

研究生课程  
Course for Graduates



# 材料学基础 Fundamental of Materialogy

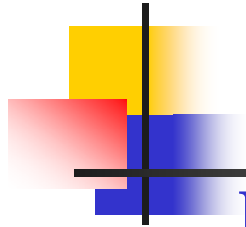
---

南策文

清华大学材料系

Phone: 73587

**Email:** [cwnan@tsinghua.edu.cn](mailto:cwnan@tsinghua.edu.cn)



# Content

---

## Introduction

### Section I: Materials Structures

Chap. 1 Crystal structure\*

Chap. 2 Beyond crystals

Chap. 3 Nanostructures

Chap. 4 Microstructure\*

**Discussions**

### Section II: Materials Properties

Chap. 5 Materials properties and basis for tensors\*

Chap. 6 Tensor and matrix representations of properties\*

**Discussions**

### Section III: Structure-Property Linkages

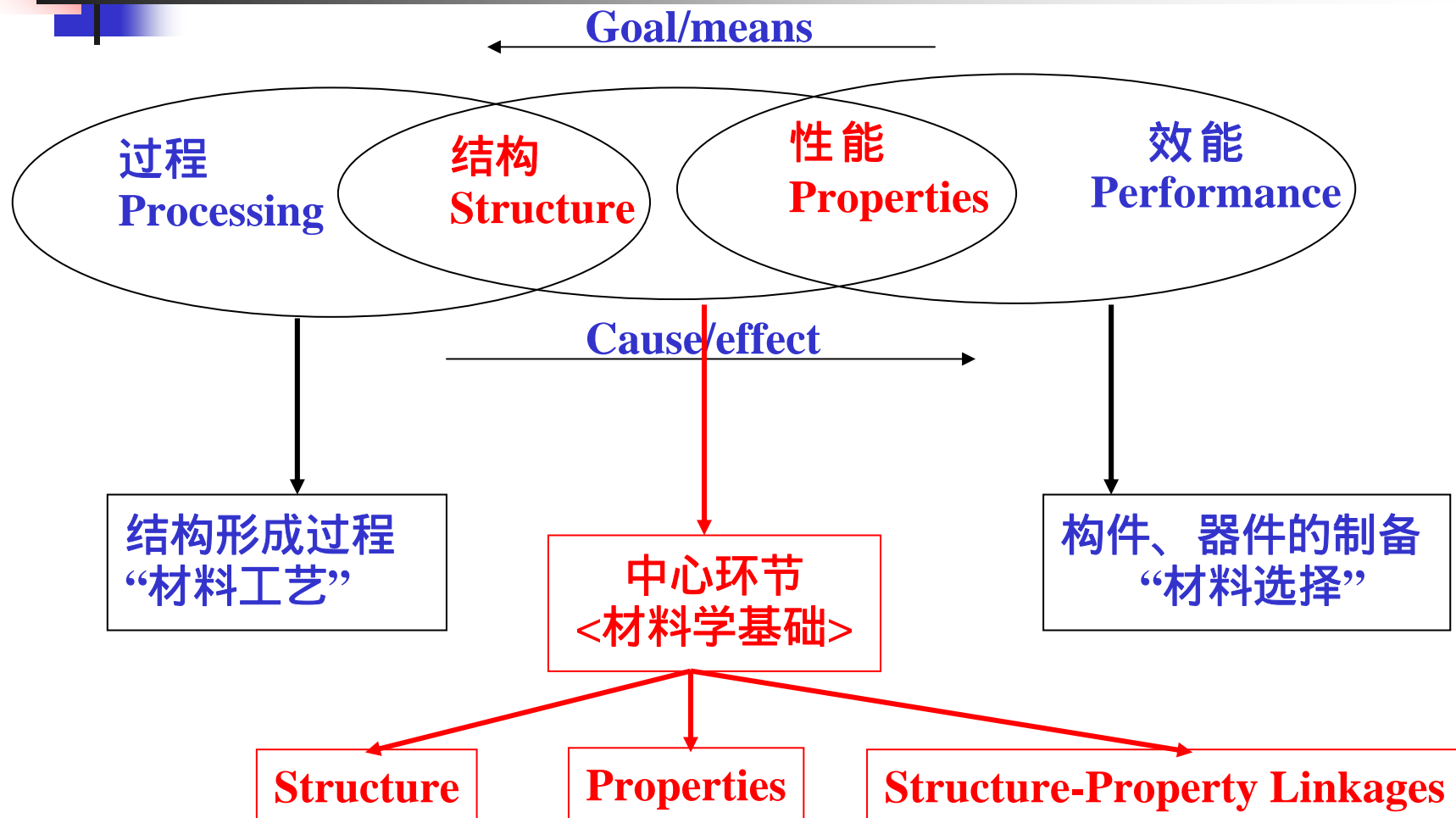
Chap. 7 General of structure-property relations

Chap. 8 Microstructure-property relations\*

**Final Examination (open)**

**Discussions**

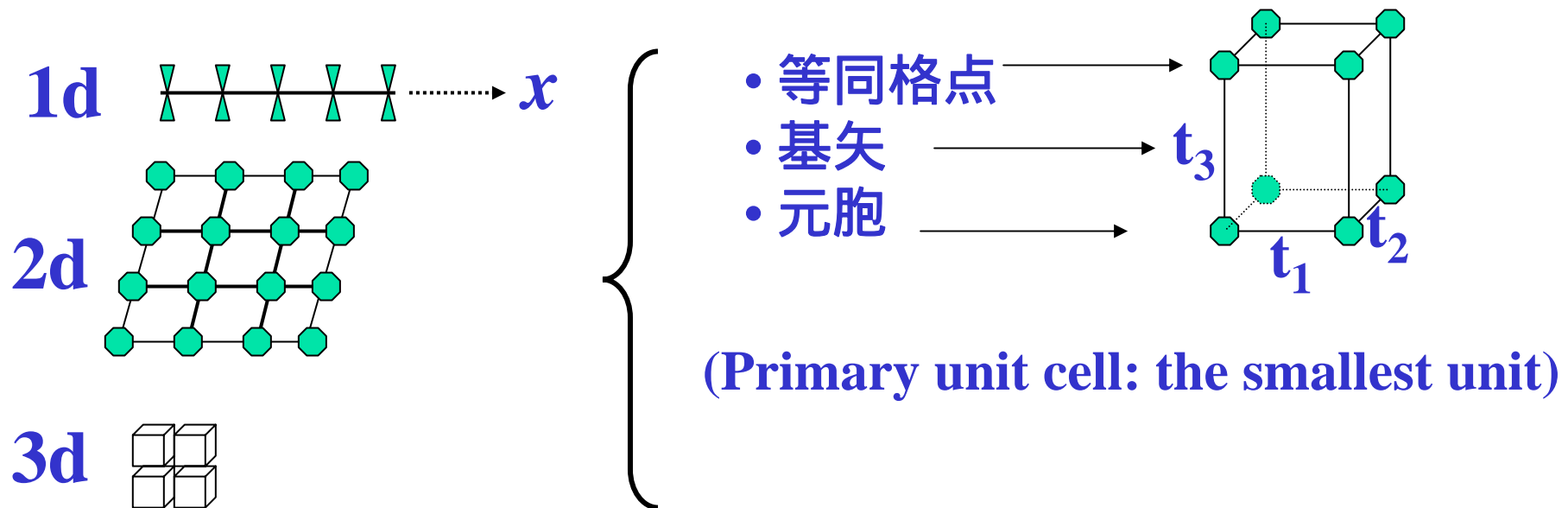
## ■ Micro - Materialogy : MSE/MST



# Chap. 1 Crystal structures

Ideal crystals: Periodicity & long-range order  
(平移周期性和长程有序性)

## 1. 晶格点阵 Lattice

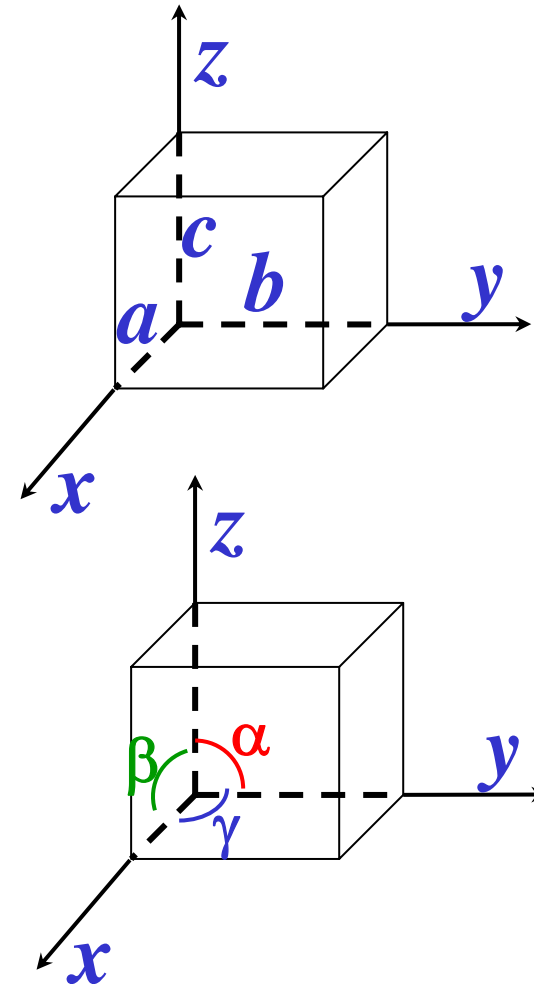


## 2. 坐标系 Coordinates

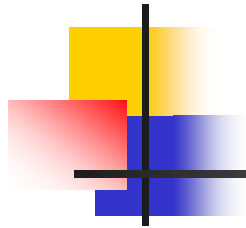
晶胞：晶体结构基本单元

晶体常数（点阵常数）：

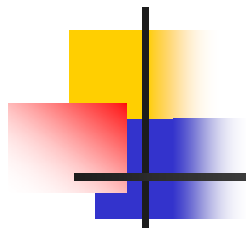
- $(a, b, c)$ ——size
- $(\alpha, \beta, \gamma)$ ——shape



### 3. 7类晶系(syngonies)、14种Bravais点阵



Syngonies	Axes (a,b,c)	Angles ( , , )
立方 cubic	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
四方 tetragonal	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
六方 hexagonal	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
菱形 rhombohedral (三方 triagonal)	$a=b=c \neq \alpha \neq \beta \neq \gamma$	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ (\alpha=\beta=\gamma=120^\circ)$
正交 orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
单斜 monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$
三斜 triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



## 14种Bravais点阵：7种晶系可以构成多少种空间点阵？

每种晶系最多可构成

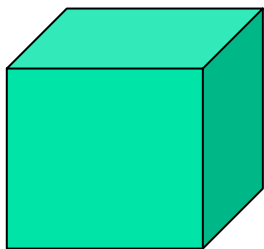
4种空间点阵：

简单点阵 (P)

底心点阵 (C)

体心点阵 (I)

面心点阵 (F)



立方 { 体心立方  
面心立方

四方 体心四方

六方 { 没有新的  
三方 }

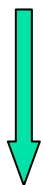
正交 { 底心正交  
体心正交  
面心正交

单斜 { 底心单斜或侧心单斜  
三斜

## 4. Miller index

### 1) 晶面指数

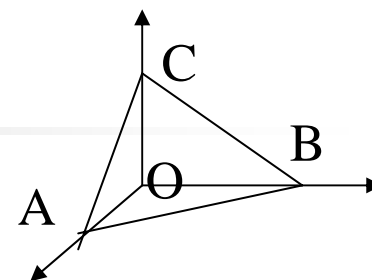
$$\frac{x}{n_1} + \frac{y}{n_2} + \frac{z}{n_3} = 1$$



$$hx + ky + lz = j$$

$(n_1 \ n_2 \ n_3)$  — Weiss指数

$(h \ k \ l)$  — 晶面Miller指数



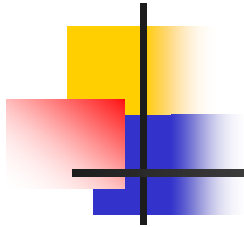
$$\begin{aligned}\overline{OA} &= n_1 a \\ \overline{OB} &= n_2 b \\ \overline{OC} &= n_3 c\end{aligned}$$

## (h k l) —— 晶面Miller指数

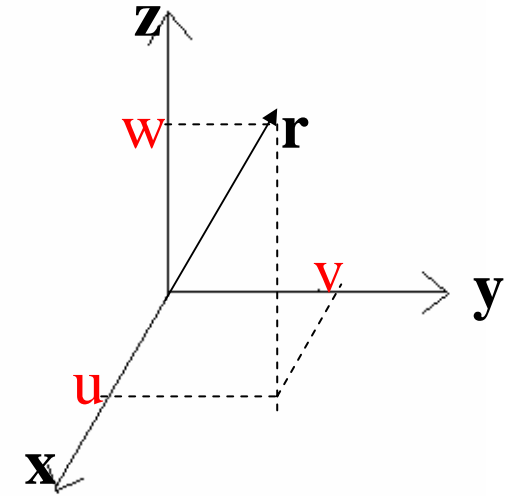
$n_1$	$n_2$	$n_3$	$h$	$k$	$l$	(h k l)
1	1	1	1	1	1	(111)
3	3	3	1	1	1	(111)
$\infty$	$\infty$	1	0	0	1	(001)
1	$\infty$	$\infty$	1	0	0	(100)
$\infty$	1	$\infty$	0	1	0	(010)
1	2	3	6	3	2	(632)
-1	1	$\infty$	-1	1	0	( $\bar{1}$ 10)

**{h k l}** 晶面族：等价晶面e.g., {100}=(100)+(010)+(001)

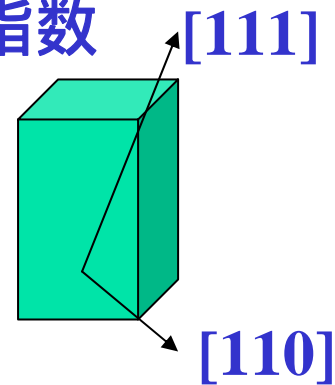
## 2) 晶向指数



$$\mathbf{r} = U \mathbf{x} + V \mathbf{y} + W \mathbf{z}$$



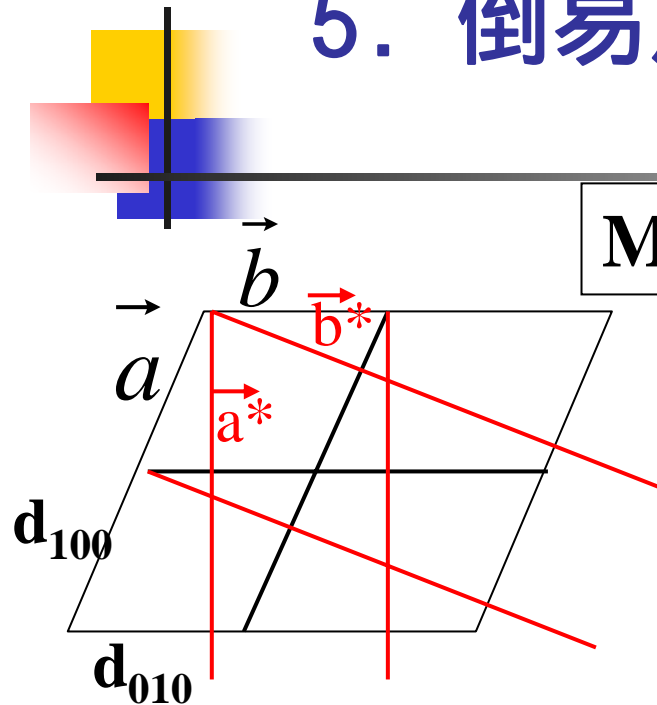
$[U \ V \ W]$  —— 晶向Miller指数  
e.g., x-axis  $[100]$   
y-axis  $[010]$   
z-axis  $[001]$



$\langle U \ V \ W \rangle$  晶向族：等价晶向

e.g.,  $\langle 100 \rangle = [100] + [010] + [001] + [\bar{1}00] + [0\bar{1}0] + [00\bar{1}]$   
(For cubic lattice)

## 5. 倒易点阵 Reciprocal lattice



M 点阵 :  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$

$$\vec{a}^* \perp \text{面}(b \times c) (100) \quad |\vec{a}^*| = \frac{1}{d_{100}}$$

$$\vec{b}^* \perp \text{面}(c \times a) (010) \quad |\vec{b}^*| = \frac{1}{d_{010}}$$

$$\vec{c}^* \perp \text{面}(a \times b) (001) \quad |\vec{c}^*| = \frac{1}{d_{001}}$$

M\* 点阵 :  $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$

正空间点阵M的倒易点阵，M与M\*互为倒易



## M与M\*之间关系：

(1) 基矢关系： $\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$

(2) 倒易点阵矢量： $L$       正点阵晶面， $L$        $(hkl)$

$$\vec{L} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad L = \frac{1}{d_{hkl}}$$

e.g.,  $\vec{c}^*$        $(001)$ ,  $c^* = 1/d_{001}$

(3) Volume for unit cell

$$V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{c} \cdot (\vec{a} \times \vec{b}) = \vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a})$$

$$V^* V = 1$$

#### (4) Primary cell vectors

$$\vec{a}^* \cdot V = \underbrace{\vec{a}^* \cdot \vec{a}}_{=1} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{b} \times \vec{c}$$

$$\vec{a}^* = (\vec{b} \times \vec{c}) / V = bc \sin \alpha / V$$

$$\vec{b}^* = (\vec{c} \times \vec{a}) / V = ac \sin \beta / V$$

$$\vec{c}^* = (\vec{b} \times \vec{a}) / V = ab \sin \gamma / V$$

#### (5) $d_{hkl}$ vs $(hkl)$

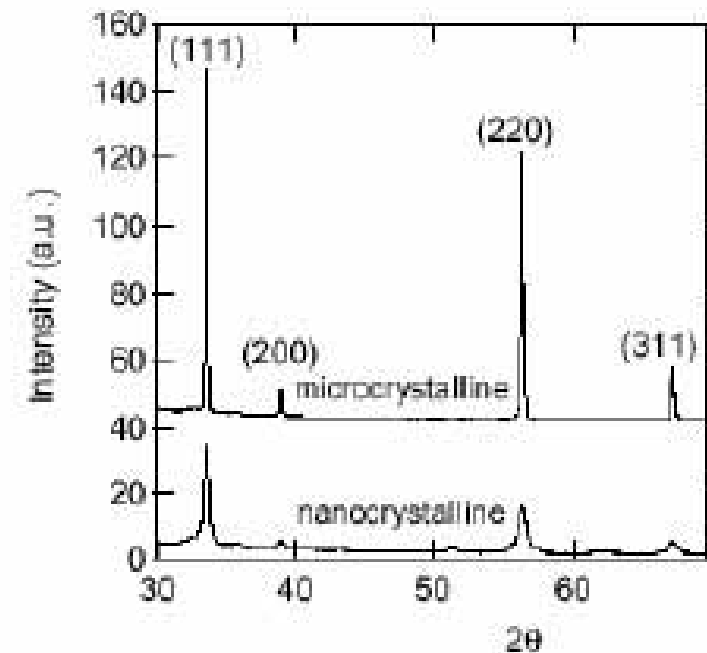
$$\frac{q_{hkl}^2}{J} = \underline{\vec{\Gamma}} \cdot \vec{\Gamma}$$

$$(\vec{h}\vec{a}^* + \vec{k}\vec{b}^* + \vec{l}\vec{c}^*)(\vec{h}\vec{a}^* + \vec{k}\vec{b}^* + \vec{l}\vec{c}^*) = 1/d_{hkl}^2$$

## (6) Application of $d_{hkl}$ vs $(hkl)$

### XRD — measurement of crystal constants

- 正交:  $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
- 四方:  $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
- 立方:  $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$



$d_{hkl}$  ← XRD:  $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$



crystal constants:  $a$   $b$   $c$



## Homewrok 1

---

1. 以SC、FCC为例，说明晶胞和原胞的异同。
2. 分别给出立方和四方晶系的 $\{101\}$ 晶面族中所包含的等价晶面。

### 部分参考书（I）：

1. 杰罗得，《固体结构》（科学版）（中译本）
2. 俞文海，《晶体物理学》（科大）
3. 陈纲，《晶体物理学基础》（科学版）
4. 张克从，《近代晶体学基础》（科学版）
5. 冯端，《金属物理学》第一卷（科学版）

# 旋转对称轴

$$\cos \alpha = (N-1)/2$$

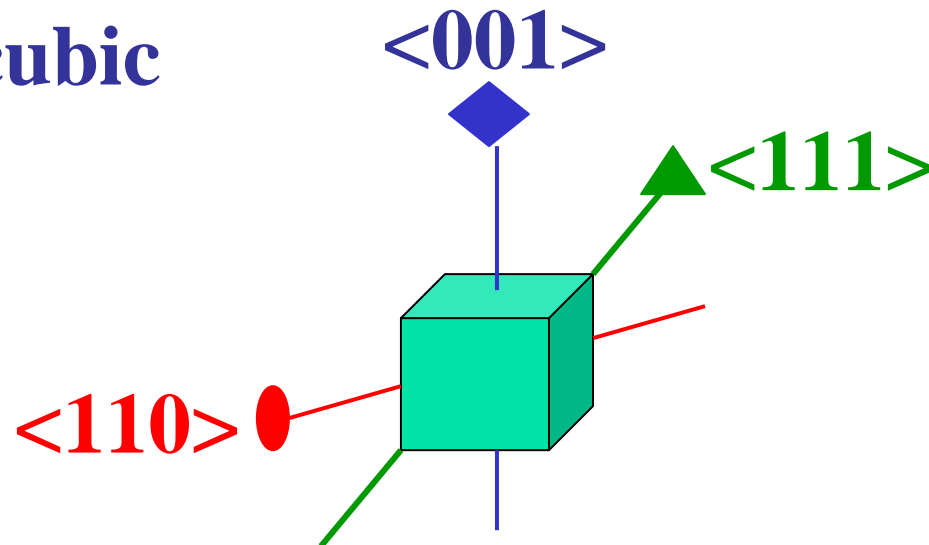
N	-1	0	1	2	3
COS $\alpha$	-1	-1/2	0	1/2	1
$\alpha (=2\pi/n)$	180°	120°	90°	60°	0°
n	2	3	4	6	1
记号	●	▲	◆	⬡	

$$R(n) \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$









# 晶体旋转对称性

- 5 种旋转对称：1, 2, 3, 4, 6次
- 没有5次 对称和其他次对称
- 一种晶体可以有多种旋转对称
- 对称元素：n=1, 2, 3, 4, 6 (5个)

e.g., For a cubic



## 8 个独立的对称元素：

n	1	2	3	4	6
	恒等元素	2次旋转 对称轴	3重轴	4重轴	6重轴
					
$\bar{n}$	$\bar{1}$ 反演中心	$\bar{2}=m$ 镜面	$\bar{3}=3+1$	$\bar{4}$	$\bar{6}=3/m$
					

## 可能组合：

$$\frac{1}{n_A} + \frac{1}{n_B} + \frac{1}{n_C} > 1$$

$n_A$	$n_B$	$n_C$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\cos\omega$	$\omega$
2	2	2	$180^\circ$	$180^\circ$	$180^\circ$	0	$90^\circ$
2	2	3	$180^\circ$	$180^\circ$	$120^\circ$	1/2	$60^\circ$
2	2	4	$180^\circ$	$180^\circ$	$90^\circ$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$45^\circ$
2	2	6	$180^\circ$	$180^\circ$	$60^\circ$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$30^\circ$
2	3	3	$180^\circ$	$120^\circ$	$120^\circ$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$54^\circ 44'$
2	3	4	$180^\circ$	$120^\circ$	$90^\circ$	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$	$35^\circ 16'$
2	3	6	$180^\circ$	$120^\circ$	$60^\circ$	1	0
2	4	6	$180^\circ$	$90^\circ$	$60^\circ$	$\sqrt{2}$ 不可能	

×

×

## 6) 32种点群分布

### 国际符号/Hermann-Mauguin 符号

三斜	1	$\bar{1}$					
单斜	2	$m$	$\frac{2}{m}$				
正交	222	$mm2$	$mmm$				
四方	4	$\bar{4}$	$\frac{4}{m}$	422	$4mm$	$\bar{4}2m$	$\frac{4}{m}mm$
三方	3	$\bar{3}$	$3m$	32	$\bar{3}m$		
六方	6	$\bar{6}$	$\frac{6}{m}$	622	$6mm$	$\bar{6}2m$	$\frac{6}{m}mm$
立方	23	$m\bar{3}$	432	$\bar{4}3m$	$m\bar{3}m$		

## 8、230 种空间群 space groups

**点群**：针对晶体的**宏观**对称性、对晶体外形进行操作

**空间群**：针对晶体的**微观**结构、对微观点阵进行操作

晶体结构的全部微观对称性 由 空间群给出

230 空间群符号 = Bravais点阵类型符号 + 点群对称元素





空间群符号：第一位是大写 的字母 （点阵类型）

7 个 字母

点阵类型	符号
简单	P
侧心（100）	A
侧心（010）	B
侧心（001）	C
体心	I
面心	F
菱形	R

## 空间群符号：第二位代表主轴方向的对称元素

对称性	符号	对称性	符号
反映镜面	m	对称中心	$\bar{1}$
轴向滑移面	a, b, c	旋转对称轴	2, 3, 4, 6
对角滑移面	n	反演轴	$\bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$
菱形滑移面	d	螺旋轴	$2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2,$ $4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4,$ $6_5$
不变轴	1		



空间群符号：第3位/4位代表

二级/三级轴方向的对称元素

晶系	主轴方向 (第2位)	二级轴方向 (第3位)	三级轴方向 (第4位)
三斜	-	-	-
单斜	[010]	-	-
正交	[100]	[010]	[001]
四方	[001]	[100]	[110]
三方	[001]	[100]	[210]
六方	[001]	[100]	[210]
立方	[100]	[111]	[110]



## Homewrok 2

---

1. 请总结32种晶体学点群的(大概)规律。
2. 请详细解释下列符号的定义：

$$mm2, I\bar{3}/d, F\bar{4}3n, P443$$

# 11、晶体缺陷 Crystal defects

理想晶体——相对，晶体缺陷——绝对

e.g., Ruby ——Cr-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$

B-doped Si: p-type semiconductor

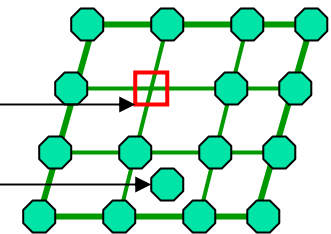
P-doped Si: n-type semiconductor

## 1) 缺陷分类：

0-d ——点缺陷

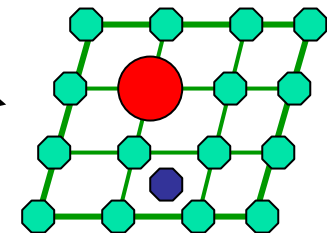
晶格位置缺陷(本征)

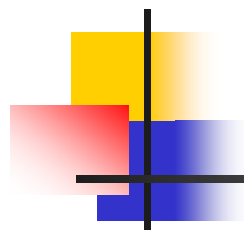
空位  
间隙



杂质缺陷(非本征)

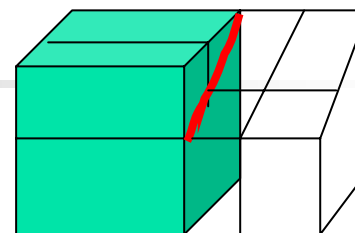
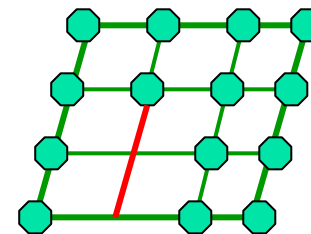
电子缺陷： $e / h$



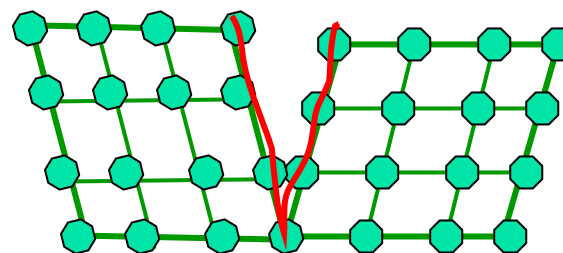


1d——线缺陷  
(位错 dislocation)

棱位错 (刃型位错)  
螺位错



2d——面位错：界面/晶界



## 2) 缺陷产生：

热振动 ( $T > 0 \text{ K}$ )：本征

杂质引入：非本征

外界条件 (应力、射线辐照等)

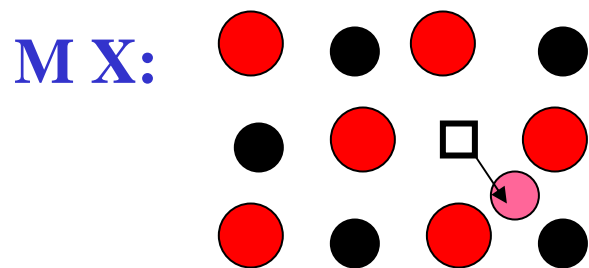
### 3) 热缺陷

(本征缺陷 intrinsic point defects)

$T \uparrow$   $E \uparrow$  热起伏(涨落)  $E_{\text{原子}} > E_{\text{平均}}$

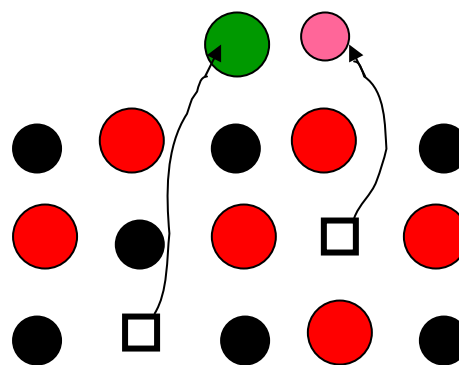
原子脱离其平衡位置  $\Rightarrow$  在原来位置上产生一个空位

间隙位置 (结构空隙大)



Frenkel 缺陷

表面位置 (间隙小/结构紧凑)



Schottky 缺陷

## 4) 点缺陷表示方法

### Kroger-Vink 记号

MX :

空位 :  $V_M$  —— M原子的空位

间隙 :  $M_i$  —— M 间隙原子

错位原子 :  $M_X, X_M$

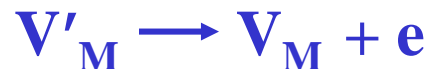
缔合中心:  $(V_M V_X)$

杂质缺陷:  $L_M$  —— L杂质原子在M位上

带电缺陷:

- 电子缺陷 : 自由电子  $e$ , 电子空穴  $h$

- 原子缺陷 :  $V'_M \xrightarrow{\text{green arrow}}$  移走M原子, 留下它的电子  
(相当于移走一个 $M^+$ )



# Kroger-Vink 记号

MX :

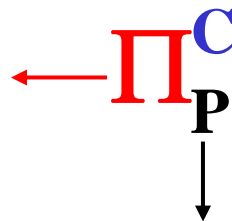
- 带电缺陷:  $V_X^\bullet \longrightarrow$  移走 (X原子 + 电子)  
(相当于移走一个  $X^-$ )



总结符号规则 :

Max. C =  $\Pi$  的电价 - P上的电价  
(V, i 的电价 = 0)

缺陷种类 : 缺陷原子M  
或空位 V



带电荷

{ ' 负电荷  
. 正电荷  
(x 中性)

缺陷位置 (i 间隙)

## 5) 缺陷反应

缺陷产生  $\rightleftharpoons$  复合  $\rightleftharpoons$  化学反应  $A \rightleftharpoons B + C$

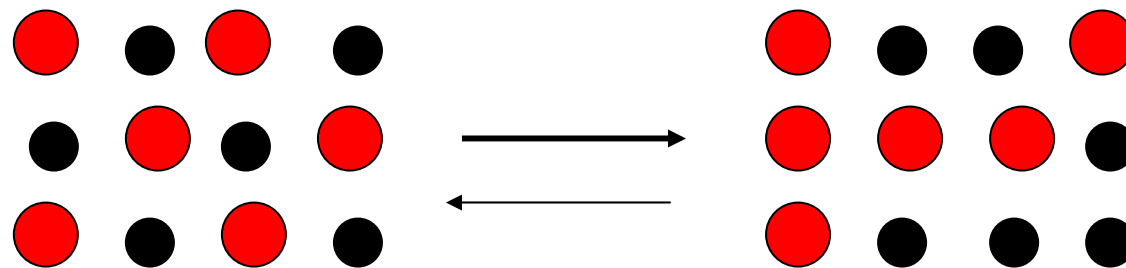
缺陷反应式  $\prod_P^C$

- 质量平衡  $\Pi$   $\longleftrightarrow$  化学反应式中的“配平”  
(V的质量=0)
- 电中性 C: 晶体必须保持电中性  $\sum c_i = 0$
- 位置关系 P: 晶体  $A_a B_b$   $N_A : N_B = a:b$

## 2. 非晶态Noncrystals ( 玻璃 glass) (无序disordered、无定形 amorphous )

**Reference:** R. Zallen, 非晶态固体物理学 ( 中译本 ) 科学版

1) 位置 ( 取代 ) 无序 : 具有晶格的有序位置 ,  
但原子无序占据



有序

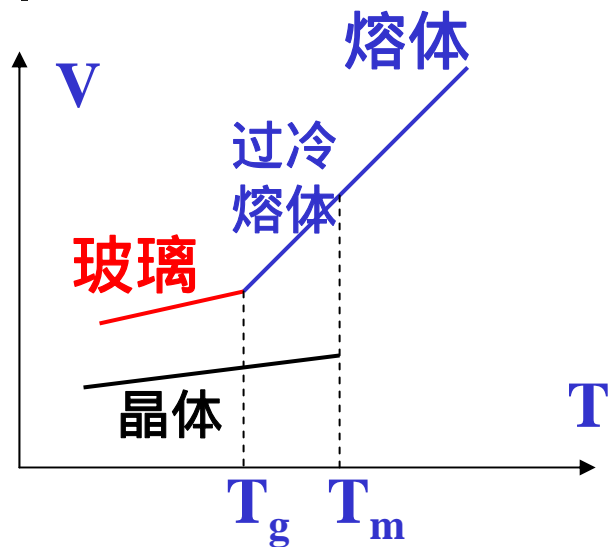
无序

无序合金

无序固溶体

# 无规则网络 （无机非金属/有机） 玻璃

## Zachariasen (1932) 无规则网络学说



( $T_g$  玻璃转变温度)



- 保持了熔体的“近程有序，远程无序”
- 各向同性：
- 介稳态 —— 远离平衡态
- 无固定的简单化学式，玻璃组成可在一定范围变化
- 无固定的转变温度，转变是渐变的，包含有动力学因素：冷却速度  $\uparrow$  ,  $T_g \downarrow$

# 玻璃科学几个难题

应用：光（电）子，e.g.，玻璃光纤

1977年度 Nobel Prize in Physics：玻璃导电与绝缘性  
P. W. Anderson, N. F. Mott, &

## 无序系统中的三个典型问题

现象	普通固体	非晶态固体	现状
刚性与流动性	熔化过程	玻璃转变	谜
导电与绝缘	M-I转变	定域化	解决得不
环？			
磁性	铁磁-反铁磁性	Spin glass	困扰

- 结构问题：关键费解的问题。基本点“近程有序，远程无序”  
“中程”？

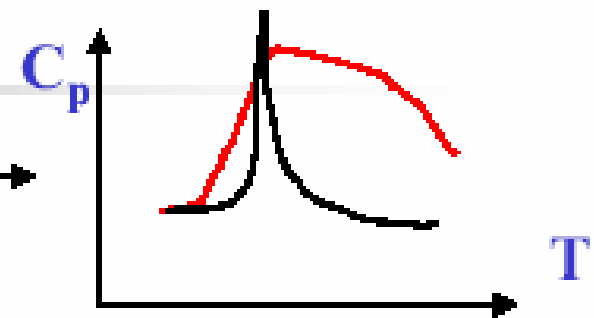
(Nature, 2001/3)

➤ 玻璃转变问题: 谜?

玻璃转变主要特征:

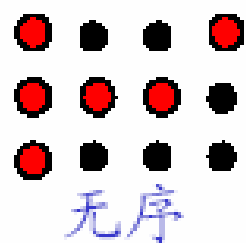
- 热力学上的 二级相变
- 动力学因素  $T_g = f(\Delta T)$
- 非Arrhenius behavior (VFT)

(粘度) $^{-1}$ ,  $D = A \exp\{-B/(T-T_0)\}$



$D = A \exp(-B/T)$

➤ 玻璃中电子状态: 解决得不坏?



• Anderson (1958): “扩散在一定的无规则点阵中消失”

Anderson localization

• Mott (1960s): a-Si 的能带结构



# Chap. 3 纳米结构

## Nanostructures

**Refs** : 张立德, 纳米材料和纳米结构, 科学版 2001  
张志琨, 纳米材料和纳米技术, 国防版 2001

### 1. 发展历史

$1 \text{ nm} = 10^{-3} \mu\text{m}$ , 纯尺度的概念

- 古铜镜 —— 铜的表面上镀了一层纳米  $\text{SnO}_2$   
彩色玻璃 —— 掺入纳米 Au, Ag 胶粒
- 1960s, 纳米金属膜, e.g.,  $\text{Fe/SiO}_2$  红外吸收



## 2. 纳米结构种类

---

**0d:** cluster 团簇  $C_{60}$ 、量子点 quantum dots ( $<10\text{nm}$ )、  
纳米颗粒

**1d:** nanotubes, nanowires (quantum wires), nanorods, nanobelts,  
nanofibers

**2d:** superlattice (quantum well), thin films, multilayers

**3d:** nanocrystals, nano-composites, nano-devices

**特征：**

至少有一个方向的尺度是纳米范围：**1-100 nm**

**纳米效应：**



## Homework 3

---

- 1、FeO（NaCl型结构）具有 $O^{2-}$ 的FCC结构而 $Fe^{2+}$ 位于所有的八面体空隙中，已知 $r_{Fe^{2+}}=0.074nm$ ,  $r_{O^{2-}}=0.14nm$ 
  - a. 求晶格常数a
  - b. FeO的空间堆积率
  - c. FeO的密度
  - d. FeO的实际密度为 $5.6 g/cm^3$ 。  $FeO_{1-x}$ 造成了实际密度小于理论密度，试求缺陷密度。



## 2. 纳米结构种类

---

0d: cluster 团簇  $C_{60}$ 、量子点 quantum dots ( $<10\text{nm}$ )、  
纳米颗粒

1d: nanotubes, nanowires (quantum wires), nanorods,  
nanobelts,  
nanofibers

2d: superlattice (quantum well), thin films,  
multilayers

3d: nanocrystals, nano-composites, nano-devices

特征：

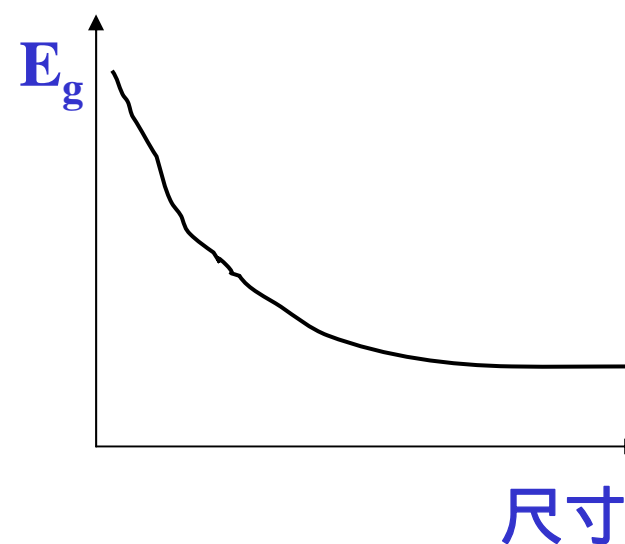
至少有一个方向的尺度是纳米范围：1-100 nm

纳米效应：

## 纳米效应：

- 量子尺寸效应：能带从连续变为离散，

$E_g$  能隙变宽现象



几个纳米 (<5 nm)

## 纳米效应：

- 小尺寸效应： $d \sim$  特征物理长度（如单畴临界尺寸）

如铁电(磁)  $\rightarrow$  顺电(磁)

---

- 表面效应： $d$  减小， $S$  增大，表面能增加



### 3、趋势与主要问题

---

- 尺寸、形态可控，按照一定规律排列的纳米结构，直接长出分子器件 (self-assembly)
- 单个Nano 的性能测量
- 结构——性能的关联
- 挖掘新Nano 结构、新性能

Nanowire superlattice (Nature, 2002/2)

# Chap. 4 显微结构

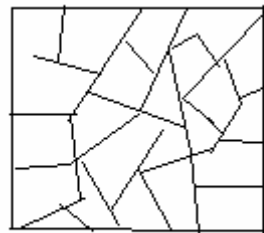
## Microstructure

### References:

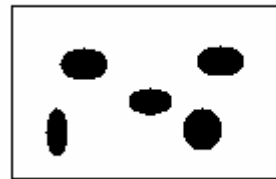
冯端等主编, 《材料科学导论》, Chap. 7

诸培南等主编, 《无机非金属材料显微结构图册》

- 显微结构/组织结构:  $\mu\text{m}$   
Microstructure: 含义更宽,  $\text{nm}$  —  $\mu\text{m}$
- (Nano-) Ceramics/Metals/Polymers/Composites



多晶



多相

- 点/线/面 —— 体视学。包括了几何、拓扑



# 1. 结构单元及其几何特征 Geometric

1) 基本单元(组元)Unit : 颗粒、单相区、畴 (微域)

[Crystals : 原子/离子/分子]

单元的性质 : 金属, 无机非金属, 高分子, 液相, 气相  
(晶态/或非晶态)

2) 单元的相对含量 Composition : 材料的组成

[Crystals : 原子比/Mole比]

$$\left. \begin{array}{l} \text{重量分数: } w_i = \frac{W_i}{W_T}, \quad \sum w_i = 1 \\ \text{体积分数: } f_i = \frac{V_i}{V_T}, \quad \sum f_i = 1 \end{array} \right\} \text{表观密度 } \bar{\rho} = \frac{W_T}{V_T} = \sum_i \rho_i$$

e.g., 对二相材料:  $i = 2, f_1 + f_2 = 1$

致密多晶:  $i=1, f=1$ , 体积分数无意义

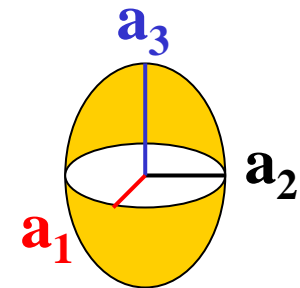
通常多晶: 一般有气孔,

$$\text{相对密度 } \frac{\bar{\rho}}{\rho_{th}} = (1 - \phi), \quad \phi - \text{气孔率}$$

### 3) 单元的形状 Shape: 复杂、多样

[Crystals : N/A]

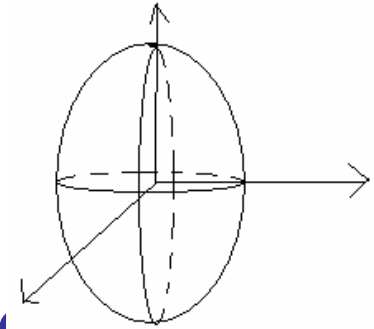
理想化处理: 数学上的椭球体  $a_1 \quad a_2 \quad a_3$



退极因子 (消磁因子) depolarization factor :

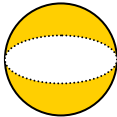
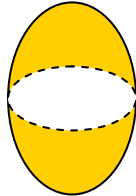
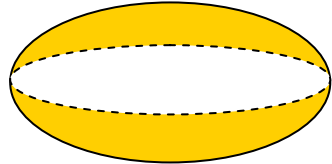
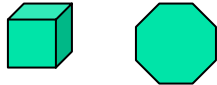
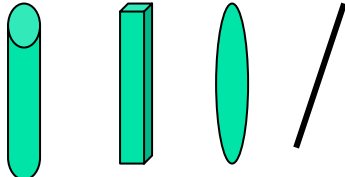

$$L_{ii} = \frac{a_1 a_2 a_3}{2} \int_0^\infty \frac{dx}{(a_i^2 + x) \sqrt{(a_1^2 + x)(a_2^2 + x)(a_3^2 + x)}}, \quad \sum_{i=1}^3 L_{ii} = 1$$

简化处理：旋转体， $a_1=a_2$   
长、短轴半径



定义一个长短轴半径比（纵横比aspect ratio）

$$p = a_3/a_1$$

			
理想形状	圆球体	长球体	扁球体
	$a_1=a_2=a_3, p=1$	$a_3 > a_1=a_2, p > 1$	$a_3 < a_1=a_2, p < 1$
实际形状	近似球颗粒 等轴多面体	纤维，晶须，棒状，柱，长球	片状，盘状，板状
			

## 退极因子 (消磁因子) depolarization factor :

$L_{ij}$

球体 :  $p = 1$

$$L_{11} = L_{22} = L_{33} = \frac{1}{3}$$

长球体 Prolate :  $p > 1$

$$L_{11} = L_{22} = \frac{p^2}{2(p^2 - 1)} - \frac{p}{2(p^2 - 1)^{3/2}} \cosh^{-1} p$$
$$L_{33} = 1 - 2L_{11}$$

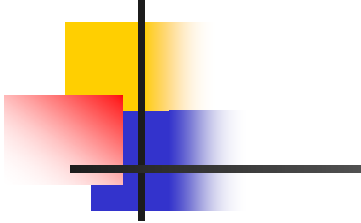
➤ 对椭圆长棒 :  $a_1, a_2, p$

$$L_{11} = \frac{a_2}{a_1 + a_2}, \quad L_{22} = \frac{a_1}{a_1 + a_2}, \quad L_{33} = 0$$

➤ 长纤维(nanowires, nanofibers)

$$L_{11} = L_{22} = 0.5, \quad L_{33} = 0$$

扁球体 oblate :  $p < 1$


$$L_{33} = 1 - 2L_{11}$$

$$L_{11} = L_{22} = \frac{p^2}{2(p^2 - 1)} + \frac{p}{2(1 - p^2)^{3/2}} \cos^{-1} p$$

➤ 对圆盘(硬币)形状 :  $a_1 = a_2 \gg a_3$

$$L_{11} = L_{22} = \frac{\pi p}{4}, \quad L_{33} = 1 - \frac{\pi p}{2}$$

➤ 薄片 (nanosheets, thin films)

$$L_{11} = L_{22} = 0, \quad L_{33} = 1$$

## 4) 单元尺寸 Size

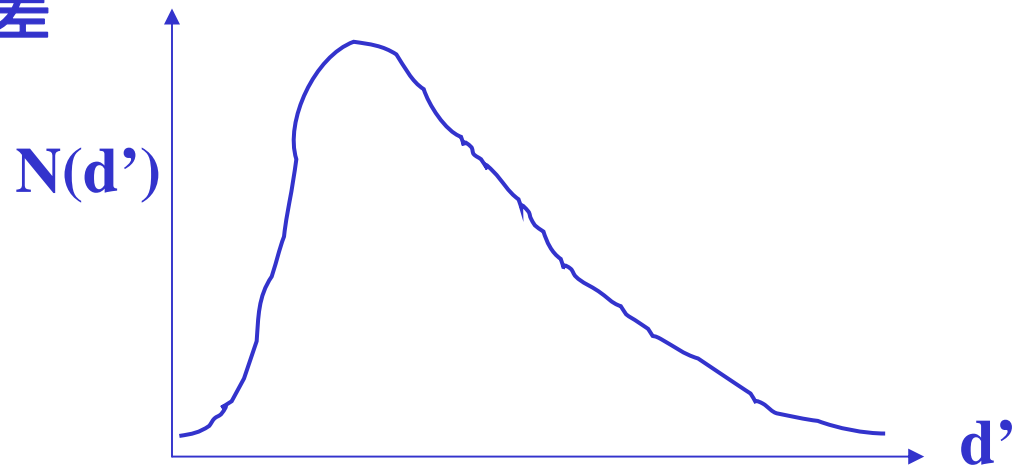
[Crystals : 原子/离子/分子半径]

➤ 平均颗粒尺寸 :  $d = 2R$       nm  $\longleftrightarrow$   $\mu\text{m}$

➤ 尺寸分布 : 对数正态分布 Log-normal distribution

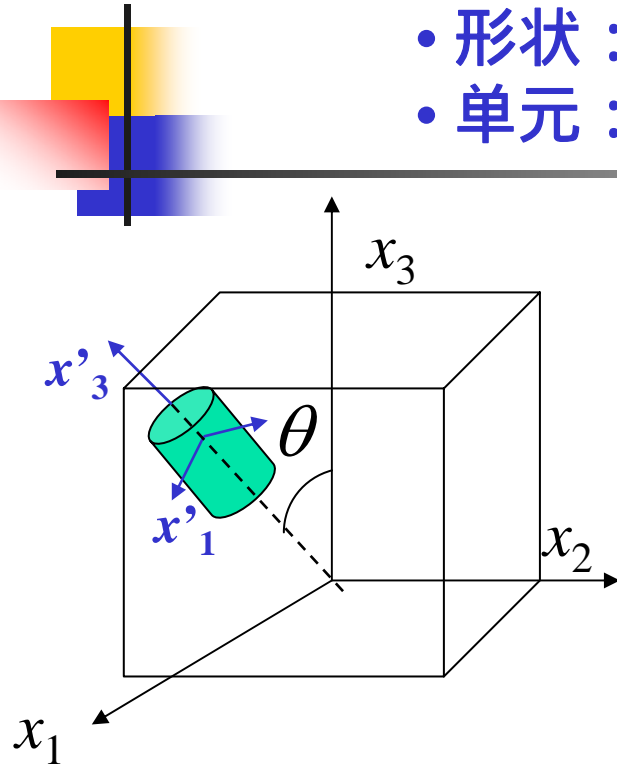
$$N(d') = \frac{1}{d' \sqrt{2\pi}\delta} \exp \left\{ - \left[ \frac{\ln(d' / d)}{\sqrt{2}\delta} \right]^2 \right\}$$

$\delta$ : 标准偏差



## 4) 单元取向 Orientation

- 形状：异形
- 单元：性质各向异性



$$x_i = a_{ij} x'_j$$

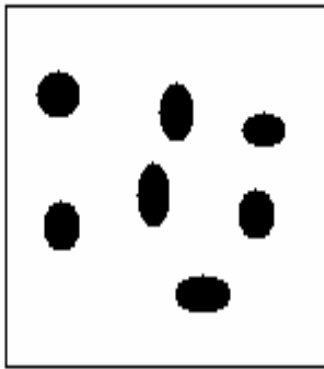
$a_{ij}$  : 方向余弦

$$x_3 = \cos \theta x'_3$$

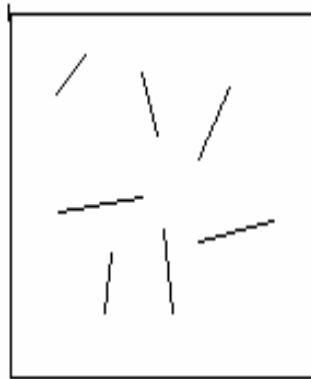
- ❖  $\theta = 0$  , 完全定向排列 along  $x_3$
- ❖  $\theta = 0 — 180^\circ$  , 完全无规则
- ❖  $F(\theta)$  : Orientation distribution

## 2. 拓扑特征 Topology

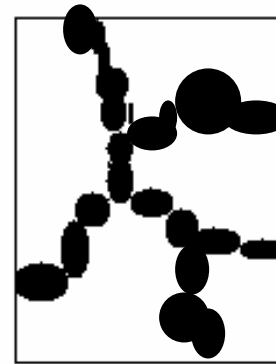
### 1) 连接度 Connectivity



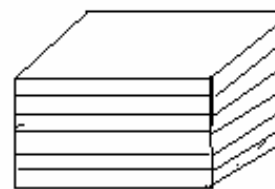
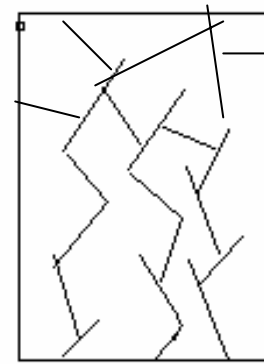
0-3 型



1-3 型



3-3型



2-2 型



## 2) 周期性 Periodicity

---

- Laminated ( $\mu\text{m}$ )
- Multi-layers (nm)
- Superlattices (nm)
- 连续纤维 ( $\mu\text{m}$ )
- 模板生长 (nm)

0-3 或 3-3 型

Quantum dots

3-3型 opal

## 光子“晶体”、声子“晶体”:

在显微结构层次上具有类似晶体的周期性  
(SC,HCP,FCC)

---

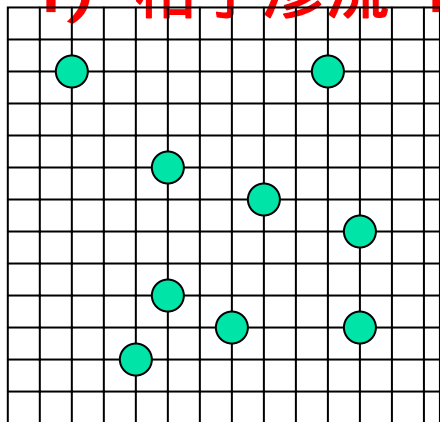
- Photonic crystals (光子晶体)
  - 介电 周期结构
  - 光子带隙 (PGB)
- Phononic (or sonic) crystals (声子晶体)
  - 密度/刚度 周期结构
  - 声子带隙(SGB) 或 弹性带隙(EBG)

### 3. 渗流(逾渗)现象 Percolation

**Reference:** R. Zallen, 非晶态固体物理学 (中译本) 科学版

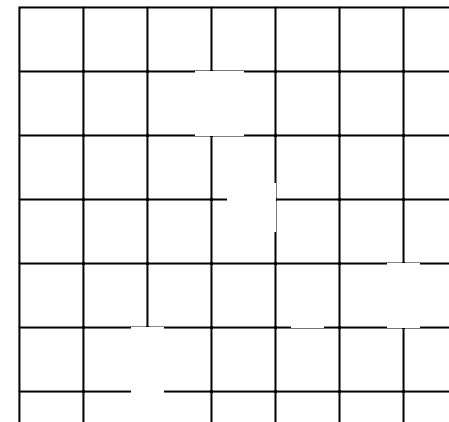
结构中的几何相变: 0-3 (弥散)  $\rightarrow$  3-3 (连通)  
Percolation  
(1953)

#### 1) 格子渗流 Lattice percolation



点(位置)渗流  
site percolation

$p_c$   
渗流阈值  
Percolation threshold



键渗流  
bond percolation

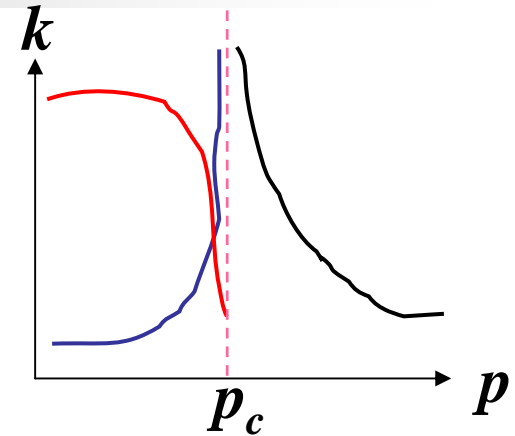
## Why percolation ?

### 2) 标度律 (Scaling law) 与普适性 (Universality)

- 标度律 :

Near  $p_c$  突变行为

$$k \propto |p - p_c|^e$$



不同“临界指数”之间存在简单关系

- 普适性 : 临界指数 ( $e$ ) 只与空间维数有关 ,

与详细结构无关

### 3) 渗流阈值

临界点：与显微结构密切相关

不同点阵中的点渗流阈值  
(计算机模拟结构)

临界体积分数

d	点阵类型	$p_c$ (点)	填充因子	$f_c = p_c$	平均 $f_c$
2	三角形	0.5	0.9067	0.45	
2	方格	0.593	0.7854	0.47	
2	六角	0.698	0.6046	0.42	
					0.45 ± 0.0
3	FCC	0.198	0.7405	0.147	3
3	BCC	0.245	0.6802	0.167	
3	SC	0.311	0.5236	0.163	
3	Diamond	0.428	0.3401	0.146	
					0.16

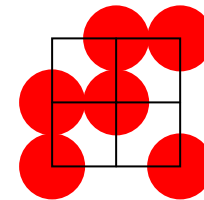
## 临界体积分数 $f_c$

—— Sher-Zallen 不变性

### ➤ 规则点阵

$d = 2$ , 等径的圆盘

$d = 3$ , 等径的球



临界体积分数： $f_c = \phi_c \cdot p_c$

$d=2$        $f_c = 0.45 \pm 0.03 \sim 0.5$

$d=3$        $f_c = 0.16 \pm 0.02$

### ➤ 无规则点阵

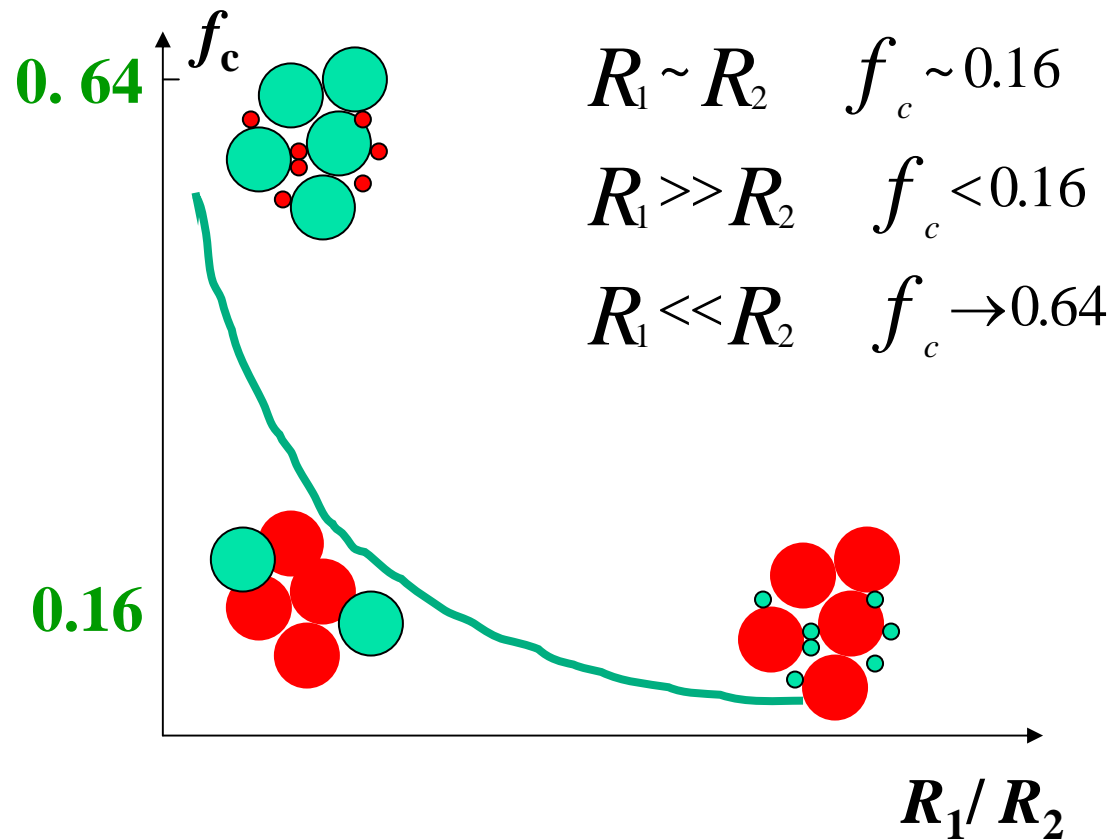
等径的颗粒！

$d=2$  films:       $f_c = 0.45 \sim 0.5$

$d=3$  Bulk:       $f_c = 0.16$

#### 4) 显微结构对 $f_c$ 的影响 —— 定性

尺寸的影响



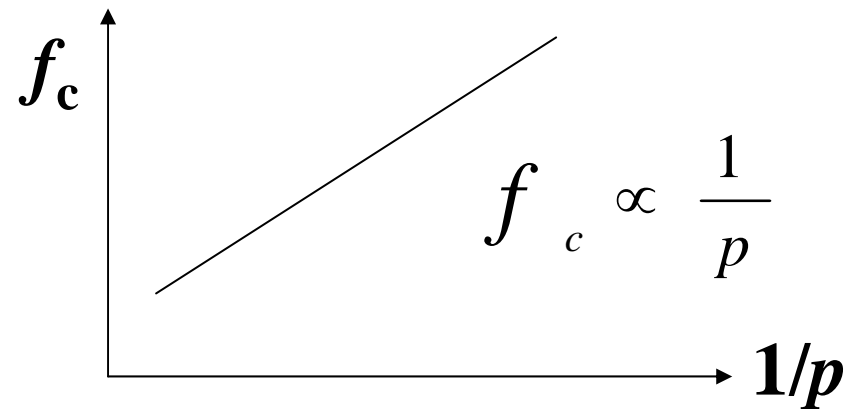
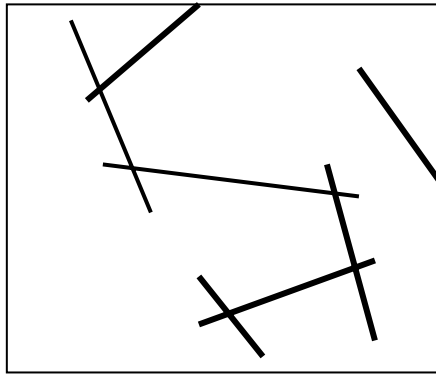
尺寸分布：

$\delta$  ↑

$f_c$  ↑

## 形状的影响

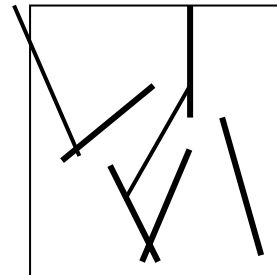
$a_3/a_1 = p$  增加  $\gg 1$  或 减小  $\ll 1$ ,  $f_c$  减小



对长纤维, nanowires, nanotubes  
 $f_c \ll 0.16$

取向的影响:

- $f_c$  各向异性
- 一个增加, 另外减小





# Section      Materials Properties

---

**Chap. 5    Materials properties and basis for  
tensors**

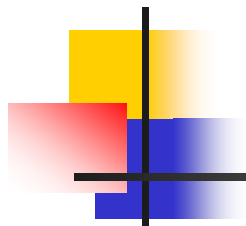
**Chap. 6    Tensor and matrix  
representations of  
properties**

**References:**

陈纲 , 《晶体学物理基础》 , 科学版

J. F. Nye, 《Physical Physics of Crystals》 ,Oxford

# Chap. 5 Materials properties and basis for tensors



## 1. 材料性能的种类

Properties: 性能 / 性质

对外界环境/场的某种响应response

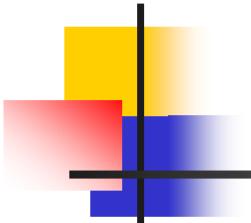
由宏观可测量的物理量之间的关系来定义

结构敏感和结构不敏感

稳态的和非稳态的

平衡的和非平衡的

物理、化学、力学



- 按照对外场的响应分为：

物理性能

电学（对电场）：电导率、介电常数

磁学（磁场）：磁导率、矫顽场

热学（热场）：热导率、热膨胀、热容

声学（弹性波）：声速、声吸收

光学（电磁场）：折射率、光吸收

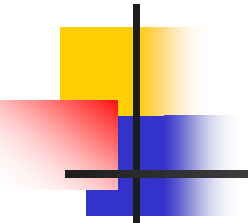
力学性能：弹性模量、强度、韧性、...

化学性能：耐腐蚀性能

工艺性能：可延性

## 2. 材料的基本物理性能

$$J = K F$$



其中  $F$  为外场（作用量）， $J$  为对外场的响应（感  
应），

---

$K$  为材料的性能。

## 1) 对角线上的基本性能

$$J = K F$$

Hooke定律 :  $\sigma = C \cdot \epsilon$

C : 弹性模量

Ohm定律 :  $J = \sigma \cdot E$

$\sigma$  : 电导率

Fourier定律 :  $q = -k \cdot \nabla T$

k : 热导率

Fick 定律 :  $q = -D \cdot \nabla c$

D : 扩散系数

Maxwell方程 :  $B = \mu \cdot H$

$\mu$  : 磁导率

Maxwell方程 :  $D = \epsilon \cdot E$

$\epsilon$  : 介电常数

$$n^2 = \epsilon / \epsilon_0$$

n : 折射率



和性能

Sum properties

## Sum properties:

- 
- 线性：K 与 F 无关
  - 非线性：当 F 较大时，K 与 F 有关

$$J = K(F) \cdot F$$

例如：非线性光学材料，压敏电阻

- 稳态、无内场情况：J —— 无散度量

$$\mathbf{J} = \text{d}\mathbf{J}/\text{d}\mathbf{x} = 0$$

- 所有材料都具备

## 2) 非对角线: 耦合性能 coupling properties

两个不同外场之间的相互作用

e.g., 力—电

正压电 :  $P = d$

逆压电 :  $S = d E$ ,  $S = Q E^2$

热—弹 :  $S = \alpha \Delta T$

## 3) 合性能 Combination properties

两个以上基本性能参数的组合

e.g., Poisson 比:  $\nu = - \frac{S_{12}}{S_{11}} = \frac{3 K - 2 G}{2 (3 K + 2 G)}$

品质因子 figure of merit

声速 :  $v = \sqrt{\rho / C}$

## 4) 性能的正与负

positive OR negative ?

- Sum properties: positive

- Negative:

- “热胀冷缩”  $S = \alpha \Delta T : \alpha > 0$

- “热缩冷胀” :  $\alpha < 0$ ,  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  (Science, 1996/1998)

- Poisson 比 :  $\nu > 0$ , “负 $\nu$ ” (Science, 1998/2000)

$$\nu = - \frac{S_{12}}{S_{11}} = \frac{3 K - 2 G}{2 (3 K + 2 G)}$$

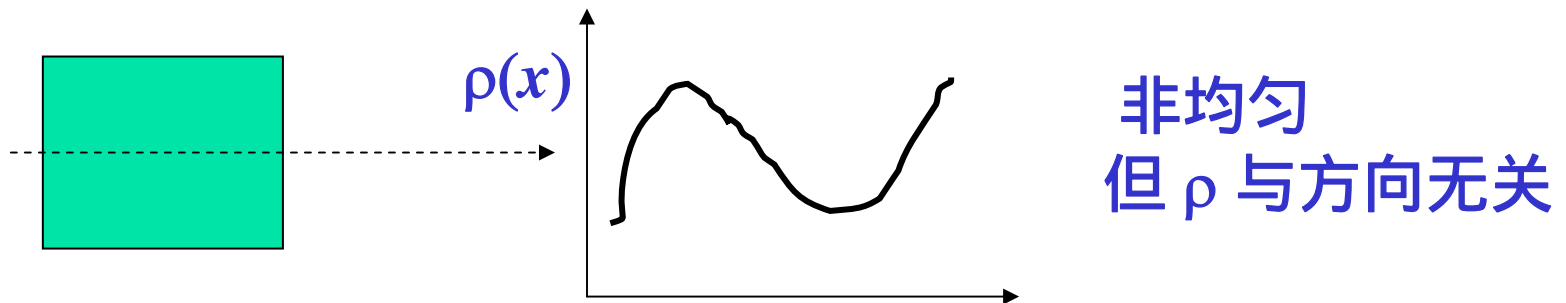
- “光子晶体”

### 3、性能的对称性与张量

- 晶体：32 种点群 对称性
- 无序：球对称 — 各向同性
- MS (1-3): 圆柱对称性 ( mm) — 横截各向同性

**Neumanm 原理**：物理性能包含了材料点群的对称，  
即在对称操作下，性能不变。

标量 (Scalar): 常量 (数) , e.g., 密度



## (2) 矢量 (Vector):

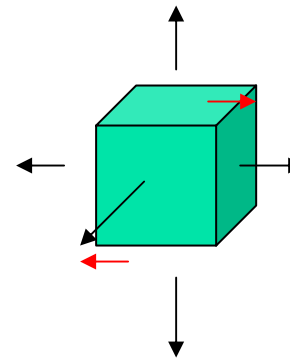
既有大小又有方向

$$\vec{p} = p_1 \vec{x}_1 + p_2 \vec{x}_2 + p_3 \vec{x}_3$$

张量 (Tensor): 比矢量更为复杂的量

用三个分量还不能表示

e.g., 应力 :  $\left\{ \begin{array}{l} \text{三主轴方向的主应力} \\ \text{剪切应力} \end{array} \right.$



## 4、张量的表示法与基础

### (1) 张量表示符号

$T$  (bold) or  $T_{ijkl}$  (下标——阶数)

张量符号	阶数 $m$	分量数 $3^m$	物理量示例
$T$ Scalar	0	$3^0=1$	$\rho$
$T_i$ Vector	1	$3^1=3$	$E_i, P_i$
$T_{ij}$ 2阶张量	2	$3^2=9$	$\sigma_{ij}$
$T_{ijk}$ 3阶张量	3	$3^3=27$	$d_{ijk}$
$T_{ijkl}$ 4阶张量	4	$3^4=81$	$C_{ijkl}$

$$\begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{pmatrix}$$

## (2) Einstein 求和约定

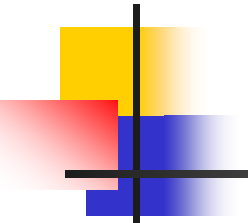

$$J_i = \sigma_{ij} E_j = \sigma_{11} E_1 + \sigma_{12} E_2 + \sigma_{13} E_3 = \sum_{j=1}^3 \sigma_{ij} E_j$$

Diagram illustrating the Einstein summation convention for the equation  $J_i = \sigma_{ij} E_j$ :

- The index  $j$  is identified as a **哑标 dummy index** (summed over).
- The index  $i$  is identified as a **自由下标 free index** (not summed over).

在同一方程中，自由下标必须相同：

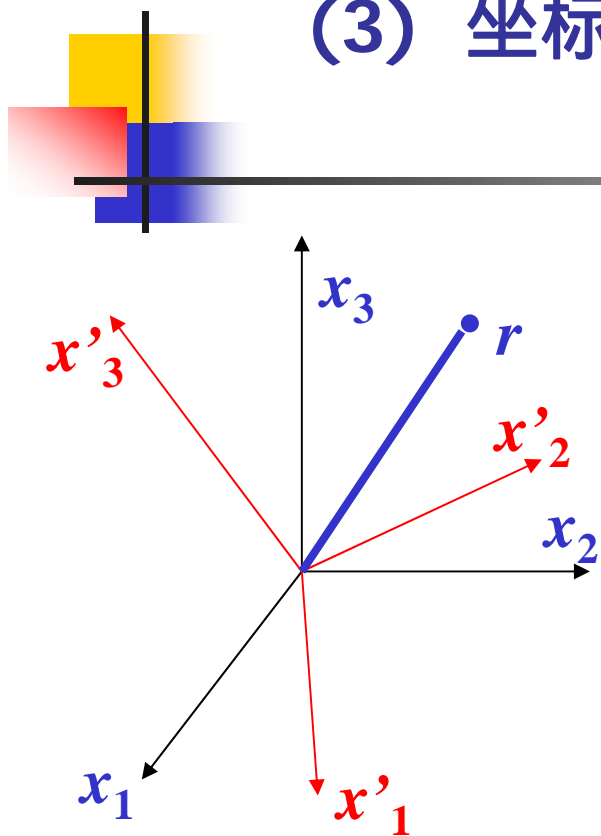
$$a_i + b_i = c_i \quad (i=1,2,3)$$

$$a_i + b_i c_j d_j = 0 \quad (i=1,2,3)$$

$$T_{ij} = a_{im} b_{jm} \quad (i,j=1,2,3)$$

~~$$a_i = b_{jm} c_m$$~~

### (3) 坐标变换



$$\begin{cases} \vec{r} = x_i \vec{e}_i \\ \vec{r} = x_j' \vec{e}_j' \end{cases}$$

$$x_i \vec{e}_i = x_j' \vec{e}_j'$$

$$x_i \vec{e}_i \cdot \vec{e}_i = x_j' \vec{e}_j' \cdot \vec{e}_i$$

$$x_j' = x_i \cdot a_{ij} \quad \longleftrightarrow$$

$$a_{ij} = \cos(\vec{e}_i, \vec{e}_j')$$

$$x_i = x_j' \cdot a_{ji}$$

$$a_{ji} = \cos(\vec{e}_j', \vec{e}_i)$$



## 变换矩阵 $a_{ij}$

		Old		
		$x_1$	$x_2$	$x_3$
New	$x_1$	$a_{11}$	$a_{12}$	$a_{13}$
	$x_2$	$a_{21}$	$a_{22}$	$a_{23}$
	$x_3$	$a_{31}$	$a_{32}$	$a_{33}$

$$|\vec{r}|^2 = x_i \cdot x_j = x'_j \cdot x'_j$$

$$a_{ik} a_{jk} = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$$

变换矩阵  $a_{ij}$  中 9 个分量 只有 3 个是独立的。

## (4) 张量的变换

0阶：标量  $R = R'$

1阶：矢量  $P'_j = a_{ij} P_i$

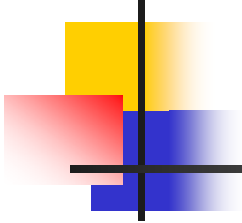
2阶：一个任意的2阶张量 联系两个矢量  $J_i = \sigma_{ij} E_j$

$$\begin{array}{ccc}
 x_i & \xrightarrow{\quad} & x'_j \\
 J_i, E_i & & J'_j, E'_j \\
 J_i = \sigma_{ij} E_i & \quad J'_j = \sigma'_{ij} E'_j & \\
 \underbrace{\hspace{10em}} & & \\
 ? & & 
 \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 \sigma'_{ij} &= a_{ik} \sigma_{kl} a_{lj} \\
 (\sigma'_{ij}) &= A(\sigma_{kl}) A^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\sigma'_{ij} = a_{ik} a_{jl} \sigma_{kl}$$

## 高阶


$$T'_{ijk \dots} = a_{il} a_{jm} a_{kn} \dots T_{lmn \dots}$$

## 张量的运算

- 加减  $A \pm B = C$
- 数乘  $k \cdot A$
- 张量相乘

外积  $A_{ij}(s\text{阶}) \otimes B_{kl}(t\text{阶}) = C_{ijkl}(s+t\text{阶})$

内积  $A_{ijkl}(s\text{阶}) \cdot B_{kl}(t\text{阶}) = C_{ij}(s+t-n)$   
 $n$ : 哑标出现次数



## 张量的对称性

---

- 对称张量： $A_{ij} = A_{ji}$
- 反对称张量： $A_{ij} = -A_{ji}$
- 张量变换不影响对称性： $A'_{ij} = A'_{ji}$



# Section Materials Properties

---

Chap 材料性能与张量基础




# 1 材料性能的种类

按照对外场的  
响应分为

结构敏感和结构不敏感  
稳态的和非稳态的  
平衡的和非平衡的  
物理、化学、力学

物理性能

电学（对电场）：电导率、介电常数  
磁学（磁场）：磁导率、矫顽场  
热学（热场）：热导率、热膨胀、热容  
声学（弹性波）：传播速率  
光学（电磁场）：折射率、光吸收



力学性能（力场）：弹性模量、强度、韧性、.....

化学性能：耐腐蚀性能

工艺性能：可延性

## 2 材料的基本物理性能

$$J=K F$$

其中F为外场，J为对外场的响应，K为材料的性能。



# 电-力-磁-光-热

---

## 对角线上的基本性能

a 线性：K与F无关

Hooke定律： $\Delta L = C \cdot F$

C：弹性模量

Maxwell方程： $B = \mu \cdot H$

$\mu$ ：磁导率

ohm定律： $J = \sigma \cdot E$

$\sigma$ ：电导率

Maxwell方程： $D = \epsilon \cdot E$

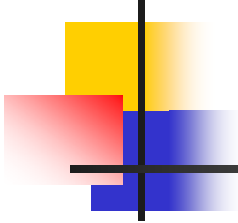
$\epsilon$ ：介电常数

光： $n^2 = \epsilon \cdot \mu$

n：折射率

热： $q = -k \cdot \nabla T$

k：热导率



Fick定律  $J = -D \Delta C$   
 $D$  : 扩散系数

---

b 非线性  $J = F \bullet K(F)$

当F很大时，K与F无关 例如：避雷针，

非线性光学玻璃，压敏电阻。

非对角线（耦合性能）

两外场之间的作用。  $D = d \bullet$  ,  $S = d \bullet E$



### 3 性能物理量的张量表示

---

标量 (Scalar): 常量 (数)

矢量 (Vector): 既有大小又有方向

$$\vec{p} = p_1 \vec{x}_1 + p_2 \vec{x}_2 + p_3 \vec{x}_3$$

张量 (Tensor):  $T_{ijkl\dots}$

# 合性能 (Combination Properties)

几个基本性能的组合

例如：Possion ratio 泊松比

$$\nu = - \frac{S_{12}}{S_{11}} = \frac{3K - 2G}{2(3K + 2G)}$$

$S=C^{-1}$

C:杨氏模量

K:体积模量

G:剪切模量

量

$$\text{声速} = \sqrt{\frac{\rho}{c}}$$

品质因子 (figure of merit):两个或多个参量的组合。

positive, negative

(a) poissan ratio (b)光子晶体 (c) 折射率 (d) 热

缩冷涨

# 张量符号

T(Scalar)零阶张量： $3^0=1$       T

$T_i$  (Vector) 1阶张量： $3^1=3$        $[T_1 \quad T_2 \quad T_3]$  或  $\begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \end{pmatrix}$

$T_{ij}$  二阶张量： $3^2=9$        $\begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{pmatrix}$

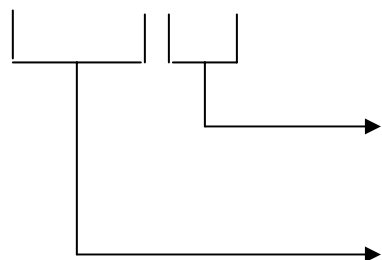
$T_{ijk}$  三阶张量： $3^3=27$

$T_{ijkl}$  四阶张量： $3^4=81$

## 4 张量基础

### Einstein 求和约定

$$J_i = \sigma_{ij} E_j = \sigma_{11} E_1 + \sigma_{12} E_2 + \sigma_{13} E_3 = \sum_{j=1}^3 \sigma_{ij} E_j$$



哑标 dummy index

自由下标 free index



## 坐标变换

---

$$\vec{P} = P_i \vec{x}_i$$

$$\vec{P} = P_j' \vec{x}_j'$$

$$P_i \vec{x}_i = P_j' \vec{x}_j'$$

$$P_i \vec{x}_i \bullet \vec{x}_i = P_j' \vec{x}_j' \bullet \vec{x}_i$$

$$P_i = P_j' \bullet a_{ji}$$

$$a_{ji} = \vec{x}_j' \bullet \vec{x}_i \cos(\vec{x}_i, \vec{x}_j')$$



## 张量的变换

0阶  $A=A'$

$$1\text{阶 } P_i = P_j' \cdot a_{ji} \quad P_j' = P_i \cdot a_{ij}$$

$$2\text{阶 } \sigma_{ij} = \sigma_{kl}' \cdot a_{ik} \cdot a_{lj}$$

$$3\text{阶 } T_{ijk} = T_{lmn}' \cdot a_{li} \cdot a_{mj} \cdot a_{nk}$$

### 张量应用

a 单晶性质（不同方向）

b 多晶体中，晓得单晶性质的加和，求新坐标系下的性质



## 张量的运算

---

- 加减  $A \pm B = C$

- 数乘  $k \cdot A$

- 张量相乘

$$\text{外积 } A_{ij}(s\text{阶}) \otimes B_{kl}(t\text{阶}) = C_{ijkl}(s+t\text{阶})$$

$$\text{内积 } A_{ijkl}(s\text{阶}) \bullet B_{kl}(t\text{阶}) = C_{ij}(s+t-n\text{阶})$$

$n$  : 哑标出现次数

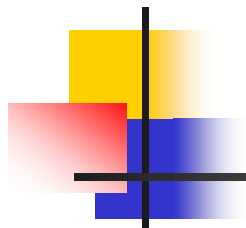


## 张量的对称性

---

- 对称张量 :  $A_{ij} = A_{ji}$
- 反对称张量  $A_{ij} = -A_{ji}$
- 张量变换不影响对称性 :

$$A_{ij} = -A_{ji}'$$



# Chap.6 材料性能的张量表示与 矩阵表达



# 1 零阶张量（常量）

---

(密度)

$T$  (温度)

$V$



## 2 一阶张量性质

---

- 热释电系数 (Pyroelectric)

$$P_i = p_i \Delta T$$

$p_i$  : 热释电系数

$P_i$  : 极化

$\Delta T$  : 温度变化



## 具有热释电性能的点群

---

- 没有对称中心  
6mm, 4mm, 3m, 1, 2, 3, 4, 6
- 有极性轴
- Neumann原理：晶体对称操作后，性能不发生变化。




有对称中心时：

---

$$P_i' = a_{ij}P_j = -\delta_{ij}P_j$$

$$\Rightarrow \begin{cases} P_1' = -P_1 = 0 \\ P_2' = -P_2 = 0 \\ P_3' = -P_3 = 0 \end{cases}$$

## 例1 推导m3点群是否会有热释电效应



当  $m \perp x_3$  时,  $a_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$

$$P_i' = a_{ij} P_j = \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ -P_3 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{Neumann}} \begin{pmatrix} P_1' \\ P_2' \\ P_3' \end{pmatrix} \Rightarrow P_3' = 0$$

同理：当  $m \perp x_2$  时,  $P_2 = 0$

当  $m \perp x_1$  时,  $P_1 = 0$

$\therefore P_i = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$  这种结构的材料没有热释电效应



## 例2. 4mm

$$a_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$P_i' = a_{ij} P_j = \begin{pmatrix} P_2 \\ -P_1 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_1' \\ P_2' \\ P_3' \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow P_1 = P_2 = 0$$

### 3 二阶张量性质

所有材料都具有偶数阶张量

两阶张量包括：电导率、热导率、磁导率、扩散系数、介电常数、热膨胀系数。

1) 电导率：

$$J_i = \sigma_{ij} E_j$$

电场方向

电流方向

各向同性材料的电导率只有一个值，各向异性（如三斜）

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$$
$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix}$$




## 例：m3点群的电导率

$$\sigma'_{ij} = a_{ij} \sigma_{ij} a_{ij}^T$$

$$\text{当 } m \perp x_3 \text{ 时, } a_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} \sigma'_{ij} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \sigma_{ij} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ -\sigma_{13} & -\sigma_{23} & -\sigma_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & -\sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & -\sigma_{23} \\ -\sigma_{13} & -\sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \Rightarrow \sigma_{13} = \sigma_{23} = 0 \end{aligned}$$

3次旋转轴平行于[111]时，


$$a_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} \sigma'_{ij} &= a_{ij} \sigma_{ij} a_{ij}^T = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \sigma_{12} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \\ \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{22} & 0 & \sigma_{12} \\ 0 & \sigma_{33} & 0 \\ \sigma_{12} & 0 & \sigma_{11} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} \\ \Rightarrow \sigma_{ij} &= \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{11} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

# Summary

1 order tensor

- Pyroelectric coefficient

$$P_{[u,v,w]} = P_3 \cos \theta$$

$$\cos[[u_1, v_1, w_1][u_2, v_2, w_2]]$$

$$= \frac{u_1 u_2 a^2 + v_1 v_2 b^2 + w_1 w_2 c^2}{\sqrt{u_1^2 a^2 + v_1^2 b^2 + w_1^2 c^2} \sqrt{u_2^2 a^2 + v_2^2 b^2 + w_2^2 c^2}}$$



## 2<sup>nd</sup> order tensor

---

$$J_i = \sigma_{ij} E_j$$

$\sigma_{ij}$  是所有材料都具有的性质。

对于晶体材料任意方向  $P[u, v, w]$  的电导率

$$\sigma_{[u, v, w]} = \sigma_{ij} L_i L_j$$

$$L_i = \cos([u, v, w], x_i)$$



## 2)应力 (stress)

$T_{ij}$ :  $i$ .作用方向平行 $x_i$

$j$ .作用面垂直于 $x_j$

$$\begin{pmatrix} T_{11} & & T_{1j} \\ & T_{22} & \\ T_{ji} & & T_{33} \end{pmatrix}$$

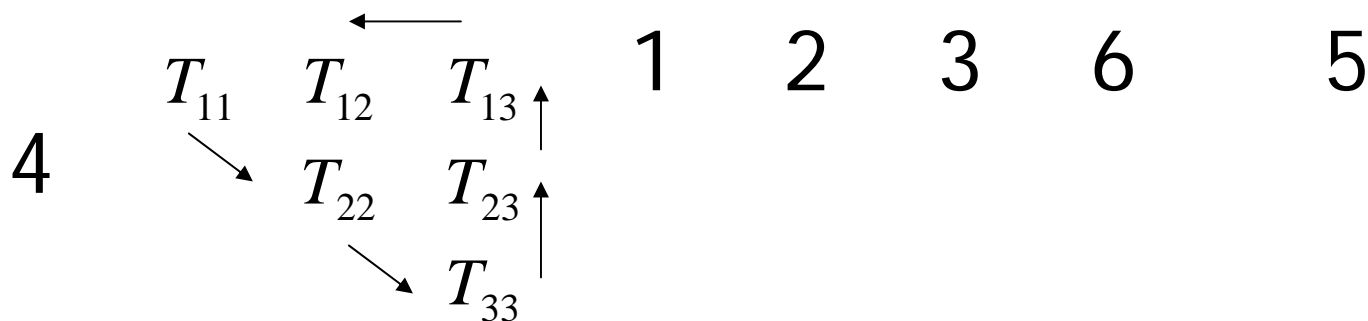
切应力

主轴应力 (张应力+, 压应力-)

$$T_{ij} = T_{ji} \text{ 对称性}$$

6个矩阵记法

下标缩并：11 22 33 12 13=31  
23=32



$$T_i = (T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6)$$

$$T'_{ij} = a_{ik} a_{jk} T_{kl}$$



## Eg. (1) 静水压力

$$T_4 = T_5 = T_6 = 0$$

$$T_1 = T_2 = T_3 = -P$$

## (2) 单轴应力

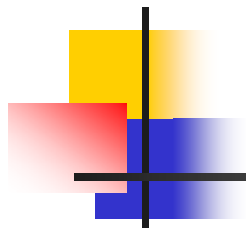
$$T_4 = T_5 = T_6 = 0$$

$$T_1 = T_2 = 0$$

$$T_3 = A$$

## 3 ) 应变 ( strain)

应变源：力、热、电。

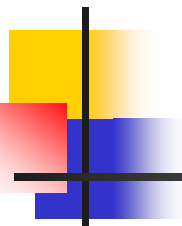


$$du_i = \frac{\partial u_i}{\partial r_j} dr_j$$

$u_i$  : 位移 ;  $e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial r_j}$  位移梯度。

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = \frac{\Delta u_i}{\Delta x_j} \rightarrow \text{沿 } x_j \text{ 方向的伸长或收缩。}$$

$$\begin{cases} e_{11} = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} = \frac{\Delta u_1}{\Delta x_1} \\ e_{12} = \frac{\Delta u_1}{\Delta x_2} = \operatorname{tg} \theta \approx \theta \end{cases}$$



$$e_{ij} = [S_{ij}] + [R_{ij}] = \frac{1}{2}(e_{ji} + e_{ij}) + \frac{1}{2}(e_{ji} - e_{ij})$$

$$S_{ij} = \begin{cases} e_{ij} & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad R_{ij} = \begin{cases} 0 & i = j \\ e_{ij} & i \neq j \end{cases}$$

$$S_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ji} + e_{ij}) = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i}\right)$$

对称性

$$S_{ij} = S_{ji}$$

6个独立分量，可缩并

11	22	33	23 = 32	13 = 31	21 = 12
1	2	3	4	5	6

$$S_{ij} = \begin{pmatrix} e_{11} & \frac{1}{2}(e_{12} + e_{21}) & \frac{1}{2}(e_{13} + e_{31}) \\ & e_{22} & \frac{1}{2}(e_{23} + e_{32}) \\ & & e_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_1 & \frac{1}{2}S_6 & \frac{1}{2}S_5 \\ & S_2 & \frac{1}{2}S_4 \\ & & S_3 \end{pmatrix}$$

$$S = \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{pmatrix} \quad (S_1 \quad S_2 \quad S_3 \quad S_4 \quad S_5 \quad S_6) \quad \text{矩阵记法}$$

$$S'_{ij} = a_{ik} a_{jl} S_{kl}$$

*e.g.* 容变。

$$S_4 = S_5 = S_6 = 0$$

$$S_1 = S_2 = S_3$$

$$(1 + S_1)(1 + S_2)(1 + S_3) = (1 + S)^3$$

热胀 (*thermal expansion*)

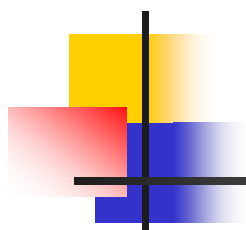
$$S_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T \quad \alpha_{ij} : \text{二阶张量。}$$

#### 4. 3rd order tensor properties

压电 (*electricity*) 少数无对称中心的材料才有。

$$P_i = d_{ijk} T_{jk}$$

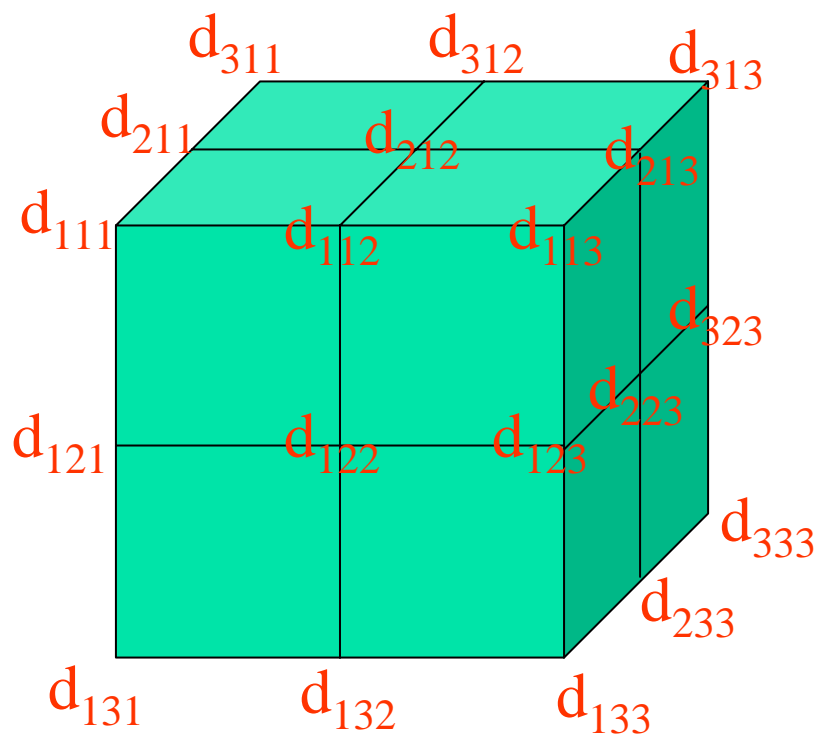
电 应力

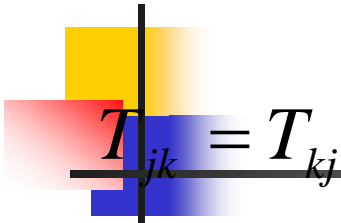


$$P_1 = d_{111}T_{11} + d_{112}T_{12} + d_{113}T_{13} +$$

$$d_{121}T_{21} + d_{122}T_{22} + d_{123}T_{23} +$$

$$d_{131}T_{31} + d_{132}T_{32} + d_{133}T_{33}$$





$$T_{jk} = T_{kj}$$

$\therefore d_{ijk} = d_{ikj}$  使27个变量变成18个单独变量。

$$jk \quad 11 \quad 22 \quad 33 \quad 23 \quad 13 \quad 12 = 21$$

$$M \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6$$

$$d_{ijk} = d_{iM} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \text{矩阵记法}$$

对称性对压电系数的影响。

有对称中心的材料  $d=0$   $d'_{ijk} = a_{il}a_{jm}a_{kn}d_{lmn}$

证：

$$a_{ij} = \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & -1 \end{pmatrix} \quad x_1' = -x_1 \quad x_2' = -x_2 \quad x_3' = -x_3$$

$$d'_{111} (x_1')(x_1')(x_1') = (-x_1)(-x_1)(-x_1) = -d_{111} = 0$$

$$d'_{112} (x_1')(x_1')(x_2') = (-x_1)(-x_1)(-x_2) = -d_{112} = 0$$

$$d'_{113} (x_1')(x_1')(x_3') = (-x_1)(-x_1)(-x_3) = -d_{113} = 0$$

.....

$$d'_{ijk} = 0$$

BaTiO<sub>3</sub>-t 四方 4mm(四次旋转轴平行

X<sub>3</sub>)

$$x_1' \leftrightarrow -x_1$$

$$x_2' \leftrightarrow x_2$$

$$x_3' \leftrightarrow x_3$$

所有含有奇数个1的

=0

$$x_1' \leftrightarrow x_1$$

$$x_2' \leftrightarrow -x_2$$

$$x_3' \leftrightarrow x_3$$

所有含有奇数个2的

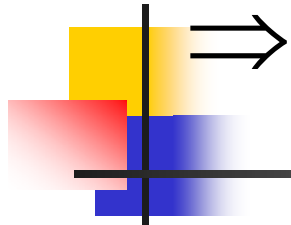
=0

$$x_1' \leftrightarrow x_2$$

$$x_2' \leftrightarrow -x_1$$

$$x_3' \leftrightarrow x_3$$

4次对称轴



$$d'_{113} = x'_1 x'_1 x'_3 = x_2 x_2 x_3 = d_{223} = d_{24}$$

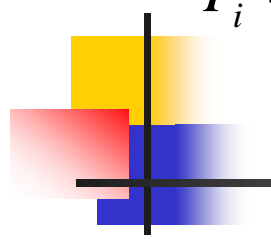
$$d'_{311} = x'_3 x'_1 x'_1 = x_3 x_2 x_2 = d_{322} = d_{32}$$

$$d = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{24} / d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} / d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$P_1 = d_{111} T_{11} + d_{112} T_{12} + d_{113} T_{13} + d_{112} T_{12} + d_{122} T_{22} + d_{123} T_{23} + d_{113} T_{13} + d_{123} T_{23} + d_{133} T_{33}$$

$$= d_{111} T_{11} + d_{122} T_{22} + d_{133} T_{33} (d_{11} T_1 + d_{12} T_2 + d_{13} T_3)$$

$$+ 2d_{112} T_{12} + 2d_{113} T_{13} + 2d_{123} T_{23} (d_{16} T_6 + d_{15} T_5 + d_{14} T_4)$$



$$P_i = d_{iM} T_M \quad \begin{cases} d_{iM} = d_{ijk} & M = 1, 2, 3 \\ d_{iM} = 2d_{ijk} & M = 4, 5, 6 \end{cases}$$

$$d_{MNL} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 2d_{113} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2d_{112} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

## ■ 应用

。 压电效应  $P_i = d_{ijk} E_k \Rightarrow$  正压电效应

$S_{ij} = d_{ijk} E_k \Rightarrow$  逆压电效应

可用作压电变压器、人造皮肤

。 光电效应



## 5. 4<sup>th</sup> order tensor Properties

---

### ■ 1) 弹性模量

$$T_{ij} = C_{ijkl} S_{kl}$$

( 刚度 )

$$S_{kl} = s_{klij} T_{ij}$$

compliance

Hooke定律

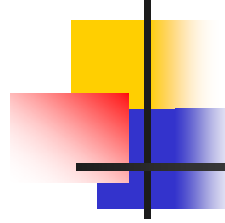
$C_{ijkl}$ : 弹性系数

stiffness

: 顺服系数

$s_{klij}$

$$C = s^{-1}$$



$$\left. \begin{aligned} T_{ij} &= T_{ji} \\ S_{kl} &= S_{lk} \\ C_{ijkl} &= C_{jilk} \end{aligned} \right\} \Rightarrow 81 \text{ 个参数简化为 } 36 \text{ 个}$$

$\downarrow \quad \downarrow$   
 $M \quad N$

$$T_M = C_{MN} S_N$$

各向异性材料

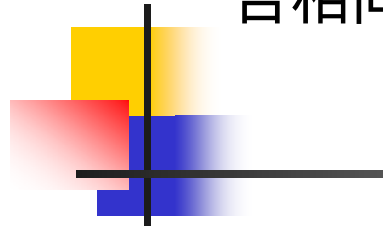
$$C_{MN} = \begin{pmatrix} C_{11} & & & & & \\ & C_{16} & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix}$$

对称

$$C_{MN} = C_{NM}$$

36个独立分量变成21个

各相同性材料



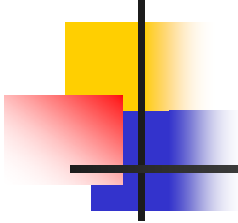
$$C_{MN} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad C_{44} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Young's Modulus : } E = 1/S_{11} \\ \text{Shear Modulus : } G(\mu) = C_{44} \\ \text{Bulk Modulus : } K = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \\ \text{Poisson ratio : } \nu = -\frac{S_{11}}{S_{12}} \end{array} \right\} \text{其中有2个独立分量}$$

压电方程  $\begin{cases} D_i = d_{ikl} T_{kl} + \gamma_{in} E_n \\ S_{ij} = S_{ijkl} T_{kl} + d_{in} E_n \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} T_{ij} = C_{ijkl} S_{kl} - e_{ijk} E_k \\ D_i = e_{ikl} S_{kl} + \chi_{ik} E_k \end{cases}$

有温度变化时  $\begin{cases} D_i = d_{ikl} T_{kl} + \gamma_{in} E_n + P_i \Delta T \\ S_{ij} = S_{ijkl} T_{kl} + d_{in} E_n + \alpha_{ij} \Delta T \end{cases}$

$$\begin{cases} T_{ij} = C_{ijkl} S_{kl} - e_{ijk} E_k - \beta_{ij} \Delta T \\ D_i = e_{ikl} S_{kl} + \chi_{ik} E_k + P_i \Delta T \end{cases}$$



磁性材料

$$\begin{cases} B_i = q_{ikl} T_{kl} + \mu_{in} H_n + P_i \Delta T \\ B_i = h_{ikl} S_{kl} + \mu_{in} H_n + P_i \Delta T \end{cases}$$

$$\begin{cases} T_{ij} = C_{ijkl} S_{kl} - e_{kij} E_k - \beta_{ij} \Delta T + h_{nij} H_n \\ D_i = e_{ikl} S_{kl} + \gamma_{ik} E_k + P_i \Delta T + \alpha_{ij} H_j \\ B_i = h_{ikl} S_{kl} + \mu_{in} H_n + P_i^M \Delta T + \alpha_{ki} E_k \end{cases}$$

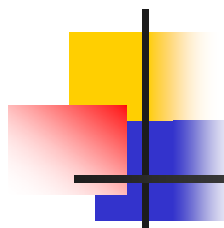


## 2) 电致伸缩 (electrostriction)

所有电解质材料都有的性质

$$S_{ij} = Q_{ijkl} E_k E_l$$

d	Q
少数材料	所有介电材料
变形较小	变形大 ( 弛豫铁电体 )
使用前要极化	使用前不用极化



$$S_{ij} = Q_{ijkl} (E_k E_l) = Q_{MN} (EE)_N$$

各相同性材料 :

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{12} & & & \\ & Q_{11} & Q_{12} & & & \\ & & Q_{11} & & & \\ & & & Q_{44} & & \\ & & & & Q_{44} & \\ & & & & & Q_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 E_1 \\ E_2 E_2 \\ E_3 E_3 \\ E_2 E_3 \\ E_1 E_3 \\ E_1 E_2 \end{pmatrix}$$

$$Q_{44} = 2(Q_{11} - Q_{12})$$

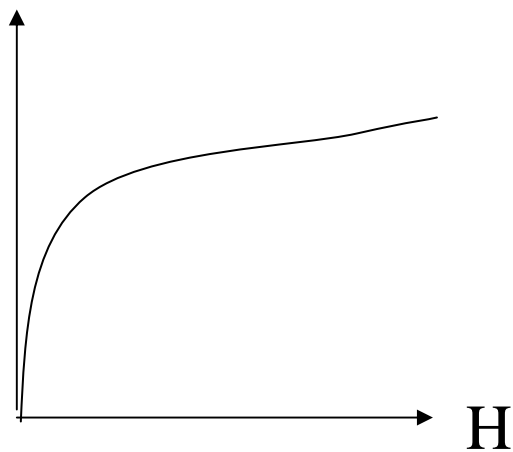
### 3 ) 磁致伸缩 (magnetostriction)

所有磁性材料都有的性质

$$S_{ij} = \chi_{ijkl} H_k H_l$$

$$S = \frac{\Delta l}{l} = \lambda$$

磁致伸缩系数



Ni , Co , Fe      ~10ppm

TbFe<sub>2</sub>

SmFe<sub>2</sub>      ~1000ppm

(Dy<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>)Fe<sub>2</sub>      ~2000ppm



# 作业

---

- 学习材料物理性质与性能关系后的感想，500字



# Section      Structure-Property Relationship

---

- $\sim \text{\AA}$  晶体结构      -- 性质：量子物理--固体物理

量子化学--固

体化学

- $\sim \text{nm}$  纳米结构      --性能：“变色龙”

- $\sim \mu\text{m}$  显微结构      --性能：连续介质理论



## Chap.7 晶体结构—性质关系

### ■ 1.结构-电子输运性质

	金属	半导体	绝
缘体			
电导率： $^8\text{S/m}$	$>10^6\text{S/m}$	$10^6 \sim 10^{-8}\text{S/m}$	$<10^{-8}$
化学键：	金属键	公价键	离子键
材料种类：	金属材料	无机非金属	

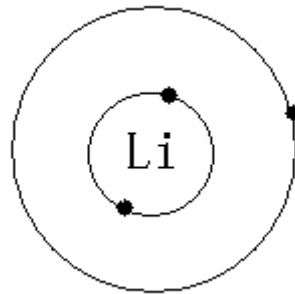


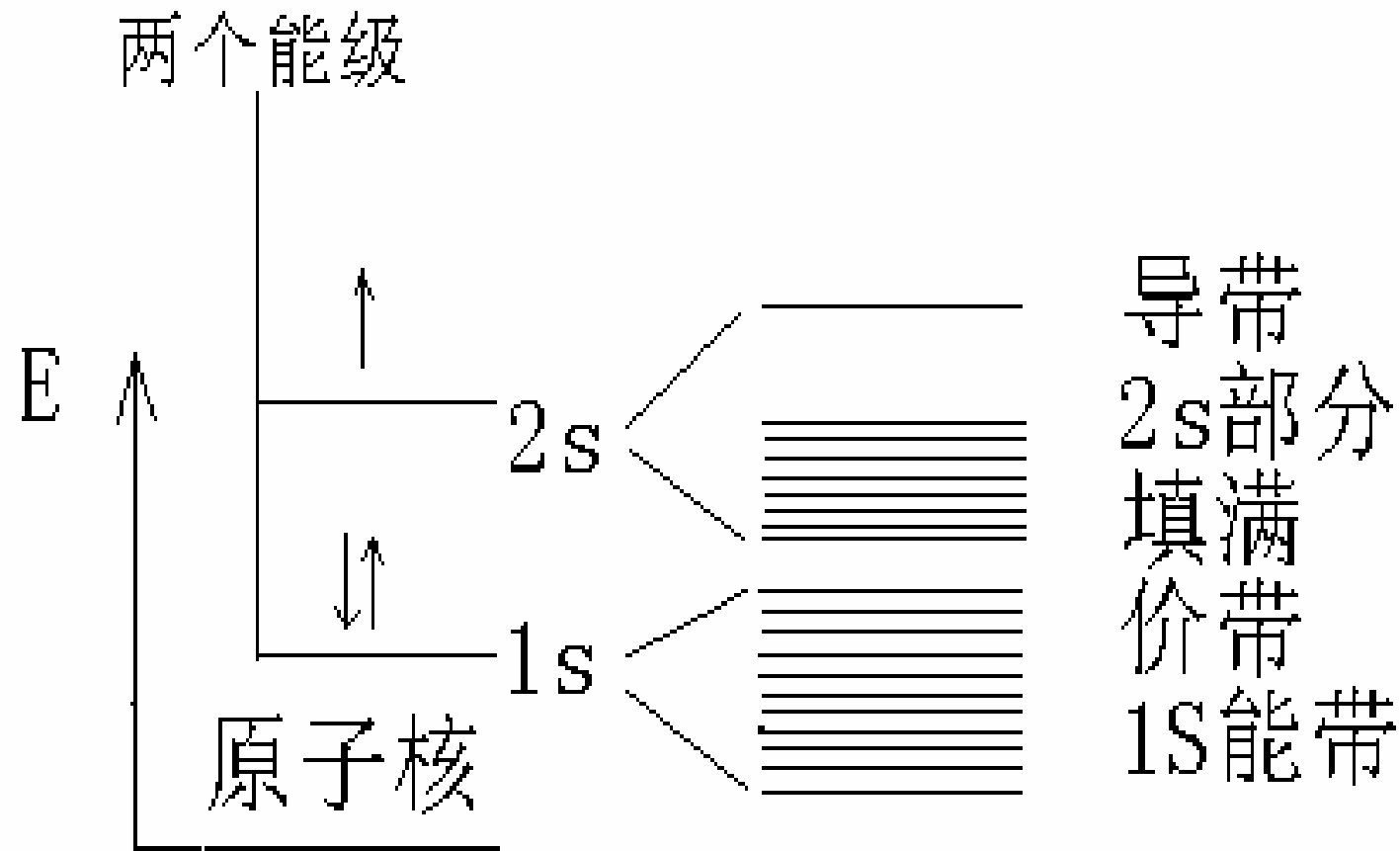
# 1. 能带模型 (Energy Band Model)

---

## a. 化学角度

Li    1s    2s







## b.物理角度

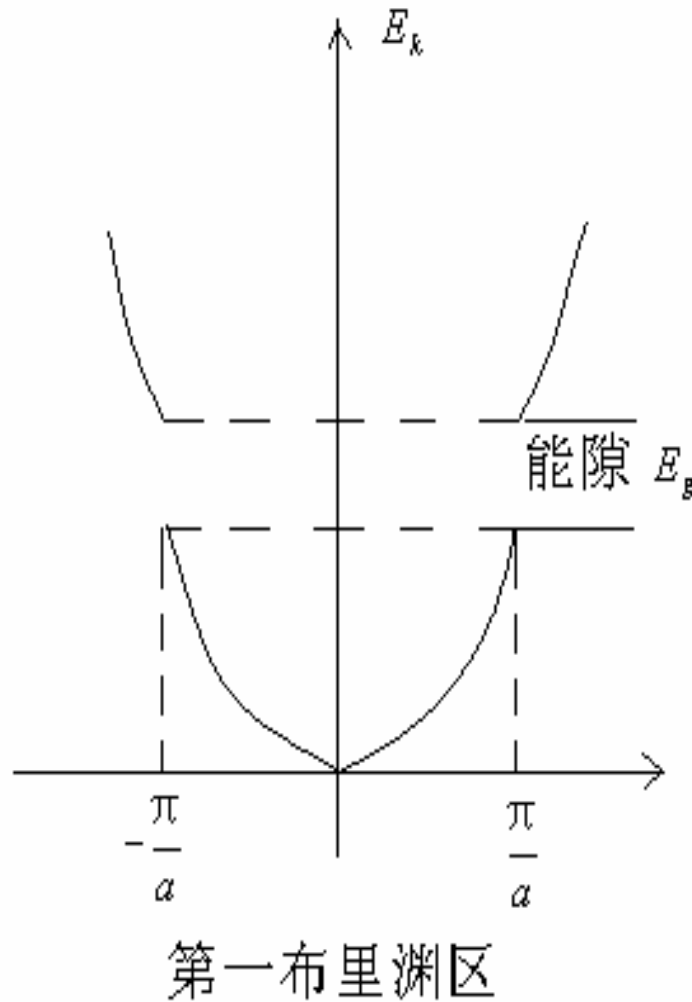
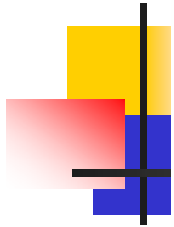
自由电子

$$E = \frac{\overline{h^2}}{2m} k^2 \longrightarrow$$

$$\vec{a} = \frac{\vec{b} * \vec{c}}{V}$$

$$\vec{b} = \frac{\vec{c} * \vec{a}}{V}$$

$$\vec{c} = \frac{\vec{a} * \vec{b}}{V}$$



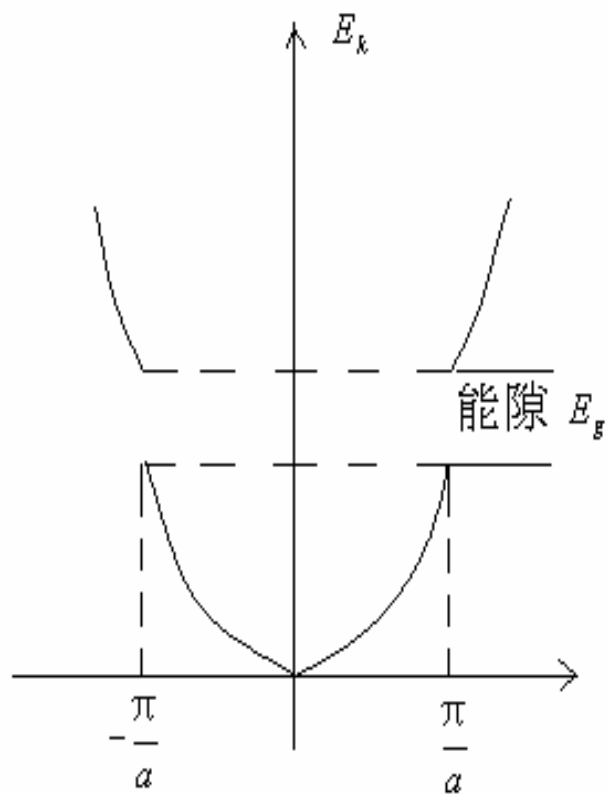
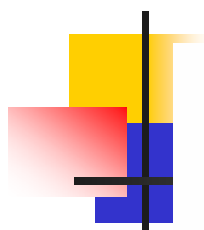
薛定谔 (Schrodinger)

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + U(x) \psi = E \psi$$

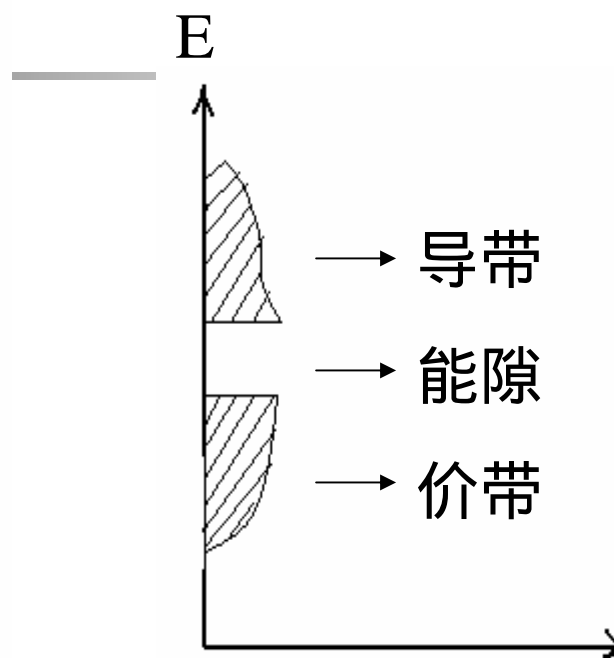
$$\psi \propto \exp(ikx)$$

在第一布里渊区内是连续的，在边界处  $\psi \propto \exp(ikx)$

会产生跳跃



第一布里渊区



实空间



### 3) 金属、半导体、绝缘体能带

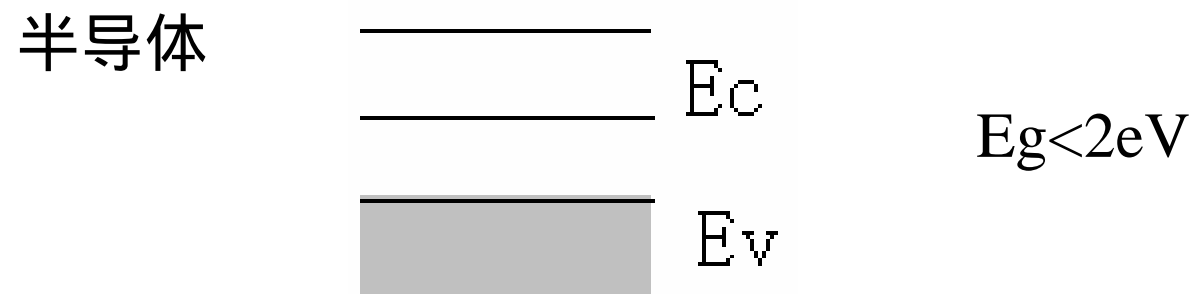
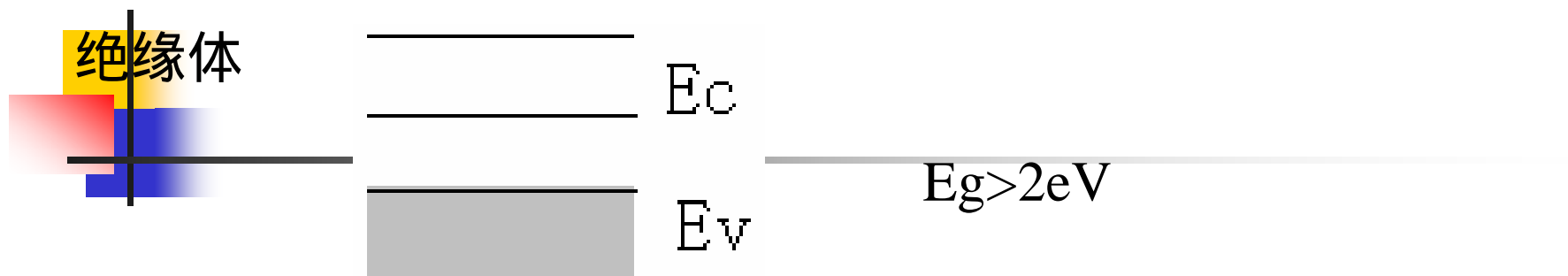
金属

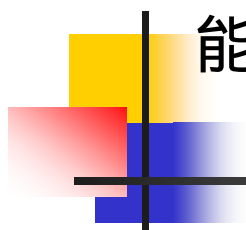


有部分充填的能带



两个能带有部分重叠 ( 10%--90% )





能隙：  $E_g$

共价键  $E_g$ 小

离子键  $E_g$ 大

二元化合物：

$$E_g = \frac{\text{阴离子（原子）价电子数} - \text{阳离子（原子）价电子数}}{\text{阴离子（原子）原子序数} + \text{阳离子（原子）原子序数}} * C$$

经验常数，一般取43

$$\text{GaAs} = 2 * 43 / 64 = 1.34 \text{eV}$$

实际结果  $E_g = 1.4 \text{eV}$



## 4) 半导体（最重要的Si、Ge）

a. 非氧化物 ( $E_g \sim 2\text{eV}$ )  $E_g(\text{ - }) > E_g(\text{ })$

B	C	N		GaAs, InSb, GaP
Al	Si	P		GdTe
Ga	Ge	As	Se	SiC, SiGe
In	Sn	Sb	Te	$\text{Bi}_2\text{Te}_2$
Tl	Pb	Bi	Po	$\text{PbTe}_2$



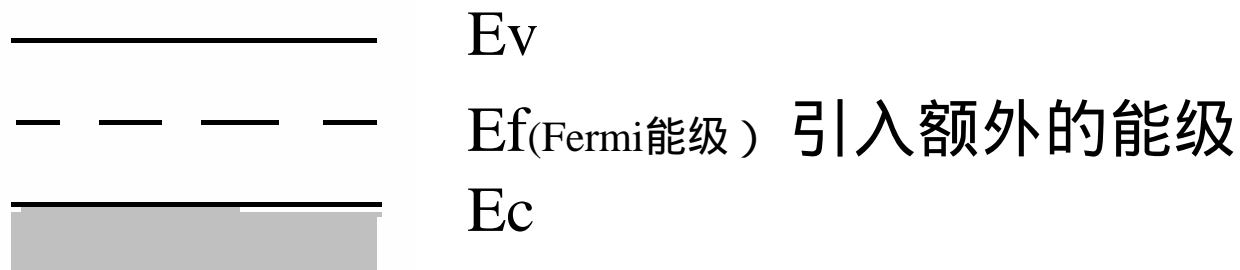
## b. 氧化物半导体

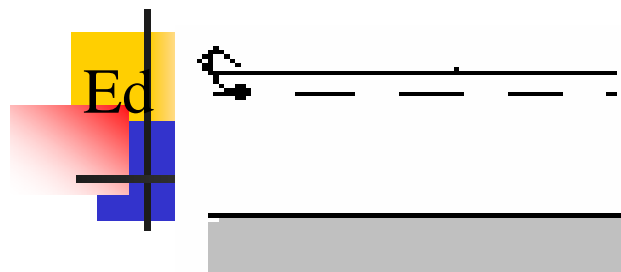
氧化物离子键较强  $E_g > 2\text{eV}$  , 大多数为绝缘体

过渡金属氧化物  $\text{ZnO}_{1+x}$   $\text{MnO}_{1-x}$   $\text{NiO}_{1+x}$   $\text{FeO}_{1-x}$

(有缺陷后  $E_g$  下降 )

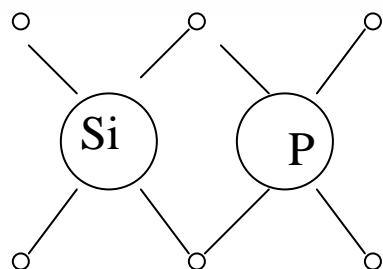
## c. 半导体掺杂





杂质能级靠近导带的底部  $E_g = E_c - E_d$

施主能级 (donor)

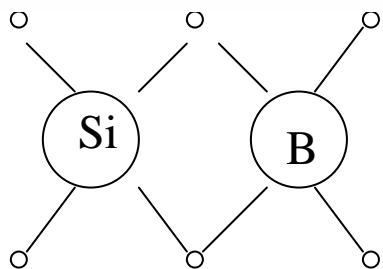


$$E_g = 0.01 \text{ eV} \quad n \propto \exp(-E_d/RT)$$

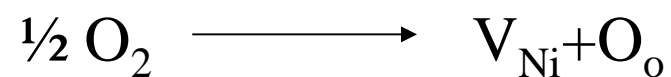


受主能级 (Acceptor)

P型半导体



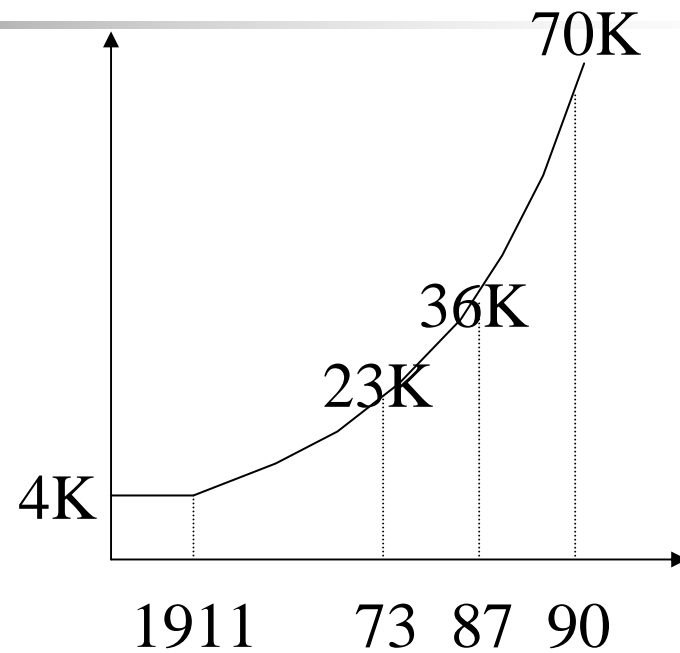
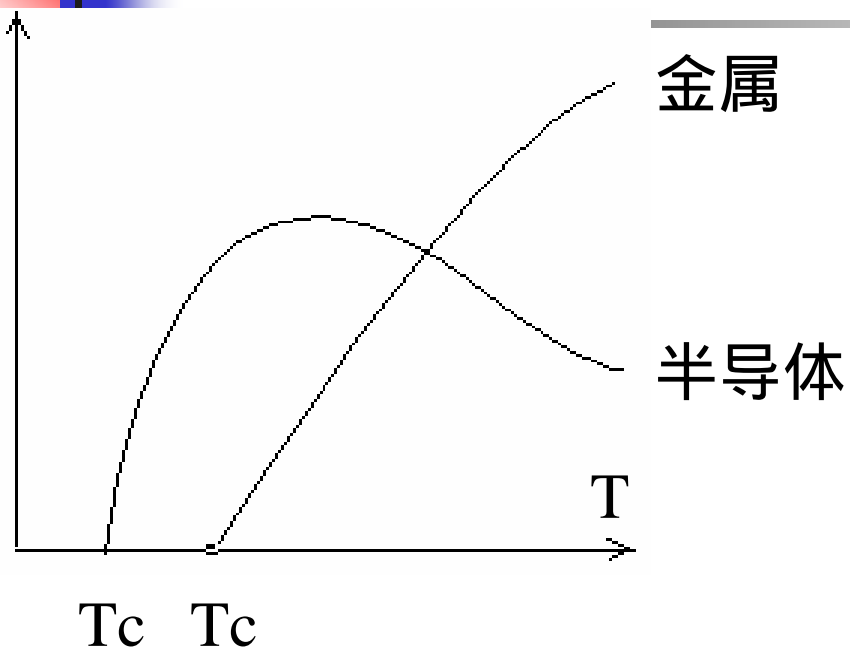
对氧化物： eg.  $\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ -----P型



P型的找P型的掺杂

N型的找N型的掺杂

## 5) 超导



## 6) 离子传导

$E_g=0$  离子迁移无规则，不会有

Nernst-Einstein: 
$$\frac{\sigma}{D} = \frac{NQ}{kT}$$

(1) 空位大

(2) 传导离子半径小



阳离子传导：

$\text{H}^+ \longrightarrow$  质子，Ni-H电池，燃料电池

$\text{Li}^+ \longrightarrow$   $\text{Li}^+$  离子导体

$\text{Na}^+(\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}\text{-Na- Al}_2\text{O}_3); \text{Ag}^+(\text{AgI-RbAgI})$

阴离子传导：

$\text{F}^- : \text{CaF}_2\text{—BaF}_2$

$\text{O}_2^- : \text{ZrO}_2$



## 2. 结构-性质运算问题

---

- 寻找新材料

- 什么是计算材料学

对实验结果给出明确的解释

模拟试验过程

设计新材料

- 材料的多层次，多尺度特性

- 计算材料科学的多层次特征

- 电子尺度计算

- 原子-分子尺度计算



## Chap.8 结构—性能关系

---

方法：

(1) 经验方法：混合法则

(2) 理论方法：物理方法

力学方法

数值方法

# 1. 混合法则

(1) 解释、阐明实验现象

(2) 指导、设计

密度： $\bar{\rho} = \sum_{i=1}^n f_i \rho_i$

└─ 体积分数

$$\begin{aligned} D &= \varepsilon E \\ J_q &= K \Delta T \\ B &= \mu H \\ J &= D \Delta C \\ T &= CS \end{aligned}$$

统一起来

$$J = PF$$

流量      材料的性质      场

Local:  $J(x) = P(x)F(x)$

Macro:  $\langle J(x) \rangle = \langle P(x)F(x) \rangle = \bar{\rho} \langle F(x) \rangle$

---


$$\bar{J} = \bar{P} \bar{F} \quad ( )$$

(1) 假定  $\bar{F} = F(x)$  场在每一点都相等

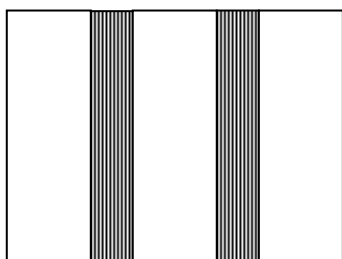
$$\bar{J} = \langle P(x)F(x) \rangle = \langle P(x) \rangle \bar{F} \quad ( )$$

$$( ) , ( ) \quad \langle P \rangle = \bar{P} \quad \text{Voigt平均}$$

各相同性 (立方)

$$P_{ij} = P \delta_{ij}$$

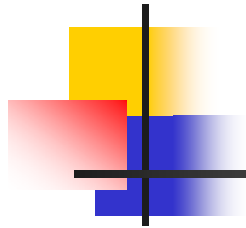
$$\bar{P} = \sum_{i=1}^n f_i P_i \quad \text{-----并联混合法则}$$



$$\begin{aligned} J &= f_1 J_1 + f_2 J_2 \\ &= f_1 \sigma_1 E_1 + f_2 \sigma_2 E_2 \\ &= (f_1 \sigma_1 + f_2 \sigma_2) \bar{E} \end{aligned}$$

n=1,

$$\overline{P} = \langle P \rangle$$



三方

四方

六方

$$\begin{vmatrix} P_1 & 0 & 0 \\ 0 & P_2 & 0 \\ 0 & 0 & P_3 \end{vmatrix}$$

$$\overline{P}_{ij} = \langle a_{ik} a_{kl} P_{ijkl} \rangle$$

无规则定向：

$$\overline{P} = \frac{1}{3}(2P_1 + P_3)$$

对非1-3，2-2结构，并联——→近似结果，初级近似

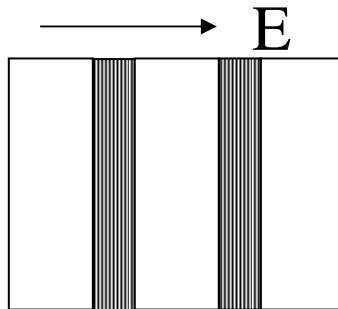
(2) 假定  $\bar{J} = J$

$$\bar{F} = \bar{P}^{-1} \bar{J} = \langle P^{-1} J \rangle = \langle P^{-1} \rangle \bar{J}$$

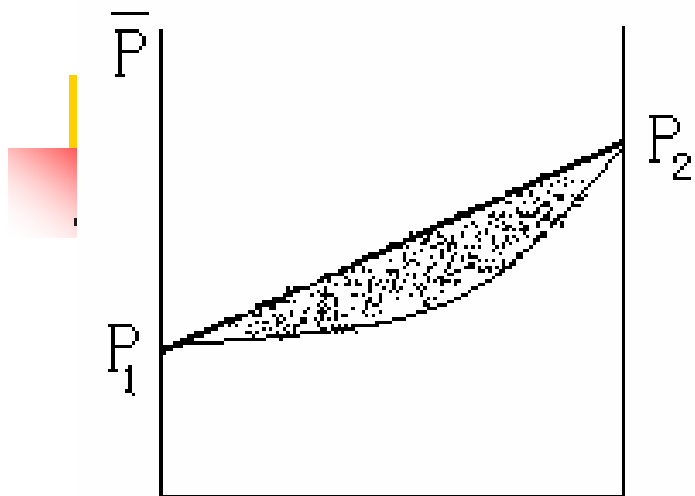
$$\bar{P}^{-1} = \langle P^{-1} \rangle \longrightarrow \text{Reuss 平均}$$

各项同性/立方

$$\bar{P}^{-1} = \sum_{i=1}^n f_i P_i^{-1} \quad \text{串联混合法则}$$



$$\begin{aligned} E &= f_1 E_1 + f_2 E_2 \\ &= f_1 J_1 / \sigma_1 + f_2 J_2 / \sigma_2 \\ &= (f_1 / \sigma_1 + f_2 / \sigma_2) \bar{J} \end{aligned}$$



上限是并联混合法则

下限是串联混合法则

对于其他材料来说P介于两者之间

(3) 推广关系：一般的Mixture Rule

$$\overline{P}^n = \sum_{i=1}^n f_i P_i^m$$

m=1 并联混合法则

m=-1 串联混合法则

m=0 对数混合法则



## 2.有效介质理论

### (1) 格林函数

$P^0$ :均匀的与 $x$ 无关, 此时  $J = P^0 E$  ---- 场方程(本构方程)

又因为  $\frac{\partial J_i}{\partial X_i} = 0$   $\nabla \bullet J = 0$  平衡方程 (稳态, 无内源)

$$\nabla \bullet J = P^0 \bullet \nabla E = -P^0 \bullet \nabla^2 \psi = 0 \quad \text{Laplace方程}$$

$$P_{ij}^0 \frac{\partial^2 g(x, x')}{\partial x_i \partial x_j} + \delta(x - x') = 0$$



各相同性

$$g(x, x') = \frac{1}{2\pi P^0} \ln\left(\frac{1}{|r|}\right)$$

二维 (膜)

$$g(x, x') = \frac{1}{4\pi P^0} \left(\frac{1}{|r|}\right)$$

三维 (块)

各相异性

$$g(x, x') = \frac{1}{4\pi \sqrt{p_1^0 p_2^0 p_3^0}} \left( \sum_{i=1}^3 \frac{r_i^2}{P_i^0} \right)^{-\frac{1}{2}}$$



## (2) 单颗粒问题

$$J = P \bullet E$$

I

$$\frac{\partial J_i}{\partial x} = 0$$

II

$$P(x) = P^0 + P'(x)$$

III

$$\nabla J = \nabla \bullet [(P^0 + P')]$$

$$= P^0 \bullet \nabla \bullet E + \nabla \bullet (p'E) = 0$$



$$\psi = \psi^0 - \int g(x, x') \nabla \cdot (p' \nabla \cdot \psi) dx'$$

$$E = -\frac{\partial \psi}{\partial x}$$

$$E = E^0 + \int \tilde{G}(x, x') P' E dx' \quad P$$

$$\tilde{G} = \frac{\partial^2 g}{\partial x \partial x'}$$

$$E = E^0 + GP'E$$

G---调整格林函数

$$G_{jj} = -\frac{L_{ii}}{P^0}$$

## 各向同性

$$G_{ij} = -\frac{L_{ii}}{dP^0} \delta_{ij} \begin{cases} \delta_{ij} = 1 & i = j \\ \delta_{ij} = 0 & i \neq j \end{cases}$$

$L_{ii}$ ---退极因子（描述颗粒形状的参数）

$d$ -----空间维数

$P^0$ ----周围介质的P

$$G_{jj} = -\frac{L_{ii}}{P^0}$$

## 各相异性

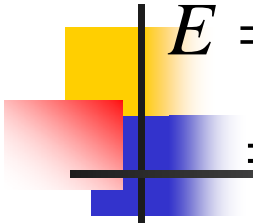
$$G_{jj} = -\frac{L_{ii}}{P_3^0} \begin{pmatrix} P_1^0 & & \\ & P_2^0 & \\ & & P_3^0 \end{pmatrix}$$

$$L_{11} = L_{22} = \begin{cases} \frac{1}{2} \left[ \frac{P_a}{P_a - 1} - \sqrt{\frac{P_a}{(P_a - 1)^3}} \ln(\sqrt{P_a - 1} + \sqrt{P_a}) \right] \\ \frac{1}{2} \left[ \frac{P_a}{P_a - 1} + \sqrt{\frac{P_a}{(1 - P_a)^3}} \cos^{-1} \sqrt{P_a} \right] \end{cases}$$

$$L_{33} = 1 - 2L_{11}$$

对球：

$$G = -\frac{1}{3P^0}$$



$$E = E^0 + GP'E$$

$$= E^0 + GP'E^0 + GP'GP'E^0 + \dots$$

引入  $t$  - 矩阵

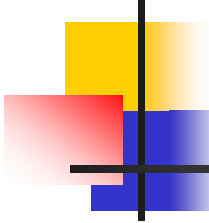
$$t = P' + P'GP' + \dots = P' + P'Gt = (I - P'G)^{-1} P'$$

$$E = E^0 + GtE^0$$

$$\langle J \rangle = \bar{P} \langle E \rangle$$

$$\langle E \rangle = \langle 1 + Gt \rangle E^0$$

$$J = PE^0 + PGtE^0 = (P^0 + P')E = P^0E + P'E$$



$$E = E^0 + GtE^0 = E^0 + GP'E$$

$$\langle J \rangle = P^0 \langle E \rangle + \langle P'E \rangle$$

$$= P^0 \langle E \rangle + \langle t \rangle E^0$$

$$= P^0 \langle E \rangle + \langle t \rangle \langle 1 + Gt \rangle^{-1} \langle E \rangle$$

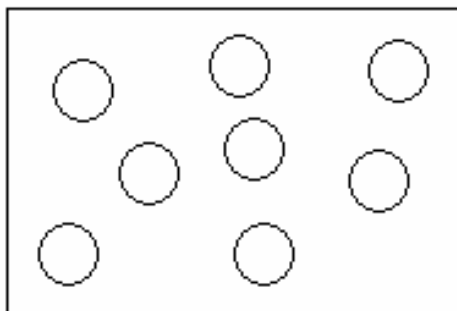
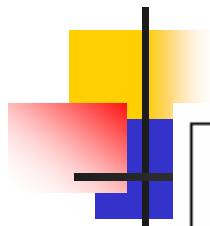
$$= [P^0 + \langle t \rangle \langle 1 + Gt \rangle^{-1}] \langle E \rangle$$



$$\bar{P} = P^0 + \langle t \rangle \langle 1 + Gt \rangle^{-1}$$

$$\bar{t} = [I - (\bar{P} - P^0)G]^{-1} (\bar{P} - P^0)$$

### (3) 多颗粒问题

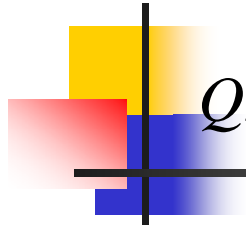


$$P(x) = P^0 + \sum_n P'_n S^n(x)$$

$$T = \sum t = \sum P' S^n + \sum P' S^n Gt$$

$$= \sum_n P' S^n (1 + Gt)$$

$$= \sum_n Qn$$



$$Q_n = P'S^n + (1 + G \sum_n Q_n)$$

$$= (1 - P'S^n G)^{-1} P'S^n (1 + G \sum_{m \neq n} Q_m)$$

$$= t_n$$

$$T = \sum_n t_n (1 + G \sum_{m \neq n} Q_m)$$

$$= \sum_n t_n + \sum_{m \neq n} t_n G t_m + \sum_{m \neq n, l \neq m} t_n G t_m G t_l + \dots$$

所有颗粒的总和

二体相互作用

三体相互作用

#### (4) 近似解方法

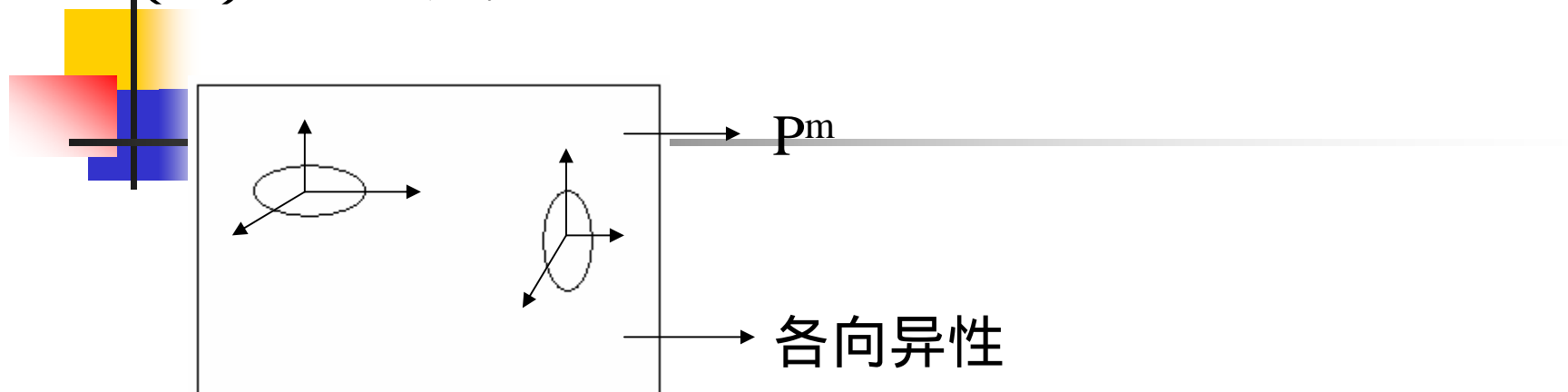
$P^0$  的选择 :  $P^0 \sim \bar{P}$  相当

$P^0 = P_m$  ----- 平均  $t$ -矩阵近似 (ATA)

$P^0 = \bar{P}$  ----- 耦合势近似 (CPA)

$$\begin{aligned} T &\approx \sum_n t^n \\ &= \sum_n [1 - (P^{(n)} - P^0)G^{(n)}]^{-1} (P^{(n)} - P^0) \end{aligned}$$

# ( 5 ) ATA公式

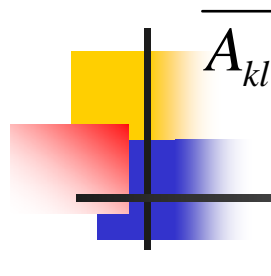


$$t_{ii} = [1 - (P_{ii} - P^m)G_{ii}]^{-1} (P_{ii} - P^m)$$

$$= \frac{P^m (P_{ii} - P^m)}{P^m + L_{ii} (P_{ii} - P^m)}$$

$$\overline{P} = P^m + \langle T \rangle \langle 1 + GT \rangle^{-1}$$

$$= P^m + \frac{f}{3} (\sum T_{ii}) [1 + \frac{f}{3} \sum G_{ii} T_{ii}]^{-1} \quad f \text{---体积分数}$$



$$\overline{A_{kl}} = \langle A_{ij} \rangle = \langle A_{ij} \cdot a_{ik} \cdot a_{jl} \rangle$$

$$= \frac{1}{3} \langle A_{11} + A_{22} + A_{33} \rangle$$

$$\overline{P} = P^m + \frac{P^m f \sum_{i=1}^3 \frac{P_{ii} - P^m}{P_{ii} + L_{ii}(P_{ii} - P^m)}}{3 - f \sum_{i=1}^3 \frac{L_{ii}(P_{ii} - P^m)}{P_{ii} + L_{ii}(P_{ii} - P^m)}}$$

(i) 颗粒各向同性  $P_{ii} = \delta_{ii} P$

$L_{ii}$ : 纤维或晶须  $L_{11}=L_{22}=0.5; L_{33}=0$

$$\overline{P} = P^m + \frac{f(P - P^m)(P + 5P^m)}{3(P + P^m) - 2f(P - P^m)}$$



$$(ii) \quad P_{ii} = \delta_{ii} P$$

薄片：  $L_{11}=L_{22}=0$  ,  $L_{33}=1$

$$\bar{P} = P^m + \frac{f(P - P^m)(2P + P^m)}{3P - f(P - P^m)}$$

$$(iii) \quad P_{ii} = \delta_{ii} P$$

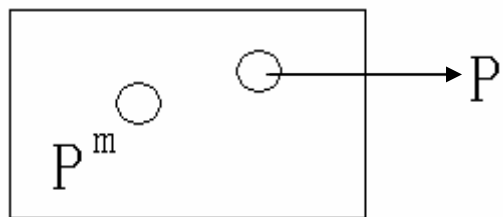
近似球：  $L_{11}=L_{22}=L_{33}=1/3$

$$\bar{P} = P^m + \left(1 + \frac{df\beta}{1 - f\beta}\right) \quad \beta = \frac{P - P^m}{\bar{P} + (d - 1)P^m}$$

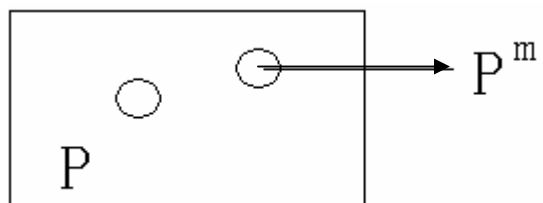
$$\frac{\bar{P} - P^m}{\bar{P} + (d - 1)P^m} = f \frac{P - P^m}{P + (d - 1)P^m}$$

若为n相则

$$\frac{\bar{P} - P^m}{\bar{P} + (d-1)P^m} = \sum_{n=1}^n f_n \frac{P_n - P^m}{P_n + (d-1)P^m}$$



$$\frac{\bar{P} - P}{\bar{P} + (d-1)P} = (1-f) \frac{P^m - P}{P^m + (d-1)P}$$





(iv)  $P_{ii} = \delta_{ii} P$  近似球

稀浓度近似  $f \rightarrow 0$

$$\frac{\bar{P}}{P^m} = 1 + df\beta \quad \text{Landau-Lifshitz公式}$$

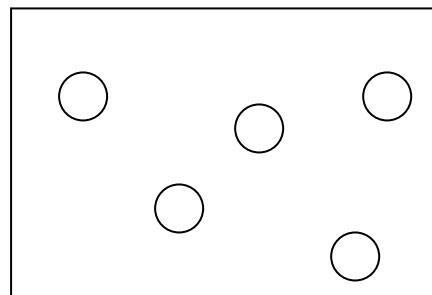
积分嵌入原理

每次增加一个  $\partial f$ ,  $P^m \rightarrow \bar{P}$

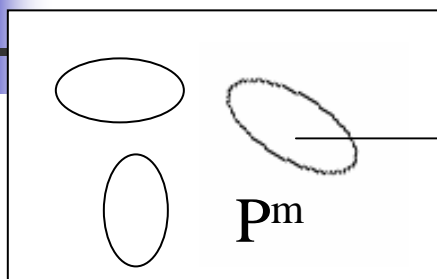
$$\bar{P} - P^m = \partial \bar{P}$$

$$\int_{P^m}^{\bar{P}} \frac{\partial \bar{P}}{3\bar{P}} = \int_0^f \frac{\partial f}{1-f} \bullet \frac{P - \bar{P}}{P + 2\bar{P}}$$

$$\frac{\bar{P} - P}{P^m - P} \left( \frac{P^m}{\bar{P}} \right)^{1/3} = 1 - f$$



## (6) CPA公式



颗粒各相异性  $P_{ii}$

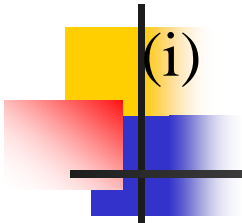
异形,  $L_{ii}$

无规则分布, 定向

$$G_{ii} = -\frac{L_{ii}}{\bar{P}}$$

$$t_{ii} = \frac{\bar{P}(P_{ii} - \bar{P})}{\bar{P} + L_{ii}(P_{ii} - \bar{P})} \quad \langle \sum_n t^{(n)} \rangle = 0$$

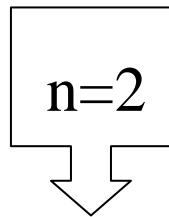
$$\frac{1}{3} \sum_n f_n \left( \sum_{i=1}^3 \frac{P_{ii}^{(n)} - \bar{P}}{\bar{P} + L_{ii}^{(n)}(P_{ii}^{(n)} - \bar{P})} \right) = 0$$



(i) 各向同性  $P_{ii} = \delta_{ii} P$   $L_{11}=L_{22}=L_{33}=1/3$

---

$$\sum_n f_n \frac{P^{(n)} - \bar{P}}{P^{(n)} + (d-1)\bar{P}} = 0$$

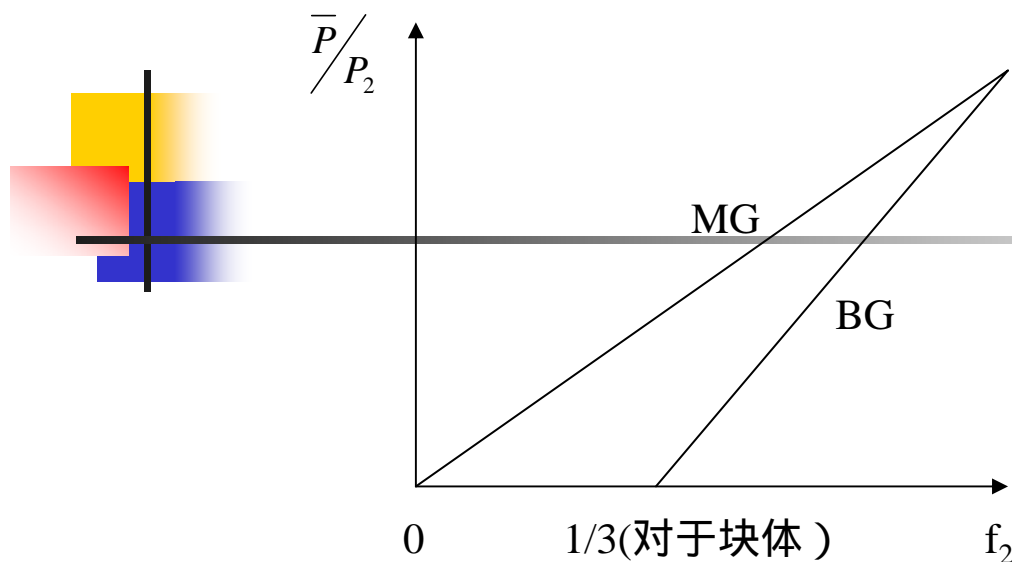


$$f_1 \frac{P_1 - \bar{P}}{P_1 + (d-1)\bar{P}} + f_2 \frac{P_2 - \bar{P}}{P_2 + (d-1)\bar{P}} = 0$$

(ii)  $P_1/P_2 \rightarrow 0$



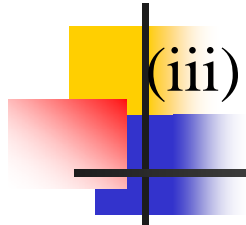
$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{P} = \begin{cases} \frac{d}{d-1} p_2 (f_2 - 1/d) & f_2 > 1/d \\ 0 & f_2 < 1/d \end{cases} \\ \\ MG-公式 \quad \bar{P}/P_2 = f \end{array} \right.$$



MG公式只适用于为连通的材料

BG较好的解决这个问题，在 $1/3$ 时有一突变，而MG未预测

实际： $f_c=0.16$ 突变，sher-Zallen不变量



(iii)

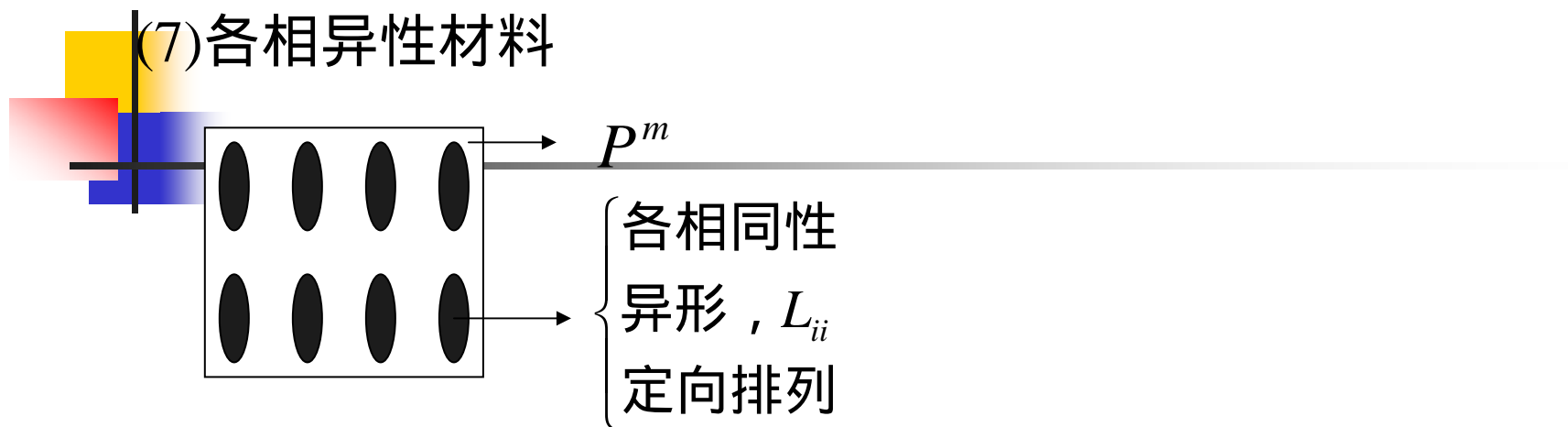
$$f_1 \frac{P_1 - \bar{P}}{P_1 + (1 - f_c)\bar{P}} + f_2 \frac{P_2 - \bar{p}}{P_2 + (1 - f_c)\bar{p}} = 0$$

在滲流國內  $\bar{P}/P_2 \propto (f_2 - f_c)^t \begin{cases} t = 1.6 \sim 2.0 \\ \text{临界指数} \end{cases}$

(iv)


$$f_1 \frac{P_1^{1/t} - \bar{P}^{1/t}}{P_1^{1/t} + (1 - f_c)\bar{P}^{1/t}} + f_2 \frac{P_2^{1/t} - \bar{P}^{1/t}}{P_2^{1/t} + (1 - f)\bar{P}^{1/t}} = 0$$

## (7) 各相异性材料



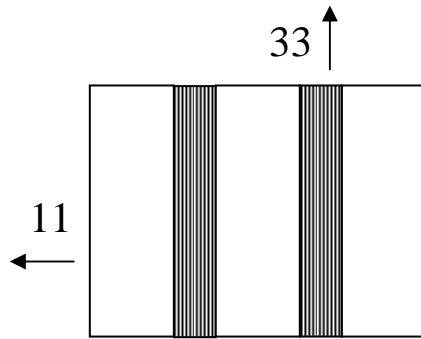
(i) ATA ,  $G_{ii} = -\frac{L_{ii}}{P_m}$

$$\bar{P}_{ii} = P^m + \frac{fP^m \frac{P_{ii} - P^m}{P^m + L_{ii}(P_{ii} - P^m)}}{1 + \frac{fL_{ii}(P_{ii} - P^m)}{P^m + L_{ii}(P_{ii} - P^m)}}$$



$$\begin{cases} \frac{\bar{P}_{33} - P^m}{\bar{P}_{33} + (d-1)P^m} = f \frac{P_{33} - P^m}{P_{33} + (d-1)P^m} \\ \frac{\bar{P}_{11} - P^m}{\bar{P}_{11} + (d-1)P^m} = f \frac{P_{11} - P^m}{P_{11} + (d-1)P^m} \end{cases} \quad \text{MG}$$

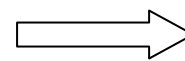
极限情况



$$P_{ii} = \delta_{ii} P \quad L_{11}=L_{22}=0, \quad L_{33}=1$$

$$\bar{P}_{11} = \sum_{i=1}^2 f_i \cdot P_i$$

$$\bar{P}_{33} = \sum_{i=1}^2 f_i / P_i$$



混合法则



(ii) CPA

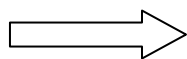
$$\begin{cases} (1-f) \frac{P^m - \bar{P}_{33}}{P^m + (d-1)\bar{P}_{33}} + f \frac{P - \bar{P}_{33}}{P + (d-1)\bar{P}_{33}} = 0 \\ (1-f) \frac{P^m - \bar{P}_{11}}{P^m + (d-1)\bar{P}_{11}} + f \frac{P - \bar{P}_{11}}{P + (d-1)\bar{P}_{11}} = 0 \end{cases}$$

Bruggeman

极限情况下：  $L_{11}=L_{22}=0$ ,  $L_{33}=1$

$$\bar{P}_{11} = \sum_{i=1}^2 f_i \cdot P_i$$

$$\bar{P}_{33} = \sum_{i=1}^2 f_i / P_i$$



混合法则

(iii)  $n=1$   $\langle t \rangle = 0$  不存在体积分数（未考虑气孔）

考虑一般情况

$$\begin{pmatrix} P_{11} & & \\ & P_{22} & \\ & & P_{33} \end{pmatrix}$$

$$(t_{11} + t_{22} + t_{33}) = 0$$

$$\text{对各相同性陶瓷：} \frac{2(P_{11} - \bar{P})}{\bar{P} + L_{11}(P_{11} - \bar{P})} + \frac{(P_{33} - \bar{P})}{\bar{P} + L_{33}(P_{33} - \bar{P})} = 0$$

$$\text{对球进一步简化为：} \bar{P} = \frac{P_{11}}{4} \left[ 1 + \sqrt{1 + 8 \frac{P_{33}}{P_{11}}} \right]$$