



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

电子 与光电子材料

朱建国 孙小松 李卫 编著

国家级规划教材

作者权威,学术领先

面向21世纪教学改革

全国优秀出版社倾力打造



国防工业出版社

National Defense Industry Press

电子与光电子材料

朱建国 孙小松 李卫 编著

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

全书共 12 章,分别介绍了电性材料、电介质材料、压电、热释电与铁电材料、磁性材料、超导材料、太阳能材料、激光材料、非线性光学材料、光纤材料、光信息存储材料、光显示材料和纳米电子材料的原理、制备方法、性能及应用领域。

本书可作为高等院校材料学、材料加工工程、材料物理与材料化学、电子信息科学与技术、光信息科学与技术等专业的研究生、高年级本科生的教材或参考书,也可供从事电子与光电子材料研究与开发的科研工作者和工程技术人员及相关人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

电子与光电子材料/朱建国,孙小松,李卫编著. —北京:国防工业出版社,2007. 8

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-118-05244-2

I. 电... II. ①朱... ②孙... ③李... III. ①电子材料—高等学校—教材 ②光电材料—高等学校—教材 IV.

TN04 TN204

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 097270 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100044)

天利华印刷装订有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 19½ 字数 450 千字

2007 年 8 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 35.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

前 言

人类社会进入 21 世纪后,以超大规模集成电路为基础的现代信息技术正深刻地影响着人类社会生活的各个方面:移动通信、数字技术、掌上电脑、随身听、平板电视、DVD 等各种新技术、新产品层出不穷。所有这些划时代的技术进步无不凝聚着材料科学家、物理学家、化学家和电子工程师们的心血与智慧。而支撑现代电子、光电子产业的最重要的物质基础便是电子与光电子材料。

电子材料是指电子技术所用材料,主要通过材料内部电子的运动来完成信息的检测、识别、放大与存储,而光电子材料则指光电子技术中所用的材料。光电子技术是激光技术与电子技术结合的产物,也可以说光电子技术是电子技术在光频波段的延伸与扩展。光电子技术发展的主要趋势是光技术积极与微电子技术相结合,进行光、电综合的信息传输、存储与处理,制作新型激光、光探测器、光开关、远距离无中继光通信等。

为了让读者对电子、光电子材料的现状与发展趋势有个较全面的了解,编者在汇集国内外学者的研究成果和包含了作者若干年来的教学和科研工作的结晶的基础上,编著了这本教材,力图做到:基本概念清晰、基本内容深入浅出、易于理解。既有基本原理的阐述和必要理论知识的分析与讨论,也有典型应用事例、国内外近期发展现状与趋势。希望在有限的篇幅里让读者对电子与光电子材料的基本原理、主要材料体系及应用能够有所了解 and 掌握。由于电子、光电子材料种类繁多,形态不同,本书主要对电性材料、电介质材料、压电、热释电与铁电材料、磁性材料、超导材料、太阳能材料、激光材料、非线性光学材料、光纤材料、光信息存储材料、光显示材料和纳米电子材料的原理、制备方法、性能及应用领域进行了基本的介绍。而应用十分广泛的半导体材料因另有多部专著介绍,故未列入本书范围。

本书由朱建国、孙小松和李卫编写,其中朱建国编写了第 1 章、第 2 章、第 3 章、第 5 章和第 11 章;孙小松编写了第 4 章、第 10 章和第 12 章;李卫编写了第 6 章~第 9 章。全书由朱建国统稿。

本书可作为高等院校材料学、材料加工、材料物理与材料化学、电子信息科学与技术、光信息科学与技术等专业的研究生、高年级本科生的教材或参考书,也可供从事电子与光电子材料研究与开发的科研工作者和工程技术人员及相关人员阅读。由于时间紧迫,本书涉及范围又很广,加上作者水平有限,本书定有许多不当之处。热忱欢迎读者不吝赐教,以使本书能更好地反映现代电子、光电子材料及其产业的发展概貌。

编 者

2007 年 4 月

目 录

第 1 章 电性材料	1	第 2 章 电介质材料	24
1.1 电导理论	1	2.1 电介质的基本物理性能	24
1.1.1 金属的电导理论	1	2.1.1 电介质的介电常数	24
1.1.2 电子输运	1	2.1.2 介质损耗	27
1.1.3 霍耳效应	3	2.1.3 介电强度	28
1.1.4 金属的热电性	3	2.2 微波介质材料	28
1.1.5 电学性能与金属微观 结构之间的关系	5	2.2.1 BaO-TiO ₂ 系微波陶瓷	29
1.2 陶瓷的导电性能	6	2.2.2 A(B _{1/3} B' _{2/3})O ₃ 钙钛矿型 陶瓷	30
1.2.1 陶瓷导电特点	6	2.2.3 (Zr,Sn)TiO ₄ 系陶瓷	32
1.2.2 离子电导	7	2.2.4 低温烧结 Bi 基微波介质 材料	33
1.2.3 电子电导	8	2.2.5 其它系统的微波陶瓷 材料	35
1.2.4 电导混合法则	8	2.2.6 高介电微波介质材料	36
1.3 导电材料	9	2.3 多层电容器介质材料	38
1.3.1 金属导电材料	9	2.3.1 低温烧结 MLCC 陶瓷 材料	39
1.3.2 导电陶瓷材料	9	2.3.2 中温烧结 MLCC 陶瓷 材料	43
1.3.3 电热和电极陶瓷	13	习题与思考题	46
1.4 电阻材料	13	第 3 章 压电、热释电与铁电材料	47
1.4.1 电阻材料	14	3.1 压电材料	47
1.4.2 电热材料	15	3.1.1 压电效应	47
1.5 热电材料	15	3.1.2 压电单晶体	49
1.5.1 金属热电材料	16	3.1.3 压电陶瓷	51
1.5.2 半导体热电材料	16	3.1.4 压电高分子材料	62
1.5.3 氧化物热电材料	17	3.1.5 压电复合材料	65
1.6 导电高分子	18	3.2 热释电材料	67
1.6.1 复合型导电高分子 材料	18		
1.6.2 结构型导电高分子	19		
习题与思考题	22		

3.2.1	热释电效应	67	4.3.4	Tb-Dy-Fe 合金磁畴 结构、技术磁化与磁致 伸缩曲线	95
3.2.2	热释电探测器	68	4.3.5	Tb-Dy-Fe 合金成分、 组织、工艺与性能的关系	96
3.2.3	主要的热释电材料	69	4.4	铁氧体磁性材料	96
3.3	铁电材料	70	4.4.1	概述	96
3.3.1	铁电效应	70	4.4.2	铁氧体的晶体结构和内禀 磁性	97
3.3.2	正常铁电体	72	4.4.3	铁氧体磁性材料的制造 工艺	99
3.3.3	弛豫性铁电体	72	4.4.4	硬磁铁氧体材料	99
3.3.4	透明铁电陶瓷	73	4.4.5	软磁铁氧体材料	100
3.3.5	铁电电光晶体	75	4.5	磁性薄膜	100
3.3.6	铁电薄膜	76	4.5.1	概述	100
	习题与思考题	80	4.5.2	磁记录薄膜	101
第4章	磁性材料	81	4.5.3	磁光薄膜	103
4.1	金属软磁材料	81	4.5.4	磁阻薄膜	106
4.1.1	电工纯铁和低碳 电工钢	82	4.6	高分子磁性材料	107
4.1.2	Fe-Si 软磁合金	83		习题与思考题	108
4.1.3	Ni-Fe 系软磁合金	83	第5章	超导材料	109
4.1.4	Fe-Al 系和Fe-Co 系 软磁合金	85	5.1	超导电性的基本性质	109
4.2	金属永磁材料	85	5.1.1	完全导电性	109
4.2.1	马氏体磁钢	86	5.1.2	完全抗磁性	110
4.2.2	α/γ 相变铁基永磁 材料	86	5.1.3	超导隧道效应	110
4.2.3	铁镍铝和铝镍钴系铸造 永磁合金	87	5.2	第 I 类超导体和第 II 类 超导体	112
4.2.4	Fe-Cr-Co 永磁合金	87	5.3	低温超导体	113
4.2.5	Mn 基和Pt 基永 磁合金	87	5.3.1	元素超导体	114
4.2.6	钴基稀土永磁合金	88	5.3.2	合金及化合物超导体	115
4.2.7	Nd-Fe-B 系永磁 合金	90	5.3.3	其它类型的超导材料	115
4.3	磁致伸缩材料	92	5.4	高温超导体	117
4.3.1	概述	92	5.4.1	寻找高临界温度超导 材料之路	117
4.3.2	稀土超磁致伸缩材料	93	5.4.2	高温超导体的结构 与性质	118
4.3.3	Tb-Dy-Fe 合金的制造 方法	95			

5.4.3	高温超导电性的微观机理	123	7.2.5	几种主要的激光晶体	159
5.5	超导材料的应用	124	7.3	激光玻璃	163
	习题与思考题	125	7.3.1	激光玻璃中的激活离子	163
第6章	太阳电池材料	126	7.3.2	几种主要的激光玻璃	164
6.1	太阳电池的基本工作原理	127	7.3.3	激光玻璃制造工艺特点	168
6.2	体太阳电池材料	130	7.4	激光陶瓷	168
6.2.1	晶体硅太阳电池材料	130	7.4.1	激光陶瓷中的激活离子	169
6.2.2	GaAs 太阳电池材料	134	7.4.2	激光陶瓷的种类	169
6.3	薄膜太阳电池材料	137	7.4.3	激光陶瓷的制备	171
6.3.1	非晶硅薄膜太阳电池材料	138		习题与思考题	172
6.3.2	CdTe 薄膜电池材料	141	第8章	非线性光学材料	173
6.3.3	CuInSe ₂ 薄膜电池材料	144	8.1	光学非线性效应	173
6.3.4	有机薄膜太阳电池材料	148	8.1.1	极化波的产生	173
6.4	第三代太阳电池材料	148	8.1.2	线性极化与非线性极化	174
6.5	太阳电池的应用	149	8.1.3	非线性光学材料的特性参数	175
	习题与思考题	150	8.2	无机非线性光学晶体	179
第7章	固体激光材料	151	8.2.1	KDP 族晶体	179
7.1	固体激光工作物质的性质	151	8.2.2	KTP 晶体	181
7.1.1	固体激光工作物质应具备的基本条件	151	8.2.3	钽酸盐晶体	182
7.1.2	固体激光工作物质的基质	153	8.2.4	LBO 族晶体	184
7.1.3	固体激光工作物质的激活剂	154	8.2.5	BBO 晶体	186
7.2	激光晶体	156	8.2.6	红外非线性光学晶体	189
7.2.1	掺杂型激光晶体	157	8.2.7	深紫外非线性光学晶体	189
7.2.2	自激活激光晶体	158	8.3	有机非线性光学晶体	191
7.2.3	色心激光晶体	158	8.3.1	有机晶体分类、结构特点和生长方法	191
7.2.4	半导体激光晶体	159			

8.3.2	有机物晶体	191	10.1.2	光信息存储技术	226
8.4	非线性光学晶体的应用	197	10.1.3	信息存储器的性能 指标	227
	习题与思考题	198	10.2	光全息存储材料	227
第9章	光纤材料	199	10.2.1	全息照相术的基本 原理和特点	227
9.1	导波光学原理	199	10.2.2	卤化银(银盐) 乳胶	230
9.1.1	光纤中光线传输	200	10.2.3	重铬酸盐明胶	232
9.1.2	光纤的特性参数	202	10.2.4	光折变材料	233
9.2	玻璃光纤	204	10.2.5	光致变色材料	235
9.2.1	石英系玻璃光纤	204	10.2.6	热塑材料	236
9.2.2	卤化物玻璃光纤	207	10.2.7	光致抗蚀剂	238
9.2.3	硫系玻璃光纤	211	10.2.8	其它全息存储材料	239
9.2.4	硫卤化物玻璃 光纤	212	10.3	光盘存储材料	240
9.3	塑料光纤与晶体光纤	213	10.3.1	光盘存储技术简介	240
9.3.1	塑料光纤	213	10.3.2	光盘存储材料的 要求	242
9.3.2	晶体光纤	214	10.3.3	不可擦除光盘材料	243
9.4	光纤的制备方法	217	10.3.4	可擦除型光盘材料	244
9.4.1	石英玻璃光纤的 制备	217	10.3.5	光信息存储材料和 技术进展	246
9.4.2	多组分玻璃光纤的 制造工艺	219		习题与思考题	247
9.4.3	氟化物玻璃光纤的 制造工艺	220	第11章	光显示材料	248
9.4.4	硫系玻璃与硫卤化 物玻璃光纤的制造	220	11.1	光显示技术发展概况	248
9.4.5	晶体光纤的制造 工艺	221	11.1.1	显示技术的发展 与分类	248
9.4.6	塑料光纤的制造	221	11.1.2	光显示材料特性	249
9.4.7	光纤的成缆和 连接	222	11.1.3	显示器件特性参数	249
9.5	光纤的应用	223	11.2	CRT 发光材料	251
	习题与思考题	225	11.2.1	CRT 荧光粉	251
第10章	光信息存储材料	226	11.2.2	CRT 发光材料特性	251
10.1	光信息存储原理	226	11.2.3	原料性质	252
10.1.1	信息存储的意义	226	11.2.4	CRT 发光材料的 制备	253
			11.3	等离子体显示材料	253

11.3.1	气体材料	253	第 12 章 纳米电子材料	275	
11.3.2	三基色荧光粉	254	12.1	纳米碳管	275
11.3.3	基板材料	254	12.1.1	纳米碳管的结构	276
11.4	液晶显示材料	255	12.1.2	碳纳米管的制备	276
11.4.1	液晶分子结构和 分类	255	12.1.3	碳纳米管的应用	279
11.4.2	液晶材料特性	257	12.2	宽禁带化合物半导体 纳米材料	279
11.4.3	各种液晶显示方式	258	12.2.1	氧化锌纳米材料的 制备和应用	280
11.4.4	常用的LCD液晶 材料	259	12.2.2	氮化镓纳米线的 制备	282
11.4.5	LCD辅助材料	263	12.3	半导体超晶格	284
11.5	发光二极管材料	265	12.3.1	半导体超晶格结构	285
11.5.1	材料特性和发光 机理	266	12.3.2	半导体超晶格制备	286
11.5.2	材料制备	267	12.3.3	几种重要的半导体 超晶格	287
11.5.3	各种LED简介	268	12.4	硅基半导体纳米材料	289
11.6	场发射显示材料	269	12.4.1	硅和二氧化硅 纳米线	289
11.6.1	FED发光材料	269	12.4.2	多孔硅	292
11.6.2	冷阴极材料	270	习题与思考题	295	
11.7	电致发光材料	270	主要汉英词汇索引	297	
11.7.1	无机电致发光材料	270	参考文献	304	
11.7.2	有机电致发光材料	272			
11.8	光显示技术与材料的 发展前景	274			
	习题与思考题	274			

第 1 章 电性材料

电性材料是指在电场作用下,电子能够自由移动的材料,或者换句话说,具有导电的任何物质都可以看作是电性材料。由于电性材料包括的范围很广,用途也各不相同,本章着重介绍电子传导的基本性质及在电子、计算机、信息等技术中得到广泛应用的导电材料、电阻材料、热电材料、导电陶瓷和导电高分子材料。其余类型的电性材料可参见本书其它各章。

1.1 电导理论

表 1-1 列出了室温下一些材料的电阻率。从表 1-1 中可以看到不同材料的电阻率相差极大。另外,材料电阻率与温度的关系也有很大差别。如金属钨和钾的电阻率随温度的升高而增加,而半导体锗的电阻率随温度升高而下降,Pd-5%Ag 合金的电阻率随温度变化很小。材料在电子传导方面有如此巨大差异的原因,主要由固体中电子输运规律所决定。各种材料的电导理论是不相同的,本节主要介绍金属和陶瓷的电导理论。有关半导体和高分子材料的电导理论读者可以参考相应的书籍。

表 1-1 室温下一些固体材料的电阻率

固体	电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	固体	电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	固体	电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$
Al_2O_3	10^{14}	纯硅	10^5	镍铬电阻丝	10^{-8}
金刚石	10^{14}	LaCrO_2	10^2	铜	10^{-10}
TiO_2	10^{11}	纯锗	10^2	ReO_3	10^{-6}
玻璃	10^{12}	NiO	10^0	SnO_2	10^{-3}
BaTiO_3	10^{10}	Fe_3O_4	10^{-2}		

1.1.1 金属的电导理论

如果样品的长度为 L ,横截面积为 S ,电阻为 R ,则电阻率 ρ 和电导率 σ 由下式决定

$$\rho = \frac{RS}{L}; \sigma = \frac{1}{\rho} \quad (1-1)$$

一般 ρ 和 σ 是一个张量,但对各向同性的材料来说, ρ 和 σ 可以看成标量。

1.1.2 电子输运

如果在样品两端加一个稳定的电场,电子在 k 空间中将以均匀速率移动,产生电流。另一方面,电子在晶体中受到散射或碰撞,将使电子恢复到平衡状态。最终的电子分布将由电场效应和散射或碰撞效应之间的平衡来决定。对稳定的输运过程,即电子分布函数 f

不随时间变化, 即有

$$\dot{k} = \frac{dk}{dt}; \hbar \frac{dk}{dt} = F; v \cdot \nabla f + \dot{k} \nabla_k f = b - a \quad (1-2)$$

$$\begin{cases} b = \frac{1}{(2\pi)^3} \int H(k', k) f(k', r) [1 - f(k, r)] dk' \\ a = \frac{1}{(2\pi)^3} \int H(k', k) f(k, r) [1 - f(k', r)] dk' \end{cases} \quad (1-3)$$

式中: b 代表单位时间内因碰撞进入 (r, k) 处单位体积的中电子数; a 代表单位时间内因碰撞离开 (r, k) 处单位体积中的电子数; 积分内的 $H(k', k)$ 代表单位时间内从 k' 态碰撞而进入 k 态的几率; F 为电子所受到的力。

这就是用来确定分布函数 f 的玻耳兹曼微分—积分方程。

如果样品中没有温度梯度, f 只依赖于 k_x, k_y, k_z 。当电子气处于温度 T 的平衡态时, 电子气服从费米统计分布, 即

$$f_0(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \quad (1-4)$$

式中: f_0 为平衡态时的电子分布, 它仅是能量 E 的函数; k_B 为玻耳兹曼常数; E_F 为费米能。

常用弛豫时间 τ 来描述碰撞对电子分布的恢复作用, 即

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{碰撞}} = b - a = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad (1-5)$$

这表示, 如果分布函数 f 在某个时刻偏离了平衡费米统计分布 f_0 , 那么在碰撞的作用下, 它将按指数地回复到平衡分布, 其特征回复时间即为弛豫时间 τ 。

只有小电场 E 的作用下时有

$$f = f_0 + \frac{e\tau}{\hbar} E \times \nabla_k f_0 = f\left(k - \frac{e\tau}{\hbar} E\right) \quad (1-6)$$

在平衡分布时, f 在 k 空间中是原点对称的, 所以电子电流总和为零; 在电场作用下, f 偏离了 f_0 , 电子分布对原点已不再对称, 所以电子电流总和不为零, 这将有一个净宏观电流, 如图 1-1 所示。对金属电导有贡献的只是费米面附近的电子, 它们可以在电场作用下进入能量较高的能级, 而能量比费米能低很多的电子不参与导电。由式(1-6)可以证明欧姆定律, 并得到电导率

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} + \frac{Pe^2\tau_h}{m_h^*} \quad (1-7)$$

式中, n, p 分别为载流子电子及空穴的浓度; 而 τ_h, m_h^* 分别为空穴的弛豫时间及有效质量。

式(1-7)表明电导率与载流子浓度、弛豫时间、散射几率以及载流子的有效质量有关。在金属中只有电子导电, 且电子浓度随温度变化不大。当温度升高时, 因弛豫时间减少, 致使电导率下降。而在半导体中, 有电子和空穴参与导电。当温度升高时, 载流子浓度以指数形式增加, 因而使电导率增加。弛豫时间的倒数 $1/\tau$ 即为单位时间内载流子的散射概率。如果有几种散射机理, 则有

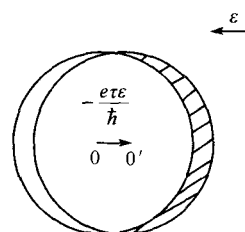


图 1-1 在电场作用下费米球发生刚性移动

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad (1-8)$$

式中： $1/\tau_i$ 为第*i*种散射机理对应的单位时间内载流子的散射概率； $1/\tau$ 为单位时间内总的载流子的散射概率。

通常主要考虑两种散射机理，即晶格振动散射 $1/\tau_L$ 及电离杂质散射 $1/\tau_I$ ，所以

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_L} + \frac{1}{\tau_I} \quad (1-9)$$

其中晶格振动散射是与温度有关的，随着温度升高，原子偏离平衡位置加大，造成周期性势场破坏增加，从而使电子遭到晶格散射的概率增加；而电离杂质散射是与温度无关的，这是由于电离杂质破坏了势场的周期性，从而增加了散射概率。

1.1.3 霍耳效应

将有电流通过的样品置于均匀磁场内，如图 1-2 所示那样，使磁场与电场方向互相垂直，则将会在样品内垂直于电流和磁场组成的平面方向形成稳定的横向电场，这种现象称为霍耳效应。如果通过样品的电流密度为 j ，磁场的磁感应强度为 B ，所测出的横向电场 ϵ_y 将正比于 j 和 B ，其比例系数即为霍耳系数为

$$R_H = \frac{\epsilon_y}{jB} \quad (1-10)$$

霍耳系数的正负号是这样规定的，如果附加横向电场 ϵ_y 沿着 y 轴方向，则为正，若向 y 轴方向，则为负。霍耳效应来源于运动的载流子在均匀磁场中的偏转，由电场对载流子的作用力与磁场的洛伦兹力的平衡可以得出

$$\text{电子导电: } R_H = -\frac{1}{ne} \quad \text{空穴导电: } R_H = -\frac{1}{pe} \quad (1-11)$$

通过霍耳系数的测定不仅可以确定材料中载流子的浓度，而且还能确定载流子的类型。图 1-3 给出了一些金属的霍耳系数随温度的变化。由图可见霍耳系数随温度变化不大，这是因为金属中导电电子浓度随温度变化不太大。然而在半导体如硅中，由于载流子浓度随温度按指数地增加，故当温度升高时，霍耳系数按指数地下降。

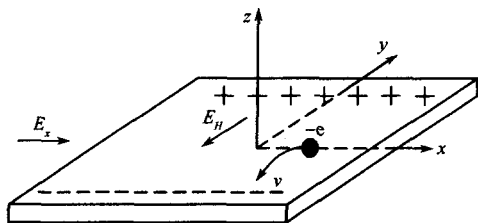


图 1-2 霍耳效应

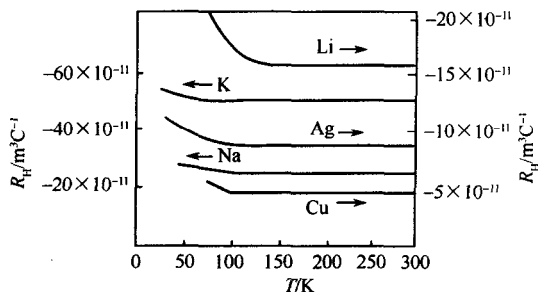


图 1-3 一些金属的霍耳系数 R_H 随温度的变化

1.1.4 金属的热电性

有三种热电效应，即塞贝克效应、珀耳帖效应及汤姆逊效应。

塞贝克效应是热电偶的基础。在如图 1-4 所示的回路中，有两种不同材料 A 和 B 相

连,而两个接触点处在不同的温度 T_1 和 T_2 ,断开点处在温度 T_0 ,那么在断开点的两端就会产生一个开路电压 ΔV ,可以用电位差计测量。这个数值与材料 A 和 B 组成闭合回路时产生的回路热电动势相同。这种效应就是塞贝克效应。如果材料是均匀的,则 ΔV 与 T_0 及温度分布无关,而仅依赖于接触点的温差 $\Delta T = T_2 - T_1$,当 ΔT 很小时,和 ΔT 成正比,即

$$\Delta V = S_{AB}\Delta T \quad (1-12)$$

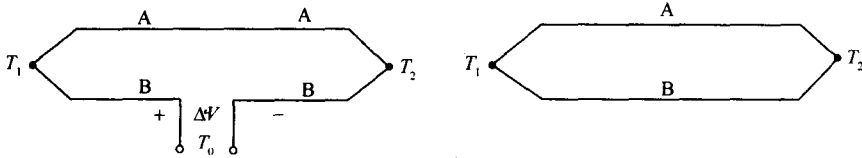


图 1-4 塞贝克效应

塞贝克系数就定义为

$$S_{AB} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1-13)$$

S_{AB} 的符号是这样规定的,如果冷端电流由 A 流到 B,则材料 A 对 B 来说是正的。 S_{AB} 与两种材料 A 和 B 有关,也与温度有关,可以用绝对热电势率将 S_{AB} 分离为

$$S_{AB} = S_A - S_B \quad (1-14)$$

式中: S_A 是材料 A 的绝对热电势率,仅与 A 有关; S_B 是材料 B 的绝对热电势率,仅与 B 有关。实际上塞贝克系数是 A 和 B 的相对热电势率。

当两种材料 A 和 B 相接触时,若是接触点通以电流,则在接触点会放热或吸热,这种效应称为珀耳帖效应。其放热或吸热的热流密度 Q_P 与所通电流的电流密度 J 成正比,比例系数 II_{AB} 称为珀耳帖系数,即

$$Q_P = II_{AB}J \quad (1-15)$$

珀耳帖系数的符号是这样规定的,如果电流由 A 流到 B 时,接触点放热,则材料 A 对 B 来说是正的。反之如接触点吸热,则材料 A 对 B 来说是负的。珀耳帖效应是可逆的,即如果电流由 A 到 B 时接触点放热,则当电流反向流动时,接触点将吸热。

当一段均匀材料 A 的两端具有温差时,则当流过电流时,材料会放热或吸热,这种效应称为汤姆逊效应。其放热点吸热的热流密度 Q_t 与所通电流的电流密度 J 及两面三刀温差 $\Delta T = T_1 - T_2$ 成正比,比例系数 μ_A 称为汤姆逊系数,即

$$Q_t = \mu_A J \Delta T \quad (1-16)$$

汤姆逊系数的符号是这样规定的,如果电流由低温段流到高温段,材料吸热,则其汤姆逊系数为正,反之若材料放热,则为负。汤姆逊系数也是可逆的,即电流沿某个流向,若材料吸热,则反向电流就造成材料放热。

正因为珀耳帖效应和汤姆逊效应是可逆的,因而可以将焦耳热从实验中分离出来。因为焦耳热是不可逆的,正比于 J^2 ,而且永远是放热。在实验中只要测出正反电流下的放热之差的 1/2,就可测定珀耳帖系数或汤姆逊系数。

上述三个系数不是独立的,用热力学可推出下述开尔文关系

$$II_{AB} = T(S_A - S_B) \quad (1-17)$$

$$\mu_A = T \frac{dS_A}{dT} \quad (1-18)$$

由式(1-18)可积分得

$$S_A(T) = \int_0^T \frac{\mu_A(T)}{T} dT \quad (1-19)$$

这样一来,只要仔细地测量不同温度下的汤姆逊系数 $\mu_A(T)$ 就可由式(1-19)计算出材料A的绝对热电率 $S_A(T)$ 。而热电偶的热电势率为两种材料的绝对热电势率之差。

一般来说,上述 S 、 II 及 μ 是张量。对各向同性或立方晶格来说,张量变为标量。但对各向异性材料或研究磁场下的行为有时需考虑张量。

1.1.5 电学性能与金属微观结构之间的关系

1.1.5.1 纯金属的电阻

温度升高加剧晶格的热振动,使晶格热场偏离理想的周期性势场,造成电子受格波的散射增加。许多纯金属的电阻率满足布洛赫—格林爱森公式,即

$$\rho(T) = \frac{AT^5}{M\theta_D^6} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \quad (1-20)$$

式中: M 为金属原子的质量; θ_D 为金属晶体的德拜温度; A 为金属的特性常数。

在压力不太大的情况下

$$\rho(p) = \rho_0(1 + \alpha p) \quad (1-21)$$

式中: $\rho(p)$ 为压力 p 下的电阻率; $\alpha = \frac{1}{\rho_0} \frac{d\rho}{dp}$ 为电阻压力系数,一般为 $10^{-5} \sim 10^{-6}$,且为负数。

在强大的压力下,金属会发生相变,甚至绝缘体或半导体会变成金属导电物质。

如果说温度使晶格发生动畸变,则缺陷使晶格发生静畸变,结果引起电波散射概率的增加,从而增加电阻率。缺陷中点缺陷如空位及间隙原子对电阻率的影响最大。电阻率的增加 $\Delta\rho$ 与变形量 ϵ 的关系

$$\Delta\rho = C\epsilon^n \quad (1-22)$$

式中 n 在 $0 \sim 2$ 范围内; C 为比例系数。

1.1.5.2 固溶体的电阻

低浓度固溶体的电阻率可以分为两部分:一部分是溶剂金属的电阻率 $\rho'(T)$,它是与温度有关的部分;另一部分是同溶质含量有关的电阻率 ρ_0 ,它与温度无关,与溶质原子浓度成正比,即

$$\rho = \rho_0 + \rho'(T) \quad (1-23)$$

这就是马西森定则。马西森定则是式(1-9)的直接结果。在这里电子的散射机制有两种,与温度有关的部分 $\rho'(T)$ 是晶格热振动引起的,而与温度无关的部分 ρ_0 是由杂质散射引起的。若将固溶体冷却至接近绝对零度,那么 $\rho'(T)$ 将趋于零,此时测出的电阻率即为 ρ_0 ,故称残留电阻率。

残留电阻率与溶剂和溶质的原子价有关,如果溶剂和溶质原子的原子价分别为 Z 和 Z' ,则

$$\rho_0 = A_1 + A_2(Z - Z')^2 \quad (1-24)$$

式中: A_1 与 A_2 为与浓度有关的常数, 这就是诺伯里定则。

这是由于溶质原子在固体中产生屏蔽库仑势, 其有效电荷为 $Z' - Z$, 而按照卢瑟福散射模型, 散射几率将与散射中心的有效电荷的平方成正比, 因此 ρ_0 与 $(Z - Z')^2$ 有线性关系。

1.2 陶瓷的导电性能

陶瓷材料多由离子键和共价键组成, 键的结合牢固, 大部分陶瓷的禁带宽度宽, 为绝缘材料, 例如氧化铝、氧化硅、氮化硅等。如果对绝缘陶瓷进行掺杂, 或者制备非化学计量比化合物, 可以得到半导体陶瓷, 如 $\text{NiO}(\text{Li})$ 、 SnO_{2-x} 等。陶瓷导电机制比较复杂, 参与导电的粒子可以是电子、正离子或负离子。陶瓷导电能力与陶瓷材料中载流子浓度及其迁移率有关。或者说, 陶瓷材料的导电性能与材料组成、掺杂、微结构、晶体缺陷、制备工艺及后处理过程等密切相关。

1.2.1 陶瓷导电特点

化学上纯的陶瓷多为绝缘体。实际的陶瓷材料由于化学计量比偏离和掺杂等原因, 晶体中存在一定数量的带电粒子, 称为载流子。在定向电场的作用下, 载流子的漂移和扩散使材料具有导电能力。材料中载流子浓度和其迁移率是影响陶瓷导电能力的重要因素。离子作为载流子形成的电导称为离子电导; 电子作为载流子形成的电导称为电子电导。一般而言, 电介质瓷主要是离子电导; 半导体瓷和导电陶瓷主要是电子电导。

如陶瓷材料中带电粒子的浓度 n_i 和每个粒子的带电量 $Z_i e$ (Z 为粒子带电价态) 在所加电场 E 下某种带电粒子(载流子)的漂移速度 v_i , 则加电场后电流密度 j_i 为

$$j_i = n_i Z_i e v_i \quad (1-25)$$

电导率 σ 为单位电场下带电粒子的电流密度, 即

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{n Z e v}{E} \quad (1-26)$$

载流子迁移率 μ 定义为单位电场下带电粒子的漂移速度 v

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (1-27)$$

载流子迁移率的单位为 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, 也常用 $(\text{cm}^2 / \text{s} \cdot \text{V})$ 。迁移率的大小与化学组成、晶体结构、温度等有关。离子的迁移率在 $10^{-3} (\text{cm}^2 / \text{s} \cdot \text{V}) \sim 10^{-10} (\text{cm}^2 / \text{s} \cdot \text{V})$ 范围, 电子的迁移率在 $1 (\text{cm}^2 / \text{s} \cdot \text{V}) \sim 100 (\text{cm}^2 / \text{s} \cdot \text{V})$ 范围。

第 i 种带电粒子对导电的贡献为

$$\sigma_i = n_i Z_i e \mu_i \quad (1-28)$$

这个公式将实验上可测量到的电导率与微观量载流子浓度和载流子迁移率联系在一起。

由于材料中可能存在不同种类的带电粒子(载流子), 因此总的电导率是各种载流子贡献的电导率的代数和, 即

$$\sigma = \sum_i \sigma_i \quad (1-29)$$

其中每一种载流子对电导的贡献为

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma} \quad \sum_i t_i = 1 \quad (1-30)$$

式中： t_i 称为迁移数。

此处的电导率应确切地称做体积电导率，因为表面电导率与材料的表面性质环境条件等因素有关，只有体积电导率才能表征材料的真实特性。

表 1-2 列出了几种化合物正、负离子、电子或空穴迁移数的值。很明显，同一材料中的不同带电粒子对电导率的贡献不同，且与温度有关。

表 1-2 几种化合物正、负离子和电子或空穴的迁移数

化合物	温度 / °C	正离子 t_+	负离子 t_-	电子或空穴 t_e, t_h
NaCl	400	1.00	0	—
NaCl	600	0.95	0.05	—
AgBr	20 ~ 300	1.00	0	—
PbF ₂	200	—	1.00	—
CuCl	20	0	—	1.00
CuCl	366	1.00	—	0
FeFO	800	10 ⁻⁴	—	1.00
ZrO ₂ + 18%CeO ₂	1500	—	0.52	0.48
ZrO ₂ + 50%CeO ₂	1500	0	0.15	0.85
Na ₂ O · 11Al ₂ O ₃	< 800	1.00(Na ⁺)	0	< 10 ⁻⁶
ZrO ₂ + 7%CaO	> 700	0	1.00	10 ⁻⁴

1.2.2 离子电导

如果陶瓷材料的离子电导率比电子电导率大许多，并且材料中的载流子几乎全部为离子，此时陶瓷材料的导电行为称为离子导电。离子导电的特征具有法拉第效应。

离子导电材料在结构上一般需要满足三个条件：① 晶格中导电离子可能占据的位置比实际填充的离子数目多得多；② 邻近导电离子之间的势垒不太大；③ 晶格中存在有导电离子运动的通道，如各种体积较大的八面体间隙和四面体间隙互相连通。另外，离子导电还常存在有明显的各向异性。

离子电导率与载流子浓度及其迁移率有关，即

$$\sigma_{ion} = n_{ion}(Z_{ion}e)\mu_{ion} \quad (1-31)$$

式中：下标“ion”代表参与导电的某种离子； n_{ion} 为单位体积的导电离子数； Z_{ie} 代表离子载流子的电荷数； μ_{ion} 代表离子迁移率。

离子导体的迁移率为

$$\mu_{ion} = \gamma f_0 \lambda^2 \frac{Z_{ion}e}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \quad (1-32)$$

式中： γ 为几何因子； f_0 为跃迁频率； λ 为跃迁距离； ΔG_m 为跃迁的激活能。

离子电导率与温度 T 的关系满足 Arrhenius 关系

$$\sigma_{ion} T = A \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (1-33)$$

式中: A 为与温度无关的常数; E 为离子的电导活化能, 它在不同温度区域可以有不同的值; k_B 为玻耳兹曼常数。

一般在同一温区, 电导活化能随温度的升高而降低以及随掺杂浓度的增加而增加。当有多种载流子共同存在时, 可用下式表示

$$\sigma_{\text{总}} = \sum_i \sigma_i \quad (1-34)$$

离子电导率与离子扩散系数 D_{ion} 间的关系可以用 Nernst-Einsten 关系式表示

$$\sigma_{\text{ion}} = \frac{n_{\text{ion}}(Z_{\text{ion}}e)^2}{kT} D_{\text{ion}} \quad (1-35)$$

式中: 离子浓度 n_{ion} 为晶体中扩散离子的总浓度; D_{ion} 为导电离子的自扩散系数。

1.2.3 电子电导

电子或空穴的迁移率比离子大得多, 因此材料中即使有少量的电子或空穴存在时, 其对电导的贡献不能忽略, 并取决于这类载流子的浓度。电子导电的特征是具有霍耳效应。陶瓷材料的电子导电从本质上说有两类: 一类是由材料本身能带中的电子引起的, 如过渡金属氧化物 VO 、 TiO 、 CrO_2 等; 一类是由于电子或空穴的移动引起的, 这是陶瓷材料中电子导电的主要原因。

利用霍耳效应和塞贝克效应可以区分电子导电时起作用的是电子还是空穴。如果霍耳系数或塞贝克系数为正值, 则对应于空穴导电; 为负, 则对应于电子导电。如 ZnO 和 ZnS 是电子导电型的, 而 Cu_2O 是空穴导电型的。有些多元陶瓷的导电行为与组分和温度密切相关, 如 $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 在 $x < 0.08$ 时是反铁磁相, 在 $0.08 < x < 0.30$ 时表现为金属行为, 在 $x = 0.15$ 的很窄区域表现为超导体。在 $x = 0.17$ 和 50K 附近, 其导电类型发生从电子导电型向空穴导电型的转变。电子(空穴)电导率也可以通过霍耳效应和塞贝克效应的测量得到, 它是霍耳系数与霍耳迁移率的比

$$\sigma = \frac{|R_H|}{\mu_H} \quad (1-36)$$

塞贝克系数与电导率的关系为

$$S = \frac{S_n \sigma_n + S_p \sigma_p}{\sigma} \quad (1-37)$$

式中的下标分别代表电子(n型)和空穴(p型)。

1.2.4 电导混合法则

材料中往往有主晶相、次晶相和其它等。设材料有两个均匀的相 A, B 组成, 则有

$$\sigma_T^n = V_A \sigma_A^n + V_B \sigma_B^n \quad (1-38)$$

式中: V_A 、 V_B 为两相的体积分数; σ_A 、 σ_B 为两相的电导率; n 为状态指数。当两相为串联时, $n = -1$; 当两相为并联时, $n = 1$; 当两相为混合时, $n = 0$ 。

对式(1-38)取全微分, 则有

$$n \sigma_T^{n-1} d\sigma_T = n V_A \sigma_A^{n-1} d\sigma_A + n V_B \sigma_B^{n-1} d\sigma_B \quad (1-39)$$

当 $n \rightarrow 0$ 时

$$\therefore \frac{d\sigma_T}{\sigma_T} = V_A \frac{d\sigma_A}{\sigma_A} + V_B \frac{d\sigma_B}{\sigma_B} \quad (1-40)$$