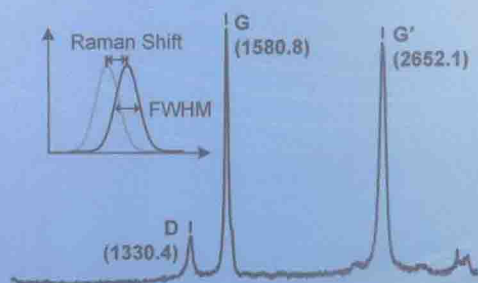
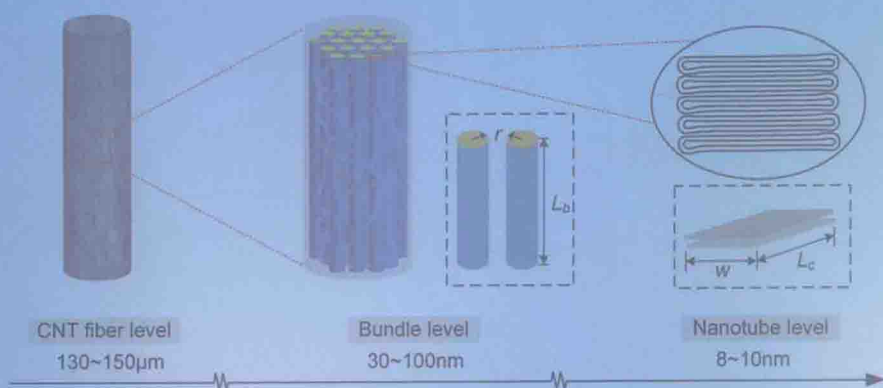


微尺度拉曼光谱实验力学

Micro-Raman Spectrum and Experimental Mechanics

雷振坤 仇 巍 亢一澜 著



科学出版社

微尺度拉曼光谱实验力学

Micro-Raman Spectrum and Experimental Mechanics

雷振坤 仇 巍 亢一澜 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是关于拉曼光谱力学实验的专著,拉曼光谱是利用入射光子与被测物分子发生非弹性碰撞获得的散射光谱,能给出被测物微观结构和力学变形特征。微拉曼光谱实验具有非接触、无损、空间分辨率高等特点,近年来在力学实验领域发展迅速,形成了一种新的光谱力学测试技术,作者希望通过本书将这种与常规电测和光测力学完全不同的实验方法介绍给读者。

本书综合微拉曼光谱力学测量的基础理论、测试技术、材料力学实验三方面内容,介绍作者近年来在微拉曼光谱力学实验领域的系列研究成果,包括在硅、多孔硅、碳纳米管和纤维复合材料等方面的实验力学研究进展。本书注重实验与理论结合,图文并茂、简明易学,可供固体力学和材料科学以及相关领域的科研人员及高等院校有关专业的教师和研究生学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

微尺度拉曼光谱实验力学/雷振坤,仇巍,亢一澜著. —北京:科学出版社, 2015

ISBN 978-7-03-043185-1

I. ①微… II. ①雷… ②仇… ③亢… III. ①拉曼光谱-实验应力分析
IV. ①O433

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第020608号

责任编辑:刘信力/责任校对:张凤琴

责任印制:赵德静/封面设计:陈敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

文林印务有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015年2月第一版 开本:720×1000 1/16

2015年2月第一次印刷 印张:15 1/2 彩插:2页

字数:300 000

定价:98.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

随着材料科学、纳米材料与数字制造技术的飞速发展,人们迫切希望从不同尺度上深化认识材料与结构性能并进行测量,这其中微观尺度力学测量始终是一个难点,如同阻挡在我们前面的一道屏障。大部分宏观尺度的光测与电测实验技术难以拓展到微观尺度,如何实现微尺度下力学量的精细测量已经成为力学与材料领域共同关注的前沿科学问题。超越微尺度力学测量这一屏障,需要实验工作者积极探索相关领域的新技术,为纳米材料与纳米制造中的力学问题研究提供有效的工具与技术支持。

拉曼光谱从原子和分子层次反映材料结构的特征信息,是物理、化学、材料领域中的经典实验技术,将拉曼光谱用于力学量测量是近些年来发展起来的一个新领域。该技术在反映材料微结构的物理、化学特征信息的同时,还可以给出力学量的信息,这无疑为我们认知微尺度力学性能提供了一种新工具。微拉曼光谱法用于力学测量,具有非接触、无损、空间分辨率高和可以深度聚焦等特点,值得关注的是拉曼光谱力学测量的理论基础是谱线频移,反映了原子间距的变化,即原子尺度材料的应变信息。举例说明,如果存在应力/应变作用,如碳纳米管或碳纤维等拉曼活性材料,原本固有的谱线频率就会出现偏移,即拉曼光谱频移。与此同时,拉曼光谱引入力学实验也带来一系列新问题,例如,由于拉曼谱线与材料微观结构特征有关,如何针对不同结构类型材料分析频移与应变的相关性,建立频移量与力学量间的解析关系,这是拉曼力学测量中的重要理论基础。还有,如何分析物理和化学过程与力学量的相互作用,如何结合光谱测量实现多尺度力学实验的协同测量一系列令人兴奋又催人探究的新问题有待于大家的关注。研究这些问题将有助于我们从新的实验角度分析物理、化学过程与力学的关联,为固体力学与材料领域的实验研究提供技术支持。本书力求内容新颖,从测量理论、实验技术、力学实验三个方面为相关领域的同仁与读者提供一本简明易学、便于应用的书籍,为专业从事光谱技术的学者了解学科交叉提供参考,希望本书对拉曼光谱在力学与材料领域中的应用起到推动作用。

本书是我和我的合作者及学生们十多年来在光谱实验力学领域的劳动结晶,在编写本书时不由得怀念起我的恩师贾有权先生。2000年我在犹豫是否涉足这一新领域以及后来研究中遇到困难时,他总是给予我鼓励,本书稿中自然包含着他老家人的支持和贡献。在进入这一领域后,有幸得到我的博士后邱宇、雷振坤,博士生仇巍、李秋以及几位硕士研究生的参与,书中有他们攻读学位期间的研究进展,也

有雷振坤到大连理工大学任教、李秋到天津职业技术师范大学任教,以及仇巍博士学位毕业后的后续研究成果,看到共同耕耘的系列研究成果编撰成书出版交流,由衷地感到收获的喜悦。

本书主要内容涉及拉曼光谱力学测量基础知识以及这些年来作者们在测量理论与应用研究方面的进展成果,全书包含绪论和6章内容。第1章简介微拉曼光谱法进行应力应变测量的基础知识,包括基本原理、拉曼应变测量技术等内容。第2章为微拉曼光谱技术在硅及多孔硅材料中的力学研究,重点介绍多孔硅的制备、微结构特征、表面残余应力、动态毛细效应等。第3章为碳纳米管纤维及其复合材料的力学性能,包括碳纳米管纤维、碳纳米管薄膜及复合材料。第4章为碳纳米管拉曼光谱应变传感理论与测量技术,包括考虑偏振效应的碳纳米管应变传感理论、碳纳米管拉曼应变花测量技术与应用。第5章介绍微拉曼光谱技术在纤维复合材料中的应用,包括纤维应力传递、脱粘失效、摩擦滑移、纤维/裂纹交互作用等方面。第6章为拉曼光谱测量的技术展望。绪论和第6章由亢一澜撰写、第1章和第3章由李秋编写、第4章由仇巍编写、第2章和第5章由雷振坤编写。本书的主要内容来源于天津大学课题组和大连理工大学课题组的工作成果,上述工作得到了国家自然科学基金项目的支持,王权、岑皓、王云峰、焦永哲、邓卫林、高颀、韩月涛等研究生都参与了部分研究工作,书中还有部分内容来源于相关教材与文献,在此一并表示感谢。此外,在此衷心感谢伍小平院士和众多同仁(于起峰院士、谢惠民教授、李喜德教授、张青川教授、胡小方教授、黄培彦教授、何小元教授、邢永明教授、胡明教授等)的鼓励与支持。

本书内容涉及多学科交叉领域,作者学识所限,书中内容难免有欠缺和不妥之处,敬请专家指正。

天津大学机械工程学院力学系

亢一澜

2015年1月于天津

彩 页

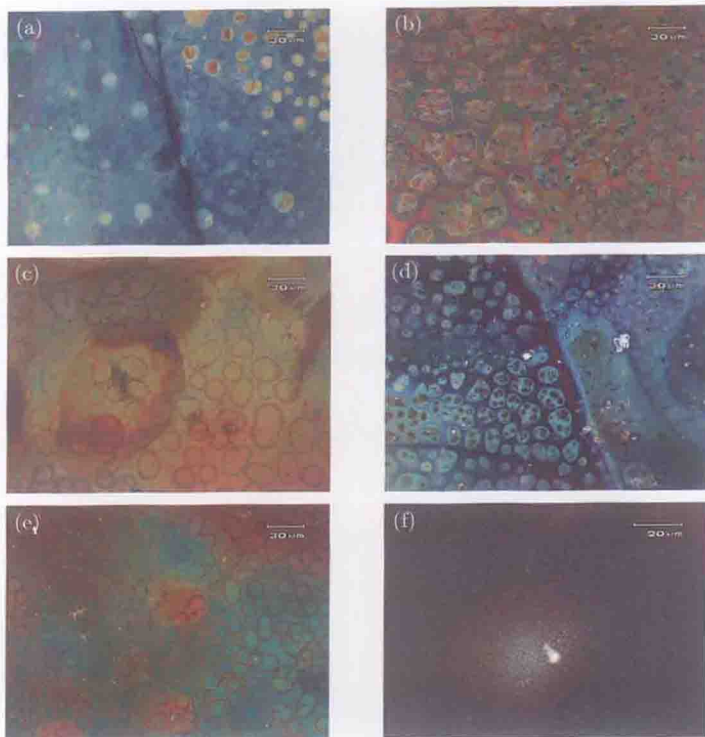


图 2.10 化学刻蚀制备多孔硅的金相显微镜照片 (500 倍)

(a) 0.12mol/L, 刻蚀 5min, 孔隙率 30.77%; (b) 0.12mol/L, 15min, 孔隙率 37.5%; (c) 0.12mol/L, 30min, 孔隙率 51.28%; (d) 0.24mol/L, 5min, 孔隙率 63.64%; (e) 0.24mol/L, 15min, 孔隙率 74.19%; (f) 0.24mol/L, 30min, 孔隙率 96.25%

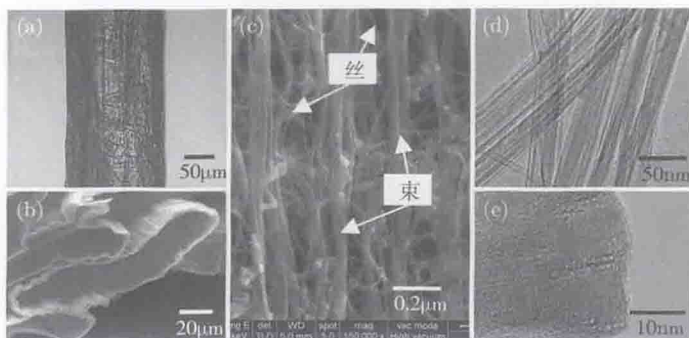


图 3.2 碳纳米管纤维的多尺度形貌 (Zhong et al., 2010)

(a) 纤维外形光学照片; (b) 一组纤维的横截面 SEM 照片; (c) 纤维表面 SEM 照片; (d) 纤维内束 (或丝) 的透射电子显微镜 (TEM) 照片; (e) 束 (或丝) 端部的 TEM 照片

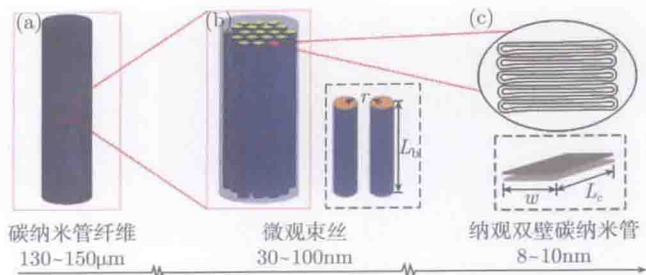


图 3.16 碳纳米管纤维的多级结构

(a) 宏观纤维; (b) 微观束丝网络; (c) 纳观双壁碳纳米管

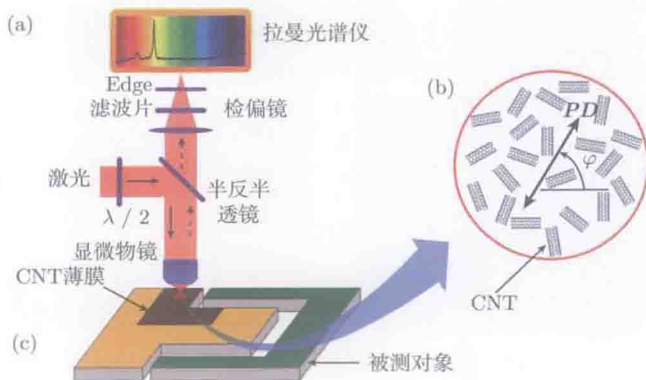


图 4.6 基于显微拉曼的碳纳米管应变传感测量示意图

(a) 表面附着碳纳米管薄膜的被测对象; (b) 聚焦于碳纳米管薄膜表面的显微拉曼采样点, 其中的碳纳米管随机均匀分布, PD 表示入射光偏振方向; (c) 偏振显微拉曼光谱系统

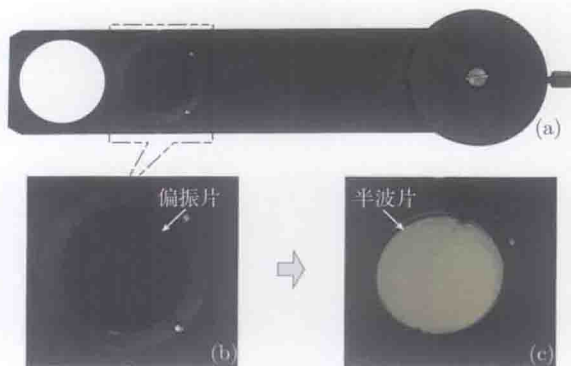


图 4.10 双偏协同/协异控制中的连续偏振起偏器

(a) 180° 检偏器; (b) 偏振片; (c) 半波片

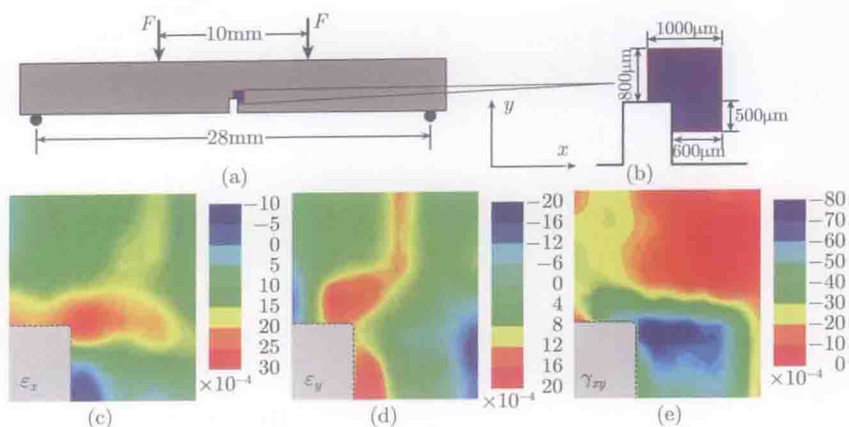


图 4.30 纤维增强材料四点弯矩形豁口局部应变场
(a) 试件与加载方式; (b) 拉曼扫描区域; (c)~(e) 实测应变场

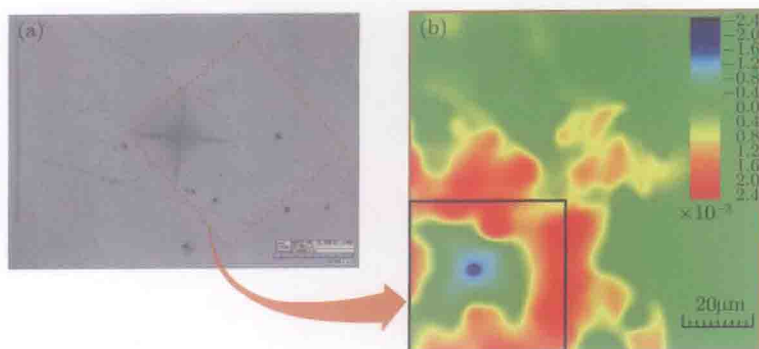


图 4.32 维氏 (Vickers) 微压痕周边残余应变场实验
(a) 压痕样品表面图像及拉曼扫描区域; (b) 残余主应变场 ($\varepsilon_x + \varepsilon_y$)

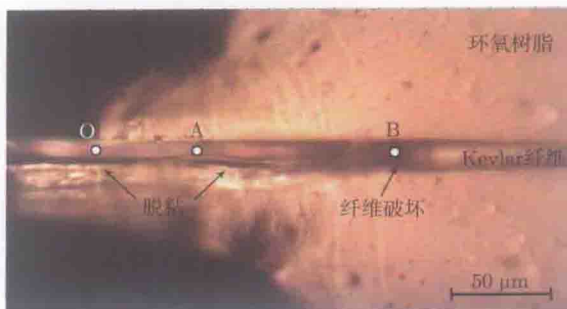


图 5.23 纤维拉断后的试样显微照片 (Lei et al., 2013a)



图 5.53 纤维/基体脱粘界面上的摩擦滑移示意图, 小箭头代表摩擦力, 大箭头代表脱粘纤维的伸长过程 (a) 和回缩过程 (b)

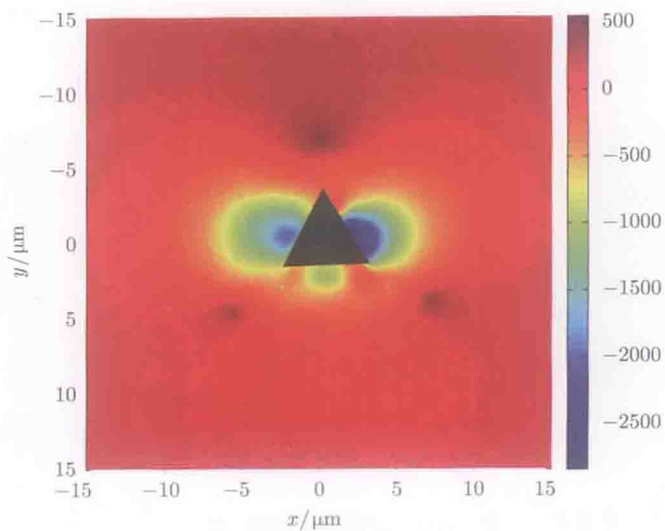


图 6.3 微拉曼光谱法测量微米压痕附近的残余应力场 (单位: MPa)

目 录

绪论	1
0.1 力学实验的新问题	1
0.2 微尺度实验力学发展趋势	2
参考文献	4
第 1 章 微拉曼光谱力学测量技术	6
1.1 拉曼光谱简介	6
1.1.1 拉曼散射	6
1.1.2 拉曼光谱谱线	7
1.2 力学测量的理论基础	8
1.2.1 晶格动力学方程	8
1.2.2 拉曼频移与应力	9
1.3 显微共聚焦拉曼光谱仪	11
1.4 力学测量相关技术环节	12
1.4.1 拉曼散射体积与深度测量	13
1.4.2 拉曼振动模的选择	14
1.4.3 激光加热效应与等离子线校准	15
1.4.4 噪音与荧光处理	17
1.4.5 拉曼全场信息测量	20
1.4.6 影响拉曼力学测量的主要因素	22
1.5 实验的主要流程与参数选取	23
1.5.1 主要流程	23
1.5.2 参数选取	25
1.5.3 数据插值处理	26
1.6 小结	26
参考文献	27
第 2 章 硅与多孔硅中的力学问题	29
2.1 单晶硅	30
2.1.1 拉曼频移与应力关系	30
2.1.2 离子注入单晶硅	31
2.1.3 单晶硅表面划痕	34

2.2	多孔硅	36
2.2.1	制备方法	37
2.2.2	孔隙率	40
2.2.3	腐蚀条件	41
2.2.4	多孔硅微结构	42
2.3	多孔硅力学性质的拉曼表征	45
2.3.1	拉曼光谱	45
2.3.2	拉曼频移随孔隙率的变化	46
2.3.3	弹性模量与孔隙率关系	47
2.3.4	拉曼频移与应力关系	49
2.4	表面与截面残余应力	52
2.4.1	表面裂纹区	52
2.4.2	腐蚀过渡区	53
2.4.3	横截面	55
2.4.4	残余应力产生机理	57
2.5	多孔硅中的毛细效应	61
2.5.1	毛细效应起因	61
2.5.2	毛细效应模型	62
2.5.3	湿化与干化	63
2.5.4	动态毛细效应	68
2.6	氧化硅	72
2.7	小结	74
	参考文献	75
第 3 章	碳纳米管及其复合材料的力学性能	79
3.1	碳纳米管纤维	79
3.1.1	碳纳米管与碳纳米管纤维	79
3.1.2	碳纳米管纤维拉曼光谱的基本力学信息	80
3.1.3	碳纳米管纤维宏微观力学性能协同实验	82
3.1.4	碳纳米管纤维多级结构变形机理	83
3.1.5	碳纳米管纤维力学性能建模	90
3.1.6	碳纳米管纤维多级结构的界面强度	92
3.2	碳纳米管薄膜	94
3.2.1	碳纳米管薄膜力学性能实验	95
3.2.2	碳纳米管薄膜材料变形特征	101
3.3	碳纳米管复合材料	101

3.3.1	制备过程	102
3.3.2	拉伸性能	103
3.3.3	讨论	105
3.4	小结	106
	参考文献	107
第 4 章	碳纳米管拉曼应变传感理论与应变花技术	109
4.1	碳纳米管的拉曼效应	109
4.2	碳纳米管拉曼应变传感理论	113
4.2.1	光谱力学模型	113
4.2.2	模型细化与简化	116
4.3	拉曼应变花测量技术	118
4.3.1	拉曼应变花	119
4.3.2	双偏协同/协异拉曼偏振控制	121
4.3.3	传感介质的薄膜制备技术	124
4.4	碳纳米管拉曼应变传感的标定与性能分析	127
4.4.1	样品准备与标定实验	127
4.4.2	传感薄膜的力学与光谱基本性质	129
4.4.3	标定结果	131
4.4.4	应变传感性能与影响机制	136
4.4.5	关于拉曼应变传感理论的讨论	139
4.5	拉曼应变花的测量应用	141
4.6	小结	144
	参考文献	144
第 5 章	纤维复合材料的界面力学行为	147
5.1	聚合物基体	148
5.2	增强纤维	149
5.2.1	表面改性	149
5.2.2	力学性能	151
5.2.3	界面强度	152
5.3	纤维复合材料界面	155
5.3.1	界面微观结构	155
5.3.2	界面结合物化机制	155
5.3.3	界面力学模型	156
5.4	纤维界面微力学	158
5.4.1	界面力学测试方法	158

5.4.2	界面脱粘失效模型	162
5.5	纤维拉出测试	165
5.5.1	试样制备	165
5.5.2	测试过程	166
5.5.3	应力传递行为	167
5.6	纤维/微滴拉伸测试	173
5.6.1	试样制备	173
5.6.2	拉伸测试	175
5.6.3	应力传递行为	177
5.7	纤维/裂纹交互微力学	182
5.7.1	试样制备	182
5.7.2	完整粘接纤维	183
5.7.3	搭桥纤维	188
5.7.4	断裂纤维	194
5.7.5	摩擦滑移	200
5.8	纤维复合材料界面设计	206
5.9	小结	207
	参考文献	208
第 6 章	展望	211
6.1	石墨烯与碳纳米管	211
6.2	纤维与复合材料织物	212
6.3	半导体微器件与薄膜材料	213
6.4	微拉曼光谱学实验	213
	参考文献	215
附录 A	Origin 8.1 软件批处理多峰型拉曼谱线数据流程	217
附录 B	WiRE 3.2 软件批处理单峰型拉曼谱线数据流程	223
附录 C	单峰型拉曼谱线数据批处理的 Matlab 程序	232
	索引	236
	彩图	

绪 论

在涵盖信息、微机电与材料等学科领域的基础科学问题中,大量涉及微尺度和多场耦合条件下材料或结构的力学性能及可靠性问题。例如,随着信息产业与微电子机械系统(MEMS)和数字化制造技术的发展,微器件的尺寸越来越小、能耗越来越低、集成度越来越高以及功能越来越强,由此也带来了一系列与工作可靠性密切相关的力学问题。面对着微器件或微结构中的可靠性问题,研究其在多场环境作用下的微尺度力学行为已经成为人们关注的新问题。

在材料科学领域,大量的低维材料越来越广泛地应用到日常生活中,例如,碳纳米管、石墨烯、多孔硅、纤维等,这些低维材料表现出独特的力学性能以及与宏观迥异的表、界面物理现象。低维材料的微观结构自身物理力学特性对材料的宏观力学行为有着复杂的影响,并且微纳米尺度下与面积相关的表面力、毛细力、黏着力和摩擦力等非经典力的作用制约了微尺度体系的力学行为。迄今人们对微结构性能与多尺度关联以及非经典力的影响规律等问题还认识不足。

无论是 MEMS 领域中的微器件工作可靠性问题还是低维材料的力学性能都与材料物性、结构特征、几何尺寸等密切相关,并受到制造工艺中的物理、化学反应、相变缺陷、位错和杂质扩散等作用,以及力、热等载荷的反复叠加等诸多因素影响,上述这些问题构成了多尺度、多场作用的复杂系统。在微器件微结构和低维材料力学行为研究中,无法单一依靠理论建模或数值模拟的手段解决问题,需要从实验角度入手,准确测量其力学响应,发现新现象新问题,这其中实验力学承担着重要的基础研究与测量工具的作用。

0.1 力学实验的新问题

在微尺度力学问题研究中,实验力学面临着诸多新问题。

问题之一是需要发展新的微/纳尺度力学实验精细测试技术。由于测试对象微小,结构变形、异相材料界面、尺寸效应与表面效应等因素直接关联着结构整体性能与工作可靠性,已有的宏观尺度的力学测量技术,如电测技术等大多已经难以达到微尺度下高空间分辨要求。迄今为止,微结构变形演化规律仍然是人们关注的前沿问题,有必要发展对微尺度力学场进行实时精细测量的实验手段。

问题之二是目前对残余应力的测量技术不能满足需求,无论是低维材料制造还是 MEMS 加工,其中的沉积、生长、改性、腐蚀、老化等工艺过程都不可避免

地会引入残余应力,包括材料的热失配应力和由材料成分、缺陷等因素引起的本征应力。残余应力的存在会极大影响微结构与器件的力学行为,如何实现对工艺过程中的工艺残余应力特别是本征应力的无损检测 and 在线测量,一直是近年来微电子、材料与力学领域尚未解决的瓶颈问题。

问题之三是缺少多场条件下的微结构力学测量方法,信息工程领域与微机电系统中的微结构常常会处在多场的工作环境中,如受电场、磁场、温度场和湿度场等作用,还可能会有化学、电化学反应;其结构微小但比表面积大,对环境场的影响十分敏感,微结构在多场作用下的物理与力学性能更为复杂。如何实现多场条件下的微结构力学性能测量表征是实验力学中的难点问题,也是当今微器件与微纳米结构应用中的热点问题。

本书介绍的拉曼光谱力学测量技术与上述问题研究密切相关,该技术利用光子与分子发生非弹性碰撞获得散射光谱,从原子和分子层次反映材料的特征信息,可用于观测微观结构形态以及物理、化学反应过程,辨别材料成分和类别。特别是近年来发展起来的碳纳米管和石墨烯等纳米材料以及 MEMS 领域中的硅类材料等均属于拉曼活性材料,其谱线频移与应力/应变相关,包含了微结构与微器件的力学信息,作者相信在未来的微尺度实验力学新问题研究中该技术具有独特的发展潜力。

0.2 微尺度实验力学发展趋势

微尺度实验力学是通过实验方法测量微/纳米层次的物理和力学参量及其演化规律,分析微/纳米尺度下物质或结构的力学行为,建立宏、微观力学行为的多尺度关联。近几十年来,国内外实验力学界发展了许多新的微尺度测量技术。除了将加载设备微型化的典型 MEMS 测量机构外,微尺度力学无损测量技术主要是基于两种思路发展起来的,一种是将光力学实验技术与显微光学和微机械仪器结合,最具有代表性的例子就是借助各种探针或光学电镜,包括扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM)、透射电子显微镜 (TEM) 和扫描隧道电子显微镜 (STM) 等,发展起来的电镜云纹法和纳米云纹法,以及数字散斑/图像相关方法 (DIC) 和粒子图像测速技术 (PIV)、基于微加载装置之上的双视场电子散斑干涉技术、基于离子束蚀刻之上的聚焦离子束云纹法 (FIB) 等。另一种是基于力学原理,借助物理、光学和材料等领域测试新仪器发展起来的微尺度力学测试方法或技术,微拉曼光谱力学测量方法就属于这一种,还包括基于布拉格原理的 X 射线衍射方法 (XRD),借助于扫描探针显微镜 (SPM) 的纳米压痕法和摩擦力探针显微技术 (TPM)、基于电子反向散射衍射图样 (EBSD) 的定向成像显微技术 (OIM)、激光多普勒振动技术 (LDV)、同步辐射 CT 技术、光热及红外辐射法和中子衍射方法等,表 0.1 中总

结了几种典型的微尺度实验力学测试技术的基本原理。目前,现代先进仪器具有足够的空间分辨率进行微/纳米尺度结构成像,对于有序结构的材料,TEM 纳米云纹法和 X 射线衍射方法是评价微区应变场的有力工具。

表 0.1 几种典型的微尺度力学实验技术的测量原理

实验技术	测量原理
SEM 扫描云纹法	由 SEM 系统中的显示器扫描线(参考栅)与试件栅经几何干涉而成
STM 云纹法	由放大原子晶格结构(试件栅)和 STM 系统的探针经扫描(参考栅)干涉而成
AFM 云纹法	由 AFM 系统的探针经扫描(参考栅)与试件栅干涉而成
TEM 纳米云纹法	由 TEM 系统中显示器扫描线(参考栅)与高分辨率晶体栅(试件栅)干涉而成
离子束云纹法	由试件栅和聚焦镱离子离子束扫描线(参考栅)干涉而成
数字图像相关法	变形前后的数字图像经相关函数择优计算出目标点的位移
X 射线衍射技术	基于布拉格原理(不同晶面的反射光发生干涉)测量弹性应变从而求得应力值
微拉曼光谱技术	利用光子与分子之间发生非弹性碰撞获得散射光谱,从中反映分子或物质的微观结构变形

微尺度力学实验技术的测试对象主要集中在 MEMS 微器件、薄膜、涂层、复合材料、生物材料、晶体材料、碳纳米管等大量微电子和纳米材料领域。它所研究的尺度大多在细观范围,少数在纳观尺度上,见表 0.2。研究内容主要包括该尺度上的物理与力学性能(弹性模量、硬度、流速、晶向等)、应力/应变场、裂纹和损伤等。

表 0.2 部分微尺度力学实验技术的测量范围

实验技术	测量范围或精度	应用举例
SEM 扫描云纹法	几十微米到几十毫米	微电子封装中的球形焊点(BGA)变形场
STM 和 AFM 云纹法	几十纳米到 120 微米	新解理高定向裂解石墨(HOPG)和云母变形场
TEM 纳米云纹法	几百纳米	单晶硅裂尖、碳纳米管变形场
离子束云纹法	几百纳米	多晶硅悬臂梁变形场
数字图像相关法	微米	铜膜和高分子薄膜变形场
X 射线衍射技术	几到十几微米	硅基 Cu 薄膜热应力
微拉曼光谱技术	1 μm (空间分辨率)	MEMS 微桥残余应力、碳纤维、碳纳米管
纳米压痕技术	约米	表面硬度、弹性模量
摩擦力探针显微技术	约米	表面形貌、摩擦、弹性模量和硬度
定向成像显微技术	微米精度	铝晶间裂纹变形场
激光多普勒振动技术	微米精度、动态测试	MEMS 加速度计弯头的机械共振、金刚石薄膜弹性模量

拉曼光谱力学实验能够给出测点范围内材料纳观晶体结构变形的统计信息,具有快速、无损、分辨率高、便于应用等特点,因此近年来发展迅速。拉曼光谱力学实验一般需要针对特定材料晶格体系建立对应的拉曼应力测量理论,该方法的空