

942

TJ212
= 36

1999/2000 传感器与执行器大全(年卷)

——传感器·变送器·执行器

中国电子学会 敏感技术分会 编
北京电子学会

电子工业出版社
Publishing House of Electronics Industry

北京·BEIJING

内 容 简 介

该书是中国电子学会敏感技术分会和北京电子学会年卷编委会编写的连续出版物,每年一卷。本卷分三部分,第一部分是传感器基础——传感器材料,第二部分介绍传感器、变送器和执行器产品,第三部分是研究、生产和销售这些产品的厂商名录。

第一部分传感器基础,计 10 章,介绍传感器及其效应的分类、传感器材料的结构、电气和机械特性、金属、半导体、电介质材料、固体电介质、磁性材料和超导材料、光纤传感器材料、辐射材料、生物材料。

第二部分分三篇,计 34 章。第一篇 24 章,全面系统地介绍了 1999/2000 各类传感器敏感元器件的原理、结构、性能和用途。第二篇计 3 章,介绍 1999/2000 各类变送器的原理、结构、性能和用途。第三篇计 7 章,介绍电机、泵、阀、[接近]开关、继电器、转换器、显示器、控制器及报警器等执行器的原理、结构、性能和用途。全书共介绍产品 811 种,其中国内产品 671 种。

第三部分是研制、生产和销售传感器、执行器与变送器的国内外厂商名录,计 4940 家。

本书是选用传感器与执行器的必备手册。可供传感器与执行器生产、研制和应用的厂商和科技工作者阅读,也可供高等院校有关专业的师生参考。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。版权所有,翻版必究。

图书在版编目(CIP)数据

1999/2000 传感器与执行器大全:年卷:传感器·执行器·变送器/张福学主编:中国电子学会敏感技术分会,北京电子学会编.—北京:电子工业出版社, 2000.5

ISBN 7-5053-5919-3

I. 1… II. ①张…②中…③北… III. ①传感器②执行器③变送器 IV. TP212

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 06841 号

书 名:1999/2000 传感器与执行器大全(年卷)

——传感器·变送器·执行器

编 者:中国电子学会敏感技术分会 北京电子学会

责任编辑:李继东

印刷者

北京市海淀西郊印刷厂

装订者

出版发行:电子工业出版社 URL: <http://www.phei.com.cn>

北京市海淀区万寿路 173 信箱 邮编 100036

经 销:各地新华书店经销

开 本:787×1092 1/16 印张:40.75 字数:1200 千字

版 次:2000 年 4 月第 1 版 2000 年 4 月第 1 次印刷

印 数:1~1100 册

书 号: ISBN 7-5053-5919-3
TN·1344

定 价:85.00 元

凡购买电子工业出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页者,请向购买书店调换。若书店售缺,请与本社发行部联系调换
电话:68279077

前 言

传感器与执行器年卷已连续出版三卷,第四卷《1999/2000 传感器与执行器大全》即将出版。前三卷的内容仅包括两部分,一部分为传感器、变送器和执行器产品介绍,另一部分为传感器、变送器和执行器国内外企事业名录。为了方便科技人员掌握传感器基础知识,从《1999/2000 传感器与执行器大全》(年卷)开始,增加传感器基础部分,本卷介绍传感器基础——传感器材料。

传感器材料根据 International Lead Zine Research Organization Inc. 的 P T Moseley 和 Crocker Consultants(UK)的 A J Crocker 合著的《Sensor Materials》编译。其中第一章~第三章由中科院电子所王自成博士编译,第四章由中科院物理所朱嘉林博士编译,第五章由北京信息工程学院王丽坤高级工程师编译,第六章~第十章由航天工业总公司 200 厂李耀宗教授编译。北京信息工程学院缪旻硕士校对全文,北京信息工程学院王丽坤高级工程师和田文杰副教授分别技术审校全文。

新卷本全面修改了美国等西方国家的企事业名录,大大地增强了名录的新颖性和实用性。新的名录一般均有传真和 E-mail,这样便于用户相互联系。

传感器与执行器的种类和企事业单位很多,鉴于篇幅有限,已在《实用传感器手册》、《传感器敏感元器件实用指南》、《1996/1997 传感器与执行器大全》、《1997/1998 传感器与执行器大全》和《1998/1999 传感器与执行器大全》中编入的产品介绍,本书一般不再编入,敬请产品介绍未编入本书的传感器企事业单位谅解。此外,编入本书的产品介绍基本上保持各厂商所提供稿件的原样,这样就出现了有的产品命名和所用术语不符合国家标准总局公布的规定,在此也请读者注意。

为了适应传感器、变送器和执行器市场的需要,计划每年出版《传感器与执行器大全》(年卷)。新卷本一般编入以往版本尚未编入过的产品介绍和企事业名录,以及厂商要求再次编入且市场前景又看好的部分产品介绍。欢迎国内外企事业单位和个人向编者推荐新的传感器、变送器与执行器产品。

由于编著者水平有限,书中谬误难免,敬请读者批评指正。

编辑部

2000年3月21日

传感器基础

——传感器材料——

第一章 传感器及其效应的分类

在过去的 25 年中,智能化电路系统的功能不断得到提高,于是人们便希望这些新系统的信息处理能力可以和我们生活的这个世界的方方面面相衔接。可以实现这种衔接功能的系统的一般结构包括三个组成部分:传感器、信号处理电路和输出器件。

传感器是一种能与待测量有关的能量形式,转换成另一种可供处理和查询的能量形式的变换装置。信号处理电路用于处理信息(例如放大和滤波),而输出器件则是一种利用已处理过的信号的装置——显示或动作(通过执行器完成,如图 1.1)。

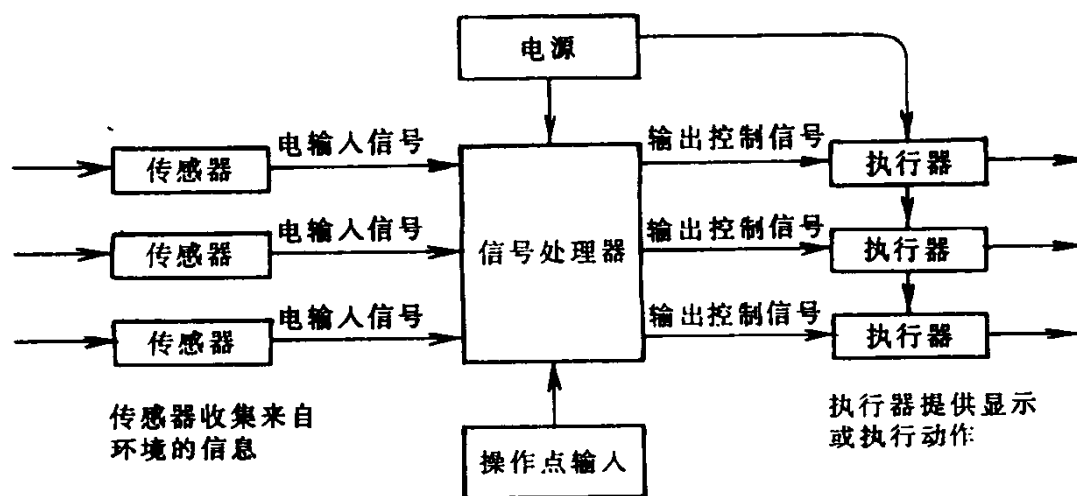


图 1.1 传感器与执行器之间的关系

表 1.1 检测过程中涉及的六种基本能量形式

基本能量形式	检测中相关特性示例
化学	浓度, 反应速率, 氧化还原电势, 生物特性
电	电流, 电压, 电阻, 电容, 频率
磁	磁场强度, 磁矩, 磁导率, 磁通密度
机械	位置, 速度, 加速度, 力, 张力, 压力, 应力, 流量, 质量, 密度, 动量, 力矩, 形状, 粗糙度, 方向, 粘度
辐射	强度, 能量, 相位, 波长, 幅度, 透射率, 偏振
热	热量, 温度, 热流通量

我们可以方便地根据表 1.1 所示的六种基本能量形式的相关特性来考虑检测过程中涉及

的能量形式。

原则上六种形式都可以为传感器提供输入,而且每一种形式也可以作为传感器的输出,但是最常用的输出形式是电能。相反的能量转换,即把电能转换成其他形式的能量,常用于设计输出换能器或执行器。

检测上表中五种非电能形式能量中的四种传感器与人类的感官相类似,如表 1.2 所示。

表 1.2 人类感官所检测的能量形式

能量形式	人类感觉
化学	嗅觉,味觉
磁	
机械	听觉,触觉
辐射	视觉,触觉
热	触觉

材料的许多特性可以用于敏感和测量。直接应用这些效应的传感器可分为两大类:

(1)第一类能够自己产生电能输出,不需辅助能源。这类传感器的例子是热电偶和太阳能电池。此类传感器为“自持”式传感器。

(2)第二类必须依靠一个辅助能源,才能把上述五种非电能形式的能量中的一种转换成电能形式。这类的例子是压敏电阻器和应变片。此类传感器为“耗能”式传感器。

直接利用物质的唯一性,可以制造很多种类的自持式和耗能式传感器。但是,间接利用物质的某些可用特性,就可设计出更多类型的传感器。利用温度差产生电信号来测量气体流量的传感器,其工作十分有效。许多化学和电化学传感器属于这一种情况。

下面简要说明常用于敏感上述五种非电能形式能量的物理效应。每一种能量形式对应的物理效应根据在传感器中的应用分为“自持式直接效应”、“耗能式直接效应”和“间接效应”,如上面所述。对于某些类型的间接效应,如磁致伸缩效应,可用于不止一种能量形式的测量。大多数的直接效应是将其他能量形式转换为相应的电流、电压或电阻等电学量,从而进行测量。

辐射能
在辐射能领域,辐射到物质上的粒子(光子和核粒子)引起许多种效应。这些效应的测量可以利用辐射线的强度、波长、相位或偏振等物理量。

自持式直接效应

光电效应:入射辐射在两种不同类材料的结合部(如肖特基结或 P-N 结处)引起光电压。

耗能式直接效应

光电导效应:半导体或绝缘体受到辐射时,其电导率增加。

间接效应

光致荧光效应:材料受到一较短波长的辐射时,具有发射辐射能量的能力。

光化学反应:

材料受到辐射能量照射时,发生化学变化。

机械能

在机械能领域,主要的待测量包括位置和位置变化率(加速度、力)。

自持式直接效应

压电效应:在缺乏对称中心的晶体上施加机械力,结果会在其表面上产生电荷。

耗能式直接效应

压阻效应:施加机械力时,半导体的电导率发生变化。

间接效应

磁致伸缩效应:某些材料受到外力作用时,其磁化强度发生变化。

热能

在热能领域,测量的物理量主要是温度。

自持式直接效应

塞贝克(Seebeck)效应:半导体或金属的两端置于不同温度时,它们之间产生电位差。

热电效应:压电晶体材料的温度改变时,其极化特性发生变化。

耗能式直接效应

即材料电导率随温度变化的特性。随着温度的升高,金属的电导率下降,而半导体和绝缘体的电导率增加。低于超导温度时,某些材料的电阻消失。

热介电效应:铁电材料的介电常数随温度变化而变化。

磁能

磁能的间接测量一般与磁通密度的测量有关。

耗能式直接效应

磁阻效应:材料中磁场的改变引起其电阻的改变。

霍尔效应:假设 x 、 y 、 z 为互相垂直的三个方向。材料中电流沿 y 方向流动时,若沿 z 方向施加一磁场,则会在 x 方向上出现电场。

间接效应

磁致伸缩效应:铁磁材料受到外磁场作用时发生形变。

化学能

在化学能领域,待测量的测量通常可归结为浓度的测量。在这一领域内,间接测量方法的应用比别的领域多得多。常规的方法包括:利用辐射能量的吸收、反射、荧光及折射效应参数的测量;利用电学领域的电势、电流、电量及导纳测量;利用压电效应的测量;利用磁能领域中的顺磁效应及热能领域的热测量。

自持式直接效应

伽伐尼(Galvanic)效应:与同一电解液接触的两种不同材料之间产生电压。

耗能式直接效应

化学介电效应:固体材料与某种液体或气体接触时,介电常数和介质损耗发生变化。

化学起电效应:固体与某种气体或液体接触时,其表面导电特性发生改变。

电致变色效应:这是一种由电化学反应引起的颜色变化。

本书主要讨论利用上述效应的传感器所用的材料,不仅讨论可用的材料特性,还讨论利用这些特性的最佳途径。后者涉及设计和工艺等方面的因素,其中一些因素特别重要。

下面简要介绍与传感器有关的若干术语。

灵敏度:可被定义为“传感器输出量的变化量与被测量变化量的比”。对于一个被测量 x 与传感器输出量 y 具有函数关系 $y = f(x)$ 的传感器,在 x_a 点的灵敏度 $S(x_a)$ 为

$$S(x_a) = (dy/dx)_{x_a}$$

人们总希望灵敏度高,如有可能,还希望灵敏度为常数。

测量范围:传感器可以正常测量的待测量的范围,常以上、下限表示。

稳定性:传感器在一定时间内保持其性能特性的能力。其等价于传感器复现经过标定的输出读数的能力。这种能力与灵敏度有关,它直接影响分辨率。稳定性常采用单位时间内发

生的变化与满量程输出的百分比表示。

分辨率:输出中产生可检测到的变化所对应的待测量的最小变化值。在某些特殊情况下,分辨率是指阈值或检测限。

选择性:存在别的待测量时检测某一特定被测量的能力。存在多种化学成份而需要检测其中某一种时,常有选择性问题。

响应时间:传感器有响应阶跃输入时,传感器的输出达到其标称值的某一百分比时(有时是63%,有时是90%等)所需的时间。与之相关的参数叫做恢复时间,它是传感器从某一输出状态回到准备状态所需的时间。

环境条件极限:温度、压强、加速度、振动、冲击、湿度、磁场等因素都可能对传感器的性能有很大的影响,必须根据具体应用条件加以考虑。

重复性:传感器被连续多次施加同一被测量,并且作用条件一致时,传感器输出读数的一致性。在某些场合会出现滞后现象,特定被测量在从较高数值逼近或从较低数值逼近时会产生不同的输出值。

输出数据格式:输出(一般为电学量)是被测量的函数。输出可以是模拟量(例如电流或电压的幅值)也可以是数字量(如数字编码或频率作为被测量函数的周期数或脉冲数)。输出并不总是被测量的线性函数,在许多情况下,数据在读取时必须先经过线性化处理。

工作寿命:传感器的性能超过某一指定公差时对应的工作时间。

一般地,那些强调材料特性的传感器可找到两个方面的应用:一是提供一确定范围内的连续量测量;二是作为提供危险报警的双模态条件指示器。第一种应用在技术上可能要求更严,而第二种应用也不能忽视,因为它是构成人身保护系统的基础。

第二章 传感器材料的结构、 电气特性和机械特性

2.1 引言

第一章中提出的分类说明检测与各种能量形式有关的参数需要利用许多材料特性,特别是那些能够产生电输出信号的特性。本章论述能够用于检测的材料特性与材料晶格结构和电子结构的关系,以后各章描述传感器用各种材料的特性。

2.2 固体结构

晶体是原子布局长程有序的固体。这意味着在整个固体内某种特定类型的原子构型以某种规则的形式大量重复。非晶体则没有这种原子布局,其中每一个原子周围的构型是不规则的、随机的。玻璃的原子布局介于上述两种布局之间,它是短程有序的,但很少有、甚至没有长程有序性。上述描述既适用于如金属之类的由单元素构成的固体,也适用于如聚合物之类的由分子构成的固体。

2.2.1 晶体

因为晶体的组分(原子或分子)的排列是规则的、长程有序的,它遵从如下规律:延伸的晶体由基本的构成单元——单元晶格(晶胞)组成,大量的单元晶格以周期形式结合在一起,并填满整个空间。从数学的观点来看,这样的构成单元可以用空间点阵来表示,点阵沿 x, y, z 轴上的坐标为 (a, b, c) ,坐标轴对应的矢量 a, b, c 之间的夹角为 α, β, γ ,因此任何变换都可以用一个矢量表示:

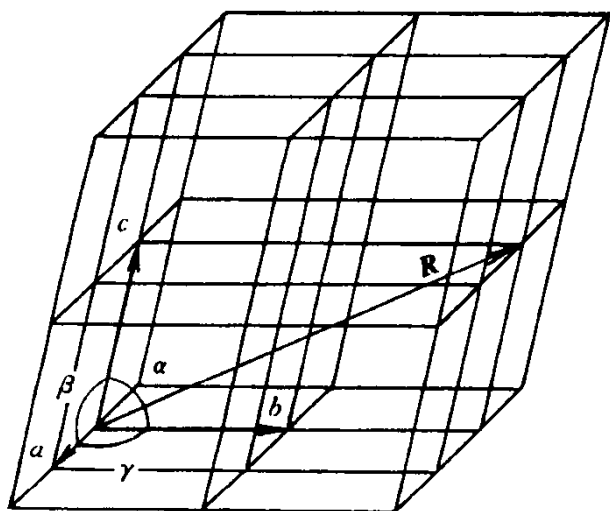


图 2.1 利用标量 a, b, c 及夹角 α, β 和 γ 可得到矢量 a, b, c ,从而可确定点阵间格子。图中矢量 $R = 0a + 2b + c$

$$R = la + mb + nc \quad (2.1)$$

而单元晶体定义为

$$V = a \cdot b \times c$$

其图示见图 2.1

根据 a, b, c 相对值和轴间夹角 α, β, γ ,可构造出一系列具有不同空间对称条件的空间点阵(见图

2.2 和表 2.1)。如果 $a = b = c$,并且 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$,该点阵就属于简单的立方点阵。

如果点阵的每一晶格单元中只有一个阵点,此格子称为“原始格子(素单胞)”,如果点阵有一阵点位于晶格单元的中心,称其为体心结构;如果晶格单元的各个面的中心有一个阵点,则称其为面心结构。在立方结构中不存在真正的“原始格子”,仅在其单元立方体的每一个顶点上具有单个原子,但是存在着许多这样的晶体,它们立方晶格顶点附近有数个原子存在,例如 CsCl。有些金属是体心结构,如钽,但许多金属是面心结构,如铜、金和铂。

例 2.1 铂(Pt)具有面心立方(FCC)结构,其中 $a = b = c = 0.392\text{nm}$ 。因为铂具有面心立方点阵,每个单元晶格包括 4 个原子,因此其原子密度为

$$4 / (0.392 \times 10^{-9})^3 = 6.6 \times 10^{28} \text{ 个原子} / \text{m}^3$$

这是一个需要记住的有用数据,因为每 m^3 的大多数固体均包含 $10^{28} \sim 10^{29}$ 个原子。

晶体中的原子构型或点群中的阵点排列遵从一定程度的对称条件,这取决于所考虑的点阵类型。立方点阵具有高度的对称性,它具有四阶

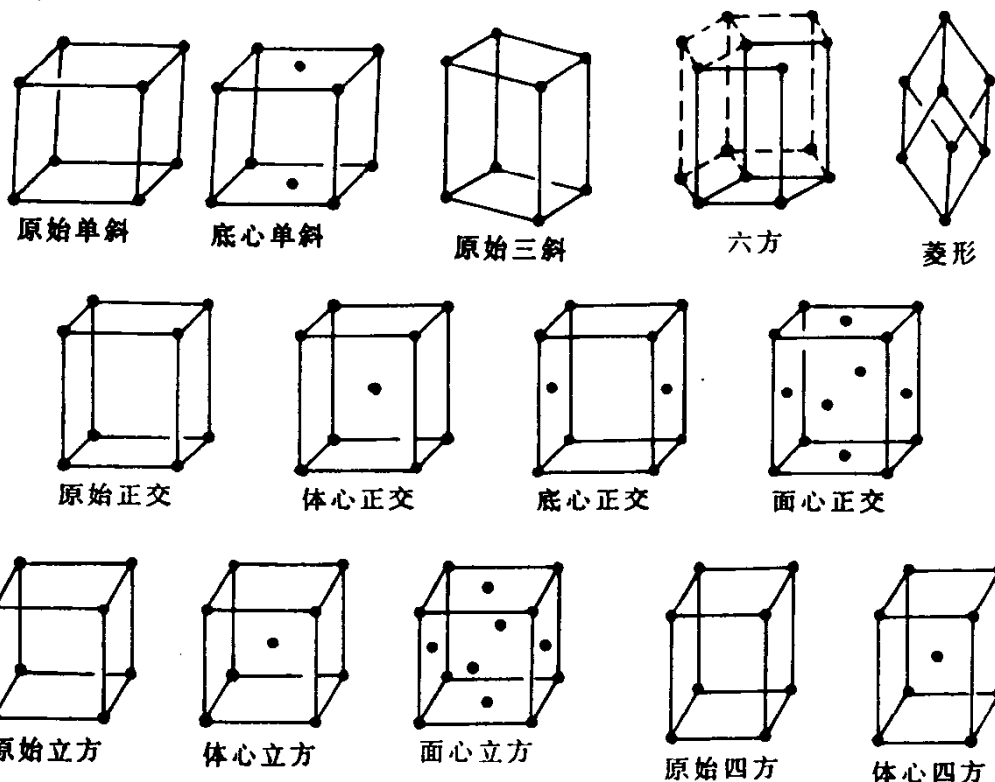


图 2.2 由对称操作产生的 14 种布拉菲(Bravais)单元晶格(原胞),其分类列于表 2.1。

对称和三阶旋转对称轴,通常还有一个对称中心和若干镜像对称面。只要晶格参数有微小的变化,就可以改变这些对称条件,从而改变晶体的特性。例如, BaTiO_3 在不同的温度下具有不同的晶体结构(见表 2.2), BaTiO_3 的各种晶体结构的各晶轴距离和各轴间夹角间的差别都很小,四方结构没有对称中心,具有压电性并有很高的相对介电常数,而别的结构却没有这种特性(见第五章)。

表 2.1 晶系分类

晶系	晶轴	轴间夹角
立方	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
四方	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
正交	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
单斜	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
三斜	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
六方	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
菱形	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

表 2.2 BaTiO_3 晶体结构与温度的关系

温度(°C)	晶轴距离			轴间夹角			晶系
	a	b	c	α	β	γ	
130	0.4009	0.4009	0.4009	90°	90°	90°	立方
0	0.3992	0.3992	0.4035	90°	90°	90°	四方
-90	0.3998	0.3998	0.3998	$89^\circ 52.5'$	$89^\circ 52.5'$	$89^\circ 52.5'$	菱形

2.2.2 结构与键

固体区别于液体和气体之处在于固体中的所有原子都被坚实的化学键束缚在相对固定的位置上。这些键的性质决定了材料晶体结构,从而决定了晶体特性。

2.2.2.1 共价键

如果原子之间的键属于共价键,那么最邻近的原子的位置取决于将各原子联结在一起的键的方向。在金钢石和硅中,每一个原子都与其邻近原子相键合,这种键具有正四面体对称性。在这样的点阵中每个原子都与其邻近原子成正四面体关系,最终形成立方晶系,这种立方结构可看作是 Si_2 分子或 C_2 分子的面心立方结构见(图 2.3)

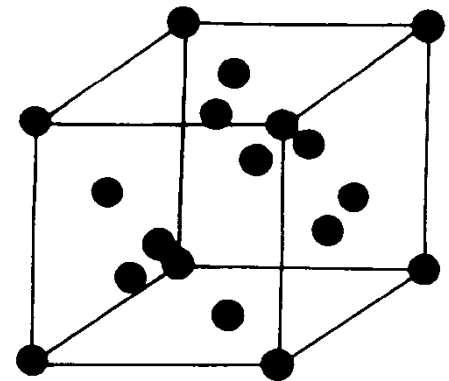


图 2.3 金钢石的单元晶格。每个碳原子均与四个相邻原子按正四面体关系联接在一起。

对于晶格单元中的原子,用它们相对于初始晶格单元的位移(以点阵参数表示)可很方便地表示其位置。

因此,在金钢石中,有一些原子处于立方体的角上,坐标为 $(0,0,0)$, $(0,1,0)$ 等,有些处在立方体内,坐标为 $(3/4, 1/4, 3/4)$, $(1/4, 1/4, 1/4)$ 等,或处在立方体的面上,坐标为 $(1,1,0)$, $(1,0,1)$ 等。

2.2.2.2 离子键

如果原子之间的键属于离子键,那么把晶体束缚在一起的力则是静电力。晶体的最终结构趋向于减小总的势能并保持电中性。因此正离子总被负离子围绕,反之亦然。

不同类型的离子具有不同的半径,且不同原子间的组合方式是由单个离子的相对尺寸决定的,这使得问题更为复杂。

NaCl 晶体中, Cl^- 离子的半径为 0.181nm ,而 Na^+ 离子的半径为 0.098nm 。在 NaCl 的点阵中 Na^+ 离子位于单元晶格顶角上和面心上,而 Cl^- 离子位于单元晶格的体心和棱的中心上。当然,也可以这样来取点阵,即让 Cl^- 离子位于顶角上,而让 Na^+ 离子位于棱中心(如图 2.4),

或把它看作 NaCl 分子的面心立方结构。

在 CsCl 中,由于 Cs^+ 离子的半径为 0.169nm ,与 Cl^- 的半径相当,因此晶体形成体心立方结构(BCC)如图 2.5。

2.2.2.3 金属键

金属可以看作浸渍在电子海洋中的正离子群,故金属中不存在共价键化合物中那种有方向性的化学键,而且不要求原子有特殊的布局以满足电荷中性要求,因为这是由电子海洋维持的。金属的结构是由电子互相结合紧密程度所决定的。最密集的结构是铜、镍、铝等金属的面心立方结构;较稀疏一点的结构,是钾、铯、铷和铷的体心立方结构以及锌、锰和镉的紧密六方结构。

即使最紧密的结构——面心立方结构也存在着大量的空隙空间。如果格子参数为 a ,而原子半径为 r ,则 $a = 2\sqrt{2}r$ 。因为每个晶格单元中有 4 个原子,空隙比为 $[a^3 - 4(4\pi r^3/3)]/a^3$,即 26%。如果一个原子足够小,它就可以填入这个空隙区域。在这种情况下,通过晶格的扩散就很快。一个例子是铜在锗中的迅速扩散。

2.2.2.4 范·德·瓦尔斯(van der Waals)共价键

许多有机分子和聚合物分子在分子内部牢固地键合在一起,即分子内存在很强的键合力,但是分子之间的键合力非常弱。通常在分子之间存在的键合力包括范·德·瓦尔斯力,这种力只产生较低的粘接能,例如每个分子的粘接能不到 1eV ,而在金属和离子

键晶体中粘接能为 $2 \sim 3\text{eV}$ 。因为范·德·瓦尔斯力是中性原子团之间的相互作用力,故在由范·德·瓦尔斯力将原子结合在一起的晶体中,晶体结构主要取决于分子的最佳排列方式。

2.2.2.5 合金

在很多应用中,简单的材料并不能满足特定的要求。这是因为简单材料的特性不能满足要求,或者制备纯净材料本身就很困难。在这些情况下,人们使用最多的是合金或固溶体。现在考查由化合物 AD 和 BD 构成的伪二元合金系。如果原子(或离子)B 的半径是在 A 的半径的百分之几范围内,则两种材料之间形成连续的融合,晶体结构不会发生变化,但晶格常数会随着组分连续变化(Vegard 定律),如果两种原子(或离子)的半径相差在几个百分点以内,晶格只有在内应力达到很高的情况下才能接受一种新的元素,此刻晶格的内能更倾向于形成新的晶体结构,也就是说 B 在 AD 中的溶解程度是有限的。因此,AlAs - GaAs 系和 HgTe - CdTe 系形成连续固溶体,但在 CdTe - PbTe 系中,CdTe 的最大溶解度为 15%。

2.2.2.6 密勒(Miller)指数

我们经常需要提及晶体中的某一特定方向或晶格平面。晶体中的晶格平面,常用该平面

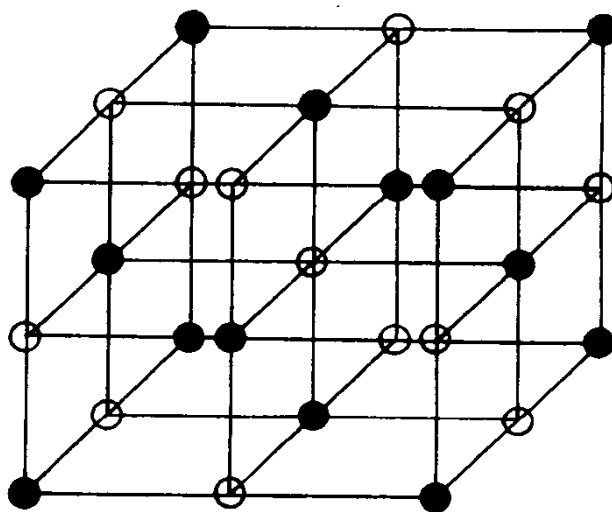


图 2.4 NaCl 的单元晶格。每个 Na 原子周围都围绕着 Cl 原子,从而保持电中性。此点阵可看作 NaCl 分子的面心立方单元晶格。

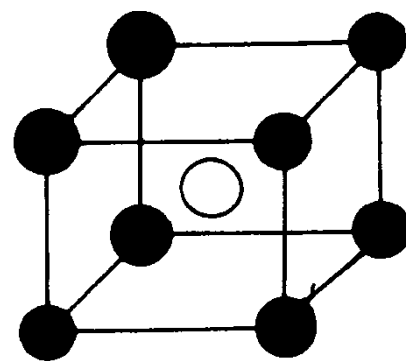


图 2.5 CsCl 的结构。其结构与 NaCl 结构的区别,是由于正负离子相对尺寸的差异造成的。

在空间坐标轴上的截距的倒数来描述。设一晶格平面与坐标轴的交点分别为 a/h 、 b/k 和 c/l ，则该平面表示为 (hkl) 或称为 (hkl) 平面， hkl 就称为该平面的密勒 (Miller) 指数。因 a, b, c 应为矢量，故晶格平面的密勒指数中可能会出现负数，从图 2.6 中就可以看出这一点。在该图中， $(\bar{1}10)$ 平面指的是与坐标轴相交于 $-a, b$ 和 c/∞ 处的平面。通常我们所指的是一系列平面，这种情况下我们使用大括号“ $\{ \}$ ”来表示，也就是说， $\{100\}$ 所指的是在一个坐标轴上的截距为单位长度，而在别的坐标轴上截距均为无穷大的一系列平面，对于立方晶系，这些平面就是立方体的各个面。

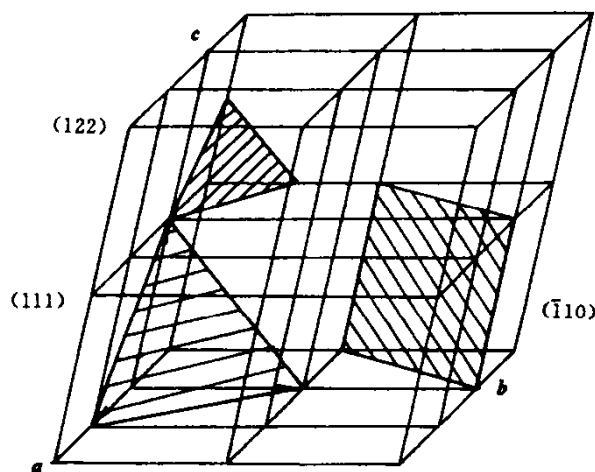


图 2.6 密勒指数 (111) 表示与 a, b, c 交于单位矢量的平面， (122) 表示与 a, b, c 相交于 $a, b/2, c/2$ 的平面，而 $(\bar{1}10)$ 表示相交于 $-a, b$ 及无穷远处的平面

表示方向时需要用到线段的实际截距。因此， $[111]$ 方向就是从原点到点 (a, b, c) 的线段方向， $[124]$ 方向就是从原点到点 $(a, 2b, 4c)$ 的线段的方向。同样，我们常需要表达一系列方向，此时使用符“ $\langle \rangle$ ”。因此 $\langle 111 \rangle$ 方向就是从原点到点 $(\pm a, \pm b, \pm c)$ 代表的各个点的线段所表示的所有方向，在立方晶系中，这就是所有对角线方向。计算晶体材料的衍射效应时，使用根据实际空间矢量建构的“互逆点阵”更为方便。

2.2.3 晶体结构中的缺陷

前一节中我们假定晶体是理想的，并假定每一个晶格位置都有原子占据。但是，由于每 m^3 体积中有大约 10^{28} 个原子，实际的晶体中必然会有某种程度的无序性。事实上，所有的晶体都包含某些缺陷。许多晶体的特性由其缺陷的浓度所决定。对于半导体和光学晶体来说，这是特别重要的。

晶体中的缺陷可以是点缺陷或漫延缺陷。正如这些名称所意味的那样，点缺陷只涉及单个阵点，而漫延缺陷包括大量的晶格点。

点缺陷包括以下几类：

(a) 空穴——空格点，也就是此处没有原子。在二元晶体 AB 中有 A 空穴和 B 空穴两种可能性。空穴可以看作是由于晶格点上的原子被输运到表面上而形成的，这叫做肖特基 (Schottky) 缺陷。

(b) 替代杂质——也就是主晶格中的外来原子。

(c) 填隙原子——就是那些挤在规则晶格间隙中的原子。

(d) 在化合物晶体中，有可能存在“反结构”缺陷，即 A、B 原子各占据对方的位置。

这些点缺陷通常可能伴生更多的缺陷，如双空穴、空穴 - 填隙原子对 (又叫 Frenkel 缺陷) 及带俘获电子的空穴缺陷，例如 NaCl 中的面心点。

可以写出缺陷的化学平衡方程式：



其中 X_x 代表在 X 点的 X 原子, V_x 代表在 X 点的空穴, 而 X_i 代表 X 原子中间的填充原子。这一方程表示了 Frenkel 缺陷的形成过程。

对这一平衡方程, 平衡常数定义为

$$k_F = [V_x][X_i]/[X_x] \quad (2.3)$$

而且因为这是一个热激励过程, 平衡常数可以由下式表示:

$$k_F = A \exp(-E_F/kT) \quad (2.4)$$

因为对大多数材料而言缺陷密度都较小, X_x 的浓度可看作是常数。因此, 在恒定温度下, 可以得到如下公式:

$$[V_x][V_i] = \text{常数} \quad (2.5)$$

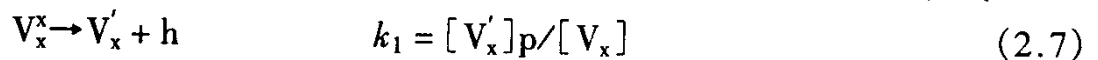
这是因为常数 A 和激活能 E 可看作与温度无关。

对肖特基缺陷的类似推导表明空穴浓度在恒定温度下是常数。对于肖特基缺陷来说, 在恒温条件下, 化合物 MX 中 M 和 X 空穴浓度的乘积也是常数, 即

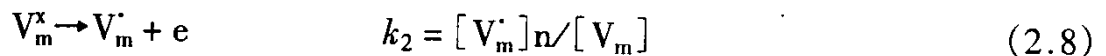
$$[V_M][V_X] = k_S = B \exp(-E_S/kT) = \text{常数(在恒温下)} \quad (2.6)$$

上述类型方程可用来描述所有种类的点缺陷。当然, 对于不同的材料和不同的缺陷, 激活能 E_S 不同。然而缺陷的浓度会依赖于温度及材料所经历的热历史, 特别是材料曾达到的最高温度和从该温度冷却的速率。因为缺陷的形成与消失是一个热激活的过程, 每一个温度都有一个最大形成速率。如果冷却速度太快, 材料结构不能适应较快的温度变化, 故其特性将反映出它所达到过的最高温度和平衡过程。

化合物晶体的特性常由其缺陷(特别是空穴)的电离状态所决定。对于极性材料更是如此。在极性材料中, 产生一个带负电荷的原子空穴, 意味着该空穴周围一系列带正电荷的原子需要负电荷补偿, 这些区域就很容易吸引电子, 由此产生可以在整个固体内移动的空穴。相反地, 产生带正电荷空穴的过程将产生自由电子。描述这些过程的化学方程式有如下形式:



或



其中上标“x”, “'”, “·”分别代表原子具有正常电荷、多了一个电子及失去了一个电子。在上述过程中, 电荷的变化一般不是电子电荷的整数倍。

空穴浓度受周围气氛的影响。例如, 如果氧化物固体在氧中加热, 则其中的氧缺陷减少, 而金属缺陷增加(因为在恒温条件下它们的乘积为常数)。如果金属空穴仅有一次电离, 则可写出如下方程式:



和

$$[V_M \cdot] = n \quad (2.10)$$

从上式可知电荷载流子数 n 随着氧分压的 $1/4$ 次方而变化:

$$n = p_{O_2}^{1/4} \quad (2.11)$$

图 2.7 中可以看到上述幂指数变化规律,其中 Ga_2O_3 的电导率依赖于 $p_{\text{O}_2}^{-1/4}$,而 SrTiO_3 的 n 型电导率却依赖于 $p_{\text{O}_2}^{-1/6}$ 。

因此,电导率和电特性是材料所经历的热历史和气氛的函数。另外,扩散可能与存在的空穴数量有关,这将反映出材料的热历史。在某些利用材料体特性和表面特性的传感器中,电导率或电特性起着重要作用。这是因为它们的变化与某种气体的相互作用有关。

材料的热历史及环境条件对半导体材料和离子导电类材料的特性都将产生重要影响,在第四章、第六章中将作分别讨论。

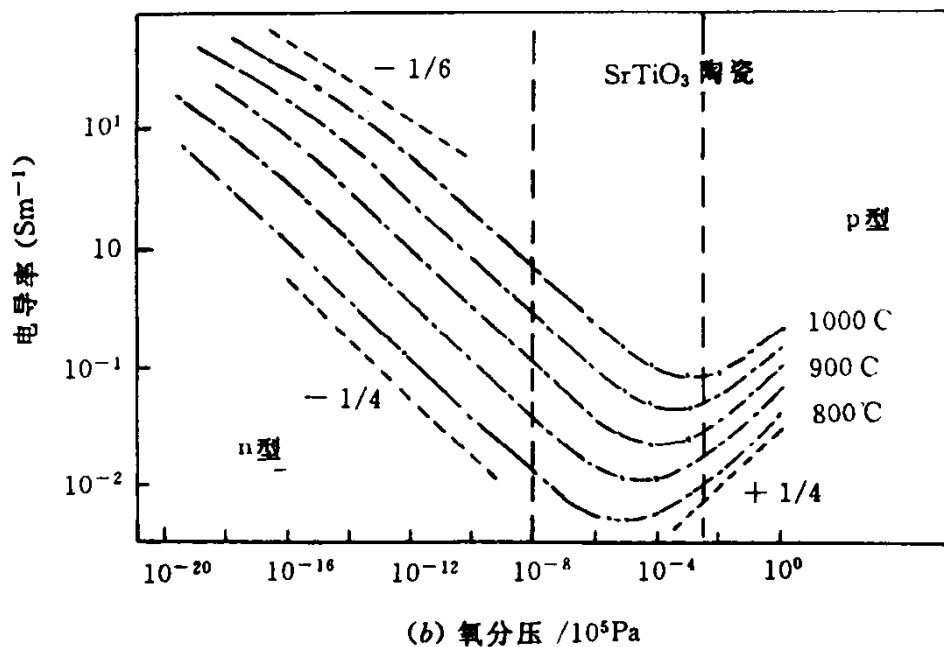
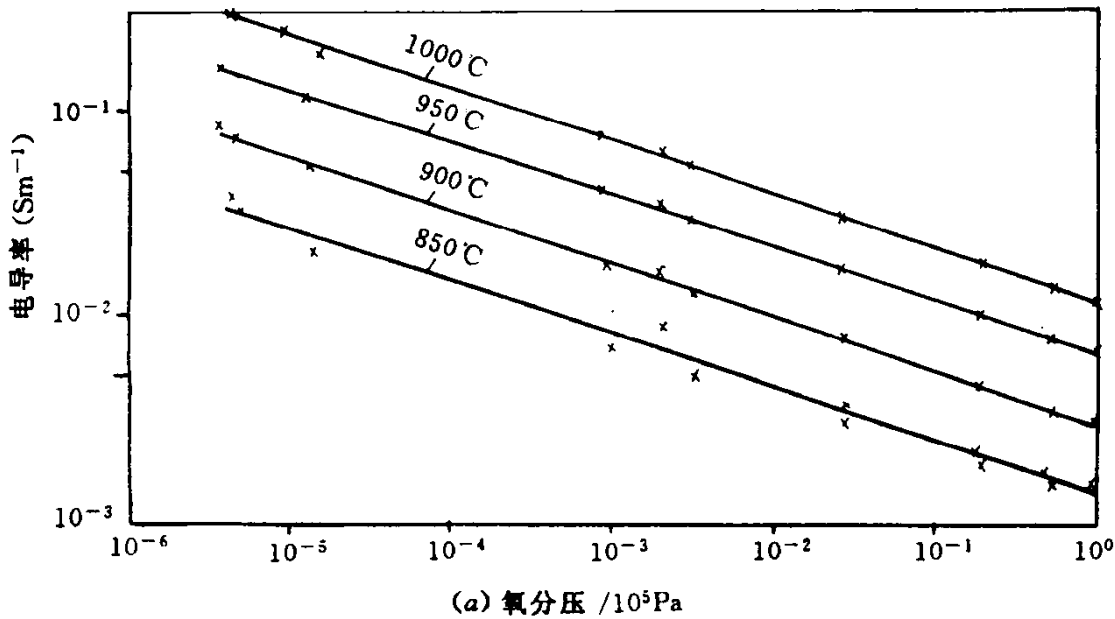


图 2.7 (a)置于 Ar/O_2 混合气体中 Ga_2O_3 薄膜的电导率与氧的依赖关系, $T = \text{常数}$ 对应的曲线的下降率为 $1/4$,此值与温度无关。(b) SrTiO_3 陶瓷的平衡电导率与氧分压及温度的关系,温度范围为 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ (间隔为 50K),不同种类的缺陷导致对氧分压的不同依赖关系。

2.2.4 多晶材料

晶态固体的物理特性在相当程度上依赖于其结晶方向。在单晶材料中,沿某些方向的电导率、热膨胀、弹性模量、压电性会比沿其他方向的更强。一个典型的例子是 β 氧化铝中的离子电导率,在 β 氧化铝中,沿垂直于 c 轴的方向上的离子电导率比沿 c 轴方向的离子电导率大

15 个数量级(见第六章)。原则上,这种各向异性会影响材料在各种领域,包括传感器领域中的应用方式。但是,在实践中许多材料是以多晶的形式得以利用的,多晶体是大量单晶的集合体,每个单晶的结晶方向随机排列,互相之间通过“晶粒边界”相粘接。多晶材料的综合特性是单晶特性参数的平均值,这在许多检测中是适用的。多晶压电材料的应用就是一个例子(第五章)。但是,在另一些场合要利用材料的某个特性来敏感和检测与该特性有关的待测量,那么,就要使该特性参数的值最大,此时,利用单晶材料就能达到要求。单晶材料的制备工艺需要包含一个必要的定向步骤。

多晶材料的结晶尺寸远小于材料尺寸,在多数情况下,材料的物理特性呈现出各向同性。在少数情况下,材料明显呈现单晶的各向异性,并显出单晶晶粒的纹理(优先方向)。

2.3 电特性

2.3.1 电导率

材料中的电流是带电粒子运动的结果。根据欧姆定律,流过材料的电流(单位时间内通过的电荷,单位为安培, A)由材料的电阻(欧姆, Ω)和所加的电压(伏特, V)决定:

$$V = IR \quad (2.12)$$

对于长度为 l , 横截面积为 A (如图 2.8) 的一段材料, 电阻 R 与材料的特性, 即电阻率 ρ 及几何尺寸的关系为

$$R = \rho l / A \quad (2.13)$$

ρ 的单位为 $\Omega \cdot m$ 。电导率 σ 是 $1/\rho$, 单位为 $S m^{-1}$ 。

电流通量或电流密度 J 为 I/A , 电场强度 E 为 V/l , 故

$$\sigma = 1/\rho = l/(RA) = Il/(VA) = J/E \quad (2.14)$$

因此

$$J = \sigma E \quad (2.15)$$

电流通量就是单位时间内流过单位面积的电荷。如果单位体积内有 n 个载流子, 那么单位时间通过材料单位面积的粒子数为 nv , 其中 v 是垂直于该面积元的速度。因此

$$J = nqv \quad (2.15)$$

式中 q 代表每个载流子的电荷量。

如果我们把 v/E , 即载流子在单位电场中的“漂移”速度, 定义为载流子的迁移率 μ , 那么结合公式(2.14)和(2.15), 我们就得出了一个用材料特性表达的电导率公式:

$$\sigma = nq\mu \quad (2.16)$$

因此, 材料的电导率依赖于材料中存在的载流子数量、载流子的电荷量, 以及它们的迁移率。

材料的电导率的变化范围从绝缘体的 $10^{-14} S m^{-1}$ 量级到导体的 $10^8 S m^{-1}$ 量级之间。这一范围是所有物理特性中最大的一个范围, 这是因为绝缘体几乎没有自由电子, 而金属的每个原子具有一个自由电子。在绝缘体中, 电子都被束缚在其键合位置上, 故在电场作用下不能移动, 这就意味着需要较大的能量才能使电子从绝缘体的键合位置释放出来。而在金属中, 这一过程所需的能量很小。电子在原子间可以自由移动。

介于金属与绝缘体之间的材料是半导体材料, 它们的电导率在 $10^{-3} S m^{-1} \sim 10^5 S m^{-1}$ 之间。

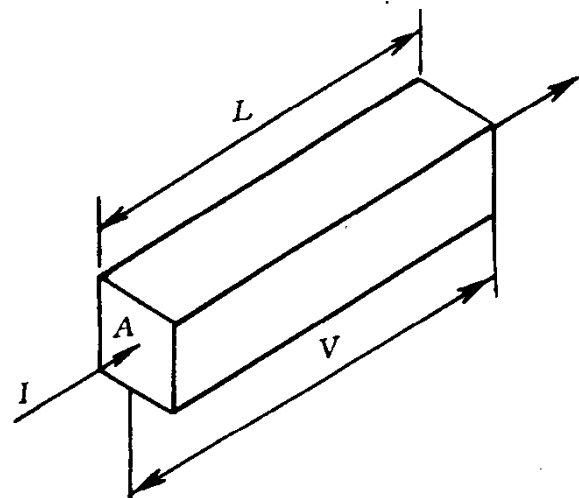


图 2.8 电流 I 流过一段长度为 l , 横截面积为 A , 其上加有电压 V 的材料。

在这些材料中,要释放电子所需的能量介于金属和绝缘体之间。

以上三类材料的电导率的典型值为

金属银: $\sigma = 6.3 \times 10^7 \text{Sm}^{-1}$

绝缘体金刚石: $\sigma = 10^{-12} \text{Sm}^{-1}$

半导体纯硅: $\sigma = 3 \times 10^{-4} \text{Sm}^{-1}$

绝缘体聚乙烯: $\sigma = 10^{-14} \text{Sm}^{-1}$

为了理解电导率值的变化范围为何如此之宽,也为了理解材料为何响应热激励及其他激励,我们就必须考虑导电的机理。这在下面进行讨论。

2.3.2 导电的机理:能带

导电的首要条件就是载流子可自由的通过固体,而不改变固体的晶体结构。在某些固体中(参见第六章),电荷量是靠离子的输运传递的。但是大多数情况下,特别是在金属和半导体中,主要荷电载流子是价电子,这些电子来源于原子的外围电子壳层,它们不属于某一特定的原子轨道,也就是说电子的能态已延伸到晶体层。

为解释固体中的电子导电,人们提出两种主要模型:“准自由电子模型”和“紧束缚近似法”。两种模型都使用了量子力学的概念,根据此概念,固体的电子导电被看作是波函数而不是粒子在固体内的传播,也不能简单地看作是遵守牛顿力学和静电学的自由粒子的运动。波可以通过由任何粒子组成的规则阵列。用以描述电子导电波在固体中传播的组织方法与处理散射的方法密切相关。仅当阵列的规则性受到某种破坏时,波才被散射。基于波的这种特性,得到的观察结果是:最好的导体都是纯净的晶体,而且处于温度较低的状态。

2.3.2.1 准自由电子模型

该模型把电子看作限制在与样品同等尺寸的势阱中(如图 2.9)

电子的动量和能量既可从粒子的角度描述,亦可从波的角度描述,参见表 2.3。表中 m 为质量, v 是粒子速度, h 为普朗克常数($= 2\pi\hbar$), ν 是波的频率, λ 是波长,而 k 是波矢, $k = 2\pi/\lambda$ 。如果电子的总能量中只有动能,则

$$E = \frac{1}{2} mv^2 = (mv)^2/2m = \hbar^2 k^2/2m \quad (2.17)$$

因为电子波在势阱(盒子)内必须满足边界条件,为了避免光散射,盒子的尺寸 a 必须是半波长整数倍:

$$a = p\lambda/2 \quad p = 1, 2, 3, \dots$$

所以

$$\lambda = 2a/p \quad (2.18)$$

因此由 $k = 2\pi/\lambda$ 得到波矢

$$k = \pi p/a \quad (2.19)$$

进一步得出电子的能量

$$E = (\hbar^2 \pi^2/2ma^2)p^2 \quad (2.20)$$

因此只有以整数 p 量子化的能级才可能存在,如图 2.10 所示。对于这种模型, E 与 k^2 成正比,呈抛物线关系, k 可取连续值。

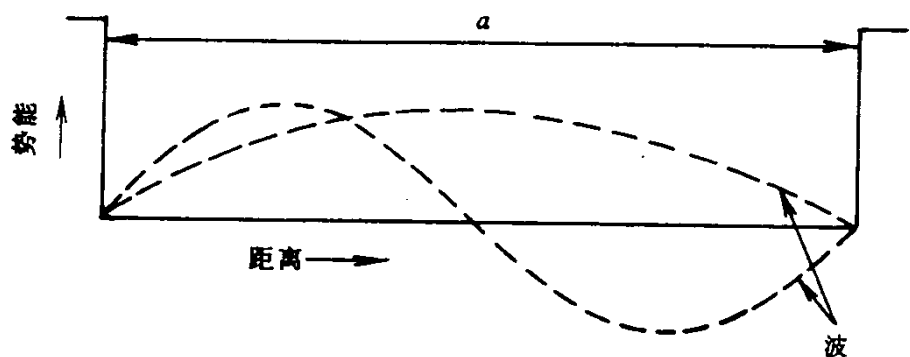


图 2.9 准自由电子模型——在一盒子内的小粒子图像表明有两个可能的波适合该盒子。

表 2.3 电子动量和能量的粒子描述和波描述

	粒 子	波
动量	mv	$\hbar/\lambda = \pm \hbar k$
能量	E	$h\nu$

考虑在周期变化势场中运动的电子时,一个最重要的结果就是电子在晶体中的能级落在一些确定的能带上,而不是像在原子中那样落在孤立的能级上。

在此情况下,我们假设电子波函数 $\Psi_{\mathbf{k}}$ 可以用如下级数表示:

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \sum \alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}} \quad (2.21)$$

其中 \mathbf{g} 是晶格的倒数矢量, α 为级数的系数, \mathbf{r} 是位移。如果把上式代入具有周期势场的薛定谔(Schrödinger)方程,电子的能量可表示为:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = 1/2(E_{\mathbf{k}}^0 + E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0) \pm 1/2 \sqrt{(E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0)^2 + 4|V_{\mathbf{G}}|^2} \quad (2.22)$$

其中 $|V_{\mathbf{G}}|$ 是具有某一特定倒格矢 \mathbf{G} 的周期晶格所对应的电势 V 的傅里叶分量, $E_{\mathbf{k}}^0$ 为 $\hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m$, 而 $E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0$ 为 $\hbar^2 (\mathbf{k}-\mathbf{G})^2 / 2m$ 。这一方程表示电子可能呈现的能态,意味着存在一些间隙为 $2|V_{\mathbf{G}}|$ 的一些能带。在一个方向上,上述方程可用如图 2.11 所示的 $E-k$ 曲线表示。这样自治电子系列位于周期势场中,从而形成能带和把它们隔开的能隙。

因为传输常数 k 和倒格矢 \mathbf{g} 都是矢量,上式说明沿着不同的方向能隙并不相同。如果较高能带的底部在沿某一方向的数值比较低能带的顶部在沿另一方向的数值还低,电子的能态可取任何值,也就是说,尽管沿一方向上存在能隙,但不存在综合能隙,

参见图 2.11(a)。如果存在一综合能隙(如图 2.11(b)),则材料要么是半导体,要么是绝缘体,具体是何种材料取决于能隙的大小和温度。

上述情况对于半导体来说会导致如下结果,处于较低的价(满)带的顶部的电子所具有的波矢方向及 E 值不同于导带(空或接近于空的能带)的波矢方向和 E 值。此种半导体称作间

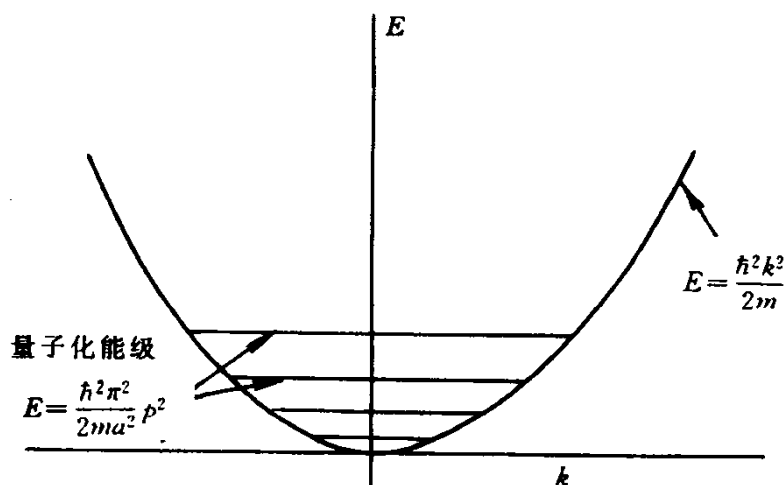


图 2.10 量子化能级

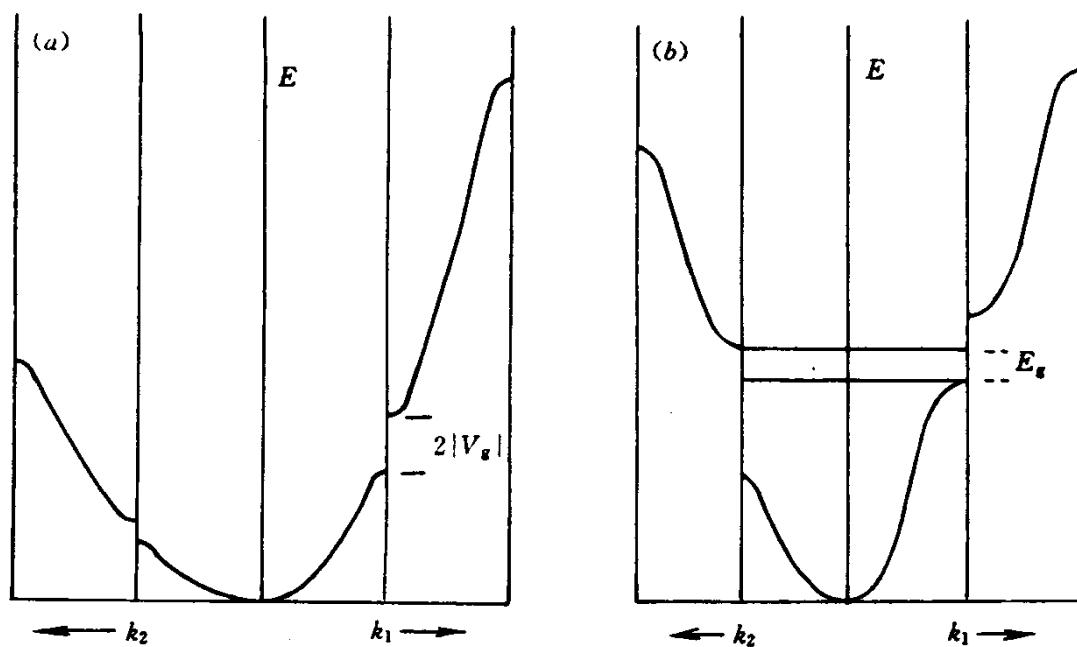


图 2.11 准自由电子近似方法的能量 - 波矢线, (a) 能带存在重叠, 因此是导电金属; (b) 存在一综合能隙, 因此是半导体或绝缘体。

接性能隙半导体。对于这种半导体来说,把一个电子从价带顶部激发到导带的底部,电子必须获取能量,从而改变波矢 k 及动量。

如果较低能带顶部和较高能带底部的波矢 k 刚好相同,则称这种半导体为“直接”能隙半导体。在这种半导体中,不需动量的改变,电子就可受到激发而跃过能隙,与在间接性能隙半导体中发生的需要动量改变的电子跃迁相比,这种电子跃迁发生的机率更大。

2.3.2.2 紧束缚近似模型

考虑电子导电的另一模型是“紧束缚近似”法。

如果 N 个原子越来越接近,单个原子的能级之间相互作用形成 N 个子能级,这些子能级共同形成能带。因为在每立方米固体中存在 10^{28} 个原子,因此子能级如此之密,以至于可以把能带内的能量看作是连续分布的。这就是固体的能带理论的实质。在能带之间之所以产生能隙,是因为在波矢 $k = \pi/a_0$ 的区域, $\lambda = 2\pi/k = 2a_0$, 而 a_0 是晶格中两平面之间的距离。具有这种波长的被晶格原子反射的所有波同相,从而形成驻波。具有该波长的电子不能在晶格中传播。在每一个能带中, k 都是量子化的(即 $|k| = p\pi/a$)。在 $k=0$ 和 $k=\pi/a$ 之间,存在着 $N = a/a_0$ 个能态。也就是说,每个能带中可以有个 $2N$ 电子,其中 N 是固体中晶格单元数(假设每单元有一个原子)。

低压钠灯发射强黄光,而高压钠灯则产生一个宽光谱带。这就是一个原子能级如何随着原子之间相互作用的增强而展宽的例子。其结果是原来发生在孤立原子的分立能级之间的跃迁现在却发生在展宽的能级之间了。对于那些原子紧密结合在一起的固体,这种展宽效应还会增加,如图 2.12。不难看出,随着原子间距越来越小,原子能级将拓宽而形成能带,原子之间足够近时,能带发生重叠。

为了使一个电子能导电,也就是使它在电场作用下运动,它必须能够从电场中获取能量——即获得漂移速度。因为固体中的电子遵从泡利不相容原理,这就意味着电子必须激发到一个较高的(可用的)空带能级上去。

考虑下面的情况:

情况 A 材料由这样一些元素组成:在此种元素的孤立原子中,原子能级是满的,也就是说每个能级上有两个电子。设两原子之间的间距为 r_1 , 这样在能带中可用的能态数为 $2N$, 其中 N 是现有的原子数(因为每个孤立原子的能级有两个能态)。因为存在着 $2N$ 个电子,所以,由孤立原子能级产生的电子能带将会是填满的。在原子间距为 r_1 的地方,满带与下一个最高空带能量之差与电子的热能量相比较,即有几百个 kT (k 为玻尔兹曼常数, T 为开氏温度)。这意味着几乎没有电子可以激发到空带去。在满带中没有可供电场激发电子用的空能态,而下一个最高空带中又不存在电子,因此这种材料是绝缘体。这种材料的一种例子就是金刚石,

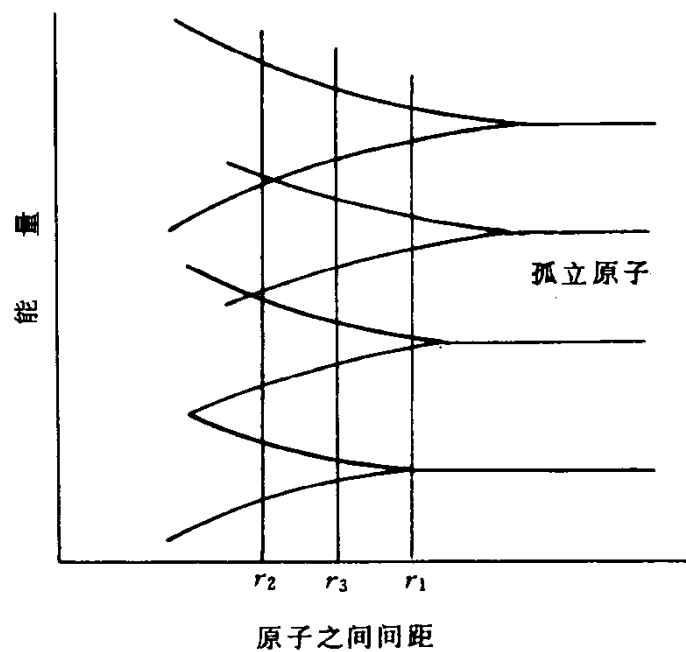


图 2.12 随着原子之间间距的缩短,原子能级间距越来越宽。原子间距为 r_1 时是绝缘体,为 r_2 是金属,为 r_3 时是半导体。