




谢华清 奚同庚 编著

低维材料 热物理

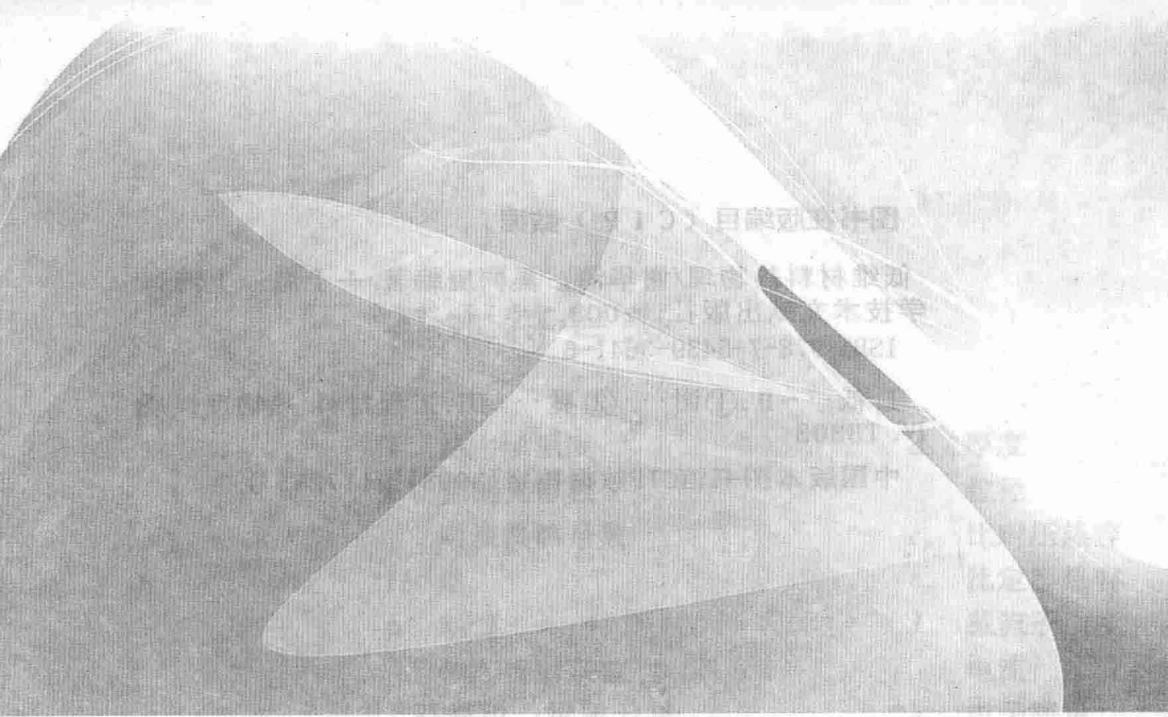
上海科学技术文献出版社



熊伟强·高乃华·编著

低维材料 热物理

国防科技大学出版社



谢华清 奚同庚 编著

低维材料 热物理

上海科学技术文献出版社

图书在版编目(CIP)数据

低维材料热物理/谢华清, 奚同庚编著. —上海: 上海科学技术文献出版社, 2008. 9

ISBN 978-7-5439-3641-6

I. 低… II. ①谢… ②奚… III. 工程材料-热物理性质
IV. TB303

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第117285号

责任编辑: 忻静芬

封面设计: 王 慧

低维材料热物理

谢华清 奚同庚 编著

*

上海科学技术文献出版社出版发行
(上海市武康路2号 邮政编码200031)

全国新华书店经销

江苏常熟市人民印刷厂印刷

*

开本660X990 1/16 印张22 字数360 000

2008年9月第1版 2008年9月第1次印刷

印数: 1-3 000

ISBN 978-7-5439-3641-6

定价: 48.00元

<http://www.sstlp.com>

低维材料是指材料至少在一个方向因尺度效应使其性质发生变化的一类材料,如二维材料微/纳米薄膜、一维材料纳米管/线、零维材料纳米颗粒以及相关复合材料。尺度效应以及特殊制备方法形成的特殊结构,使低维材料具备许多不同于相应体材料的特异物理行为和物理性质,而这些决定着低维材料的应用。同样,低维材料的热物理行为和热物理性质相对于体材料表现出特异性。考虑到低维材料热物理研究正成为世界范围内的一个新的研究前沿,而用以分析和研究低维材料热物理的理论方法、实验技术乃至研究对象,对于大多数熟悉传统材料或热物理的研究人员和青年学生来说相对陌生,而目前国内外又没有全面介绍这方面内容的著作,为适应该领域的迅速发展需要,编著者根据自身多年来在国内外工作中对低维材料热物理研究的心得,结合数十种国际著名刊物、会议论文集及书籍进行了总结,希望提供一本能满足上述需求和相对系统的著作。本书将突出介绍低维材料热物理性质特有的基本理论和实验研究方法。全书结构安排如下:第一章简要介绍三维材料的热物理性质一般规律和常用测试技术,帮助读者对材料热物理研究快速入门;第二章介绍低维材料内的热输运过程,这是决定低维材料热物理性质的基本理论;第三章至第五章分别介绍二维材料、一维材料和零维材料的热传导性质;第六章介绍低维材料的比热



容;第七章介绍低维材料的热膨胀性质;第八章介绍低维材料的热发射性质;第九章介绍低维材料的热电性质;第十章介绍低维材料热物性的理论分析方法。第一章由中科院上海硅酸盐研究所奚同庚撰写,第二至十章由上海第二工业大学谢华清撰写。全书浑然一体,力求全面翔实。本书是我国第一本专题介绍低维材料热物理性质的著作,而同类书籍往往着墨于微/纳米尺度传热、纳米结构输运等等,相比而言,本书可读性更强,更切合实际。

本书引用了低维材料热物理领域众多学者的卓越工作,谨在此向本书直接或间接引用的著作的作者们表示衷心的感谢。同时,本书还广泛引用了作者多年来在该领域的许多研究成果和在国内发表的论文。本书作者的这些研究曾先后得到了国家863计划(2006AA05Z232)、国家自然科学基金(50006014、50706057)、上海市曙光计划(07SG56)、上海市浦江计划(06PJ14045)、中科院大型仪器创新计划、上海市教育委员会科研创新基金(08ZZ99)以及上海市重点学科建设(P1701)等项目的支持,作者所在单位上海第二工业大学和中科院上海硅酸盐研究所的领导和同事们也给予了热情的鼓励和支持,在此一并表示感谢。

作者试图通过本书向读者全面介绍低维材料热物理的基本理论和实验研究方法,但限于经验和水平及时间和精力,书中内容不当甚至错误之处在所难免,恳请读者批评指正。

谢华清 教授
奚同庚 研究员

第一章 三维材料热物理性质概述	001
1.1 引言	001
1.2 固体材料热物理性质研究的科学内涵	001
1.3 固体材料的热传导性质	002
1.3.1 固体热传导机理概述	002
1.3.2 影响材料导热系数的物理和化学因素	011
1.3.3 材料导热系数测试方法	018
1.3.4 应用导热性质研究材料显微结构和组织变化的 若干实例	022
1.4 固体材料的比热容	025
1.4.1 基本理论概述	025
1.4.2 电子比热容	026
1.4.3 磁比热容	027
1.4.4 比热容的实验研究	028
1.4.5 比热容测试方法	030
1.5 固体材料的热膨胀性质	033
1.5.1 基本理论概述	033
1.5.2 热膨胀性质与其他物性的关联性及影响因素	036
1.5.3 计算热膨胀系数的经验方程	041
1.5.4 热膨胀系数测试方法	042
1.6 固体材料的热发射性质	043
1.6.1 概述	043
1.6.2 固体热发射率变化规律及其影响因素	044
1.6.3 热发射率测试方法	046



参考文献	048
第二章 低维材料内的热输运过程	054
2.1 概述	054
2.2 热载流子与能级	055
2.2.1 热载流子	055
2.2.2 能级	057
2.3 输运理论概述	058
2.3.1 玻尔兹曼方程的简单推导	058
2.3.2 弛豫理论	060
2.3.3 统计分布	061
2.3.4 热输运方程	065
2.4 尺度和边界效应	069
2.5 二维材料内的热输运过程	070
2.5.1 平行于边界方向	070
2.5.2 垂直于边界方向	071
2.6 一维材料内的热输运过程	072
2.7 零维材料的热输运过程	073
参考文献	077
第三章 微/纳米薄膜的热传导性质	078
3.1 概述	078
3.1.1 薄膜制备方法	079
3.1.2 薄膜结构特点	081
3.2 几类常见薄膜的热传导特点	084
3.2.1 金属薄膜	084
3.2.2 介电薄膜	089
3.2.3 超导薄膜	093
3.2.4 超晶格结构	095
3.3 稳态测试方法	099
3.3.1 悬膜法	100
3.3.2 微桥法	107
3.3.3 双热偶法	108

3.3.4	双桥法	109
3.3.5	比较法	110
3.4	非稳态测试方法	111
3.4.1	激光闪光法	111
3.4.2	周期热流法	116
3.4.3	3 ω 法	118
3.4.4	皮秒/飞秒激光泵浦-探测法	119
3.4.5	扫描热显微法	122
3.4.6	热声法	125
3.4.7	热丝法	126
3.5	影响因素	127
3.5.1	尺度效应	127
3.5.2	晶粒尺寸的影响	129
3.5.3	淀积方法的影响	131
3.5.4	温度的影响	132
3.5.5	各向异性	133
3.6	经验模型	134
3.6.1	微裂纹模型	134
3.6.2	空位模型	135
	参考文献	135
第四章	纳米管/线的热传导性质	144
4.1	概述	144
4.2	微米/亚微米纤维的热传导性质	145
4.3	碳纳米管的热传导性质	149
4.3.1	单根碳纳米管的热传导性质	150
4.3.2	碳纳米管阵列的热传导性质	153
4.3.3	碳纳米管结构的热传导性质	155
4.4	纳米线的热传导性质	157
4.4.1	半导体单质纳米线的热传导性质	158
4.4.2	半导体化合物纳米线的热传导性质	161
4.5	纳米管(线)复合物的热传导性质	165
4.5.1	复合物的热传导性质理论关系式	165



4.5.2 复合物的热传导性质影响因素	167
参考文献	173
第五章 纳米颗粒复合物的热传导性质	178
5.1 概述	178
5.2 固体纳米颗粒复合物	179
5.2.1 复合物的有效导热系数	179
5.2.2 纳米颗粒复合物	182
5.3 纳米流体	186
5.3.1 纳米流体系统	186
5.3.2 纳米流体导热系数特异性及影响因素	188
5.3.3 纳米流体导热系数理论模型	194
5.3.4 纳米流体的应用	198
5.3.5 纳米流体研究展望	200
5.4 纳米孔超级隔热材料	201
5.4.1 概述	201
5.4.2 隔热机制	202
5.4.3 合成与应用	203
5.4.4 导热行为	205
参考文献	208
第六章 低维材料的比热容	215
6.1 概述	215
6.2 内能和比热容的尺度效应	216
6.3 理论模型	219
6.3.1 双振动模式模型	219
6.3.2 膨胀晶体模型	222
6.3.3 状态方程模型	224
6.3.4 两级系统模型	226
6.4 测试方法	227
6.4.1 微量热法	227
6.4.2 差分扫描量热法	229
6.4.3 绝热量热法	231

6.4.4	3 ω 法	234
6.4.5	高精度交流量热法	236
6.4.6	悬膜加热法	238
6.5	几类典型低维材料比热容的实验结果	240
6.5.1	薄膜材料的比热容	240
6.5.2	碳纳米管的比热容	242
6.5.3	纳米颗粒的比热容	245
6.5.4	纳米分子筛的比热容	247
6.6	纳米颗粒悬浮液的比热容	248
	参考文献	250
第七章	低维材料的热膨胀性质	254
7.1	概述	254
7.2	晶界效应	254
7.3	测试方法	255
7.3.1	X射线衍射法	255
7.3.2	CCD非接触法	258
7.3.3	电容法	259
7.3.4	微悬臂梁法	261
7.3.5	椭圆偏振法	263
7.4	影响因素	266
7.4.1	尺度	266
7.4.2	复合薄膜组分的影响	268
7.4.3	温度的影响	270
7.4.4	预应力的影响	271
	参考文献	271
第八章	低维材料的热发射性质	274
8.1	概述	274
8.2	微尺度辐射过程	275
8.2.1	辐射现象	275
8.2.2	空间微尺度	276
8.2.3	时间微尺度	277



8.2.4	结构微尺度	278
8.3	近场效应	278
8.4	薄膜的辐射性质	281
8.5	超细颗粒的辐射	282
8.6	微尺度辐射的其他影响因素	283
8.6.1	辐射介质掺杂	283
8.6.2	温度	284
8.6.3	微结构	285
	参考文献	286
第九章	低维材料的热电性质	288
9.1	概述	288
9.2	热电材料能量转换机理	289
9.2.1	热电发电原理	289
9.2.2	热电制冷原理	290
9.3	尺度效应	292
9.3.1	常规热电材料的性能	292
9.3.2	尺度效应	293
9.3.3	低维热电材料研发方向	296
9.4	低维材料热电性质测量技术	296
9.4.1	扫描热电显微技术	297
9.4.2	Peltier 效应法	298
9.4.3	悬丝法	299
9.5	薄膜热电材料	300
9.6	纳米晶热电材料	303
9.7	纳米管/线热电材料	304
9.8	纳米复合热电材料	306
9.8.1	热电纳米粉末材料	306
9.8.2	复合热电材料	307
	参考文献	309
第十章	低维材料热物性的分子动力学模拟方法	313
10.1	概述	313

10.2	分子动力学方法	314
10.2.1	运动方程	314
10.2.2	作用势	314
10.2.3	运动方程的求解	318
10.2.4	平衡分子动力学	320
10.2.5	非平衡分子动力学	321
10.3	量子分子动力学	323
10.4	分子动力学方法在低维材料热物性分析中的应用	
示例	325
10.4.1	碳纳米管的导热系数	325
10.4.2	硅纳米线的导热系数	328
10.4.3	氩纳米管的导热系数	331
10.4.4	纳米尺度孔隙内气体的导热系数	332
10.4.5	超晶格的导热系数	334
参考文献	336
	基本符号表	339

第一章

三维材料热物理性质概述

1.1 引言

在材料科学和技术发展的相当长的历史时期内,都是以三维材料即块体材料作为主要研究对象并得到广泛应用的。近几十年来,随着纳米技术、微电子技术和微电子机械系统(MEMS)等许多新兴技术的迅速发展,材料的低维化发展趋势方兴未艾,取得了突破性进展,并已在众多高新技术和传统工业领域获得了越来越广泛的应用。低维材料包括二维材料微/纳米薄膜、一维材料纳米管/线和零维材料纳米颗粒,它涵盖了金属与合金、无机非金属和有机高分子三大类材料领域。与低维材料实际应用密切相关的各种物理性质的研究历来是低维材料研究的重要方向,其中低维材料热物理性质的特异性及其与材料组分、微观结构之间关系的研究也已成为前沿和热点课题。

众所周知,低维材料的发展源于三维材料,低维材料的热物理性质尽管有其特异性,但其物理机制及相关理论同样也是在三维材料的基础上不断创新发展起来的。因此,本书在深入和系统地论述低维材料热物理性质之前,有必要对三维材料(以下各节简称材料)的热物理性质的基础理论、变化规律及测试方法在本章作简要的介绍。如欲知更详细的内容,则可参见作者撰写并已出版的编著“无机材料热物性学”^[1]和译著“固体热物理性质导论——理论和测量”^[2]

1.2 固体材料热物理性质研究的科学内涵

众所周知,热学是一门非常古老的科学,人类对物质热物理性质的认识和研究同样也有着悠久的历史,早在1753年,富兰克林(Franklin)就提



出了不同物质具有不同接受和发散热量能力的概念；1787年，福代斯(Fordgce)进行了生铁和纸板导热性能的对比试验；1789年，英根(Ingen)和豪斯(Hausz)首次建成了测量固体导热系数的稳态比较法实验装置，人类对其他热物理性质的研究，例如物质热膨胀性能的测试，同样也可追溯到18世纪^[3]。

随着现代科学技术的发展，特别是20世纪50年代空间技术的推动，以及70年代能源危机出现后能源科学技术迅速发展的迫切需要，人们对热物理性质的测试和研究，无论在广度或深度上都取得了重大进展。于是，一门以研究和测试物质的宏观热物理性质，探索宏观热物性与物质微观结构之间关系的崭新学科分支——热物性学逐渐形成。热物性学在工程热物理学、材料科学、计量测试学、物理力学、固体物理等科学领域的交叉中不断发展，使它的科学内涵日臻丰富，并逐步形成自己比较完整的学科体系。

热过程是物质世界普遍存在的一个物理过程。热物性数据不仅是衡量材料能否适应具体热过程工作需要的数量依据，而且是对特定热过程进行基础研究、分析计算和工程设计的关键参数^[4]，它还是认识、了解和评价物质的最基本的物理性质之一。因此，就上述意义而言，热物性学还带有明显的基础科学的特点。

物质的热物理性质包括输运性质和热力学性质两大类。其中，物质的输运性质是指与能量和动量传递过程有关的导热系数、热扩散率、黏度、热膨胀系数以及热辐射性质(发射率、吸收率、反射率)等，热力学性质则是指比热容和热焓等。

热物性学的主要研究范畴，通常包括五个方面：(1)热物性测试方法和装置的研究；(2)固体热物性在不同状态下的变化规律和影响因素的研究；(3)宏观热物性与微观结构、化学组分、工艺因素关系的研究；(4)热物性机理和微观粒子，运动和相互作用的研究；(5)热物性数据库的建立和应用研究。

1.3 固体材料的热传导性质

1.3.1 固体热传导机理概述

热的理论总是与物质的内能密切相关的。在热力学中，内能是属于与物质的物理和化学状态即物质内分子和原子的取向和它们的运动有关

的能量。热的动力学理论表明,热是一种联系到分子、原子、电子等以及它们的组成部分的移动、转动和振动的能量。因此,物质的导热本质或机理就必然与组成物质的微观粒子的运动和相互作用有密切的关系。

不同的物质以及物质所处的不同状态(固态、液态和气态),由于结构上的差别,导热的机理当然也不相同,相应的导热能力也大不一样。不过,有一点是共同的:即所有物质的热传导,不管它处于什么状态,都是由于物质内部微观粒子相互碰撞和传递的结果。

固体中传导热量的载体有电子、声子(格波)、光子(较高频率的电磁辐射)以及磁激发。

所有固体材料的导热系数 k 均可以用以分子为导热载体的气体导热系数的数学表示式表述,即

$$k = \frac{1}{3} \sum_i C_{Vi} \cdot v_i \cdot \Lambda_i \quad (1-1)$$

式中 C_V 、 v 和 Λ 分别表示单位体积内导热载体的热容、单位体积内导热载体运动的平均速度和单位体积内导热载体运动的平均自由程,脚注 i 表示固体中的各种导热载体。

1.3.1.1 声子导热^[3, 5, 6, 7, 8, 9, 10]

在介电体中,由于它的电子是被束缚的,因此不能成为导热的载体,热能的传导是靠晶格振动即格波来实现的。根据量子理论,晶格振动的能量是量子化的。我们通常把晶格振动的“量子”称为“声子”。这样,我们就可用声子的概念来描述介电体的热传导过程,把晶格振动的格波和物质的相互作用理解为声子和物质的碰撞。格波在晶体中传播受到散射的过程,也可以理解为声子与声子间以及声子与晶界、点阵缺陷等的碰撞。实践证明,这样的概念不仅是正确的,而且对处理晶体中的导热过程,会带来很大的方便。

影响介电体导热系数的主要因素是声子的平均自由路程 Λ , Λ 的大小基本上是由两个散射过程决定的:即声子间的碰撞引起的散射;声子与晶体的晶界、各种缺陷、杂质作用引起的散射。如果晶格的振动是谐性的,声子间碰撞就不再存在。但在实际晶体中,热能在介电体内的传播是非谐性的弹性波在连续介质中的传播,都存在着声子间的相互作用。非谐性作用使不同的格波之间存在一定的耦合,而且这些格波或声子的振动频率值并不是一个常数,因此声子的散射机制和过程又取决于频率,介电体的导热系数表示式也应反映出与频率 ω 的关系,即



$$k = \frac{1}{3} \int C_V(\omega) \cdot v \cdot \Lambda(\omega) d\omega \quad (1-2)$$

对于不同的声子散射机制,介电体的导热系数随温度的变化规律以及平均自由程随频率 ω 变化的规律,已由许多学者进行研究,主要的实验结果列于表 1-1。有关杂质、缺陷和微观结构对介电体导热系数影响的实验结果,与理论上的预测结果比较一致。表 1-1 中 Θ 为德拜温度。按照德拜理论,一种晶体的热容 C_V 的特征完全由它的 Θ 确定, Θ 值可以由实验测定的热容量来确定。

表 1-1 各种声子散射机制下声子平均自由程随频率的变化以及导热系数随温度的变化

声子散射机构	$\Lambda(\omega)$	$k(T)$	实验研究者
1. 低温下 ($T \ll \Theta$)			
晶体外界面	ω^0	T^3	De Hass, Biermasz, Berman 等
晶粒间界面	ω^0	T^3	Berman
堆垛层错	ω^{-2}	T	
位错,应变场(心)	$\omega^{-1}(\omega^{-3})$	$T^2(T^0)$	White, Woods, Sproul 等
长圆柱体缺陷	ω^{-3}	T^0	
点缺陷	ω^{-4}	T^{-1}	Slack, Roseberg, White, Woods
声子间的相互作用	ω^{-1}	$T^3 e^{\Theta/aT}$	Berman, Webb, Berman, Foster, Zimen
2. 高温下 ($T > \Theta$)			
声子间的相互作用	—	T^{-1}	Eucken, Kuhn, Kingery 等
晶格不完整性	—	T^0	Eucken, Kuhn, Charvat, Kingery 等

下面根据表 1-1 的实验结果,对不同的声子散射机制在不同温度下对声子平均自由程的影响进行简要的讨论。

声子间相互作用这一散射机制对平均自由程 Λ 的影响,在较高温度下 ($T > \Theta$),德拜对此曾作了近似计算,派厄耳斯对这个问题也进行过深入的研究。他们都指出,这时 Λ 与 T 的倒数成正比。这和表 1-1 的实