等、方向相反.材料单位面积上所受的附加内力称为应力(Stress),其值等于单位面积上所受的外力,即

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1-1)$$

式中, σ 为应力, F 为外力, A 为面积.在国际单位制中,应力的单位为牛[顿]/米²,即 N/m²,又写为 Pa.若材料受力前的面积为 A_0 ,则 $\sigma_0 = F/A_0$ 为名义应力;若材

料受力后的面积为 A , 则 $\sigma_T = F/A$ 为真实应力. 实际中常用名义应力, 对于形变量小的材料, 二者数值上相差不大.

如果围绕材料的内部某点取一体积元(图 1.2), 其六个面均分别垂直于 x, y, z 轴, 则作用在该体积元单位面积上的力 F_1, F_2, F_3 可分解为法向应力 $\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$ 和剪切应力 $\tau_{xy}, \tau_{xz}, \tau_{yz}$ 等, 应力分量 σ 和 τ 下标的第 1 个字母表示应力作用面的法线方向, 第 2 个字母代表应力作用的方向, 当 σ 为拉应力和压应力时分别规定

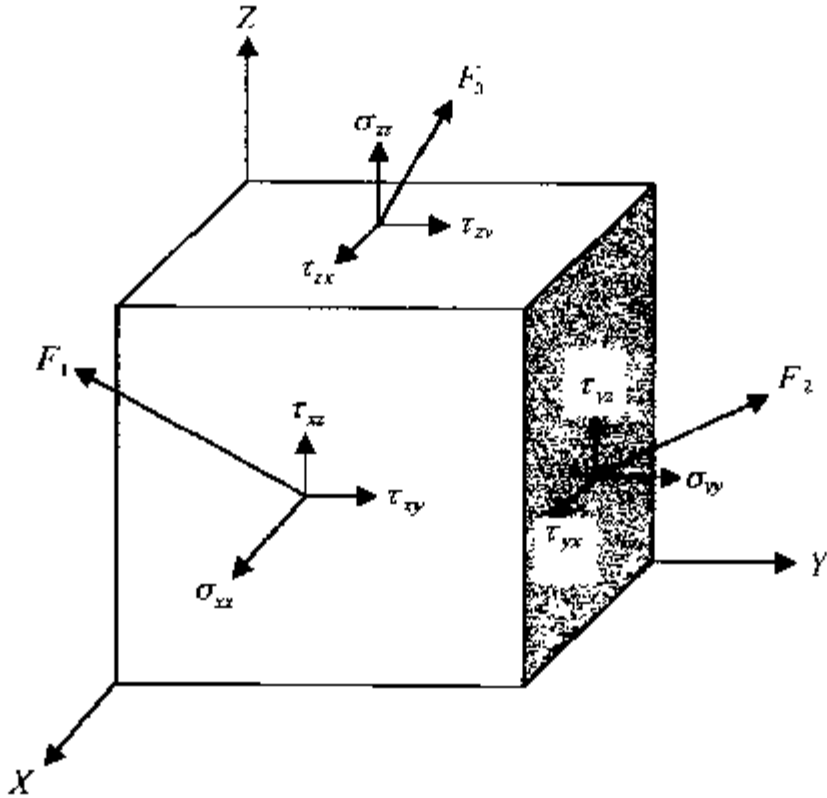


图 1.2 法向应力 σ 和剪切应力 τ 的示意图

为正和负值; 若体积元上某面的法向应力与坐标轴的正方向相同, 则该面上的剪切应力指向坐标轴的正方向者为正; 若该面上的法向应力指向坐标轴的负方向, 则剪切应力指向坐标轴的正方向者为负, 它们构成应力张量(Tensor)

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$

法向应力导致材料的伸长或缩短, 而剪切应力引起材料的切向畸变. 根据平衡条件, 体积元上相对的两个平行平面上的法向应力应该大小相等、正负号相同, 同一平面上的两个剪切应力互相垂直. 根据剪切应力互等原理可知: $\tau_{xy} = \tau_{yx}$, 其余类推. 故一点的应力状态由六个应力分量($\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \tau_{xy}, \tau_{yz}, \tau_{zx}$)来决定.

1.1.2 应变

应变(Strain)用来表征材料受力时内部各质点之间的相对位移. 对于各向同性

材料,有三种基本的应变类型:拉伸应变 ϵ 、剪切应变 γ 和压缩应变 Δ 。

拉伸应变是指材料受到垂直于截面积的大小相等、方向相反并作用在同一直线上的两个拉伸应力 σ 时材料发生的形变,如图 1.3 所示。一根长度为 l_0 的材料,在拉应力 σ 作用下被拉长到 l_1 ,则在小伸长时,其拉伸应变 ϵ 为

$$\epsilon = \frac{l_1 - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \tag{1-2}$$

真实应变 ϵ_T 定义为

$$\epsilon_T = \int_{l_0}^{l_1} \frac{dl}{l} = \ln \frac{l_1}{l_0} \tag{1-3}$$

在诸如橡胶的弹性体大伸长时,常用下式定义拉伸应变: $[(l/l_0) - (l_0/l)^2]/3$ 。

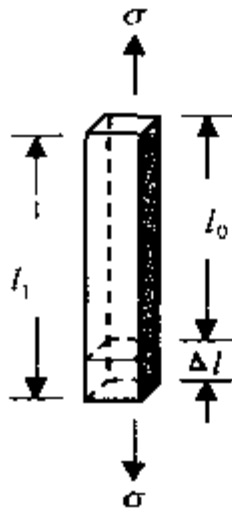


图 1.3 拉伸应变示意图

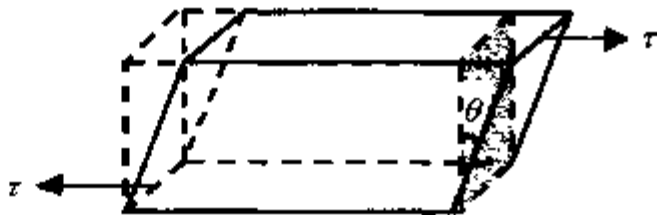


图 1.4 剪切应变示意图

剪切应变是指材料受到平行于截面积的大小相等、方向相反的两个剪切应力 τ 时发生的形变,如图 1.4 所示,在剪切应力 τ 作用下,材料发生偏斜,该偏斜角 θ 的正切值定义为剪切应变 γ :

$$\gamma = \tan \theta \tag{1-4}$$

在小剪切应变时, $\gamma \approx \theta$ 。

压缩应变是指材料周围受到均匀应力 P 时,其体积从起始时的 V_0 变化为 $V_1 = V_0 - \Delta V$ 的形变,如图 1.5 所示,压缩应变 Δ 定义为

$$\Delta = \frac{V_0 - V_1}{V_0} = \frac{\Delta V}{V_0} \tag{1-5}$$

可见,应变都是无量纲的量,应变张量为

$$\epsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix}$$

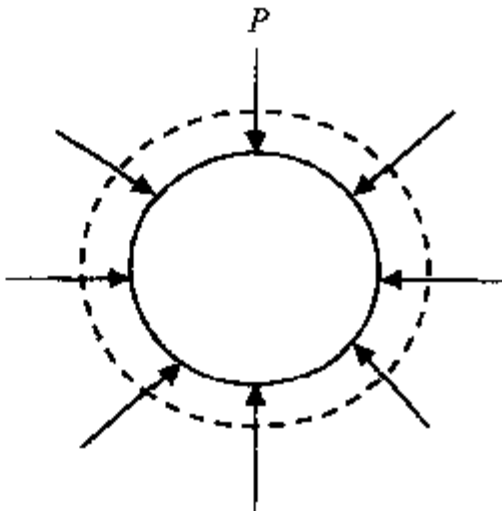


图 1.5 压缩应变示意图

其中, $\epsilon_{xy} = \epsilon_{yx}$, 余类推, 应变也由六个独立分量决定。

1.1.3 弹性形变

对于理想的弹性材料, 在应力作用下会发生弹性形变(Elastic Deformation), 其应力与应变关系服从胡克(Hooke)定律, 即应力 σ 与应变 ϵ 成正比:

$$\sigma = E\epsilon \quad (1-6)$$

式中的比例系数 E 称为弹性模量(Elastic Modulus), 又称弹性刚度。可见弹性模量是材料发生单位应变时的应力, 它表征材料抵抗形变能力(即刚度)的大小。 E 越大, 越不易变形, 表示材料刚度越大。弹性模量的单位与应力的单位相同(N/m^2)。

对应于三种应变类型的弹性模量分别称为杨氏模量 E 、剪切模量 G 和体积模量 B , 即

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{F}{A_0} \bigg/ \frac{\Delta l}{l_0} \quad (1-7)$$

$$G = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{F}{A_0 \tan \theta} \quad (1-8)$$

$$B = \frac{P}{\Delta V} = \frac{PV_0}{\Delta V} \quad (1-9)$$

对于各向同性材料, 它们之间存在如下关系:

$$E = 2G(1 + \mu) = 3B(1 - 2\mu) \quad (1-10)$$

式中, μ 是泊松比(Poisson Ratio), 定义为在拉伸试验中, 材料横向单位面积的减少与纵向单位长度的增加之比值, 即

$$\mu = \frac{-\Delta A / A_0}{\Delta l / l_0} = \frac{-\epsilon_1}{\epsilon} \quad (1-11)$$

式中, A_0 为拉伸前材料的横截面积, ΔA 为 A_0 的减少量, ϵ_1 为横向应变。在 E, G, B 和 μ 四个参数中只有两个是独立的, 只要知道其中的两个参数就足以描述各向同性材料的弹性力学行为。

弹性模量是原子间结合强度的标志之一, 如图 1.6 所示为两类原子间结合力与原子间距的关系曲线, 弹性模量实际与该曲线上受力点的曲线斜率成正比。在共价键和离子键类型材料中的原子间结合力强, 如图中曲线 1, 其 $\tan \alpha_1$ 较大, E 也就大; 而分子键型材料中的原子间结合力弱, 如图中曲线 2, 其 $\tan \alpha_2$ 较小, E 则小。原子间距的不同导致弹性模量也不同, 压应力和张应力使原子间距分别变小和增大, E 也就分别变大和减小。

对于两相复合材料, 采用简化模型估算总弹性模量, 其值在高弹性模量相与低弹性模量相的数值之间, 若在力作用下两相的应变相同且两相的泊松比相同(等效于并联复合), 则上限弹性模量 E_H 的计算公式为

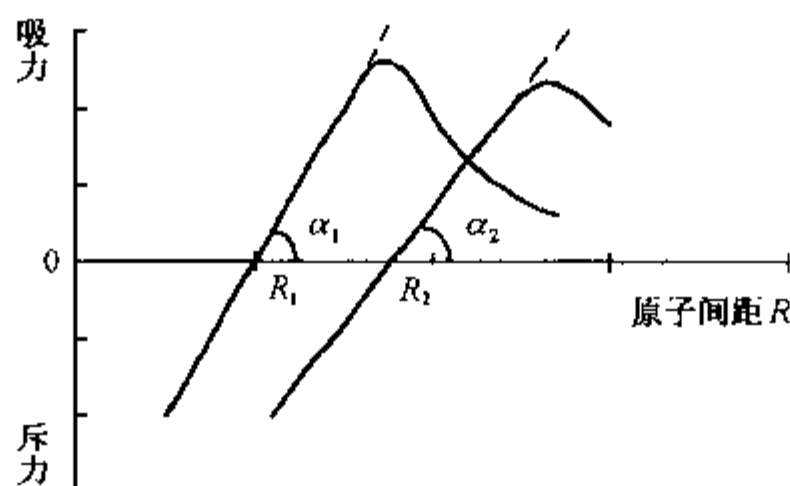


图 1.6 原子间结合力与原子间距关系示意图

$$E_H = E_1 V_1 + E_2 V_2 \quad (1-12)$$

式中, E_1 , E_2 分别为第 1 相和第 2 相成分的弹性模量, V_1 , V_2 分别为第 1 相和第 2 相成分的体积分数(其中 $V_1 + V_2 = 1$). 若假设两相的应力相同(等效于串联复合), 则下限弹性模量 E_L 的计算公式为

$$\frac{1}{E_L} = \frac{V_1}{E_1} + \frac{V_2}{E_2} \quad (1-13)$$

当连续基体内含有封闭气孔时, 其总弹性模量的经验计算公式为

$$E = E_0(1 - 1.9P + 0.9P^2) \quad (1-14)$$

式中, E_0 为无气孔时的弹性模量, P 为气孔率.

当同时受到三维方向的应力作用时, 描述弹性形变采用广义胡克定律

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (1-15)$$

式中, i 和 j 分别取值为 1, 2, ..., 6, C_{ijkl} 称为弹性刚度 (Elastic Stiffness), 属四阶张量, 采用缩写命名法上式变为

$$\sigma_p = C_{pq} \epsilon_q \quad (1-16)$$

式中, p 和 q 取值分别为 1, 2, ..., 6; σ_p 分别表示 σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} , τ_{xy} , τ_{yz} 和 τ_{zx} ; 而 ϵ_q 代表 ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , ϵ_{zz} , ϵ_{xy} , ϵ_{yz} 和 ϵ_{zx} . 对应的矩阵表达式为

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \vdots \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{26} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{61} & C_{62} & \cdots & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \vdots \\ \epsilon_6 \end{bmatrix}$$

由于存在应变储能关系, 有下列关系式:

$$C_{pq} = C_{qp} \quad (1-17)$$

因此, 弹性刚度 C 的独立分量由 36 个减至 21 个, 即

$$C_{pq} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix}$$

类似地,有关系式

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl} \quad (1-18)$$

式中, i 和 j 取值分别为 $1, 2, \dots, 6$, S_{ijkl} 称为弹性柔度(Compliance), 属四阶张量, 采用缩写命名法上式变为

$$\varepsilon_p = S_{pq}\sigma_q \quad (1-19)$$

式中, p 和 q 取值分别为 $1, 2, \dots, 6$, 对应的矩阵表达式为

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{14} & S_{24} & S_{34} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{15} & S_{25} & S_{35} & S_{45} & S_{55} & S_{56} \\ S_{16} & S_{26} & S_{36} & S_{46} & S_{56} & S_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad (1-20)$$

1.1.4 黏性形变

黏性形变(Viscous Deformation)是指黏性物体在剪切应力作用下发生不可逆的流动形变,该形变随着时间的增加而增大.理想的黏性形变行为遵循牛顿黏性定律,即剪切应力与应变率或流动速度梯度成正比

$$\tau = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} = \eta \frac{dv}{dx} \quad (1-21)$$

式中, η 称为黏性系数(单位为 $\text{Pa}\cdot\text{s}$), 简称为黏度(Viscosity). 服从牛顿黏性定律的物体称为牛顿流体. 在足够大的剪切应力下或温度足够高时,无机材料中的陶瓷晶界、玻璃和高分子材料的非晶部分均会产生黏性形变,因此高温下的氧化物流体、低分子溶液或高分子稀溶液大多属于牛顿流体,而高分子浓溶液或高分子熔体不符合牛顿黏性定律,为非牛顿流体.

绝对速率理论的黏性流动模型,认为液体流动是一种速率过程,某一液体层相对于邻层液体流动时,液体分子从一种平衡态越过势垒到达另一平衡状态.在无剪切应力 τ 作用时,势能高度为 E ;有剪切应力 τ 时,沿流动方向上的势垒降低 ΔE , 根据绝对反应速率理论,算得流动速度 v 为

$$v = 2\lambda\gamma_0 e^{-E/kT} \sinh\left(\frac{\tau\lambda_1\lambda_2\lambda_3}{2kT}\right) \quad (1-22)$$

式中, λ 为两平衡态的间距, $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ 分别为相邻分子在三维方向的间距, γ_0 为每秒越过势垒的分子数, k 为玻尔兹曼(Boltzmann)常量, T 为绝对温度.

根据牛顿黏性定律 $\tau = \eta \frac{dv}{dx}$, 可得

$$\eta = \frac{\tau\lambda_1 \exp(E/kT)}{2\lambda\gamma_0 \sinh\left(\frac{\tau\lambda_1\lambda_2\lambda_3}{2kT}\right)} \quad (1-23)$$

可近似认为 $\lambda = \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3$, 则流动体积 $V_0 = \lambda^3$ 与分子体积大小相当, 上式成为

$$\eta = \frac{\tau \exp(E/kT)}{2\gamma_0 \sinh\left(\frac{\tau V_0}{2kT}\right)} \quad (1-24)$$

一般情况下, 剪切应力 τ 和分子体积 V_0 均很小, 此时 $\tau V_0 \ll kT$, 有近似式

$$\sinh\left(\frac{\tau V_0}{2kT}\right) = \frac{\tau V_0}{2kT} \quad (1-25)$$

则黏度表达式为

$$\eta = \frac{kT}{\gamma_0 V_0} e^{E/kT} = \eta_0 e^{E/kT} \quad (1-26)$$

可见, 剪切应力小时黏度 η 与应力无关, 此时黏度 η 随温度的升高而下降.

1.2 材料的塑性、蠕变与黏弹性

1.2.1 材料的塑性

材料在外应力去除后仍保持部分应变的特性称为塑性(Plasticity). 材料发生塑性形变而不断裂的能力称为延展性(Ductility).

在足够大的剪切应力作用下或温度较高时, 材料中的晶体部分会沿着最易滑移的系统在晶粒内部发生位错滑移, 宏观上表现为材料的塑性形变. 滑移和孪晶是晶体塑性形变的两种基本形式. 滑移是指在剪切应力作用下晶体的一部分相对于另一部分发生平移滑动, 在显微镜下可观察到晶体表面出现宏观条纹, 并构成滑移带. 滑移一般发生在原子密度大和晶向指数小的晶面和晶向上, 例如 NaCl 型结构的离子晶体, 其滑移系统通常包括 $\{110\}$ 晶面和 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 晶向等. 晶体材料的滑移系统往往不止一个, 滑移系统越多, 则发生滑移的可能性越多. 金属材料中金属键没有方向性, 滑移系统很多, 容易发生滑移而产生塑性形变, 具有较好的延展性; 而无机非金属材料的离子键和共价键具有明显的方向性, 滑移系统较少, 不易发生塑性形变, 延展性一般较差.

由于使位错运动所需的剪切应力比使晶体两部分整体相互滑移所需的应力小得多,因此实际晶体材料的滑移是位错缺陷在滑移面上沿滑移方向运动的结果,温度高时,位错运动的速度快,使得诸如氧化铝等在室温下不易滑移的脆性材料,在1000℃以上高温时也能产生一定程度的塑性形变.由于金属为单元结构,点阵常数较小,形成位错所需的能量较小,容易形成较多数量的位错,位错运动较快,容易产生塑性形变;而无机非金属材料一般点阵常数较大,形成位错所需的能量也大,不易形成位错,且位错运动较慢,难于产生塑性形变.多晶陶瓷塑性不仅与组成陶瓷的晶粒有关,而且与组成陶瓷的晶界有关.

1.2.2 材料的蠕变

蠕变(Creep)是在恒定的应力 σ 作用下材料的应变 ϵ 随时间增加而逐渐增大的现象.低温下表现脆性的材料,在高温时往往具有不同程度的蠕变行为,有关无机材料的蠕变理论还不完善,主要有位错蠕变理论、扩散蠕变理论和晶界蠕变理论等.

位错蠕变理论认为:在低温下受到阻碍而难以发生运动的位错,在高温下由于热运动增大了原子的能量,使得位错能克服阻碍发生运动而导致材料的蠕变.温度越高,位错运动的速度越快,蠕变也越大.

扩散蠕变理论认为:材料在高温下的蠕变现象与晶体中的扩散现象类似,蠕变过程是应力作用下空位沿应力作用方向(或晶粒沿相反方向)扩散的一种形式.

晶界蠕变理论认为:多晶陶瓷材料由于存在大量晶界,当晶界位相差大时,可把晶界看成是非晶体,在温度较高时,晶界黏度迅速下降,应力使得晶界发生黏性流动而导致蠕变.

影响蠕变的因素有:温度、应力、组分、晶体键型、气孔、晶粒大小和玻璃相等.高聚物的蠕变与其分子链结构及其形变有关,详见材料的黏弹性理论.

1.2.3 材料的黏弹性

自然界中实际存在的材料,其形变一般介于理想弹性固体与理想黏性液体之间,既具有固体的弹性又具有液体的黏性,即黏弹性(Viscoelasticity).最典型的是高分子材料.黏弹性材料的力学性质与时间有关,具有力学松弛的特征,常见的力学松弛现象有蠕变、应力松弛、滞后和力损耗等.下面以高分子材料为例进行讨论.

高分子材料的蠕变及其回复曲线如图1.7所示,其总应变包括三部分

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{E_2} (1 - e^{-t/\tau}) + \frac{\sigma}{\eta_3} t \quad (1-27)$$

式中, ϵ_1 为普弹应变(对应分子链内部链长和键角在受力时的瞬时形变), ϵ_2 为高弹应变(对应分子链段在受力时逐渐伸展的形变), ϵ_3 为黏性应变(对应没有化学

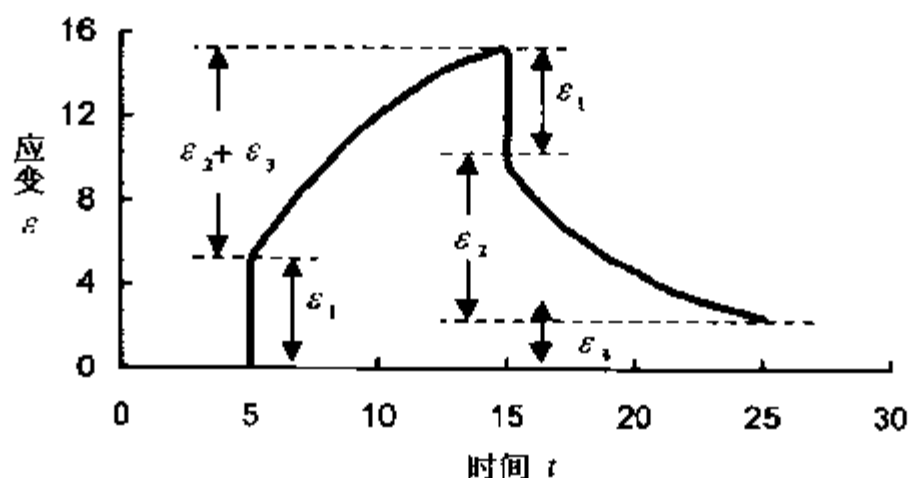


图 1.7 高分子材料的蠕变及其回复曲线示意图

交联的线性分子链段受力时的相对滑移形变). E_1 为普弹应变模量, E_2 为高弹应变模量, η_3 为材料黏度, τ 为松弛时间或称推迟时间.

应力松弛是指在恒定的应变时,材料内部的应力随时间增长而减小的现象.其本质与蠕变原因相同,同样反映高分子材料分子链的三种形变.其应力衰减与时间的关系为

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau} \quad (1-28)$$

式中, σ_0 为初始应力, τ 为松弛时间, t 为时间.在应力松弛过程中,随时间增加而发生高弹形变使得普弹形变减弱,从而使应力下降;而黏性形变的发生又会使高弹形变和普弹形变都减弱,从而使应力下降更快.

蠕变和应力松弛,属于静态力学松弛过程或称静态黏弹性,在实际生产中,作为工程塑料的高分子材料,蠕变越小越好.如聚四氟乙烯的蠕变严重,不能作为机械零件,但具有很好的自润滑特性,是很好的密封材料;而橡胶采用硫化交联的办法是为了防止因分子间滑移的黏性形变而引起的蠕变;又如塑料加工时会产生内应力,常需用升温退火的办法来消除,以防止产品弯曲或开裂.

在交变应力作用下,形变落后于应力变化的现象称为滞后.在外力作用和去除的过程中,大分子的形变是大分子链段发生重排的过程,这种过程需有一定的时间,导致应变的产生滞后于应力的作用.若应力表达式为

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t \quad (1-29)$$

式中, σ_0 为最大应力; ω 为外力变化的角频率; $\omega = 2\pi f$, f 为频率; t 为时间,则应变变为

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (1-30)$$

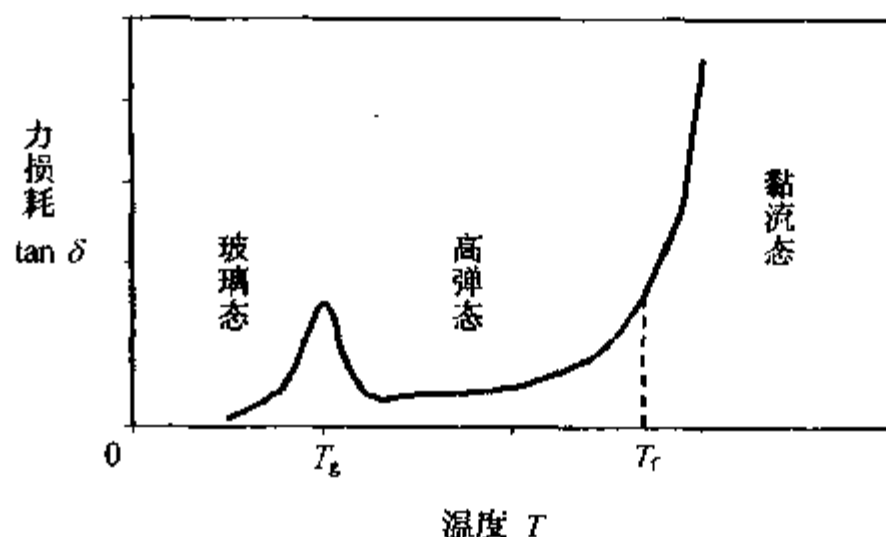
式中, δ 为应变滞后于应力的相位差. δ 越大则应变越落后于应力.

当应变与应力的变化同相位时,没有滞后现象,发生形变所作的功等于恢复原状时获得的功,没有能量的损失.而当应变滞后于应力 δ 相位时,则每一循环周期

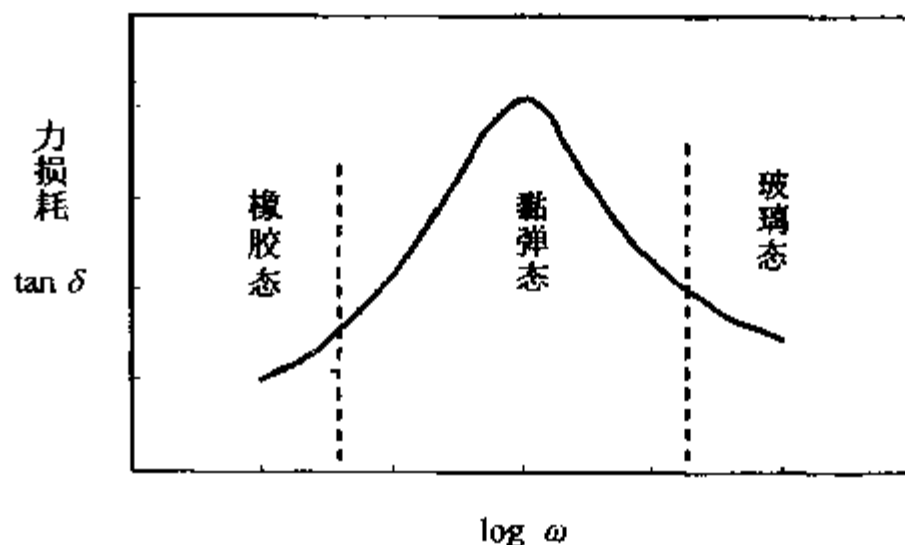
中就要损失能量,称为力损耗.这种损失的能量转变成热能,若热量来不及散出,则会导致材料内部温度上升,可能影响材料的使用寿命.力损耗 W 为

$$\begin{aligned} W &= \oint \sigma(t) d\epsilon(t) = \oint \sigma(t) \cdot \frac{d\epsilon(t)}{dt} \cdot dt \\ &= \oint \sigma_0 \sin \omega t \cdot \epsilon_0 \cos(\omega t - \delta) \cdot \omega dt \\ &= \sigma_0 \epsilon_0 \omega \int_0^{2\pi/\omega} \sin \omega t \cos(\omega t - \delta) dt = \pi \sigma_0 \epsilon_0 \sin \delta \end{aligned} \quad (1-31)$$

因此, δ 又称为力学损耗角,常用力学损耗角正切 $\tan \delta$ 来表示力损耗的大小,它与温度和频率的关系如图 1.8(a)和(b)所示.在图 1.8(a)中,高分子材料在玻璃化温度 T_g 以下受到应力时,相应的应变很小,主要由键长和键角的改变引起,速度快到几乎能跟得上应力的变化,因此 δ 很小, $\tan \delta$ 也小;温度升高至 T_g 附近时,以玻璃态向高弹态过渡,链段开始运动,此时材料的黏度很大,链段运动受到的摩擦



(a)力损耗 $\tan \delta$ 与温度 T 的关系曲线



(b)力损耗 $\tan \delta$ 与频率 ω 的关系曲线

图 1.8 高分子材料的力损耗与温度和频率的关系

阻力较大,高弹应变明显落后于应力的变化,因此 $\tan\delta$ 出现极大值;温度更高时,应变大,而且链段运动比较自由, δ 变小, $\tan\delta$ 也小;温度很高时,材料从高弹态向黏流态过渡,分子链段间发生相互滑移,导致力损耗急剧增加, $\tan\delta$ 急剧增大. 在图 1.8(b)中,高分子材料在应力变化的频率较低时,分子链段运动基本能跟上应力的变化, $\tan\delta$ 很小;频率很高时,分子链段运动完全跟不上应力的变化, $\tan\delta$ 也很小;而当频率中等时,分子链段运动跟不上应力的变化,使 $\tan\delta$ 出现极大值,此时材料表现出明显的黏弹性.

在交变的应力作用下发生的滞后和力损耗,属于动态力学松弛,或称为动态黏弹性,此时应力和应变均为时间的函数. 在实际应用中,对于在交变应力作用下工作的轮胎和传动皮带等橡胶制品,希望其 $\tan\delta$ 越小越好. 以便延长其使用寿命;而用作防震和隔音的材料,则希望其 $\tan\delta$ 越大越好,以便吸收更多的能量,以增强防震和隔音的效果.

材料的黏弹性力学松弛现象,不仅与时间有关,而且与温度有关. 而升高温度与延长时间对分子运动及其引起的黏弹性行为是等效的,可以借助转换因子 α_T 将某一温度 T 测定的黏弹性数据转换为另一温度 T_0 的对应数据,这就是时温等效原理. 对于非晶态高聚物,转换因子 α_T 与温度 T 的关系符合 WLF 经验方程

$$\log \alpha_T = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \tag{1-32}$$

式中, C_1 和 C_2 为两个常数.

黏弹性材料的力学松弛行为是其整个历史上各个应力贡献的线性加和的结果,这被称为玻尔兹曼(Boltzmann)叠加原理. 据此原理可用有限的实验数据,去预测很宽范围内材料的力学性质.

采用理想弹簧和理想黏壶,以不同方式组合起来,可以模拟材料黏弹性的力学

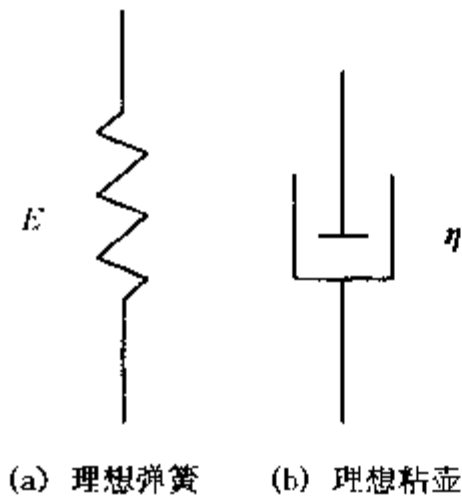


图 1.9 理想力学元件模型

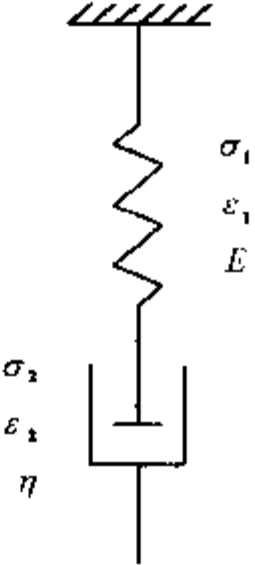


图 1.10 麦克斯韦模型

松弛过程. 理想弹簧代表理想弹性体, 其力学性质服从胡克定律 $\sigma = E\epsilon$; 而理想黏壶代表理想黏性体, 服从牛顿黏性定律 $\sigma = \eta \frac{d\epsilon}{dt}$. 两者作为力学元件的示意图分别如图 1.9 中(a)和(b)所示.

1. 麦克斯韦(Maxwell)模型

由一个理想弹簧和一个理想黏壶串联成为麦克斯韦模型, 如图 1.10 所示. 该模型受到应力时, 弹簧和黏壶受到的应力与总应力相等, 总应变为弹簧和黏壶的应变之和, 即

$$\begin{cases} \sigma = \sigma_1 = \sigma_2 \\ \epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 \end{cases} \quad (1-33)$$

由于 $\epsilon_1 = \frac{\sigma_1}{E} = \frac{\sigma}{E}$, $\epsilon_2 = \frac{\sigma}{\eta}t$, 把应变对时间 t 求一阶导数, 有

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{d\epsilon_1}{dt} + \frac{d\epsilon_2}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$$

又因应力松弛过程中, 总应变恒定, 即 $\frac{d\epsilon}{dt} = 0$, 有

$$\frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} = 0$$

考虑到 $t=0$ 时, $\sigma = \sigma_0$, 积分上式得到

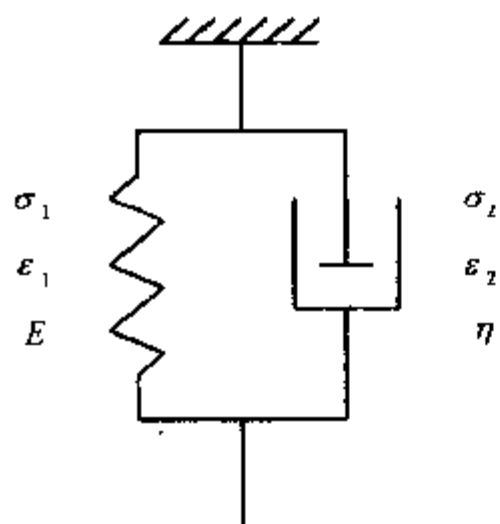
$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{\eta}t\right) = \sigma_0 e^{-t/\tau} \quad (1-34)$$

式中, $\tau = \frac{\eta}{E}$ 为松弛时间. 可知, 在保持应变恒定时, 应力随时间按指数规律衰减, 这与应力松弛的实验结果相符.

2. 沃伊特(Voigt)模型

由一个理想弹簧和一个理想黏壶并联就成为沃伊特模型, 如图 1.11 所示. 该模型受到应力时, 弹簧和黏壶受到的应变与总应变相等, 总应力为弹簧和黏壶的应力之和, 即

$$\begin{cases} \sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \\ \epsilon = \epsilon_1 = \epsilon_2 \end{cases} \quad (1-35)$$



由于 $\sigma_1 = E\epsilon_1 = E\epsilon$, $\sigma_2 = \eta \frac{d\epsilon_2}{dt} = \eta \frac{d\epsilon}{dt}$, 把应力对时间 t 求一阶导数, 有

$$\frac{d\sigma}{dt} = E \frac{d\epsilon}{dt} + \eta \frac{d^2\epsilon}{dt^2}$$

又因蠕变过程中总应力保持恒定, $\frac{d\sigma}{dt} = 0$, 则有

图 1.11 沃伊特模型

$$E \frac{d\epsilon}{dt} + \eta \frac{d^2\epsilon}{dt^2} = 0$$

解此微分方程,可得

$$\epsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (1-36)$$

式中, $\tau = \frac{\eta}{E}$ 为松弛时间. 可知, 在保持应力恒定时, 应变随着时间的增长而增大, 这与蠕变的实验结果相符.

麦克斯韦模型和沃伊特模型分别只有一个松弛时间常数, 实际材料的黏弹性行为的力学松弛过程不止一个松弛时间, 而是一个分布很宽的连续谱. 需用广义麦克斯韦模型(由几个并联的麦克斯韦模型组成)或广义沃伊特模型(由几个串联的沃伊特模型组成)来模拟. 对于广义麦克斯韦模型可推得其总应力 $\sigma(t)$ 和总弹性刚度 $E(t)$ 为

$$\begin{cases} \sigma(t) = \epsilon_0 \sum_i^n E_i e^{-t/\tau_i} \\ E(t) = \sum_i^n E_i e^{-t/\tau_i} \end{cases} \quad (1-37)$$

$$\Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) e^{-t/\tau} d\ln\tau$$

对于广义沃伊特模型可推得其总应变 $\epsilon(t)$ 和总弹性柔度 $S(t)$ 为

$$\begin{cases} \epsilon(t) = \sum_i^n \epsilon_i^n(\infty) (1 - e^{-t/\tau_i}) \\ S(t) = \sum_i^n S_i (1 - e^{-t/\tau_i}) \end{cases} \quad (1-38)$$

$$\Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} L(\tau) (1 - e^{-t/\tau}) d\ln\tau$$

黏弹性的微观分子理论, 把高分子材料的分子看成由许多亚单元组成, 每一个亚单元的末端距 r_i (指连接理想的分子链两端的矢量的长度) 的分布都属于高斯分布(均方末端距为 a^2), 亚单元的质量集中在由胡克弹簧连接在一起的珠子上, 如图 1.12(a)所示. 由于高分子材料的分子链是线型的, 并且要考虑的形变是单轴方向的, 因此可以采用在 X 方向上的“有效弹性常数”而把体系描述成在一维方向上的分子链, 如图 1.12(b)所示. 当弹簧的形变量为 Δx 时, 作用在该弹簧上的回复力为

$$f = -\frac{3kT}{a^2} \Delta x \quad (1-39)$$

若把该分子分成 Z 个亚单元, 则有 Z 个弹簧和 $Z+1$ 个珠子, 作用在每个珠子上的回复力与黏性力互相平衡, 即

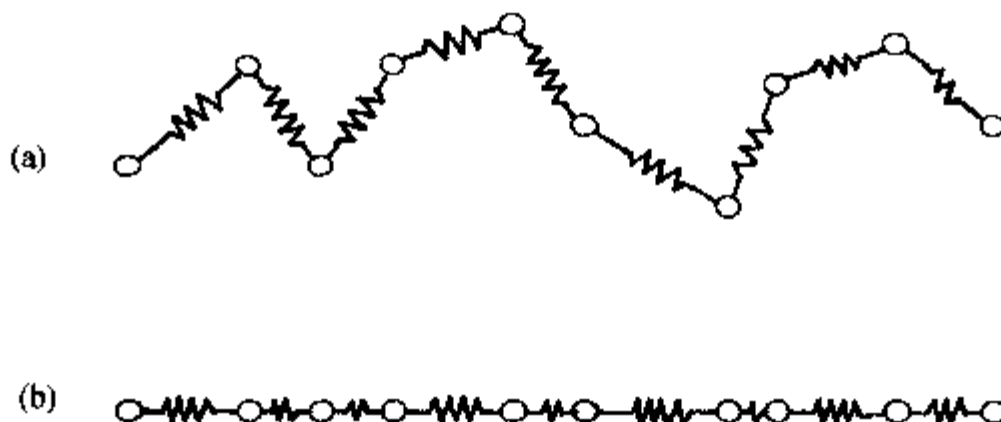


图 1.12 分子理论的珠子-弹簧模型

$$\begin{cases} f_{0x} = -\frac{3kT}{a^2}(X_0 - X_1) = \eta X_0 \\ f_{1x} = -\frac{3kT}{a^2}(-X_0 + 2X_1 - X_2) = \eta X_1 \\ f_{ix} = -\frac{3kT}{a^2}(-X_{i-1} + 2X_i - X_{i+1}) = \eta X_i \\ f_{zx} = -\frac{3kT}{a^2}(-X_{z-1} + X_z) = \eta X_z \end{cases} \quad (1-40)$$

式中, $1 \leq i \leq Z-1$, 则可得该模型的总弹性刚度 $E(t)$, 其应力松弛由下式给出:

$$E(t) = \sum_i^n E_i e^{-t/\tau_i} \quad (1-41)$$

1.3 材料的断裂与机械强度

材料在外力作用下抵抗形变及断裂破坏的能力称为机械强度 (Mechanical Strength). 根据外力作用的形式, 可分为抗拉强度、抗冲强度、抗压强度、抗弯强度、抗剪强度等. 例如, 抗拉强度是指在拉伸试验机上, 在规定的试验温度、湿度和拉伸速率下, 在哑铃形材料标准试样上施加拉伸负荷, 直至试样断裂时所承受的最大应力 σ_t .

1.3.1 材料的理论结合强度

了解和掌握材料产生断裂和破坏的内在规律, 有利于有效地研究开发和合理地设计选用各种材料. 理论结合强度是指材料的原子间结合力的最大值 σ_{th} . 可用正弦函数曲线近似描述原子间结合力 σ 随原子间距增量 x 的变化 (如图 1.13 所示), 即

$$\sigma = \sigma_{th} \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \quad (1-42)$$

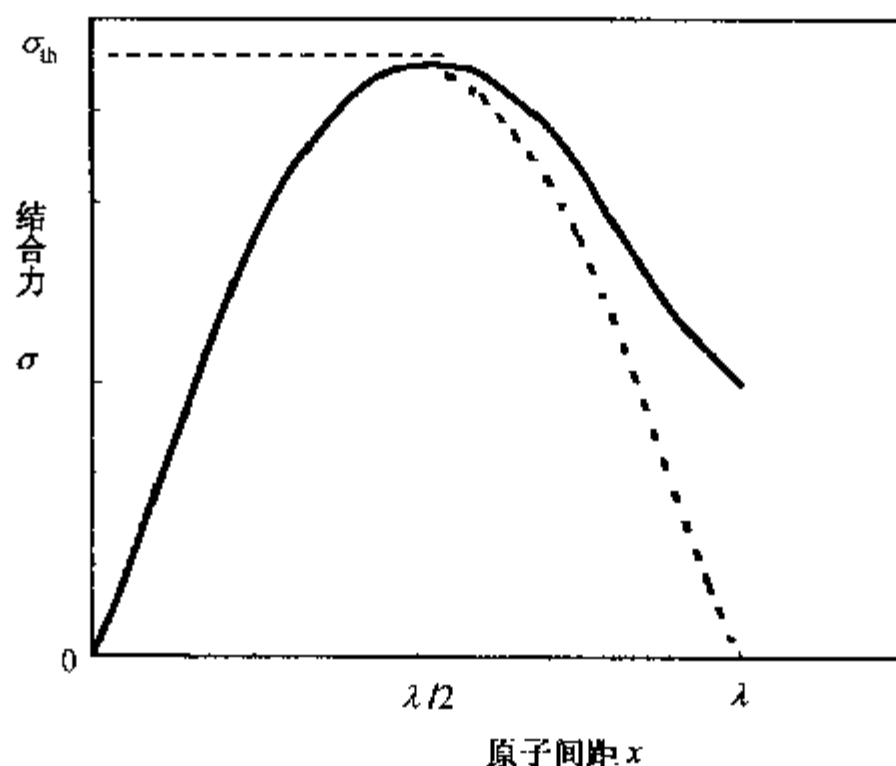


图 1.13 原子间结合力 σ 与原子间距 x 的关系

式中, λ 表示正弦波长. 又由于外力分开单位面积的原子面所做的功应等于断裂时产生的两个单位面积的新表面所需的表面能 2γ , 则有

$$2\gamma = \int_0^{\pi/2} \sigma_{th} \sin \frac{2\pi x}{\lambda} dx = \frac{\lambda \sigma_{th}}{\pi} \quad (1-43)$$

得

$$\sigma_{th} = \frac{2\pi\gamma}{\lambda} \quad (1-44)$$

而在原子平衡位置 a 的邻近区域 x 很小, 根据胡克定律

$$\sigma = E\epsilon = E \frac{x}{\lambda}$$

又

$$\sin \frac{2\pi x}{\lambda} \approx \frac{2\pi x}{\lambda}$$

则可得材料的理论结合强度的近似表达式

$$\sigma_{th} = \left(\frac{\gamma E}{a} \right)^{1/2} \quad (1-45)$$

式中, σ_{th} , γ , E 和 a 分别为理论结合强度、表面能、弹性模量和原子平衡间距. 一般材料的 $E = 3 \times 10^{11} \text{ Pa}$, $\gamma = 1 \text{ J/m}^2$, $a = 3 \times 10^{-10} \text{ m}$, 则 $\sigma_{th} \approx 3 \times 10^{10} \text{ Pa}$.

1.3.2 材料的脆性断裂与韧性断裂

实验表明, 材料的实际断裂强度一般都比理论结合强度低几个数量级, 只有晶

须或纤维材料具有接近于理论强度的实际强度。

从材料的拉伸应力 σ 与应变 ϵ 关系曲线的示意图 1.14 可见,在开始的 OA 段,应力与应变成线性关系,符合 Hook 定律,从该段直线的斜率可得到材料的拉伸模量 E 。若材料在此段直线某点发生断裂,就称为脆性断裂,其伸长率较小,该直线下的面积正比于脆性断裂所需的能量。若材料伸长到 B 点(称为屈服点)以后才发生断裂,则称为韧性断裂;经过屈服点 B 后,继续发生形变所需的应力有所降低,直到点 D 后,应力又明显变大(称为应变硬化),继续拉伸至 E 点发生断裂,这样的伸长率较大,该曲线下的面积正比于发生韧性断裂所需的能量。材料在低温下大多发生脆性断裂,而在高温下大多发生韧性断裂。

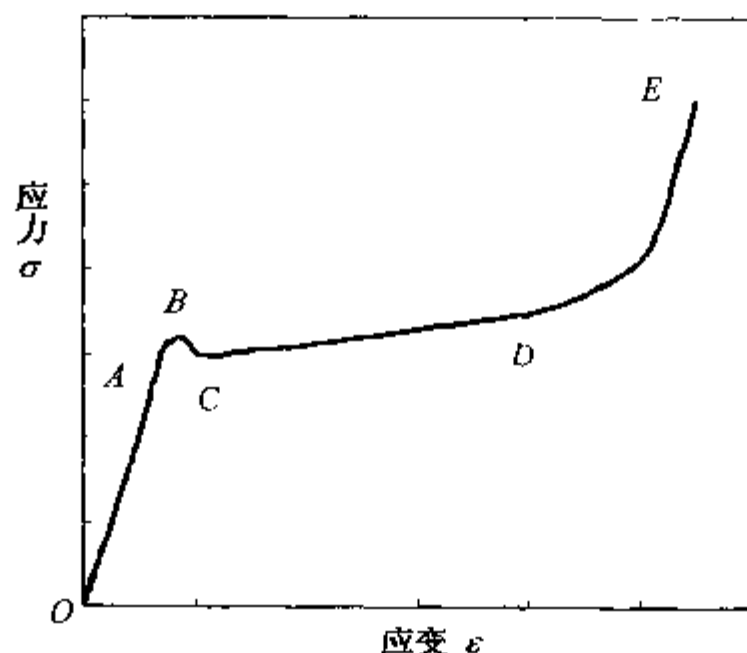


图 1.14 材料的拉伸应力 σ 及其应变 ϵ 示意图

1.3.3 材料的裂纹断裂理论

为了解释材料的实验强度低于理论强度的现象,Griffith 认为断裂并不是两部分晶体同时沿整个界面断开,而是裂纹扩展的结果,并从能量平衡的观点出发,基于裂纹尖端的应力集中效应,提出含裂纹材料的脆性断裂理论。如图 1.15 所示,Inglis 认为一个受均匀二维外加应力 σ 作用的无限大平板,如果裂纹长度为 $2C$,裂纹尖端的曲率半径为 R ,裂纹尖端的应力主要与裂纹的长度 $2C$ 和裂纹尖端的曲率半径 R 有关。Griffith 根据弹性理论求出裂纹尖端的应力 σ_A 为

$$\sigma_A = \sigma[1 + 2(C/R)^{1/2}] \quad (1-46)$$

对于扁平的裂纹,有 $C \gg R, C/R \gg 1$, 则

$$\sigma_A \approx 2\sigma(C/R)^{1/2} \quad (1-47)$$

Orowan 认为裂纹尖端的曲率半径 R 的最小值近似与原子间距 a 同一数量级,则

上式近似为

$$\sigma_A \approx 2\sigma(C/a)^{1/2} \quad (1-48)$$

因为一般 $C > a$, 则 $\sigma_A > \sigma$, 即在裂纹尖端存在应力集中效应, 当 $\sigma_A \geq \sigma_{th}$ 时, 裂纹就被拉开而扩展, 使裂纹长度 C 增大, 导致 σ_A 更大, 如此恶性循环, 材料很快断裂. 由 $\sigma_A \geq \sigma_{th}$, 有

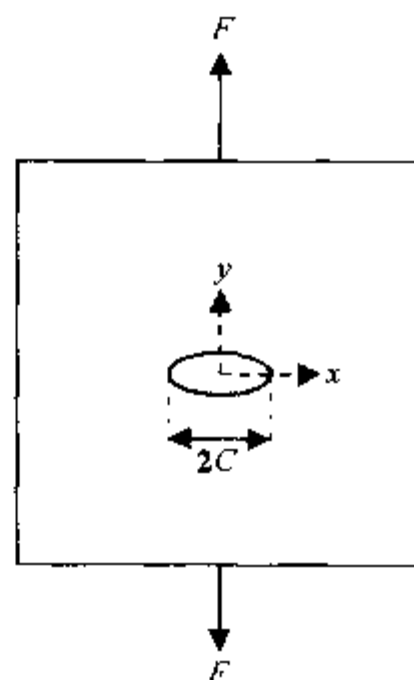
$$2\sigma(C/a)^{1/2} \geq (\gamma E/a)^{1/2} \quad (1-49)$$

考虑到裂纹扩展的临界外加应力 $\sigma = \sigma_f$, 故有材料的断裂强度 σ_f 为

$$\sigma_f = (\gamma E/4C)^{1/2} \quad (1-50)$$

对比式(1-45)可知, $\sigma_f < \sigma_{th}$, 即裂纹的存在使得实际材料的断裂强度低于理论结合强度.

图 1.15 含张开型微裂纹无限大平板模型



Griffith 还从能量平衡观点出发, 认为裂纹扩展的条件是物体内储存的弹性应变能的减小大于或等于开裂形成两个新表面所需增加的表面能. 否则, 裂纹不会扩展, 并推导得出平面应变状态下的断裂强度为

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2E\gamma}{(1-\mu^2)\pi C}} \quad (1-51)$$

式中, μ 为泊松比. 此式与前式类似, 仅系数稍有差异, 并与理论结合强度公式也相似. 可知, 制备高强度材料的措施是: E 和 γ 要大, 而裂纹尺寸 C 要小. 由于同种材料中大尺寸材料比小尺寸材料包含的裂纹数目更多, 使得大尺寸材料的断裂强度较低, 这就是材料强度的尺寸效应.

Griffith 的裂纹脆性断裂理论应用在陶瓷和玻璃等脆性材料中取得很大成功, 但用在金属和非晶态高聚物时遇到新的问题, 实验测得的断裂强度比计算得到的大得多. Orowan 认为这是由于该类延性材料受力时产生的塑性形变时消耗了大量的能量, 使得断裂强度提高, 引入扩展单位面积裂纹所需的塑性功 γ_p , 可得延性材料的断裂强度 σ_f 为

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{E(\gamma + \gamma_p)}{\pi C}} \quad (1-52)$$

一般地, $\gamma_p \gg \gamma$, 即在延性材料中塑性功 γ_p 控制着断裂过程, 因此塑性是阻止断裂的一个重要因素. 陶瓷、玻璃等脆性材料有微米级微观线度的裂纹时, 就会发生低于理论结合强度的断裂, 而金属和非晶态高聚物则在有毫米级宏观尺寸的裂纹时, 才会发生低应力的断裂.

1.3.4 材料的断裂韧性

Irwin 应用弹性力学的应力场理论,得出张开型(I型)裂纹尖端点的应力 σ_A 为

$$\sigma_A = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \quad (1-53)$$

式中, K_I 为应力场强度因子(单位为 $\text{Pa}\cdot\text{m}^{1/2}$),它与外加应力 σ 、裂纹长度 C 、裂纹种类和受力状态有关.

又因 $\sigma_A = 2\sigma(C/R)^{1/2}$,代入上式,有

$$K_I = \sqrt{2\pi r}\sigma_A = \frac{2\sqrt{2\pi r}}{\sqrt{R}} \cdot \sigma\sqrt{C} = Y\sigma\sqrt{C} \quad (1-54)$$

式中, Y 为几何形状因子,它与裂纹种类和几何形状有关.

按照断裂力学的观点,引入一个考虑了裂纹尺寸并表征材料特征的常数 K_{IC} ,称为平面应变断裂韧性,当

$$K_I = Y\sigma\sqrt{C} \leq K_{IC} \quad (1-55)$$

时,所设计的构件才安全,不致发生低应力下的脆性断裂.

例 有一实际使用应力 $\sigma = 1.30 \times 10^9 \text{ Pa}$ 的构件,可选用两种钢材的参数为:

甲钢: $\sigma_{ys} = 1.95 \times 10^9 \text{ Pa}$, $K_{IC} = 4.5 \times 10^7 \text{ Pa}\cdot\text{m}^{1/2}$

乙钢: $\sigma_{ys} = 1.56 \times 10^9 \text{ Pa}$, $K_{IC} = 7.5 \times 10^7 \text{ Pa}\cdot\text{m}^{1/2}$

传统的设计观点为:使用应力 $\sigma \times$ 安全系数 $n \leq$ 屈服强度 σ_{ys}

$$\text{对于甲钢: } n = \frac{\sigma_{ys}}{\sigma} = \frac{1.95 \times 10^9}{1.30 \times 10^9} = 1.5$$

$$\text{对于乙钢: } n = \frac{\sigma_{ys}}{\sigma} = \frac{1.56 \times 10^9}{1.30 \times 10^9} = 1.2$$

根据传统设计观点,认为选用甲钢比乙钢安全.但根据断裂力学,还应该考虑 K_I 是否超过 K_{IC} .设钢材的几何形状因子 $Y = 1.5$,最大裂纹尺寸 $C = 1 \text{ mm}$,则有

$$\text{甲钢: } \sigma_f = \frac{K_{IC}}{Y\sqrt{C}} = \frac{4.5 \times 10^7}{1.5 \times \sqrt{1 \times 10^{-3}}} = 1.0 \times 10^9 (\text{Pa})$$

$$\text{乙钢: } \sigma_f = \frac{K_{IC}}{Y\sqrt{C}} = \frac{7.5 \times 10^7}{1.5 \times \sqrt{1 \times 10^{-3}}} = 1.67 \times 10^9 (\text{Pa})$$

可见,甲钢的 $\sigma_f < \sigma$,而乙钢的 $\sigma_f > \sigma$,所以选用甲钢不安全,会发生低应力下的脆性断裂,而选用乙钢却安全可靠.这与传统设计方法的结果截然相反.可见,按照断裂力学的观点设计,既安全可靠,又能充分发挥材料的机械强度,达到合理使用材料的目的;而按传统设计观点,片面追求高机械强度,其结果不但不安全,而且还埋没了乙钢这种非常合用的材料.

1.3.5 材料的硬度

在实际应用中,由于测量方法不同,测得的硬度所代表的材料性能也不同.例如,晶体材料使用划痕硬度反映材料抵抗断裂破坏的能力,而金属材料采用的静载压入硬度表征材料抵抗塑性形变的能力.因此,硬度没有统一的定义,各种硬度单位也不同,彼此间没有固定的换算关系.常用于晶体材料的划痕硬度称为莫氏硬度,它不表示软硬的程度,只表示硬度由小到大的顺序,顺序在后面的材料能划破前面材料的表面,如表 1.1 所示.

表 1.1 莫氏硬度表

顺序	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
材料	滑石	石膏	方解石	萤石	磷灰石	正长石	SiO ₂ 玻璃	石英	黄石	石榴石	熔融 ZrO	刚玉	碳化硅	碳化硼	金刚石

静载压入硬度的实验方法,都是在静压下将一硬的物体压入被测材料的表面,以表面压入凹面单位面积上的荷载表示被测物体的硬度.常用的有布氏硬度、维氏硬度和洛氏硬度以及显微硬度等.

材料的硬度取决于其化学组成和物质结构.离子半径越小,离子电价越高,配位数越小,则结合能越大,抵抗外力刻划和压入的能力就越强,所以硬度就越大.材料的显微结构、裂纹、杂质等都对硬度有影响,温度等环境条件也会影响材料的硬度.

1.4 材料的量子力学基础

量子力学是反映微观粒子(分子、原子、原子核、基本粒子等)运动规律的理论,它是 20 世纪 20 年代在总结大量实验事实和旧量子论的基础上建立起来的.随着量子力学的出现,人类对于物质微观结构的认识日益深入,从而能较深刻地掌握物质的物理和化学的性能及其变化的规律,为利用这些规律开辟了广阔的途径.固体材料的许多性质都能从以量子力学为基础的现代理论中得到阐明,在本书中仅介绍量子力学的部分基础内容,这将有利于对材料电学、磁学和光学等性能的理解.

1.4.1 古典量子论

1911 年卢瑟福(Rutherford)提出“古典原子有核模型”,认为原子具有与太阳

系相类似的结构,原子中心是一个带正电荷的原子核,电子绕原子核旋转.但“古典原子有核模型”与经典电磁理论有深刻的矛盾,也与实验结果矛盾,说明研究宏观现象而确立的经典理论不适合用来解释原子中的微观现象.

1913年玻尔(Bohr)提出“古典量子论”,即提出下述三个基本假设:

(1) 从力学上看,电子绕核运动的所有可能的轨道中,只有电子的动量矩 p 等于 $h/2\pi$ 的整数倍的那些轨道运动才是稳定的,即

$$p = nh/2\pi \quad (1-56)$$

式中, $h = 6.625 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$,称为普朗克(Planck)常量; $n = 1, 2, 3, \dots$ 均为正整数,称为量子数.式(1-56)称为“量子条件”,也就是“稳定轨道条件”.

(2) 电子在(1)所许可的任一轨道上运动时,具有一定的能量 E_n ,而不向外辐射能量(电磁波),这称为“稳定运动状态”.

(3) 只有当电子从一个具有较大能量(E_j)的稳定状态过渡到另一个较低能量(E_i)的稳定状态时,电子才发射出具有一定频率的单色光,其频率为

$$\nu = (E_j - E_i)/h \quad (1-57)$$

式(1-57)称为“玻尔频率条件”.

玻尔提出的“古典量子论”与卢瑟福的“古典原子有核模型”有两大区别之处:一是原子中的电子可能具有的能量 E_n 不连续,只能具有能量为 E_1, E_2, E_3, \dots 等特定值,而不可能有在 E_1 与 E_2 或 E_2 与 E_3 之间的值[这种按照突变形式变化的能量值称为“能级”(Energy Level)];二是原子状态的变化过程也是取突变形式,只能从一个稳定状态过渡到另一个稳定状态,而不可能过渡到其它中间状态.

索末菲(Sommerfeld)把玻尔的假设加以推广,认为电子绕核有作椭圆运动的可能性,同时他还考虑了轨道平面在空间取向的可能性,索末菲假设可能存在的稳定椭圆轨道,必须满足下列两个量子条件

$$\oint p_\phi d\phi = n_\phi h \quad (1-58)$$

$$\oint p_r dr = n_r h \quad (1-59)$$

式中, n_ϕ 和 n_r 都为整数,分别称为“角量子数”和“径量子数”, p_r 为矢径 r 方向的动量, p_ϕ 为垂直于矢径的角动量.

1925年乌伦贝克和高兹米特提出“电子的自旋假设”:电子本身也具有机械动量矩与磁矩.

1.4.2 量子力学的假设

玻尔、索末菲的“古典量子论”是在古典物理的基础上加上一些量子条件,是不够完善的.1924年德布罗意(De Broglie)提出“物质波”的概念:他认为不仅光

具有波粒“二象性”，而且所有的基本粒子(如电子、质子、中子、原子、分子等)都具有“二象性”；并假设在整个空间自由运动的每个粒子，都具有一单色平面物质波，这个物质波的频率 ν 和波长 λ 与粒子的能量 E 和动量 p 之间的关系如下(称为“德布罗意关系式”)：

$$E = mc^2 = h\nu \quad (1-60)$$

$$p = mv = h/\lambda \quad (1-61)$$

式中， m 为物质粒子的质量， c 为光速， v 为粒子运动速度， h 为普朗克常量， λ 为相应物质波的波长。物质波的传播方向与粒子的动量方向一致。该德布罗意关系式建立了描写物质微粒的粒子性(E, p)与波动性(λ, ν)之间的联系。

自由粒子的单色平面波可用下式描述：

$$\Psi = A \cos \omega \left(t - \frac{r_0}{v} \right) \quad (1-62)$$

式中， A 为振幅， ω 为角频率， r_0 为从原点到某一波面的垂直距离， v 为波沿着 r_0 方向传播的速度。利用 $v = \lambda\nu$ ， $\omega = 2\pi\nu$ 及德布罗意关系式(1-60)和(1-61)，并记 $h/2\pi = \hbar$ ， \hbar 称为“狄拉克(Dirac)常量”，则有

$$\Psi = A \cos \frac{1}{\hbar} (Et - pr_0)$$

推广到更一般的情况，自由粒子的平面波可写成

$$\Psi = A \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (Et - \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) \right] \quad (1-63)$$

称该式为“波函数”，它是粒子的空间位置和时间的函数，即

$$\Psi = \Psi(x, y, z, t) \quad (1-64)$$

式(1-63)的共轭复数为

$$\Psi^* = A \exp \left[\frac{i}{\hbar} (Et - \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) \right] \quad (1-65)$$

空间某处物质波的强度(振幅的平方) $|\Psi|^2$ 或 $\Psi \cdot \Psi^*$ 代表能够在该处找到这一粒子的概率密度 dw ，即

$$dw = dW/dV = \Psi \cdot \Psi^* = |\Psi|^2 \quad (1-66)$$

在任何给定情况下，运动的粒子都有一波函数与它相联系，这个波函数在空间某处的振幅的平方与粒子在该处出现的概率成正比，这就是波函数的统计意义，因此“德布罗意波”也称为“概率波”。

1.4.3 薛定谔方程

由于波函数 $\Psi = A \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (Et - \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) \right]$ 可改写成

$$\Psi = A \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (Et - (p_x \cdot x + p_y \cdot y + p_z \cdot z)) \right] \quad (1-67)$$

将式(1-67)对空间位置 x, y, z 二次求导,得

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{p_x^2}{\hbar^2} \Psi \quad (1-68)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} = -\frac{p_y^2}{\hbar^2} \Psi \quad (1-69)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = -\frac{p_z^2}{\hbar^2} \Psi \quad (1-70)$$

于是有

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = -\left(\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{\hbar^2}\right) \Psi = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi \quad (1-71)$$

将式(1-63)对时间 t 求导,得

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \Psi \quad (1-72)$$

考虑到粒子的总能量 $E = \frac{1}{2} m v^2 + E_p$, 式中, E_p 为粒子势能.

把总能量 $E = \frac{1}{2} m v^2 + E_p = \frac{p^2}{2m} + E_p$ 代入式(1-72), 则有

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \left(\frac{p^2}{2m} + E_p \right) \Psi \quad (1-73)$$

移项,整理得

$$\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} + E_p \Psi \right) = \frac{p^2}{\hbar^2} \Psi \quad (1-74)$$

比较式(1-71)和式(1-74), 则得

$$\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} + E_p \Psi \right) = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \quad (1-75)$$

整理,得

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) - E_p \Psi \quad (1-76)$$

记算符 $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, 则有

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - E_p \right) \Psi \quad (1-77)$$

这就是著名的“薛定谔(Schrödinger)方程”.

薛定谔方程是在德布罗意假设的基础上建立起来,如同物理学中其它基本方程(如牛顿力学方程、麦克斯韦电磁场方程等),其正确性只能由实验来验证.

若令 $\psi(x, y, z) = A \exp \left[\frac{i}{\hbar} (p_x \cdot x + p_y \cdot y + p_z \cdot z) \right]$, 则波函数

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \cdot \exp \left(-\frac{i}{\hbar} E t \right) \quad (1-78)$$

将式(1-78)代入式(1-77),则有

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = (E - E_p) \psi \quad (1-79)$$

称式(1-79)为“薛定谔定态方程”,式中 E 为总能量, E_p 为势能.

若令
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + E_p \quad (1-80)$$

则式(1-79)成为

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1-81)$$

这就是薛定谔定态方程的算符表示式. 式中 \hat{H} 称为“哈密顿算符”, 或“能量算符”.

微观粒子物质波的波函数必须满足薛定谔方程, 同时它还必须满足其它一些条件, 因为 $\Psi\Psi^*$ 代表能在空间各处找到粒子的概率, 而在一定时刻在空间某处找到粒子的概率应有一定的数值, 不能既为这一数值, 又为那一数值, 所以 Ψ 必须是 (x, y, z, t) 的单值函数; 另外, 由于 $\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi\Psi^* dV$ 代表在整个空间找到粒子的概率, 它应恒等于1, 即 $\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi\Psi^* dV = 1$ 称为“归一化条件”, 由此归一化条件, 在数学上可求得除 $\pm\infty$ 点外, Ψ 应为有限、连续、其一阶导数也连续的函数. 因此, 只有适合薛定谔方程的单值、连续(一阶导数也连续)、有限的函数方为粒子物质波的波函数.

1.4.4 量子力学的应用

例1 一维势阱问题. 设有一粒子处于势能为 E_p 的势场中, 沿 x 方向作一维运动, 势能 E_p 满足下列边界条件(如图1.16所示):

$$E_p = 0, \quad \text{当 } 0 < x < a \text{ 时(势阱内);}$$

$$E_p = \infty, \quad \text{当 } x \leq 0 \text{ 和 } x \geq a \text{ 时(势阱外).}$$

这样的势能曲线称为“理想化势阱”. 现在应用薛定谔定态方程式(1-79), 求出被限制在一维势阱中粒子的波函数以及粒子被允许具有的能量.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \psi = E\psi \quad (\text{因为在势阱内 } E_p = 0) \quad (1-82)$$

即

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E\psi = 0 \quad (1-83)$$

令

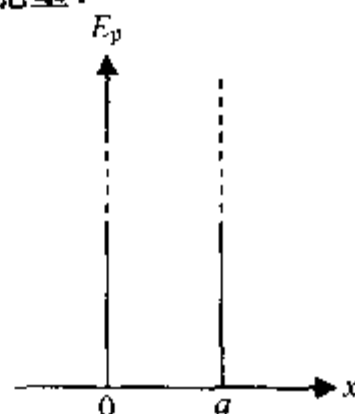


图 1.16 一维势阱情形

$$k^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \quad (1-84)$$

则式(1-83)成为

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi + k^2 \psi = 0 \quad (1-85)$$

其解为

$$\psi = A \sin(kx + \alpha) \quad (1-86)$$

下面根据边界条件确定常数 α :

当 $x=0$ 时, $\psi=0$, 故

$$\psi(0) = A \sin \alpha = 0$$

由于在势阱中 ψ 不为零, 故 A 不为零, 所以 $\alpha=0$, 则得

$$\psi = A \sin kx$$

又当 $x=a$ 时, $\psi=0$, 故

$$\psi(a) = A \sin ka = 0$$

所以只有当 $k = n\pi/a$ (其中 $n=0, 1, 2, \dots$) 时上式才成立, 将 k 值代入式(1-84), 可得势阱中粒子可能的能量值为

$$E_n = n^2 \frac{h^2}{8ma^2} \quad (1-87)$$

下面再根据“归一化条件”来求常数 A :

由于

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi \psi^* dx = \int_0^a \psi \psi^* dx = 1 \quad (1-88)$$

而

$$\psi = A \sin kx = A \sin \frac{n\pi}{a} x$$

则

$$\int_0^a \psi \psi^* dx = A^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi}{a} x dx = A^2 \cdot \frac{a}{2} = 1$$

即

$$A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

从而, 得一维势阱中粒子的波函数为

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \quad (\text{其中 } n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1-89)$$

由以上求解可知, 势阱中粒子的能量是量子化的, 它只能取一系列不连续的分立值; 并且, 相邻的能级差为

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = (2n+1) \frac{h^2}{8ma^2} \quad (1-90)$$

上式表明,能级差 ΔE 与量子数 n 成正比,而与粒子的质量 m 和势阱的宽度 a 成反比.若势阱的宽度 a 很小,小到原子的线度,能级差就较大,因而电子在原子内运动时,能量的量子化就特别显著;若势阱宽度 a 在宏观线度时,能级差就很小,能量的量子化就不显著,此时可把粒子的能量看作是连续变化的.

例2 线性谐振子问题.设粒子在一维势场中受弹性恢复力($F = -kx$)的作用,在某一平衡位置两边往复运动,则牛顿方程为

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx \quad (1-91)$$

式中, m 为粒子的质量, k 为弹性系数.

令 $\omega^2 = \frac{k}{m}$, 则式(1-91)成为

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \omega^2 x = 0 \quad (1-92)$$

解得

$$x = A \sin \omega t = A \sin \sqrt{\frac{k}{m}} t = A \sin 2\pi \gamma t \quad (1-93)$$

这就是一个以平衡位置为中心,以频率 $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$ 作简谐运动的谐振子.对应的弹性恢复力 $F = -kx$ 形成的势能为

$$E_p(x) = - \int_0^x F dx = \frac{1}{2} kx^2$$

代入薛定谔定态方程式(1-79),有

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2} kx^2 \right) \psi = 0 \quad (1-94)$$

解得

$$\psi(x) = N_n \cdot e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \cdot H_n(\sqrt{\alpha} x) \quad (1-95)$$

对应能量为

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (1-96)$$

式中, N_n 和 α 为与 x 无关的常数, $H_n(\sqrt{\alpha} x)$ 为厄米多项式.可知谐振子的能量 E_n 也是量子化的.

例3 贯穿势垒问题.设粒子处在势能为 E_p 的势场中,沿 x 方向作一维运动,势能 E_p 满足下列边界条件(如图 1.17 所示):

$$E_p = E_0, \quad \text{当 } 0 \leq x \leq 1 \text{ 时};$$

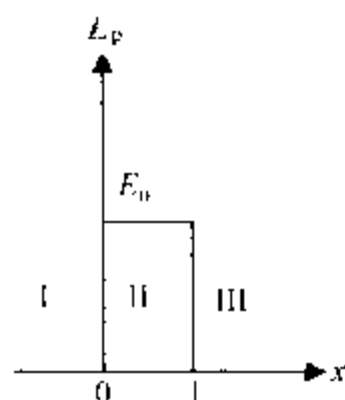


图 1.17 理想化势垒

$E_p = 0$, 当 $x < 0$ 和 $x > 1$ 时.

这种高度为 E_0 、宽度为 1 的势能曲线称为“理想化势垒”.

现在根据一维场中的薛定谔定态方程,有

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = (E - E_p)\psi \quad (1-97)$$

在区域 I, 因为 $E_p = 0$, 则有

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad (1-98)$$

在区域 II, 因为 $E_p = E_0$, 则有

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = (E - E_0)\psi \quad (1-99)$$

在区域 III, 因为 $E_p = 0$, 则有

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad (1-100)$$

令

$$\beta^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (1-101)$$

$$\gamma^2 = \frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2} \quad (1-102)$$

则在区域 I 和 III 中, 方程可写成

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \beta^2\psi = 0 \quad (1-103)$$

而在区域 II 中, 方程可写成

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \gamma^2\psi = 0 \quad (1-104)$$

它们的解分别为

$$\begin{cases} \psi_I = A_I e^{i\beta x} + B_I e^{-i\beta x} \\ \psi_{II} = A_{II} e^{i\gamma x} + B_{II} e^{-i\gamma x} \\ \psi_{III} = A_{III} e^{i\beta x} + B_{III} e^{-i\beta x} \end{cases} \quad (1-105)$$

式中, 等式右面第一项表示沿 x 轴方向的人射波, 第二项表示反射波. 根据在边界上波函数 ψ 及其一阶导数连续的条件, 可分别求得式中各个待定常数 A_I, A_{II}, A_{III} 和 B_I, B_{II}, B_{III} , 从而求得各个区域中的波函数.

从经典力学的观点来看, 如果粒子的总能量小于势垒的高度, 即 $E < E_0$, 则粒子只能在 $x < 0$ 的区域 I 或 $x > 1$ 的区域 III 中运动, 而不能由区域 I 穿过势垒 II 过渡到区域 III 中去; 只有在粒子的总能量大于势垒高度 (即 $E > E_0$) 时, 才可能由区

域Ⅰ越过势垒Ⅱ达到区域Ⅲ.但从量子力学的观点来看,对于具有总能量 $E < E_0$ 的微观粒子,即使在区域Ⅱ中,其波函数 ψ_{II} 也不等于零,因而粒子穿过势垒的概率也就不等于零,这就表明,粒子可以由区域Ⅰ穿过势垒Ⅱ到达区域Ⅲ中,并且粒子穿过势垒后能量并不减少,仍然保持在区域Ⅰ时的能量,这种现象被形象化地称为“隧道效应(Tunneling Effect)”.

当 $E < E_0$ 时,贯穿势垒的粒子数与入射总粒子数之比值,称为“透射系数” D (即透射概率).按照薛定谔方程计算得到:当势垒宽度为 1\AA (原子尺度大小)时, $D = 0.1$ (即有 10% 的粒子透过);当势垒宽度为 10\AA 时, $D = 1.4 \times 10^{-12}$ (小至可忽略透过),这时可认为粒子不能穿过势垒,此时与经典力学理论的计算没有什么差别.

1.5 专题:材料的力学与显微结构

对材料力学的研究是材料所有性质中研究最为透彻和成熟的,原因在于我们人类利用材料最初是力学方面的应用,不管是石器时代还是青铜时代,所强调的材料使用实质上都是力学方面,尽管当时人们并没意识到这一点.一直到现在材料的力学应用仍是最广泛和最基础的,常见的例子是我们的建筑物.

对材料的力学研究比之于对材料的力学使用要晚得多.最初人们根据建筑和机械制造的要求去积累材料的宏观力学性能,然后再去选材,以至去设计材料,如砖头的烧制.这些是相当粗糙的,直至后来数学和物理学的发展,人类才开始定量地去研究材料的宏观力学性能.对材料真正深入的研究是随着化学的发展而突飞猛进的,并与先进观测技术分不开.

不同的材料有不同的结构并有不同的性能,对材料的显微分析标志着材料的研究进入了一个新阶段.近年来,随着光学显微分析(OM)、电子显微分析(EM)、扫描隧道显微分析(STM/AFM)、场发射显微分析(FRM, FIM)、声学显微分析(AM)的发展,对材料的研究积累了大量的资料.人们既从材料的力学性能及其微观结构特征出发,去提出不同的理论,也从材料的微观结构去验证其理论的正确性与实用性.人们力图揭示材料的力学性能及其微观结构之间的关系,目的在于寻找和设计新型优质的力学材料,并在原有基础上改进材料的某些力学性能或综合力学性能.

下面着重讨论无机陶瓷材料.对于金属及金属基材料和高分子材料也有一定叙述.

1.5.1 纳米陶瓷复合材料显微结构对力学性能的影响

目前,人们着眼于不同层次微观复合陶瓷研究,大量的韧化理论和近年来的实验资料表明,纳米陶瓷复合材料(CNC)的强度可得到明显的改善,特别是高温性

能.陶瓷复合材料有两种:微米复合材料与纳米复合材料.微米陶瓷复合材料是在陶瓷基体材料中引入微米级的颗粒、片晶、晶须和纤维等第二相而形成的复合材料,其主要目的是改善陶瓷材料的断裂韧性.纳米陶瓷复合材料是新近发展起来的一种陶瓷复合材料,复合体系中至少有一相为纳米尺寸.1986年 K. Nihava 等人开始进行陶瓷纳米材料的研究,发现不仅可使基体材料的室温力学性能(如常温硬度、强度和断裂韧性等)得到提高,而且可显著改善材料的高温性能(如高温硬度、强度、蠕变拉力、耐热冲击性能等),同时发现具有可切削加工性和超塑性.这引起研究者的广泛兴趣,并对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$, MgO/SiC , 莫来石/ SiC , $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$, $\text{SiC}/\text{超细 SiC}$ 等诸多陶瓷体系进行了研究.

1. 纳米陶瓷显微结构特征

纳米陶瓷材料根据弥散相的不同和基体尺寸分为晶内型、晶间型、晶内/晶间混合型和纳米/纳米型.如图 1.18 所示,纳米弥散相分布于基体相晶粒内部为晶内型,其它类推.它们主要用于改善陶瓷材料的力学性能.纳米/纳米复合材料的弥散相和基体相晶粒皆为纳米尺寸,主要目的在于获得新的特性,诸如可切削加工性、超塑性等.

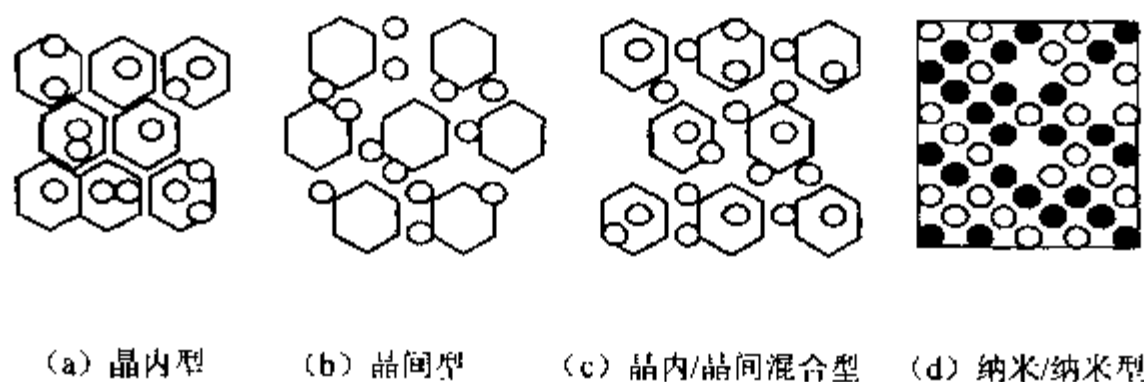


图 1.18 纳米陶瓷复合材料的结构分类

纳米陶瓷复合材料的成功例子是用化学气相沉积法制备的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ 复合纳米材料, TiN 以 5 nm 左右尺寸分布于基体相晶粒内.但化学气相法不适合大批量生产大型复杂构件,其成本较高.因此,用低成本的烧结法制备纳米材料成为大势所趋.陶瓷纳米材料结构更加精细化的有效途径是改变纳米粒子的引入方式.第一种途径是用有机前驱体热解法获得纳米级的 Si-C-N 复合粉末,然后将此粉末与适当的烧结剂均匀混合并挤压烧成 Si_3N_4 试样. SiC 含量可通过有机前驱体种类及热解温度来调节控制.该法制得的材料由纳米级 Si_3N_4 和 SiC 晶粒构成,两相晶粒分布十分均匀,晶粒尺度为 30~100 nm,在晶粒较大的 Si_3N_4 晶粒内部也存在大量更为细小的 SiC 纳米粒子.第二种途径是将适当的有机前驱体与亚微米级 Si_3N_4 粉末及烧结助剂通过烧结工艺均匀混合,然后将干燥的混合物粉末直接热压烧结.该法制得的材料中绝大部分 Si_3N_4 晶粒尺度为亚微米级(0.5~0.8 μm),在立方

β - Si_3N_4 晶粒周围,弥散着更为细小的立方 β -SiC粒子(30~80 nm),而在 Si_3N_4 内部也复合有大量尺度更细(小于20 nm)的SiC粒子.

用烧结法制备的陶瓷纳米复合材料的致密度完全取决于弥散相的体积百分含量和烧结条件.对于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 系统,5 Vol % SiC在1600℃,10 Vol % SiC在1700℃,33 Vol % SiC在1800℃烧结均可达到完全致密.对于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ 系统,在1600℃下大部分材料可以达到理论密度,在更高温度下密度减小,这是由于有其它相的形成.对于 MgO/SiC 复合体系,随SiC的体积百分数的不同,在1700~1900℃范围内烧结可达到99.9%以上的致密度.对于普通莫来石15 Vol % SiC材料在1700℃烧结可达到99%的致密度,对于 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 采用单相 Si_3N_4 的制备方法即可得到高致密度的纳米复合材料.

X-射线衍射分析结果表明, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 和 MgO/SiC 纳米复合材料分别由 α - Al_2O_3 , β -SiC和 MgO , β -SiC构成,不存在任何别的结构相. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 由 β - Si_3N_4 / SiC 、微米 α -SiC和晶界相构成,不存在自由Si、自由C等夹杂相.对于莫来石/SiC系统在晶界有约10 Vol % 非晶夹杂相.

透射电镜观察 $\text{Al}_2\text{O}_3/5\text{Vol}\% \text{SiC}$ 和 $\text{Si}_3\text{N}_4/10\text{Vol}\% \text{SiC}$ 发现,除少数较大颗粒SiC分布于晶界以外,绝大部分纳米SiC弥散相分布于基体晶粒内,在 MgO/SiC , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 和莫来石等纳米复合材料中都观察到了类似的第二相分布情况.可见它们属于晶内型纳米复合材料.控制烧结条件可以得到晶内/晶间混合型纳米复合材料.

高分辨率透射电镜观察 $\text{Al}_2\text{O}_3/5\text{Vol}\% \text{SiC}$ 和 $\text{Si}_3\text{N}_4/10\text{Vol}\% \text{SiC}$ 纳米复合材料表明,无论是处于晶界还是处于晶粒内部的SiC粒子都与基体相(Al_2O_3 或 Si_3N_4)晶粒直接粘结,两相均不存在任何夹杂相.如前所述, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 复合体中加入了8 wt % Y_2O_3 作烧结剂,但在 β - Si_3N_4 和 β -SiC两相界面上也没有发现夹杂物,不过,基体相晶粒间存在夹杂物.产生这种现象的可能原因是:从烧结温度冷却时,弥散相与基体相间热膨胀失配,产生局部压应力而除去了两相间的夹杂物,这些问题有待进一步研究.

2. 力学性能

陶瓷纳米复合材料的室温性能(如硬度、强度、断裂韧性等)得到显著改善.如图1.19所示,复合材料的硬度随弥散相体积百分数的增加而单调增加.图1.20给出了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 纳米复合材料断裂强度与SiC含量的关系实例.由图可见,如果加入5 Vol % 的纳米SiC即可使材料强度提高3倍,如在1300℃下时效1h,则可使强度进一步提高到1550 MPa.在其它陶瓷纳米复合材料中也发现了类似现象,如表1.2所示.

对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 和 MgO/SiC 纳米复合材料断口观察表明,基体晶粒内弥散相使

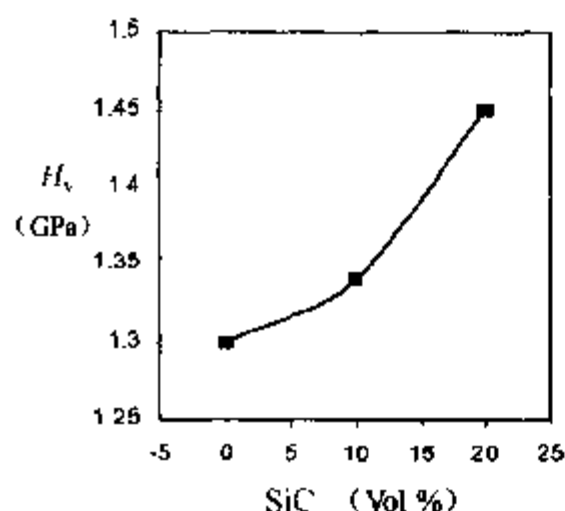


图 1.19 材料的硬度与体积分数关系

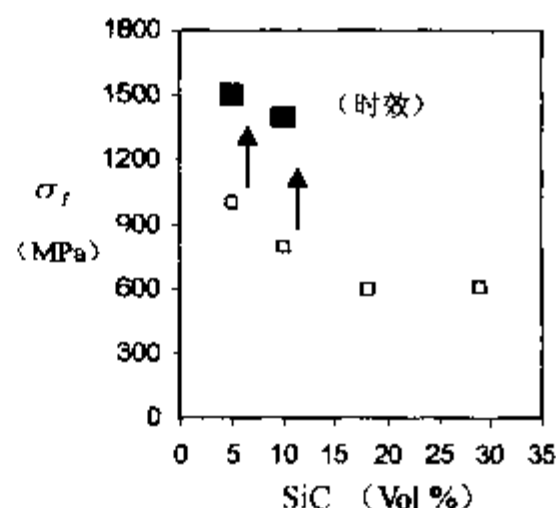


图 1.20 材料的强度与体积分数关系

表 1.2 陶瓷纳米复合材料对力学性能的改善

复合材料	断裂韧性 ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	强度 (MPa)	最高使用温度 ($^{\circ}\text{C}$)
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$	3.5~4.6	350~1520	800~1200
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$	3.5~4.7	350~850	800~1200
MgO/SiC	1.2~4.5	340~700	600~1400
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$	4.5~7.5	850~1550	1200~1400

断裂模式由沿晶/穿晶混合断裂变为穿晶断裂. 断裂模式的变化可以认为是由于基体相与弥散相之间大的热膨胀失配使得基体相晶粒内的弥散相粒子周围产生了超过 1000MPa 的拉伸应力的缘故, 使得裂纹发生偏转达到复合材料的韧化. 如此高的拉应力而不产生微裂纹是因为弥散相粒子尺寸远小于裂纹产生的临界粒子尺寸. 当然不能完全排除微裂纹韧化, 特别是 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 复合材料.

$\text{Al}_2\text{O}_3/5\text{Vol}\% \text{ SiC}$ 纳米复合材料, 临界裂纹尺寸由单一 Al_2O_3 的 $23\mu\text{m}$ 减小至 $6\mu\text{m}$, 时效后进一步减小为 $3\mu\text{m}$. 临界尺寸显著地减小是由于精细的基体相晶粒结构和弥散相在烧结冷却过程中所产生的压应力, 阻止了基相晶界断裂. 基相晶粒精细结构是位错阻塞和堆积所形成的亚结构. 时效后, 亚结构得到进一步发展, 从而使温度进一步提高.

对于 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 纳米复合材料, 当 SiC 为 25 Vol% 时强度和韧性均达最大值, 断裂强度超过 1500 MPa, 断裂韧性达 $6.7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. 纳米尺寸的 SiC 促进细长状 Si_3N_4 晶粒的均匀生长, 而细长 Si_3N_4 晶粒改进 Si_3N_4 陶瓷的韧性是人所共知的. 如图 1.21 所示.

纳米复合材料在提高室温力学性能的同时, 也显著地改善了高温性能. 相对而

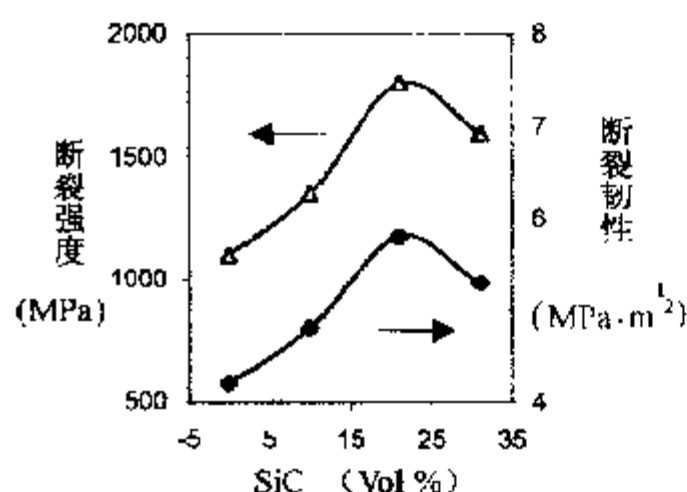


图 1.21 强度和韧性与体积分数的关系

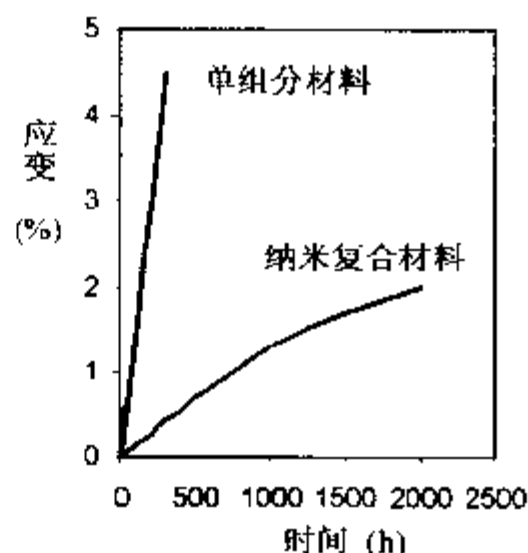


图 1.22 材料拉伸蠕变曲线比较

言,陶瓷纳米材料在高温力学性能方面的改进更引人注目.近年来,国外一些研究者在这方面进行了大量的研究.纳米复合材料的维氏硬度与温度关系曲线斜率的突然变化点为韧-脆转化温度(BDTT).纳米尺寸 Si_3N_4 使韧-脆转化温度的改善近 450°C .在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 和 MgO/SiC 纳米复合材料中也观察到了同样的现象.高温硬度和韧-脆转化温度的改善是由于纳米尺寸弥散相起位错堆积的结果.由于改善了高温硬度的下降,因而可能改善高温时的断裂表现.纳米陶瓷复合材料与单组分陶瓷高温强度及高温蠕变特性(图 1.22)的测试结果表明, SiC 纳米粒子的引入均明显提高了材料的高温强度. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 的弯曲强度直至 1400°C 仍无明显下降, 1500°C 还达约 900 MPa . MgO/SiC 在 $1000\sim1100^\circ\text{C}$ 范围内强度甚至比室温还有所提高,到 1500°C 附近仍达约 600 MPa .对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 来说,在 1200°C , 50 MPa 条件下的蠕变寿命达 1120 h ,是单组分 Al_2O_3 的 10 倍.至断裂时蠕变应变仅 0.5% ,只有 Al_2O_3 的 $1/8$.从应力稳定阶段的测试结果可进一步看到,复合材料的蠕变速率比单组分 Al_2O_3 低 3~4 个数量级,在拉伸和弯曲蠕变条件下均如此.对 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 材料的高温蠕变行为的进一步研究发现,蠕变速率对所引入的 SiC 粒子的尺寸不敏感,而对基体 Si_3N_4 的晶粒尺寸非常敏感,极精细的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 纳米结构不能改善材料的抗蠕变性,只有当基体 Si_3N_4 达到合适的晶粒尺寸,且有大量 SiC 纳米粒子存在于晶界时,蠕变特性才会得到显著改善,同时这种微观组织的韧性也得到大幅度提高.复合材料的基体 Si_3N_4 晶粒尺寸是通过控制热压时间($1\sim8\text{ h}$)来考察的,当 Si_3N_4 晶粒达到 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 时,在 1400°C , 200 MPa 下的弯曲蠕变速率降至 $1\times10^{-9}/\text{s}$ 的水平.

复合材料的高温力学性能的改善主要归因于第二相纳米粒子弥散分布于晶粒之间,形成晶间型结构.纳米粒子在高温下牵制位错运动,从而使高温强度、硬度和抗蠕变性得到改善.对蠕变断裂后 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 试样的 TEM 观察表明,晶间 SiC 纳

米粒子在蠕变期间发生了转动,上下 Al_2O_3 晶粒之间的界面也向 SiC 粒子弯曲滑移,在 SiC 粒子和上面 Al_2O_3 晶粒之间产生了微小孔洞,在 SiC 粒子尖角处形成了明显的应变条纹线.这说明蠕变期间 Al_2O_3 晶界须切过 SiC 粒子,由于粒子陷入 Al_2O_3 晶粒内侧增加了对位错的钉扎效果,这就相应提高了材料的蠕变拉力.对 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 的高分辨 TEM 观察证实, SiC 和 Si_3N_4 之间可以直接接合形成无任何晶界相的界面,它们属于分子尺度的结合.这样的结构处于一种低能量状态.高温蠕变过程中这样的界面移动或分离需消耗更大的能量.同时, SiC 纳米粒子处于晶界玻璃相中,无疑增加了玻璃相的高温强度,因而可以显著提高材料的力学性能.按标准断裂力学关系,根据强度和韧性估计,单一 MgO 陶瓷的临界尺寸约为 $9\mu\text{m}$,这与 $\text{MgO}/10\text{Vol}\%\text{SiC}$ 纳米复合材料的临界断裂尺寸相当,所以 MgO/SiC 复合材料室温强度的增加是由于纳米 SiC 粒子弥散于基体晶粒内使得韧性改善的结果.但 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 纳米复合材料强度的显著提高则不能仅解释为韧性的增加.对于空穴的产生,晶粒内纳米弥散相使断裂模式变为穿晶断裂.在 1000°C 以上的高温也观察到了这种现象.可以认为高温强度的改善是由于基相晶粒内弥散相阻止晶界滑移和空穴产生的缘故,也可能是基相晶粒内弥散相与堆积位错阻止蠕变产生的结果,这可由纳米复合材料显著地改善热稳定性得到证实.

1.5.2 微米陶瓷复合材料显微结构对力学性能的影响

微米陶瓷复合材料是指在陶瓷基体中引入微米级的颗粒、片晶、晶须和纤维第二相而形成的复合材料.依据所引入的物种不同,得到不同的陶瓷微观结构,从而从不同方面和程度改善陶瓷材料的力学性能.

1. SiC 晶须对复合材料的微观结构及力学性能的影响

陶瓷材料具有耐高温、耐腐蚀等特点,但是陶瓷材料所固有的脆性限制了它的实际应用范围.氧化铝陶瓷是发展得最早、应用比较广泛的结构陶瓷材料.为了改善 Al_2O_3 单相材料的性能,可用晶须增韧、弥散增韧和相变增韧等方法.目前,国内外采用 SiC 晶须增韧 Al_2O_3 已做了大量工作,另外也有在 $\text{SiC}_w/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中加入弥散粒子的方法,从而运用晶须增韧与弥散增韧的协同手段,使 Al_2O_3 陶瓷的性能得到改善.下面以 SiC 晶须增韧 Al_2O_3 /复式碳化物陶瓷作为例子说明.

在 Al_2O_3 中加入 $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$ 固溶体,其中 Al_2O_3 和 $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$ 的配料比为 45 Vol% 和 55 Vol%,使 Al_2O_3 和 $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$ 形成双骨架结构,共同承担应力.为了进一步提高性能,再加入 SiC 晶须,这样可以显著地提高复相陶瓷的断裂韧性.采用热压工艺及金相显微、扫描和透射电镜可以分析复合陶瓷的晶须增韧机制.

从表 1.3 的力学实验结果可以看出晶须对力学性能的影响.在相同的挤压工艺下,随晶须含量的增加,烧结致密度有降低的趋势.对于有一定晶须含量的材料,

表 1.3 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Ti},\text{W})\text{C}$ (记为 ATWC) 和 $\text{SiCw-Al}_2\text{O}_3/(\text{Ti},\text{W})\text{C}$ 的力学性能

性能 烧结 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	抗弯强度 (MPa)				断裂韧性 K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)				烧结密度 $d(\%)$				硬度 H_V (GPa)			
材 料	1700	1750	1800	1850	1700	1750	1800	1850	1700	1750	1800	1850	1700	1750	1800	1850
$\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Ti},\text{W})\text{C}$	632	864	712		5.0	5.5	4.7		99.1	99.7	99.7	99.7		19.3	21.1	
5% SiCw-ATWC	534	841	680	620	5.8	6.5	5.4	4.8	99.7	99.8	99.8	99.8		17.1	21.5	18.9
10% SiCw-ATWC	515	667	571	538	3.6	5.9	5.2	4.6	98.8	99.5	99.5	99.5	99.4	16.3	19.8	18.6
15% SiCw-ATWC		599	638	567		5.3	5.6	5.1		96.9	99.3	99.3	99.3		19.2	19.6
20% SiCw-ATWC	501	520	794	646	3.2	4.0	6.3	5.8	93.7	95.0	99.1	99.1	99.1	13.1	13.4	19.2

在不同烧结温度下,烧结密度随烧结温度的升高而升高,至 1800°C 以后,烧结密度呈稳定趋势,此时,已经基本达到高致密烧结.加入的晶须影响烧结致密度的主要原因有两个:一是晶须的分散效果,当晶须出现在复合材料中时,晶须的团聚体周围存在着许多气孔, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Ti},\text{W})\text{C}$ 粉末也难以进入团聚体内,因此,使致密度下降;另一个是晶须架桥作用使材料难于致密化导致密度下降. $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Ti},\text{W})\text{C}$ 复相陶瓷的抗弯强度可达 841 MPa ,加入 $(\text{Ti},\text{W})\text{C}$ 显著改善了 Al_2O_3 的抗弯强度.

理想的复合材料要求晶须在基体内分布均匀,使材料受力时能将外力均匀地传递到每根晶须上.但在材料的制备过程中,常常由于晶须的表面力静电作用、缠绕原因而聚集成团,影响材料的性能.如混料过程中 SiC 晶须的团聚阻止了晶体粉末进入团聚体而在烧结后留下气孔.此外随晶须的合量增加,晶须架桥现象严重,使烧结致密化困难,这在一定程度上降低材料的力学性能.另一方面由于基体与晶须的受热膨胀不同,就易在垂直于晶须轴的基体面形成网状裂纹,这样会降低材料的相对温度并降低晶须的作用.

从不同的热压温度下含有 $5\text{Vol}\%$ 、 $10\text{ Vol}\%$ 、 $20\text{ Vol}\%$ SiC 晶须的 $\text{SiCw-Al}_2\text{O}_3(\text{Ti},\text{W})\text{C}$ 的断裂韧性曲线的测试结果可知,当 Al_2O_3 中加入 $(\text{Ti},\text{W})\text{C}$ 后断裂韧性可达 $5.5\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,含有晶须 $5\text{Vol}\%$ 时断裂韧性又得到进一步改善.由于热膨胀系数的不同,当裂纹扩展到 SiC 晶须和 $(\text{Ti},\text{W})\text{C}$ 颗粒的边界时,将发生裂纹拉张缓慢或中断.当外加应力增大时,裂纹则多数绕过 SiC 晶须和 $(\text{Ti},\text{W})\text{C}$ 颗粒,有时则穿过它们,并且有裂纹的分叉现象.这些原因都导致裂纹扩展路程增长,消耗了更多的能量,使粉末材料的断裂韧性得以提高.由于晶须受到的是晶相应力作用,从而使界面的剪切强度提高,界面摩擦力增大,这就导致晶须拔出困难,外加负载时,将可能导致晶须断裂.

通过对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiB}_2/\text{SiCw}$ 三元复合材料的力学性能与显微结构的研究,可以

总结出 SiC 晶须对其微观结构的影响,从而改善复合材料的力学性能.如图 1.23 所示,随 SiC 晶须含量的增加,复合材料的抗弯强度降低,这主要是由于 SiC 晶须的热膨胀系数比基体低得多,当 SiC 晶须在基体中不均匀或产生团聚现象时,复合材料中产生较大应力,甚至出现断裂,这与上面的讨论是一致的.

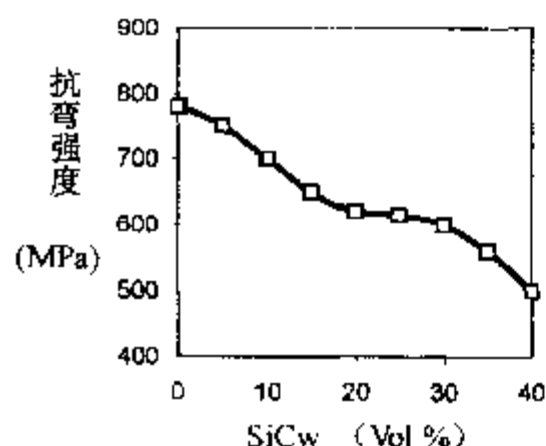


图 1.23 抗弯强度与 SiCw 含量的关系

根据晶须与晶体的热胀失配分析可知,当基体一定时,晶须的含量有一个极限值.当晶须的含量超过极限值,热膨胀失配所产生的残余张应力将导致基体材料的开裂.通过对 ABW40 材料的 TEM 分析,可以观察到在晶须与基体之间有气孔,而且可观察到机体产生开裂.而对 ABW30 的观察则发现,没有气孔及裂纹存在.这表明晶须含量越高,材料中越容易产生气孔;并且,晶须含量越高,材料中热膨胀失配所产生的残余应力会导致材料产生裂纹.

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiB}_2/\text{SiCw}$ 复合材料的断裂韧性随 SiC 晶须含量的增加而提高.不含晶须的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiB}_2$ 二元复合材料的断裂韧性为 $5.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,而 ABW30 材料断裂韧性达 $8.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,其值比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiB}_2$ 复合二元材料提高了 60%.

通过对断口形貌的分析,可以看到断口上有晶须拔出留下的孔洞及晶须露头.可见晶须横跨裂纹侧时可起桥接作用.还可看到裂纹遇到 TiB_2 颗粒后产生的偏转.这表明晶须拔出和晶须桥接是复合材料常见的增韧机制.

以 $\gamma = K_{\text{IC}}^2/2E$ 计算材料的断裂能,式中 γ 为断裂能, E 为弹性模量,可以发现含晶须材料对断裂能的提高是大有影响的. SiC 晶须含量对复合材料的高温力学性能也有影响.从上面三元复合材料也可以看出,该三元复合材料的断裂韧性随温度的升高而增大,并且晶须含量越高,断裂韧性增幅越大.

由于 SiC 晶须与基体材料存在热胀系数的差别,在烧结冷却后将产生残余应力,其中的晶须径向残余应力 σ_0 为

$$\sigma_0 = \frac{(\alpha_m - \alpha_w)}{\frac{1 + \gamma_m}{(1 + \gamma_m)E_m} + \frac{1 - 2\gamma_m}{E_m}} (T_0 - T)$$

式中, α , γ , E 分别为热胀系数、泊松比和弹性模量,而下标 m , w 分别为基体与晶须, T_0 为晶须处于无应力状态时的温度(约 1350°C), T 为实验温度.由公式可见,随实验温度 T 的升高,晶须径向残余应力得到松弛,也即 σ_0 减小,因此晶须拔出越来越易,晶须拔出量增多.而温度较低时,晶须拔出量少,呈现脆性断裂.随着温度的升高晶须拔出量增多,由于界面摩擦而消耗外界载荷的能量.晶须拔出量越多,所消耗能量越大,拔出功越大,因此,该复合材料的断裂韧性随温度的升高而呈

增大趋势。

另一方面, SiC 晶须特性也直接影响着复合材料的力学性能. 下面进一步讨论 SiC 晶须的形状、直径、长径比、表面性质和颗粒含量等特性与复合材料力学性能之间的关系。

根据 Faber 的理论估算, 复合材料的相对韧性与增韧形状关系如图 1.24 所示. 棒状材料比片状与球状的增韧效果都好。

短纤维的长径比(L/D)是产生增韧效果的重要因素. 图 1.24 表明适当的长径比会产生良好的增韧效果. 一般来说, 稻麦原料生长的晶须长度较大, 如 BP 晶须和 Matrix 晶须. 但过长的晶须又会给制作复合材料的工艺带来麻烦. 通过观察发现 (TEM) 长径比很大的晶须易纠缠在一起成束状存在, 从而造成不均匀现象, 导致复合材料弹性模量的下降. 根据 P. Breban 等人的研究: 长径比超过 40~60 时, 复合材料的杨氏模量的增高就接近饱和状态。

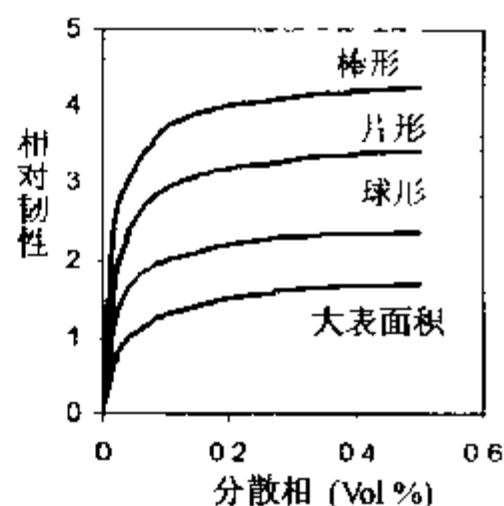


图 1.24 分散相形状
与韧性关系

根据 P. F. BeCher 的理论研究, 认为晶须的直径应与基体粒子的尺寸相匹配. E. Champion 等人比较了 Matrix 晶须 ($D = 0.5 \sim 3 \mu\text{m}$, $L = 10 \sim 100 \mu\text{m}$) 和 Tateho 晶须 ($D = 1.0 \sim 4 \mu\text{m}$ 和 $L = 10 \sim 40 \mu\text{m}$) 对 Si_3N_4 基体材料 ($D_{\text{平均}} = 0.2 \mu\text{m}$, 含 95% α 变体) 的增韧效果, 结果发现 Tateho 晶须无增韧效果, 而 Matrix 晶须的增韧效果十分显著. Matrix 晶须在复合材料中产生了明显的抗裂纹传播的良好效应. 因此他们得出结论说, 晶须直径必须大于其临界尺寸. 另外, 许多综合研究也定性地证明了粗晶须适应陶瓷基复合材料的需要, 而细晶须可能更适合金属基复合材料的环境, 因金属的晶粒更小。

C. J. Shin 和 J. M. Yang 详细比较了三种晶须对 Al_2O_3 基材料的增韧效果 (如表 1.4 所示). 他们认为弯晶和枝晶的存在明显降低了负荷传输效率, 因而产生了最低的抗弯强度. 此外, 许多弯晶和枝晶的存在显然会降低拉拔效应。

许多研究都表明 SiC 完整单晶含量与晶须表面物理状态有密切关系. 表面光滑的 SiC 晶须有利于拉拔效应, 而竹节状或表面粗糙的晶须则会增加与基体的摩擦。

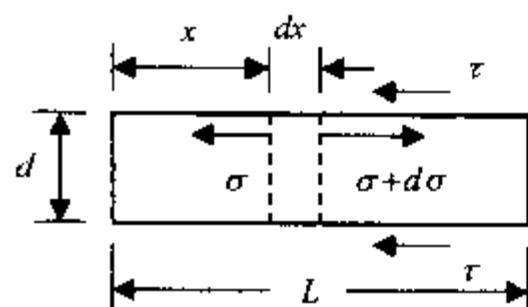
不规则粒子的交会点处、应力集中产生在孔洞以及基体晶界上的孔洞可能是萌发裂纹的三个原因. 因此晶须产品应避免混有较粗的 SiC 颗粒, 特别是金属基复合材料。

表 1.4 SiCw/Al₂O₃ 的复合材料力学性能

晶须	加工方法	抗拉强度 (MPa)	抗弯强度 (MPa)	弹性模度 (MPa)	断裂韧性 (MPa·m ^{1/2})
I	HP	651	671	15.2	9.4 ± 0.4
II	HP	600	640	6.7	8.0 ± 0.4
III	HP	590	631	6.4	6.6 ± 0.8
I	HP + HIP	581	713	9.9	8.1 ± 0.6
II	HP + HIP	718	739	16.0	6.1 ± 0.5

2. 纤维增强复合材料的微观结构与力学性能

在过去 20 年内,为改善材料的力学性能采取了晶须、短纤维和长纤维等方法。晶须的增强效果不明显且价格昂贵,长纤维增强效果明显但是形状复杂的零件用长纤维比较困难,短纤维的效果不太理想。基本上所有优良的纤维增强复合材料的显微结构特点是纤维的取向大致相同,分散均匀,没有团聚、交叉、扭曲等制造缺陷,所有纤维基本上被基体包裹。从一些研究成果来看,纤维长度对复合材料的强度和影响一般随着长度增加而增大。比较断口可知,一般材料中纤维越长,断口中拔出的纤维也越长,因而消耗更多拔出功,复合材料的强度和断裂韧性则提高。对于一根嵌在基体中长为 L 而直径为 d 的纤维,在复合材料中承载应力如图 1.25



所示。考虑图中微元 dx ,由力平衡关系得到

$$\sigma \left(\frac{2d^2}{4} \right) + 2(2d)dx - (\sigma + d\sigma) \frac{2d^2}{4} = 0$$

即

$$\frac{d\sigma}{dx} = \frac{8}{d}$$

可见随着 x 的增加,纤维将承受更大的应力,即随着复合材料中纤维长度的增加,纤维的承载和

图 1.25 复合材料中纤维受力情形
断裂韧性得到充分发挥。

但是,对复合材料的断裂韧性的研究进展却仍是很缓慢的,一方面由于复合材料的各向异性及非均质性,要解决裂纹尖端的三维应力场方能解决其断裂韧性问题,比较复杂;另一方面,由于复合材料纤维间和层向强度特别弱,纤维方向的拉伸强度特别强,其断裂机理不同于金属材料,也不同于复合材料的一般力学性能,其断裂机理目前还不清楚,还未找出各种影响因素的定量关系。

上海材料研究所和玻璃钢研究所曾对机理做过一些探索,就断裂韧性的微观机理进行论述。他们认为纤维增强复合材料的韧性恰恰与金属的韧性相反,并不是由材料达到屈服而形成的塑性区阻止了裂纹的扩展,而是由裂纹尖端局部区域的

基体或界面沿纤维方向逐渐开裂,形成了一个损伤区而缓慢地沿原始裂纹向前横向扩展.由于复合材料的各向异性及不均匀性(相对开裂尖端半径而言),在裂纹的尖端局部有复杂的三维应力场.经有限元计算,沿着受力方向的应力 σ_x (当不计及基体脱胶时)约为均匀应力 $\bar{\sigma}_x$ 的4~8倍(以不均匀各向异性材料计算时,偏向于大的一边),横向应力 σ_y 约为均匀应力 $\bar{\sigma}_x$ 的0.6~1.0倍(以非均质各向异性材料计算时,偏向于大的一边,以下相同).铺层平面上的剪切应力约为均匀应力 $\bar{\sigma}_x$ 的0.11~0.25倍.层间应力 σ_z 、 τ_{xz} 、 τ_{yz} 与 τ_{xy} 有相接近的量级,约为 $\bar{\sigma}_x$ 的0.1~0.2倍.由纤维增强材料的微观强度理论可知,沿纤维的基体或界面要同时承受与 σ_x 产生同应变的基体应力 σ_x^m 、由 σ_y 产生的 σ_y^m 应力、由 τ_{xy} 产生的 τ_{xy}^m 应力,以及层间 σ_z^m 、 τ_{xz}^m 、 τ_{yz}^m 应力.其中 τ_{xy}^m 、 σ_x^m 、 τ_{xz}^m 、 τ_{yz}^m 与 τ_{xy} 、 σ_x 、 τ_{yz} 、 τ_{xz} 基本相等.裂纹尖端局部区域的基体或界面承受的应力状态较严重,故到达基体或界面的破坏裂纹沿纤维方向扩展,在此周围有一个损伤区,随着纤维与基体性能等不同而产生不同的脱胶长度.因为纤维脱胶,降低了该区域沿纤维方向的应力集中,使纤维能进一步承受载荷.在 $0^\circ/90^\circ$ 层压板中,在 90° 方向纤维束的基体或界面中类似地承受着复合应力状态,在一定外加载荷下,产生基体或界面开裂,裂纹沿 90° 方向纤维扩展,这样在原始裂纹尖端前方的一定范围内就形成一个发白损伤区.当外加荷载进一步增加, 0° 方向纤维发生断裂,原始裂纹沿着横向形成扩展损伤区.扩展及其大小是理论上和试验上确定复合材料断裂韧性的关键所在.

组成复合材料的原材料纤维与基体比较脆,特别是玻璃纤维、碳纤维、硼纤维,其本身的断裂韧性很低.研究发现,复合材料的断裂功要大于纤维和基体的原始断裂功之和,这是损伤区吸收了大量能量所致.

纤维的铺设对复合材料断裂韧性是关键,单向纤维复合材料的 0° 、 90° 、 45° 方向试样的断裂韧性值较低,其中 90° 最低, 45° 和 0° 次之.当以 0° 纤维为主,并配以适当的 90° 或 45° 方向纤维时,可限制基体或界面的细裂纹失稳扩展,而成倍地提高复合材料的韧性.

复合材料产品中多数应用正交铺设或多向铺设,对于这种材料起决定性作用的是纤维.采用不同的纤维有明显不同的断裂韧性,如表1.5所示.可见高强度玻璃纤维增强复合材料的断裂韧性为E玻璃纤维复合材料的断裂韧性的1.38倍.从理论分布及实验结果可以认为,采用高强度、高延伸率、弹性模量适中的纤维增强复合材料,可以提高断裂韧性2倍以上.

纤维方向、纤维铺设方向及铺设次序对复合材料的断裂性能也有显著的影响,对于单向复合材料,裂纹垂直纤维方向的断裂韧性是裂纹平行纤维方向的3~5倍.纤维铺设的方向及纤维比对复合材料最大断裂韧性有一个最优参数选择问题.一般来说,沿受力方向分配较多的纤维对增大断裂韧性比较有利.对于正交复合材

表 1.5 不同纤维增强复合材料的断裂韧性

材 料	府绸布	E 玻纤		S 玻纤		碳纤	E 玻纤
	616 酚醛	6828 环氧	300 - 400 环氧	E828 环氧	300 - 400 环氧	648 环氧	
断裂韧性 K_{IC} ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	5.58	15.12	19.18	20.79	25.72	24.40	31.27

料,当 0° 与 90° 方向的纤维比为 2 时,其断裂韧性要比纤维比为 1 时提高 22% 左右;当 0° 铺设时复合材料在外层, 90° 时在内层要比相反的铺设效果提高韧性 1 倍左右。

同样对于纤维增强纤维,基体对复合材料断裂韧性也是有影响的,较好韧性的基体经纤维增强后,因受后者的约束,在断裂过程中,基体的韧性没有被发挥,以基体为拉制的裂纹平行纤维的单向复合材料的断裂试验充分说明了这一点。越脆的基体,复合材料断裂功比基体越高。随着基体韧性增加,复合材料断裂功会比基体的断裂功下降得更多。

从目前复合材料断裂韧性观点出发,在断裂过程中要求高的基体剪切模量及弱的界面剪切模量,在断裂过程中有较大的损伤区,吸收大量能量。事实上这也不够完全,复合材料在经受长期载荷特别是多次冲击的交变载荷时,与最初的开裂及开裂过程有关,因此同样存在一个最佳界面性能,有待进一步研究。

与事先加入纤维相异的另外一类是原位成纤,这种复合方式是指当两组分相容性有限时,分散相在连续相中受剪切和拉伸作用发生变形、取向、成纤,纤维是在加工流动中形成的,不同于玻纤、碳纤等在加工前就已经以纤维方式存在。这种复合方法具有可以减少对加工机械的磨损,降低加工难度等特点。分散相的变形成纤受流动场和两相界面张力控制,剪切和拉伸流动场所产生的由连续相施加在分散相上的黏性力作用驱使分散相发生沿流动方向的变形、取向,而界面张力作用使其回缩保持球形态。绝大多数研究都选用液晶聚合物作为成纤材料,因其具有刚性分子链,易在流动中形成定向的微观形态,同时也不易于松弛、回缩,纤维形态容易得到保持。对这种体系益小苏等人建立了黏度函数及反映宏观力学性能和微观形态间关系的理论模型,可以预测体系的黏度及微纤模量。目前得到广泛研究的是 PP/PA6 原位复合材料。在所考察的浓度范围内,PP/PA6 中尼龙 6 在聚丙烯基中均能成纤。由 PP/PA6 原位复合材料的扫描电镜的纤维形态照片可以看出,聚丙烯基体已被完全抽提。不过当 PA6 浓度增大时,其直径并无明显增大。从挤出样条垂直于流动方向的断面经二甲苯刻蚀的显微照片,也可见到其直径并无明显增大,只是纤维间距变小,单位截面内纤维数目增加。一般来说,随着分散相的浓度增加,尺寸相

应增大,这种现象在原位成纤复合材料中大都如此. 尺寸长大需要分散相离子(纤维)间的碰撞、会聚.

图 1.26 分别表示了 PA6 与 PP 基体形成的原位复合材料的拉伸强度与冲击强度与 PA6 含量的关系. 可见,当 PA6 含量增大时,材料的拉伸强度等下降,而冲击强度增大,这种体系对不相容体系是不难理解的. 在慢速加载(拉伸)大应变条件下,由于 PP 与 PA6 两组分界面黏合差,易形成应力集中,成为材料的弱点. 虽然 PA6 取向成纤,当两相界面不能很好传递应力,使得纤维基体发生宏观破坏前,纤维无法承担和分散载荷,所以拉伸强度会下降. 纤维数目越多,弱界面越多,能承担载荷的基体越少,拉伸强度下降得也越多. 而在快速应变的冲击实验中,当平行于冲击方向有不相容组分的层状分布时,两种组分都能承受冲击的作用,而第二组分也经历这种过程,在材料发生宏观破坏前纤维就分散了大量的冲击能,而使冲击强度增大. 从拉伸试样的断面显微照片也可看出,PP 与 PA6 间界面黏合非常差,在拉伸过程中甚至有纤维被拔出. 当 PA6 含量升高时,单位体积内纤维数目升高,但并不能起到承载作用,拉伸强度降低. 冲击断面的纤维照片则显示随 PA6 含量的增加,纤维数目增多,断面变得更粗糙,显示有更好的冲击韧性.

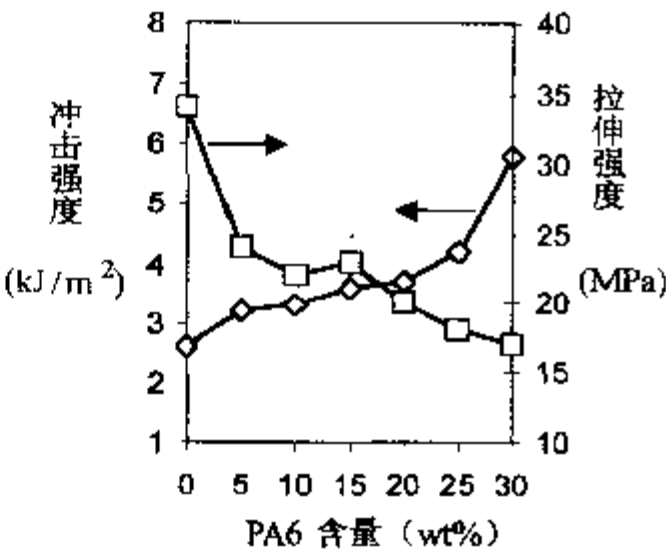


图 1.26 材料强度与 PA6 含量的关系

3. 颗粒增强复合材料对材料力学性能的影响

复合材料的断裂韧性随增强剂颗粒尺寸的变化并不呈现单调变化规律. 当颗粒尺寸很小时,断裂韧性随颗粒尺寸的增加而提高,但当颗粒尺寸本身很大时,复合材料的断裂韧性都随着颗粒的增加而减少. 以铝基复合材料的碳化硅颗粒增强为例,可以说明颗粒影响材料韧性的微观机理. 实验给出不同的三个试样的拉伸强度和断裂韧性值,列于表 1.6.

表 1.6 SiC_p/Al 基复合材料的强度与断裂韧性

材料	屈服应力 σ_Y (MPa)	抗拉强度 σ_{UTS} (MPa)	实验值 J_{IC} (MPa·mm)	理论值 J_{IC} (MPa·mm)
4 μm SiC _p /Al	75.0	127	1.4	1.3
12 μm SiC _p /Al	83.5	141	6.6	4.2
43 μm SiC _p /Al	76.6	115	2.5	12.4

表内结果与 Kamat 等人和马宗义等人的实验结果一致. 目前, 通用的解释是基于 Rice 和 Johnson 并且由 Hahn 和 Rosenfield 发展而成的韧断模型:

$$J_{IC} = 2\sigma \left(\frac{\pi}{6} \right)^{1/3} \cdot d \cdot (1 - \gamma^2) V_f^{-1/3}$$

式中, d 为颗粒尺寸, V_f 为颗粒体积分数, γ 为复合材料的泊松比. 从公式可知, 在颗粒的体积分数不变时, 复合材料的断裂韧性随尺寸的增大而提高.

从不同的碳化硅尺寸复合材料的金相照片, 可以看出碳化硅颗粒分布比较均匀. 当颗粒度从 $4\ \mu\text{m}$ 至 $12\ \mu\text{m}$ 时断裂韧性的变化趋势是一致的, 与公式计算的理论值吻合. 但当颗粒尺寸继续增大至 $43\ \mu\text{m}$ 时, 实验的复合材料的韧性就表现出相反的降低趋势, 这与 Hahn-Rosenfield 理论相差甚远, 可以用一种新的复合材料界面模型解释. 当复合材料中的增强颗粒很大时, 其微观断裂过程主要是由碳化硅本身的解离断裂所引起的最终宏观断裂, 这是由于颗粒本身尺寸很大, 其较大的解离裂纹加速了复合材料的宏观主裂纹与微裂纹之间的快速汇合, 并进而引起整体失稳, 所以表现出断裂韧性降低. 但当颗粒本身很小时, 需要远远超过基体的断裂应力才能使颗粒产生开裂, 事实上裂纹只能是在基体中产生韧性断裂, 而这时的碳化硅只起一个阻碍裂纹扩展和使裂纹产生偏转的作用. 这必然引起断裂韧性的提高.

声发射的检测 results 和扫描电镜的断裂表面观察也证实了上述观点. 通过声发射信号的监测可看到, 颗粒尺寸越大, 声发射信号越活跃, 这标志着材料内部越来越多的颗粒发生着本身的解理断裂. 扫描电镜的断口分析结果说明, 复合材料颗粒很小时, 其断裂机理是由基体本身的韧性的成核、长大并最终汇合形成的宏观断裂, 而当颗粒很大时, 则主要是由碳化硅颗粒的解理断裂产生大的韧窝, 由于这些大韧窝的汇合造成宏观失稳. 总之, 复合材料的断裂韧性与微观尺度上的颗粒尺寸有着密切的关系, 当颗粒尺寸很小时, 断裂韧性与颗粒尺寸成正比; 当颗粒尺寸很大时, 其关系则成反比.

实际上, 以上讨论的是刚性金属基复合材料中的情况, 还存在另外一大类, 即无机刚性粒子对聚合物的填充. 这也是复合材料. 我们知道, 弹性体增韧塑性虽然在工业上已取得巨大成功, 但它提高韧性的同时却使刚度、强度和使用温度大幅度降低. 1984 年起, 国外出现了以非弹性体代替橡胶增韧塑料的新思想. 人们先后获得了 PC/ABS, PC/AS, PP/ABS 等刚性有机粒子增韧体系. 1988 年, 李东明、漆宗能研究 CaCO_3 增韧 PP 复合材料的断裂韧性中, 用断裂功分析能量耗散的新途径. 对刚性粒子填充塑料的增韧机理, 人们进行了大量研究. 大量研究表明, 复合材料的力学性能很大程度上取决于分散相在基体相中的分散质量和二者形成的界面情况, 而无机刚性粒子的加入正好产生特殊的界面结构, 从而产生增强增韧的力学性能.

1.5.3 层状结构复合材料显微结构对力学性能的影响

在陶瓷的制备过程中,产生一些内在的缺陷,如孔洞、杂质、异常大的晶粒及弱结合的晶界;在加工及使用过程中,甚至不小心拿放磕碰,又造成一些外在的缺陷,像划痕、小的坑洼和裂纹.为了减少这些使陶瓷不可靠的原因,通常采取两类考虑,一是减少裂纹缺陷尺寸,但受合成工艺的限制;另一类是上述微米复合材料所用的添加晶须、纤维等方法.除此之外,人们还不断地寻求新的增韧途径,层状陶瓷复合材料就是一种比较成功的尝试.层状材料的结构是由两层或多层相同或不相同的材料组成,界面可以是强结合,也可以是弱结合的力学性能材料,如石墨与氮化硼.经过设计的层状材料可具有在特定方向上对裂纹的容忍性,包括最具破坏性的表面裂纹.

Wang 等研究了 ZTA/3Y-TZP/ZTA 和 Al_2O_3 /3Y-TZP/ Al_2O_3 夹层状结构复合材料,由于 3Y-TZP 材料比 ZTA 及 Al_2O_3 具有更大的烧结收缩率及热膨胀系数,在表面层材料中产生压应力,增加了材料的断裂功.

Sajgalik 制备了不同显微结构或不同材料构成的多层 Si_3N_4 复合材料,发现多层材料的强度及韧性都比单相材料高,并表现出准塑性现象.

Clegg 研究了石墨存在于界面的 SiC 多层 Si_3N_4 基复合材料,发现多层材料的强度及韧性都较高,其抗弯断裂行为是,当裂纹扩展到界面时发生完全偏转,没有扩展到下一层,而在下层中必须产生新的临界裂纹再扩展,产生新的裂纹需要大量能量,因此这样得到的复合材料有效断裂韧性大为增加,达 $15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

下面将层状结构陶瓷复合材料分成两类:弱界面结合和强界面结合层状结构陶瓷复合材料.因其在特定方向上具有优越的韧性、强度和硬度,层状结构陶瓷材料可望在特殊的场合下发挥作用,在理论方面是提高材料力学性能的新途径.

1. 层状陶瓷弱界面结合的结构复合材料

Clegg 注意到自然界中石决明的贝壳由多层厚约 $1 \mu\text{m}$ 的文石组成,层与层之间由蛋白质软体连接,由于这种特殊的结构,使石决明贝壳表现出比文石单晶高 10 倍的抗弯强度及韧度.

受此启发,他们将 SiC 粉末和作为烧结助剂的硼粉与 PVA 的水溶液混合成面团状,压成厚度为 $200 \mu\text{m}$ 的薄片,在薄片上涂一层石墨.用石墨的好处在于高温下石墨也不与 SiC 反应.把多层材料叠压在一起,成为厚 2 mm,而面积 $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ 的方块.经过 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 450°C 热解,以排除有机物,在 2040°C 氩气中烧结 30 min,材料最终达理论密度的 98 %.作为比较,用相同工艺制备 SiC 单相材料的密度也为 98 %理论密度.

SiC 单相材料及层状的强度分别为 500 MPa 和 633 MPa,在开槽试样三点抗弯实验中(见图 1.27 和图 1.28),单相 SiC 材料显示通常的起始线弹性行为,然后

在临界应力 σ_c 突然断裂, 由 Griffith 公式

$$\sigma_c = K_{IC} / Y \sqrt{C}$$

式中, K_{IC} 为断裂韧性, Y 为几何因子, C 为槽深度. 计算得

$$K_{IC} = 3.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$$

而层状复合材料在线弹之后(A点), 当达到单相临界相同应力时, 裂纹开始扩展, 当裂纹到达一个界面时, 沿界面发生偏转, 裂纹向下一层中的扩展就中止了. 实验的载荷上升, 下层中产生的新裂纹再扩展, 载荷到达最高点, 试样分阶段断裂(B点), 用B点处荷值计算层状断裂韧性为 $15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. 可见, 层状材料不再像单相材料在载荷达到最大值时突然断裂, 而是分阶段地台阶状断裂. 实际应用中有可能在彻底破坏前发出信号.

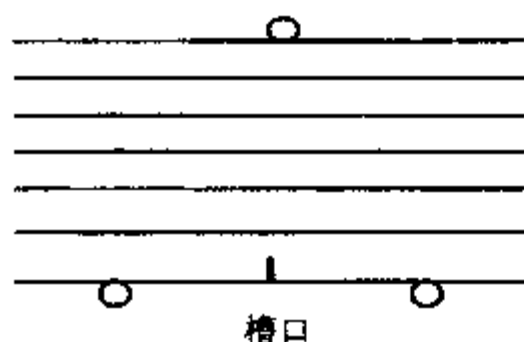


图 1.27 层状材料开槽三点抗弯试验

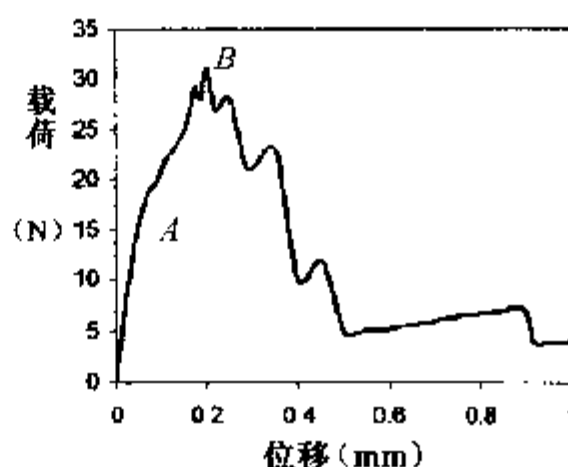


图 1.28 层状材料载荷与位移曲线

图 1.28 中曲线下的面积即是材料的断裂功, 因为裂纹的扩展是非突然断裂的, 实验载荷所作功都被用来扩展裂纹, 而不是转化为试样的动能 (通常试样会被弹飞), 得断裂功为 4625 J/m^2 , 最高 6700 J/m^2 . 但 Clegg 指出, 这种计算方法只表明材料中裂纹扩展的困难性, 并非精确值.

单相材料的断裂功可从断裂韧性算出

$$G = \frac{K_{IC}^2}{E} (1 - \mu^2)$$

取泊松比 $\mu = 0.138$, 用测量的 $K_{IC} = 3.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 及弹性模量 $E = 450 \text{ MPa}$ 代入上式, 得单相材料的断裂功为 $28 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$. 由此, 层状材料中裂纹扩展需要的能量要比单相材料高 100 倍以上.

同样可制备氮化硅层状材料. 需要指出, 若某处出现强结合则裂纹可传至另外一层中, 使之增韧. 此法还可采用其它形态及原料, 如 ZrO_2 粉末与塑料混合挤压为直径为 $150 \mu\text{m}$ 的纤维, 将之压成绳状结构, 得到的断裂功比单相的高 10 倍, 机理一样. Clegg 的这种层状结构复合陶瓷的增韧机理是每一层上都产生新的临界裂纹, 从而消耗大量能量, 产生增韧效果. 然而应当注意, 陶瓷材料虽具有很高的强

度,然而一旦裂纹达到临界裂纹尺寸,剩下的材料对阻止裂纹扩展的贡献已经很小.而在层状材料中,裂纹在层间偏转会消除裂纹在下层中的应力集中,在外力下,下一层材料中某处薄弱点将产生新的临界裂纹再扩展,实验发现每一层中裂纹随机产生,裂纹扩展途径由多条分散裂纹组成,而不是像其它陶瓷中裂纹呈近似一条线扩展到底.

2. 强界面结合的层状陶瓷复合材料

Wang 等用干压方法制备了层状结构复合材料.强界面结合的层状材料,层与层通常产生内应力,其决定因素有材料之间的烧结收缩率差别及热膨胀系数差别,两者同时又受具体的烧结过程制约.

3Y-TZP 比 Al_2O_3 及 ZTA 具有更高的烧结收缩率及热胀率,所以复合材料表面层中将产生压应力,而中间基体将产生张应力.如果选用厚的表面层,这个张应力会大到使中间层产生裂纹而断裂.

压痕实验表明,ZTA/3Y-TZP/ZTA 材料表面压痕裂纹与单相 ZTA 相比扩展受到很大抑制.测量裂纹长度,计算得单相 ZTA 的断裂韧性为 $4.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,而 ZTA/3Y-TZP/ZTA 为 $13.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

材料的硬度由三维应力状态决定,可以预料层状材料的表面硬度也会增加,实验证明如此.层状材料表面的残余应力导致表面韧性、抗疲劳性及显微硬度的提高.实验中没有发现层状材料的任何层间剥离现象,说明层间的结合是很强的.

Sajgalik 等将添加非晶 Si_3N_4 、 β - SiN_4 晶须、非晶 Si_3N_4 及 SiC 板状粒子的 Si_3N_4 基复合材料,用简单干压法成型后热压制得多层(每层 0.1~5 mm)复合材料,各层材料具有不同的显微结构或组成,因而具有不同的但可由添加剂量调节的烧结收缩率和热膨胀系数.

与热压方向垂直的面作为抗弯试条的受张应力面,测得强度及断韧都较单相材料有所增加.断裂面上观察到层与层之间的小部分剥离现象,即裂纹沿晶界偏转一小段距离后向下层中扩展下去.而在 Clegg 的材料中完全沿界面偏转.在载荷位移曲线上有与图 1.28 中 B 点之前相似的可称作准塑性的现象.观察层状材料的侧面压痕裂纹扩展路径,发现裂纹扩展受残余应力抑制.这表明由于 Si_3N_4 基层复合材料的层间结合不像氧化物那样强,裂纹偏转及残余应力增韧作用同时存在.当层与层之间材料组成与结构越相近时,层间结合越强,裂纹越不易沿界面扩展偏转.

Marshall 等制备了由 Ce-ZrO₂, Al_2O_3 或 Al_2O_3 与 CeZrO₂ 的混合物组成的层状结构复合材料,厚度可小至 10 μm .由 Ce 部分稳定的 ZrO₂ 能发生应力诱导的从四方相至单斜相的马氏体相变而起到很大的增韧作用,但围绕裂纹的相变区呈长条状,这不利于最佳的增韧. Marshall 层状材料各层与相变区相互作用而使相交区沿界面扩展,提高了增韧效果;层状材料对垂直于界面的裂纹表现出 R 曲线行为;对

于平行于界面的裂纹,各层同样促进增韧效果. Ho 等人推导了一个能量释放率公式,研究层状结构材料中受张应力层中的穿层裂纹,在给定的残余应力下,存在一个临界层厚度,小于这个厚度,不论原来裂纹尺寸多大,都无穿层裂纹. 因此可以可靠地制备无穿层裂纹的层状材料.

Hillman 等用 Marshall 相同的系统,从实验上验证了 Ho 等的计算模型.

江东亮、余继红从碳化物在一定温度、氮压下,热力学上处于不稳态而转化为氮化物的化学原理出发,通过对 SiC 烧结体热等静压(HIP)氮化后处理工艺成功地在碳化物基体表面形成一层 Si_3N_4 -SiC 梯度性复合材料. 由于 Si_3N_4 与 SiC 膨胀系数差别导致材料表面形成压缩应力层,加上基体内部形成 β - Si_3N_4 柱状晶体,使整个复合材料的强度与韧性比单相 SiC 材料要提高 1 倍左右,分别达到 900 MPa 与 $8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

还有一大类层状结构的材料——功能梯度材料(Functional Gradient Materials, FGM),也与力学层状材料类似.

1.5.4 相变增韧复合材料显微结构对力学性能的影响

自 Garvie 等报道了部分稳定 ZrO_2 (PSZ) 具有高强度与高韧性以来,众多研究者对氧化锆增韧陶瓷开展了广泛研究,取得了丰富成果. 人们先后使用 MgO 、 CaO 、 Y_2O_3 、 CeO_2 等作为稳定剂,制得部分稳定氧化锆增韧陶瓷.

近几年出现的 Si_3N_4 自增韧陶瓷技术实际上也是一种相变增韧技术. 这方面的工艺使陶瓷在原位(in-situ)形成有较大长径比的形貌,从而起到类似于晶须的补强增韧作用. 由于氮化硅晶体具有生长各向异性,在高温时,其 α 相能够向 β 相转变, β - Si_3N_4 晶体要继续长大使显微结构发生变化. 因此可通过控制 β - Si_3N_4 晶粒的形核和生长来获得所需的显微结构.

早在 20 世纪 20 年代, Lange 等人研究了 Si_3N_4 的强度、断裂韧性和显微结构的关系. 发现了长柱状 β - Si_3N_4 晶粒能够改善和提高材料的抗弯强度和断裂韧性. 自此之后,自增韧 Si_3N_4 的研究引起国内外的极大关注. 到 80 年代末,许多研究者通过控制 β - Si_3N_4 晶粒尺寸,而获得优异力学性能的自增韧 Si_3N_4 材料. Tani 等利用 GPS 方法制备 Y-Al 系自增韧 Si_3N_4 , 其抗弯强度达 550~900 MPa, 且断裂韧性为 $8\sim14 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Luo 等人利用热压方法制备的 Y-Al 系自增韧 Si_3N_4 的室温抗弯强度和断裂韧性分别为 860~960 MPa 和 $8.4\sim11.72 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 而 1350℃ 时的强度与韧性分别为 680~720 MPa 和 $22\sim24 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. 利用 Si_3N_4 晶种(Seeds)能够有效地改善和提高显微结构的均匀性,使其力学性能上升. Wu 的研究表明,加入 15 Vol% Si_3N_4 晶种时利用 GPS 方法制备 Y-Al 系自韧 Si_3N_4 的抗弯强度达 $886\pm50 \text{ MPa}$, 而断裂韧性提高到 $11.4\pm1.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. 最近的研究表明,通过控制 β - Si_3N_4 晶粒尺寸可以大大提高 Si_3N_4 陶瓷的耐磨、冲击、热传导、抗热震及高温

蠕变性能。

相变增韧陶瓷实质上是利用多晶多相陶瓷某些相成分在不同温度的相变,达到改变材料的微观结构,从而产生增韧效果。多种 ZrO_2 的相变陶瓷由四方相转为单斜相时,体积增大 3% ~ 5%,如部分稳定 ZrO_2 (PSZ),四方 ZrO_2 多晶陶瓷 (TZP), ZrO_2 增韧 Al_2O_3 陶瓷 (ZTA), ZrO_2 增韧莫来石陶瓷 (ZTM), ZrO_2 增韧尖晶石陶瓷,增韧钛酸铝陶瓷, ZrO_2 增韧 Si_3N_4 陶瓷,增韧 SiC 及增韧 SiAlON 等。

由于前面的叙述是按纳米、微米、层状等线度和层次去讨论显微结构与力学性能的关系,这样会使某些相变陶瓷增韧的微观结构与力学性能的内容发生重复。但也正是基于线度的考虑,方把相变增韧作为单独的一节描述,因为相变增韧的材料中,多相成分有时无法按照某一尺寸或线度去描述,不同的相变陶瓷内部可以出现不同情况的线度统计。以 Si_3N_4 为例,在烧结过程中,氮化硅表面的 SiO_2 与添加剂反应形成玻璃相,在一定温度下, $\alpha-Si_3N_4$ 溶入玻璃相中,并沉淀生成 $\beta-Si_3N_4$,然后 $\beta-Si_3N_4$ 晶核不断生长成棒状晶体。 Si_3N_4 晶体结构特征决定其具有各项异性,形成沿长度方向的择优趋势,但这是自由晶体的行为,实际上 Si_3N_4 陶瓷为多晶体, $\beta-Si_3N_4$ 在烧结过程中随机分布、任意排列、杂乱无章。每个晶体在空间的位置是有限的,这种局限制约了 $\beta-Si_3N_4$ 的生长。一般来说,单位体积的 $\beta-Si_3N_4$ 晶核越多,显微结构中具有越多的低长径比的 $\beta-Si_3N_4$ 晶粒。当较大晶粒在生长过程中遇小晶粒时,生长终止,并出现分支现象;如果部分相交,仍有一部分继续生长而使截面减小。当小 $\beta-Si_3N_4$ 晶粒碰到大晶粒时,尖端局部曲面发生改变,可能进一步生长,故显微结构中小晶粒的尺寸比较均匀。当部分大晶粒从周围获得能量后,快速长大遇到小晶粒,吞并它形成异常长大。异常长大的晶粒能引起局部应力集中,使材料性能降低。

Si_3N_4 的微观结构有几种制约因素。其一,是其原料自身的影响,如颗粒尺寸分布、相含量、粉粒形态、杂质元素含量等;其二,玻璃化学性质也会影响长径比,进而影响显微结构。

由此所决定的微观结构将近一步决定其力学性质。如 Si_3N_4 陶瓷的断裂韧性取决于 $\beta-Si_3N_4$ 的尺寸形态。玻璃相与晶粒 Si_3N_4 之间的界面状态对 $\beta-Si_3N_4$ 晶粒的桥接和拔出起至关重要作用。当尺寸一定时,界面残余应力很弱有利于 $\beta-Si_3N_4$ 的拔出和 K_{IC} 的提高。

强度和韦伯模量也受微观结构影响,主要是内部裂纹尺寸的影响。由于材料相的微观特征,还会出现 R-曲线行为、疲劳行为和蠕变行为。

不仅在陶瓷材料中,在高温合金中晶界相对高温塑性的影响也是存在的。合金的高温拉伸塑性的高低主要取决于晶界析出的相的种类、形貌、密度和微观分布等;随晶粒长大,合金中高温塑性降低的主要原因是晶界相的析出增多,分布密度增大而使之脆化所致。单纯晶粒尺寸的变化对拉伸塑性变化影响不大。

上面主要从不同的线度综述材料的微观结构与力学性能的关系,并结合具体例子来探求两者关系的规律.选材侧重于陶瓷和复合材料,而高分子材料、金属基复合材料、合金也有一定涉及.可以看出材料的力学性能与显微结构关系是十分密切的,在绝大多数情况下可以说正是微观结构决定了材料的力学性能.当然,这种决定关系并不是一目了然的,需要深入地研究其决定机理以及进行定量计算,以指导材料的研究开发和生产应用.

随着显微技术的发展及高速摄影技术的发展,对材料的微观动态研究已成可能并富有实际意义.同时,力学性能与其它物理功能相结合也将是新型材料研究中一件有意义的工作.

习 题

1. 一圆杆的直径为 2.5 mm、长度为 25 cm 并受到 4500 N 的轴向拉力,若直径拉细至 2.4 mm,且拉伸变形后圆杆的体积不变,求在此拉力下的真应力、真应变、名义应力和名义应变,并比较讨论这些计算结果.

2. 一试样长 40 cm,宽 10 cm,厚 1 cm,受到应力为 1000 N 拉力,其杨氏模量为 $3.5 \times 10^9 \text{ N/m}^2$,能伸长多少厘米?

3. 一材料在室温时的杨氏模量为 $3.5 \times 10^8 \text{ N/m}^2$,泊松比为 0.35,计算其剪切模量和体积模量.

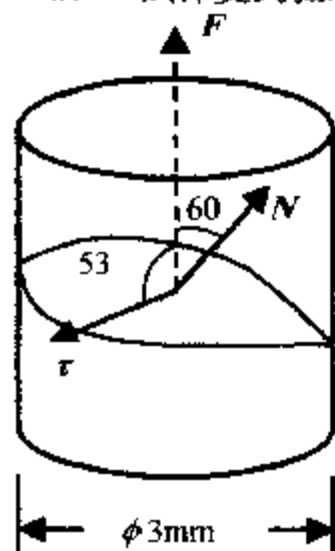
4. 试证明应力-应变曲线下的面积正比于拉伸试样所做的功.

5. 一陶瓷含体积百分比为 95% 的 Al_2O_3 ($E = 380 \text{ GPa}$) 和 5% 的玻璃相 ($E = 84 \text{ GPa}$),试计算其上限和下限弹性模量.若该陶瓷含有 5% 的气孔,再估算其上限和下限弹性模量.

6. 试分别画出应力松弛和应变蠕变与时间的关系示意图,并算出 $t = 0$, $t = \infty$ 和 $t = \tau$ 时的纵坐标表达式.

7. 试述温度和外力作用频率对聚合物的力学损耗角正切的影响,并画出相应的温度谱和频率谱.

8. 一试样受到拉应力为 $1.0 \times 10^3 \text{ N/m}^2$,10 s 后试样长度为原始长度的 1.15 倍,移去外力后试样的长度为原始长度的 1.10 倍,若可用单一麦克斯韦模型来描述,求其松弛时间 τ 值.



题 11 图

9. 一非晶高聚物的蠕变行为可用一个麦克斯韦模型和一个沃伊特模型串联描述,若 $t = 0$ 时施以拉伸应力为 $1.0 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ 至 10 h,应变为 0.05,移去应力后的回复应变可描述为 $\epsilon = (3 + e^{10-t})/100$, t 为时间(单位为 h),试估算该力学模型的四个参数值.

10. 当取 T_g 为参考温度时, $\log a_T = \frac{-C_1(T-T_g)}{C_2 + (T-T_g)}$ 中的 $C_1 = 17.44$, $C_2 = 51.6$,求以 $T_g + 50^\circ\text{C}$ 为参考温度时 WLF 方程中的常数 C_1 和 C_2 .

11. 一圆柱形 Al_2O_3 晶体受轴向拉力 F ,若其临界抗剪强度 τ_f 为 135 MPa,求沿图中所示之方向的滑移系统产生滑移时需要的最小拉力

值,并求滑移面的法向应力。

12. 拉伸某试样得到如下表数据,试作 σ - ϵ 曲线图,并估算杨氏模量、屈服应力和屈服时的伸长率以及抗张强度。

$\epsilon (\times 10^3)$	5	10	20	30	40	50	60
$\sigma (\times 10^4 \text{ Pa})$	250	500	950	1250	1470	1565	1690
$\epsilon (\times 10^3)$	70	80	90	100	120	150	
$\sigma (\times 10^4 \text{ Pa})$	1660	1500	1400	1380	1380(断)		

13. 氦原子的动能是 $E = \frac{3}{2} kT$ (式中玻尔兹曼常量 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$), 求 $T = 1 \text{ K}$ 时氦原子的物质波的波长。

14. 利用 Sommerfeld 的量子化条件, 求一维谐振子的能量。

15. 波函数的概率流密度 $J = \frac{i\hbar}{2m} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi)$, 取球面坐标时, 算符

$$\nabla = i_r \frac{\partial}{\partial r} + j_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + k_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

求定态波函数 $\psi = \frac{1}{r} e^{ikr}$ 的概率流密度。

16. 一粒子在一维势阱中运动, 势阱为

$$U(x) = \begin{cases} U_0 > 0, & |x| > a \\ 0, & |x| \leq a \end{cases}$$

求束缚态 ($0 < E < U_0$) 的能级所满足的方程。

参 考 文 献

- 安征, 郭梦熊. 1995. 材料工程, 12: 28
 澳德 J M. 1988. 固体高聚物的力学性能. 徐懋等译. 北京: 科学出版社
 陈大明. 1996. 材料工程, 6: 8
 陈国胜. 1994. 材料工程, 8: 10
 费米 E. 1984. 量子力学. 罗吉庭译. 西安: 西安交通大学出版社
 顾延懋等. 1995. 材料工程, 12: 32
 关和融等. 1990. 高分子物理. 上海: 华东化工学院出版社
 关振铎等. 1992. 无机材料物理性能. 北京: 清华大学出版社
 何曼君等. 1990. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社
 黎学东等. 1998. 复合材料学报, 15: 57
 梁玉平. 1994. 材料工程, 6: 1
 罗学涛. 1997. 材料工程, 14: 1
 毛骏飙等. 1997. 无机材料学报, 12: 687
 欧玉春. 1998. 高分子材料科学与工程, 14: 12
 苏基等. 1996. 材料工程, 9: 9
 孙立志等. 1994. 材料工程, 8: 91

- 吴妙生,周祝林. 1993. 材料工程, 8:1
- 西安交大材料力学教研室. 1980. 材料力学. 北京: 人民教育出版社
- 徐利华等. 1998. 材料工程, 15:42
- 张宝林, 庄汉锐. 1997. 无机材料学报, 12:769
- 张清纯. 1987. 陶瓷材料的力学性能. 北京: 科学出版社
- 郑宏开等. 1996. 材料工程, 9:21
- 周世勋. 1979. 量子力学. 北京: 人民教育出版社
- Aklonis J J , et al. 1983. Introduction to Polymer Viscoelasticity. New York: John Wiley & Sons Inc.
- Ferry J D. 1970. Viscoelastic Properties of Polymers. New York: John Wiley & Sons Inc.
- Flory P J. 1953. Principle of Polymer Chemistry. New York: Cornell University Press
- Mark J E, et al. 1984. Physical Properties of Polymers. Washington, DC: American Chemical Society
- Nielson L E. 1974. Mechanical Properties of Polymers and Composites. New York: Marcel Dekker, Inc.

第二章 材料的热学

2.1 热力学与统计力学概要

2.1.1 热力学与统计力学的关系

一切物质均是由大量的分子和原子所组成的,而物质中的分子和原子均处在不停的无规则运动状态,称这种运动为“热运动”.物质的热性质与物质中分子和原子运动有着不可分割的联系.热力学和统计力学就是研究物质的一般热性质和热运动规律的科学.热力学与统计力学既密切相关又有所区别,热力学是用宏观的方法,研究热运动在宏观现象上表现出来的一些规律,是从能量转化的观点来研究物质的热性质;而统计力学则从物质的微观结构出发,应用微观粒子运动的力学定律和统计方法来研究物质的热性质,因此在描述物质的宏观热力学性质和微观结构关系方面,热力学与统计力学起着相辅相成的作用.

2.1.2 热力学概要

在热力学中,一般把研究的宏观物体(气体、液体或固体)称为“热力学系统”,简称为“系统”.一个系统处在不变的外界条件下时,则经过一定的时间后系统将达到一个宏观性质不随时间变化的状态,称该状态为“热力学平衡态”.热力学平衡态是一种动态平衡,故也称为“热动平衡”.热力学主要研究系统处于热动平衡时物质的宏观性质之间的关系.

1. 热力学第一定律

设系统在状态变化过程中,内能的变化为 ΔE ,系统吸收的热量为 Q (此时为正值,放热为负值),对外界做功为 A (此时为正值,反之为负值),则根据能量守恒转换定律,有

$$Q = \Delta E + A \quad (2-1)$$

相应的微分形式为

$$dQ = dE + dA \quad (2-2)$$

在国际单位制 SI 中,热量、内能、功均以焦耳(J)为单位.

设在某一过程中,物体吸收的热量为 ΔQ ,温度升高为 ΔT ,则表征物体吸放热能力的热容量 C 的表达式为

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (2-3)$$

2. 热力学第二定律

热力学第一定律只能说明能量转化的数量关系,它不能解决过程进行的限度问题,以及过程进行的方向问题.后两问题的解决要依靠热力学第二定律.

热力学第二定律有下列两种说法(可证明是一致的):

(1) 克劳修斯说法:不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其它的变化.

(2) 开尔文说法:不可能从单一热源取热使之完全变为有用的功而不引起其它的变化.

热力学第二定律也可表述为:可以找出这样一个状态函数——熵(S),它在可逆过程中的变化等于系统所吸收的热量与热源的绝对温度之比;在不可逆过程中,这个比值小于熵的变化,其数学表达式为

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (2-4)$$

熵(S)函数的物理意义: S 是混乱度的量度,系统越稳定,则 S 越大.

玻尔兹曼(Boltzman)最先作出热力学第二定律的统计解释,得到了玻尔兹曼关系

$$S = k \ln W$$

式中, k 为玻尔兹曼常量, S 为熵, W 为热力学概率(即一种宏观状态对应的微观状态数目).

3. 系统的自由能 F

系统的自由能定义为

$$F = E - TS \quad (2-5)$$

结合式(2-2)和式(2-4),可得

$$dF = -SdT - dA \quad (2-6)$$

4. 吉布斯(Gibbs)函数 G

系统的吉布斯函数 G 定义为

$$G = F + PV \quad (2-7)$$

结合式(2-6)和式(2-4),有

$$dG = -SdT + VdP - dA$$

式中, dA 是压力以外的其它广义力(如电场强度、磁场强度等)所作的功.

5. 化学势 E_j

前面的讨论是在系统的粒子数保持不变的前提下进行的,即认为系统内能的变化仅是由于系统吸收热量或由于系统对外做功的结果,即有式(2-2)那样的热力学第一定律表达式.但对于组成系统的粒子数有变化的情况下,热力学第一定律的表达式则成为

$$dE = dQ + dA + \sum E_j dN_j \quad (2-8)$$

式中, E_j 为第 j 种粒子的化学势(表示在系统中添加一个新的第 j 种粒子时所需做的功), N_j 为系统中第 j 种粒子的个数. 根据化学势力学可知, E_j 是决定化学反应进行方向的基本量; 同时按照统计力学可知, 遵从费米-狄拉克(Fermi-Dirac)统计分布的电子, 其化学势 E_j 就等于费米能级 E_F 的大小.

根据自由能定义, 可得

$$dF = -SdT - PdV + \sum E_j dN_j \quad (2-9)$$

从而化学势也可写成

$$E_j = \left(\frac{\partial F}{\partial N_j} \right)_{T, V, N_j} \quad (2-10)$$

同样有

$$dG = -SdT + VdP + \sum E_j dN_j \quad (2-11)$$

则

$$E_j = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T, P, N_j} \quad (2-12)$$

由式(2-10)和式(2-12)可知: 在等温等容变化时(即 $dT=0, dV=0$), 在平衡状态下, 自由能取最小值; 在等温等压变化时(即 $dT=0, dP=0$), 吉布斯函数 G 取最小值. 这可以理解为内能有尽可能减小的倾向, 而混乱程度即熵有增大的倾向. 据此, 对固体的溶解和相转变可解释如下: 作固态的自由能 $F_1 = E_1 - TS_1$ 和液态自由能 $F_2 = E_2 - TS_2$ 与温度 T 的关系曲线, 如图 2.1 所示, 它们在 T_c 相交. 这是因为在固态时, 原子排列整齐, 因此内能 E_1 小, 混乱程度即熵 S_1 也小; 而在液态时, 原子间的键松弛, 内能 E_2 较大, 故原子排列的杂乱程度也大, 即 S_2 也大,

因此 F_2 的斜率比 F_1 的斜率大. 故它们有相交点 T_c . 在温度低于 T_c 时, 因为 $F_1 < F_2$, 液态有向固态转变的趋向, 这称为“结晶”; 而当温度高于 T_c 时, 因为 $F_2 < F_1$, 则固态急速向液态转变, 这称为“熔解”, T_c 就称为“熔点”. $Q_c = (S_2 - S_1)T_c$ 就是熔解热. 同样的讨论也可用来说明合金的原子排列以及铁磁体和铁电体的居里点等.

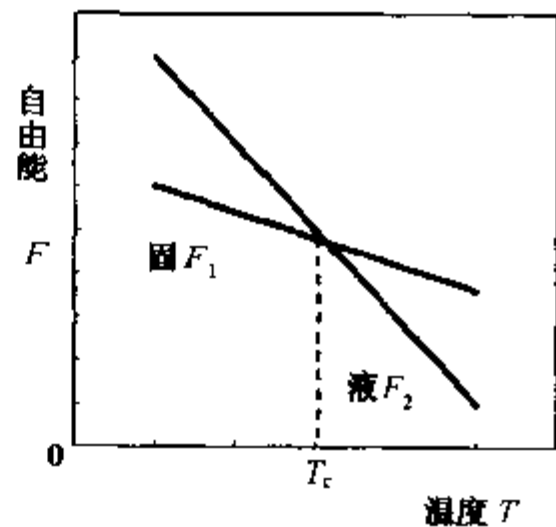


图 2.1 固态和液态自由能及其转变

2.1.3 统计力学概要

由大量微观粒子组成的整体,表现出与机械运动规律不同的另一种规律性,通称为“统计规律性”.统计规律是在大量偶然事件中反映出来的一种规律性,所以大量粒子组成的系统均受统计规律的支配.

为了定量地说明统计规律,需要引入一个新的物理概念——分布函数.

设粒子总数为 N , 能量在 E_j 到 $E_j + dE$ 之间的粒子数为 dN_j , 则 $\frac{dN_j}{N}$ 与 dE 成正比, 比例系数记为 $f(E)$, 这就是粒子的“能量分布函数”, 有

$$f(E) = \frac{dN_j}{N dE} \quad (2-13)$$

$f(E)$ 的物理意义为: 在能量 E_j 附近的单位能量间隔内的粒子数占粒子总数的比率.

同理, 对于速度在 v 到 $v + dv$ 之间的粒子数, 有

$$f(v) = \frac{dN_j}{N \cdot dv} \quad (2-14)$$

称为粒子的“速度分布函数”.

分布函数也称概率密度, 满足“归一化条件”, 有

$$\int_0^\infty f(E) dE = \int_0^\infty \frac{dN}{N} = 1 \quad (2-15)$$

如果求得相应的分布函数 $f(E)$, 就可根据 $f(E)$ 决定粒子系统的各种宏观性质.

1. 气体分子速度分布率——麦克斯韦分布

麦克斯韦根据气体运动理论进行分析后指出, 在热平衡条件下, 当气体分子间的相互作用可以忽略时, 气体分子的速度分布函数为

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot e^{-mv^2/2kT} \quad (2-16)$$

式中, T 为绝对温度, m 为气体分子的质量, k 为玻尔兹曼常量 ($k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K). 式(2-16)就称为“麦克斯韦速度分布函数”, 由这一分布函数确定的速度分布的统计规律称为“麦克斯韦速度分布率”.

2. 玻尔兹曼(Boltzman)分布(经典统计)

分子按能量分布的统计规律称为“玻尔兹曼分布”, 根据式(2-14)和式(2-16), 且考虑到分子平动能 $E_k = \frac{1}{2}mv^2$, 微分得 $dv = \frac{dE_k}{mv}$, 则有

$$dN = \frac{2}{\sqrt{\pi}} N (kT)^{-3/2} \cdot \sqrt{E_k} \cdot e^{-E_k/kT} \cdot dE_k \quad (2-17)$$

将式(2-17)与式(2-13)相比较, 可得气体分子按平动动能的分布函数为

$$f(E_k) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{E_k} \cdot e^{-E_k/kT} \quad (2-18)$$

玻尔兹曼分布几乎适用于各种系统和各种能量形式,其普遍表达式可写成

$$f(E) = Ae^{-E/kT} \quad (2-19)$$

式中, A 为常数(由具体问题确定), $e^{-E/kT}$ 为玻尔兹曼因子。

3. 费米-狄拉克统计分布

由于玻尔兹曼统计分布没有考虑粒子的量子效应,因此对某些问题的处理(如固体的比热与温度的关系,金属导电性等问题)就出现了理论结果与实验事实不符的情况.为此人们考虑其粒子的量子效应,在量子力学的基础上建立了所谓的“量子统计学”.下面介绍的“费米-狄拉克统计分布”和“玻色-爱因斯坦统计分布”均属量子统计。

考虑到微观粒子如原子或固体中的电子所具有的能量值是分立的或称是量子化的,这些粒子(电子)是不能相互区别的,并且电子遵守“泡利(Pauli)不相容原理”,由费米-狄拉克导出了电子按能量分布的统计规律,其分布函数为

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (2-20)$$

式中, T 为绝对温度, k 为玻尔兹曼常量, E_F 为费米能级, E_F 在 $T=0K$ 时对应为电子填充的最高能级,在 $T \neq 0K$ 时对应为 $f(E) = \frac{1}{2}$ 处的能量.式(2-20)常称为“费米分布函数”,它表示一个电子占据能量为 E 的能级的概率。

4. 玻色-爱因斯坦(Bose-Einstein)统计分布

若考虑到粒子(如光子)虽然相互不能区别,但进入同一能量状态的粒子数不受限制,则得到“玻色-爱因斯坦统计分布”,其分布函数为

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} - 1} \quad (2-21)$$

式中, T 为绝对温度, k 为玻尔兹曼常量, E_F 为费米能级。

2.2 材料的热容量

2.2.1 晶格的热振动

晶体中的原子以平衡位置为中心不停地振动,称其为“晶格热振动”.当温度很高时,原子振幅很大,甚至可以脱离平衡位置,产生扩散现象;当温度不太高时,原子的振动可看作是“谐振子”,而根据量子力学,线性谐振子的能量为

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (2-22)$$

式中, ν 为振动频率, h 为普朗克(Planck)常量.由式(2-22)可知,晶格振动的能量

是量子化的,以 $h\nu$ 为单元来增加能量,称这种能量单元为“声子”(Phonon).使用声子的概念,不仅生动地反映了晶格振动能量的量子化,而且在分析与晶格振动有关的问题时也带来很大的方便.下面分析一维双原子晶格的热振动情形,如图 2.2

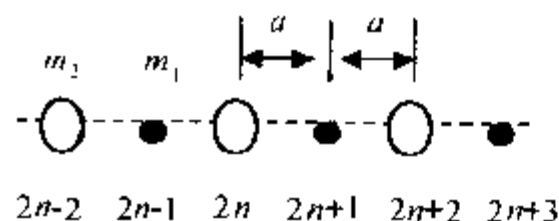


图 2.2 一维双原子晶格的热振动模型

所示,一维双原子晶格含有两类不同的原子,周期性地相间排列着,相邻同种原子间的距离为 $2a$,质量为 m_1 的原子位于 $2n-1, 2n+1, 2n+3, \dots$ 各点,质量为 m_2 的原子位于 $2n-2, 2n, 2n+2, \dots$ 各点,以 X_{2n} 表示第 $2n$ 个原子离开平衡位置的位移,则第 $2n$ 个原子与第 $2n+1$ 和第 $2n-1$ 个原子之间的相对位移分别为 $X_{2n+1} - X_{2n}$ 和 $X_{2n-1} - X_{2n}$,设原子间以弹性力相联系,等效弹性系数为 k_e ,只考虑相邻原子的相互作用,根据 Hook 定律,可得运动方程为

$$\begin{cases} m_1 \ddot{x}_{2n+1} = k_e(x_{2n+2} + x_{2n} - 2x_{2n+1}) \\ m_2 \ddot{x}_{2n} = k_e(x_{2n+1} + x_{2n-1} - 2x_{2n}) \end{cases} \quad (2-23)$$

为讨论方便起见,假定 $m_2 > m_1$,则该方程组的解为

$$\begin{cases} x_{2n+1} = Ae^{i[\omega t - L(2n+1)a]} \\ x_{2n} = Be^{i[\omega t - L(2n)a]} \end{cases} \quad (2-24)$$

式中, A 和 B 分别为两类原子的振幅, ω 为角频率, $L = 2\pi/\lambda$ 为波矢值(或称“波数”).将式(2-24)代入式(2-23),可得

$$\begin{cases} (m_1 \omega^2 - 2k_e)A + (2k_e \cos La)B = 0 \\ (2k_e \cos La)A + (m_2 \omega^2 - 2k_e)B = 0 \end{cases} \quad (2-25)$$

若要 A 和 B 有非零解,其系数行列式必须等于零,即

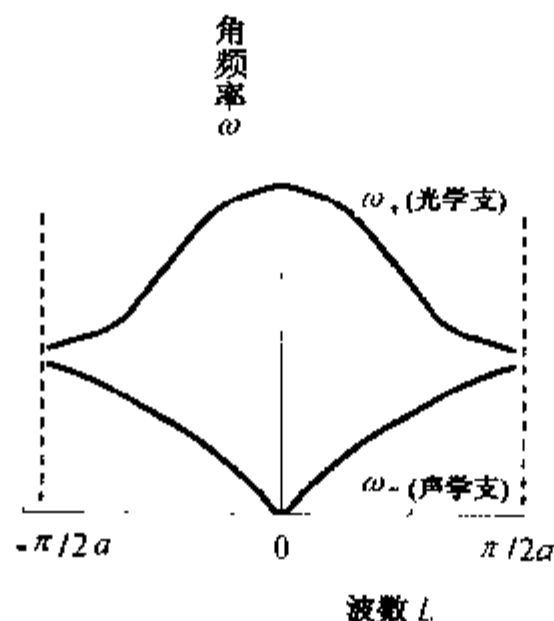


图 2.3 一维双原子晶格的 ω - L 曲线

$$\begin{vmatrix} m_1\omega^2 - 2k_e & 2k_e \cos La \\ 2k_e \cos La & m_2\omega^2 - 2k_e \end{vmatrix} = 0 \quad (2-26)$$

由此可解得

$$\omega_{\pm} = \sqrt{k_e \left[\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^2 - \frac{4\sin^2 La}{m_1 m_2}} \right]} \quad (2-27)$$

显然,对于每个 L 值,有两支独立的振动模式 ω_+ 与 ω_- ,分别对应上式根号内取正、负号时的角频率, ω 与 L 的关系曲线如图 2.3 所示。 ω_+ 称为“光学支”,离子晶体的红外吸收就是由于光学支热振动引起的;而 ω_- 称为“声学支”。

2.2.2 热容量的经验定律

热容量是指物质分子或原子热运动的能量 Q 随温度 T 的变化率,在温度 T 时材料的热容量 C 的表达式为

$$C = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_T \quad (2-28)$$

热容量与物体的质量有关,一克物质的热容量称为比热容,单位是 $J/(K \cdot g)$,一摩尔物质的热容量称为摩尔热容,单位是 $J/(K \cdot mol)$,工程上常用的平均热容 \bar{C} 为从温度 T_1 到 T_2 物体吸收的热量平均值,即

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} \quad (2-29)$$

若加热过程中物体的体积不变,则测得的热容量为定容热容 C_V ;若加热过程中物体的压强不变,则测得的热容量为定压热容 C_p 分别为

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (2-30)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (2-31)$$

式中, Q 为热量, E 为内能.根据热力学第二定律可推出 C_V 和 C_p 的关系式为

$$C_p - C_V = \alpha^2 V_0 T / \beta \quad (2-32)$$

式中, $\alpha = \frac{dV}{VdT}$ 为体膨胀系数, $\beta = \frac{-dV}{Vdp}$ 为压缩系数, V_0 为摩尔体积.对于固体材料,低温时有 $C_p \approx C_V$,但在高温时两者相差较多,且 $C_p > C_V$,因为在定压加热时,物体除升高温度外,还会对外做功,所以温度每升高 1K 需要吸收更多热量。

热容的经验定律包括元素的热容定律和化合物的热容定律.元素的热容定律也称为杜隆-珀蒂 (Dulong-Petit) 定律:定压下元素原子的摩尔热容 $C_V = 25 J/(K \cdot mol)$.化合物的热容定律也称为柯普 (Kepp) 定律:化合物分子的摩尔热容等于构成该化合物分子各元素的原子摩尔热容之和,即

$$C_V = \sum n_i C_i$$

式中, n_i 和 C_i 分别为化合物中各元素的原子个数和原子摩尔热容。

2.2.3 热容量的经典理论

根据晶格振动理论可得出经典的热容量理论,在固体中用谐振子代表每个原子在一个自由度的振动,能量按自由度均分,每一自由度的振动的平均动能和平均势能为 $\frac{1}{2}kT$,每个原子有三个振动自由度,平均动能和势能之和为 $3kT$,具有 N 个原子的 1 摩尔固体的总能量为

$$E = 3NkT = 3RT \quad (2-33)$$

式中, $N = 6.023 \times 10^{23}$ 个/mol 为阿伏伽德罗 (Avogadro) 常量, $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K 为玻尔兹曼常量, $R = kN = 8.314$ J/(K·mol), 因此, 摩尔热容 C_V 为

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3Nk = 3R \approx 25 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \quad (2-34)$$

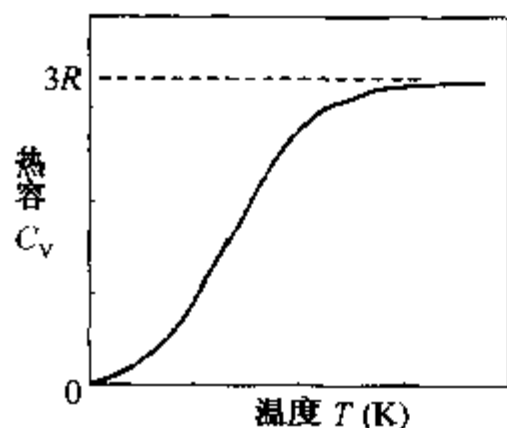


图 2.4 介电材料的 C_V - T 关系曲线

上式表明热容 C_V 与温度 T 无关,这与 Dulong-Petit 定律相近,而且在高温时与实验结果相符. 同理可得具有 $2N$ 个原子数的双原子固体化合物,其摩尔热容为 $C_V = 3 \times 25$ J/(K·mol). 但在低温时实验表明,热容 C_V 随温度的降低而减小,介电材料的热容 C_V 按 T^3

规律趋于零 (如图 2.4 所示),导体材料的 C_V 按 T 趋于零. 可见,低温时热容的经典理论不再适用,而必须采用热容的量子理论.

2.2.4 热容量的量子理论

根据量子理论,固体晶格振动的能量是量子化的,角频率为 ω_i 的振动能量 E_i 为

$$E_i = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i$$

式中, $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.0545 \times 10^{-34}$ J·s 为狄拉克常量,由于零点能 $\frac{1}{2} \hbar \omega_i$ 对热容 C_V 无贡献,略去后 $E_i = n \hbar \omega_i$. 利用玻尔兹曼统计理论,得到温度 T 时平均能量 \bar{E}_i 为

$$\bar{E}_i = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \hbar \omega_i e^{-n \hbar \omega_i / kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \hbar \omega_i / kT}} \approx \frac{\hbar \omega_i}{e^{\hbar \omega_i / kT} - 1} \quad (2-35)$$

则具有 N 个原子且每个原子有 3 个自由度的 1 摩尔固体的平均能量 \bar{E} 为

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1} \quad (2-36)$$

若振动的角频率分布可以用一个函数 $\rho(\omega)$ 表示, 则 $(\omega)d\omega$ 表示角频率在 ω 与 $\omega + d\omega$ 之间的格波数, 摩尔固体的平均能量可写为

$$\bar{E} = \int_0^{\omega_m} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \rho(\omega) d\omega \quad (2-37)$$

式中, ω_m 为最大的角频率. 由于对具体的固体材料, 其 $\rho(\omega)$ 的计算很复杂, 一般都采用简化的爱因斯坦模型和德拜 (Debye) 模型来处理.

1. 爱因斯坦模型的热容量理论

爱因斯坦模型假设: 晶体中所有原子都以相同的角频率 ω_E 振动且各个振动相互独立, 则由式 (2-36), 得到 1 摩尔晶体的平均能量为

$$\bar{E} = \frac{3N\hbar\omega_E}{(e^{\hbar\omega_E/kT} - 1)} = 3N \cdot \frac{k\theta_E}{(e^{\theta_E/T} - 1)} \quad (2-38)$$

式中, $\hbar\omega_E = k\theta_E$, 而 θ_E 为爱因斯坦温度 (一般 $\theta_E = 100 \sim 300\text{K}$), 则晶格热振动的摩尔热容 C_V^h 为

$$C_V^h = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} \quad (2-39)$$

当温度很高时 ($T \gg \theta_E$), $\frac{\theta_E}{T} \ll 1$, 由上式有

$$C_V^h \approx 3Nk = 25 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$$

这与经典的杜隆-珀蒂定律相符.

当温度很低时 ($T \rightarrow 0$), $\theta_E/T \gg 1$, 由式 (2-39) 有

$$C_V^h = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\theta_E/T} \quad (2-40)$$

可见, $T \rightarrow 0$ 时 $C_V^h \rightarrow 0$, 这与实验一致, 但在 $T \rightarrow 0$ 时该式 C_V^h 按指数快速下降, 实验结果却缓慢得多, 原因是爱因斯坦模型把具有频率差别的振动过于简化地认为具有相同的角频率 ω_E , 而忽略了低温时低频振动对总能量的贡献.

2. 德拜模型的热容量理论

德拜模型假设: 晶体是各向同性的连续介质, 晶格振动具有从 0 至 ω_D 的频率分布, 则可推得具有 N 个原子的 1 摩尔固体的平均能量 \bar{E} 为

$$\bar{E} = \frac{9N}{\omega_D} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} d\omega = 9NkT \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (2-41)$$

式中, $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$, $\hbar\omega_D = k\theta_D$, θ_D 称为德拜温度, 则晶格振动的摩尔热容 C_V^h 为

$$C_V^h = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = 9Nk \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx \quad (2-42)$$

当温度很高时 ($T \gg \theta_D$), $\frac{\theta_D}{T} \ll 1$, 由式 (2-42) 有

$$C_V^h \approx 3Nk = 25J/(K \cdot \text{mol})$$

这与杜隆-珀蒂定律一致。

当温度很低时 ($T \rightarrow 0$), $\frac{\theta_D}{T} \gg 1$, 由式 (2-42) 有

$$C_V^h \approx \frac{12}{5} \pi^4 Nk \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 = bT^3 \quad (2-43)$$

式中, $b = \frac{12}{5} \pi^4 Nk / \theta_D^3$ 为常数, 可知低温时 C_V^h 与 T^3 成正比, 这与绝缘材料的实验结果相符。

在以上讨论中, 把固体点阵的微观热振动当作简谐振动来处理, 在此简谐近似下, 固体的总能量包含点阵振动能和平衡内能, 并根据微观振动所产生的点阵振动能的分析, 而算出固体的宏观热容量。不过, 实际固体的点阵振动并非严格简谐, 正是这种非简谐效应, 才使得固体材料具有热膨胀、热传导等宏观热学性能。

2.2.5 实际材料的热容量

对于金属材料, 德鲁特-洛伦兹 (Drude-Lorentz) 认为, 金属中的价电子组成的“电子气”能在离子实的正电背景下自由运动。价电子互相独立并服从泡利不相容原理, 一个价电子对应一个波函数, 满足各自独立的薛定谔方程, 其能量分布服从费米-狄拉克分布函数。在 $T = 0K$ 时, 每个价电子的平均能量 \bar{E}^0 为

$$\bar{E}^0 = \frac{3}{5} E_F^0 \quad (2-44)$$

对于金属材料, 其 E_F^0 为几个电子伏特 (eV), 可见即使在绝对零度, 价电子仍具有几个电子伏特的能量。当温度 $T > 0K$ 时, 由于电子与声子相互作用而获得更多的能量, 使平均能量 $\bar{E}(T)$ 为

$$\bar{E}(T) \approx \frac{3}{5} E_F^0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F^0} \right)^2 \right] \quad (2-45)$$

则 N 个电子气的热容量 C_V^e 为

$$C_V^e = \frac{\partial \bar{E}(T)}{\partial T} = \frac{\pi^2 k^2 N}{2E_F^0} T = \gamma T \quad (2-46)$$

式中, $\gamma \approx 10^{-4}$, 则 $C_V^e \approx 10^{-4} T$ 。当温度 $T \gg \theta_D$ 时, 晶格点阵振动的热容量 $C_V^h = 3Nk \approx 25J/(K \cdot \text{mol})$, 因此, $C_V^e \ll C_V^h$, 即在温度较高时, 电子气对总热量的贡献可忽略; 但在温度 $T \ll \theta_D$ 时, 由于 $C_V^h \approx bT^3$ 与 $C_V^e \approx \gamma T$ 相近, 因此在很低温度时, 金

属材料的总热容 C_V 由声子和电子两部分共同贡献,即

$$C_V = C_V^h + C_V^e \approx bT^3 + \gamma T \quad (2-47)$$

式中,常数 $b = \frac{12\pi^4 k_B N}{5\theta_D^3}$, $\gamma = \frac{\pi^2 k_B^2 N}{2E_F}$.

对于无机非金属材料,其热容量基本与德拜热容量理论相符合,即在低温时 $C_V \propto T^3$,而在高温时热容量趋向饱和值 $C_V \approx 25 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$;氧化物材料在较高温度时,服从化合物热容量的柯普定律 $C_V = \sum n_i C_i$,在发生相变时热容量会出现突变.

对于有机高分子材料,其热容量在玻璃化温度以下一般较小;温度升至玻璃化转变点时,由于原子发生大的振动,热容量出现台阶状变化,结晶态高聚物在温度升至熔化点时,热容量出现极大值,温度更高时,热容量又变小.

对于多相复合材料,其热容量

$$C = \sum g_i C_i$$

式中, g_i 和 C_i 分别是第 i 相的重量百分数和比热容.例如,高温电炉使用的泡沫刚玉砖,由于重量轻,热容就小,可快速升降温度,减小热量损失.

2.3 材料的热膨胀

2.3.1 热膨胀的定义

热膨胀是指材料的长度或体积在不加压力时随温度的升高而变大的现象.该材料原来长度(体积)为 l_0 (V_0), 温度升高 ΔT 后,长度(体积)增加量为 Δl (ΔV),则有

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha_l \cdot \Delta T, \quad \frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_V \cdot \Delta T, \quad (2-48)$$

式中, α_l 和 α_V 分别称为线膨胀系数和体膨胀系数,单位为 K^{-1} ,其精确表达式为

$$\alpha_l = \frac{\partial l}{l \partial T}, \quad \alpha_V = \frac{\partial V}{V \partial T} \quad (2-49)$$

则温度升高 ΔT 后的长度 l_T (体积 V_T) 为

$$\begin{aligned} l_T &= l_0 + \Delta l = l_0(1 + \alpha_l \cdot \Delta T), \\ V_T &= V_0 + \Delta V = V_0(1 + \alpha_V \cdot \Delta T) \end{aligned} \quad (2-50)$$

对于立方体材料,有

$$\begin{aligned} V_T &= l_T^3 = l_0^3(1 + \alpha_l \cdot \Delta T)^3 \\ &= V_0(1 + \alpha_l \cdot \Delta T)^3 \approx V_0(1 + 3\alpha_l \cdot \Delta T) \end{aligned} \quad (2-51)$$

比较式 (2-51) 和式 (2-50), 有

$$\alpha_V \approx 3\alpha_1 \quad (2-52)$$

对于各向异性晶体材料,若各晶轴方向的线膨胀系数分别为 α_a, α_b 和 α_c ,则

$$\begin{aligned} V_T = l_{aT} l_{bT} l_{cT} &= l_{a0} l_{b0} l_{c0} (1 + \alpha_a \cdot \Delta T)(1 + \alpha_b \cdot \Delta T)(1 + \alpha_c \cdot \Delta T) \\ &\approx V_0 [1 + (\alpha_a + \alpha_b + \alpha_c) \Delta T] \end{aligned}$$

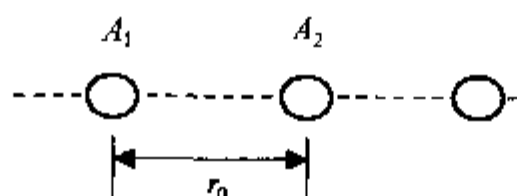
有

$$\alpha_V \approx \alpha_a + \alpha_b + \alpha_c \quad (2-53)$$

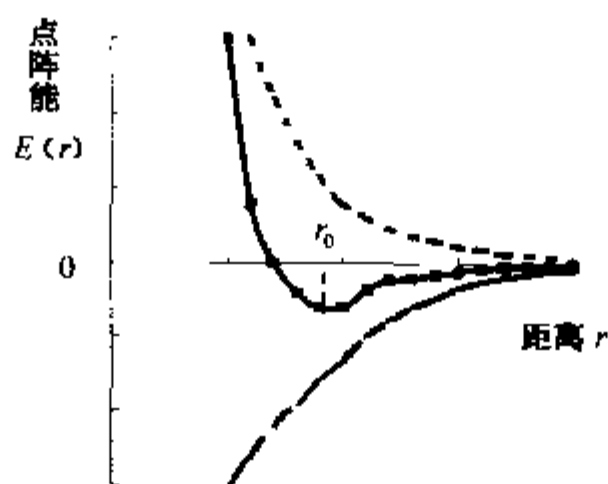
可知,体膨胀系数近似等于三个线膨胀系数之和.

2.3.2 热膨胀的微观机理

固体材料热膨胀的本质,在于晶格点阵实际上在作非简谐振动,晶格振动中相邻质点间的作用力实际上是非线性的,点阵能曲线也是非对称的,如图 2.5 所示.



(a) 双原子模型



(b) $E(r) - r$ 曲线

图 2.5 双原子晶格点阵能与原子间距关系

若左边原子 A_1 选作参考点,则右边原子 A_2 的点阵能在 $r = r_0$ 处为最小值,伸长量为 δ 时,点阵能 $E(r)$ 为

$$\begin{aligned} E(r) = E(r_0 + \delta) &= E(r_0) + \left(\frac{\partial E}{\partial r} \right)_{r_0} \delta + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial r^2} \right)_{r_0} \delta^2 \\ &+ \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 E}{\partial r^3} \right)_{r_0} \delta^3 + \dots \approx E(r_0) + \frac{1}{2} \beta \delta - \frac{1}{3} \beta' \delta^3 \end{aligned} \quad (2-54)$$

式中, $\beta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial r^2} \right)_{r_0}$, $\beta' = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 E}{\partial r^3} \right)_{r_0}$. 采用玻尔兹曼统计法, 得平均位移 $\bar{\delta}$ 为

$$\bar{\delta} = \frac{\beta' k T}{\beta^2} \quad (2-55)$$

则热膨胀系数 α 为

$$\alpha = \frac{d\bar{\delta}}{r_0 dT} = \frac{1}{r_0} \frac{\beta' k}{\beta^2} \quad (2-56)$$

如果再多考虑点阵能 $E(r)$ 中的 δ^4, δ^5 等高次项, 则可得到热膨胀系数 α 随温度 T 的函数关系.

2.3.3 实际材料的热膨胀

一般材料的 α - T 关系类似于 C_V - T 关系, 即随着温度的降低而变小, 在 0K 时, α 与 C_V 一样都趋近于零.

结构紧密的晶体比结构疏松的材料的热膨胀系数 α 大. 例如: 石英的 $\alpha = 12 \times 10^{-6}/K$, 而石英玻璃的 $\alpha = 0.5 \times 10^{-6}/K$; 有机高分子材料的热膨胀系数 α 一般比金属材料大, 在玻璃化转变温区还会发生很大的变化; 由于金属、无机非金属和有机高分子材料的热膨胀系数 α 大多互不相同, 互相结合使用时可能出现一系列热应力所产生的问题, 应尽可能选择 α 接近的材料; 对于由多晶体或晶相与玻璃相组成的无机非金属材料 (如陶瓷), 由于各相的热膨胀系数不同, 在烧成后的冷却过程中可能会产生内应力. 实际应用中可以有意识地利用这种特性, 例如选择釉层的热膨胀系数 α 比坯体的小, 使烧成后的陶瓷制品在冷却中表面釉层的收缩比坯体小, 从而使釉层存在分布均匀的压应力以提高脆性力学强度, 当然釉的 α 值也不能太小, 否则会使釉层剥落.

对于复合材料, 若各相均匀分布且各向同性, 则由于各相的热膨胀系数 α_i 不同, 各相分别存在的内应力 σ_i 为

$$\sigma_i = K(\bar{\alpha}_V - \alpha_i)\Delta T \quad (2-57)$$

式中, $\bar{\alpha}_V$ 为总平均体膨胀系数, α_i 为第 i 相的体膨胀系数, ΔT 为从应力松弛状态算起的温度变化, 而 $K = E/[3(1-2\mu)]$, E 为弹性模量, μ 是泊松比.

考虑到整个复合材料的内应力之和为零, 则

$$\sum \sigma_i V_i = \sum K_i(\bar{\alpha}_V - \alpha_i) V_i \Delta T = 0 \quad (2-58)$$

式中, 第 i 相的体积 $V_i = \frac{G_i}{\rho_i} = \frac{GW_i}{\rho_i}$, G_i 和 ρ_i 分别为第 i 相的重量和密度, $W_i = \frac{G_i}{G}$ 为重量分数, G 为总重量. 把 V_i 表达式代入式 (2-58), 并整理, 得

$$\bar{\alpha}_V = \frac{\sum \alpha_i K_i W_i / \rho_i}{\sum K_i W_i / \rho_i} \quad (2-59)$$

将 $\bar{\alpha}_1 = \bar{\alpha}_V / 3$ 代入上式, 有

$$\bar{\alpha}_1 = \frac{\sum \alpha_i K_i W_i / \rho_i}{3 \sum K_i W_i / \rho_i} \quad (2-60)$$

上两式未计入复合交界面的剪切应力, 对于两相复合材料计入剪切应力时, 有

$$\alpha_V = \alpha_1 + V_2(\alpha_2 - \alpha_1) \frac{K_1(3K_2 + 4G_1)^2 + (K_2 - K_1)(16G_1^2 + 12G_1K_2)}{(4G_1 + 3K_2)[4V_2G_1(K_2 - K_1) + 3K_1K_2 + 4G_1K_1]} \quad (2-61)$$

式中, G_1 和 G_2 分别为第 1 相和第 2 相的剪切模量。

材料有多晶转变时, 其体积的不均匀变化会导致热膨胀系数 α 的不均匀变化. 由于 α 不同, 导致大的内应力, 可能在材料内产生微裂纹, 对于大晶粒的陶瓷材料容易在晶界上产生微裂纹. 不过, 材料中分布均匀的气孔, 对材料的热膨胀系数 α 影响很小.

2.4 材料的热传导

2.4.1 热传导的定义

热传导是指材料中的热量自动地从热端传向冷端的现象. 若材料垂直于 x 轴方向的截面积为 ΔS , 沿 x 轴方向的温度变化率为 dT/dx , 在 Δt 时间内沿 x 轴正方向传过 ΔS 截面上的热量为 ΔQ , 则实验表明, 对于各向同性的物质, 在稳定传热状态下有如下傅里叶 (Fourier) 定律:

$$\Delta Q = -k_t \frac{dT}{dx} \Delta S \Delta t \quad (2-62)$$

式中, k_t 为热导率 (或称导热系数), 单位为 $J/(m \cdot s \cdot K)$, 其物理意义为: 在单位梯度温度下单位时间内通过材料单位垂直面积的热量. 由此定义能流密度 J 为

$$J = \frac{\Delta Q}{\Delta S \Delta T} = -k_t \frac{dT}{dx} \quad (2-63)$$

2.4.2 材料热传导的微观机理

固体材料的热传导主要是由晶格振动的格波 (声子) 来实现, 高温时还可能有光子热传导, 而金属材料中由于有大量自由电子, 电子是其主要传热机构, 因此金属材料有较大的热导率.

1. 声子热传导

当材料中某一质点处于较高温度时, 其热振动较强烈, 振幅较大, 而邻近质点

温度较低,热振动较弱;由于质点间有相互作用力,振动较弱的质点在振动较强的质点影响下,振动加剧,热运动能量增加,由此热量就能转移和传递,从温度较高处传向较低处,从而产生热传导现象。

若把声子两次碰撞走过的路程称为声子自由程 λ_s ,则在该自由程两端的温度差 $\Delta T = -\lambda_s \frac{dT}{dx}$,声子从 λ_s 的一端带到另一端的热量为 $C_V^h \Delta T$,声子沿 x 方向的移动速度为 v_{sx} ,单位时间通过单位面积的热量为 $C_V^h v_{sx}$,则能流密度 J 为

$$J = C_V^h v_{sx} \Delta T = - C_V^h v_{sx} \lambda_s \frac{dT}{dx}$$

若声子两次碰撞的时间间隔为 τ_s ,则 $\lambda_s = v_{sx} \tau_s$,代入上式,有

$$J = - C_V^h v_{sx}^2 \tau_s \frac{dT}{dx}$$

考虑到大量声子相互作用时, v_{sx}^2 应取平均值,又根据能量均分定理 $\bar{v}_{sx}^2 = \frac{1}{3} v_s^2$,且平均自由程 $\bar{\lambda}_s = v_s \tau_s$,则

$$J = - \frac{1}{3} C_V^h v_s \bar{\lambda}_s \frac{dT}{dx} \quad (2-64)$$

比较式(2-64)和式(2-63),可得材料的声子热导率 k_l^h 为

$$k_l^h = \frac{1}{3} C_V^h v_s \bar{\lambda}_s \quad (2-65)$$

2. 光子热传导

材料除了声子热传导外,在高温时还有明显的光子热传导.这是因为材料中分子、原子和电子的振动、转动等运动状态的改变,会辐射出频率较高的电磁波频谱,其中波长在 $0.4 \sim 40 \mu\text{m}$ 间的可见光和近红外光具有较强的热效应,称其为热射线,其传递过程为热辐射.考虑到黑体的辐射能 E_T 为

$$E_T = 4\sigma_0 n^3 T^4 / v \quad (2-66)$$

式中, $\sigma_0 = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$ 为斯特藩(Stefan)-玻尔兹曼常量, n 为折射率, $v = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ 为光速.则辐射热容量为

$$C_r = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = 16\sigma_0 n^3 T^3 / v \quad (2-67)$$

由于光子在材料中的速度 $v_r = \frac{v}{n}$,则光子的热导率 k_l^r 为

$$k_l^r = \frac{1}{3} C_r v_r \lambda_r = \frac{16}{3} \sigma_0 n^2 T^3 \lambda_r \quad (2-68)$$

式中, λ_r 为光子的平均自由程。

3. 电子热传导

对于含大量自由电子的金属,其电子热导率 k_l^e 类似于声子热导率,即

$$k_t^e = \frac{1}{3} C_V^e v_e \bar{\lambda}_e$$

式中, v_e 和 $\bar{\lambda}_e$ 分别为电子的实际速度和平均自由程. 考虑到 $E_F = \frac{1}{2} m v_e^2$, $\bar{\lambda}_e = v_e \cdot \tau_e$, 则

$$k_t^e = \frac{1}{3} \frac{\pi^2 n_e k^2 T}{m v_e^2} \cdot v_e \cdot \bar{\lambda}_e = \frac{\pi^2 n_e k^2 T \tau_e}{3m} \quad (2-69)$$

式中, n_e 和 τ_e 分别为电子的浓度和平均自由时间. 对于金属材料, $C_V^e/C_V^h \approx 0.01$, $v_s \approx 5 \times 10^3 \text{ m/s}$, $\bar{\lambda}_s \approx 10^{-9} \text{ m}$, $v_e \approx 10^6 \text{ m/s}$, $\bar{\lambda}_e \approx 10^8 \text{ m}$ 可得

$$\frac{k_t^e}{k_t^h} = \frac{C_V^e \cdot v_e \cdot \bar{\lambda}_e}{C_V^h \cdot v_s \cdot \bar{\lambda}_s} \approx 20$$

可见: 金属材料中热传导主要依靠电子. 不过, 合金材料的情况与金属不同. 在合金材料中电子的散射主要是杂质原子的散射, 电子的平均自由程 $\bar{\lambda}_e$ 与杂质浓度 N_i 成反比, 当 N_i 很大时, $\bar{\lambda}_e$ 与声子平均自由程 $\bar{\lambda}_s$ 有相同的数量级, 即 $\bar{\lambda}_e \approx \bar{\lambda}_s$, 可见, 合金材料的热传导由声子和电子共同贡献.

2.4.3 实际材料的热导率

由于金属材料的热导率主要为电子热导率, 由式(2-69)可知, k_t^e 与温度 T 有关, 但不是简单的线性正比关系. 在温度很高时, 金属材料电子的平均自由程 $\bar{\lambda}_e$ 取决于电子与声子的散射, 使得 $\bar{\lambda}_e$ 与温度成反比, 由式(2-69)可知, 此时 k_t^e 为与温度无关的常数; 在温度较低时, $\bar{\lambda}_e$ 与 T^3 成反比, 代入式(2-69), 可知 k_t^e 与 T^2 成反比; 在温度很低时 ($T \rightarrow 0\text{K}$), 电子的散射主要由材料中的杂质原子散射, 此时电子的平均自由程 $\bar{\lambda}_e$ 仅与杂质原子的浓度 N_i 成正比, 则 k_t^e 与温度 T 成正比. 另外, 当温度不太低时, 金属材料的电子热导率 k_t^e 与电子电导率 σ 的比值与温度 T 成正比, 即

$$\frac{k_t^e}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 T$$

这就是维德曼-弗兰兹(Wiedemann-Franz)定律. 由此可得适合于金属材料的洛伦兹(Lorentz)常量 L 为

$$L = \frac{k_t^e}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 = 2.45 \times 10^{-8} (\text{V/K})^2$$

对于有机高分子材料, 热传导主要是通过分子与分子碰撞的声子热传导来进行, 一般热导率和电导率都很低, 通常用作绝热材料. 在低温区, 随着温度的升高, 热导率增大; 温度升至玻璃化温度时, 热导率出现极大值; 温度高于玻璃化温度后, 由于分子排列变得越来越疏松, 热导率也越来越小, 对于晶态高聚物在熔化时, 热

导率下降更快。

对于无机非金属材料,其热导率主要为声子热导率,在式(2-65)中的声子速度 v_s 通常可看作常数。当温度很低时,平均自由程 $\bar{\lambda}_s$ 基本保持最大值,此时热容 C_V^h 与 T^3 成正比($C_V^h \propto T^3$),相应地热导率 k_t 就与 T^3 成正比;温度升高到一定值后, C_V^h 随 T 升高而增大的速率变慢,且 $\bar{\lambda}_s$ 随 T 增大而减小,导致热导率 k_t 出现极大值;当温度更高时, C_V^h 趋于恒定, $\bar{\lambda}_s$ 与 T 成反比,使得热导率 k_t 与温度 T 成反比下降;直到温度很高时,由于光子辐射的热传导作用变大,使得材料热导率又增大。图 2.6 为非晶态材料的 k_t 与温度 T 的关系示意图。

对于复合材料,当两相分别是连续相和分散相时,材料的总热导率 k_t 为

$$k_t = k_c \frac{1 + 2V_d \left(1 - \frac{k_c}{k_d}\right) / \left(1 + \frac{2k_c}{k_d}\right)}{1 - V_d \left(1 - \frac{k_c}{k_d}\right) / \left(1 + \frac{2k_c}{k_d}\right)} \quad (2-70)$$

式中, k_c 和 k_d 分别为连续相和分散相的热导率, V_d 为分散相的体积分数。若把陶瓷的晶粒当作分散相,晶界(玻璃相)当作连续相,则可由上式算得陶瓷材料的热导率 k_t 。若在陶瓷中均匀分散着小气孔,则可把气孔作为分散相、陶瓷作连续相,设 $\theta = k_c/k_d$,则因气孔热导率 $k_d \approx 0$,则 $\theta \rightarrow \infty$,式(2-70)变为

$$k_t = k_c \frac{1 + 2V_d(1 - \theta)/(1 + 2\theta)}{1 - V_d(1 - \theta)/(1 + 2\theta)} \approx k_c(1 - V_d) \quad (2-71)$$

式中, k_c 为陶瓷固相的热导率, V_d 为气孔气相的体积分数,可知, V_d 增大时热导率 k_t 减小,因此,含气孔率大的轻质陶瓷制品的热导率小,可达到保温目的。

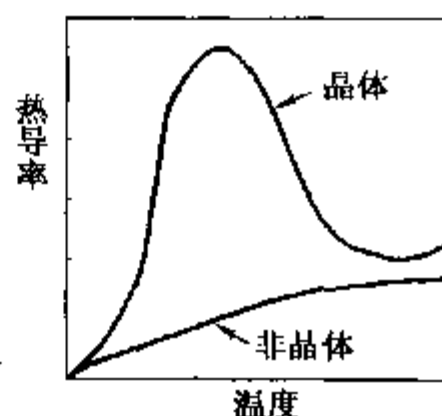


图 2.6 材料的热导率与温度的关系

2.5 材料的热稳定性

2.5.1 热稳定性的定义

热稳定性(又称为抗热震性)是指材料承受温度的急剧变化而不致碎裂破坏的能力。材料在加工和使用中的抗温度起伏的热冲击破坏有两种类型:一是抵抗材料在热冲击下发生瞬时断裂的抗热冲击断裂性,二是抵抗材料在热冲击循环作用下开裂、剥落直至碎裂或变质的抗热冲击损伤性。

材料在未改变外力作用状态时,仅因热冲击而在材料内部产生的内应力称为热应力。具有不同热膨胀系数 α 的多相复合材料,由于各相膨胀或收缩的相互牵制会产生热应力;各相同性材料由于材料中存在温度梯度也会产生热应力。

2.5.2 材料的热应力断裂

对于脆性材料,从热弹性力学出发,采用应力-强度作为判据,可以分析材料热冲击断裂的热破坏现象,一般材料在热冲击作用时,受到三维方向的热应力,三个方向都会有热膨胀或热收缩,而且会互相影响,下面分析薄板型材料的热应力状态,如图 2.7 所示,材料受冷时,由于薄板 y 方向厚度小, y 方向温度很快平衡, y

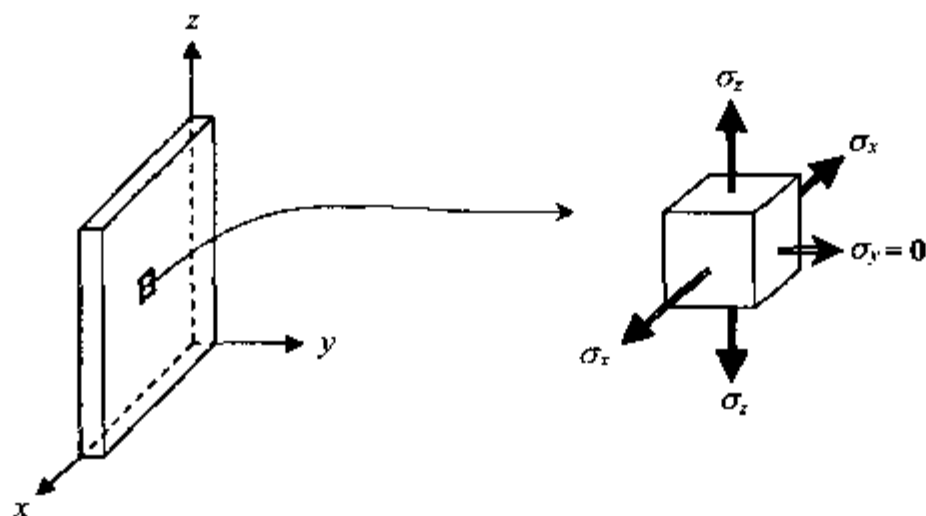


图 2.7 薄板型材料的热应力状态示意图

方向可自由收缩($\sigma_y = 0$),在垂直 y 轴的各层截面有相同的温度,但在 x 和 y 方向上,材料的各截面层温度不同,温度表面高中间低,使得这两个方向来不及收缩($\epsilon_x = \epsilon_z = 0$),因而产生热应力 $+\sigma_x$ 和 $+\sigma_z$,根据广义胡克定律,有

$$\begin{cases} \epsilon_x = \frac{\sigma_x}{E} - \mu \left(\frac{\sigma_y}{E} + \frac{\sigma_z}{E} \right) - \alpha \Delta T = 0 \\ \epsilon_z = \frac{\sigma_z}{E} - \mu \left(\frac{\sigma_x}{E} + \frac{\sigma_y}{E} \right) - \alpha \Delta T = 0 \\ \epsilon_y = \frac{\sigma_y}{E} - \mu \left(\frac{\sigma_x}{E} + \frac{\sigma_z}{E} \right) - \alpha \Delta T \end{cases}$$

解得

$$\sigma_x = \sigma_z = \frac{\alpha E}{1 - \mu} \Delta T \quad (2-72)$$

材料受到冷却的瞬间, $\sigma_x = \sigma_z = \sigma_{\max}$,若正好达到材料的断裂强度 σ_f ,则材料将开裂破坏,此时温度差为

$$\Delta T_{\max} = \frac{\sigma_f(1 - \mu)}{\alpha E} \quad (2-73)$$

其它形状的材料,上式右端需乘以形状因子 S 才能使用.可见, ΔT_{\max} 越大,则材料能承受的温度变化越大,热稳定性也就越好.由此定义表征材料热稳定性的第一抗热应力断裂因子 R_1 (单位为 K) 为

$$R_1 = \frac{\sigma_f(1-\mu)}{\alpha E} \quad (2-74)$$

式中, μ 为泊松比, α 为热膨胀系数, E 为弹性模量, σ_f 为断裂强度.

实际材料受到热冲击时, 会由于散热等因素, 使 σ_{\max} 滞后发生并缓解热应力, 可见材料的热导率 k_t 越大, 传热越快, 散热越好, 对材料的热稳定性越有利. 因此定义表征材料热稳定性的第二抗热应力断裂因子 R_2 为

$$R_2 = k_t \cdot \frac{\sigma_f(1-\mu)}{\alpha E} = k_t R_1 \quad (2-75)$$

式中, R_2 的单位为 $J/(m \cdot s)$, k_t 为热导率.

在实际使用场合, 材料所能允许的最大冷却或加热速率 dT/dt 很重要, 对于厚度为 $2r_m$ 的无限大平板材料, 可推得其允许的最大冷却速率为

$$-\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\max} = \frac{k_t}{\rho C_p} \cdot \frac{\sigma_f(1-\mu)}{\alpha E} \cdot \frac{3}{r_m}$$

式中, ρ 为材料密度(单位 kg/m^3), C_p 为材料定压热容量. 由此定义表征材料热稳定性的第三抗热应力断裂因子 R_3 为

$$R_3 = \frac{k_t}{\rho C_p} \cdot \frac{\sigma_f(1-\mu)}{\alpha E} = \frac{k_t}{\rho C_p} \cdot R_1 = \frac{R_2}{\rho C_p} \quad (2-76)$$

可见, R_3 越大, 则允许的最大冷却速率越大, 热稳定性就越好. 若材料表面热传导系数为 h_t , 则最大允许温差为

$$\Delta T_{\max} = \frac{k_t \sigma_f(1-\mu)}{\alpha E} \times \frac{1}{0.31 \gamma_m h_t}$$

2.5.3 材料的热应力损伤

对于含微孔的材料和非均质的金属陶瓷等材料, 从断裂力学出发, 采用应变能-断裂能作为判据, 可以更好地分析这类材料热冲击损伤的热破坏现象.

根据断裂力学的观点, 材料的损坏不仅与裂纹的产生有关, 而且与应力作用下裂纹的扩展有关, 若能抑制裂纹在一个细小范围内, 则可使材料不致完全破坏. 而裂纹的产生和扩展与材料中积存的弹性应变能和裂纹扩展所需的断裂表面能有关. 当弹性应变能小或断裂表面能大时, 裂纹不易扩展, 材料的热稳定性就好. 可知材料的抗热应力损伤性正比于断裂表面能, 反比于弹性应变能释放率.

只考虑材料的弹性应变能时, 可定义表征材料稳定性的第四抗热应力损伤因子 R_4 为

$$R_4 = \frac{E}{\sigma_f^2(1-\mu)} \quad (2-77)$$

上式实际上是材料的弹性应变能释放率的倒数, 用来比较具有相同断裂表面能的

材料。

同时考虑材料的弹性应变能和断裂表面能时,可定义表征材料热稳定性的第五抗热应力损伤因子 R_5 为

$$R_5 = \frac{2\gamma E}{\sigma_f^2(1-\mu)} \quad (2-78)$$

式中, γ 为断裂表面能(单位为 J/m^2)。 R_5 用来比较具有不同断裂表面能的材料, R_5 越大,材料的抗热应力损伤性也越好。

表征材料热稳定性的抗热应力损伤因子 R_4 和 R_5 与材料的 E 成正比,而与 σ_f 成反比,这与抗热应力断裂因子 R_1 , R_2 和 R_3 的情形恰好相反,原因在于两者的判据不同。前者从阻止裂纹扩展来避免材料的热应力损伤破坏,适用于疏松型材料;后者从避免裂纹产生来防止材料的热应力断裂破坏,适用于致密型材料。对于具有较多表面孔隙的材料,主要应提高抗热应力损伤性,着重抑制已有微裂纹的扩展。当然材料中的微裂纹也可以有意识地加以利用,在抗张强度要求不高的使用场合,可有意识地利用各向异性的热收缩而引入微裂纹,使得因材料表面撞击引起的尖锐初始裂纹钝化,从而提高材料的热稳定性,抵抗灾难性的热应力破坏。

2.5.4 实际材料的热稳定性

实际材料或制品的热稳定性,一般采用直接测定方法,例如,对于高电压绝缘瓷子等复杂形状制品,一般在比使用条件更严格的条件下,直接采用制品进行测验;日用瓷常用一定规格的试样,加热到某一温度,然后置于常温下的流动水中急冷,并逐次升高温度且重复急冷,直至观测到试样产生龟裂,则以龟裂前一次的加热温度来表征其热稳定性;对于高温陶瓷则在加热到一定温度后,在水中急冷,再测其抗弯强度的损失率来评价其热稳定性。

实际材料在使用中一般都希望其热稳定性好。对于有机高分子材料,由于软化温度和分解温度都较低,长时间使用时会出现降解老化现象,其热稳定性较差,一般在 $200\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 开始热分解,所以允许的使用温度不高,通用的热塑性塑料允许的连续使用温度在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,工程塑料在 $100\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$,热固性交联塑料在 $150\sim 260\text{ }^\circ\text{C}$,正在开发能稳定工作在 $300\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 的高聚物材料。

对于金属材料,一般强度和热导率 k_f 较大,而弹性模量 E 较小,由第二抗热应力断裂因子 R_2 可知,金属材料的热稳定性较好,金属材料的熔点高,允许的使用温度明显高于高聚物材料。

对于无机非金属材料,一般强度 σ_f 和弹性模量 E 都大,热导率 k_f 中等,容易产生热应力断裂破坏,但其熔点一般都很高,不易发生熔化或分解,允许的使用温度范围很宽,热稳定性较好。

2.6 专题:集成电路用基片材料

近年来电子设备向高速、小型、高功率、高可靠性,半导体器件向高集成、大规模、多片状、高功率,电路配线向微细、短线、低电阻等方向迅速发展.为了使计算机运行速度更快,需要在集成电路基片上排布更多的线路.集成电路技术朝高集成度、高运算速度、大功率的方向发展,导致集成块单位体积内产生的热量大幅度增加,每块基片所需传输的功率也将大幅度地提高,如果这些热量不能通过集成块的基片迅速散发出去,集成块则难以正常工作,情况严重时,甚至可以导致集成块被烧坏.在考虑电路设计的同时,基片的散热问题已成为制约新世纪计算机系统达到高性能低成本的关键难题.例如近来在计算机上使用的多层陶瓷基片发热量达 100 kW/m^2 .因产生热和由热膨胀所引起的应力差是大规模集成化所产生的两个最关键问题,特别是前者.另外,大规模集成电路的允许工作温度范围为 $0 \sim 70^\circ\text{C}$,可靠使用温度范围为 $0 \sim 45^\circ\text{C}$,但由于电路的高速运行产生大量的热量,甚至可出现过热达 400°C 的情况,而在半导体电路中,当温度由 100°C 升高 25°C 时,故障将增加 $5 \sim 6$ 倍,可见散热的好坏直接影响到电子设备的寿命和运转情况.散热问题的解决途径有两条:一是设计合理的散热机构,努力降低各组件间的接触热阻;二是选择适当材料,改进材料性能.在电子器件中,基片是散热的一条最佳途径,因此导热性已成为基片材料最重要的性能之一.基片是一种底座电子元件,用于承载电子元件及其相互连线,并具有良好的电绝缘性能的基体.作为基片的材料应具有如下的性质:(1)高的电绝缘性质;(2)优异的高频特性(即低的电容率和低的介电损耗);(3)高的导热性;(4)与元件材料(主要是 Si 和 GaAs)的热膨胀系数相近;(5)化学稳定性高;(6)机械强度好;(7)易形成回路(表面平滑度好);(8)价格低.目前工业上所广泛使用的基片材料是 Al_2O_3 陶瓷材料,这种材料的热传导率最高仅有 $30 \text{ W/m}\cdot\text{K}$,难以满足集成技术发展的要求.现已有一些材料可以作为新的基片材料取代 Al_2O_3 .

常用的基片主要为树脂基片、金属基片、陶瓷基片三大类.研究得比较多的是陶瓷基片.陶瓷材料作为基片的性能主要有三方面:第一是导热率、热膨胀系数和电容率;第二包括密封性、机械加工性、表面平滑度、孔隙率、寿命和稳定性;第三为生产规模的可行性、金属加工性和价格.在上述性能中,最重要的是导热性、热膨胀系数和电容率.目前已用于实际生产和开发应用的高导热基片材料有 Al_2O_3 , 金刚石, SiC, BeO, AlN, BN, CVD-BN. 其中 Al_2O_3 虽系目前应用最成熟的陶瓷基片,但其导热率相对最低,而且电容率和热膨胀系数均大于硅单晶(Si 的电容率为 12),因而不能很好地用于大规模特别是超大规模集成电路中.金刚石价格昂贵,也很难被推广应用. SiC 的导热率虽高,但电容率大、电阻率低、绝缘性差,使之不宜用作

基片材料. BeO 的导热率虽高, 绝缘性好, 且电容率和介电损耗均较低, 但 BeO 的毒性大, 不利于在实际生产中得到应用. BN 的理论导热率高, 但难以烧结致密, 而低密度 BN 的导热率、机械强度急剧恶化, 无法用做绝缘散热材料. CVD-BN 为六方晶体, 导热率高, 电容率及介电损耗低, 但 CVD 法速度慢, 沉积出的 BN 具有较高的导热性能, 具有低的电导率、电容率、介电损耗, 被认为是替代现在所使用的 Al_2O_3 的最理想的集成基片材料. 表 2.1 列出了几种高导热材料的一些特性. 下面主要对几种集成电路用高热导率材料从制备到性能进行讨论.

表 2.1 高导热陶瓷基片材料性能

材 料	AlN	SiC	Al_2O_3	BeO	BN
性 质					
导热率[W/(m·K), 室温]	100~270	270	20	250	20~60
电阻率(Ω/m , 室温)	$>10^{12}$	10^{11}	$>10^{12}$	$>10^{12}$	$>10^{13}$
绝缘耐压($10^5\text{V}/\text{m}$, 室温)	140~170	0.7	100	100~140	300~400
电容率(室温, 1MHz)	8.8	45	8.5	6.7	4(10MHz)
介电损耗(10^{-4} , 1MHz)	5~10	500	3	4~7	2~6
热膨胀系数($10^{-6}/\text{K}$, 300~673K)	4.5	3.7	7.3	7.2	0.0
密 度(kg/m^3)	3.3	3.2	3.9	2.9	2.3
杨氏模量(GPa)[$10^4\text{kgf}/\text{mm}^2$]	274[2.8]	392[4.0]	263[3.7]	314[3.2]	323[3.3]
抗弯强度(GPa)	392~490	441	196~294	167~225	980
价 格(\$/sq·in)	2	2	0.5	3.5~4	2~3

2.6.1 氧化铝陶瓷

Al_2O_3 陶瓷是广泛使用的主要基片材料, 目前占销售市场的 90%~95%, 在性能要求不很高的家用计算机及 20 世纪 90 年代初期的高级计算机应用方面, 这种陶瓷用作绝缘基片材料.

大规模集成电路的集成度高、体积小, 要求制成多层的配线基片. AlO 多层配线基片常采用流延法制备出坯片后, 经打孔、印刷导体、印刷 AlO 浆糊, 多层放在一起加热压合, 经外形修整后进行烧结、电镀, 最后连接相关引线. 现在许多加工制造单位也能制备用于传统及微波电路的带激光孔或印刷金属导线的 Al_2O_3 基片材料. 带通道的激光钻孔基片也已问世, 这些通道由钨铜复合材料填充密封. 由于采用先将 Al_2O_3 烧成的制备工艺, 后续工艺中因单层陶瓷没有收缩而能获得相当高密度的引线数(Lead Counts).

由于 Al_2O_3 与 GaAs 的热膨胀系数相近,这种陶瓷也可以用作 GaAs 大规模集成电路的基片.例如,日本的 Sumitomo 电子公司已利用 Au-Sn 共晶合金成功地将 GaAs 集成电路芯片黏合到 Al_2O_3 陶瓷基片上,这些芯片被磨成 $450\mu\text{m}$ 厚的薄片,在 $-65\sim+150^\circ\text{C}$ 温度区抗热震循环 1000 次而不破裂. Al_2O_3 作为基片材料已经不能满足电子工业的更新发展,因此目前对它的研究逐渐减少,主要是研究超细粉末的制备.

2.6.2 氮化铝陶瓷

自 1862 年 AlN 首次被合成以来,对其研究可以分为三个阶段:在 20 世纪初,仅用作固氮中间体,并有若干相关专利;50 年代后期开始,随着非氧化物陶瓷受到重视,开始将 AlN 陶瓷作为一种新材料进行研究,侧重于将其作为结构材料应用;近 10 年来,AlN 陶瓷研究的热点是提高热传导性能,应用对象是电路基片封装材料,取得了显著的进展.

由于其制备工艺复杂、成本高,故 AlN 陶瓷基片至今仍未能进行大规模的生产和应用.但因 AlN 陶瓷性能优异,吸引了很多科学工作者的研究、开发和应用.其中,日本从 1984 年开始推广应用,1985 年几家主要电子公司已应用比较广泛,如东芝、日本电气、日立等公司.美国、英国、印度、德国、法国等国家也正加紧研究.

AlN 为共价键化合物,其晶体结构为纤锌矿,晶格常数为 $a=3.110\text{\AA}$,空间点群为 $P6_3mc$,理论密度为 3260 kg/m^3 ,莫氏硬度为 7~8,在 $2200\sim2250^\circ\text{C}$ 分解.表 2.2 为 AlN 的主要性能.

表 2.2 AlN 的主要性能

性 能	指 标		备 注
热学性能	热导率	理论值 $320\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 实际产品 $200\text{ W/m}\cdot\text{K}$	为 Al_2O_3 值的 2~3 倍
	热膨胀系数	$3.5\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}(20^\circ\text{C})$	与 Si (3.4×10^{-6}) 相近
电学性能	绝缘性能	能隙宽度 $6.2\text{ eV}(20^\circ\text{C})$	良好绝缘体
	电容率	8.0	与 Al_2O_3 相当
机械性能	室温机械性能	$H_v=12\text{ GPa}, E=314\text{ GPa},$ $\sigma=400\sim 500\text{ MPa}$	
	高温机械性能	1300℃ 下降约 20%	热压 $\text{Si}_3\text{N}_4, \text{Al}_2\text{O}_3$ 下降约 50%
其它	无毒(BeO 剧毒),对熔融金属和盐类有优异抗侵蚀性,AlN 薄膜可显著改善磁学性能		

1. AlN 粉末的制备方法

AlN 陶瓷的制备工艺和性能均受到粉末特性的直接影响. 要获得高性能 AlN 陶瓷必须有纯度高、烧结活性好的粉体作原料. AlN 粉体中的氧杂质会严重降低热导率, 而粉末粒度、颗粒形态则对成型和烧结有重大影响. 因此粉体合成是 AlN 陶瓷生产的一个关键环节.

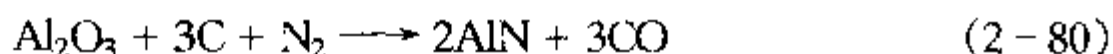
(1) 铝粉直接氮化法



将铝粉放入通有 N_2 和 NH_3 的反应炉中并加热到适当温度, 通过 Al 和 N_2 及 NH_3 直接反应而形成 AlN 粉末等. 这是一种思路简单而直接易行的方法, 能合成大量纯度较高的 AlN 粉, 没有什么副反应, 目前已用于大规模生产. AlN 粉末的自蔓延法本质上就是铝粉直接氮化法. 金属铝 933K 时熔化, 大约 1073K 时开始与 N_2 反应. 尽管 Al 在 2767K 才完全气化, 但低于此温度时 Al 的蒸汽压已经很大, 反应容易进行. 由于 AlN 大约在 2500K 开始分解, 高于此温度, 反应(2-79)的逆反应非常明显, 到 2800K 时, $\Delta G = 0$.

反应(2-79)可以进行得很快, 1823K 下, 只需 2 s 就能完成, 但实际生产中往往在较低的温度($< 1500 \text{ K}$)、易于控制的条件下进行反应. 这主要是为了提高转化率和防止粉末团聚. 尽管如此, 铝粉直接氮化法一般难以得到颗粒微细、粒度均匀的 AlN 粉末, 通常需要后处理. Al 颗粒表面氮化后形成的 AlN 层会阻碍 N_2 向颗粒中心的扩散, 因而转化率也是合成过程中的一个重要问题.

(2) Al_2O_3 碳热还原法



这种方法目前在工业生产中应用最为广泛, 对其研究也进行得比较深入. 一般认为, 反应(2-80)分两步完成: 第一步由 C 还原生成气相中间产物 $\text{Al}(\text{g})$ 和 $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$, 然后由第二步氮化生成 AlN.

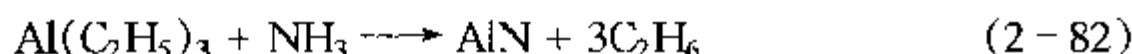
在 Al_2O_3 碳热还原法制备 AlN 粉末的工艺中, 常加入 CaO , CaF_2 , Y_2O_3 等作为催化剂, 其中加 CaF_2 可以更有效地降低活化, 能提高反应速率. 有人使用了 α , γ , λ , θ - Al_2O_3 及 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等不同的铝源, 发现 λ - Al_2O_3 与碳反应的活性最好. 制备中, 总是加适当过量的碳, 这样既能加快反应速率, 又能提高转化率, 还有助于控制粉末团聚、获得理想的粒径分布. 残余的碳可以在空气中 837 K 左右烧除.

碳热还原法合成的 AlN 粉末纯度较高, 成型和烧结性能都较好. 但合成温度高, 反应时间长, 粉末粒度也较大.

(3) 气溶胶(气相反应)法

与其它方法相比, 气溶胶法最适合于连续生产, 而且这种方法可以方便地控制 AlN 颗粒的成核和生长速率, 从而获得尺寸均匀的超细粉末.

用 AlCl_3 或铝的金属有机化合物为原料,与 NH_3 经过下述两个气相反应过程合成 AlN



反应(2-81)一般在 $873 \sim 1373 \text{ K}$ 的温度范围内进行,随着温度的升高以及 $n_{(\text{NH}_3)}/n_{(\text{AlCl}_3)}$ 的增大,转化率及生成 AlN 粉的结晶程度提高.反应(2-81)产生的 HCl 往往带来不利的影响,用 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 为原料则可避免这一问题,而且反应(2-82)的反应温度也比较低, 673K 即可迅速完成,生成高纯 AlN 粉.

此外,还有其它制备 AlN 粉末的方法,如自蔓延法、等离子合成法、含 AlN 键聚合物分解法,但尚未在工业生产中普遍采用.

2. AlN 陶瓷的烧结

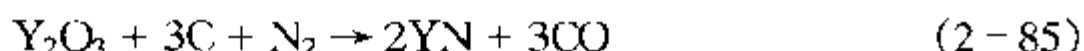
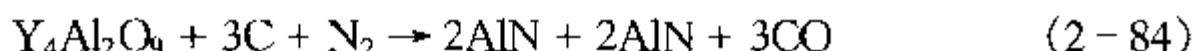
由于 AlN 的自扩散系数小,烧结非常困难,可通过三个途径获得致密的高性能 AlN 陶瓷:(1)使用超细粉末;(2)热压或热等静压烧结;(3)引入烧结助剂.其中,第一种途径受粉体性能影响比较大,通常的商业 AlN 粉末无法满足要求,而且超细粉也会给流延成型带来困难;第二种途径适合于高性能的块体 AlN 陶瓷材料的制备,但对于 AlN 流延基片与金属浆料的多层共烧结有很大的局限性,不能用于电子封装技术;第三种途径工艺上易于实现,适合于流延成型和无压烧结,有可能获得低成本高性能的 AlN 陶瓷,为国内外众多研究者和企业所采用.

AlN 的常用烧结助剂是某些稀土金属氧化物和碱土金属氧化物,如 Y_2O_3 , CaO 等.烧结温度通常在 $2073 \sim 2123 \text{ K}$ 之间,所获得的 AlN 陶瓷热导率为 $170 \sim 260 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$.烧结助剂的另一个作用就是与 AlN 中的氧杂质反应,使晶格完整化,进而提高热导率.

选择 AlN 陶瓷烧结助剂时,应遵循以下原则:(1)能在较低的温度与 AlN 颗粒表层的 Al_2O_3 发生共熔,产生液相,这样才能降低烧结温度;(2)产生的液相要对 AlN 颗粒具有良好的浸润性,才能有效地起到烧结作用;(3)添加剂与 Al_2O_3 有较强结合力,以利于除去氧杂质,净化 AlN 晶格;(4)液相的流动性要好,烧结后期在 AlN 晶粒生长过程的驱动下向三角晶界流动,而不至于形成 AlN 晶粒间的热阻层;(5)添加剂最好不与 AlN 发生反应,否则既容易产生晶格缺陷,又难以形成多面体形态的 AlN 完整晶型.

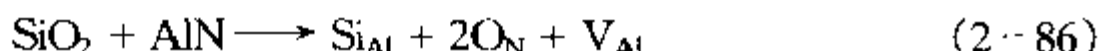
Y_2O_3 是 AlN 陶瓷烧结使用最为普遍的烧结助剂,在烧结过程中与 AlN 颗粒表面的 Al_2O_3 结合生成钇铝酸盐 $\text{Y}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3 和 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$,随着烧结温度的提高,生成的钇铝酸盐的种类和数量不同,其 Y 与 Al 摩尔比呈下降趋势,可有效地减少 AlN 中的氧缺陷浓度.可将 Al_2O_3 - Y_2O_3 相图分成 4 个两相区,具体生成何种物相取决于 AlN 粉中的含氧量、 Y_2O_3 的添加量、烧结温度和反应进行的程度.通

过这些反应, AlN 中的氧进入晶界相, 从而净化晶格. B_2O_3 也是一种良好的烧结助剂, 可在较低的温度下与 Y_2O_3 , Al_2O_3 形成低共熔液相, 促进致密化烧结. 高温下可取代 Al^{3+} 进入铝酸钇晶格形成固溶体, 并可与 Al^{3+} 形成有序排列的超点阵结构, 促进液相晶化; 同时部分 B_2O_3 挥发导致晶间液相量减少. 此外, 由于 AlN 陶瓷的烧结通常在石墨电炉中、流动 N_2 气氛下进行, 在烧结的后期或长时间热处理过程中会发生碳热还原反应



这些反应能减少晶界相, 并起到进一步除氧的作用.

近年来, 出于减少能耗、降低成本、以及 AlN 与金属浆料共烧结等考虑, 使 AlN 陶瓷在多层布线共烧技术上更广泛应用, 开始关注 AlN 低温烧结技术的研究. 低温是个相对的概念, 就 AlN 而言, 低温烧结的温度通常为 $1873 \sim 1923$ K, 其关键技术是选择有效的助烧结剂, 能在较低的温度下出现液相, 从而促进烧结过程的进行, 如 Y_2O_3 - B_2O_3 等, 以降低助烧液相的熔点. 但有些添加剂也会带来副作用, 如 SiO_2 会固溶在 AlN 中产生缺陷, 如下式:



AlN 陶瓷的低温烧结至今仍是一个需解决的问题, 也是 AlN 陶瓷实用化的一项关键技术. 目前有人提出了微波烧结. 微波烧结具有独特的烧结时间, 甚至降低液相形成的温度, 但其原因并不是很清楚. 烧结过程中, 体现了“微波效应”, 如加强原子扩散、降低激活能等. 微波烧结的 AlN 陶瓷晶粒近乎圆形, 且均匀. 烧结过程中, 利用 SiC 材料室温的优异微波吸收性能结合 ZrO_2 材料的高温微波吸收性, 实现在整个烧结过程的加热, 并通过使界面扩散的晶格扩散先于表面扩散的发生, 降低了烧结驱动力, 从而有效地阻止晶粒的长大. 图 2.8 为微波烧结的装置图.

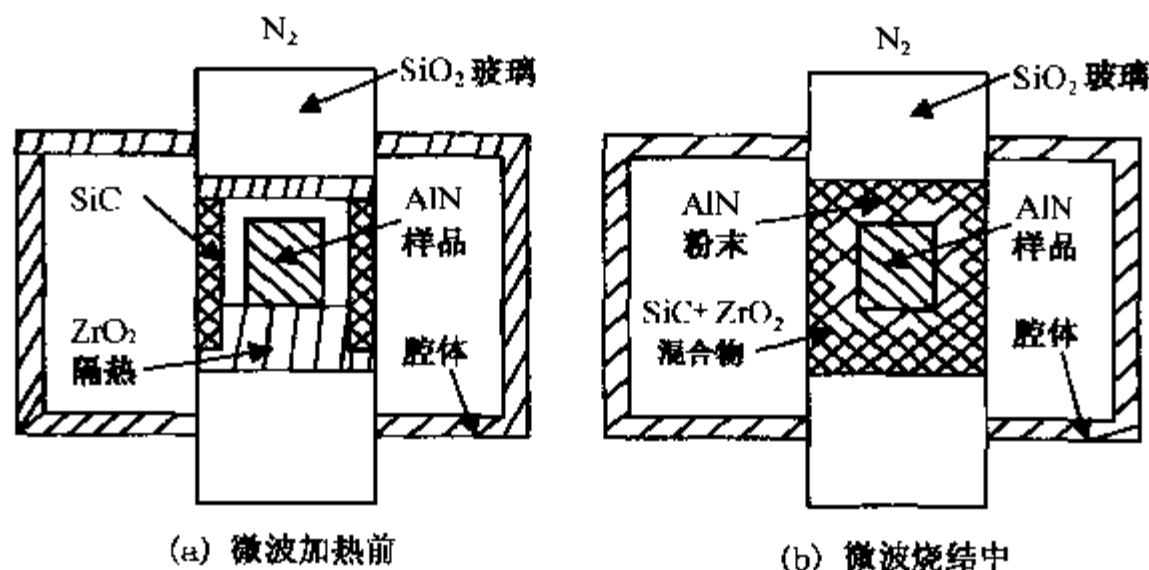


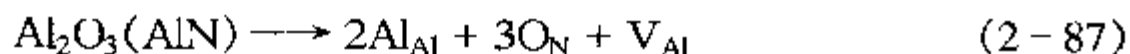
图 2.8 AlN 陶瓷微波烧结示意图

AlN 基片的成型工艺主要有干压、轧膜和流延法,而采用流延法成型具有连续操作、生产效率高、适宜工业生产等优点.

AlN 具有多方面(如电学、光学、声学)的优越性能,应用前景十分广泛,它作为集成电路理想的基片材料,还需要解决成本和生产中的许多问题.

3. 影响 AlN 导热率的因素

AlN 陶瓷的理论热导率虽然很高,但实际却很难达到那么高的热导率.降低热导率的原因一般认为是杂质和晶格缺陷、微观结构缺陷等.如氧空位、位错、填隙、晶格边界等能导致声子散射,从而降低热导率.研究表明,AlN 晶格中的本征缺陷主要由固溶于 AlN 中的 Al_2O_3 造成.因为 AlN 对氧有强烈的亲合性,在 2000 K 时,氧化铝在 AlN 中的最大固溶度可达 1.35% (以摩尔计),所以 AlN 中不可避免地固溶有 Al_2O_3 ,而氧的引入导致铝空位的形成



产生的铝空位会散射声子,从而大大限制了其平均自由程,进而降低了热导率.因此研究 AlN 晶格中的本征氧缺陷行为,对获得高热导率具有很强的指导意义.

由于 AlN 热导率的理论计算公式为

$$1/\lambda = 1/\lambda_{\text{pp}} + \Delta W_{\text{I}} + \Delta W_{\text{n}} + \Delta W_{\text{B}} \quad (2-88)$$

式中, λ_{pp} 为声子与声子散射机制决定的热导率, ΔW_{I} , ΔW_{n} 和 ΔW_{B} 分别表示同位素、某种杂质和晶粒引起的热阻率的变化. AlN 的热导率绝大部分来自声子的贡献,即晶格振动对热导的贡献.从公式中可以看出,提高 AlN 室温热导率的途径有:(1)降低杂质含量,特别是要注意降低氧含量;(2)可通过掺入不同杂质和掺杂量的大小来调节 AlN 的 λ 值.

依据 AlN 晶格中的固溶氧含量,人们提出了三种缺陷形式:在氧含量较低时 ($<0.75\%$, 原子百分数,下同),氧缺陷的形式是氧取代氮位,从而形成铝空位,如式(2.87)所示;在氧含量较高时 ($>0.75\%$),孤立的缺陷会产生团聚,铝原子与氧原子形成八面体配位;在氧含量很高时 ($\gg 0.75\%$),延展缺陷形成,如反相区 (IDB)、堆垛层错和多型体等.

通常晶格缺陷会损害 AlN 的高热导,但反演畴界 (IDB) 的影响却比较复杂. AlN 烧结过程中,反演畴 (ID) 有可能在晶粒内或移动的晶界上形核. ID 在晶界上形核、生长和湮没可以将氧杂质排出品粒外,从而净化基体;如果 ID 在晶粒内形核、生长,由于 IDB 要在有氧的条件下才能在 AlN 基体中稳定存在,氧在 IDB 上偏聚,使 ID 内氧浓度降低,对热导率造成的正面影响大于 IDB 的负面作用,因此使热导率提高.

除了对 AlN 的晶格缺陷进行研究外,晶粒与晶界形貌、晶界相组成、性质、含量、分布及它们对 AlN 陶瓷热导率的影响也引起许多人的兴趣.对此主要有以下

几点观点:(1)AlN 热导率主要受声子-缺陷散射的制约,声子平均自由程为 10~30 nm,远小于晶粒尺寸,因而晶界散射对 AlN 热导率的影响很小,但也有人发现晶粒尺寸对热导率有影响;(2)热导率较小时,主要受氧浓度的影响,当热导率高时,晶界相对它影响很大;(3)使用不同性质和用量的烧结助剂会导致显微结构不同并影响热导率;(4)长时间热处理、净化很难提高 AlN 陶瓷的热导率。

2.6.3 金刚石薄膜材料

金刚石优异的热学性质突出表现在金刚石的热导率是所有物质中最高的,并且热膨胀系数接近于 Si,因而是大功率半导体激光器、微波器件和集成电路的理想散热衬底材料.采用金刚石薄膜作为散热体的上述器件性能会有明显的改善.金刚石的热导率约为 20 W/(K·cm),热膨胀系数为 $0.81 \times 10^{-8}/\text{K}$,成为很有吸引力的绝缘基片材料.但这种材料难于加工,成本也高,使之无法得到广泛的应用,研究成本低、具有实用性的金刚石膜生成法是研究的热点.

对金刚石的研究可追溯到 20 世纪 50 年代,但那时还不成熟,直到 20 世纪 80 年代,日本的 Setaka 等采用热灯丝 CVD 法在 Si 等非金刚石衬底上沉积出金刚石薄膜,使人们看到了金刚石膜应用的曙光.但合成的金刚石膜一般为多晶结构,存在大量的缺陷,基本不具备实用的价值.到了 90 年代,关于成核、取向、生长特性这些基础研究领域受到重视.目前关于 CVD 金刚石膜的研究更具实用性.有关金刚石膜的研究重点集中在三个方面:一是金刚石膜的制备技术,特别是高速、大面积均匀生长金刚石膜的制备技术;二是金刚石膜生长机制的研究,其目的还是为第一条服务的;三是金刚石膜应用技术,包括为实现某一领域应用而引发的相关技术的研究.

在金刚石的制备技术方面,现已开发出制备低成本金刚石薄膜的工艺.金刚石气相合成方法包括:物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)和化学气相输运法(CVT).由于 CVD 所需设备简单,膜的沉积速率高等特点,为各国研究人员所重视.该技术是先将传统金刚石磨料与黏结料混合,制成泥浆并注入模具,然后放到化学气相沉积(CVD)反应器内,加热到 700℃ 以上.在加热过程中,黏结料被燃烧掉,金刚石薄膜从沉积气相(如甲烷气)中形成.虽然获得的产品是廉价的,但其密度只有理论值的 90%,而热传导率为 6 W/(cm·K),这两项性能都有待改善,期望热导率达 10~12 W/(cm·K).具有代表性的方法有热丝 CVD(即 HFCVD)、微波等离子体 CVD(MWPCVD)、直流等离子体 CVD(DCPCVD)、直流电弧等离子体射流(DC-jet)以及磁微波等离子体 CVD(ECRCVD).现在还研究出一种火焰法.各种不同方法制备的金刚石膜具有不同的特性(见表 2.3).

热丝法生长金刚石膜发展最早,工艺研究最成熟,设备简单,工艺参数易于控制,生长过程稳定,易于扩大生长面积和批量生产.但由于热丝的污染和较低的生

长速度,限制了其进一步的发展和大规模的应用.研究表明,生长工艺参数,如基底表面的处理、工作气压、碳化物的含量、基底温度、灯丝温度、基底与灯丝的距离等对金刚石膜生长速度均会产生影响.可通过优化上述工艺参数,并进一步采用钼丝以提高热丝温度、改变碳源种类、引入氧气、在灯丝与基底间加上电压进行异常辉光放电来提高金刚石膜的生长速度,使热丝CVD法生长金刚石膜的速度提高到

表 2.3 采用不同制备方法制取的金刚石膜的特性

合成方法	生长速率 ($\mu\text{m/h}$)	沉积直径 (mm)	热导率 ($\text{W/K}\cdot\text{cm}$)	电阻率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	应用范围
HFCVD	1~2	50~100	8~13	$10^{10}\sim10^{12}$	散热体
EACVD	6~15	50~100	8~11	$10^9\sim10^{12}$	散热体、刀具
DCPCVD ¹	1~2	35~50	8~12	$10^{10}\sim10^{12}$	散热体
DCPCVD ²	15~25	40~60	8~11	$10^9\sim10^{11}$	散热体、工具
MWPCVD	0.5~1	50~150	10~15	$10^{14}\sim10^{15}$	电学、光学
DC-jet	40~100	100~150	8~10	$10^{14}\sim10^{12}$	散热体、工具

20 $\mu\text{m/h}$. 热丝 CVD 法的流程如图 2.9 所示.

用热丝法制备金刚石膜通常采用氢气和碳源气体在同一管路通过热丝上方的设计,其缺点是钨丝易碳化,加剧钨丝变形,导致钨丝寿命严重下降. C. J. Chu 等人将氢气和甲烷/乙炔分别送入反应室内,氢气管在热丝上方,而甲烷/乙炔混合气体通入热丝下方与基材平行. 中科院金属研究所在此基础上提出了分离送入甲烷和氢气的方法,得到了较高的成核率和发育较好的晶体,并减少了钨丝的碳化. 分离送入甲烷和氢气时,反应气体的流量对金刚石膜致密生长影响很大. “分离”方法和“混送”方法在沉积动力学方面有很大区别.

1998 年,日本的广濑洋采用火焰燃烧法首次成功沉积出了金刚石薄膜,因其是在大气条件下直接沉积,设备简单而投资少,对此开展了深入研究,取得一定进展,图 2.10 所示为火焰燃烧法合成金刚石薄膜示意图. J. A. Copper 等人认为金刚石膜的沉积过程分两步:一是控制 R_f, T_s , 在基片上沉积一薄层类金刚石或无定形碳过渡层(20nm);二是选择 R_f 和 T_s 为最佳值沉积金刚石膜,类金刚石膜的存在明显地提高了成核密度,也改变了金刚石微晶的形貌.

W. A. Yarbrough 等人在低压反应室中用燃烧法沉积,成膜面积提高了,但失

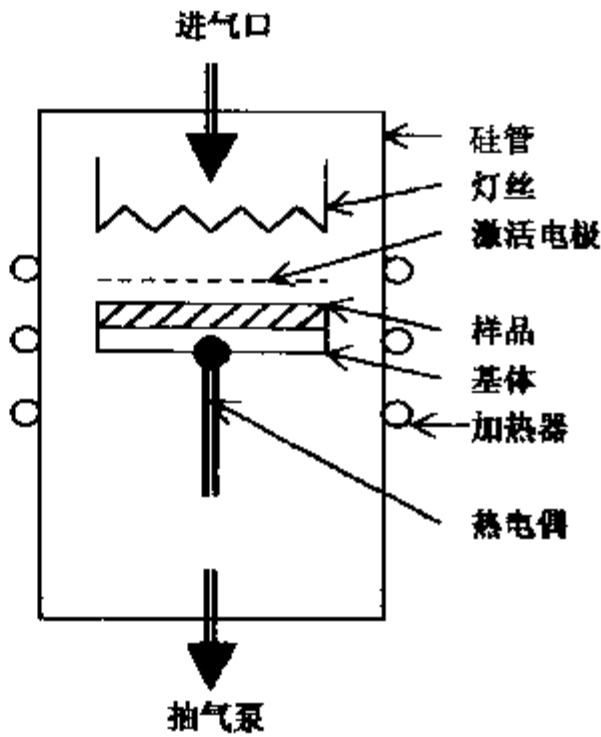


图 2.9 热丝 CVD 法流程图

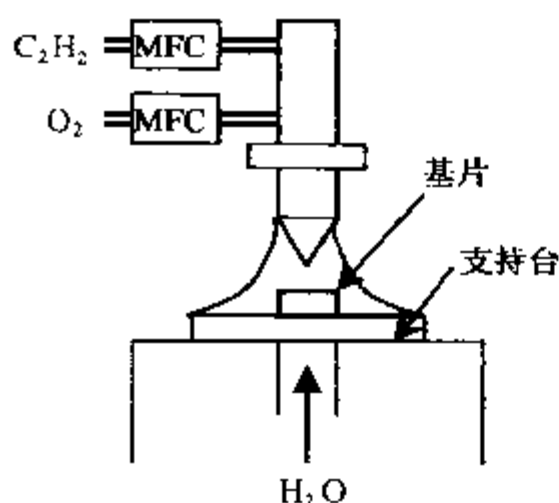


图 2.10 火焰燃烧法装置示意图

去了燃烧法无需反应室真空系统、直接在大气条件下沉积的优点. N. G. Glumae 等人用低压平面焰在基片上沉积的方法增大成膜面积, 膜的均匀性也有所改善. G. Janssen 等人首次用燃烧法实现了金刚石膜同质外延生长, 基底为金刚石的 (110) 面, 沉积速率为 $50 \mu\text{m/h}$, 膜厚为 $150 \mu\text{m}$, 单晶性好. 而对金刚石膜异质外延生长的研究也是今后研究的一个动向.

若金刚石薄膜的晶粒大、缺陷少、光学上透明, 那么其热导率就高, 反之则低. CVD 金刚石膜热导率的各向异性及梯度变化与显微结构、缺陷

浓度以及晶界间的净化密度密切相关. 人们为了提高其热导率对成核机制开展了广泛的研究. 最初采用划伤基片的传统方法. 在金刚石微粉中研磨使基片划痕, 将成核密度由未经研磨的 10^8m^{-2} 提高到 10^{51}m^{-2} . 这种方式由于在基片上会留下随机的伤痕, 制备的重复性不好而且对用于精密光学和微电子显然不利.

较好的方法是在光滑的基片上预先沉积一层过渡层 (如 Fe, Cu, Ti, Mo, Y-ZrO₂ 或 BN 等.)、同时非金刚石涂覆或预先沉积与碳相关材料来提高金刚石的成核速度也已成为研究热点.

2.6.4 复合陶瓷

传统的低膨胀 (高导热) 材料往往不能满足上述要求. 由于复合材料具有综合吸收各组元性能优点, 甚至产生优异性能的特点, 人们开发了一系列低膨胀高导热复合材料. 如金属基复合材料, Al₂O₃-SiCw, Al₂O₃-BN 等复合材料.

1. AlN-BN 复合陶瓷

一种理想的基片材料希望材料本身不仅导热性能好和散热快, 而且希望材料在高频下损耗发热尽量少, 即要求材料不仅具有高导热率, 还具有低电容率和介电损耗.

AlN 陶瓷导热率的理论值为 $320 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 电容率为 8~9. 六方 BN 与石墨相似, 具有六角平面层状结构, 其电容率与导热率分别为 5.1 和 $62 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. 将 AlN 和 BN 复合, 有望得到一种具有 AlN 陶瓷高热导率及 BN 陶瓷低电容率的新型复合材料.

由于 BN 较难烧结致密, 纯 BN-AlN 试样即使在高温高压下也难烧结致密. 目前采用热压烧结法: 烧结温度 $1850\sim 2000^\circ\text{C}$, 保温时间为 $1\sim 5 \text{ h}$, 热压烧结机械压力为 $10\sim 40 \text{ MPa}$, 烧结气氛为 N₂ (0.1 MPa) 或真空 ($1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$), 添加剂为 Y₂O₃, CaO, CaF₂. 一方面可借助这些添加剂与杂质氧发生反应, 净化 AlN、BN 晶

粒,提高导热率;另一方面还可借助上述反应生成的液相降低烧结温度,促进陶瓷的致密化.随着 BN 加入量的增加,AlN-BN 陶瓷的电容率、密度及导热率均逐渐下降.为了使 AlN-BN 陶瓷同时具有较高的导热率及较低的电容率,AlN/BN 重量比应保持在 2:1 左右,且随着 BN 含量的增加,为达到致密烧结,烧结温度必须提高.随着 BN 含量降低,添加剂与杂质氧化反应生成的液相增多,促进晶粒定向排列及陶瓷致密化,而使 AlN-BN 陶瓷导热率的各向异性减弱.这经扫描探测得到了证明.AlN-BN 陶瓷通过条件控制可得到具有优良导热性能和低电容率的复合陶瓷,有利于在集成电路中发挥作用.

2. AlN-Y₂O₃ 复合陶瓷

反应烧结法制备陶瓷具有原料成本低、产物具有良好显微结构及烧结收缩极小(接近于零)等优点.可通过控制坯体的尺寸、形状而达到试件的最终设计,从而为制备复杂形状的陶瓷部件提供了一种更方便、成本更低的有效途径.最近, Claussen 等人利用反应烧结(RBAO)成功制备了 Y₂O₃ 基复合陶瓷. AlN 引入 Y₂O₃ 为基的复合陶瓷,可大大降低成本,并可使 AlN 的优点得到体现,更好地得到应用.

AlN-Y₂O₃ 复合陶瓷可采用反应烧结法(通过 Al 粉的氧化)加气氛烧结.在 500~600℃ 下,Al 颗粒表面的氧化膜通过反应 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3$,生成挥发性的低价氧化物而去除.随着 Al₂O₃ 向 Al₂O 的转化,氧化膜被破坏,氮则渗透到 Al 的表面而使其氮化.其氮化主要是靠通过氮化膜的宏观裂纹的扩散来实现的.温度达到 650℃(Al 熔点)时,Al 熔体突破氮化铝膜的束缚,注入邻近粒子的空隙,从而在其表面形成新的氮化铝膜,这种过程一直持续到 Al 全部氮化.这时氮化速度明显增大.

用电子探针做氮元素的扫描分析,发现含氮量由内到外呈一微小的浓度梯度减小,此浓度差可通过第二步气氛烧结得以消除,即第一步的反应烧结实际上是 Al 的氮化阶段,而第二步气氛烧结则是氮原子的扩散及材料的烧结阶段.

Al 颗粒尺寸分布有一定范围,若定义一个 Al 颗粒的临近尺寸为 r_c ,当 $r < r_c$ 时,由于环应力太大,使得微观裂纹变成宏观裂纹,然后被氧化.当 $r > r_c$ 时,包裹一层氮化膜的 Al 颗粒仍是稳定的,在氮化膜中只含微裂纹.因此在反应体系中,对于大颗粒($r > r_c$),氮化反应是靠氮离子通过微裂纹沿晶界扩散来实现.对于小颗粒($r < r_c$),氮化反应是氮气通过氮化膜的宏观裂纹的扩散来实现.由于后者的氮化比前者迅速,所以在 500~600℃,小颗粒($r < r_c$)的氮化在整个体系的氮化中占主要地位. $T > 650^\circ\text{C}$ 时,氮化速度明显加快是因为 Al 熔化及氮化要发生体积膨胀(分别为 11.5% 及 25.7%),这使氮化铝膜内的压力不断增大,当压力超过氮化铝所能承受的极限时,Al 熔体就会从膜的某些薄弱点——微裂纹处突破而注入邻近颗粒的空隙,而这些刚刚突破出来的铝熔体又会被 N₂ 包围,在其表面生成新的氮

化铝膜,这种过程一直持续到所有的铝被氮化为止。

在烧结阶段,新生成的极细小的 AlN 颗粒与 Al_2O_3 颗粒结合在一起,继而 AlN 晶粒发生长大,充实空隙,使试样趋于紧密。烧结试样的扫描电镜分析,发现材料比较紧密,其中只有 Al_2O_3 与 AlN 两相存在,新生相 AlN 呈细小的圆形状纳米级晶粒,可望具有好的力学性能。

一般 Al_2O_3 基复合陶瓷采用热压、气压烧结或热等静压烧结,但成本较高,以上所介绍的方法是在相对较低的烧结温度下无需热等静压的条件下进行的,且得到较为紧密的 Al_2O_3 基复合陶瓷,大大降低成本。若在其中掺入导电性的第二相如 TiC, TiN, TiB_2 , 整个材料就具有导电性,可用于替换特殊电子设备中的金属部分和用于高温发热体,在集成电路中将有新的用途。

3. AlN-SiCw 复合陶瓷

AlN 虽然具有高热导率等许多优点,但由于韧性低、抗氧化性差的弱点限制了它的进一步广泛应用。20 世纪 70 年代末 Culter 等人发现 SiC 和 AlN 中加入 SiCw 能起增韧补强的作用,同时也提高了 AlN 的抗氧化性。

SiC 陶瓷本身很难烧结,即使在引入添加剂情况下,其无压烧结温度也很高,达 2150°C 。热压烧结在 2050°C , 此时 SiC 和 AlN 都属纤锌矿结构,在 SiC 中加入 AlN 生成固溶体能降低烧结温度。关于 SiC-AlN 系统的研究很多。Culter 等人和 Rafanie 等人用 SiO_2 , Al_2O_3 和 C 混合物在氮气中反应(即所谓的碳热还原法)获得 SiC-AlN 粉末。然后用热压法在 10%~100% AlN 组成范围内合成了纤锌矿型结构固溶体。Ruh 等人用 SiC 和 AlN 混合物热压,在 35%~100% AlN 的组成范围内合成六方固溶体。Sugahara 等人采用碳热还原法由蒙脱石制得 20% 和 32% AlN 的 SiC-AlN 固溶体。Lee 等人添加 2% Y_2O_3 做烧结助剂,用无压烧结在 2050°C 制得高密度 SiC-AlN 陶瓷,其 30%~100% 组成在 2225°C 以上是单相固溶体。为了确定生成固溶体的最低含量,中科院的谭寿洪等人采用 XRD 和 NMR 手段进行分析,表明生产单相 4H 型固溶体的 AlN 最低含量是 5%~7%,固溶体的生成除热力学因素外,还取决于温度、压力、杂质和其它动力学参数。

该陶瓷的合成方法一般采用热压法,其中工艺条件的选择是最重要的,首先烧结温度太低时无法烧结致密,太高则使 SiCw 晶须从长柱状向球形变化,致使增韧效果下降。一般认为 1850°C 是较合适的烧结温度,即使材料完全致密又不至于使晶须性能衰减。其次,添加剂的组成和含量影响也很大。 Y_2O_3 和 AlN 表面形成液相,是一种良好的烧结添加剂。 Y_2O_3 太低时,系统中液相量低,致密化难以完成; Y_2O_3 高时,则由于液相过多,传质过程加快,加速了晶粒生长,从而降低了材料强度。复合材料性能在添加 8 wt% Y_2O_3 时最佳。AlN 的存在起到了多方面的作用:(1)在高温烧结过程中,复相系统中的 AlN 颗粒经历了蒸发、迁移、沉积至 SiC 表面的过程,AlN 能均匀分布在基体中;(2)SiC-AlN 高温反应形成固溶体在 AlN 晶

粒表面出现了一个阻碍势垒,阻止了 SiC 颗粒的过分生长,使 SiC-AlN- Y_2O_3 复相陶瓷材料的晶粒维持在 $1\mu m$ 左右;(3)SiC-AlN- Y_2O_3 复相陶瓷的裂纹扩展发生了绕道和偏移行为,有利于改善陶瓷材料的机械性能。

AlN-SiCw 复合材料的氧化膜在高温下具有黏性,能减轻体积膨胀所引起的应力,其氧化产物与基体热膨胀系数相匹配,因此形成由氧控制的保护膜,使复合材料具有良好的高温抗氧化性.所以 AlN-SiCw 对提高材料作为基片的性能是一个有效的途径.

2.6.5 聚合物-陶瓷复合基片材料

聚合物-陶瓷复合基片材料由于其在性能、加工乃至成本方面有自己的优点,具有很大的开发应用价值,受到广泛的关注.所用的陶瓷材料既有陶瓷粉末,也有陶瓷纤维,其中 Al_2O_3 和 AlN 用得最多,而采用的聚合物涉及酰亚胺、环氧树脂和含氟聚合物等,以下主要介绍液晶聚酯(PET/60 PHB)和氮化铝粉末复合,以模压成型技术制备聚合物-陶瓷复合基片材料.

AlN 陶瓷具有高导热性能,导热系数在 $100 W/m\cdot K$ 以上.当然,AlN 粉末不可能具有如此之高的导热系数,但比起聚合物材料的导热系数($10^{-1} W/m\cdot K$ 数量级)要高得多.因此,在复合基片材料中发挥高导热组分的优势是获得具有高导热系数的复合材料的控制因素.复合材料中 AlN 含量对导热系数 λ 的影响如表 2.4 所示.

表 2.4 不同 AlN 含量的聚合物-陶瓷复合材料的导热系数

AlN(wt %)	60	70	80	85	90
$D(\times 10^6 m^2/s)$	2.6	3.25	3.85	3.88	3.88
$\lambda(W/m\cdot K)$	4.98	6.42	7.90	8.13	8.32

从表中数据可见,随着 AlN 用量增加,由 LCPE 形成的对 AlN 导热链热阻降低,使 λ 值升高.但在一定的压制工艺下,AlN 填料增加至 80 wt % 以上,导热系数 λ 值上升幅度很小.这说明,若想进一步提高复合基片的导热性能,只靠增加 AlN 的用量,不仅达不到目的,而且会损坏基片的其它性能,如热力学性能等.在混合和磨压成型以前,AlN 粉末的预处理是影响复合材料基片导热性能的又一重要因素.在 LCPE-AlN 复合材料中,作为形成导热链的 AlN 分布的均匀性、连续的程度以及作为连续相的 LCPE 形成的热阻大小都和 AlN 粉末本身的性能(包括表面性质)有直接关系.因此,AlN 的处理技术和其它工艺一样,仍然是提高热导的重要研究内容.

用于基片的材料要求有良好介电性能,聚合物一般有较低的介电性能和介电

损耗正切,体积电阻率也很高,而 AlN 陶瓷也有较好的介电性能.实验证明,随着复合材料中 AlN 粉末填充量的增加,复合材料的电容率随之增加.

可在环氧树脂等高分子材料中加金属粉末组成复合材料.材料的热导率与其组分材料的热导率有关,从图 2.11 可以看出,随着金属粉末含量增加,材料的热导率增加.在环氧树脂中加入不同金属粉末,当金属粉末含量低于 10% 时,材料的热导率缓慢增加,这主要是由于粉末之间相互接触程度减小,在基体中呈孤立状态.这时基体对材料贡献较大,结果含不同金属粉末的复合材料热导率相差无几.当粉末体积分数增大时,基体中的粒子逐步聚集,粒子间相互接触程度增大,显示了材料较大的热导率.这时金属粉末的热导率对材料热导率的贡献比基体大,因而金属粉末的影响大,结果高热导率金属粉末的复合材料热导率增加幅度较快.填料粒径尺寸也是影响热导率的重要因素.图 2.12 为环氧树脂与粒径不同的铜粉复合而成的材料的热导率,因较细的粉末表面积大,粉末间相互接触概率增大,容易形成导热链;而较粗的粉末表面均匀性不好,粉末之间空隙大,易被残留的空气吸附或被低热导的基体填入,材料的热导率不高.但实验表明粉末过于细小则不利于增加材料的热导率.在形成相同长度的导热链时所需要细小颗粒数目增加,即增加了粉末间的接触点.当热量流经材料时,材料内部接触点散射程度增加,降低了材料的导热率.

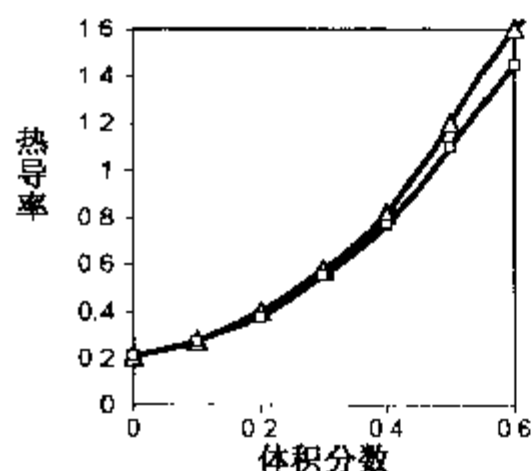


图 2.11 热导率与金属粉末含量的关系

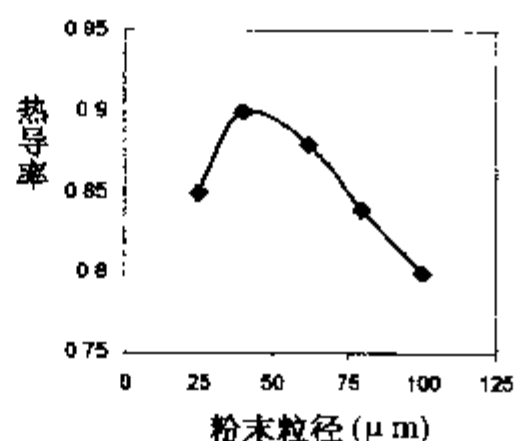


图 2.12 热导率与金属粉末粒径的关系

2.6.6 金属基复合材料

1992 年 4 月在美国举办的新材料与电子封装专题讨论会上,专家们一致认为,金属基复合材料最重要的发展方向之一是用作电子封装材料.金属基复合材料具有高热物理性能、高密封性能,具有非常广阔的前景和重大的意义.金属基复合材料和其它电子封装材料相比主要有以下优点:(1)通过改变增强体的种类、体积分数、排列方式,或者改变基体的合金成分,或者改变热处理工艺等可以实现材料的物理性能设计;(2)该类材料的热膨胀系数低,完全可以作到与电子元器件材料

的热膨胀系数(CTE)相匹配,同时又具有高的导热性能和低的密度;(3)材料制造灵活,生产费用不高,价格在不断降低.目前,引人注目的电子封装用金属基复合材料主要有:SiCp/Al, SiCp/Cu, C/Al, B/Al, (BeO)_p/Al, BeO/Be 等.其中有一部分已经成批生产.另外,还有一部分正在或将要进行研究的电子封装材料有:Si₃N₄, AlN, B₄C, TiB₂, Al₂O₃, 金刚石等增强 Al, Cu, Mo 金属基复合材料.

传统电子封装金属材料有 Al, Cu, Mo, Fe-Ni 合金等,它们用作封装材料都存在一定缺陷,满足不了现代电子器件的发展. Al, Cu, Mo 膨胀系数都很大,与器件材料膨胀匹配性能差,易脱裂. Fe-Ni 合金导热性能比 Cu, Al 等低得多,制作复杂构件时花费大. Be 导热性好,但毒性较大. Cu/Mo, Cu, W 等材料有较好的导热能力,但原材料贵,CTE 大.除 Al, Be 外,上面其它金属密度都较大,也不利于电子设备的轻巧化.

用作金属基电子封装复合材料增强体的有很多种,各有特色.其中使用较多的有 C, B、碳化物、氮化物、氧化物、硼化物等. C 纤维性能优越,但性能各向异性严重,同 Al, Cu 等相容性差,价格较高,特别是石墨纤维价格更高,在美国市场价格约为每公斤 2000 美元. B 纤维性能好,但生产成本高,且随 B 含量增加热导率迅速下降. 碳化物 SiC, B₄C 类具有高模量、高硬度的共价化合物,CTE 低,用其制成的高体积分数复合材料一般需要用金刚石刀具加工. 氮化物 AlN, Si₃N₄ 是一类低 CTE、低密度的化合物,高纯 AlN 具有高的热导率,但易水解,价格也高; Si₃N₄ 易同熔化态 Al 反应生成 AlN 和 Si. 大部分氧化物的 CTE 都接近于零,可用作低膨胀系数要求的封装材料增强体,但它们的体积模量和热导率都较低. 其它一些增强体,比如金刚石,因价格高,来源少,尽管它的 CTE、热导率、密度等都十分理想,但在应用方面受到了极大限制.

金属基复合材料的最大特点之一就是充分发挥了基体和增强体的长处,克服了各自的不足之处. 尽管 Al, Cu, Mg 与单个增强体单独用作封装材料时并不令人满意,然而,把它们结合在一起制成复合材料,使用到电子封装方面却非常成功. 最典型的材料是 SiCp/Al 复合材料, SiCp/Al 的 CTE 完全可以做到与电子器件材料热膨胀相匹配,导热性能也非常好,而且价格不高,制造工艺简单.

制造金属基电子复合材料的方法可分为:液相加工方法、固相加工方法和两相加工方法等.

液相加工方法是将增强剂用各种方法加入熔融基体中,然后制成成品的方法. 主要可分为熔铸法、压力熔融浸透法和无压熔融浸透法. 熔铸法是制造金属基复合材料的常用方法,由于通常增强物与基体合金性质差异很大,往往相互不浸润,倾向于排斥和分离,存在比重差、在基体熔体中有上浮或下沉的偏析倾向. 为了解决这些问题,人们研究了不少工艺方法并采取了許多工艺措施,主要有:机械搅拌、电磁搅拌、零重力加工. 压力熔铸浸透法一般是先将高熔点材料(低膨胀颗粒)制成预

制件,然后将低熔点(高导电、高导热)金属液压入预制件中而制备金属基复合材料.预制件可采用普通压制、粉浆浇注和注射成型等方法制备.无压熔融浸透法与压力熔融浸透法的区别是熔融浸透过程中不施加压力,一般是在惰性和还原性气氛中将准备熔融浸透的金属液放在预制件上部或下部,在金属熔点以上保温,金属液依靠毛细管作用渗入预制件中.利用此种方法可制得 SiC/Al, SiC/Cu, Cu/Mo, Cu/W 系低膨胀高导热复合材料,主要缺点是熔融渗透速度较慢,要有气体特别保护.

固相加工方法即在基体熔点以下加工成型的方法,主要包括固态扩散法和粉末冶金法.固态扩散法是制造纤维增强金属基复合材料的重要加工方法.这方法主要有两步:第一步是先把纤维或经过预处理因而包覆有金属基体的复合丝与基体合金的箔片细丝有规则地排列和堆叠起来;第二步是通过加热、加压使它们紧密地扩散结合为整体.为了防止基体合金在真空或保护性气氛中加热、加压过程的氧化,热压必须在真空或保护性气氛中进行.目前已经生产出 B/Al, C/Al 等纤维增强复合材料.但本方法工艺复杂,纤维的排列堆积是精细而繁重的手工操作.热压过程又要很严格的工艺参数控制和环境条件,所以用这种方法进行生产,难度较大,成本很高,但如果要保持某一方向的高导热性,不失为一种有效的方法.粉末冶金法有以下几个优点:(1)制造温度低于熔铸法,因高温引起的界面反应很少;(2)可在同一机件不同位置加入不同数量或品种的增韧物,以得到不同的性能;(3)增韧物分布均匀,不易出现偏析和偏聚;(4)工艺简单.粉末冶金法现已广泛用于生产低膨胀高热导率金属基复合材料,如 Mo-Cu, SiC/Al, B₄C/Cu, 堇青石/Fe 等.但是粉末冶金法也有些缺点,如工艺比较复杂,为了得到较高的致密度,需要后续加工,增加了生产和设备成本;加入的颗粒或纤维的含量有限制,以 Si/C 为例, SiC 量不超过 55%,显而易见,这对于低膨胀性能不利;烧结时,必须在真空或保护性气氛中进行,增高设备及生产成本.

两相加工方法是在基体金属温度处于固相线与液相线之间的加工成型的方法,主要有喷射沉积法和半固态复合铸造法.喷射沉积法生产率高,制得的复合材料性能好,不仅是因为样品晶粒小,没有偏析,而且还由于颗粒与金属液接触的时间非常短,界面反应少,所以是一种很有发展前途的方法,这对于性能易受扩散影响的 FeNi/Cu 低膨胀高导热复合材料尤为重要.不过人们对把该法用于加工金属基高热导率复合材料的研究尚不多,还有很多问题需要解决.

用半固态复合材料铸造法比用液态搅拌法更易得到分散均匀的颗粒复合材料,因而前者也应该可以用于制造低膨胀高热导复合材料,但此法不适于制备以晶须或短纤维增强的复合材料,因为晶须和短纤维有结团和缠结倾向,很难在半固态浆液中分散.同时,在半固态浆液中气体和夹杂物不易排出,准确控制和保持半固态熔液温度也较困难,故目前还很少看到用这种方法制备低膨胀高导热复合材料.

金属复合材料的发展和应用并不迅速,主要原因是存在界面问题,制备方法较复杂,成本高.学者们在金属基复合材料的有效制备方法、金属基体与增强体之间的界面反应规模、控制界面反应的途径、界面的结构、界面结构性能对材料性能的影响、界面结构与制备工艺过程的关系等方面进行了大量的研究工作,取得了许多重要成果,推动了金属基复合材料的发展和应用.但随着金属基复合材料要求的使用性能和制备技术的发展,界面问题仍然是金属基复合材料研究中的重要研究方向,特别是界面精细结构与性质、界面优化设计、界面反应的控制以及界面对性能的影响规律等,尚需结合材料类型和使用性能要求进行深入研究.

金属基体通常是合金,含有性质不同的合金元素和相,熔化温度较高,在凝固、冷却、热处理过程中还可能发生元素偏聚和扩散.在高温下,元素化学活动性增加,易与增强体发生不同程度的界面反应,形成各种界面结构.金属基体与增强体物理、化学性质又有较大差别,这些因素使金属基界面问题显得十分复杂.

在这类材料中,界面对材料内载荷的传递、微区应力和应变分布、残余应力、增强机制和断裂过程,以及导热、导电、热膨胀等物理和力学性能有着极为重要的作用和影响.界面结构和性能是影响基体和增强体性能是否充分发挥,从而形成最佳综合性能的关键.因此,改善基体与增强体的浸润性,控制界面反应以形成最佳的界面结构,是金属基复合材料生产的关键技术问题.界面优化的目标是形成可有效传递载荷、能调节应力分布、阻止裂纹扩展、稳定的界面结构.途径主要有纤维等增强体的表面涂层处理,金属基体合金化及制备工艺方法和参数控制等.所以对金属基复合材料的界面问题的研究将直接影响到金属基复合材料的应用.

目前对金属基复合材料研究所面临的问题有:如何进行基体合金设计及增强体的选择,以进一步提高复合材料的热物理性能;还需要进一步了解、研究显微结构是如何控制热导率等参数的,重点解决基体与增强体之间界面状况以及组成物的作用;在应用方面怎样更好地让电子封装设计工程师把这些性能优异的复合材料用到电子封装中去,并不断扩大使用领域,实现规模化生产,减少生产成本;在生产过程中如何改进工艺,尽可能与电子器件生产过程结合起来,减少工序,提高质量.总之,金属基复合材料用到电子封装中,前景十分诱人,然而任务也相当艰巨.

习 题

1. 系统自由能的增加量 $\Delta F = \Delta E - TS$, 又有 $\ln N = \ln \frac{N!}{(N-n)! n!}$. 若在肖特基缺陷中将一个原子从晶格内移到晶体表面的能量 $E_s = 0.48 \text{ eV}$, 求在 0°C 产生的缺陷比例(即 $\frac{n}{N}$)是多少?
2. 在室温中 $kT = 0.024 \text{ eV}$, 有一比费米能级高 0.12 eV 的状态, 采用玻尔兹曼统计分布函数计算时, 相对于费米-狄拉克统计分布函数计算的误差有多少?

3. 计算室温(298 K)和高温(1273 K)时莫来石瓷的摩尔热容值,并与按 Dulong-Petit 定律计算的结果相比较.

4. NaCl 和 KCl 具有相同的晶体结构,它们在低温下的 Debye 温度 θ_D 分别为 310 K 和 230 K, KCl 在 5 K 的定容摩尔热容为 $3.8 \times 10^{-2} \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$, 试计算 NaCl 在 5 K 和 KCl 在 2 K 的定容摩尔热容.

5. 证明固体材料的热膨胀系数不因内含均匀分散的气孔而改变.

6. 在一维双原子的点阵振动中:

(1) 若 $m_1/m_2 \gg 1$, 求证

$$\begin{cases} \omega_1 = \sqrt{\frac{2k_c}{m_1}} |\sin La| \\ \omega_2 = \sqrt{\frac{2k_c}{m_2}} \left(1 + \frac{m_2}{2m_1} \cos^2 La \right) \end{cases}$$

(2) 证明在 $L = \pm \frac{\pi}{a}$ 处, 声学支中所有轻原子 m_2 静止, 而光学支中所有重原子 m_1 静止, 并画出此时原子振动的图像.

(3) 若 $m_1 \approx m_2$, 请证明此时只有声学支而无光学支.

7. 试计算一条合成刚玉晶体(Al_2O_3)棒在 1 K 的热导率. 它的分子量为 102, 直径为 3 mm, 声速 v_s 为 500 m/s, 密度为 $4000 \text{ kg}/\text{m}^3$, 德拜温度 θ_D 为 1000 K.

8. 一样品在 300 K 的热导率为 $320 \text{ J}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K})$, 电阻率为 $10^{-2} \Omega \cdot \text{m}$, 求其电子热导率与声子热导率的比值. (Lorentz 常量 $L = 2.45 \times 10^{-8} (\text{V}/\text{K})^2$).

9. 一硅酸铝玻璃的性能为 $k_t = 2.1 \text{ J}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$, $\alpha = 4.6 \times 10^{-6}/\text{K}$, $\sigma_f = 7 \times 10^7 \text{ N}/\text{m}^2$, $E = 4.7 \times 10^{10} \text{ N}/\text{m}^2$, $\mu = 0.25$. 求第一和第二抗热冲击断裂因子 R_1 和 R_2 .

10. 一热机部件由氮化硅制成, 热导率 k_t 为 $18.4 \text{ J}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$, 最大厚度 $r_m = 0.12 \text{ m}$, 表面热传导系数 h_t 为 $500 \text{ J}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K})$, 请估算能承受热冲击的最大允许温差 ΔT_{\max} .

参 考 文 献

- 蔡克峰, 南策文, 袁润章. 1992. 硅酸盐学报, 24:216
蔡克峰, 南策文, 袁润章. 1995. 硅酸盐学报, 23:430
陈广超. 1997. 材料研究学报, 11:331
丁峰, 谢维章. 1996. 复合材料学报, 10:19
杜帅. 1995. 硅酸盐通报, 4:3
杜帅. 1997. 硅酸盐学报, 25:433
方俊鑫. 1983. 固体物理学. 上海: 上海科学技术出版社
顾长志, 金曾孙. 1997. 功能材料, 28:258
关和融等. 1990. 高分子物理. 上海: 华东化工学院出版社
光振铎等. 1992. 无机材料物理性能. 北京: 清华大学出版社
郭演议. 1986. 仪器材料, 17:285
何曼君等. 1990. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社
黄保经. 1992. 大规模和超大规模集成电路. 北京: 科学技术出版社

- 基泰尔 C. 1979. 固体物理导论. 杨顺华等译. 北京: 科学出版社
- 蒋新, 黄莉萍. 1995. 硅酸盐通报, 4: 4
- 李国星, 姜辉恩, 张同俊等. 1994. 功能材料, 25: 264
- 李劲风等. 1999. 材料科学与工程, 17: 80
- 李凝芳, 戴英. 1992. 硅酸盐学报, 20: 212
- 潘裕相, 谭寿洪, 江东亮. 1995. 无机材料学报, 10: 189
- 施锦行. 1995. 中国陶瓷, 31: 20
- 石功奇, 王健, 丁培道. 1993. 功能材料, 24: 176
- 谭寿洪, 陈忠明. 1997. 硅酸盐学报, 25: 89
- 王岱峰, 李文兰等. 1998. 材料导报, 12: 29
- 吴安国. 1990. 电子材料, 11: 1
- 吴音等. 1996. 无机材料学报, 11: 606
- 徐耕夫, 李文兰, 庄汉锐. 1997. 硅酸盐学报, 25: 89
- 杨遇春. 1991. 材料科学与工程, 9: 7
- 喻学斌, 吴人洁, 张国定. 1994. 材料导报, 3: 64
- 张贵锋, 付庆辉, 刘正堂. 1998. 功能材料, 24: 134
- 张国定. 1997. 材料研究学报, 11: 649
- 张金桥, 施剑林. 1997. 硅酸盐通报, 6: 55
- 张猛, 高彦芳. 高分子科学与工程, 15: 102
- 张伟, 相炳坤. 1994. 功能材料, 25: 117
- 赵立华等. 1996. 硅酸盐学报, 24: 476
- 周和平, 缪卫国, 吴音. 1996. 硅酸盐学报, 24: 146
- Adjaottor A A, Griffin G L. 1992. J. Am. Ceram. Soc., 75: 3209
- Bellosi A, Rrcu G D. 1992. J. Eur. Ceram. Soc., 10: 307
- Bruggena N D A. 1975. Ann. Phys., 17: 2819
- Chu C J. 1990. J. Mater. Res., 5: 2405
- Claussen N, et al. 1991. J. Eur. Ceram. Soc., 74: 2460
- Copper J A, et al. 1998. Surf. Coat Tech., 182: 542
- Culter I B, Miller P D. 1978. Nature, 275: 434
- Duttas. 1984. J. Mater. Sci., 19: 1307
- Glumae N G, et al. 1992. Thin Solid Film., 212: 6401
- Gogotsi Y G, et al. 1992. J. Am. Ceram. Soc., 75: 251
- Harris J H, Youngman R A, Teller R A. 1990. J. Mater. Res., 5: 1763
- Hirost Y, et al. 1998. New Diamond, 19: 18
- Huggerty J S, Chiang Y M. 1990. Ceram. Eng. Sci. Proc., 11: 757
- Ibrahim I A, et al. 1991. J. Mater. Sci., 26: 1137
- Kimura I, Hotta N, Nu Kui. 1989. J. Mater. Sci., 24: 4047
- Kuo S-Y, et al. 1987. J. Am. Ceram. Soc., 70: C125
- Kurokaria. 1985. CHM, 7: 247
- Lee R-R. 1990. Ceram. Eng. Sci. Proc., 11: 1094
- Matsumotos. Saco Y, Kamo. M, et Al. 1982. J. Mater. Sci., 2: 183

Maxwell J C A. 1954. NEW YORK. Dover

Gu, Mingyuan et al. 1995. Metal Matter Trans. , **26A** :1595

Miyashio F, et al. 1990. IEEE Tran Compon Hybrids Manuf Techno, **13**:313

Nahum A, Travitzky N A, Claussen N. 1992. J. Eur. Ceram Soc. , **9**:61

Nielson L E. 1973. J. Appl. Polym. Sci. , **17**:3819

Ohtake N, Ikoyami M, Yoshikawa M. 1992. Diamond Films and Technology, **2**:1

Rafaniello W, Chok. 1981. J. Mater. Sci. , **16**:3479

Rafaniello W, Plichta M R. 1983. J. Am. Ceram. Soc. , **66**:272

Ruh R, Zang via. 1982. J. Am. Ceram. Soc. , **65**:260

Sakai T, Alkawa T. 1988. J. Am. Ceram. Soc. , **71**:C7

Shaw-Kline L J, Cerman R M. 1988. Int. J. Powder Metall. , **24**:39

Shinzaki K, et al. 1986. 日本金属学会学报, **25**:253

Slack G A. 1973. J. Phys. Chem. Solids, **34**:321

Sun Zhou, Zheng ZhiZhao, Xu Ning. 1994. Mater. Sci. Eng, **B2591**:47

Tassen G, et al. 1990. J. Cryst. Growth. **104**:725

Taugio Sato. 1987. J. Mater. Sci. , **22**:2277

Tauol K M, Camill Lenie. 1960. J. Electrochemical Soc. , **107**:308

Tsuge A. Inoue H, Kasonri M. 1990. J. Mater. Sci. , **25**:2395

Virkar A V, Jackson T B, Culter R A. 1989. J. Am. Ceram. Soc. , **72**:2031

Westerville. 1991. The Am. Ceram. Soc. Inc. , **74**:1226

Westwood A D, Notis M R. 1991. J. Am. Ceram. Soc. , **74**:1226

Wus, Claussen N. 1991. J. Am. Ceram. Soc. , **74**:2460

Ning J H. 1995. Materials Letters, **24**:113

Yarbrough W A, et al. 1989. Surf. Coat Tech. , **39**:235

Zangvil A, Ruh M R. 1985. Mater. Sci. , **71**:159

第三章 材料的电学

人们在日常生活中就知道铜、铝等金属材料能导电,聚四氟乙烯、聚氯乙烯等高分子材料可作为电的绝缘材料,而硅、锗等又是半导体材料,这些现象都与不同材料具有不同的电学性质有关.

根据熟知的欧姆定律(Ohm Law) $I = \frac{U}{R}$, 可得到欧姆定律的微分形式

$$J = \sigma E \quad (3-1)$$

式中, J 为电流密度, E 为电场强度, σ 为材料的电导率, 其倒数为电阻率 $\rho = \frac{1}{\sigma}$. 在国际单位制中, J 的单位为安[培]/米² (A/m²), E 的单位为伏[特]/米 (V/m), 电导率的单位为欧[姆]⁻¹·米⁻¹ ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), 电阻率的单位为欧[姆]·米 ($\Omega \cdot \text{m}$).

材料的电阻率和电导率是材料的本征参数之一, 与几何尺寸无关, 电阻率 ρ 与电阻 R 、材料的截面积 S 和材料的长度 L 之间有关系式

$$\rho = \frac{RS}{L} \quad (3-2)$$

实际测量中, $\rho = \frac{RS}{L} = \frac{US}{IL}$, 式中的 U 和 I 分别为施加在材料长度 L 上的电压和流过截面积 S 的电流. 按照电阻率由大到小的顺序, 把材料分为介电(绝缘)体、半导体、导体和超导体.

3.1 金属的自由电子论

3.1.1 金属的自由电子气模型

材料在电场作用下能产生导电电流的原因是存在电荷的定向运动, 具体是通过电荷的载体(即载流子)的运动来实现的, 对于金属材料的电学性能, 可用金属自由电子气模型来解释, 该模型认为金属材料的原子失去价电子成为带正电的离子实, 而价电子在离子实的正电背景下能自由移动, 既满足电中性条件, 也不会因价电子间的库仑斥力而散开, 这种自由电子还服从泡利(Pauli)不相容原理, 其能量分布满足费米-狄拉克分布函数. 自由电子气模型也称为费米电子气模型.

根据上述自由移动的、无相互作用的、服从泡利不相容原理的自由电子气模型, 可以把金属材料中的多电子问题转化为单电子问题. 由于价电子在离子实和其它电子的势场中作相互独立的运动, 因此每个电子分别对应一个独立的薛定谔方

程

$$\nabla^2 \phi_k(\mathbf{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} [E(\mathbf{k}) - E_p] \phi_k(\mathbf{r}) = 0 \quad (3-3)$$

式中, $\phi(\mathbf{r})$ 为电子的波函数, $E(\mathbf{k})$ 为电子的总能量, E_p 为势场的势能. 又由于金属价电子是自由移动的, 材料内部的势场 E_p 应为常数, 可以取此常数 $E_p = 0$, 这样薛定谔方程成为

$$\nabla^2 \phi_k(\mathbf{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} E(\mathbf{k}) \phi_k(\mathbf{r}) = 0 \quad (3-4)$$

可解得价电子对应的波函数为

$$\phi_k(\mathbf{r}) = A e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (3-5)$$

式中, A 是归一化常数, \mathbf{k} 是波矢. 相应的价电子能量 $E(\mathbf{k})$ 为

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (3-6)$$

3.1.2 金属的电导率

由于金属中自由电子的量子化特征不明显, 可以用经典力学理论结合波粒二象性, 讨论金属材料的电导率 σ .

若金属材料中存在的电场强度为 E , 单位体积中的自由电子数为 n_e , 电子两次碰撞的平均自由时间为 τ , 电子的平均漂移速度为 v_d , 则价电子受到的作用力 f 为

$$f = m \frac{v_d}{\tau} = -eE \quad (3-7)$$

整理, 得

$$v_d = \frac{-e\tau E}{m} \quad (3-8)$$

从而有电流密度 j 为

$$j = -n_e \cdot e \cdot v_d = \frac{e^2 \cdot n_e \cdot \tau \cdot E}{m} \quad (3-9)$$

比较欧姆定律的微分形式 $j = \sigma E$, 则可得金属的电导率 σ 为

$$\sigma = \frac{e^2 \cdot n_e \cdot \tau}{m} \quad (3-10)$$

由于电阻率 $\rho = \frac{1}{\sigma}$, 则有

$$\rho = \frac{m}{e^2 \cdot n_e \cdot \tau} \quad (3-11)$$

考虑到 τ 是由电子与声子碰撞的 τ_s 和电子与杂质或缺陷碰撞的 τ_i 两部分组成, 且有

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_i} \quad (3-12)$$

又因 τ_s 与声子数目成反比,而声子数与温度成正比,则 τ_s 与温度 T 成反比;另因 τ_i 与 T 无关,从而电阻率成为

$$\rho = \rho_s(T) + \rho_i \quad (3-13)$$

由上式可知:金属材料的电阻率 ρ 与温度 T 成正比,温度高时金属材料的电阻大。

3.2 能带理论

金属的自由电子论虽然能解释金属的某些物理性质,但由于过于简化,而对晶体为什么有结合力,为什么有导体、半导体与绝缘体的区别不能说明.实际上,电子是在晶体中所有格点上的离子和其它所有电子产生的势场中运动,它的势能不能简单看成是常数,而是位置的周期函数.对于这样一个复杂的多体问题,企图计算其电子的波函数和能级问题是极为困难的,只能采取近似处理的办法来研究电子的状态,能带理论中采用“单电子近似法”来处理晶体中的电子能谱.单电子近似法假设:(1)固体中的原子核按一定的周期性固定排列在晶体中;(2)每个电子是在固定原子核势场及其它电子的平均势场中运动。

3.2.1 布洛赫定理

晶体中的电子是在一个周期性势场中运动,在一维情况下,这个势场的势能可表示为

$$E_p(x) = E_p(x+a) = E_p(x+2a) = \cdots = E_p(x+na) \quad (3-14)$$

式中, a 为晶格常数, n 为任意整数.因而在—维晶体中运动的电子应遵守下述定态薛定谔方程:

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - E_p(x)] \psi(x) = 0 \quad (3-15)$$

上式就是一维晶体中电子运动的基本方程。

布洛赫(Bloch)证明了这个方程的解具有下列形式:

$$\psi(x) = e^{ikx} \cdot f(x) \quad (3-16)$$

式中, $f(x)$ 是位置 x 的周期函数,与晶格和 $E_p(x)$ 的周期相同,即有

$$f(x) = f(x+a) = \cdots = f(x+na) \quad (3-17)$$

式中, n 为任意整数.所以,电子在周期势场中的波函数是受晶体周期势场影响的调幅波。

3.2.2 准自由电子近似的电子能谱

晶体中电子的能量可以通过所谓的“准自由电子近似法”来进行计算,该近似

法假设:晶体中电子近似于自由的,周期势场随空间位置的变化比较小,可以当作微扰来处理,这种假设适于原子间距较小的晶体的电子,或原子间距较大的晶体的外层电子,具体过程如下:

首先写出薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + E(x) \right] \psi_k(x) = E_k \psi_k(x) \quad (3-18)$$

式中,周期势能 $E(x) = E_0 + \sum_n V_n \cdot e^{i\frac{\pi n x}{a}} = E_0 + W(x)$, 并且有微扰 $W(x) \ll E_0$ (“单电子近似法”的假设条件), 对应的波函数为 $\psi_k(x) = \psi_k^{(0)}(x) + \psi_k^{(1)}(x) + \psi_k^{(2)}(x) + \dots$, 对应的能量为 $E_k = E_k^{(0)} + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} + \dots$.

令 $E_0 = 0$, 则得零级近似的薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_k^{(0)}(x) = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)}(x) \quad (3-19)$$

其解为

$$\left. \begin{aligned} \psi_k^{(0)}(x) &= \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \\ E_k^{(0)} &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \end{aligned} \right\} \quad (3-20)$$

计入微扰对应的能量

$$\left. \begin{aligned} E_k^{(1)} &= H'_{kk} = \int \psi_k^{(0)*}(x) W(x) \psi_k^{(0)}(x) dx = 0 \\ E_k^{(2)} &= \sum_{k'}' \frac{|H'_{kk'}|^2}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}} = \sum_n' \frac{2m |V_n|^2}{(\hbar k)^2 - \hbar^2 \left(k - \frac{2\pi n}{a} \right)^2} \end{aligned} \right\} \quad (3-21)$$

$$\text{其中, } H'_{kk'} = \frac{1}{L} \int_0^L e^{-ikx} \left(\sum_n V_n e^{i\frac{2\pi n x}{a}} \right) e^{ik'x} dx = \begin{cases} V_n, & k' = k - \frac{2\pi n}{a} \\ 0, & k' \neq k - \frac{2\pi n}{a} \end{cases}$$

所以,二级近似得到的电子能量 E_k 为

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \sum_n' \frac{2m |V_n|^2}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 \left(k - \frac{2\pi n}{a} \right)^2} \quad (3-22)$$

当 $k = \pm \frac{\pi n}{a}$ 时,原子对电子的散射很强,不能当作微扰处理,可把零级近似的波函数线性组合成

$$\psi^{(0)}(x) = A\psi_k^{(0)}(x) + B\psi_{k'}^{(0)}(x) \quad (3-23)$$

对应薛定谔方程成为

$$(\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}') \phi_k^{(0)}(x) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)}) \phi_k^{(0)}(x) \quad (3-24)$$

可得

$$E^{(1)} = \pm |V_n| \quad (\text{此时简并消除})$$

由此可得禁带宽度 $E_g = 2|V_n|$

在 $k = \frac{n\pi}{a}(1 \pm \Delta)$ 处(其中增量 $\Delta > 0$)

对应能量为

$$E_n = T_n(1 + \Delta^2) \pm \sqrt{|V_n|^2 + 4T_n^2\Delta^2} \quad (3-25)$$

式中, $T_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2$.

整个 $E-k$ 关系如图 3.1 所示. 可知, 晶体中电子的 $E-k$ 关系与自由电子的情形类似, 基本上呈抛物线形, 但在 $k = \pm \frac{n\pi}{a} (n=1, 2, 3, \dots)$ 处, 能量 E 不连续, 发生突变. 从而形成电子能够占据的能量区域(称为“允带”, 也称“布里渊区”)和不允许电子占据的能量区域(称为“禁带”), 允带中的能级不是连续的, 而是能级的间隔与禁带相比小得多, 故可视为准连续的.

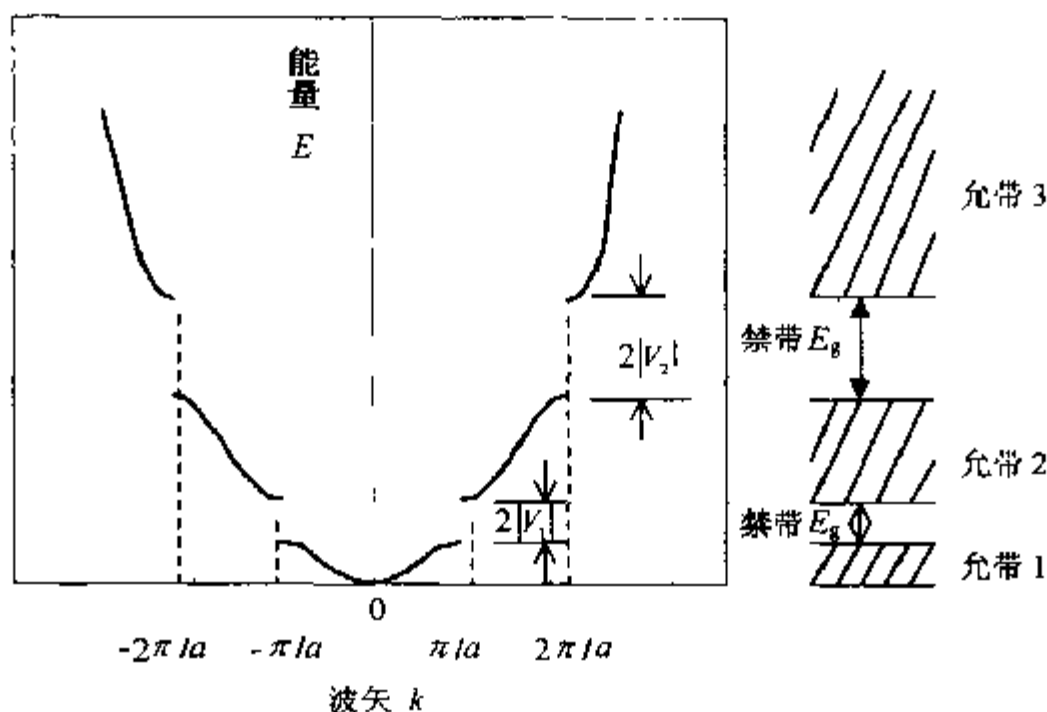


图 3.1 材料中电子的能量与波矢的关系($E-k$ 曲线)

3.2.3 导体、半导体与介电体的区别

根据上述的能带理论, 就可以比较满意地说明材料之所以有导体、半导体与绝缘体(又称为介电体)之别. 如图 3.2 所示, 图中(a)表示电子全部填满到某个允带, 而其上面的允带则完全空着(没有电子), 填满电子的允带称为“满带”, 完全没有

电子的允带称为“空带”,具有这种能带结构的固体称为“绝缘体”(如:S,H,C等固体);图中(b)表示能带结构与绝缘体相似,不同点仅在于禁带宽度 E_g 较窄,(一般来说,半导体的 E_g 约为 1 eV,绝缘体的 E_g 约为 6 eV),因而,在不很高的温度下,满带中的部分电子受热运动的影响,能够被热激发而越过禁带,进入到上面的空带中去而形成自由电子,从而产生导电能力.温度越高,电子越过禁带的机会越多,因而材料导电能力越强.当满带中的电子越过禁带而进入上面的空带中的同时,就在下面的满带中产生一个空的能级位置(称为“空穴”),使满带中其它较高能级的电子可以跃迁到这个空穴来,因而使该满带中的电子也能够参与导电.因为在外加电场时,空穴沿着与电子相反的方向移动,相当于正电荷的移动,它形成的电流称为“空穴电流”;图中(c)表示满带上面的允带不是全部空着,而是有一部分能级被电子填充,另一部分能级空着,这种允带称为“导带”,有外加电场时导带中的电子便能跳到能量较高的能级上形成电流,称这种材料为“导体”.

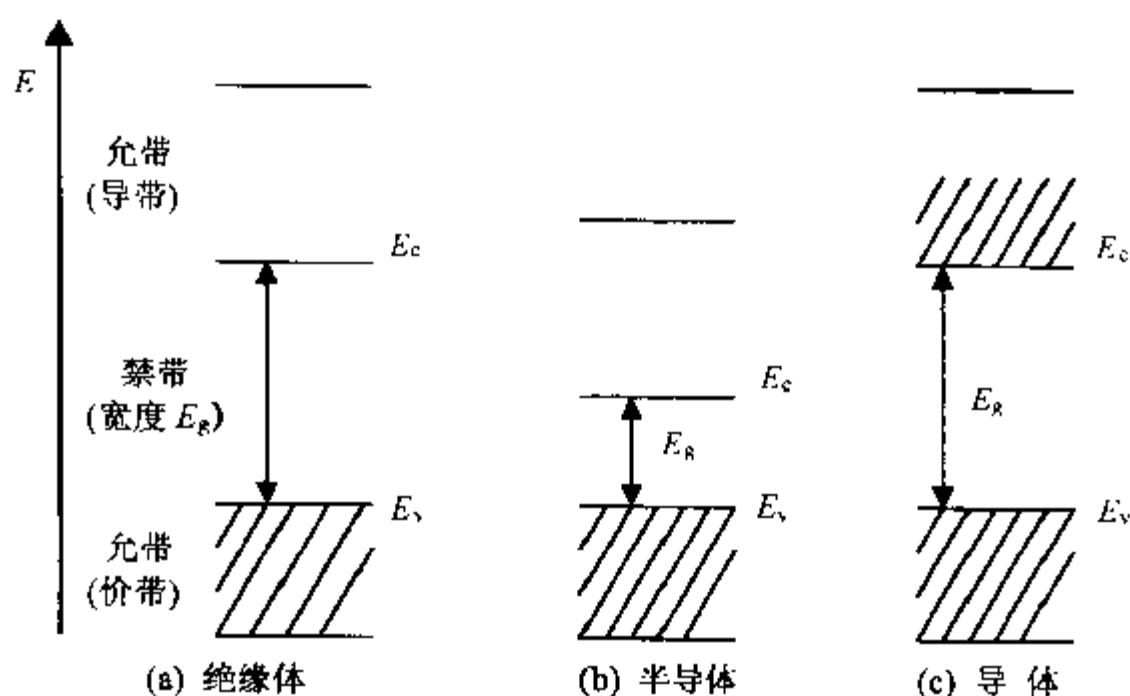


图 3.2 材料中绝缘体、半导体与导体的能带区分

3.3 材料的电导

由欧姆定律的微分形式 $J = \sigma E$,可知电导率 σ 是反映材料导电本领的重要本征参数,它与材料内的所有载流子浓度 n (或 p)和迁移率 μ (指载流子在单位电场中的迁移速度)有如下关系式:

$$\sigma = \sum_i n_i q_i \mu_i \quad (3-26)$$

式中, q_i 为第 i 种载流子的电荷量,求和号表示对材料中所有载流子求和,共同对电导率有贡献.可见,能从微观量 n 和 μ 来研究材料的导电性质.

3.3.1 电子型电导

对于像硅、锗和砷化镓等晶态半导体材料以及许多导体材料,其导电的载流子主要是电子或空穴(即电子空位),具有电子型电导,其特征是具有“霍尔效应”,下面以晶态半导体材料为例进行讨论.

1. 霍尔效应

在一块长方形的半导体样品中,沿 x 方向通以电流(电流密度为 J_x),同时在 z 方向加上磁场(磁感应强度为 B_z),则在 y 方向的两边就会产生一个电位差(横向电场 E_y),这种现象称为“霍尔效应”,且有关系式

$$E_y = R_H J_x B_z \quad (3-27)$$

式中的霍尔系数 R_H 是反映一种材料的霍尔效应显著与否的物理量.

为了说明霍尔效应的原因,假设样品的温度是均匀的,并且不考虑载流子的统计分布问题,即认为所有的载流子都具有相同的速度,图 3.3 为产生霍尔效应的示意图.

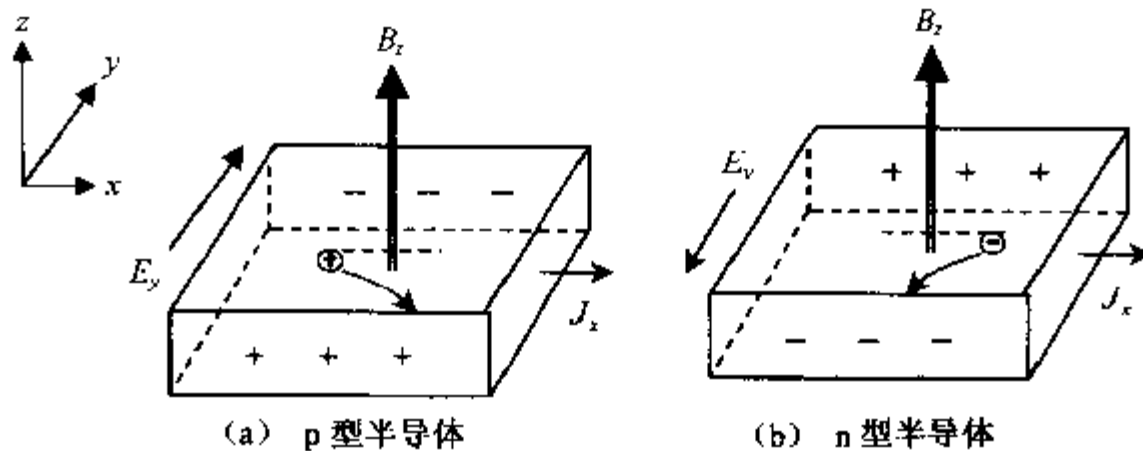


图 3.3 Hall 效应示意图

对于 p 型半导体,当沿 x 方向施加电场 E_x 时,空穴在电场力作用下沿 x 方向以速度 v_x 运动,同时在垂直电场 B_z 产生洛伦兹力的作用而向 $-y$ 方向偏转,产生横向电荷积累,由其产生“霍尔电场” E_y ,稳定时有关系式

$$q E_y - q v_x B_z = 0 \quad (3-28)$$

$$E_y = v_x B_z = \frac{J_x}{pq} B_z \quad (3-29)$$

与式(3-27)比较,得 p 型半导体的霍尔系数

$$R_H = \frac{1}{pq} > 0 \quad (3-30)$$

同理,可得 n 型半导体的霍尔系数

$$R_H = -\frac{1}{nq} < 0 \quad (3-31)$$

可知,霍尔系数只与材料的载流子种类和浓度有关,利用霍尔效应制得的电子器件称为“霍尔器件”,广泛用于测量技术、自动控制及信息处理等。

在与电流垂直的方向加磁场后,进一步研究发现,沿外电场方向的电流密度有所降低,这种由于磁场的存在导致半导体电阻增大的现象,称为“磁阻效应”,具体又可分为“物理磁阻效应”(材料的电阻率随磁场而变化)和“几何效应”(元件的电阻随磁场而变化)。

物理磁阻效应的产生是由于载流子速度的统计分布引起的。若对于某种速度的电子,霍尔电场的作用正好等于磁场的偏转作用,则小于此速度的电子沿霍尔电场方向偏转,从而减小沿电场方向的电流密度,等价增大了电阻率,因而这个效应也称为“磁电阻效应”;而对几何磁阻效应,则由于霍尔效应的存在,使得电流的实际路径增大,等价于电阻增大了。

2. 半导体中的杂质和缺陷

根据“能带理论”,半导体中的电子处在能带中允带内的一系列能级上,而不可能出现在禁带中,这是理想情况,实际情况并非如此,总是存在着偏离理想情况的各种复杂现象,原因是:第一,原子并不是静止在具有严格周期性的晶格的格点上,而是在其平衡位置附近热振动;第二,实际应用的半导体材料并不是绝对纯净的,而是含有若干杂质(如:硅的原子密度为 5×10^{22} 个/cm³,硅材料提纯到杂质含量仅有 10^{-9} 时,每立方厘米中仍含有 10^{14} 个杂质原子);第三,实际半导体材料的结构并不是完整无缺的,而是存在着各种形式的缺陷(如:空位、间隙原子、位错、层错等)。这些杂质和缺陷的存在,会使严格周期性排列的原子产生的周期性势场受到破坏,从而有可能在禁带中引入允许电子所具有的能量状态(即能级),这种禁带中的能级对半导体材料的性质起着重要的影响。这是由于杂质中的电子容易脱离其原子的束缚而成为导电电子,其电离能往往比禁带宽度 E_g 小得多(如杂质 As, Sb, P 在 Si 中的电离能分别为 0.049 eV, 0.039 eV 和 0.044 eV,这小于 Si 的 $E_g = 1.12$ eV)。

V 族杂质在硅、锗中电离时,能够施放电子而产生导电电子并形成正电中心,称它们为“施主杂质”或“n 型杂质”,它们释放电子的过程叫做“施主电离”,施主杂质未电离时是中性的,称为“束缚态”或“中性态”,电离后成为正电中心,称为“施主离化态”。主要依靠导带电子导电的半导体称为“电子型半导体”或“n 型半导体”。

周期表中的 VI 族元素 S, Se, Te 等渗入 III-V 族化合物半导体(如 GaAs, InSb, GaP 等)中,由于它们与其中的 V 族元素性质相近,常取代 V 族原子,表现为施主杂质性质,并引入施主能级,也形成 n 型半导体。

相反地,Ⅲ族杂质在Si,Ge中能够接受电子而产生导电空穴,并形成负电中心,称它们为“受主杂质”或“p型杂质”,空穴挣脱受主杂质束缚的过程称为“受主电离”受主杂质未电离时是电中性的,称为“束缚态”或“中性态”,电离后成为负电中心,称为“受主离化态”主要依靠空穴导电的半导体称为“空穴型半导体”或“p型半导体”.在Ⅲ-V族化合物中渗入Ⅱ_B族杂质时,也可获得“p型半导体”.

当受主能级很接近价带顶,而施主能级很接近导带底时,这些杂质就称为“浅能级杂质”.在室温下晶格热振动的平均能量约为0.039 eV,这些能量可以传递给电子时,就足以使浅能级杂质电离成为离化态,如硅在室温下的本征载流子(纯净半导体本身固有的热激发产生的载流子)浓度只有 $10^{10}/\text{cm}^3$,但如果加入0.0001%的V族杂质时,该杂质电离产生的载流子浓度却有 $10^{16}/\text{cm}^3$,两者相差 10^6 倍.

当施主和受主杂质同时存在时,半导体的导电类型决定于浓度大的那种杂质,这种由于施主杂质和受主杂质的部分相互抵消而使载流子浓度降低的作用称为“杂质的补偿作用”.制造二极管和三极管时,正是利用杂质的补偿作用来实现的,即在一种类型的半导体中用扩散的方法渗入另种类型的杂质,使一块半导体的不同区域具有不同的导电类型,从而形成pn结.

除了浅能级杂质外,还有深能级杂质(如金、铜、锌、镍等),把它们渗入硅、锗后,在禁带中就引入较深的能级,即施主能级距导带底较远,受主能级距价带顶较远.由于在一般情况下深能级杂质的含量较少、能级较深,室温下一般不能离化,因此除起一定的补偿作用外,并不能像浅能级杂质那样对载流子的浓度和导电类型有决定性的作用,但对于载流子的复合作用比浅能级杂质强,故深能级杂质也称为“复合中心”,金是一种典型的复合中心,在制造高速开关器件时,常有意地渗入金以提高器件的速度.

不仅像上述那样渗入杂质能对半导体的性能产生重大影响,例如,当单晶半导体硅中存在空位缺陷时(如图3.4所示),可知空位邻近有四个原子,每个原子各有一个不成对的电子,成为不饱和的共价键,这些键倾向于接受电子,因此空位表现出受主作用.相反地,对于间隙硅原子却有四个可以失去的未形成共价键的电子,表现出施主作用.又如:对于离子晶体MX存在空位时(如图3.5所示),M,X分别表示电负性小和大的原子,则正离子空位 V_m 是受主,负离子空位 V_x 是施主,X为间隙原子时为受主,在这类离子晶体中,成分偏离正常化学计量比时也产生缺陷,如M偏少则产生正离子空位 V_m .

当在半导体晶体中同时存在某些杂质和缺陷时,由于缺陷和杂质之间的相互作用,又会形成更为复杂的晶格缺陷,也在禁带中引入能级,起施主、受主、复合中心等作用.

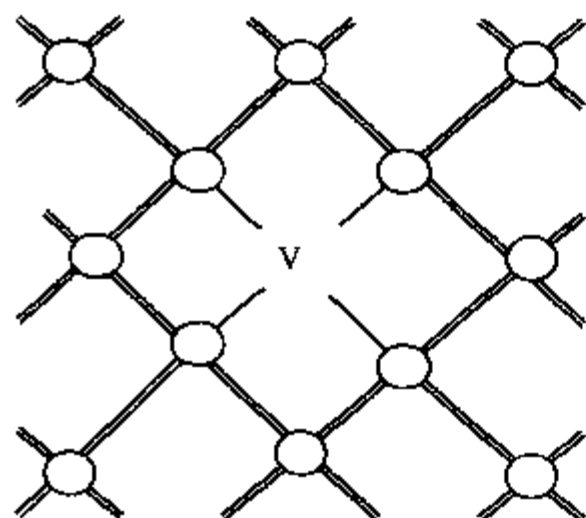


图 3.4 单晶材料存在空位缺陷情形

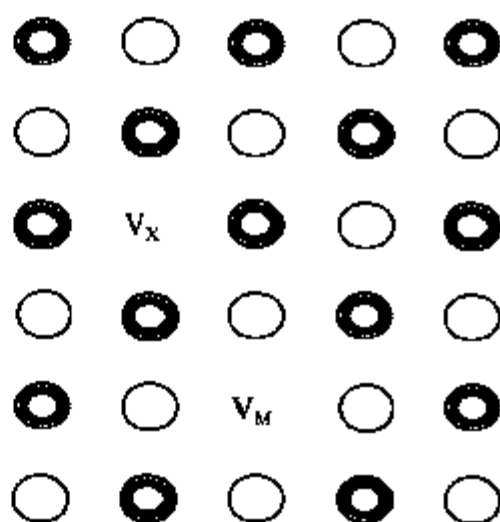


图 3.5 离子晶体 MX 的空位缺陷

3. 半导体的载流子浓度

通常把服从玻尔兹曼统计规律的电子系统称为“非简并系统”，而服从费米-狄拉克统计规律的电子系统称为“简并系统”。但电子系统满足 $E - E_F \gg kT$ 时，简并系统就过渡为非简并系统，相应的半导体称为“非简并半导体”，服从玻尔兹曼统计规律，分布函数为

$$f_B(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \approx e^{-(E-E_F)/kT}$$

对于实际的半导体硅，在其导带底附近，等能面是旋转椭球面，对应的量子态密度(能带中能量 E 附近单位能量间隔内的量子态数)为

$$g_c(E) = 4\pi V \left(\frac{2m_{dn}}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} \quad (3-32)$$

式中， V 为晶体体积， m_{dn} 为导带电子状态密度的有效质量， E_c 为导带底的能量值。因此，导带中的电子数为

$$\begin{aligned} N &= \int dN = \int f_B(E) g_c(E) dE \\ &= \int 4\pi V \left(\frac{2m_{dn}}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{E-E_F}{kT}} \cdot (E - E_c)^{1/2} dE \\ &= V \cdot N_c \cdot e^{-(E_c - E_F)/kT} \end{aligned} \quad (3-33)$$

式中， $N_c = 2(\pi m_{dn} kT)^{3/2} / \hbar^3$ ，则热平衡下非简并半导体在导带中的载流子浓度为

$$n_o = \frac{N}{V} = N_c e^{-(E_c - E_F)/kT} \quad (3-34)$$

类似地，热平衡下非简并半导体在价带中的载流子浓度为

$$p_o = N_v \cdot e^{-(E_F - E_v)/kT} \quad (3-35)$$

式中， $N_v = 2(2\pi m_{dp} kT)^{3/2} / \hbar^3$ 为价带有效能级密度， E_v 为价带顶的能量值。

由式(3-34)和式(3-35)可知:导带中电子浓度 n_o 和价带中空穴浓度 p_o 随着温度 T 和费米能级 E_F 的不同而变化. 其中温度的影响,一方面来源于 N_c 和 N_v ,另一方面来自玻尔兹曼分布函数中的指数部分随温度的迅速变化,另外费米能级也与温度及半导体中所含杂质情况密切相关.

将式(3-34)和式(3-35)相乘,得到

$$n_o p_o = N_c N_v e^{\frac{E_v - E_c}{kT}} = N_c N_v e^{-\frac{E_g}{kT}} \quad (3-36)$$

可见,电子和空穴浓度的乘积 $n_o p_o$ 与费米能级 E_F 和所含杂质均无关,只决定于温度 T . 这个关系式不论是本征半导体还是杂质半导体,只要是在热平衡状态下的非简并半导体,都普遍适用.

本征是指半导体本身的特征,实际的半导体总含有或多或少的杂质,但当杂质浓度很小或者温度足够高时,由价带到导带的本征激发所产生的载流子可超过杂质电离产生的载流子,这时载流子浓度主要由半导体本征性质所决定,而杂质影响可忽略不计,也称这种半导体为本征半导体.

对本征激发来说,导带中每产生一个电子,价带中也产生一个空穴,即

$$n_o = p_o \quad (3-37)$$

这就是“本征半导体的电中性条件”. 将式(3-34)和式(3-35)代入式(3-37),有

$$N_c \cdot e^{-(E_c - E_F)/kT} = N_v \cdot e^{-(E_F - E_v)/kT}$$

取对数,解得本征费米能级 E_i 为

$$E_i = E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{1}{2} kT \ln \left(\frac{N_v}{N_c} \right) \quad (3-38)$$

将 N_c 和 N_v 的表达式代入上式得

$$E_i = E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3kT}{2} \ln \left(\frac{m_{dp}}{m_{dn}} \right) \quad (3-39)$$

根据实测有效质量 m_{dp} 和 m_{dn} , 可知室温下本征半导体的费米能级 E_i 基本上在禁带中线处.

将式(3-38)代入 n_o 和 p_o 的表达式,得本征半导体的载流子浓度为

$$n_i = n_o = p_o = (N_c N_v)^{1/2} \cdot e^{-E_g/2kT} \quad (3-40)$$

式中, $E_g = E_c - E_v$ 为禁带宽度. 从上式可知:本征载流子浓度 n_i 随温度 T 升高呈指数增大, n_i 随禁带宽度 E_g 呈指数减少.

将式(3-40)和式(3-36)比较,可得

$$n_o p_o = n_i^2 \quad (3-41)$$

上式说明:任何非简并半导体中两种载流子浓度的乘积就等于本征载流子浓度的平方,而与杂质无关.

在室温下 ($T = 300 \text{ K}$), 锗、硅和砷化镓的禁带宽度 E_g 分别为 0.67eV , 1.12eV 和 1.43eV , 本征载流子浓度 n_i 分别为 $2.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $1.3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 和 $1.1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ 硅原子的密度为 $5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, 当杂质的浓度小于本征载流子的浓度时才能显示本征半导体特性, 故对于硅材料的杂质原子与总原子数之比应小于

$$\frac{1.3 \times 10^{10}}{5 \times 10^{22}} = 2.6 \times 10^{-13}$$

可见, 硅的纯度应当大于

$$100 \% - 2.6 \times 10^{-13} = 99.999999999974 \%$$

即要求达到所谓“12 个 9”的纯度。

同样, 在室温下为使锗表现出本征特性, 则要求杂质含量低于 10^{-9} , 达到所谓“9 个 9”的纯度, 而砷化镓则要达到“15 个 9”的纯度。

杂质半导体的杂质能级被电子或空穴占据的情况与允带中的能级有区别: 在允带中的能级可以容纳自旋方向相反的两个电子, 而施主(或受主)杂质能级上, 只可能有如下两种情况:

- (1) 中性施主(或受主)被一个电子(或空穴)占据;
- (2) 电离施主(或受主)没有被电子(或空穴)占据。

由统计力学可知, 电子占据施主能级的概率为

$$f(E_D) = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} e^{(E_D - E_F)/kT}} \quad (3-42)$$

空穴占据受主能级的概率为

$$f(E_A) = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} e^{(E_F - E_A)/kT}} \quad (3-43)$$

式中, k 为玻尔兹曼常量, T 为绝对温度, E_F 为费米能级, E_D 和 E_A 分别为施主能级和受主能级。

由于在非简并情况下, 各施主杂质原子和各受主杂质原子的能级分别对应于能量为 E_D 和 E_A 的孤立能级, 即在单位体积的半导体中, 有 N_D (或 N_A) 个状态对应于同一能级 E_D (或 E_A), 所以施主浓度 N_D 和受主浓度 N_A 就是杂质的有效量子态密度, 则施主能级上的电子浓度 n_D 为

$$n_D = N_D \cdot f(E_D) = \frac{N_D}{1 + \frac{1}{2} e^{(E_D - E_F)/kT}} \quad (3-44)$$

受主能级上的空穴浓度 p_A 为

$$p_A = N_A \cdot f(E_A) = \frac{N_A}{1 + \frac{1}{2} e^{(E_F - E_A)/kT}} \quad (3-45)$$

而电离的施主浓度 n_D^+ 为

$$n_D^+ = N_D - n_D = N_D[1 - f(E_D)] = \frac{N_D}{1 + 2e^{-(E_D - E_F)/kT}} \quad (3-46)$$

电离的受主浓度 p_A 为

$$p_A = N_A - p_A = N_A[1 - f(E_A)] = \frac{N_A}{1 + 2e^{-(E_F - E_A)/kT}} \quad (3-47)$$

由式(3-46)可知:当 $(E_D - E_F) \gg kT$ 时, $n_D \approx 0$, $n_D^+ \approx N_D$, 即当费米能级 E_F 远在 E_D 之下时, 可以认为施主杂质几乎全部电离; 反之, 当 $(E_D - E_F) \ll kT$ 时, $n_D \approx N_D$, $n_D^+ \approx 0$, 即当 E_F 远在 E_D 之上时, 施主杂质几乎没有电离; 当 E_F 和 E_D 重合时, $n_D = \frac{2}{3}N_D$, $n_D^+ = \frac{1}{3}N_D$, 即施主杂质有三分之一电离, 还有三分之二未电离. 同理, 对于只含有受主杂质的 p 型半导体也可作类似的讨论.

下面讨论只含有一种施主杂质的 n 型半导体的情形. 设施主杂质浓度为 N_D , 在某一温度下导带的电子浓度为 n_o , 价带的空穴浓度为 p_o , 施主杂质电离后给导带提供了电子, 本身也成为带有正电荷 $+q$ 的电离施主, 其浓度为 n_D^+ , 整个半导体是电中性的, 其电中性条件为

$$qn_o = qn_D^+ + qp_o$$

即

$$n_o = n_D^+ + p_o \quad (3-48)$$

将 n_o , n_D^+ 和 p_o 的表达式代入上式, 得

$$N_c \cdot e^{-(E_c - E_F)/kT} = N_v \cdot e^{(E_F - E_v)/kT} + \frac{N_D}{1 + 2e^{-(E_D - E_F)/kT}} \quad (3-49)$$

式中, 当温度 T 一定时, 除 E_F 外, 其余各量均已知, 原则上可以确定 E_F , 但要从上式求出 E_F 的一般解析式比较困难, 相应求出杂质半导体的载流子浓度就变得很复杂. 下面分成两个不同的温度区间, 将上述方程加以简化求解. 原因是在杂质半导体中, 杂质电离能比禁带宽度小得多, 因而在低温区间以电离杂质导电为主, 本征激发可忽略不计, 而在温度达到杂质全部电离以后, 杂质电离提供的载流子已恒定, 此时主要考虑本征激发随温度的变化问题.

在低温区间, 忽略本征激发, 仅考虑杂质电离, 此时电中性条件式(3-48)变为

$$n_o = n_D^+ \quad (3-50)$$

代入 n_o 和 n_D^+ 的表达式, 可解得

$$E_F = E_D + kT \ln \frac{\left(1 + \frac{8N_D}{N_c} \cdot e^{\Delta E_D/kT}\right)^{1/2} - 1}{4} \quad (3-51)$$

$$n_o = n_D^+ = \frac{2N_D}{1 + \left(\frac{8N_D}{N_c} \cdot e^{\Delta E_D/kT} \right)^{1/2}} \quad (3-52)$$

式中, $\Delta E_D = E_c - E_D$ 为施主电离能. 当温度 T 很低时, $\Delta E_D \gg kT$, 则式(3-51)和式(3-52)变为

$$E_F = \frac{1}{2}(E_c + E_D) + \frac{RT}{2} \ln \left(\frac{N_D}{2N_c} \right) \quad (3-53)$$

$$n_o = \left(\frac{N_D N_c}{2} \right)^{1/2} \cdot e^{-\Delta E_D/2kT} \quad (3-54)$$

即在 T 趋于绝对零度时, E_F 在导带底与施主能级的中间: $E_F = \frac{1}{2}(E_c + E_D)$; 而随着温度的升高, 导带电子浓度 n_o 也呈指数上升. 当温度较高以至 $\Delta E_D \ll kT$ 时, 式(3-51)和式(3-52)变为

$$E_F = E_c + kT \ln \left(\frac{N_D}{N_c} \right) \quad (3-55)$$

$$n_o = N_D \quad (3-56)$$

即此时杂质全部电离, 导带电子浓度等于施主杂质浓度, 并与温度无关(此时称为“杂质饱和电离”).

在杂质饱和电离后的较高温度区间, 要同时考虑饱和电离和本征激发提供的载流子, 联立式(3-41)和式(3-48), 解得导带电子浓度 n_o 和价带空穴浓度 p_o 为

$$n_o = \frac{N_D + \sqrt{N_D^2 + 4n_i^2}}{2} \quad (\text{多子}) \quad (3-57)$$

$$p_o = \frac{2n_i^2}{N_D + \sqrt{N_D^2 + 4n_i^2}} \quad (\text{少子}) \quad (3-58)$$

当温度较低时(对应饱和电离区域), $n_i \ll N_D$, 上两式简化为

$$n_o = N_D + \frac{n_i^2}{N_D} \approx N_D \quad (\text{多子}) \quad (3-59)$$

$$p_o = \frac{n_i^2}{N_D} \quad (\text{少子}) \quad (3-60)$$

而当温度很高时, $n_i \gg N_D$, 此时本征激发占主导作用, 可忽略 N_D 的贡献, 式(3-57)和式(3-58)变为

$$n_o = p_o = n_i = (N_c N_v)^{1/2} \cdot e^{-E_g/kT} \quad (3-61)$$

达到这种本征激发区域以后, 虽然是杂质半导体, 费米能级 E_F 也变到与本征费米能级 E_i 重合, 载流子浓度按本征规律随温度呈指数增大.

对于只含有一种受主杂质的 p 型半导体, 可按上述类似方法讨论.

对于同时含有施主和受主两类杂质的半导体,由于受主能级比施主能级低得多,施主上的电子首先要去填充受主能级,从而减弱了施主向导带提供电子的能力和受主向价带提供空穴的能力,这种不同类型的杂质相互抵消而使半导体的导电能力减弱的现象,称为“杂质的补偿”.如果施主杂质浓度 N_D 大于受主杂质浓度 N_A ,则为含有受主杂质的 n 型半导体;相反,若 $N_A > N_D$,则为含有施主杂质的 p 型半导体;若 $N_A \approx N_D$,则为重补偿,该半导体表现本征性质.

当杂质半导体渗入的杂质浓度很高时,费米能级 E_F 可能进入导带或价带,这时不能采用玻尔兹曼分布函数,而必须用费米-狄拉克分布函数,这种情况称为“载流子的简并化”,对应的半导体称为“简并半导体”.具体的区分标准为

当 $E_c - E_F > 2kT$ 或 $E_F - E_v > 2kT$ 时,非简并;

当 $0 < E_c - E_F \leq 2kT$ 或 $0 < E_F - E_v \leq 2kT$ 时,弱简并;

当 $E_c - E_F \leq 0$ 或 $E_F - E_v \leq 0$ 时,简并.

若以 $E_c - E_F = 0$ 作简并化条件,则此时电离施主浓度 n_D^+ 为

$$n_D^+ = \frac{N_D}{1 + 2e^{\Delta E_D/kT}}$$

室温时,对掺磷的 n 型硅, $n_D^+ = 1.083N_D$; 对掺磷的 n 型锗, $n_D^+ = 0.239N_D$. 因此硅中施主杂质只有 8.3% 是电离了的,这时 $N_D = 2.3 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, 则导带电子浓度 $n_o = n_D^+ = 0.239 N_D = 1.9 \times 10^{19}/\text{cm}^3$. 对于简并的 p 型半导体可作同样讨论,也表明受主杂质是没有充分电离的.

在非简并半导体中,杂质浓度不大,杂质间距离较远,相互作用可忽略,被杂质束缚的电子在杂质原子之间没有共有化运动,因此形成孤立的杂质能级;但在重掺杂的简并半导体中杂质间距离较小,杂质电子有可能在杂质原子间产生共有化运动,从而使孤立的杂质能级扩展为能带(称为“杂质能带”),杂质能带中的杂质电子,可以通过在杂质原子间的共有化运动参加导电(称为“杂质带导电”).

由于杂质浓度增加,杂质能级展宽为杂质能带,使得禁带宽度和杂质电离相对减小,如硅半导体中掺入硼杂质的电离能 ΔE_A 与杂质浓度 N_A 的关系式为

$$\Delta E_A = (0.084 - 4.3 \times 10^{-8} N_A^{1/3}) \text{ eV} \quad (3-62)$$

当硼的浓度为 $10^{19}/\text{cm}^3$ 时, $\Delta E_A \approx 0$, 这表示杂质能带与导带底重叠了,这时在低温和常温范围内,半导体与金属的性质很类似,产生载流子不需要一个激发过程,因此载流子浓度和电导率随温度的变化不明显,基本上保持为一个常数,但载流子浓度比较高,电阻率比较低,当温度达到本征激发范围时,载流子浓度的电导率才开始迅速增大,这时才出现半导体性质,这种较强的简并导体称为“半金属”或“强杂质金属”.

4. 半导体的迁移率

由上面的讨论可知,半导体的电导率决定于它的载流子浓度和迁移率,关于载

流子浓度的问题,已在上面讨论过,在这里主要讨论迁移率的问题,而载流子的迁移率与其在物体中的运动状况有关,主要与载流子在运动中受到的阻碍(称为“散射”)有关。

引起散射的根本原因是半导体内周期性势场受到破坏,即在实际半导体内除了周期性势场 V_0 外,还有由于晶格原子热振动以及杂质离子和晶格缺陷引起的附加势场 ΔV ,该 ΔV 会使能带中的电子在不同 k 状态间发生跃迁,即电子在运动过程中遭到了散射。下面具体讨论引起散射的几种类型。

(1) 电离杂质的散射

半导体中总有一定量的杂质,施主杂质电离后变成带正电的离子,受主杂质电离后变成带负电的离子,在电离施主或受主周围形成一个库仑场,这就是使载流子散射的附加势场。常以散射概率 P 来描述散射的强弱,它代表在单位时间内一个载流子受到散射的次数。经过详细的理论推导,可得电离杂质散射概率 P_i 与电离杂质浓度 N_i 以及温度 T 的关系为

$$P_i \propto N_i T^{-3/2} \quad (3-63)$$

即电离杂质浓度越高,载流子遇到散射的机会越多,温度越高,载流子热运动平均速度越大,不易被散射。

(2) 晶格热振动的散射

从原子热振动的方式来看,存在声学波和光学波两类,声学波代表相邻两个原子位移方向相同的振动,而光学波代表相邻两个原子位移方向相反的振动。这两类格波按其原子振动方向与格波传播方向之间的关系,又可再分为两个横波(其振动方向与波传播方向垂直)和一个纵波(其振动方向与波传播方向平行)。

对于硅、锗晶体中只有纵声学波方式的晶格热振动才对载流子的散射起重要作用。纵声学波造成晶体体积的局部压缩或膨胀,引起禁带宽度相应地变宽或变窄,导带底和价带顶上下起伏。这就产生了附加势能 ΔE_c 或 ΔE_v ,破坏了原有势场的严格周期性,产生附加作用力,从而使载流子受到散射,理论分析表明,纵声学波对导带电子的散射概率 P_s 与温度 T 的关系为

$$P_s \propto T^{3/2} \quad (3-64)$$

显然随着温度的上升,晶格振动变激烈,附加势能变大,对电子的散射概率也变大。

对于诸如硫化铅等离子性半导体,虽然上述纵声学波散射起一定作用,但更主要的还是纵光学波散射,在离子性半导体中的纵光学波方式的晶格振动中,相邻原子分别带正、负电荷并向相反方向振动,带正电原子的密区与另一带负电原子的疏区相重合,形成带正电区域;而带负电原子的密区与另一带正电原子的疏区相重合,形成带负电区域。这样就在离子晶体中形成互相间隔的带正电荷和带负电荷的区域,引起显著的电极化,这些正负空间电荷的极化电场对载流子形成静电作用力,引起附加势场,产生较强的散射作用。理论分析表明,离子晶体中纵光学波对载

流子的散射概率 P_o 与温度 T 的关系为

$$P_o \propto \frac{1}{e^{h\nu_e/kT} - 1} \quad (3-65)$$

式中, ν_e 为纵光学波的振动频率, $h\nu_e$ 为对应的声子能量. 温度越高, 晶格振动越激烈, 电极化效应越强, 散射概率也就越大.

(3) 其它因素引起的散射

在低温下没有充分电离的杂质呈中性, 对周期性势场有一定的微扰作用, 产生一个附加势场, 有一定的散射作用. 在刃型位错的刃口上的原子共价键不饱和, 易俘获电子成为受主中心, 在 n 型材料中, 俘获电子的位错线成为一串负电中心, 在其周围则形成一圆柱形正空间电荷区, 从而使载流子遇到散射. 此外, 载流子之间也有散射作用, 但这种散射仅在强简并时才显著.

迁移率是表征载流子在材料中运动难易程度的物理量, 载流子遇到散射的作用强, 迁移率就小; 散射弱, 迁移率就大.

为了得到迁移率与杂质浓度和温度的关系, 这里先引入“平均自由时间”、“平均漂移速度”和“散射概率”.

设有 N_0 个电子在 $t = 0$ 时间向某一方向运动, 在运动过程中有的很快遇到散射, 有的尚未遇到散射. 用 $N(t)$ 表示在 t 时刻尚未遇到散射的电子数; 再过很短的时间 Δt , 又有一部分电子遇到散射, 由于 Δt 很小, 可认为散射是匀速的, 根据散射概率 P 的定义, 在 $t \sim t + \Delta t$ 时间内遇到散射的电子数为

$$N(t) \cdot P \cdot \Delta t \quad (3-66)$$

在 $t + \Delta t$ 时刻尚未遇到散射的电子数为 $N(t + \Delta t)$, 则

$$N(t) - N(t + \Delta t) = N(t) \cdot P \cdot \Delta t \quad (3-67)$$

当 Δt 很小时, 可以写为

$$\frac{dN(t)}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{N(t + \Delta t) - N(t)}{\Delta t} = -P \cdot N(t)$$

上式的解为

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-Pt} \quad (3-68)$$

式中, N_0 是在 $t = 0$ 时刻未遇到散射的电子数. 在 $t \sim t + dt$ 时间内遇到散射的所有电子的自由时间均为 t , 则这些电子的总自由时间为

$$t \cdot N_0 \cdot e^{-Pt} \cdot P \cdot dt \quad (3-69)$$

对所有时间积分, 就得到 N_0 个电子的自由时间的总和, 再除以 N_0 便得“平均自由时间 τ ”, 即

$$\tau = \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} t \cdot N_0 e^{-Pt} \cdot P \cdot dt = \frac{1}{P} \quad (3-70)$$

上式表明: 平均自由时间的数值等于散射概率的倒数.

通过计算外电场作用下载流子的平均漂移速度,可求得载流子的迁移率和电导率.

设沿 x 方向施加电场强度为 E , 考虑的电子具有各项同性的有效质量 m_n^* . 如在 $t = 0$ 时, 某个电子恰好遇到散射, 散射后沿 x 方向的速度为 v_{ox} , 经过时间 t 后又遇到散射, 在此时间内电子作加速运动, 再次散射前速度为

$$v_x = v_{ox} - \frac{q}{m_n^*} \cdot E \cdot t \quad (3-71)$$

在 $t \sim t + dt$ 时间内遇到散射的电子数为 $N_0 P e^{-Pt} dt$, 每个电子获得的速度为 $\frac{q}{m_n^*} \cdot E \cdot t$, 两者相乘再对所有时间积分, 得到 N_0 个电子漂移速度的总和, 除以 N_0 就得到“平均漂移速度 \bar{v}_x ”, 即

$$\bar{v}_x = \bar{v}_{ox} - \int_0^\infty \frac{q}{m_n^*} E t \cdot P e^{-Pt} \cdot dt = - \frac{qE}{m_n^*} \tau_n \quad (3-72)$$

其中, 因每次散射后电子运动的方向无规则, v_{ox} 在 x 方向的平均值 $\bar{v}_{ox} = 0$, τ_p 为电子的平均自由时间.

根据迁移率的定义 $\mu = \frac{|\bar{v}_x|}{E}$, 得到电子的迁移率 μ_n 为

$$\mu_n = \frac{q\tau_n}{m_n^*}$$

同理可得空穴的迁移率 μ_p 为

$$\mu_p = \frac{q\tau_p}{m_p^*}$$

式中, τ_p 为空穴的平均自由时间.

这样就可把电导率写成如下的形式

$$\text{n 型: } \sigma_n = nq\mu_n = \frac{nq^2}{m_n^*} \tau_n \quad (3-73)$$

$$\text{p 型: } \sigma_p = pq\mu_p = \frac{pq^2}{m_p^*} \tau_p \quad (3-74)$$

$$\text{混合型: } \sigma = nq\mu_n + pq\mu_p = \frac{nq^2}{m_n^*} \tau_n + \frac{pq^2}{m_p^*} \tau_p \quad (3-75)$$

由于半导体中同时存在好几种散射类型, 总的散射概率 P 为各种散射概率之和, 即

$$P = P_I + P_{II} + P_{III} + \cdots$$

考虑到 $\tau = \frac{1}{P}$, 则总的迁移率为

$$\mu = \frac{q}{m_c^*} \cdot \frac{1}{P} = \frac{q}{m_c^*} \left(\frac{1}{\frac{1}{\tau_I} + \frac{1}{\tau_{II}} + \frac{1}{\tau_{III}} + \dots} \right)$$

$$= \frac{1}{\frac{1}{\mu_I} + \frac{1}{\mu_{II}} + \frac{1}{\mu_{III}} + \dots} \quad (3-76)$$

在硅、锗半导体中,主要存在电离杂质和纵声学波的散射,其它散射可忽略,则式(3-76)成为

$$\mu = \frac{q}{m_c^*} \left(\frac{1}{p_I + p_s} \right) = \frac{q}{m_c^*} \left(\frac{1}{\frac{AN_i}{T^{3/2}} + BT^{3/2}} \right) \quad (3-77)$$

一般情况下,电子迁移率比空穴迁移率大.而迁移率越大的半导体制成的器件使用频率也越高.

3.3.2 离子型电导

对于固溶有 CaO , Y_2O_3 的 ZrO_2 等材料,其导电的载流子主要是离子,具有离子型电导,其特征是具有“电解效应”.

1. 电解效应

由于离子导电发生迁移时,在电极附近发生电子得失,伴随有新物质的产生,即发生电解现象.根据法拉第(Faraday)定律

$M(I)$	$MX(I)$	$MX(II)$	$MX(III)$	$M(II)$
		$\xleftarrow{t_e^- Q} e^-$ $\xleftarrow{t_X^- Q} X^-$ $M^+ \xrightarrow{t_M^+ Q}$		
$-(1-t_e^-)Mg$	$+t_X^- MXg$	± 0	$-t_X^- MXg$	$+(1-t_e^-)Mg$
$(-t_M^+ M + t_X^- X)g$			$(t_M^+ M - t_X^- X)g$	

图 3.6 Tubandt 法检验 MX 型化合物的原理

$$g = CQ = \frac{Q}{F} \quad (3-78)$$

式中, g 为电解物质的量, Q 为通过的电荷量, C 为电化当量, F 为法拉第常量. 可见, 电解物质与通过的电荷量成正比. 可用 Tubandt 法检验 MX 型化合物是否存在离子型电导, 并且可以判定载流子是正离子还是负离子. 如图 3.6 所示, 当电量 Q 通过 MX 型化合物时, 迁移数分别为 t_e^- , t_X^- 和 t_M^+ 的三部分电流, 产生如图所示的各部分重量变化, 图中的 M , X 和 MX 分别为各物质的原子量和分子量.

2. 离子浓度

离子载流子通常包括两种, 一种是晶格离子本身因为热振动而离开晶格形成热缺陷的本征离子载流子, 它在高温下起主要作用; 另一种是由于杂质离子等弱联系离子运动而形成的杂质离子载流子, 它在低温下起主要作用.

弗伦克尔(Frenkel)缺陷和肖特基(Schottky)缺陷是本征离子载流子的来源, 弗兰克尔缺陷中填隙离子和空位的浓度相等, 由下式表示:

$$N_f = Ne^{-E_f/2kT} \quad (3-79)$$

式中, N 为单位体积内离子的结点数, E_f 为形成一个缺陷所需的能量, k 为玻尔兹曼常量, T 为绝对温度. 肖特基缺陷的浓度为

$$N_s = Ne^{-E_s/2kT} \quad (3-80)$$

式中, N 为单位体积内离子对的数目, E_s 为形成一个缺陷所需的能量.

杂质离子的离解活化能小, 杂质离子的浓度决定于杂质的种类及其数量.

3. 离子迁移率

离子载流子迁移的微观机理为载流子-离子的扩散, 它从一个平衡位置, 在电场能和热能作用下, 跃过势垒高度, 进入新的平衡位置. 如图 3.7 所示, 根据玻尔兹曼统计, 在顺电场和逆电场方向载流子在单位时间内的跃迁次数分别为

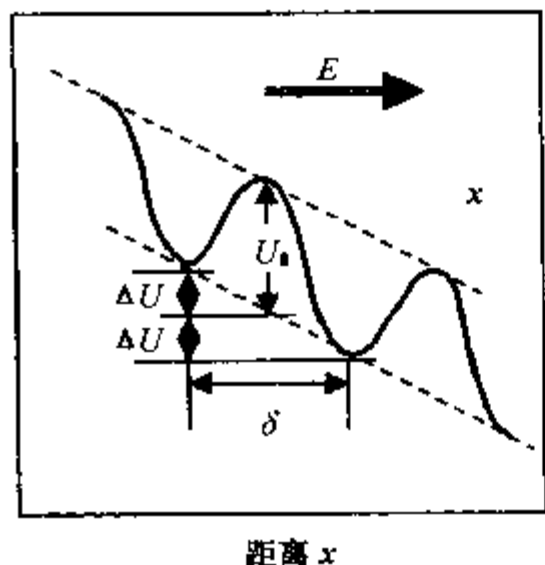


图 3.7 离子载流子的迁移情形

$$P_{顺} = \frac{\gamma_0}{6} e^{-(U_0 - \Delta U)/kT} \quad (3-81)$$

$$P_{逆} = \frac{\gamma_0}{6} e^{-(U_0 + \Delta U)/kT} \quad (3-82)$$

式中, γ_0 为离子振动频率, U_0 为平衡时势垒高度, ΔU 为电场作用下的位势差. 可得离子载流子沿电场方向的迁移速度 v 为

$$v = \Delta P \cdot \delta = (P_{顺} - P_{逆}) \cdot \delta$$

$$= \frac{\gamma_0 \delta}{6} e^{-U_0/kT} (e^{\Delta U/kT} - e^{-\Delta U/kT}) \quad (3-83)$$

当电场强度不很大时, $\Delta U \ll kT$, 上式指数展开为

$$e^{\Delta U/kT} \approx 1 + \frac{\Delta U}{kT}$$

$$e^{-\Delta U/kT} \approx 1 - \frac{\Delta U}{kT}$$

考虑到 $\Delta U = \frac{1}{2} qE\delta$, 则式(3-83)成为

$$v \approx \frac{\gamma_0 \delta^2 qE}{6kT} e^{-U_0/kT} \quad (3-84)$$

故离子载流子的迁移率为

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{\gamma_0 \delta^2 q}{6kT} e^{-U_0/kT} \quad (3-85)$$

离子型电导中的载流子浓度和迁移率均与温度 T 成指数正比关系, 则电导率可写为如下一般表达式:

$$\sigma = Ae^{B/T}$$

式中, A 为系数, B 为与势垒高度有关的常数.

3.3.3 实际材料的电导率

对于纯金属材料, 其电导率 σ 为

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{2m} \quad (3-86)$$

式中, n 为电子浓度, m 为电子质量, τ 为自由时间, e 为电荷量. 纯金属的电导率与晶格热振动有关, 在温度 T 较高时, 金属的电导率 σ 与 T 成反比.

对于合金材料, 其电导率 σ 比组成合金的各个纯金属的 σ 都小, 这是由于合金中电子受到的散射较多之故.

对于晶态半导体材料, 本征半导体的电导率 σ_i 为

$$\sigma_i = n_i q (\mu_n + \mu_p) \quad (3-87)$$

若是 n 型半导体, 由于 $\mu_n \gg \mu_p$, 则电导率 σ 为

$$\sigma = nq\mu_n \quad (3-88)$$

对于 p 型半导体, $\mu_p \gg \mu_n$, 其电导率 σ 为

$$\sigma = nq\mu_p \quad (3-89)$$

对于无机非金属材料, 往往同时存在电子型电导和离子型电导, 其电导率主要决定于电子电导率, 这是因为电子或空穴的迁移率一般比离子迁移率大得多, 而且电子载流子的浓度随温度增加比离子载流子快得多. 但对于快离子导体或称固体

电解质,其离子电导率也很明显。

对于有机高分子材料,大多属电导率很小(电阻率很大)的绝缘体或称为电介质材料,但某些聚合物本身具有导电性,如在高度共轭的有机物中,存在与 π 电子非局域化有关的电子电导,未成键或 π 键电子的活化会产生载流子,它在分子链内的传导可用能带理论来说明,而在分子间的传导可用跳跃模型来解释。许多共轭聚合物、电荷转移聚合物、聚合物的自由基-离子化合物,以及有机金属聚合物都表现出导体或半导体特性。

实际材料处在施加电场的电极之间时,在低电场时会发生热电子发射,产生电子载流子,而在高电场下会发生强场致冷发射(即隧道效应),也会产生大量电子载流子。又由于材料总含有杂质离子和位错等,在低温下就会产生弱束缚离子载流子,而在高温下的热激发会形成肖特基缺陷和弗兰克尔缺陷,产生本征离子载流子,所以,实际材料的电导率是电子电导率和离子电导率的共同反映。

3.4 材料的介电性

许多电导率 σ 很低的材料,在电场作用下会沿电场方向产生电偶极矩 μ ,在靠近电极的材料表面会产生束缚电荷,这种材料称为介电体或简称为电介质,这种现象称为电介质的极化,极化强度 \mathbf{P} 定义为电介质单位体积 ΔV 内电偶极矩的向量和,即

$$\mathbf{P} = \frac{\sum \mu}{\Delta V} \quad (3-90)$$

3.4.1 材料的电极化

从物质结构的原子或分子水平来分析电介质在电场中的极化现象时,应把电

介质看作是在真空中带电质点的集合。根据构成物质的分子中正、负电荷中心是否重合,而把电介质分成两类:极性电介质(不重合时)、非极性电介质(重合时)。

下面推导介电体的宏观参数(ϵ, E)与其分子微观参数(N, a, E_i)的关系式。如图 3.8 所示,设外加电场 E 方向与 x 轴平行,在无限大均匀介质中取一体积元 $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$,当此体积元 ΔV 未取出时,介质中各点的电场强度 E 处处相等;而假设从介质中取出 ΔV 后空腔内和空腔外的电场强度 E' 和 E'' 相等,且等于 ΔV 未取走时的 E ,即

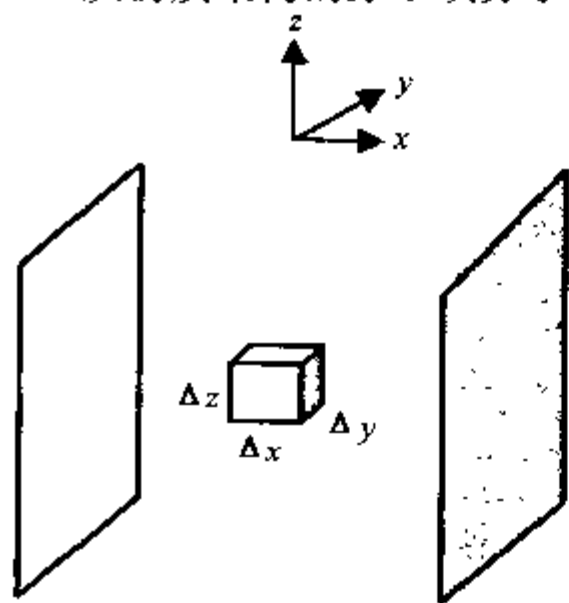


图 3.8 无限大平行板介质情形

$$\mathbf{E}' = \mathbf{E}'' = \mathbf{E} \quad (3-91)$$

则应有

$$\frac{\mathbf{D}_1}{\epsilon_0} = \frac{\mathbf{D}''}{\epsilon_0 \epsilon} = \frac{\mathbf{D}}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (3-92)$$

式中, \mathbf{D}' , \mathbf{D}'' 和 \mathbf{D} 对应为 \mathbf{E}' , \mathbf{E}'' 和 \mathbf{E} 处的电感应强度, ϵ 为介质材料的电容率. 根据“高斯定理”(Gauss Theorem), 空腔两面各分布正、负电荷量为 $(\mathbf{D}'' - \mathbf{D}')\Delta y\Delta z$, 则单位体积元中介质的电偶极矩 \mathbf{P} 为

$$\mathbf{P} = \frac{(\mathbf{D}'' - \mathbf{D}')\Delta y\Delta z\Delta x}{\Delta V} = \mathbf{D}'' - \mathbf{D}' \quad (3-93)$$

考虑到 $\mathbf{D}'' = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}$, $\mathbf{D}' = \epsilon_0 \mathbf{E}$, 则有

$$\mathbf{P} = \epsilon_0(\epsilon - 1)\mathbf{E} \quad (3-94)$$

又因

$$\mathbf{P} = N\boldsymbol{\mu} = N\alpha\mathbf{E}_i \quad (3-95)$$

式中, $\boldsymbol{\mu}$ 为介质中每个分子在电场作用下的感应偶极矩, N 为单位体积元中的分子数, α 为分子极化率, \mathbf{E}_i 为作用于分子的电场强度. 由式(3-94)和(3-95), 有

$$\mathbf{P} = \epsilon_0(\epsilon - 1)\mathbf{E} = N\alpha\mathbf{E}_i \quad (3-96)$$

或

$$\epsilon - 1 = \frac{N\alpha E_i}{\epsilon_0 E} \quad (3-97)$$

这就是“克劳修斯(Clausius)方程”.

根据参与极化的微观粒子种类, 介电体分子极化可分成下列三类:

(1) 电子极化: 指在外电场作用下, 构成原子外围的电子云相对原子核发生位移形成的极化. 建立或消除电子极化时间极短, 约为 $10^{-15} \sim 10^{-16}$ s. 由电子极化产生的偶极矩与作用该分子的电场强度之比值, 称为“电子极化率”. 计算电子极化率 α_e 一般采用简化的原子结构模型: 即在带正电 $(+Ze)$ 原子核的周围均匀分布球形电子云(电荷量 $-Ze$), 该球的半径等于原子半径 a , 其中 Z 为原子序数, e 为电子电荷量. 当电场 \mathbf{E}_i 作用于原子上时, 电子云和原子核将受到大小相等方向相反的力 $(Ze\mathbf{E}_i)$ 的作用, 使电子云重心与原子核电荷重心互相偏离 x . 在半径 a 至 x 之间的球壳形电子云对原子核的作用力为零, 而在半径为 x 的球内电子云对原子核的作用力应等于外电场作用于原子核上的力 $Ze\mathbf{E}_i$, 即

$$ZeE_i = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(+Ze)(-Ze) \left[\frac{\frac{4\pi}{3}x^3}{\frac{4\pi}{3}a^3} \right]}{x^2} \quad (3-98)$$

解得在电场 \mathbf{E}_i 作用下原子核与电子云的相对位移 x 为

$$x = \frac{4\pi\epsilon_0 a^3}{Ze} E_i \quad (3-99)$$

则感应产生的偶极矩 μ 为

$$\mu = Zex = 4\pi\epsilon_0 a^3 E_i \quad (3-100)$$

可得电子极化率 α_e 为

$$\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 a^3 \quad (3-101)$$

由于电子分布与温度无关,因此电子极化率与温度无关,实际测定也证明了这一点.

(2)离子极化:指在外电场作用下,构成分子的离子发生相对位移而形成的极化,离子极化建立和消除时间很短,与离子在晶格振动的周期有相同数量级,约为 $10^{-12} \sim 10^{-13}$ s. 推导离子极化率 α_i 的步骤如下:

设有一对正、负离子,在外电场等于零时处于相互距离为 a 的平衡位置,而受外电场 E_i 的作用时处于相距为 $a+x$ 的位置,一般有 $x \ll a$, 则有

$$qE_i = kx = -f \quad (3-102)$$

式中, q 为离子的电荷量, k 为比例常数. 于是感应电矩 μ 为

$$\mu = qx = q \frac{qE_i}{k} = \frac{q^2}{k} E_i \quad (3-103)$$

离子极化率 α_i 为

$$\alpha_i = \frac{\mu}{E_i} = \frac{q^2}{k} \quad (3-104)$$

另一方面,正负离子在电场 E_i 的作用下,位移 dx , 能量的增加量为

$$dE = -f dx = kx dx \quad (3-105)$$

再次微分后,整理得

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = k \quad (3-106)$$

代入式(3-104),则有

$$\alpha_i = \frac{q^2}{\frac{d^2 E}{dx^2}} \quad (3-107)$$

只要知道离子晶体的势能 $E(x)$ 的表达式,即可算得对应的离子极化率 α_i , 如 NaCl 晶体的离子极化率 $\alpha_i = 4\pi\epsilon_0 \frac{a^3}{0.58(n-1)}$, $n = 7 \sim 11$. 离子极化率与电子极化率几乎有相同的大小, 约在 $10^{-40} (\text{F} \cdot \text{m}^2)$ 数量级.

(3)偶极子转向极化:指极性介电体的分子偶极矩在外电场作用下,沿外施电场方向转向而产生宏观偶极矩的极化. 由于分子的热运动,在无外加电场时,极性

分子的偶极矩方向是任意的,而有外加电场时偶极子受到外电场 E_i 的作用,沿 E_i 方向取向的分子偶极子增多,每一偶极子在电场中的势能为

$$E = -\boldsymbol{\mu}_0 \cdot \boldsymbol{E}_i = -\mu_0 E_i \cos\theta \quad (3-108)$$

式中, μ_0 为极性分子的固有偶极矩, E_i 为作用于极性分子上的电场强度, θ 为电场强度 E_i 与偶极矩 μ_0 间的夹角. 则根据玻尔兹曼统计分布,可得极性分子在电场方向的平均偶极矩为

$$\mu_p = \frac{\mu_0^2 E_i}{3kT} \quad (3-109)$$

式中, k 为玻尔兹曼常量, T 为绝对温度. 则偶极子转向极化率 α_d 为

$$\alpha_d = \frac{\mu_p}{E_i} = \frac{\mu_0^2}{3kT} \quad (3-110)$$

介电体的分子极化率显然等于各种粒子极化率之和,即对于非极性介电体,其极化率为

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i \quad (3-111)$$

对于极性介电体,其极化率为

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d \quad (3-112)$$

在前面讨论的克劳修斯方程中,用介电体的微观参数(α, N)来确定介电体的电容率,首先必须确定作用在每个分子上的有效电场强度 E_i ,但除了压力不太大的气体介电体外,作用在每个分子上的有效电场 E_i 并不等于作用于介电体的宏观平均电场强度 E ,这里 E_i 也称为介电体的内电场.

为了确定作用在每个分子上的有效电场 E_i ,可用图 3.9 所示的模型. 介电体

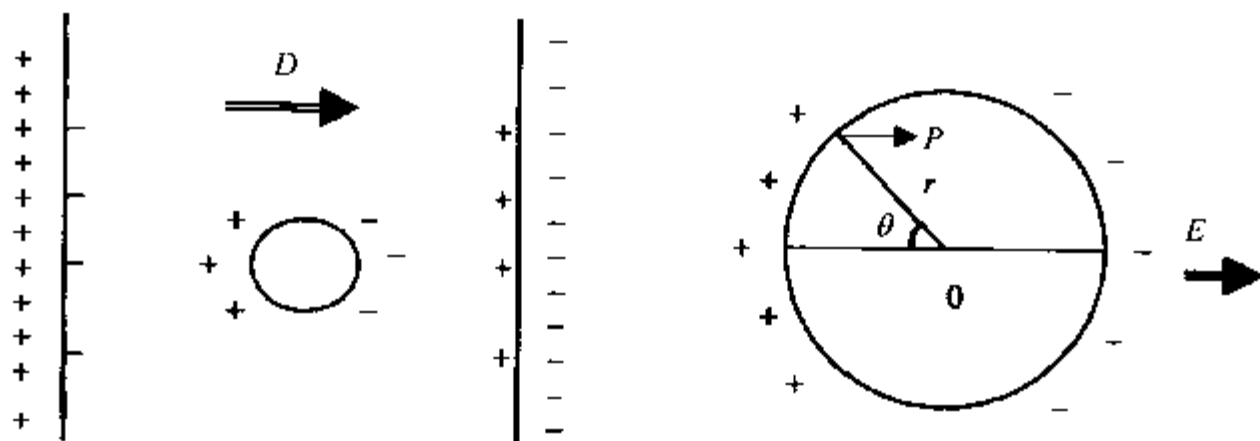


图 3.9 平板型电容器推导有效电场的模型

置于一平板型电容器两极板间,介电体的平均电场强度是极板上自由电荷作用的结果,它等于 E . 设被研究的介电体的某一分子位于半径 a 的圆球中心,其中球半径 a 既比分子间距大得多(此时可把球外介电体分子的作用看作为连续均匀),又

比极板间距小得多(此时可把球内的不均匀性对介质中电场分布的影响忽略),则作用于被研究分子的电场强度 E_i 为

$$E_i = E + E_1 + E_2 \quad (3-113)$$

式中, E 为宏观平均电场强度, E_1 为球外分子作用产生的电场强度, E_2 为球内分子作用产生的电场强度. 若介质中极化强度为 P , 它与 E 平行且处处相等, 则球表面上的束缚电荷密度为

$$\sigma_1 = P \cos \theta \quad (3-114)$$

式中, θ 为 P 与球表面法线所成的夹角, 则因球表面束缚电荷而在球心(即被研究分子所在点)上所产生的电场强度为

$$dE'_1 = \frac{\sigma_1 dS}{4\pi\epsilon_0 a^2} \quad (3-115)$$

dE'_1 可分成与外施电场 E 相平行和相垂直的两个分量, 其中与 E 垂直的分量上下相抵消, 其向量和为零, 于是有

$$E_1 = \oint \frac{\sigma_1 dS}{4\pi\epsilon_0 a^2} \cos \theta \quad (3-116)$$

其中

$$dS = 2\pi a \sin \theta a d\theta$$

则

$$E_1 = \int_0^\pi \frac{2\pi P \cos^2 \theta \sin \theta}{4\pi\epsilon_0} d\theta = \frac{P}{3\epsilon_0} \quad (3-117)$$

代入式(3-113), 得作用在被研究分子上的电场强度为

$$E_i = E + \frac{P}{3\epsilon_0} + E_2 \quad (3-118)$$

莫索提(Mossotti)假设 $E_2 = 0$, 则有矢量形式为

$$E_i = E + \frac{P}{3\epsilon_0} = E + \frac{1}{3\epsilon_0} \cdot \epsilon_0(\epsilon - 1)E = \frac{\epsilon + 2}{3}E \quad (3-119)$$

式中, $E_i = \frac{\epsilon + 2}{3}E$ 称为“莫索提内电场”. 这个内电场表达式适用于满足莫索提假设($E_2 = 0$)的介电体, 如对于非极性介电体或高对称性排列的立方点阵离子晶体等适用, 而对于极性液体或固体分子间有强烈相互作用的介质不适用.

将式(3-119)代入克劳修斯方程(3-97), 则有

$$\frac{N\alpha}{3\epsilon_0} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad (3-120)$$

将上式两边同乘以介电体的千摩尔体积, 得

$$\frac{N\alpha}{3\epsilon_0} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_0\alpha}{3\epsilon_0} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} \quad (3-121)$$

式中, $N_0 = 6.023 \times 10^{23}$ 个/mol 为阿伏伽德罗常量, M 为千摩尔质量, ρ 为介质密度 (kg/m^3), 上式称为“克劳修斯-莫索提方程式”, 简称为“克-莫方程”。

克-莫方程可用于光频下的介电体, 利用麦克斯韦关系式: $n^2 = \epsilon$ (式中 n 为光在介电体中相对真空的折射率), 可得

$$\frac{N_0 \alpha}{3\epsilon_0} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} \quad (3-122)$$

上式称为“洛伦兹方程”或称“L-L 方程”。洛伦兹方程是利用莫索缔内电场推导而得, 因此适用范围与莫索缔内电场相同。

对于“克-莫方程”(3-121)中的极化率 α , 只考虑电子极化率和偶极子转向极化率时, 有

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_0}{3\epsilon_0} \left(\alpha_e + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) \quad (3-123)$$

式中, α_e 为电子极化率, $\frac{\mu_0^2}{3kT}$ 为偶极子转向极化率, 上式称为“德拜方程”。

对于只有电子极化的非极性固体介质(如金刚石、聚乙烯、聚四氟乙烯等), 其电容率与极化率的关系基本符合“克-莫方程”。而对于低分子极性化合物(HCl , H_2S 等)在低温下形成的极性晶体, 除了电子极化外, 还可能观察到偶极子弹性极化或松弛极化, 表现在电容率随着温度的下降而在某一温区内急剧下降, 这是由于分子在某一温区固定后失去转动定向能力。

对于电容率在 4~10 范围内的离子晶体(如 Al_2O_3), 除了电子极化外, 还有离子弹性极化和松弛极化, 但离子极化为主时, 由于晶体离子弹性联系系数 k 随温度上升而减少, 则电容率随温度上升而增大; 反之, 当电子极化为主时, 由于晶体离子数随温度上升而减少, 电容率随温度上升也减小。

对于金红石(TiO_2)晶体或其化合物(如 CaTiO_3)等, 离子间作用较强, 莫索缔假设不成立, 其离子与电子极化率有相同数量级, 由于存在离子极化, 产生与外电场方向一致的附加电场, 强烈地增加了电子极化强度, 使得电容率大大增加($\epsilon \approx 100$), ϵ 随温度上升仅略有下降, 表现出以电子极化为主的特征。

对于具有微晶结构的玻璃(如 SiO_2 , B_2O_3), 不仅具有电子和离子位移极化, 而且还因在制造中引入碱金属等而具有离子松弛极化。斯卡娜维(Skanawi)提出玻璃极化模型: 少量弱联系的碱金属离子被电容率为 ϵ (纯玻璃的电容率)的介质所包围, 离子所处位置可看成一圆球空穴, 由于离子处于球心处势能最高, 近球面处势能低, 故可认为离子通常吸附在球表面, 在电场作用下, 离子由于热能而越过势垒形成热离子松弛极化(与偶极子转向极化建立时间相同), 当离子的电荷量为 q , 离子越过势垒平均距离为 δ 时, 由于离子跃迁形成的等效偶极矩为 $q\delta/2$, 则热离子极化率 $\frac{\mu_0^2}{3kT} = \frac{(q\delta)^2}{12kT}$, 对应玻璃的德拜方程为

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} \left(\alpha_i + \frac{q\delta^2}{12kT} \right) \quad (3-124)$$

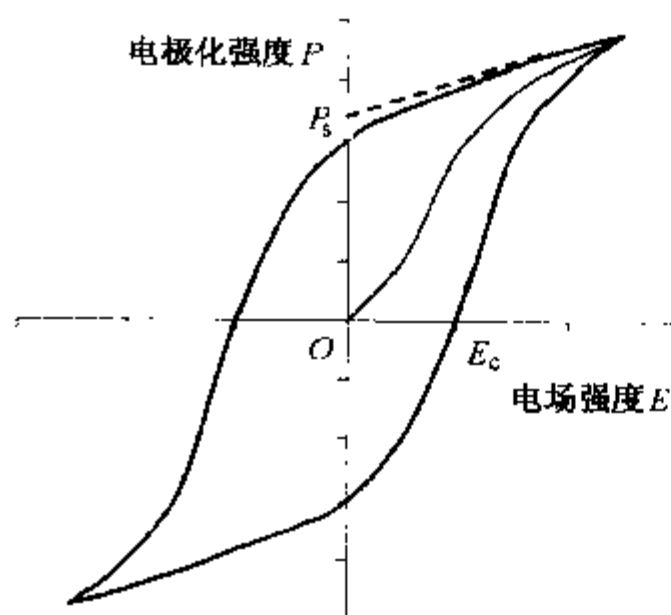


图 3.10 电滞回线示意图

前面介绍的材料都是加上电场发生极化而去掉电场极化就消失的一般介电体,但有一类物质即使外加电场去除后仍存在极化[这种极化称为“自发极化”(Spontaneous Polarization)],而且其自发极化方向可随外电场方向的不同而反转,这类材料称为“铁电体”(Ferroelectrics),如:磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、钛酸钡(BaTiO_3)。铁电体的极化强度 P 与电场强度 E 的关系类似于铁磁材料的磁化特性,称其为“电滞现象”(如图 3.10 所示)。自发极化的发生机理有“位移型”和“有序-无序型”两类。自发极化在某一

温度下急剧消失,称此温度为“居里温度”(Curie Temperature),并用 T_c 表示。

位移型自发极化是由于晶体内离子的位移而产生了极化偶极矩,形成了自发极化。典型的代表是钛酸钡(BaTiO_3),它的晶胞结构是在 Ba^{2+} 离子的立方晶格的六个面心上各有一个 O^{2-} 离子,这些 O^{2-} 离子形成的正八面体的中心处又有一个 Ti^{4+} 离子。这种立方晶体存在于温度在 120°C 以上,当温度低于 120°C 时,正负离子发生 0.1 埃(\AA)左右的相对位移,使立方晶体变为正方晶体,从而产生电偶极矩,形成了位移型自发极化。

有序-无序型自发极化是由于永久偶极子正旋转排列与反旋转排列而形成的自发极化。磷酸二氢钾(KH_2PO_4)就是其中一例,在其结构中 H 是处在最相邻的两个 PO_4 之间并以 $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$ 形式进行结合,但 H 同时又可取得像 $\text{O} \cdots \text{H} - \text{O}$ 这样与 $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$ 相反的平衡位置,从而产生了由 $(\text{H}_2\text{PO}_4)^{-1}$ 与 K^+ 排列方向不同的偶极子。在低于 T_c 时, H 的结合偏于一方,偶极子取有序排列,偶极子相互作用的能量大于由热引起的无序化的能量;在 T_c 以上,则情形相反。

对于铁电体,当温度靠近 T_c 时,有

$$\epsilon = \frac{C}{T - \theta} \quad (3-125)$$

式中, C 为居里常数, θ 为由材料决定的特性温度, T 为绝对温度。式(3-125)称为“居里-外斯(Curie-Weiss)定律”。

3.4.2 材料的电损耗

介电体在恒定电场作用下,从开始极化到稳定状态需要一定的时间。电子位移

极化和离子位移极化,到达稳态所需时间约为 $10^{-16} \sim 10^{-12} \text{s}$, 相对无线电频率 ($5 \times 10^{12} \text{Hz}$ 以下)仍可认为是极短的,因此这类极化又称为“瞬时位移极化”,这类极化建立的时间可以忽略不计,而偶极子转向极化和热离子极化,到达极化的时间较长 (10^{-10}s 以上),因此这类极化又称为“松弛极化”.则介电体的极化程度 P 可写成

$$P = P_{\infty} + P_r \quad (3-126)$$

式中, P_{∞} 为位移极化强度, P_r 为松弛极化强度. 对应于介质的极化过程,把由该介质制成的平板电容器接上外电器时,可测得极化过程的电流随时间的变化曲线(如图 3.11 所示). 由于实际介质电导率并不为零,则介质中包括三部分电流:由几何电容的充电和位移极化引起的瞬时电流、由松弛极化引起的吸收电流和由电导引起的剩余电流. 吸收电流也是介质在交变电压作用下引起介质损耗的重要来源,而剩余电流使介质产生电导损耗.

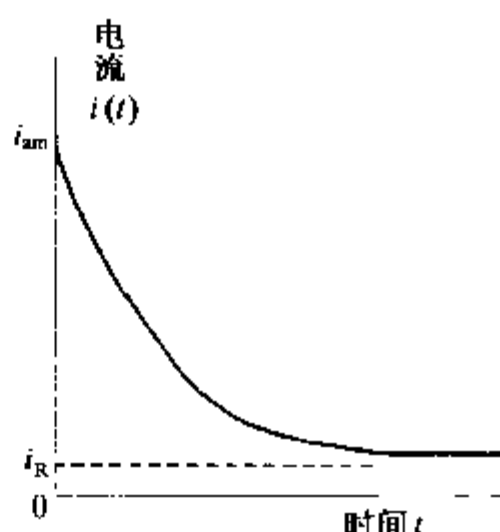


图 3.11 电流随时间变化曲线

在交变电场作用下,可推导出介质的电容率为

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (3-127)$$

相应地,单位体积介质的损耗 P 为

$$P = \omega\epsilon E^2 \tan\delta = \left[\sigma + \frac{\epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})\omega^2\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right] E^2 \quad (3-128)$$

式中, ϵ_{∞} , ϵ_s 分别对应于光频下、恒定电场下介质的电容率(或称为介电常量), $\omega = 2\pi f$, f 为交变电场的频率, σ 为电导率, τ 为松弛时间,而损耗角正切 $\tan\delta$ (有功功率与无功功率之比值)为

$$\tan\delta = \frac{\sigma + \epsilon_0 \left(\epsilon_s - \epsilon_{\infty} \frac{\omega^2\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right)}{\omega\epsilon_0\epsilon} \quad (3-129)$$

从式(3-127)、式(3-128)和式(3-129)可知: ϵ , P 和 $\tan\delta$ 均与 ω 和 τ 有关. 现先分析松弛时间 τ 不变时它们与频率 ω 的关系,再分析频率 ω 不变时它们与松弛时间 τ 的关系.

当松弛时间 τ 不变(对应温度 T 不变)时,在低频区, $\omega\tau \ll 1$, 则 ϵ , P 和 $\tan\delta$ 成为

$$\epsilon = \epsilon_s \quad (3-130)$$

$$P \approx [\sigma + \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})\omega^2\tau] E^2 \quad (3-131)$$

$$\tan\delta \approx \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0\epsilon_s} \quad (3-132)$$

而在高频区, $\omega\tau \gg 1$, 则 ϵ, P 和 $\tan\delta$ 为

$$\epsilon \approx \epsilon_\infty \quad (3-133)$$

$$P \approx \left[\sigma + \frac{\epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{\tau} \right] E^2 \quad (3-134)$$

$$\tan\delta \approx \frac{1}{\omega\epsilon_0\epsilon_\infty} \left[\sigma + \frac{\epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{\tau} \right] \quad (3-135)$$

在 $\omega\tau \approx 1$ 时, 外施电场的周期与松弛极化的松弛时间 τ 很接近, 此时 ϵ, P 随 ω 变化最快, 而 $\tan\delta$ 则出现最大峰值, 也可利用这一特征来判别是否极性介质。

当频率 f 不变时, $\omega = 2\pi f$ 也不变, 由于松弛时间 τ 与温度 T 大致成指数关系, 即有

$$\tau \propto e^{E_0/kT}$$

式中, E_0 为分子活化能。此时, 在低温区, $\omega\tau \gg 1$, 介质电导率很小, 则 $\epsilon, P, \tan\delta$ 成为

$$\epsilon \approx \epsilon_0 \quad (3-136)$$

$$P \approx \frac{\epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{\tau} E^2 \quad (3-137)$$

$$\tan\delta \approx \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\omega\tau\epsilon} \quad (3-138)$$

而在高温区, $\omega\tau \ll 1$, 此时 σ 很大, $\epsilon, P, \tan\delta$ 成为

$$\epsilon \approx \epsilon_s \quad (3-139)$$

$$P \approx \sigma E^2 = Ae^{-B/T} \cdot E^2 \quad (3-140)$$

$$\tan\delta = \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0\epsilon} = \frac{A}{\omega\epsilon_0\epsilon} e^{-B/T} \quad (3-141)$$

在 $\omega\tau \approx 1$ 的温区, ϵ 随 T 变化最快, 而 P 和 $\tan\delta$ 出现最大峰值。详见图 3.12。

由于在交变电场下, 介质中存在松弛极化, 电感应强度 \vec{D} 将滞后于平均电场强度 \vec{E} , 其滞后的相角差为 δ , 则介质的复数电容率定义为

$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{D}}{\epsilon_0 \dot{E}} = \frac{D_m}{\epsilon_0 E_m} e^{-i\delta} = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (3-142)$$

而

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (3-143)$$

式中, ϵ' 相当于通常的电容率 ϵ , 而 $\epsilon'' = \epsilon' \tan\delta$ 为损耗因子。

普通无机晶体介质(如 NaCl, SiO₂ 和云母等), 只有位移极化, 其损耗来源主要是离子电导, $\tan\delta$ 与电导率 σ 成正比。

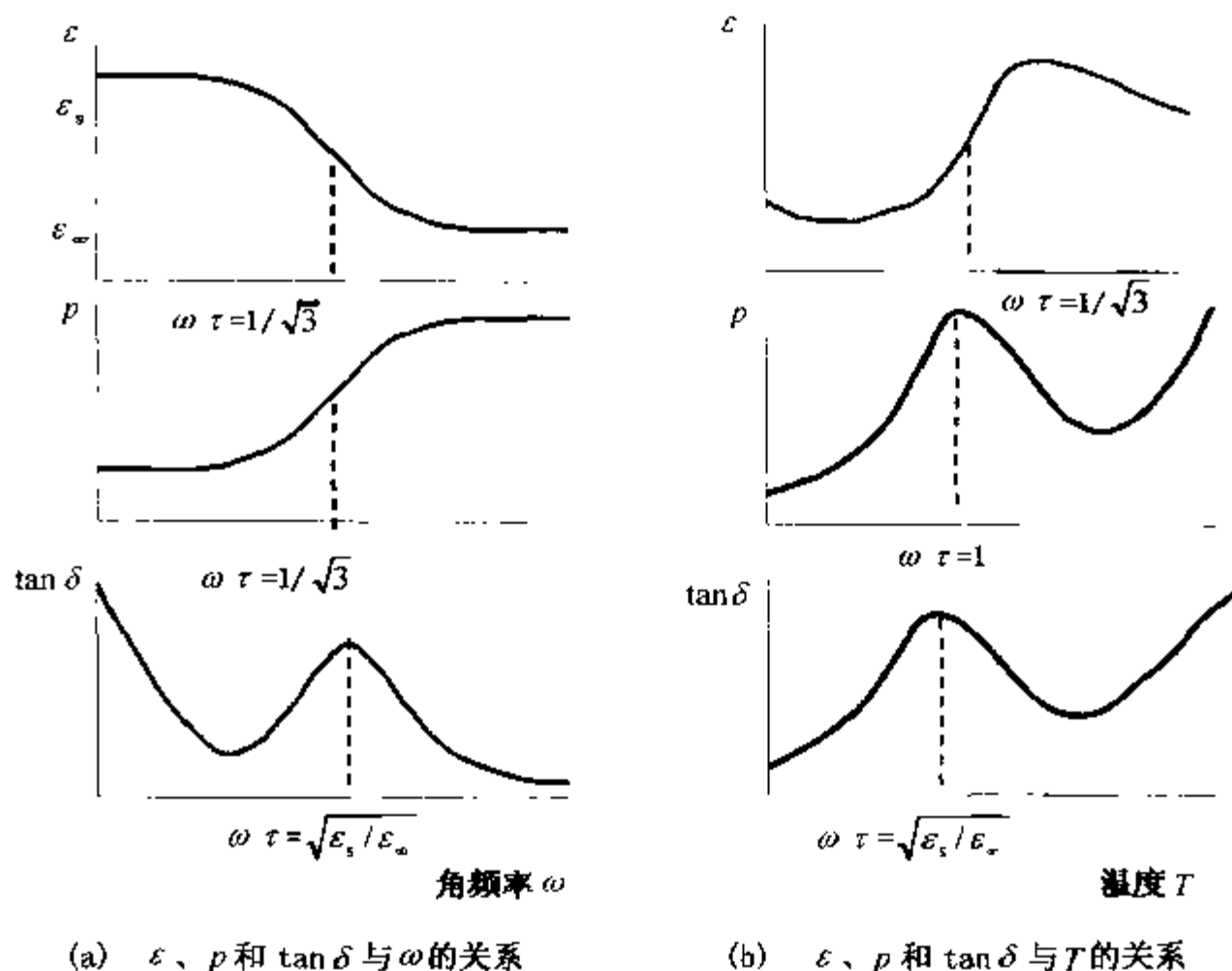


图 3.12 材料电容率 ϵ 、单位体积损耗 p 和损耗角正切 $\tan \delta$ 与角频率 ω 和温度 T 的关系

无定形玻璃介质的损耗主要由三部分组成：电导损耗、松弛损耗和结构损耗（由 Si-O 网络的变形引起）。

多晶陶瓷的损耗主要来源于三方面：离子电导损耗（由陶瓷含有少量玻璃相等引起）、松弛损耗（由具有较松的多晶点阵结构引起）和夹层损耗（由烧结不良的陶瓷气孔吸收水分引起）。对于铁电陶瓷，其最主要的损耗却是自发极化引起的损耗。

由两种或两种以上 ϵ 和 σ 不同的介质组成的复合介质，在电压作用下，在其介质层的交界面上会引起自由电荷的缓慢积聚（即宏观极化）过程，并产生损耗，这种极化称为“夹层极化”，也称为“Maxwell-Wagner 夹层极化”。

通常对于两种成分的复合介质，其 ϵ 为

$$\epsilon^K = \alpha \epsilon_1^K + (1 - \alpha) \epsilon_2^K \quad (3-144)$$

式中， ϵ_1 和 ϵ_2 分别为第 1 种和第 2 种介质的电容率， α 是第 1 种介质的体积分数， K 是由两种成分的体积分布形式决定的常数，当两种介质串联成垂直于电场的连续层时， $K = -1$ ；而当两种介质并联时， $K = 1$ ；当 $K \ll 1$ 时，上式成为

$$\ln \epsilon = \alpha \ln \epsilon_1 + (1 - \alpha) \ln \epsilon_2 \quad (3-145)$$

上式适合经研磨后均匀分布且 ϵ_1 与 ϵ_2 相差不大的复合介质。当 δ 很小时，可得复

合介质的损耗表达式

$$\tan\delta = \alpha \tan\delta_1 + (1 - \alpha) \tan\delta_2 \quad (3-146)$$

式中, α 为第 1 种介质的体积分数, $\tan\delta_1$ 和 $\tan\delta_2$ 分别为两种成分的介电损耗角正切值.

3.4.3 材料的电击穿

介电体在高电场下电流急剧增大,并在某一电场强度下完全丧失绝缘性能的现象,称为“介电体的击穿”(Dielectric Breakdown),相应的电场强度称为“击穿强度” E_b 或称为“抗电强度”.影响固体介电体击穿的因素很多:如介质种类、电极形状、外加电压的种类及频率等.

介电材料的击穿一般分为电击穿、热击穿等.电击穿是在较低温度下,介电体采用消除了边缘效应的电极装置进行电击穿试验时观察到的一种击穿现象,相应的击穿强度称为“电击穿强度”.电击穿场强是反映材料耐受电场作用能力的一种度量,是材料的特性参数之一,因此通常又把电击穿强度称为“耐电强度”.而热击穿是由于介质内热的不稳定造成的一种击穿.介质在外加电场作用下,存在的电导电流使介质加热而升温,介质的电导一般又随温度的升高而增大,电导的增大使介质中发热更严重.若散热条件好、环境温度低,使得介质的发热与散热可以在一定温度下达到稳定平衡状态,不会导致热击穿;若散热条件不好、环境温度高,使得介质的发热大于散热,则介质中的电流就会由于温升作用而不断上升,直至介质丧失绝缘功能而发生击穿.热击穿不仅与材料性能有关,还与散热条件、电极形状、电压类型、环境温度等密切相关,因此热击穿强度不作为介质的本征性质,在实际工作中热击穿往往是最常见的介质击穿形式.除了电击穿与热击穿以外,介质中还可能发生机械击穿、局部放电击穿等.由于实际介质击穿时常伴随有电、热、机械、化学等复杂过程,它们之间往往互相作用,加剧击穿的发生,这也给理论研究带来复杂化.

固体介质的电击穿理论是在气体放电的碰撞电离理论基础上建立的.在 20 世纪 30 年代,希伯尔(Hippel)和弗罗利赫(Frohlich)等人,在固体物理学基础上用量子力学为工具,逐步发展建立了固体介质电击穿的碰撞电离理论,其主要内容为:在强电场下固体导带中可能因冷发射或热发射而存在一些电子,这些电子一面在外电场作用下被加速获得动能,一面与晶格振动相互作用而加剧晶格振动,把电场的能量传递给晶格,当这两方面在一定温度和场强下平衡时,固体介质有稳定的电导,但当电子从电场中得到的能量大于损失给晶格振动的能量时,电子的动能就越来越大,直至电子与晶格的相互作用增强到能电离产生新电子,自由电子数迅速增加,电导不断增大,导致电击穿开始发生.

按击穿发生的判定条件不同,电击穿理论可分为:“本征电击穿理论”(以碰撞

电离开始作为击穿判据)和“雪崩电击穿理论”(以碰撞电离产生的电子数倍增到一定数值而足以破坏介质绝缘状态作为击穿判据)。

本征电击穿理论认为:电子从电场中获得能量的速率与电场强度 E 和电子能量 E_0 有关,可表示为 $A(E, E_0)$;而电子损失给晶格能量的速率与晶格温度 T 和电子能量 E_0 有关,可表示为 $B(T, E_0)$,电子获得和失去能量的速率相等时达到平衡状态,此时

$$A(E, E_0) = B(T, E_0) \quad (3-147)$$

当电场上升到使平衡破坏时,碰撞电离过程便立即发生,所以使式(3-147)成立的最大场强就是碰撞电离开始发生的起始场强,把这一场强作为介质击穿场强的理论即为本征电击穿理论。

雪崩电击穿理论有两类:一类是福兰兹(Frantz)提出的以隧道电流在强电场下增长导致介质温升达到一定温度作为介质隧道击穿的判据,而在工程实际中常以电流随电压的相对变化率 $\frac{dI}{dU} / \frac{I}{U}$ 达到一定数值作为经验击穿判据;另一类是赛兹(Seitz)提出的以电子崩传递给介质的能量足以破坏介质晶格结构作为击穿判据。其计算结果表明:由阴极出发的初始电子在向阳极运动过程中,1cm 内的电离次数达到 40 次而产生 10^{12} 个新电子时,介质便开始发生击穿,这也称为“四十代理论”。该理论定性地解释了薄层比厚层介质具有较高击穿场强的原因。

由于任何实际介质都具有一定的电导率 σ ,当介质施加有电场 E 时,在单位时间内,单位体积中就要产生 σE^2 的焦耳热,这些热量一方面使介质温度升高,另方面以热传导方式向周围环境散出。若以 Q_1 和 Q_2 分别表示介质的发热量和散热量,以 E 和 T 分别表示外加电场强度和介质温度,则在某一临界电场强度 E_c 和临界温度 T_c 下,击穿刚好发生,此时有

$$\left. \begin{aligned} Q_1(E_c, T_c) &= Q_2(E_c, T_c) \\ \frac{\partial Q_1(E_c, T)}{\partial T} \Big|_{T_c} &= \frac{\partial Q_2(E_c, T)}{\partial T} \Big|_{T_c} \end{aligned} \right\} \quad (3-148)$$

从而可求解出介质热击穿的电场强度 E_c 。热平衡方程的建立可根据具体问题进行。介质长期使用在交、直流电压下,介质内温度变化较慢时的击穿称为“稳态热击穿”;而介质短时间使用在脉冲电压下,介质内热量来不及散出时的击穿称为“脉冲热击穿”。

热击穿场强随着环境温度的升高而降低,这是热击穿的实验判据,热击穿场强也随介质厚度的增加而降低。

上述固体介质的击穿理论适用于宏观均匀的单介质的击穿现象,但在实际应用中经常遇到的是复合介质,如一种固体与另一种固体、一种固体与一种气体或液体的复合介质,即使是单一材料也会因材料的不均匀、含有杂质、有气隙等而不

能看作单一均匀介质,因此研究复合介质的击穿具有重要实际意义.

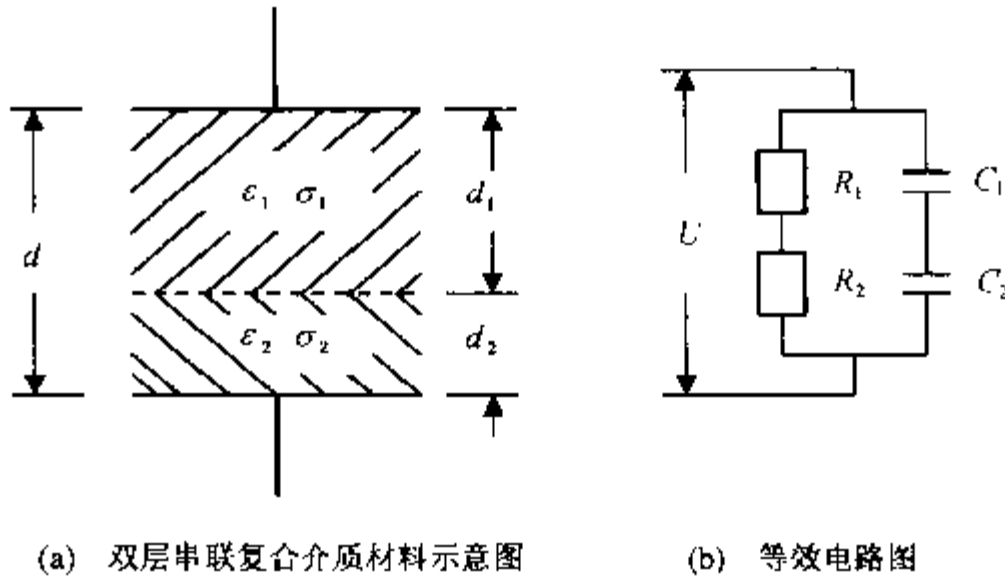


图 3.13 双层串联复合介质材料及其等效电路图

对于如图 3.13 所示的双层串联复合介质及其等效电路,当双层介质从外加电压 U 时开始极化直至建立稳定状态时,各层中的总电流密度 j 均应相等,则有

$$\sigma_1 E_1 + \epsilon_0 \epsilon_1 \frac{dE_1}{dT} = \sigma_2 E_2 + \epsilon_0 \epsilon_2 \frac{dE_2}{dt} \quad (3-149)$$

$$U = E_1 d_1 + E_2 d_2 = Ed \quad (3-150)$$

在稳定状态时,可求出两层介质各自的电场强度为

$$E_1 = \frac{\sigma_2(d_1 + d_2)}{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1}, \quad E_2 = \frac{\sigma_1(d_1 + d_2)}{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1} \quad (3-151)$$

由上式可知,各层的电场强度与其电导率成反比,若 $\sigma_1 \approx \sigma_2$,则 $E_1 \approx E_2 \approx E$;而若 σ_1 与 σ_2 相差很大时,必有 $E_1 > E_2$ 或 $E_1 < E_2$,场强较大的介质层超过其击穿场强时先被击穿后,全部电压加在另一层上,又往往超过该层击穿强度,从而导致整个复合介质全部贯通击穿.这种双层介质宏观不均匀性会引起整个介质的击穿场强偏低.在恒定电压作用下,双层介质具有最大击穿场强的条件是

$$\sigma_1 E_1 = \sigma_2 E_2$$

在外施电场作用下,在复合介质或含气隙、液体的复合介质中,当耐电强度较低介质的局部电场强度达到其耐电强度时,就先在这部分介质发生局部击穿现象,这称为“局部放电现象”.

对于内含气隙材料的局部放电,一般也用串联等值电路来进行分析,当介质内部气隙中电场达到气体的击穿强度时,就开始局部放电,产生大量的正、负离子,并在电场作用下各自向气隙上、下壁移动而形成空间电荷.这种空间电荷建立的反电场使总电场强度下降,导致放电熄灭;当电压上升或空间电荷迁移使气隙再次达到击穿电场强度时,又发生局部放电.放电的持续时间约为 $0.1 \mu s$,局部放电是脉冲

性的.局部放电常以“局部放电量”、“放电能量”和“放电频度”(单位时间内的局部放电次数)来描述.

局部放电对材料的老化过程有很大的破坏作用,包括有:电的作用(介质受带电粒子直接轰击而老化)、热的作用(放电产生的局部高温有可能引起局部介质的热溶解和化学分解)和化学作用(因局部放电而产生的受激分子或生成物对介质产生化学侵蚀作用).防止局部放电的措施有:合理选用介质材料,正确设计几何形状和尺寸,采用严格工艺过程制造少含气隙和杂质的绝缘介质等.

3.5 材料的超导电性

3.5.1 材料的超导电现象

材料在一定温度以下,其电阻为零的现象称为材料的超导电现象.在一定温度下具有零电阻超导电现象的材料,称为超导体(Superconductor).1911年,H. K. Onnes 发现在 $T = 4.1\text{ K}$ 下汞具有超导电性;1973 年发现 Nb_3Ge 在 $T = 23.2\text{ K}$ 时具有超导电性;1986 年 J. D. Bednorz 等发现在 $T = 35\text{ K}$ 时, Ba-La-Cu-O 系陶瓷具有超导电性.采用“四引线电阻测量法”可测出超导体的 R - T 特性曲线,如图 3.14 所示.图中的 R_n 为电阻开始急剧减小时的电阻值,对应的温度称为起始转变温度 T_s ;当电阻减小到 $R_n/2$ 时的温度称为中点温度 T_m ;当电阻减小至零时的温度为零电阻温度 T_0 .由于超导体的转变温度还与外部环境条件有关,定义在外部环境条件(电流、磁场和应力等)维持在足够低的数值时,测得的超导转变温度称为超导临界温度.

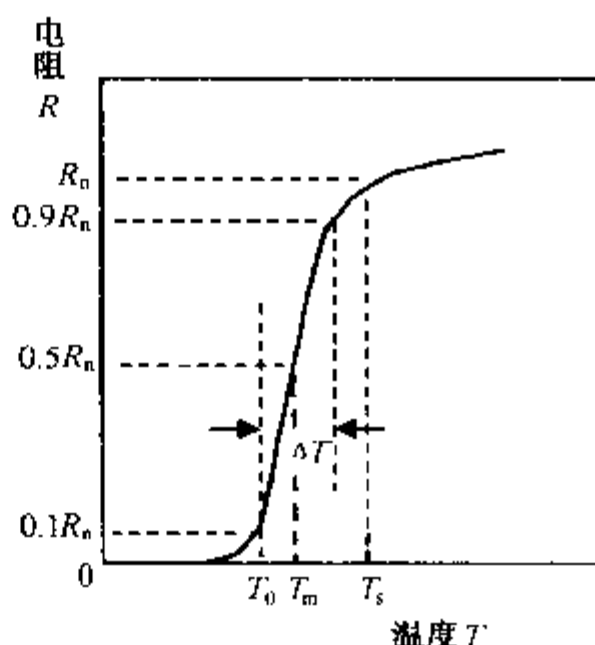


图 3.14 超导材料的 R - T 关系曲线

自从在 20 世纪 80 年代中期发现高超导临界温度的陶瓷材料以来,超导体的零阻温度已提高至液氮沸点温度 77 K 以上,并在超导材料的化学结构、制备工艺、超导机理及超导应用等方面取得了明显进展.

3.5.2 迈斯纳效应

当超导体低于某临界温度 T_c 时,外加的磁场会被排斥在超导体之外,这种现象称为迈斯纳(Meissner)效应,如图 3.15 所示.实际上,磁场产生的磁感应强度并不在超导体表面突然降为零,而是以一定的贯穿深度 λ 按指数规律递减至零,其中 $\lambda \approx 50\text{ nm}$.

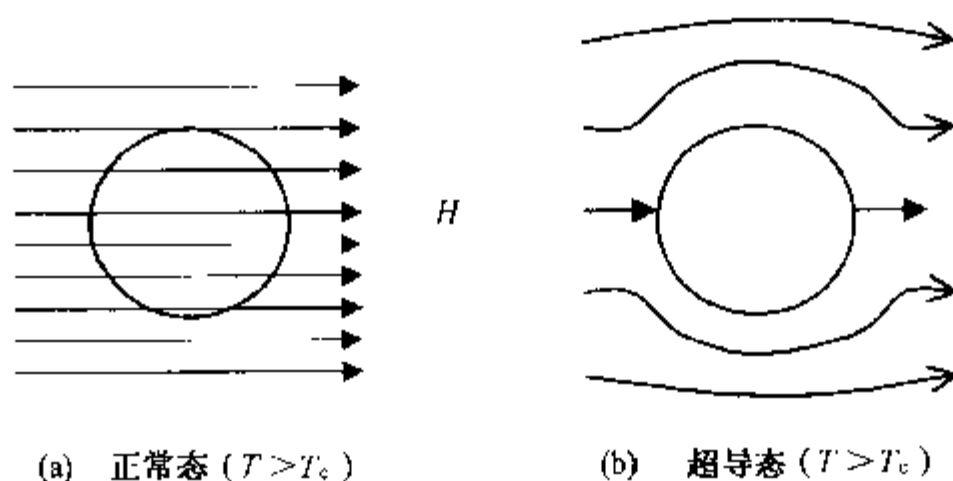


图 3.15 迈斯纳效应示意图

在温度 $T < T_c$ 时,使超导体失去超导特性而回到正常状态(导体或半导体)的外加磁场强度,称为临界磁场强度 H_c ,其值与材料组成和环境温度等有关.临界磁场强度 H_c 与临界温度 T_c 之间存在如下关系式:

$$\frac{H_c(T)}{H_c(0)} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 \quad (3-152)$$

超导材料的超导态与正常态的转变,会受到磁场强度 H 的影响(如图 3.16 所示).

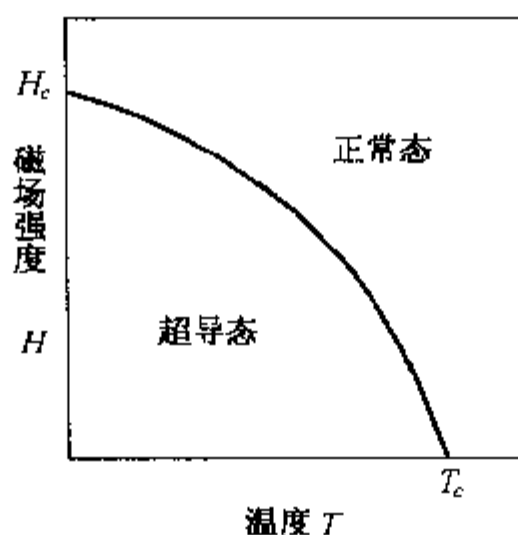


图 3.16 超导态与正常态的转变

3.5.3 约瑟夫森效应

当在两块超导体之间存在一块极薄的绝缘层时,超导电子(对)能通过极薄的绝缘层,这种现象称为约瑟夫森(Josephson)效应,相应的装置称为约瑟夫森器件.如图 3.17 所示.

当通以低于临界电流值 I_0 时,在绝缘薄层上的电压为零,但当电流 $I > I_0$ 时,会从超导态转变为正常态,出现电压降,呈现有阻态.这种器件具有显著的非线性

电阻特性,如图 3.18 所示.这种器件可进行微瓦级小功率超高速(10^{-12} s)开关动作,并具有量子效应(加几毫伏的直流电压就可获得 10^{13} Hz 的超高频振荡信号,而从外部输入电磁波又可产生一定的直流电压),该器件产生的噪音也极其微小,可制成高灵敏度的磁敏感器件,应用在超高速计算机等场合.

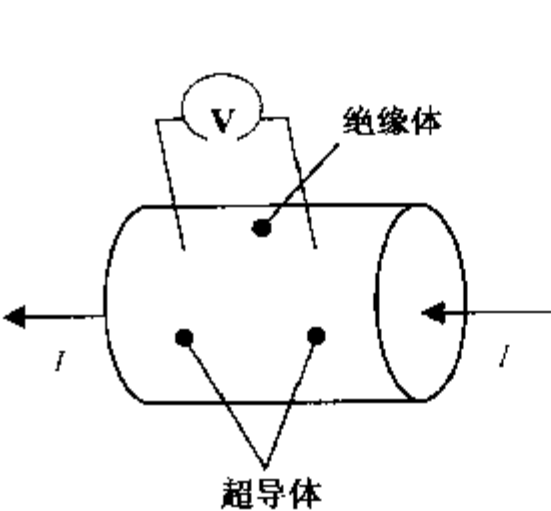


图 3.17 约瑟夫森效应示意图

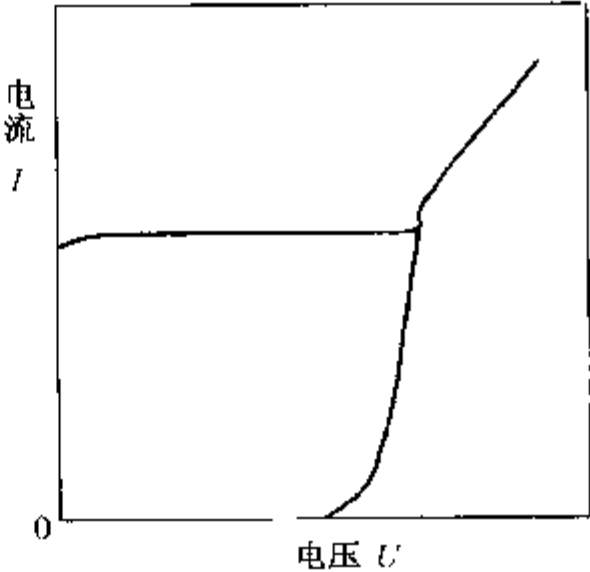


图 3.18 约瑟夫森器件电流与电压特性

3.6 专题:高温超导材料

1911 年,荷兰科学家 Onnes 发现:金属 Hg 在温度下降到 4.2K 左右时电阻突然急骤下降到仪器测量不出的程度,或者说降到了零.由此开创了材料研究的新篇章——超导材料.

科学家接下来测量了几乎所有金属的电阻降为零的临界温度(T_c),发现过渡金属大都有超导性,但 T_c 都小于 4.2K.

1941 年,德国人艾舍曼和贾斯蒂发现氮化铌(NbN)的 T_c 可以达到 15 K,这在当时是最高的 T_c 值,更为重要的是,它使人们意识到:化合物可以有较高的临界温度.

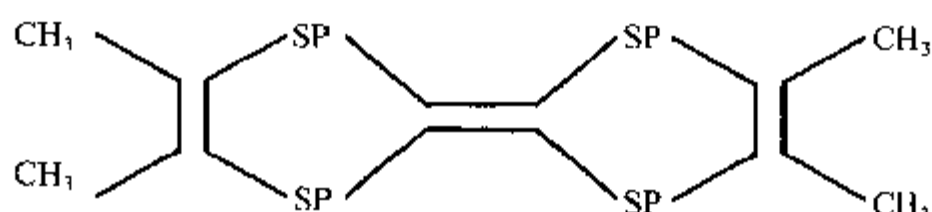
1953 年,美国物理学家哈迪和休尔姆发现了四种具有 A-15 结构的超导体.其中 V_3Si 的 T_c 达到 17.1 K.他们的工作更大的作用在于给出了所研究超导体的结构,后人大多从这个结构模型出发寻找更高 T_c 的超导体.直到 1985 年,所有的较高临界温度的超导体都出自这种结构的物质.1976 年,美国晶体学家马梯阿斯在经过十几年的努力之后,终于找到第一个 T_c 高于 20 K 的超导合金,其组成十分复杂,为 $V_{13.8}(Al_{0.75} \cdot Ge_{0.25})$,而 T_c 为 20.5 K.

1973 年,美国贝尔实验室制备了铌三锗薄膜, T_c 为 23.2 K.然而此后的十多年里,超导体的 T_c 再没有突破,这是因为理论的缺乏,尽管 BCS 理论早在 1975 年

就已提出来,并且对超导现象的微观解释取得了一定成功,但它并没有确切预言更高 T_c 的超导体.物理学家和材料学家们只好摸索前进.

1986 年,超导研究突然一夜成名.国际商用机器公司(IBM)苏黎世实验室的 Muller 和 Bednorz 等人在高 T_c 超导体研究中取得了重大突破.他们摆脱了在金属和合金中寻找超导材料的传统思路,而在金属氧化物中找到了突破口.这不但使诺贝尔奖幸运光临他们,还在世界范围内掀起了一股超导热.中国科学院物理研究所的赵忠贤和陈立泉等人也在 1987 年 2 月获得第一块在液氮温区的超导材料:Y-Ba-Cu-O,它的完全抗磁温度出现在 93 K,起始 T_c 在 100 K 以上.1987 年几乎可以称为超导年,全世界 260 多个科研机构参与,新发现了 1300 多种超导材料, T_c 达到了 100 K 左右.

1990 年,Kratschmer 等人制备出了 C_{60} ,这是一个由 12 个五边形、20 个六边形组成的足球状多面体.不久,Herberd 等发现了 K_3C_{60} 的超导性质,它的 T_c 约为 18 K,后来又发现 Rb_3C_{60} 的 $T_c = 29$ K, $Cs_2Rb_1C_{60}$ 的 $T_c = 33$ K.这些发现意味着开辟了超导研究的新领域——有机超导体.后来,科学家又发现了 TMTSF 分子的超导性,它的结构式如下:



1986 年发现的氧化物超导电性揭开了超导体研究的新篇章,它的 T_c 较高,称为高温超导材料,或者叫高温超导陶瓷.高温超导陶瓷虽然目前还无法广泛地用在生产和日常应用中,但在一些国防工业和科学实验以及少数应用领域如超导悬浮列车上已经可能经济有效地应用.因此,对这一类材料的研究开发和工艺流程也有了很大发展.下面主要讨论高温超导陶瓷的研究和应用及其制造工艺,还将涉及高温超导理论存在的局限性,对高温超导陶瓷的发展前景作一个预测.

3.6.1 超导理论

超导现象自 1911 年发现以来,科学家就试图能找出一个合适的理论去解释它.然而在几十年中未能作出满意的解释,超导研究工作显得进展缓慢.在理论上的解释是在 1957 年由物理学家巴丁(晶体管发明者之一)、库帕和施里弗三人发表的“BCS”理论.该理论认为:电流是一种在金属离子,亦即带正电荷的原子实周围流动的自由电子,电阻的产生是因为离子阻碍了电子的流动,而阻碍的原因是由于原子本身的热振动以及它们在空间位置的不确定所造成的.而在超导体中,电子一对一对地结合成所谓的“库帕对”,它们中的每一对都以单个粒子的形式存在,这些粒子抱成一团流动,不涉及金属离子的阻力.这样就中和了任何潜在的阻力因素.

“BCS”理论对于在几至十几 K 的金属及合金超导体的解释是比较成功的,因此该理论曾被广泛地承认和应用.然而随着更高温度的高温超导体出现,使得该理论的缺陷凸现出来,在比较高的温度下,“库帕对”是怎样形成的呢?此后出现的新理论,还有“光声子-电子对”的解释.然而通过严密的计算得出的 T_c 不能超过 30 K 的结果被 1986 年的陶瓷高温超导体迎头一击.量子理论也无法圆满解释超导现象,科学家从量子理论存在的缺陷预测会有更新的理论出现,给超导一个合理的解释,并且可能给科学界带来一场巨变.

目前对高温超导陶瓷材料的理论解释还没有一套比较合理和完整的体系,也无法预测究竟超导转变温度 T_c 会达到怎样一个境界,能否有一天制造出室温下的超导材料谁也说不上来.对高温超导陶瓷的零星解释还是有的,大都是一些经验之谈.由于现在的高温超导陶瓷大都是铜氧化合物,对样品的分析和比较可以找到高温超导所特有的结构. CuO_2 层数和临界温度有很大关系.如在 Bi, Tl 系以 $(\text{Bi}, \text{Tl})_2(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ 表达的化合物群的 n 随同增至 1, 2, 3 层,即随同组合中 CuO_2 层数增加,临界温度 T_c 会上升.而当达到 4, 5 层时, T_c 呈饱和并下降倾向.除此以外,还与面内 Cu-O 键长, CuO_2 面之间的距离都有关系.

这种经验总结虽然不是完整的理论,也无法准确预测 T_c 值,以及无法说明 T_c 与临界电流 I_c 及临界磁场 H_c 的相互关系.看上去还不如以前的一些理论,但至少可以得出随着电流 I 的增加或磁场 H_c 的增加, T_c 随之下落的趋势.尽管如此,这种经验总结对于实验研究无疑指明思路.现在的实验条件已经可以严格控制使 CuO_2 的层数得到控制,从而使样品具有超导性质.

3.6.2 超导材料制备工艺

1. 高温超导原料的制备

(1) 干法合成:这种方法在早期使用,但这种用机械混合原料,经烧结粉碎后得到的粉末粒度在 μm 数量级,结晶不完整,组织不均匀,因而使电流密度不高.

(2) 湿法合成:

共沉淀法.该法将原料溶解在硝酸盐中,制成混合硝酸盐溶液,加沉淀剂,共沉淀,然后洗净并干燥而得.该法得到的粉末粒度达 $0.3\mu\text{m}$,质量较好而且经济.

炔氧基代法.原料用高纯无水氯化物,加入到乙醇、氨中合成的稀有金属、稀土金属的多种金属炔氧基化物中.如制备 YBaCuO 系高温超导材料,就是用钇和铜的氯化物,并用金属钡与乙醇反应生成炔氧基化钡,再通过炔氧基化法合成超导材料.该法有很多优越性:(1)易于溶胶化溶液,即使是二元或三元化合物也能以分子级均匀分散在乙醇中;(2)溶胶化的原料能够用涂印法形成功能性薄膜.有时也会形成氧化物和氮化物薄膜;(3)溶胶物质在加水分解时呈凝胶状态,能在常温下处理,不损失其均匀性;(4)凝胶状物料烧结后可制得均一性陶瓷.

金属皂化法.一般采用复分解反应,如用有机酸钠盐水溶液皂与水溶性金属盐混合物进行复分解反应,涂敷在基板上进行烧结,形成均匀超导薄膜.

2. 金属氧化物高温超导体的制备

金属氧化物高温超导体的超导性取决于氧的含量,而氧的含量又由热处理条件决定.实验证明,氧化物中氧从 600 ℃ 开始增加,超过 900 ℃ 反而减少.最近发现,如果用氟原子置换 Y-Ba-Cu-O 系氧化物中的氧原子,能显示出高零电阻温度的超导性.

氧化物超导体线材和带材的制造可采用液体急冷凝固化等工艺.该法利用制作非晶型合金用的单辊急冷装置,使合金成为非晶结构的合金带,然后将合金带在 1123~1223 K 于空气中加热,使之发生结晶和氧化,得到具有 K_2NiF_4 型的层状钙钛矿结构的氧化物系.此法的优点是:(1)不需复杂的中间工序,直接制造,生产量高;(2)能得到微细化组织和导入高密度内部缺陷的组织;(3)得到的非晶形非平衡的过饱和固溶体通过随后的热处理控制微观结构;(4)能得到高密度的材料.此外,可以控制晶体取向以提高临界电流.

高温超导薄膜的制造工艺有多种.

(1)外延生长法,使晶轴在基底一致长大.该法已制成 Y-Ba-Cu-O 系氧化物超导体晶膜,在 77 K 下临界电流密度已达 $32\,000\text{ A/cm}^2$,若能进一步提高,则可应用于电磁铁、输电线、蓄电设备、超导量子干扰装置和约瑟夫森器件等.

(2)以有机金属为原料,溶解在酒精等有机溶液中,调制成均匀混合溶液后,涂敷于稳定的氧化锆烧结基板上,然后在 800 ℃ 下热处理而制成产品.一次涂敷产生的薄膜厚约为 $0.2\text{ }\mu\text{m}$,多次涂敷可达 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$,这种薄膜都与基底紧密结合.这种新的超导膜工艺有很多优点:生成的薄膜均匀;生成薄膜的显微结构均匀;生成膜的组成均匀,能准确控制;可在较低温度下合成复合氧化物;在形态复杂的基底上也容易制作薄膜;可经济地大批量生产.

(3)蒸镀法、溅射法和连续浇铸法.这三种方法也被广泛应用,但效果不如上述方法.

作为导线用超导材料,首先就要求能够有足够的长度.但是一般的能用做超导的材料都具有脆性,也就是说很难加工成线材,科学家们为了能将超导线材化,开展了不少有应用价值的工艺探索.

Bi-Sr-Ca-Cu 系的超导氧化物陶瓷的脆性,使得它很难加工成为线材,通过合金预制工艺 (Alloy Precursor Process) 也因 Bi-Sr-Ca-Cu 合金的脆性及熔点过高 (1200 ℃) 而不够理想,不过,实验中发现添加 Pb 到 Bi-Sr-Ca-Cu 中可降低合金熔点而方便浇铸.通过对最终产品的 X 射线衍射分析,表明超导作用的微晶峰与无铅时一样,并没有变化.此外,在样品中发现了 Bi-Pb 固溶体.样品的组成为 $(Bi_{1-x}Pb_x)_2Sr_2Co_2Cu_3O_{10+x}$,当 $x=0.1$ 和 $x=0.2$ 时,超导相 2223 相几乎没有变化,当

Pb 过多时 2223 相将减少。

在 $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4$ 合金中添加 2.5~50 wt% 的 Ag 可使合金预制品更加易于加工,并对周围的氧具有抵抗性,得到的样品为可弯曲的长约数厘米的合金带,氧化后产品的超导转变温度与未加 Ag 的相比几乎没有任何变化,它的组成是多相的,其中有金属 Ag 相。

把 Cu-Sn 合金(青铜)母相中配置数根 Nb 棒的复合体进行拉丝加工后,用扩散热处理方法可使 Nb 线表层生成 Nb_3Sn 。而在青铜中加 Ti 的 Cu-13wt% Sn-0.3 wt% Ti 合金,可以提高其延伸率和径向收缩率。在 Cu 母相中分散 Nb 粒子的 Cu-Nb 烧结体,经热等静压、拉拔、镀锡、扩散热处理可制得 Nb_3Sn 线,一般使用氢化物或脱氢化物处理精制的 Nb 粉。 Nb_3Sn 超导线可应用在需要使用高磁场磁体的核聚变反应堆、发电机、高能粒子加速器、核磁共振仪等方面。但 Nb_3Sn 超导线是化合物,对应力极为敏感,不能直接拉丝加工成线材。

3.6.3 超导材料新体系

1. 高压合成的氧化物超导体

在数 GPa 压力下最初合成了 $\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$,随后又合成了 $\text{SrCa}_{1-x}\text{CuO}_2$ 系及 $(\text{Sr}, \text{Ln})\text{CuO}_2$,引起了广泛的重视,从此高压合成盛行起来,目前世界上有 20 台以上的高压合成装置在工作。日本无机材料研究所在研究中发现了一系列新的氧化物超导体。多种新氧化物超导体均是在 5~6 GPa 超高压环境下发现的,其临界温度超过 100 K,可分为碳酸盐、硫酸盐、钡、铝、镓等五大类。在压力 5~6 GPa、温度超过 1200~1300 °C 的条件下均成功地合成了这些超导体。所合成的超导体的临界温度,碳酸盐类为 117 K、硫酸盐类为 60~100 K、钡类为 110 K、铝类为 110 K、镓类为 107 K。这些新物质处理上与以往氧化物超导体相同,具有很强的实用性。高压合成超导体材料的意义在于,在超高压环境下,只要把常温下稳定的物质进行合成,就可能造出新物质来。

2. C_{60} 掺杂超导体

1991 年, Bell 实验室的 Huberd 将 C_{60} 固体和 K 蒸气按一定量混合合成了 K_3C_{60} 超导体,其 $T_c = 18 \text{ K}$,碱金属作为电子施主与 C_{60} 形成离子键固体。随后不少科学家进行了一系列替换掺杂实验(见表 3.1),发现 C_{60} 的 T_c 值似乎决定于空间间隙的大小,即空隙越大, T_c 值越高。自然人们想到周期表中较大半径的卤素元素的掺杂,日本金属材料研究所合成出 I_xC_{60} 的 T_c 为 57 K。一般卤素掺杂比掺碱金属容易操作,因为碱金属在空气中极不稳定,制成的 C_{60} 超导块和薄膜易潮解反应而失去超导性。最近美国纽约州立大学布法罗分校掺 ICl(接受电子)进 C_{60} ,其 T_c 达到 60 K,这是超导转变温度最高的有机超导体。总的说来, C_{60} 超导体与氧化物超导体差别很大,前者是三维有机超导体,其主要性质与传统低温超导体类似,

而后者则具准二维性质.

表 3.1 C_{60} 超导体及其 T_c 值

超导体组成	T_c (K)	备注
K_3C_{60}	18~19.3	Bell 实验室
Rb_3C_{60}	28~30	牛津大学
Rb_2C_{60}	29	
Cs_3C_{60}	30	哈佛大学
KRb_2C_{60}	24.4~26.4	日本 NEC
Rb_2CsC_{60}	31.3	
$RbCsC_{200}$	33	
$Tl_2Rb_1C_{60}$	48	
Sm_xC_{60}	37	
Ca_xC_{60}	8	
I_xC_{60}	57	日本金属所
$(IBr)_xC_{60}$	31	
$(ICl)_xC_{60}$	60	纽约州立大学

3. 汞系超导体

汞系超导体是含汞的铜酸盐,其 T_c 高达 134 K,比 1988 年发现的 $TlBaCaCuO$ 系的 T_c 还高.汞系超导体最早是由俄罗斯科学家 S. N. Patilin 等发现的,其成分为 $HgBa_2CuO_{4+x}$ ($Hg1201$), $T_c = 94$ K. 美国朱经武认为从 Hg 系 1201 变到 1212,其 T_c 提高了 30 K,而从 1212 到 1223 的 T_c 值却变化不大,考虑到加压会增强层间耦合,改善载流子浓度,这样 T_c 应该还能提高,于是将压力增加到 15 GPa,结果在 164 K 出现超导电性,其中 150 K 的稳定性较好.这个结果使得人们第一次在超导研究中使用了氯氟烃普通制冷剂(即冰箱中的氟里昂),而跃过了液氮温区的制约.同年 12 月法国国家科研中心宣布也是在 $HgBaCaCuO$ 体系中出现了 230~270 K 的超导现象,如果这一结果能得到其它实验室的独立证实,那将是一种非常接近室温超导的材料.

4. 无限 CuO_2 层超导体

实际上 1988 年就发现了无限 CuO_2 层超导体,当时通过类比几十个铜酸盐超导体系后,发现高温超导体可以从晶格上划分为载流子层(或电子通道层)和电荷库层(提供和调节超导传输面上载流子),而最基本的超导结构就是 $Cu-O$ 片, Ca , Sr , Ba 主要是起稳定晶体结构的功能;后来又发现相邻 $Cu-O$ 层越多, CuO_2 片耦合

越强,即所有 Cu-O 层都相同并且具有等同的间隔时, T_c 值会很高;因此希望有一种超导体只有 Cu-O 层和载流子库层,而尽可能减少只起晶格稳定作用的其它层状.采用高压手段合成出了一种具有最理想结构的无限 CuO_2 层超导体,即 SrCuO_2 超导体,其 $T_c = 130 \text{ K}$,这是高温氧化物超导体中最简单的二元化合物,但这种超导体稳定性不好,含量也较低.最近,在这基础上衍生出了一系列新的超导体.

5. 八层 Cu-O 层 Bi 系超导体

1993 年 12 月,法国科学家拉盖向 *Science* 提交论文并宣布他们在 SrTiO_3 单晶上一层一层叠加 Bi, Sr, Ca, Cu, O 时,当 CuO_2 层长到八层, Sr, Ca 作为夹层嵌进 CuO_2 层中,获得了 T_c 为 250 K 的高温超导体.

BiSrCaCuO 这个化合物 1988 年就被发现了,但它的稳定性较差,无序缺陷较为严重,合成单相、单晶很困难,曾有不少报道在这个体系中观察到异常高的转变温度,但重复性和稳定性一直是个问题,据说法国科学家关键是在工艺上采取了一些特殊方法,比如利用分子束外延技术去控制层状生长和尺寸.当然,这一结果也还需要得到独立的研究证实.

从以上四个高 T_c 体系和以前所发现的几十个铜酸盐超导体系的晶体结构表明, T_c 与 CuO_2 层数目和 CuO_2 层中 Cu 的配位情况有关,其实在 1989 年大多数科学家就已经意识到存在这种关联.1991 年,李言荣和 Zeng Z. T. 等从晶体场配位出发总结出:含正方形四配位体晶体的 T_c 值 > 含正方角锥的五配位晶体的 T_c 值 > 六配位的八面体的 T_c 值,并认为四配位的四边形和二配位的线性如果在晶体中不是与 CuO_2 处于垂直的空间结构,其 T_c 值应该更高些.因此,如何在铜酸盐钙钛矿结构中嵌进线性或四边形的 CuO_2 片,并使之与其它 Cu-O 层相互平行而不是几何垂直的关系(因为超导面相互垂直明显不利于超导电子的传输)是一个值得尝试的研究.

6. 含铊七元高温超导体

最近发现含铊七元高温超导材料 $(\text{Tl}, \text{Pb})\text{Sr}_2(\text{Ca}, \text{Y})\text{Cu}_2\text{O}_7$ 与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 化学结构相比较,此两种化合物的结构类似,但 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的 T_c 为 95 K,而利用独特的微量元素取代,调整超导体中 CuO_2 面的电荷密度,可使铊七元化合物的 T_c 升至 108 K,这是调整高温超导 T_c 值的有效途径.

7. 有机超导体

一般认为有机化合物是电绝缘体.确实在已经发现的几百万种有机化合物中,大多为绝缘体,非绝缘体占的份额极小,具有超导电性的化合物更是凤毛麟角.自从 20 世纪初发现有些有机化合物具有半导体性质后,人们对有机化合物的认识开始发生转变,寻找高电导率及超导性有机化合物逐渐成为一个热门话题.1993 年,俄罗斯科学家 Grigorov 等报道了他们在经过氧化的聚丙烯体系中发现了从室温 (293 K) 到 700 K 都呈超导性的有机超导体,这是迄今为止报道的惟一在室温下具

有超导性的有机化合物。

3.6.4 超导应用

与其它科学研究的目的一样,科学家研究超导也是为了能将超导材料应用在生产以及科研上.超导材料具有很多不同于一般材料的特异性能,可以想象它的应用也是能够产生许多意想不到的结果的.

超导基本特性主要有以下四点:(1)完全导电性;(2)完全抗磁性;(3)磁通的量子化;(4)约瑟夫森效应.此外,还有比热的不连续性以及超导状态与常导状态的能隙等在超导中固有的特性.

对应的超导应用可分为以下三类:(1)电阻为零,使得焦耳热损耗为零;(2)产生高磁场;(3)与微弱磁场相互作用.

超导应用的研究应该说几乎从发现物质的超导性就已开始,超导确实有令人意想不到的功效.比如说零电阻,我们知道远距离输电耗费在导线上的电能是十分惊人的,人们不得不靠提高电压来减少线路损耗,随之产生的副作用如不安全性、需要增设变压器将电压升高和降低等.零电阻,如果不考虑其它因素,对线耗的问题是百分之百理想化的.超导还可以产生高磁场,对提高列车时速很有帮助.磁悬浮列车的一个关键技术就是产生高磁场,利用强磁斥力使车体悬浮于铁轨之上,从而使摩擦阻力减小到最低限度.这一装置在超导出现以前,由于大量的电能必须损耗在线路中,以及难以产生高磁场使得研究磁悬浮列车的经济价值不大.除了这些熟悉的应用领域,在很多先进的仪器和尖端领域中,超导也作用非凡,如高能加速器、核聚变发电、MHD发电、超导发电机、MRI(医用核磁共振成像系统)等.

虽然氧化物陶瓷超导材料将 T_c 提高到了液氮温区内,但现在的氧化物陶瓷超导材料不稳定,有的 T_c 大于 100 K 的材料经过数次实验甚至仅仅是放置几小时至几天后它的超导性能就消失无踪.超导应用的最大障碍是低温,目前真正能够使用的超导材料 T_c 还在液氮温区中,如此低的温度,要获得并且保持是极端困难的.从应用来看,正是低温所需的代价阻碍了超导的应用,但不可否认超导的优势和它的美好未来.

尽管超导理论仍不完善,尤其是对高温超导陶瓷材料的研究几乎是完全靠经验一步一个脚印地摸索,目前还不太容易将超导材料工业化生产,但是几十年的潜心研究,使得已知的超导材料可以小规模地制备出来,并且应用在一些很有价值的仪器部件上,并且确实可以产生令人意想不到的效果.

在匹兹堡,用高温超导材料制成了一段有胳膊长而外形粗糙的电导线,在波士顿,用类似的超导体制成了磁性线圈,在圣迭戈,一家公司正在承制最短长度为 50 m 的超导导线,在加州有一条用超导薄膜制成的模拟数字式微电子电路正在运行.在日本,新型材料制成的磁体已能使从重几盎司到与人体重量相近的物质悬

浮.在《今日物理》杂志上,美国的牛津公司的超导材料广告声称他们的超导材料品种和形状可以按你的要求制造出来.国际上能制造出超导材料的公司越来越多,美国麻省理工学院的尤雷克教授在 1986 年创办了美国超导公司. IBM 公司在薄膜超导上研究进展很快,此外各国的超导公司也不少.

1987 年日本工业科学技术研究所的一个研究组,结合单块直流电超导装置(DC-SQUID),研制成高灵敏的超导磁性传感装置,并成功地用于探测脑声刺激的反应.这是世界上第一个诊断脑疾患的超导传感器,能探测人脑发生的 11×10^{-15} T 的超微弱磁场,约为地球磁场的十亿分之一,根据 DC-SQUID 研制的超导传感系统,其敏感性较射频 SQUID(RF-SQUID)高几百倍,该小组采用按常规尺寸制造的 5~6 cm 探测线圈和在 8×8 mm 小型集成电路块内的约瑟夫森结,极大地提高了 DC-SQUID 的灵敏性,研制成世界上最有效和最小的传感系统.

1987 年《日本经济新闻》报道,日本电气公司成功地采用腐蚀蚀刻方法加工了超导陶瓷薄膜,制成了相当于 64 K 级 LSI 存储器的电路板,从而确立了把新材料用到计算机元件等的基础技术.用于制作电路的薄膜材料是高温超导物质钇、钡、铜氧化物陶瓷,采用“反应性离子束法”的干式腐蚀蚀刻方法——碰撞氯离子切削半导体来加工.实验中电阻为 0 的 T_c 比液氮温度(77 K)还低.但对薄膜的组成加以微调整后,1 μm 以下的微细电路板可以在液氮温度下实现超导性,这为超导元件的实用化开辟了新途径.

超导发电机是超导应用研究的课题之一.超导电机开发的特点是小型轻量化.在超导发电机中,通过加大空心磁通密度,定子直接水冷却,与转子直接氢冷却相比,可使输出功率提高两倍以上.从而使大容量电机的制造范围不但能够大幅度扩大,而且机械设备可大幅度小型化和轻量化.采用超导磁场线圈时,激磁损失大约为 0. 铁损耗、机械损耗也很小,液氮装置系统的损失与已往水冷却装置系统的损失几乎相同,发电机总体损失大约是以往机型的 1/2,满负载效率可提高 0.3%~1.0 %,由于超导同步电机的电枢线圈是无铁心的空心线圈结构,容易获得电绝缘距离,故能得到高电压输出.此外电力系统运行上有如下优点:超导发电机的运转容许范围大,有利于提高电力系统稳定性等.

目前超导发电机的技术开发方向为:边逐渐试制大型机、边进行技术开发,开发试验相当于实用电机直径的模型转子.在欧美及日本,数万至百万 kVA 级的超导发电机正在试制,但实用性能、实机制造技术、最优化设计等的实用开发还在进行.

超导电缆是一种革新技术.随着目前电力系统的大规模化,高压输电线面临种种难题(如安全性等),而且地下电缆需求大增.研究管道充气电缆有较大成效.超导电缆的电损耗占去目前电力系统总损失率 11 % 的一大半,从超导电缆的结构可以看到它是一个比较复杂的东西,主要在于它的超导部分需要冷却在液氮温区

以下. 超导电缆 1960 年就开始发展, 目前已经取得较大的发展, 据报道美国已经建立起长约数千米的超导电气线路, 但仅仅处于实验阶段, 还没有达到大规模应用程度.

日本名古屋大学和丰桥技术科学大学推出并正进行用聚乙烯绝缘的超导电缆的研究, 这种超导电缆摆脱以往十亿瓦以上输电容量的巨大系统设想, 采用更简便的构造以降低成本和提高可靠性.

利用闭合超导线圈中的电流不会衰减的原理, 可能利用超导线圈实现几乎是无损耗的能量贮存装置, 其特征是: 贮能效率高(85%~90%), 响应速度快等. 超导能量贮存面临的问题是目前高温超导材料的 T_c 仍然太低, 冷却成本太高, 切换装置并不理想. 尽管如此, 由于超导线圈的优点, 它可以用于电力系统的稳定化.

磁悬浮列车是大家都熟悉的, 它的速度可以达到每小时数百公里. 磁悬浮列车的悬浮力来自同极磁的排斥力而使庞大的整个列车悬浮, 要产生这么大的斥力要求磁场强度非常大, 也就要求非常巨大的电流. 此时, 可以采用超导材料. 日本早就在磁悬浮列车使用由两组超导磁体构成的关键部件. 使用超导体的问题在于会产生磁场辐射, 对人体有一定危害. 事实上, 我国也早已开始超导磁悬浮列车的研究和开发.

超导研究有近一百年的历史, 人们一直渴望着能找到在室温下稳定的超导体. 只有在室温下稳定的超导体材料才能最为广泛地应用. 1986 年以来发现的氧化物超导陶瓷将超导温度提高到 100 K 以上, 但是它的稳定性比较差. 目前实际应用的超导材料一般为五六十 K 以下的合金超导体, 而且大都是体积很小的元器件, 或者是超导薄膜, 超导应用还受到临界电流密度和临界磁场的影响, 还无法将超导应用到需要很大电流密度或高磁场方面, 而不是想象中电流可以无穷大的情况.

超导发展的另一个局限条件是超导材料的加工, 超导材料的加工目前已经有了一些较为先进有效的技术, 现在可以轻易地制造出大量的超导薄膜, 也可以制造出长达数千米的超导线, 但距离应用还有很长的路要走. 超导体与非超导体的衔接是需要克服的一大难题, 在交界点上的电阻常常是很难处理的. 获得低温条件的困难也是难以克服的, 要获得几十 K 的低温装置需要耗费几十万美元, 而且只能在很小的体积内维持低温.

超导发展的最大障碍公认为是超导理论的不完善, 1957 年提出的“BCS”理论可以最大限度地解释超导现象, 也曾经被广大科学家所接受. 该理论无法为超导研究指明方向, 该理论对于 1986 年以后出现的高温超导氧化物陶瓷也无法解释. 量子理论在运用到超导现象时也遇到了困难, 它也无法完满解释超导现象, 人们由此发现: 量子理论本身也存在巨大的缺陷.

从超导发展的现况和存在的问题, 可以对超导发展作一个乐观的展观. 基于基础理论对科学发展的巨大推动作用, 正有一批科学家一直在努力寻找能合理解释

超导现象的理论,该理论会突破量子理论的局限性,正如在 20 世纪量子理论突破了经典物理的局限性一样.新的理论预计在 21 世纪初就能出现,它的完善也大约和量子理论一样需要几十年时间.该理论可以预测室温下的稳定超导体,估计这要在 21 世纪中叶.至于超导材料的应用,只能作出最大胆的预测,实际的发展也许还超出想象.超导电缆的广泛应用,使目前由于输电线造成的电线能量损耗减小到几乎为零,能源得到极大的节省.将来的超导电缆也不像目前的超导电缆那样粗大,它甚至比现有输电线内的一根铜丝还要细,但是它能通过的电流却大得多.高压输电变得不需要,因此高压线对人的生命威胁不复存在,变压器将退出历史舞台.

超导体应用到磁悬浮列车上使列车速度提高到每小时几百至一千公里,预计 21 世纪中叶超导体应用到航天事业上,将引起航天事业的巨大变革,由于巨大电流产生的巨大磁场,它会由于巨大的磁力排斥或吸引作用对航天飞机起到巨大的推动作用.航天飞机可以被加速到接近光速,人类飞到另一个遥远的星球不再是梦想.

超导元器件对计算机的运算速度影响极大,预计超导计算机会在 21 世纪初得到开发,它的运算速度比目前最快的计算机快十多倍,到 2050 年,超导计算机进入到千家万户.

习 题

1. 一块 n 型硅半导体,其施主浓度 $N_D = 10^{15}/\text{cm}^3$,本征费米能级 E_i 在禁带正中,费米能级 E_F 在 E_i 之上 0.29 eV 处,设施主电离能 $\Delta E_D = 0.05$ eV. 试计算在 $T = 300$ K 时,施主能级上的电子浓度.

2. 一块 n 型硅材料,掺有施主浓度 $N_D = 1.5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$,在室温($T = 300$ K)时本征载流子浓度 $n_i = 1.3 \times 10^{10}/\text{cm}^3$. 求此时该块半导体材料的多数载流子浓度和少数载流子浓度.

3. 一硅半导体含有施主杂质浓度 $N_D = 9 \times 10^{15}/\text{cm}^3$,和受主杂质浓度 $N_A = 1.1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$,求在 $T = 300$ K 时($n_i = 1.3 \times 10^{10}/\text{cm}^3$)的电子和空穴浓度以及费米能级位置.

4. 设锗中施主杂质的电离能 $\Delta E_D = 0.01$ eV,在室温下导带底有效状态密度 $N_c = 1.04 \times 10^{19}/\text{cm}^3$,若以施主杂质电离 90% 作为强电离的标准,试计算在室温($T = 300$ K)时保持杂质饱和和电离的施主杂质浓度范围.

5. 设硅中施主杂质电离能 $\Delta E_D = 0.04$ eV,施主杂质浓度 $N_D = 10^{16}/\text{cm}^3$,以施主杂质电离 90% 作为达到强电离的最低标准,试计算保持饱和杂质电离的温度范围.

6. 300 K 时,锗的本征电阻率为 $47\Omega \cdot \text{cm}$,如电子和空穴迁移率分别为 $3900 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 和 $1900 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$,求本征锗的载流子浓度.

7. 本征硅在室温时电子和空穴迁移率分别为 $1350 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 和 $500 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$,当掺入百万分之一的 As 后,设杂质全部电离,试计算其电导率. 比本征硅的电导率增大了多少倍?

8. 在 500 g 的硅单晶中,掺有 4.5×10^{-5} g 的硼,设杂质全部电离,求该材料的电阻率(设 $\mu_p = 400 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$,硅单晶密度为 $2.33 \text{ g}/\text{cm}^3$,硼的原子量为 10.8).

9. 设电子迁移率为 $0.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 硅的电子有效质量 $m_m = 0.26 m_0$, 如加以强度为 10^4 V/cm 的电场, 试求平均自由时间和平均自由程.

10. 一截面积为 0.6 cm^2 、长为 1 cm 的 n 型 GaAs 样品, 设 $\mu_n = 8000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, $n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 试求该样品的电阻.

11. 一截面积为 10^{-3} cm^2 , 掺有杂质浓度 $N_A = 10^{13}/\text{cm}^3$ 的 p 型硅样品, 在样品内加有强度为 10^3 V/cm 的电场, 求:

(1) 室温时样品的电导率及流过样品的电流密度;

(2) 400K 时样品的电导率及流过样品的电流密度.

12. 分别计算掺有下列杂质的硅, 在室温时的载流子浓度和电阻率:

(1) 3×10^{15} 硼原子/ cm^3 ;

(2) 1.3×10^{16} 硼原子/ cm^3 + 1.0×10^{16} 磷原子/ cm^3 ;

(3) 1.3×10^{16} 磷原子/ cm^3 + 1.0×10^{16} 硼原子/ cm^3 + 1×10^{17} 砷原子/ cm^3 .

13. (1) 证明当 $\mu_n \neq \mu_p$, 且电子浓度 $n = n_i \sqrt{\mu_p/\mu_n}$, 空穴浓度 $p = n_i \sqrt{\mu_n/\mu_p}$ 时, 材料的电导率 σ 最小, 并求出 σ_{\min} 的表达式;

(2) 试求 300 K 时, InSb 的最小电导率和最大电阻率, 什么导电类型的材料电阻率可达最大? ($T = 300 \text{ K}$ 时, InSb 的 $\mu_n = 7.8 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, $\mu_p = 780 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, $n_i = 1.6 \times 10^{16}/\text{cm}^3$).

14. 假定硅中电子的平均动能为 $\frac{3}{2} k_B T$, 试求室温时电子热运动的均方根速度, 如将硅置于 10 V/cm 的电场中, 证明电子的平均漂移速度小于热运动速度. 设电子迁移率为 $1500 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. 如仍设迁移率为上述数值, 计算电场为 10^4 V/cm 时的平均漂移速度, 并与热运动速度作一比较, 这时电子的实际平均漂移速度和迁移率为多少?

15. 轻掺杂的硅样品在室温下, 外加电压使电子的漂移速度是它的热运动速度的十分之一, 一个电子由于漂移而通过 $1 \mu\text{m}$ 区域中的平均碰撞次数和此时加在这个区域的电压为多少?

16. 实验得到一离子型电导材料的电导率与温度具有如下关系:

$$\lg \sigma = A + B \frac{1}{T}$$

(1) 试求在测量温度范围内的电导活化能的表达式;

(2) 若已知 $T_1 = 500 \text{ K}$ 时, $\sigma_1 = 10^{-9} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$; $T_2 = 1000 \text{ K}$ 时, $\sigma_2 = 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 试计算电导活化能的数值.

17. 金红石(TiO_2)的电容率是 100, 求气孔率为 10% 的一块金红石陶瓷介质的电容率.

18. 一块 $1 \text{ cm} \times 4 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ 的陶瓷介质, 其电容为 $2.4 \times 10^{-6} \mu\text{F}$, 损耗角正切 $\tan \delta$ 为 0.02, 求:

(1) 相对电容率 ϵ' ;

(2) 损耗因子 ϵ'' .

19. 镁橄榄石(Mg_2SiO_4)瓷的组成为 45% SiO_2 , 5% Al_2O_3 和 50% MgO , 在 1400°C 烧成并急冷(保留玻璃相), 陶瓷的 $\epsilon_r = 5.4$. 由于 Mg_2SiO_4 的介电常数是 6.2, 估算玻璃的相对电容率 ϵ_r . (设玻璃体积浓度为 Mg_2SiO_4 的 $1/2$).

20. 如果 A 原子的原子半径为 B 原子的两倍, 那么在其它条件都相同的情况下, A 原子的电子极化率大约是 B 原子的多少倍?

21. 为什么碳化硅的电容率与其折射率的平方 n^2 相等?

22. 从结构上解释,为什么含碱土金属的玻璃适用于介电绝缘?
23. 细晶粒金红石陶瓷样品在 20°C , 100 Hz 时, $\epsilon_r = 100$. 这种陶瓷 ϵ_r 高的原因是什么? 如何用实验来鉴别各种起作用的机制?
24. 叙述 BaTiO_3 典型电介质中在居里点以下存在的四种极化机制.
25. 画出典型铁电体的电滞回线示意图,并用有关机制解释引起非线性关系的原因.
26. 高分子在电场中的极化有哪几种形式? 各有什么特点?
27. 试讨论影响聚合物电容率和介电损耗的因素.
28. 试比较聚合物介电松弛与力学松弛的异同点.
29. 试讨论高分子材料的导电性与结构关系.

参 考 文 献

- 陈季丹. 1982. 电介质物理学. 北京: 机械工业出版社
- 陈洗. 1986. 固体物理基础. 武汉: 华中工学院出版社
- 方俊鑫. 1983. 固体物理学. 上海: 上海科学技术出版社
- 费米 E. 1984. 量子力学. 罗吉庭译. 西安: 西安交通大学出版社
- 冯慈璋. 1979. 电磁场. 北京: 人民教育出版社
- 关和融等. 1990. 高分子物理. 上海: 华东化工学院出版社
- 关振铎等. 1992. 无机材料物理性能. 北京: 清华大学出版社
- 何曼君等. 1990. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社
- 洪广言. 1994. 功能材料, 6: 481
- 基泰尔 C. 1979. 固体物理导论. 杨顺华等译. 北京: 科学出版社
- 李言荣等. 1991. 化学通报, 6: 1
- 刘恩科. 1984. 半导体物理学. 上海: 科学技术出版社
- 任铁梅. 1994. 材料导报, 2: 20
- 日野太郎. 1988. 电气材料的物理基础. 王力衡译. 西安: 西安交通大学出版社
- 汪京荣. 1993. 稀有金属材料与工程. 4: 73
- 吴荣华. 1993. 有色与稀有金属国外动态. 14: 12
- 吴仲国. 科技日报, 1995—02—06: 3
- 钟维烈. 1996. 铁电体物理学. 北京: 科学出版社
- 周世勋. 1979. 量子力学. 北京: 人民教育出版社
- 朱道一. 1993. 全国高温超导会议论文集. P13
- Chu C W, et al. 1993. Nature, 365: 323
- Hiroi Z, et al. 1993. Physica C, 208: 286
- Huberd A F, et al. 1991. Nature, 350: 600
- Putilin S N, et al. 1993. Nature, 362: 226
- Raveau B, Michel C. 1990. J. Solid State Chemistry, 85: 181
- Siegrist T, et al. 1988. Nature, 334: 231

第四章 材料的磁学

4.1 材料的磁性

4.1.1 材料的磁现象

人类最早认识的磁性材料是天然磁石,其主要成分为四氧化三铁(Fe_3O_4),属于一种尖晶石结构的铁氧体,其显著特点是具有吸铁的能力,称为永磁材料,也称为硬磁或恒磁材料。

1820年,奥斯特发现电流能在周围空间产生磁场。一根通有 I 安培(A)直流电的无限长直导线,在距导线轴线 r 米(m)处产生的磁场强度 H 为

$$H = \frac{I}{2\pi r}$$

在国际单位制中, H 的单位为安培/米(A/m)。

材料在磁场强度为 H 的外加磁场(直流、交变或脉冲磁场)作用下,会在材料内部产生一定的磁通量密度,称其为磁感应强度 B ,单位为特斯拉(T)或韦伯/米²(Wb/m²)。 B 和 H 是既有大小又有方向的向量,两者关系为

$$B = \mu H$$

式中, μ 为磁导率,是材料的本征参数,表示材料在单位磁场强度的外加磁场作用下,材料内部的磁通量密度。在真空中

$$B_0 = \mu_0 H$$

式中, μ_0 为真空磁导率, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ 亨利/米(H/m)。

表征磁性材料的参数还有相对磁导率 μ_r (无量纲参数)、磁化率 χ (无量纲参数)和磁化强度 M (单位:A/m),分别定义如下:

$$\text{相对磁导率 } \mu_r = \mu / \mu_0$$

$$\text{磁化率 } \chi = \mu_r - 1$$

$$\text{磁化强度 } M = \chi H$$

当 M, B 与 H 相互平行时, χ 和 μ_r 为标量,否则,它们为多阶张量。

4.1.2 材料磁性的微观机理

通常把线度小至原子的小磁体称为磁偶极子,它可等效为环绕电路流动的电荷,诸如:电子绕原子核的运动、电子的自旋以及旋转的带正电的原子核,都是磁偶极子。真空中每单位外加磁场作用在磁偶极子上的最大力矩称为磁偶极矩 P_m ,它

与真空磁导率 μ_0 的比值称为磁矩 m , 其单位为安培·米² ($A \cdot m^2$).

材料的宏观磁性是组成材料的原子中电子的磁矩引起的, 产生磁矩的原因有两个: (1) 电子绕原子核的轨道运动, 产生一个非常小的磁场, 形成一个沿旋转轴方向的轨道磁矩; (2) 每个电子本身作自旋运动, 产生一个沿自旋轴方向的自旋磁矩, 它比轨道磁矩大得多. 因此可以把原子中每个电子都看作一个小磁体, 具有永久的轨道磁矩和自旋磁矩. 最小的磁矩称为玻尔磁子 μ_B , 其值为

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e} = 9.27 \times 10^{-24} \quad (A \cdot m^2)$$

式中, e, h 和 m_e 分别为电子电量、普朗克(Planck)常量和电子质量. 每个电子的自旋磁矩近似等于一个 Bohr 磁子, 而电子的轨道磁矩因受不断变化方向的晶格场的作用, 不能形成联合磁矩, 原子核的自旋磁矩仅为电子自旋磁矩的千分之一.

原子是否具有磁矩, 取决于其具体的电子壳层结构. 若有未被填满的电子壳层, 其电子的自旋磁矩未被完全抵消(方向相反的磁矩可互相抵消), 则原子就具有永久磁矩. 例如, 铁原子的电子层分布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$, 除 3d 壳层外各层均被电子填满(其自旋磁矩相互抵消). 而根据洪特规则, 3d 壳层的电子应尽可能填充不同的轨道, 其自旋应尽量在同一个平行方向上. 因此, 3d 壳层的 5 个轨道中除了 1 个轨道填有 2 个自旋相反的电子外, 其余 4 个轨道均只有 1 个电子, 且这 4 个电子的自旋方向互相平行, 使总的电子自旋磁矩为 $4 \mu_B$. 而诸如锌的某些元素, 具有各壳层都充满电子的原子结构, 其电子磁矩互相抵消, 因此不显磁性.

在磁性材料内部, B 与 H 的关系较复杂, 二者不一定平行, 矢量表达式为

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0\mathbf{H} + \mathbf{B}_i$$

式中, \mathbf{B}_i 是磁性材料内的磁偶极矩 \mathbf{p}_m 被 \mathbf{H} 磁化而贡献的, 而 \mathbf{H} 只有在均匀且无限大的磁性材料中, 才与无磁性材料时的外加磁场相同. 一般磁性材料的磁化, 不仅对磁感应强度 \mathbf{B} 有贡献, 而且可能影响磁场强度 \mathbf{H} . 如图 4.1(a) 所示的闭合环形磁芯, 其 $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$, 式中 \mathbf{H} 就等于外加磁场强度, 而图 4.1(b) 所示的缺口环形磁芯, 由于在缺口处出现表面磁极, 导致在磁芯中产生一个与磁化强度方向相反的磁场, 称为退磁场, 以 \mathbf{H}_d 表示. 只有在均匀磁化时, \mathbf{H}_d 才是均匀的, 其数值正比于磁化强度 \mathbf{M} , 而方向与 \mathbf{M} 相反, 因此, 退磁场起着削弱磁化的作用, 其表达式为

$$\mathbf{H}_d = -N\mathbf{M}$$

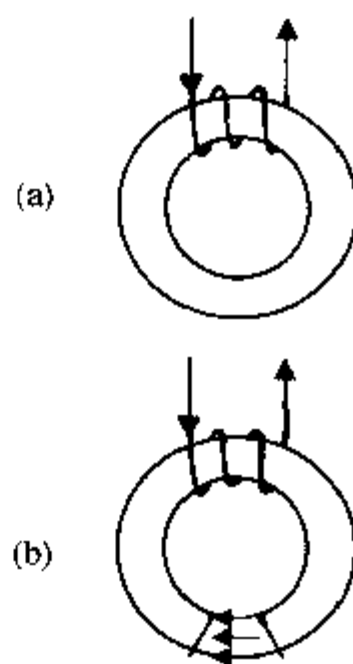


图 4.1 环形磁芯

(a) 闭合和 (b) 缺口环形磁芯

式中, N 为退磁因子, 无量纲, 与磁体的几何形状有关. 所以, 缺口环形磁芯的磁感应强度成为

$$B = \mu_0(H - NM + M)$$

对于长而细的旋转椭圆柱体, 若磁化方向沿长轴, 则退磁因子 N 为

$$N = \frac{1}{k^2 - 1} \left[\frac{1}{\sqrt{k^2 - 1}} \ln(k + \sqrt{k^2 - 1}) - 1 \right]$$

式中, k 为椭圆体的长轴 c 与短轴 a 之比值, 即 $k = c/a$, (其中 $a = b < c$).

对于扁旋转椭圆柱体, 若磁化方向平行于圆盘平面时, 其 N 为

$$N_c = \frac{1}{2} \left[\frac{k^2}{(k^2 - 1)^{3/2}} \sin^{-1} \frac{\sqrt{k^2 - 1}}{k} - \frac{1}{k^2 - 1} \right]$$

式中, k 为扁旋转椭圆体的直径与厚度之比值, 即 $k = c/a$, (其中 $a < b = c$). 从而可以导出旋转椭圆体在极限情形的退磁因子:

球形体 ($a = b = c$): $N = 1/3$;

细长圆柱体 ($a = b \ll c$): $N_a = N_b = 0, N_c = 1/2$;

薄圆板 ($a = b \gg c$): $N_a = N_b = 0, N_c = 1$.

4.1.3 材料磁性的分类

材料的磁性取决于材料中原子和电子磁矩对外加磁场的响应, 具体可分为抗磁性、顺磁性、反铁磁性、铁磁性和亚铁磁性, 前三种属弱磁性, 后两种为强磁性. 常用的磁性材料是强磁性的.

在外加磁场存在时, 外磁场会使材料中电子的轨道运动发生变化, 感应出很小的磁矩, 其方向与外磁场相反, 称其为抗磁性. 它使磁化强度 M 成为很小的负值, 相对磁导率 μ_r 比 1 略小一点, 磁化率 χ 为负值 (约为 -10^{-5} 数量级). 所有材料都具有抗磁性, 但因为它很弱, 只有当其它类型的磁性完全消失时才能被观察到. 常见的抗磁性物质有: Bi, Zn, Ag, Mg 等金属, Si, P, S 等非金属, 许多有机高聚物, 以及惰性气体.

有些材料 (如 Al, Pt 等的自旋磁矩与轨道磁矩没有完全被抵消, 每个原子都有一个永久磁矩, 在无外磁场作用时, 各个原子磁矩无序地排列, 材料表现不出宏观的磁性; 而在有外磁场作用时, 各个原子磁矩会沿外磁场方向择优取向, 使材料表现出宏观的磁性, 称其为顺磁性. 在顺磁性材料中, 原子磁矩沿外磁场方向排列, 磁场强度获得增强, 磁化强度 M 为正值, 相对磁导率 $\mu_r > 1$, 磁化率 χ 为正值 (约为 $10^{-5} \sim 10^{-2}$). 常见的顺磁性材料有: 稀土金属、铁族元素的盐类等. 抗磁性和顺磁性材料一般看作是无磁性的, 因为它们只有在外磁场存在下才被磁化, 而磁化率又极小.

诸如 Fe, Co, Ni, Y, Dy 等材料在外磁场作用下, 会产生很大的磁化强度, 外磁

场去除后仍能保持相当大的永久磁性,称其为铁磁性.具有铁磁性材料的磁化率可高达 10^6 ,使得磁化强度 M 远大于磁场强度 H ,如图 4.2 所示.

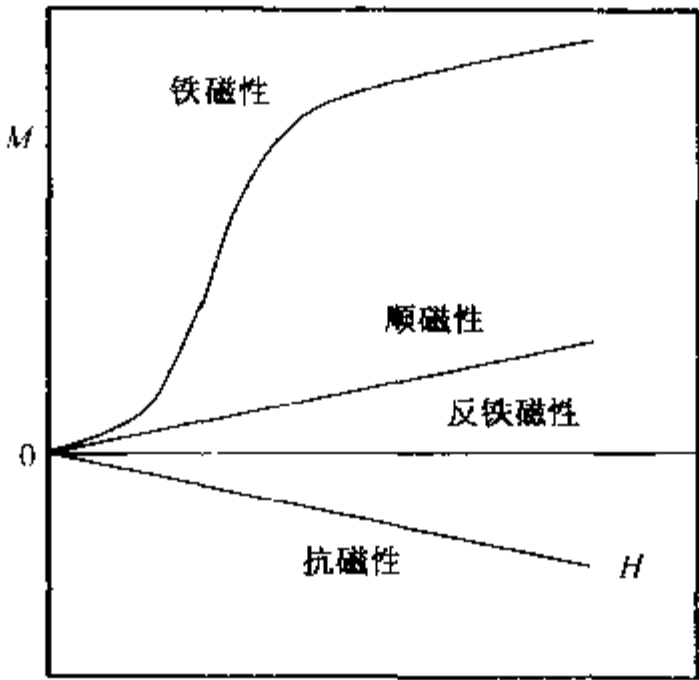


图 4.2 磁化强度 M 与磁场强度 H 的关系

另一些材料(如 MnO , Cr_2O_3 , CoO , ZnFeO_4 等),其相邻原子或离子的磁矩作反方向平行排列,总磁矩为零,称其为反铁磁性.

对于含铁酸盐的陶瓷磁性材料,即铁氧体(Ferrite),其宏观磁性类似于铁磁性,但其磁化率和饱和磁化强度比铁磁性材料低一些,称为亚铁磁性.这类铁氧体的电阻率较高,适于制作电导率低的磁性元件.

4.1.4 材料磁性的热力学关系

磁性材料在磁场作用下构成一个热力学系统.对于可逆状态变化过程,根据热力学第一定律的微分形式和热力学第二定律

$$dE = dQ + dA \text{ 和 } dS = \frac{dQ}{T}$$

有

$$dE = TdS + (\mu_0 HdM - PdV)$$

即单位体积磁体的热力学关系式为

$$dE = TdS + \mu_0 HdM - PdV$$

式中, dE 为系统内能变化量, dQ 为系统吸收的热量, dA 为外力对系统做的功,包括磁化功($\mu_0 HdM$)和机械功($-PdV$).

当不考虑磁性材料的体积变化时,上式可写为

$$TdS = dE - \mu_0 HdM = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_M dT + \mu_0 T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M dM$$

这是磁性材料磁化效应的热力学基本方程.

根据自由能 F 的微分表达式

$$dF = -SdT + dA$$

当 $dV \rightarrow 0$ 时,有

$$dF = -SdT + \mu_0 H dM$$

可得

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_M = -S$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_T = \mu_0 H$$

而磁性材料的热力学势 Φ 可以写成

$$d\Phi = -SdT - \mu_0 M dH + VdP$$

则有

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{H,P} = -S$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{T,P} = -\mu_0 M$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{T,H} = V$$

可知,只要知道 $\Phi = f(H, T, P)$ 的函数形式,便可以求出磁化强度 M . 而磁性状态稳定性的判据为

$$\begin{cases} dF = 0 \\ d^2 F = 0 \end{cases} \quad \text{和} \quad \begin{cases} d\Phi = 0 \\ d^2 \Phi = 0 \end{cases}$$

其中,热力学势 Φ 的表达式为

$$\Phi = -kT \ln W$$

式中, k 为玻尔兹曼常量, T 为绝对温度, W 为系统的状态配分函数,其表达式为

$$W = \sum_n g_n e^{-E_n/kT}$$

4.2 材料的抗磁性和顺磁性理论

4.2.1 材料的抗磁性理论

材料的抗磁性和顺磁性有三个来源:一是组成原子的电子的固有自旋;二是电子绕核旋转的轨道角动量;三是外加磁场所感生的轨道矩改变.前两个对顺磁性有贡献,第三个对抗磁性有贡献.

根据拉莫(Larmor)定理:在磁场中电子绕中心核的运动,除了其原有运动外,

还会以恒定的角速度 ω_L (称作“拉莫频率”)绕磁场方向作进动,且

$$\omega_L = \frac{\mu_0 |e| \hbar}{2m_e} H_0$$

式中, μ_0 为真空磁导率, m_e 为电子质量, $|e|$ 为电荷量, H_0 为磁场强度. 若材料单位体积内的原子数为 N , 每个原子有 z 个电子, 第 i 个电子的轨道半径的均方值为 \bar{r}_i^2 , 则附加的磁化强度 ΔM 为

$$\Delta M = - \frac{N\mu_0 e^2}{6m_e} H_0 \sum_{i=1}^z \bar{r}_i^2$$

则可得到抗磁性材料的磁化率 χ_d

$$\chi_d = \frac{\Delta M}{H_0} = - \frac{N\mu_0 e^2}{6m_e} \sum_{i=1}^z \bar{r}_i^2$$

此式也称为朗之万(Langevin)抗磁性表达式. 可知: 抗磁性材料的磁化率 χ_d 随原子中的电子数 z 的增加而增大, χ_d 还与 $\sum_{i=1}^z \bar{r}_i^2$ 成正比, χ_d 值始终为负值. 这属于抗磁性半经典理论, 也可由抗磁性量子理论, 得到相同的磁化率 χ_d 表达式.

从量子力学观点, 处于外加直流恒定磁场的电子体系, 其能量算符 \hat{H} 为

$$\hat{H} = \sum_i \frac{1}{2m_e} (\hat{p}_i + \mu_0 e \hat{A})^2 + V(\mathbf{r}) + \sum_i \frac{\mu_0 e}{m_e} \hat{H}_0 \cdot \hat{\sigma}$$

式中, \hat{p}_i 为动能算符 ($\hat{p}_i = \frac{\hbar}{i} \nabla_i$), \hat{A} 为磁场矢势算符, $V(\mathbf{r})$ 为体系静电势, \mathbf{r} 为电子半径矢量, $\hat{\sigma}$ 为第 i 个电子的自旋算符. 设恒定磁场 \hat{H}_0 的方向为 z 轴方向, 则

$$H_x = H_y = 0, \quad H_z = H_0$$

由 $\hat{H} = \text{rot} \mathbf{A}$ 有 $\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{H}_0 \times \mathbf{r}$, 则有

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_i \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) + \frac{\mu_0 e^2}{8m_e} H_z^2 (x_i^2 + y_i^2) + \frac{\hbar \mu_0 e}{2im_e} H_z \left(x_i \frac{\partial}{\partial y_i} - y_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right) \right] \\ &\quad + V(\mathbf{r}) + \sum_i \frac{\mu_0 e}{m_e} H_z \hat{\sigma}_{zi} \\ &= \sum_i \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) + V(\mathbf{r}) + \frac{\mu_0 e}{2m_e} H_z (\hat{P}_{zi} + 2\hat{\sigma}_{zi}) + \frac{\mu_0^2 e^2}{8m_e} H_z^2 (x_i^2 + y_i^2) \right] \\ &= \sum_i \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) + V(\mathbf{r}) \right] + (-\mu_0 \hat{M}_z H_z) + \sum_i \frac{\mu_0^2 e^2}{8m_e} H_z^2 (x_i^2 + y_i^2) \\ &= \sum_i \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) + V(\mathbf{r}) \right] + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \end{aligned}$$

式中, $\hat{H}_1 = -\mu_0 \hat{M}_z H_z = \sum_i \left[\frac{\mu_0 e}{2m_e} H_z (\hat{P}_{zi} + 2\hat{\sigma}_{zi}) \right]$ 为电子的轨道磁偶极矩和自旋磁偶极矩在磁场中的势能, 而磁场感生磁偶极矩在磁场中的能量为 $\hat{H}_2 = \sum_i \frac{\mu_0^2 e^2}{8m_e} \times H_z^2 (x_i^2 + y_i^2)$, 由于 \hat{H}_1 和 \hat{H}_2 比电子在原子核中的动能及位能小得多, 故可用微扰理论处理. 将 \hat{H} 表达式依磁场展开, 得到处于量子状态 n 和 m 的能量 E_{nm} 为

$$E_{nm} = E_n^{(0)} + H_z E_{pnm}^{(1)} + H_z^2 E_{dnm}^{(1)} + H_z^2 E_{pnm}^{(2)},$$

式中, $E_n^{(0)}$ 为 $H_z = 0$ 时的动能与位能之和, $H_z E_{pnm}^{(1)} + H_z^2 E_{dnm}^{(1)}$ 为一级近似对能量的附加项, $H_z^2 E_{pnm}^{(2)}$ 为二级微扰能量.

只考虑与 H_z 有关的项时, 其微扰能为

$$\begin{aligned} H_z E_{pnm}^{(1)} &= -H_z \langle n, m | \hat{M}_z | n, m \rangle \\ H_z^2 E_{dnm}^{(1)} &= H_z^2 \langle n, m | \sum_i \frac{\mu_0^2 e^2}{8m_e} (x_i^2 + y_i^2) | n, m \rangle \\ H_z^2 E_{pnm}^{(2)} &= -H_z^2 \sum_{n', m'}' \frac{|\langle n, m | \hat{M}_z | n', m' \rangle|^2}{E_{nm}^{(0)} - E_{n'm'}^{(0)}} \end{aligned}$$

式中, $\sum_{n', m'}'$ 表示对激发态求和, $n' \neq n, m' \neq m$. 对于状态 n 和 m , 沿磁场方向的磁矩分量为

$$\begin{aligned} M_{znm} &= -\frac{\partial E_{nm}}{\mu_0 \partial H_z} = \frac{1}{\mu_0} (-E_{pnm}^{(1)} - 2H_z E_{dnm}^{(1)} - 2H_z E_{pnm}^{(2)}) \\ &= \frac{1}{\mu_0} \langle n, m | \hat{M}_z | n, m \rangle - H_z \langle n, m | \sum_i \frac{\mu_0 e^2}{4m_e} (x_i^2 + y_i^2) | n, m \rangle \\ &\quad + \frac{2H_z}{\mu_0} \sum_{n', m'}' \frac{|\langle n, m | \hat{M}_z | n', m' \rangle|^2}{E_{nm}^{(0)} - E_{n'm'}^{(0)}} \end{aligned}$$

当原子处于基态时 $J = m_J = 0$, 有 $\langle 0 | M_z^{(0)} | 0 \rangle = 0$, 因而有

$$M_{znm} = - \left[\frac{\mu_0 e^2}{4m_e} \sum_i \langle 0 | x_i^2 + y_i^2 | 0 \rangle + \frac{2}{\mu_0} \sum_{n', m'}' \frac{|\langle 0 | M_z | n', m' \rangle|^2}{E_{nm}^{(0)} - E_{n'm'}^{(0)}} \right] H_z$$

若单位体积中有 N 个原子, 每个原子中有 z 个电子, 则磁化强度在 $H_0(z$ 轴) 方向的分量为

$$M_z = - \frac{N\mu_0 e^2}{4m_e} H_z \sum_{i=1}^z \langle 0 | x_i^2 + y_i^2 | 0 \rangle + \frac{2NH_z}{\mu_0} \sum_{n', m'}' \frac{|\langle 0 | M_z | n', m' \rangle|^2}{E_{nm}^{(0)} - E_{n'm'}^{(0)}}$$

故磁化率为

$$\chi = \frac{M_z}{H_z} = - \frac{N\mu_0 e^2}{4m_e} \sum_{i=1}^z \frac{|\langle 0 | \hat{M}_z | n', m' \rangle|^2}{E_{nm}^{(0)} - E_{n'm'}^{(0)}} = \chi_d + \chi_p$$

其中,抗磁性磁化率 χ_d 为

$$\chi_d = -\frac{N\mu_0 e^2}{4m_e} \sum_{i=1}^z \langle 0 | x_i^2 + y_i^2 | 0 \rangle = -\frac{N\mu_0 e^2}{4m_e} \sum_{i=1}^z \bar{r}_i^2$$

式中, $\sum_{i=1}^z \bar{r}_i^2 = \bar{x}_i^2 + \bar{y}_i^2$, 上式与半经典抗磁性理论推导的结论相同. 而顺磁性磁化率 χ_p 来自二级微扰, 源于系统经 H_0 微扰后引起的电子云形变而感生出的顺磁磁矩. 这是经典理论不可能解释的.

4.2.2 材料的顺磁性理论

在外加磁场作用下, 材料中原子的磁矩偏向于外磁场方向排列, 产生正向磁化强度, 产生的顺磁性磁化率 χ_p 由顺磁性居里 (Curie) 定律表示为

$$\chi_p = \frac{C}{T}$$

式中, C 为 Curie 常数, T 为绝对温度. 可见, 顺磁性磁化率只与温度有关, 而与磁场无关.

Langevin 在经典统计理论的基础上, 提出自由磁矩的顺磁性理论, 最早对居里定律进行解释. 该理论认为: 原子磁偶极矩之间无相互作用, 为自由磁偶极矩, 热平衡下为无规则分布, 外加磁场后, 原子磁偶极矩的角度分布发生变化, 沿着接近外磁场方向作择优分布, 从而引起顺磁磁化强度.

设第 i 个原子的磁偶极矩 μ_j 与外加磁场 H 成 θ_i 的角度, 在外磁场中的磁位能 E_i 为

$$E_i = -\mu_j \cdot H \cos \theta_i$$

若在单位体积内有 N 个原子, 受磁场作用后角度 θ_i 在 $0 \sim \pi$ 范围连续变化, 并遵守玻尔兹曼统计分布, 则系统的状态配分函数 $Z(H)$ 为

$$\begin{aligned} Z(H) &= \left[\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi e^{\mu_j \cdot H \cos \theta_i / kT} \sin \theta_i d\theta_i \right]^N \\ &= \left[\frac{4\pi kT}{\mu_j \cdot H} \operatorname{sh} \left(\frac{\mu_j \cdot H}{kT} \right) \right]^N \end{aligned}$$

则磁化强度 M 为

$$\begin{aligned} M &= \frac{kT}{\mu_0} \frac{\partial}{\partial H} [\ln Z(H)] \\ &= N \frac{\mu_j}{\mu_0} \left[\operatorname{ch} \left(\frac{\mu_j H}{kT} \right) \right] \\ &= \frac{N\mu_j}{\mu_0} \cdot L(\alpha) \end{aligned}$$

式中, $L(\alpha) = \text{ch}\left(\alpha - \frac{1}{\alpha}\right)$ 为 Langevin 函数, $\alpha = \frac{\mu_J \cdot H}{kT}$, 上式即为 Langevin 方程.

在高温低磁场情况下, $kT \gg \mu_J \cdot H$, 则 $\alpha \ll 1$, 有

$$\text{ch}\alpha = \frac{e^\alpha + e^{-\alpha}}{e^\alpha - e^{-\alpha}} = \frac{1}{\alpha} + \frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha^2}{45} + \cdots \approx \frac{1}{\alpha} + \frac{\alpha}{3}$$

从而

$$M = \frac{N\mu_J}{\mu_0} \cdot L(\alpha) = \frac{N\mu_J}{\mu_0} \cdot \frac{\alpha}{3} = \frac{N\mu_J^2}{3kT\mu_0} H$$

可得顺磁性磁化率 χ_p 为

$$\chi_p = \frac{M}{H} = \frac{N\mu_J^2}{3kT\mu_0} = \frac{C}{T}$$

式中, $C = \frac{N\mu_J^2}{3k\mu_0}$ 为居里常量.

在低温高磁场情况下, $kT \ll \mu_J H$, 则 $\alpha \gg 1$, 有 $\text{ch}\alpha \rightarrow 1$, 则

$$M = \frac{N\mu_J}{\mu_0} = M_0$$

式中, M_0 称为饱和磁化强度. 可见, 在低温下磁场足够强时, 原子磁偶极矩可趋于与磁场方向一致.

采用量子力学也可计算出弱磁场或高温情形 ($\mu_J H \ll kT$) 下的顺磁性磁化率. 由于系统与磁场有关的能量算符为

$$\hat{H}_1 = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 = -\mu_0 \hat{M}_z H_z + \sum_i \frac{\mu_0^2 e^2}{8m_e} H_z^2 (x_i^2 + y_i^2)$$

对应能量本征值为

$$E_m = E_n^{(0)} - H_z \langle n | \hat{M}_z | n \rangle + H^2 \frac{\mu_0^2 e^2}{8m_e} \sum_i \langle n | x_i^2 + y_i^2 | n \rangle - H_z^2 \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \hat{M}_z | n' \rangle|^2}{E_n^{(0)} E_{n'}^{(0)}}$$

而 N 个原子系统的配分函数为

$$Z = Z_0^N \left\{ 1 + \frac{H_z^2}{kT} \left[\frac{|\langle n | \hat{M}_z | n \rangle|^2}{2kT} + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \hat{M}_z | n' \rangle|^2}{E_n^{(0)} E_{n'}^{(0)}} - \frac{\mu_0^2 e^2}{8m_e} \sum_i \langle n | x_i^2 + y_i^2 | n \rangle \right] \right\}^N$$

将上式代入磁化强度表达式 $M = kT \frac{\partial}{\mu_0 \partial H} \ln Z$, 并利用 $Z \approx Z_0$ 和 $\ln(1+y) \approx y$, 有

$$M = \frac{2NH}{kTZ_0} \sum_i e^{-E_n^{(0)}/kT} \left\{ \frac{|\langle n | \hat{M}_z | n \rangle|^2}{2kT} + \sum_{n'} \frac{|\langle n | \hat{M}_x | n' \rangle|^2}{E_n^{(0)} E_{n'}^{(0)}} - \frac{\mu_0^2 e^2}{8m_e} \sum_i \langle n | x_i^2 + y_i^2 | n \rangle \right\}$$

则磁化率 χ 为

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{M}{H} \\ &= \frac{N}{kTZ_0\mu_0} \sum_n |\langle n | \hat{M}_z | n \rangle|^2 \cdot e^{-E_n^{(0)}/kT} \\ &\quad + \frac{2N}{Z_0\mu_0} \sum_n \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \hat{M}_x | n' \rangle|^2}{E_n^{(0)} E_{n'}^{(0)}} \cdot e^{-E_n^{(0)}/kT} \\ &\quad - \frac{N\mu_0 e^2}{Z_0 4m_e} \sum_n \sum_i \langle n | x_i^2 + y_i^2 | n \rangle \cdot e^{-E_n^{(0)}/kT} \\ &= \chi_p + \chi_{p'} + \chi_d \end{aligned}$$

此式是一般的磁化率表达式,称为朗之万-德拜(Langevin-Debye)公式,式中,原子固有磁矩在磁场中取向导致的顺磁性磁化率 χ_p 为

$$\chi_p = \frac{N}{\mu_0 kTZ_0} \sum_n |\langle n | \hat{M}_z | n \rangle|^2 \cdot e^{-E_n^{(0)}/kT}$$

而感生的顺磁性磁化率 $\chi_{p'}$ 为

$$\chi_{p'} = \frac{2N}{Z_0\mu_0} \sum_n \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \hat{M}_x | n' \rangle|^2}{E_n^{(0)} E_{n'}^{(0)}} \cdot e^{-E_n^{(0)}/kT}$$

抗磁性磁化率 χ_d 为

$$\chi_d = \frac{N\mu_0 e^2}{Z_0 4m_e} \sum_n \sum_i \langle n | x_i^2 + y_i^2 | n \rangle \cdot e^{-E_n^{(0)}/kT}$$

可见: χ_p 与温度有关,与经典理论结果一致;而 $\chi_{p'}$ 与温度无关,并有 $\chi_p \gg \chi_{p'}$.

4.2.3 晶体场理论与轨道角动量猝灭

晶体场理论假设讨论的对象是纯粹的离子键晶体,每个离子近似为点电荷,对中心磁性离子产生静电场;而点阵上的负离子电荷分布不受中心正离子的影响,作为配位体离子的电子不与中心金属离子的电子重叠或混合,但存在静电吸引力.以某一磁性离子为中心,它的电子要受到邻近离子的核库仑场及电子的作用,其平均作用效果可等价为一个势场,称为晶体场.不同的晶体对称性就有不同类型的晶体场.在不同晶体场作用下,电子的轨道能级具有不同的能量.例如,电子组态为

(3d)ⁿ 的过渡族元素的离子,在自由离子时,五个 d 能级是简并的,但在晶体场作用下,五重简并态能级将发生分裂,使简并度部分消除或全部消除,而能级的分裂情况与晶体类型有关.这种利用晶体场作用来处理问题的理论称为晶体场理论.该名称由 Bethe 最先提出.

晶体场不仅对磁性离子轨道有直接作用,引起能级分裂,使简并度部分或全部消除,导致轨道角动量的取向处于被“冻结”状态;晶体场也会对磁性离子的自旋角动量有间接作用,该作用通过轨道与自旋的耦合来实现,正是由于轨道-自旋耦合和晶体场作用的联合效应,才出现了单离子的磁各向异性.

考虑到晶体系统的能量算符 \hat{H} 为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \Delta^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_{ij}} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \lambda_i \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i + eV(\mathbf{r})$$

式中, $\sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ 为原子内电子的库仑相互作用, $\sum_i \lambda_i \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i$ 为轨道-自旋相互作用, $eV(\mathbf{r})$ 为中心离子与周围的配位离子产生的晶体场的相互作用.它们可视为自由离子的三个微扰项,三者的相对大小如下:

(1)弱晶体场: $\frac{e^2}{r_{ij}} > \lambda_i \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i > V(\mathbf{r})$, 这对应为自由离子情形,晶体场仅作用于由 \mathbf{L} 和 \mathbf{S} 合成的 \mathbf{J} 所指定的轨道-自旋状态.稀土金属及其离子属于这种情形.

(2)中等晶体场: $\frac{e^2}{r_{ij}} > V(\mathbf{r}) > \lambda_i \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i$, 此时晶体场 $V(\mathbf{r})$ 首先对轨道能量产生影响,导致能级分裂,使轨道角动量部分或完全消失.含 3d 电子组态离子的盐类属于这种情形.

(3)强晶体场: $V(\mathbf{r}) > \frac{e^2}{r_{ij}} > \lambda_i \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i$, 此时晶体场 $V(\mathbf{r})$ 作用大于原子内电子间的排斥作用,导致所谓的低自旋态.共价键晶体和 4d, 5d, 5f, 6d 等过渡族化合物属于这种情形.

例如, 3d 电子在自由离子时,能级为五重简并;而在立方对称时,立方晶体场使其分裂成两个能级,一个为三重简并,另一个为二重简并;而在三角对称时,分裂为四个能级;最后在正方、正交对称时,分裂为没有简并的五个能级.在占据这些能级的电子中,当存在于简并能级中的电子数比简并度少时,有时晶体会自发地发生畸变,对称性变低,轨道的简并度被解除,使电子占有的能级变得更低,这就是所谓 John-Teller 效应.

由于晶体场导致简并能级分裂,可能出现最低轨道能级单态,当单态是最低能级的轨道时,总轨道角动量的绝对值 L^2 虽然保持不变,但轨道角动量的分量 L_z 不再是常量,当 L_z 的平均值为零,即 $\int \Psi^* L_z \Psi d\tau = 0$ 时,称其为轨道角动量猝灭.

由于一个态的磁矩是磁矩算符 $(L_z + 2S_z)\mu_B$ 的平均值,可知磁矩正比于 L_z 的量子期待值,若 L_z 的平均值为零,则表明对整个磁性无轨道磁矩的贡献,即轨道磁矩被猝灭.晶体场效应不一定使轨道简并度全部解除,因此,若基态为单态时, $\langle L_z \rangle = 0$,轨道角动量完全猝灭;若基态为简并态时, $\langle L_z \rangle \neq 0$,轨道角动量只是部分猝灭.轨道角动量的猝灭,通过自旋-轨道耦合使离子的磁矩发生变化.若自旋-轨道耦合有利于自旋磁矩与磁矩平行时,则离子的总磁矩比自旋磁矩大;反之,则小.

4.3 材料的铁磁性理论

4.3.1 铁磁材料的分子场理论

一般铁磁性材料的磁化率和磁导率很大,其磁化强度 M 和磁感应强度 B 与磁场强度 H 之间不是单值函数关系,而显示磁滞现象,图4.3为磁滞回线的示意图.其中,曲线 oa 称为磁化曲线,曲线 bc 称为退磁曲线, B_r 称为剩余磁感应强度, H_c 称为矫顽力(对应于为消除剩余磁感应强度而需加的反向磁场强度),磁滞回线的面积与磁滞损耗成正比.铁磁材料具有一个磁性转变温度 T_c ,称为居里温度, $T < T_c$ 时表现出铁磁性,而 $T > T_c$ 时铁磁性消失而呈现顺磁性,服从居里-外斯定律: $\chi = \frac{C}{T - T_c}$,其中 C 为居里常数.铁磁材料在磁化过程中,表现出磁晶各向异性和磁致伸缩现象等,随着温度的升高其饱和磁化强度 M 逐渐降低;其 M_s 和 T_c 等物理参量,主要由铁磁材料的原子本性所决定,而 M_s , T_c , H_c , M_r , B_r 和 μ_r 等,主要与其结构相关.

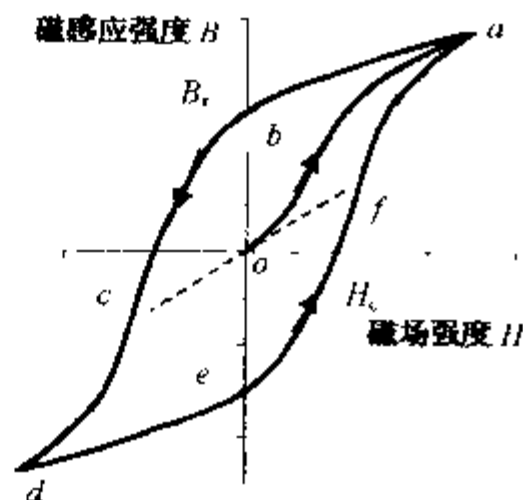


图4.3 铁磁性材料的磁滞回线

1907年,外斯(Weiss)在Langevin顺磁性理论基础上提出了分子场理论,可以定性解释铁磁材料的自发磁化现象.构成分子场理论的基础是分子场假说和磁畴假说.其中,分子场假说:铁磁材料在一定温度范围内(0 K至 T_c)存在与外加磁场无关的自发磁化,导致自发磁化的相互作用力假定为材料内部存在分子场,其数量级大小为 10^9 A/m,原子磁矩在分子场作用下,克服热运动的无序效应,自发地平行一致取向.磁畴假说:自发磁化是按区域分布的,各个自发磁化区域称为磁畴,在无外磁场时都是自发磁化到饱和,但各磁畴自发磁化的方向有一定分布,使宏观磁体的总磁矩等于零.分子场假设和磁畴假设已被随后的理论和实验所证明.每个磁畴线度为 $1 \sim 100 \mu\text{m}$,约 10^{15} 个原子,每一磁畴内原子的磁矩沿同一方向排列.

由于铁磁材料在温度高于 T_c 时,铁磁性消失,这表明热运动能(kT)破坏了分子场对原子磁矩有序取向的作用能($H_{mf} \cdot \mu_J$),在 T_c 处两种作用能相当,即有

$$kT_c \approx H_{mf} \cdot \mu_J$$

由于 Boltzmann 常量 $k = 1.3805 \times 10^{-23} \text{ J/K}$,若取居里温度 $T_c = 10^3 \text{ K}$,磁偶极矩 $\mu_J = 10^{-29} \text{ Wb} \cdot \text{m}$,代入上式可估算出分子场强度 $H_{mf} = 10^9 \text{ A/m}$,即铁磁材料内存在 10^9 A/m 数量级的分子场,故原子磁矩受分子场 H_{mf} 作用而自发磁化.

从分子场理论,可以推导出从有自发磁化到无自发磁化的温度(即居里温度 T_c)的表达式

$$T_c = w \frac{Ng_J^2 \mu_B^2}{3k} (J+1)$$

式中, w 为 Weiss 分子场系数, N 为单位体积内的原子数, J 是每个原子的总角量子数, g_J 为 Lande 因子, μ_B 为原子磁偶极矩 μ_J 在磁场方向的最大投影值.

Heisenberg 将氢分子交换作用模型推广到 N 个原子组成的系统,并假设原子无极化状态,每个原子中有一个电子对铁磁性作贡献,从而得到 N 个原子系统的电子自旋总矢量平方为

$$\left(\sum_i^N \sigma_i \right)^2 = \sum_i \sigma_i^2 + \sum_{i \neq j} \sigma_i \cdot \sigma_j = Ns(s+1)h^2 + \sum_{i \neq j} \sigma_i \cdot \sigma_j = S(S+1)h^2$$

式中, s 为每个电子的自旋量子数, S 为 N 个电子的自旋量子数.则有

$$\sum_{i \neq j} \sigma_i \cdot \sigma_j = S(S+1)h^2 - Ns(s+1)h^2$$

由于 $\sigma_i \cdot \sigma_j$ 在 N 个电子系统中共有 $N(N-1)$ 项,故 $\sigma_i \cdot \sigma_j$ 的平均值 $\langle \sigma_i \cdot \sigma_j \rangle$ 为

$$\langle \sigma_i \cdot \sigma_j \rangle = \frac{S(S+1)h^2 - Ns(s+1)h^2}{N(N-1)} = \langle S_i \cdot S_j \rangle h^2$$

则

$$\langle S_i \cdot S_j \rangle = \frac{S(S+1) - Ns(s+1)}{N(N-1)}$$

因而交换作用能 E_{ex} 为

$$E_{ex} = -2A \sum_{i < j}^N S_i \cdot S_j = -2A \langle S_i \cdot S_j \rangle$$

式中,交换积分 A 为

$$A = \iint \varphi_i^*(r_i) \varphi_j(r_i) \varphi_j^*(r_j) \varphi_i(r_j) \left[\frac{e^2}{r_{ij}} - \frac{e^2}{r_i} - \frac{e^2}{r_j} \right] dr_1 dr_2$$

其中, i 和 j 是系统中任意两相邻原子的电子, r_{ij} 是电子 i 与电子 j 的间距, r_i 和 r_j 分别是第 i 和第 j 个电子与各自原子核的间距, $\varphi_i(r_i)$ 和 $\varphi_j(r_j)$ 是第 i 和第 j 个电子在所属原子核附近的波函数, $\varphi_i(r_j)$ 和 $\varphi_j(r_i)$ 是第 i 和第 j 个电子交换位置后的波函数.

由于直接交换作用是一种近程作用,设近邻电子数为 Z ,系统就有 $\frac{1}{2}NZ$ 的交换作用项,则交换作用能为

$$E_{\text{ex}} = \frac{1}{2}NZ(-2A \langle S_i \cdot S_j \rangle) = \frac{-ZA}{N-1}[S(S+1) - Ns(s+1)]$$

$$\approx -\frac{ZA}{N}S^2$$

由分子场理论,有 $E_{\text{ex}} = -\frac{1}{2}wM_s^2$,而饱和磁化强度 $M_s = 2S\mu_B$,因此,由这三式可得

$$w = \frac{ZA}{2N\mu_B^2}$$

将 w 的表达式代入 T_c 的表达式,并用自旋量子数 S 取代总量子数 J ,取 $g=2$,则可得居里温度 T_c 与交换积分 A 的关系式为

$$T_c = \frac{2ZA}{3k}S(S+1)$$

此式说明:铁磁性材料的居里温度 T_c 正比于交换积分 A .居里温度的本质是铁磁材料内静电交换作用强弱在宏观上的表现,交换作用越强,就需要越大热能才能破坏这种作用,宏观上就表现出居里温度越高.

Heisenberg 证明了分子场是量子交换相互作用的结果,这种交换作用纯属量子效应.可见,铁磁性自发磁化起源于电子间的静电交换相互作用.因此,描述自发磁化的分子场理论也称为静电交换相互作用理论.

材料具有铁磁性的条件为:

必要条件:材料原子中具有未充满的电子壳层,即有原子磁矩 μ_J ;

充分条件:交换积分 $A > 0$.

对于 3d 过渡金属原子磁矩表现为分数等事实,可用铁磁性的“集体电子论”的能带理论模型来解释.实验表明,3d 壳层电子参与导电而确实形成能带.根据能带理论,具有能量为 E 的电子数目是按能态密度分布的,表达式为

$$N(E) = D \int \frac{dA}{|\nabla_E E|}$$

式中, $N(E)$ 为能态密度, D 为状态分布密度, dA 为等能面的面积元, $|\nabla_E E|$ 为沿等能面法线方向能量的改变率.根据电子自旋正、负两个方向的取向,3d 和 4s 壳层的能带又可分成两个副能带,如图 4.4 所示.由于交换作用使正、负能带被电子充满的程

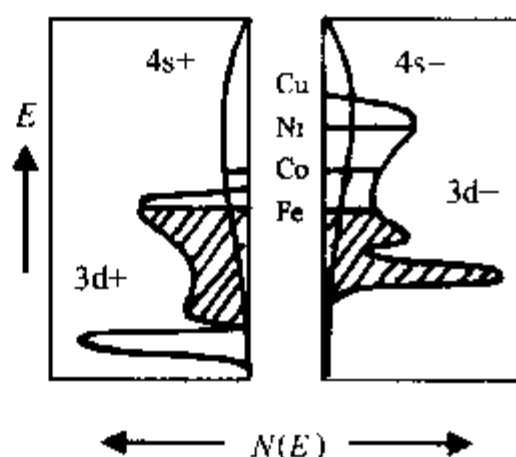


图 4.4 能量 E 按能态密度 $N(E)$ 分布图

度不一样,导致 3d 负能带比 3d 正能带高,由 3d 正能带与负能带的电子浓度差数即可得出原子磁矩,这种原子磁矩往往表现为分数.这种由于 3d 电子的交换作用导致正、副能带的分裂,是 3d 过渡金属原子磁矩表现为分数的原因.图中,Ni,Co 和 Cu 原子的 3d 正能带完全被电子充满(电子数为 5),Fe 原子的 3d⁺ 未被电子充满(电子数为 4.8),在图中水平线上(Fermi 面)尚有一小空穴;而它们的 3d⁻ 大多未被电子充满,电子数依次为 4.4,3.3,5.0 和 2.6,所以,它们的原子磁矩 3d⁺—3d⁻ 分别如下:Ni 为 0.6,Co 为 1.7,Cu 为 0,Fe 为 2.2.这就是 3d 族金属原子磁矩可能出现非整数的原因.

4.3.2 材料的反铁磁性和亚铁磁性理论

由于反铁磁性和亚铁磁性材料的内部,是由磁性离子与非磁性离子相互间隔而组成的化合物,不能采用直接交换作用模型来解释,而需用超交换作用模型来解释.

现以 MnO 为例说明超交换作用的原理.由于 MnO 为面心立方结构,Mn²⁺ 和 O²⁻ 的最近邻分别为 6 个 O²⁻ 和 6 个 Mn²⁺,使得 Mn²⁺—O²⁻—Mn²⁺ 的耦合存在 180°和 90°的两种键角.当耦合键角为 180°时,Mn²⁺ 的未满电子壳层为 3d⁵,具 5 个互相平行的自旋取向,而 O²⁻ 的最外电子壳层为 2p⁶,其自旋和轨道角动量都彼此抵消,自旋磁矩总和为零,如图 4.5(a)所示,由于这种基态中 O²⁻ 的电子波函数在 180°键角方向时有较大重叠,提供了 O²⁻ 中 2p 电子跃迁到 Mn²⁺ 中 3d 轨道的机会,使基态的 Mn²⁺—O²⁻—Mn²⁺ 有可能变成激发态的 Mn¹⁺—O¹⁻—Mn²⁺,此时的 O¹⁻ 中未配对的 2p 电子有可能与近邻 Mn²⁺ 的 3d 电子发生直接交换作用,计算得出其交换积分为负值,使 O¹⁻ 中 p 电子和 Mn²⁺ 中 d 电子的自旋取向为反平行排列,从而导致 O¹⁻ 两侧成 180°键角耦合的 Mn¹⁺ 与 Mn²⁺ 的自旋为反平行排列.这是反铁磁性自发磁化的起因,MnO 是典型的反铁磁性材料.

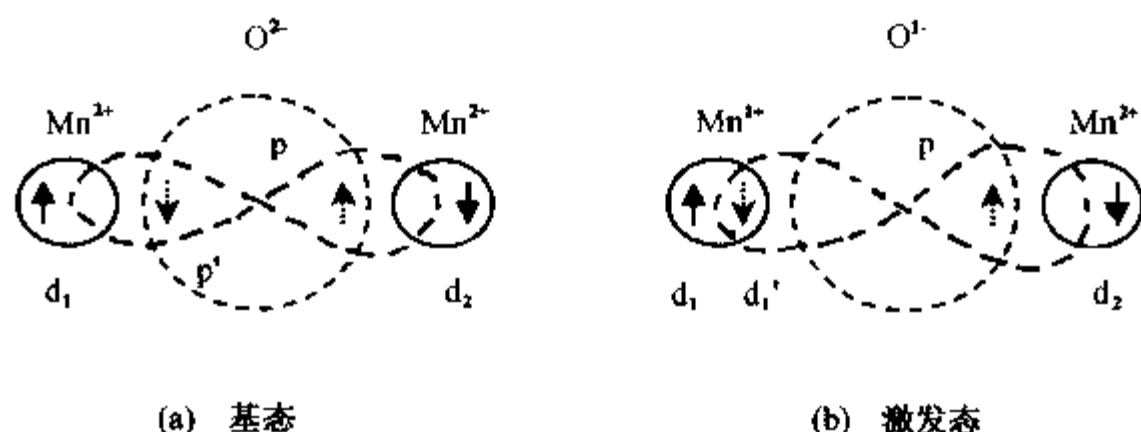


图 4.5 MnO 反铁磁性材料的超交换作用原理示意图

对于一般化合物中的金属离子的 3dⁿ 电子,*n* 可能大于 5 也可能小于 5,而激

发态的 O^{1-} 与另侧金属离子的交换作用,可能为负也可能为正,根据超交换作用原理和洪特规则,可知当 $n \geq 5$ 时,由 $2p$ 激发至 $3d$ 的电子与 $3d$ 原有电子的自旋方向相反,若 O^{1-} 与另侧金属离子的交换积分为负就导致反铁磁性,若交换积分为正就导致铁磁性;当 $n < 5$ 时,由 $2p$ 激发至 $3d$ 的电子与 $3d$ 原有电子的自旋方向相同,若交换积分为负就导致铁磁性,若交换积分正则导致反铁磁性.

对于铁氧体等亚铁性材料来说,金属离子分布在 A 位和 B 位,其最近邻都是氧离子,具有三种超交换作用类型: $A-A$, $B-B$ 和 $A-B$,超交换作用也依次增强.由于 A 位和 B 位上的离子磁矩取向是反平行排列,因此 A 为离子磁矩只能是平行排列, B 位也如此.但由于磁矩 M_A 和 M_B 的数值不等而方向相反,结果就有未抵消的净磁矩 $|M_B - M_A|$,从而呈现亚铁磁性,实际上是未抵消的反铁磁性.当温度低于铁磁居里温度时,亚铁磁性材料呈现出与铁磁性材料相似的宏观磁性,只是其自发磁化强度较低一些;当温度高于居里温度时,呈现出与顺磁性相似的磁性.铁氧体的电阻率 ρ 较高(约 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$),常用在高频率电路中.

4.3.3 铁磁材料的相互作用能

铁磁性材料内存在的相互作用能量,直接影响到铁磁材料中磁畴的形成及其具体结构图形.铁磁材料的五种相互作用能分别为:交换能 F_{ex} 、磁晶各向异性能 F_k 、磁弹性能 F_σ 、退磁场能 F_d 和外磁场能 F_H .因此单位体积的磁性材料的总自由能或总能量 F 为

$$F = F_{\text{ex}} + F_k + F_\sigma + F_d + F_H$$

由于相邻原子电子自旋的交换能 E_{ex} 为

$$E_{\text{ex}} = -2 \sum_{i < j} A_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = -2 \sum_{i < j} A_{ij} S_i S_j \cos \Phi_{ij}$$

式中, Φ_{ij} 为 i 和 j 相邻两原子自旋矢量间的夹角,当 Φ_{ij} 很小时,可将 $\cos \Phi_{ij}$ 进行级数展开,若只取二次项并略去与方向无关的常数,则可得交换能的增量表达式 ΔE_{ex} 为

$$\Delta E_{\text{ex}} = AS^2 \sum_{i < j} \Phi_{ij}^2$$

可见,当 $A > 0$ 时,若电子自旋不平行,则会引起系统交换能的增加,只有当电子自旋完全平行排列($\Phi_{ij} = 0$)时,此时磁性材料内的自发磁化状态最稳定.对于晶格点阵常数为 a 的材料,其单位体积内的交换能为

$$F_{\text{ex}} = \frac{E_{\text{ex}}}{V} = \frac{\xi AS^2}{a} [(\nabla \alpha_1)^2 + (\nabla \alpha_2)^2 + (\nabla \alpha_3)^2]$$

式中, ξ 为单胞中的原子数(简单立方的 $\xi = 1$,体心立方的 $\xi = 2$,面心立方的 $\xi = 4$),而 $(\nabla \alpha_1)^2$, $(\nabla \alpha_2)^2$ 和 $(\nabla \alpha_3)^2$ 为自旋取向的梯度函数.当铁磁材料中自旋不完全平行时, F_{ex} 总是正值;当不考虑自旋轨道耦合时,交换能 F_{ex} 是各向同性的.

磁晶各向异性能 F_χ , 是饱和磁化强度矢量在铁磁材料中取不同方向时随方向而改变的能量. 它仅与磁化强度矢量在晶体中相对晶轴的取向有关. F_χ 还可用磁晶各向异性常数 K 来表示, 对于立方晶体, 以单位体积的铁磁晶体沿 $[111]$ 型轴与沿 $[100]$ 型轴饱和磁化时所耗费的能量差来定义, 即

$$K = \frac{1}{V} \left(\int_{0[111]}^{M_s} H dM - \int_{0[100]}^{M_s} H dM \right)$$

式中, $\int_0^{M_s} H dM$ 表示铁磁体从退磁状态到饱和磁化状态时, 所需要的磁化能在数值上是等于磁化曲线与纵坐标轴之间所包围的面积, 不同方向的磁化能往往不同. 磁晶各向异性的来源在于电子自旋与轨道的相互耦合作用以及晶体电场效应. 这种原子或离子的自旋与轨道的耦合作用, 会导致铁磁体的长度及体积的大小发生变化, 出现所谓的“磁致伸缩”现象.

铁磁体在受到应力作用时会发生相应的应变, 从而引起磁弹性能 F_σ , 包括由于自发形变而引起的磁应力能. 这些应力包括外加应力和内应力(制备、加工和热处理时残留).

铁磁体在外磁场中具有位能称为外磁场能 F_H , 其表达式为

$$F_H = -\mu_0 \mathbf{M}_s \cdot \mathbf{H} = -\mu_0 M_s H \cos \theta$$

式中, θ 为 \mathbf{M}_s 与 \mathbf{H} 间的夹角, 外磁场能是铁磁体磁化的动力.

对于有限尺寸的铁磁材料, 受到外加磁场 \mathbf{H} 的磁化后, 会在两端面上分别出现正、负磁荷(N、S磁极), 从而产生减弱外磁场 \mathbf{H} 的磁场 \mathbf{H}_d , 使材料内部的实际磁场强度 $\mathbf{H}_i = \mathbf{H} - \mathbf{H}_d$. 对于均匀磁化材料的退磁场 $\mathbf{H}_d = -N\mathbf{M}$, 其中, \mathbf{M} 为材料的磁化强度, N 为退磁因子(与材料的几何形状有关), 故均匀磁化材料的退磁场能 F_d 为

$$F_d = -\mu_0 \int_0^M H_d dM = \mu_0 \int_0^M NM dM = \frac{1}{2} \mu_0 NM^2$$

4.3.4 磁畴的形成及其稳定状态

根据热力学定律, 稳定的磁状态一定是对应于铁磁材料内总自由能为极小值的状态, 磁畴的形成和稳定的结构状态, 也是对应于满足总自由能为极小值的条件. 若一块铁磁材料的长度和宽度均比其厚度 L 大很多, 则其表面的退磁场能 F_d 为

$$F_d = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2$$

式中, M_s 为饱和磁化强度. 当铁磁材料表面出现宽度为 D 的交替变化磁极有磁畴时, 则材料表面单位面积的退磁场能 E_d 为

$$E_d = 2F_d = 1.7 \times 10^{-7} M_s^2 D$$

设材料的长度和宽度均为一个单位长度,则沿长度方向上可以分为 $\frac{1}{D}$ 个磁畴,并有 $\frac{1}{D}$ 个磁畴壁,每个畴壁面积为 $L \times 1 = L$,材料内磁畴壁的总面积为 $L \times \frac{1}{D} = \frac{1}{D}$,则材料单位表面的畴壁能量 E_γ 为

$$E_\gamma = \gamma \cdot \frac{1}{D}$$

式中, γ 为单位面积磁畴壁的能量(即畴壁能量密度).磁畴结构为稳定状态时,退磁场能和磁畴壁能之和 E 为最小值,由此对磁畴宽度 D 求一阶导数,可得平衡稳定状态的磁畴宽度 D 为

$$D = \frac{10^4}{M_s} \sqrt{\frac{\gamma L}{17.0}}$$

则总能量 E 为

$$E = 2M_s \times 10^{-4} \times \sqrt{17.0 \times \gamma L}$$

例如,对于铁材料, $M_s = 1.71 \times 10^6 \text{ A/m}$, $\gamma = 1.59 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$, $L = 10^{-2} \text{ m}$,则 $D = 5.7 \times 10^{-6} \text{ m}$, $E = 5.6 \text{ J/m}^2$, $E_d = 1.8 \times 10^4 \text{ J/m}^2$,可知:分成磁畴后比分成磁畴前能量缩小的比值为 $E/E_d = 5.6/(1.8 \times 10^4) \approx 1/3200$.故铁磁材料自发磁化后必然分成小区域的磁畴,使总自由能为最低,从而满足能量最低原理.可见,退磁场能 E_d 是形成磁畴的原因.

由于相邻两磁畴内的磁化矢量 M_s 会自发磁化在不同方向上, M_s 从一个畴的取向转变到另一个畴的取向,只能通过相邻两磁畴交界处每一个原子的自旋磁矩方向逐渐地改变的方式,这个过渡层称为磁畴壁(简称畴壁).畴壁内每一个原子的自旋磁矩方向的改变,会引起材料内部交换能的增加,由于交换能 $\gamma_{ex} = \frac{AS^2\pi^2}{Na^2} \frac{1}{\delta}$,畴壁厚度 $\delta = Na$ 成正比,而磁晶各向异性能与畴壁厚度成反比,即 $\gamma_k = K_1 Na$.因此,畴壁要具有一个稳定的结构需要满足畴壁中单位面积的交换能 γ_{ex} 和磁晶各向异性能 γ_k 的总和 γ 为极小值的条件,由此可算得:

$$\text{原子层数: } N = \frac{S\pi}{a} \sqrt{\frac{A}{K_1 a}}$$

$$\text{畴壁厚度: } \delta = Na = \pi S \sqrt{\frac{A}{K_1 a}}$$

$$\text{单位面积的畴壁能量: } \gamma = 2\pi S \sqrt{\frac{K_1 a}{A}}$$

对于铁材料,若取 $A = 2.16 \times 10^{-21} \text{ J}$, $K_1 = 4.2 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, $S = 1$, $a = 2.86 \times 10^{-10} \text{ m}$,则算得 $N = 147$, $\delta = 147a = 4.2 \times 10^{-8} \text{ m}$, $\gamma = 3.5 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$.

根据畴壁两侧磁畴的磁矩方向之间的关系,畴壁两侧磁矩方向通常互成 180° , 109° , 90° 或 71° 等,第一种称为 180° 畴壁,后几种统称为 90° 畴壁.而根据畴壁中磁矩的过渡方式不同,可将畴壁分为 Bloch 壁和 Néel 壁.

对于铁氧体等单轴各向异性的薄膜材料,若无外加磁场时,可以观察到很多蜿蜒曲折的条状磁畴;若在垂直于膜面方向加上一个外磁场,则这些条状磁畴中,与外磁场方向一致的磁畴体积扩张、相反方向的磁畴体积缩小,并会随外磁场的增大而收缩圆柱状,在薄膜材料的表面上呈现出类似水泡的圆柱磁畴,称为磁泡畴 (Magnetic Bubble Domain),简称为磁泡,其直径为 $1\sim 100\ \mu\text{m}$.磁泡可随着外磁场的变化而移动变化.由于磁泡的体积小且能高速转移,可用于制作电子计算机中的存储器或传输和逻辑器件,从而增加存储量、提高计算速度和缩小整机体积.

4.4 材料的磁性能指标

4.4.1 材料的磁导率和磁能积

由于磁性材料往往在不同磁场程度下工作,可在磁化曲线上定义出多种磁导率.

(1) 起始磁导率 μ_i

$$\mu_i = \frac{1}{\mu_0} \lim_{\substack{\Delta H \rightarrow 0 \\ H \rightarrow 0}} \left(\frac{\Delta B}{\Delta H} \right)$$

式中, μ_0 为真空磁导率, H 为磁场强度, B 为磁感应强度.可知: μ_i 为磁性材料在磁中性状态下磁导率的极限值,实验上 μ_i 等于 $B-H$ 曲线在原点 O 处切线的斜率除以 μ_0 .

(2) 最大磁导率 μ_{\max}

$$\mu_{\max} = \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{B}{H} \right)_{\max}$$

它对应于 $B-H$ 曲线最陡部分的磁导率.

(3) 振幅磁导率 μ_a

$$\mu_a = \frac{1}{\mu_0} \frac{B_a}{H_a}$$

这是磁性材料在无直流磁场存在而在某一振幅的交变磁场磁化时的磁导率.式中, B_a 和 H_a 分别为一定振幅下的磁感应强度和磁场强度.

(4) 增量磁导率 μ_Δ

$$\mu_\Delta = \frac{1}{\mu_0} \frac{\Delta B}{\Delta H}$$

这对应于磁性材料不仅受直流磁场作用而且同时受较小的交变磁场作用时,磁性

材料对交变磁场的磁导率. 式中, ΔH 为交变磁场强度的峰-峰值, ΔB 为相应的磁感应强度的峰-峰值.

(5) 可逆磁导率 μ_{rev}

$$\mu_{\text{rev}} = \lim_{\Delta H \rightarrow 0} \mu_{\Delta}$$

这对应于交变磁场强度趋于零时增量磁导率的极限值.

这种磁导率的值一般都不是常数, 而是磁场强度 H 的函数.

对于永磁(恒磁、硬磁)材料, 希望其在外加磁场去除后仍能长久地保留较强的磁性, 其主要性能指标为: 矫顽力 H_c 、剩余磁感应强度 B_r (或剩余磁化强度 M_r) 和最大磁能积 $(BH)_{\text{max}}$, 希望这三个性能指标越大越好, 并要求材料对温度、震动、时间、辐射及其它干扰因素的稳定性也好. 磁滞回线有两种表示方式: B - H 关系和 M - H 关系, 其中 $B=0$ 时对应为磁感应矫顽力 BH_c , 而 $M=0$ 时对应为内秉矫顽力 MH_c , 一般情况下有 $|MH_c| > |BH_c|$.

4.4.2 材料的磁损耗与品质因子

材料在交变磁场作用下被反复磁化形成的磁滞回线称为动态磁滞回线, 它与静态磁场作用下形成的静态磁滞回线, 在形状上相似, 但也有区别. 磁场强度相同时, 动态磁滞回线比静态磁滞回线所包围的面积大, 这是由于在动态磁化过程中, 材料样品内的磁损耗除了具体静态磁化时磁滞损耗外, 还有涡流损耗和剩余损耗. 另外, 由于交变磁场的快速变化, 使材料的磁化状态的改变往往在时间上落后于交变磁场的变化, 即具有磁化时间效应. 若外加交变磁场 H 为

$$H = H_m \sin \omega t$$

则材料内的磁感强度 B 为

$$B = B_m \sin(\omega t - \delta)$$

式中, ω 为角频率, δ 为相位差.

若磁场强度 H 较大时, 磁感应强度 B 除含有与 H 成线性关系的基波外, 还包含有奇次项的高次谐波, 使 B 的波形发生畸变失真; 而在弱磁场或高频下, 高次谐波引起的畸变失真很小.

若把磁感应强度 B 的表达式用三角函数展开, 则有

$$B = B_m \cos \delta \sin \omega t + B_m \sin \delta \sin \left(\omega t - \frac{\pi}{2} \right)$$

与 H 的表达式相比较, 可知上式第一项与 H 同相位, 而第二项落后 $\frac{\pi}{2}$ 的相位角, 若用

$$\mu' = \frac{B_m \cos \delta}{\mu_0 H_m} = \mu_m \cos \delta$$

$$\mu'' = \frac{B_m \sin \delta}{\mu_0 H_m} = \mu_m \sin \delta$$

则可得复数磁导率 $\tilde{\mu}$ 的表达式为

$$\tilde{\mu} = \mu' - i\mu'' = \mu_m (\cos \delta - i \sin \delta)$$

可见,磁性材料在动态磁化过程中,既有磁能的储存(含 μ' 部分),又有磁能的损耗(含 μ'' 部分).复数磁导率的实部 μ' 又称弹性磁导率,它相当于静态磁化的磁导率,而虚部 μ'' 又称粘滞性磁导率,与磁能损耗成正比, B 落后 H 的相位差 δ 称为损耗角.能量的储存与能量的损耗之比值称为品质因子 Q ,它与 μ' , μ'' 和 δ 的关系为

$$Q = \mu' / \mu'' = 1 / \tan \delta$$

在工程技术中,对于矫顽力 H_c 很小的软磁材料,总是希望其 Q 值和 μ' 都越高越好,并常用乘积 $\mu'Q$ 来表示软磁材料的技术指标.

4.4.3 材料的磁性频谱

材料的磁性频谱(简称“磁谱”),一般是指在弱交变磁场中的复数磁导率 $\tilde{\mu} = \mu' - i\mu''$ 中的 μ' 和 μ'' 随频率 f 变化的关系.一般铁氧体材料的磁谱形状如图 4.6 所示.具体可分为五个区域:

(1)低频区域($f < 10^4 \text{ Hz}$):其特点是 μ' 较高、 μ'' 较低,而且两者随频率 f 的变化较小.引起损耗 μ'' 的机理主要是由不可逆磁化过程产生的磁滞和由磁化状态滞后于磁场变化的磁后效.

(2)中频区域($f = 10^4 \sim 10^6 \text{ Hz}$):其特点与低频区域类似,但有时 μ'' 会出现峰值,这是由于样品的横向尺寸与交变磁场的半波长相近时产生的尺寸共振和由于交变频率与样品磁致伸缩引起机械振动的固有频率一致时的磁力共振引起的能量吸收.

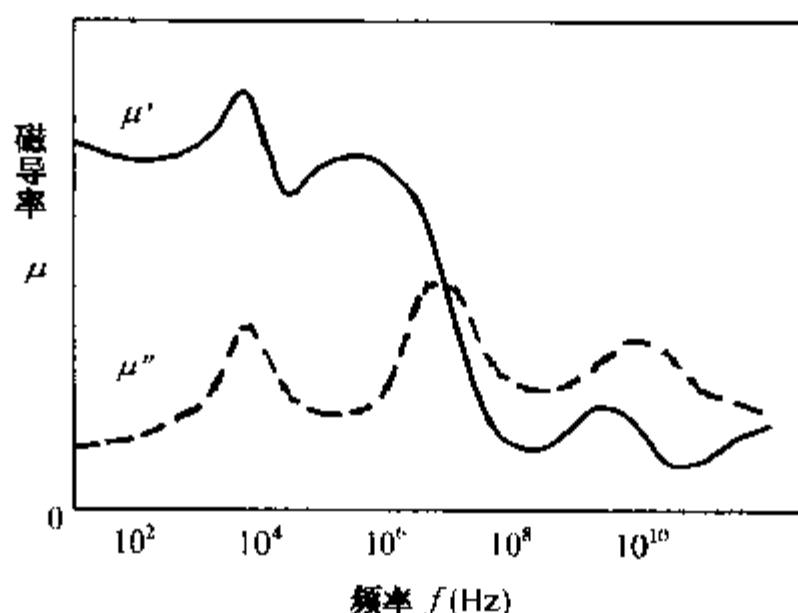


图 4.6 铁氧体材料的磁性频谱示意图

(3)高频区域($f=10^6\sim 10^8\text{Hz}$):其特点为 μ' 急剧下降, μ'' 迅速增加.原因在于交变磁场的频率与畴壁振动的本征频率或弛豫频率相同时,发生畴壁共振或与畴壁弛豫而吸收大量引起损耗增大.

(4)超高频区域($f=10^8\sim 10^{10}\text{Hz}$):其特点为 μ' 继续下降, $\mu'-1$ 可能出现负值,而 μ'' 出现自然共振引起的峰值,这是由于外加磁场频率与磁矩进动固有频率相等时产生共振现象引起的.

(5)极高频区域($f>10^{10}\text{Hz}$):对应为自然交换共振区域.

在材料的磁谱曲线上,当 μ' 下降到原来的一半或 μ'' 达到极大值时所对应的频率,称为该材料的截止频率 f_r ,它表示材料适于使用的最高频率,一般磁性材料的工作频率 f 比截止频率小,即 $f<f_r$.

4.4.4 材料磁性能的稳定性

随着高可靠工程技术的发展,不但要求软磁材料要有高 μ_i 和低 $\tan\delta$ (即高 Q)、永磁材料要有高 H_c , B_r 和 $(BH)_{\max}$,而且要有高稳定性,包括磁性能随温度的变化小、随时间的老化小以及随湿度、外力、电磁辐射等影响要小,这是磁性能在材料发生物理、化学变化过程中的反映.

软磁铁氧体的起始磁导率 μ_i 随温度的变化一般有一个或两个峰值.峰值的出现是由于 μ_i 与饱和磁化强度 M_s 的平方成正比,而与磁晶各向异性常数 K_1 、磁致伸缩系数 λ_s 和内应 δ_i 成反比,这些参数都是温度 T 的函数,因此, μ_i 就是温度的复杂函数.不同材料的 μ_i - T 特性不同,有的仅在居里温度附近因 K_1 值下降得比 M_s 更急剧而出现一个峰值,有的在远低于居里温度出现第二个峰值,这是由于在此温度下 $|K_1|$ 和 $|\delta_s|$ 为最小值所致.

由于 K_1 比 M_s^2 随温度的变化还大,因此 K_1 是影响 μ_i 的首要因素,随着温度的上升,磁晶各向异性的难、易磁化方向的能量逐渐趋近,因而 K_1 随 T 上升而下降.在居里温度 T_c 附近, K_1 急剧趋于零,而 M_s 尚有一定数值,故导致 μ_i - T 出现峰值,当 $T\rightarrow T_c$ 时, $M_s\rightarrow 0$,铁磁性消失, μ_i 从最大值快速下降为1.

提高温度稳定性的首要方法是在适当温度范围内,使 $K_1\rightarrow 0$ 和 $\lambda_s\rightarrow 0$.可以把具有正 K_1 和 λ_s 值的成分添加到具有负 K_1 和 λ_s 值的组分内,获得具有平坦的 μ_i - T 曲线的复合磁性材料.

磁性材料研磨加工会导致表层内应力 δ_i 增大,导致磁导率的温度系数 α_μ 剧增,可采取退火、腐蚀等措施消除这种内应力,从而减小其对稳定性的影响.

材料的显微结构对 μ_i - T 特性也有影响,晶粒均匀一致、气孔少而分散的结构,其 μ_i - T 曲线比较平坦;材料内部成分不均匀也可改善温度稳定性,多层具有不同补偿点的平均结果,会使 μ_i - T 曲线变得平坦.

4.4.5 铁氧体磁性材料

铁氧体是含铁酸盐的陶瓷磁性材料. 它的磁性与铁磁性有相同点: 都具有自发磁化强度和磁畴, 因此也被统称为铁磁性物质. 它们的不同之处在于: 铁氧体一般都是多种金属的氧化物复合而成, 因此铁氧化磁性来自两种不同的磁矩: 一种磁矩在一个方向相互排列整齐, 另一种磁矩在相反的方向排列. 这两种磁矩方向相反、大小不等, 两种磁矩之差值不等于零, 就产生了自发磁化现象. 因此, 铁氧体磁性又称亚铁磁性.

铁氧体材料按结构分类, 有尖晶石型、石榴石型、磁铅石型、钙钛矿型、钛铁矿型和钨青铜型等, 前三种最重要. 尖晶石型铁氧体的通式为 $\text{Me}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$, 式中 Me^{2+} 为二价金属离子, 如 Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} 等, 也可以是几种离子的混合物, 如 $(\text{Mg}_{1-x}\text{M}_{nx})$ 等, 因此组成和磁性能宽广. 石榴石型铁氧体的通式为 $\text{R}_3^{3+}\text{Fe}_5^{3+}\text{O}_{12}$, 式中 R^{3+} 为三价的稀土离子等. 磁铅石型铁氧体的通式为 $\text{Me}^{2+}\text{Fe}_{12}^{3+}\text{O}_{19}$, 式中 Me^{2+} 为 Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} 等二价金属离子, 这种六角晶系铁氧体具有高的磁晶各向异性, 有高矫顽力, 适宜制备永磁材料.

铁氧体材料按磁滞回线特征分类, 可分为软磁材料、硬磁(也称永磁)材料和矩磁材料. 软磁材料的特点是矫顽力 H_c 小、磁导率 μ 高、磁损耗 $\tan\delta$ 低、饱和磁感应强度 B_s 大、电阻率 ρ 高、截止频率 f_c 高, 在音频、中频范围主要采用 Ni—Zn, Mn—Zn, Li—Zn 等尖晶石型铁氧体, 而在超高频 ($>10^8\text{Hz}$) 时, 则用 Co—Ba, Ni—Ba, Zn—Ba 等磁铅石型铁氧体, 软磁材料主要应用于电感线圈、小型变压器、脉冲变压器、中频变压器、天线棒等的磁芯以及录音磁头、电视偏转磁轭、磁放大器等. 硬磁材料的特点是剩磁 B_r 大、矫顽力 H_c 大、最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 大, 最重要的铁氧体硬磁材料为钡恒磁 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, 它比金属硬磁材料优点是电阻大、涡流损失小、成本低, 硬磁材料主要应用于磁路系统中作永磁以产生恒稳磁场, 如扬声器、拾音器、助听器、录音磁头、电视聚焦器、磁电式仪表、示波器等. 矩磁材料的特点是磁滞回线近似为矩形, 表征其矩形度的剩磁比 B_r/B_m 大, 而矫顽力 H_c 小, 磁损耗 $\tan\delta$ 小, 开关系数 S_w 小. 而

$$S_w = (H_a - H_0)t_s$$

式中, H_a 为外磁场, $H_0 \approx H_c$ (矫顽力), 开关时间 t_s 对应为对磁芯输入讯号时感应电流上升到最大值的 10% 至感应电流又下降到最大值的 10% 的时间间隔. 能自发地出现矩形磁滞回线的铁氧体有 Mg—Mn, Mg—Ni, Cu—Mn, Co—Mg—Ni 等铁氧体, 经磁场退火才能出现矩形回线的铁氧体有 Co—Fe, Ni—Fe, Ni—Zn—Co, Co—Zn—Fe 等系统. 利用矩磁材料的剩磁状态 $+B_r$ 和 $-B_r$, 磁芯可作为记忆元件、开关元件或逻辑元件, 如以 $+B_r$ 代表“1”、 $-B_r$ 代表“0”, 就可得到电子计算机中的二进制逻辑元件.

4.5 专题:稀土永磁材料

自从1983年钕-铁-硼(Nd-Fe-B)稀土永磁材料问世以来,对它的结构和本征特性,包括磁学、力学、热学、声学、化学等特性所作的研究,其广度和深度均是前所未有的.今天Nd-Fe-B永磁材料已不仅是实验室中的宠物,而且已成为工业化的新兴产业.Nd-Fe-B的出现,对磁体生产者、使用者和整个企业界造成的冲击,远比在学术界所引起的震动更为深远.由于全世界80%的稀土资源集中在中国,作为稀土资源大国的我国,面对这场世界性的“Nd-Fe-B热”,自然不能无动于衷,必须充分利用我国的资源优势 and 已有的技术基础,扬长避短,在这场世界性的技术角逐中占有一席之地,务使我国能分享这项高技术产业的成果.

4.5.1 Nd-Fe-B 材料的研究

自1983年11月在美国磁学和磁性材料会议上正式报导Nd-Fe-B开始,到1985年6月,一年半时间内见诸学术杂志、会议文集、专利报道等有关Nd-Fe-B的文献共约150篇.1985~1986一年内新出现的论文(不包括众多的专利文献)已超过300篇.Nd-Fe-B文献逐年爆炸性地增长,由此可见一斑.上述几个数字也生动地说明“Nd-Fe-B热”正方兴未艾.

为了解 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相形成的条件和规律,探索磁体最佳成分及最优工艺,北京钢铁研究总院仔细研究了Nd-Fe-B三元相图,给出了室温等温截面,确定了此三元系内子相区的明确划分,纠正了前苏联学者早期提出的等温截面上的一些原则性错误.进而绘制了通过 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 正分点的等硼、等钕纵断面.证实了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 与 $\text{Nd}_{1+x}\cdot\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相均是包晶反应的产物,分别纠正了认为它们是固液同成分熔化的误解.

他们用单晶作试样,仔细研究了热退磁效应和热退磁后磁畴成核的随机性,深化了对热退磁机制的理解.用单晶样品研究了磁畴结构随晶体尺寸的变化,计算了简单条状畴(迷宫畴)和花斑畴的自由能,并精确给出畴壁能 γ 和交换积分的数值,这对理论计算至为重要.用单晶精确测定了垂直或平行 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相C轴的自发磁致伸缩随密度的变化(图4.7),并给出了理论模型,据此估算的磁致伸缩值,与实测值相符,揭示了Nd-Fe-B作为具有实用意义的大磁致伸缩材料的可能性.

实验发现在自旋再取向的温度附近,超声

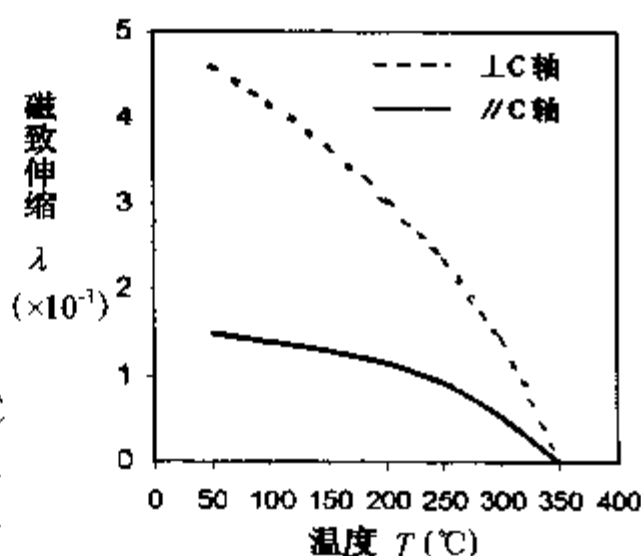


图4.7 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 自发磁致伸缩与温度的关系

波声速和衰减均发生突变,精细的超声测量阐明了声速和衰减的各向异性,并揭示了自旋再取向过程中,倾角变化的量子性.他们提出了解释此现象的初步理论模型,在这方面进一步的研究,必将提供更多的有意义的结果.

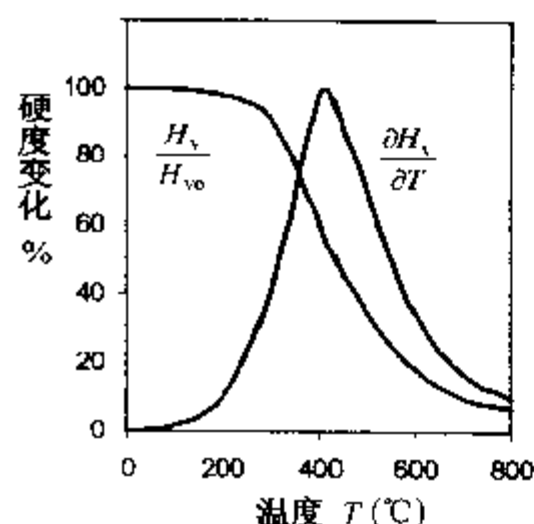


图 4.8 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体硬度与温度的关系

为了探讨热压形变过程中感生组织的机理,对 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的高温力学特性进行了系统的研究.首先研究了 Nd-Fe-B 磁体硬度随温度的变化(图 4.8),发现在 200°C 以前,合金硬度变化极微, 450°C 时,硬度值为室温时的一半. 650°C 的 H_v 值则降低约一个数量级.而且晶界富 Nd 相已处于液态,因此在 650°C 以上温区,磁体已完全处于软化状态.由测量的磁体杨氏模量随温度的变化结果可知,垂直于 C 轴实测的杨氏模量值高于沿 C 轴测量值,即沿基面的刚度大于沿 C 轴的.两者的差值随温度增高而扩大,从室温下的 2%,增高到 700°C 时的 12%.不难理解,在 700°C 软化温区内,因基体晶粒的刚度各相异性,塑性形变主要靠沿基面的滑移实现,热压将迫使所有晶粒的 C 轴平行于压制方向,并形成明显的组织.

从国际会议众多的论文看,研究的重点在下列几个方面: R-Fe-B 系的置换及对性能的影响、制备 R-Fe-B 磁体的新工艺、新一代磁体的探索,以及粘结磁体的崛起.

1. R-Fe-B 系的置换

为了改进磁体的热稳定性、抗蚀性或改进磁性能,对 R-Fe-B 系进行了全面的置换.从磁性国际会议 ICM 的论文看,若以 $\text{R}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{14}\text{B}$ 为基,则 $\text{R} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Dy}$, M 包括第三周期的 Al, Si , 第四周期的 $\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Ca}, \text{Ge}$. 至于类金属硼,则可完全为 C 所置换.较引人注目的有 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$, 此结构在新工艺一节还要碰到,它是铸造磁体的基材.至于重稀土 Dy 的置换,目的是提高矫顽力,降低温度系数和可逆温度损失.在这方面,提出用 Co 和 Dy 同时取代部分铁和钕而获得具有实用意义的高居里温度,低温度系数和零温度系数的磁体.可以大幅度提高这类磁体的矫顽力,最高可达 $iH_c = 26.5\text{kOe}$, $(BH)_m = 26.7\text{MGOe}$, 随后又开发了用 Dy_2O_3 代替纯金属 Dy 的工艺,从而实现了高性能磁体的廉价生产工艺.磁体的使用温度可达 200°C .

2. 制备 R-Fe-B 磁体的新工艺

还原扩散工艺:除传统的粉末冶金工艺外,还原扩散工艺已成功地运用于生产规模.用还原扩散合金粉制备的磁体性能: $B_r = 1.27\text{T}$, $iH_c = 30\text{kOe}$, $(BH)_{\max} = 28 \sim 35\text{MGOe}$. 磁体成本较粉末冶金法制备的低 30%. 西德金匠公司也开发了类似工艺,但因整个工艺过程需在无氧装置内进行,成本较高,难于大规模生产.北京钢铁冶金总院较好地解决了关键的漂洗工艺,与西德的工艺相比,更胜一筹.

快淬工艺:GM 公司开发的快淬工艺,因能提供粘结磁体所需原料而越来越受到重视.北京钢铁冶金总院自 1985 年以来独立开发快淬 Nd-Fe-B 工艺并制备粘结磁体,取得较大进展.设计制造的专用真空快淬设备及快淬 Nd-Fe-B 工艺和粘结 Nd-Fe-B 磁体均已通过部级鉴定.实验表明,快淬 Nd-Fe-B 材料的性能与淬速密切相关,不同淬速下获得材料性能不同,对应最佳性能的淬速范围极窄.快淬 Nd-Fe-B 粉料的性能: $B_r = 8.8 \text{ kG}$, $iH_c = 16.6 \text{ kOe}$, $(BH)_{\max} = 15 \text{ kOe}$,各向同性粘结磁体的性能: $B_r = 6 \text{ kG}$, $iH_c = 16 \text{ kOe}$, $(BH)_{\max} = 8 \text{ MOe}$,制备的粘结磁体(GYB-1)与 MQ-1 样品的退磁曲线的比较示于图 4.9.所制备的粘结 Nd-Fe-B 磁环已成功地用作微型电机定子.

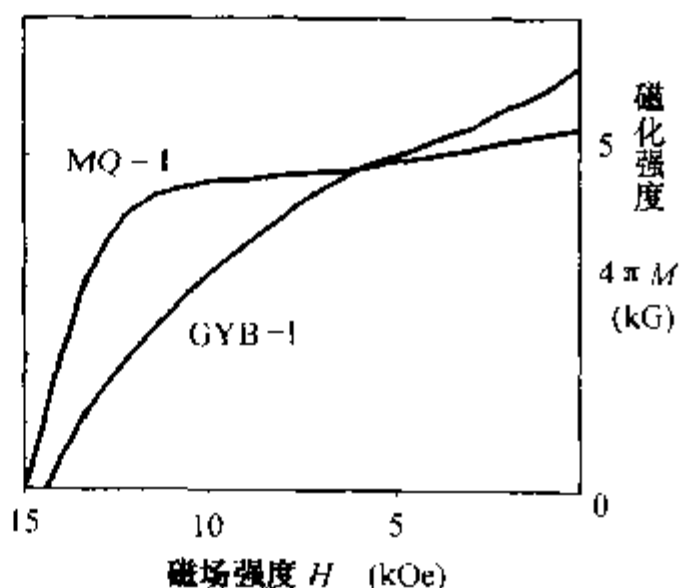


图 4.9 快淬 Nd-Fe-B 粘结磁体的退磁曲线

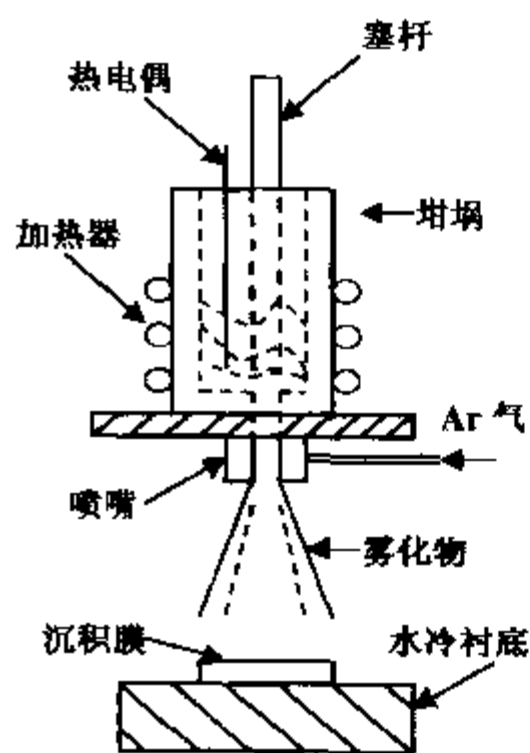


图 4.10 液相动态致密(LDC)工艺原理

雾化制粉及液相动态致密工艺:为提供粘结工艺所需的高矫顽力微晶磁粉,国外将成熟的雾化制粉工艺用于 Nd-Fe-B 粉末的制备.已有 5 公斤级的雾化制粉装置,能成功地制备粒度在 $20 \mu\text{m}$ 以下的 Nd-Fe-B 微晶粉末.又在雾化制粉工艺的基础上又开发了“液相动态致密(LDC)”工艺.在此工艺中,熔融的金属在保护气氛下喷射雾化为微粉,在雾化的锥体下一定距离处,置一冷却的衬底,喷射雾化的颗粒在衬底上沉积并迅速凝固,其堆叠速度约 1 cm/min (图 4.10).此工艺将制粉、致密、烧结三个步骤合为一步,使制备过程中的氧化限制在最低程度.致密体的密度约为理论密度的 $93\% \sim 97\%$.不同温度的热处理对致密体的 iH_c 有极大影响.实验表明 $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{20}\text{Nd}_{15}\text{B}$ 的 LDC 致密体在 450°C 附近很窄温区内的热处理,使 $iH_c =$

7.8 kOe , $B_r = 5.6 \text{ kG}$, $(BH)_{\max} = 6 \text{ MGOe}$. $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{78}\text{B}_8$ 的 LDC 致密体性能为 $B_r = 7 \text{ kG}$, $iH_c = 7.5 \text{ kOe}$, $(BH)_{\max} = 9 \text{ MGOe}$.由这种致密体可加工出各种形状的磁体.既然快淬 Nd-Fe-B 薄带的 $iH_c = 14 \text{ kOe}$, $(BH)_{\max} = 14 \text{ MGOe}$,则液相动态致密体的性能可望大为改进.总之,这是值得注意的一种实用工艺.

铸造工艺:对 R-Fe-B 系铸态合金作广泛研究后,发现某些成分的合金只要适

当进行热处理,就能获得高矫顽力,而且这些铸态合金在高温下可发生塑性形变,从而产生织构.高矫顽力和产生各向异性的结合,形成一种新的高磁能积磁体.这种磁体制作工艺极为简单:铸造/热压/退火.取消了磁粉状薄片的制作,而且磁体的氧含量极低.

铸造合金的典型成分是 $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76.5}\text{B}_5\text{Cu}_{1.5}$. 采用这类合金热压时易于产生磁晶各向异性.铜起两种重要作用:高矫顽力和优异的磁性排列.此成分的铸造合金,在 1000°C 经 24 小时退火后,其性能 $iH_c = 7.4 \text{ kOe}$, $(BH)_{\max} = 8.8 \text{ MGOe}$. 若铸造合金在氩气中于 1000°C 热压,厚度收缩达 80 %. 热压后经铸态试样同样的退火,其性能为: $B_r = 12.5 \text{ kG}$, $iH_c = 10.0 \text{ kOe}$, $(BH)_{\max} = 36.2 \text{ MGOe}$. 对铸造合金的微观结构进行的研究结果表明,此种磁体除 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相外,有微量富 Pr 相. Cu 主要存在于富 Pr 相中,并降低其熔点,从而使塑性形变能力大为改进.

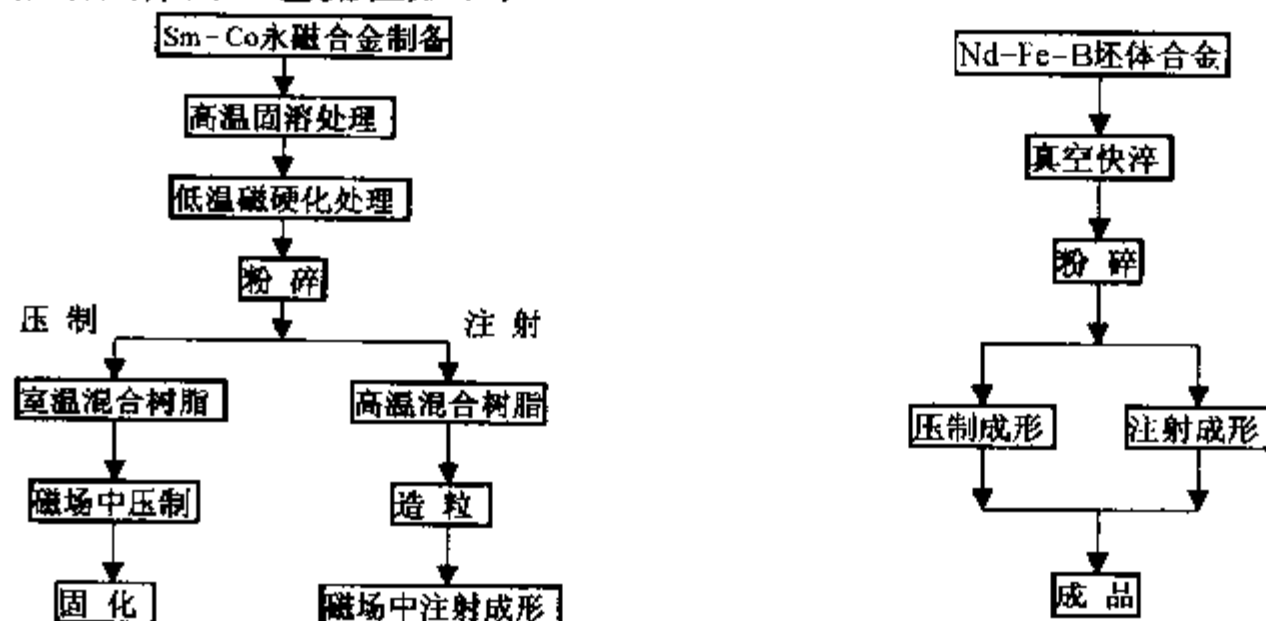
3. 新一代磁体的探索

为寻找新一代实用磁体,各国科技人员开展了广泛的研究.众所周知,一种潜在的永磁材料必须同时具备下列三个条件:(1)具有单轴各向异性结构(六方、四方或菱方等);(2)高的居里温度;(3)高的各向异性场.人们正是本着这三条原则探索新一代磁体.

目前研究较集中的是 1:5 型六方结构和 1:12 型四方结构.众所周知,20 世纪 60 年代初期的研究已表明,不存在 RFe_5 型化合物.快淬技术的开发,使人们发现,用常规工艺不能合成的某些金属间化合物,借助快淬工艺却能制成.换言之,某些类型的化合物能以亚稳态存在. Nd-Fe-B 的出现,开阔了人们的思路,对稀土永磁体的探索不限于二元系.同时也把开发非晶或微晶材料的一些经验引入对新永磁系列的探索,例如添加某些元素使亚稳相稳定化.上述两种结构的研究正基本沿这些思路进行.

4. 粘结磁体的崛起

粘结磁体的工艺流程如下:



粘结磁体近年来得到迅猛发展,日本就是粘结磁体的发源地.在 20 世纪 60 年代末,第一代稀土永磁 SmCo_5 问世,日本就开始粘结磁体的研究.1971 年“精工公司”已生产 SmCo_5 粘结磁体.从 1980 年至 1986 年的 6 年间,日本粘结磁体产量从 8 吨增到 75 吨,每年以 30% 的速度增长,现已占稀土永磁的 10% 以上.在 90 年代初,粘结磁体的比重达 20% ~ 30%.

粘结工艺的优点:

- (1) 能加工各种复杂形状的器件;
- (2) 成品尺寸准确,压制成形后无须再加工;
- (3) 适宜自动化,工业性大批量生产.

粘结磁体的主要缺点是因加入粘结剂而性能较低.但它在微电机、音像器件、驱动器和聚焦装置等方面已取得广泛应用.

日本最大的粘结磁体生产者是“精工公司”(Seiko Epson),1986 年产量是 50 吨.主要是 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型粘结磁体.用作电子表步进电机的转子和 Epson 公司电子计算机打印机和软盘驱动器用的微型电机(100 万台/月).

成分特点:减少 Co, Cu, Zr 含量,提高 Fe 含量, B_r 增加, iH_c 增加.

同样 Nd-Fe-B 粘结磁体的成分也与烧结磁体的成分有很大差别.这与两者的矫顽力机制的差别直接相关.此外,最近开发出各向异性的粘结磁体,其磁能积可达 15MGOe,这是很有应用前景的高性能粘结磁体.

4.5.2 稀土永磁材料的应用

永磁材料的出现和应用具有悠久的历史.我国战国时代(公元前 475 年至公元前 221 年)人们利用矿石中的天然磁铁矿打磨成所需的形状用来指南.近百年来,随着科学技术的高速发展,永磁材料不断进步,新的永磁材料的出现推动了永磁器件的改进和发展.而高新技术的需求又促进了新型永磁材料的出现,新型永磁材料的开发和应用是高新技术产业中极为重要的部分.稀土永磁,尤其是钕铁硼的出现对现代高新技术产业的发展有着巨大影响.

1. 永磁材料的进步对永磁器件的影响

永磁材料(体)是在一指定空间可产生恒定磁场的材料.永磁体既可以单独使用,也可以与其它铁磁性或非铁磁性材料组成磁路,进而成为磁器件.永磁材料性能的提高,可使器件尺寸变小,这使现代产业中的各种永磁器件小型、微型、轻量化成为可能.

以永磁材料的重要特性之一的最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 来描述永磁材料的进步及对磁器件的影响,如图 4.11 所示,由 1880 年碳钢的 2 kJ/m^3 到目前 Nd-Fe-B 的 440 kJ/m^3 ,性能提高几百倍,而在特定空间产生同样磁通所需磁体的体积明显减小.

新材料的出现总是有新的性能,如稀土永磁材料具有其它永磁材料所不及的

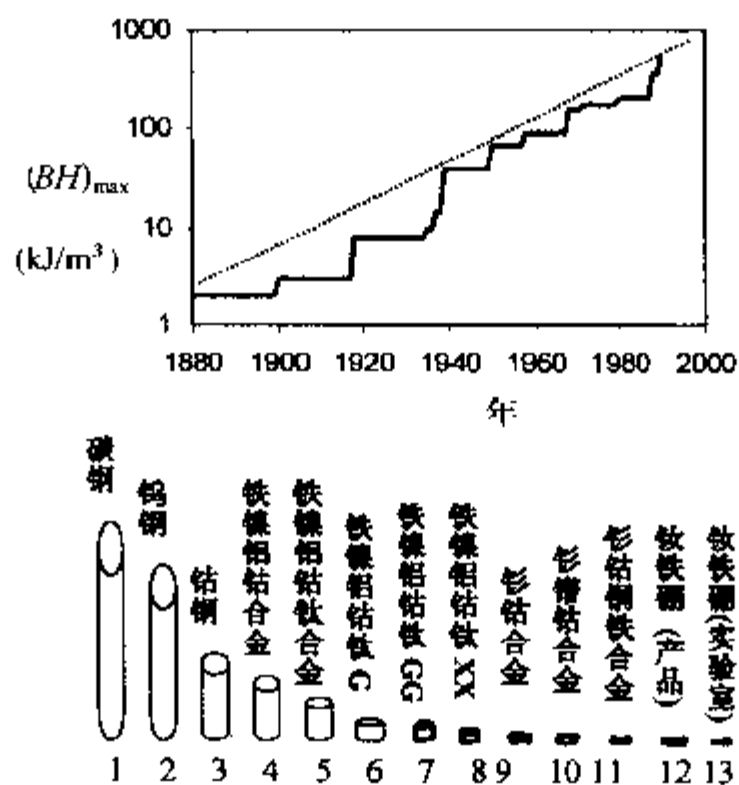


图 4.11 永磁材料发展示意图

高矫顽力,这一特点开拓出一类新的用途和器件.

2. 永磁材料应用的分类

永磁材料应用的分类方法有多种,其中最基本的方法是从物理原理上进行分类,有以下几种:

(1) 电-机械转换

- ①电机:直流电机、步进电机、磁滞电机、线性电机、伺服电机等.
- ②发电机.
- ③传动装置:磁光记录、激光聚焦、打印头、计算机磁盘驱动器 VCM.
- ④测量仪表.
- ⑤电流控制:舌簧开关、涡流电机超速开关等.

(2) 电-声转换

- ①发声装置:扬声器、耳机、电话等.
- ②接收声装置:听筒、超声发音器等.
- ③其它音频变换器.

(3) 磁-机械力或转矩

- ①固定或提升装置:各种磁吸盘(磁吊)、房门吸块、冰箱密封条等.
- ②处理装置:磁分离、复印机磁辊等.
- ③磁力耦合及制动装置等.
- ④磁性轴承、磁悬浮列车等.
- ⑤电子秤.

(4)微波器件、电子束、离子束聚焦

①功率管:磁控管、周期性永磁体(PPM).

②波导管器件.

③粒子加速器:同步加速器辐射源、自由电子激光等.

④质谱仪:偏转磁体, α 质谱仪等.

⑤阴极射线管:离子阱、聚焦等.

(5)传感器、电信号转输、转变

①利用磁性:霍尔效应、磁阻、温度敏感元件等.

②利用体积效应:位置、速度、加速度液体流量、压力、振动等.

③利用面积效应:计算机读写磁头.

(6)医疗及生物

①医疗设备:磁共振成像仪(MRI).

②牙科器具:牙齿的固定、矫形等.

③外科器具.

④磁料及磁首饰等.

(7)其它应用

①磁性销钉.

②真空技术.

③磁位存储偏置场等.

稀土永磁体作为永磁材料中的最新和最高磁性的材料,原则上可应用至上述所有领域.表 4.1 给出 Nd-Fe-B 材料的应用分类.可知西方市场最大的 Nd-Fe-B 使用领域是计算机磁盘驱动器中的音圈电机(VCM),占总数的 57%.而中国的最大

表 4.1 Nd-Fe-B 永磁材料国内外应用比较表

应用领域	中国(%)	西方世界(%)
音响	27	5
油田除腊器	22	—
电机	25	17
计算机(VCM)	1	57
核磁共振仪(MRI)	—	11
电子束聚焦	—	1
磁吸盘	15	—
磁分离	8	—
仪表	2	—
其它	—	—
总计	100	100

使用领域是音像(27%)和电机(25%),西方世界此二项分别占5%和17%,而我国的VCM磁体仅占1%。

这是因为我国生产的Nd-Fe-B磁体大部分为中低档性能的产品,适合于音响和电机中应用,市场上常见的所谓喇叭片磁钢即是此种应用。VCM使用的磁钢要求性能高: $(BH)_{\max} > 318.4 \text{ kJ/m}^3$ (40 MGOe),加工精度高,产品一致性好,更新换代快。这种产品也主要是美国和日本稀土永磁生产厂家所把持住的阵地之一。磁共振成像仪是Nd-Fe-B应用的又一个领域,中国刚刚起步,西方世界为11%,我国只有深圳和张家港等地单位在研究和试制。油田除蜡器我国占22%,为第三大应用领域,西方为零。这与我国油田的石油特殊组成即含蜡量高有关。总之,在稀土永磁尤其是Nd-Fe-B永磁的应用上我国有自己的特点。

3. 稀土永磁应用的典型实例

(1) 音响器件

音响中应用包括扬声器、耳机等。扬声器的磁路构造分内磁式(多用Alnico作磁体)和外磁式(多用铁氧体作磁体)二种。应用稀土永磁时,可适用于内磁式和外磁式二种结构,尺寸和重量都大大减少。一个新产品是可以由稀土永磁制成板状扬声器,如图4.12所示。目前国内外有些生产高级音响设备的厂家已推出NdFeB扬声器,电声性能有较大改善。我国大量出口的喇叭片磁钢要用于高性能立体声耳机上。

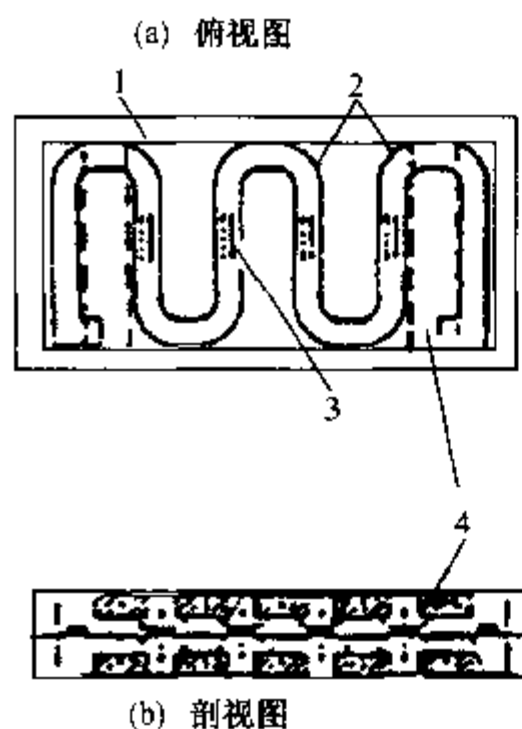


图 4.12 稀土永磁板状扬声器

1——振动膜 2——印刷线圈
3——电流 4——磁铁

(2) 油田除蜡器

我国石油中含有较多的蜡,将石油从地层下抽出过程中,由于石油所受压力、温度等环境的变化,原油中含的蜡在油井壁及输送管道中析出,因此每年由于清蜡而停产造成巨大经济损失。将稀土永磁体在油管中形成磁路,原油经过时受磁场作用而有效防止了蜡的析出。这就大大减少了油井清蜡停产的次数,提高了产量。目前这是比较重要的稀土应用之一。

除了除蜡器外,还有用稀土永磁制作的油井遗物打捞器等。

(3) 电机

无论在国内还是国外,稀土电机已成为稀土永磁应用的最大领域之一。其种类繁多,形状、性能各异。我国在稀土电机的开发研制上有较高的水平。个别品种的电机,如轻型摩托车的稀土启动电机已达规模生产水平。由于稀土永磁的出现,使永磁电机尺寸大大减少,图4.13给出其结构和尺寸的变化。汽车产业是稀土永磁电

机的最大潜在应用领域。

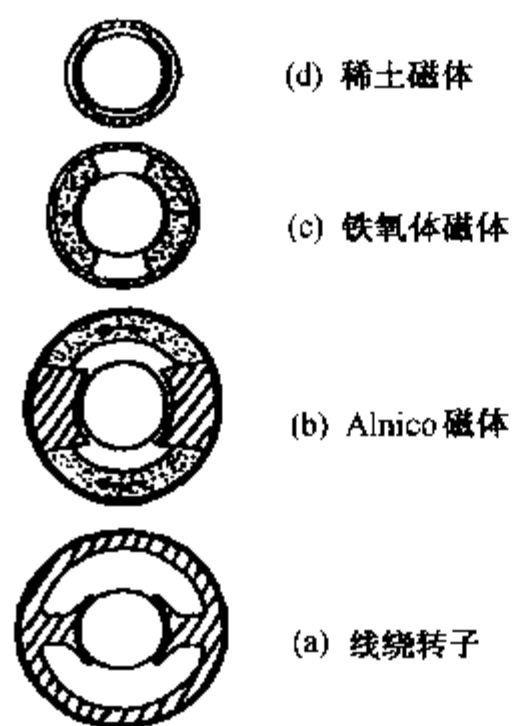


图 4.13 小型直流电机的结构变化

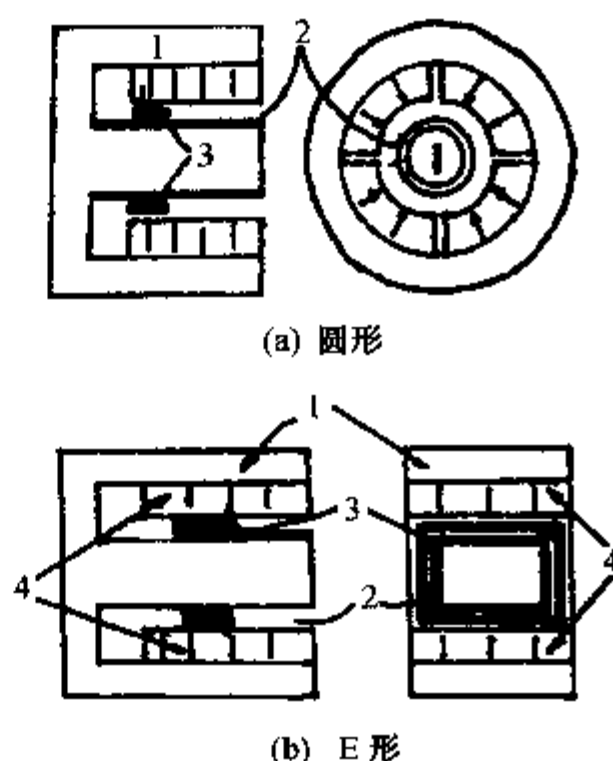


图 4.14 计算机 VCM 磁路示意图

1——导磁体 2——空气隙
3——移动线圈 4——永磁体

(4) 计算机 VCM 磁体

计算机硬盘和软盘驱动器中的读写磁头的移动是由 VCM 即音圈电机来驱动的。随着计算机技术及硬件的不断进步, VCM 磁体的形状、性能要求变化频繁。目前市场要求 VCM 磁体的 $(BH)_{\max} > 318.4 \text{ kJ/m}^3 (40 \text{ MGOe})$ 水平, 全用 NdFeB 磁体, 其基本结构有圆形和 E 形二种磁路, 分别见图 4.14(a)(b)。

(5) 磁共振成像仪(MRI)

磁共振成像是利用人体内的氢原子核在外加永磁场及扫描场作用下产生的核磁共振信号测定其有关参数, 可将人体的组织情况及病状而引起的变化, 作为影像的浓淡而显示出来, 以达到诊断的目的。其磁场源有三种: (a) 超导电磁铁; (b) 一般电磁铁; (c) 永磁体。永磁体型设备有泄漏磁通最小、占地最少、运行成本最低等优点, 而成像质量较超导型差, 比电磁式要好的中等水平。尤其是 NdFeB 磁体的出现, 更推动了 MRI 的发展, 使永磁式 MRI 更加小型化成为可能。采用铁氧体时, 磁体重为 100 吨; 用 NdFeB 后, 仅为 10 吨。目前世界上安装使用了 NdFeB 的 MRI 已达 1000 台左右。

目前我国已开始稀土永磁型 MRI 的研制工作并取得重大进展。

(6) 电子束聚焦、微波器件

电子束聚焦领域中稀土永磁的应用主要是在各种加速器, 质谱仪及微波器件

中.由于这类用途的环境温度较高,一般用 Sm-Co 稀土永磁.典型应用为周期性永磁体(REPM),电子束或其它粒子束通过磁体进行聚焦改变前进方向等.

(7)磁吸盘、磁吊

国内关于这方面的工作处于国际领先水平,独立开发出常温及高温永磁式起重吊头(起重永磁吊),尤其高温吊在吉林省通化钢铁公司连铸厂中,起吊热连铸坯已正常工作几年,反映良好.并有数十份国家专利.目前正在推广应用.

(8)磁分离

磁分离主要是指利用稀土永磁体形成一定磁路,对金属或非金属矿及各种原材料进行分离.稀土永磁的出现使磁分离设备分离能力和效率增强,体积缩小.我国有关单位已开展了大量的工作并有产品出售,已成功地应用在铁矿、云母、石英等矿的分离上,效果很好.

(9)仪表

仪表是永磁的另一个较广的应用领域,主要包括各种磁电、电磁式仪表.如电流表、电压表、电度表、速度及加速表等常规测量仪表.由于稀土永磁特别是 Nd-FeB 磁体的出现,使得仪表实现了高精度、微型化.

(10)其它应用

我国进行稀土永磁的应用研究和推广工作较早并取得了较大的成绩,在有些方面还具有我国的特色,如磁力耦合油的使用,解决了石油泵工业跑冒滴漏的老大难问题.磁医疗治疗各种疾病及磁疗首饰等的开发和应用,也属影响面较广的稀土永磁应用.

另一个稀土永磁的重要应用领域是磁悬浮系统.磁悬浮轴承已成功地应用在超高速旋转装置及电度表轴承上.此外应当指出的是一个巨大潜在应用领域即磁悬浮列车运输系统,其研究开始于 70 年代末 80 年代初.使用稀土永磁的磁悬浮公交系统的实验线已在德国的柏林和美国的拉斯维加斯运行.最近德国已开始一项涉及 180 亿马克的投资项目,建立磁悬浮高速列车,此项目已开始实施.如果磁悬浮列车投入商业运行,必将极大地推进稀土永磁产业的更加高速的发展.

稀土永磁的出现是永磁材料领域中的一个巨大进步,尤其是 NdFeB 稀土永磁材料的高性能,使得高新技术产业中的磁器件高效化、小型化和轻型化成为可能.使许多过去不可能应用永磁材料的领域开始使用磁器件,因而开辟了一些全新的永磁应用领域.

新型稀土系永磁材料的研究日益深入和广泛,相信随着稀土永磁材料应用的扩展,定会迎来一个稀土永磁高新技术应用的新时代.

习 题

1. 垂直板面方向磁化的大薄片磁性材料, 去掉磁化场后的磁极化强度是 $J = \mu_0 M = 1 \text{ Wb/m}^2$, 试计算板中心的退磁场大小.
2. 试证明拉莫(Larmor)进动频率 $\omega_L = \frac{e}{2m_e} H_0$.
3. 退磁因子与哪些因素有关? 试计算下列情况的 N 值:
 - (1) 被磁化的球形磁体;
 - (2) 垂直于轴线方向磁化的细长圆形磁棒;
 - (3) 平行平面磁化的无限大薄圆形磁片.
4. 何谓轨道角动量猝灭现象?
5. 推导居里-外斯定律 $\chi = \frac{C}{T - T_c}$, 说明磁化率与温度的关系.
6. 自发磁化的物理本质是什么? 材料具有铁磁性的充要条件是什么?
7. 超交换作用有哪些类型? 为什么 A—B 类型的作用最强?
8. 论述各类磁性的 χ - T 的相互关系.
9. 比较铁磁体中五种能量的下列关系:
 - (1) 数学表达式;
 - (2) 来源和物理意义;
 - (3) 对磁矩取向的作用.
10. 用能量的观点说明铁磁体内形成磁畴的原因.
11. 设立方晶体铁磁材料的 $M_s = 1.71 \times 10^6 \text{ A/m}$, $A = 2.16 \times 10^{-21} \text{ J}$, $a = 2.26 \times 10^{-10} \text{ m}$, $K_1 = 4.2 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, 计算其单畴的临界尺寸.
12. 设铁磁材料的内应力分布为 $\sigma = \sin \frac{2\pi\chi}{1}$, 试计算弱磁场下材料的磁导率.
13. 证明复数磁导率 $\hat{\mu} = \mu' - i\mu''$ 中, μ' 和 μ'' 与频率 ω 的关系为半圆形.
14. 比较静态磁化与动态磁化的特点.
15. 讨论动态磁化过程中, 磁损耗与频率的关系.

参 考 文 献

- 丁立功. 1994. 中国稀土学报: 稀土永磁材料和应用专辑, 12: 539
- 方俊鑫. 1983. 固体物理学. 上海: 上海科学技术出版社
- 冯慈璋. 1979. 电磁场. 北京: 人民教育出版社
- 关振铎等. 1992. 无机材料物理性能. 北京: 清华大学出版社
- 基泰尔 C. 1979. 固体物理导论. 杨顺华等译. 北京: 科学出版社
- 李明德. 1994. 中国稀土学报: 稀土永磁材料和应用专辑, 12: 570
- 宛德福等. 1987. 磁性物理. 北京: 电子工业出版社
- 王会宗等. 1989. 磁性材料及其应用. 北京: 国防工业出版社
- 周志刚等. 1981. 铁氧体磁性材料. 北京: 科学出版社

- Hart W G. 1996. China Opportunities for the Magnetic Materials Industry, Guilin, China, 10:7
- Buschow K. 1988. Ferromagnetic Materials. Vol. 4. Chap. 1. Elsevier Science Publishers B. V
- Karl J Strnat. 1990. Proceedings of IEEE, 1978, 923

第五章 材料的光学

5.1 材料的透光性

5.1.1 光的折射与反射

对人眼睛敏感的可见光谱的波长 $\lambda \approx 1 \sim 0.1 \mu\text{m}$ ($10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ m}$), 仅是电磁波谱 ($\lambda = 10^5 \sim 10^{-15} \text{ m}$) 中的一小部分, 如图 5.1 所示, 可见光谱的波长比材料的原子线度 ($\approx 5 \text{ \AA}$) 大得多, 这种波一般不被晶体结构所衍射, 而是以直线形式通过均匀固相材料进行传播.

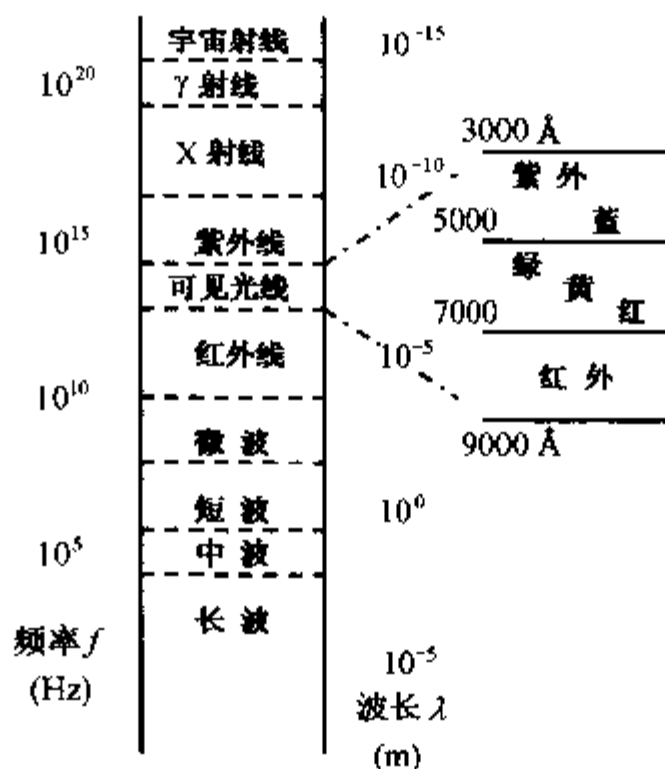


图 5.1 电磁波谱

当光从真空进入较致密的材料时, 其传播速度会降低. 光在真空中的速度 $v_{\text{真空}}$ 与材料的速度 $v_{\text{材料}}$ 之比, 称为材料的折射率 n

$$n = \frac{v_{\text{真空}}}{v_{\text{材料}}} = \frac{c}{v_{\text{材料}}} \quad (5-1)$$

通常可用复电容率 $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ 和复光学系数 $n^* = n - ik$ 来研究材料的物理行为, 其中 n 为折射率, k 为吸收系数. 两者有下述关系:

$$\begin{cases} \epsilon' = n^2 + k^2 \\ \epsilon'' = 2nk \end{cases} \quad (5-2)$$

当光从材料 1 通过界面传入材料 2 时,与界面法向形成的入射角 i_1 和折射角 i_2 与两种材料的折射率 n_1 和 n_2 关系为

$$n_{21} = \frac{\sin i_1}{\sin i_2} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{v_1}{v_2} \quad (5-3)$$

式中, n_{21} 为材料 2 相对于材料 1 的相对折射率, v_1 和 v_2 分别为光在材料 1 和材料 2 中的传播速度.

根据 Maxwell 电磁场理论,光在介质中的传播速度为

$$v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon\mu}} \quad (5-4)$$

式中, c 是真空中光速, ϵ 是介质的电容率, μ 是介质的磁导率. 由式(5-1)和式(5-4),可得

$$n = \sqrt{\epsilon\mu} \quad (5-5)$$

由于一般材料的磁性很弱, $\mu \approx 1$, $\epsilon > 1$, 则有

$$n \approx \sqrt{\epsilon} \quad (5-6)$$

可见:材料的折射率总是大于 1(如空气 $n = 1.0003$, 无机材料 $n = 1.3 \sim 4.0$), 而且折射率随材料的电容率 ϵ 增大而增大. 这是由于 ϵ 与材料的极化现象有关, 当材料的原子受到外加电场的作用而极化时, 正电荷沿电场方向移动、负电荷沿反电场方向移动, 使得正、负电荷的中心发生相对位移, 外加电场越强, 正负电荷中心间距越大; 此时若有光的电磁辐射作用在材料中, 则由于电磁辐射与原子的电子体系发生相互作用, 导致光波被减速, $v = c/n \approx c/\sqrt{\epsilon}$. 当材料的离子半径增大时, 其 ϵ 增大, 折射率 n 也变大, 因此, 可以用大离子得到高折射率的材料(如 PbS 的 $n = 3.912$), 用小离子获得低折射率的材料(如 SiCl₄ 的 $n = 1.412$).

材料的折射还与其结构有关, 当光通过诸如非晶态或立方晶体的各向同性材料时, 光速不因传播方向改变而变化, 材料只有一个折射率, 称其为均质材料; 当光通过其它晶型材料时, 一般会分成振动方向相互垂直、传播速度不相等的两条折射光线, 称此现象为双折射, 称此材料为非均质材料. 这两条折射光线中, 平行于入射面光线的折射率称为常光折射率 n_o , 它不随入射角大小而变化, n_o 始终为常数; 另一条与之垂直的光线的折射率称为非常光折射率 n_e , 它会随入射角的大小而变化, 从而不遵守折射定律. 光沿晶体光轴方向入射时只有 n_o 存在, 光沿垂直于光轴方向入射时, n_o 达最大值, 这也是材料的特性. 例如, 石英的 $n_o = 1.543$, $n_e = 1.552$; 方解石的 $n_o = 1.658$, $n_e = 1.486$; 刚玉的 $n_o = 1.760$, $n_e = 1.768$. 沿着晶体密堆积程度较大的方向 n_e 较大.

材料存在内应力时, 垂直于拉应力方向的 n 大, 平行于拉应力的 n 小; 而在同质异构材料中, 高温晶型 n 小, 低温晶型 n 大.

当光线由第 1 种介质入射到第 2 种介质时, 光在界面上除了有折射进第 2 种

介质的折射光外,还有反射回第 1 种介质的反射光,如图 5.2 所示,当折射光遇到另一界面时,又有一部分发生反射、另部分发生折射,这种折射和反射可以多次连续地发生.

由于反射,使得光的透过部分的强度减弱. 设入射光、反射光和折射光在单位时间内通过单位面积的能量流分别为 W , W' 和 W'' , 则三者有关系式

$$W = W' + W''$$

根据波动理论,有

$$W \propto A^2 v S \quad (5-7)$$

式中, A , v 和 S 分别为振幅、传播速度和横截面积. 当入射角和折射角都很小时,有下述关系式:

$$\frac{W'}{W} = \left(\frac{n_{21} - 1}{n_{21} + 1} \right)^2 = m \quad (5-8)$$

$$\frac{W''}{W} = 1 - \frac{W'}{W} = 1 - m \quad (5-9)$$

式中, m 称为反射系数, $(1 - m)$ 称为透射系数.

如果 n_1 和 n_2 相差很大,界面反射就多;如果 $n_1 = n_2$, 则 $m = 0$, 几乎没有反射损失. 设一块 $n = 1.5$ 的玻璃, $m = 0.04$, $1 - m = 0.96$, 其折射光又从另一界面射入空气, 即透过两个界面, 则透过部分为 $(1 - m)^2 = 0.922$; 若连续透过 x 块平板玻璃, 则透过部分为 $(1 - m)^{2x}$. 由于一般玻璃、陶瓷等材料的折射率比空气大, 所以反射显著, 如果透镜系统由许多块玻璃组成, 则反射损失更大, 为减小这种界面反射损失, 常采用折射率与玻璃相近的胶将它们粘起来, 使得除了最外和最内的表面是玻璃和空气的相对折射率外, 内部各界面都是玻璃和胶的较小的相对折射率, 从而大大减小了界面的反射损失.

5.1.2 光的吸收

由于光是一种能量流, 在光通过材料传播时, 会引起材料的价电子跃迁或使原子振动, 从而使光能的一部分变成热能, 导致光能的衰减, 这种现象称为光的吸收.

设有一块厚度为 x 的平板材料, 入射光的强度为 I_0 , 透射光的强度为 I , 选取其中一薄层, 并认为光通过此薄层的吸收损失 $-dI$ 正比于在此处的光强度 I 和薄层的厚度 dx , 即

$$-dI = \alpha I dx$$

积分

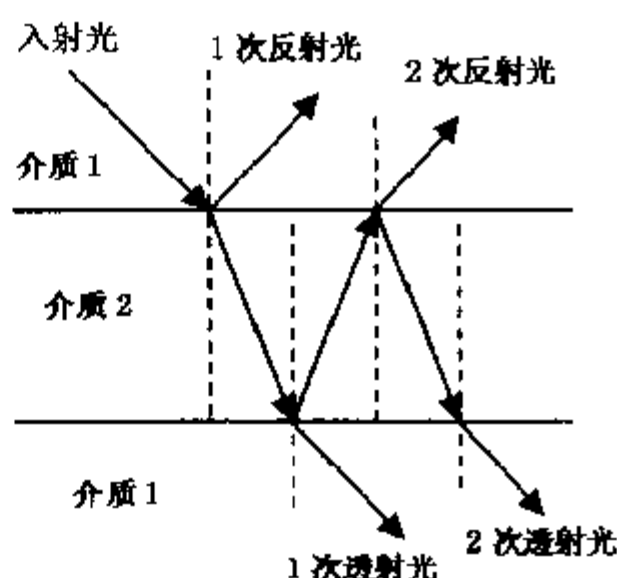


图 5.2 光的反射与透射

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\alpha \int_0^x dx$$

则有

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (5-10)$$

这就是朗伯特定律,表明光强度随厚度的增大而指数地衰减.式中, α 为材料对光的吸收系数(单位是 cm^{-1}),它取决于材料的性质和光的波长.例如:空气的 $\alpha \approx 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$,玻璃的 $\alpha \approx 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$,金属的 $\alpha \approx 10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$,所以金属实际上是不透明的.

金属对光能吸收很强烈,原因在于金属的价电子处于未满带,吸收光子后即呈激发态,不必跃迁到导带就能发生碰撞而发热.在电磁波谱的可见光区,金属和半导体的吸收系数都很大,但绝缘性材料(如玻璃、陶瓷等)的吸收系数很小,这是由于绝缘性材料的价电子所处的能带是填带的,而光子的能量又不足以使价电子跃迁到导带,故在可见光波长范围内的吸收系数很小,而在紫外光波长时,光子能量越来越大,直到光子能量达到禁带宽度时,绝缘性材料的电子就会吸收光子能量从满带跃迁到导带,导致吸收系数在紫外光区急剧增大,该紫外吸收端对应的波长 λ 可根据材料的禁带宽度 E_g 求得

$$E_g = h\nu = hc/\lambda$$

$$\lambda = hc/E_g$$

式中, c 为光速, h 为 Planck 常量.若希望材料在可见光区的透过范围大,就需紫外吸收端的波长要小,因此要求 E_g 大.绝缘性材料在红外区还有一个由于离子弹性振动与光子辐射发生谐振消耗能量的吸收峰,要使该吸收峰远离可见光区,则需选择较小的材料热振动频率 γ ,它与材料有关参数有如下关系式

$$\gamma = 2\beta \left(\frac{1}{M_c} + \frac{1}{M_a} \right) \quad (5-11)$$

式中, β 是与离子间结合力有关的常数, M_c 和 M_a 分别为阳离子和阴离子的质量.所以,为了有较宽的可见光透明频率范围,要求材料的禁带宽度大、原子间结合力小以及离子质量大.例如:高原子量的一价碱金属卤化物就符合这些条件.

材料对光的吸收可分为均匀吸收和选择吸收.若材料在可见光范围对各种波长的吸收程度相同,则称为均匀吸收,它随吸收程度的增加使颜色从灰变到黑;若材料对某一波长吸收系数很大而对另一波长吸收系数很小,则称为选择吸收,透明材料的选择吸收使其呈不同的颜色.

5.1.3 光的色散与散射

材料的折射率 n 随入射光的频率减小(或波长增大)而减小的现象,称为光的折射率的色散.

在给定入射光波长的情况下,材料的色散定义为 $\frac{dn}{d\lambda}$.最常用的数值是倒数相对色散,即色散系数 λ

$$\lambda = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad (5-12)$$

式中, n_D , n_F 和 n_C 分别为以钠的 D 谱线、氢的 F 谱线和 C 谱线(对应波长为 5893Å, 4861Å, 6563 Å)为光源测得的折射率. 由于光学玻璃一般都具有色散现象, 因而使用这种材料制成的单片透镜, 成像不够清晰, 在自然光透过时, 在像的周围会环绕一圈色带. 克服的方法是用不同牌号的光学玻璃, 分别磨成凸透镜和凹透镜组成复合镜头, 就可以消除色差, 称其为消色差镜头.

光在材料中传播时, 遇到不均匀结构产生的次级波, 与主波方向不一致, 会与主波合成出现干涉现象, 使光偏离原来的方向, 从而引起散射现象. 诸如材料中小颗粒的透明介质、光性能不同的晶界相、气孔或其夹杂物, 都会引起一部分光束被散射, 从而减弱光束强度.

对于相分布均匀的材料, 光减弱的散射规律与吸收规律具有相同的形式

$$I = I_0 e^{-sx} \quad (5-13)$$

式中, I_0 为入射光的强度, I 为光通过厚度为 x 后的剩余强度, s 为散射系数(单位为 cm^{-1}). s 与散射质点的大小、数量、光波长以及散射质点与基体的相对折射率等因素有关, 当光的波长约等于散射质点的直径时, 出现散射的峰值. 散射质点与基体的折射率相差越大, 会产生越严重的散射. 将吸收定律和散射定律的式子一并考虑, 则得到

$$I = I_0 e^{-(\alpha+s)x} \quad (5-14)$$

5.1.4 材料的透光性和颜色

表征材料的透光性可用透光率来表示, 而透光率是指光能通过材料后剩余光能所占的百分比. 光的能量可以用照度来表示, 也可采用放在一定距离外的光电管转换得到的电流强度来表示. 在光路上分别测出插入厚度为 x 的材料前、后的光电流强度 I_0 和 I , 由于光既在材料的两个表面发生折射, 又在材料内有吸收损失和散射损失, 故有

$$I = I_0(1 - m)^2 e^{-(\alpha+s)x}$$

则透光率为

$$\frac{I}{I_0} = (1 - m)^2 e^{-(\alpha+s)x} \quad (5-15)$$

当然, 经过二、三次反射的光线也会有一部分发生透射, 使得整个透光率比式(5-15)的计算值高, 实验观察结果往往偏高就是这个原因.

从式(5-15)可知,影响材料透光性的主要因素有:吸收系数 α 、反射系数 m 、散射系数 s 以及材料的厚度 x 。透光率随着这四个因素的增大而减小。而 α 、 m 和 s 又与光的波长、材料化学组成、微观结构以及杂质缺陷等相关联。可见,提高材料透光率的措施有:采用高纯原材料以避免材料形成异相,添加微量成分以降低材料的气孔率(例如:加入少量 MgO 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 等添加剂以提高 Al_2O_3 的透光性),以及采用热压法、热煅法或热等静压法等工艺措施。

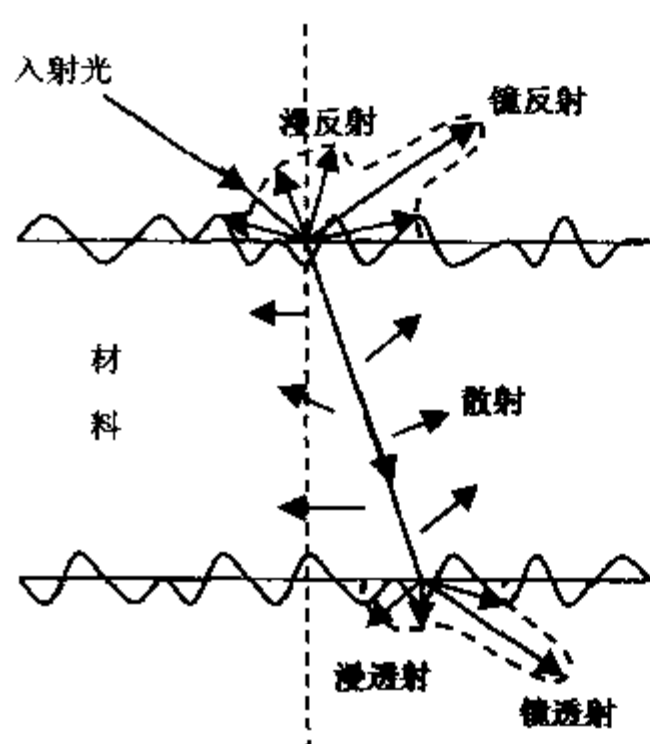


图 5.3 实际材料中光的反射与透射

实际材料的表面光洁度并非十分光滑,光线通过时除了发生前述理想的镜反射和镜透射外,在粗糙表面还会因入射角参差不一而发生相当程度的漫反射和漫透射等(如图 5.3 所示),从而使材料具有不同的光泽、半透明性甚至不透明性。

若要材料制品具有不透明性(即高度乳浊),则要求光在到达具有不同光学特性的底面之前被完全散射和漫反射掉;若要材料具有半透明性,则要求小部分光被漫反射,而大部分光被漫透射和散射掉。影响散射系数从而影响两相系统乳浊度的主要因素是乳浊剂的颗粒尺寸、相对折射率以及体积百分比。当颗粒尺寸与入射光波长相近、颗粒体积百分比高、颗粒与基体材料的折射率相

差较大时,能得到最大的散射效果。适用于硅酸盐玻璃材料($n_{\text{玻璃}} \approx 1.5$)的乳浊剂有: TiO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 ZrSiO_4 、气孔、 NaF 、 CaTiSiO_5 、 As_2O_3 等,其中最有效的是 TiO_2 ,它能够在玻璃中成核并结晶成细小颗粒,被广泛应用于要求高乳浊度的搪瓷釉中。

乳白玻璃、半透明瓷器或半透明釉的一个重要光学性质是半透明性,诸如硬瓷和骨灰瓷等重要工艺瓷制品的半透明性是主要的鉴定指标;对于诸如 Al_2O_3 等含有小气孔率的高密度单相陶瓷,半透明性是衡量残留气孔率的敏感指标,也是瓷品的质量指标之一。有一种低气孔率的骨质瓷,含有折射率约为 1.56 的玻璃相,该折射率约等于所出现的莫来石、石英晶相的数值,因此该骨质瓷具有很好的半透明性。高聚物在发生部分结晶后,结晶区和非结晶区具有不同的折射率;弹性链通常会增大高聚物的各向异性,这些因素使得高聚物由透明成为半透明材料。

获得具有美观颜色的材料有多种方法。对于铜(红色)和硫化镉(黄色)一类材料,由于其特征吸收谱,使其本身就具有一定的颜色;而对于陶瓷、玻璃、搪瓷、水泥等材料,常采用分子着色剂和胶态着色剂两大类颜料,其显色原理在于着色剂对光

的选择性吸收而引起选择性反射或透射,从而显现出丰富色彩的颜色。

在分子着色剂中,主要起作用的是其中的离子,有的是单个离子本身就可着色;有的是复色离子含有可着色的简单离子,或者虽全为无色离子,但互相作用强烈,产生极大的极化,使电子轨道变形而激发并吸收可见光。前者例子是次外层有未成对 d 电子的过渡元素和第三外层有成对 f 电子的镧系元素,它们较不稳定,只需较少的能量就可激发而选择性地吸收可见光,如 Co^{2+} 吸收橙、黄和部分绿光而呈现带紫的蓝色, Cu^{2+} 吸收红、橙、黄和紫光而呈现蓝绿色, Cr^{3+} 吸收橙、黄光而显鲜艳的紫色, U^{6+} 吸收紫、蓝光而显带绿荧光的黄绿色;后者例子是 CrO_4^{2-} 呈黄色、 MnO_4^- 呈紫色,尽管 Cr^{6+} , Mn^{2+} , O^{2-} 均无色。

在胶态着色剂中,常见的有胶体金(红色)、银(黄色)、铜(红色)以及硫硒化镉等。金属胶体着色剂的颜色决定于粒子的大小,如胶态金的水溶液,在粒径 $d = 20 \sim 50 \text{ nm}$ 时为强烈的红色, $d < 20 \text{ nm}$ 时为弱黄色, $d = 100 \sim 150 \text{ nm}$ 时透射呈蓝色、反射呈棕色;而非金属胶体着色剂的颗粒尺寸对颜色影响很小,如硫硒化镉胶体着色玻璃时,总能得到色调相同、颜色鲜艳的大红玻璃,只有当粒径大于 10 nm 时玻璃才开始失去透明。

不仅高温下形成的着色化合物的颜色对陶瓷坯釉、色料的颜色有影响,而且加入的某些无色化合物(如 ZnO , Al_2O_3 等)对色调的改变也有作用。烧成温度的高低、气氛的不同,对颜色也有重大的影响。通常陶瓷制品只有在正烧时能得到预期的颜色效果,生烧时颜色往往偏淡,而过烧时颜色则变暗;又如钧红釉是我国一种著名的传统铜红釉,在强还原气氛下烧成单纯的红色,而在还原不够或重新氧化时,会出现红蓝相间,杂以多种中间色调的“窑变”制品,绚丽斑斓,异彩多姿,其装饰效果反而超过原来单纯的红色。

5.2 激光与激光材料

5.2.1 发光及其材料

光是原子或分子发射出的具有一定波长和频率的能量。当材料的原子或分子从外部接受能量成为激发态,然后从激发态回到正常态时,会以电磁辐射的形式放出所接受的能量,这种辐射现象称为发光。若材料接受能量后立刻引起发光、中断能量供给后几乎立刻停止发光($10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ s}$),这种发光称为荧光;若材料不仅接受能量能发光而且中断能量供给后一段时间仍能发光,这种发光称为磷光。

发光材料种类很多,半导体、绝缘体、有机物、生物都有不同形式的发光,可以用以显示、显象、探测辐射场等。能发出荧光的材料主要是具有共轭键(π 电子)的苯环为基的芳香族和杂环化合物;而能发出磷光的材料主要是具有缺陷的某些复杂无机晶体,大多是第二族金属的硫化物、硒化物和氧化物作为基质、重金属作为

激活剂,例如:以 ZnS 和 CdS 作基质,Ag,Cu,Mn 为激活剂的材料(简称为:ZnS:Ag 和 ZnS:Cu 等),用于探测 α 和 β 射线的磷光体;而 NaI:Tl 材料用作探测 γ 射线的闪烁体;CaWO₄, Y₂O₂S:Tb, BaFCl:Eu 等材料用作 X 射线用的磷光体;[3Ca₃(PO)₄]₂·Ca(F,Cl)₂:Sb,Mn 材料作为荧光灯紫外线用磷光体;[LaF₃:Yb,Er]或[NaYF₄:Yb,Er]材料作为红外光转换为可见光的磷光体;黑白电视机阴极用磷光体中,蓝色材料为 ZnS:Ag,黄色为[(Zn,Cd)S:Cu,Al];彩色电视机用的蓝色磷光体为 ZnS:Ag,绿色为[(Zn,Cd)S:Cu,Al]和[ZnS:Cu,Al],红色为 Y₂O₂S:Eu 或 Y₂O₃:Eu;雷达要求长余辉的材料,使用 ZnS:Ag 和[(Zn,Cd)S:Cu,Al]作为双层屏,有时也用 ZnF₂:Mn 和 MgF₂:Mn 等磷光体;发红光的 CaAs_{1-x}P_x 和发红、绿光的 GaP 属于半导体材料.

5.2.2 激光及其材料

发光有两种途径:一种是激发态的原子或分子(简称为粒子)无规则地放出一个光子而转变到正常态,称为自发发射;另一种是激发态的粒子受到一个具有能量等于两能级间差值($h\nu = E_2 - E_1$)的光子作用,使粒子转变到正常态同时产生第二个光子,称其为受激发射,如图 5.4 所示,这样产生的光称为激光(Laser).

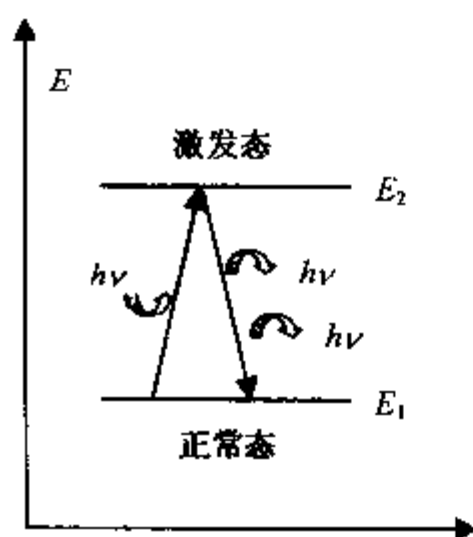


图 5.4 受激发射示意图

当一个能量等于这两个能级间差值的光子趋近时,既有可能被吸收而发生自发发射,也有可能产生受激发射,这取决于高能态和低能态粒子的相对数目,若高能态粒子较多则受激发射占优势,反之则自发发射占优势.要想受激发射占优势,必要条件是使高能级的粒子数 N_2 多于低能级的粒子数 N_1 ,这称为粒子数反转.其比值为

$$N_2/N_1 = e^{-\frac{E_2-E_1}{kT}}$$

激光的特点是具有时间和空间的相干性(同方向、同相位、同频率和同偏振),是一种单色和定向的相干光束.激光可应用在许多方面,例如:激光通信、测距、定向、雷达、微细加工、医疗手术、武器、微区光谱分析、受控热核反应、流速测量、全息照相等.

产生激光的物质有固体、液体和气体(如:He-Ne,CO₂ 激光器),由于固体材料不但激活离子密度大、振荡频带宽和产生谱线窄,而且具有良好的机械性能和稳定的化学性能,因此是最常用的激光工作物质,例如:掺有 0.05 % 左右 Cr³⁺ 的 α -Al₂O₃(红宝石),掺 Nd³⁺ 的 CaWO₃,掺 Nd³⁺ 的 Y₃Al₅O₁₂(钕铝石榴石),掺 Nd³⁺ 的 La₂O₂S(硫氧化镧),以及 GaAlAs 和 InGaAsP 等半导体.

光纤传输用的光源采用半导体材料较好. 图 5.5 是 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 双异质结半导体激光器的工作示意图, 图 5.5(a) 中的①是 n 型 GaAs 基片, 在此基片上分别生长出四层半导体②, ③, ④和⑤, 分别是 n 型 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 层、p 型 GaAs 层、p 型 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 层和 p 型 GaAs 层. 然后把此材料切割使两端解理出平行的反射镜面, 这种反射镜面起反馈作用以构成谐振回路, 使受激辐射的光在反射镜方向往复行进而被放大. 由于②—③间和③—④间都是不同材料的异质结, 而用 GaAs 作的③层是激光振荡的有源层, 当把 p 型层作正极、n 型层作负极而外加电压时, 就会有流过的电流, 并通过②—③间的 pn 结向 GaAs 的③层注入大量的电子, 当注入电流增大到补偿了光在半导体材料中往返的吸收和透过反射镜等的损失功率以及受激辐射被放大所需的起始振荡功率后, 就会发生激光振荡, 对应的电流称为阈值电流. 由于光在激光谐振腔中的往复, 就能发射出与反射镜平行的等相位面的光, 因而产生激光. 从层②注入到有源层③的电子, 受到③—④层间异质结势垒作用, 而封闭于活性层内, 从而得以有效发光. 又因③层的两边是由 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 作的②, ④层, 它比 GaAs 的折射率小, 所以光波就被强制地封闭在有源层③内. 这种双异质结结构能对电子和光子都起封闭效果, 而且工作电流密度较小、发光效率较高. 新型半导体激光器的阈值电流已降至 10 mA 以下, 发射谱线半宽值小于 1 Å.

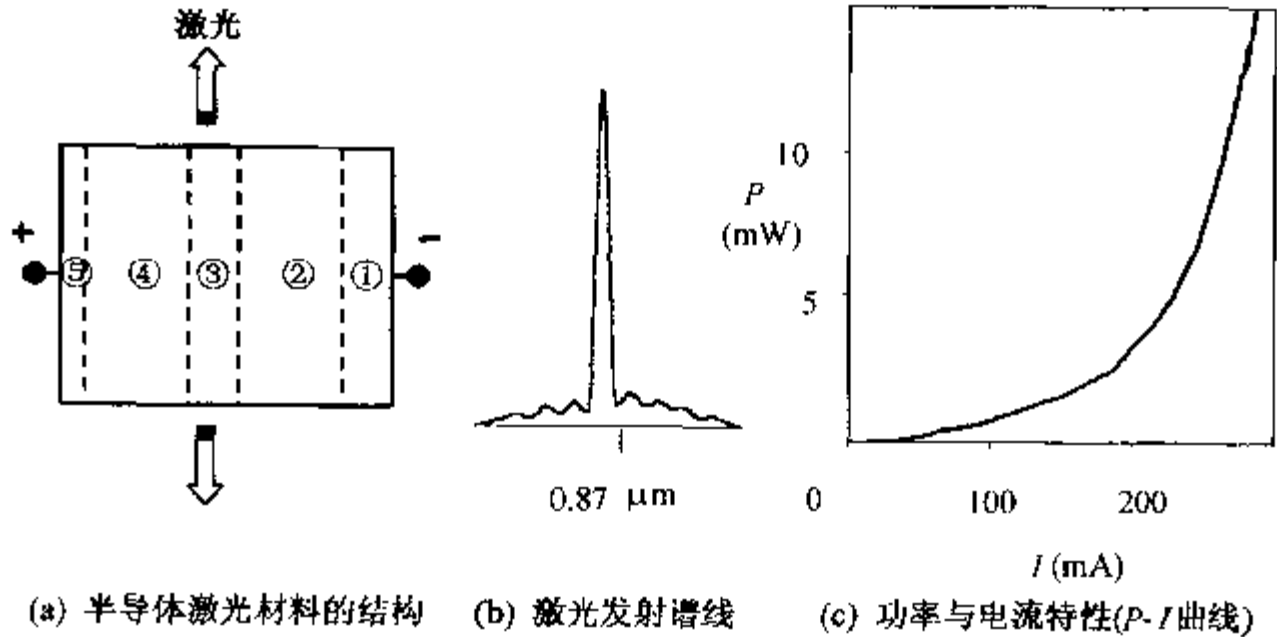


图 5.5 半导体激光器的工作原理示意图

5.3 光的传输与光纤材料

5.3.1 光的传输

由于光波是电磁波的一种, 光振动是频率很高的电磁振动, 满足麦克斯韦电磁场基本方程, 因此在无自由电荷和传导电流存在的真空中, 其微分方程形式如下:

$$\begin{cases} \epsilon_0 \frac{\partial E_x}{\partial t} = \frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} \\ \epsilon_0 \frac{\partial E_y}{\partial t} = \frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} \\ \epsilon_0 \frac{\partial E_z}{\partial t} = \frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \end{cases} \quad (5-16)$$

$$\begin{cases} \mu_0 \frac{\partial H_x}{\partial t} = \frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} \\ \mu_0 \frac{\partial H_y}{\partial t} = \frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} \\ \mu_0 \frac{\partial H_z}{\partial t} = \frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} \end{cases} \quad (5-17)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z} = 0 \quad (5-18)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial x} + \frac{\partial H_y}{\partial y} + \frac{\partial H_z}{\partial z} = 0 \quad (5-19)$$

式中, E_x, E_y, E_z 为电场强度 E 在 x, y, z 方向的分量; H_x, H_y, H_z 为磁场强度 H 在 x, y, z 方向的分量; $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F/m 为真空电容率; $\mu_0 = 1.257 \times 10^{-6}$ H/m 为真空磁导率。

若光波沿 x 轴方向传播, 其波阵面与 yz 平面平行, 则在平行于 yz 平面上各点的电场强度和磁场强度分别为恒量, 即以 E 和 H 对 y 和 z 的偏微分为零, 因此, 前面的方程组变为

$$\begin{cases} \epsilon_0 \frac{\partial E_x}{\partial t} = 0 \\ \epsilon_0 \frac{\partial E_y}{\partial t} = -\frac{\partial H_z}{\partial x} \\ \epsilon_0 \frac{\partial E_z}{\partial t} = \frac{\partial H_y}{\partial x} \end{cases} \quad (5-20)$$

$$\begin{cases} \mu_0 \frac{\partial H_x}{\partial t} = 0 \\ \mu_0 \frac{\partial H_y}{\partial t} = \frac{\partial E_z}{\partial x} \\ \mu_0 \frac{\partial H_z}{\partial t} = -\frac{\partial E_y}{\partial x} \end{cases} \quad (5-21)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial x} = 0 \quad (5-22)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial x} = 0 \quad (5-23)$$

这表明该电磁波没有纵向振动,是纯粹的横波,可知光波属于横波.若所讨论的电场矢量只限于 y 方向,即 $E = E_y, E_z = 0$,则由上式可得 $H_y = 0$,这样,麦克斯韦方程组就变成下面两个方程式:

$$\epsilon_0 \frac{\partial E_y}{\partial t} = - \frac{\partial H_z}{\partial x} \quad (5-24)$$

$$\mu_0 \frac{\partial H_z}{\partial t} = - \frac{\partial E_y}{\partial x} \quad (5-25)$$

由这两式可见,对于电场矢量只限于某一方向的电磁波,其磁场矢量 H 与电场矢量 E 互相垂直并且同步.这两式分别对时间 t 和坐标 x 微分,得

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 \mu_0} \frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} \quad (5-26)$$

$$\frac{\partial^2 H_z}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 \mu_0} \frac{\partial^2 H_z}{\partial x^2} \quad (5-27)$$

这就是光波动方程的微分形式,对应光在真空中的传播速度 c 为

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \approx 3 \times 10^8 \text{ (m/s)}$$

若光在均匀、各向同性介质中传播,则上述方程中 ϵ_0 和 μ_0 就用介质的电容率 ϵ 和磁导率 μ 代替.一般介质的 $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r, \mu \approx \mu_0$,则光在介质中速度为

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon \mu_0}} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (5-28)$$

根据折射率定义,对于任意介质,由上式可得折射率为

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\epsilon_r} = \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}} \quad (5-29)$$

当光通过两种透明介质的分界面时,入射光分为折射光和反射光两部分,两者的方向虽已由折射和反射定律决定,而两光的相对强度和振动取向则由电磁理论来分析.

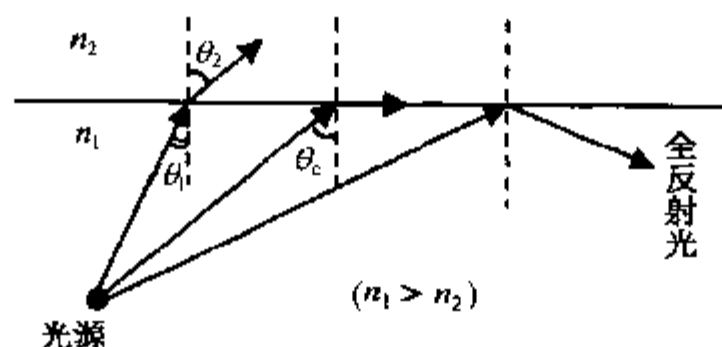


图 5.6 光在不同折射率介质交界面发生全反射的示意图

光线以不同角度从折射率高的介质 n_1 射至折射率低的介质 n_2 界面时,在一般情况下,光线就在该处一部分透射、另部分反射,但是,当光线的入射角大于临界角 $\theta_c = \sin^{-1}\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$ 时,光线就不会透过界面,而全部被反射,这就是光的全反射现象(图 5.6). 根据这种现象,可用光学纤维材料进行光的传输.

5.3.2 光学纤维材料

光学纤维(简称“光纤”)是由两种不同折射率的材料制成,以折射率大的材料作光纤的芯子、折射率小的材料作光纤的包层,如图 5.7 所示. 一根典型的光纤直径约为 $130\mu\text{m}$, 粗细与人的头发丝相近,其中芯子直径约 $50\mu\text{m}$, 包层厚度约 $40\mu\text{m}$, 大多数临界角 θ_c 设计在 $70^\circ \sim 80^\circ$ 以上,因此,与光轴夹角为 $20^\circ \sim 10^\circ$ 以下的光线都能在芯子内传输.

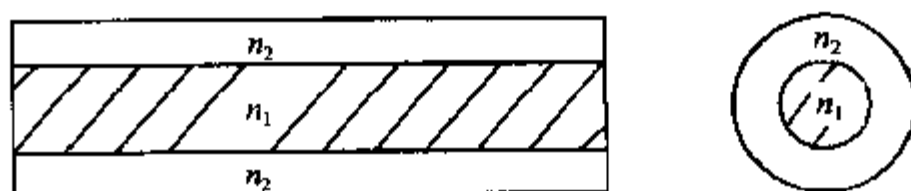


图 5.7 光学纤维的示意图($n_1 > n_2$)

光纤按化学组分不同,可分为石英质玻璃光纤和多组分玻璃光纤两大类. 石英质玻璃纤维的制备方法大多采用化学气相沉积法(CVD 法),如图 5.8 所示,先通入 SiCl_4 和 O_2 以及 BCl_3 等掺杂气体,形成 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 玻璃包层材料;再停止通入 BCl_3 等掺杂物,仅形成纯芯子 SiO_2 ,经过这种控制后就得到芯子比包层折射率大的光纤. 多组分玻璃光纤的制备方法可采用双坩埚法,如图 5.9 所示,将芯子用的超纯碱性氧化物和碳酸盐玻璃料,加入铂制双坩埚中,并把包层用的玻璃料加入外坩埚中,边熔炼边拉丝而一次连续拉成纤维. 若在芯料中引入 Ta^+ 而在包层料中引入 Na^+ ,则能形成中心区域的折射率高于周边部分的光纤. 此外,也有芯子采用 SiO_2 、包层采用硅橡胶聚合物而制成的光纤.

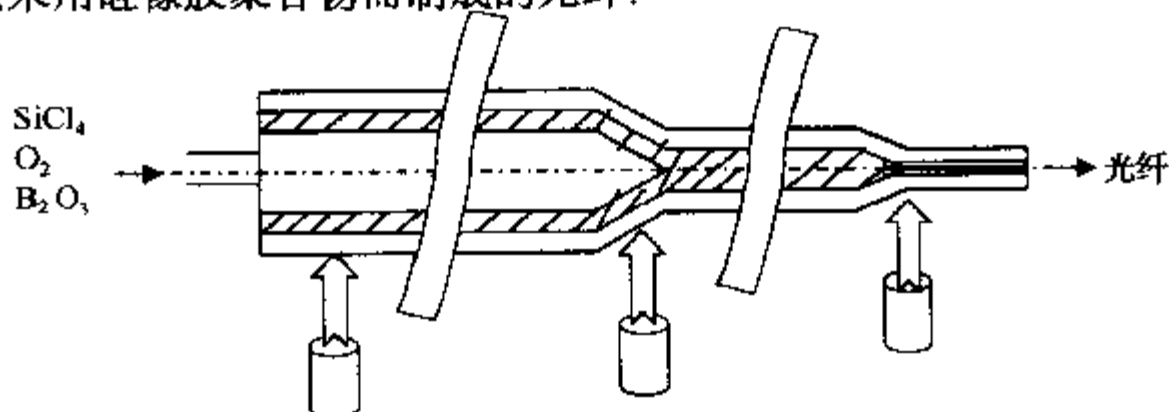


图 5.8 CVD 法制备光纤的示意图

光信号在玻璃光纤中传输时的传输损耗,主要来源有:(1)光纤材料的本征损耗,包括 Si-O 键在波长为 $9\ \mu\text{m}$, $12.5\ \mu\text{m}$ 和 $21\ \mu\text{m}$ 处的红外振动吸收延伸到 $2\ \mu\text{m}$ 附近的影响,因电子迁移引起中心在 $0.16\ \mu\text{m}$ 的紫外吸收延伸到波长 $1\ \mu\text{m}$ 附近的影响,以及由玻璃固化温度所决定的密度热不均匀性造成折射率不均匀性而产生的瑞利散射(与 λ^{-4} 成比例);(2)光纤材料的杂质吸收,包括微量水的 OH 根在波长为 $2.7\ \mu\text{m}$, $1.38\ \mu\text{m}$ 和 $0.95\ \mu\text{m}$ 处的基波、二次谐波和三次谐波的振动吸收(在 $0.94\ \mu\text{m}$ 处 1 ppm 的 OH 根损耗为 1 dB/km),以及过渡金属离子引起的吸收;(3)光纤的结构缺陷,包括光纤芯子半径沿轴向有着微小变化、折射率分布也有微小不均匀性,从而引起散射损耗. 优质光纤的传输损耗约 0.5 dB/km.

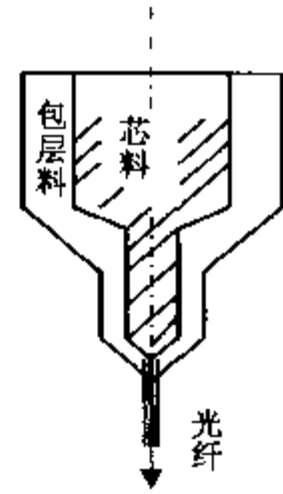


图 5.9 双坩埚法制备光纤的示意图

光纤按折射率剖面分布和传输模式可分为三种:单模光纤(直径几个 μm , 只传输单模光束)、阶跃型多模光纤(由低折射率玻璃外层包覆高折射率玻璃芯子)和渐变型多模光纤(折射率沿光纤径向由中央向四周连续减小). 一般光纤在传输轴方向的断面中,光波的电场强度分布是周期地重复波峰和波谷,而传输模式近似为峰-峰的间隔,光纤内传输模式的总数目 $N = \frac{v^2}{2} \sim \frac{v^2}{4}$, 其中 $v = 2\pi a n_1 \sqrt{2\Delta} / \lambda$, $\Delta = (n_1 - n_2) / n_1$, a 是芯子半径, λ 是光波长, n_1, n_2 分别为光纤芯子和包层的折射率.

5.4 材料的非线性光学效应

5.4.1 材料的非线性极化

材料的各种光学现象本质上是光与材料相互作用的结果. 按照经典观点,光与材料相互作用的过程,可以看作是组成材料的原子或分子体系在入射光波电场作用下,感生电偶极矩并进而产生电磁波辐射的过程. 在光波场较弱时,可采用线性极化近似,表征材料光学性质的许多物理量(如:电容率、折射率和吸收系数等)都与光波电场无关,单色光波通过线性材料时其频率不会改变,不同频率的光波在材料中传播时互不干扰,波的叠加原理成立. 但在强光场(如激光)或其它外加场的扰动下,材料原子或分子内电子的运动除了围绕其平衡位置产生微小的线性振动外,还会受到偏离线性的附加扰动,此时材料的电容率往往变为时间或空间的函数,材料的极化响应与光波电场不再保持简单的线性关系,这种非线性极化将引起材料光学性质的变化,导致不同频率光波之间的能量耦合,从而使入射光波的频率、振幅、偏振及传播方向发生改变,即产生非线性光学效应. 在光电子技术中广泛利用

这种非线性光学效应来实现对光波的控制。

材料由较弱光波电场 E_j 引起的电极化强度 P_i , 满足线性关系

$$P_i = \epsilon_0 \chi_{ij} E_j \quad (5-30)$$

式中, χ_{ij} 为极化率, ϵ_0 为真空电容率. 但当光波电场很强时, 总极化率 χ_{ij} 变为光波电场 E 的函数

$$\chi_{ij} = \chi_{ij}^{(1)} + \chi_{ijk}^{(2)} E_k(\omega_k) + \chi_{ijkl}^{(3)} E_k(\omega_k) E_l(\omega_l) + \cdots \quad (5-31)$$

式中, ω_k 和 ω_l 分别为 E_k 和 E_l 对应的角频率. 则总极化强度可表示为

$$P_i = \epsilon_0 [\chi_{ij}^{(1)} E_j(\omega_j) + \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega_j) E_k(\omega_k) + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j(\omega_j) E_k(\omega_k) E_l(\omega_l) + \cdots] \quad (5-32)$$

可见, 式中右边第一项表示频率仍为 ω_j 的线性光学效应, 第二、第三项分别表示二次、三次非线性光学效应。

如果材料上外加有直流或低频电场, 则式中的 $E_k(\omega_k)$ 和 $E_l(\omega_l)$ 代表外加直流或低频电场, 该式右边第二项将引起材料极化率 χ_{ij} (因而折射率) 随外加电场强度而变, 这就是线性电光效应, 而第三项则产生与外加电场强度平方成正比的材料折射率的变化, 称其为二次电光效应。

按经典理论处理非线性光学问题时, 可将外扰动场引起的材料附加极化作为一微扰量 ΔP , 则总极化强度 P 为

$$P = P_0 + \Delta P \quad (5-33)$$

式中, P_0 为未扰动线性极化强度. 代入麦克斯韦方程, 可得到非线性极化介质中的波动方程

$$\nabla \chi \nabla \chi E + \mu_0 \sigma \cdot \frac{\partial E}{\partial t} + \mu_0 \epsilon \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \Delta P}{\partial t^2} \quad (5-34)$$

上式最右边项就是引起非线性相互作用过程中, 不同频率光波间能量耦合的非线性极化波源。

二次非线性极化将产生二次谐波、和频、差频和光整流等过程, 而三次非线性极化将产生三次谐波、四波混频、受激散射及光学克尔效应等现象, 在光电子技术中, 广泛利用这种非线性光学效应来实现光波频率的变换, 近年来三次非线性光学现象也越来越引起重视, 诸如光学双稳态、光学疏粒子、光学相位共轭等许多新现象的发现, 预示着非线性光学在未来光电子信息技术中的重要作用。

考虑到材料的非线性极化主要是原子外层束缚电子在光波电场作用下的受迫振动产生的, 当入射光场较强时, 电子的受迫振动位移较大, 必须采用非简谐中的一维非简谐振子, 并将位能函数展开到 x 的三次项

$$V(x) = \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2 + \frac{1}{3} m D x^3 \quad (5-35)$$

式中, m 为电子质量, ω_0 为电子谐振频率, D 为非线性系数, x 为电子偏离平衡位

置的位移, 则相应的电子恢复力为

$$F(x) = -\frac{\partial V(x)}{\partial x} = -m\omega_0^2 x - mDx^2 \quad (5-36)$$

式中第一项为简谐恢复力、第二项为非简谐恢复力. 这样, 材料对入射光波电场的响应就可用单个电子在非简谐势阱中的运动行为描述. 由位能函数 $V(x)$ 可写出电子运动方程为

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x + Dx^2 = -\frac{e}{m} E(t) \quad (5-37)$$

周期函数 $E(t)$ 可按傅里叶(Fourier)级数展开为

$$E(t) = \frac{1}{2} \sum_n [E(\omega_n) e^{i\omega_n t} + \text{c. c.}] \quad (5-38)$$

式中, $E(\omega_n)$ 为对应频率 ω_n 的傅里叶谐分量的场振幅, c. c. 为复共轭. 由于 $E(t)$ 必须是实数, 则

$$E^*(\omega_n) = E(-\omega_n) \quad (5-39)$$

即 $E(t)$ 中的共轭项对应于频率取负值, 这种电子运动方程只能近似求解, 可在线性解 x_1 ($D=0$) 的基础上求出非线性修正解 x_2

$$\begin{cases} x_1(t) = -\frac{1}{2} \sum_n \frac{eE(\omega_n) e^{i\omega_n t}}{m(\omega_0^2 - \omega_n^2 + i\omega_n \gamma)} + \text{c. c.} \\ x_2(t) = -\frac{1}{2} \sum_m \sum_n \left(\frac{e^2 D}{m^2} \right) \frac{E(\omega_m) E(\omega_n) e^{i(\omega_m + \omega_n)t}}{F(\omega_0, \omega_m, \omega_n, \gamma)} + \text{c. c.} \end{cases} \quad (5-40)$$

则 $x = x_1 + x_2$, 其中频率 ω_n 可取正、负值, 而因子 F 为

$$F = [\omega_0^2 - (\omega_m + \omega_n)^2 + i(\omega_m + \omega_n)\gamma][\omega_0^2 - \omega_m^2 + i\omega_m \gamma][\omega_0^2 - \omega_n^2 + i\omega_n \gamma]$$

这样, 二次非线性极化强度 $P^{(2)}(t)$ 可写成

$$\begin{aligned} P^{(2)}(t) &= -Ne\chi_2 = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^{(2)}(t) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_m \sum_n \left(\frac{Ne^3 D}{m^2} \right) \frac{E(\omega_m) E(\omega_n) e^{i(\omega_m + \omega_n)t}}{F(\omega_0, \omega_m, \omega_n, \gamma)} + \text{c. c.} \end{aligned} \quad (5-41)$$

而二次非线性极化率 $\chi^{(2)}$ 为

$$\begin{aligned} \chi^{(2)}(-\omega_p, \omega_m, \omega_n) &= \frac{Ne^3 D}{\epsilon_0 m^2} [F(\omega_0, \omega_m, \omega_n, \gamma)]^{-1} \\ &= \frac{Ne^3 D}{\epsilon_0 m^2} [\omega_0^2 - (\omega_m + \omega_n)^2 + i(\omega_m + \omega_n)\gamma]^{-1} \\ &\quad \cdot [\omega_0^2 - \omega_m^2 + i\omega_m \gamma]^{-1} [\omega_0^2 - \omega_n^2 + i\omega_n \gamma]^{-1} \end{aligned} \quad (5-42)$$

式中, ω_m 和 ω_n 为入射光波电场频率, 而 $\omega_p = \omega_m + \omega_n$ 是二次极化频率. 由于频率 ω_n 可正可负, 因而极化中包含频率为 $2\omega_m$ 或 $2\omega_n$, $\omega_m + \omega_n$, $\omega_m - \omega_n$ 和 0 等谐波分量, 分别成为二次谐波、和频、差频和光整流等二次非线性光学现象的极化波源.

5.4.2 非线性光学材料

非线性光学材料的特点是,当高能量的光波(如激光)射入这类材料时,会在材料中引起非线性光学效应,产生谐波、电光效应、光混频、参量振荡等,其中研究和应用较多的是产生二次谐波(倍频)的材料,这种倍频材料在光通过时,会发出相当于入射频率一倍或几倍的谐波.例如,在 YAG:Nd^{3+} 激光器的谐振腔内插入非线性晶体 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 时,在一定条件下可将波长为 $1.06\text{ }\mu\text{m}$ 的近红外光倍频为 $0.53\text{ }\mu\text{m}$ 的绿光.

非线性光学材料大多为晶体,对光学均匀性要求很高,以便得到较高的倍频效率.非线性光学效应的广泛应用,主要取决于能否生长出质量良好的大晶体.早期主要是磷酸二氢铵、磷酸二氢钾和水晶等压电晶体.20 世纪 60 年代长出 LiNbO_3 大晶体,其非线性系数高了一个数量级;以后又长出比 LiNbO_3 性能更好的钨青铜结构铁电氧化物单晶.例如: $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 对 $1.06\text{ }\mu\text{m}$ 的激光几乎可得到 100% 的倍频效率,而且不易受光的损害.而由水溶液中生长出的 HIO_3 , LiIO_3 和 KIO_3 晶体也是很好的非线性光学晶体,其优点是非线性系数大、抗光损伤能力好,缺点是硬度低、耐热冲击能力差、加工使用不方便.另外,对 $1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 光具透明性的 Ag_3AsS_3 , Se 和 Te 等单晶体,非线性系数高,但易受光的损伤.

激光倍频用的非线性光学晶体作为产生新激光波长的材料,目前在空间通信、医学、农业等方面的应用日益广泛.其非线性系数 D 很大,倍频效率也很大(正比于 D^2).

5.5 专题:光纤通信材料

5.5.1 概述

一般而言,新材料的研制开发大多来源于新兴器件技术的需求,对于光纤(Optical Fiber)材料也有类似情形,玻璃作为传输介质的研制探索已有近一个世纪的历史,目的主要在于改善宽频带(Broadband)的长途通信(Telecommunication),使得借助玻璃纤维传输的光信号优于通过金属电线传导的电信号.

早期的电话是通过电线传输的直流信号,它的强度(音量大小)由碳话筒(Carbon Microphone)产生的电阻变化而调制.随着真空管(Vacuum Tube)的出现,声信号通过交流载波器(Carrier)而调幅,并建立起间隔为 4000 Hz 的十二个交流载波器组成的频率体系(Frequency Hierarchy).越高的载波频率允许越大的信息承载容量.由于金属电线的阻抗随频率增高而变大,该系统在高于 1 MHz 频率就不能使用.这种限制在二战后被克服,采用单边带微波无线电(Single Sideband Microwave Radio)明显地增大了单个传输通道的带宽容量,它们早先通过塔杆而后使用卫星

进行传送.后来,可用的频带限制了其增长,人们的注意力转向波导(Waveguide)以及同轴电缆(Coaxial Cable)的研制开发.

不久,同轴电缆就用在容量的中继主干线路(Trunk Line),但因高损耗而在间距一、两公里就需放大处理.寻求更有效的系统导致了毫米波导的开发.相比起同轴系统传输 600 对声音信号,每个波导可提供多达 238 000 对声音回路.但是,波导系统的复杂性和调节的紧密性使得系统非常昂贵.

光通信设想早已被注意,原因在于 10^{12} Hz 频率的光可提供几乎无限的带宽.然而,主要的障碍在于获得透明的传输介质.最早的实验利用空气来传输,但因雾、烟、雨等干扰而未能实用化.然后,尝试用铝管中的压缩空气来传输,纯净的空气透光性好,不过用于补偿光束发散的透镜会导致高的反射损耗.一种巧妙发明的气体透镜,可对称地加热管中的气体,引起密度因而折射率(Refractive Index)的梯度变化,从而起到聚焦作用,这种通过加热金属管的传输系统同样不大经济.

采用头发丝细的玻璃纤维可以代替气体作为传输介质.这种圆柱形纤维中高折射率的内芯,被低折射率的包覆层围绕,从而使光线芯子与包覆层的界面发生全反射,并且无反射损耗地传输.由这种光学特性可以预计,光纤能在比金属波导低的生产和安装成本下达到期望的适应性能.若低于 1 ppm 的过渡金属杂质,则透明石英光纤能达到小于 20 dB/km 的损耗.

5.5.2 光的导引(Light Guidance)

材料的折射率是指光通过真空的速度与光通过材料的速度之比值.折射率越大,光被延迟越多,也即光传输越慢.当光从一种介质向另一种介质传播时,它以一定角度折射或“弯曲”,该角度的正弦值正比于这两介质的相对折射率(称为折射定律).当光从较高折射率的介质传向与较低折射率相交的界面时,若入射角大于某一临界角 θ_c ,则光被全部反射.图 5.10(a),(b)所示为光通过多模梯形折射率纤维的传输情形,该类型光纤能传输多种途径的光线.全反射方式使光线能无辐射损失地长距离传输.

导光的基本参数之一为数值孔径(Numerical Aperture, NA),它表征光纤的集光能力,定义能全部内反射入射光的最大角度 θ_0 ,即

$$NA = \sin\theta_0 = \sqrt{n_2^2 - n_1^2} \approx n_2 \sqrt{2\Delta}$$

式中, $\Delta \ll 1$, 且 $\Delta = (n_2 - n_1)/n_2$, 其中 n_1 和 n_2 分别是光纤的包层和芯子的折射率.

一根光纤能传输的模式数目决定于 Maxwell 电磁场方程,并联系着一个无量纲数量 V , 称为归一化频率,即

$$V = \frac{2\pi a}{\lambda} NA \approx \frac{2\pi a n_2}{\lambda} \sqrt{2\Delta}$$

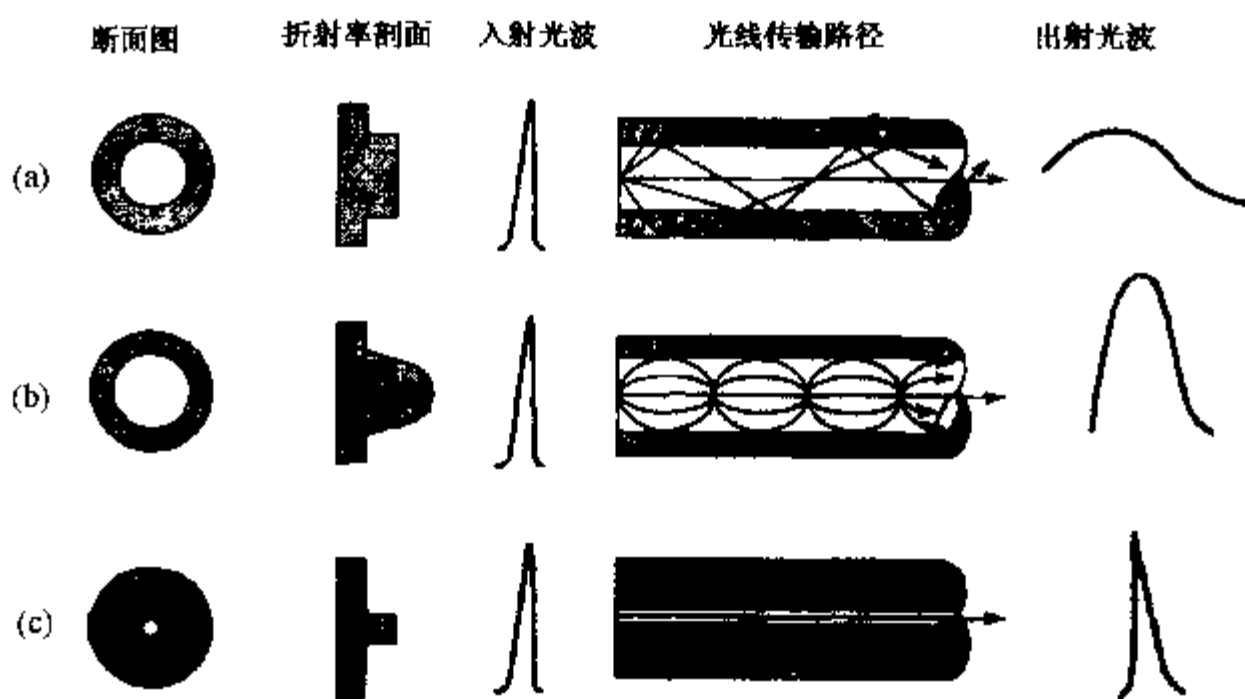


图 5.10 不同折射率光纤的结构与光路示意图
(a)多模阶跃折射率 (b)多模梯度折射率 (c)单模阶跃折射率

式中, λ 为真空中光的波长, 而 a 为光纤芯子的半径. 例如: 当光纤芯子的半径变小时, 仍能发生全反射的光线路径就变少; 对于 V 小于 2.405 的一根梯形折射率光纤仅能传输单一模式的光线, 即仅传输基模光线, 其它模式的光线都不能传输, 这就是单模光纤[图 5.10(c)]的设计原则.

1. 衰减(Attenuation)

光学通信材料的最重要特性也许就是光通过材料的吸收程度. 光的损失以 dB/km 来量度, 即

$$\text{光损失} = \frac{10}{L} \lg \frac{I_0}{I}$$

式中, I_0 是入射光的强度, I 是光通过距离 L 后的强度. 在研制光纤通信时, 首先是寻找能在预期波长范围透明的玻璃, 一般玻璃的本征透射窗口限制在由玻璃阳离子的电子跃迁引起紫外吸收的短波长与分子振动的长波之间, 而期间的透明性又局限于 Rayleigh 散射, 如图 5.11 所示. 紫外吸收决定于材料的电子能带中禁带宽度, 它随波长的增加而指数衰减, 并在近红外区变得忽略不计; Rayleigh 散射源于小于光波长线度的玻璃组分和密度的波动起伏, 这类损耗随波长的 4 次方而减小, 但随玻璃的添加剂而增加; 在长波长区域 ($>1.55 \mu\text{m}$) 的急剧吸收增加, 源于玻璃晶格中阳离子-氧离子(分子)的多声子振动模式, 诸如 Si-O 伸展模式.

叠加在上述本征损耗上的还有玻璃光纤加工中产生的缺陷损耗, 散射可由波导结构的微扰而增加, 例如: 芯子与包层界面的缺陷、气泡或者裂痕. 大于光波长的

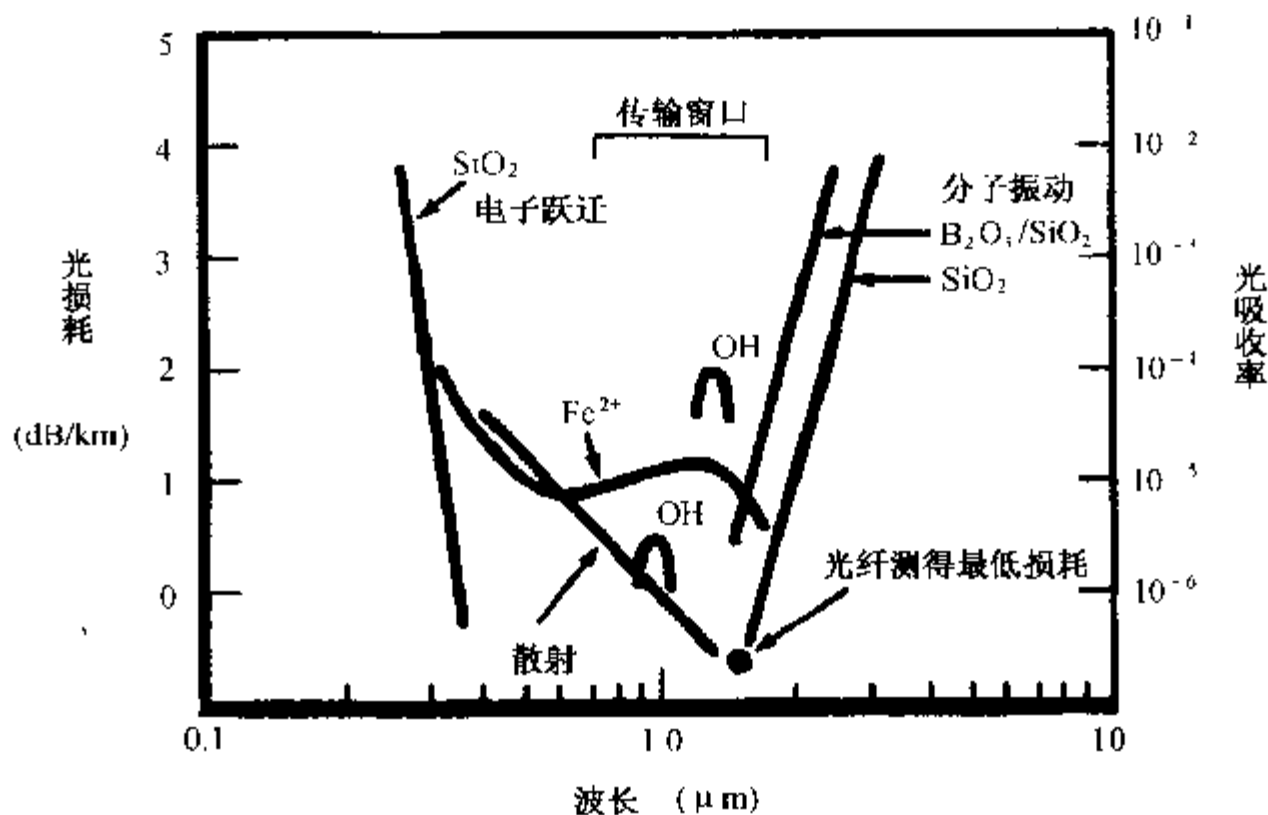


图 5.11 玻璃光纤中光损耗与波长的关系

微扰(诸如尺寸起伏)会导致 Mie 散射.即使是完美的光纤,其起始原料的杂质或加工中引入的杂质,也会产生一定的吸收带.在玻璃中此类吸收带有时相当宽甚至主宰着整个损耗谱.过渡金属离子和 OH 杂质都是常见和头痛之物,图 5.11 显示出其代表性的杂质带,图中的损耗数值对应单一杂质含量约为 1ppm 情形.此外,在高温或辐射时玻璃网络会形成缺陷(比如硅和锗的不饱和氧化物),这些缺陷也有特征吸收带.

在实际中,典型的光纤损耗曲线呈递减趋势,直到多声子吸收边缘的相交点,从而有 Rayleigh 散射的 λ^{-4} 关系.因此,最低的损耗区域位于波长为 1.3 ~ 1.55 μm 范围,不过 Si-OH 谐振于 1.38 μm 会分裂该区域为两个分隔无线电窗口.通信系统至今也无法在 1.55 μm 处达到最低的损耗,原因在于信号的散射.

2. 散射(Dispersion)

尽管较低的衰减很重要,而散射的效应较微小,但同样很重要.现代通信系统利用数字传输而不是模拟传输,在传输分立的光脉冲时,起初的脉冲信号很尖锐,但传输几公里后因吸收而减弱,且因散射而变宽,最后这类脉冲变得很宽以至无法区分开来,如图 5.10 所示.能区分脉冲信号的传输距离,依赖于散射的控制好坏.

对于多模光纤有两个散射原因:源于各个模式传输不同路径的模间散射(Intermodal Dispersion)以及数值上小得多的色散(Chromatic Dispersion).其中,模间散射起因于不同光的模式在光纤芯子内以之字形或螺旋形传输,而基模却以较短的直线路径传输,因此各个模式到达终点的时间不同.为减弱这种延时效应,光纤

的设计使得传输路径远的模式在速度较快的低折射率玻璃中传送,其实现措施是使芯子的折射率逐渐变化[如图 5.10(b)所示].获得最小模间散射的条件为:折射率分布函数随 $n_2(1 - \Delta(r/a)^\alpha)$ 而变化,式中 n_2 是芯子的折射率, Δ 是相对折射率比值, a 是芯子半径,而形状参量 α 约等于 2.

在单模光纤中模间散射不存在,脉冲信号变宽的主要原因在于色散.由于光源存在一定谱带宽度,发射出一定波长范围的光会因材料和波导的散射而以不同的速度传输.其中,材料散射源于折射率的波动,使得光学速度随波长变化.材料散射属一种非线性特性,随波长增大而由负向正急剧增大,在 $1.3\ \mu\text{m}$ 处为零.而波导散射依赖于由芯子发射到包层的光学功率,因此在光纤不同物理区域传输的不同波长的光会有稍微不同的速度,从而花费不同的时间.由于波导散射与光纤设计有关,解决办法是适当设计光纤芯子直径和折射率分布形状.传统的梯形折射率分布形状导致平缓的波长依赖性,而窄小且高 Δ 折射率形状的光纤芯子则有陡峭的波长关系.因此,有可能平衡波导散射和材料散射,并移动零点位置.更复杂的折射率分布形状,可获得大波长范围中都有的散射,即有平坦的散射曲线,如图 5.12 所示.可见在两个波长位置都有总色散曲线通过零点,其间宽广谱区的散射都很低.这种光纤有利于作为单根光纤工作于 $1.3\sim 1.55\ \mu\text{m}$ 波长的多路传输场合.

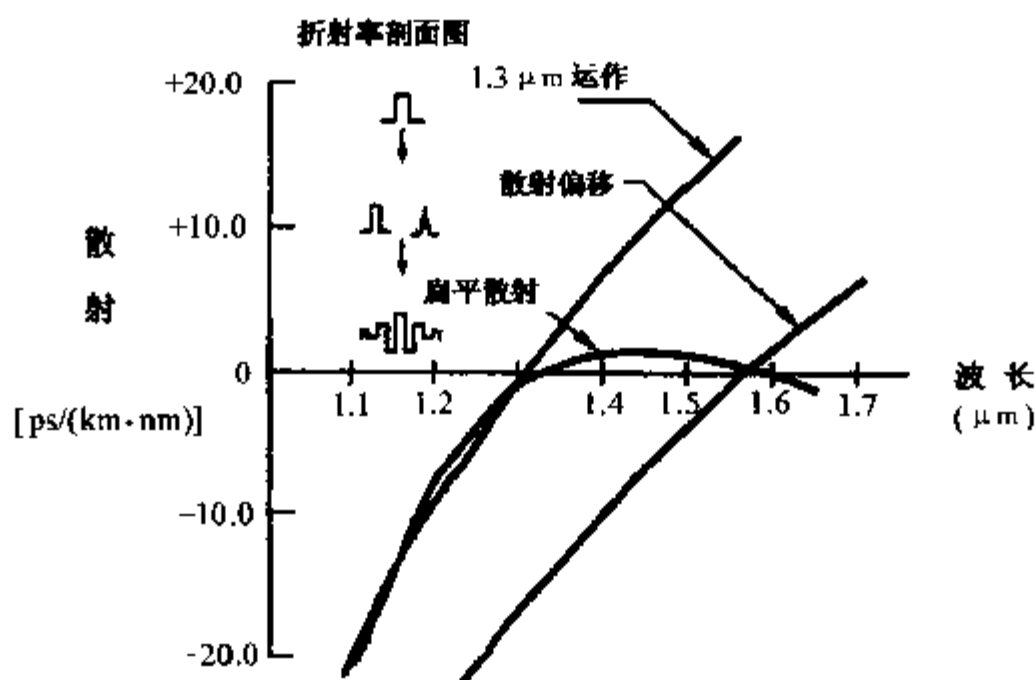


图 5.12 光纤不同折射率对散射与波长关系的影响

5.5.3 光纤制造

从上述讨论可知光学通信对材料科学提出的挑战:制造高纯度并且有低损耗的纤维,并使光纤具有精确的折射率分布形状,以便在一定工作波长区域获得低散射效果.

光纤的开创性工作始于 20 世纪 60 年代的多模光纤生产,那时,光学质量玻璃的损耗在 1000 dB/km,但低于 20 dB/km 的损耗才能与使用的同轴系统相竞争,主要障碍在于降低过渡金属杂质的含量。

1. 双坩埚技术

双坩埚技术(Double Crucible)是生产高纯度玻璃的第一种尝试,它利用专门准备的原料,在传统玻璃熔融生产线上进行,采用离子交换、电解、再结晶或者溶剂提纯方法,把原料中的过渡金属杂质纯化至十亿分之几(ppb)的水平,制造出钙钠硅玻璃和硼酸钠玻璃。把这类初始玻璃继续熔融、变细、拉成棒状,然后放入特制的同心铂坩埚连续浇铸系统(如图 5.9 所示),一条芯子玻璃的细流从内层坩埚通进包层玻璃的槽中,并在流出外层坩埚底部出口时被包覆上同心包层。注意控制包层玻璃槽中芯子与包层接触的时间和温度,使得有适当扩散以形成具有最小模间散射的折射率梯度分布形状。

尽管双坩埚技术很巧妙,但存在许多问题。加工中污染物使得杂质含量从原料中的 ppb 数量级上升到光纤中的 ppm(百万分之几)数量级。为减少污染尝试了许多方法,成功的改进是通过加工气氛中的氧分压而控制这些元素的价态,即控制熔融玻璃中的氧化还原条件。通过改变两大主要污染物铁和铜的价态可使其吸收最小化,铁可被氧化为 Fe^{3+} 价态而铜保持为单价状态,从而使 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 在近红外波长的强吸收被削弱。

双坩埚法制造的光纤损耗在 0.9 μm 波长处可低至 5 dB/km,但无法获得在 1.3~1.5 μm 窗口的较低损耗。这种化合物中本征地存在大量的阳离子-氧离子振动模式以及严重的 OH^- 杂质,无法明显地降低这类光纤的损耗。在投入市场之前这种方法就被另外更好的技术所代替。

双坩埚技术的消失是由于出现了在可见光至红外光波长范围中具有低损耗的高硅玻璃。这种玻璃的制造采用气相沉积技术(Vapor Deposition Techniques),利用 SiCl_4 作为前驱体生成本质上纯净的 SiO_2 ,而用诸如 GeCl_4 和 POCl_3 之类氯化物气体作为二氧化硅中的渗入物。同时发展出两种具体沉积方法:外加工法(Outside Processes)和内加工法(Inside Processes)。外加工法源于 30 年代 Hyde 的工作,需要火焰水(分)解 SiCl_4 和渗入物前驱体,氯化物蒸气通入一个油-氧火焰,产生的 SiO_2 颗粒烟灰附着在一根芯轴上,而内加工法来源于电子工业中的化学气相沉积法,卤化硅还原成为外延硅。为适应玻璃工艺,卤化反应物在一个加热的二氧化硅管内与氧气混合,不同于水解反应的氧化反应,在管壁上形成二氧化硅。

2. 外加工法

外加工法(Outside Process)具体有两种,分别为 Corning 玻璃工厂开发的外部气相沉积法(Outside Vapor Deposition, OVD)以及日本电缆工厂与日本电报公司联营体开发的垂直轴向沉积法(Vertical Axial Deposition, VAD)。前者(VOD)如图

5.13 所示,一层层的烟灰沉积在平放且旋转的轴芯上,高温下这些细粒会部分烧结并形成多孔状二氧化硅圆柱,先沉积的是 $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ 芯子,然后为 SiO_2 套层,最后轴芯被抽取,剩下的圆管在氮、氧和氯气的气氛下,烧结到 $1500\sim 1600\text{ }^\circ\text{C}$ 而成为透明玻璃.圆管的内孔在烧结或随后的坯料拉制成纤维时就会消除.

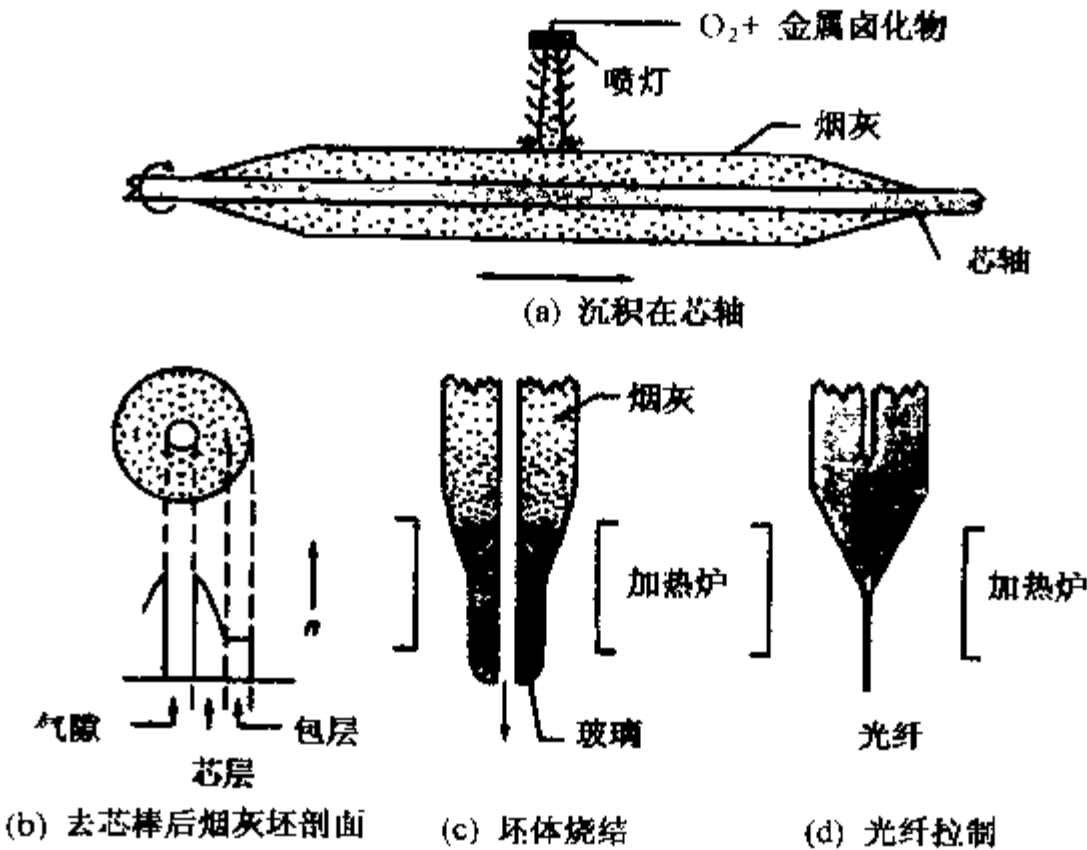


图 5.13 外部气相沉积法(OVD)的示意图

VAD 法也用烟灰形成一个圆柱体,不过沉积以一端向前进行的形式进行,如图 5.14 所示,该法同时采用两个火炬分别形成芯子和包层,从而形成不含内孔的多孔状烟灰圆柱体.接着把其在类似于 OVD 法的条件下烧结.上述两种方法的根本区别在于 OVD 法制得坯体的组成分布决定于每层的组分,而 VAD 法的组成分布取决于仔细控制火焰气体成分以及生长中烟灰棒的形状与温度分布.

VAD 法的关键在于设计包含十几个同心二氧化硅管的一个火炬.多种反应气体分别通过一个或几个由一圈防止过早反应的惰性隔离气体,而外层管子交替通入氢气和氧气以组成火焰.通过监控气体,可以调节火焰的温度和颗粒分布,从而获得合适的表面温度分布和烟灰形状.

尽管需要对组分进行如此相对苛刻的控制,VAD 法却有一个重大优点而优于初期的 OVD 法.早期的传输系统使用梯度折射率的多模光纤,芯子与包层的高折射率差别是通过芯子的强掺杂而实现,这导致芯子与包层间热膨胀系数很大而不匹配,在温度冷却低于玻璃转化温度时凝固坯体的内表面会产生裂缝.由于 VAD 坯体不存在中心内孔,更能承受热应力(Thermal Stress).

对 VAD 法的主要挑战在于如何形成最佳的折射率分布,以便使模式散射最

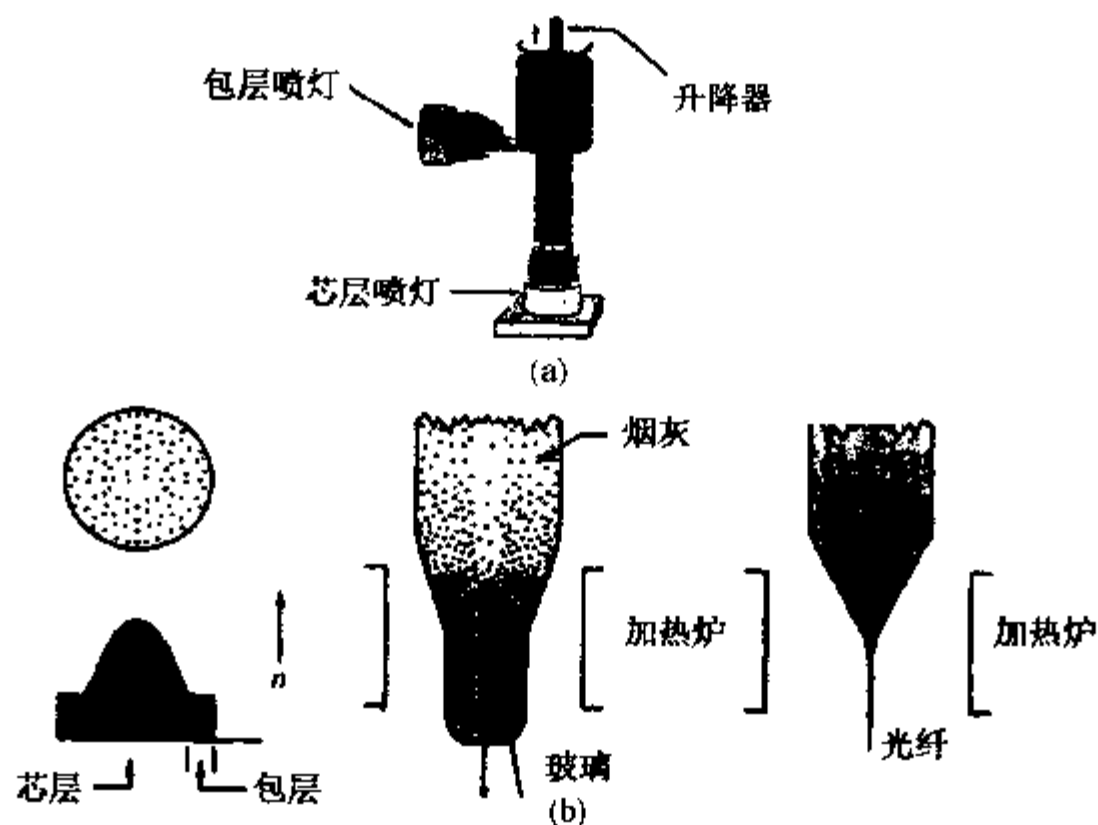


图 5.14 垂直轴向沉积法(VAD)的示意图

小化.起初认为控制烟灰的 GeO_2 分布需要多个反应气流,每个气流含有不同的 GeCl_4 含量.不过也可通过控制烟灰表面温度分布而获得适当组成分布.最终,工艺研制集中在生长面的形状及其温度分布.图 5.15 为溶进二氧化硅的 GeO_2 浓度随着烟灰端面温度的变化关系.低于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, GeO_2 会在烟灰的高温烧结处理中蒸发为不相连的晶态颗粒.

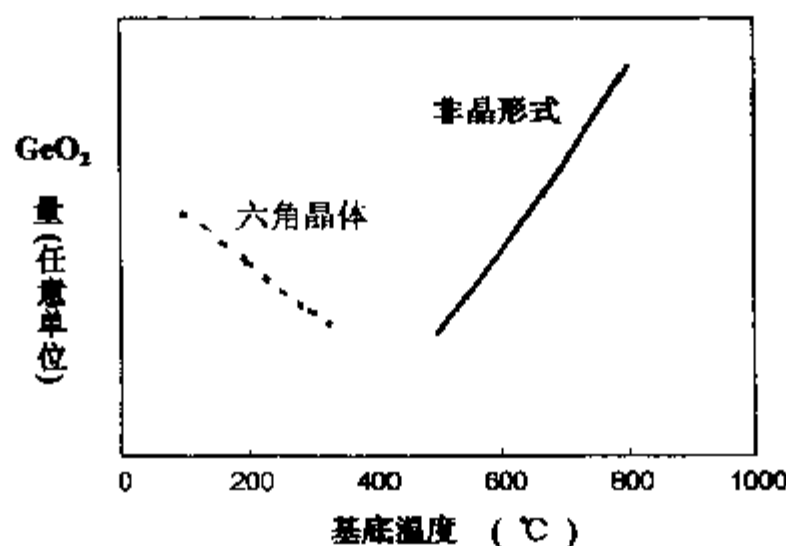


图 5.15 VAD 法中 GeO_2 含量与基底温度的关系

3. 内加工法:改良化学气相沉积法(MCDD)

由于在 CVD 方法中使用很低的反应物浓度,以抑制气相反应,从而有利于在管壁上形成透明和无颗粒的沉积物.然后圆管崩裂成圆棒,并拉制成低损耗的纤

维.不过这种沉积的速率太低而不实用,增加速率又导致管壁上形成气泡而引起额外损耗.解决办法是有意增加十倍以上气流,在管壁上沉积的亚微米颗粒再被烧结成透明且无气孔的玻璃.

由此而形成的 MCVD (Modified Chemical Vapor Deposition)方法如图 5.16 所示.高纯的气体混合物被喷入一个旋转管内,该管安置在玻璃加工座上并用侧向氢氧焰加热,均匀的气相反应发生在火焰形成的热温区,从而产生沉积在热区下游的非晶颗粒.从移动火焰传来的热量烧结这些沉积物而成为纯净的玻璃层,火焰的温度高到足够烧结沉积材料,而又不致使基体管变形.重复移动火焰以一层层地形成芯层和包层,控制横截而不同层的不同成分以获得预期纤维的折射率分布结构,典型的沉积层为 30~100 层,制成单模或梯度多模光纤.

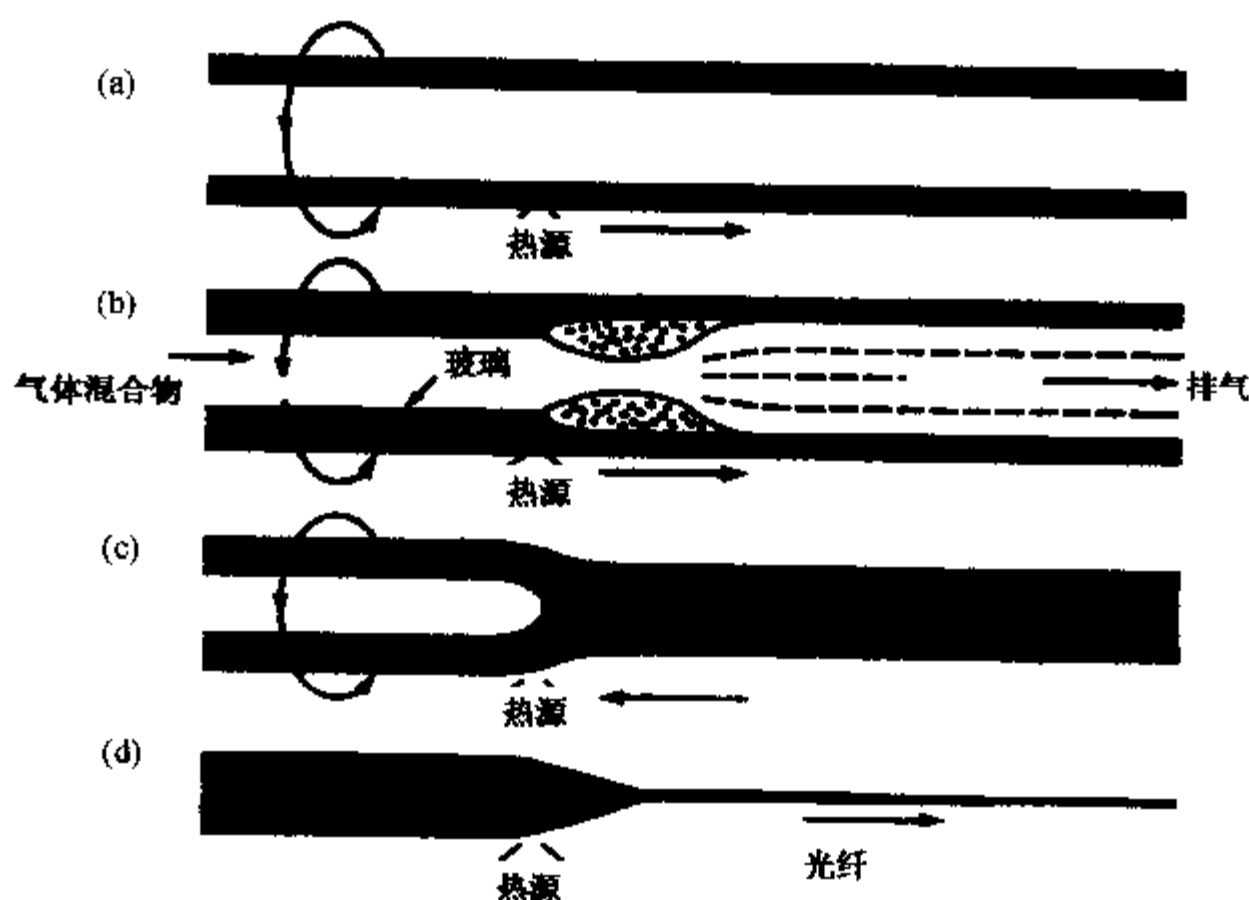


图 5.16 改良化学气相沉积工艺(MCVD)

4. 等离子体化学气相沉积法(PCVD)

PCVD(Plasma Chemical Vapor Diposition)法有点类似于 MCVD 法,也在二氧化硅基体内通入相同的反应物,该基体管在沉积后塌变并被成纤维;不过,管中的反应来源于通过管内的非热平衡微波等离子体(如图 5.17 所示)而不是在外面加热管子.等离子体要求仅几百帕(Pascal)的压力,它是由工作在 2.45GHz 的一个微波腔体产生.并不产生颗粒状烟灰而是直接在管壁上形成薄玻璃层. GeO_2 和 SiO_2 的反应和沉积都比 MCVD 法有效得多.另一优点(特别对于多模光纤)在于等离子体无潜热,可以快速移动而形成几百层,从而获得的沉积物很平滑且有精确

的折射率分布形态,因而可最小化模间散射.

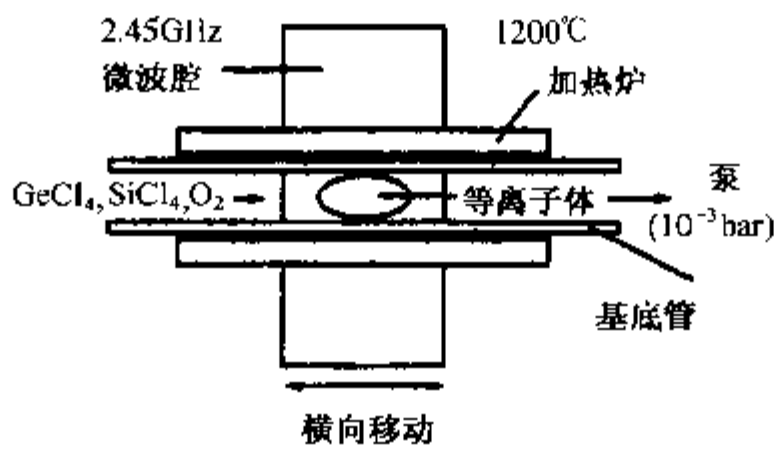


图 5.17 等离子体化学气相沉积工艺(MCVD)

5.5.4 光纤拉制

上述方法制备成的典型坯体尺寸为:长度约为 1 m 而直径为 2~7.5 cm 的坯棒.通过垂直固定该坯体,加热坯体至玻璃软化温度以上并把玻璃滴拉制成 125 μm 直径的光纤.这形成一个瓶颈区域并变成小直径细丝,均匀地牵引该丝就获得连续长度的纤维.在该纤维接触固体表面之前,施以高聚物涂层,以免纤维磨擦,从而保持原始二氧化硅的本征强度,随后光纤被卷绕在圆盘上.图 5.18 所示为光纤拉制塔的基本组元,包括坯体送入机构、可达 2200 $^{\circ}\text{C}$ 的高温炉、直径监控器、高聚物涂覆机、涂层固化单元、牵引绞盘,以及装载单元.高温炉通常是碳电阻型或是感应耦合无线电频率锆炉,前者需惰性气体保护以免石墨元件氧化,而锆炉可在空气中加热但需保持高于 1600 $^{\circ}\text{C}$,以避免在此温度下晶体相变引起应力诱导的断裂.锆炉的优点在加热元件放出杂质较少可降低纤维强度的污染物.

光纤直径的均匀性取决于坯体送入速率、温度以及拉力.尽管二氧化硅的本征强度很高(约 14GPa),实际上长纤维因应力集中而变得很脆弱,因而单位长度光纤的强度反映出最严重的缺陷.来自于坯体的化学腐蚀或机械磨擦的缺陷可通过热抛光而消除,但可能因炉中散发的尘灰而变差,需在炉膛至涂覆机的路径上采用过滤空气以最大限度地降低损害影响.

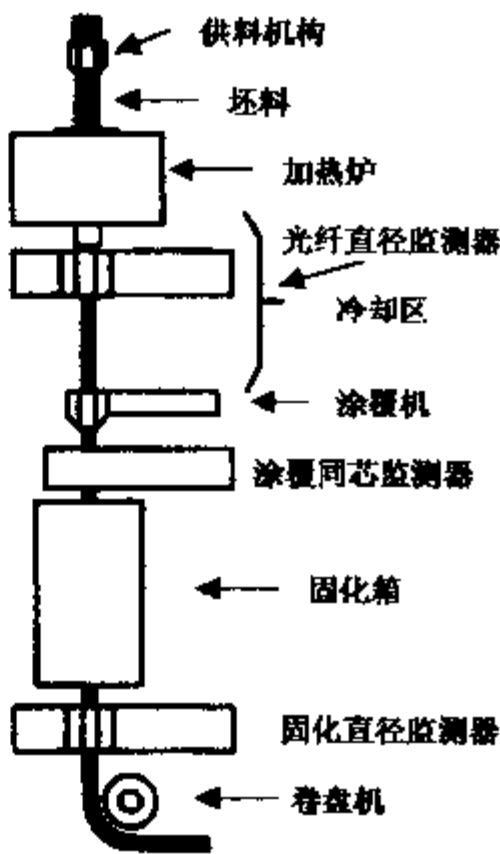


图 5.18 光纤拉制示意图

拉伸后产生的缺陷通常有一段生长时期,这就引入疲劳(Fatigue)的概念.尽管准确的机制还未确定,但认为 OH^- 的腐蚀导致小缺陷扩展引起断裂发生.在干燥环境下拉制纤维并同时纤维表面施加密封涂层,可阻止 OH^- 引起的疲劳.

一旦光纤冷却后,即进入盛有液态高分子的涂覆杯,当纤维从模具底部出来时,就涂上均匀的涂层并进行固化.诸如热固性硅橡胶和紫外固化丙烯酸聚氨酯的快速交联为最佳涂层.

如前所述,光学损耗可能来源于不均匀的拉制或涂覆工艺,这些属波导损耗,不过,其它损耗也会出现,比如高拉力可导致纯二氧化硅芯子中 Si-O 键断裂引起的损耗;而高拉制温度可引起诸如一氧化锗缺陷,从而有明显的吸收带;类似的缺陷可能由紫外灯固化涂层时引起,可过滤掉短紫外光并用紫外吸收涂料以降低这类缺陷.

5.5.5 全包覆技术

光纤拉制技术以及 OVD, VAD, MCVD 和 PCVD 都能制造出多模和单模光纤,其损耗仅受限于熔凝二氧化硅主成分的本征特性.早期仅能生产出可拉制 10 km 长光纤的坯体,不过随着单模光纤取代多模光纤,开发出第三代光纤加工技术.在多模光纤中芯子直径与光纤直径之比通常为 0.5,而在单模光纤中为 0.1.因此,MCVD 生产小芯子单模坯体的时间大大缩短.然而,由于基体玻璃管围着纤维坯体,玻璃管的尺寸会限制每根坯体的产量.采用“全包覆(Overcladding)”技术可增加拉制长度,具体是在较大内芯基础上按适当比例制上外层,然后在随后的 OVD 法加工中再套上第二根二氧化硅管,或者在随后的 VAD 法中把它作为“钓鱼杆”使用.这种办法使得从气相沉积坯体可制得长达 100 km 的光纤.

5.5.6 溶胶-凝胶方法 (Sol-Gel Processes)

既然带有二氧化硅管或烟灰的全包覆芯棒可以制出单模光纤,很自然就会考虑制得全包覆材料的其它办法.由于光纤能够设计到在 $30 \sim 40 \mu\text{m}$ 以外半径的光功率散失可以忽略不计,使得其它全包覆技术也具有吸引力.因此,气相沉积的芯子和包层仅包含 5% 左右的光纤质量,而其余的 95% 可用较低质量和较便宜的材料.

合适的全包覆材料可采用溶胶-凝胶(Sol-Gel)或其它颗粒形成技术.在 Sol-Gel 工艺中,诸如 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 金属醇盐的化工原料与水在醇和催化剂中反应,然后溶胶浇入圆柱形模具中,硅烷基团形成丝状硅氧烷凝胶网络,最终变成刚性凝胶.该凝胶体干燥后固化成硅玻璃.另一种途径是使用火焰热解成的商品化胶状颗粒(常称为溶凝二氧化硅),通过机械压缩、离心或浇铸/凝结办法成型,在机械压缩方法中,表面干燥的二氧化硅粉末压在模具里,并在高温下凝固成不含气孔的玻璃.离心方法中,通过高速旋转(35 000 rpm)注入溶胶的圆柱筒而形成管子,然后

干燥并烧结. 浇铸/凝胶的一种形式是使用分散在金属醇盐溶胶中的胶体二氧化硅, 该溶胶起粘合剂作用以尽量减少干燥时的裂纹. 然后, 溶凝二氧化硅分散在水中, 并通过调节 pH 值(静电稳定)或使用表面活性剂(空间稳定)而稳定聚集. 该分散胶体含达 60 wt% 的二氧化硅, 先凝胶化, 再干燥, 最后烧结至很像 OVD 和 VAD 工艺中的烟灰棒固体.

使用凝胶材料的全包覆有两种途径, 如图 5.19 所示. 在左边的“管中棒”工艺中, 包覆管由凝胶制成, 然后直接固结在“芯棒”上, 该凝胶管通过胶体氧化硅的分散、搅拌、浇铸和凝胶化制得. 在芯棒与凝胶管之间的界面必须排除气泡以及其它杂质.

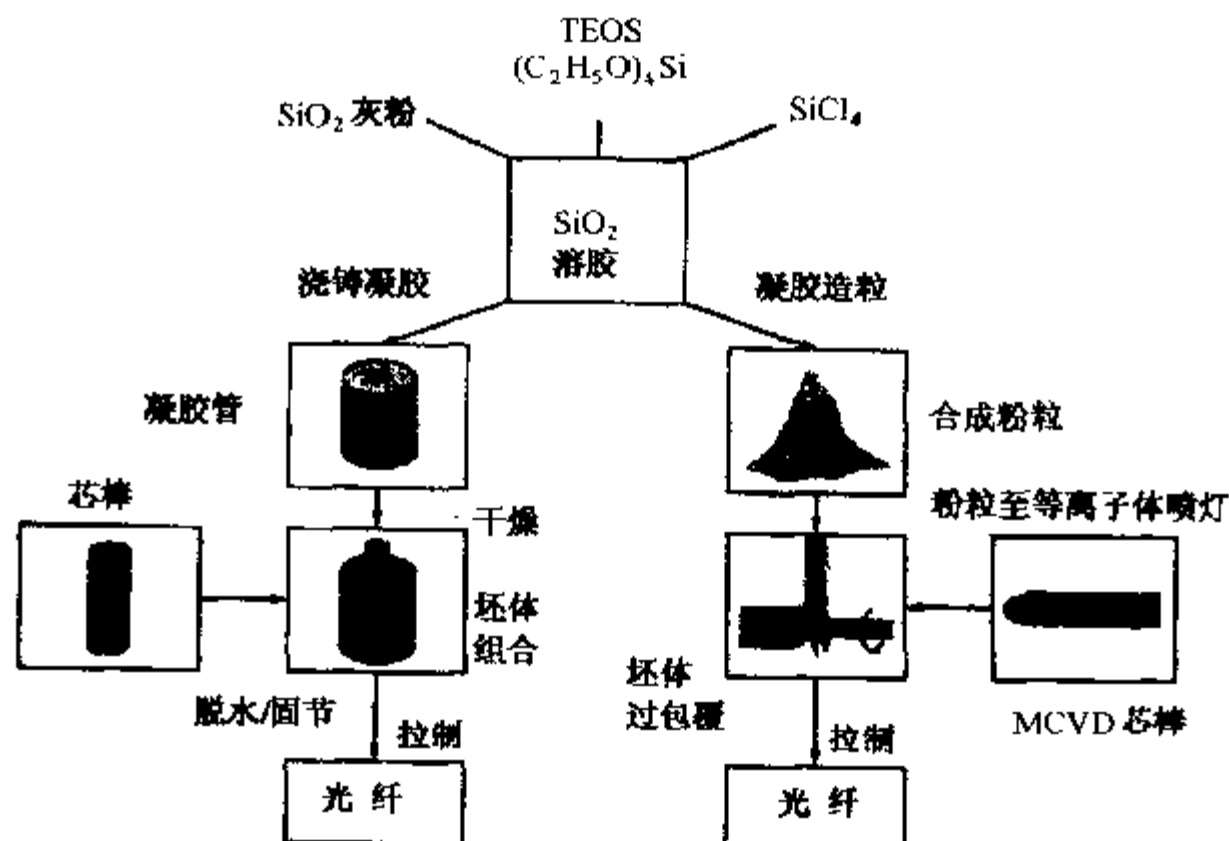


图 5.19 使用凝胶材料过包覆的两种途径

与浇铸一根管子不同, 湿凝胶可制成颗粒, 干燥并脱水后, 通入等离子氧气焰火, 从而沉积到芯棒上, 如图 5.19 的右边所示. 其中等离子体的产生在大气压力下采用低频范围工作的功率源. 由于这些颗粒直径有 $100 \mu\text{m}$, 它们通过压实方式沉积在芯棒上, 沉积速率相当高.

5.5.7 最小化缺陷

光纤的高聚物涂层仅能预防磨擦, 而无法防止湿气和氢分子的扩散. 湿气侵蚀光纤的表面会降低静态疲劳强度, 而氢分子和离子辐照会产生缺陷中心, 从而增大光学损耗.

由于高聚物涂层并不是有效的扩散屏障, 别的密封涂层也被采用, 采用 CVD

方法在光纤拉制之中和涂覆高聚物之前施加这类涂层,制成 50~100 nm 的 SiC, SiO₂ 和 TiO₂ 薄层,而以无定形碳涂层最好.这种致密且无针孔膜形成可忽略的氢分子渗透率,从而提高静态和动态抗疲劳能力.

5.5.8 主动和从动光纤器件

在研制上述通信用光纤中,尽量避免玻璃介质与传输光或周围环境的影响.然而,也可以有意识地引起特定的相互作用,从而制得大量通信用从动器件,例如:调制器、偏振器、隔离器和耦合器.还可制得极高灵敏度的传感器.

1. 传感器(Sensors)

最简单的光纤传感器是利用光纤输送光信号来往于一个主动式“光导体”的非本征传感器;而本征传感器是利用玻璃或添加剂的主动特性,即用光纤本身与环境相互作用,并调制光信号.

光纤传感器传输一个强度或相位恒定的光信号,光纤环境的变化通过检测这种特性波动而得.光强度是调制和检测的最简单特性.非本征传感器能利用光纤尖端的一个法布里-珀罗(Fabry-Perot)空腔测量声学场,利用放置光纤在关联板之间引起微弯曲来测量应变,或者利用放置在光纤端头或作为涂层的化学活性材料来检测化学特性.本征式传感器利用检测掺有铈和铒光纤的光学吸收而制成,这些离子在靠近传输波长附近有吸收带,这些离子的 4f 能级数目与温度有关,吸收谱的变化可用于精确监测几百度范围的温度.

可用一个光纤干涉仪而最大灵敏度地检测相位调制,采用一个光纤环中的反向传输来制成光纤陀螺仪,少于 10^{-4} rad 的环旋转也能测出,这是由于光在两臂传输不同距离.利用各种物理现象的本征传感器可以检测应力、声学、磁学或电场.这些现象也可用于诱导极化的改变,从而用作光子器件.光纤与被测场的相互作用可因在光纤的特殊活性涂层而大大增强.例如,声学传感器可利用压电涂层去改变传输光的相位.

2. 光学放大器(Optical Amplifiers)

单光纤芯子掺有诸如稀土离子类光学活性元素时,可采用适当波长的光来激发,使得光纤用作光激发或光放大介质,如图 5.20 所示.当光信号接近活性离子的光激发波长(1.53~1.55 μm)时,光信号就会激励被激发态的粒子数,产生与入射信号同相位的光子,从而放大光信号.光纤放大器比起半导体放大器的优点为:低噪声、高带宽、高增益和光纤匹配性好.

掺稀土光纤的加工技术有几种.制造掺稀土光纤的最简单工艺是采用“管中棒”方法,含有稀土离子的芯棒插入包层管,随后被拉制成光纤.这样就可采用含有百分之几稀土离子的商用激光玻璃,不过,低损耗光纤的加工需要极高的纯度,采用现代光纤加工技术才能达到.

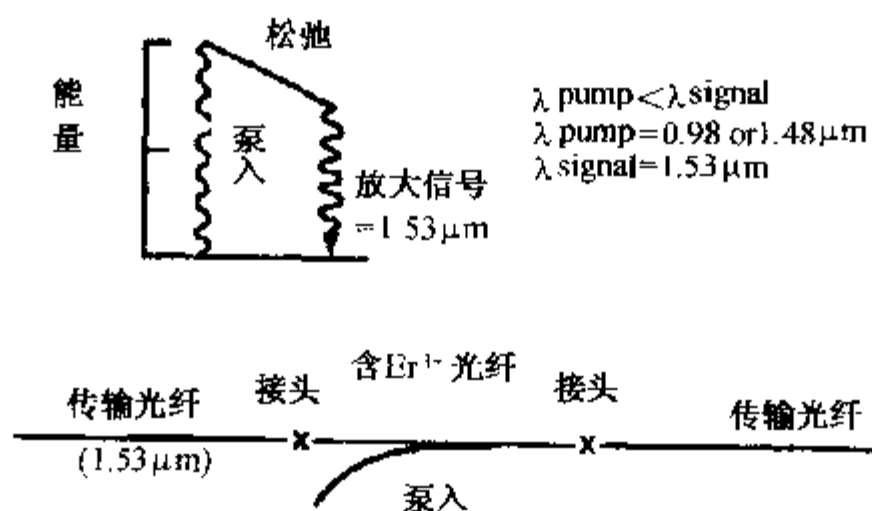


图 5.20 光纤放大器工作原理示意图

制备稀土二氧化硅光纤的主要局限,在于获得适合 MCVD 或 VAD 的高蒸汽压液体,少量使金属有机物,而大量是使粉末原料进行蒸发或溶在液体中使用.因此,可具体分为气相工艺和液相工艺两大类.

大多数稀土元素的氯化物在 1000 ℃ 的典型蒸汽压约为 1.3×10^2 Pa. 改进型 MCVD 工艺中需要把适当的化合物放进 MCVD 基底管内,在沉积时加热化合物而产生蒸气,从而带入反应区而与 SiCl_4 , Al_2Cl_6 和氧气一起形成芯子.其中稀土化合物可溶在基管前部的管壁上(图 5.21),也可放在多孔二氧化硅“发生器”内(图 5.22),该发生器的获得是通过在足够低的温度下沉积一层二氧化硅在管内的部分区域,以抑制完全烧结.该层又通过浸在温热稀土盐溶液中的管子而浸泡入稀土化合物,然后管子经干燥并在氯气中焙烧以除去 OH^- .熔在管壁上的材料以类似方法脱水.此外,稀土化合物也可裹放在小玻璃管中(如图 5.23 所示),其中在沉积前通过注入器通进氯气而脱水.

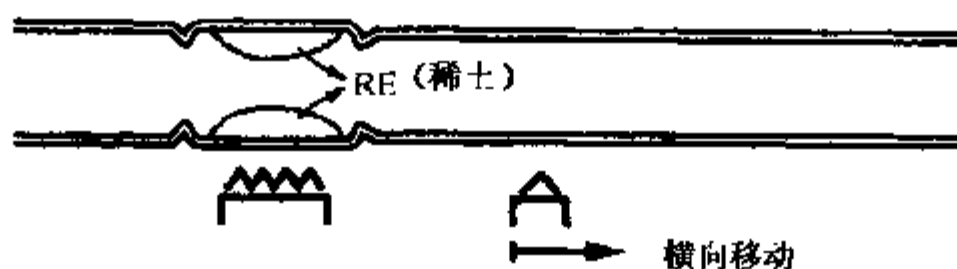


图 5.21 稀土化合物溶在基管前部管壁的光纤加工图

引入稀土离子的最常用方法是称为溶液掺杂或离子填充的液相工艺.在这种工艺的 MCVD 过程中,芯层是在低温下沉积以便保持多孔性,移出基体管后,放进含稀土离子的氮化物或氯化物溶液中恒温,该管子漏干且干燥后又装回去,然后通入干燥的含氯空气,在 900 ℃ 保温 1 小时,去除浸入溶液时的 OH^- ,脱水后烧结该层,管子塌陷后拉制成光纤.

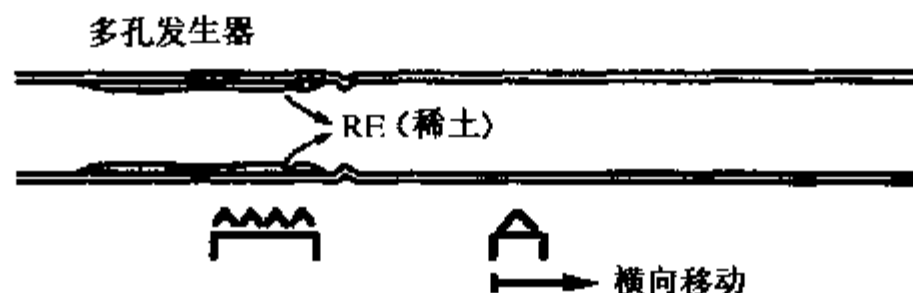


图 5.22 稀土化合物放在多孔二氧化硅发生器内的
光纤加工图

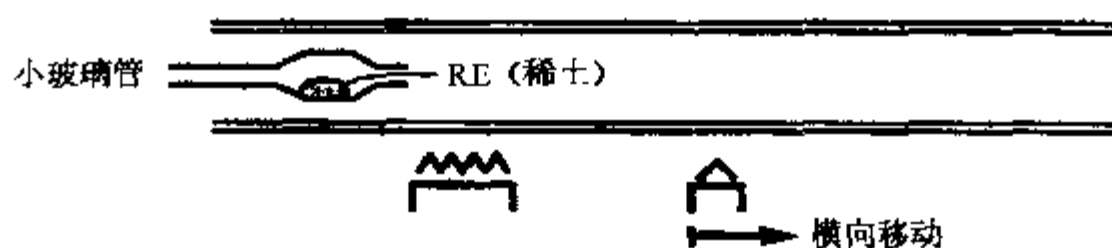


图 5.23 稀土化合物裹放在小玻璃管的光纤加工图

另一种液相工艺中,液体通过超声波发生器雾化,所得的气雾采用喷嘴经载气通入火焰的反应区,具体如图 5.24 所示.可以使用多种带有掺杂物的盐或溶液.

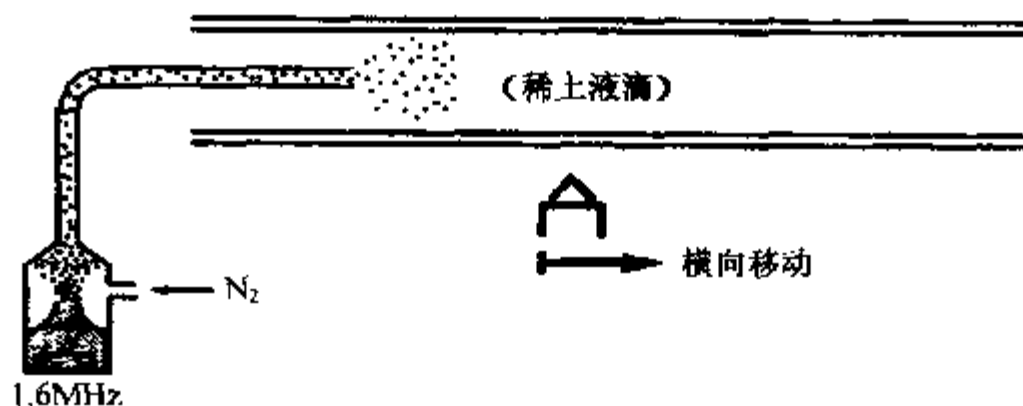


图 5.24 稀土溶液超声雾化的光纤加工图

5.5.9 氟化玻璃纤维

由于氟化玻璃纤维(Fluoride Glass Fibers)具有很低的损耗,不像二氧化硅玻璃受到 Rayleigh 散射影响,而且氟化玻璃的散射系数大多比二氧化硅低,图 5.25 所示为氟化玻璃与二氧化硅光纤中预期的最小损耗与波长的关系.

早期的工作集中在 BeF_2 玻璃,后来转向 ZrF_4 基的玻璃,典型 ZBLAN 玻璃的组成为: $50\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 4\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 23\text{NaF}$ (mol %). 其中锆浓度在 50 ~ 58 % 之间变化,可不加入碱离子,或用其它稀土离子替代 La,也可加进诸如 InF_3 和

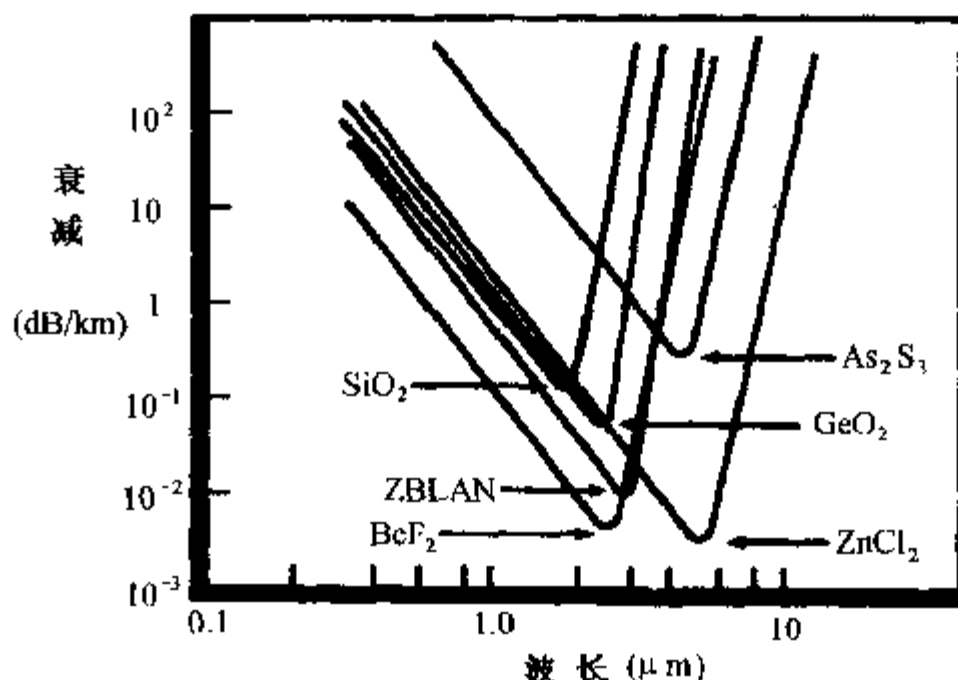


图 5.25 氟化玻璃和二氧化硅光纤的衰减与波长关系

PbF₂ 的成分。

在熔融、浇铸和拉制时,材料必须隔绝空气.通常把包覆物注入圆柱形模具中去固化.中心部分排干后用芯子熔融物取代,保持高于晶化温度,从而抑制在芯子与包层之间因水分引起的结晶化现象.采用放置在反应性 NF₃ 气氛中的碳双坩埚,可以抑制氧引起的晶化现象.

采用 Er³⁺ 或 Nd³⁺ 取代 La³⁺ 后,可把 ZBLAN 玻璃用作光学放大器.这些离子的弱网络可延长荧光时间,而且 F 离子比氧离子产生更窄的线宽度,有利于获得高增益放大器.此外,Nd 可把荧光从二氧化硅的 1.37 μm 移至 1.32 μm,这是重要的通信窗口.不过,激发态吸收和在 1.06 μm 的跃迁用去了一部分能量.

其它低散射氧化物玻璃的研究工作也在开展.人们早就知道铝硅酸钠比二氧化硅的散射损耗低,但不易生产制造.铝酸钙玻璃的损耗低至 0.04 dB/km(而二氧化硅为 0.16 dB/km).铝酸钙玻璃的制造也比氟化玻璃容易得多.

习 题

1. 一入射光以较小的人射角 i 和折射角 r 通过一透明玻璃板,若玻璃对光的衰减可忽略不计,试证明透过后的光强系数为 $(1 - m)^2$.
2. 光通过一块厚度为 1 mm 的透明 Al₂O₃ 板后强度降低了 15 %,试计算其吸收和散射系数的总和.
3. 有一材料的吸收系数 $\alpha = 0.32 \text{ cm}^{-1}$,透射光强分别为入射光强的 10 %, 20 %, 50 % 及 80 % 时,材料的厚度各为多少?
4. 一玻璃对水银灯蓝、绿谱线 $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ 和 5461 \AA 的折射率分别为 1.6525 和 1.6245,用

此数据定出柯西(Cauchy)近似经验公式 $n = A + \frac{B}{\lambda^2}$ 的常数 A 和 B , 然后计算对钠黄线 $\lambda = 5893 \text{ \AA}$ 的折射率 n 及色散率 $dn/d\lambda$ 值.

5. 摄影者知道用橙黄色滤色镜拍摄天空时, 可增加蓝天和白云的对比. 若相机镜头和胶卷底片的灵敏度将光谱范围限制在 $3900 \sim 6200 \text{ \AA}$ 之间, 并把太阳光谱在此范围内看成常数, 当滤色镜把波长在 5500 \AA 以后的光全部吸收时, 天空的散射光波被它去掉百分之几呢?

[瑞利(Rayleigh)散射定律认为: 散射光强与 λ^4 成反比]

6. 设一个两能级系统的能级差 $E_2 - E_1 = 0.01 \text{ eV}$

(1) 分别求出 $T = 10^2 \text{ K}, 10^3 \text{ K}, 10^5 \text{ K}, 10^8 \text{ K}$ 时粒子数之比值 $\frac{N_2}{N_1}$.

(2) $N_2 = N_1$ 的状态相当于多高的温度?

(3) 粒子数发生反转的状态相当于怎样的温度?

7. 一光纤的芯子折射率 $n_1 = 1.62$ 、包层折射率 $n_2 = 1.52$, 试计算光发生全反射的临界角 θ_c .

8. 材料的非线性光学效应是怎样产生的?

参 考 文 献

方俊鑫. 1983. 固体物理学. 上海: 上海科学技术出版社.

冯慈璋. 1979. 电磁场. 北京: 人民教育出版社

关振铎等. 1992. 无机材料物理性能. 北京: 清华大学出版社

基泰尔 C. 1979. 固体物理导论. 杨顺华等译. 北京: 科学出版社

彭江得. 1988. 光电子技术基础. 北京: 清华大学出版社

温树林. 1983. 现代功能材料. 北京: 科学出版社

杨经国等. 1990. 光电子技术. 成都: 四川大学出版社

赵凯华等. 1984. 光学. 北京: 北京大学出版社

Beals K J and Day C R. 1980. Phys. Chem. Glasses, **21** :5

Cohen L G. 1983. Paper No. MF4 in Technical Digest of Fiber Communications Conference (New Orleans, LA), Optical Society of America, Washington, DC

Edahiro T, Kawachi M, Sudo S. and Tomaru S. 1980. Jpn. J. Appl. Phys., **19** :2047

Hyde J F. 1934. U. S. Pat. No. 2272342

Izawa T and Inagaki N. 1980. IEEE, **68** :1184

Kaiser P. 1970. Bell Syst. Tech. J., **49** :137

Kao K C and Hockham G A. 1966. IEE Proc., **113** :1151

Keck D B, Schultz P C and Zimar F. 1973. U. S. Pat. No. 3737292

Kompfner R. 1965. Science, **150** :149

MacChesney J B and DiGiovanni D J. 1990. J. Am. Ceram. Soc., **73** :3537

MacChesney J B, Jaeger R E, Pinnow D A, Ostermeyer F W, Rich T C and Van Uitert L G. 1973. Phys. Lett., **22** :340

MacChesney J B, O'Connor P B, DiMarcello F V, Simpson J R and Lazay P D. 1974. PP. 40 in Proceedings of Tenth International Congress on Glass, Kyoto, Japan, Vol. 6. Ceramics Society, Japan

Marcatiuli E A J and Schmeltzer R A. 1964. Bell Syst. Tech. J., **43** :1783

- Midwinter J E. 1979. Optical Fibers for Transmission. New York: Wiley
- Miller S E. and Chynoweth A G. 1979. Optical Fiber Telecommunications. New York: Academic Press
- Miller S E and Tillson L C. 1966. Appl. Opt. , **5** :1538
- Miller S E. 1966. Sci. Am. , **214** :19
- Pearson A D and French W G. 1972. Bell Lab. Res. , **50** :103
- Schultz P C. 1974. J. Am. Ceram. Soc. , **57** :309
- Simpkins P G, Kosinski S G and MacChesney J B. 1979. J. Appl. Phys. , **50** :5676
- Walker K L, MacChesney J B and Simpson J R. 1981. PP. 86 in Technical Digest of 3rd International Conference on Integrated Optics and Optical Fiber Communications (San Francisco. CA), Optical Society of America, Washington, DC
- Wood Q L, Walker K L, MacChesney J B, Simpson J R and Csencits R. 1987. J. Lightwave Technol. , **LT-5** : 277

第六章 材料的声学

6.1 声波的产生与传播

6.1.1 声波的产生

声波是由物体振动而产生的,当以空气作介质传播时,人能听到频率在 25 Hz ~ 20 kHz 范围的声音.若某一振动源在弹性介质的某处引起一种振动,使该处介质质点离开平衡位置开始运动,由于介质的弹性和惯性的作用,该质点会在平衡位置附近来回振动,并带动附近质点依次振动起来,使得质点的机械振动由近及远地传播而形成声波,可见声波是一种机械波.不同频率和强度的声波作用于人耳就产生不同的声音感觉.值得注意的是,在介质中传播的只是这种振动的波动形式,而介质本身并不传走,只在原地振动.

声振动作为一个宏观的物理现象,满足三个基本物理定律:牛顿第二定律、质量守恒定律和绝热压缩定律,由此分别可以推导出介质运动方程(p - V 关系)、连续性方程(V - ρ' 关系)和物态方程(p - ρ' 关系),并由此导出声波方程—— p , V 和 ρ' 等对空间、时间坐标的微分方程.

对于在理想流体介质中的小振幅声波,可以忽略二阶以上的非线性项.考虑在声波场中取一小体积元 $dV = dx dy dz$,如图 6.1 所示,设静压力为 p_0 ,由于声压 p 随位置 x 而变化,因此作用在体积元 dV 左侧面与右侧面上的力不相等,其合力就导致该体积元的质点沿 x 方向运动,此时,左侧压强为 $(p + p_0)$,右侧为 $(p + p_0 + dp)$,而声压改变量 $dp = \frac{\partial p}{\partial x} dx$,则 x 方向合力 F 为

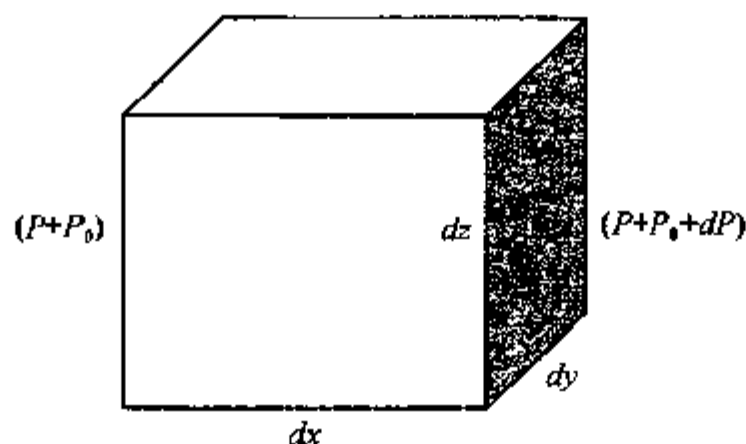


图 6.1 声波场中小体积元的声压力情形

$$\begin{aligned}
 F &= (p + p_0)dydz - (p + p_0 + dp)dydz \\
 &= -dpdydz = -\frac{\partial p}{\partial x}dxdydz
 \end{aligned} \quad (6-1)$$

若该体积密度为 ρ , 则体积元的质量为 $\rho dxdydz$, 它在力 F 作用下沿 x 方向的加速度为 $\frac{dv_x}{dt}$, 由牛顿第二定律, 有

$$-\frac{\partial p}{\partial x}dxdydz = \rho dxdydz \cdot \frac{dv_x}{dt} \quad (6-2)$$

整理, 得

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\rho \frac{dv_x}{dt} \quad (6-3)$$

同理可得

$$\frac{\partial p}{\partial y} = -\rho \frac{dv_y}{dt} \quad (6-4)$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -\rho \frac{dv_z}{dt} \quad (6-5)$$

可用矢量形式统一写为

$$\nabla p = -\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} \quad (6-6)$$

这就是“介质运动方程”, 式中, $\nabla = \frac{\partial}{\partial x}\mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y}\mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z}\mathbf{k}$ 是哈密顿(Hamilton)算子.

考虑在单位时间内介质从左侧面流入体积元的质量为 $\rho v_x dydz$, 同时从右侧面流出体积元的质量为 $-\rho \left(v_x + \frac{\partial v_x}{\partial x} dx \right) dydz$, 则在单位时间内由 x 方向流动而产生的质量流动差为

$$-\frac{\partial}{\partial x}(\rho v_x) dxdydz \quad (6-7)$$

同理, 在 y, z 方向分别为

$$-\frac{\partial}{\partial y}(\rho v_y) dxdydz \quad (6-8)$$

$$-\frac{\partial}{\partial z}(\rho v_z) dxdydz \quad (6-9)$$

根据质量守恒定律, 单位时间内在该体积元中质量的增加量应当等于流入体积元的净质量, 则有

$$-\left[\frac{\partial}{\partial x}(\rho v_x) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v_y) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho v_z) \right] dxdydz = \frac{\partial}{\partial t}(\rho dxdydz) \quad (6-10)$$

整理为

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho v_x) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v_y) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho v_z) = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (6-11)$$

写成矢量形式为

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = - \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (6-12)$$

由于 $\rho = \rho_0 + \rho'$, 其中, ρ_0 为没有声扰动时介质的静态密度, ρ' 为声扰动引起的密度变化量, 因 ρ_0 不随空间和时间变化, 代入上式, 则得

$$\rho_0 \nabla \cdot \mathbf{v} = - \frac{\partial \rho'}{\partial t} \quad (6-13)$$

这就是声波振动的“连续性方程”。

若该体积元在没有声扰动时的状态以压强 p_0 、密度 ρ_0 和温度 T_0 来表征, 当声波通过该体积元时, 其体积压缩或膨胀过程的周期比热传导需要的时间短得多, 来不及进行热交换, 因此可把声波过程当作是绝热过程。理想气体的绝热物态方程为

$$pV^\gamma = C \quad (6-14)$$

式中, $\gamma = C_p/C_v$, C_p, C_v 分别为定压和定容比热, C 为常数, 对于空气 $\gamma = 1.4$ 。而一般流体介质中, 压强 p 是密度 ρ 和温度 T 的函数, 绝热条件下仅为密度的函数, 即 $p(\rho)$, 因此, 由声扰动引起的压强和密度的微小增量为

$$dp = \left(\frac{dp}{d\rho} \right)_s d\rho \quad (6-15)$$

式中, s 表示绝热过程, $\left(\frac{dp}{d\rho} \right)_s$ 用 c^2 表示, 则上式成为

$$dp = c^2 d\rho \quad (6-16)$$

这就是理想流体介质中声扰动的“物态方程”, 表征声场中压强 p 的微小变化与密度 ρ 的微小变化之间的关系, 式中 c 实际上是声传播的速度, 它是 p 和 ρ 的函数。

6.1.2 声波的传播

将上述介质运动方程、连续性方程和物态方程联立起来, 可得

$$\nabla^2 p = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \quad (6-17)$$

这就是小振幅声波的波动方程, 或称为线性声波波动方程。式中, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, c 为声速。同理, 可推得以介质质点振动速度 v 、密度变化量 ρ' 或速度势 φ 表示的声波动方程

$$\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = \frac{1}{c^2} \nabla^2 v \quad (6-18)$$

$$\frac{\partial^2 \rho'}{\partial t^2} = \frac{1}{c^2} \nabla^2 \rho' \quad (6-19)$$

$$\nabla^2 \varphi = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} \quad (6-20)$$

若声波沿 x 方向传播,而在 yz 平面上各质点的振幅和相位均相同,则为平面波,其波动方程为

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \quad (6-21)$$

其通解为

$$p = Ae^{i(\omega t - kx)} + Be^{i(\omega t + kx)} \quad (6-22)$$

式中,前一项为入射波,后一项为反射波, ω 为角频率, k 为波数($k = 2\pi/\lambda$), λ 为波长, A, B 为由边界条件决定的积分常数.

声音的发生和传播涉及能量传递过程,单位体积传播的声能量称为声能密度 E

$$E = \frac{p^2}{\rho c^2} \quad (6-23)$$

式中, p 为声压, ρ 为密度, c 为声速.

声音的传播过程还涉及声强的概念.在声场中任一点上一定方向的声强,是指单位时间内在该点给定方向通过垂直此方向单位面积上的能量.对于平面波,其声强 I 的表达式为

$$I = \frac{p^2}{\rho c} = p v = \rho c v^2 \quad (6-24)$$

式中, p 为压力, v 为质点速度, c 为声速, ρ 为介质密度.式中的 ρc 通常称为声阻率,是声学材料的重要性能之一.

由于在声学中,声强和声压的变化范围很大,为方便起见,常采用对数比值分贝(dB)来表示,分贝是贝的十分之一,而贝表示两个功率的比值以 10 为底数的对数值,则分贝数 n 的表达式为

$$n = 10 \lg \frac{p_1}{p_2} \quad (\text{dB}) \quad (6-25)$$

式中, p_1 和 p_2 分别为两个功率的量值.

在声学中常使用与电气工程相类比的方法来定义声学参数.把施加于介质的交变压力 p (单位:Pa)与由此得到的介质流速 v (单位: m^3/s)的复数比值称为声阻抗: $Z_A = R_A + iX_A$,声阻抗的实数部分称为声阻 R_A ,虚数部分称为声抗 X_A ,单位均为声欧姆(Ω_A).实际上,声阻是流体阻力或辐射阻力(由黏滞性引起的),它导致能量耗散,使声能转为热能.

6.2 室内声学 and 吸声材料

6.2.1 室内声学

声波在室内传播与在开阔空间传播不同. 在开阔空间(即自由声场)中传播的声波, 只是声源从四周辐射出去, 不受边界和其它物体的反射, 各点有效声压与该点离声源的距离成反比; 但在室内, 声音在一定封闭空间内辐射、传播或接收, 此时室内物体和房间壁面会引起反射声, 房间还会使声音在空间的分布发生变化而使音质改变.

室内声场可用物理声学(即波动理论)方法严格求解, 但求解比较复杂, 实际中大多采用统计声学 and 几何声学的方法近似处理室内声场.

由于室内声波的波动方程为

$$\nabla^2 \varphi = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} \quad (6-26)$$

对于矩形房间, 若室内声场源的频率为 f , 则室内任一点的速度势 φ 为

$$\varphi = \varphi_N \cos \frac{N_x \pi x}{L_x} \cos \frac{N_y \pi y}{L_y} \cos \frac{N_z \pi z}{L_z} e^{i\omega t} \quad (6-27)$$

式中, N_x, N_y, N_z 为任意正整数, L_x, L_y, L_z 是房间各边的长度. 若用声压 p 、质点速度 \mathbf{v} 表征室内声场, 则它们与 φ 有如下关系:

$$\begin{cases} p = \rho \frac{\partial \varphi}{\partial t} \end{cases} \quad (6-28)$$

$$\begin{cases} \mathbf{v} = -\text{grad} \varphi \end{cases} \quad (6-29)$$

在室内, 声波能沿四壁环绕房间传播, 也能在任意两相对墙壁之间传播, 如果角度选择适当, 还能形成驻波, 每一个驻波就是房间的一个简正方式, 其对应的频率称为简正频率, 若 c 为声速, 则第 N 次简正振动的频率 f_N 为

$$f_N = \frac{c}{2} \sqrt{\left(\frac{N_x}{L_x}\right)^2 + \left(\frac{N_y}{L_y}\right)^2 + \left(\frac{N_z}{L_z}\right)^2} \quad (6-30)$$

应用统计声学方法可以求出室内声场的统计平均规律. 若室内传播的是扩散声场, 即各处声强一样(平均声能密度处处相等), 在任一点上从各方向传来的声音声强相同, 在各方向传播的声音的相位是无规则的, 因此在扩散声场中, 声波相邻两次反射所经过的平均距离称为平均自由路程 d , 定义为

$$d = \frac{4V}{S} \quad (\text{m}) \quad (6-31)$$

式中, V 是房间容积(m^3), S 是房间内表面面积(m^2). 声波传播平均自由路程所需的时间 τ 为

$$\tau = \frac{d}{c} = \frac{4V}{cS} \quad (6-32)$$

式中, c 为空气中的声速(m/s). 声波在单位时间内的平均反射次数 n 为

$$n = \frac{1}{\tau} = \frac{cS}{4V} \quad (6-33)$$

声波入射到房间内表面时, 一部分被反射, 一部分被吸收, 若入射声能为 $E_{\text{入射}}$, 吸收声能为 $E_{\text{吸收}}$, 反射声能为 $E_{\text{反射}}$, 则吸声系数 α 为

$$\alpha = \frac{E_{\text{吸收}}}{E_{\text{入射}}} = \frac{E_{\text{入射}} - E_{\text{反射}}}{E_{\text{入射}}} \quad (6-34)$$

若房间内表面积为 S_1, S_2, \dots , 对应吸声系数为 $\alpha_1, \alpha_2, \dots$, 总表面积 $S = \sum_i S_i$, 则房间内的总吸声量 A 和平均吸声系数 $\bar{\alpha}$ 分别为

$$\begin{cases} A = \sum_i \alpha_i S_i = \bar{\alpha} S \\ \bar{\alpha} = \frac{1}{S} \sum_i \alpha_i S_i \end{cases} \quad (6-35)$$

当声源在封闭空间开始辐射声能时, 声波就在室内传播, 当入射到某一界面时, 部分声能被吸收, 其余被反射; 声波继续传播时, 则重复上述过程, 由于声源不断供给能量, 就会在空间形成一定的声能密度.

当声源在房间内停止发声后, 残余声能仍在房间内往复反射而保留一段时间, 称其为混响. 当声源停止发声后, 声能密度下降为原有数值的百万分之一(对应于声压级衰减 60dB)所需要的时间, 称为混响时间 T , 若以 β 表示单位时间内声能密度的对数衰变率, 则有

$$T = \frac{60}{4.343\beta} = \frac{13.8}{\beta} \quad (6-36)$$

对于吸声较弱的房间($\alpha < 0.2$):

$$T \approx \frac{0.163V}{\alpha S + 4mV} \quad (6-37)$$

对于吸声较强的房间($\bar{\alpha} > 0.2$):

$$T \approx \frac{0.163V}{-S \ln(1 - \bar{\alpha}) + 4mV} \quad (6-38)$$

式中, V 是房间总体积(m^3), S 是房间内总表面积(m^2), $\bar{\alpha}$ 是房间内表面的平均吸声系数, m 为空气的声能衰变常数(m^{-1}).

当声波频率较高时, 可用几何声学方法计算室内声场. 可把声波近似当作射线看待, 如同几何光学那样, 用声线代表从某点经无限小孔发出的一部分球面波, 具有明确的传播方向, 遵循光线同样的传播规律, 只是传播速度不同而已, 只需考虑反射定律, 而无需考虑折射、衍射和干涉现象, 若有几个声场的分量, 不必考虑其相

位关系,只要把它们的声能密度或声强简单相加就可以了。

在一定的房间形状时,反射声有可能形成回声、声焦点或死点等现象。当不同壁面反射而到达听者的声音所经过的路程大于直达声 17m 时(相当于 0.05 s 时间差),则到达的反射将形成回声。当壁面有凹面聚焦作用时,声能会发生聚集作用,从而形成焦点。北京天坛公园的回音壁和三音石就是这方面的例子,回音壁近似为圆形,用青砖砌成,表面光滑,由于圆形墙壁的凹面反射,声音(特别是高频声)可沿一个大凹面切线传播,因此,人在墙的一端低声耳语,在另一端的人可以清晰地听到,声音传播路程超过 150 m。而在三音石上,一个人在圆形的中心击掌,由于周围壁面反射回来的声聚焦,则会听到三次回声。

6.2.2 吸声材料

声波入射到任何物体的界面时,一部分声能被物体材料反射,另部分被材料吸收,还有一部分透过材料,可用下式表示:

$$|r|^2 + \alpha + |t|^2 = 1 \quad (6-39)$$

式中, $|r|^2$ 是声能反射系数, α 是材料吸声系数, $|t|^2$ 是声能透射系数。吸声材料的作用就是把声能吸收转换为热能。

当声波入射到抹灰的墙或混凝土等刚性壁面时,大部分声能被反射回来;而当声波入射到多孔、透气或纤维状材料时,声波则会进入材料并引起材料空隙中的空气和纤维发生振动,由于摩擦和沾滞性阻力以及材料导热作用,一部分声能转化为热能而耗散掉,所以材料有吸声性能,可用吸声系数 α 和声阻抗 Z_A 表征。一般把 $\alpha > 0.2$ 的材料称为吸声材料。 α 的大小,除受材料本身性质的影响外,还与材料的安装方式、声波的频率以及入射角等因素有关。

吸声材料一般是纤维材料、泡沫材料、粉刷和涂料等,可用矿物、玻璃、陶瓷或高分子制成。吸声材料同时也是隔热材料,两者机理相似。不同的吸声材料的结构,具有不同的吸声方式。对于柔顺性吸声材料,希望材料内部多孔,其吸声机理在于柔顺骨架内部摩擦、空气摩擦和热交换,并希望其表面膜层轻,以免吸收频带过窄;对于非柔顺性吸声材料(如吸声粉刷),其吸声特性依靠空气的黏滞性,进入材料的声波迫使材料孔内的空气振动,而空气与骨架间的相对运动所引起的空气摩擦损耗,使声能变为热能,而变热了的空气受到压缩,再与固体骨架进行热交换,更促进了声能的损耗。材料的厚度、空隙率、结构因子(即孔的形状及其分布方向等)、空气流阻和声音频率等因素会影响吸声效果。直接固定在壁上的刚硬结构多孔材料层,对于高频($f > 500$ Hz)的吸收比低频更有效,水粉涂料就是这个例子。

无机纤维类吸声材料主要有:玻璃丝、玻璃棉、岩棉、矿渣棉及其制品。其中,玻璃丝分为生、熟两种,也有制成各种玻璃丝毡的;玻璃棉分为中级棉($\phi = 20 \mu\text{m}$)、细棉($\phi = 10 \mu\text{m}$)和超细棉($\phi = 1 \mu\text{m}$)等,具有不燃、容重小、防蛀、耐蚀、耐热、抗

冻、隔热等优点,经硅油处理后还能防火和防潮;矿渣棉导热率小、防火、耐蚀、价廉;岩棉隔热、价廉、耐热、易成型.泡沫塑料类吸声材料主要有:氨基甲酸酯、脲醛泡沫塑料等,其优点是导热率小、容重小、质软,缺点是易老化、耐热差、易破碎.有机纤维类吸声材料主要采用棉、麻等植物纤维来吸声,如纺织厂的飞花、棉絮、稻草、海草、椰衣、棕丝等制品,并经防蛀、防火处理后使用.另外,在建筑中还常使用各种具有微孔的泡沫吸声砖、泡沫混凝土等吸声材料,达到保温、防潮、耐蚀等目的.

为了克服多孔材料在低频时吸声性能的不足,常采用一定的吸声结构,如:薄板共振吸声、微穿孔板共振吸声以及空间吸声体等.一定的吸声材料结合适当的吸声结构,能起到满意的吸声效果,以达到消除或减弱噪声污染的目的.

6.3 水中声学与水声材料

6.3.1 水中声学

声波在水中的阻力损失比大气中小,因此声波在水中可比大气中传播更远,影响声速的因素有:温度和含盐率(主要是 MgSO_4)以及压力,其作用依次减弱,声速的近似表达式为

$$v = 1450 + 4.206T - 0.0366T^2 + 1.137(S - 35) \quad (6-40)$$

式中, v 是声速(m/s), T 是温度(K), S 是含盐率(‰).

由于风与水流的作用相似,因此在正常气象条件下,在水面上和水面下,声速均随离开水面的距离增加而减小.地面上一般高度越大,风速也越大,使声线成为凹形(从下面看);相反地,水流在接近自由水面处最大,使水下声线成为凸形(自海

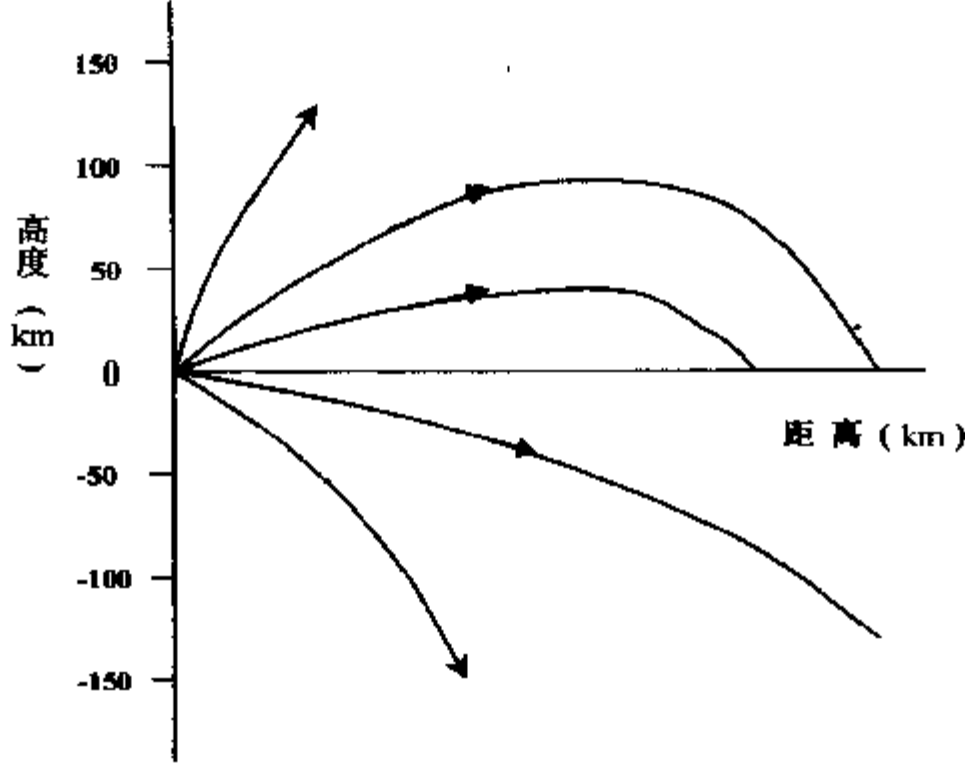


图 6.2 声速与离开水面距离的关系

面看),如图 6.2 所示.

声信号在海洋中传播时,会发生延迟、失真和减弱,可用传播损失来表示声波由于扩展和衰减引起的损失之和.其中,扩展损失是表示声信号从声源向外扩展时有规则地减弱的几何效应,它随距离的对数而变化;而衰减损失包括吸收、散射和声能漏出声道的效应,它随距离的对数而变化.

若放置一个很小的声源在均匀、无边界、无损失的介质中,由于声源辐射的功率在各个方向上相等,则在围绕声源的球面上声能均匀分布,由于已假设介质中无损失,则穿过半径分别为 r_1 和 r_2 球而的声功率 P 相等,而 P 等于声强 I 乘以球面积,即

$$P = 4\pi r_1^2 I_1 = 4\pi r_2^2 I_2 \quad (6-41)$$

若取 r_1 为单位长度,则距离 r_2 处的传播损失 TL 为

$$TL = 10\lg \frac{I_1}{I_2} = 10\lg r_2^2 = 20 \lg r_2 \quad (6-42)$$

可知:声强随距离的平方减小,而球而扩展引起的损失随距离平方而增加.

当声波在具有互相平行的上边界和下边界平面之间传播时,声波不能穿过边界平面,声源辐射的功率是分布在一个个圆柱面上,其半径等于距离 r ,高度 H 等于上、下边界平面之间的距离,在距离 r_1 和 r_2 处穿过柱而的声功率 P 为

$$P = 2\pi r_1 H I_1 = 2\pi r_2 H I_2 \quad (6-43)$$

若取 r_1 为单位长度,则距离 r_2 处的传播损失为

$$TL = 10\lg \frac{I_1}{I_2} = 10\lg r_2 \quad (6-44)$$

可见:柱面扩展引起的损失随距离一次方而增加,声波在海水中长距离传播时对应于柱面扩展.

在脉冲型声波传播时,脉冲声源发出的信号会随时间而扩展,若该时间扩张正比于距离,则声强随距离的反三次方而衰减,这种时间扩张引起的损失为

$$TL = 10 \lg r_2^3 = 30\lg r_2 \quad (6-45)$$

声波在传播时不仅有上述的扩展损失,而且还有衰减损失,其中,吸收是声波在传播时声能转变为热能的过程,代表了真正的声能量在传播介质中的损失.设声波在某一距离下声强为 I ,传过小距离增量 dx ,其声强损失 dI 由下式给出:

$$dI = -nI dx \quad (6-46)$$

式中, n 是比例常数,负号表示 dI 是声强 I 的负变量,积分后可得

$$I_2 = I_1 e^{-n(r_2 - r_1)} \quad (6-47)$$

取以 10 为底的对数并乘以 10,得

$$10\lg I_2 - 10\lg I_1 = -10n(r_2 - r_1)\lg e$$

令 $\alpha = 10n\lg e$,则对数吸收系数 α 为

$$\alpha = \frac{10\lg I_1 - 10\lg I_2}{r_2 - r_1} \quad (6-48)$$

这意味着由于吸收,每传播 1000m,声强衰减 α 分贝。

海水中的声吸收比纯水中大得多(约大 30 倍),在海水中声吸收由三种效应引起:一是切变黏滞性效应,另一是体积黏滞性效应,以及在 100kHz 以下,海水中 MgSO_4 分子的离子弛豫引起的吸收。

吸收系数还与频率 f 有关,由经验公式表示为

$$\alpha = A \frac{S f_T f^2}{f_T^2 + f^2} + B \frac{f^2}{f_T} \quad (6-49)$$

式中, S 是含盐率, A 和 B 是常数,分别等于 1.86×10^{-2} 和 2.68×10^{-2} , f 是以 kHz 表示的频率,而 f_T 是依赖于温度 T 的弛豫频率,即

$$f_T = 21.9 \times 10^{6-1520/T} \text{ (kHz)} \quad (6-50)$$

在海洋中由于流体静压力的影响,有关系式

$$\alpha = 1 - 6.54 \times 10^{-4} p \quad (6-51)$$

式中, p 是以大气压表示的压力。

在频率低于 5kHz 时,吸收系数明显变大:

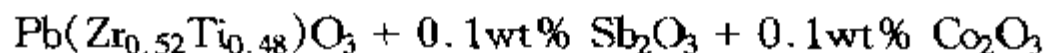
$$\alpha = \frac{0.1 f^2}{1 + f^2} + \frac{40 f^2}{4100 + f^2} \quad (6-52)$$

式中, f 是以 kHz 计的频率。

在海洋中进行传播测量时,若把球扩展和吸收损失加在一起,则可得出相当符合于实际测量值的结果。

6.3.2 水声材料

水声材料主要用于制作各种声波发射器和水听器。早期曾用酒石酸钠、ADP、KDP 等水溶性单晶、镍钴合金、铝铁合金、铁氧体等磁致伸缩材料;后来采用形变量大的压电陶瓷材料,如: BaTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{MgNbZrTi})\text{O}_3$ 和 $\text{Pb}(\text{CoNbZrTi})\text{O}_3$ 等陶瓷。随着水声换能器技术的发展,要求具有功率大、频率常数低、时间和温度稳定性好、强电场下性能好以及能承受动态张应力大的材料,近期在开发 $(\text{Pb-Sr})(\text{ZrTi})\text{O}_3$ 铁电陶瓷材料、镍基磁致伸缩材料、 $\text{Pb}(\text{ZrSiSn})\text{O}_3$ 反铁电陶瓷材料、 SbSi 针状聚合压电晶体以及铌酸锂单晶材料等。典型配方有



其机电耦合系数 $k_{33} = 0.74$, 品质因子 $Q = 1000$, 性能较好。

6.4 其它声学及其材料

6.4.1 超声及其材料

一般把频率在 20 kHz 以上的声波称为超声波. 超声能可用于气体、液体和固体, 引起所要求的变化和效应, 还可用于测深、探伤、测厚、钻孔、除尘、清洗、焊接、灭菌、理疗等.

压电晶体和陶瓷是产生超声波的一类重要材料. 例如: 利用具有压电效应的石英制造的石英晶体超声发生器, 在 300 kHz ~ 1 MHz 范围内, 可输出超声功率达 40 W/cm^2 以上, 其电-声能量转换效率可达 90 %, 应用效果较好. 罗息盐和磷酸二氢铵也可用于制造超声发生器, BaTiO_3 等多晶陶瓷材料具有电致伸缩效应, 所需电压仅为石英的 1 %, 在 100kHz 时, 用 100 V 电压可得到 1 W/cm^2 的声功率.

磁致伸缩材料为另一类超声波发生材料, 常用镍、铁钴合金、铝铁合金以及铁氧体, 合金的强度和增量磁导率高、耦合因子大, 而铁氧体的优点是电阻率高, 涡流损耗小.

6.4.2 微声及其材料

频率在几十 MHz 以上的超高频超声波称为微声, 它靠近更高频段的微波. 在半导体内传输的超声波与电子会发生相互作用并进行能量交换, 类似于微波在行波管的放大, 同时也产生沿物体表面振荡和传输的表面弹性波, 它集中在表面以下约一个波长深度内, 包括纵波和横波两部分. 由于表面波只在表面附近很薄的一层上传播, 比体波小得多, 而且产生的热很容易散失掉, 不易引起材料工作部分升温, 从而可以克服体波在超声放大中引起的发热问题. 若其频率为 100MHz, 则深度仅为 $20\mu\text{m}$, 很容易通过在适当加工后的材料表面传播, 可以在基片上做出的凸棱或凹槽的表面传播, 也可以沉积在一层表面波传输速度小的薄膜, 还可以作成透镜状或栅状薄膜, 使得表面波聚焦或反射.

用 LiNbO_3 单晶材料可制作声-光偏转用的微声探测头, 用 TeO_2 作传输介质可作成声-光偏转体波器件, 用 CdS 晶体可作成光电导性传感器用于图象识别, 微声材料还被用于延迟线、滤波器和耦合器等.

6.4.3 次声

频率低于 25 Hz 的声波称为次声, 人耳听不到. 次声可以在火山、地震、海浪、火箭发射等自然界运动中产生. 振动周期 1s 的次声, 波长达 3400m, 这使次声在大气中因气体的黏滞性和导热性引起的声能吸收比一般声波小得多. 根据吸收系数 α 与周期 T 和大气压力的关系

$$\alpha = 1.6 \times 10^{-4} / T^2 P \quad (\text{dB/m}) \quad (6-53)$$

可知:周期为 10s 的次声的吸收系数小于 $1 \times 10^{-9} \text{ dB/km}$, 可见大气中次声吸收相当小, 次声受水汽以及障碍物的散射影响更小, 可忽略不计, 故次声可用于侦察大气中的核爆炸。

次声是一种平面波, 沿着与地球表面平行的方向传播。次声对人体有影响, 会使人产生不舒服的感觉, 如恶心、胃痛、头痛等。其原因在于频率小于 7 Hz 的次声与大脑的 α 节律频率相同, 因此对大脑影响特别大, 功率强大的次声还可能严重损坏人体的内部器官。

6.5 专题:移动通信用微波陶瓷

近年来, 随着微波通信事业的迅速发展, 卫星通信、汽车电话和手持电话(如图 6.3 所示)等移动通信领域对小型化、高性能的微波器件的需求量日益剧增。仅日本手持电话 1994 年就超过 1 千万台。因而, 对微波介电材料的研究非常活跃。图 6.4 为陶瓷同轴谐振器(Ceramic Coaxial Resonators)制得的微波滤波器, 对微波陶瓷性能的主要要求是: 电容率(ϵ_r)大、介电损耗小、介电品质因子(Q)高、谐振频率的温度系数(τ_f)小。微波介电陶瓷及其特性如表 6.1 所示(其中 f_0 表示谐振频率), 而微波介电陶瓷薄膜的生长方法列于表 6.2。

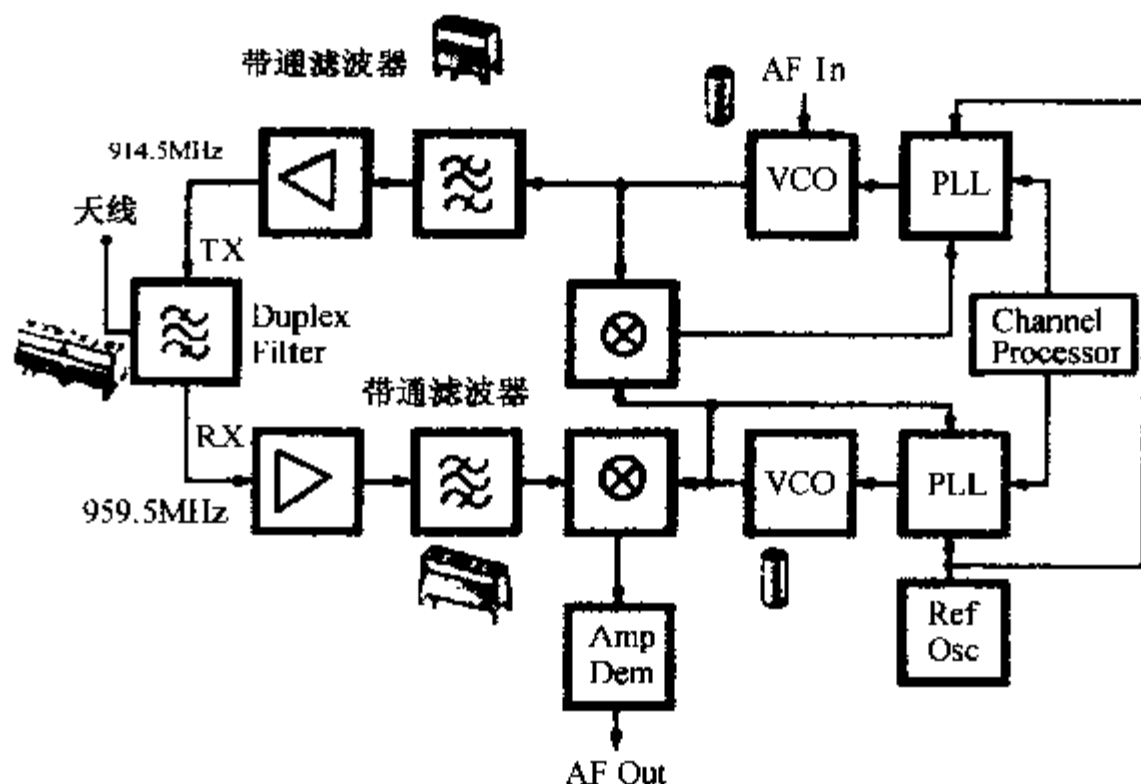


图 6.3 无绳电话射频部分的方框图

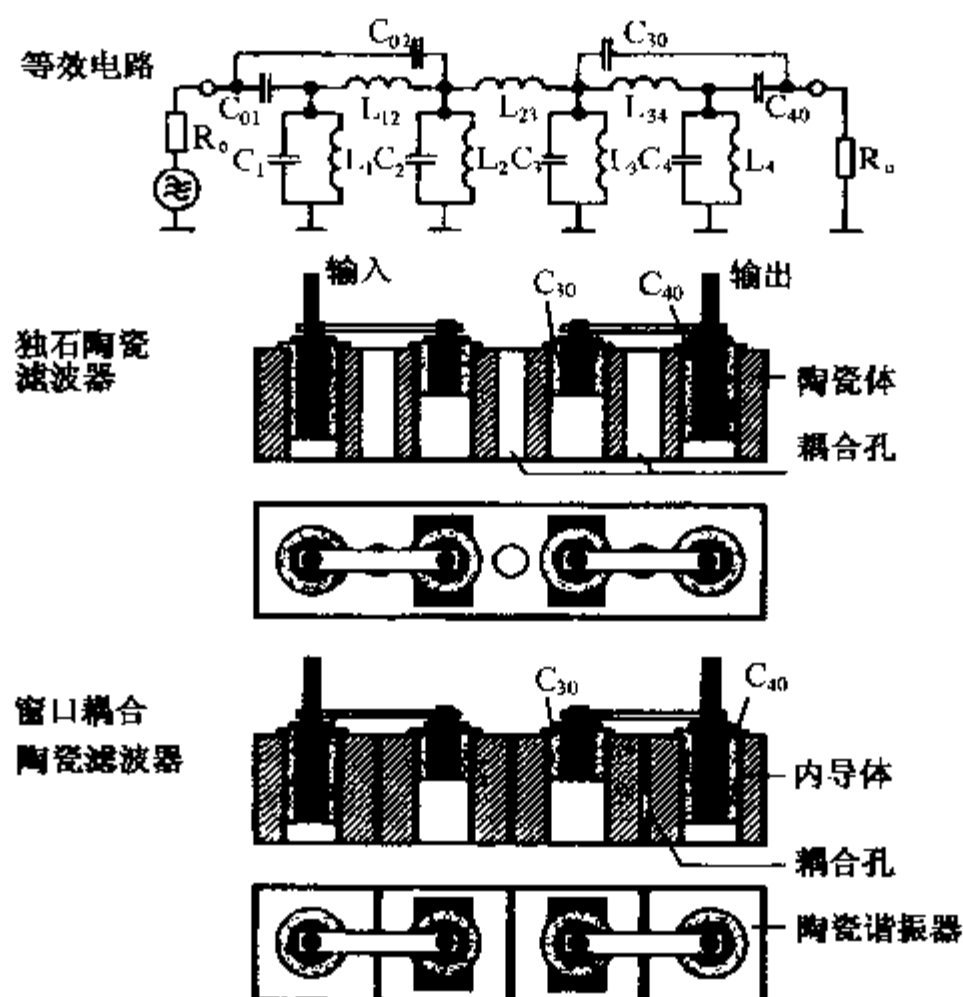


图 6.4 陶瓷同轴谐振器制得的微波滤波器

表 6.1 微波介电陶瓷及其特性

材 料	ϵ_r	$Q \cdot f$ (GHz)	f_0 (GHz)	τ_r (ppm/°C)
Al_2O_3	9.8	360000	9	-55
$\text{CaTiO}_3\text{-MgTiO}_3$	21	56000	7	0
SrZrO_3	30	13200	11	-60
$\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$	30	168000	12	0
$\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$	25	350000	10	-4
$\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3\text{-(Ba,Sr)(Ga}_{1/3}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$	30	190000		0
BaTiO_3	38	36000	4	15
$\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$	40	36000	4	5
$\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{-WO}_2$	35	50400	6	-0.5
$(\text{Sn,Zr})\text{TiO}_4$	38	49000	7	0
$\text{BaSm}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$	78	8000	2	21

续表

材 料	ϵ_r	$Q \cdot f$ (GHz)	f_0 (GHz)	τ_r (ppm/°C)
$\text{BaNb}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$	89	4000	2	-50
$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO-Nb}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	88	2000	2	0
$\text{PbO-BaO-Nb}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	90	5200	4	3
$(\text{PbO}, \text{-Bi}_2\text{O}_3)\text{-BaO-Nb}_2\text{O}_3\text{-TiO}_3$	105	2500	1	3
$(\text{Pb}, \text{Ca})\text{ZrO}_3$	105	3600	1	3.7
$\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ce})\text{O}_3$	140	2400	3	-1080
$(\text{Pb}, \text{Ca})\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}$	91	1330	3	0
$(\text{Li}_{1/2}\text{Pr}_{1/2})\text{TiO}_3$	92	1360	3~5	-405
$(\text{Li}, \text{Sm})\text{TiO}_3$	81	6150	3	-
$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZnO-Nb}_2\text{O}_3$	98	1800	3	+19
BiNbO_4	35	6000	4.7	-4

表 6.2 微波介电陶瓷薄膜的生长方法

干 法	物理生长方法	电子束蒸发法 激光烧灼法 溅射法 离子注入法
	化学生长方法	MOCVD 法
湿 法	化学生长法	溶胶-凝胶法 有机金属热分解法

早在 1939 年,就有人从理论上对介质谐振器作了分析,并预见了介质谐振的作用.但只是在微波集成电路的发展迫切需要小尺寸的振荡元件时,人们才对介质谐振器提出了实际的要求,不过,只是在先后解决了价格和温度稳定性问题之后,介质谐振器才大规模投入实际应用.

微波介电陶瓷是制造微波介质滤波器和谐振器的关键材料,近年来研究十分活跃.这些器件主要应用于商用无线通信系统,诸如发展很快的蜂窝式移动通信系统(0.4~1 GHz),电视接收系统(2~5 GHz),直接广播系统(11~13 GHz)等.随着科技的发展,无线电报、高清晰度电视、电视对话以及多种形式的私人通信也在进入人们的生活中.随着移动通信的发展,微波介电陶瓷的研究越来越受到重视.过去国内一些单位(包括高等学校、研究单位和工厂)在微波介电陶瓷谐振器、振荡器上开展过研究或生产,但一般研究的体系属电容率和介电品质因子偏低材料系统.目前对 10 cm 以上的微波波段(数百 MHz~3 GHz)的材料和器件研究比较成

熟,对 10 cm 至 1 cm 的微波波段(3 ~30 GHz)也在深入研究中,并有一些产品销售,但对 10 mm 至 3 mm 波段(30~100 GHz,又称 mm 波段)尚因种种原因还很难开展工作.可以说,上述三个波段的微波陶瓷及相关器件的研究和生产中我国与国际先进水平比较均有不同程度的差距.

1970 年代以来,微波介电陶瓷研究发展的方向是在所使用的微波波段要求电容率大,品质因子 Q 高(损耗小),谐振频率的温度系数小,这三条就是对高性能微波陶瓷的基本要求.此外,材料的可加工性、器件的成本与价格、器件的一致性等也需要考虑.当然,微波介质谐振器对材料的电容率和频率温度系数的要求也不是千篇一律的.比如,对毫米波段的介质谐振器,若电容率小一些可使谐振器的尺寸不至过小;又如,当需要考虑与介质谐振器相耦合的线路本身的频率温度系数时,就希望介质谐振器具有与耦合线路相反的频率温度系数,以使整个系统的频率温度系数尽可能降低.

图 6.5 为介质谐振器的场分布及其基模电磁通量线,图 6.6 为卫星电视的室外单元的方框图,采用介质谐振器制得二极带通微波滤波器及其特性曲线如图 6.7 所示.下面具体讨论几类微波陶瓷材料系统.

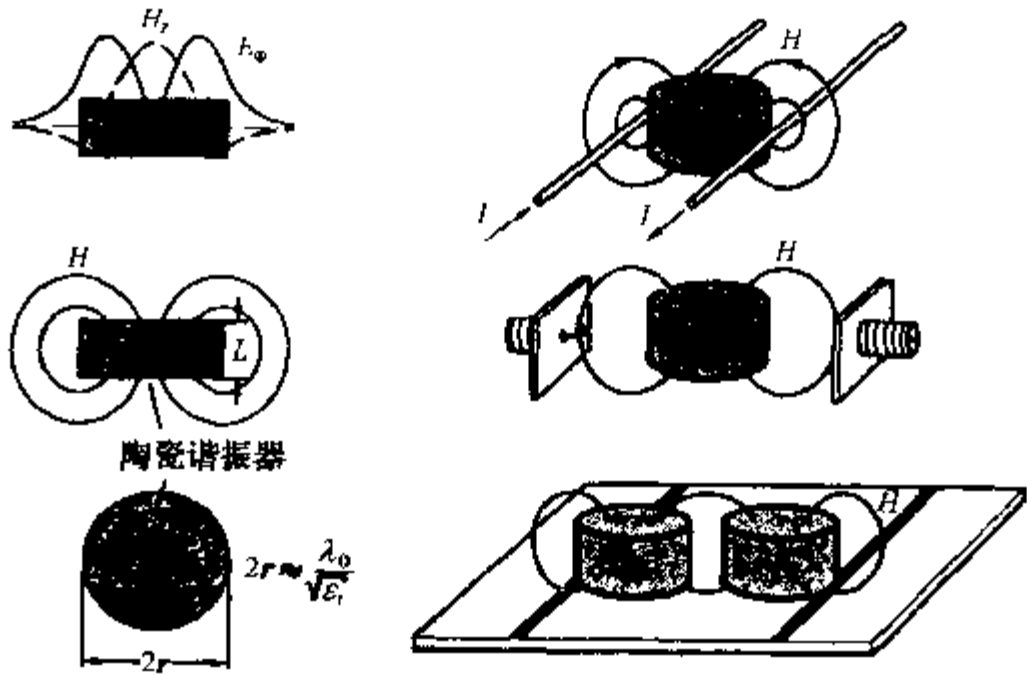


图 6.5 陶瓷谐振器的场分布及其基模电磁通量线示意图

6.5.1 复合钙钛矿型化合物

这类材料属于 ABO_3 型化合物. $A = Ba, Sr$; 而 B 组分由两种元素组成, $B = Mg, Ta; Zn, Ta; Co, Ta; Ni, Ta; Zn, Nb$ 等. 其优点是 Q 值高,最适于 10 GHz 以上的卫星通信.缺点是烧结温度较高,难于烧结.可采用微量添加物方法来改善烧结性能和温度系数.材料中 B 组分离子规则排列可提高其 Q 值.如使 $Ba(Zn_{1/2}Ta_{2/3})O_3$ 中

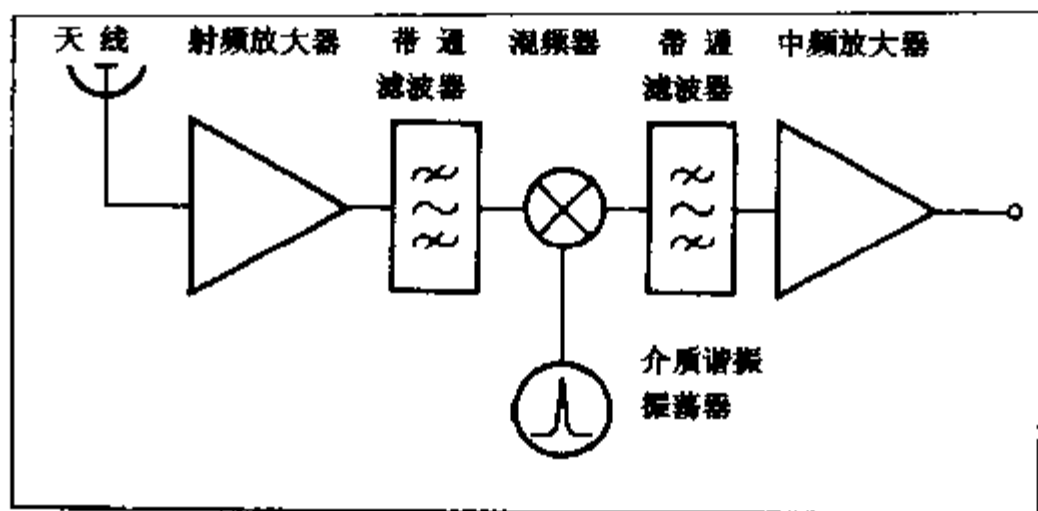


图 6.6 卫星电视的室外单元方框图

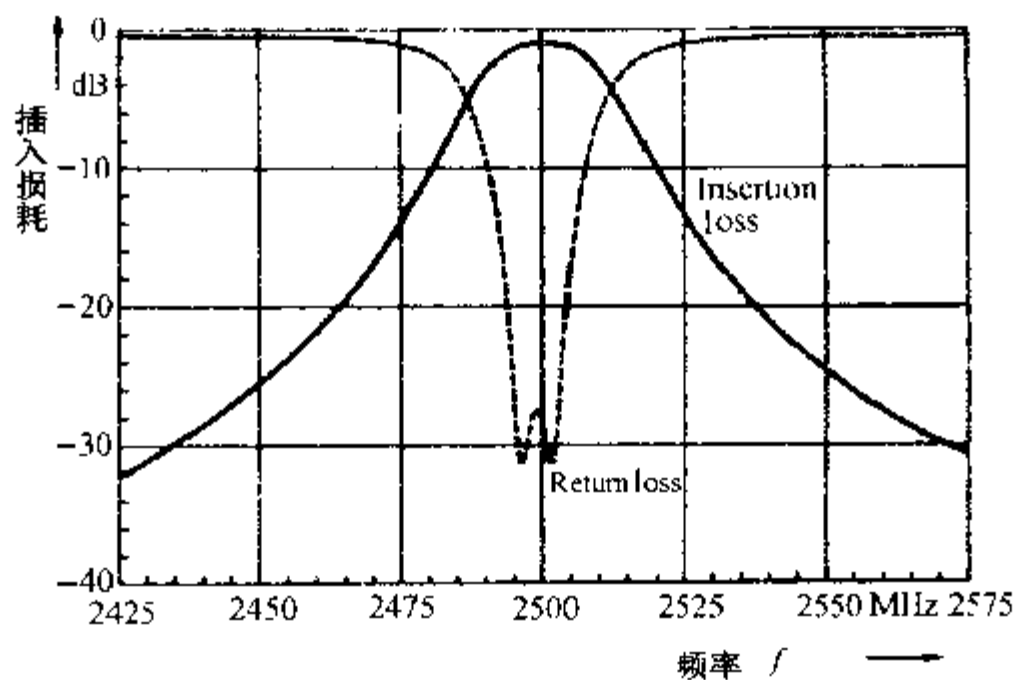
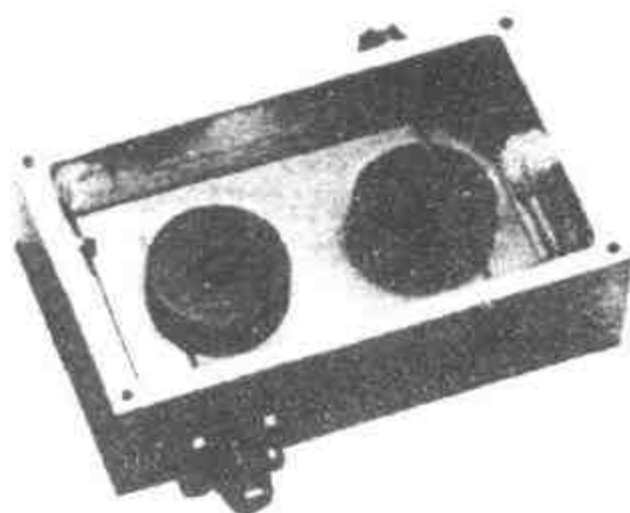


图 6.7 采用介质谐振器制得的二极管带通微波滤波器
及其特性曲线

的 B 组分两种元素(Zn 和 Ta)规则排列,使其晶体结构从立方晶系转变为六角晶

系,从而使 Q 值提高. 现已开发出 $\tau_f = -405 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$, $\epsilon_r = 92$, A 组分为 1 价和 3 价的复合钙钛矿型化合物. 松下电气产业公司以 BaCO_3 , ZnO 和 TiO_3 粉末作原料, 以 Al_2O_3 作坩埚, 用常压烧结法制备出气孔率为 1.9 % 而 Q 值高达 1400 的 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 超低损耗介电材料. 三菱电机公司材料与器件研究所采用湿法研制出 $\epsilon_r = 30$ (在 10 GHz 以下), $Q = 3000$ 的 SrZrO_3 陶瓷, 然后用 Ti 部分置换 Zr 制备出 $\text{Sr}(\text{Zr}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_3$ 材料, 使 ϵ_r 由 30 提高到 40.

6.5.2 Pb 系钙钛矿型化合物

这类材料亦属于 ABO_3 型化合物. 其中, $\text{A} = \text{Pb}$, $\text{B} = \text{Mg}$, Nb , Fe 等, 它们均为强介电体, 但介电损耗较大. 用一部分 Ca 置换 Pb, 可得到介电损耗小、温度系数小的介电材料. 该类材料的特性如表 6.3 所示. 利用一部分 Ca 置换 Pb 后, 主要形成以下三种具有优良微波介电特性的材料.

表 6.3 Pb 系钙钛矿型化合物特性

化 合 物	居里点 ($^\circ\text{C}$)	最高电容率
$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	-12	15000
$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	100	22000
$\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	-120	4000
$\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	-70	6000
$\text{Pb}(\text{Fe}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	114	12000
$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$	-98	7000
$\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$	-180	2500
$\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$	-140	4000
$\text{Pb}(\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3})\text{O}_3$	-30	10000
$\text{Pb}(\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3})\text{O}_3$	-95	9000
$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$	39	250
$\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$	32	250

1. $(\text{PbCa})\text{ZrO}_3$ 系

PbZrO_3 是在 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 以下存在相转变点的反铁电体. Ca 部分置换 Pb 后可降低相转变点. 组成为 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{ZrO}_3$, 当 $x = 0.25$ 时, 相转变点降至室温以下. 在室温下, $Q \cdot f$ 值随 Ca 的置换量的增加而减小, $x \approx 0.15$ 时, $Q \cdot f$ 值最小, 以后随 x 值的增加 $Q \cdot f$ 值增大. 松下电器产业公司材料产品研究所已制备出在 3 GHz 下 $Q = 1200$, $\epsilon_r = 105$ 和 $\tau_f = 15 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$, $\epsilon_r = 110$ 的 $(\text{PbCa})\text{ZrO}_2$ 化合物.

2. (PbCa)HfO₃ 系

PbHfO₃ 是与 PbZrO₃ 类似的反铁电体. Ca 置换部分 Pb 后,可提高 $Q \cdot f$ 和 ϵ_r ,降低 τ_f . 在 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{HfO}_3$ 中,当 $x=0.32$ 时, $\tau_f=0$. 在 3 GHz 时, ϵ_r 和 Q 值分别为 100 和 1500.

3. (PbCa)(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ 系

Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ 是居里点为 114 °C 的强铁电体. Ca 置换部分 Pb 后,不但能使居里点降低,而且材料性能随温度变化很小. 在 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 中,当 $x=0.55$ 时, $\tau_f=0$. 在 3 GHz, ϵ_r 和 Q 值分别为 91 和 1650.

6.5.3 (Zr,Sn)TiO₄ 系和 (Ba,Sr)TiO₃ 系

这类化合物具有较高的 ϵ_r 和 Q 值,在钛酸盐陶瓷中,性能最好,应用最广,适于在数 GHz 以下的频段使用. 其制备方法是,将初始原材料 ZrO₂, SnO₂, TiO₂, ZnO 和 Fe₂O₃ 在蒸馏水中混磨 16h,干燥后在 1050 °C 预烧 2h. 破碎后压制成片状并在 1360 °C 烧结 4h, ZrTiO₄ 的 $\tau_f=55$ ppm/°C. 当 Sn 置换 Zr 时,可获得 $\tau_f=0$ 的材料. 日本电气公司基础研究所采用射频磁控溅射法制备出厚度为 100nm 的 (Ba_{0.5}, Sr_{0.5})TiO₃ 介电薄膜,并用该材料制备出最小尺寸为 $0.5\mu\text{m} \times 1.4\mu\text{m}$ 的电容器,电容密度为 $35 \sim 40$ pF/ μm^2 . 现已用于制作 64 M 的 DRAM. 松下公司采用溶胶-凝胶法制备出 (Ba_{1-x}, Sr_x)TiO₃, ϵ_r 为 SiO₂ 的 100 倍以上,可用它制作电容密度为 32 pF/ $(\mu\text{m})^2$ 的电容器. 电容密度为 SiO₂ 电容器的 2 倍以上.

6.5.4 BaO-TiO₂ 系微波陶瓷

这类化合物的特点是组分含量都具有某一定值,不存在组分随 x 的变量. 在微波领域中常用的是 BaTi₄O₉ 和 Ba₂Ti₉O₂₀,其中以 Ba₂Ti₉O₂₀ 的 τ_f 值最小,它们都存在比较复杂的相变. BaTi₄O₉ 和 Ba₂Ti₉O₂₀ 系微波陶瓷在 20 世纪 70 年代和 80 年代初研究较多,但是过去几年中曾一度被忽视,尤其是 BaTi₄O₉ 系. 主要原因是该系统 Q 值低且无法控制,谐振频率温度系数又不易调整. 人们的注意力转移到 (Zr,Sn)(Ti,Sn)O₄ 系统,具有高 Q 值(4.5 GHz 时 $Q > 10\,000$)、高电容率、低谐振频率温度系数,且通过化学配方容易调整器件参数,但该系统的制备工艺比较困难.

近来 BaO-TiO₂ 系又重新受到重视,原因在于钛酸钡体系组成简单且价格便宜. 最近提出的新配方性能极好,通过 Ba₂Ti₉O₂₀/BaTi₄O₉ 比例的变动,该体系在整个微波频段都可应用. 这就使得人们又开始注意用于蜂窝式移动通信系统滤波器的钛酸钡盐新一代材料的发展,其要求是:电容率在 $34 \sim 38$,低谐振频率温度系数 $\tau_f=2 \sim 4$ ppm/°C, $Q=16\,000 \sim 25\,000$ (1 GHz 时). 另外,烧结方法和粉体处理对其特性有很大影响,用硝酸处理烧结粉末后可使其介电损耗得到改善,添加

WO₃ 可改善介电损耗和温度系数特性. 京都大学采用逐步蒸发法, 在 SrTiO₃ 基板上, 以一个原子厚度的 TiO₂ 和 BaO 交替生长, 制作出厚度为 100 nm 的 BaTiO₃ 超晶格材料.

研究结果表明, 在 4.5 GHz 下, 对 BaTi₄O₉ 陶瓷: 电容率为 38, 低谐振频率温度系数为 14 ppm/°C, $Q > 13\,000$; 对 Ba₂Ti₉O₂₀ 陶瓷: 电容率为 39, 低谐振频率温度系数 4 ppm/°C, $Q > 12\,000$. 这些电学数据即使没有超过也已经达到了 ZrTiO₄ 基陶瓷的最佳报导. BaTi₄O₉/Ba₂Ti₉O₂₀ 陶瓷在 1 GHz 时有 30 000~35 000 的高 Q 值和 14~4 ppm/°C 的低谐振频率温度系数, 而滤波器则要求低谐振频率温度系数在 2~-4 ppm/°C 范围. 最近有人认为, 只有在 Ba₂Ti₉O₂₀ 或 BaTi₄O₉/Ba₂Ti₉O₂₀ 化合物中用 SnO₂ 取代 TiO₂ 才能达到这一要求, 但这却使 Q 值降低(4.5 GHz 下, $Q = 9\,000 \sim 11\,000$; 1 GHz 下, $Q = 25\,000 \sim 30\,000$), 其原因尚不清楚.

含 ZnO、Ta₂O₅ 的 BaTi₄O₉/Ba₂Ti₉O₂₀ 化合物, 测得谐振频率温度系数 = 4 ~ -4 ppm/°C 的组分, 其工艺性能比目前所有的滤波器用微波陶瓷的工艺都要好. 典型的是, 在 1 GHz 时 Q 值要高出 20%~25%, 电容率在 34~37, 谐振频率温度系数在温区 -60 ~ 60 °C 内线性特性很好. 该系统生成工艺简单, 陶瓷的致密化发生在 1240 ~ 1300 °C, 也不需要特别气氛处理工艺, 不过需用高纯度的 TiO₂ 和 BaTiO₃, 以避免 Q 降低.

6.5.5 BaO-Ln₂O₃-TiO₂ 系陶瓷

BaO-Ln₂O₃-TiO₂ 系统是目前在微波陶瓷研究中人们开展工作较多的系统之一, 其中 Ln 为镧系稀土金属, 如 Nb, Sm, La 等. 以 BaO-Ln₂O₃-TiO₂ 为基础, 通过掺杂, 改变各组分比例可得到一系列的陶瓷材料, 这些材料在各微波频段内的电学性能有所不同, 工艺过程的难易也不一样.

1. BaO-Nd₂O₃-TiO₂ 系统

BaO-Nd₂O₃-TiO₂ 系材料有很好的温度稳定性 ($\tau_f = 0$), 但 Q 和 ϵ_r 较低. 加入一定量的 PbO 可以大大提高 Q 和 ϵ_r , 加入量一般以 7 mol % 为宜. 在 3 GHz 下, 摩尔比为 BaO:Nd₂O₃:TiO₂:Pb = 8:27:58:7 的材料, 测得的 $Q = 2000$, $\epsilon_r = 88$, $\tau_f = 0$.

采用 X 射线衍射 (XRD) 分析, BaO-Nd₂O₃-TiO₂ 系样品的衍射花样显示其相结构很复杂, 主要有三元相 BaNd₂Ti₅O₁₄ 和二元相 Nd₂Ti₂O₇. BaNd₂Ti₅O₁₄ 具有高的 ϵ_r 和 Q , 但正温度系数较大; 而 Nd₂Ti₂O₇ 相的 ϵ_r 和 Q 虽较低, 但它具有很高的负温度系数, 可对 BaNd₂Ti₅O₁₄ 进行温度补偿. 故调节系统中各组分的比例, 能得到接近于零的谐振频率温度系数. 加入 PbO 的样品还会出现 (Ba, Pb)Nd₂Ti₅O₁₄ 相, 该相有比 BaNd₂Ti₅O₁₄ 还高的 ϵ_r , 并且它对系统的零温度系数没有影响, 所以加入 PbO 有助于改善材料的介电性能.

BaO-Nd₂O₃-TiO₂-PbO 系材料对工艺过程没有特殊要求,使用 Nd₂O₃, BaCO₃, Pb₃O₄, TiO₂ 作原料,一般按常规的陶瓷制作程序,经过混料、研磨、预烧、再研磨、烧成即可.预烧温度约为 1250 ℃,烧成温度约为 1350 ℃.

这种材料的 Q 值随微波频率的升高而迅速降低,而 ϵ_r 则基本保持不变.在 1 GHz 时, $\epsilon_r = 88$, $Q = 5000$, 当频率升至 3 GHz 时, Q 锐减至 2000. 在频率小于 1 GHz 的微波频段, BaO-Nd₂O₃-TiO₂-PbO 系材料性能可靠,其 ϵ_r , Q 已经能达到蜂窝式移动通信系统器件的要求.

单纯的 BaO-Nd₂O₃-TiO₂ 材料不易烧结致密.通过添加 Bi₂O₃ 可以促进烧结并提高性能.选择 BaO:Nd₂O₃:TiO₂ = 14:16:70 的摩尔比,添加 10 ~ 11.5 wt % 的 Bi₂O₃, 材料的介电性能大大提高.据报导,在 0.8 GHz 时,未加 Bi₂O₃ 的材料的 Q 为 1000 左右, ϵ_r 约为 90, 而添加 11.5 wt % 的 Bi₂O₃ 后, Q 达 4000 以上, ϵ_r 达 110 以上.

2. BaO-Sm₂O₃-TiO₂ 系

同 BaO-Nd₂O₃-TiO₂ 材料比, BaO-Sm₂O₃-TiO₂ 系材料的 ϵ_r 和 τ_f 较小,但 Q 较高,是一种优良的材料.研究表明摩尔比为 0.15:0.15:0.7 的 BaO-Sm₂O₃-TiO₂ 材料在 3 GHz 时有很高的 Q (4000) 和 ϵ_r (78). 用少量 Sr 替代 Ba, 会使其温度稳定性更好.增加 Sr 的掺入量(从 0~0.2 mol %), 电容率 ϵ_r 由 78 线性增至 99, Q 由 4000 逐渐变为 3000, τ_f 由 -7 ppm/℃ 逐渐增至 18 ppm/℃. 在 Sr 含量为 5 mol % 时, $\tau_f = 0$, $Q = 3700$, $\epsilon_r = 80$. 如果按照 $Q \cdot f = \text{常数}$ 来估计, 那么 0.15 (Ba_{0.95}Sr_{0.15}) · 0.15Sm₂O₃ · 0.7TiO₂ 系统材料在 1 GHz 时 Q 将超过 10 000. 掺 5 mol % Sr 的 BaO-Sm₂O₃-TiO₂ 材料用于移动电话系统有极好的性能(高 Q , 谐振频率温度系数为 0). 在 3 GHz 频段也有实用价值.

在材料的制备工艺上,要求初始原料 BaCO₃, SrCO₃, Sm₂O₃, TiO₂ 的纯度达 99.7%~99.9%, 其预烧温度为 900 ℃ (空气, 2h), 烧成温度为 1350~1380 ℃ (空气, 2h).

3. BaO-La₂O₃-TiO₂ 系

组分比为“114”至“115”的 BaO-La₂O₃-TiO₂ 系材料具有较高的电容率和很高的负温度系数. 寻找适当的添加剂对 Ba-La-Ti 进行温度补偿, 同时保持高电容率和低损耗性能, 是目前 Ba-La-Ti 系的研究热点.

将按一定比例添加 Al₂O₃ 的 La_{2/3}TiO₃ 与 BaO-La₂O₃-TiO₂ 混合, 在 1420 ℃ 下烧结 10h, 得到的新材料的温度稳定性有所提高, 但仍不够理想. 将 15.5wt % 的 BaO · 2TiO₂ 再与添加 Al₂O₃ 的 La_{2/3}TiO₃ 形成复合固溶体, 可以把谐振频率温度系数从 -180 ppm/℃ 提高到 -20 ppm/℃ (1 MHz 时), 同时 ϵ_r , Q 保持不变, 这是因为 BaO · 2TiO₂ 有很高的正谐振频率温度系数. 也可以考虑将 BaO · 2TiO₂ 直接加

入 $\text{BaLa}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 以对它进行温度补偿。

6.5.6 BiNbO_3 介电陶瓷

为了满足手提式移动电话的通信整机轻巧和小型化的要求,作为主要元件之一,高频或微波用介电元件也需要实现小型化和轻量化。除了进一步提高陶瓷材料的性能之外,“独石结构”型介质元件也是实现上述要求的重要途径。制作这类元件,必须研制能够低温烧结的高频、微波用介电材料,其烧结温度在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 左右或更低,以保证层间的银电极能与瓷片层共同烧结(银的熔点为 $916\text{ }^\circ\text{C}$)。众所周知,降低烧结温度有两种方法:(1)选择低温烧结材料;(2)添加低熔点玻璃作为烧结助剂。

实验表明, $\text{CuO-V}_2\text{O}_5$ 复合添加 BiNbO_4 介质陶瓷,在微波频率范围内具有良好的频率温度稳定性。

6.5.7 $\text{A}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ 体系

在厘米和毫米波段使用的通信系统要求介电材料在高频(大于 10 GHz)时有很高的 Q 值。具有复合钙钛矿结构的 $\text{A}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ 材料在很高的微波频率下有较低的介质材料。因此对它的研究日益受到人们重视。

立方晶型的 $\text{A}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ 材料的两种 B 粒子排列时无序,若 B' 和 B'' 的电荷与半径差别很大(如 Mg^{2+} 与 Ta^{5+}),则倾向于在晶体中的 $\langle 111 \rangle$ 方向作有序排列,从而使晶体结构转化为有序的三方晶型。一般认为 $\text{A}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ 系晶体的有序结构具有低的介质损耗。

卞建江等人对添加 V_2O_5 的 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (简记为 BMT)体系的微波介电性能进行了研究。用 BaCO_3 , Ta_2O_5 和 MgO 为原料,以固相反应法($1300\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ 两次)合成 BMT 粉料,再在 BMT 粉料中分别添加 $0.1\text{ mol } \%$, $0.5\text{ mol } \%$ 和 $1\text{ mol } \%$ 的 V_2O_5 ,编号分别为 BMT-V1, BMT-V2 和 BMT-V3,用传统的陶瓷工艺制备试样,试样在氧气氛中于 $1450\sim 1540\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结保温 4h 。经研究发现 BMT-V1 (在 BMT 中掺杂有 $0.1\text{ mol } \%$ 的 V_2O_5)样品的体密度在 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时,随着烧结温度的提高而迅速增加,而其它样品的 BMT 在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 左右体密度才随温度的提高而略有下降。因此 BMT-1 烧结温度可以比纯 BMT 烧结温度低 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。

通过对 $Q\cdot f$ 值随 V_2O_5 加入量变化的研究,可以知道,纯的 BMT 样品的 $Q\cdot f$ 只有 $7\,000\text{ GHz}$,体密度仅为理论密度的 82.7% ,B 位离子的有序度为 65% 。当 V_2O_5 的添加量在 $0.1\text{ mol } \%$ 时, $Q\cdot f$ 达到最大值 $62\,450\text{ GHz}$,体密度达到理论密度的 98% ,B 位离子的有序度为 70.6% 。此后随添加量的进一步增加, $Q\cdot f$ 下降。这表明 $Q\cdot f$ 的变化同样样品的体密度和 B 位离子有序度的变化有关,密度的增加和有序度的提高使 $Q\cdot f$ 值增大。当 V_2O_5 添加量进一步增加,晶界处的玻璃相

层厚度增加, $Q \cdot f$ 下降. 与此同时, 部分 V^{5+} 进入晶格氧八面体中心位置, 使 B 位离子有序度降低, 加上 V^{5+} 半径较 Ta^{5+} 小, V^{5+} 在氧八面体中易于移动, 致使含 B 位离子振动模式在内的振子强度降低, 即增加了谐振子的阻尼系数, 使 $Q \cdot f$ 显著下降.

6.5.8 其它系列陶瓷

除以上所述的 $BaO-TiO_2$ 系微波陶瓷, $BaO-Ln_2O_3-TiO_2$ 系统和 $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ 体系以外, 可作为微波介质材料的还有 $(Zn, Sr)TiO_4$ 和 $Ta_2O_5-ZrO_2$ 等系列. $(Zn, Sr)TiO_4$ 在 7 GHz 时可达到电容率 $\epsilon_r = 38$, $Q = 7\,000$, $\tau_f = 0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$. 其介电性能与晶体的不纯程度密切相关. 含有 Fe_2O_3 杂质的 $(Zn, Sr)TiO_4$ 材料在烧成过程中 Fe^{3+} 通过扩散进入晶粒, 使晶粒形状发生畸变, 生长受到影响. 根据晶格振动理论, 杂质和晶格缺陷会使离子晶体的介电损耗增加, 应使用高纯度原料, 避免有害杂质的混入.

目前, 有关 $Ta_2O_5-ZrO_2$ 和 $Nb_2O_5-ZrO_2$ 系列作为微波介质出来的报导还不多. 匹兹堡大学科研人员对 $Ta_2O_5-ZrO_2$ 和 $Nb_2O_5-ZrO_2$ 系材料的微观结构与介电性能之间的关系作了研究. 其粉料的制备采用化学方法, 在此不再赘述.

6.5.9 工艺研究进展

传统方法合成陶瓷, 即配料、研磨、预烧、研磨、烧成、工艺简单但要得到优良的微波陶瓷所需的有序化程度很高的晶型, 需要相当高的烧成温度(约为 1600°C)和很长的退火时间(约为 100 h). 这不仅提高了对设备的要求, 过长的合成时间也不利于大规模的工业生产. 近两年发展起来的溶胶-凝胶法能得到均匀和颗粒细小的粉料, 大大降低了陶瓷的烧成温度和烧结时间, 在 1400°C 烧结就能得到致密的, 有序化程度很高的单相结构, 并且材料的介电性能也有所提高. 与传统的固相反应合成方法相比, 化学共沉淀法所用原料的价格较高, 但它仍是一种很有前途的工艺. 其反应活性很高, 反应时间很短, 而又能得到非常均匀、颗粒很细的粉料, 这对材料的烧结性能和介电性能都有很大影响.

综上所述, $BaTi_4O_9/Ba_2Ti_9O_{20}$ 材料虽因其 Q 较低和温度稳定性差曾一度被冷落, 但它工艺简单、原料便宜, 通过掺杂(掺 ZnO/Ta_2O_5 或用少量 SnO_2 替代 TiO_2)可以大大降低损耗, 并改善其温度稳定性, 现又日益受到重视. $BaO-Ln_2O_3-TiO_2$ 系中 $BaO-Nd_2O_3-TiO_2$ 和 $(Ba, Sr)O-Sm_2O_3-TiO_2$ 都有较好的温度稳定性, 通过调节组分比可达到谐振频率温度系数为 $0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$. $BaO-Nd_2O_3-TiO_2$ 在小于 1 GHz 时有较高的 Q 和 ϵ_r , 随频率升高, Q 迅速下降, 因此只适用于低微波频段器件. $(Ba, Sr)O-Sm_2O_3-TiO_2$ 虽然电容率小于 $BaO-Nd_2O_3-TiO_2$, 但 Q 较高, 在 3 GHz 时可达 3700(而 $BaO-Nd_2O_3-TiO_2$ 仅为 2000), $(Ba, Sr)O-Sm_2O_3-TiO_2$ 的零谐振频率温度

系数是靠掺杂适量 Sr^{2+} 来实现的. $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 有很高的 ϵ_r 和 Q , 同时谐振频率温度系数也很大, 添加 Bi_2O_3 可以对其进行温度补偿, 并促进烧结. 这种材料的性能有待深入研究和改进.

目前研究较多的用于 3 cm 波段以上(即频率在 10 GHz 以上)的陶瓷介质材料是 $\text{A}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ 系列. 其中 B 位两种离子在晶体 $\langle 111 \rangle$ 方向上排列的有序化程度越高, 材料的介电损耗越低. 同时要求的烧结温度高达 1600 $^{\circ}\text{C}$ 以上.

陶瓷材料的制备过程大致分为配料、混料、成型、烧结几个步骤. 传统的方法是用氧化物和碳酸盐作为初始原料, 用物理方法进行混合、研磨. 近年来发展起来了化学共沉淀和溶胶-凝胶法制备陶瓷粉料的新工艺. 相比之下, 传统方法制备的粉料混合不够均匀, 颗粒度较大, 而后者则能在较短时间内得到非常均匀的超细粉末, 从而大大降低了烧结温度, 改善了烧结性能, 也使陶瓷材料的制备周期缩短.

微波介电陶瓷是近十年来逐渐发展起来的一类新型介电材料, 其介电特性远优于 SiO_2 , Si_3N_4 等介电材料. 将它们用于制备谐振器、滤波器等振荡器等元件时, 能够满足当代微波通信、移动通信、卫星通信、广播通信、雷达和制导等技术要求. 随着微波集成化和不断扩大的应用范围, 对其需求会越来越高, 预测在数年内可实现 ϵ_r 在 2 ~ 200 范围内可调, 因而该材料具有广阔的发展前景, 有以下发展趋势:

(1) 复合化. 一般地, 制备高电容率而温度系数又为零的介电陶瓷非常困难, 因而, 通常将两种或两种以上不同性质的材料复合起来以达到上述目的. 例如, 将 Ba-Zr-Ti-O 和 Ba-Zr-Nb-O 复合后制备的 Ba-Zr-Ti-Nb-O , 其 $\tau_f = 0 \sim 28 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$. 该材料可用于超高频广播电视和卫星电视直播.

(2) 高 ϵ_r 和高 Q 值. 对于 4~8 GHz 的材料, 今后开发重点是提高材料的 ϵ_r . 对于 8~18 GHz 的材料, 关键是提高 Q 值并采用新的合成和烧结方法.

(3) 纳米化. 厚度为纳米级的薄膜, 将是今后微波介电陶瓷的主要产品, 因为它们能很好的满足微波电路集成化、小型化、高可靠和低成本等要求. 采用纳米技术、超微粒材料和电子精细陶瓷的先进工艺, 必将有更高水平的介质谐振器、滤波器和耦合器等的问世.

习 题

1. 声波满足哪三个基本物理定律? 各有何意义?
2. 什么样的声波为平面波?
3. 若声波在单位时间内声能密度的对数衰变率 β 为 2.76s^{-1} , 求混响时间 T 值.
4. 试提出音乐厅的设计要求和材料选择.
5. 如何能够更有效地减轻城市交通干道的噪声?
6. 试述海水中声波传输损失的主要来源.
7. 作为水声材料的主要技术要求有哪些?
8. 产生超声波的材料有哪几大类?

9. 试述次声的特点.

参 考 文 献

- 卞建江,赵梅瑜,姚尧,殷之文. 1998. 无机化学学报, **13** :830
- 卞建江,赵梅瑜,殷之文. 1998. 无机化学学报, **13** :496
- 陈小兵,高维山,毛翔宇. 1997. 功能材料, **28** :46
- 杜慧玲,王国梅等. 1997. 功能材料, **28** :495
- 方丹群等. 1986. 噪声控制. 北京:北京出版社
- 里查逊 E G 等. 1961. 声学技术概要. 北京:科学出版社
- 罗森威格 A. 1986. 光声学和光声谱学. 北京:科学出版社
- 王晓东,张端明等. 1990. 功能材料, **30** :512
- 温树林. 1983. 现代功能材料. 北京:科学出版社
- 肖定金,杜若晰,熊雅玲. 1995. 功能材料, **26** :20
- 姚尧,赵梅瑜,吴文骏,王依琳. 1998. 无机材料学报, **13** :49
- 早坂寿雄. 1987. 电声学. 北京:电子工业出版社
- 张忱. 1995. 材料导报, **5** (46)
- 张道华. 1994. 硅酸盐学报, **22** :147
- 张端明,王晓东等. 1999. 功能材料, **30** :509
- 张沛霖,钟维烈,刘斯栋. 1987. 硅酸盐学报, **15** :136
- 周东祥,张道礼等. 1999. 功能材料, **30** :297
- 周东祥等. 1989. PTC 材料及应用. 武汉:华中理工大学出版社
- Al-Allak HM, Lillingsworth J, Binkman A W. J. 1988. Appl. Phys., **64** :6477
- Galasso F and Pyle J. 1963. Inorg. Chem., **2** :482
- Herezof A. 1984. J. Am. Ceram. Soc., **67** :484
- Kawashima S, Nishida M, Ueda I. 1983. J. Am. Ceram. Soc., **66** :421
- Ling H C, Yan M P, Phodes W W. 1990. J. Mater. Res., **5** :1752
- Negas T, Yeager G, Bell S. 1995. Am. Ceram. Soc. Bull., **72** :80
- Nishigakes, Kato H, Yano S. 1987. Am. Ceram. Soc. Bull., **66** :1405
- 马蒂阿脱 O E. 1979. 超声换能器材料. 北京:科学出版社
- 乌立克 R J. 1972. 工程水声原理. 北京:国防工业出版社
- Remoult O, Boilot J P and Chaput F. 1992. J. Am. Ceram. Soc., **15** :3337
- Richtmyer R D. 1939. J. Appl. Phys., **10** :391
- Russell R A and Phule P P. 1993. Mater. Sci. and Eng., **B21** :88
- Sagala D A and Nambu S. 1992. J. Am. Ceram. Soc., **75** :2537
- Setter N and Cross L E. 1980. J. Mater. Sci., **15** :1752
- Tankenaka T, Yama K. 1991. Jpn. J. Appl. Phys., **30** :9B
- Wakiok, Minaik and Tamura H. 1984. J. Am. Ceram. Soc., **67** :278

第七章 材料的功能转换

前面几章分别讨论材料的力学、热学、电学、磁学、光学和声学等内容,彼此相对隔离而独立进行处理.事实上,材料的各种物理性能之间是彼此关联的,这就是本章所要讨论的内容.

为了简便地表示各向异性材料的物理量,通常采用张量(Tensor)来处理.一个张量是一种物理量,其组成单元按下列规则进行变换(Transformation):零阶张量(即标量,Scalar),有变换关系 $\phi' = \phi$;一阶张量(即矢量,Vector),有 $p'_i = \alpha_{ij}p_j$;二阶张量,有 $T'_{ij} = \alpha_{ik}\alpha_{jl}T_{kl}$;更高阶的张量变换也类似处理.

从一类坐标系转换到另一类坐标系时,采用下述的简写法:

$$x'_i = \alpha_{ij}x_j \quad (7-1)$$

实际中,上式一般包含下列三个式子:

$$\begin{cases} x'_1 = \alpha_{11}x_1 + \alpha_{12}x_2 + \alpha_{13}x_3 \\ x'_2 = \alpha_{21}x_1 + \alpha_{22}x_2 + \alpha_{23}x_3 \\ x'_3 = \alpha_{31}x_1 + \alpha_{32}x_2 + \alpha_{33}x_3 \end{cases}$$

式中, α_{ij} 是两类坐标系相互之间的方向余弦,具体如图 7.1 所示.上述简写法是基于爱因斯坦求和惯例(Einstein Summation Convention),即当一个字母下标在相同

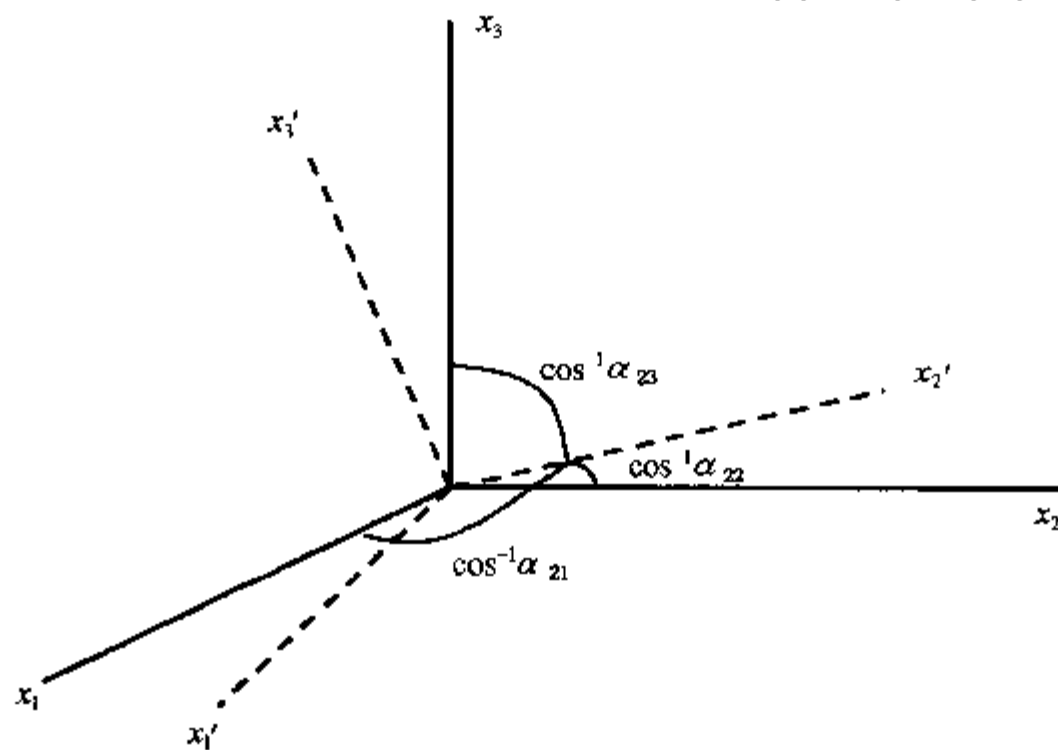


图 7.1 坐标系转换时方向余弦的关系

项重复两次时,则自动对应于该下标的求和.

当矢量 p_i 和 q_i 以下述线性关系相联系时

$$p_i = T_{ij}q_j \tag{7-2}$$

则系数 T_{ij} 形成一个二阶张量。其中,当 $T_{ij} = T_{ji}$ 时 T_{ij} 是对称的,而当 $T_{ij} = -T_{ji}$ 时 T_{ij} 是反对称的.

有关晶体材料的对称性与其物理性能的对称性的关系,可用 Neumann 法则表述如下:一种晶体的任何物理性能的对称元素,必须包含该晶体点群的对称元素.

一个晶体的点群是指该晶体结构具有的一组宏观对称元素.代表一个晶体二阶张量性质的二次曲面,其形状和取向依据 Neumann 法则而由晶体对称性来确定.晶体对称性对于对称二阶张量代表的性质的影响如表 7.1 所示.

表 7.1 晶体对称性对于对称二阶张量代表的性质的影响

光学分类	晶 系	特征对称	二次曲面与取向	独立系数的个数	常规张量的形式
各向同性	立方晶系	4 个三重轴	球形	1	$\begin{bmatrix} S & 0 & 0 \\ 0 & S & 0 \\ 0 & 0 & S \end{bmatrix}$
单轴性	四方、六方、三方晶系	1 个四重轴 1 个六重轴 1 个二重轴	主对称轴的旋转曲面	2	$\begin{bmatrix} S_1 & 0 & 0 \\ 0 & S_1 & 0 \\ 0 & 0 & S_3 \end{bmatrix}$
双轴性	正交晶系	3 个相互垂直的二重轴、无高阶轴	轴 $(x_1, x_2, x_3) //$ 二重轴 (x, y, z) 的一般曲面	3	$\begin{bmatrix} S_1 & 0 & 0 \\ 0 & S_2 & 0 \\ 0 & 0 & S_3 \end{bmatrix}$
双轴性	单斜晶系	1 个二重轴	轴 $(x_2) //$ 二重轴 (y) 的一般曲面	4	$\begin{bmatrix} S_{11} & 0 & S_{31} \\ 0 & S_{22} & 0 \\ S_{31} & 0 & S_{33} \end{bmatrix}$
双轴性	三斜晶系	1 个对称中心或无对称性	无固定关系的一般曲面	6	$\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{31} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{23} & S_{33} \end{bmatrix}$

7.1 力-热-电功能转换

7.1.1 Heckmann 图

材料的力学、热学与电学的关系,可用 Heckmann 图来表示(见图 7.2).外边三

个顶角分别是应力(σ_{ij})、电场(E_i)和温度(T),它们都可被看成是施加在材料上的广义作用力;而在内边三个顶角分别是应变(ϵ_{ij})、电位移(D_i)和单位体积熵(S),它们是上述广义力的直接结果.连接这些顶角的对角线表示三个主要效应(Principal Effects):

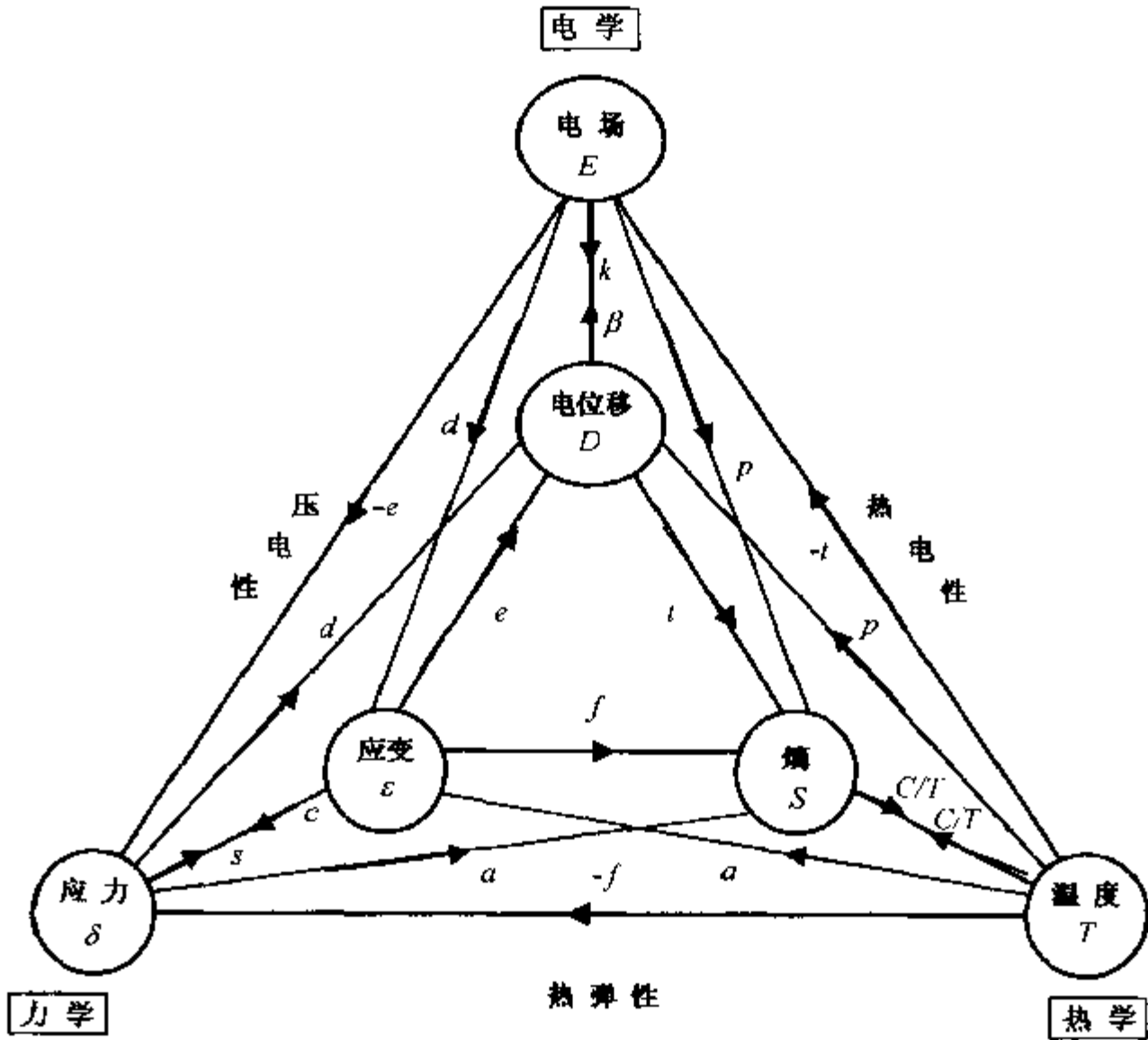


图 7.2 材料的力-电-热之间功能转换关系

(1) 在可逆变化并考虑单位体积时,温度的变化引起熵的变化,即

$$dS = (C/T)dT \tag{7-3}$$

式中,标量 C 是单位体积的热容,而 T 为绝对温度.

(2)电场的小变动 dE_j 引起电位移变化 dD_i ,且有如下关系式:

$$dD_i = k_{ij}dE_j \tag{7-4}$$

式中, k_{ij} 为电容率张量.

(3) 应力的小变化 $d\sigma_{kl}$ 会引起应变的小变化 $d\epsilon_{ij}$,具体关系为

$$d\epsilon_{ij} = s_{ijkl}d\sigma_{kl} \tag{7-5}$$

式中, s_{ijkl} 为弹性柔度.

图中连接不同顶角的线段代表不同的耦合效应(Coupled Effects).例如,该图

下部表示材料的热弹效应(Thermoelastic Effects),两条对角线中的一条代表由温度变化引起应变的热膨胀(Thermal Expansion),另一条表示由应力引起熵(热)的压热效应(Piezocaloric Effect);而该图下部的两条平行线,上条线表示由应变引起熵(热)的形变热(Heat of Deformation),下条线代表由温度变化而形状不变时引起的热压力(Thermal Pressure).这四种耦合效应都分别把标量与二阶张量相联系,因此,它们自身也是用二阶张量来表征.例如对于热膨胀,有关系式

$$d\epsilon_{ij} = \alpha_{ij}dT \quad (7-6)$$

Heckmann 图左边的耦合效应与材料的压电特性(Piezoelectricity)有关.其直接压电效应为下面的微分形式:

$$dP_i = d_{ijk}d\sigma_{jk} \quad (7-7)$$

由于

$$D_i = k_0E_i + P_i \quad (7-8)$$

因此有

$$dP_i = dD_i - k_0dE_i \quad (7-9)$$

若材料中电场 E_i 恒定,则有

$$dP_i = dD_i \quad (7-10)$$

从而有

$$dD_i = d_{ijk}d\sigma_{jk} \text{ (当 } E \text{ 恒定时)} \quad (7-11)$$

而逆反压电效应也可类似处理.这些材料中的电场 E_i 、电位移 D_i 、应力 σ_{ij} 和应变 ϵ_{ij} 之间的耦合效应,分别把一阶张量(E_i 或 D_i)与二阶张量(σ_{ij} 或 ϵ_{ij})联系起来,因此,它们本身为三阶张量.

Heckmann 图右边的耦合效应与材料的热电特性(Pyroelectricity)有关,并把矢量(D_i 或 E_i)与标量(S 或 T)联系起来,因此,其本身用一阶张量表征.热电效应的方程可写成

$$dP_i = p_idT \quad (7-12)$$

若材料中温度变化时电场 E 保持恒定,则有

$$dD_i = p_idT \quad (7-13)$$

因此,电场恒定时的热电效应可看成温度变化引起的电极化或电位移变化.

图中右边的两条对角线分别表示材料的热电效应(Pyroelectric Effect)和电热效应(Electrocaloric Effect),另两条连线表征电位移引起熵的极化热(Heat of Polarization),以及温度与电场之间类似于热压的关系.

在讨论上述相互关系时,应注意指明测试实验的条件.例如,材料的比热通常在恒定应力下测量,但理论上也可在恒定应变下测量,两者的数值有些不同.

不同材料特性之间的强相互作用,可用一次和二次热电特性来说明.由

Heckmann图可知,当温度变化时可沿 $T \rightarrow D$ 直接路径的热电效应引起电位移变化,也可沿 $T \rightarrow \epsilon \rightarrow D$ 的间接路径而由热膨胀和压电效应的共同作用引起电位移变化,这取决于材料的形状是否可以变化。

可见,材料的力学、热学和电学性能应作为整体来考虑. 为了理解它们的相互作用,有必要探讨这些过程的热力学,从而获得这些特性的精确表达式,以及定义这些性质的系数之间的关系式。

7.1.2 热弹性能的热力学

当考虑没有压电或热电效应的材料时,比如选择具有对称中心的晶体,仅需考虑其热弹行为(Thermoelastic Behaviour),此时对应 Heckmann 图的下部。

选择 9 个应力分量 σ_{ij} 和 1 个温度 T 作为独立变量,由此可确定材料的状态以及应变分量 ϵ_{ij} 和熵 S ,当然,也可选择另外 10 个分量作为独立变量,如 (ϵ_{ij}, S) , (σ_{ij}, S) 或者 (ϵ_{ij}, T) . 不过,变量 (S, T) 不能选择. 对于单位体积,有

$$d\epsilon_{ij} = \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \sigma_{kl}} \right)_T d\sigma_{kl} + \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial T} \right)_\sigma dT \quad (7-14)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma_{kl}} \right)_T d\sigma_{kl} + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\sigma dT \quad (7-15)$$

在上述等式中,采用了求和惯例,即等式(7-14)的右边第 1 项实际上代表 9 项的求和

$$\left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \sigma_{kl}} \right)_T d\sigma_{kl} = \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \sigma_{11}} \right) d\sigma_{11} + \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \sigma_{12}} \right) d\sigma_{12} + \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \sigma_{13}} \right) d\sigma_{13} + \dots$$

式中,对于每个应力分量求导时保持其它分量以及温度为恒定,而在 $(\partial \epsilon_{ij} / \partial T)_\sigma$ 的下标 σ 表示对 T 求导时保持应力为恒定. 由于 i 和 j 取值分别为 1~3, 等式(7-14)和(7-15)实际上代表共 10 个等式,而且每个等式的右边都有 10 项。

等式(7-14)和(7-15)中右边 4 个微分项都有物理含意. 在等式(7-14)中使 $dT=0$ 并与式(7-5)比较,可知 $(\partial \epsilon_{ij} / \partial \sigma_{kl})_T$ 对应恒定温度下的弹性柔度 s_{ijkl} , 可简写为 S_{ijkl}^T , 其中的上标 T 表示恒定量; 而当 $d\sigma_{kl}=0$ 并与式(7-6)比较,可得 $(\partial \epsilon_{ij} / \partial T)_\sigma$ 对应恒定应力下的热膨胀系数 α_{ij} ; 类似地, $(\partial S / \partial \sigma_{kl})_T$ 表示恒温下应力引起的熵变化; 而 $T(\partial S / \partial T)_\sigma$ 表示温度变化但应力恒定时产生的热,即恒定应力下单位体积的热容量 C^σ 。

由于上述四种效应的相互影响,等式(7-14)和(7-15)中的微分系数并非各自独立. 可从系统能量角度来找出相互关系,根据热力学第一定律,当少量热量 dQ 流入材料并由外力对材料做少量功 dW , 则内能增量 dE 为

$$dE = dW + dQ \quad (7-16)$$

而应变有少量变化时对单位体积做的功为

$$dW = \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} \quad (7-17)$$

又由热力学第二定律,对于可逆变化,有

$$dQ = TdS \quad (7-18)$$

则式(7-16)变成

$$dE = \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} + TdS \quad (7-19)$$

现在考虑以下式表示的函数 ϕ

$$\phi = E - \sigma_{ij}\epsilon_{ij} - TS \quad (7-20)$$

式中, $\sigma_{ij}\epsilon_{ij}$ 项代表 9 个分立项之和. 对上式取导数得

$$d\phi = dE - \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} - \epsilon_{ij} d\sigma_{ij} - TdS - SdT \quad (7-21)$$

结合式(7-19),则有

$$d\phi = -\epsilon_{ij} d\sigma_{ij} - SdT \quad (7-22)$$

从而,有

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial\sigma_{ij}}\right)_T = -\epsilon_{ij}, \quad \left(\frac{\partial\phi}{\partial T}\right)_\sigma = -S \quad (7-23)$$

分别再对 T 和 σ_{ij} 求导数,则得热力学关系为

$$-\frac{\partial^2\phi}{\partial\sigma_{ij}\partial T} = \left(\frac{\partial\epsilon_{ij}}{\partial T}\right)_\sigma = \left(\frac{\partial S}{\partial\sigma_{ij}}\right)_T \quad (7-24)$$

可见,式(7-14)和(7-15)右边的系数矩阵是对称的.

由于无论四个材料特性是否线性,等式(7-14)和(7-15)都成立,对于小应力和温度变化,经积分后,得到

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl}^T \sigma_{kl} + \alpha_{ij} \Delta T \quad (7-25)$$

$$\Delta S = \alpha_{ij} \sigma_{ij} + (C^\sigma/T) \Delta T \quad (7-26)$$

式中的系数是常数(因为 $\sigma_{kl} = \Delta T = 0$ 时 $\epsilon_{ij} = 0$), 上式可简写为

$$\epsilon_i = S_{ij}^T \sigma_j + \alpha_i \Delta T \quad (7-27)$$

$$\Delta S = \alpha_j \sigma_j + (C^\sigma/T) \Delta T \quad (7-28)$$

上述四种效应由等式(7-14)和(7-15)中微分系数表示,以 (σ_{ij}, T) 作为独立变量,它们把图 7.2 的顶部的一个量与底部的一个量联系起来. 不过,还有两种效应值得研究: ϵ_{ij} 与 S , 以及 σ_{ij} 与 T . 前者有关一个应变引起的热(熵),在恒温过程中该热由系数 $T(\partial S/\partial\epsilon_{ij})_T$ 表示; 后者涉及一个温度变化引起的应力,由系数 $(\partial\sigma_{ij}/\partial T)_\epsilon$ 表示. 由于这些都是耦合效应,而且热膨胀系数和压热系数之间也有关联,因此形变热和热压之间的系数也有关系. 具体关系可考虑亥姆霍兹(Helmholtz)自由能函数

$$\Psi = E - TS \quad (7-29)$$

对上式微分并考虑式(7-19),则有

$$d\Psi = \sigma_{ij}d\epsilon_{ij} - SdT \quad (7-30)$$

可得 $d\Psi$ 为理想微分的条件

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \epsilon_{ij}}\right)_T = -\left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial T}\right)_\epsilon = f_{ij} \quad (7-31)$$

这就是所需的热力学关系。

上述各个参数并不全是独立的,事实上,采用式(7-25)和(7-26)中的三个张量 S_{ijkl}^T , α_{ij} 和 C^σ/T , 足以定义所有的一级热弹效应。

下面推导弹性柔度在绝热下与恒温下测量的差别。在式(7-14)和(7-15)中消去 dT , 且让 $dS = 0$, 则在 S 恒定时, 有

$$d\epsilon_{ij} = \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \sigma_{kl}}\right)_T d\sigma_{kl} - \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial T}\right)_\sigma \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma_{kl}}\right)_T d\sigma_{kl} / \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\sigma \quad (7-32)$$

再除以 $d\sigma_{kl}$ 并结合式(7-24), 可得

$$\left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \sigma_{kl}}\right)_S - \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \sigma_{kl}}\right)_T = -\left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial T}\right)_\sigma \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial T}\right)_\sigma \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_\sigma \quad (7-33)$$

上式可写成

$$S_{ijkl}^S - S_{ijkl}^T = -\alpha_{ij}\alpha_{kl}(T/C^\sigma) \quad (7-34)$$

由于一般材料的热膨胀系数为正值, 而且 C^σ 也是正值, 上式右边通常是负值, 因此, 绝热弹性柔度就比恒温弹性柔度小。因为在绝热实验中拉伸应力使温度降低, 引起应变减小, 因此, 绝热实验比恒温实验中应力引起的总应变为小, 相应地有较小的绝热弹性柔度。同理可得恒定应变与恒定应力的热容量差别。

7.1.3 力-热-电性能的热力学

上节讨论热弹性能的热力学, 可推广到更一般的情形, 同时考虑力学、热学与电学关系。下面选择图 7.2 的外层参量 (α_{ij}, E_i, T) 为独立变量, 由此确定其它从属变量(如 ϵ_{ij}, D_i, S 等), 有

$$d\epsilon_{ij} = \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \sigma_{kl}}\right)_{E,T} d\sigma_{kl} + \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial E_k}\right)_{\sigma,T} dE_k + \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial T}\right)_{\sigma,E} dT \quad (7-35)$$

$$dD_i = \left(\frac{\partial D_i}{\partial \sigma_{jk}}\right)_{E,T} d\sigma_{jk} + \left(\frac{\partial D_i}{\partial E_j}\right)_{\sigma,T} dE_j + \left(\frac{\partial D_i}{\partial T}\right)_{\sigma,E} dT \quad (7-36)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma_{ij}}\right)_{E,T} d\sigma_{ij} + \left(\frac{\partial S}{\partial E_i}\right)_{\sigma,T} dE_i + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\sigma,E} dT \quad (7-37)$$

上面三个等式实际上包含 $9+3+1=13$ 个等式, 而且每个等式的右边又含有 $9+3+1=13$ 项, 九个微分系数各表示一种物理效应, 分别为: 弹性、逆压电性、热膨胀、正压电性、介电性、热电性、压热效应、电热效应和热容性。还可看出, 位于主对角线的系数为三个基本效应, 而其它系数为耦合效应。

考虑到电场对系统做功的贡献时,由热力学第一和第二定律,则有

$$dE = \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} + E_i dD_i + T dS \quad (7-38)$$

若定义函数 ϕ 为

$$\phi = E - \sigma_{ij} \epsilon_{ij} - E_i D_i - TS \quad (7-39)$$

微分后,可得

$$d\phi = \epsilon_{ij} d\sigma_{ij} - D_i dE_i - S dT \quad (7-40)$$

由于式(7-39)右边各项是 σ_{ij} , E_i 和 T 的函数,则有

$$d\phi = \left(\frac{\partial \phi}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{E,T} d\sigma_{ij} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial E_i} \right)_{\sigma,T} dE_i + \left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_{\sigma,E} dT \quad (7-41)$$

比较式(7-40)和(7-41)的各个系数,可得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \phi}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{E,T} &= -\epsilon_{ij}, \left(\frac{\partial \phi}{\partial E_i} \right)_{\sigma,T} \\ &= -D_i, \left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_{\sigma,E} = -S \end{aligned} \quad (7-42)$$

再对上列第 1 个等式求 E_k 导数,把第二个等式下标 i 改为 k 且求 σ_{ij} 的导数,则可由此方法,可得

$$-\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \sigma_{ij} \partial E_k} \right)_T = \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial E_k} \right)_{\sigma,T} = \left(\frac{\partial D_k}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{E,T} = d_{kij}^T \quad (7-43)$$

$$-\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \sigma_{ij} \partial T} \right)_E = \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial T} \right)_{\sigma,E} = \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{E,T} = \alpha_{kij}^E \quad (7-44)$$

$$-\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial E_i \partial T} \right)_\sigma = \left(\frac{\partial D_i}{\partial T} \right)_{\sigma,E} = \left(\frac{\partial S}{\partial E_i} \right)_{\sigma,T} = P_i^\sigma \quad (7-45)$$

由上述三式可见,式(7-35),(7-36)和(7-37)中系数是对称于主对角线的,而且逆压电效应的系数等于正压电效应的系数、热膨胀系数等于压热效应的系数、热电效应的系数等于电热效应的系数。

式(7-35),(7-36)和(7-37)的积分形式可写为

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl}^{E,T} \sigma_{kl} + d_{lij}^T E_k + \alpha_{ij}^E \Delta T \quad (7-46)$$

$$D_i = d_{ijk}^T \sigma_{jk} + \kappa_{ij}^{\sigma,T} E_j + p_i^\sigma \Delta T \quad (7-47)$$

$$\Delta S = \alpha_{ij}^E \sigma_{ij} + p_i^\sigma E_i + (c^{\sigma,E}/T) \Delta T \quad (7-48)$$

上面三个等式中右边的系数足以定义所有一级效应,其它的一阶导数可当成是从属变量.上述三个等式中,由于系数矩阵是对称的,实际上包含 10 个等式,其中 ϵ_{ij} 简写为 $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_6$, 而 D_i 有 D_1, D_2, D_3 , 另有 ΔS . 对应的矩阵表达式如下(其中仅写出典型的上标以便简洁):

$$\begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \\ D_1 \\ D_2 \\ D_3 \\ \Delta S \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11}^{E,T} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} & d_{11}^T & d_{21} & d_{31} & \alpha_1^E \\ s_{12} & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} & d_{12} & d_{22} & d_{32} & \alpha_2 \\ s_{13} & s_{23} & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} & d_{13} & d_{23} & d_{33} & \alpha_3 \\ s_{14} & s_{24} & s_{34} & s_{44} & s_{45} & s_{46} & d_{14} & d_{24} & d_{34} & \alpha_4 \\ s_{15} & s_{25} & s_{35} & s_{45} & s_{55} & s_{56} & d_{15} & d_{25} & d_{35} & \alpha_5 \\ s_{16} & s_{26} & s_{36} & s_{46} & s_{56} & s_{66} & d_{16} & d_{26} & d_{36} & \alpha_6 \\ d_{11}^T & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} & \kappa_{11}^{E,T} & \kappa_{12} & \kappa_{13} & p_1^E \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} & \kappa_{12} & \kappa_{22} & \kappa_{23} & p_2 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} & \kappa_{13} & \kappa_{23} & \kappa_{33} & p_3 \\ \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_5 & \alpha_6 & p_1^E & p_2 & p_3 & C^{E,T}/T \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \\ E_1 \\ E_2 \\ E_3 \\ \Delta T \end{bmatrix}$$

7.1.4 不同条件测量的系数关系

前面已讨论过在绝热和恒温条件下测出的弹性柔度有差别,这种差别也存在于诸如电学效应中的其它许多系数.下面六种状态经常碰到:

(1) 温度 T 为常数(恒温变化):该状态是指实验过程足够慢,使得材料样品与周围环境来得及达到热平衡.

(2) 熵 S 为常数(绝热变化):该状态中样品与环境无热交换,比如在弹性振动中,变化很快以至于材料样品各部件很少热交换.

(3) 电场 E 为常数:当 $E=0$ 时材料样品为类似不受应力的无电场状态.

(4) 电位移 D 为常数:当材料中 D 为恒定时 $dD = \kappa_e dE + dP = 0$,任何源于压电或热电效应的电极化 P 的变化必须与 $\kappa_e E$ 的变化等值且反向.

(5) 应力 σ 为常数:这种机械自由状态的实现可通过放置材料样品并允许其自由发生应变.

(6) 应变 ϵ 为常数:此时的机械应力系统使得应变的所有分量保持恒定,特别在 $\epsilon_{ij}=0$ 时该样品处于机械夹持状态.

下面先讨论测量状态如何影响主要效应的有系数,再讨论这些状态对耦合效应有关系数的影响.由于包含 Heckmann 图一个顶角参数的任一表达式都有其它两个顶角参数的对称表达式,因此获得一个表达式后就可写出其它表达式.

(1) 恒温 and 绝热弹性柔度(电场 E 为常数时)

$$S_{ijkl}^S - S_{ijkl}^T = -\alpha_{ij}\alpha_{kl}(T/C^E) \quad (7-49)$$

等式右边项可看作热弹性贡献.

(2) 电夹持和(恒温)自由弹性柔度(温度 T 恒定)

$$S_{ijkl}^D - S_{ijkl}^E = -d_{mij}d_{nkl}\beta_{mn}^E \quad (7-50)$$

可看作为压电性对弹性柔度的贡献.

(3) 夹持和自由介电性(恒温状态)

$$\kappa_{ij}^E - \kappa_{ij}^\sigma = - d_{ikl} d_{jmn} C_{klmn}^E \quad (7-51)$$

可看作为压电性对电容率的贡献.

(4) 恒温 and 绝热电容率(应力 σ 恒定)

$$\kappa_{ij}^S - \kappa_{ij}^T = - p_i p_j (T/C^E) \quad (7-52)$$

可看作为热电性对电容率的贡献.

(5) 电夹持和自由热容量(应力 σ 恒定)

$$C^D - C^E = - T p_i p_j \beta_{ij}^T \quad (7-53)$$

可看作为热电性对电容率的贡献.

(6) 机械夹持和自由热容量(电应力 E 恒定)

$$C^E - C^\sigma = - T \alpha_{ij} \alpha_{kl} C_{ijkl}^T \quad (7-54)$$

可看作热弹性对热容率的贡献.

(7) 恒定正常电位移下的弹性柔度(恒温状态)

$$S_{ijkl}^T - S_{ijkl}^E = - d_{1ij} d_{1kl} / \kappa_{11}^\sigma \quad (7-55)$$

而对于耦合效应,有如下结果:

(1) 恒定应力和应变下的热电和电热系数

$$p_i^E - p_i^\sigma = - \alpha_{jk}^E C_{jklm}^E T d_{ilm}^T \quad (7-56)$$

(2) 电夹持以及自由热膨胀和压热系数

$$\alpha_{ij}^D - \alpha_{ij}^E = - d_{kij}^T p_{kl}^\sigma T p_l^\sigma \quad (7-57)$$

(3) 恒温 and 绝热的正、逆压电系数

$$d_{ijk}^S - d_{ijk}^T = - p_i^\sigma (T/C^{\sigma,E}) \alpha_{jk}^E \quad (7-58)$$

在 $m \cdot kg \cdot s$ 制下有关偏导系数的数值大小如表 7.2 所示.

表 7.2 偏导系数的数值

	σ	E	T
ϵ	$S = 10^{-11}$	$d = 3 \times 10^{-12}$	$\alpha = 10^{-5}$
D	$d = 3 \times 10^{-12}$	$\kappa = 10^{-10}$	$p = 3 \times 10^{-6}$
S	$\alpha = 10^{-5}$	$p = 3 \times 10^{-6}$	$C/T = 10^4$

在不同条件下测量材料性能的相对差别如下:

$$S^{S,E} - S^{T,E} \Rightarrow \alpha^2 / [(C/T)s] \approx 10^{-3}$$

$$S^{D,T} - S^{E,T} \Rightarrow d^2 / (\kappa s) \approx 10^{-2}$$

$$\kappa^{E,T} - \kappa^{\sigma,T} \Rightarrow d^2 / (\kappa s) \approx 10^{-2}$$

$$\kappa^{S,\sigma} - \kappa^{T,\sigma} \Rightarrow p^2 / [(C/T)\kappa] \approx 10^{-5}$$

$$C^{D,\sigma} - C^{E,\sigma} \Rightarrow p^2 / [(C/T)\kappa] \approx 10^{-5}$$

$$C^{\epsilon,E} - C^{\sigma,E} \Rightarrow \alpha^2 / [(C/T)s] \approx 10^{-3}$$

$$p^{\epsilon} - p^{\sigma} \Rightarrow d\alpha / (sp) \approx 1$$

$$\alpha^D - \alpha^E \Rightarrow dp / (\kappa\alpha) \approx 10^{-2}$$

$$d^S - d^T \Rightarrow p\alpha / [(C/T)d] \approx 10^{-2}$$

值得注意的是：在恒定应力和恒定应变下的热电效应的相对差别并不小，而有100%的差别，不过其它效应的相对差别却一般小于1%。

对于热电效应可进一步讨论。由于电场 E 为恒定时，有 $D = f_1(\epsilon, T)$ 和 $\epsilon = f_2(\sigma, T)$ ，则有

$$dD = \left(\frac{\partial D}{\partial \epsilon} \right)_T d\epsilon + \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_\epsilon dT \quad (7-59)$$

$$d\epsilon = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \sigma} \right)_T d\sigma + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_\sigma dT \quad (7-60)$$

把 $d\epsilon$ 代入 dD 表达式，并取 $d\sigma = 0$ 且对 T 求偏导，有

$$\left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_\sigma = \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_\epsilon + \left(\frac{\partial D}{\partial \epsilon} \right)_T \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_\sigma \quad (7-61)$$

上式右边第1项代表一级(真)热电性，第二项表示二级(伪)热电性。可见，当材料样品可自由形变时，热膨胀会产生一个应变，并由压电路径 $\epsilon \rightarrow D$ 而引起一个电位移。

事实上，二级热电性比一级的数值要大，而一级热电性 $(\partial D / \partial T)_\epsilon$ 很小，以至于在测量总热电性 $(\partial D / \partial T)_\sigma$ 时的小误差，都可能会比一级热电性的贡献为大。

7.2 电-光和光-弹功能转换

光通过晶体材料时通常会发生双折射(Birefringence)，有时是源于天然晶体的各向异性，有时却由于人为引起的双折射，这包括由电场引起电光效应(Electro Optical Effect)和由应力引起的光弹效应(Photoelastic Effect)。下面分别讨论这两种效应。

7.2.1 电光效应

在一定温度下材料的电容率 κ 通常可看作为常数，但是一些材料的电容率却会随着电场强度 E 的不同而明显地改变，从而引起材料折射率的变化。由于电场强度不同而引起材料折射率变化的现象，称为电光效应。

为方便讨论起见，现在考虑一块正方晶体或单斜晶体材料，其电位移 D 会平行于电场强度 E ，两者关系如下：

$$D = \kappa^0 E + \alpha E^2 + \beta E^3 + \dots \quad (7-62)$$

式中, κ^0, α, β 分别都是常数, 其中的第一项系数 κ^0 (不同于真空的电容率 κ_0) 代表图 7.3 中斜率为 κ^0 的直线段, 而第二项和其它高次项使得实际曲线偏离该直线, 当然在 $E \rightarrow 0$ 时高次项也趋于零. 实际上, 系数 α 是负值, 因此总的曲线(实线)会比第 1 项的直线(虚线)低(小).

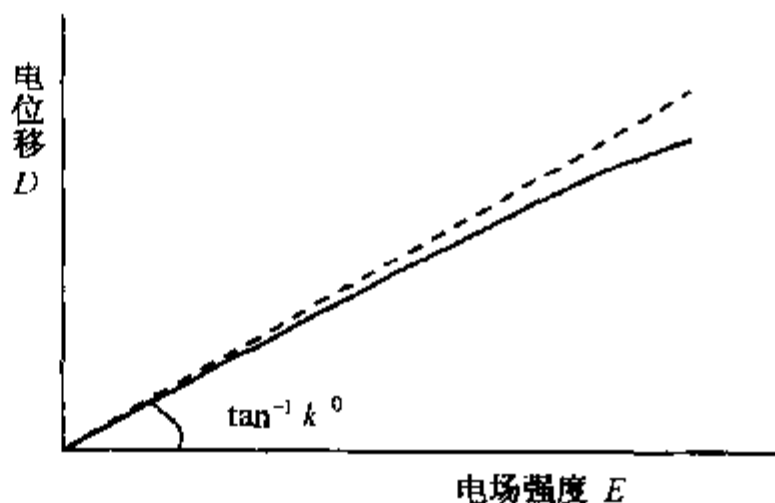


图 7.3 电光材料的电位移 D 与电场强度 E 的关系

该 $D-E$ 曲线的斜率就是电容率 κ , 表达式为

$$\kappa = dD/dE = \kappa^0 + 2\alpha E + 3\beta E^2 + \dots \quad (7-63)$$

一般电场下第二项及其它高次项的贡献很小, 但是, 在光频下小的电容率变化就会引起小的折射率变化, 这种变化可利用双折射效应和光干涉法而精确测出. 这种方法容易测出百万分之一的折射率差别, 对应于百万分之二的电容率差别.

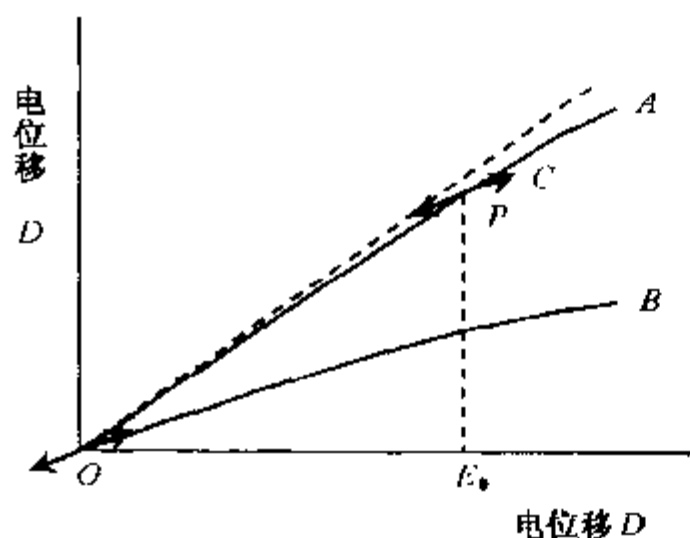


图 7.4 从电位移与电场强度曲线斜率看电容率与电场频率的关系

值得注意的是电容率与电场的频率有关. 当 D 平行于 E 的情形, 有如图 7.4 所示的关系曲线, 其中的曲线 A 代表电场缓慢变化时的 D 与 E 关系, 而曲线 B 为电场以光频变化时的两者关系. 当一束光波穿过晶体材料, 因光波而引起的振动采用经过原点的双箭头表示, 则折射率正比于曲线 B 在 P 点处斜率的平方根; 若施加一个静电场 E_0 , 使得静电作用下的 D 与 E 处于 P 点, 此时由通过晶体的光波引起的振动, 采用经过 P 点的双箭头 C 表示, 这种新的折射率会比曲线 A 在 P 点的斜率小. 因此, 电光效应是 C 点斜率随偏压电场 E_0 变化而改变的一个量度. 这在式 (7-63) 中没有简单给出, 原因在于偏压电场是静态的, 而在导数 dD/dE 中的电场却快速变化. 不过, 可把等于 κ/κ_0 的 n^2 的平方根写成在偏压电场 E_0 中的幕级数展开式, 则

$$n = n^0 + aE_0 + bE_0^2 + \dots \quad (7-64)$$

式中, a 和 b 分别是常数, 而 n^0 是 $E_0 = 0$ 时对应的折射率.

若晶体材料具有对称中心, 当电场 E_0 反向时, 折射率 n 应为相等, 此时

$$n = n^0 - aE_0 + bE_0^2 - \dots \quad (7-65)$$

要使式(7.64)与式(7.65)相等,则 E_0 的奇次项应为零,即 $a=0$,从而有

$$n = n^0 + bE_0^2 + \dots \quad (7-66)$$

当然,若材料不存在等价对称中心时,则 E_0 的奇次项系数不应该为零,即 $a \neq 0$,此时的 aE_0 项称为一级项,它使折射率发生一级变化($n - n^0$),而具有对称中心的材料和液体没有一级效应,仅有二级项和更高的偶次项,这类高级偶次效应称为 Kerr 效应.这类效应在中等电场下很小.

7.2.2 光弹效应

材料的电容率(Permittivity 或 Dielectric Constant)及其折射率,一般不仅是外加电场的函数,而且也是外加应力的函数.由应力引起折射率的改变称为光弹效应.若沿材料的轴向施加一个单轴应力 σ 和一个偏压电场 E_0 ,则沿此方向电场矢量的光波的折射率表达式为

$$n = n^0 + aE_0 + a'\sigma + bE_0^2 + b'\sigma^2 + b''E_0\sigma + \dots \quad (7-67)$$

式中, a, a', b, b', b'' 分别为常数.此时由于改变应力 σ 的方向,则材料从受拉伸变为受压缩,从而会改变折射率 n ,因此,具有中心对称的材料中 $a'\sigma$ 项也不能消去.所以像玻璃那样的各向同性材料尽管没有一级电光效应,但也呈现一级光弹效应.

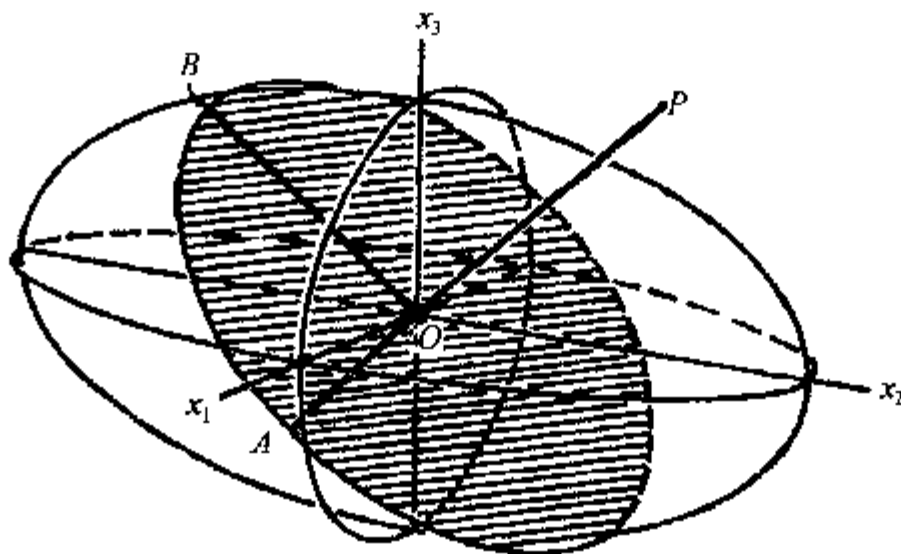


图 7.5 晶体材料的折射率椭球

一个晶体材料的折射率常用折射率椭球(Indicatrix)来表征,如图 7.5 所示,其表达式为

$$B_{ij}x_i x_j = 1 \quad (7-68)$$

式中, $B_{ij} = \kappa_0 \partial E_i / \partial D_j$. 可见,由电场和应力引起的折射率变化,就会反映在折射率椭球的形状、尺寸和取向的改变.这可用系数 B_{ij} 方便地表示出来.若仅考虑到电场和应力的一级项,则在外加电场 E_k 和应力 σ_{kl} 作用下, ΔB_{ij} 的变化可写成

$$\Delta B_{ij} = z_{ijk}E_k + \pi_{ijkl}\sigma_{kl} \quad (7-69)$$

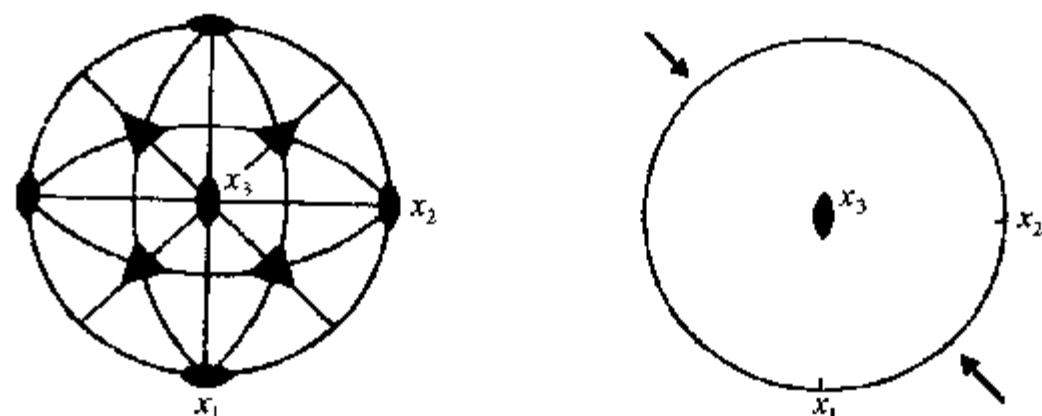
式中, z_{ijk} 是有关电光效应的三阶张量, 而 π_{ijkl} 是有关光弹效应的四阶张量, 这两种电光系数和光弹系数在 $\text{m}\cdot\text{kg}\cdot\text{s}$ 制中的数量极为

$$Z_{ijk} \sim 10^{-12} \text{m/V}$$

$$\pi_{ijkl} \sim 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$$

晶体材料在不允许有应变发生时的电光效应, 称为主效应或真效应; 而由压电性和光弹性引起的电光效应, 称为辅效应或伪效应. 处于自由状态的材料观测到的效应是主效应和辅效应之和.

晶体的对称性与电场或应力作用下折射率椭球存在下述规则: 外界作用下的晶体材料, 仅呈现无影响时对晶体共有和无晶体时对影响共有的对称元. 例如, 电场沿 23 类立方晶体[见图 7.6 (a)]的三重轴施加时, 该三重轴是电场与晶体共有的对称元, 因此, 在电场中晶体的光学性质会适合于三方晶体的 3 类, 即为单轴性的.



(a) 无电场或无应力的对称元

(b) 非受力和平行 [110] 单轴压力的对称元

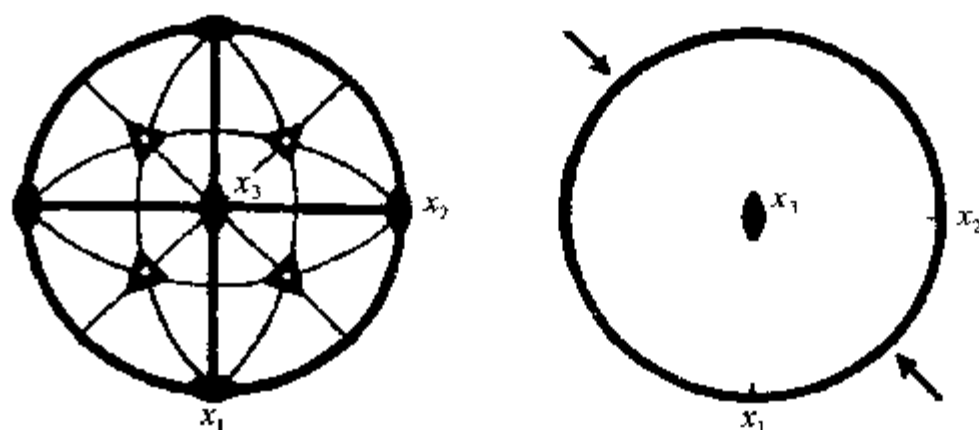
图 7.6 23 类立方晶体的极射图

由此可见, 施加一个平行于三重、四重或六重轴的单轴应力, 会形成具有平行于该应力光轴的光学单轴晶体. 另一方面, 沿二重轴或一个一般方向施加一个单轴应力, 会形成一个光学双轴晶体. 这种情形在施加电场于单轴应力时同样存在.

该规则的有趣例子为沿 [110] 方向有一个单轴压力的 23 类晶体, 图 7.6(a) 显示无应力晶体的对称元, 而图 7.6 (b) 表明无应力晶体与应力共有的惟一对称元, 就是沿 x_3 的一个二重轴, 因此 x_3 是该折射率椭球的一个主轴, 不过处于 x_1x_2 平面的其它轴与应力方向不存在特殊关系. 这种结果也适用于 $m3$ 类晶体 (图 7.7). 不过, 对于有更多对称性的 $\bar{4}3m$, 432 和 $m3m$ 类立方晶体, [110] 方向是一个二重轴或是处在一个对称平面上, 因此, 若这类晶体沿 [110] 方向压缩时, 折射率椭球的一个轴会平行于该应力轴.

由于 $B_{ij} = B_{ji}$, 则对于所有 E_k 和 σ_{kl} , 有 $\Delta B_{ij} = \Delta B_{ji}$, 从而有

$$z_{ijk} = z_{jik} \quad (7-70)$$



(a) 无电场或无应力的对称元 (b) 非受力和平行[110]单轴压力的对称元

图 7.7 m_3 类立方晶体的极射图

这种关系使得独立系数 z_{ijk} 的数目从 27 个减少到 18 个,从而可采用下标简写法,即

$$\begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{31} \\ B_{12} & B_{22} & B_{23} \\ B_{31} & B_{23} & B_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} B_1 & B_6 & B_5 \\ B_6 & B_2 & B_4 \\ B_5 & B_4 & B_3 \end{bmatrix} \quad (7-71)$$

相应地,电光效应可表达为

$$\Delta B_i = z_{ij} E_j \quad (7-72)$$

式中, $i = 1, 2, \dots, 6$, 而 $j = 1, 2, 3$.

对于光弹系数,由于对所有 E_k 和 σ_{kl} 有 $\Delta B_{ij} = \Delta B_{ji}$, 则有

$$\pi_{ijkl} = \pi_{jikl} \quad (7-73)$$

又因 $\sigma_{kl} = \sigma_{lk}$, 则有

$$\pi_{ijkl} = \pi_{ijlk} \quad (7-74)$$

上述两式使得光弹系数的独立系数,从 $3^4 = 81$ 个减少到 36 个,从而有

$$\Delta B_m = \pi_{mn} \sigma_n \quad (7-75)$$

式中, $m, n = 1, 2, \dots, 6$.

7.3 功能转换材料

7.3.1 压电材料

1880 年 P. Curie 和 J. Curie 兄弟发现:当对 α 石英晶体在某些特定方向上加力时,在力方向的垂直平面上出现正、负束缚电荷,这种现象称为压电效应.压电晶体产生压电效应的机理可用图 7.8 说明:图(a)表示晶体中的质点在某方向上的投影,此时晶体不受外力作用,正负电荷的重心重合,整个晶体的总电矩为零,晶体表

面的电荷也为零;图(b),(c)分别为受压缩力与拉伸力的情况,这两种受力情况所引起晶体表面带电的符号正好相反.反之,如将一块压电晶体置于外电场中,由于电场的作用也会引起晶体的极化.正、负电荷重心的位移将导致晶体形变,这种现象称为逆压电效应.

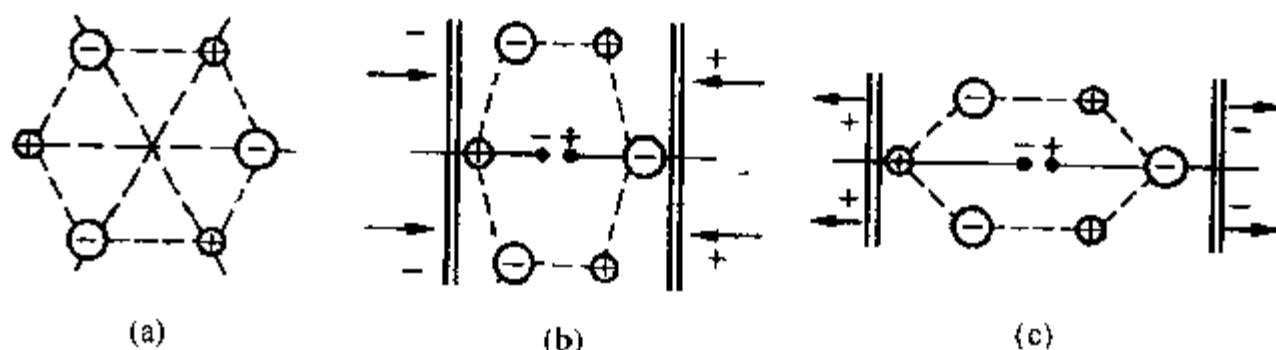


图 7.8 压电材料产生压电效应的机理

陶瓷是由许多小晶粒构成的多晶体,这些小晶粒通常是无规则地排列,使陶瓷为各向同性材料,一般不显示压电效应.但经电场作用后的铁电陶瓷可以具有压电性,构成铁电陶瓷的晶体结构不具有对称中心,存在着与其它晶轴不同的极化轴,正负电荷中心不重合,有自发极化 P_s 存在.这一极化强度可以随外加电场转向,在外电场去除之后,还能保持着一定值——剩余极化 P_r . 利用铁电材料晶体结构中这种特性,可以对烧成后的铁电陶瓷在一定条件下(温度和时间),用强直流电场处理,使之在沿电场方向显示出一定的净极化强度,这一过程称为人工极化过程.经过这种极化处理后,烧结的铁电陶瓷将由各向同性变成各向异性,并因此具有压电效应.

通常压电参数测量用的样品或实际应用的压电器件,主要利用压电晶片的谐振效应.当向一个具有一定取向和形状制成的有电极的压电晶片输入电信号,其频率与晶片的机械谐振频率 f_r 一致时,会使晶片由于逆压电效应而产生机械谐振,这种晶片称为电振子.压电振子谐振时,要产生内耗,造成机械损耗.反映这种损耗程度的参数称为机械品质因子 Q_m , 定义为 $Q_m = \frac{2\pi W}{\Delta W_m}$, 其中 W_m 为每振动周期内单位体积的机械能; Q_m 的大小与振动模式有关.

机电耦合系数综合反映了压电材料的性质,是实际工作中用得最多的参数.其定义为

$$k^2 = \frac{\text{通过逆压电效应转换的机械能}}{\text{输入的电能}} \quad (7-76)$$

或

$$k^2 = \frac{\text{通过正压电效应转换的电能}}{\text{输入的机械能}} \quad (7-77)$$

由于压电振子储入的机械能与振子形状和振动模式有关,不同振动模式的机电耦合系数可根据条件推出具体表达式.

压电材料中研究得比较早的是石英晶体,它的机电性能稳定,没有内耗,它在频率稳定器、扩音器、电话、钟表等领域里都有广泛应用.此外,酒石酸钾钠、磷酸二氢铵、钽酸锂、铌酸锂、碘酸锂等晶体也都是比较好的压电晶体材料.其中,使用最多的是铌酸锂(LiNbO_3),它属畸变的钙钛矿结构,密度为 4.64 g/cm^3 ,熔点为 1253°C .其单晶体是在溶体中用引上法生长的,刚生长出来的晶体是多电畴的,为使其单畴化,要加热到居里点(1210°C)附近并通以直流电. LiNbO_3 单晶机电耦合系数大,传输损耗小,具有优良的压电性能.

近年来,压电半导体用在微声技术上作为制造换能器的研究发展很快,主要有 CdS , CdSe , ZnO , ZnS , ZnTe , CdTe 等 $\text{II}_B\text{-VI}_B$ 族化合物及 GaAs , GaSb , InSb , InAs , InSb , AlN 等 $\text{III}_A\text{-V}_A$ 族化合物.这些化合物大都属于闪锌矿或纤锌矿的晶体结构.目前,在微声技术上用得最多的是 CdS , CdSe 和 ZnO .

压电晶体作为体材料已在机电转换和声学延迟方面广泛使用,为了使它们能用于高频及有更广泛的用途,需制成压电薄膜,现已制备出铌酸锂、锆钛酸铅及半导体压电薄膜.

钛酸钡(BaTiO_3)是第一个被发现可以制成陶瓷的铁电体,其熔点为 1618°C .室温下为铁电体,呈四方结构晶型,在 120°C 时转变为立方晶相,此时铁电性消失.在 1460°C 以上转变为六角非铁电相.除了室温下的四方铁电相外,钛酸钡还有两个铁电相,即 $0\sim -90^\circ\text{C}$ 的斜方铁电相和 -90°C 以下的三方铁电相.钛酸钡四方、斜方和三方铁电相的极化轴分别为沿原立方相的一条边、面对角线和体对角线方向.

钛酸钡在室温下为四方结构,因此其大部分性能都与结构上的四方性密切相关,轴比(c/a)为 1.01,即表明极化轴(c 轴)比非极化轴长 1%.实验表明,极化过程不能使所有的晶粒极化方向完全一致取向.单晶的自发极化值达 $26\mu\text{C/cm}^2$,而极化良好的陶瓷的剩余极化仅为 $8\mu\text{C/cm}^2$.

钛酸钡单晶的电容率各向异性显著,沿极化轴方向的电容率比垂直于极化轴方向小得多,但极化陶瓷的各向异性比单晶小得多,陶瓷的电容率与晶粒大小和密度有关.

钛酸铅(PbTiO_3)是一种典型的钙钛矿结构铁电体,其晶格结构与钛酸钡相似,室温下为四方相,轴比(c/a)高达 1.063.因此其性能的各向异性非常显著.在 490°C 时晶格转变为立方相才失去铁电性.因此钛酸铅是一种居里温度较高的铁电材料,它的熔融温度为 1285°C .

钛酸铅晶体结构的各向异性大,矫顽电场又高,因此对致密的纯钛酸铅陶瓷很难获得优良的压电性能.

钛酸铅陶瓷制备中的改性主要是通过添加物改善其工艺性能,以便获得电阻率较高又不开裂的致密陶瓷体.其中比较成功的途径是加入高价离子置换 Pb^{2+} 或 Ti^{4+} ,在晶格中生成 A 缺位.例如,以 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 置换一部分 PbTiO_3 时,其轴比 (c/a) 将逐渐减小,有利于得到完整的陶瓷材料.在这类钛酸铅陶瓷的组成中再加入一定量的 Mn^{4+} , Sm^{3+} , Y^{3+} , Ce^{3+} 等杂质离子,可以得到电容率低、耦合系数各向异性大、机械品质因子高的压电陶瓷.由于钛酸铅陶瓷的电容率低,机械品质因数高,适合于高频和高温下应用.

锆钛酸铅压电陶瓷是由锆酸铅和钛酸铅构成的固熔体压电陶瓷材料.锆酸铅 (PbZrO_3) 也是一种具有钙钛矿结构的化合物,但在室温下却是斜方反铁电体.对锆钛酸铅固溶体压电陶瓷的改性,主要途径是在化学组成上作适当地变化,即离子置换形成固溶体或添加少量杂质,以获得所要求的电学性能和压电性能.

压电材料的一项重要应用是水声换能器.压电材料水声换能器是利用正、逆压电效应以发射声波或接收声波来完成水下观察、通信和探测工作.

压电材料在超声技术中的应用十分广泛.其中有利用压电材料的逆压电效应,在高驱动电场下产生高强度超声波,并以此作为动力应用在如超声清洗、超声乳化、超声焊接、超声打孔、超声粉碎、超声分散等装置上的机电换能器等方面.压电材料作超声换能器,具有结构简单、使用方便、灵敏度高、选择性好、易与电源匹配、耐振动冲击、稳定性良好及小型轻便等优点.

利用压电材料的正压电效应,可将机械能转换成电能,它产生的电压很高,因此高电压发生器是压电材料最早开拓的应用之一.其中应用较多的有:压电点火器、引燃引爆装置、压电开关和小型电源等.

压电材料以其优良的机电性能、高的化学稳定性制成电声器件,如拾音器、扬声器、蜂鸣器等.另外,压电材料还可应用在压力计、计数器等仪表中.

7.3.2 热释电材料

同压电效应类似,有些晶体可以因温度变化而引起晶体有表面电荷,这一现象称为热释电效应.

热释电效应最早发现于电气石中: $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{B}_3\text{Al}_6\text{Si}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{31}$, 属三方晶系,具有唯一的三重旋转轴.将等量的硫磺粉末(黄色的)和氧化铅粉末(红色的)混合后,用丝质筛子筛洒加热后的电气石晶体上,由于筛孔的摩擦作用,使得氧化铅带正电,硫磺带负电,它们将分别覆盖于电气石沿 3 次轴方向的两端.这表明电气石晶体在加热时,在 3 次轴方向的两端产生了数量相等、符号相反的表面电荷,如图 7.9 所示.

热释电效应是指某些晶体受温度变化影响时,由于自发极化的相应变化而在晶体的一定方向上产生表面电荷,其数学表达式如下:

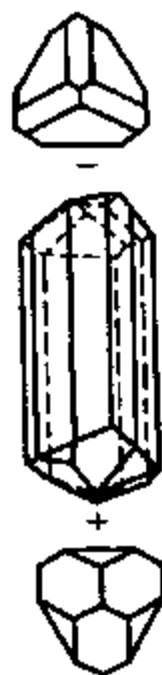


图 7.9 电气石晶体的热电效应

$$\Delta P_s = p \Delta T \quad (7-78)$$

式中, P_s 为自发极化强度, p 为热释电系数, T 为温度.

由此可见, 晶体中存在热释电效应的前提是具有自发极化, 即在晶体结构的某些方向存在固有电矩, 因此, 具有对称中心的晶体将不可能具有热释电效应, 这一点与压电晶体一致. 但是, 压电晶体不一定都具有自发极化, 因为压电效应反映的是晶体电量与机械应力之间的关系, 机械应力沿一定方向作用, 引起正负电荷中心的相对位移. 一般说来, 这种电荷中心的相对位移, 在不具中心对称的压电晶体的不同的方向将不相等, 因此引起晶体总电荷变化, 产生压电效应. 对热释电效应, 晶体的电荷变化来自于晶体的温度变化, 与机械应力不同, 物体均匀受热时所引起的膨胀在各个方向是同时发生的, 并在相互对称的方向上必定具有相等的膨胀系数, 因此这些方向上所引起的正负电荷中心的相对位移也相等. 故一般的压电晶体, 即使在某一方面上电矩会有一定变化, 但总的正负电荷中心并没有发生相对位移, 因而不会有热释电效应. 只有晶体的

结构中存在与极轴不相同的唯一极轴(极化轴)时, 才有可能因热膨胀而引起总电矩的变化, 即出现热释电效应. 由此可见, 压电晶体不一定具备热释电效应, 但热释电晶体中一定存在压电效应.

热释电效应的发现已有两三个世纪, 但直到 1938 年才首先用作红外探测器. 60 年代以来, 由于激光、红外技术的迅速发展, 热释电晶体材料及器件的应用研究十分活跃. 目前, 热释电晶体已广泛用于红外光谱仪、红外遥感以及热辐射探测器, 它可以作为红外激光的一种较理想的探测器.

用热释电晶体作红外探测器的工作原理, 如图 7.10 所示. 当红外热辐射照到晶片上, 其温度变化率 $\frac{dT}{dt}$ 将使垂直于热电轴方向的晶体

单位表面的电荷发生变化: $\frac{dQ}{dt} = \frac{dP}{dt}$, 其中, Q

为晶体表面的电荷面密度, P 为自发极化强度. 设两极板面积为 A , 负载电阻为 R , 则热释电电压 ΔV 为

$$\Delta V = AR \left(\frac{dQ}{dt} \right) = AR \frac{dP}{dt} = AR \left(\frac{dP}{dT} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right) = AR p_i \frac{dT}{dt} \quad (7-79)$$

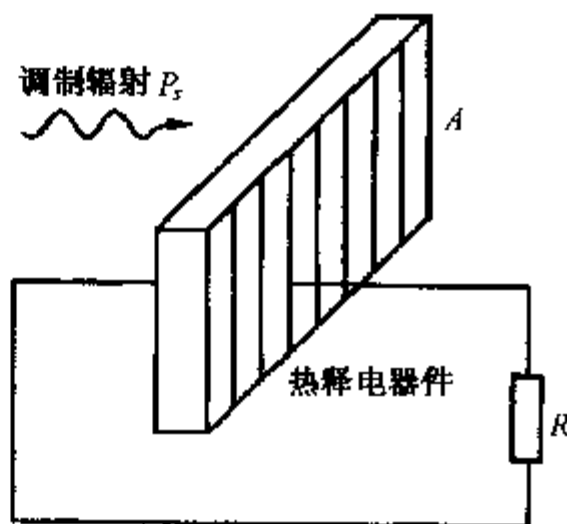


图 7.10 热释电晶体的红外探测原理

式中, $p_t = \frac{dP}{dT}$ 为晶体热释电系数.

上式说明, 热释电晶体两极板输出的信号电压 ΔV 与红外辐射的温度变化率 $\frac{dT}{dt}$ 成正比. 通过测量信号电压的变化实现了对远距离热辐射目标温度变化率的测量. 这种测量不需要使热释电晶体同热辐射源达到温度平衡, 从而实现对远距离的热目标的探测成为可能.

用作热电红外探测器晶体的主要性能参数是热释电系数. 此外, 还要求晶体对红外辐射具有吸收大、热容量小、电容率小、介电损耗 $\tan\delta$ 小、比重小、易加工成薄片等性能. 目前热释电晶体材料主要有硫酸三甘肽(TGS)、铌酸锶钡(SBN)、钽酸锂(LiTaO_3)、钛酸铅(PbTiO_3)等. 热释电材料的一些主要参数见表 7.3.

表 7.3 热释电材料的参数

材 料	热释电系数 $\text{C}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K})$	相对电容率	密 度 ($\times 10^3 \text{ kg/m}^3$)
硫酸三甘肽 TGS	$(2 \sim 3.5) \times 10^{-4}$	25 ~ 50	1.69
铌酸锶钡 ($\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$)	-5.5×10^{-4}	~500	4.64
LiNbO_3	4×10^{-5}	$75(\epsilon_{33}/\epsilon_0)$	
LiTaO_3	6×10^{-5}	$44(\epsilon_{33}/\epsilon_0)$	7.45
电气石	4×10^{-6}	75	3.1

热释电晶体除作探测器外, 还可用于非接触测温、火车热轴探测、森林防火和无损探伤等方面.

在 32 种晶体对称类型中, 有 10 种具有极化轴, 这 10 种晶体具有热释电效应. 这些热释电晶体又可以分为两类, 其一是具有自发极化, 但自发极化不能被外电场所转向的晶体, 如电气石、 CaS , CaSe , ZnO 等, 通常称它们为热释电晶体; 另一类是自发极化可以被外电场所转向的晶体, 即铁电晶体, 如 LiNbO_3 , LiTaO_3 , PbTiO_3 , BaTiO_3 等. 这些铁电晶体中的大多数可制成多晶陶瓷体, 并具有剩余极化, 就像单晶体一样显现热释电效应. 加上陶瓷多晶体的制备简单、易于加工、成本低、性能易于改性, 已成为一类很有前途的热释电材料.

钛酸铅陶瓷是一种很有希望的热释电材料. PbTiO_3 的电容率比其它铁电陶瓷小, 热释电系数大, 近于 $6 \times 10^{-8} \text{ C}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K})$, 密度较高, 全面衡量其性能, 优于铌酸锶钡晶体, 居里温度高 (490°C), 抗辐射性能好, 在使用范围内 ($-20 \sim +60^\circ\text{C}$), 可使元件本身输出电压不变, 作为探测器, 它不需要保持恒温, 这一点非

常方便. 工艺上, 可采用热压烧结的陶瓷工艺, 切成薄片之后, 经人工极化, 再切割研磨不会影响极化状态.

透明铁电陶瓷(如 PLZT)在热释电探测器方面也是有用的材料. 它的居里温度高, 热释电系数也很高, 且随 La 的添加量增加, 热释电系数上升, 除了某些组成的铌酸锶钡外, PLZT 的热释电系数比其它材料高, 但其电容率和介质损耗也较大, 这对热释电电压灵敏度不利.

许多热释电材料的热释电系数和电容率的比值(P/ϵ)几乎是一个常数, 因此难以得到大的热释电系数, 较小电容率的材料. 然而, $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ 固溶体系靠近 PbZrO_3 一侧($\text{Zr/Ti} > 85/15$)的铁电-铁电相变材料是个例外, 它在低温铁电相转变为高温铁电相时, 自发极化发生突变, ΔP_s 约为 $0.5 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$, 热释电系数达 $6 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2 \cdot \text{K}$, 相对电容率为 200 ~ 500, 且相变前后几乎不变等特点, 适于作为热释电材料.

7.3.3 光电材料

材料在受到光照后, 往往会引发其某些电性质的变化. 这一现象称为光电效应. 光电效应主要有光电导效应、光生伏特效应和光电子发射效应三种.

材料在受到光照射作用时, 其电导率产生变化的现象, 称为光电导效应. 这种效应的产生, 来自于材料因吸收光子后, 其中的载流子浓度发生了改变. 光子的能量 $h\nu$ 若大于半导体的禁带宽度 E_g , 则价电子将被激发至导带 E_c , 出现附加的电子-空穴对, 从而使电导率增大, 这种情况属于本征光电导; 若光照仅激发禁带中杂质能级上的电子或空穴而改变其电导率, 则称为杂质光电导. 本征光电导用于检测可见光和近红外辐射, 杂质光电导用来检测中红外和远红外辐射.

如果光照射到半导体的 p-n 结上, 则在 p-n 结两端会出现电势差, p 区为正极, n 区为负极. 这一电势差可以用高内阻的电压表测量出来, 这种效应称为光生伏特效应. 其原理为: 当半导体材料形成 p-n 结时, 由于载流子存在浓度差, n 区的电子向 p 区扩散, 而 p 区的空穴向 n 区扩散, 结果在 p-n 结附近, p 区一侧出现了负电荷区, 而 n 区一侧出现了正电荷区, 统称为空间电荷区. 空间电荷的存在形成了一个自建电场, 电场方向由 n 区指向 p 区. 虽然自建电场分别阻止电子由 n 区向 p 区、空穴由 p 区向 n 区进一步扩散, 但它却能推动 n 区空穴和 p 区电子分别向对方运动. 当光子入射到 p-n 结时, 若光子能量 $h\nu > E_g$, 在 p-n 结附近激发出电子空穴对. 在自建电场的作用下, n 区的光生空穴被拉向 p 区, p 区的光生电子被拉向 n 区, 结果 n 区积累了负电荷, p 区积累了正电荷, 从而产生光生电动势. 若将外电路接通, 则有电流由 p 区流经外电路至 n 区, 这种效应就是光生伏特效应. 利用光生伏特效应原理不仅可以制作探测光信号的光电转换元件, 还可以制造光电池——太阳能电池.

当金属或半导体受到光照射时,其表面和体内的电子因吸收光子能量而被激发,如果被激发的电子具有足够的能量,足以克服表面势垒而从表面离开,就会产生光电子发射效应.如果光子的频率小于某一 γ_{\min} 值,即使增加光的强度,也不能产生光电子发射.一个光子与其所能引致的发射光电子数之比,称为量子效应 η ,实用材料的 η 值为 0.1~0.2.利用光电发射效应可制成光电发射管.

评价光电导特性的因子是光电导增益 G ,它定义为每秒产生的电子-空穴对总数 F 与每秒通过电极间的载流子(电子和空穴)数之比:

$$G = \left(\frac{\Delta I}{e} \right) \left(\frac{1}{F} \right) = (\tau_n \mu_n + \tau_p \mu_p) V / L^2 \quad (7-80)$$

式中, τ_n, τ_p 为电子和空穴的寿命, μ_n, μ_p 为电子和空穴的迁移率, L 为半导体样品电极间距离, V 为外加电压.因为 $\tau_n \mu_n \gg \tau_p \mu_p$,所以上式成为

$$G = \frac{\tau_n \mu_n V}{L^2} \quad (7-81)$$

由此看出,欲使 G 大,可选用载流子寿命长、迁移率大的半导体材料为光电导材料.主要的光电导材料见表 7.4.光电导材料可以制成光电导摄像管等.

表 7.4 光电导材料的禁带宽度和迁移率

物 质	$E_g(\text{eV})$	$\mu_n(\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$
CdS	2.38	300
CdSe	1.74	600
CdTe	1.52	1200
ZnSe	2.71	580
HgSe	0.15	18000
HgTe	0.30	32000
PbS	1.37	600
PbSe	1.27	1200
PbTe	1.27	2100
InP	1.35	6460
InAs	1.36	33000
InSb	1.18	80000
GaAs	1.48	8500
GaSb	1.70	7700
Ge	1.66	4000
Si	1.11	1880

在光电池性能的研究中,发现产生光电流 I_{ϕ} 的大小与半导体的有关特性,特别是禁带宽度有关. 为寻找效率较高的光电转换材料,首先从选择具有合适禁带宽度的材料开始. 对于不同禁带宽度的半导体,只能吸收一部分波长的辐射能量以产生电子空穴对. 以太阳辐射为例,材料的禁带宽度 E_g 愈小,太阳光谱的可利用部分愈大,同时在太阳光谱峰值附近被浪费的能量也越大. 只有选择具有合适 E_g 值的材料,才能更有效地利用太阳光谱,研究表明 E_g 在 $0.9 \sim 1.5$ eV 范围内效果较好. 硅的 E_g 为 1.07 eV,是太阳能电池较理想的材料. 另外,比较好的薄膜太阳能电池有硫化镉、碲化镉和砷化镓.

目前使用的太阳能电池仍只限于单晶材料和薄膜材料. 单晶成本高;薄膜工艺复杂,效率不高,质量不稳;因此人们探索使用工艺简单的陶瓷材料制造太阳能电池. 近年,硫化镉陶瓷太阳能电池发展很快,它制备简单,成本低,充分利用光生伏特效应,缺点是稳定性差.

7.3.4 热电材料

在用不同种导体构成的闭合电路中,若使其结合部出现温度差,则在此闭合电路中将有热电流流过,或产生热电势,此现象称为热电效应. 一般说来,金属的热电效应较弱,可用于制作宽温测量的热电偶. 而半导体热电材料,因其热电效应显著,所以被用于热电发电或电子致冷. 此外,还可作为高灵敏度温敏元件. 热电效应有泽贝克效应、珀尔帖效应、汤姆孙效应三种,见图 7.11.

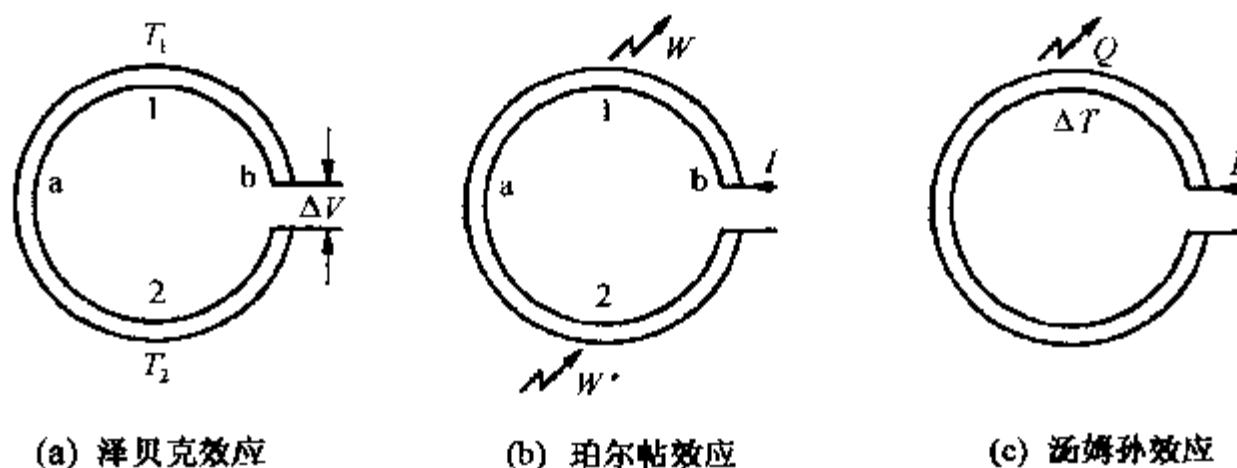


图 7.11 热电效应的示意图

当由两种不同的导体 a 和 b 构成的电路开路时,若其接点 1 和 2 分别保持在不同的温度 T_1 (低温)和 T_2 (高温)下,则回路内产生热电势,此现象称为泽贝克效应,其感应电势 ΔV 正比于接点温度 T_1 与 T_2 之差 ΔT ($\Delta T = T_2 - T_1$),即

$$\Delta V = \alpha(T) \cdot \Delta T \quad (7-82)$$

式中,比例系数 $\alpha(T)$ 称为热电能或泽贝克系数,单位为 $\mu V/K$.

若在两种不同的导体 a 和 b 构成的闭合电路中流过电流 I , 则在两个接点的一个接点处(例如接点 1)产生热量 W , 而在另一接点处(接点 2)吸收热量 W' , 此现象称为珀尔帖效应. 此时有 $W = -W'$, 产生的热量正比于流过回路的电流, 即

$$W = \pi_{ab} I \quad (7-83)$$

比例系数 π_{ab} 称为珀尔帖系数, 单位 V, 其大小取决于所用的两种导体的种类和环境温度. 它与泽贝克系数 $\alpha(T)$ 之间有如下关系:

$$\pi_{ab} = \alpha(T) \cdot T \quad (7-84)$$

式中, T 为环境绝对温度.

由于利用珀尔帖效应无需大型冷冻设备和冷凝塔就可实现降温, 所以利用此效应的电子冷冻装置特别适合于使狭窄场所保持低温以及控制半导体激光器的温度等.

在温度随位置不同而不同的导体(具有温度梯度为 $\partial T / \partial x$ 的导体)中, 流过电流 I 而产生热的现象称为汤姆孙效应. 在每单位长度上, 每秒产生的热量 $\partial Q / \partial x$ 正比于 $\partial T / \partial x$ 和 I , 即

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = \tau(T) \cdot I \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \quad (7-85)$$

式中, 比例系数 $\tau(T)$ 称为汤姆孙系数, 单位为 V/K.

泽贝克于 1812 年发现了热能转换为电能的泽贝克效应. 而电能转换为热能的珀尔帖效应是珀尔帖于 1834 年发现的, 它是泽贝克效应的逆效应. 汤姆孙效应是汤姆孙于 1856 年发现的, 它与珀尔帖效应相似, 但只是同一种金属的效应. 表 7.5 给出三种热电效应的比较.

表 7.5 三种热电效应的比较

效 应		材 料	加温情况	外电源	所呈现的效应
泽贝克	金属	两种不同金属	两种不同的金属环,两端保持不同温度	无	接触端产生热电势
	半导体	两种半导体	两端保持不同温度	无	两端间产生热电势
泊尔帖	金属	两种不同金属	整体为某温度	加	接触处产生焦耳热以外的吸、发热
	半导体	金属与半导体	整体为某温度	加	接触处产生焦耳热以外的吸、发热
汤姆孙	金属	两条相同金属丝	两条金属丝各保持不同温度	加	温度转折处吸热或发热
	半导体	同种半导体	两端保持在不同温度	加	整体发热(温度升高)或冷却

合金热电材料是最重要的热电材料. 其最广泛的应用是测量温度, 这时材料均被制成热电偶. 不同金属的组合, 适用于不同的温度范围, 铜-康铜(60% Cu + 40%

Ni), 适合于 $-200 \sim 400^{\circ}\text{C}$; 镍铬-镍铝(90% Ni + 10% Cr-95% Ni + 5% Al), 适合于 $0 \sim 1000^{\circ}\text{C}$; 铂铑(Pt-13% Rh)使用温度高达 1500°C ; 而金铁(Au + 0.03% Fe)则用于低温和超低温测量。

另一类研究较多的合金热电材料是碲化铋(Bi_2Te_3)、硒化铋(Bi_2Se_3)和碲化锑(Sb_2Te_3), 它们在致冷和低温温差发电方面的应用引人注目。尽管其效率低, 但体积小、结构简单, 适用于小型设备。

碲化铅是研究较多的半导体, 它的泽贝克系数随掺杂量、温度的变化而变化, 并存在一个极值。研究表明, 要想得到温差器件的最佳性能, 必须从冷接头到热接头渐次增加掺杂浓度。

一些氧化物、碳化物、氮化物、硼化物和硅化物有可能用于热电转换, 其中硅化物较好, 泽贝克系数较高, 如 MnSi_2 , CrSi_2 的泽贝克系数分别为 180, 120, 且工作温度也高。

热电材料中应用最多的一个方面是温差发电。温差发电与其它发电方式相比, 效率低、成本高; 然而在一些场合其它能源无法使用时, 它便成为独一无二的发电方式, 如在高山上, 南极、空间及月球上工作的大功率能源, 就必须采用它。

7.3.5 电光材料

材料的光学特性受电场影响而发生变化的现象统称为电光效应, 其中物质的折射率受电场影响而发生改变的电光效应分为泡克耳斯效应和克尔效应。

其中, 折射率的变化与电场强度有直线关系称为泡克耳斯(Pockels)效应:

$$\Delta n = n - n_0 = aE \quad (7-86)$$

如果折射率的变化与电场平方有直线关系则称克尔(Kerr)效应:

$$\Delta n = n - n_0 = bE^2 \quad (7-87)$$

它与泡克耳斯效应的差别除表现在电场与物质折射率的变化成二次方关系外, 还表现在所用的材料不是压电晶体, 而是各向同性物质(有时是液体)。即在与入射光垂直的方向上加高电压, 各向同性体便呈现出双折射特性。这时, 一束入射光变成两束出射光, 这种现象为电光克尔效应。

电光材料大部分是晶体, 它们最重要的用途是用于制造光调制元件及用于光偏转、可变谐振滤波和电场的测定等方面。

电光材料要求质量较高, 它要求在使用波长范围内对光的吸收和散射要小, 而折射率随温度的变化不能太大。同时, 电光系数、折射率和电阻率要大, 介电损耗角要小, 能满足上述要求的理想电光晶体不是很多。电光晶体从结构上可分为五类, 见表 7.6。

陶瓷是将金属氧化物为主的粉末置于高温下烧结而成的, 它的显微结构由细小的晶粒所构成, 由于晶界的光散射, 一般是接近于白色的不透明体。但近年来由

表 7.6 主要电光晶体及其性质

晶体种类		居里点(K)	折射率 n_o	电容率	半波电压
KDP 型晶体	KH_2PO_4	123	1.51	21	7650
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	148	1.53	15	9600
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$	216	—	14	13000
立方钙钛矿型晶体	BaTiO_3	393	2.40		310
	$\text{Pb}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$	265	2.56	$\sim 10^4$	~ 1250
	SrTiO_3	33	2.38	—	—
铁电性钙钛矿型晶体	$\text{Kta}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$	~ 283	2.318	—	~ 90
	LiTaO_3	933	2.176	—	2840
	LiNbO_3	1483	2.286	$\epsilon_a = 98 \quad \epsilon_c = 51.5$	2940
闪锌矿型晶体	ZnS	—	2.36	8.3	10400
	GaAs	—	3.60	11.2	~ 5600
	CuCl	—	2.00	7.5	6200
钨青铜型晶体	$\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_5$	333	2.31	6500	37
	$\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	693	2.28	100	330
	$\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	833	2.37	51	1720

于陶瓷制造工艺的发展,出现了热压法、微细粉末精制法等,可制成更致密的陶瓷,其代表是 PLZT 陶瓷. PLZT 是用 La 置换 PbTiO_3 - PbZrO_3 中部分 Pb 的固溶体,其组成为: $(\text{Pb}_{1-x}\text{La})_x(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$. 由于 PLZrO_3 既有铁电性,对可见光和红外光又是透明的,所以呈现电光效应. PLZT 陶瓷的电光常数比电光晶体的约大一个数量级. PLZT 陶瓷材料可通过控制材料组成,自由地调整其电光性质. 由于陶瓷材料很容易制成任意形状和大小的元件,故适合于大量生产和加工,与电光晶体相比,价格便宜,是一种性能优良的材料.

电光效应最重要的应用是作电光快门,图 7.12 是电光快门的示意图. 从光源发出的自然光通过起偏片变成纵向振动的平面偏振光,如果电光晶体没有受外电场作用,这束偏振光通过晶体时将不发生振动方向的偏转,即仍是纵向振动的平面偏振光. 但检偏片只允许水平振动的偏振光通过,纵向振动的偏振光不能通过,因而此时没有光输出,相当于快门关闭. 如果在电光晶体上施加一个电压,由于电光效应使光的振动方向发生偏转,于是就有光输出. 随着施加电压大小的改变,光输出的大小也在变化. 当所加电压调到某一电压值使光振动方向偏转到水平方向时,光输出达到最大,相当于快门全部打开. 这个电压称为半波电压. 这是因为晶体上施加的电压为半波电压时,纵向振动的平面偏振光通过晶体后,变成了水平振动的

平面偏振光,从而顺利地通过检偏片成为输出光.由此可见,电光晶体在这里起着光开关的作用,而打开这个开关的则是半波电压.

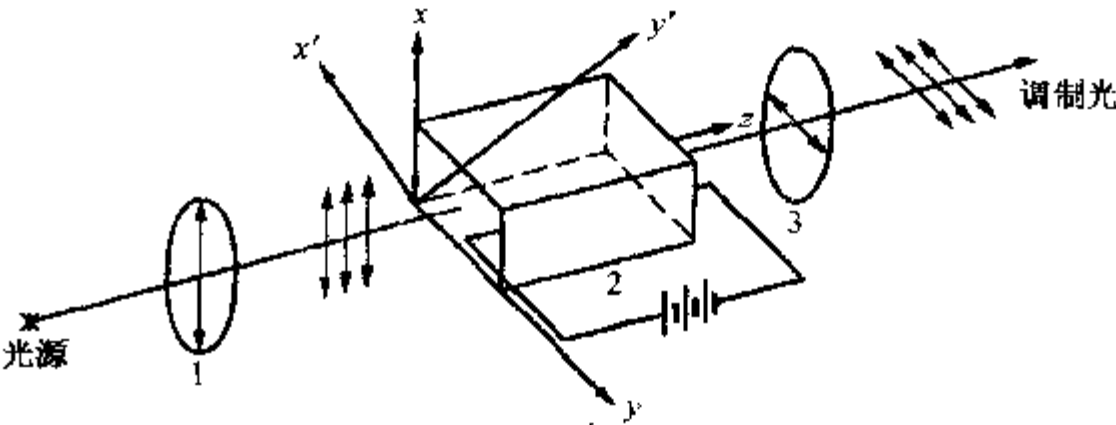
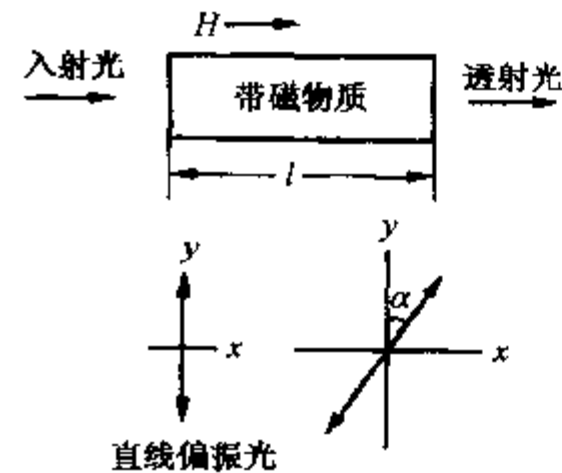


图 7.12 电光快门的示意图

电光快门在激光技术中的重要应用是作为激光器的 Q 开关,在激光通信、激光显示、激光雷达以及高速摄影中,Q 开关都有重要的应用.

7.3.6 磁光材料

置于磁场中的物体,受磁场影响后其光学特性发生变化的现象称为磁光效应.磁光效应有磁光法拉第效应和磁光克尔效应等.



1846 年法拉第发现平面偏振光(直线偏振光)通过带磁性的物体时,其偏振光面将发生偏转,这种现象称为磁光法拉第效应.见图 7.13. 法拉第偏转角 θ 与磁场强度 H 及偏振光所通过带磁物体的长度 L 之间存在如下关系

$$\theta = V_e LH \tag{7-88}$$

式中, V_e 称为维尔德常数.一般材料的 V_e 较小,如果 V_e 高,则是非常有用的磁光材料.

法拉第效应产生的过程是:当平面偏振光在带磁物体中通过时,被分解成左旋圆偏振光和右旋圆偏振光,由于磁场的作用,左、右旋两圆偏振光的传播速度各异.于是,从带磁物体端面出射的合成偏振光产生了偏转.

克尔发现照射到强电磁铁极面上的直线偏振光反射时,其偏振面偏转角度随磁场强度而变化,这种现象称为磁光克尔效应,如图 7.14 所示.

法拉第效应与克尔效应虽同是磁与光之间的物理效应,但二者的用法不同,当实验光对磁光敏感功能材料具有较好的穿透特性时,可应用法拉第效应制成敏感元器件;当实验光不能穿透所用磁光材料,而只能在材料表面反射时,则只能设法

利用磁光克尔效应制成相应的敏感元件。

一般说来,任何物质都具有程度不同的吸光特性,用光谱仪测量其透射光及反射光,便可求出该物质吸收的光的波长.用图 7.15 的实验方法,在将冷却气体吹向试样的同时,从一侧入射实验光,若无外磁场作用,其光吸收特性曲线形状简单(图 7.16).当在入射光垂直方向上外加磁场 B 时,发现试样的吸收系数呈振荡变化,此现象为振荡性磁光效应.图 7.17 为锗的光吸收系数比随入射光频率振荡性变化的情形,图中纵坐标是有外磁场时的吸收系数与无外磁场时的吸收系数之比.

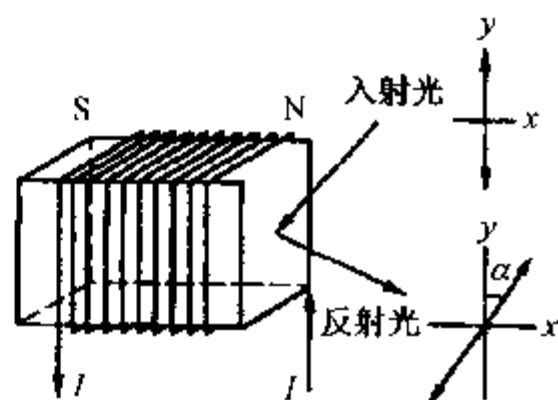


图 7.14 磁光克尔效应示意图

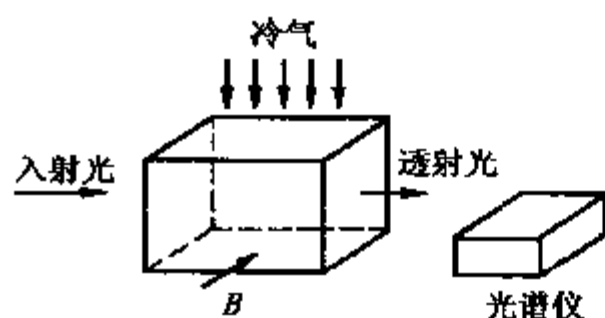


图 7.15 磁光效应的测量原理图

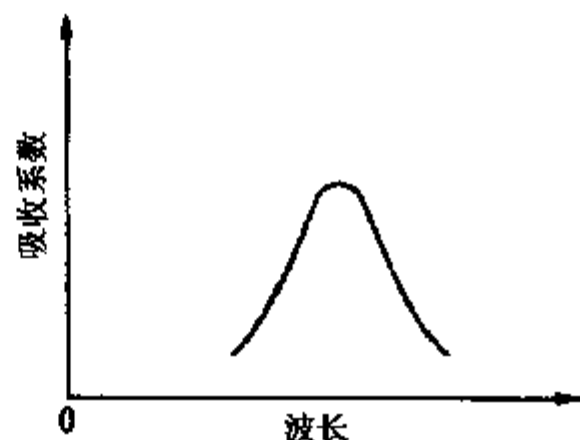


图 7.16 未加外磁场的吸收特性

科顿(Cotton)和穆顿(Mouton)发现,当光照射到硝基苯等芳香族化合物时,若在与入射光相垂直的方向上加上外磁场,化合物便可呈现双折射特性,即一束入射光变为两束出射光——正常光与异常光.这种现象称为科顿-穆顿效应,见图 7.18.

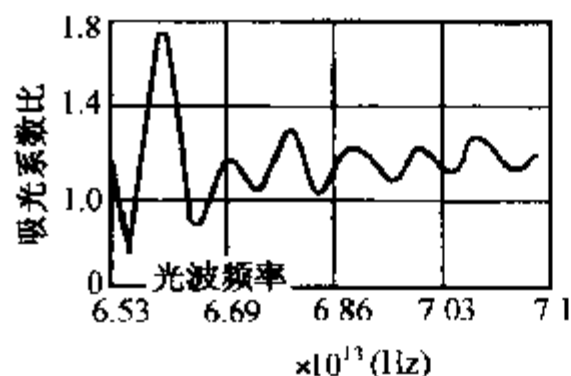


图 7.17 施加外磁场的吸收特性

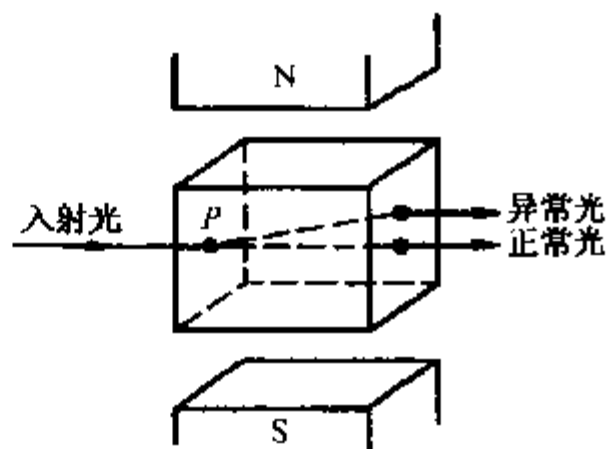


图 7.18 科顿-穆顿效应示意图

诺斯科夫和基科因发现了磁光效应的另一现象:将一片半导体放在磁场中,用一个垂直于场力线的辐射通量照射该半导体,那么半导体中就会产生一个垂直于

磁场和辐射通量的电位差。

利用材料的磁光效应,可做成各种磁光器件,可对激光束的强度、相位、频率、偏振方向及传输方向进行控制。

磁光材料是在可见和红外波段具有磁光效应的光信息功能材料。它是随着激光和光电子学技术的兴起与需要而发展起来的。很多磁性材料,具有突出的磁光效应,它们是亚铁磁性石榴石、尖晶石铁氧体、正铁氧体、钡铁氧体、二价镧的化合物、铬的三卤化物和—些金属,其中亚铁磁石榴石研究得比较多。

亚铁磁石榴石一般表示为 $R_3Fe_5O_{12}$, 其中 R 为稀土金属离子,如 $Gd_3Fe_5O_{12}$, $Dy_3Fe_5O_{12}$, $Ho_3Fe_5O_{12}$, $Er_3Fe_5O_{12}$, $Tm_3Fe_5O_{12}$, $Y_3Fe_5O_{12}$, $Gd_{1.5}Y_{1.5}Fe_5O_{12}$ 等。它们属于体心立方晶型,每个晶胞有 160 个原子。亚铁磁石榴石单晶薄片对可见光是透明的,而对近红外辐射几乎是完全透明的。

稀土过渡族金属薄膜,如 Cd-Co, Ho-Co, Cd-Fe, Te-Fe 等,具有较强的磁光效应,可制作磁光器件。锰铋型合金薄膜由于具有较大的克尔旋转角,是早期研究的磁光材料之一。

硫属化合物 $CdCr_2S_4$, $CoCrS_4$ 等是正尖晶石晶体结构的铁磁性材料,它们的光、电、磁性能适宜制作成红外波段($1\sim 10\ \mu m$)的磁光器件,但由于它们只能用于液氮温度以下,应用受限。

高费尔德常数的材料是一类十分有用的光学材料,含有大量 Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb 和 Bi 的离子的磁光玻璃是顺磁性或逆磁性的弱磁材料,但由于它制造方便,价格便宜,透光性好,因而有较大的应用范围。

具有磁光效应的半导体材料主要是锗、硅、硫化铅、铋化铟、砷化铟及亚锡酸镁等。

利用材料的磁光效应可制成许多磁光器件如调制器、隔离器、旋转器、环形器、相移器、锁式开关、Q 开关等快速控制激光参数器件,也可用于激光雷达、测距、光通信、激光陀螺、红外探测和激光放大器等系统的光路中。

7.3.7 声光材料

声和光是两种完全不同的振动形式,声是机械振动,而光是电磁波。1920 年代发现光被声散射的现象,近年由于高频声学 and 激光的发展,促进了声光相互作用机理及声光技术的研究,并取得重大进展。

声波作用于某些物质而使其光学特性发生改变的现象称为声光效应。超声波引起的声光效应尤为显著,这是因为超声波能够引起物质密度的周期性疏密变化,因而可使正在该物质中传输的光改变行进方向。声光效应有两种表现形式:外加的超声波频率较高时产生布拉格(Bragg)反射;外加的超声波频率较低时产生拉曼—纳斯衍射,见图 7.19。

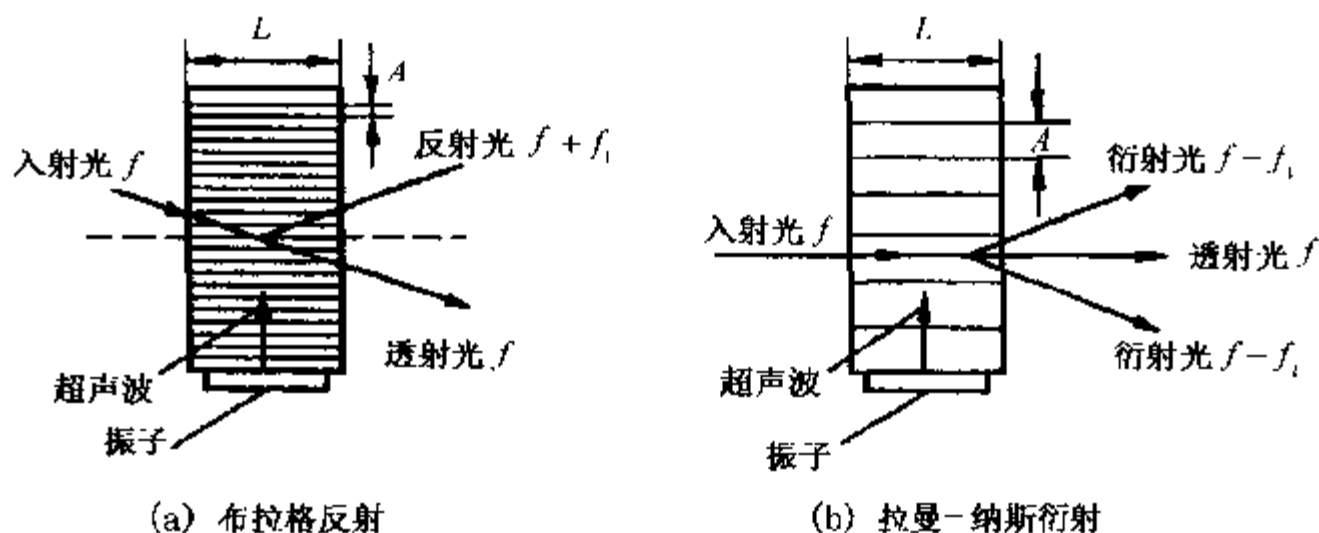


图 7.19 声光效应的两种形式

普通的衍射现象发生在光栅上,而声光效应所产生的衍射却是由于超声波的作用,在物质内形成密度疏密波(起光栅作用).因此,也称声光效应为“活动性光栅”.

超声波呈弹性应变传播,光弹性效应使介质的折射发生周期性变化.当超声波频率较低($\omega \leq 20\text{MHz}$),声光相互作用长度较短($L \leq \Lambda^2/2\lambda$),其中 L 为超声波柱的宽度, Λ 为超声波波长, λ 为入射光波波长,光束与超声波面平行时,产生拉曼-纳斯声光衍射.类似于平面光栅的夫琅禾费(Fraunhofer)衍射,拉曼-纳斯声光衍射中平行光束垂直通过超声波柱相当于通过一个很薄的声光栅,再通过会聚透镜可在屏上观察到各级衍射条纹,可写为

$$\Lambda \sin \theta = \pm m\lambda \quad (m = 0, 1, 2, \dots) \quad (7-89)$$

式中, λ 为介质中光波的波长.上式表示出各级衍射 θ 与光束波长 λ 以及超声波波长 Λ 的关系,以入射光前进方向的第 0 次衍射光为中心,产生在超声波前进方向上呈对称分布的 ± 1 次, ± 2 次等高次衍射光,其强度逐级减弱.

声光作用的另一个物理过程是布拉格反射.当超声波频率较高($\omega > 20\text{MHz}$),声光作用较大($L \geq 2\Lambda^2/\lambda$),光波从与超声波波面成布拉格角 θ_B 的方向射入,以同样的角度反射,其 θ_B , Λ 及 λ 之间的关系为

$$2\Lambda \sin \theta_B = \pm \lambda_0/n \quad (7-90)$$

式中, λ_0 为光波在真空中波长, λ_0/n 为光波在介质中的波长.此时的声光效应与晶体中 X 射线的一级布拉格反射完全相同.

拉曼-纳斯衍射与布拉格反射可用 Klein 常数 Q 来区别

$$Q = \lambda L / n\lambda_0^2 \quad (7-91)$$

$Q < 1$ 为拉曼-纳斯衍射, $Q \geq 4\pi$ 为布拉格反射. Q 处于中间值,出现具有两者特征的复杂情况.

声光材料可以分为玻璃和晶体材料两大类.最常用的声光介质玻璃有熔融石英玻璃、Te 玻璃、重火石玻璃、 $\text{As}_{12}\text{Sc}_{55}\text{Ge}_{33}$, As_2S_3 , As_2Se_3 等.玻璃介质的优点为:易于生产,可获得形状各异的大尺寸块体;退火后,光学均匀性好、光损耗小、易加工、价格低.其主要缺点是:在可见光谱区,难以获得折射率大于 2.1 的透明玻璃,玻璃的弹光系数小.一般地说,玻璃只适用于声频率低于 100 MHz 的声光器件.

单晶介质是最重要的一类声光材料,适宜制造频率高于 100 MHz 的高效率声光器件.单晶介质材料的物理性质是各向异性的.可通过选择声模和光模的最佳组合,获得从材料的平均性质所意想不到的有益的声光性能.

钼酸铅(PbMoO_4)属四方晶系晶体,在可见光谱区和红外光谱区,是最广泛采用的声光材料之一,它具有相当高的声光优值,而且可生长出在透光区 $0.42 \sim 5.5 \mu\text{m}$ 范围内具有良好光学性能的大尺寸晶体,同时其声损耗系数相当小.该晶体适用于声频 500 MHz 以下的声光调制器和偏振器.

二氧化碲(TeO_2)属四方晶系晶体,位移在 $[110]$ 方向并沿 $[110]$ 方向传播的声速低,旋光性大,折射率大.这种材料可用于要求具有大带宽、高分辨率的各向异性声光偏转器和可调声光滤波器.而 HgCl_2 也是四方晶系晶体,透光区为 $0.38 \sim 25 \mu\text{m}$,具有良好的声、光综合性能,可获得高衍射效率.

对声光器件来说,如何使射频驱动功率高效率地转换为超声能量,并有效地耦合入声光互作用介质中是一个十分重要的问题.在从电能转换为声能的能量变换过程中,起关键作用的是换能器材料.所以,在研究声光器件时,换能器材料的选择也是十分重要的.声光器件所用的换能器材料有: LiNbO_3 , LiTaO_3 , LiIO_3 , LiGaO_2 , Li_2GeO_3 , ZnO , SiO_2 , CdS , $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 及 AlN .

声光介质材料被广泛地用来研制声光偏转器、声光调制器和声光可谐滤波器等各类声光器件.这些器件不仅广泛地用来调制激光束(方向和强度),而且由于声光器件具有大带宽、大容量实时处理信号的能力,而被广泛地用于时域、频域实时信号处理,并形成一门新的信号处理技术——声光信号处理技术.

7.4 专题:复合智能材料

智能材料与智能结构系统是近年来发展最快的领域之一.自 1998 年 9 月在美国弗吉尼亚大学召开了关于“智能材料结构和数学问题”专题学术研讨会以来,智能材料系统的研究成为材料科学与工程领域的热点之一,甚至有人把下一世纪称为智能材料世纪.目前美国已有几十家公司经营智能材料与智能结构的产品.

人们之所以如此关注智能材料系统是因为其良好的应用前景,如在建筑、桥梁、水坝、电站、飞行器、空间结构、潜艇、机器人等健康自诊断、震动、噪声、形状自适应控制、损伤自愈合等方面均有良好的应用前景.

智能材料的发展是受军事与民用的需求而发展起来的,1979年美国宇航局(NASA)启动了一项有关机敏蒙皮研究计划,首次将光纤传感器埋入高级聚合材料蒙皮中,用以监测复合材料的应变与温度,开始智能材料与结构系统的初期探讨.1980年代中期对有关大型空间结构振动的主动控制、机敏自适应机翼以及飞机与舰艇结构性能的主动控制等进行了深入的研究.1990年在美国出版了《智能材料系统和结构学报》(Journal of Intelligent Material System and Structure),表 7.7 为部分智能材料学术会议.

表 7.7 智能材料的相关学术会议

1990	Journal of Intelligent Material Systems and Structures 创刊
1990.3	U. S-Japan Workshop on Smart/Intelligent Materials and Systems
1992.4	5th. Annual Smart Materials and Structures Workshop
1993.9	ECCM Smart Composites Workshop (France)
1993.11	4th Int. Conf. On Adaptive Structures (Germany)
1994.2	1994 North American Conf. On Smart Structures & Materials
1995.3	第三届亚太智能材料研讨会
1996.2	Smart Structures and Materials
1996.6	3rd Int. Conf. On Intelligent Materials (France)

7.4.1 智能材料的概念和定义

智能材料(Intelligent Materials)系统和结构的有关名称定义目前尚不统一,但一般智能材料系统都应该具有敏感、处理、执行三个主要部分,目前比较认同的定义是:智能材料是一种能从自身的表层或内部获取关于环境条件及其变化的信息,并进行判断、处理和作出反应,以改变自身的结构与功能并使之很好地与外界相协调的具有自适应性的材料系统.或者说,智能材料是指在材料系统或结构中,可将传感、控制和驱动三种职能集于一身,通过自身对信息的感知、采集、转换、传输和处理,发出指令并执行和完成相应的动作.从自赋予材料系统结构健康自诊断、工况自检测、偏差自校正、损伤自修复与环境自适应等智能功能和生物特征,以达到增强结构安全、减轻构件重量、降低能量消耗和提高整体性能之目的的一种材料系统和结构.具有模仿生物体的自增值性、自修复性、自诊断性、自学习性和环境适应性.智能结构的研究就是将信息与控制融入材料本身的物性和功能中.

智能材料与普通材料构造上的区别如图 7.20 所示.智能材料的基础是功能材料.功能材料通常分为两大类,一类敏感材料或感知材料,是对外界或内部的各种

信息,如负载、应力、应变、振动、热、光、电、磁、化学和核辐射等信号强度及变化具有感知能力的材料;另一类称为驱动材料,是在外界环境或内部状态发生变化时,能对之作出相应动作的材料,可以用来制成各种执行器[驱动器]或激励器。

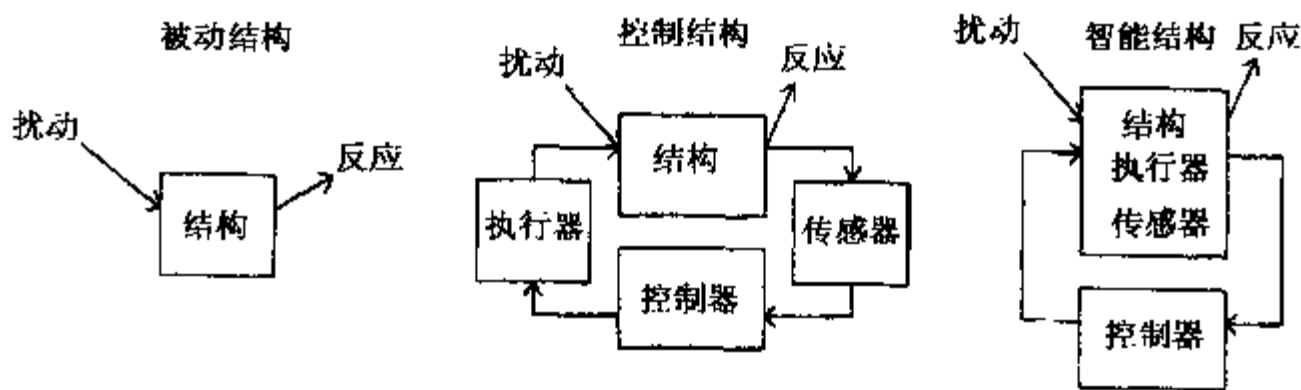


图 7.20 智能材料与普通材料构造上的区别

兼有敏感材料与驱动材料之特征,即同时具有感知和驱动功能的材料,称为机敏材料(Smart Materials)。但机敏材料对于来自外界和内部的各种信息,不具有处理功能和反馈机制,不能顺应环境的变化及时调整自身的状态、结构和功能。而智能材料在这一点上正好弥补其不足。

简言之,智能材料是特殊的、或者说具有智能的功能材料。智能材料通常不是一种单一的材料,而是一个材料系统;或者确切地说,是一个由多种材料组元通过有机紧密复合或严格地科学组装而构成的材料系统。可以说,智能材料是机敏材料与控制系统相结合的产物;或者说是敏感材料、驱动材料和控制材料(系统)的有机结合。就本质而言,智能材料就是一种智能机构;它是由传感器、执行器和控制器三部分组成,如图 7.21 所示。

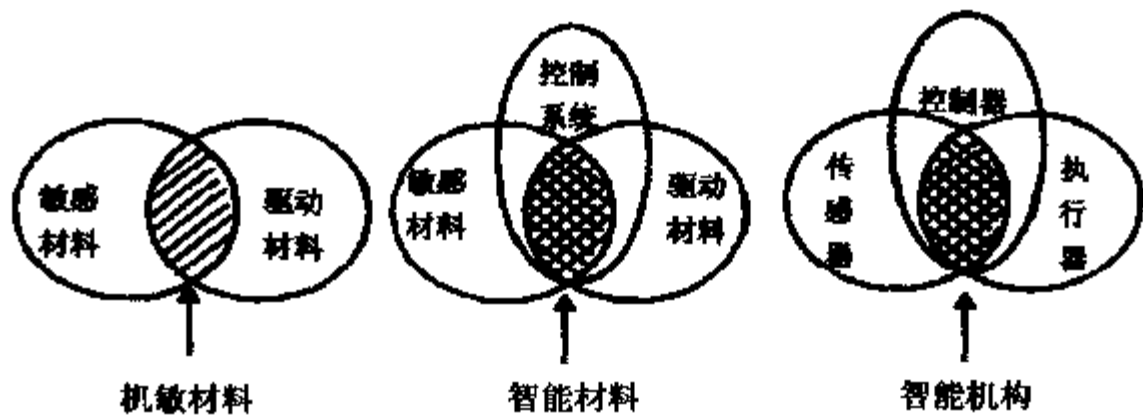


图 7.21 智能材料与对应机构

智能材料是材料科学发展的必然结果,是信息技术溶入材料科学的产物,它的问世标志和宣示了第五代新材料的诞生,也预示着在 21 世纪,将发生划时代的材料革命。

设计智能材料(系统)的指导思想有两方面:一是材料的多功能复合;二是材料的仿生设计.基于这些原因,智能材料(系统)具有或部分具有下列智能功能和生命特征:

(1)传感功能:能感知自身所处的环境与条件,如负载、应力、应变、振动、热、光、电、磁、化学和核辐射等信号强度及变化.

(2)反馈功能:可通过传感网络,对系统输入与输出信号进行对比,并将其结果提供给控制系统.

(3)信息识别与积累功能:能识别传感网络得到的各类信息并将其积累起来.

(4)思考功能与预见功能:能在过去经验积累的基础上,对来自传感网络的种种信息进行分析,并可预见未来将出现的情况.

(5)响应功能:能根据外界环境和内部条件变化,适时地作出相应的反应,并采取必要的行动.

(6)自诊断能力:能分析比较系统目前的状况和过去的情况,对诸如系统故障与判断失误等问题进行自诊断并予以校正.

(7)自修复功能:能通过自繁殖、自生长、原位复合等再生机制,来修补某些局部损伤或破坏.

(8)自适应:对不断变化的外部环境和条件,能及时自调整自身结构和功能,并相应地改变自己的状态和行为,从而使材料系统始终以一种优化方式对外界变化作出恰如其分的响应.

7.4.2 智能材料系统与结构用材料

目前,研制成功并已商品化的该类材料有两类:一是记忆材料、磁致伸缩、功能凝胶等,可用作智能材料系统中的驱动器材料(即执行器材料).由于这些材料可根据温度、电场或磁场的变化来改变自身的形状、尺寸、位置、刚性、频率、阻尼、内耗或结构,因而对环境具有自适应能力.另一类是光导纤维、压电陶瓷、压电高分子、应变合金及其它特种传感器材料,可用作智能材料系统中的传感网络材料,其中,尤以光导纤维最为重要.下面就上述各种关键材料作一简介.

1. 形状记忆材料

形状记忆材料有两类:形状记忆合金和形状高分子聚合物.形状记忆合金(Shape Memory Alloy, SMA)是利用应力和温度诱发相变的机理来实现形状记忆功能,即将已在高温下定型的形状记忆合金,放置于低温或常温下使其产生塑性变形,当环境温度升高到临界温度(相变温度)时,合金变形消失并可恢复到定型时的原始状态.在此恢复过程中,合金能产生与温度呈函数关系的位移或力,或者两者兼备.合金的这种升温后变形消失,形状复原的现象称为记忆效应(SME).具体有下列几类:

(1)单程记忆效应(图 7.22):在低于 M_f 温度之下时,加压力样品变形,去掉压力时不能完全恢复,当加热到 A_f 之上时残存形变才能恢复.

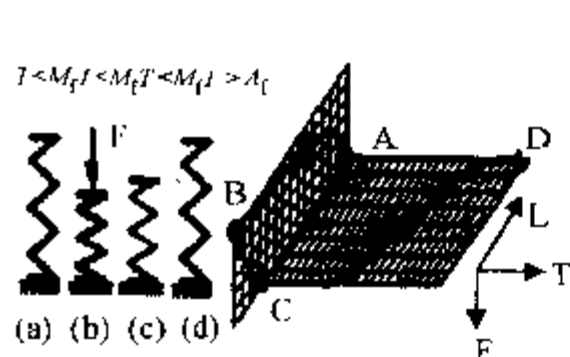


图 7.22 单程记忆效应

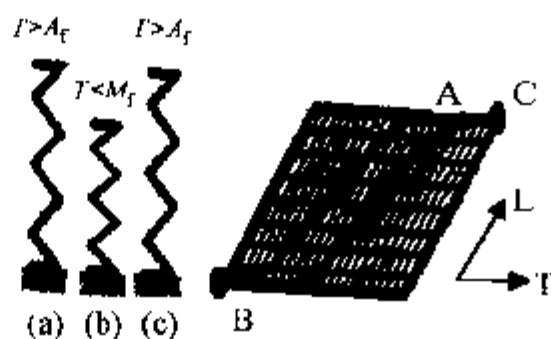


图 7.23 双程记忆效应

(2)双程记忆效应,如图 7.23 所示,当温度冷却到 M_f 之下时自发形变产生 ($A \rightarrow B$),当温度再升到 A_f 之上时形变恢复 ($B \rightarrow C$).

(3)形变恢复应力,如图 7.24 所示,在 M_f 温度之下样品受压变形从 A 到 B,去掉压力从 B 到 C,保持在位置上再加热.这时恢复应力产生.

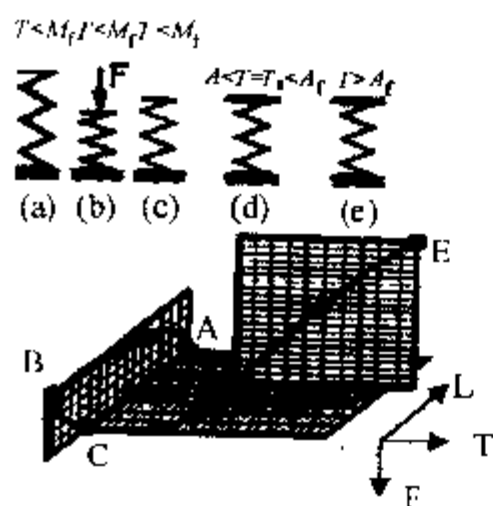


图 7.24 形状恢复应力

(4)做功状态,如图 7.25 所示,在 M_f 温度之下样品受压变形从 A 到 B,卸掉压力从 B 到 C,再加上重量 W,形变从 C 到 D,加热到 A_f 之上,形变力产生并且从 D 到 E,这称为功输出.

(5)超弹性或伪弹性形变,如图 7.26 所示,在 A_f 温度之上时,加之较大压力时样品变形从 A 到 B,当压力卸载后样品的形变又完全恢复.

形状记忆合金是集“感知”与“驱动”于一体的功能材料.若将其复合于其它材料中,便可构在工业、科技、国防等领域中拥有巨大应用潜力的智能材料.形状记忆合金可感知复合材料结构件中裂纹的产生与

扩展,并可主动地控制构件的振动,抑制裂纹的延伸与扩张,同时还可自动改变结构的外形等.基于这些原因,有人建议将形状记忆合金、压电聚合物等功能材料制成传感器和驱动器,置于先进的复合材料中,以便实现对材料性能、结构振动与噪音吸收等的主动控制,或对材料损伤进行自愈合.事实上,国内外已有不少学者正在进行这方面的工作.如北京航空航天大学就曾将 TiNi 合金带复合于易产生裂纹或损伤的金属构件内,并使之与微机监控系统结合,制成了具有探测和控制裂纹扩展功能的 TiNi 合金智能复合构件,效果较好.

目前最常见的金属 Cu 基合金,它不仅成本低,而且由于热导率极高,对环境温度反应时间短,对热敏元件而言是极有利的.而最著名、性能最佳的形状记忆合

金当金属 TiNi 合金, 由美国海军军械实验室 W. Buehler 首先发现, 被称为 Nitinol. 这种合金可靠性最好, 在强度、稳定性、记忆重复性与寿命等方面均优于合金, 但其加工难、成本高, 而且热导率比 Cu 合金要低好几倍甚至十几倍. 此外, 自 1971 年以来, 人们还在许多 Fe 基合金中发现了形状记忆效应. 由于 Fe 基合金成本低、刚性好、易加工, 所以亦受到人们的重视. 目前, 研究者的注意力集中在 FeMnSi 合金上, 此外, 还有 FePt, FePd, FeNiC, FeNiCo 等. 尽管形状记忆合金的种类不少, 但至今已实用的只有 TiNi 系合金 (如 TiNi, TiNiCu, TiNiFe 等) 和 Cu 基合金 (如 CuAl-Ni, CuZnAl 等). 表 7.8 给出代表性形状记忆合金的成分与性能.

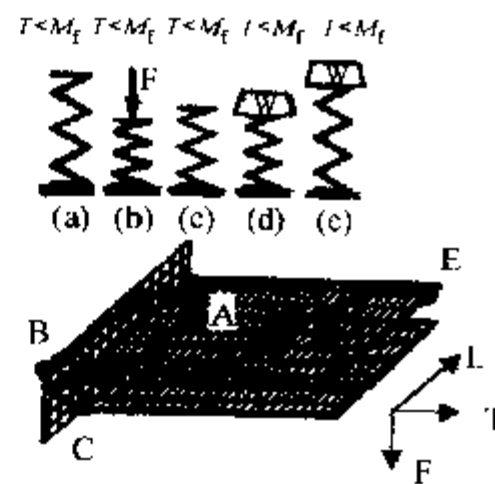


图 7.25 做功状态

表 7.8 代表性形状记忆合金的成分与性能

合金种类	化学成分 (at) %	相变温度 (Ms 点) (K)	熔点 (℃)	密度 (kg/m ³)	弹性模量 (GPa)	比电阻 (10 ⁻⁶ Ω·m)	热导率 (W/m·K)	膨胀系数 (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	抗张强度 (MPa)	延伸率 (%)
TiNi	Ti49~51 Ni 余	233~273	1240~ 1310	6400~ 6500	70~89	0.50~ 1.10	10~18	6.6~ 10.4	800~ 1100	40~50
CuAlNi	Al14~ 14.5Cu	133~373	1000~ 1060	7100~ 7200	80~100	0.10~ 0.14	57~75	16~18	700~ 800	10~15
CuZnAl	Zn21.4~ 25.9 Al4.0~ 5.0Cu 余	93~373	950~ 1020	7800~ 8000	70~100	0.07~ 0.12	120	16~ 18	700~ 800	10~15
FeMnSi	Mn, Si, Fe 余	~20	1320	7200		1.10~		15.0~ 16.5	700	25

形状记忆合金的应用十分广泛, 而且在某些领域已达到了实用化的程度, 但多数领域仍有待进一步完善. 形状记忆合金在智能材料与机构中, 主要用作驱动器 (执行器). 这种驱动器具有不少优点: 其一, 由于形状记忆合金集“感知”与“驱动”于一体, 所以便于实现小型化; 其二, 元件动作不受温度以外的环境条件的影响, 故可用于某些特殊场合; 其三, 可产生较大的形变量和驱动力. 形状记忆合金的应用主要用于以下几个方面:

- (1) 机械器具: 如油压管、水管及其它各种管件接头, 机器人用的微型调节器, 热敏阀门, 机器人手、脚, 工业内窥镜、可变路标等.
- (2) 汽车部件: 如汽车发动机防热风扇离合器, 汽车排气自调节吸管, 柴油机卡

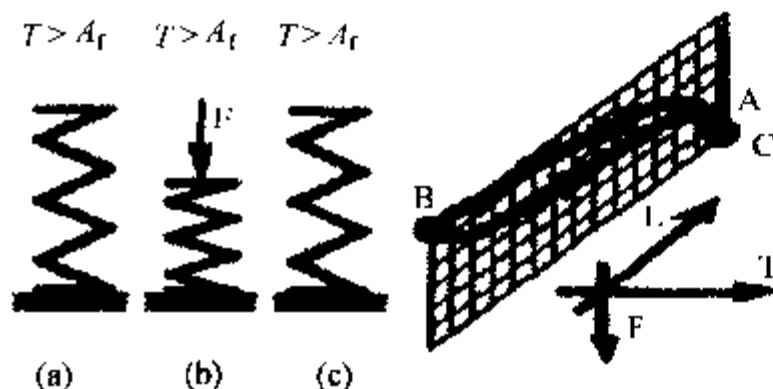


图 7.26 超弹性或伪弹性效应

车散热器孔自动开关;汽车易损件如外壳和前后缓冲器等。

(3)能源开发:如固体发动机、太阳能电池帆板、温室窗户自动调节弹簧、住宅暖房用温水送水管阀门、吸地下油的机器、喷气发动机内窥镜等。

形状记忆合金应用与市场前景十分喜人,例如从 1970 年代开始,美国将形状记忆合金用于制造战斗机油管接头,150 万件无一事故,因此美国军

界规定今后的新型飞机油压管接头一律采用形状记忆合金,并在潜艇和舰艇中推广,俄国、日本、英国也在积极推广应用,1981 年开始形状记忆合金实现商品化,仅俄罗斯一个铝合金研究院每年就生产形状合金 40 吨,而美国则每月生产 40 吨,而且用量仍在迅速增加。

近几年来人们又开发出形状记忆陶瓷,可在电作用下发生形变,与形状记忆合金相比,这种材料由于电场改变速度和范围比温度大得多,因而响应速度快,使用范围宽,不足之处是应变范围还不够大(0.8% ~ 1%),但这也也许适合某些特定的场合。

形状记忆陶瓷的典型晶型为钙钛矿结构,点阵结构为 E_2 型,空间群为 O_{h2} ,一般分子式为 ABO_3 ,A 和 B 为金属离子,这里 A 是 Pb^{2+} ,B 是 Zr^{4+} 或 Ti^{4+} 离子。

通过调整温度和 A,B 的组成,钙钛矿晶体的形状会发生改变,如图 7.27 所示,不同量离子置换 PZT 时,会诱使反铁电相转变为铁电相,从而产生应力。

当铁电体置于电场中时,由于材料的极化会导致机械应力的产生,如图 7.28 所示,而对于反铁电体,由于内部含有两个极性相反的区域,宏观极性抵消,当施加低电场时,只有非常小的应力产生,如果施加一个大电场,就能使反铁电相转变为铁电相,相变伴随着晶格变形,导致净体积增长从而产生变形,其相变形式如下:

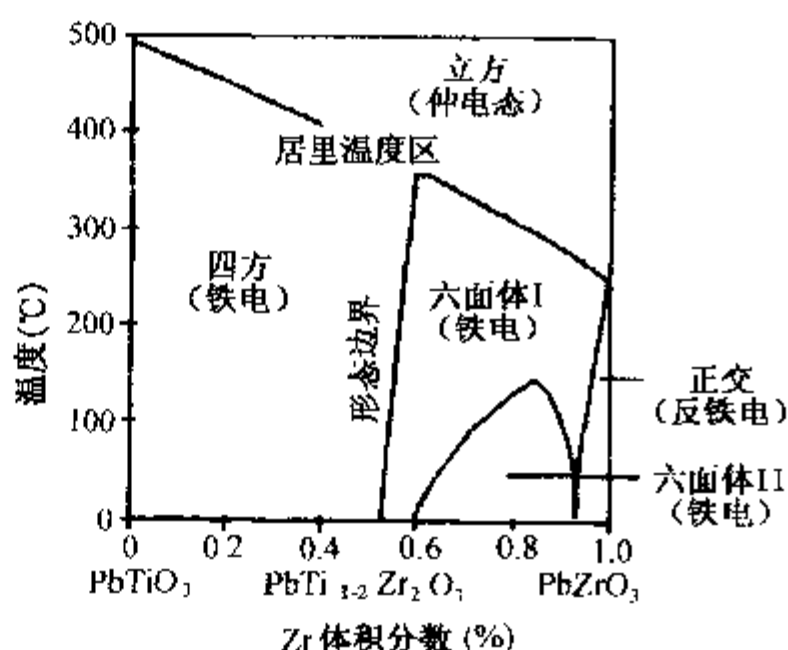


图 7.27 PZT 平衡相图

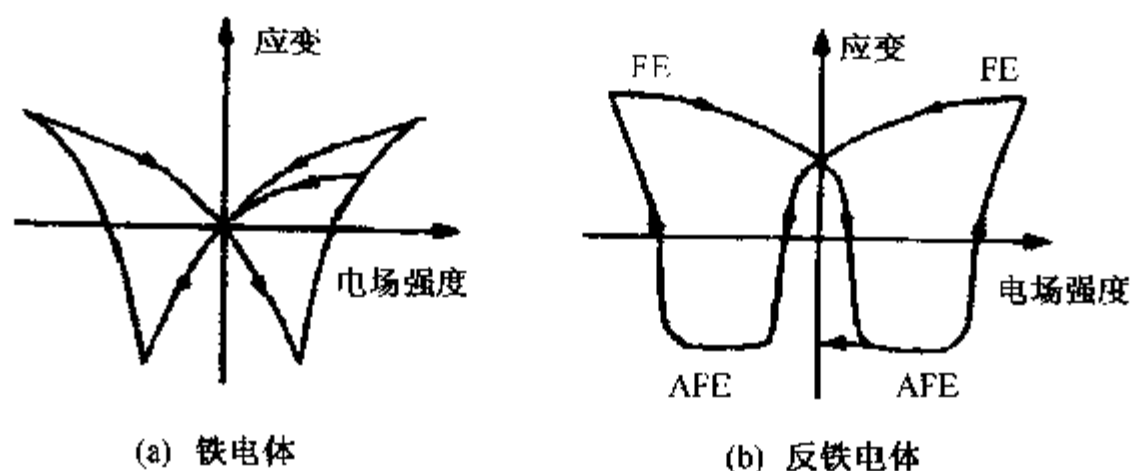


图 7.28 铁电体与反铁电体的电致应变比较

当电场降低,材料是回复到原始状态还是保持铁电相状态,取决于材料的确切组成,一般在相图边界线上的亚稳态比较容易形成形状记忆陶瓷。

形状记忆陶瓷主要用于空间光学望远镜的自适应调整上,图 7.29 示出镜面调整示意图,可用在哈伯望远镜、日冕仪等,另外形状记忆陶瓷还有希望用作能量储存执行元件。

形状记忆合金薄膜有大的比表面和高的电阻率,因此薄膜的加热和冷却速度快,从而具有较高的响应速度。采用溅射或电化学方法制备 Ti-Ni, Cu-Zn, Au-Cd 等薄膜。形状记忆薄膜具有一些潜在的应用,如可能应用在智能结构的阻尼器、微机械手、微弹簧中。

形状记忆高分子聚合物属于弹性记忆材料。这类材料,当其温度达到相变温度,便从玻璃态转变为橡胶态。此刻材料弹性模量发生大幅度变化,并伴随产生很大变形,即随着温度的增加,材料变得很柔软,加工变形很容易;反之,温度下降时,材料逐渐硬化,变成持续可塑的新形状。

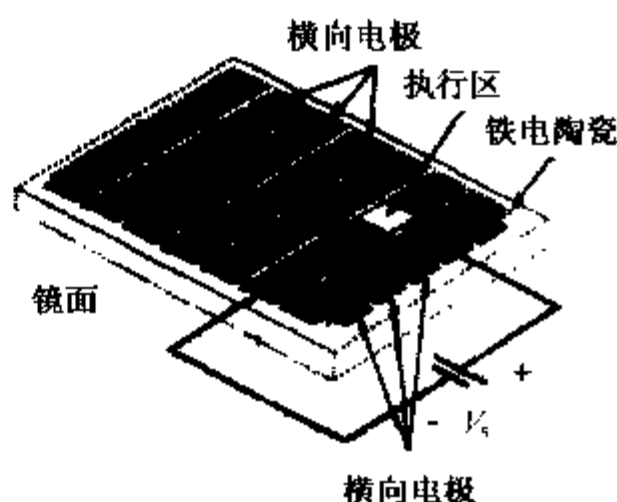


图 7.29 空间望远镜的镜面自适应结构

2. 电(磁)致形变流体材料

电致形变流体是 Winslow 在 1974 年首次报道的,他发现在强电场作用下,悬浮在油中的电解质颗粒会组成链状结构,使流体表观黏度发生几个数量级变化。

电致形变流体(Electrorheological Fluids)和磁致形变流体(Magnetorheological Fluids)是悬浮于液体中的超细颗粒,颗粒之间成链状连接,当置于电场或磁场之中时,在毫秒内黏度会发生几个数量级的变化。

电致形变流体制作简单,响应快(毫秒级),可以形成各种形状,可应用在损伤自修复、振动隔离装置和机器人关节上。

磁致形变流体性能同电致形变流体相近,所不同的是悬浮在油中的小颗粒是磁性颗粒.磁致流变体主要用在自适应的结构上如车床的夹具、机器人关节、汽车车闸等。

电致形变流体(简称电流变体)材料和磁致形变流体(简称磁流变体)材料都是智能系统与机构中执行器的主选材料,由于响应快速、连续可调、能耗低等优点,其应用无疑给许多新技术和新学科的发展带来革命性的变化.据报导,电(磁)流变体的出现已导致全世界 50% 以上的液压系统和器件需要重新设计。

电流变体与磁流变体均系用人工方法合成,并集固体的属性与液体的流动性于一体的胶体分散体.确切地说,它们都是微米尺寸的介电颗粒均匀弥散地悬浮于另一种互不相溶的绝缘载液中时所形成的悬浮液体,而且,在外加电场或磁场作用下,胶体粒子将被极化并沿电场方向呈有序链状排列,从而使其流变特性如粘性、塑性、弹性等发生迅速而巨大的变化,或者由粘滞性液体转变成固态凝胶,或者其流体阻力发生难以想像的变化(剧增)。

无论是电流变体还是磁流变体,其组成通常包含有如下几种成分:

(1)连续介质(或称溶剂、载液):为低粘度液体,如硅油、石蜡油、橄榄油、变压器油以及煤油、润滑油或真空油等矿物油,还包括辛烷、甲苯、水银、烃类、酯类、聚苯醚等.这些液体一般应具备高密度、高沸点、高燃点、低冻点、低粘度、流水性以及电阻大、介电强度高、化学稳定性好、无毒、价廉等特点.通常其冻点为 -44°C 左右,粘度为 $0.01\sim 10\text{ Pa}\cdot\text{s}$,电容率为 $2\sim 15$ 。

(2)粒子介质(或称溶质、介电微粒):主要有金属类(如铁、钴、镍、铜、铁氧体、氧化铁、四氧化三铁等)、陶瓷类(如压电陶瓷、高岭土、硅藻土、硅石、沸石等)和半导体高分子材料(如明胶、淀粉等)三类.粒子介质通常具有亲水性、多孔性,并且,在稀流体中,在电场或磁场作用下呈分立的球形颗粒,各向异性.粒子的直径一般为 $0.01\sim 10\mu\text{m}$,表面积约为 $400\text{ m}^2/\text{g}$.由介电粒子及其表面包覆层所构成的分散相,其电容率多数在 $2\sim 40$ 的范围内取值.一般情况下,粒子介质的体积约占连续介质的 $15\%\sim 45\%$ 。

(3)稳定剂:主要有油酸、亚油酸等不饱和脂肪酸、酒精、胺、聚胺类、磷酸衍生物、盐类、皂类、长链状高聚物等.其作用是增加悬浮的稳定性或产生粒子间的胶态分子团桥,让粒子既不产生沉淀又不出现絮凝,从而使流体始终处于溶胶或凝胶态.换言之,稳定剂的存在,使得分散粒子与连续介质之间形成许多亚微粒群,且这些群体的空隙中含有大量的流体.无论对何种流变体而言,稳定剂的恰当用量都是极其关键的,量少则粒子产生沉淀,量多则流体呈浆糊状,一般用量为粒子重量的 $0.05\%\sim 0.03\%$ 。

(4)添加剂:指有机活性化合物、非离子表面活性剂和水等,通常也是流变体的重要组成部分.对于电流变体而言,在许多场合下,用水作添加剂.由于添加剂的含量直接并且显著影响电流变效应,太高或太低都会使电流变效应明显减弱.所以,应对严格控制水量,一般应占固体粒子重量的 5% ~ 10%.此外,甘油、油酸、洗涤剂 etc 有时亦可用作添加剂.

目前,已有电流变体和磁流变体产品供应市场.其中,电流变体产品可分三个档次,即在 3 kV/mm 电场的作用下,可产生 0 ~ 1 Pa, 0 ~ 2 kPa, 0 ~ 3 kPa 的切应力.磁流变体产品在磁场作用下,所产生的切应力可高达 90 kPa.有资料介绍,电流变体在 1 ~ 5 kV/mm 电场的作用下,不但其切变模量将发生很大变化,而且过程极为迅速,完成时间小于 1ms.商业化的流变体产品,无论是电流变体还是磁流变体,均要求具有良好的粒子/载液组合、良好的温度稳定性与长期稳定性、优良的使用重复性以及能在低电场强度或弱电场强度下呈现显著的流变效应.

进行过固相材料的微观性质对电流变效应的影响研究,结果表明:

(1)ER 效应与固相(粒子)含量密切相关.当其含量超过某一定值时,体系的剪应力不再增加,这说明体系中单粒子链比粗粒子链更容易传递应力;

(2)粒子的表面性质与微观结构决定了它的 ER 活性.未经热处理的粒子,其表面含有较多的羟基(-OH),结构中亦存在着许多微孔,这些均有利于载荷的迁徙,因而体系具有较好的 ER 活性.反之,-OH 基团消失,表面极性减少,微观结构变得密实,载荷不易迁徙,相应地电流变效应趋于消失.

目前电致(磁致)形变流体的研究主要集中在对流体间相互作用以及电场对粒子作用的微观机理研究,有助于合成高性能电致(磁致)形变流体材料.

电(磁)流变体在国外已被广泛应用于航天、航空等诸多领域,尤其是在自动化设备、通用与未来机械、石油化工与交通运输等方面应用价值极大.据有关资料报导,ERF 在美国和全世界范围内的市场规模,仅 1995 年就分别高达 35 亿和 200 亿美元.有专家预测,ERF 今后在全球产生的市场价值,每个将超过或大大超过 200 亿美元.而在国内,这方面的工作尚处于起步阶段,亟待深入.

电流变体主要用于制造各种力学元器件,如:离合器(具有无级可调、容易控制、响应速度高的特点)、减震器(可在约 1 ms 内实现由低粘度到高粘度的变化,从而可独立而迅速地实现减震、液压阀等).此外,电流变体还可用于制造振动隔离系统.亦可用于有关胶体系统传热与传质现象的研究,开发双热管交换器和再生热交换器等.

尤其值得介绍的是,电流变体对于各种构件与建筑物的智能化有着突破性的重大贡献.例如,若将 ERF 材料通过复合置于直升飞机的旋翼叶片中,便可实现叶片刚度的自动调节,以克服由于温度变化与水气凝固所带来的负面影响,并可抑制机翼翼面的振动.又如,若在注满电流变体材料的空心复合梁两端加上一个外加电

场,则电流变体的固化梁的强度会大大提高.如果将这个系统与传感器结合起来,就可使梁的性能随其负载而变化.此外,若将电流变体材料用来制作建筑物的基础,则在地震出现时便可实现建筑物的自动加固.

用磁流变体的用途也很广泛,特别是在机电工业中.例如,制造磁液陀螺、磁液驱动装置.制作包括光传感器、温度传感器在内的各种传感器;机器人肌肉、工业机械手、外科手术“用刀”等.

鉴于含水电流变体的诸多不足,无水电流变体随之面世,并以其温度范围宽、能耗较小、性能较稳定等特点使电流变体材料的研究出现了一个新的转机.因寻求性能更优的无水电流变体材料,高分子聚合物受到人们的广泛青睐.

磁流变体比电流变体在应用时更方便、更有效,因而更有发展前景.要将电流变体从液体变为固体,通常需要外加 2000V 以上的高压,而对磁流变体而言,要使悬浮液呈粘滞状,并进一步变为固体,只需改变磁场.显然,后者操作起来简易得多,因此,磁流变体更为适用.

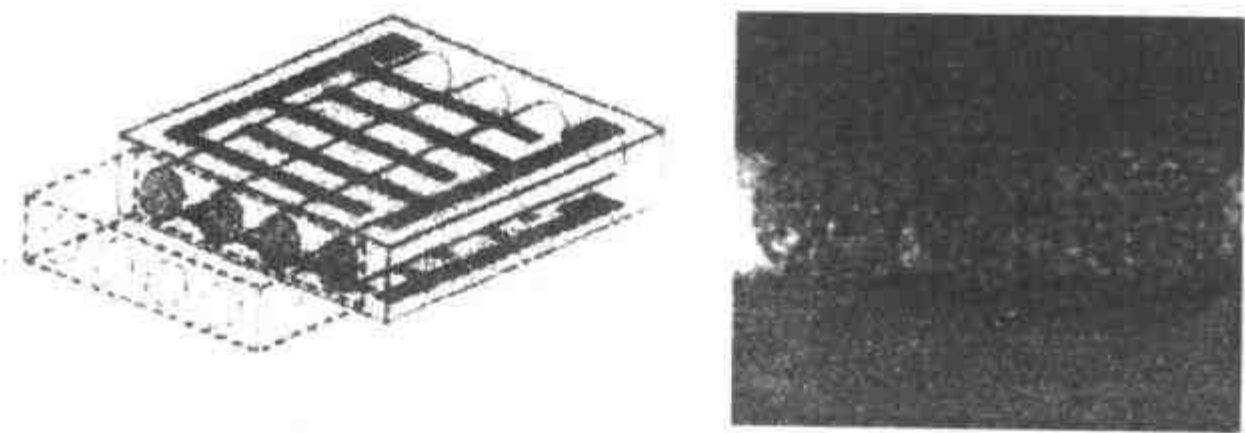
3. 电(磁)致伸缩材料

电致伸缩材料,从某种意义上可以说就是指或主要是指压电材料.因为物理实质而言,压电材料与电致伸缩材料并没有根本区别,只不过前者强调的是利用正压电效应,后者强调的是利用逆压电效应.事实上,压电材料是一种同时兼具正逆电机械耦合特性的功能材料,若对其施加作用力,则在它的两个电极上输的应产生等量异号电荷.反之,当它受到外加电压的作用时,便会产生机械变形.基于这一原理,压电材料在智能机构中被广泛地用作传感器和驱动器(即执行器).并且,这类传感器和驱动器比其它类型的传感器和驱动器具有更为优良的频率特性和可集成特性.若将它们与其它组元有效地组合起来,则可构成一个对结构控制极为有效的智能材料系统.这个系统几乎可以完全根据设计者的意图调整结构的阻尼与自振频率等动力学特性,同时还可以对结构的位移、应变、应力、加速度和破坏情况进行自动监测.

压电材料在受到外力作用时会产生电荷分布,同样在压电材料上外加电压时会发生形变,成为逆压电效应,因此压电材料既可作传感材料又可做执行材料.压电材料可分为陶瓷压电材料和有机聚合物压电材料.在同样单位应力作用下,有机聚合物压电材料产生的电场强度要比陶瓷压电材料大若干倍,同时具有较优良的加工性能,制备智能材料不受形状的限制,因此有机聚合物压电材料更适合制备智能材料.

压电陶瓷还可以像制作玻璃纤维一样制作压电陶瓷纤维.这种压电陶瓷纤维可与聚氨脂复合制成热释电复合材料、电光复合材料以及半导体铁电纤维,压电纤维的主要应用就是制成压电复合材料,集传感与驱动于一体,图 7.30 示出这种复合材料的结构示意图和截面显微照片.这种主动式复合压电材料主要用在飞机、建

筑、运动体的减振上,还可制成噪音阻压板用在无回声腔和无回声室内.



(a)压电纤维复合结构 (b)复合材料截面显微照片
图 7.30 压电陶瓷纤维复合材料的结构示意图和截面显微照片

常用的压电材料大致可分为二类.第一类是无机压电材料,如压电晶体(石英 SiO_2)和压电陶瓷(钛酸钡 BT、锆钛酸铅 PZT、改性锆钛酸铅、偏铌酸铅铍锂 PBLN、改性钛酸铅 PT)等.这类材料的研制成功,促进了声换能器、压电传感器等各种压电器件性能的改善和提高.

第二类是有机压电材料,又称压电聚合物,如偏聚氯乙烯(PVDF)(薄膜)及其它有机压电(薄膜)材料.这类材料以其材质柔和、低密度、低场阻抗和高压电电压系数(g)等优点为世人瞩目,且发展十分迅速,现已在水声、超声测量、压力传感、引燃引爆等方面获得应用.不足之处是压电应变常数(d)偏低,使之作为有源发射换能器受到很大的限制.表 7.8 对无机和有机压电材料的性能进行了比较.

表 7.8 无机和有机压电材料性能的比较

性能 材料	居里点($^{\circ}\text{C}$)	E_{max} (kV/m)	压电应变常数 d_{31} (pm/V)	弹性模量 (GPa)	效率($\times 10^{-6}$)	效率/电场 ($\times 10^{-6}\text{pm/V}$)
PZTG1195	360	600	190	63	40	67
PZTG1278	190	600	250	60	50	83
PVDF	100	40000	23	3	21	0.53

第三类是复合压电材料,这类材料是在有机聚合物基底材料中嵌入片状、棒状、杆状或粉末状无机压电材料构成的,可以说是第一类与第二类压电材料相结合的产物.但这种结合并非单纯地按比例机械混合,而是在材料设计中充分考虑两者之间的“耦合效应”后所实现的最佳组合.这类材料不仅具有高的耦合系数、压电常数,而且还有低密度、低声阻抗和良好的柔韧性,现已在水声、电声、回声、医学等领域得到广泛应用.如用它制成水声换能器不仅具有高的静水压响应速率,而且耐冲

击,不易受损且可用于不同的深度。

可用于智能材料与结构的驱动器材料有许多种,但从实用价值看,应用最大的仍是压电陶瓷与形状记忆合金。压电陶瓷作为驱动元件,无疑具有价廉、小巧、质轻、易于与基体结合、响应速度快等优点;此外,它对结构的动力学特性的影响很小,并且通过分布排列可实现大规模的结构驱动,因而具有较强的驱动能力和控制作用。但是,也应看到应用于驱动器的压电陶瓷,由于承担着电能转换成机械能的职能,因此,它不但应具有大的机电耦合系数与压电常数,还须具备高的机械品质因子 Q_m 与居里点。为寻求这样的材料,国内外学术界做了大量的工作。

目前,关于压电材料的研究与应用工作仍在继续深入。对性能优良的 37.5Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$) O_3 -25PbZr O_3 -37.5PbTi O_3 三元系压电材料进行系列掺杂试验。研究表明;多种添加剂的复合加入有可能实现材料 K_p 与 Q_m 之间的优化组合。在上述三元系材料中添加 2 mol % 的 NiO, 2 mol % 的 Nb $_2O_5$ 和 0.5 wt % 的 Mn O_2 后,材料显示优异的压电性能:机电耦合系数 $K_p=0.62$ 、机械品质因子 $Q_m=300$ 、电容率 $\epsilon_r=2400$ 。

为提高压电陶瓷的压电与机械性能和拓宽应用领域,通过采用预先合成 PZT (以确保基体具有单一的四方相钙钛矿结构)、多次预烧,以及加入过量的 PbO、掺入若干微量元素等方法,成功地研制出 PZSN 系材料,即 $Pb[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})(Sn_{1/3}Nb_{2/3})](ZrTi)O_3$ 系材料。实验表明,这类材料具有优良的压电性能,尤其是微量元素 Mn, Sb, Ba, Sr 等的掺入,可使其压电系数、机电耦合系数和机械品质因子得到大幅度的提高;控制掺杂元素与掺杂量,可使材料适用于多个领域,可用作接触与听觉传感元件,或制作超声波压电换能器,不但可作为压电变压器材料用于电视机显像管、雷达显示管、小功率激光管、离子发生器、静电印刷与静电除尘等各种高压设备,而且可直接利用其正压电效应产生高压,用于引燃和引爆装置。此外,还可用于铁电存储与记忆等智能元件中。

弛豫铁电单晶 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -PbTi O_3 (即 PMNT)等的成功生长被认为是铁电领域 50 年来的一次重大突破。这类单晶非凡的压电性能(异常高的 d_{33} 与 K_{33} 值)有可能引发一场超声换能器材料与器件的革命。医用 B 超若用该单晶取代传统的压电陶瓷 PZT 作探头,其图像分辨率与频带宽度将大大提高。声探与工业无损探伤系统也将因之而获得重大改进。采用熔体制成了具有纯钙钛矿相结构的 PMNT 单晶,其尺寸已达 25 mm (国际上多采用高温溶液法制备 PMNT 单晶,其最大尺寸为 15 mm),压电常数可达 1700 pC/N。

作为兼具传感与驱动功能的压电陶瓷和形状记忆合金,尤其是其薄膜材料,对于开发微型传感器和微型驱动器而言是甚为关键的。但这两种材料各有不足:压电陶瓷虽然响应频率高,但其应变量却很小,且脆性大,不能承受大的应变与应力的冲击。形状记忆合金则相反,尽管它的应变量大(达 8%),但响应频率却甚低。显

然,若将两者的薄膜材料进行复合,同时发挥压电陶瓷响应频率高和形状记忆合金应变量大的长处,从而得到具有优异总体性能的复合薄膜.采用两步合成法,在NiTi基体上成功地制备出NiTi/PbTiO₃复合薄膜,并对其相结构、表面及界面形貌进行了较深入的研究.

含铅弛豫铁电陶瓷是近年来国内外广泛研究并迅速发展的一种新型功能陶瓷.由于它具有很高的电容率、相对低的烧结温度、以及由“弥散相变”引起的较低电容温度变化率和频率色散等特性,被认为是新一代多层陶瓷电容器的最佳候选材料.同时,还因其具有很大的电伸缩效应(电致应变可达 10^{-3} ,比一般压电陶瓷的逆压电效应高两个数量级)、无剩余极化、理论上无滞后、无老化(响应快、回零快、再现性好)、驱动小、热稳定性好和低膨胀等优点,故是制作微位移器、驱动器机敏材料与器件的理想材料.所以,在集成电路、计算机、自动控制、精密光学、微型机械、微电子技术、显微分析及生物医学工程等方面具有广阔的应用前景.最有代表性的弛豫性铁电陶瓷是含铅的具有复合离子的Pb(BB')O₃型钙钛矿系列陶瓷.其中B'与B''分别代表低价、高价阳离子.但是由于在制备中很容易出现使材料介电与电致伸缩性能严重恶化的焦绿石相,所以钙钛矿相的稳定性问题成为研究的难点.为了有效地消除焦绿石相,众多研究机构多年来对钙钛矿相结构的稳定性与焦绿石相的形成规律等进行深入的研究,并提出了各种抑制焦绿石相形成的措施,同时形成了包括用铁矿预产物合成法、添加稳定剂法、掺杂法、高温等静压法、熔盐合成法、溶胶-凝胶法与化学制备法在内的一系列各有特色的制备技术.例如,不久前,上海硅酸盐所就曾利用陶瓷流延成形技术和陶瓷坯膜金属内电极共烧技术研制出多层式高含铅PZT系压电陶瓷微位移器.应用表明,该微位移器性能甚优,具有驱动电压低、位移量大、器件尺寸小等特点,可满足高新技术发展的要求.

磁致伸缩材料是一种同时兼具正逆机械耦合特性的功能材料,当受到外加电场作用时,便会产生弹性变形;若对其施加作用力,则其形成的磁场将会发生相应的变化.故磁致伸缩材料在智能系统或结构中,常被用作传感器和驱动器(执行器).

早期磁致伸缩材料的代表合金是Ni,FeCo,镍铁氧体,磁致伸缩系数大多很低,一般小于 50×10^{-6} .后因稀土元素的磁致伸缩效应很大,又研制出了稀土化合物,其磁致伸缩系数可达 $(100 \sim 1000) \times 10^{-6}$,称为巨磁致伸缩材料.这类材料通常含有铽、钐、镱等稀有元素,如TbFe₂,SmFe₂等.单晶TbFe₂与SmFe₂的磁致伸缩系数分别是 2400×10^{-6} 和 -2100×10^{-6} ,而多晶TbFe₂与SmFe₂分别是 1753×10^{-6} 和 -1560×10^{-6} ,不过它们的饱和磁场都较高($\geq 1\text{T}$).为降低工作磁场,随后又开发了多元稀土化合物,其磁致伸缩系数达 $(1100 \sim 1400) \times 10^{-6}$,饱和工作磁场也降低到0.5 T或更低.最近又有人研究出两种新的磁致伸缩多层膜材料:

TbCo/FeCo 与 TbFe/Fe, 它们是交换耦合巨磁致伸缩材料与高磁模化强度材料的复合材料, 可在低磁场下工作。

典型的巨磁致伸缩材料是 $(\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73})\text{Fe}_2$ 合金。这类材料的特点是: 在磁场的作用下, 其长度、应力、弹性模量与声速均会发生变化, 同时, 因其磁畴呈直线, 故可承受大致 $1400\mu\text{s}$ 的应变, 与压电陶瓷相比高一个数量级, 并且具有高的机电耦合系数和宽的工作温区。基于以上原因, 人们已在传感器、换能器、驱动器、机器人、声纳系统、自动控制, 以及电子通信、军事工程等方面开辟了广阔的应用领域。如制作高功率线性马达、高扭矩低转速旋转马达和水力驱动器等。用该合金制成的超高精密致动器具有高的精度与大的输出力, 可有效地简化伺服系统。目前, 这类材料现阶段的研究目标主要集中在提高性能、改善工艺和降低成本三个方面。

4. 光纤纤维

光纤纤维有时也可称为智能光纤。光纤材料是现代信息中最重要的传输材料, 在传感器应用中它具有耐腐蚀、灵敏度高, 便于铺设在不同形状结构中, 其优异特点是显而易见的。光纤是最常用的传感材料, 具有广泛的应用范围, 光纤传感器可以分为干涉型、衰减型、分布型、多点型, 可以测定形变、应力、温度、湿度、电磁等物理量和 PH 值等化学量。光纤的材料中内芯是石英玻璃, 外层是聚甲基丙烯酸甲酯。光线在内外层界面发生全反射而传播, 最外面再加保护层。根据传输光线波长的不同, 可以分为单色和复色。光纤尺寸小, 重量轻, 高强度, 柔软, 是良好的智能材料, 特别是近年来在智能、复合材料结构中埋入了光纤传感阵列等传感元件形成了神经网络系统。这种智能复合结构新材料有可能导致一场工程革命。

众所周知, 智能材料系统必须具备的最关键的功能之一是“传感”, 由于光纤具有其它任何材料都无法比拟的优异的传输功能, 可以提供描述系统状态的准确信息, 理所当然地成为最重要的信息传输材料, 广泛地应用于各通信领域, 并充任了智能材料系统中“神经网络”的关键角色。同时, 又由于通过分析光的传输特性(强度、位相等), 可获知光纤周围的密度、温度、压力、压强、电场、磁场、化学成分、X 射线、光电子流等物理特性与环境条件的变化情况, 故光纤还可用作传感元件或智能材料系统中的“神经单元”。

光纤直径细、易弯曲、体积小、重量轻、韧性好、埋入性佳, 并且能耗低、频带宽、传输速率高、反应灵敏、抗电磁干扰能力强, 加之兼具信息感知与信息传输的双重功能, 便于频域与时域复用、分布传感与传感器复用, 同时还耐高温、耐腐蚀, 因此被世界公认为智能材料系统与结构首选的传感材料。

近年来, 在碳纤维或有机纤维/树脂基复合体中埋入光纤传感系统已成为智能材料研究领域的重要手段和研究热点。由于用于智能材料的光纤传感器与用于一般场合的传统传感器不尽相同: 前者系嵌镶在智能机械内, 后者是处于自由空间中, 因此, 对前者的尺寸、结构、涂层等均有不少特殊的要求。基于这一情况, 电子部

四十六所研制出了新型的涂碳密封被覆光纤和细径保偏光纤.实验与应用表明,这两种光纤性能优良,有重要的实用价值.用来测量结构内部的应力、应变,以及结构的振动与损伤、裂缝的产生与扩展等,随后又在航空航天领域获得了成功的应用,并逐渐形成一种有效的无损检测技术.如将光纤材料植入机翼可避免因金属疲劳而造成的飞机在空中解体的重大恶性事故.近年来,随着桥梁、隧道、水坝等土建结构与基础设施越来越大型化,如何保证其良好的工作状态成为各国高度重视的难题,因此人们把光纤的研究热点渐渐转向土建结构的安全监测领域.自1989年美国布朗大学将光纤用于混凝土结构检测开始,许多科研机构相继开展了光纤在机敏土建结构中的应用研究,其中以美国韦尔蒙特大学的研究成果最为突出.研究表明,在土建结构中埋入光纤传感器,可赋予土建结构以一定程度的生命与智能特征,使土建结构的离线、静态、被动的检查,转变为在线、动态、实时、主动的监测与控制.这样,人们便可根据传感器输出的信息来分析结构的安全状态,并据此及时实施结构的维修、加固或停用.重庆大学将多模光纤模域振动传感器粘贴在桥面销范结构中,通过桥面的振动信息了解桥面裂纹的产生与扩展情况.研究表明,这种方法彻底摒弃了以往那种劳动强度大的静态检测(目视检查)法,实现了检测自动化与远距离检测,并且不需停止正常的工作.该方法已成功地应用于虎门大桥的建设中.

关于智能光纤的特点与应用,有必要强调两个问题:其一,光纤是作为传感介质与传输介质嵌埋在复合材料中的,这一特殊环境,使得它与普通光纤相比,无论在规格尺寸和理化性能等方面均有明显的区别,如要求直径细、强度高、耐疲劳、抗高温等;其二,应根据不同的使用目的与场合,选用不同功能特征的光纤.例如,若用单根光纤进行干涉测量,则需采用双模光纤、保偏光纤、侧空光纤等;若进行参数的分布测量或利用波分复用技术,则需要在光纤中制作布拉格光栅等.

5. 功能凝胶

功能凝胶,又称愈合材料.这是一类具有特异功能与极强粘合力的高分子材料.或者说,它是一类其状态可随环境条件(如温度、压力、应力等)而变化,并能及时向结构供给能量与物质的强力粘合材料.若将它装在脆性管道中埋入结构内部,那么,当结构严重超载、地震、强台风等原因造成应力过大出现局部裂纹时,脆性管道就能自行断开,呈液态的“愈合剂”便会自动渗进裂缝与微裂缝的各个部位,并在极短的时间内迅速凝固,将裂缝牢牢粘合,从而达到结构自修复与环境自适应的目的.目前,可供采用的功能凝胶有:聚酸乙烯乳液、氯丁-酚醛、聚乙烯醇缩醛等.功能凝胶具有广阔的应用领域和前景,主要用于各类重要结构的新建、改建、维修与加固,尤其是用于国家重大基础工程结构中.

7.4.3 压电陶瓷/聚合物复合材料

自从 1978 年美国宾州州立大学材料实验室首次提出了压电陶瓷/聚合物复合材料的概念以来,无论是在其理论研究,还是性能研究、制备工艺以及应用开发上都取得了许多重大成果.压电陶瓷/聚合物复合材料的性能不仅与材料的组成成分、各组分的比例有关,而且与两相的连通形式(Connectivity Patterns)关系密切,压电陶瓷/聚合物复合材料是将压电陶瓷和压电聚合物以一定的连通方式、一定的体积或质量比例和一定的空间几何分布复合而成,其结果能够成倍地提高复合材料的某些压电性能,并具有原成分所没有的优良性能.按照两相材料的不同连通方式,压电陶瓷/聚合物复合材料有 10 种基本类型,通常以第一个数字代表压电陶瓷的连通维数,第二个数字代表聚合物的连通维数,即 0-0,0-1,0-2,0-3,1-1,1-2,1-3,2-2,2-3 和 3-3 型,如图 7.31 所示.

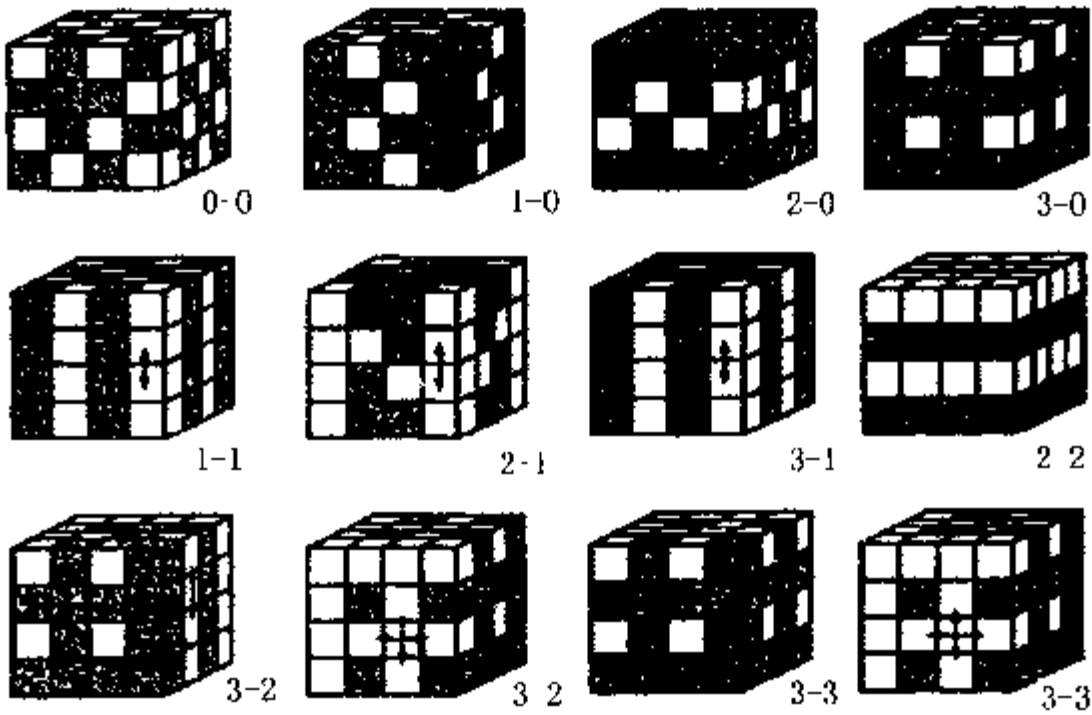


图 7.31 压电复合材料的 10 种达通形式(Connectivity Patterns)

一种材料其性能优劣,制备工艺是一个关键的因素,这对压电陶瓷/聚合物复合材料而言尤为重要.压电陶瓷/聚合物复合材料的制备工艺过程主要包括以下几个环节:陶瓷材料制备—复合材料制备—极化处理—压电复合材料,其流程如图 7.32 所示.

1. 陶瓷材料的制备

压电陶瓷/聚合物复合材料中陶瓷材料的分布形式主要有以下三种:粉末、纤维、多孔陶瓷.下面就对这三种材料的制备工艺作简要叙述.

(1)陶瓷粉末的制备

合金化技术是制备陶瓷粉末的重要途径之一.以 PZT 粉末为例,将氧化铅、氧

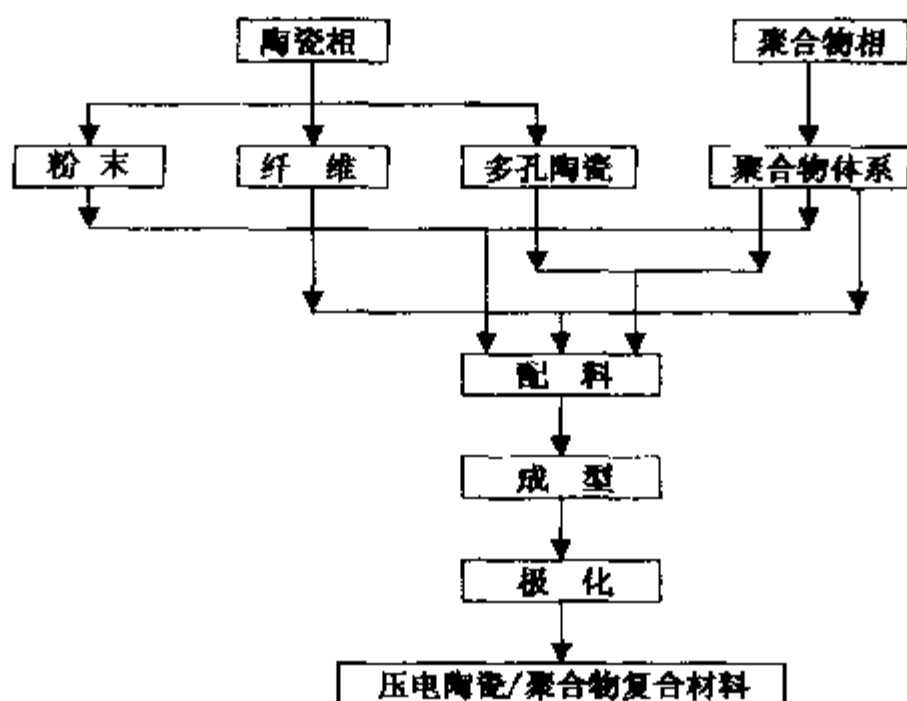


图 7.32 压电陶瓷/聚合物复合材料制备工艺流程图

化锆与氧化钛按一定摩尔比研磨混匀后,预制成坯体,分别在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h 和 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 $2\sim 3\text{ h}$ 预烧以后,经粉碎过筛得到 PZT 粉粒,然后放入高温炉中在 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保温 1 h ,把烧结后的陶瓷块碾碎过筛,即得到 PZT 粉末。

湿化学方法用于制备陶瓷粉末,可以得到纯度高、均匀性好的超细粉。其中水热法制得的陶瓷粉末结晶度高、团聚小,由 Christensen 等首先报道了 BaTiO_3 晶粒的水热合成法,在 $380\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $30.3\sim 50.5\text{ MPa}$ 的水热条件下,以新制得的水合 TiO_2 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体,在 1 M 浓度的 NaOH 水溶液中反应,得到结晶度高、粒度小的 BaTiO_3 粉末;后来, Kaneko 等又报道了用酯或钛的氧化物胶体为原料制备 BaTiO_3 粉末的方法;最近, Kutty 的研究小组又发现在低至 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$, $15\sim 16\text{ MPa}$ 的水热条件下可以得到 BaTiO_3 的超细粉。

当前,溶胶-凝胶(sol-gel)工艺在制造精细陶瓷粉末方面受到人们特别的注意,采用这种方法制备的陶瓷粉末纯度高,均匀性好,而且合成温度显著低于传统方法所要求的温度。Sol-gel 工艺是采用金属醇盐为原料,通过水解-聚合反应生成透明凝胶,然后在较低温度下热处理,即可得到纳米级的陶瓷粉末。以 PbTiO_3 的制备过程为例,首先将含有结晶水的醋酸铅在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下脱水 24 h ,冷却后把醋酸铅溶解在甲醇当中,然后在搅拌条件下缓缓滴入钛酸丁酯形成淡黄色透明溶胶,加入适量水搅拌生成透明凝胶,放置 $3\sim 5$ 天使其发生水解-聚合反应,将凝胶在 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥 8 h ,经研磨过筛,得到干胶末,最后分别在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下热处理 2 h ,即可得到粒度在 $10\sim 20\text{ nm}$ 之间高纯度的 PbTiO_3 陶瓷粉末。

(2) 陶瓷纤维的制备

陶瓷纤维的制作方法主要有两种。传统熔融法是采用氧化物为原料直接熔融

纺丝制成,这种方法因某些氧化物熔融困难,不易制成纤维,溶胶-凝胶工艺用于制备陶瓷纤维在很大程度上弥补了熔融法的不足.溶胶-凝胶工艺制备陶瓷纤维的主要特点有:(1)可在较低温度下得到陶瓷纤维;(2)可以制成均匀性好,纯度高的纤维;(3)可以获得熔融法难以制得的纤维.Yoko等人采用溶胶-凝胶工艺制备了Ba-TiO₃纤维,前驱体溶液由Ti(OC₃H₇)₄-Ba(OC₂H₅)₂-H₂O-C₂H₅OH-CH₃COOH组成,制得的溶胶拉丝后,把凝胶纤维加热到600℃以上可获得单相钙钛矿BaTiO₃纤维.Kamiya等人采用Ti(OC₄H₉)₄-(PbOC₂H₅)₂-H₂O-CH₃OH作为前驱溶液制得了PbTiO₃纤维,并通过加入1% Mn₂O₃(质量分数)有效地避免了纤维开裂现象,采用该工艺还制得了性能良好的PZT纤维.

(3)多孔陶瓷的制备

多孔陶瓷的制备方法主要有两种,如以PZT陶瓷为例说明如下.一种是采用PZT粉末与一定比例的有机物混合,然后按照PZT的烧结方式除去有机物,即可得到含有一定孔隙率的多孔陶瓷.另一种是溶胶-凝胶工艺,该工艺是将PZT干胶粉末加压成型后,再烧结除去有机基团,即可得到PZT多孔陶瓷.

2. 复合材料的制备

根据不同的复合形式,陶瓷/聚合物复合材料的制备可分成下面几种.

(1)0-3型压电复合材料

这种连通型式的压电陶瓷/聚合物复合材料是在三维互连的聚合物基体中填充压电陶瓷颗粒而形成的压电复合材料.在0-3型压电复合材料中,由于压电陶瓷相主要以颗粒状呈弥散均匀分布,因此它的电场通路的连通性较差,压电应变系数 d 稍低,但由于0-3型压电复合材料的电容率极低,因此它的压电电压系数仍然很高,比纯压电陶瓷好得多,并且它的柔顺性也比压电陶瓷高数倍,所以其综合性能优于压电陶瓷.与其它连通型式相比较,其工艺过程比较简单.以0-3型PZT-PVDF为例,按一定比例称取PZT和PVDF粉末,混合均匀后,在压力为17.2 MPa、温度为205~315℃范围内固化成型,脱膜后即得到了0-3型PZT-PVDF陶瓷/聚合物复合材料.

(2)1-3型压电复合材料

这种连通型压电陶瓷/聚合物复合材料是指由一维的压电陶瓷柱平行地排列于聚合物当中而形成的压电复合材料.在1-3型压电陶瓷/聚合物复合材料中,由于聚合物柔顺性远比压电陶瓷好,因此当1-3型压电陶瓷/聚合物复合材料受到机械力作用时,作用于聚合物相的应力将传递到压电陶瓷相,造成压电陶瓷相的应力放大;同时由于聚合物相的电容率极低,使得整个压电复合材料的电容率大幅度地下降,综合以上两个原因,使压电复合材料压电电压系数 g 较大幅度地提高,其静水压灵敏度较大,柔顺性也得到了明显改善,从而使整个压电复合材料的综合性能得到很大提高.1-3型复合材料的制备工艺难度较大,主要是因为要保持陶瓷棒排

列十分困难.制作 1-3 型复合材料的可行性方法主要有排列-浇铸法和切割-填充法两种工艺.其中排列-浇铸法是将压电陶瓷棒事先在模板上插好,然后向其中浇铸聚合物,固化后即得到了 1-3 型复合材料.切割-填充法是沿着与陶瓷块极化轴相垂直的两个水平向上,在陶瓷块上准确地刻出许多深槽,在槽内填充聚合物并进行固化,最后把剩余的陶瓷基底切除掉就得到了 1-3 型复合材料.

(3)2-2 型压电复合材料

这种连通型压电复合材料各相的连通方式是陶瓷相和聚合物相分别在二维空间内各自连续而在一维方向上互相平行.这种连通型压电复合材料的静水压灵敏度值比纯 PZT 高 250 倍,这类柔顺性复合材料广泛用于水声和医用超声传感器上,其灵敏度和力学性能都非常好.以 2-2 型 PZT-环氧复合材料的制备为例,首先取一对薄铝片,同轴平行固定在支架上,在两铝片的相对位置上打一排方孔,方孔的数量和大小由复合材料中 PZT 的体积分数和 PZT 单元小柱的尺寸决定.然后将 PZT 矩形薄片切割成适当尺寸的矩形小柱,经 KH550 硅烷偶联剂处理后,将这些矩形小柱按一定的规律插排在两铝片之间,然后,将插排有 PZT 小柱的支架放入矩形塑料槽中,在真空条件下浇注 618 环氧树脂,并于 45℃ 下固化 24 h,最后切掉支架及多余的环氧即得到 2-2 型 PZT-环氧复合材料.

(4)3-3 型压电复合材料

这种连通型压电复合材料是指陶瓷材料相和聚合物相在三维空间内互相交织、相互包络而形成的一种空间网络复合结构,与传统的纯压电陶瓷材料相比,这种 3-3 连通型压电复合材料具有很多优点:(1)3-3 连通型压电复合材料的静水压灵敏度特别高,比纯 PZT 压电陶瓷高几个数量级,其主要原因在于它具有较高的静水压电系数 d_{33} 和较小的电容率值.(2)3-3 连通型压电复合材料具有较低的体积密度,当 PZT 陶瓷相的体积分数为 50 % 时,这种 3-3 连通型复合材料的密度就只有 3.2g/cm³.压电复合材料的体积密度越低,它的声阻抗率就越低,它与水之间的声阻抗率匹配和耦合就越好.(3)3-3 连通型压电复合材料还具有较低的机械品质因子和较高的耐机械冲击能力,从而大大地提高它的检测分辨率和抗机械冲击能力.鉴于 3-3 连通型压电复合材料具有上述多种优良性能,因此它在超声检测领域中获得了较为广泛的应用.

3-3 连通型压电复合材料的制备主要采取以下三种方法:即有机物烧去法、纤维复合材料成型法和“Relic”纤维复合法.有机物烧去法是将塑料球粒与陶瓷粉末在有机粘结剂中均匀混合,烧去后形成多孔陶瓷框架网络,然后再填充聚合物,经固化后即得到了 3-3 型复合材料.所谓纤维复合材料成型法,是一种材料成型技术.“Relic”纤维复合法是一种新的制备 3-3 连通型压电复合材的方法.David 等用 sol-gel 工艺制备的 PZT 溶胶去浸渍碳纤维,经烧结在碳纤维表面附着一层 PZT,然后采用纤维复合材料成型技术与树脂固化即得到 3-3 连通型复合材料.

7.4.4 组成智能传感器的接口芯片

目前的智能传感器在结构形式上大部分都由敏感元件和外接的信号解调电路、微计算机组成,还很难将它们集成在一个芯片上.但随着半导体技术的发展和智能传感器的不断深入,已研制出一些专门的集成电路芯片,用来对敏感元件的信号进行放大、过滤、A/D 转换以及数据处理.这些芯片和敏感元件一起,可以方便地组成具有一定功能的智能传感器.这些专用芯片具有信号处理功能全、集成高、体积小、价格便宜等特点.它的出现将迅速普及智能传感器的应用,大大推动智能传感器的发展.下面将集中介绍几种芯片.

1. 通用传感器接口芯片 USIC (Universal Sensor Interface Chip)

在传感器信号处理中,许多场合要求能处理多种类型的传感器输出信号,并要求具备局域智能化和数字接口.研制 USIC 是尤里卡计划中 JLMIE (Joint Language Microsystems Initiative of Eu 579) 工程中的一部分,目的在于能够应用于 JLMIE 工程的各种智能传感器,使传感器结构更简单,并具有容错性.USIC 具有智能传感器所需要的各种处理能力,并能在大多数的传感器应用场合中使用,他在多数场合只需少量的外围元件就可提供复杂的高质量处理功能.图 7.33 是 USIC 的方框图.从图中可以看出,该芯片主要由以下几部分组成:多路开关、运放、A/D 转换器、RISC 处理器、D/A 转换器、数字通信界面,分别具有串行和并行接口.

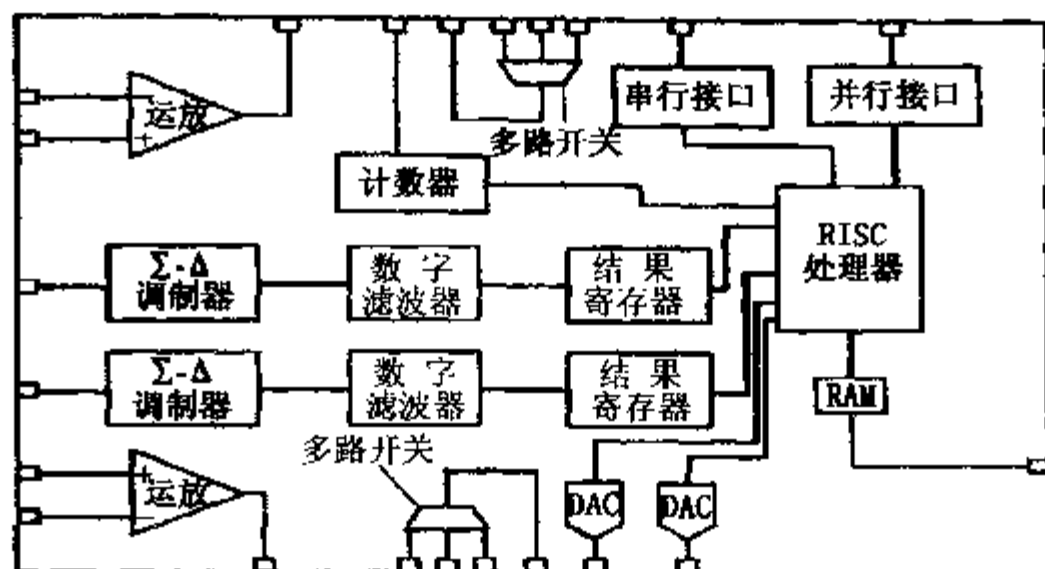


图 7.33 通用传感器接口芯片 USIC 的方框图

USIC 提供了传感器数据处理的多数功能,因而用户可以根据自己的需要灵活地组织使用.值得注意的是芯片中每一部分的输出均有管脚引出,因此可以方便地组成各种电路,由用户选择是否使用运放或多路开关.两个模拟多路开关允许每个 A/D 转换器可以分别接入三个信号源.这对于在不同的传感器之间进行较准时是十分有用的.可以将标准传感器和被校准传感器分别接于模拟多路开关的两个

输入端,通过 RISC 处理器控制切换开关,分别对两传感器的输出进行 A/D 采集,然后对数据进行处理,从而校准传感器.两个斩波稳零运算放大器可外接少量 RC 网络构成模拟滤波器、电流源、积分器或信号累加器等电路.也可作普通放大电路,将敏感元件输出的信号放大至 0~5 V 提供给 ND 转换器.

A/D 转换器包含一个具有一位过采样率的调节器和一个 FIR 数字滤波器.它采用求和-比较技术,该技术把 ADC 的性能与集成化转换器的低成本结合在一起,并能提供噪声抑制特性.而且采用过采样技术和数字滤波技术,即采用很低的分辨率(bit)和很高的采样频率(MHz)来量化模拟信号.如果降低采样率,相应地就要增加分辨率.其基本型号使用一个跟踪环,在最简配置时由一个积分器、一个比较器和一个 1 位 DAC 组成,它从输入信号中减去 DAC 的输出后将结果送入积分器,经积分后与零电平比较,并以 MHz 的速率进行锁存,输出一个串行位流(0 和 1),位流经数字滤波后转换成相应的分辨率(位数).因求和-比较转换由高速时钟脉冲锁存,所以它不需要采样/保持电路.USIC 中采用成对设计的求和-比较 A/D 转换器可以得到比双通道单个 A/D 转换器更高的精度,并且可以实时地对两路信号进行 A/D 转换.A/D 转换器在低采样速率(10Hz)可以达到 20 位精度,在最大采样速率(4 Hz)时可达 15 位精度,A/D 转换器由芯片上的 RISC 处理器进行设置和控制.

两个 24 位计数器可作为脉冲计数器,定时器用来测量频率(0~4 MHz)或进行计数.适用于频率或数字量输出的传感器,如流量传感器、角编码器等.RISC 处理器是该芯片的关键部件,在发送给中心计算机之前,传感器数据由 RISC 处理器进行预处理(如线性拟合、温度补偿)并贮存起来.RISC 处理器主要特点有:8 位高速 CMOS RISC CPU,42 个单字节指令除了编程分支以外均为单周期指令,24 位数据总线,32K 字节外部 ROM 和 32K 字节外部 RAM,256 字节可寻址寄存器(包括 128 字节内部集成数据 RAM),8 级 12 位硬件堆栈,硬件中断控制.

数字输出在控制器的控制下选择 RS485/RS232 串行通讯或并行接口,由芯片中两个 16 位数模转换器产生模拟输出.DAC 还可以同内部的数字正弦波发生器相连作为一个激励源输出,正弦波的频率在 44 Hz~1 KHz 之间.当采用 USIC 制作传感器校准仪器时,例如加速度校准,便可利用此激励源作为振动台的输入,再利用 USIC 的 A/D 转换器,便可方便地测量加速度的幅频特性和相频特性.另外,模拟输出还可以作为传感器自检时的激励信号.

2. 信号调节电路 SCA2095

图 7.34 是 ISS(Integrated Sensor Solutions)公司开发的智能传感器信号调节电路原理框图.SCA2095 是应用于利用压阻效应并采用全桥设计的传感器(例如压力传感器、应力计、加速度计等)的信号调节电路的集成电路芯片.SCA2095 还能够更好调节增益和传感器电桥偏移,能修正灵敏度误差.芯片的外部数字接口采

用三线制,即串行时钟 SCLK、数据输出 DO、数据输入 DI. 通过 CPU 的操作,设置零位偏移寄存器、温度寄存器、零点温度补偿寄存器、输出基准寄存器、增益温度补偿寄存器等. 这些寄存器中的值通过 D/A 转换器变成模拟量叠加在解调电路中,从而改善了传感器特性.

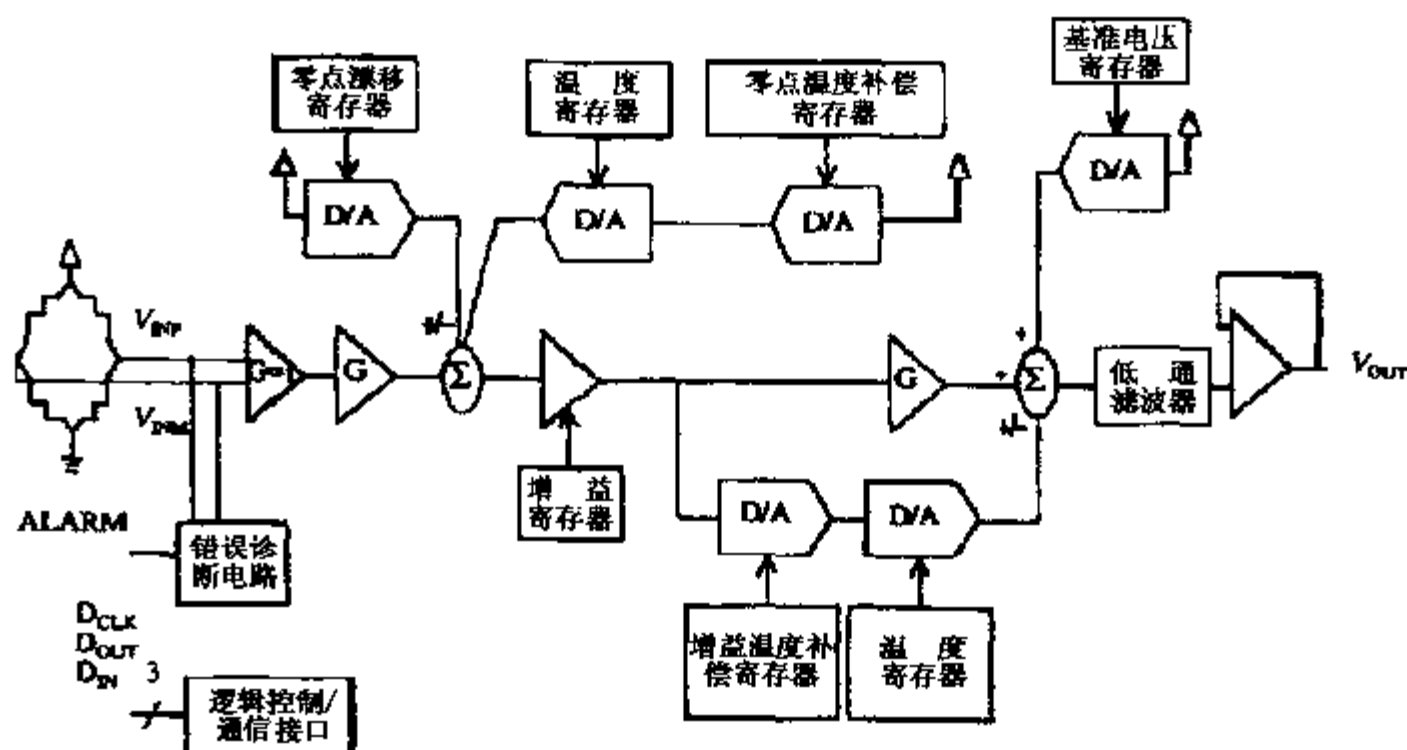


图 7.34 智能传感器信号调节电路 SCA2095 原理框图

3. 其它接口芯片

其它接口芯片还有 AD7705, AM01, ESI520 等. AD7705 由多路混合器、缓冲器、可编程增益放大器、AD 转换器以及数字串行界面组成,它具有两路模拟输入,因此可以方便地进行温度补偿. 可编程增益放大器的增益在 1~128 之间. AM401 包括电流输出、电压输出以及比例输出和开关输出传感器、10 位外 D 串行接口的组成.

7.4.5 智能传感器的主要功能及其应用

下面介绍智能传感器与普通传感器不同的几个主要功能及其重要作用,包括:过程数据处理、自诊断、组态、信息储存、数据通信和自适应功能.

1. 数据处理功能

过程数据处理是一项非常重要的任务,智能传感器本身提供了该功能. 智能传感器不但能放大信号,而且能使信号数字化,再用软件实现信号调节. 基本的传感器不能给出线形信号,而过程控制却把线形度作为重要的追求目标. 智能传感器通过查表方式可使非线性信号线形化. 当然对每个传感器要单独编制这种数据表. 智能传感器过程数据处理的另一个例子是通过数字滤波器对数字信号滤波,从而可

减少噪声或其它相关效应的干扰,而且用软件研制复杂的滤波器要比用分立电子电路容易得多。

环境因素补偿也是数据处理的一项重要任务,控制器能帮助提高信号检测的精确度。例如,通过测量基本检测元件的温度可获得正确的温度补偿系数,从而可实现对信号的温度补偿。用软件也能实现非线性补偿和其它更复杂的补偿。这是因为查询表几乎能产生任意形状的曲线。

有时必须测量和处理几个不同的物理量,这样将给出各自的数据。智能传感器的微控制器使用户很容易实现多个信号的加、减、乘、除运算。

2. 自诊断功能

智能传感器提供的先进自诊断功能在两个主要方面对系统来说是非常有价值的,其一是专为特定物理条件工作而设计的装置。智能传感器可以监测其工作环境,并当环境条件接近临界极限时能给出报警信号。其二是智能光电传感器能通过分析其输入信号状态给出诊断信息。如果反射器校正发生偏移或透镜表面受污染则给出报警信息。一家纸箱厂曾巧妙地利用这个信号控制一个压缩空气喷嘴的阀及时吹掉在半屑飞扬环境中工作的光电传感器透镜上的尘屑,保证传感器可靠工作。

除了环境条件外,传感器还可因内部故障而不能正常工作。例如,由于老化造成的内部参数的偏移也会影响传感器准确度。在这种情况下,智能传感器可自己监测出内部出现的临界参数。如果某个参数超出规定的指标,将给出告警信息。通过内部测试环节,传感器可检测出不正常现象或部分故障。总之,无论是环境的还是内部的,得到的两种诊断故障信息都能使系统在出故障之前提供报警,从而可使昂贵的系统减少或避免停机时间。

3. 组态功能

智能传感器的另一个主要特征是组态功能。信号应该放大多少倍?温度传感器是以摄氏度还是华氏度输出温度?对于智能传感器用户可随意选择需要的组态。

4. 存储功能

信息往往是成功的关键。智能传感器可以存储大量的信息,用户可随时查询。这些信息可包含装置的历史信息。例如,传感器已工作多少小时,更换多少次电源等等,也包括传感器的全部数据和图表,还包括组态说明等。

5. 数字通信

如上所述,由于智能传感器能产生大量的信息和数据,所以用普通传感器的单一连线无法对装置的数据提供必要的输入输出。但也不能对应每一个信息各用一根引线。因为这样会使系统非常庞杂。因此它需要一种灵活的串行通信系统。

6. 自适应功能

智能传感器可在条件变化的情况下,在一定范围内使自己的特征自动适应这种变化.通过采用自适应技术,由于它能补偿老化部件引起的参数漂移,所以自适应技术可延长器件或装置的寿命.同时也扩大其工作领域,因为它能自动适应不同的环境条件.自适应技术提高了传感器的重复性和准确度.因为其校正和补偿数值已不再是一个平均值,而是测量点的真实修正值.

7.4.6 开发智能材料的战略意义

开发智能材料,无论对于科学技术的进步,还是促进国民经济的发展,都具有重大的战略意义.具体地说:

由于智能材料是一门多门类、多学科交叉的科学,与物理学、材料科学、电子学、化学、仿生学、生命科学、控制理论、人工智能、信息技术、生物技术、计算机技术、材料合成与加工等诸多的前沿科学及高新技术密切相关,因此,它一旦有所突破,便会导致众多学科的理论创新和许多领域的技术变革,大大地推动科学技术的进步和综合实力的提高.

智能材料具有十分重要的现实用途和极为广阔的应用前景.从高精尖的宇宙探索,直到普通人的日常生活,智能材料都起着重要的作用.例如,在各种关键装备设施和大型重要工程中,智能材料能够在线、动态、及时、主动地“感知”自身的受力、受冲击、振动、温度、裂纹等情况,以及受损伤的程度等,并可通过预警、自适应调整、自修复补救等方式,预报以致消除危害,从而极大地提高工程结构的安全性和可靠性,避免灾难性事故的发生.反过来,这一切“病兆”的预报与事故的避免,又将导致现行结构安全监控的根本变化,并引导一场关于工程构造设计思想的深刻革命.

7.4.7 智能材料存在的问题与研究方向

智能材料研究中存在的问题,归纳起来有以下几点:一些智能材料的实用性还不十分理想;智能材料中传感器灵敏度有一定限度,不能适应特殊要求;受电磁噪音干扰大,影响其灵敏度;一些智能材料缺乏承受力;某些执行材料响应不理想,执行的范围有限;执行器功能慢慢散失,微观结构随时间变化,损伤慢慢积累.

智能材料未来研究趋势在于智能复合材料优化设计及制备技术方面,以下是重要研究方向:

(1)对智能复合材料的微观设计、制备科学、表征技术和评价系统的研究.

(2)主动复合材料的中不同材料组元复合后的互适性及动力学互协调性研究,优化有关结构模式及性能指标,建立主动复合材料基础理论.

(3)主动复合材料的结构关系,以及多因素耦合作用效应的仿生模拟、数学模

型及计算机方法应用,表面及界面效应及缺陷影响的细观力学研究:

(4)主动复合材料的力学、物理和化学特性测定,提供复合材料的优化参数,传感器材料及光纤、压电材料为主,执行器材料及形状记忆合金、压电材料、电流变体和电(磁)致伸缩材料为主。

在智能材料系统与结构基础理论及关键技术方面,以下是未来的研究方向:

(1)结构集成的数学基础,包括结构集成传感器、执行器和控制器后的特殊数学力学问题,特别是非线性问题。

(2)主动传感器,适应智能结构的应变、振动损伤腐蚀及温度等传感器的原理方法及技术,特别是分布式传感器及多传感器复合。

(3)主动执行器,由形状记忆合金、压电材料、电流变体、电(磁)致伸缩材料等制成的执行器。

(4)信息处理、通信和控制,适用于智能材料系统与结构的自适应控制、仿人智能控制、模糊控制及神经网络控制的理论及方法。

7.4.8 智能材料与材料科学的关系及其发展趋势

智能材料的出现,推动了材料科学的发展。反过来,材料科学的发展,不但模糊了结构材料与功能材料的界限,导致了智能材料的问世,而且成了智能材料进一步发展的坚实基础和强大动力。

纵观材料科学的发展历程,可以说,材料科学,尤其是近代材料科学,是与智能材料息息相关的,并且呈现出以下四大发展趋势:

(1)结构材料趋向结构功能化,或者说,结构材料朝着结构功能材料的方向发展;

(2)功能材料趋向功能多样化,或者说,功能材料由单一功能材料向多功能材料的方向发展;

(3)一般功能材料朝超功能材料,即朝智能材料方向发展。确切说是:具有单一功能或多功能的功能材料朝智能材料的系统与结构的方向发展;

(4)关于智能材料与结构的研究,已越来越受人重视、引人注目。这方面的工作,正由单纯的材料研究、模型实验,朝工程应用研究的方向发展;同时,其研究成果正在迅速而广泛地应用于与国民经济和人民生活密切相关的国家重要基础工程的设计、建造、监控、加固与修复等方面。

综上所述,智能材料的面世,推动了材料科学的发展。材料科学的进一步发展,有赖于智能材料研究的进一步深化。智能材料引导着材料科学的发展方向,支撑着未来世界的技术进步。

参考文献

- 关铁梁等. 1997. '96 中国材料研讨会论文集. P. 559
- 何思龙. 1997. '96 中国材料研讨会论文集. P. 541
- 冷劲松. 1995. '94 秋季中国材料研讨会论文集. P. 116
- 李国栋. 1998. 金属材料研究, 24: 4
- 李国荣等. 1998. 第三届中国功能材料及其应用学术会议论文集. P. 491
- 刘锦淮, 焦正. 1999. 传感器世界, 8: 25
- 刘湘林. 1990. 磁光材料和磁光器件. 北京: 北京科技出版社
- 马乐山. 1998. 第三届中国功能材料及其应用学术会议论文集. P. 479
- 苏建华等. 1997. '96 中国材料研讨会论文集. P. 469
- 田蔚. 1995. 功能材料. 北京: 北京航空航天大学出版社
- 王劲松等. 1999. 传感器技术, 18: 2
- 王树彬, 韩杰才, 杜善义. 1999. 功能材料, 30: 2
- 王新林. 1998. 金属材料研究, 24: 4
- 温树林. 1983. 现代功能材料. 北京: 科学出版社
- 杨娟等. 1997. '96 中国材料研讨会论文集. P. 541
- 杨亲民. 1985. 传感器技术, 4: 1
- 杨组培等. 1998. 第三届中国功能材料及其应用学术会议论文集. P. 532
- 殷景华, 王雅珍, 鞠刚. 1999. 功能材料概论. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社
- 赵延超等. 1997. '96 中国材料研讨会论文集. P. 610
- 周静等. 1998. 第三届中国功能材料及其应用学术会议论文集. P. 505
- Ahmad I. 1998. Smart Materials, Structure and Mathematical Issues, 9: 15
- Clarks A E. 1980. Ferromagnetic Materials, 1: 531
- Coughlin C S, et al. Particle Size Effects in the Electrorheological Behavior of Silicapoly (dimethylsiloxane) Mixture, SPIE, Vol. 2190: 21
- Italsey T C. 1993. Electrorheological Fluids. Scientific American, 10: 42
- Nnaik M D, Dunbar M L. 1997. Sensors, 22: 125
- Nye J F. 1985. Physical Properties of Crystals. Oxford: Clarendon Press
- Rogers C A. 1995. Intelligent Materials. Scientific American, 9: 122
- Service R E. 1997. Science, 275: 1878
- Shichiro, Nomura, Uchino. 1982. Ferroelectrics, 41: 117
- Wilson P D. 1994. Moving and Flexing Microstructures—Their Design, Modeling and Production. IEE Colloquium
- Yamashita. 1994. Am. Ceram. Soc. Bull., 73: 74

[G e n e r a l I n f o r m a t i o n]

书名 = 材料物理导论

作者 =

页数 = 2 8 6

S S 号 = 1 0 3 8 5 0 1 3

出版日期 =

材料的力学

- 1 . 1 材料的形变
 - 1 . 1 . 1 应力
 - 1 . 1 . 2 应变
 - 1 . 1 . 3 弹性形变
 - 1 . 1 . 4 黏性形变
- 1 . 2 材料的塑性、蠕变与黏弹性
 - 1 . 2 . 1 材料的塑性
 - 1 . 2 . 2 材料的蠕变
 - 1 . 2 . 3 材料的黏弹性
- 1 . 3 材料的断裂与机械强度
 - 1 . 3 . 1 材料的理论结合强度
 - 1 . 3 . 2 材料的脆性断裂与韧性断裂
 - 1 . 3 . 3 材料的裂纹断裂理论
 - 1 . 3 . 4 材料的断裂韧性
 - 1 . 3 . 5 材料的强度
- 1 . 4 材料的量子力学基础
 - 1 . 4 . 1 古典量子论
 - 1 . 4 . 2 量子力学的假设
 - 1 . 4 . 3 薛定谔方程
 - 1 . 4 . 4 量子力学的应用
- 1 . 5 专题：材料的力学与显微结构
 - 1 . 5 . 1 纳米陶瓷复合材料显微结构对力学性能的影响
 - 1 . 5 . 2 微米陶瓷复合材料显微结构对力学性能的影响
 - 1 . 5 . 3 层状结构复合材料显微结构对力学性能的影响
 - 1 . 5 . 4 相变增韧复合材料显微结构对力学性能的影响

习题

参考文献

第二章 材料的热学

- 2 . 1 热力学与统计力学概要
 - 2 . 1 . 1 热力学与统计力学的关系
 - 2 . 1 . 2 热力学概要
 - 2 . 1 . 3 统计力学概要
- 2 . 2 材料的热容量
 - 2 . 2 . 1 晶格的热振动
 - 2 . 2 . 2 热容量的经验定律
 - 2 . 2 . 3 热容量的经典理论
 - 2 . 2 . 4 热容量的量子理论
 - 2 . 2 . 5 实际材料的热容量
- 2 . 3 材料的热膨胀
 - 2 . 3 . 1 热膨胀的定义
 - 2 . 3 . 2 热膨胀的微观机理
 - 2 . 3 . 3 实际材料的热膨胀
- 2 . 4 材料的热传导
 - 2 . 4 . 1 热传导的定义

- 2 . 4 . 2 材料热传导的微观机理
- 2 . 4 . 3 实际材料的热导率
- 2 . 5 材料的热稳定性
 - 2 . 5 . 1 热稳定性的定义
 - 2 . 5 . 2 材料的热应力断裂
 - 2 . 5 . 3 材料的热应力损伤
 - 2 . 5 . 4 实际材料的热稳定性
- 2 . 6 专题：集成电路用基片材料
 - 2 . 6 . 1 氧化铝陶瓷
 - 2 . 6 . 2 氮化铝陶瓷
 - 2 . 6 . 3 金刚石薄膜材料
 - 2 . 6 . 4 复合陶瓷
 - 2 . 6 . 5 聚合物 - 陶瓷复合基片材料
 - 2 . 6 . 6 金属基复合材料

习题

参考文献

第三章 材料的电学

- 3 . 1 金属的自由电子论
 - 3 . 1 . 1 金属的自由电子气模型
 - 3 . 1 . 2 金属的电导率
- 3 . 2 能带理论
 - 3 . 2 . 1 布洛赫定理
 - 3 . 2 . 2 准自由电子近似的电子能谱
 - 3 . 2 . 3 导体、半导体与介电体的区别
- 3 . 3 材料的电导
 - 3 . 3 . 1 电子型电导
 - 3 . 3 . 2 离子型电导
 - 3 . 3 . 3 实际材料的电导率
- 3 . 4 材料的介电性
 - 3 . 4 . 1 材料的电极化
 - 3 . 4 . 2 材料的电损耗
 - 3 . 4 . 3 材料的电击穿
- 3 . 5 材料的超导电性
 - 3 . 5 . 1 材料的超导电现象
 - 3 . 5 . 2 迈斯纳效应
 - 3 . 5 . 3 约瑟夫森效应
- 3 . 6 专题：高温超导材料
 - 3 . 6 . 1 超导理论
 - 3 . 6 . 2 超导材料制备工艺
 - 3 . 6 . 3 超导材料新体系
 - 3 . 6 . 4 超导应用

习题

参考文献

第四章 材料的磁学

- 4 . 1 材料的磁性
 - 4 . 1 . 1 材料的磁现象
 - 4 . 1 . 2 材料磁性的微观机理
 - 4 . 1 . 3 材料磁性的分类
 - 4 . 1 . 4 材料磁性的热力学关系
- 4 . 2 材料的抗磁性和顺磁性理论

- 4 . 2 . 1 材料的抗磁性理论
- 4 . 2 . 2 材料的顺磁性理论
- 4 . 2 . 3 晶体场理论与轨道角动量猝灭
- 4 . 3 材料的铁磁性理论
 - 4 . 3 . 1 铁磁材料的分子场理论
 - 4 . 3 . 2 材料的反铁磁性和亚铁磁性理论
 - 4 . 3 . 3 铁磁材料的相互作用能
 - 4 . 3 . 4 磁畴的形成及其稳定状态
- 4 . 4 材料的磁性能指标
 - 4 . 4 . 1 材料的磁导率和磁能积
 - 4 . 4 . 2 材料的磁损耗与品质因子
 - 4 . 4 . 3 材料的磁性频谱
 - 4 . 4 . 4 材料磁性能的稳定性
 - 4 . 4 . 5 铁氧体磁性材料
- 4 . 5 专题：稀土永磁材料
 - 4 . 5 . 1 N d - F e - B 材料的研究
 - 4 . 5 . 2 稀土永磁材料的应用

习题

参考文献

第五章 材料的光学

- 5 . 1 材料的透光性
 - 5 . 1 . 1 光的折射与反射
 - 5 . 1 . 2 光的吸收
 - 5 . 1 . 3 光的色散与散射
 - 5 . 1 . 4 材料的透光性和颜色
- 5 . 2 激光与激光材料
 - 5 . 2 . 1 发光及其材料
 - 5 . 2 . 2 激光及其材料
- 5 . 3 光的传输与光纤材料
 - 5 . 3 . 1 光的传输
 - 5 . 3 . 2 光学纤维材料
- 5 . 4 材料的非线性光学效应
 - 5 . 4 . 1 材料的非线性极化
 - 5 . 4 . 2 非线性光学材料
- 5 . 5 专题：光纤通信材料
 - 5 . 5 . 1 概述
 - 5 . 5 . 2 光的导引
 - 5 . 5 . 3 光纤制造
 - 5 . 5 . 4 光纤拉制
 - 5 . 5 . 5 全包覆技术
 - 5 . 5 . 6 溶胶 - 凝胶方法
 - 5 . 5 . 7 最小化缺陷
 - 5 . 5 . 8 主动和从动光纤器件
 - 5 . 5 . 9 氟化玻璃纤维

习题

参考文献

第六章 材料的声学

- 6 . 1 声波的产生与传播
 - 6 . 1 . 1 声波的产生
 - 6 . 1 . 2 声波的传播

- 6 . 2 室内声学和吸声材料
 - 6 . 2 . 1 室内声学
 - 6 . 2 . 2 吸声材料
- 6 . 3 水中声学与水声材料
 - 6 . 3 . 1 水中声学
 - 6 . 3 . 2 水声材料
- 6 . 4 其它声学及其材料
 - 6 . 4 . 1 超声及其材料
 - 6 . 4 . 2 微声及其材料
 - 6 . 4 . 3 次声
- 6 . 5 专题：移动通信用微波陶瓷
 - 6 . 5 . 1 复合钙钛矿型化合物
 - 6 . 5 . 2 P b系钙钛矿型化合物
 - 6 . 5 . 3 (Z r、S n) T i O 4系和 (B a、S r) T i O 3系
 - 6 . 5 . 4 B a O - T i O 2系微波陶瓷
 - 6 . 5 . 5 B a O - L n 2 O 3 - T i O 2系陶瓷
 - 6 . 5 . 6 B i N b O 3介电陶瓷
 - 6 . 5 . 7 A (B ' 1 / 3 B " 2 / 3) O 3体系
 - 6 . 5 . 8 其它系列陶瓷
 - 6 . 5 . 9 工艺研究进展

习题

参考文献

第七章 材料的功能转换

- 7 . 1 力 - 热 - 电功能置换
 - 7 . 1 . 1 H e c k m a n n图
 - 7 . 1 . 2 热弹性能的热力学
 - 7 . 1 . 3 力 - 热 - 电性能的热力学
 - 7 . 1 . 4 不同条件测量的系数关系
- 7 . 2 电 - 光和光 - 弹功能转换
 - 7 . 2 . 1 电光效应
 - 7 . 2 . 2 光弹效应
- 7 . 3 功能转换材料
 - 7 . 3 . 1 压电材料
 - 7 . 3 . 2 热释电材料
 - 7 . 3 . 3 光电材料
 - 7 . 3 . 4 热电材料
 - 7 . 3 . 5 电
 - 7 . 3 . 6 磁光材料
 - 7 . 3 . 7 声学材料
- 7 . 4 专题：复合智慧材料
 - 7 . 4 . 1 智能材料的概念和定义
 - 7 . 4 . 2 智能材料系统与结构用材料
 - 7 . 4 . 3 压电陶瓷 / 聚合物复合材料
 - 7 . 4 . 4 组成智能传感器的接口芯片
 - 7 . 4 . 5 智能传感器的主要功能及其应用
 - 7 . 4 . 6 开发智能材料的战略意义
 - 7 . 4 . 7 智能材料存在的问题与研究方向
 - 7 . 4 . 8 智能材料与材料科学的关系及其发展趋势

参考文献

