

普通高等教育
兵工类规划教材

功能材料学

● 周馨我 主编

北京理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

功能材料学/周馨我主编. —北京:北京理工大学出版社, 2002.3

ISBN 7-81045-885-X

I. 功… II. 周… III. 功能材料 IV. TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 010015 号

出版发行/北京理工大学出版社

社 址/北京市海淀区中关村南大街 5 号

邮 编/100081

电 话/(010)68914775(办公室) 68459850(传真) 68912824(发行部)

网 址/<http://www.bitpress.com.cn>

电子邮箱/chiefedit@bitpress.com.cn

经 销/全国各地新华书店

印 刷/北京房山先锋印刷厂

装 订/天津高村装订厂

开 本/787 毫米 × 1092 毫米 1/16

印 张/25.5

字 数/617 千字

版 次/2002 年 3 月第 1 版 2002 年 3 月第 1 次印刷

印 数/1~3000 册

定 价/36.00 元

责任校对/陈玉梅

责任印制/王 军

出版说明

根据兵器工业科技与经济发展对于人才素质和质的要求,原兵器工业总公司教育局组织兵工专业教学指导委员会制定了《兵器工业总公司“九五”教材编写与出版规划》。在制定规划的过程中,我们力求贯彻原国家教委关于“抓重点,出精品”的教材建议方针,根据面向 21 世纪军工专业课程体系 and 教学内容改革的总体思路,本着“提高质量,保证重点”的原则,精心遴选了在学校使用两遍以上,教学效果良好的部分讲义列入教材规划,兵工专业教学指导委员会的有关专家对于这些规划教材的编写大纲都进行了严格的审定。可以预计,这批“九五”规划教材的出版将促进兵工类专业教育质量的提高、教学改革的深化和兵器科学与技术的发展。

本教材由黄鹏程教授主审。

殷切地希望广大读者和有关单位对本教材编审和出版中的缺点与不足给予批评指正。

2002.3

前 言

功能材料是指具有优良的物理、化学、生物或其相互转化的功能,用于非承载目的的材料。随着现代科技特别是高技术的发展,为了满足它们对材料的需求,功能材料也迅速发展,并形成了功能材料学科。

功能材料学科是一门新兴的综合学科。它与许多学科交叉,涉及的领域很广,现已成为材料学科中最活跃的前沿学科分支之一。

功能材料学是功能材料学科中一门技术基础课。北京理工大学自 20 世纪 80 年代以来,设置了功能材料研究方向,并从 1986 年起为研究生开设了功能材料学课程。本书是在主编者给研究生多年讲授该课程讲稿的基础上,结合编者的教学和科研进一步编写的。本书是兵器工业“九五”重点教材规划的研究生教材之一。

本书内容阐述物理功能材料的组分、结构、性能、应用和发展动向,除绪论外,共分 18 章,其中 1~5 章为电功能材料,6~7 章为磁功能材料,8~14 章为光功能材料,15~18 章为特种物理功能材料。特种物理功能材料是本书内容的重点,因此也扼要介绍了它们的一些制备方法。由于篇幅所限,本书内容仅限于主要的物理功能材料,未涉及化学和生物等功能材料。有些物理功能材料如核、热、声、分离、摩擦、密封等功能材料也未能编入。

本书由周馨我主编。其中 1~5 章由范广裕执笔,6~14 章由张公正执笔,15~18 章及绪论由周馨我执笔。全书由周馨我统一加工成稿。

本书成稿后,北京航空航天大学材料科学与工程系博士生导师黄鹏程教授审阅了全书,并提出了不少宝贵意见。在此深表感谢。

在本书编写过程中,得到了北京理工大学的支持。北京理工大学教材科和出版社为本书的出版给予了具体帮助。在此,一并表示感谢。

本书可作为高等院校材料学科各专业和有关专业研究生的教材,教学时数为 60 学时,也可作为上述专业本科生的参考书以及供从事材料学科教学、科研、生产、管理的教师和科技人员参考。

本书编写过程中,参考的文献很多,在每章后列出了主要参考文献。本书内容除另有说明外,均来源于参考文献,在书中不再一一注明。

由于编者水平有限,书中不足之处很多,恳请读者批评指正。

主编者
2000 年 7 月

目 录

绪论	(1)
§ 0.1 引言	(1)
§ 0.2 功能材料的特征和分类	(2)
§ 0.3 功能材料的现状和展望	(3)
§ 0.4 功能材料学科的内容和相关学科	(4)
主要参考文献	(4)
第一章 导电材料	(6)
§ 1.1 导体材料	(6)
§ 1.2 超导材料	(8)
§ 1.3 半导体材料	(14)
§ 1.4 高分子导电材料	(25)
§ 1.5 离子导电材料	(33)
主要参考文献	(39)
第二章 介电材料	(41)
§ 2.1 介电材料	(41)
§ 2.2 铁电材料	(44)
主要参考文献	(49)
第三章 压电材料	(50)
§ 3.1 压电效应的机理	(50)
§ 3.2 压电材料的特征值	(51)
§ 3.3 压电材料的种类和应用	(55)
主要参考文献	(59)
第四章 热电材料	(60)
§ 4.1 温差电动势材料	(60)
§ 4.2 热电导材料	(65)
§ 4.3 热释电材料	(66)
主要参考文献	(68)
第五章 光电材料	(69)
§ 5.1 光电子发射材料	(69)
§ 5.2 光电导材料	(71)
§ 5.3 光电动势材料	(74)
主要参考文献	(77)
第六章 磁性材料	(78)
§ 6.1 软磁材料	(78)
§ 6.2 硬磁材料	(84)

§ 6.3 铁氧体	(88)
§ 6.4 非晶态磁性合金	(92)
§ 6.5 有机高分子磁性材料	(94)
§ 6.6 压磁材料	(102)
§ 6.7 磁性液体	(103)
§ 6.8 磁性材料的进展	(105)
主要参考文献	(108)
第七章 磁信息材料	(109)
§ 7.1 磁记录材料	(109)
§ 7.2 磁泡材料	(113)
§ 7.3 矩磁材料	(117)
§ 7.4 磁信息材料的进展	(119)
主要参考文献	(120)
第八章 透光和导光材料	(121)
§ 8.1 透光材料	(121)
§ 8.2 光纤材料	(127)
主要参考文献	(133)
第九章 发光材料	(134)
§ 9.1 材料的发光机理	(134)
§ 9.2 光致发光材料	(136)
§ 9.3 电致发光材料	(139)
§ 9.4 射线致发光材料	(143)
§ 9.5 等离子发光材料	(146)
主要参考文献	(149)
第十章 激光材料	(150)
§ 10.1 激光的基本原理	(150)
§ 10.2 激光材料	(154)
主要参考文献	(169)
第十一章 非线性光学材料	(170)
§ 11.1 非线性光学材料的基本原理	(170)
§ 11.2 二阶非线性光学材料	(172)
§ 11.3 三阶非线性光学材料	(176)
§ 11.4 有机和聚合物非线性光学材料	(179)
主要参考文献	(188)
第十二章 光调制用材料	(189)
§ 12.1 电光材料	(189)
§ 12.2 磁光材料	(192)
§ 12.3 声光材料	(195)
主要参考文献	(200)

第十三章 红外材料	(201)
§ 13.1 红外线的基本规律	(201)
§ 13.2 红外辐射材料	(202)
§ 13.3 透红外材料	(208)
主要参考文献	(216)
第十四章 光信息材料	(218)
§ 14.1 全息材料	(218)
§ 14.2 光盘材料	(226)
主要参考文献	(233)
第十五章 隐身材料	(234)
§ 15.1 隐身技术	(234)
§ 15.2 微波隐身材料	(236)
§ 15.3 红外隐身材料	(262)
§ 15.4 激光、声和多功能隐身材料	(280)
主要参考文献	(287)
第十六章 梯度功能材料	(290)
§ 16.1 梯度功能材料的概念	(290)
§ 16.2 梯度光折射率材料	(290)
§ 16.3 热防护梯度功能材料	(299)
§ 16.4 梯度功能材料的展望	(307)
主要参考文献	(310)
第十七章 纳米材料	(312)
§ 17.1 纳米材料的概念	(312)
§ 17.2 纳米颗粒材料	(313)
§ 17.3 纳米块体材料	(321)
§ 17.4 纳米膜材料	(328)
§ 17.5 纳米复合材料	(337)
§ 17.6 纳米碳原子簇系材料	(348)
§ 17.7 纳米材料的展望	(355)
主要参考文献	(358)
第十八章 机敏材料和智能材料	(361)
§ 18.1 机敏材料和智能材料的概念	(361)
§ 18.2 形状记忆材料	(362)
§ 18.3 电流变流体	(370)
§ 18.4 机敏窗口	(373)
§ 18.5 刺激响应型高聚物	(383)
§ 18.6 高分子人工肌肉材料	(386)
§ 18.7 智能材料和结构的研究及应用	(390)
主要参考文献	(395)

绪 论

§ 0.1 引 言

材料是现代科技和国民经济的物质基础。一个国家生产材料的品种、数量和质量是衡量其科技和经济发展水平的重要标志。因此,现在称材料、信息和能源为现代文明的三大支柱,又把新材料、信息和生物技术作为新技术革命的主要标志。

材料的发展虽然历史悠久,但作为一门独立的学科始于 20 世纪 60 年代。材料的研究和制造开始从经验的、定性的和宏观的向理论的、定量的和微观的发展。20 世纪 70 年代,美国学者首先提出材料科学与工程(materials science and engineering)这个学科全称。1975 年美国科学院发表的《材料与人类》专著中,对材料科学与工程定义为:探索和应用材料的成分、结构、加工和其性质与应用之间关系的一门学科。

材料的发展最早是从结构材料(structural materials)开始的,结构材料是指能承受外加载荷而保持其形状和结构稳定的材料,如建筑材料、机器制造材料等,它具有优良的力学性能,在物件中起着“力能”的作用。材料发展的第一阶段是结构材料为主的阶段。因此,把结构材料称为第一代材料。

功能材料(functional materials)的概念是美国 Morton J A 于 1965 年首先提出来的。功能材料是指具有有一种或几种特定功能的材料,如磁性材料、光学材料等,它具有优良的物理、化学和生物功能,在物件中起着“功能”的作用。从广义来看,结构材料实际上是一种具有力学功能的材料,因此也是一种功能材料。但是由于对应于力学功能的机械运动是一种宏观物体的运动,它与对应于其他功能的微观物体的运动有着显著的区别。因此,习惯上不把结构材料包括在功能材料范畴之内。这样,一般就把材料分成结构材料和功能材料两大类。然而,由于宏观运动和微观运动之间是互有联系的,在适当条件下,还可以互相转化。因此,结构材料和功能材料有共同的科学基础,有时也很难截然划分。此外,有时一种材料同时具有结构材料和功能材料两种属性,如结构隐身材料就兼有承载、气动力学和隐身三种功能。有时,用途不同,一种材料也可属于不同的范畴,如弹性材料作为弹簧,属结构材料范畴,但作为储能用,则应视为功能材料。

对功能材料的研究和应用实际上远早于 1965 年,只是它的品种和产量很少,且在相当一段时间内发展缓慢。因此,功能材料未能成为一个独立的材料分支领域。20 世纪 60 年代以来,各种现代技术如微电子、激光、红外、光电、空间、能源、计算机、机器人、信息、生物和医学等技术的兴起,强烈刺激了功能材料的发展。为了满足这些现代技术对材料的需求,世界各国都非常重视功能材料的研究和开发。同时,由于固体物理、固体化学、量子理论、结构化学、生物物理和生物化学等学科的飞速发展以及各种制备功能材料的新技术和现代分析测试技术在功能材料研究和生产中的实际应用,许多新的功能材料不仅已在实验室中研制出来,而且已批量生产和得到应用,并在不同程度上推动或加速了各种现代技术的进一步发展。因此,结构材料和功能材料的关系发生了根本的变化,功能材料已和结构材料处于差不多同等的地位,功能材

料学科已成为材料学科中一个分支学科。功能材料迅速发展是材料发展第二阶段的主要标志,因此把功能材料称为第二代材料。

20 世纪 80 年代以来,随着高技术的兴起和发展,需要许多能满足高技术要求的新材料,一般把这些新材料称为高技术新材料(advanced materials for high technology),其中大部分属功能材料。因此,材料开发的重点越来越转向功能材料。功能材料学科也成为材料学科中一个最活跃的前沿学科。

§ 0.2 功能材料的特征和分类

功能材料是指具有优良的物理、化学和生物或其相互转化的功能,用于非承载目的的材料。迄今为止,功能材料尚无统一的和严格的定义。但与结构材料相比,有以下主要特征:

(1) 功能材料的功能对应于材料的微观结构和微观物体的运动,这是最本质的特征。

(2) 功能材料的聚集态和形态非常多样化,除了晶态外,还有气态、液态、液晶态、非晶态、准晶态、混合态和等离子态等。除了三维体相材料外,还有二维、一维和零维材料。除了平衡态外,还有非平衡态。

(3) 结构材料常以材料形式为最终产品,而功能材料有相当一部分是以元件形式为最终产品,即材料元件一体化。

(4) 功能材料是利用现代科学技术,多学科交叉的知识密集型产物。

(5) 功能材料的制备技术不同于结构材料用的传统技术,而是采用许多先进的新工艺和新技术,如急冷、超净、超微、超纯、薄膜化、集成化、微型化、密积化、智能化以及精细控制和检测技术。

目前,现代技术对物理功能材料的需求最多,因此,物理功能材料发展最快,品种多,功能新,商品化率和实用化率高,在已实用的功能材料中占了绝大部分。所以,有时习惯上把功能材料和物理功能材料看作一个名称,许多功能材料的书刊内容也仅限于物理功能材料。但是随着现代高技术的发展,其他功能材料特别是生物功能材料也将迅速发展,并从实验室研究走向实用。

功能材料的种类繁多,为了研究、生产和应用的方便,常把它分类。目前,尚无统一的分类标准。由于着眼点不同,分类的方法也不同,目前主要有以下六种分类方法,各有特点,不能互相包括和代替,可根据需要选用。

(1) 按用途分类可分为电子、航空、航天、兵工、建筑、医药、包装等材料。

(2) 按化学成分分类可分为金属、无机非金属、有机、高分子和复合功能材料。

(3) 按聚集态分类可分为气态、液态、固态、液晶态和混合态功能材料。其中,固态又分为晶态、准晶态和非晶态。

(4) 按功能分类可分为物理(如光、电、磁、声、热等)、化学(如感光、催化、含能、降解等)、生物(如生物医药、生物模拟、仿生等)和核功能材料。

(5) 按材料形态分类可分为体积、膜、纤维和颗粒等功能材料。

(6) 按维度分类可分为三维、二维、一维和零维功能材料。三维材料即固态体相材料。二维、一维和零维材料分别为其厚度、径度和粒度小到纳米量级的薄膜、纤维和微粒,统称低维材料,其主要特征是具有量子化效应。

§ 0.3 功能材料的现状和展望

近年来,功能材料迅速发展,已有几十大类,10 万多品种,且每年都有大量新品种问世。美国防部 1989 年关键技术计划 22 项中有 20 项涉及功能材料。日本的 21 世纪基础技术开发计划的 46 个领域中,有 13 个领域是功能材料。

现已开发的以物理功能材料最多,主要有:

(1) 单功能材料如导电材料、介电材料、铁电材料、磁性材料、磁信息材料、发热材料、储热材料、隔热材料、热控材料、隔声材料、发声材料、光学材料、发光材料、激光材料、非线性光学材料、示色材料、红外材料、光信息材料等。

(2) 功能转换材料如压电材料、光电材料、热电材料、磁光材料、声光材料、声能转换材料、电光材料、电流变材料、电色材料、磁敏材料、磁致伸缩材料等。

(3) 多功能材料如防振降噪材料、三防(防热、防激光和防核)材料、耐热密封材料、电磁材料等。

(4) 复合和综合功能材料如形状记忆材料、隐身材料、电磁屏蔽材料、传感材料、智能材料、环境材料、显示材料、分离功能材料等。

(5) 新形态和新概念功能材料,如液晶材料、非晶态材料、梯度材料、纳米材料、非平衡态材料等。

目前,化学和生物功能材料的种类虽较少,但其发展速度很快,其功能也更多样化。同时,功能材料的应用范围也迅速扩大,它在电子、信息、计算机、光电、航空、航天、兵器、船舶、汽车、能源、视听和医学等行业已得到较广泛的应用。其应用的范围实际上已超过了结构材料。虽然在产量和产值上还不如结构材料,但是它对各行业的发展有很大的影响,特别是对高新技术行业的发展水平起着关键作用。

展望 21 世纪,高新技术将更迅猛地发展,它对功能材料的需求也日益迫切。功能材料在近期会有一个更大的发展,从国内外功能材料的研究动态看,功能材料的发展趋势可归纳为如下方面。

(1) 开发高技术所需的新型功能材料,特别是尖端领域(如航空航天、分子电子学、高速信息、新能源、海洋技术和生命科学等)所需和在极端条件(如超高压、超高温、超低温、高烧蚀、高热冲击、强腐蚀、高真空、强激光、高辐射、粒子云、原子氧、核爆炸等)下工作的高性能功能材料。

(2) 功能材料的功能从单功能向多功能和复合或综合功能发展,从低级功能(如单一的物理功能)向高级功能(如人工智能、生物功能和生命功能等)发展。

(3) 功能材料和器件的一体化、高集成化、超微型化、高密积化和超分子化。

(4) 功能材料和结构材料兼容,即功能材料结构化,结构材料功能化。

(5) 进一步研究和发展功能材料的新概念、新设计和新工艺,已提出的新概念有梯度化、低维化、智能化、非平衡态、分子组装、杂化、超分子化和生物分子化等,已提出的新设计有化学模式识别设计、分子设计、非平衡态设计,量子化学和统计力学算法等,这些新设计方法都要采用计算机辅助设计(CAD),这就要求建立数据库和计算机专家系统,已提出的新工艺有激光加工、离子注入、等离子技术、分子束外延、电子和离子束沉积、固相外延、精细刻蚀、生物技术

及在特定条件下(如高温、高压、低温、高真空、微重力、强电磁场、强辐射、急冷和超净等)的工艺技术。对上述的新概念、新设计和新工艺要进一步发展和实用化,更重要的是要探索和研究前人还没有提出的新概念、新设计和新工艺。

(6) 完善和发展功能材料检测和评价的方法。

(7) 加强功能材料的应用研究,扩展功能材料的应用领域,特别是尖端领域和民用高技术领域。并把成熟的研究成果迅速推广,以形成生产力。

我国对功能材料研究也很重视,国家自然科学基金、863 计划、973 计划和国防预研基金都列有许多功能材料的项目,在半导体、介电、压电、铁电、新型铁氧体、光源、信息传输、信息储存和处理、光纤、电色、光色、形状记忆合金、非线性光学晶体、超导、电磁和生物医学等材料的研究和开发方面都取得了很大进展。有些品种如大直径单晶硅、高临界温度超导材料、无机非线性光学晶体、有机高密度光电子信息存储材料、碳纳米管和功能陶瓷等已达到国际先进水平。

§ 0.4 功能材料学科的内容和相关学科

功能材料学科的内容包括以下三方面。

(1) 功能材料学是研究功能材料的成分、结构、性能、应用及其间的关系,在此基础上,研究功能材料的设计和发展途径。

(2) 功能材料工程学是研究功能材料的合成、制备、提纯、改性、储存和使用的技术和工艺。

(3) 功能材料的表征和测试技术是研究一般通用的理化测试技术在功能材料上的应用和各类功能材料特征功能的测试技术和表征。

功能材料学科是一门与多学科交叉的学科,与其相关的学科很多,比较紧密相关的有固体物理、结构化学、无机化学、有机高分子化学、生物和医学等基础学科,材料类学科,冶金、化工、硅酸盐与陶瓷和制药等工艺类学科,光、电、磁、声、热等现代技术类学科和分析测试类学科。

由此可见,功能材料学科内容繁多,且与许多学科交叉,涉及领域很广。作为教材,受篇幅所限,本书内容只包括主要物理功能材料的成分、结构、性能、应用和发展动向,对一些新兴材料的制备方法也作了介绍。但未能包括化学、生物等功能材料的内容,这是一个缺憾。

主要参考文献

- [1] 周馨我.物理功能材料的发展和应用.北京工业学院校庆 45 周年学术报告论文集.北京:北京工业学院,1985.140~151
- [2] 功能材料及其应用手册编写组.功能材料及其应用手册.北京:机械工业出版社
- [3] 高技术新材料要览编辑委员会.高技术新材料要览.北京:中国科学技术出版社
- [4] 褚幼义.材料科学与工程的特点及当前国际学术活动的趋势.材料导报,1992(2):1~7
- [5] 王乐安.功能材料在航空工业中的应用.材料工程,1993(12):5~6,17
- [6] 李成功.面向 21 世纪的高技术新材料展望.材料导报,1992(1):1~7
- [7] 霍立浦.世界材料研究与发展趋势及欧共体的对策.材料导报,1992(1):7~12
- [8] 韩鸿硕.国外航空航天新材料的最新进展和发展趋向.宇航材料工艺,1992(4):1~7

- [9] 赵稼祥.加强发展军用功能材料.材料工程,1995(3):3 ~ 11
- [10] 杨大本.现代电子材料科学的发展趋向.材料导报,1992(2):8 ~ 12
- [11] 张开.功能高分子材料的进展.材料导报,1992(1):51 ~ 56
- [12] 温树林.现代功能材料导论.北京:科学出版社,1983
- [13] 师昌绪.跨世纪材料科学技术的若干热点问题.自然科学进展,1999(1):2 ~ 12
- [14] 国家高技术新材料领域专家委员会.新材料研究发展预测及对策.材料导报,1999(1):1 ~ 5

第一章 导电材料

导电材料按导电机理可分为电子导电材料和离子导电材料两大类。

电子导电材料的导电起源于电子的运动。电子导电材料包括导体、超导体和半导体。导体的电导率 $\geq 10^5$ S/m,超导体的电导率为无限大(在温度小于临界温度时),半导体的电导率为 $10^{-7} \sim 10^4$ S/m。当材料的电导率 $\leq 10^{-7}$ S/m时,就认为该材料基本上不能导电,而称为绝缘体。应该指出,导体、超导体、半导体和绝缘体的区别不仅是电导率的大小,它们的能带结构和导电机理也有很大的不同。

传统的高分子材料的电导率 $\leq 10^{-20}$ S/m,是典型的绝缘体。近 20 多年来,由于复合和掺杂技术的发展,研究出了一类高分子电子导电材料,尽管它们的电导率还未达到金属导体的水平,但品种较多,有着良好的发展前景。由于它们的电导率在半导体到导体范围内,而且其能带结构和导电机理也和一般的电子导体不同,因此在本章中单列一节进行阐述。

离子导电材料的导电机理则主要是起源于离子的运动,由于离子的运动速度远小于电子的运动速度,因此其电导率也远小于电子导电材料的电导率,目前最高不超过 10^2 S/m,大多都在 10^0 S/m 以下。

§ 1.1 导体材料

一、导体的能带结构

导体的能带结构如图 1-1 所示有三种结构:(a)类有未充满的能带,能带间相互重叠,无禁带;(b)类价电子充满下面的能带,上面紧接着另一个空能带,无禁带;(c)类有未充满的能带,该能带与上面的空带间有禁带。但是不论何种结构,导体中均存在电子运动的通道即导带。(a)类的导带由未满带、重带和空带构成,(b)类的导带由空带构成,(c)类的导带由未满带构成。电子进入导带运动均不需能带间跃迁。

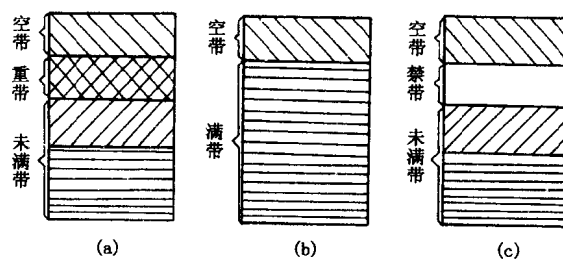


图 1-1 导体的能带结构

二、导体的导电机理

导体导电机理的经典理论是自由电子理论,认为电子在金属导体中运动时不受任何外力作用,互相之间也无作用,即金属导体中电子的势能是个常数。因此,可用经典力学来导出电导率公式。但实际上,不论是金属,还是非金属导体中电子的运动是在以导体空间点阵为周期的势场中运动,电子的势能是个周期函数,而不是常数,因此,它不是自由电子,这就是能带理论。但导体的周期势场和变化都比电子平均动能小得多,按量子力学,可当作微扰来处理,这

种理论称准自由电子理论,认为导体中的电子可看作准自由电子,其运动规律可视为和自由电子相似,由量子力学导出的电导率公式仍和经典理论导出的公式形式上一样,只是每项的含意有所不同,此时,电导率式为

$$\sigma = \frac{n_F e^{*2} l}{2m_n^* \bar{v}_F} = \frac{n_F e^{*2} \tau_F}{2m_n^*} = \frac{n_F e^{*2} l}{2m_n^* \mu_F E} \quad (1-1)$$

式中 n_F ——单位体积内处于费米能级的电子数;

l ——电子的平均自由路程;

m_n^* ——电子的有效质量;

e^* ——电子的有效电荷;

$\bar{v}_F$ ——费米能级电子的平均速度;

μ_F ——费米能级电子的迁移率;

τ_F ——费米电子两次碰撞的平均时间;

E ——电场强度。

$1/\tau_F$ 为费米电子在单位时间内的碰撞次数即散射次数,它相当于费米电子的散射概率。而散射次数决定于导体内散射中心的多少,散射中心越多,散射次数也越多。导体中的散射中心有两类:一类是晶格原子的热振动,与温度 T 有关;另一类是晶格缺陷,无相变时,一般与温度无关。因此,散射概率是上述两类散射中心所引起的散射概率的叠加,即

$$\frac{1}{\tau_F} = \frac{1}{(\tau_F)_i} + \frac{1}{(\tau_F)_T} \quad (1-2)$$

而电阻率 ρ 为电导率 σ 的倒数,因而

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{2m_n^*}{n_F e^{*2}} \cdot \frac{1}{\tau_F} \quad (1-3)$$

把式(1-2)代入式(1-3)得

$$\rho = \frac{2m_n^*}{n_F e^{*2}} \left(\frac{1}{\tau_F} \right)_i + \frac{2m_n^*}{n_F e^{*2}} \left(\frac{1}{\tau_F} \right)_T = \rho_i + \rho_T \quad (1-4)$$

式(1-4)中, ρ_i 取决于晶格缺陷的多少,缺陷越多, ρ_i 越大,一般与温度无关。 ρ_T 取决于晶格的热振动,取决于温度,按德拜理论, $T > \Theta_D$ (Θ_D 为德拜温度)时, ρ_T 与 T 成正比; $T \leq \Theta_D$ 时, ρ_T 与 T^5 成正比;因此,不论何种温度,电阻率 ρ 均随温度升高而升高。相反,电导率 σ 随温度升高而降低,这也是导体的一个特征。

三、导体材料的种类

导体材料按化学成分分主要有以下三种:

(1) 金属材料。这是主要的导体材料,电导率在 $10^7 \sim 10^8$ S/m 之间,常用的有银 ($\sigma = 6.63 \times 10^7$ S/m)、铜 ($\sigma = 5.85 \times 10^7$ S/m) 和铝 ($\sigma = 3.45 \times 10^7$ S/m)。

(2) 合金材料。电导率在 $10^5 \sim 10^7$ S/m 之间,如黄铜为 1.60×10^7 S/m,镍铬合金为 9.30×10^5 S/m。

(3) 无机非金属材料。电导率在 $10^5 \sim 10^8$ S/m 之间,如石墨在基晶方向为 2.50×10^6 S/m, C_3K 为 1.10×10^7 S/m, $C_{16}AsF_5$ 为 6.30×10^7 S/m, $C_{24}S_6F_5$ 为 1.00×10^8 S/m。

四、导体材料的应用

导体材料在电力、电器、电子、信息、航空、航天、兵器、汽车、仪器仪表、核工业和船舶等行业中有着广泛的用途。

金属导体材料主要用作电缆材料、电机材料、导电引线材料、导体布线材料、辐射屏蔽材料、电池材料、开关材料、传感器材料、信息传输材料、释放静电材料和接点材料等,还可以作成各种金属填充材料和金属复合材料。

合金导体材料主要用作电阻材料和热电偶材料。

非金属导体材料主要用作耐腐蚀导体和导电填料。

§ 1.2 超导材料

一、超导现象

1911 年 Onnes H K 在研究极低温下金属导电性时发现,当温度降到 4.20 K 时,汞的电阻率突然降到接近于零。这种现象称为汞的超导现象。其后又发现许多元素、合金和化合物都具有超导性。从此,超导材料的研究引起了广泛的关注,现已发现了上千种超导材料。

二、超导体的几个特征值

实验所得电阻率 ρ , 所加磁场强度 H , 导体的电流密度 J 与温度 T 的关系, 如图 1-2 所示。

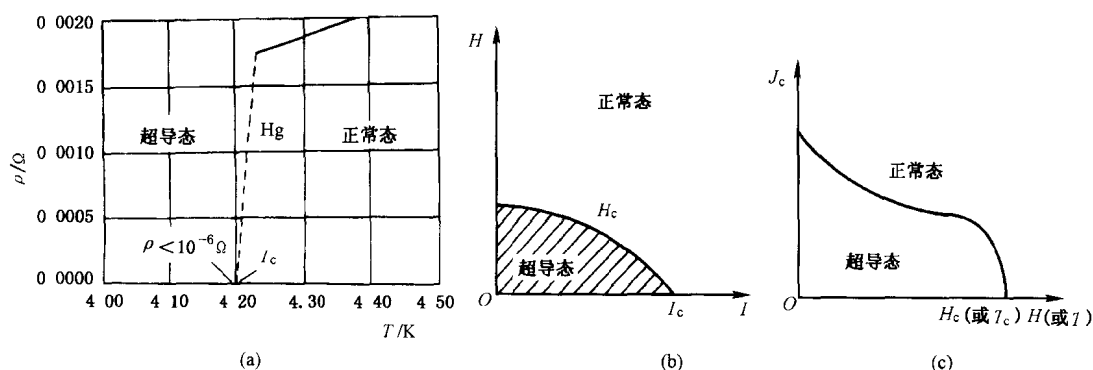


图 1-2 ρ 、 H 、 J 与温度关系示意图

由图可见超导体的几个特征值为临界温度 T_c , 临界磁场强度 H_c , 临界电流密度 J_c 。

(一) 临界温度 T_c

由图 1-2(a) 可见, T 有一特征值 T_c 。当 $T < T_c$ 时, 导体的 $\rho = 0$, 具有超导性。当 $T > T_c$ 时, 导体的 $\rho \neq 0$, 即失去超导性。图中汞的 $T_c = 4.20$ K。

某些金属, 金属化合物及合金, 当温度低到一定程度时, 电阻突然消失, 把这种处于零电阻的状态叫做超导态, 有超导态存在的导体叫做超导体。超导体从正常态(电阻态)过渡到超导态(零电阻态)的转变叫做正常-超导转变, 转变时的温度 T_c 称为这种超导体的临界温度。显

然 T_c 高,有利于超导体的应用。

(二) 临界磁场 H_c

除温度外,足够强的磁场也能破坏超导态。使超导态转变成正常态的最小磁场 $H_c(T)$ 叫做此温度下该超导体的临界磁场。绝对零度下的临界磁场记作 $H_c(0)$ 。经验证明 $H_c(T)$ 与 T 具有如下关系:

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (1-5)$$

超导体的 $H-T$ 关系如图 1-2(b) 所示。如果施加磁场给正处于超导态的超导体后,可使其电阻恢复正常,即磁场可以破坏超导态。也就是说,磁场的存在可以使临界温度降低,磁场越大,临界温度也越低。对于所有的金属, H_c-T 曲线几乎有相同的形状,它的经验公式为

$$H_c(T) = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (H_0 \text{ 为经验系数})$$

利用这个性质,可以制成超导体的电子学元件。

(三) 临界电流密度 J_c

实验证明当超导电流超过某临界值 J_c 时,也可以使金属从超导态恢复到正常态。 J_c 称为临界电流密度,临界电流密度 J_c 本质上是超导体在产生超导态时临界磁场的电流。

若 $T < T_c$ 并有外加磁场 $H < H_c$ 时, $J_c = f(T, H)$ 即临界电流密度是温度和磁场的函数,如图 1-2(c) 所示。 J_c 实质是无阻负载的最大电流密度。

(四) Meissner(迈斯纳)效应

直到 1933 年,人们从零电阻现象出发,一直把超导体和完全导体(或称无阻导体)完全等同起来,完全导体中不能存在电场即 $E = 0$,于是有

$$-\frac{\partial B}{\partial t} = \nabla \times E = 0 \quad (1-6)$$

这就是说,在完全导体中不可能有随时间变化的磁感应强度,即在完全导体内部保持着当它失去电阻时样品内部的磁场,可以看作磁通分布被“冻结”在完全导体中,致使完全导体内部的磁场不变。因此,完全导体必然产生滞后效应。而迈斯纳和奥克森菲尔德由实验发现,从正常态到超导态后,原来穿过样品的磁通量完全被排除到样品外,同时样品外的磁通密度增加。不论是在没有外加磁场或有外加磁场下使样品变为超导态,只要 $T < T_c$,在超导体内部总有

$$B = 0$$

当施加一外磁场时,在样品内不出现净磁通量密度的特性称为完全抗磁性。这与完全导体的性质迥然不同。这种完全的抗磁性即 Meissner 效应。

三、超导机理

超导机理是正在研究中的课题,有几种理论阐明超导机理,流行之一的是二流体模型。

二流体模型认为超导体在 $T < T_c$ 可看作电子进行不受任何阻力的运动,这种特征与液态氦在某温度 T_λ 时,它可以流经内径非常小的管道而不受任何阻力,这种流体称为超流体,显然这种无阻流体与超导体中电子的无阻运动很相似。类比液态氦在 0 K 和 T_λ 之间行为,来解释超导体在 0 K 和 T_c 之间现象是二流体理论的出发点,它认为金属内部有超流体和正常流体即超导电子导电和正常电子导电。此理论介绍如下:

1934 年 Gorter 和 Casimir 提出二流体模型:

金属处于超导态时,导电电子分为两部分:一部分为正常传导电子 n_N ,它占总数的 $1 - w_B = n_N/n$;另一部分为超导电子 n_S ,它占总数的 $w_B = n_S/n$, $n = n_S + n_N$ 。这两部分电子占据同一体积,在空间上互相渗透,彼此独立地运动,两种电子的相对数目 w_B 与 $(1 - w_B)$ 都是温度的函数。

正常电子受到晶格散射做杂乱运动,所以对熵有贡献。

超导电子处在一种凝聚状态,即 n_S 凝聚到某一个低能态。这是因为超导态自由能比正常态低,设这种状态的电子不受晶格散射,又因超导态是取低能量状态,所以对熵没有贡献,即它们的熵等于零。

由于超导相变是二级相变,所以超导态是某个有序化的状态。

按照这个模型我们可知,在温度低于 T_c 以下电阻突然消失,是由于出现超导电子,它的运动是不受阻的,金属中如果有电流则完全是超导电子造成的。出现超导电子后,金属内就不能存在电场,正常电子不载电荷电流,所以没有电阻效应。

由上述模型自然得到,在 $T = T_c$ 时,电子开始凝聚,出现有序化,而 W 则是有序化的一个量度,称为有序参量或有序度。温度越低,凝聚的超导电子越多,有序化越强,到 $T = 0$ 时,全部电子凝聚,则有序度为 1。

尽管二流体模型比较简单,但它能够解释许多超导现象。因此,它是一种比较成功的唯象物理模型。唯象理论有它的局限性,并不能从物理本质上解决问题。而揭示出超导电性的微观本质的理论是由巴丁、库柏和施里弗三人建立的 BCS 理论(Bardeen、Cooper 和 Schrieffer)。

BCS 理论认为,在绝对零度下,对于超导态、低能量的电子(在费米球内部深处的电子)仍与在正常态中的一样。但在费米面附近的电子,则在吸引力的作用下,按相反的动量和自旋全部两两结合成库柏对、这些库柏对可以理解为凝聚的超导电子。它是两个电子之间有净的相互吸引作用形成的电子时,形成了束缚态,两个电子的总能量将降低。在有限温度下,一方面出现一些不成对的单个热激发电子,另一方面,每个库柏对的吸引力也减弱,结合程度较差。这些不成对的热激发电子,相当于正常电子。温度愈高,结成对的电子数量愈少,结合程度愈差。达到临界温度时,库柏对全部拆散成正常电子,此时超导态即转变为正常态。

从动量角度看,在超导基态中,各库柏对单个电子的动量可以不同,但每个库柏对总是涉及各个总动量为零的对态,因此,所有库柏对都凝聚在零动量上。

当正常的金属载流时,将会出现电阻,因为电子会受到散射而改变动量,使载流子沿电场方向的自由加速受到阻碍。而在超导体情况下,组成库柏对的电子虽然会受到不断地散射,但是,由于在散射过程中,库柏对的总动量维持不变,所以电流没有变化,呈无阻状态。

除上述模型外,目前还有为大家所重视的共振价键(RVB)态和 Luttinger 液体理论、自旋口袋(spin bag)模型和 Marginal 费米液体理论。

四、超导材料的种类

已知元素、合金、化合物等超导体共有千余种,按其成分和 Meissner 效应可将超导材料分类于下:

(一) 按成分分为

1. 元素超导体