

## 第3篇 电子材料

主 编 朱履冰

执 笔 朱履冰

张之圣

朱宝安

韩立民

朱秀文

主 审 宋秉治

# 目 录

## 第1章 导电材料

1 基本特点及分类	3-1
1.1 导电材料分类	3-1
1.2 导电材料特点	3-2
2 性能参数	3-3
2.1 导电材料一般性能参数	3-3
2.2 常用金属材料的性能及参数	3-3
2.3 无机非金属导电材料的性能及参数	3-21
2.4 有机导电材料的性能及参数	3-22
2.5 快离子导体材料的性能及参数	3-24
3 应用	3-32
3.1 导体材料的应用	3-32
3.2 电阻材料的应用	3-45
3.3 特殊金属材料的应用	3-54
3.4 快离子导体材料的应用	3-54
4 测试	3-57
4.1 物理性能测试	3-57
4.2 化学分析	3-61
4.3 仪器分析	3-63

## 第2章 半导体材料

1 基本特点及分类	3-74
1.1 外界因素对电阻率的影响	3-74
1.2 能带特点	3-74
1.3 导电类型	3-74
1.4 分类	3-75
2 性能参数	3-75
2.1 元素半导体	3-75
2.2 化合物半导体	3-76
2.3 氧化物半导体	3-77
2.4 固溶体半导体	3-77
2.5 铁电半导体	3-77
2.6 有机半导体	3-77
3 应用	3-78
4 测试	3-79
4.1 导电类型的测量	3-79

4.2 电阻率的测量	3-80
4.3 晶向的测定	3-80
4.4 位错的检测	3-81
4.5 杂质分布的测量	3-81
4.6 非平衡少数载流子寿命的测量	3-82
4.7 霍尔测量	3-82

## 第3章 绝缘材料

1 基本特点及分类	3-83
1.1 定义	3-83
1.2 基本特点及术语	3-83
1.3 分类	3-85
2 性能参数	3-85
2.1 气体绝缘材料	3-85
2.2 液体电介质	3-86
2.3 固体绝缘材料	3-87
3 应用	3-90
4 测试	3-91
4.1 绝缘电阻的测试	3-91
4.2 损耗角正切 $\tan \delta$ 的测试	3-91
4.3 击穿强度的测试	3-91

## 第4章 磁性材料

1 基本特点及分类	3-93
1.1 基本物理量	3-93
1.2 磁化曲线	3-93
1.3 磁滞回线	3-93
1.4 磁致伸缩	3-94
1.5 自发磁化与磁畴	3-94
1.6 退磁场与退磁能	3-94
1.7 分类	3-94
2 性能参数	3-95
2.1 硬磁材料	3-95
2.2 软磁材料	3-95
2.3 特殊磁性材料	3-95
3 应用	3-98
4 测试	3-98
4.1 静态磁性能的测试	3-98
4.2 软磁材料动态磁性能的测试	3-101

**第5章 功能电子材料**

1 基本特点及分类	3-102
1·1 敏感功能材料	3-102
1·2 光功能材料	3-102
1·3 超导材料	3-106
2 应用	3-108
3 测试	3-108
3·1 霍尔器件的乘积灵敏度 $S_H$	3-108
3·2 超导材料参数的测试	3-109
3·3 热敏材料电阻—温度特性的测量	3-109
3·4 CdS光敏电阻材料的灵敏度与温 度特性	3-109
3·5 PTC热敏电阻材料的电阻—温度 特性的测量	3-110

**第6章 复合材料**

1 基本特点及分类	3-111
1·1 基本特点	3-111
1·2 复合材料的常用术语	3-111
1·3 复合材料的分类	3-111
2 性能参数	3-111
2·1 金属基复合材料	3-111
2·2 聚合物(树脂)基复合材料	3-114
2·3 陶瓷基复合材料	3-114
2·4 其他复合材料	3-114
3 应用	3-117
3·1 复合材料的设计与选用	3-117
3·2 碳纤维增强复合材料的应用	3-117
3·3 复合金属导体的应用	3-117
3·4 常用复合材料的应用	3-117
3·5 民用复合材料	3-117
4 测试	3-119
4·1 以研制为主要目的的复合材料 性能测试	3-119
4·2 以应用为目的的复合材料性能 测试	3-119
4·3 无损检验	3-120

**第7章 薄膜材料**

1 基本特点及分类	3-121
-----------	-------

2 性能参数	3-121
2·1 导电薄膜	3-121
2·2 介质薄膜	3-121
2·3 半导体薄膜	3-123
2·4 其他薄膜	3-123
3 应用	3-126
3·1 导电薄膜	3-126
3·2 介质薄膜	3-126
3·3 半导体薄膜	3-127
3·4 其他薄膜	3-128
4 制备技术	3-128
4·1 化学气相沉积(CVD)	3-128
4·2 真空蒸镀(VE)	3-128
4·3 离子镀(IP)	3-134
4·4 真空溅射(SP)	3-134
4·5 外延生长制膜技术	3-137
5 测试	3-141
5·1 薄膜表面状态的分析与测试	3-141
5·2 薄膜成分与组织结构的测试	3-141
5·3 薄膜厚度的测定与监控	3-141
5·4 薄膜硬度的测定	3-143
5·5 薄膜附着力的测定	3-144
5·6 薄膜内应力的测定	3-145
5·7 薄膜耐蚀性的测定	3-145
5·8 薄膜钎焊性能的测定	3-145
第8章 辅助材料	
1 粘结剂	3-147
1·1 胶粘剂	3-147
1·2 导电涂料及导电胶粘剂	3-147
1·3 FS-203粘合剂	3-147
2 光刻胶	3-148
3 超纯制剂	3-149
3·1 超纯气体	3-149
3·2 超纯水	3-149
3·3 超纯化学试剂	3-150
4 超细引线材料	3-151
5 包封涂料	3-152
参考文献	3-153

当今的社会已进入高度信息化的时代，其特点是以电子技术为先导，而电子材料的研究开发是电子工业发展的基础，在社会发展中起着举足轻重的作用。

电子材料，是指电子信息工业所使用的、能满足电子信息工业专门要求的一大类材料。电子材料的种类繁多：从形态看，有固体、液体、气体材料；从晶态看，有多晶、单晶、非晶材料；从成分看，有金属、非金属、单质、化合物，而化合物又有无机、有机化合物等等。本篇试图从材料的特性、应用以及目前工作中惯用的一些概念出发，把电子材料分为导电材料、半导体材料、绝缘材料、磁性材料、功能电子材料、复合材料、薄膜材料、辅助材料。

电子材料与电子工业的关系是一种相互促进的关系，材料科学的发展为新型电子设备、新功能新效应的诞生与开发提供了前提；而电子工业的发展又促进了高纯度、高效能电子材料的研制与开发。

目前，电子材料具有更新快、增值高、生产的国际化等特点，并且要求质量高，性能指标精度高，因此，电子材料的研制与开发已经成为各行各业共同关注的内容，是与高科技发展息息相关的重要课题。

本篇各章将按照基本特点及分类、性能参数、应用、测试四大部分作最基本的阐述，限于篇幅，产品难以概列无遗，仅就目前较为通用的及新开发基本定型的电子用材料加以扼要介绍。

## 第1章 导 材 料

### 1 基本特点及分类

导电材料是指在常温常压下具有一定导电能力的材料。导电材料的导电能力一般以“导电率”标志，符号为“ $\sigma$ ”。根据我国1990年颁布的“法定计量单位”规定，电导率量纲为“西(门子)·米<sup>-1</sup>”，量纲符号为(S·m<sup>-1</sup>)。对于金属材料，其电导率将根据国际电工委员会规定，以“百分电导率”表示。

导电材料是电子工业的基本材料，其中以金属材料电导率最高，是应用最为广泛的导电材料；近年来开发的有机高分子导电材料逐渐展现其特殊导电功能，正在推广应用中；另一种新型导电材料是快离子导体。其他导电材料也正在开发中。

#### 1.1 导电材料分类

##### 1.1.1 导电材料分类方法

导电材料分类方法很多，常用的分类方法见表3·1·1。一般多根据需要，选用不同的分类方法。本章在介绍导电材料性能时，选用了表中第一、三种方法，在介绍导电材料应用时，选用表中第四种方法。

##### 1.1.2 金属材料分类

由于金属材料是导电材料中的重要部分，在本章中将作为重点内容加以介绍。金属材料为无机材

表3·1·1 导电材料分类

分类方法	类别
按物质聚集态	气体导电材料 液体导电材料 固体导电材料
按化学类别	有机导电材料 无机导电材料
按元素类别	非金属导电材料 金属导电材料
按导电能力	导体材料(属高导电材料) 电阻材料(属低导电材料)
按导电机理	电力导电型材料(即第一类导电材料) 离子导电型材料(即第二类导电材料)

料，在常温下一般多为固体，也有液态的，如汞等。金属材料的导电机理为电子型导电。按其导电能力分为高导电及低导电材料两种。

金属材料一般按冶金标准分为黑色金属及有色金属两大类。黑色金属主要包括铁及其合金，锰、铬及其合金等，在电子工业中多作为结构材料使用，本章不予介绍。有色金属作为重要的导电材料，将着重列举，但限于篇幅，只介绍常用的几种。

金属材料的分类（主要介绍有色金属的分类）定，金属材料的电导率以“百分电导率”表示，即用“%IACS”(International Annealed Copper Standard) 表示。这是指以标准退火工业纯铜在20℃的电导率为基准，用100%IACS表示，则其他金属的电导率将以此为标准，所得到的相对百分值即为百分电导率。

表3·1-2 有色金属主要类别

类 别	主 要 品 种
重 金 属	铜、镍、铅、锌、钴、锡、锑、铋等密度大于4.5g/cm <sup>3</sup> 的金属及其合金
轻 金 属	铝、镁、钠、钾、钙、锶、钡等密度小于4.5g/cm <sup>3</sup> 的金属及其合金
贵 金 属	金、银、铂、钯族元素、铱、锇、钌、铑及其合金等
稀有金属	轻质 钪、锂、铷、铯、铍及其合金等
	高熔点 钨、钼、铌、钽、铪、钒、铼及其合金等
	难分离 锇、锇、铑、钽及其合金等
	稀土类 镧、钇、镧系元素等17种金属及其合金
	放射类 钚、镅、锔、钍、铀、钫、锝、钚等
半 金 属	硅、硒、碲、砷、硼等

## 1·2 导电材料特点

导电材料特点，一般通过其电性能参数表示。

### 1·2·1 导电材料电性能参数定义式

导电材料电性能参数定义式见表3·1-3。

### 1·2·2 导电材料电参数确定方法

#### 1. 电导率确定方法

##### 1) 金属材料电导率 根据国际电工委员会规

表3·1-3 导电材料基本电参数定义式

项目	电阻率	电导率	电阻温度系数	接触电势差
符号	$\rho$ ( $\Omega \cdot m$ )	$\sigma$ ( $S \cdot m^{-1}$ )	$TCR$ 或 $\alpha_t$ ( $^{\circ}C^{-1}$ )	$U_{AB}$ ( $\mu V$ )
表达式	$\rho = R \frac{A}{L}$ $\rho_s = R_s d$ $\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{RA}$		$\alpha_t = \frac{1}{R} \frac{dR}{dt} = \frac{R_t - R_0}{R_0(t - t_0)}$ 半导体: $\alpha_t = -bT^{-2}$	$U_{AB} = U_B - U_A + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_{0B}}{n_{0A}}$
式中符号	$A$ —导体截面积( $mm^2$ ) $L$ —导体长度( $m$ ) $R$ —导体电阻值( $\Omega$ ) $R_s$ —膜电阻(或方阻)( $\Omega \cdot \square^{-1}$ ) $d$ —薄膜厚度( $\mu m$ ) $\rho_s$ —膜电阻率	$R_t$ —终温 $t$ 时的电阻值( $\Omega$ ) $R_0$ —初温 $t_0$ 时的电阻值( $\Omega$ ) $t$ —终温( $^{\circ}C$ ) $t_0$ —初温( $^{\circ}C$ ) $T$ —绝对温度( $K$ ) $b$ —半导体激活能常数	$U_A$ —金属 $A$ 之电势( $\mu V$ ) $U_B$ —金属 $B$ 之电势( $\mu V$ ) $k$ —玻耳兹曼常数 $e$ —电子电荷 $n_{0A}$ —金属 $A$ 中电子密度 $n_{0B}$ —金属 $B$ 中电子密度	
含 意				

## (2) 重量法 电导率确定式

$$\sigma = \frac{Cg}{R_t M} \times 100 \text{ (S} \cdot \text{m}^{-1})$$

式中  $C$  为计算常数;  $A$  为导体平均截面积( $\text{mm}^2$ );  $g$  为导体密度 ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ );  $a_0$  为室温电阻温度系数 ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )。其他同本节之 2)。

## 2. 电阻率确定方法

## (1) 平均截面法 电阻率确定式

$$\rho = \frac{A}{L} R_t [1 + a_0(t_0 - t)] \times 100 \text{ (\Omega} \cdot \text{m})$$

## (2) 重量法 电阻率确定式

$$\rho = \frac{R_t}{LL_0g} [1 + a_0(t_0 - t)] \times 100 \text{ (\Omega} \cdot \text{m})$$

式中  $L_0$  为导体总长度 (m); 其他同前。

## 2 性能参数

导电材料性能, 除电性能外, 还包括力学、热学、化学等性能。这些性能, 与材料晶格的结构有密切的关系, 在材料的使用选择中有重要意义。

## 2.1 导电材料一般性能参数

导电材料结构参数见表 3·1·4。其基本性能参数见表 3·1·5。

## 2.2 常用金属材料的性能及参数

## 2.2.1 铜及其合金

除银以外, 铜是金属中电导率最高的导电材料, 应用广泛。铜合金在电导率变化不大的情况下, 改善了纯铜的性能, 因此应用更为广泛。

## 1. 纯铜主要成分和用途 纯铜又称为“紫

表 3·1·4 常用金属材料结构参数

名称	符号	序号	原子量	原子外层 电子组态	晶格结构 类型①	晶格常数 $a$ (hcp 包括 $c$ ) (Å) ②	最近原子 间距 (Å)	原子半径 (Å)	原胞中 原子数	配位数
铍	Be	4	9.01218	$2s^2$	hcp	2.28 ( $c = 3.59$ )	2.225	1.13	2	6
钠	Na	11	22.98911	$3s^1$	bcc	4.225	3.715	1.92	2	8
镁	Mg	12	24.305	$3s^2$	hcp	3.21 ( $c = 5.21$ )	3.196	1.60	2	6
铝	Al	13	26.98154	$3s^2 3p^1$	fcc	4.05	2.862	1.43	4	12
硅	Si	14	28.0855	$3s^2 3p^2$	dia	5.4282	2.351	1.34	8	4
钛	Ti	22	47.90	$3d^2 4s^2$	hcp	2.95 ( $c = 4.68$ )	2.89	1.47	2	6
钒	V	23	50.9414	$3d^3 4s^2$	bcc	3.03	2.632	1.36	2	8
铬	Cr	24	51.996	$3d^5 4s^1$	bcc	2.88	2.498	1.28	2	8
锰	Mn	25	54.9380	$3d^5 4s^2$	复杂立方	8.91	2.24	1.36	58	—
铁	Fe	26	55.847	$3d^6 4s^2$	bcc	2.87	2.481	1.27	2	8
钴	Co	27	58.9332	$3d^7 4s^2$	hcp	2.51 ( $c = 4.07$ )	2.51	1.25	2	6
镍	Ni	28	58.71	$3d^8 4s^2$	fcc	3.52	2.49	1.25	4	12
铜	Cu	29	63.546	$3d^{10} 4s^1$	fcc	3.61	2.556	1.28	4	12
锌	Zn	30	65.38	$3d^{10} 4s^2$	hcp	2.66 ( $c = 4.95$ )	2.664	1.37	2	6
镓	Ge	32	72.59	$4s^2 4p^2$	dia	5.858				
铟	Zr	40	91.22	$4d^2 5s^2$	hcp	3.23 ( $c = 5.133$ )	3.17	1.60	2	6
铌	Nb	41	92.8064	$4d^4 5s^1$	bcc	3.30	2.86	1.47	2	8
钼	Mo	42	95.94	$4d^5 5s^1$	bcc	3.15	2.73	1.40	2	8
钌	Ru	44	101.07	$4d^7 5s^1$	hcp	2.70 ( $c = 4.28$ )	2.649	1.34	2	6
铑	Rh	45	102.9055	$4d^8 5s^1$	简单立方	2.80	2.689	1.34	48	—
钯	Pd	46	106.4	$4d^9 5s^1$	fcc	3.89	2.75	1.37	4	12
银	Ag	47	107.868	$4d^{10} 5s^1$	fcc	4.09	2.888	1.44	4	12
锢	Cd	48	112.40	$4d^{10} 5s^2$	hcp	2.98 ( $c = 5.62$ )	2.98	1.52	2	6
锢	In	49	114.82	$5s^2 5p^1$	面心正方	4.954 ( $c = 4.95$ )	4.591	3.23	4	4.8
锢	Sn	50	118.89	$5s^2 5p^2$	dia	5.658	2.81	1.58	8	4
锢	Sb	51	121.75	$5s^2 5p^3$	斜方	4.5064	2.903	1.61	—	—
锢	Ba	56	137.33	$5p^6 6s^2$	bcc	5.03	4.35	2.24	2	8
钽	Ta	73	180.9479	$5d^3 6s^2$	bcc	3.30	2.860	1.47	2	8
钨	W	74	183.85	$5d^4 6s^2$	bcc	3.16	2.979	1.52	2	8
锇	Os	76	190.2	$5d^6 6s^2$	hcp	2.73 ( $c = 4.319$ )	2.675	1.35	2	6
铱	Ir	77	192.22	$5d^9$	fcc	3.84	2.714	1.38	4	12
铂	Pt	78	195.09	$5d^9 6s^1$	fcc	3.92	2.775	1.39	4	12
金	Au	79	196.9665	$5d^{10} 6s^1$	fcc	4.08	2.884	1.44	4	12
铑	Tl	81	204.37	$6s^2 6p^1$	hcp	3.46 ( $c = 5.53$ )	3.407	1.71	2	6
铂	Pb	82	207.2	$6s^2 6p^2$	fcc	4.95	3.499	1.75	4	12
铑	Bi	83	208.9804	$6s^2 6p^3$	斜方	4.786	3.11	1.82	2	3.3

① hcp—六角晶系, bcc—体心立方, fcc—面心立方, dia—金刚石结构

②  $1\text{ Å} = 0.1\text{ nm} = 10^{-10}\text{ m}$

表3·1·5 常用金属基本性能参数

名称	符号	密度 (kg/m <sup>3</sup> ) ×10 <sup>3</sup>	熔点 (°C)	电导率 (%IACS)	热导率 (W/m·K)	电阻率 (×10 <sup>-8</sup> Ω ·m)	电阻温度 系数 (×10 <sup>-3</sup> °C <sup>-1</sup> )	热膨胀系数 (×10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> )	弹性模量 (10 <sup>-4</sup> MPa)	抗拉强度 (MPa)	热电势 (mV)
铍	Be	1.86	1289	33	146.5	6.6	6.7	11.5	28~31	137.3	-7.25
钠	Na	0.97	97.8	37.4	134	4.6	5.40	71	—	~0	-0.21
镁	Mg	1.74	650	34	167.42	4.47	4.12	25.7	4.48	196	—
铝	Al	2.69	660	61	222	2.66	3.90	23.03	6.8~7	78	+0.38
硅	Si	2.33	1414	—	83.74	10	0.8~1.8	2.8~7.2	11.28	脆性	—
钛	Ti	4.51	1672	3	15.17	47.5	3.97	9.0	7.72	294	—
钒	V	6.1	1929	6	30.98	26	2.8	8.3	11.8~ 14.4	215	—
铬	Cr	7.19	1855	12	67.99	12.9	2.5	6.2	25.4	279	—
锰	Mn	7.43	1245	32	79.6	4.4	1.7	23.0	19.77	脆性	—
铁	Fe	7.86	1538	16	75.36	9.7	5.0	11.7	19.6~21	323	+1.91
钴	Co	8.9	1495	26	70.07	5.7	6.5	12.5	20.90	245	-1.99
镍	Ni	8.85	1455	24.9	87.92	7.16	6.0	12.8	19.61	393	-1.43
铜	Cu	8.94	1083	100	386.4	1.72	3.93	16.6	11.77	196	+0.75
锌	Zn	7.14	419.4	28.2	112.6	5.75	3.7	33.0	7.85	147	+0.77
钼	Mo	10.2	2623	30.3	144.5	5.17	4.71	5.1	31.4	882	+0.31
银	Ag	10.5	960.5	106	418.7	1.62	3.8	18.9	7.85	147	+0.75
镉	Cd	8.65	321	22.9	92.11	7.51	3.8	29.8	5.5	64.7	+0.92
锡	Sn	7.35	232	15.1	64.48	11.5	4.2	20.0	5.39	24.5	+0.45
锑	Sb	6.69	630.5	4	15.95	39	5.11	11.4	7.75	脆性	—
钽	Ta	16.60	3027	9	8.64	14.0	3.5	7.0	18.6	882.6	—
钨	W	19.3	3387	31.4	159.9	5.1	4.5	4.3	32.5	1079	+0.70
铂	Pt	21.45	1755	16.4	71.18	10.5	3.0	8.9	14.71	147	—
金	Au	19.3	1063	71.6	296.4	2.07	3.4	14.2	7.85	98	+0.70
汞	Hg	13.55	-38.9	1.9	8.37	95.8	0.89	—	—	—	—
铅	Pb	11.37	327.5	7.9	35.09	18.8	3.0	29.1	1.8	3.5	+0.44
铋	Bi	9.84	271	1.4	7.95	106	4.0	13.3	31.8	7.0	-7.25
钯	Pd	12.0	1552	17	0.17	9.1	3.8	11.7	1.57~ 1.79	—	—
铑	Rh	12.41	1960	30	0.36	6.02	4.6	8.5	41.18	—	+0.65
铱	Ir	22.54	2442	35	0.35	4.85	4.0	6.5	5.20	—	+0.65
锇	Os	22.5	3033	16	—	9.66	4.2	6.6	54.92	—	—

铜”，具有高导电导热性及优良的可焊可塑性，易于加工，并具有一定的机械强度。纯铜中不可避免地存在杂质元素，一般杂质的少量存在对铜的基本性能影响很小，但有些杂质元素在微量时也会对铜的性能产生各种不同的影响，如硼、锰、硒等杂质元素，含量小于0.005%时，在基本不影响铜电导率的情况下，可显著提高其机械强度及耐热性；砷将显著降低其电导率；铅、铋将显著降低其机械强

度等，只有氧是唯一不降低其电导率的元素，氧含量在0.003%以下的纯铜称为“无氧铜”，是特殊用途的纯铜材料。

各种纯铜主要特性及用途见表3·1-6。

2. 铜合金主要成分和用途 铜合金品种繁多，常用的有黄铜、青铜、白铜等。其成分、特性及主要用途见表3·1-7、表3·1-8、表3·1-9。

3. 常用铜合金基本性能参数 见表3·1-10。

表3·1-6 纯铜主要特性及用途

名称	牌号	主要成分 $Cu + Ag \geq %$	主要特性	主要用途
纯铜	T <sub>1</sub>	99.95	导电、导热性高，耐蚀性强，可焊性及可塑性好；硬度低，不宜在370℃以上加工使用；与其他金属接触时需钝化处理或镀锌	电线电缆导体、导电零件、各种电工零件，以及垫片、铆钉等
	T <sub>2</sub>	99.90		
	T <sub>3</sub>	99.70		
	T <sub>4</sub>	99.50		
无氧铜	TU <sub>1</sub>	99.97	导电、导热性高，耐蚀、耐寒性强，可焊性及可塑性好，TUP冷弯性	电真空器件、大功率管屏蔽及玻璃封接材料等，TUP还可用于焊接
	TU <sub>2</sub>	99.95		
	TUM <sub>a</sub>	99.60		
	TUP	99.50		

注：1. 本表摘自GB5231—85。

2. 代号均以汉语拼音字母表示，“T”为“纯铜”，“TU”为无氧铜，下标数字为品种序号，“TUM<sub>a</sub>”及“TUP”分别为含Mn及含P的无氧铜，其中Mn及P的含量分别为0.1~0.3及0.01~0.04。

表3·1-7 黄铜成分、特性及主要用途

名称	牌号	主添 加元 素	成分及含量(%)			主要用途	主要特性
			基元 Cu	其他元素	杂质 (≤)		
普通黄铜	H <sub>96</sub>	Zn	95~97	Fe≤0.10	0.2	导电零件及辅助件	质轻，色泽光亮，可塑性高于纯铜，在不影响电导率情况下各种电性能优于纯铜
	H <sub>70</sub>		68.5~71.5	Pb≤0.03 P≤0.01	0.3	导电零件及结构件	
	H <sub>62</sub>		60.5~63.5	Sb≤0.005	0.5	导电零件及结构件	
	H <sub>59</sub>		57~60	Bi≤0.002	1.0	电器、仪表、焊接材料	
铝黄铜	HAl60-1-1	Zn	58~61	A10.70~1.50 Fe0.70~1.60 As0.10~0.60	0.7	耐蚀性电器、仪表零件	耐蚀性优于纯铜，机械性能及加工性能好
	HAl59-8-2		57~60	A12.5~2.3 Ni2.0~3.0	0.9		
锰黄铜	H <sub>Mn58-2</sub>		57~60	Mn1.0~2.0 Fe≤1.0 Pb≤0.1 P≤0.01	1.2	电器仪表中耐蚀零件及船舶用导电零件	耐蚀性及机械性能优于纯铜

注：1. 本表摘自GB5232—85。

2. 代号均为汉语拼音字母，“H”为“黄铜”，下标符号为第二主添加元素，下标数字为基元Cu平均含量，其后为除Zn以外元素含量组。

3. “其他元素”栏中，只列入含量较大的元素。

表3-1-8 常用青铜的成分、特性及用途

名称	牌号	基元Cu以外成分(%)		杂质总量 (≤%)	主要特性	主要用途
		主要成分	其他成分			
船青铜	QA10-2	Al 8.0~10.0	Mn1.5~2.5, Zn≤1.0 Fe≤0.5, Sn, Si各≤0.1, Pb≤0.03 P≤0.01	1.7	导电性高, 力学性能及耐磨性、耐蚀性, 耐寒性好, 无铁磁性	导电性要求高的触片及电子用机械零件等
铍青铜	QB2	Be 1.80~2.1	Ni0.2~0.5, Pb≤0.005 Al, Fe, Si各≤0.15	0.5	导电导热性高, 强度高, 耐磨、耐蚀等综合性能好, 无铁磁性	电器、电子仪表零件及弹性零件等
铬青铜	QCr0.5	Cr 0.4~1	Fe≤0.1 Ni≤0.05	0.5	导电导热性高, 加工性能好, 耐磨耐蚀性好, 无铁磁性	电缆材料、导电零件、电器零部件等
铍青铜	QZr0.2	Zr 0.15~0.30	Ni≤0.2, Fe, Sn各≤0.05, Sb≤0.005, Pb, S各≤0.01	0.5	导电导热性高, 弹性高, 加工性能好, 耐热性好, 无铁磁性	高温电器开关、电热零件、弹性零件、电焊零件等
钛青铜	QTi5.5	Ti 3.5~4.0	微量可略	0.5	导电导热性高, 强度、硬度高, 耐磨、耐蚀性好, 无铁磁性	电器开关, 弹性零件等
铍青铜	QMn3	Mn 4.5~5.5	Zn≤0.4, Fe≤0.35 Si≤0.1, Pb≤0.03 P≤0.01, Sb≤0.002	0.9	耐磨、耐蚀性好	电子用耐磨零件
铍青铜	QCu1	Cd 0.8~1.3	微量可略	0.3	导电导热性高, 硬度高	电缆, 换向器, 电器及导电零件等

注：1.本表数据摘自GB5233—85。

2.代号为汉语拼音字母，“Q”为青铜，下标符号为第一主添加元素符号，后列数字组为基元铜以外元素平均含量组。

3.表中仅列最大值的为杂质含量，其余为主要成分。

表3.1-9 常用白铜的成分、特性及用途

名称	牌号	基元铜以外成分(%)			杂质总量 (≤%)	主要特性	主要用途
		Ni + Co	其他	Si			
普通白铜	B <sub>0.6</sub>	0.67~0.63	Fe, Pb, S各≤0.05	Si, C, P, Bi, As, Sb各≤0.002	1.0	含Ni可提高强度, 化学性能稳定, 耐蚀性好, 加工性能好, 具有较高热电性及电阻率	日0.6白铜及B <sub>10</sub> 白铜为电工仪表用材料, B <sub>5</sub> 白铜为一般结构材料
	B <sub>5</sub>	4.4~5.0	Fe≤0.20, O≤0.10, C≤0.03	Pb, S, P, As各≤0.01, Sb≤0.005	0.5		
	B <sub>10</sub>	18.0~20.0	Fe, Mn各≤0.5, Zn≤0.3	Si≤0.15, S, P, As各≤0.30	1.8		
锰白铜	B <sub>Mn3~12</sub>	2.0~3.5	Mn11.5~13.5, Fe0.20~0.35	Si0.1~0.3, Al0.2	0.5	含Mn可提高强度及耐蚀性, 电阻率高, 电阻系数小, 与铜的接触电势小	电工仪表零件及热电偶零件等
	B <sub>Mn48~65</sub>	42~44	Mn0.1~1.0, Fe≤0.15	Si, C各≤0.10, Mg≤0.05	0.9		
	BAl13-3	12.0~15.0	Al2.3~3.0		0.9	具有一定导电性, 耐蚀性及抗寒性好, 高弹性	电子工业用弹性零件及结构零件
铝白铜	BAl6-1.5	5.5~6.5	Al1.2~1.8		1.0		
	BZn15-26	13.5~16.5	Zn18~21, Fe≤0.5, Si≤0.15	Mg≤0.05, C≤0.03, Pb≤0.02	0.9	具有一定导电性, 耐蚀性好, 力学性能好, 质轻, 色泽白亮, 价格低廉	电子工业用结构零件
	BZn15-24-1.0	14.0~16.0	Zn19~22, Pb1.5~2.0, Mn≤0.5	Fe≤0.3, Si≤0.15	0.9		
铁白铜	BF <sub>0.10~1~1</sub>	9.0~11.0	Fe1.0~1.5, Mn0.5~1.0, Si≤0.15	Zn≤0.3, Pb≤0.02, S≤0.01	0.7	含P可提高耐蚀性, 可细化晶粒提高机械强度, 导电性较差	电子工业用防蚀零件及结构零件
	BP <sub>0.20~1~1</sub>	29.0~30.0	Fe0.5~1.0, Mn0.5~1.2, Si≤0.16	Zn≤0.03, Pb≤0.02, S≤0.01	0.7		

注：1.本表数据摘自GB5234—85。  
2.代号为双语拼音字母，“B”为白铜，下标符号为第二主基加元素符号，数字为除基元铜外成分平均含量数字组。

3.表中仅列最大值的为杂质含量，其余为主要成分。

表3·1-10 常用铜合金基本性能

牌号	熔点(°C)	密度( $\times 10^3 \text{ kg/m}^3$ )	电阻率( $\times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ )	电导率(%IACS)	热导率(W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	热胀系数( $\times 10^{-6}\text{°C}^{-1}$ )		伸长率(%)		硬度(HB)		热加工温度(°C)	海水腐蚀量(g·m <sup>-2</sup> )(24 h)	
						(20°C~30°C)	(20°C~30°C)	软态	硬态	软态	硬态			
H60	1056~1071	8.85	3.07	56	245.0	18.0	50	2	—	—	—	775~850	0.2	
H70	915~954	8.53	6.16	28	121.4	19.9	53	3	—	150	700	750~830	<0.01	
H66	910~939	8.50	6.4	27	117.2	20.6	55	3	—	150	650~850	0.61	—	
H62	899~905	8.43	6.4	27	108.9	20.6	49	3	56	164	640~780	0.35	—	
HFB50-1	886~901	8.50	6.5	27	104.7	21.0	43	—	75	149	650~750	—	—	
HSn70-1	889~938	8.53	6.9	25	91.3	19.7	59	1	45	48	142	700~750	0.55	—
HSn62-1	886~907	8.45	7.2	24	108.9	19.3	25	—	85	145	720~770	—	—	
HAl77-2	932~970	8.60	7.6	22.6	100.4	18.5	40	—	65	170	680~730	0.4	—	
HMsns-2	866~881	8.50	10.8	16	70.3	21.2	1.45	—	90	178	680~730	0.22	—	
HFe69-1-1	886~901	8.50	9.3	18.5	75.4	22.7	33	1	24	80	160	680~730	0.53	—
QSn4-9	1046	8.80	8.7	21.2	83.7	18.0	1.45	—	60	160	750	750~770	1.0	—
QSn6.5-0.1	996	8.65	12.8	13	54.4	17.2	1.45	—	110	160~200	750~850	0.25	—	
QA10-4	1037~1048	7.50	12.3	10.5	58.6	19.0	2.49	—	80~100	160~180	800~850	0.25	—	
QA10-2	1060	7.6	11	11	58.6	~19.0	1.7	—	20~30	9~12	125~140	160~200	0.25	—
QA10-3-1.0	1020~1046	7.5	18.9	9.1	58.6	20	20~30	—	—	—	760~800	—	—	—
QBz2	856~956	8.25	6.8	24	93.7	17.6	47	6.0	100	350	—	—	—	—
QZr0.2	996~1080	8.91	1.85	93	366.9	17.64	37	5.5	—	—	900	—	—	—
QCr0.8	1070~1075	8.90	3.7	≥60	167	17.64	13	7.5	50~70	130~150	950	—	—	—
QCd1	1030~1076	8.90	1.9	90	345	17.64	50	8	60	95~115	1000	—	—	—
BZn13-20	1081.5	8.70	24.6	7	25~35	16.6	3	7	70	160~175	—	—	—	—
BPez-1-1	1171~1237	8.94	42	4.6	29.4	16.6	37	17	60~70	100	—	—	—	—

表3-1-11 常用铝及其合金成分、特性及主要用途

名 称	牌 号	成 分 (%)		特 性	主 要 用 途
		基 元 Al	其 他		
工业 用 铝	L <sub>1</sub>	≥99.70	Fe, Si, 各≤0.16, Cu, ≤0.01 Fe, ≤0.25, Si≤0.20, Cu, ≤0.01	<0.29 <0.39	导电、导热性高, 质轻、塑性好, 易加工, 化学稳定性好, 可焊性好,
	L <sub>2</sub>	≥99.60	Fe, Si, 各≤0.30, Cu, ≤0.015	<0.49	强度低, 弹性低
	L <sub>3</sub>	≥99.50	Fe, Si, 各≤0.50, Cu, ≤0.05	<0.95	
	L <sub>4</sub>	≥99.30	Fe, ≤0.35, Si≤0.40, Cu, ≤0.35 Fe, ≤0.50, Si, ≤0.55, Cu, Mg, Mn, Zn各≤0.10	<0.63 <1.05	高导电、导热性, 耐蚀, 可焊, 强度低, 加工性差 不承受压力建电零件
	L <sub>5</sub>	≥98.80			
	L <sub>6</sub>		Mg, 2.0~2.8, Mn(或Cr), 0.15~0.4, Fe, Si, 各≤0.40, Ti, ≤0.15, Cu, ≤0.10 Mg, 4.8~5.5, Mn, 0.3~0.6, Fe, Si, 各≤0.50, Cu, ≤0.20, Ti, ≤0.15 Mg, 4.7~5.7, Mn, 0.20~0.6, Fe, Si, 各≤0.40, Cu, ≤0.20, Ti, ≤0.15 Mg, 4.8~5.5, Mn, 0.30~0.6, Fe, Si, 各≤0.50, Zn, ≤0.20, Ti(或V), 0.02~0.15, Cu, 0.10	<0.75 <0.10 <0.70 <0.10	退火料塑性高, 耐蚀, 可焊性好, 切削加工性差 LF <sub>2</sub> 疲劳强度高
防锈 铝	LF <sub>2</sub>				
	LF <sub>5</sub>	余量			
	LF <sub>6</sub>				
	LF <sub>11</sub>				
硬 铝	LF <sub>21</sub>		Mg, ≤0.05, Mn, 0.1~1.6, Fe, ≤0.7, Si, ≤0.60, Cu, ≤0.20, Zn, ≤0.10, Ti, ≤0.15	<0.10	同LF <sub>5</sub> 、LF <sub>10</sub> 、LF <sub>11</sub>
	LY <sub>1</sub>	余量	Cu, 2.2~3.0, Mg, 0.20~0.5, Ti, 0.05~0.15, Fe, Si, 各0.50, Zn, ≤0.10, Zr, 0.10~0.30等	<0.10	热塑性好, 点焊性好, 气焊性差, 100℃以下中温用结构铆钉等
合金 铝	LY <sub>11</sub>	余量	Cu, 3.8~4.8, Mg, 0.40~0.8, Mn, 0.40~0.8, Fe, Si及Fe+Ni各≤0.7, Zn≤0.30, Ti, ≤0.15, Ni, ≤0.10	<0.80	点焊性好, 耐蚀性差
	LY <sub>12</sub>	余量			中等强度使用
钎 铝	LQ <sub>1</sub>	余量	Cu+Zn, ≤0.15, Si, 6.8~8.2, Mn, Fe, 各≤0.50, Ti, ≤0.15, Ce, ≤0.10, Mg, ≤0.05	<0.10	钎焊材料
	LQ <sub>2</sub>	余量	Cu+Zn, ≤0.15, Si, 11.0~12.5, Mn, Fe, 各≤0.50, Ti, ≤0.15, Cu, ≤0.10, Mg, ≤0.05	<0.10	

注：1. 本表数据摘自GB3190—82。

2. 代号均为双语拼音字母，“L”为“铝”，“F”为“防锈”，“Y”为“硬质”，“Q”为“钎焊”，下标数字为产品序号。

3. 表中仅列最大值的为杂质含量，其余为主要成分。

**2·2·2 铝及其合金**

铝除导电、导热性好外，还具有质轻，耐蚀及熔点低，塑性强，易于加工等优点，其表面在大气中易生成氧化铝薄层，可防止进一步氧化。此外，其资源丰富，成本低廉，应用广泛，常代替铜材，但纯铝强度较低，多使用铝合金材料。

1. 铝及其合金成分及用途（见表3·1-11）

2. 铝合金基本性能参数（见表3·1-12）

**2·2·3 镍及其合金**

镍呈银白色，有光泽，熔点高，耐蚀性极强，即使在高温下也不易氧化，抗磁性也较强；力学性能较好，强度高，可塑性也较好；具有高电阻率及低电阻温度系数，是很好的电阻材料，常用来作为各种合金的添加元素，是铜合金的主要成分，构成重要的电阻合金。但其资源有限，价格较贵。

1. 镍及其合金成分及用途（见表3·1-13）

2. 电真空用镍及其合金成分与用途（见表3·1-14）

3. 镍及其合金基本性能参数（见表3·1-15）

**2·2·4 铅、锡、锌及铅合金**

这些材料耐蚀性强，在大气中易形成表面氧化

膜薄层，可防止进一步氧化。加工性能好，但机械强度较低。铅、锡质软，熔点低，可作焊料用，加入杂质可提高硬度，铅及其蒸气有剧毒；锌在酸、碱液中均不耐蚀。

1. 铅及其合金主要成分及用途（见表3·1-16、表3·1-17）

2. 锡主要成分及用途（见表3·1-18）

3. 锌主要成分及用途（见表3·1-19）

**2·2·5 钨、铼、钴、钽**

均属重金属，其特点及用途见表3·1-20。

**2·2·6 钨、钼及钨钼合金**

属稀有金属，具有一定的导电能力，电性能优于镍、铁等，熔点高，在高温下具有较好的力学性能，可作为特殊电子材料使用，又由于其蒸发率高，且有较稳定的热电子发射率，故多用于电真空器件中。

钨、钼具有相同的晶格结构及相近的晶格常数，可在任何组分配比下形成连续固溶体。钨钼合金具有优于单元素纯钨、钼的各种特性，如机械强度、加工性能等，并具有更高的电阻率，是重要的电阻、电热材料。

**表3·1-12 常用铝及其合金基本性能参数**

牌号	密度 ( $\times 10^3$ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	电导率 (%) (IACS)	电阻率 ( $\times 10^{-8}$ $\Omega \cdot \text{m}$ )	热导率 ( $\times 10 \text{W} \cdot \text{m}^{-1}$ $\cdot \text{K}^{-1}$ )	热胀系数 (线) ( $\times 10^{-6}$ $\text{C}^{-1}$ ) (20°C ~ 300°C)	正弹性模量 ( $\times 10^{-4}$ $\text{MPa}$ )	抗剪弹性模量 ( $\times 10^{-4}$ $\text{MPa}$ )	抗拉强度 ( $\times 10$ $\text{MPa}$ )	屈服点 ( $\times 10$ $\text{MPa}$ )	伸长率 (%)	硬度 (HB)
L4	2.71	59	2.92	22.71	25.9	7.06	2.65	8.82	2.94	30	25
L6	2.71	59	2.92	22.71	25.9	7.06	2.65	8.82	2.94	30	25
LF2	2.67	40	4.76	12.56	25.4	7.06	2.65	19.6	9.80	23	45
LF5	2.65	29	6.40	11.72	25.9	7.06	2.65	26.47	14.71	23	70
LF10	2.65	29	6.26	11.72	25.9	7.06	2.65	26.47	14.71	23	70
LF11	2.65	29	7.70	11.72	25.9	7.06	2.65	26.47	14.71	23	70
LF21	2.73	50	3.4	18.84	25.9	7.06	2.65	12.75	4.90	20	30
LY1	2.75	48	3.9	16.31	24.8	7.06	2.65	15.61	5.98	24	38
LY11	2.8	45	5.4	17.17	24.8	7.06	2.65	20.59	10.79	18	45
LY12	2.8	50	7.3	18.84	24.8	7.06	2.65	20.59	10.79	18	42

表3·1-13 镍及其合金主要成分及用途

品种	牌号	基元含量 Ni+Co (≤%)	其他成分含量(%)	杂质总量 (≤%)	主要用途
纯镍	N <sub>2</sub>	99.98	Cu, Si, Mn, C, Mg, S, P, As, Sn等 总合≤0.021, Fe≤0.07	0.02	电子设备零部件, 仪器仪表结构零件, 耐蚀材料及电真空零件等
	N <sub>4</sub>	99.90	Cu, Si, Mn, C, Mg, S, P, As, Sn等 总合≤0.075, Fe≤0.04	0.1	
	N <sub>6</sub>	99.50	Fe, Mg, Si, C各≤0.1, Cu≤0.06, Mn≤0.05, 其他≤0.026	0.5	
	N <sub>8</sub>	99.00	Fe≤0.3, Mn, C各≤0.2, Mg≤0.1 Cu, Si各≤0.15, 其他≤0.015	1.0	
阳极镍	NY <sub>1</sub>	99.70	Cu, Si, Mg, Fe各≤0.1 C≤0.02, S≤0.05	0.3	电镀材料
	NY <sub>2</sub>	99.40	Cu0.01~0.1, Si, Mg, Fe≤0.1 C≤0.02, S≤0.005	0.6	
	NY <sub>6</sub>	99.00	Cu≤0.15, Fe≤0.25, Si≤0.2 C, Mg各≤0.1, S≤0.005	1.0	
镍镁合金	NMg <sub>0.1</sub>	99.60	Mg0.07~0.15, Fe≤0.07, Cu, Mn, C各≤0.05, Si≤0.02, 其他≤ 0.026	0.4	电信器材, 仪器仪表零件等
镍铜合金	NCuMn <sub>40-2</sub>	余量	Cu38.0~42.0, Mn1.25~2.25 Fe≤1.0, Si≤0.15, C≤0.3	0.6	抗磁、耐蚀、耐高压的高强度零件, 电线电缆等
	NCuMnFe <sub>20-1.6-2.0</sub>	余量	Cu27.0~29.0, Mn1.2~1.8, Fe2~3, Si, Mn各≤1.0, 其他≤0.082	0.6	
镍铬合金	NCrSiMn <sub>10-0.8-0.2</sub>	Ni余量 Co0.3~1.2	Cr9~10, Si0.05~0.6, Mn0.01~0.2 Fe≤0.1, C≤0.05, S≤0.02, P≤0.002	—	电阻及热电偶材料等
镍钨合金	NWC <sub>4-1.7</sub>	余量	W3~4, Cu0.07~0.17, Fe≤0.03, Cu≤0.02, S, Al, C, Mg各0.01, 其他≤ 0.016	0.15	电子设备零部件及电真空器件等
	NWZ <sub>4-0.14</sub>	余量	W3~4, Zr0.08~0.14, Fe≤0.03 Cu, Ti, Si, Mn, Al, Mg, Zn各0.005, 其他0.01	0.12	
	NW <sub>4</sub>	余量	W3.5~4.5, Fe≤0.03, Cu≤0.02, Mg 0.1, Si, C各≤0.01, Mn≤0.05, 其他≤ 0.01	0.2	
镍硅合金	NSi <sub>0.10</sub>	99.40	Si≤0.25, Fe≤0.07, Cu, Mn, Mg各≤ 0.05, Zn≤0.007, S≤0.005, C≤0.1, 其他≤ 0.016	0.5	电信及仪器表零件
	NSi <sub>8</sub>	Ni余量 Co 0.05~0.6	Si2~3, Fe≤0.1, Mn0.05~0.7 C≤0.05, S≤0.02, P≤0.002	0.05~ 0.6	

注：1.本表数据摘自GB3235—85。

2.表中代号为汉语拼音字母，“N”代表“镍”，“Y”代表“阳极”。其他符号为合金中主添加元素化学符号，符号下标数字为主加元素成分以外元素含量平均值。

3.“其他成分含量”栏中，仅列最大值的为杂质，其余为主要成分。

表3·1-14 电真空用镍及其合金成分、用途

名称	牌号	主要成分(%)			杂质成分(%)		型材品种	主要用途
		Ni	Co	其他	元素	总量		
纯镍	N	99.5	—	—	Fe、Si、Mg、C等	0.506	丝、管、带	电子管阴极、阳极，栅极边杆、管针等
镍镁合金	NMgo.06	99.7	Mg: 0.04~0.07	Mg: 0.07~0.10	Fe、Si、Mn、Cu等	0.189	管、带	电子管阴极
	NMgo.08	99.7						
	NMgo.12	99.6						
镍硅合金	NSi0.17	99.5	Si: 0.15~0.20	Si: 0.20~0.25	Fe、Mg、Mn、Cu、C等	0.324	管、带	电子管阴极
	NSi0.22	99.4						
镍钨镁合金	NWMg4-0.035	余量	W: 3.5~4.5 Mg: 0.02~0.05	W: 3.5~4.5 Mg: 0.05~0.09	Fe、Si、Mn、Cu、C等	0.189	管、带、丝、棒	电子管阴极基金属，电子管阴极帽
	NWMg4-0.07							
	NWMg4-0.12							
镍钴合金	NCoo.40	余量	38~42	Si: 0.15~0.25	Fe、Mg、Mn、Cu、C等	—	—	—
镍镁硅合金	NMgSi0.05	99.7	—	Si: 0.04~0.07 Mg: 0.04~0.07	—	—	—	—

注：1. 本表数据摘自SJ1538—79。

2. 代号中含义同表3·1-13之表注。

表3·1-15 常用镍合金基本性能参数

牌号	密度	熔点	电阻率	电阻温度系数	热导率	热胀系数(线)	弹性模量	伸长率(%)		最大工作温度(°C)	硬度(HB)	
	( $\times 10^3$ kg · $10^{-3}$ )	(°C)	( $\times 10^{-8}$ Ω · m)	( $\times 10^{-4}$ °C⁻¹)	( $\times 10^{-4}$ m⁻¹ · K⁻¹)	( $\times 10^W$ W · m⁻¹)	( $\times 10^{-6}$ °C⁻¹)	( $\times 10^5$ MPa)	退火	冷轧	退火	冷轧
NSi0.2	8.9	1452	8.5	47.0	6.86	13.7	2.06	40	30	—	90	190
NMns	8.9	1440	14.0	42.0	5.32	13.4	2.06	35~50	2~4	500	140	—
NCr10	8.7	1435	67.0	4.9	—	12.8	—	35~50	2~5	1100	150~200	270~300
NCu 28-2 6-1 5	8.84	1300~1350	48.2	19	2.61	14	1.70	35~50	2~15	1100	110~140	140~220

1. 钨、钼的性能比较 其共同特性为蒸发率高，但钼高于钨，而电子逸出功钼低于钨；都能抗酸碱，在高温下可溶于融碱中，钼还可溶于无机酸；吸气率均较低，性能较稳定，但钼能吸收砷元素，并能与汞形成微量汞化物，钨无此性能，而再结晶温度钨高于钼，加工性能钼好而钨差；在大气中氧化温度，钨为400°C，而钼为200°C，在水蒸气中，钨为500°C，而钼为700°C；在高温下，钨易生

成氮化钨(WN<sub>2</sub>)，而钼易生成碳化钼(MoC)<sup>2+</sup>等。

## 2. 钨、钼主要成分及用途（见表3·1-21）

### 2·2·7 锆、钛及钛合金

属稀有金属，质轻，在常温下较稳定，加热至300°C以上时可大量吸收气体，常用于电真空装置中作为解吸剂材料。

钛的强度高于其他有色金属，其低温导电性能

表3·1-16 铅主要成分及用途 (GB469—83)

牌号	主要成分 (≥%)	杂质含量(≤%)										主要用途
		Pb	Ag	Cu	Sb	Sn	As	Bi	Fe	Zn	总和	
Pb <sub>1</sub>	99.994	0.0005	0.001	0.001	0.0005	0.003	0.001	0.0005	0.0005	0.006	0.006	导电合金粉
Pb <sub>2</sub>	99.9	0.002	0.01	0.05	0.01	0.03	0.01	0.002	0.002	0.1	耐蚀电气零件、防护材料及特	
Pb <sub>3</sub>	99.0	0.003	0.1	0.5	0.2	0.2	0.2	0.01	0.01	1.0	殊用途	

表3·1-17 铅锑合金主要成分及用途 (GB1470—88~GB1474—88)

牌号	主要成分 (%)		杂质含量(≤%)						主要用途
	Pb	Sb	As	Bi	Sn	Zn	Fe	总和	
PbSb <sub>0.5</sub>	余量	0.3~0.8	0.005	0.06	0.008	0.005	0.005	0.15	要求耐酸、耐蚀的电工材料及放射性防护材料等
PbSb <sub>2</sub>		1.5~2.5	0.010	0.06	0.008	0.005	0.005	0.20	
PbSb <sub>4</sub>		3.5~4.5	0.010	0.06	0.008	0.005	0.005	0.20	
PbSb <sub>6</sub>		5.5~6.5	0.015	0.08	0.01	0.01	0.01	0.30	
PbSb <sub>8</sub>		7.5~8.5	0.015	0.08	0.01	0.01	0.01	0.30	

表3·1-18 锡主要成分及用途 (GB728—85)

牌号	主要成分 (≥%)	杂质含量(≤%)							主要用途	
		Sn	As	Fe	Cu	Pb	Bi	Sb	S	
Sn <sub>1</sub>	99.90	0.015	0.007	0.01	0.05	0.015	0.015	0.001	0.10	电气零件及各种导电合金的基本材料
Sn <sub>2</sub>	99.75	0.02	0.01	0.03	0.08	0.05	0.05	0.01	0.25	
Sn <sub>3</sub>	99.56	0.02	0.02	0.03	0.30	0.05	0.05	0.01	0.44	
Sn <sub>4</sub>	99.00	0.01	0.05	0.10	0.66	0.06	0.15	0.02	1.00	

表3·1-19 锌冶炼产品主要成分及用途 (GB470—83)

牌号	Zn 含量 (≥%)	杂质含量(≤%)					主要用途
		Pb	Fe	Cd	Cu	其他总和	
Zn <sub>0</sub>	99.995	0.003	0.001	0.001	0.001	0.005	高级合金材料及特殊用途
Zn <sub>1</sub>	99.99	0.005	0.003	0.002	0.001	0.01	高级氧化锌原料及电镀用材料
Zn <sub>2</sub>	99.95	0.020	0.010	0.02	0.001	0.05	电池锌片，可代替黄铜使用
Zn <sub>3</sub>	99.90	0.050	0.020	0.02	0.002	0.1	合金材料
Zn <sub>4</sub>	99.50	0.30	0.030	0.07	0.002	0.5	锌粉原料

表3·1-20 钨、铼、钽、铌成分、特点及用途

牌号	主成分 (≥%)	杂质含量(≤%)								主要特点及用途	标准	
		Pb	Zn	Fe	Cu	As	S	其他	总合			
Cd	Cd-0	99.995	0.002	0.001	0.001	0.0005	0.002	—	Tl: 0.002, Sb, Sn: 各 0.0002	0.0050	耐蚀、质软、 熔点低、易延展， 为电镀、电池用 材料	GB914— 84
	Cd-1	99.99	0.004	0.002	0.002	0.001	0.002	—	Tl: 0.003, Sb, Sn: 各 0.002	0.010	为电镀、电池用	
	Cd-2	99.95	0.02	0.005	0.003	0.01	0.002	—	Tl: 0.003, Sb, Sn: 各 0.002	0.050	材料	
	Cd-3	99.90	0.05	0.02	0.004	0.02	0.002	—	Tl: 0.004, Sb, Sn: 各 0.002	0.100		
Sb	Sb <sub>1</sub>	99.85	—	—	0.02	0.01	0.05	0.04	—	0.15	耐磨、质硬、 熔点低，性能， 为电阻合金、电 池及焊接用材料	GB1599— 79
	Sb <sub>2</sub>	99.65	—	—	0.03	0.05	0.10	0.06	—	0.35		
	Sb <sub>3</sub>	99.50	—	—	0.05	0.08	0.15	0.08	—	0.50		
	Sb <sub>4</sub>	99.00	—	—	0.25	0.20	0.25	0.20	—	1.00		
Co	Co-1	99.98	0.0003	0.001	0.003	0.001	0.0005	0.003	Sb: 0.0003, C、Ni、Bi、Mn、Si... 等共 0.0159	0.02	耐蚀，抗磁， 为难熔高强度金 属，为精密合金 材料、焊接材料 及各种特殊电子 材料等	GB6517— 86
	Co-2	99.25	0.002	0.005	0.2	0.03	0.002	0.004	C、Ni、S、Mn、 Cd... 等共 0.405	0.75		
	Co-3	98.30	—	—	0.5	0.08	0.005	0.01	C、Ni、S、Mn... 等 共 0.71	1.70		
Bi	Bi-1	99.99	0.001	0.0005	0.001	0.001	共 0.0005		Ag: 0.004, Sb: 0.0005, Cl: 0.0015	0.01	质软，掺杂可 提高硬度；熔点 低，为低熔点合 金，用于电气安 全装置设备等	GB915— 84
	Bi-2	99.95	0.01	0.005	0.001	0.003	共 0.001		Ag: 0.02, Sb: 0.002, Cl: 0.005	0.05		

表3-1-21 锌、钛主要成分及用途

牌号	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	M <sub>o1</sub>	M <sub>o2</sub>
Fe	0.005	0.010	0.010	0.015
Ni	0.0025	0.004	0.005	0.005
Al	0.002	0.004	0.002	0.005
Mg	0.003	0.003	0.007	0.008
Ca	0.005	0.010	0.007	0.008
C	0.01	0.02	0.01	0.02
Si	0.006	0.012	0.006	0.006
N <sub>2</sub>	0.003	0.008	0.005	0.005
O <sub>2</sub>	0.005	0.010	0.01	0.02
其它	M <sub>o1</sub> 0.01	M <sub>o2</sub> 0.02	W <sub>1</sub> 0.3	W <sub>2</sub> 0.3

(续)

牌号	$W_1$	$W_2$	$M_{o1}$	$M_{o2}$
主要用途	灯丝材料及电触头材料等；精密仪器仪表中各种耐高温、耐蚀电气零件、弹性零件等；是优良的电真空蒸发材料	电子管阴极、阳极材料及高压整流零件；各种耐高温、耐蚀材料及真空蒸发材料等		

表3-1-22 钛及其合金主要成分(GB3620—83)

牌号	化学成分组	基元外主要成分(%)	杂质含量(≤%)					
			Fe	Si	C	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
TA <sub>1</sub>	Ti	—	0.15	0.10	0.05	0.03	0.015	0.15
TA <sub>4</sub>	Ti-3Al	A12.0~3.0	0.30	0.15	0.10	0.05	0.015	0.15
TA <sub>5</sub>	Ti-4Al-0.05B	A13.3~4.7, B0.005	0.30	0.15	0.10	0.05	0.015	0.15
TA <sub>6</sub>	Ti-5Al	A14.0~5.5	0.30	0.15	0.10	0.05	0.015	0.15
TB <sub>2</sub>	Ti-3Mo-5V-3Cr-3Al	A12.5~3.5, Cr7.5~8.5 V4.7~5.7	0.30	0.15	0.05	0.04	0.015	0.15
TC <sub>1</sub>	Ti-2Al-1.5Mn	A11.0~2.5, Mn0.7~2.0	0.30	0.15	0.10	0.05	0.015	0.15
TC <sub>3</sub>	Ti-5Al-4V	A14.5~6.0, V3.5~4.5	0.30	0.15	0.10	0.05	0.015	0.15
TC <sub>7</sub>	Ti-6Al-0.6Cr-0.4Fe-0.4Si -0.001B	A15.0~6.0, Cr0.4~0.9, B0.01 Si0.25~0.6, Fe0.25~0.8	—	—	0.10	0.05	0.025	0.30
TC <sub>9</sub>	Ti-6.5Al-3.5Mo-2.5 Sn-0.3Si	A15.8~6.8, Mo2.8~3.8 Sn1.8~2.8, Si0.2~0.6	0.40	—	0.10	0.05	0.015	0.15
TC <sub>12</sub>	Ti-6Al-6V-0.5Cu-0.5Fe	A15.5~6.5, V5.5~6.5 Cu0.35~1.0, Fe0.35~1.0	—	0.15	0.10	0.04	0.015	0.20

表3-1-23 钛、锆耐蚀性及吸气性

材料名称	耐蚀性								吸气性								
	盐酸	硝酸	硫酸		王水	氢氟酸	碱液	氢氧化钠	氢氧化钾	$H_2$ (°C)				$O_2$ (≥°C)	$N_2$ (≥°C)		
			稀液	浓液						300	400	1000	>1000	700	885	800	900
钛	溶	溶	溶	易溶	速溶	速溶	易溶	易溶	易溶	—	强吸	强吸极限	迟减	强吸	强吸	强吸	强吸
锆	难溶	难溶	难溶	溶	易溶	易溶	难溶	难溶	难溶	强吸	强吸	强吸极限	迟减	—	强吸	—	强吸

好，常用作超导材料，在国防工业中得到广泛应用。其主要成分见表3-1-22；锆、钛耐蚀性及吸气性见表3-1-23；锆、钛及钛合金主要性能见表3-1-24。

## 2.2.8 锆、铌及其合金

属高熔点稀有金属，其力学性能与化学性能均很好，吸气性及焊接性好，常用于电真空器件中。钽为钽电解电容器主要材料。

表3·1-24 钽、钛及钛合金主要性能

品种	牌号	密度 ( $\times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	电阻率 ( $20^\circ\text{C}$ ) ( $\times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ )	热导率 ( $25^\circ\text{C}$ ) ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	线胀系数 20~100 ( $^\circ\text{C}$ ) ( $\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$ )	熔点 ( $^\circ\text{C}$ )	抗拉强度 (MPa)	伸长率 (%)	磁性特征
纯质	Zr	6.4	41.4	21.14	6.3	1852 $\pm$ 2	931.95	24.6~31.6	—
	Ti	4.5	47.2	16.33	8.0	1800~1850	343~785	10~35	顺磁性
钛合金	TA4	4.45	—	10.47	8.1~8.2	730(锻件)	22	无	—
	TA5	4.43	126	—	8.31	1800~1850	686.7	20~25	—
	TA6	4.40	108	7.54	8.2	—	686.7	12	—
	TB2	4.81	155	—	8.53	—	≤981	18	—
	TC1	4.55	—	9.63	8.0	—	588.6	7	无
	TC3	4.43	142	8.37	8.4	—	882.9	8~10	无
钛合金	TC7	4.40	160	7.12	—	—	931.95	10	—
	TC8	4.52	162	7.54	7.70	—	1059.48	12	无
	TC10	4.53	187	—	8.32	—	1059.48	12	—

钽的耐蚀性及吸气性见表3·1-25，钽、铌及其合金成分见表3·1-26。

#### 2·2·9 金、银及铂族金属

属贵金属，化学性能稳定，电子逸出功高，是电子工业用重要材料，但价格昂贵，多用作特殊材料及薄膜材料。

银的电导率在金属中居首位，金次之。铂的特点是延展性好，铂族元素中的铑是很好的热电偶材料。

1. 金、银及铂族金属耐蚀性（见表3·1-27）

2. 金、银、铂族元素及其合金成分（见表3·1-28~表3·1-31）

#### 2·2·10 液态金属汞

汞在常温下呈液态，是电子工业中作为特殊用途的重要电子材料。汞的蒸气压很高，在常温下即可迅速蒸发，有剧毒。

液态汞不易被氧化，而在沸点温度( $365^\circ\text{C}$ )才开始氧化；汞可溶于浓硫酸、浓盐酸、硝酸及王水中，不溶于醋酸、氢氟酸及碱液中。一般情况下，除铁、钨、石墨外，汞可与各种金属发生作用，常生成“汞齐”，只有与镍的作用较微弱。

表3·1-25 钽耐蚀性及吸气性

难溶剂	易溶剂	微溶剂	被吸气体	作用温度 ( $^\circ\text{C}$ )	作用方式	生成物	性 能 变 化
硫酸 磷酸 盐酸 碱液	融碱 混合酸 (硝酸+氯氟酸)	碱液	$\text{H}_2$	$\leq 400$	吸	TaH	脆化，电阻率升高
				$\geq 600$	放	—	脆化改善，但电阻率不还原
			N <sub>2</sub>	$\geq 600$	吸	TaN	脆化
			O <sub>2</sub>	$\geq 400$ $\geq 700$	氧化 强氧化	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	呈氧化物特性
			CO CO <sub>2</sub>	1200~1400	吸 吸	TaC	提高熔点，降低蒸发率及光谱辐射能力

表3-1-26 钽、铌及其合金成分(GB3629—83、GB3630—83)

品种	牌号	杂质含量(≤%)								
		Fe	Si	Mo	Ti	O	C	H	N	其他
纯Ta	Ta <sub>1</sub> ①	0.005	0.005	0.01	0.002	0.02	0.01	0.002	0.005	Ni0.002, W0.01, Nb0.05
	Ta <sub>2</sub>	0.03	0.02	0.03	0.005	0.03	0.02	0.005	0.005	Ni0.005, W0.04, Nb0.1
	FTa <sub>1</sub>	0.01	0.02	0.02	0.005	0.03	0.03	0.002	0.02	Ni0.005, W0.02, Nb0.05
	FT	0.03	0.03	0.03	0.010	0.035	1.05	0.005	0.03	Ni0.01, W0.04, Nb0.10
纯Nb	Nb <sub>1</sub>	0.005	0.005	0.01	0.002	0.02	0.02	0.002	0.02	Cr0.002
	Nb <sub>2</sub>	0.03	0.02	0.05	0.005	0.03	0.03	0.005	0.05	Cr0.01
	FNb <sub>1</sub>	0.01	0.01	0.02	0.005	0.04	0.03	0.002	0.035	Cr0.005
	FNb <sub>2</sub>	0.04	0.03	0.05	0.01	0.08	0.05	0.005	0.05	Cr0.01
钽铌合金	TaNb <sub>9</sub> (Nb<3.5)	0.03	0.03	0.03	0.005	0.03	0.02	0.005	0.025	Ni0.005, W0.04
	TaNb <sub>20</sub> (Nb17~23)	0.03	0.03	0.03	0.005	0.03	0.02	0.005	0.025	Ni0.005, W0.04

① Ta<sub>1</sub>可作电容器用，钽箔与牌号DTa<sub>1</sub>相同。

表3-1-27 金、银及铂族元素耐蚀性

金属名称	腐 蚀 环 境						
	盐酸	磷酸	硫酸	王水	氢氟酸	融碱	氧气
Au	难溶	难溶	难溶	可溶	难溶	可溶	不反应
Ag	易溶	可溶	可溶	可溶	微溶	难溶	高温下反应
Pt	难溶	难溶	难溶	可溶	难溶	难溶	不反应
Pd	难溶	难溶	难溶	难溶	难溶	难溶	高温下反应
Rh	难溶	难溶	难溶	难溶	难溶	难溶	高温下反应
Ir	难溶	难溶	难溶	难溶	难溶	难溶	不反应
Os	难溶	难溶	难溶	可溶	难溶	难溶	高温下反应

表3·1-28 金及其合金主要成分 (GBn67—83)

牌号	主要成分 (%)				杂质≤(%)				
	Au	其他			Fe	Pb	Sb	Si	总
Au1	≥99.99	—			—				
Au2	≥99.9	—			—				
AuAg10	余量	Ag	10±0.5			0.1			
AuAg20			20±0.5						
AuAg25			25±0.5						
AuAg30			30±0.5			0.2	0.005	0.005	0.005
AuAg35			35±0.5						
AuAg40			40±0.5						
AuAgCu3-1	余量	Ag	3±0.5	Cu	1±0.3				
AuAgCu13-12			13±0.5		12±0.5				
AuAgCu20-5			20±0.5		5±0.5				
AuAgCu20-30			20±0.5		30±0.5	0.2	0.005	0.005	0.005
AuAgCu25-15			25±0.5		15±0.5				
AuAgCu33.7-8			33.7±0.5		8±0.5				
AuAgCu35-5			35±0.5		5±0.5				
AuAgCuCd35-5-0.4	余量	Ag	35±0.5	Cu	5±0.5	Gd	0.4±0.15		
AuAgCuNi30-7-3			30±0.5		7±0.5	Ni	3±0.3		
AuAgPt23.5-3			23.5±0.5	Pt	3±0.5			0.2	0.005
AuAgPt25-6			25±0.5		6±0.5				0.005
AuNi5	余量	Ni	5±0.5						
AuNi9			9±0.5						
AuNi12			12±0.5						
AuNiY9-0.5			9±0.5	Y	0.5 <sup>+0.1</sup> <sub>-0.2</sub>			0.2	0.005
AuNiGd9-0.5			9±0.5	Gd	0.5 <sup>+0.1</sup> <sub>-0.2</sub>				0.005
AuNiCu7.5-1.5			7.5±0.5	Cu	1.5±0.5				0.3
AuNiCuZn18.5-2-6	余量	Ni	18.5±0.5	Cu	2±0.5	Zn	3±0.5		
AuNiCuZn22-2-5.5			20±0.5		2±0.5		5.5±0.5		
AuCuNiZn30-3-7			3±0.5		30±0.5		7±0.5		
AuNiCuZnMn 22-2.5-1.0-0.02	余量	Cu	22±1.0	Ni	2.5±0.5	Zn	1 <sup>+0.2</sup> <sub>-0.5</sub>	0.02	
AuCuNiZnMn 18-1.8-0.7-0.02			18±1.0		1.8±0.4		0.7 <sup>+0.2</sup> <sub>-0.4</sub>	0.02	0.2
AuCuPtNi21-7-3	余量	Cu	21±1.0	Pt	7±0.5	N	3±0.5		
AuCuPtAgZn 14.5-8.5-4.5-1			14.5±0.5	Pt	8.5±0.5	Ag	4.5±0.5	Zn	1 <sup>+0.2</sup> <sub>-0.5</sub>
AuCuPdNiRh 21-12-3-2			21±0.5	Pd	12±0.5	Ni	3±0.5	Rh	2±0.5

(续)

牌号	主要成分(%)				杂质(<%)					
	Au	其他			Fe	Pb	Sb	Si	总	
AuPt5	余量	Pt	$5 \pm 0.5$			0.2	0.005	0.005	0.005	
AuP17	余量	Pt	$7 \pm 0.5$							
AuZr3	余量	Zr	$3 \pm 0.5$			0.2	0.005	0.005	0.005	
AuPd25	余量	Pd	$25 \pm 0.5$							
AuPd30			$30 \pm 0.5$							0.3
AuPd35			$35 \pm 0.5$							
AuPd40			$40 \pm 0.5$				0.2	—	—	—
AuPd50			$50 \pm 0.5$							
AuPdPt30-5	余量	Pd	$30 \pm 0.5$	Pt	$5 \pm 0.5$					

表3-1-29 银及其合金主要成分(GBu67-83)

牌号	主要成分(%)				杂质(<%)					
	Ag	其他			Fe	Pb	Sb	Bi	总	
Ag1	$\geq 99.99$	—				0.004	0.002	0.002	0.002	0.03
Ag2	$\geq 99.9$	—				0.04	0.004	0.004	0.004	0.1
AgPt12	余量	Pt	$12 \pm 0.5$			0.1	0.005	0.005	0.005	0.3
AgPt20			$20 \pm 0.5$							
AgPd10			$10 \pm 0.5$			0.1	0.005	0.005	0.005	0.3
AgPd20			$20 \pm 0.5$							
AgPdCu20-28			$20 \pm 0.5$	Cu	$28 \pm 0.5$	0.2	0.005	0.005	0.005	0.3
AgAu5	余量	Au	$5 \pm 0.5$			0.1				
AgAu10			$10 \pm 0.5$				0.005	0.005	0.005	0.3
AgAu31			$31 \pm 0.5$			0.2				
AgAu40			$40 \pm 0.5$							
AgCe0.5	余量	Ce	$0.5^{+0.3}_{-0.2}$	Zr	—	0.15	0.005	0.005	0.005	0.3
AgZrCe1-0.5			$1 \pm 0.5$							
AgMg1.8			$1.8^{+0.2}_{-0.3}$							
AgMg3			$3 \pm 0.5$							
AgMg4.7			$4.7 \pm 0.5$			0.2	—	—	—	0.3
AgMgNi0.27-0.18	余量	Mg	$0.27 \pm 0.02$	Ni	$0.18 \pm 0.02$					
AgMgNi0.29-0.24			$0.29 \pm 0.03$	Ni	$0.24 \pm 0.02$					

(续)

牌号	主要成分(%)			杂质(<%)				
	Ag	其他		Fe	Pb	Sb	Bi	总
AgCu2	余量	Cu	2 <sup>+0.3</sup> <sub>-0.5</sub>	0.1	0.005	0.005	0.005	0.2
AgCu4			4 <sup>+0.3</sup> <sub>-0.5</sub>					
AgCu7.5			7.5±0.5	0.15	0.005	0.005	0.005	0.2
AgCu8.4			8.4±0.5					
AgCu10			10±0.5	0.15	0.005	0.005	0.005	0.3
AgCu12.5			12.5±0.5	0.2	0.005	0.005	0.005	0.3
AgCu20			20±0.5					
AgCu23			23±0.5	0.2	0.005	0.005	0.005	0.35
AgCu30			30±0.5					
AgCu35			35±0.5	0.2	0.005	0.005	0.005	0.4
AgCu45			45±0.8					
AgCu54	余量	Cu	54±1.0					
AgCu70			70±1.0	0.2	—	—	—	0.5
AgCu75			75±1.0					
AgCuV10-0.2	余量	Cu	10±1.0	V	≥0.2			
AgCuVZr10-0.2-1	余量	Cu	10±1.0	V	≥0.2	Zr	1±0.5	0.2 0.005 0.005 0.005 0.4
AgCuNi20-2	余量	Cu	20±0.8	Ni	2±0.5			
AgCuNi18-2			18±0.8		2±0.5	0.2	0.005 0.005 0.005	0.35

表3-1-30 钯及其合金成分 (GB67-83)

牌号	主要成分(%)			杂质(<%)		
	Pt	其他		Fe	Au	总
Pt1	≥99.99	余量	Ir	0.002	0.008	0.01
Pt2	≥99.9			0.01	0.01	0.1
PtIr5				5±0.5		
PtIr10				10±0.5		
PtIr15				15±0.5		
PtIr17.5				17.5±0.5	0.05	0.04
PtIr20				20±0.5		
PtIr25				25±0.5		
PtIr30				30±0.5		
PtIrRu25-0.75	0.75±0.3	Ru	Ir	25±0.5	0.05	0.04
PtRu10	10±0.5					0.3

(续)

牌号	主要成分(%)			杂质(≤%)		
	Pt	其他		Fe	Au	总
PtRh5	余量	Rh	5±0.5	0.05	0.04	0.3
PtRh7			7±0.5			
PtRh10			10±0.5			
PtRh20			20±0.5			
PtRh30			30±0.5			
PtNi4.5	余量	Ni	4.5±0.5	0.05	0.04	0.3
PtCu40	余量	Cu	40±0.5	0.05	0.04	0.3

表3·1·31 钯及其合金成分(GBa67—83)

牌号	主要成分(%)				杂质(≤%)										
	Pd	其他			Au	Fe	Pb、Sb、Bi各占	总量							
Pd1	≥99.99	余量	Ir	—	0.008	0.002	—	0.01							
Pd2	≥99.9			—	0.01	0.01	—	0.1							
PdIr10	—	—	10±0.5	—	0.04	0.05	—	0.3							
PdIr18	—	—	18±0.5	—	—	—	—	—							
PdCu40	余量	Cu	40±0.5	—	—	0.15	—	0.3							
PdAg10	余量	Ag	10±0.5	—	—	—	—	—							
PdAg20			20±0.5	—	—	—	—	—							
PdAg40			40±0.8	—	0.03	0.06	0.005	0.3							
PdAg50			50±0.8	—	—	—	—	—							
PdAgCo35-5	余量	Ag	35±0.6	Co	5±0.5	0.04	0.06	0.005							
PdAgCu36-4	余量	Ag	36±0.6	Cu	4±0.5	—	—	—							
PdAgCuNi40-18-2	余量	Ag	40±0.8	Cu	18±0.5	Ni	2±0.5	0.04							
PdAgCuAuPtZn30-14-10-10-1	余量	Ag	30±0.5	Cu	14±0.5	Au	10±0.5	Pt	10±0.5	Zn	1+0.2-0.5	0.04	0.06	0.005	0.4
PdAgAu25-5	余量	Ag	25±0.5	Au	5±0.5	—	0.06	0.005	0.3						

### 2·3 无机非金属导电材料的性能及参数

碳质材料如石墨、碳黑等属无机非金属导电材料。

石墨呈层状结构，各层晶型为平面六角结构，平面内原子间距为1.40 Å，原子间以一个金属键(π键)及三个共价键(σ键)相结合，呈金属导电性；层与层之间原子间距为3.40 Å，原子间以分子

键结合，具有半导体导电性。

碳黑由各种碳氢化合物经热分解或经气态、液态、固态的不完全燃烧而制成。主要种类有乙炔碳黑、灯黑、喷嘴碳黑等。碳黑的结构特点是高粒度，由无数微晶呈无规则排列，属半晶态物质，其微晶结构基本上呈石墨型结构。碳黑的吸附性较强。

表3·1-32 石墨与热分解碳主要性能

材料名称	密度 ( $\times 10^3$ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	硬 度 (HB)	热胀系数 ( $\times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ )	电 固 率 ( $\times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ )	电阻温度系数 ( $\times 10^{-3} \text{C}^{-1}$ )
单晶石墨	2.24	平面 76.5	6.6	0.39	9
		层间 0.5	26.6	100	-40
多晶石墨	2.26	0.5~10	7.5	8	-1
热分解碳	2.27	9.8	6.5~7.0	10~18	-0.18

近年来，一种新型的碳质电子材料正在兴起，如被称为“布基球”的  $C_{60}$  材料在国际上引起普遍关注。这种材料的碳分子特别稳定，具有极好的抗蚀性及抗磁性，并且极易接受和释放电子，从而同其他元素合成为新的化合物，其中某些还具有半导体特性，还有些具有超导性，如已发现掺钾的  $K_3C_{60}$  在 18K 时表现出超导性；掺饱和缺的  $C_{60}$  分子在 33K 时也具有超导性等，但目前尚未得到广泛的应用，有些还在研制中。

石墨与热分解碳的主要性能见表3·1-32。

#### 2·4 有机导电材料的性能及参数

有机材料一般多为绝缘体，但具有特殊分子结构或通过掺杂等手段成为复合物的材料，可成为特殊导电材料，一般称其为导电聚合物。目前已开发出越来越多的导电聚合物，应用甚为广泛。导电聚合物的导电机制一般同时存在电子导电型与离子导电型，通常难以判别哪种导电机制占有支配地位，一般

除聚乙炔类共轭聚合物或聚乙炔咔唑-三硝基芴酮类电荷转移型复合型聚合物以电子导电为主外，其余多以离子导电为主，但运用光照或电子注入等方法均可形成电子导电特性。此时，所形成的光电流与材料的本征电流有本质的区别，后者相应地称为暗电流。

##### 2·4·1 导电聚合物分类

首先被发现的未经掺杂的导电聚合物为聚硫氮类有机物，代号为  $(SN)_n$ 。经掺杂而形成的导电聚合物品种繁多，分类方法也不统一，目前较为通用的分类，见表3·1-33，有关代号见表3·1-34。

##### 2·4·2 导电聚合物的电性能

1. 共轭聚合物 一维聚合物具有  $\pi$  电子分子轨道，典型的为线形聚炔类，其通式为  $\langle R=CR' \rangle_n$ ，其中 R、R' 分别为不同的取代基，n 表示组合时的份数。表3·1-35列出不同取代基聚炔的电导率，表3·1-36为常见共轭聚合物的电导率。

表3·1-33 导电聚合物分类

类 别	材 料 名 称	
共轭聚合物	平面形	石墨、聚丙烯自由基聚合物、热处理聚丙烯腈、热分解 H-C 聚等
	线形	聚硫氮、聚对亚苯基、聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩等
电荷转移复合物	芳香族、烯类、电子受体小分子化合物电荷转移型复合物等	
离子自由基复盐复合物	聚正离子·四氯基对苯醌二甲烷复合物、 聚乙烯吡啶·碘复合物 高弹性聚正离子·四氯基对苯醌二甲烷复合物等	
含金属络合物的聚合物	聚酞青铜、聚乙烯二茂铁等	

表3-1-34 有机导电材料常用代号

代号	材料名称	代号	材料名称
AN	丙烯腈	PTh	聚噻吩
BFD	双富瓦烯二铁	PTPE	聚四氟乙烯
CT	立体电荷转移型复合物	PUR	聚氨脂
(CH) <sub>n</sub>	聚乙炔	PVA	聚乙烯醇(或聚醋乙烯)
DDQ	二氯二氯代对苯醌	PVC	聚氯乙烯
DMTP	对苯二甲酸二甲酯	PVK	聚乙烯咔唑
HM-	六甲基-	(或PVCz)	
NMP	N-甲基酷塞噪	PVM	聚三甲基苯乙烯
PA	聚酰胺(或尼龙)	PVN	聚苯乙烯
PAN	聚丙烯腈(或聚危烯)	PVP	聚乙烯吡啶
PC	聚碳酸酯	PVPT	聚乙烯咔唑
P-CA	四氯对苯醌	PY	吡啶
PE	聚乙烯	Q	喹啉
PEN	聚对苯二甲酸乙二醇酯	(SN) <sub>x</sub>	聚硫氢
PEO	聚环氧乙烷	TCNE	四氯基乙烯
PMPS	聚间苯硫醚	TCNQ	四氯基对苯醌二甲烷
PMP	聚-N-(4-(10-甲基-3-酚基氨基)丁酰基亚乙基亚胺	TFA	三氟乙酰基
PMTA	聚-N-[4-(4-甲硫基苯氨基)丁酰基亚乙基亚胺]	TM	四甲基
		TMTSF	四甲基四硝富瓦烯
PP	聚丙烯	TMTTF	四甲基四硫富瓦烯
PP <sub>y</sub>	聚吡咯	TNAP	四氯基苯醌二甲烷
PPO	聚环氧丙烷	TNB	三氯基苯
PPP	聚对苯基	TNF	三硝基芴酮
PPS	聚苯硫醚	TPA	三苯胺
PS	聚苯乙烯	TTF	四硫代富瓦烯
		TTT	四硫丁省

表3·1-35 常见取代基聚炔电导率

取代基		电导率 $\sigma$ (S·m <sup>-1</sup> )	测试温度(℃)
R	R'		
H	苯基	$\geq 10^{-10}$	20
H	对氨基基	$9 \times 10^{-15}, 3 \times 10^{-14}$	70
H	对硝基苯基	$10^{-12}$	70
H	对甲酰胺基	$10^{-12}$	70
H	对甲氧基基	$10^{-10} \sim 10^{-12}$	20
H	对氯基基	$10^{-10}$	20
H	对苯酚基苯基	$> 10^{-10}$	20
苯基	苯基	$10^{-12}$	20
H	氨基	$10^{-10}$	20

表3·1-36 常见共轭聚合物电导率

聚合物名称	形成方式	电导率(S·m <sup>-1</sup> )
PAN	热裂解形成类石墨结构	$10^1$
$\beta$ -PVA	热缩聚	$10^4$
PCA	脱盐合成	$10^{-2}$
(CH) <sub>n</sub>	掺杂AsF <sub>6</sub> 掺杂I <sub>2</sub> 掺杂Br <sub>2</sub> 掺杂AsF <sub>6</sub> 掺杂AsF <sub>6</sub>	$10^{-4} \sim 10^6$ $10^{-2} \sim 10^8$ $10^{-3} \sim 10^8$ $10$ $1.85 \times 10^3$
PMPS		
聚硫3, 7-二苯并噁吩		$3 \times 10^8 \sim 3 \times 10^9$
聚环化合物吡啶		$5 \times 10^{-1} \sim 5$
聚环化合物吲哚		$10^3 \sim 10^4$
聚环化合物噁唑		$10^8$
聚环化合物呋喃		

2. 电荷转移型聚合物 以“CT”代表“电荷转移”则又称为“CT型复合物”，其电阻率数量级范围标于图3·1-1中。其基本类型见表3·1-37。常见CT复合型聚合物主要性能见表3·1-38。

3. 有机层间化合物 “层间化合物”又称为“插入化合物”，指在层状无机化合物的层间插入有机化合物而形成的有机导电材料。层状无机化合物称为“主体”，所插入的有机化合物称为“客体”，常见层间化合物导电材料的主体与客体类型见表3·1-39，其电性能以FeOCl层间类为例列于表3·1-40中。

4. 有机金属络合物 大多数有机聚合物的电导率在 $10^{-6}$ S·m<sup>-1</sup>数量级以下，但当它们同金属材料形成导电络合物时，其电导率可提高几个数量

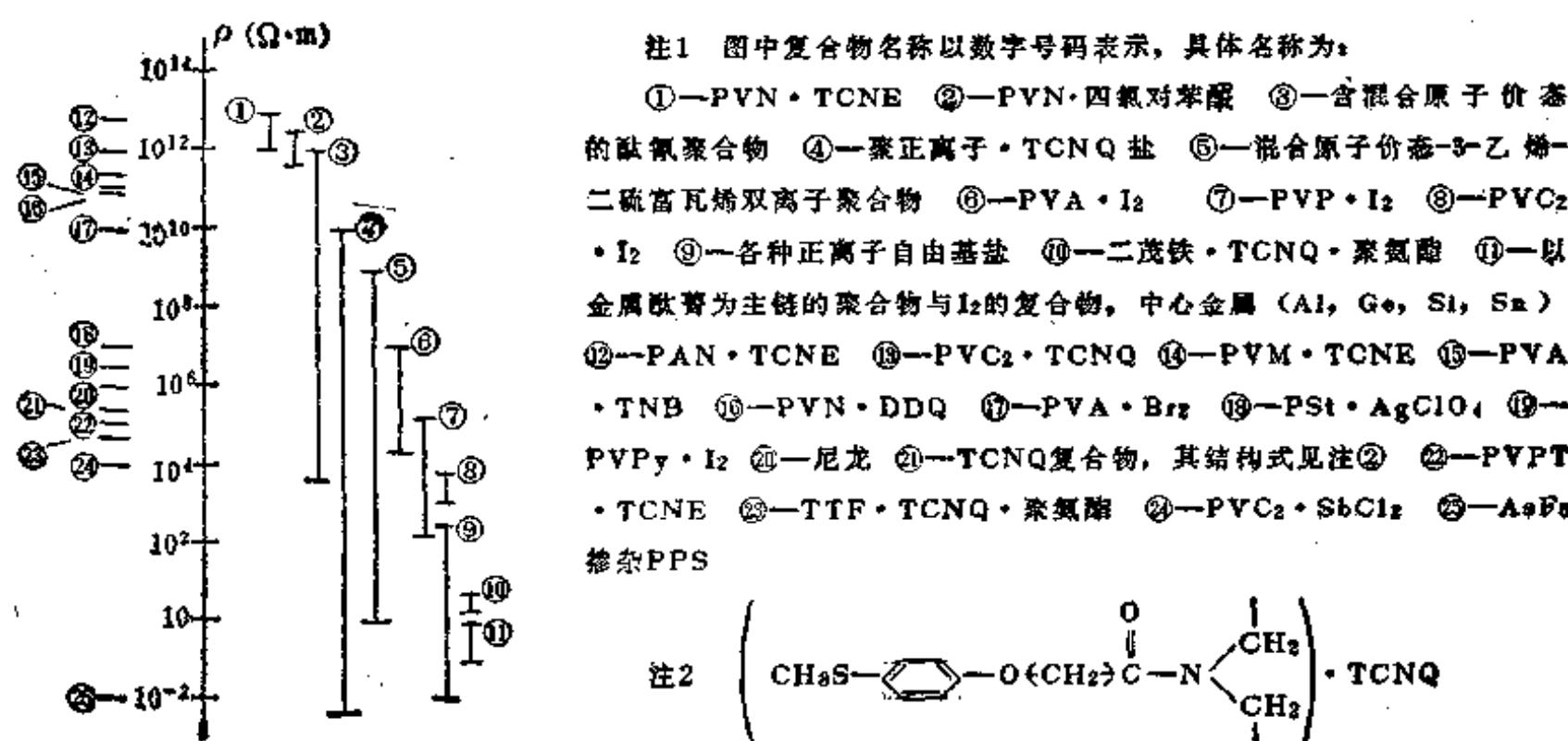
级，典型的是聚合物PEO与碱金属盐形成的金属络合物。表3·1-41列出了几种典型的PEO-碱金属盐络合物直流电导率。

## 2·5 快离子导体材料的性能及参数

快离子导体又称为固体电解质，基本属于离子导电型导电材料，其电导率在一定温度下可达到熔态导体的导电水平。纯快离子的电子电导率远低于离子电导率，甚至可忽略不计；混合快离子导体的电子电导率与离子电导率相近，不可忽略，为混合型电导机制。

### 2·5·1 快离子导体分类

快离子导体通常分为无机快离子导体、有机快离子导体及混合快离子导体。典型的无机快离子导体材料品种见表3·1-42；典型的有机及混合快离子



(续)

聚 合 物 名 称	受 体		比电阻(室温)	活化能(eV)
	名 称	含 量(%)		
PVK	TCNQ	0.03	$1.2 \times 10^{10}$	0.7
	I <sub>2</sub>	—	$2 \times 10^9 \sim 1 \times 10^3$	0.39~1.27
	SbCl <sub>5</sub>	0.19	$4.0 \times 10^3$	0.23
PVP	TCNE	0.5	$10^3$	0.12
	I <sub>2</sub>	0.6	$10^2$	—
PMTA	TCNQ	—	$7 \times 10^3$	0.49
	TNP	—	$10^9$	0.73
PMP	TCNQ	—	$10^7$	0.54
聚三苯胺	TCNQ	0.33	$8.1 \times 10^3$	—
	I <sub>2</sub>	0.05~1.5	$>10^2$	—
聚乙硫咪唑	TCNQ	0.26	$10^4$	0.19

表3·1-39 常见层间化合物主体与客体

类 型	主 体(无机层状晶体)	客 体	
		(有机化合物)	
硫属化合物	金属二硫属化合物 (TaS <sub>2</sub> , NbSe <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub> 等)	金属有机化合物吡啶, 胶类等	
	金属磷硫属化合物 (MnPS <sub>2</sub> , MgPS <sub>2</sub> 等)		
氧化物	MnO <sub>2</sub>	红氯酸	
卤氧化合物	FeOCl, AlOCl, V <sub>2</sub> OCl, CrOCl等	金属有机化合物, 吡啶, 胶类等	
氢氧化物	Zn(OH) <sub>2</sub> Cu(OH) <sub>2</sub>	胶类 醇类	
硅酸盐	高岭石 多水高岭石 地开石 H <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H <sub>2</sub> Si <sub>14</sub> O <sub>29</sub> ·5H <sub>2</sub> O	二甲基亚砜 乙酸钾 胺, 胺类 醇, 醇类 肼	

表3·1-40 FeOCl吡啶类层间化合物电性能

化 合 物 名 称	电 阻 率(Ω·m)	活化能(eV)
FeOCl层状晶体	$>10^6$	0.6
FeOCl(P <sub>2</sub> ) <sub>1/4</sub>	$10^{-3}$	0.2
FeOCl(2, 6-二甲基吡啶) <sub>1/4</sub>	1~10	0.3
FeOCl(4-氨基吡啶) <sub>1/4</sub>	$10^1$	0.2
FeOCl(2, 4, 6-三甲基吡啶) <sub>1/4</sub>	$10^1$	0.2

表3-1-41 PEO金属络合物直流电导率

碱 金 属 盐	百 分 浓 度 (mol盐/molPEO)×100%	直 流 电 导 率(75℃) (S·m <sup>-1</sup> )
LiClO <sub>4</sub>	13	2.0×10 <sup>-3</sup>
LiBF <sub>4</sub>	25	7.7×10 <sup>-4</sup>
LiSCN	20	6.0×10 <sup>-4</sup>
LiCF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	20	3.6×10 <sup>-5</sup>
NaI	22	7.4×10 <sup>-4</sup>
NaSCN	22	7.4×10 <sup>-5</sup>
NaBF <sub>4</sub>	22	4.0×10 <sup>-5</sup>
KSCN	22	3.6×10 <sup>-5</sup>
CsSCN	13	7.0×10 <sup>-5</sup>

表3-1-42 无机快离子导体材料品种

类 型	导 电 基	系 列 化 合 物	
		品 种	举 例
银、铜离子导体	$\alpha$ -AgI、CaI等	阴离子置换型	以 $S^{2-}$ 、 $(P_2O_7)^{4-}$ 、 $(PO_4)^{3-}$ 等置换 $I^-$
		阳离子置换型	以 $Pb^+$ 、 $K^+$ 等碱金属离子引入
		混合离子置换型	以 硫族元素阴离子置换 $H_3^+$ 离子等 以 $CN^-$ 等置换碱金属离子
钠离子导体	Na 及其氧化物 为阳极	一维导电型	四方钠青铜、钡锰矿等
		二维导电型	$\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系化合物等
		三维导电型	NaZr <sub>2</sub> PsO <sub>12</sub> 、Na <sub>4</sub> Zr <sub>2</sub> SiO <sub>12</sub> 等
锂离子导体	Li 及其合金为阳极	一维导电型	$\beta$ -锂震石、 $\beta$ -LiAlSiO <sub>4</sub> 等
		二维导电型	Li $\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Li <sub>3</sub> N等
		三维导电型	Li <sub>1+x</sub> Zn(GeO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> (LISICON)等
		多相混合物	(LiI+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )及其制品等
氢离子导体	H <sup>+</sup>	杂多酸系列	通式: $H_m(X_xY_yO_z) \cdot nH_2O$
		粘土系列	氢蒙脱石、H-Al蒙脱石等
		质子 $\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系列	H <sup>+</sup> - $\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 等
氧离子导体	O <sup>2-</sup>	萤石型	ZrO <sub>2</sub> 基、TbO <sub>2</sub> 基、HfO <sub>2</sub> 基、CaO <sub>2</sub> 基、Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 基等固溶体
		钙钛矿型	LaAlO <sub>3</sub> 、BaTiO <sub>3</sub> 、SrTiO <sub>3</sub> 等
氟离子导体	F <sup>-</sup>	萤石型	CaF <sub>2</sub> 基、PbF <sub>2</sub> 基等固溶体、MMFe型化合物等
		氟沸石型	纯LaF <sub>3</sub> 、PbF <sub>2</sub> -ThF <sub>4</sub> 系列等
玻璃态离子导体	O <sup>2-</sup> 、F <sup>-</sup> 、S <sup>2-</sup> 等	碱离子系	LiPO <sub>4</sub> -LiX(X=F, Cl, Br, I, 卤族元素)
		银离子系	AgI-Ag <sub>2</sub> O-M <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (M=B, Si, Ge等)
		氯离子系	AlF <sub>3</sub> 系、BeF <sub>2</sub> 系等
		硫化物玻璃	Al <sub>2</sub> S-As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 系、Ag <sub>2</sub> S-GeS <sub>2</sub> 系等
		强冷玻璃	Li <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系、Li <sub>2</sub> O-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系等

导体品种见表3·1-43。

47)

## 2·5·2 快离子导体基本性能

5. 硫化物与氧化物玻璃基本性能(见表3·1-

## 1. 无机银、铜快离子导体基本性能(见表3·1-44)

48)

## 6. 有机快离子导体复合物基本性能(见表3·1-

## 2. 无机锂快离子导体基本性能(见表3·1-45)

~49)

影响快离子导体性能的因素很多,首先是材料

## 3. 氧快离子导体基本性能(见表3·1-46)

的化学组分,不同 mol%含量的导电离子,可对电

4. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基氧离子导体基本性能(见表3·1-

表3·1-43 有机及混合快离子导体品种

类别	名称	导电基	系列化合物	
			品种	举例
有机快离子导体	银离子导体	AgI	碘化银四烃基氯化胺 氮杂环取代镁碘化银 聚烷基季铵碘化银(或烷基二胺碘化银) 取代硫或硒碘化银 碘化银碳粉	$(CH_3)_2N_2AgI_{1-x}$ $(C_6H_5NH)_2AgI_{1-x}$ $Ag_{1-x}(CH_3)_2S(CH_2)_xS(CH_3)_{2-x}$ $(C_7H_7I)_{1-x}AgI$ 系列
	铜离子导体	卤化亚铜	取代胺卤化物-卤化亚铜复盐 硫卤化物-卤化亚铜复盐	$47CuBr \cdot 3C_6H_{12}N_2 \cdot 2CH_3Br$ $CuI \cdot C_6H_{10}SCH_3I$
	质子导体	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	硫酸三乙撑二胺 六甲基季铵四胺硫酸盐	$C_6H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$ $C_6H_{12}N_4 \cdot 2H_2SO_4$ 等
混合快离子导体	过渡族金属硫属化合物	硫属化合物	MX <sub>2</sub> 型化合物 碱金属插入化合物 银、铜插入化合物	TiS <sub>2</sub> , ZrS <sub>2</sub> , TiTe <sub>2</sub> , IrSe <sub>2</sub> $LixTiS_2$ , $LixZrS_2$ 等 $CuTiS_2$ 等
	过渡族金属氧化物	金属氧化物	氧化物青铜 金红石型氧化物	钨青铜 $NaxWO_3$ , $LixWO_3$ 钒青铜 $NaxV_2O_5$ , $LixV_2O_5$ 二氧化物 $TiO_2$ , $CrO_2$ , $MnO_2$ 钽插入氧化物 $Lix_xCrO_2$
	其他类型化合物	硫化物 卤化物 石墨	锂插入置换Fe <sup>+</sup> 硫化物 锂插入置换Fe <sup>+</sup> 卤化物 过渡族金属MX <sub>2</sub> 型化合物 石墨复合物	$FePS_2 \rightarrow LiPS_2$ $FeOCl \rightarrow LiOCl$ $LixMoS_2$ $Li-F-C$

表3·1-44 无机银、铜快离子导体基本性能

品 种	使用温度范围 (℃)	电 导 率		活化能 (eV)
		$\sigma$ ( $S \cdot m^{-1}$ )	测试温度 (℃)	
AgCl	150~430	$8 \times 10^{-3}$	200	0.18
AgBr	175~400	$8 \times 10^{-2}$	200	0.16
$\alpha$ -AgI	146~555	$1.6 \times 10^2$ , $1.9 \times 10^2$	200	0.1
$\alpha$ -Ag <sub>2</sub> S	177~835	$4.1 \times 10^2$	200	0.11
$\alpha$ -Ag <sub>3</sub> Si	>235	$1.0 \times 10^2$	250	0.08
$\beta$ -Ag <sub>3</sub> Si	<235	$0.90 \times 10^2$	200	0.21
Ag <sub>3</sub> SBr	常温	$2 \times 10^{-1}$	20	0.28
$\alpha$ -Ag <sub>2</sub> Se	133~880	$3.1 \times 10^2$	200	0.1

(续)

品 种	使用温度范围 (°C)	电 导 率		活化能 (eV)
		$\sigma$ ( $S \cdot m^{-1}$ )	测试温度 (°C)	
$\alpha$ -Ag <sub>2</sub> Te	145~602	$1.0 \times 10^2$	200	0.14
$\alpha$ -Ag <sub>2</sub> HgI <sub>4</sub>	>50	$2 \times 10^{-1}$	60	0.33
Ag <sub>3</sub> HgSe <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	常温	1.5	20	0.15
KAg <sub>4</sub> I <sub>3</sub>	-136~253	$1.2 \times 10$	20	0.07
RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub>	-64~228	$2.7 \times 10$	25	0.09
AgI <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	<79	1.9	25	0.17
Ag <sub>10</sub> I <sub>25</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<147	$0.9 \times 10$	25	0.14
Ag <sub>7</sub> I <sub>4</sub> AsO <sub>4</sub>	<20, >100	$4 \times 10^{-1}$	25	0.17
Ag <sub>7</sub> I <sub>4</sub> VO <sub>4</sub>	<20, >100	$7 \times 10^{-1}$	25	0.17
AgAl <sub>11</sub> O <sub>7</sub>	适于广泛的温度范围	$6.4 \times 10^{-1}$	23	0.17
$\gamma$ -CuCl	<407	4.2	390	0.54
$\alpha$ -Cu <sub>2</sub> S	>91	$0.2 \times 10^2$	400	—
$\alpha$ -Cu <sub>2</sub> Se	>110	$0.1 \times 10^2$	200	—
CuTeCl	<400	$4 \times 10^{-2}$	25	0.36
$\alpha$ -Cu <sub>2</sub> HgI <sub>4</sub>	>67	$5.4 \times 10^{-4}$	67	0.59
$\alpha$ -Cu <sub>2</sub> CdI <sub>4</sub>	>308	3.2	308	0.40
$\beta$ -Cu <sub>4</sub> CdCl <sub>6</sub>	>330	$0.1 \times 10^2$	370	0.26
KCu <sub>4</sub> I <sub>5</sub>	261~332	8.1	262	0.16
Rb <sub>2</sub> Cu <sub>7</sub> Cl <sub>10</sub>	<160	$0.3 \times 10$	20	—
RbCu <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub>	<140	$2.25 \times 10^{-1}$	25	0.19
RbCu <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> I <sub>2</sub>	-52~177	$0.44 \times 10^2$	25	0.15
Rb <sub>4</sub> Cu <sub>16</sub> Cl <sub>13</sub> I <sub>7</sub>	-25~130	$0.34 \times 10^2$	25	0.07
NH <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> (I <sub>2</sub> -xCl <sub>x</sub> ) $0.09 \leq x \leq 0.13$	130~170	$0.21 \times 10^2$	25	0.13~0.15

表3-1-45 无机锂快离子导体基本性能

品 种	晶系	晶格常数(Å)			电导率		活化能 (eV)
		$a$	$b$	$c$	$\sigma$ ( $S \cdot m^{-1}$ )	测试温度 (°C)	
$\beta$ -LiAlSiO <sub>4</sub>	hcp	10.4815	—	11.1750	$1 \sim 9$	400	0.74
Li <sub>2</sub> Nb <sub>18</sub> W <sub>16</sub> O <sub>94</sub>	正交	12.244	36.66	3.947	$3.0 \times 10^{-2}$	25	—
Li <sub>4</sub> Nb <sub>20</sub> W <sub>14</sub> O <sub>94</sub>	正交	12.261	36.71	3.955	$4.3 \times 10^{-2}$	25	—
Li <sub>2</sub> $\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hcp	—	—	—	$1 \times 10^{-2}$	25	0.38
Li <sub>2</sub> N	hcp	3.65	—	3.58	$3.7 \times 10^{-6}$	25	0.81
Li <sub>2</sub> ZrO <sub>6</sub>	hcp	5.50	—	15.50	$1.1 \times 10^{-6}$	25	0.93
Li <sub>2</sub> SnO <sub>6</sub>	hcp	5.464	—	15.267	$3.7 \times 10^{-6}$	25	0.91
Li <sub>2</sub> NbO <sub>6</sub>	hcp	5.40	—	15.12	$2.1 \times 10^{-6}$	25	0.64
Li <sub>2</sub> TaO <sub>6</sub>	hcp	5.39	—	15.11	$4.3 \times 10^{-6}$	25	0.66
Li <sub>2</sub> InO <sub>6</sub>	hcp	9.606	—	—	$2.4 \times 10^{-6}$	25	0.80
Li <sub>14</sub> Zn(GeO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	正交	10.828	6.25	5.140	$1.3 \times 10$	100	0.24
Li <sub>2</sub> S(Li电极)	立方	—	—	—	$3 \times 10^{-5}$	100	0.442

(续)

品 种	晶系	晶格常数(Å)			电导率		活化能(eV)
		$a$	$b$	$c$	$\sigma$ ( $S \cdot m^{-1}$ )	测试温度(℃)	
Li <sub>2</sub> S(Mo电极)	立方	—	—	—	$2.5 \times 10^{-6}$	100	0.737
Li <sub>2</sub> O	立方	—	—	—	$2 \times 10^{-5}$	200	0.935
Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	立方	—	—	—	$3.5 \times 10^{-4}$	225	—
Li <sub>5</sub> GaO <sub>4</sub>	立方	—	—	—	$2.3 \times 10^{-5}$	200	1.24
Li <sub>6</sub> ZnO	立方	—	—	—	$7.5 \times 10^{-5}$	200	0.893
Li <sub>1.8</sub> Na <sub>0.4</sub> Cl <sub>0.8</sub>	立方	5.3863			$2.5 \times 10^{-4}$	25	0.49
Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	单斜	6.904	16.719	99.05	$2.4 \times 10^{-8}$	25	0.867
Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> + 9.1mol% (Li <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	单斜基	6.904	16.719	99.05	$2.0 \times 10^{-4}$	100	0.659
20mol% (Li <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )					$1.6 \times 10^{-3}$	100	0.598
30mol% (Li <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )					$3.2 \times 10^{-4}$	100	0.598
40mol% (Li <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )					$1.0 \times 10^{-2}$	100	0.555
50mol% (Li <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )					$3.2 \times 10^{-8}$	100	0.911
Li <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	正交	6.115	$b : 5.239$	$c : 4.855$	$1.3 \times 10^{-8}$	100	1.305
$\gamma$ -Li <sub>4</sub> GeO <sub>4</sub>	正交	7.76	$b : 6.05$	$c : 7.36$	$3.1 \times 10^{-10}$	25	0.85
Li <sub>2</sub> GeO <sub>3</sub>	正交	9.63	$b : 5.46$	$c : 4.8$	$8.5 \times 10^{-13}$	25	1.02
Li <sub>2</sub> Ge <sub>7</sub> O <sub>15</sub>	正交	7.36	$b : 16.76$	$c : 9.69$	$5.0 \times 10^{-16}$	25	0.933
Li <sub>4</sub> B <sub>7</sub> O <sub>12</sub> Cl	立方	12.154	12.154	12.154	$1.6 \times 10^{-4}$	25	—
Li <sub>4</sub> B <sub>7</sub> O <sub>12</sub> Cl <sub>0.68</sub> Br <sub>0.32</sub>		—	—	—	$5.4 \times 10^{-5}$	25	0.529
LiI	立方	—	—	—	$2.1 \times 10^{-5}$	25	0.50
LiI·50mol% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	$5 \times 10^{-4}$	25	0.44

表3-1-46 氧快离子导体基本性能

品 种	阴离子空位(%)	电 导 率 ( $S \cdot m^{-1}$ ) <sub>1000°C</sub>	活化能(eV)
ZrO <sub>2</sub> ·CaO	6.0	6.5	1.1
ZrO <sub>2</sub> ·Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.1	12	0.8
ZrO <sub>2</sub> ·Sr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.5	25	0.65
ZrO <sub>2</sub> ·Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.7	8.8	0.75
ThO <sub>2</sub> +8% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.7	0.48	1.1
ThO <sub>2</sub> +5% CaO	2.5	0.047	1.1
CaO <sub>2</sub> +11% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.0	8.0	0.91
CaO <sub>2</sub> +15% CaO	7.5	2.5	0.75

表3·1-47  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 基氧离子导体基本性能

品 种	晶体结构	电 导 率	
		$\sigma (\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	测试温度(°C)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{SrO})_{0.2}$	三方	0.6	500
		5.0	650
		27	800
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{BaO})_{0.2}$	三方	1.1	500
		70	650
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}$	fee	1.3	500
		1.1	650
		35	800
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.65}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0.35}$	fee	0.35	500
		5.6	650
		26	800
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0.1}$	—	4.5	600
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.80}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0.20}$	fee	2.3	500
		37	700
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.85}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0.15}$	fee	1.1	500
		11	650
		50	800
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.80}(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0.20}$	fee	0.5	500
		1.0	650
		7.3	800
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{MoO}_3)_{0.22}$	四方	0.26	600
		1.7	650
		11	800
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.78}(\text{WO}_3)_{0.22}$	fee	1.0	500
		4.1	650
		15	800
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.91}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.09}$	fee	0.046	500
		0.88	650
		2.0	800

表3·1-48 硫化物与氧化物玻璃基本性能

品 种	电导率( $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ )	活化能(eV)
$\text{Ag}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$	$4.5 \times 10^{-5}$	0.52
$\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$	$5.6 \times 10^{-3}$	0.82
$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	$2 \times 10^{-6}$	0.64
$\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$	$2.3 \times 10^{-6}$	0.69
$\text{Ag}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$	$8 \times 10^{-4}$	0.41
$\text{Na}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$	$5.7 \times 10^{-6}$	0.54
$\text{Na}_2\text{S}-\text{SiS}_2$	$1.1 \times 10^{-5}$	0.43
$\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2$	$2.9 \times 10^{-5}$	0.56
$\text{K}_2\text{S}-\text{SiS}_2$	$2 \times 10^{-6}$	—

表3·1-49 有机快离子导体复合物基本性能

品 种	电 导 率		活化能(eV)
	$\sigma$ (S·m <sup>-1</sup> )	测 试 温 度 (°C)	
$((CH_3CH_2)_4N)_2Ag_{13}I_{15}$	2.2	30	0.19
$((CH_3)_4N)_2Ag_{13}I_5$	4	30	0.26
$(CH_3)_4NAg_8I_7$	4	20	0.16
$(CH_3)_2(CH_3CH_2)_2NAg_6I_7$	6	22	—
$(CH_3CH_2)_4NAg_6I_7$	1	22	—
$(C_5H_5NH)_5Ag_{18}I_{23}$	$8 \times 10^{-1}$	25	0.21
$(C_5H_5NH)Ag_6I_6$	7.7	25	0.5
	13	50	0.21
$C_8H_{22}N_2Ag_{33}I_{34}$	11	22	0.09
$C_8H_{24}N_2Ag_{13}I_{14}$	3	22	0.12
$C_6H_{12}N_4CH_3Br-CuBr$	$1.7 \sim 3.5$	20	—
$C_4H_8N_2Br_2$	6.5	25	—

表3·1-50 导体室温导电性与晶体结构的关系

品 种	晶 体 结 构 (阴离子排列)	电 导 率(S·m <sup>-1</sup> )	活 化 能 (eV)
HgI <sub>2</sub> -Ag <sub>2</sub> S-AgI	体心立方	7	0.14
HgI <sub>2</sub> -Ag <sub>2</sub> Se	体心立方	2	0.15
Ag <sub>3</sub> SI	简 立 方	1	0.14
Ag <sub>3</sub> SB <sub>2</sub>	简 立 方	$2 \times 10^{-1}$	0.24
AgI(介稳定β相)	六 方	$2 \times 10^{-4}$	—
Ag <sub>2</sub> S	正 交	$1 \times 10^{-4}$	0.78
β-Ag <sub>2</sub> HgI <sub>4</sub>	四 方	$1.5 \times 10^{-4}$	0.69
β-Cu <sub>2</sub> HgI <sub>4</sub>	四 方	$7.6 \times 10^{-6}$	0.39
AgCl	面心立方	$3 \times 10^{-6}$	—
AgBr	面心立方	$4 \times 10^{-7}$	—
RbAg <sub>6</sub> I <sub>5</sub>	β-Mn型	27	0.09
RbCu <sub>4</sub> Cl <sub>13</sub> I <sub>2</sub>	β-Mn型	44	0.15
Rb <sub>4</sub> Cu <sub>13</sub> Cl <sub>13</sub> I <sub>7</sub>	β-Mn型	34	0.07
NH <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> Cl <sub>13</sub> (Cl <sub>2-x</sub> Cl <sub>x</sub> ) $0.09 \leq x \leq 0.13$	β-Mn型	21	0.13~0.15

导率产生不同的影响，如 RbI-AgI 系，AgI 含量在 80 mol% 时，具有最大电导率， $\sigma = 2.5 \times 10^6$  S·m<sup>-1</sup>，而含量在 34 mol% 时，电导率近于零。在已发现的快离子导体中，迁移离子浓度和空位浓度越高，则电导率越大。而单位体积内的迁移离子可占据的平均空位数又与晶体结构有密切关系，一般体心立方结构、简立方结构或 β-Mn 型结构的材料，具有较高的电导率和较低的活化能。导体室温导电性与晶体结构的关系，见表3·1-50。

### 3 应用

在实际应用中，通常根据需要，把导电材料分为高导电材料与低导电材料两类，前者主要作为导电载体，称为“导体材料”；后者主要作为电阻体，称为“电阻材料”。本节将按照以上分类对其应用加以介绍，此外，还将扼要介绍快离子导体的应用。

#### 3·1 导体材料的应用

##### 3·1·1 导体材料的主要特点

(1) 具有较高导电、导热能力，可在功率损耗极小的情况下导电。

(2) 具有较高机械强度及较好的加工性能，可制成各种导电部件或零件。

(3) 具有较好的耐热、耐湿、耐蚀及化学稳定性，可适应于各种环境，保证高效率工作。

### 3.1.2 导体材料的主要应用

导体材料以金属材料为主，电导率最高的是银，但其价格昂贵，多作为特殊导体材料使用；铜、铝及其合金电导率仅次于银，资源丰富，价格较低，加工方便，是目前应用最为广泛的导体材料。导体材料的主要应用大致有以下几方面：

1. 导线、引线与线缆 见第4篇第2章

2. 电触头材料 品种繁多，限于篇幅在此仅举例列入常用品种，见表3·1-51及表3·1-52。

3. 电刷材料 常用电刷材料品种很多，分别

见表3·1-53及表3·1-54。表中未列出的贵金属电刷材料，还有AgCu18.5、AgCuNi18-2、AgPt12、AgCu10、AuCuNi15-3、AuCuZnNi30-7-2、AuCuNiZn18-1.8-0.7、AuCuNiZn22-2.5-1、AuCuNiZn22-2.5-1-0.02、AuCuPtNi21-7-3、AuCuPdNiRh21-13-3-2、AgNiZnCu20-5-5-2、AuNiZnCu18.5-6-2、AuNiIn9-8、AuNiGd9-0.5、AuAg20、AuAgCu30-10及AuAgCu15-5等。

4. 电容器用导体材料 常用电容器电极材料见表3·1-55。

表3·1-56中列出作蒸发膜材料用的铝、钛合金线成分及性能（符合标准GB3129—82），主要应用于电子、仪器仪表工业中的薄膜电容器作蒸发材料。

表3·1-57中列出电容器用铝箔主要成分（符合标准GB3190—82）。

表3·1-51 常用触头材料

材料代号	密度 (kg/m <sup>3</sup> × 10 <sup>3</sup> )	电导率 (S·m <sup>-1</sup> ) ×10 <sup>8</sup> (≥)	熔点 (°C)	硬度 (HB)	特点及用途
Ag100	10.50	60	962	30	为工业纯银材，导电性高，抗氧化性强，接触电阻低
AgNi0.15	10.50	58	960	40	具有工业纯银特点，但硬度及强度均增高
AgNi10	10.10	54	961	60	硬度及强度随Ni含量的增加而增加，其他性能降低
AgCu3	10.40	54	900	50	硬度高，抗氧化性较差，多用于控制开关
AgCr	9.0	47	960	40	含碳可增加润滑性，多用于高负载低频接触
AgPd40	11.10	49	1225	70	硬度高，弹性高，耐磨，耐蚀，抗硫，用于小负载接触
AgCdO <sub>10</sub>	10.20	49	907	60	具有良导电性，接触电阻低而稳定，用于低压接触
AgAu <sub>20</sub>	16.50	10	1035	35~90	导电性高，耐蚀，接触电阻低而稳定，用于小负载接触
AuNi <sub>5</sub>	18.20	71	1010	105	硬度及强度均高于纯金，用于小负载接触
AuCo <sub>5</sub>	18.20	16	1010	—	性能同AuNi <sub>5</sub> 基本相同，用于直流负载较好
AuPt <sub>10</sub>	19.50	62	1190	78	化学稳定性好，用于小负载接触
PtW <sub>5</sub>	21.30	23	1827	140	硬度及强度均较高，耐冲击耐磨耐磨损
CuCr <sub>1</sub>	8.90	48	1076	—	硬度高，耐腐耐蚀，抗氧化性好
WAg <sub>20</sub>	16.00	30	961	90	强度高，耐蚀，用于高负载低频接触
AgPb <sub>10</sub>	10.50	12	327	60	用于1kV以上交直流保护开关
MoAg <sub>50</sub>	10.40	34	961	100	同AgPb <sub>10</sub>
W(AgCu) <sub>35</sub>	13.50	30	961	90	硬度高，耐冲击、抗氧化性好
WCu <sub>40</sub>	13.60	34	1083	—	硬度高，在油中耐氧化，应用广泛，用于高负载接触
AgW <sub>15</sub>	12.20	48	961	50	用于高压隔离开关等及主触头

表3·1-52 常用滑动触头材料举例

材料名称或代号	密度 ( $\times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	电导率 ( $\times 10^8 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ )	允许转子 周速 ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	接触压峰 (V)	连续负荷 (A/cm <sup>2</sup> )	刷压 ( $\times 10^2 \text{ MPa}$ )	硬度 (HV)	应用
天然石墨	1.90	0.066~0.16	70	1.5~2	12	1.5~1.8	3~8	调压器, 直流电机集电环等
电石墨	1.55~1.85	0.025~0.16	90	1.5~2	12	1.5~1.8	7~12	重载直流电机、牵引电机集电环等
硬碳	1.5	0.005~0.05	90	1.5~2.5	6	1.2~1.5	10~16	小电机、牵引电机、起重机等
AgC <sub>2.5</sub>	9.50	63	30	0.3~0.5	≤25	2.0~2.5	42	集电器、各种遥控装置等
AgC <sub>5</sub>	8.60	43	30	0.4~0.7	≤20	2.0~2.5	40	集电器、各种遥控装置等
AgC <sub>10</sub>	7.40	35	30	0.6~0.9	≤15	2.0~2.5	31	集电器、各种遥控装置等
AgC <sub>15</sub>	6.50	22	30	0.8~1.0	≤15	2.0~2.5	26	集电器、各种遥控装置等
CuAgCdO <sub>2-s-s</sub>	9.00~9.20	36~49	<1	<0.2	≤5	~10	55~175	可调电阻等
AuAg <sub>20</sub>	16.5	10	<1	~0	≤1	<1	35~100	各种遥控装置等

表3·1-53 常用电刷材料

材料类型	材 料 名 称
非金属	天然石墨, 树脂石墨, 电化石墨及金属化石墨等
重金属类	青铜: 镍青铜, 镍磷青铜, 镍青铜, 锡青铜, 钉青铜及锡青铜等
	白铜: 锌白铜, 镍白铜, 银镍白铜, 锌镍白铜及镍白铜等
	黄铜: 低镍铝弹性黄铜等
	镍合金: Ni-Cr, Ni-Be, Ni-Be-Ti, Ni-Be-Co,
贵金属类	银类: Ag, AgC, AgCu, AgCuNi, AgCuV, AgNi, AgAu, AgPt, AgPd, AgCe, AgZrCe, AgMgNi等
	金类: Au, AuCu, AuCuNi, AuCuZnNi, AuCuNiZnMn, AuCuAg, AuCuPtNi, AuCdPt-AgZn, AuCuPdNiRh, AuCe, AuNi, AuNiY, AuNiIn, AuNiGd, AuAgPt等
	铂类: PtNi, PtIr等
	钯类: PdCu, PdAg, PdAgCo, PdAgCu, PdIr, PdAgCuNi, PdAgCuAuPtZn等
电镀贵金属类	镀银: 无氯镀银, 氯化物镀银, 氧化物镀银钯
	镀金: 无氯镀金, 氯化物镀金, 低氯化物镀金
	镀金合金: 氯化物镀金镍, 氯化物镀金银, 氧化物镀金镍
	镀钯: 镀钯, 镀钯钴, 镀钯镍
复合材料	镀铑: 镀铑
	Ag/Cu, AgCu/CuNiSn等

表3-1-54 常用贵金属合金电刷材料

类别	代号	熔点 (°C)	密度 ( $10^3 \times \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	电阻率 $10^{-8} (\Omega \cdot \text{m})$	抗拉强度 $\times 10 \text{ MPa}$		硬度 (HV)	特点及用途
					退火态	硬态		
纯银	Ag <sub>1</sub>	961.9	10.5	1.59	137.1	30	75	用于大功率电位器电刷触点
	Ag <sub>2</sub>					—		
银基合金	AgC <sub>2</sub>	1660	9.5	2.1	—	(HB)40	耐磨，润滑性好，接触电阻低而稳定，延展性差，用于大功率电位器电刷触点	
	AgC <sub>3</sub>		9.1	2.1		30		
	AgC <sub>4</sub>		8.5	2.75		25		
	AgCu <sub>8</sub>	870	10.4	1.9	24	45	104	抗蚀、抗熔焊，用于大功率电位器
	AgCu <sub>7.5</sub>	830	10.3	1.9	26	27	184	及衰减器电刷触点
	AgCuNi <sub>20-2</sub>	—	—	2.7	55	140	耐磨，焊接性好，接触电阻大，耐	
	AgCuV <sub>10-1.5</sub>	—	10.3	2.5	50	150	蚀性差（加入钒可改善）	
	AgNi <sub>40</sub>	—	9.5	2.7	—	130	同AgC系	
	AgAu <sub>10</sub>	—	11.0	3.6	—	29	耐蚀，用于强腐蚀介质中轻负荷触点	
纯金	AgPt <sub>20</sub>	1070	10.7	10.1	196.02	55	用于小功率低电压工作的电位器	
	Au <sub>1</sub>	1064	17.07	2.4	122.5	25	用于500V电压以下、100μA电流以下接触电压小的电刷触点	
金基合金	Au <sub>2</sub>					60		
	AuCu <sub>40</sub>	1018	14.0	10.5	16.3	47	小负电位器电刷触点材料	
	AuCuAg <sub>80-20</sub>	860	12.75	13.5	90~105	240~310	用于精密电位器，与金属膜匹配好	
	AuCuPtAgZn <sub>14.5-8.5-4.5-1</sub>	925	15.9	22.4	120	330	用于精密电位器，与卡码廉铜电阻线匹配好，抗蚀，耐磨	
	AuNi <sub>5</sub>	990	18.2	14	75~90	220	摩擦系数大，接触电阻低而稳定，	
	AuNi <sub>8</sub>	980	17.2	19	80~95	230~280	可时效强化，耐蚀性差	
	AuNiC <sub>67.5-1.5</sub>	1000	17.5	18.5	85~95	230~260	为新型电刷材料，但耐磨性较差	
	AuNiY <sub>8-2.5</sub>	990	17.5	21	90~105	240~270	耐蚀，耐磨，用于金基合金线电位器	
铂基合金	AuAgPt <sub>25-5</sub>	1030	16	15.2	60	135	耐磨，接触性能好，用于小负载及强性条件下工作的电位器	
	PtNi <sub>4.5</sub>	1700	20	23	70~85	160~195	同AgNi系	
	PtIr <sub>10</sub>	1780	21.6	24.5	75~90	≥260	常用于老产品中，可适应苛刻条件，综合要求较高的环境，性能同	
	PtIr <sub>17.5</sub>	1820	21.6	30	90	>250	AuPt系合金	
钯基合金	PdCu <sub>40</sub>	1200	10.6	35	53	91	用于弱电负载电位器	
	PdAg <sub>40</sub>	1330	11.4	42	75	160		
	PdAgCuAuPt <sub>Zn<sub>80-14-10-10-1</sub></sub>	1085	11.9	33	130~160	260~320	用于金属膜、导电塑料及玻璃釉电位器，可作弹性元件	
	PdIr <sub>10</sub>	1555	12.6	27.5	70	140	用于恶劣环境工作下的电位器，与	
	PdIr <sub>15</sub>		13.6	37	80	240	镍铬及康铜匹配好	

表3-1-55 常用电容器电极材料

材料	成 分 (%)	材 型	厚 度 ( $\mu\text{m}$ )	应 用 范 围	主 要 特 点	
铝	Al 99.5~99.6	压延箔	5~6	小型电容器	比电阻小，抗拉性好，但焊接性差	
			16	电力电容器	在直流与高温下易蚀于醋酸，无闪烁效应	
			10	电力电容器	在交流中耐碱氢化合物腐蚀，无闪烁效应	
			7~8	纸介与有机薄膜电容器	能加速羟基化物浸渍的纸介电容器在直流和高温下的老化	
	Al 99.95		50~100	铝电解电容器阳极	加工性能好，导热、导电率高	
			7.5~16	大于30~50V电压铝电解电容器阴极		
			7.5	铝电解电容器阳极 (小于30~50V)		
	99.99					
铅锡合金	Sn: 84~85 Pb: 13~14 Sb: 1~2	压延箔	7	纸介与有机薄膜电容器，铝电解电容器阴极 (电压大于30~50V)	易焊接，抗拉性仅低于铝箔，无闪烁效应，可使用接触片	
	Sn: 82~85 Pb: 12~15 Sb: 1.75~3.25		7~50	云母电容器	抗拉性小于铝箔，无闪烁效应，可使用接触片	
铜	黄铜系 青铜系	压延箔	—	云母电容器及容量调整极板	极板与介质间有间隙，无闪烁效应，可使用接触片	
	Cu: ≥99.7		15~50	云母及小容量纸介电容器	比电阻小，机械强度大，需镀Sn或Ag	
钽	Ta	箔	10~15	钽电解电容器	性能稳定，价高	
银	Ag	蒸发膜	<1	云母电容器	极板与介质间无间隙，金属耗量小，有闪烁效应，不能用接触片，只能用喷金属法接出引线	
		烧漆膜	2~2.5	云母电容器		

表3-1-56 蒸发用铝、钛合金线

牌 号	主要成分(%)		杂 质 含 量 (<%)				抗 拉 强 度 (MPa)
	Ti	Al	Fe	Si	Cu	杂质总合	
LTi <sub>2.5</sub>	1.5~3.0	余量	0.3	0.2	0.01	1.0	147.1

表3-1-57 电容器用铝箔主要成分

类 别	牌 号	主成分 Al(%)	杂 质 含 量 (<%)			
			Cu	Fe	Si	其他最大含量
工 业 高 纯 铝	LG <sub>5</sub>	99.99	0.005	0.003	0.0025	0.002
	LG <sub>4</sub>	99.97	0.005	0.015	0.015	0.005
	LG <sub>3</sub>	99.93	0.01	0.04	0.04	0.007
	LG <sub>2</sub>	99.9	0.01	0.06	0.06	0.01
	LG <sub>1</sub>	99.85	0.01	0.10	0.08	0.01
特 殊 铝	L <sub>73</sub>	99.93 + Ce(0.009~0.01)	0.01	0.02	0.02	0.005

5. 热电偶材料 热电偶由两种不同导体组成，分别为正极与负极。导体一端焊连成为工作端，称为热端，另一端为自由端，称为冷端。在工业上应用热电偶时，需使用补偿导线，将自由端延伸，使其远离热源。

#### 1) 对热电偶材料的要求

(1) 高导热、导电性，低电阻温度系数，化学稳定性和抗氧化性能好；

(2) 高熔点，低蒸气压；

(3) 热电动势必须是温度的连续函数，并近似为线性单值函数，故多选用单相固溶体；

(4) 良好的力学性能和加工性。

2) 热电偶类型 目前已由国际电工委员会(IEC)制定出分度号为S、R、B、K、T、E、J七种标准热电偶，我国国标中又增加了两种标准型热电偶，相应的热电偶材料基本性能见表3·2-59。

58. 由于特殊测温需要，我国目前所使用的非标准型热电偶材料品种与性能见表3·2-59。

6. 厚薄膜集成电路导体材料 常用材料有贱金属系列和贵金属系列。前者如Cu、Ni、Al及其合金Ni-B、Ni-B-Si、Al-B等；后者如Au、Ag、Pd-Au、Pd-Ag、Pt-Pd-Au、Pt-Pd-Ag等。

常用贵金属厚膜导体材料特性见表3·1-60。

7. 熔体材料 指超过一定负荷即自动熔断的材料，包括电熔断材料与热熔断材料，其分类见表3·1-61。

熔断材料是电子工业中重要的保护性材料，可作为各种熔断器的熔体部分，也可作为通用的保险丝材料使用。可根据需要制成丝状、片状、带状等，其尺寸与熔断电流有重要关系。丝状熔体尺寸公式为：

$$I = ad^{3/2}$$

表3·1-59 非标准型热电偶材料

热电偶品种	材 料		使用温度(℃)			允许偏差 (±℃)	使 用 环 境
	极性	代号	范围 (×10 <sup>2</sup> )	长期使用 (×10 <sup>2</sup> )	短期使用 (×10 <sup>2</sup> )		
铑铼	正	WRe5	16~23	10~20	28	$\leq \pm 1\%$	超高温、惰性气体、还原性干燥氢气、真空
	负	WRe20					
	正	WRe3					
	负	WRe25					
钨钼	正	W	10~20	13~20	24	$\leq \pm 1\%$	惰性气体、还原性干燥氢气、真空
	负	WMo50					
铂钼	正	PtMo0.5	10~16	15	17	$\leq \pm 1\%$	氮、氢气
	负	PtMo0.1					
铱铑	正	IrRh40	18~20	18~20	21.50	$10~\leq \pm 1\%$	空气、惰性气体、真空
	负	Ir					
二硅化钨—二硅化钼	正	WSi2	16	16	—	—	金属蒸气、氧化物环境CO <sub>2</sub> 气氛
	负	MoSi2					
碳化钨	正	C	20	20	25	—	渗碳气氛，N <sub>2</sub> 、CO气氛
	负	WC					
高稳定性镍基	正	NiCr5	11	11	—	—	氧化气氛
	负	NiSi5					
镍钴—镍铝①	正	NiCo17	10	10	12	—	中高温使用
	负	NiAl13					

① 又名HK-CA热电偶，在300℃以下时热电动势为零，冷端不用补偿导线。

表3-1-58 标准型热电偶材料

分度号	铂铑10-铂 (GB3372-83)	铂铑10-铂 (GB2902-82)	铂铑10-铂 (GB2614-82)	镍铬-镍硅 (GB2614-82)	镍铬-镍铜 (GB2903-82)	镍铬镍铜	镍-康铜	镍-金铁 (GB2904-82)	镍-金铁 (GB2904-82)
	S	R	B	K	T	E	J	-	-
材料成分	正极 R190Rh10	Pt87Rh13	Pt70Rh30	Ni90Cr10	Ni90Cr10	纯Cu	Ni90Cr10	纯Fe	Ni90Cr10
	负极 纯Pt	纯Pt	Pt94Rh6	Ni97~98Si2~3	Ni94Mn3Al2Si1	Cu60Ni40	Cu60Ni40	Cu60Ni40	Au93Fe7
电阻率(20°C) 10^-8(Ω·m)	正极 19.0	—	—	正极 69 负极 22	正极 69 负极 29	正极 1.7 负极 49	正极 69 负极 49	正极 1.2 负极 49	正极 69 负极 2.9
	负极 9.81~10.6	—	—	正极 69 负极 22	正极 69 负极 29	正极 1.7 负极 49	正极 69 负极 49	正极 1.2 负极 49	正极 69 负极 2.9
熔点 (°C)	正极 1847	1865	1925	1430	1083	1430	1534	1430	1083
	负极 1769	1769	1820	1410	1400	1220~1280	1220~1280	1220~1280	1063
使用温度 (°C)	I级 0~1100	0~1600	0~1600	0~400	0~400	400~1100	400~350	40~800	40~750
	II级 0~600	0~1600	0~1600	0~400	0~400	400~1300	40~350	40~900	40~750
允差 (± °C)	III级 —	—	800~1700	-200~40	-200~40	-200~40	-200~40	-200~40	—
	IV级 $1 + (\frac{1.0}{(-1100)} \times 1 + (\frac{1.0}{-1100}) \times 0.3\%)$	$t \times 0.25\%$	$t \times 0.25\%$	$t \times 0.4\%$	$t \times 0.4\%$	$t \times 0.75\%$	$t \times 0.75\%$	$t \times 0.4\%$	$t \times 0.75\%$
长期使用温度 (°C)	V级 $1.5 + (\frac{1.5}{0.3} \times 0.25\%)$	$t \times 0.25\%$	$t \times 0.25\%$	$t \times 0.75\%$	$t \times 0.75\%$	$t \times 0.75\%$	$t \times 0.75\%$	$t \times 0.4\%$	$t \times 0.75\%$
	VI级 —	—	$t \times 0.25\%$	$t \times 0.25\%$	$t \times 1.5\%$	$t \times 1.5\%$	$t \times 1.5\%$	$t \times 0.75\%$	—
短期使用温度 (°C)	长周期用 1300	1300	1600	700 (线径0.3mm)	1200 (线径3.2mm)	0.2m~1.6mm	0.2m~1.6mm	中低温	超低温
	短周期用 1600	1600	1800	800 (线径0.3mm)	1800 (线径3.2mm)	0.2mm~1.6mm	0.2mm~1.6mm	≤850	≤750
使用气氛	氧化	氧化	氧化	氧化	氧化	氧化	氧化，弱还原	氧化，还原	—
	正极 Cu	Cu	Cu	热电偶延伸	Cu或Fe	热电偶延伸	热电偶延伸	热电偶延伸	热电偶延伸
补偿导线 及使用温 度	负极 CuNi合金	CuNi合金	Cu	热电偶延伸	康铜	康铜	康铜	康铜	康铜
	(°C) 0~150	0~150	0~100	-20~150	-20~100	-	-	-	-

表3·1-60 常用贵金属厚膜导体材料特性

牌号	浆料配比	烧成温度(℃)	膜厚(μm)	方阻(Ω·□⁻¹)	附着力(MPa)	焊接性能	与腐蚀电阻相容性	与介质相容性
Au2769	Au83%	850	—	0.03	—	良	良	—
Au3319	Au84.3%	980	—	0.03	—	良	良	—
Au3360	Au84.8%	850	—	0.03	—	良	良	—
Au3362	Au85.3%	980	—	0.03	—	良	良	—
Ag	工业纯	500~800	—	0.005	14.7~29.4	良	差	—
DP6120	Ag1.5 Pb1	850	10~14	0.02~0.45	14.7~24.5	优	优	优
DP6130	Ag6 Pd1	850	17~20	0.01~0.18	14.7~24.5	优	优	高钾介质 优，低钾介质 差
PdAu3	Au8 Pd1	760~ 1000	10	0.083	9.8~14.7	良	良	—
PdAu2.5	Au2.5 Pd1	760~ 1000	13	0.056	9.8~14.7	良	良	—
PtAu3.3	Au3.3 Pt1	850	12.5±0.3	<0.09	20.6	优	良	—

表3·1-61 熔体材料分类

熔断类型		主要材料	特    点
电熔断体	速熔型	Ag, Cu, Al等	熔点高，熔断快，保护高负载电路
	延时型	Sn, Pb等	熔点低，熔断慢，用以防止过载
	低压型	Sn, Pb, Sb, Cu, Zn等及其合金	为电压保护材料，工作于直流250V以下及交流600V, 60Hz以下电路中
热熔断体	有机型	各种有机化合物	对温度反应敏感，并具有足够的电气强度和机械强度，在结构上能承受安装与使用时的负荷。在熔断时无电弧或火焰持续发生，广泛用于保护电炉、电热器及各种工业电热设备
	合金型	Sn的低熔点合金等	
	复合型	树脂与低熔点合金复合材料	

表3·1-62 常用熔体熔断比例常数α

熔体	Cu	锌白铜	Al	Pt	Fe	Sn	Pb
α(A·mm⁻¹)	80	40.8	59.2	40.4	24.6	12.3	10.8

式中  $I$  为熔断电流 (A)； $d$  为熔丝直径 (mm)； $a$  为熔断比例常数 ( $A \cdot mm^{-1}$ )，其值与熔体材料类型有关，表 3·1-62 列出常用熔体材料的  $a$  值。

在直流电压 400V 以下，或交流 500V 以下，50Hz、60Hz 频率中使用的各种熔断器，通常用铅丝作为熔断体，其化学成分见表 3·1-63。

8. 焊接材料 焊接材料品种繁多，其分类见表 3·1-64。常用电焊条熔敷金属主要成分见表 3·1-65；铅、锡焊料品种及特性见表 3·1-66 及表 3·1-67；银铜焊料品种及特性见表 3·1-68；常用贵金属钎焊料特性见表 3·1-69；特殊用途贵金属钎焊材料见表 3·1-70；钎焊用铝焊料性能见表 3·1-71。

表3·1-63 铅丝化学成分

适用电流(A)	主要成分(%)		杂质(%)
	Sb	Pb	
0.25~1.10	1.50~3.0	余量	≤0.5
1.25~2.50	0.30~1.5	余量	≤1.5

表3·1-64 焊接材料分类

类别	主要材料		特点及主要用途
电焊	电焊条	钢、钼、铬、镍、铜、铝等及其合金	用于各种钢材、铸铁部件的电焊及气焊等
	焊丝	钢及各种高温合金	
钎焊	硬焊料	银、黄铜、磷铜、铝等及各种高温合金	熔点高于 450℃，焊接各种钢材及高熔点合金高强度部位
	软焊料	锡、锡铅、铅银、铜锡、铜锌等合金	
焊剂	高熔剂	硼砂、硼酸盐及氧化硼酸盐等	用于电焊及钎焊硬焊料作助熔剂及表面清洁剂
	低熔剂	各种卤族碱金属化合物、氯化镁、氯化锌、松香等	

表3·1-65 常用电焊条熔敷金属成分

品种	熔敷金属主要成分(%)	施焊条件	主要用途
结构钢焊条	C≤0.12, Mn0.3~2.0 Si≤0.80, S, P, Mo微量	交直流，小部分用于直流	用于焊接低碳钢结构
耐热钢焊条	C≤0.12, Mn0.5~0.9 Si≤0.5, Cr, Mo, V, W, B微量	直流，焊前需预热，焊后需回火	用于焊接 620℃ 以下的各种珠光体耐热钢
	C≤0.12, Mn0.5~0.9 Si1.5~2.5, Cr, Mo, V, W, B微量		
不锈钢焊条	C≤0.12, Mn≤0.10, Si≤0.90 Cr11~14, Ni0.6	交直流或直流，焊前需预热，焊后需回火	用于焊接 13 不锈钢及奥氏体不锈钢
	C0.04~0.10, Mn≤2.50 Si1.2~1.5, Cr18~26		
	C≤0.20, Mn≤6.00, Si≤0.70 Cr18~21		
	C≤0.15, Mn11~14, Si≤1.00 Cr16~18		

(续)

品 种	熔敷金属主要成分(%)	施 焊 条 件	主 要 用 途
堆焊焊条	包括C、Mn、Si、Cr、Ni、Mo、V等成分不同含量系列	交直流或直流，有些品种需打底，水钢，预热及焊后处理	用于焊接低、中碳钢，堆焊各种机械部件
低温焊条	Cr0.68~0.10, Cr0~15 Ni0.5~24, Mn、Si、Mo微量	直流，焊前需预热	用于低温低合金钢，低温钢同异种钢焊接
铸铁焊条	包括C、V、FeNi、NiCu等成分不同含量系列	交直流，部分产品用小电流，焊前需预热或烘培，焊后退火	用于焊接各种碳钢、高钒钢、铁镍合金、灰口铸铁、球墨铸铁等
镍及镍合金焊条	Cu30, Ni70 Cr15, Ni70, Nb余量	交流	用于各种相应的金属合金及钢材的焊接
铜及铜合金焊条	Sn5~12磷青铜 Al8~15铝青铜		
Ni30铜镍合金			
铝及铝合金焊条	Si5~12铝硅合金 Mg0.1~1.5铝镁合金		

表3-1-68 铅锡焊料品种及特性

牌 号	Pb以外主要成分(%)		成 分 (<%)					熔点 (°C)	电阻率 ×10 <sup>-4</sup> (Ω·m)	抗拉强度 MPa	特 点 及 用 途
	Sn	Sb	Cu	Bt	As	Fe	其他				
HISnPb10	39~91	<0.15	0.10	0.10	0.02	0.02		220	—	421.7	抗蚀性强，可焊接铜材、钢材及其他金属
HISnPb45	53~57	—	0.20	0.20	0.10	0.10		200	0.160	382.5	大多数金属的焊接
HISnPb39	59~61	0.3~0.8	0.08	0.10	0.05	0.02		183	0.177	460.9	钎焊各种电子器件、易熔金属制品及淬火部件等
HISnPb50	49~51	0.3~0.8	0.08	0.10	0.05	0.02	S 0.02	210	0.161	431.5	钎焊黄铜、镀锡白铁等
HISnPb58-2	39~41	1.5~2.0	0.08	0.10	0.05	0.02	Zn 0.002	235	0.170	373.6	流动性好，焊点光滑，应用最为广泛，常用于焊接铜及其合金，铜、锌等
HISnPb68-2	29~31	1.5~2.0	0.08	0.10	0.05	0.02	Al 0.005	256	0.182	328.6	流动性尚好，应用较广，常用于焊接黄铜、铁、锌及白铁等
HISnPb73-2	24~26	1.5~2.0	0.08	0.10	0.05	0.02		265	0.196	275.6	含锡量偏低，机械强度差，用于焊接强度要求不高的部件
HISnPb80-2	17~19	1.5~2.0	0.08	0.10	0.05	0.02		277	0.220	275.6	含锡量低，焊接较困难，机械性能差，用于焊接强度要求不高的部件
HISnPb90-6	3~4	5~6	0.08	0.10	0.05	0.02		265	—	278.6	含锡量最低，焊接性能较差，机械性能差，用于不承受冲击负荷的部件，不宜焊接锌料

表3·1-67 其他含锡焊料品种及特性

品种名称	Sn以外主要成分(%)	熔化温度(°C)	密度×10 <sup>3</sup> (kg/m <sup>3</sup> )	特 点 及 用 途
Zn10锡锌	Zn 10	199~302	7.27	耐蚀，机械强度高，硬度在17.2~21.8HB范围；熔点低，流布性好，对铝湿润能力较强，主要用于铝材钎焊，需注意在焊接温度下防氧化
Zn20锡锌	Zn 20	199~207	7.25	
Zn30锡锌	Zn 30	199~326	7.23	
Zn40锡锌	Zn 40	199~345	7.20	
Zn60锡锌	Zn 60	199~365	7.19	
无铅515°	Ag 1.4~2 Bi 4	220~225	7.39	耐潮湿，无铅毒，含Al可提高抗氧化性及机械强度，抗拉强度为70.7~88.5×10 <sup>4</sup> MPa，润湿性、流布性好，为浸锡焊料及喷镀焊料等
无铅42°	Ag 1.4~2 Bi 2.4	217~220	7.45	
抗氯801	Pb 37.5~89 添加少量Cu、Bi、Zn、Al、Sb、Fe及As等	184	8.44	抗拉强度为57×10 <sup>4</sup> MPa，硬度为12HB，流布性及可焊性好，焊点光滑均匀，多用于湿焊及波峰焊接等
低温PbCd	Pb 32 Cd 18	145	8.80	为三元合金，熔点低，流布性好，焊点牢，用于元件引出线被银端焊接及玻璃热浸锡焊接
Pb80锡铅	Pb 38~40	183	8.62	抗拉强度为56.8×10 <sup>4</sup> MPa，伸长率为29.9%一般用于熔点较低的金属钎焊
H60活性锡铅	Pb 38~40	180±5	—	由极细焊粉压进而成，抗氧化能力强，焊接性好，焊点牢，使用方便，不需清洗焊面
H606活性锡铅	Pb 38~40 Sb 0.3~0.8	180±5	—	为改性H60活性锡铅焊料，呈丝状，抗拉强度为85×10 <sup>4</sup> MPa，抗蚀、助焊性强，焊接性能更优
H60-841焊丝	Pb 38~40 Sb 0.1 (含Sn59~61)	183~190	—	为管状焊丝，管芯为841焊剂，耐蚀，可焊性好，活化能力强，助焊性好，不需清洗焊面，焊点光滑均匀牢靠

表3·1-68 银铜、镀铜、铜锌焊料品种及特性

焊料名称	主要成分(%)	杂质含量(<%)	熔化温度(°C)	特 点 及 用 途
Cu28银铜	Cu: 28±0.5	Pb: 0.05	779~779	属硬焊料，焊接温度高，机械强度高，焊点牢固，且表面光滑，流布性好，耐蚀，具有良好导电、导热性，用于可变电容器动片及定片组及其他装置的焊接
Cu50银铜	Cu: 50±0.5	Pb: 0.05	780~875	
Cu28改性银铜	Cu: 27.3~28.6	Pb: 0.05	750~760	
Zn84铜锌	Cu: 34~38	Pb: 0.5, Fe: 0.1	800~823	机械强度较差，用于焊接含Cu68%以下的黄铜及各种强度要求不高的部件
Zn58铜锌	Cu: 40~45	Pb: 0.5, Fe: 0.5	838~849	
Zn53铜锌	Cu: 45~49	Pb: 0.5, Fe: 0.5	842~860	钎焊H62黄铜
Zn52铜锌	Cu: 46~50	Pb: 0.5, Fe: 0.1	866~870	钎焊含Cu68%以上的铜合金
Zn48铜锌	Cu: 41~53	Pb: 0.5, Fe: 0.5	870~885	
Zn46铜锌	Cu: 52~56	Pb: 0.5, Fe: 0.1	885~890	钎焊钢、紫铜、青铜等部件

(续)

焊料名称	主要成分(%)	杂质含量(≤%)	熔化温度(℃)	特点及用途
AgCuZnCdNi 15-17-15-3 银镉	Cu: 15±0.5 Cd: 15±1.0 Zn: 17±1.0 Ni: 3±0.5	总量 0.5	630~690	属硬焊料，流动性好，导热、导电性好，用于耐高温电子元器件焊接等
AgCuZnCd 15-16-19 银镉	Cu: 15±0.5 Cd: 19±1.0 Zn: 16±1.0	总量 0.5	630~640	
AgCd26-16 银镉	Cu: 16±0.5 Cd: 25.1~26.5 Zn: 17.3~18.5 Ni: 0.1~0.3	Pb: 0.2 总量: 0.5	595~605	

表3-1-69 常用贵金属钎焊料特性

类别	牌号	熔化温度(℃)	特性及用途
钎焊 材料	AgCuZn33-37	810~850	耐高温，钎焊铜基及高钛硬质合金等
	AgCuZn40-35	745~775	焊接光洁、耐冲击、强度高，钎焊铜基合金、铜制零件及各种电工零件等
	AgCuZn30-25	660~725	
	AgCuZn34-16	690~750	焊接耐振动负荷，钎焊带锯、锯条、各种零件及食品用具等
	AgCuZn20-15	685~720	
	AgCuZn26-4	730~755	导电性高，钎焊钢、黄铜、银质部件及导线等
	AgCu28	779	用于电子管及其他真空器械的钎焊
	AgCuZnCdMnNi27-18-8-3-2	650~800	耐蚀，钎焊不锈钢及铜、黄铜质部件
金基 钎焊 材料	AgCdCuZn26-17-17	595~650	机械性能好，焊接不易变形，钎焊淬火钢及薄层部件可使之保持原有性能
	AgCdCuZn8-16-16	625~635	强度高于AgCdCuZn焊料，其他同上
	Au	1064.43	能润湿钨(W)，用于低温扩散封接的真空系统
	AuNiCu3-15.5	1000~1030	流动性好，能润浸镍、可伐铜及钢，用于真空部件
	AuCuIn77-3	975~1025	耐蚀，蒸气压低，成本高，可钎焊与真空有关的铜质、铜与不锈钢之间的连接，镍及可伐合金
	AuCu65	990~1010	
	AuCu62	985~1005	
	AuCu60	980~1000	
	AuCu50	955~970	
	AuNi18	950	流动性、润湿性好，蒸气压低，强度高，用于真空系统
	AuCu20	908~910	由熔融态缓冷会变脆，一般多用于特殊合金
	AuAgCu5-20	885~895	熔点高，用于高熔点合金，作为部件的二级钎焊
	AuAgCu20-2	835~845	具有很窄的熔点范围，用作中间一级钎焊

(续)

类别	代号	熔化温度(°C)	特性及用途
含钯钎焊材料	AgPdMn20-5	1100~1120	适于高温钎焊，强度高，耐蚀、流动性及润湿性好，不侵蚀基体金属，化学稳定性好，用于各种形状，薄层材料，并且可用各种方法钎焊
	AgPdMn33-3	1180~1200	
	NiMnPd31-21	1120~1125	
	AgCuPd26.6-5	807~815	
	AgCuPd31.5-10	824~852	
	AgCuPd20-25	850~900	
	AgCuPd21-25	910~950	
	AgPd5	970~1010	
	CuPd18	1080~1090	
	AgCuPd28-20	879~898	
	PdNi40	1237	
	AuPd8	1200~1240	
	PdCo35	1230~1235	
	CuPdNiMn 20-15-10	1060~1105	用于在表面易生成氧化膜的金属与合金材料的钎焊

表3·1·70 特殊用途贵金属钎焊材料

类别	代号	主要成分		熔化温度(°C)	特性及用途
		基元	其他成分(%)		
银基	AgCuMn10-10	Ag 余量	Cu: 10, Mn: 10	880~900	用于钎焊钨及碳化钨，润湿性好，可焊4 mm合金片，抗剪强度为147~196 MPa
	AgCuMn40-20		Cu: 40, Mn: 20	740~760	
	CuMnAg20-10		Cu: 60, Mn: 20	730~760	
	AgCuTi28-3		Cu: 28, Ti: 3	~600	
	AgAlMn12-0.3		Al: 11.5~13, Mn: 0.1~0.4	788	耐蚀、流动性好，适于钎焊钛与不锈钢，室温强度高
	AgAlMn5-0.3		Al: 4~6, Mn: 0.1~0.4	899	
	AgAlMnLi 5-0.3-0.18		Al: 4~6, Mn: 0.1~0.4 Li: 0.15~0.2	899	耐蚀、流动性好，室温强度高，适于弯曲和楔形构件，用于钎焊不锈钢
	AgAlMnLi 12-0.3-0.18		Al: 11.5~13, Mn: 0.1~0.4 Li: 0.15~0.2	788	
金基	AuNiTe类	Au 余量	Ni: 5~35, Td: 1~45	1200~1400	中温耐蚀、高温强度高，但在熔点中不能持久，可钎焊石墨及难熔金属
	AuNiMo类		Ni: 20~50, Mo: 15~45	1200~1400	
	AuZnSn类		Zn: 10~12.7, Sn: 0.2~1	625~680	电阻低，钎焊热电偶构件
	CuAuIn20-3		Cu: 77, Zn: 3	—	代替AuCu65价低35%
其它	CuMnCo31.5-10	Cu: 58.5, Mn: 31.5, Co: 10	—	—	代替AuNi18价低95%
	CuGe12	Cu: 88, Ge: 12	—	—	代替AuNi17.5用于航空发动机

表3·1-71 钎焊用铝焊料性能

类 别	主要成分(%)	密 度 (kg·m <sup>-3</sup> )×10 <sup>3</sup>	熔化温度(℃)	对铝湿润力	耐蚀性	通用焊剂
纯Zn	Zn 100	7.2	419.5	良	优	无机系列焊剂
ZnAl	Zn 95, Al 5	6.64	382.2	良	优	
ZnCd	Zn 90, Cd 10	7.2	265~398.9	良	可	
	Zn 60, Cd 40	7.75	265~335	优	可	
ZnSn	Zn 70, Sn 30	7.2	198.9~375.5	良	良	
	Zn 40, Sn 60		198.9~340.5	良	良	
	Zn 30, Sn 70		198.9~311.1	可	可	
	Zn 9, Sn 91		189.9	可	可	
PbSnZn	Pb 63 Sn 34 Zn 3	9.41	170~255.5	可	可	

### 3·2 电阻材料的应用

#### 3·2·1 电阻材料特点

作为电阻材料，主要应用其电导率较低的特点，多用于电阻器、电位器、电热器及测温计等。

电阻材料的主要特点为：

(1) 电阻率较大。按不同使用要求可分为高阻材料、中阻材料及低阻材料等。

(2) 电阻温度系数较小，以保持阻值稳定性。

(3) 使用温度范围宽。

(4) 综合电性能，如电压系数、噪声电平及

高频特性等好。

(5) 力学性能，如机械强度、耐磨性、加工性能及焊接性能等好。

(6) 化学性能，如化学稳定性、耐蚀性等好。

#### 3·2·2 电阻材料主要应用

1. 线绕电阻器常用合金材料（见表3·1-72）

2. 非线绕电阻器材料（见表3·1-73）

3. 厚膜电阻材料（见表3·1-74、表3·1-75）

4. 铜基电阻合金材料（见表3·1-76）

5. 电热材料（见表3·1-77）

表3·1-72 线绕电阻器常用合金材料

合金名称及组成元素	电阻率 (Ω·m)	电阻温度系数 $10^{-6}(^{\circ}\text{C}^{-1})$	对铜热电动势 (μV/°C)	特 点 及 用 途
F <sub>1</sub> 锰铜 CuMnSi	0.35	-5~+10	2	阻值稳定，焊接性好，但抗氧化性差，可作精密电阻器（分流器）
F <sub>2</sub> 锰铜 CuMnNi	0.44	0~-+40	2	阻值稳定，焊接性好，但抗氧化性差，可作一般电阻器
标准锰铜 CuMnNi	0.47	±2, +5, -5, -3, +10	1	阻值稳定，焊接性好，但抗氧化性差，可作标准电阻器、精密电阻器
硅锰铜 CuMnSi	0.35~0.40	-5~+5	1	工作温度范围宽，可作标准电阻器
镍锰铜 CuMnGe	0.43~0.44	0.9, -4.7	-1.7	工作温度范围宽，可作高精密电阻器
廉铜 CuNiMn	0.46~0.48	±40	45	抗氧化性好，工作温度高，可达500°C

(续)

合金名称及组成元素	电阻率 (Ω·m)	电阻温度系数 $10^{-6}(^{\circ}\text{C}^{-1})$	对铜热电动势 (μV/°C)	特点及用途
新康铜 CuMnAl	0.49	±40, ±80	2	抗氧化性仅次于康铜，但价格低，工作温度高
镍铬合金 Ni20Cr28	1.0~1.1	50	5	抗氧化性好，工作温度高，可达500°C
镍铬合金 Ni9Cr10	0.69	350	20.5	可作引爆瞬发电阻器
镍铬铁合金 NiCrFe	1.11	150	1	工作温度高，可达500°C，但焊接性差
铁铬铝合金 FeCrAl	1.26~1.5	60~150	2	工作温度高，可达1000°C，可用作耐高温、高负载电阻器，但可焊性差
铁锰铝合金 FeCrAl	1.25~1.35	<-300	2	用作温度补偿电阻器
镍铬铝铁合金 NiCrAlFe	1.24~1.42	±5, ±10, ±20	1.5	强度高，耐磨，抗氧化性好，但可焊性差。可用作精密电阻器、电位器，可在-50~150°C温度区工作
镍铬铝铜合金 NiCrAlCu	1.24~1.42	±5, ±10, ±20	1.5	基本同镍铬铝铁合金，但可焊性较好
镍铬铝锰硅合金 NiCrAlMnSi	1.24~1.42	±5, ±10, ±20	1.5	基本同镍铬铝铁合金，但可焊性更好
镍铬钼钒合金 NiCrAlV	1.6~1.8	±10, ±20	1.5	可工作于负温范围，用作高阻精密电阻及电位器
镍钼铝锰硅合金 NiMoAlMnSi	1.75~1.88	±5, ±10, ±20	6.5	可作高阻电阻及电位器
镍铬镁钼合金 NiMnCrMo	1.9	±50	7	可工作于负温范围，用作高阻电阻及电位器
金镍铬合金 AuNiCr5-1	0.24~0.26	350	—	化学稳定性好，抗蚀性强，阻值较稳定，但耐磨性差，具有较大的摩擦系数
金镍铬合金 AuNiCr5-2	0.40~0.42	110	0.027	
金镍铜合金 AuNiCu	0.18~0.19	610	—	
金钯铁铝合金 AuPdFeAl	2.1~2.3	0	—	电阻率很高，电阻温度系数极低
金钯铁铬合金 AuFeNiZr	0.44~0.46	250~270	15~22	化学稳定性好，抗蚀性强，电阻率高，阻值稳定，可用作精密电阻及电位器
金银铜合金 AuAgCu	0.12	68.6	—	
金银铜镍合金 AuAgCuMn	0.25	180~190	~0.001~ +0.002	
铂铱合金 PtIr5	0.18~0.19	188	—	焊接性好，硬度大，耐磨性好，化学稳定性好，但对有机物质的抗蚀性差，接触电阻较低，噪声电平低，可作电位器绕组材料
铂铱合金 PtIr10	0.24	130	0.55	
铂铜合金 PtCu2.5	0.32~0.37	220	—	
铂铜合金 PtCu8.5	0.50	830	—	

(续)

合金名称及组成元素	电阻率 ( $\Omega \cdot m$ )	电阻温度系数 $10^{-6}({\text{ }^{\circ}\text{C}}^{-1})$	对铜热电动势 ( $\mu\text{V}/\text{ }^{\circ}\text{C}$ )	特点及用途
铂铑合金 PtRh	0.10	1700	—	
铂钌合金 PtRu	0.42	470	—	
铂钨合金 PtW	0.62	280	—	
钯银铜合金 PdAgCu	0.45	40	—	
钯银合金 PdAg	0.42	30	-4.2	焊接性好，接触电阻较稳定，抗蚀性与抗氧化性低于铂基合金，可用作高阻电阻器
铂钯合金 PdMo	0.90	—	—	
银锰合金 AgMn	0.15~0.25	200	2.5	抗蚀性强，适于海水中工作，但抗磁性差，硬度低
银锰锡合金 AgMnSn	0.23	50	3	
镍铬基高阻合金 NiMoAlMnSiCd	1.75~1.88	$\pm 5$ , $\pm 10$ , $\pm 20$	<6.5	可作高阻精密电阻器
银铬基低阻合金 AgMnSn	<0.25	<50	<3	可作低阻精密电阻器
金钯铁铝合金 AuPdFeAl 50-11-1	1.6~1.9	10~50	—	抗拉强度高
AuPdFeAl 38-6-1	1.6~1.9	100~200	—	

表3·1·73 非线绕电阻器主要导电材料

主要导电材料	其他辅助材料	适用电阻器类别
炭黑(植黑或乙炔黑)	树脂类有机粘合剂	合成漆膜电阻器及电位器，有机实芯电阻器及电位器
石墨(低阻加少量)	醇类有机溶剂 云母粉、石英粉或氧化锌粉填料	
金属、金属氧化物	无机粘合剂等	无机实芯电阻器
Cr-Si系合金粉 (含Fe、Ni等成分)	低阻添加料组成1、2、3号合金粉，中阻添加料组成4、5、6号合金粉；高阻添加料组成7、8、9号高阻合金粉	真空蒸发金属膜电阻器
S <sub>n</sub> 、Sb氧化物	B、Al、Ti、In、Fe为高阻添加元素，Ni、Zn为其它掺杂元素	金属氧化膜电阻器
正庚烷热分解碳	正硅酸乙酯为底层原料，六甲基二硅醚为保护层原料	碳膜电阻器
Cr粉	硅粉或硅粒及其它掺杂剂	铬硅膜电阻器
	一氧化硅粉及其它掺杂剂	铬-一氧化硅膜电阻器
	二氧化硅粉及其它掺杂剂	铬-二氧化硅膜电阻器

(续)

主要导电材料	其 他 辅 助 材 料	适用电阻器类别
Ni粉(或丝) Cr粉(或丝)	Si、Mn、Al、Cu、Be、Sn、Fe掺杂剂	镍铬系薄膜电阻器
Ni-Cr系合金箔	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 为基片，环氧树脂为粘贴剂	合金箔电阻器
S <sub>n</sub> 、S <sub>b</sub> 、B <sub>i</sub> 粉	硝酸为氧化剂，钡系玻璃釉粉为粘合剂	锡、锑、铋金属氧化物电阻器
Ni、Co硫化物或氯化物	Sn、Pd、NH <sub>4</sub> 的氯化物，Ca、Na次亚磷酸盐，及有机酸钠等	化学沉积膜电阻器
MoSi粉	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 、Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、CuO添加剂，硼硅酸铝玻璃釉粉及有机粘合剂	二硅化钼玻璃釉电阻器及电位器
MnO <sub>2</sub> 粉，B粉	玻璃釉粘合剂及乙基纤维素载体等	二氧化钼玻璃釉电阻器
Pd、PdO粉Ag粉	玻璃釉粘合剂及乙基纤维素载体等	钯银玻璃釉电阻器
RuO <sub>2</sub>	MnO、CuO、Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 掺杂剂，Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 填料，硼硅酸铝玻璃釉粘合剂等	氧化钌玻璃釉电阻器及电位器
RuO <sub>2</sub> +Ag(或Au、Li)	多种氧化物掺杂剂及玻璃釉粘合剂等	氧化钌金属混合物玻璃釉电阻器
RuO <sub>2</sub> +Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
RuO <sub>2</sub> +IrO+RhO		
Ti <sub>2</sub> RuO <sub>7</sub>	玻璃釉粘合剂及乙基纤维素等有机载体	钌酸盐玻璃釉电阻器
Bi <sub>2</sub> RuO <sub>7</sub>		
Pb <sub>2</sub> RuO <sub>7</sub>		

表3·1-74 膜电阻材料

材料类别	材 料 名 称
贵金属	Pd-Ag系，RuO <sub>2</sub> 系，Bi <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 系，Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 系，Pb <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> 系等
贱金属	CdO，In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ，Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ，SnO <sub>2</sub> ，MoO <sub>3</sub> ，LaBe，WC，MnSi <sub>2</sub> ，Ta <sub>2</sub> N等
高分子材料	PTFE，二苯醚树脂等

表3·1-75 膜电阻材料

材 料 品 种	方 阻 (Ω/□)	电阻温度系数×10 <sup>4</sup> (1/°C)		噪 声 系 数 (dB)
		负 温 区	正 温 区	
		-55~-+25°C	+25~-+125°C	
Pd-Ag(DP7800)	40~100×10 <sup>3</sup>	-500~-+50	0~250	-20~-+20
RuO <sub>2</sub> (20%)	1.638~ 5.568×10 <sup>6</sup>	—	-543~-323	-11~-+0.5
Bi <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	630	65Ω	262	—
NbBiRu <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	231	490Ω	500	—
CdBiRu <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	193	600Ω	540	—
InBiRu <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	130	-300Ω	115	—

(续)

材料品种	方阻 ( $\Omega/\square$ )	电阻温度系数 $\times 10^6$ (1/°C)		噪声系数 (dB)
		负温区	正温区	
		-55~+25°C	+25~+125°C	
Ti <sub>0.3</sub> Bi <sub>2</sub> Ru <sub>1.7</sub> O <sub>7</sub>	143	69 <sup>①</sup>	341	—
Y <sub>0.5</sub> Bi <sub>1.5</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	572	103 <sup>①</sup>	345	—
Y <sub>0.25</sub> Bi <sub>1.75</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	596	65 <sup>①</sup>	288	—
Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (2.5%~40%)	$683 \sim 1.478 \times 10^3$	96~897	78~894 <sup>②</sup>	—
Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub> / Pb <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	$31.88 \sim 1.082 \times 10^3$	-230~+321	-186~+270 <sup>②</sup>	-35~-13.6
PbO-RuO <sub>2</sub>	$7.73 \times 10^3$	156	153 <sup>②</sup>	-13.5
PbO-RuO <sub>2</sub> - $\frac{1}{2}$ Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$89.53 \sim 3252 \times 10^3$	-465~+156	-415~+153 <sup>②</sup>	-3.8~+11.5
PbO-RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	$157.65 \times 10^3$	-130	-115 <sup>②</sup>	2.6
PbO-RuO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub>	$10.874 \times 10^3$	165	135 <sup>②</sup>	-8.3
Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub> - BaTiO <sub>3</sub> (DP9500)	$100 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ (±30%)	—	~-400 <sup>②</sup>	—

① 负温区测试温度为-75~+25°C;

② 正温区测试温度为25~150°C

表3·1-76 铜基电阻合金材料

名称	牌号	主要成分(%)			电阻率 ( $\Omega \cdot m$ ) $\times 10^{-4}$	电阻温度系数 $\times 10^{-6}$ (°C) $a$ (°C <sup>-1</sup> )	其他技术要求	主要用途	标准	
		Cu	Mn	其它						
锰铜	6J12	余量	11~13	Ni <sub>18</sub> 2~3	$0.47 \pm 0.03$	5~45	I 级: -3~+5 II 级: -5~+10 III 级: -10~+20 (0~100°C)	对铜热电势为 1 μV/°C (0~100°C)	用于制造各 种标准电阻 器、分流器等、 为普通电阻或 精密电阻合金	GB6145 —85
F <sub>1</sub> 锰铜	6J8	余量	8~10	Si <sub>1</sub> 1~2	$0.35 \pm 0.05$	10~80	-5~+10	对铜热电势为 2 μV/°C (0~100°C)		
F <sub>2</sub> 锰铜	6J13	余量	11~13	Ni <sub>18</sub> 2~5	$0.44 \pm 0.04$	10~80	0~+40			
康铜	6J40	余量	1~2	Ni <sub>39~41</sub> 3~5	$0.48 \pm 0.03$	≤500°C 测试点: 20, 50	-40~+40	对铜热电势为 45 μV/°C (0~100°C) 抗拉强度 ≥390×10 <sup>4</sup> MPa		
新康铜	6J11	余量	11.5~12.5	Al <sub>2.5~4.5</sub> Fe <sub>1.0~1.6</sub>	$0.49 \pm 0.03$	20~200 20~500	-40~+40 -80~+80	抗拉强度 ≥240 ×10 <sup>4</sup> MPa	用于制造可 变电阻及电阻 元件，为普通 电阻合金	GB6141 —85

## 第3章 电子材料

表3-1-77 电热材料品种及特点

类别	代号	密度 $\text{kg/m}^3$	熔点 ( $^\circ\text{C}$ ) (平均)	使用温度极限 ( $^\circ\text{C}$ )	电阻率 ( $\Omega \cdot \text{m}$ ) $\times 10^{-9}$		电阻温度系数 ( $1/\text{°C}$ )	抗拉强度 $10^8(\text{MPa})$	伸长率 $\geq \%$	特 点 与 用 途		
					( $20^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ )	( $0.005 \sim 0.043$ )						
合金	1Cr13Al4	7.4	1450	950	1.35	( $20^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ )	588~735	16	是目前最优的电热合金材料，使用寿命高，成本低			
	0Cr18Al16Mo2	7.2	1500	1250	1.41		0.005~0.043	686~834	12	易加工成任何形状，在大气中耐蚀性好，成本也低		
	0Cr25Al5	7.1	1500	1250	1.42			636~785	12	于其它合金，但高温时强度低于Cr-Ni合金，有磁性		
	0Cr17Al4	7.1	1500	—	1.46			—	—			
	0Cr21Al10Ni4	7.1	1510	1350	1.45			686~735	12			
	0Cr27Al7Mo2	7.1	1520	1400	1.53			686~735	10			
镍-铬	Cr15Ni60	8.2	1375~1410	1150	1.11~1.15	( $20^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ )	637~785	20	适宜中温使用，强度好，2号合金Cr15Ni60中加入少量			
	Cr20Ni60	8.4	1390~1420	1240	1.09~1.14	0.082~0.146	637~785	20	镍，电阻率提高但耐热性下降			
	Cr20Ni70	8.1	1380	1250	1.18~1.20			—	20			
	Ni45Fe	8.1	1425	350	0.52	(较大)	539~637	20~35	具有功率自控作用，有磁性，抗氧化性好，可作低温发热元件及快速发热设备等			
镍-铁	Ni35Fe	8.3	1425	590	0.36		539~637	20~35				
	Ni30Fe70	—	1425	600	—		—	—				
	Ni55Cr44	—	—	400	—		—	—	作低温发热元件，质较软			
纯金属	Pt	21.5	1769	1769	0.106	0.0039	157~177	—	需配备调压装置，除Pt外，均须在惰性气体中使用，接近熔点仍稳定			
	Mo	10.2	2620	2600	0.0563	0.0033	785~1177	—				
	Ta	16.6	2996	2900	0.124	0.0031	294~444	—				
	W	19.3	3380	3000	0.549	0.0045	1079	—				
非金属	碳、石墨	1.9~2.3	3000	2500	—	—	—	—	带粒状，管状，用于碳粒炉，增碳炉等			
	SiC	3.1~3.2	—	1600	—	—	—	—	棒状，管状，易碎，需配调压器			
金属化合物	MnS <sub>2</sub>	5.3~5.5	—	1700	—	—	—	—	易碎，耐蚀，需配调压器			
	ZrO <sub>2</sub>	—	—	2000	—	—	—	—	需预热至1300°C才工作，耐高温，常用于乍特(Zat)炉			

在选用电热材料时，根据使用要求需考虑电阻修正系数。电阻修正系数

$$C_t = R_t / R_{20}$$

式中  $R_t$  为使用温度  $t$  时电阻值， $R_{20}$  为室温电阻值。电阻修正系数定义为以  $R_{20}$  为 1 时的  $C_t$  值。

常用电热材料在不同温度下的电阻修正系数见表 3·1-78。

非金属电热材料 SiC 在室温至 900°C 范围内，电阻率随温度的升高而减小，具有半导体特性；在 900°C 以上，电阻率随温度升高而增大；至 1400°C 时电阻值可达  $k\Omega$  数量级。

**6. 测温电阻材料** 利用电阻值随温度变化的特性来测量温度的材料，称为测温电阻材料，其特点是材料纯度较高，电阻温度系数较大，电阻值与温度之间一般存在线性关系。电阻材料测温的优点很多，优于一般水银温度计，其测量的温度范围宽，为 10K 至 10³K；所测数值稳定，精度高，以贵金属铂的测温性能为最好。

测温电阻材料的测温性能通常以“阻值变化

比”（或简称“电阻比”）标志，定义为 “ $R_t/R_0$ ”。 $R_t$  为测量温度  $t$  时的电阻值； $R_0$  为 0°C 时电阻值。其使用温度的上限值因测温材料而异。一般铂标准温度计测温上限规定为 630.70°C；铂铑合金 (PtRh₁₀-Pt) 标准热电偶测温计的测温上限规定为 1064.43°C（按 1968 年国际温标规定）

纯铂丝的电阻比见表 3·1-79；常用测温电阻材料测温范围及电阻比见表 3·1-80。

近年来，发展的膜式铂电阻测温计具有优于线绕铂电阻测温计的特点。包括薄膜与厚膜两种类型。由于薄膜在基片上的喷镀，工艺上不易控制，目前多采用厚膜铂电阻测温计，它具有价廉，精度高，便于自动化生产的优点，因此应用日趋广泛。

由于超低温应用技术的发展，开发了测温电阻材料的新品种，如铑铁 (Rh-Fe)、铂钴 (PtCo) 电阻测温计等，可在温度 30K 以下工作，具有很大的正电阻温度系数及很大的电阻率，有可能发展为国际深低温测温的温标。

表3·1-78 电热材料电阻修正系数

材料代号	不同使用温度下的 $C_t$ 值												
	100	200	400	600	800	900	1000	1100	1300	1500	1600	1700	1900
Cr₂₁Al₄	1.004	1.013	1.041	1.090	1.126	1.135	1.142	—	—	—	—	—	—
Cr₂₁Al₆Mo₂	1.001	1.003	1.014	1.048	1.057	1.060	1.083	1.066	—	—	—	—	—
Cr₂₅Al₅	1.002	1.005	1.012	1.024	1.028	1.030	1.032	1.034	—	—	—	—	—
Cr₂₁Al₆Nb	0.996	0.996	1.000	1.018	1.022	1.024	1.025	1.026	—	—	—	—	—
Cr₂₇Al₁₇Mo₂	0.987	0.994	0.992	0.992	0.992	0.992	0.992	0.992	—	—	—	—	—
Cr₁₅Ni₈₀	1.013	1.029	1.062	1.078	1.089	1.097	1.105	1.121	—	—	—	—	—
Cr₂₀Ni₈₀	1.006	1.016	1.031	1.026	1.017	1.021	1.028	1.038	—	—	—	—	—
Cr₃₀Ni₇₀	1.007	1.016	1.038	1.036	1.028	1.029	1.033	1.037	—	—	—	—	—
Pt	1.291	1.645	2.32	2.95	3.53	3.81	4.08	4.33	4.81	5.25	—	—	—
Mo	1.362	1.822	2.74	3.66	4.58	5.06	5.58	6.11	7.18	8.24	8.79	9.34	10.43
Ta	1.275	1.621	2.31	2.99	3.68	4.02	4.35	4.67	5.32	5.77	6.03	6.29	6.80
W	1.352	1.801	2.79	3.85	4.94	5.49	6.05	6.62	7.78	8.96	9.56	10.16	11.40
MoSi₂	1.40	2.00	3.32	4.96	6.80	7.76	6.80	9.76	11.84	13.92	14.92	16.00	—

表3·1-79 纯铂丝的电阻比 (100°C时)

材料名称	代号	材料纯度(%)	电阻比 ( $R_{100}/R_0$ )
1号铂丝	Pt01	>99.999	≥1.3925
2号铂丝	Pt02	99.999	≥1.3920 <1.3925
3号铂丝	Pt03	99.99	1.3910±0.0010
4号铂丝	Pt04	99.9	<1.390

表3·1-80 涡温电阻材料的测温范围

材料 名称	测 温 范 围 (°C)			电 阻 比	
	低 温 区	中 温 区	高 温 区	温度范围(°C)	$R_t/R_0$
铂	-200~60	0~350	>350	-200~0 0~500	0.1731 12.8404
镍	-50~60	0~300	-	-50~0 0~300	0.743 13.3176
铜	-	0~120	-	120	1.510

## 3·3 特殊金属材料的应用

金属材料除作为主要导电材料及电阻材料之外，还可利用其某些特殊物理、化学性能或特殊晶相结构而作为电子工业用特殊材料，如高温材料、精密合金材料等。高温材料如Ni基、Co基及Fe-Ni合金等，多用于耐高温零部件。精密合金材料通常分为磁性及非磁性两大类，其特点是性能稳定，加工性能好等。对于材料的成分，要求严格控制。大多数精密合金以黑色金属为主，但导电能力较低。小部分以有色金属为基，具有一定导电性。

非磁性精密合金材料中的膨胀合金，其主要类

型、特点及用途见表3·1-81及表3·1-82。

低膨胀合金指在常温或某一温度范围内，具有很低的膨胀系数（一般低于 $2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）的合金；定膨胀合金指在一定温度范围内，膨胀系数（因材料而异）不变的合金；高膨胀合金指在一定温度范围内，膨胀系数较高的合金；特殊膨胀合金具有高硬度、高强度、高弹性、高导电导热性及无磁性等特点，可作特殊用途及封接材料等。

## 3·4 快离子导体材料的应用

快离子导体主要用于制造固体电解质电池及各种固体离子器件。

表3·1-81 膨胀合金①分类、特点及用途

类别	合 金 系 列	品 种	特 点 及 主 要 用 途
低膨胀合金	Fe-Ni	4J36	在常温及极低温度范围内具有很低的膨胀系数，用于精密仪器仪表中尺寸稳定性要求较严格的各种零件，如计量零件、微波谐振零件、液态气体容器等，又名“因瓦”合金（“因瓦”即Invar译者，由英文Invariable而来）
	Fe-Ni-Co	4J32, 4J5(已由4J32取代)	
	Fe-Co-Cr	4J9	
	Fe-Ni-Co-Ti-Mn	4J35	
	Fe-Pt	FePt25	
	Fe-Pd	FePd30	
	Fe-Ni-Pd	FeNiPd30-8	
	Cr-Co	CoCr2.1	
	Cr-Fe	FeCrMn0.5-5.5, FeCrRh4.5-0.5, FeCrRe5.0-0.5, OsFeCr0.5-4.5, PdFeCr2.0-3.0, PtFeCr0.5-3.0, SnFeCr2.0-3.0	
	Mn-Pd	PdMn38.5, PdMn37.0, PdMn35.5	
定膨胀合金	Fe-Ni	4J42, 4J43, 4J45, 4J50, 4J52, 4J54, 4J58	在某一定温度范围内具有不变的膨胀系数，用于电真空工业中玻璃，陶瓷的封接材料，属于结构材料，4J29又称可伐(kovar)合金，应用广泛
	Fe-Ni-Co	4J30, 4J29, 4J31, 4J33, 4J34, 4J44 (低Co), 4J46(低Co)	
	Fe-Ni-Cr	4J6, 4J47, 4J48, 4J49, FeNiCr47-5	
	Fe-Ni-Cu	FeNiCu41-9, 47НД <sup>②</sup>	
高膨胀合金	Fe-Cr	4J18, 4J28, FeCrNi28-2, FeCr25	在某温度范围内具有较高膨胀系数，仅用于热双金属片的主动层和控温敏感元件
	Ni-Mn	4J15, 4J20	
	Ni-Cr	4J19, 4J24	
	Ni-Mo	4J27	
金 属 合 金	Mn-Ni-Cu	4J75	

(续)

类别	合金系列	品种	特点及主要用途
其它特殊膨胀合金及金属	Ni-Cu	NiCu40, NiCu65, NiCu40	作为导电导热率高，硬度及强度高，作为高弹性及无磁性的特殊膨胀合金与封接合金，广泛应用于电子工业、电真空工业中
	Fe-Ni-Cr	FeNiCr14-16, FeNiCr8-18	
	Ni-Mo	NiMo25, NiMo22, NiMoCu25-5	
	Ni-Mo-W	NiMoCuW10-2-10, NiMoCuW10-5-10	
	Fe-Mn	75НМ, 30НМВ, 70НМД, 80НМВХа	
	Fe-Ni-Ag	76НХВГ, 93ЦТ®	
	Fe-Ni-Cu	FeNiAg30	
	复合材料	FeNiCu30	
纯金属	Ni29Co18/Cu, Ni29Co20/Cu	Ni31Co15/Cu	多用于各种金属玻璃的封接及引出线
	W, Mo, Ta, Nb, Fe, Pt, Ti, Re, Ni, Zr, 无氧铜 TU1, TU2, 10号钢		

① 膨胀合金以“4J”表示，J为“精密”汉语拼音字头，数字为合金牌号，示意其中基元外主成分含量，其余为合金一般表示法；

② 为原苏联牌号。

表3-1-82 典型膨胀合金基本性能

合金系列	代号	密度 (kg·m⁻³) × 10³	熔点 (°C)	膨胀系数		电阻率 (Ω·m) ×10⁻⁶	电阻温度系数 温度范围 (°C)	热导率 数值 10⁻⁴ /°C	弯曲点 (°C)	弹性模量 (MPa) ×10⁻⁶	硬度 (HV)	工作温度 (°C)	
				温度范围 (°C)	α 10⁻⁶/°C								
Fe-Ni系	4J36	8.12	~1430	196~20 0~21 21~100 21~150	1.38 1.58 1.40 1.93	0.73	21~50 21~100 21~200 21~300	18 17 14 12	10.89~ 13.40	230	1.3141	140	<230
	4J42	8.12	~1430	16~100 16~300 16~350 16~400	5.61 4.83 4.95 5.91	0.61	16~100 16~200 16~300 16~400	32 29 27 23	15.65	360	1.4711	137	340~ 370
	4J45	8.18	~1430	16~300 16~350 16~400 14~450	7.11 7.06 7.08 7.59	0.49	—	—	15.65	420	1.5789	—	390~ 420
	4J50	8.21	~1430	18~400 18~450 18~500 18~550	9.41 9.36 9.66 10.16	0.44	—	—	16.75	470	1.5789	136	450~ 480
	4J52	8.25	~1430	15~400 15~450 15~500 15~550	10.25 10.25 10.26 10.29	0.44	—	—	16.75	500	1.5789	—	480~ 500
	4J54	8.28	~1430	13~500 13~550 13~600	10.81 10.95 10.24	0.35	—	—	18.84	520	1.5691	—	520~ 550
	4J43	8.15	~1430	13~200 13~300 13~350 13~400	5.78 5.52 5.45 5.85	0.56	—	—	15.65	370	0.1471	—	<380
	4J58	8.32	~1430	18~50 18~100 18~200 18~400 18~450 18~600	10.60 11.31 11.51 11.79 12.01 12.28	0.30	—	—	20.93	~600	抗拉强度 0.056	—	<600

(续)

合金 系列	代号	密度 (kg· m <sup>-3</sup> ) × 10 <sup>3</sup>	熔点 (°C)	膨胀系数		电阻率 (Ω·m) ×10 <sup>-6</sup>	电阻温度系数 温度范围 (°C)	热导率 (W/m·K) ×10 <sup>-4</sup>	弯曲点 (°C)	弹性模量 (MPa) ×10 <sup>-5</sup>	硬度 (HV)	工作 温度 (°C)	
				温度范围 (°C)	$\alpha$ $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$								
Fe-Ni-Co系	4J32	8.13	1430	-60~20 16~50 16~100 16~200 16~300 16~400 16~500	-0.92 0.52 0.86 2.01 4.88 7.70 9.61	0.77	16~50 16~100 16~200 16~800 16~400 16~600	15 14 13 10 9 8	13.40	230	1.3828	160	≤500
	4J29	8.17	~1450	-60~20 17~50 17~200 17~300 17~500	-7.8 6.5 5.9 5.3 6.2	0.46	20~50 17~100 17~800 17~400 17~500	37 39.5 37 33 30	20.93 (400°C) (100°C)	430	1.3436	178	-80~450
	4J34	8.19	1450	15~50 15~200 15~500 15~600	7.90 7.30 6.53 7.82	0.41	—	—	—	470	1.5691	168	≤500
	4J31	8.18	1450	18~50 18~200 18~500 18~600	7.54 7.07 6.73 8.10	0.42	18~50 18~200 18~400 18~600	38 40 36 32	—	460	1.6770	175	≤500
	4J33	8.16	1450	14~50 14~100 14~200 14~400 14~500	6.94 7.05 6.90 6.06 6.88	0.44	14~50 14~200 14~400 14~500	38 41 36 32	17.58	440	1.7653	160	≤500
	4J35	8.1	—	-100~20 20~100 20~200	3.0 3.6 6.2	0.85	—	—	13.82	210	1.6082 (HB) 320	— ~ +100	-100~+100
Fe-Ni-Co-Cu	4J30	8.16	~1450	19~50 19~100 19~200 19~300 19~400	4.19 4.52 (20°C) 4.08 3.68	0.52	19~50 19~100 19~200 19~300 19~400	32 34 33 30 26	20.52	370	1.3436	162	-70~400
低Co封接	4J44	8.21	~1450	17~200 17~300 17~400 17~500	4.3~5.3 4.3~5.1 4.6~5.2 6.4~6.9	0.55	—	—	19.68	—	1.2896	151.6	-80~450
Fe-Ni-Cr	4J47	8.19	~1430	17~300 17~400	8.3 8.5	0.55	17~200 17~400	29 28	19.10	420	1.4220	148	≤500
	4J48	8.17	~1430	17~300 17~400	8.7 9.0	0.80	17~200 17~400	12.5 10.0	16.75	370	1.7456	134	≤500
	4J49	8.18	~1430	17~300 17~400	8.9 9.0	0.90	17~200 17~400	8.5 7.0	18.00	340	1.5985	136	≤500
Fe-Cr	4J6	8.15	~1430	20~50 20~200 20~400 20~600	5.72 6.99 9.67 12.18	0.92	—	—	13.40	270	1.4711	128	≤600
	4J18	7.69	1480	16~50 16~200 16~500	8.96 10.15 11.10	0.56	16~50 16~200 16~500	23 22 18	23.03	580	2.1575	172	≤500
	4J28	7.60	1490	15~50 15~200 15~600	8.82 9.97 10.99	0.66	15~50 15~200 15~500	20 16 13	16.75	~600	1.9614	231	≤600
	4J9	8.32	~1492	-60~21 21~100 21~200	-0.61 0.42 5.54	0.66	—	—	—	120	1.8241	—	<200

1. 固体电解质电池 以固体材料作为电池的电解质，区别于一般用液体作为电解质的电池（如常用的伽伐尼电池）。其品种繁多，各具特点，可用于电路积分器、心脏起搏器等。

1) 结构特点 分为三部分：阳极，电解质，阴极。电解质由固体快离子导体构成，阳极与阴极可由固体、气体或液体构成，一般表示为三种类型： $L|S|L$ 、 $G|S|G$ 及 $S|S|S$ ，其中 $L$ 、 $G$ 、 $S$ 分别表示液体、气体及固体，竖线“|”表示电池内的“隔板”两个隔板的外侧分别为阳极与阴极部分，内侧为固体电解质部分，隔板可使用多晶陶瓷

隔膜等材料。

2) 性能特点 具有使用温度范围宽、使用和贮存寿命长、性能稳定、自放电小等特点，优于液体电解质电池。

常用的固体电解质电池材料及电池特点见表3·1-83及表3·1-84。

2. 固体离子器件 主要用于材料成分检测，提纯及各种纯度控制中的化学元素选择等，如各种提纯器件、选择电极及电化学器件等。

电化学器件常用材料见表3·1-85，其它用途固体离子器件主要材料见表3·1-86。

表3·1-83 低能量固体电解质材料及电池性能

电池基本材料			工作温度	开路电压	电导率	贮存寿命	主要特点
类别	阳极材料	固体电解质	阴极材料	(°C)	(V)	( $S \cdot m^{-1}$ )	
银离子系	Ag	AgI	I <sub>2</sub> (或Pt, C)	≥147	0.6	$10^{-4}$	短 离子导电性好
	Ag	AgSI	I <sub>2</sub> (或C)	常温	0.675	10	短 室温下电导率极高
	Ag	RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub>	I <sub>2</sub>	≥27		$2.7 \times 10^{-3}$	导电性好，改进阴极可提高性能，还可制成二次电池
	Ag	RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub>	RbI <sub>3</sub>	-55~74	0.66		
	Ag	RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub>	有机碘化合物				较长
锂离子系	Li	LiI	AgI(或I <sub>2</sub> )		2.1	<10 <sup>-1</sup>	2~4周 放电率低
	Li	LiI	电荷转移性碘络合物P2VP·Ni <sub>2</sub>	37	2.81	$10^{-1}$	10年 能量密度高
	Li	LiI	电荷转移性溴络合物		3.50	>10 <sup>-1</sup>	
	Li	LiI或Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbI <sub>2</sub>	常温	2.0	$2 \times 10^{-3}$	5年 能量密度较低
	Li-Si	LiI或Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ta <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	300	2.4	$>10^{-3}$	5年 能量密度较高
	Na-Hg	β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Br <sub>2</sub>	≥21	3.8		
铜离子系	Cu	Cu <sup>+</sup> 导体(由有机胺混合物与Cu(I)Br合成)	Cu <sub>x</sub> S( $x=1.8$ )	常温	0.34	$3.5 \times 10^{-1}$	短 价低，能量密度较低，综合性能较差
氟离子系	Pb	PbF <sub>2</sub>	PbF <sub>2</sub>	常温	0.70	$10^{-2}$	一般 开路电压较低，电流密度小，可制成二次电池
	Pb	PbF <sub>2</sub>	CuF <sub>2</sub>				
	Pb	β-PbF <sub>2</sub> -AgF <sub>2</sub>	Bi		0.33		
镁离子系	Mg	Ba <sub>x</sub> Mg <sub>6-x</sub> Se <sub>6</sub>	NbSe <sub>2</sub> -I <sub>2</sub>	常温	1.7		一般 为二次电池，充放电次数可达300次

表3·1-84 高能固体电解质电池类型(二次电池)

电池类型	阳极材料	电解质材料	阴极材料	工作温度(°C)
蓄电池	钠硫电池 熔态S	β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	固态Na	
	锂硫电池 Li-Al Li-Si Li-B	β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeS <sub>2</sub> FeS	300~350
高温燃料电池	氧离子导性固体电解质类电池 (CeO <sub>2</sub> ) <sub>0.8</sub> ·(YO <sub>1.5</sub> ) <sub>0.4</sub> (CeO <sub>2</sub> ) <sub>0.8</sub> ·(LaO <sub>1.5</sub> ) <sub>0.4</sub> Ni, Co固态固溶体	(ZrO <sub>2</sub> ) <sub>0.85</sub> ·(CaO) <sub>0.15</sub> (ZrO <sub>2</sub> ) <sub>0.91</sub> ·(Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.09</sub> (ZrO <sub>2</sub> ) <sub>0.92</sub> ·(Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.08</sub>	高电子导电氧化物(MnO, CuO等) NiO掺杂Li <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 掺杂Sn贵金属Pt, Pd, Au	300~1000

(续)

电池类型	阳极材料	电解质材料	阴极材料	工作温度(℃)	
热电池	MnO <sub>2</sub>	Li <sub>1.78</sub> Mg <sub>0.12</sub> SO <sub>4</sub>	Mg	745	
	MnO <sub>2</sub>	Li <sub>1.85</sub> Ca <sub>0.075</sub> SO <sub>4</sub>	Ca	650	
	MnO <sub>2</sub>	Li <sub>1.28</sub> Zn <sub>0.26</sub> SO <sub>4</sub>	Zn	500	
	MnO <sub>2</sub>	Na <sub>1.6</sub> Mg <sub>0.2</sub> SO <sub>4</sub>	Mg	360	
	MnO <sub>2</sub>	Na <sub>1.6</sub> Zn <sub>0.2</sub> SO <sub>4</sub>	Zn	380	
	MnO <sub>2</sub>	Na <sub>0.9</sub> Li <sub>0.9</sub> Mg <sub>0.1</sub> SO <sub>4</sub>	Mg	540	
	MnO <sub>2</sub>	Li <sub>0.22</sub> Na <sub>1.83</sub> Zn <sub>0.22</sub> SO <sub>4</sub>	Zn	385	
	I <sub>2</sub>	Li <sub>0.7</sub> Ag <sub>1.0</sub> Mg <sub>0.4</sub> I <sub>0.8</sub> SO <sub>4</sub>	Mg	22	
热电能转换	银离子固体电解质类电池	Ag(热电极) I <sub>2</sub> (热电极) (550℃)	AgI	Ag(冷电极) I <sub>2</sub> (冷电极) (350℃)	—

表3·1-85 电化学器件常用材料

器件品种	基本材料			器件主要用途
	阳极	固体离子导体介质	阴极	
库仑计	Ag	Ag卤族化合物	惰性金属	测定法拉第单位值
可变电阻器电化学开关	Ag	Ag离子导体	混合导体	用于开关电路及分频电路等
压敏器件	Ag	AgI	Ag	用于无需辅助电源的监测设备
气敏器件	Au	LaF <sub>3</sub>	Au, Bi, Ca	用以分析各种气体
电积分器记忆元件	Ag	RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub>	C, Pt	用于记录、储存及永久记忆设备
双电层电容	Ag	RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub>	C	用于电路放大、计时及记忆系统
非极化型电容	C	RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub>	C	用于电路放大、计时及记忆系统
电色显示器	电色显示材料	固体电解质	离子注入制品	用于电子表、电子计数器及数字脉冲系统代替液晶显示
	Li	Li <sup>+</sup> 离子导体	石墨	
	SnO <sub>2</sub> 玻璃	Ag <sup>+</sup> 离子导体	Ag	
标准电池	Na	β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaH <sub>2</sub> 化合物	代替不饱和式标准电池
温度计	专用导体材料	氧离子导体	专用导体材料	测定水蒸汽
氧泵	涂Pt的ZnO	氧离子导体	涂Pt的ZnO <sub>2</sub>	从混合气体中抽氧

表3·1-86 其他用途固体离子器件主要材料

器件类别	主要用途	主要材料
选择电极	氧离子选择	ZrO <sub>2</sub> 、ThO <sub>2</sub> 、CuO掺杂、Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 掺杂、MgO掺杂等氧离子导体及Pt、Ag等
	钠离子选择	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 等
	银离子选择	Ag-β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 等
	卤素离子选择	LaF <sub>3</sub> 、RbAl <sub>4</sub> I <sub>5</sub> 、AgI、PbF <sub>2</sub> 、PbBr <sub>2</sub> 等卤族化合物

(续)

器件类别	主要用途	主 要 材 料
提纯器	钠 提 纯	Na-β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 等
	镓提纯	Ga-β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 等
制备器件	氢、氧制备	高温燃料电池材料
	钠 制 备	Na-β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 等
	氢氧化钠制备	Na-β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 等

## 4 测试

导电材料的测试，是准确应用材料的保证。测试内容主要包括材料成分与结构的微观分析；外观及尺寸的宏观检验；物理及化学性能的测量；机械性能及加工工艺性能的试验等。本节仅就金属材料（主要是有色金属）的物理性能及其成分与结构分析方法加以简单介绍。

### 4.1 物理性能测试

#### 4.1.1 密度

密度定义为“单位体积质量”，法定计量单位为千克每立方米，符号为 kg/m<sup>3</sup>。密度与物质的成分及结构有关，密度的测量方法很多，一般多运用“流体静力称量法”。

1. 测量方法 流体静力称量法系根据阿基米德原理，利用物体在流体中因受浮力而减轻的重量来确定物体密度的方法。在此方法中，物体密度与流体密度有关，其关系式为

$$d = \frac{m}{\Delta m} \cdot \delta$$

式中  $d$  为物体密度；  $\delta$  为流体密度；  $m$  为物体在空气中质量；  $\Delta m$  为物体在流体中损失的重量。

对于精度要求较高的密度换算，需考虑空气浮力的影响，加以修正。若空气密度为  $\lambda$ ，则物体密度

$$d = \frac{m}{\Delta m} (\delta - \lambda) + \lambda$$

一般情况下，20℃时  $\lambda$  值为 12 kg/m<sup>3</sup>。

2. 主要仪器设备 常用基本设备及试液如下：

1) 分析天平，感量 0.1mg

2) 普通天平：感量 1~2 mg  
3) 玻璃水银温度计：量程 0~50℃，最小分度为 0.1℃

4) 试验用液体：二次或三次蒸馏水  
5) 其他：机械泵、干燥器、热电盘、托架、玻璃烧杯、吊钩及直径 0.1mm 以下，耐氧化软金属吊丝等。

#### 4.1.2 电阻率

电阻率与材料成分、结构有密切关系，而且是温度的函数。一般以室温电阻率作为材料的电阻率标志。根据不同要求，需测定不同温度下的电阻率。

1. 测量方法 首先需制备合格的试样，然后按操作规范进行测量。

1) 试样 断面整齐、均匀的线材、带材或条材。一般尺寸为：宽 4~10mm；长 300mm。在全长度中的宽度变化应小于 5%；外观可用肉眼检查，应无伤痕、裂口或结块等。测试前，应矫正并清洗、除锈、砂磨等。对于低阻材料应配备电流和电压两付端子，每个电压端子与其邻近的电流端子之间最小距离不得小于线材直径或其它型材宽度的三倍。同时，电流端子应足够大，以防止试样发热。

2) 工作电流 在保证灵敏度的前提下，采用尽量小的电流，以防止试样发热，保持试样在测量中的阻值变化小于 0.2%。

3) 断面积测量 电压端子之间距离为试样全长，取其 3~5 个等分处测量截面积，取其平均值；对于异形材料或细丝，可用称重法测其断面积。

4) 试样阻值测定 采用电桥法及电位差针法。

2. 主要仪器设备 以电桥为主要测量仪器，包括单臂电桥及双臂电桥，精度在 0.5% 以上。

1) 单臂电桥 又称惠斯通电桥，用以测量 $10^2 \sim 10^6 \Omega$  范围阻值。图 3·1·2 为直流单臂电桥工作原理图。

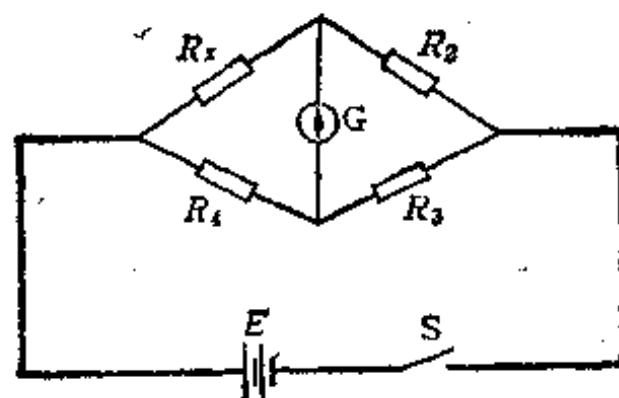


图 3·1·2 直流单臂电桥工作原理

$R_1$ 、 $R_2$ —比例臂电阻  $R_3$ —比较臂电阻  $R_x$ —待测试样电阻  $G$ —检流计  $E$ —电流电源  $S$ —电桥开关

2) 双臂电桥 又称凯尔文电桥，用以测量 $10^{-4} \sim 10^2 \Omega$  范围阻值，图 3·1·3 为双臂电桥工作原理图。

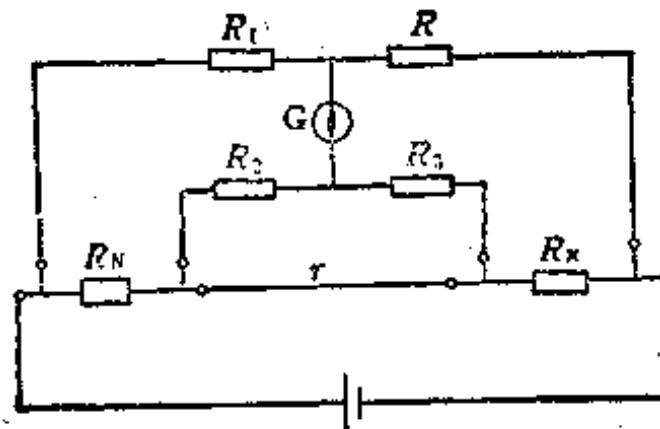


图 3·1·3 双臂电桥工作原理

$R_1$ 、 $R_2$ —比例臂电阻  $R_3$ 、 $R_4$ —比较臂电阻  $R_N$ —标准电阻  $R_x$ —待测试样电阻  $G$ —检流计

3) 直流电源。

4) 其他用具 标准电阻一套，精度分别为 0.1 及 0.001 的千分尺各一把，精度 1 mm 以上的电阻夹具两种（200 mm 及 1000 mm 规格）

#### 4·1·3 电阻温度系数

电阻温度系数

$$\alpha = \frac{\rho_t - \rho_0}{\rho_0 \Delta t}$$

式中  $\rho_t$  为温度  $t$  °C 时电阻率； $\rho_0$  为温度  $t_0$  °C（一般取室温 20 °C）时电阻率； $\Delta t$  为温度  $t$  °C 与  $t_0$  °C 之差。

电阻温度系数与材料成分及结构有密切关系。

1. 测量方法 通常使用的方法是在加温设备中测量不同温度下的阻值，由最高温度开始，每隔 50 °C 测一次，一直降至室温为止。

1) 试样制备 从每段连续材料上抽取试样，

制成适合在加温设备中测量的样品，并以同质材料制成引线备用。在测量前，一般不得进行热处理。

2) 工作电流 由稳流电源供电。在保证测量灵敏度前提下，尽量采用小电流。

#### 2. 主要仪器设备

- 1) 烘箱或其它电热炉或恒温装置。
- 2) 精度 0.1% 以上的单臂或双臂电桥。
- 3) 气氛保证装置，保证试样在真空或保护性气氛下进行测量。

#### 4·1·4 膨胀系数

在不同温度下，材料体积将发生变化。金属材料体积对温度尤为敏感，表示体积随温度变化的参数为膨胀系数。一般分为线膨胀系数  $\alpha$  与体膨胀系数  $\beta$ 。

线膨胀系数

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dt}$$

温度为  $t_0$  时材料的长度

$$L_t = L_0(1 + \alpha t)$$

式中  $L$  为材料长度； $L_0$  为温度为 0 °C 时材料长度， $\frac{dL}{dt}$  为材料长度随温度变化率。

体膨胀系数

$$\beta = \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta t}$$

式中  $V_0$  为 0 °C 时材料体积； $\Delta V$  为材料体积改变量； $\Delta t$  为测量温度改变量。

一般情况下， $\beta \approx 3 \alpha$

#### 1. 测量方法 通常用膨胀仪进行测量。

1) 试样制备 一般采用  $\phi 3.5 \times 50$  mm 圆棒，可制成一端平面与一端球面形状。也可两端均为平面，平面应与样品轴线垂直。试样结构要求均匀，外观整齐，无缺损、裂痕，测量前应根据技术要求进行热处理。

2) 测量要求 测量精度应保证  $\pm 0.15 \times 10^{-6}/\text{°C}$  的精确度；测长精度为  $\pm 0.5 \times 10^{-3}$  mm；温度测量精度应在  $\pm 3$  °C 以内，加热恒温区温度梯度应在  $\pm 1$  °C 以内；测试起始温度为室温并保持在  $20 \pm 5$  °C 以内。

2. 主要仪器设备 以膨胀仪为主。根据试样伸长测量装置的不同，有千分表式简易膨胀仪、机械记录式膨胀仪、光学膨胀仪等。其主要装置包括由高纯石英玻璃制成的试样容器（石英管）、试样伸

长测量与记录装置（如千分表、机械杠杆、光杠杆等）、管式电阻丝加热炉、测温装置（如热电偶等）以及附设的抽气装置等。

#### 4·1·5 热导率

当材料中两点间出现温度差，则有热传导发生，标志材料热传导能力的参数称为“热导率”，其量纲为瓦特每米开尔文，符号为“W/(m·K)”。

热导率与材料成分及结构有关，高热导率是金属材料的特性，对于低价金属，其热导率更高。热导率是金属材料测试的重要项目。

##### 热导率

$$\lambda = \frac{Q}{A\tau} \left( \frac{\Delta L}{\Delta T} \right)$$

式中  $Q$  为传导热量；  $\tau$  为热传导历经的时间；  $A$  为试样截面积；  $\Delta L$  为被测试样两端点间长度；  $\Delta T$  为被测试样两端点之间温度差。

1. 测量方法 测量金属热导率的方法很多，可分为动态法和静态法两大类。

1) 试样制备 直径为  $\phi 2.5\sim 3.5\text{ mm}$  圆棒，长度为  $230\text{ mm}$ 。对于高热导率材料，直径可再小一些。在两测量端内要求有较高均匀度。

2) 动态法测量要点 将试样的某一端进行周期性的温变或突发性温变，再在试样的另一端测量温度变化，可得到材料的“导温系数”，再通过材料的比热及密度进行换算，得到热导率

$$\lambda = adc$$

式中  $a$  为热导率相关的导温系数；  $d$  为材料密度；  $c$  为材料比热。

此方法测量不需保温装置，试验周期短，便于自动测量与自动记录，但准确度较差，且不能直接测得热导率。

3) 静态法测量要点 保持试样在恒温场中，并需具有恒定热流速率 ( $Q/\tau$  恒定)。测量方法有比较法与直流通电纵向热流法等。

(1) 比较法 利用同样规格标准试样的已知热导率，通过试样的串联来计算稳定状态测量参数，而得到被测试样的热导率

$$\lambda = \frac{\lambda_0 A_0 \Delta T_0 \Delta L}{A \Delta T \Delta L_0}$$

式中  $A$  为被测试样横截面面积；  $\Delta L$  为被测试样轴向测量端点间距离；  $\lambda_0$  为标准试样已知热导率；  $A_0$  为标准试样横截面面积；  $\Delta L_0$  为标准试样轴向测量端点间距离；  $\Delta T$  为被测试样轴向测量端点间温

度差；  $\Delta T_0$  为标准试样轴向测量端点间温度差。

按照方法要求，一般应达到  $A_0 = A$ ；  $\Delta L_0 = \Delta L$ ，则计算公式可以简化。

此法比较简单，但不够精确，测量中需保证  $Q$  值稳定。

(2) 直流通电纵向热流法 此法系较为新颖的测量方法，不需标准试样，仅以被测试样本本身通过电流时所产生的热量为基础，达到稳定状态时，由热力学平衡方程式

$$\sigma \left( \frac{dE}{dx} \right)^2 + \lambda \frac{d^2t}{dx^2} + \frac{I}{A} (t' - t) k = 0$$

可得到热导率计算公式

$$\lambda = C \cdot \frac{\Delta L}{A} \frac{J \Delta E}{\sigma (\Delta T - \delta)}$$

式中  $\sigma$  为试样电导率；  $x$  为试样轴向坐标；  $E$  为试样轴向任意点的电压；  $t$  为试样轴向任意点的温度；  $A$  为试样横截面面积；  $J$  为试样横截面周长；  $t'$  为试样侧面介质的温度；  $k$  为侧向热交换系数(单位温度下单位侧面积向外散失的热量)；  $\Delta L$  为试样测量工作区段中点与测量端点间的距离；  $\Delta T$  为试样测量工作区段中点与测量端点间的温度差；  $I$  为通过被测试样的电流值；  $\Delta E$  为试样测量工作区段中点与测量端点间的电压降；  $\delta$  为试样测量工作区段中点与测量端点间温度差的修正值(即试样侧面热散失修正)；  $C$  为计算常数，  $C = 0.239$ 。

2. 主要仪器设备 有导热仪、真空调度达  $1.33 \times 10^{-3}\text{ Pa}$  的真空泵、能产生  $25\text{ A}$  直流电的直流电源、精度等级不低于  $0.03$  的电位差计、稳压电源等。

#### 4·1·6 热电势

当金属导线构成的回路存在着温差或通以电流时，将发生热—电转换效应，这种性能称为金属的“热电性”。金属的热电性一般包括三种效应：

1) 塞贝克 (Seebeck) 效应 又称为第一热电效应。由两种不同金属组成回路时，当两个接触点具有温差时，将在回路中出现热电流。这种热电现象即塞贝克效应。

2) 珀尔贴 (Peltier) 效应 又称为第二热电效应。在两种不同金属构成的回路中通以电流，可在两个接触点发生吸热或放热效应。吸热或放热与金属本身性质及电流方向有关，称之为珀尔贴效应。

3) 汤姆逊 (Thomson) 效应 又称为第三热电效应，这种热电效应发生于同一种金属导体中。

当金属导体两端存在温差时，通以电流可使导体产生吸热或放热现象。

在热电效应的应用中，最为广泛的是塞贝克效应。

1. 测量方法 包括绝对热电势测量及相对热电势测量。

1) 绝对热电势的测量 汤姆逊热电效应所表现的热电势称为绝对热电势。绝对热电势标志了导电材料本身的热电特性，但测量非常困难，一般利用已知绝对热电势的材料作参考电极，再测量某导体相对于参考电极的相对热电势，然后减去已知绝对热电势，即得被测导体的热电势。而已知的热电势是预先测出难以测定的汤姆逊系数，再利用有关公式换算得到。

2) 相对热电势 两种不同导体所表现出来的热电性以相对热电势标志，其测量关键是温度的测量，主要方法是定点法。利用某些物质的等温转变点作为热端温度，以冰点作为冷端温度，测量试样相对于参考材料的平均相对热电势，定点参考材料，在国际温标中均有规定。另一种方法是比较法，即使用精确温度计测量热端温度的同时，记录试样相对于参考电极的相对热电势。

2. 仪器设备 主要有温测仪表及电位差计。

#### 4.1.7 其他物理量测量方法简介

1. 杨氏模量 杨氏模量指材料弹性形变范围内正应力与相应正应变之比，常用符号为大写的“ $E$ ”，法定计量单位为帕斯卡，其符号为“Pa”。测量方法很多，一般通用悬丝耦合弯曲共振法，已列入国家标准。

2. 金属拉力参数 金属拉力参数主要包括试样在单向静拉力作用下的比例极限  $\sigma_p$ 、屈服强度  $\sigma_{0.2}$ （试样在拉伸过程中，标距部分残余伸长达原标距长度 0.2% 时之应力）、屈服点  $\sigma_s$ 、抗拉强度  $\sigma_b$ 、伸长率  $\delta$  和断面收缩率  $\psi$  等。按法定计量单位规定，其量纲为“Pa”。测量方法很多，在一般温度范围内常用油压万能材料试验机、杠杆式拉力试验机、引伸机（机械式引伸、光学式引伸、声光式引伸、电学式引伸等）等；在高温情况下，可作高温短时拉伸试验，以测定金属在高温下的瞬时强度，高温拉力试验法可测定 1200°C 以下的瞬时强度。一般在高温拉力试验机或在装有管式电阻加热炉及温控设备的一般试验机上进行。

3. 冲击韧性参数 将材料以拉、扭、弯曲等

方法使之迅速断裂，测量断裂时所耗的功。单位横截面积上所耗的冲击功称为冲击韧性，以  $a_k$  表示，法定计量单位为焦耳每平方米，符号为“J/m<sup>2</sup>”标志材料的韧性水平，高温冲击韧性以  $a_k'$  表示。

试验方法大致分为拉力冲击试验、扭转冲击试验及弯曲冲击试验。目前工程技术上广泛采用的是“一次摆锤弯曲冲击试验法”。该方法又包括以下两种方式：

1) 胫梁式 即夹紧试样一端，锤击另一端。又称艾氏法，此法只能在室温下进行。

2) 横梁式 将试样两端以支架支撑，但不夹紧，锤击试样中部，包括梅氏冲击和夏氏冲击两种，可在不同温度下进行，又可采用带有不同几何形状及不同深度的缺口试样，在工程技术上应用较为广泛，已制定国家标准。

4. 金属硬度参数 金属材料抵抗硬质物体压陷的能力，以“硬度”标志。硬度不是一种单一物理量，而是一种综合性能的指标，与金属的弹性、塑性、强度、韧性等有密切关系。测量方法可分为压入法和刻划法。目前使用最多的是静载荷压入法，包括布氏硬度试验、洛氏硬度试验、维氏硬度试验和显微硬度试验。

1) 布氏硬度 是采用最早、最广的硬度指标，符号为“HB”（或“BHN”），其定义式为

$$HB = \frac{P}{\pi D h} (\text{N/mm}^2)$$

式中  $P$  为规定载荷 (N)， $D$  为压入载荷圆球直径， $h$  为试样被压形成凹痕深度。

在实际测量中， $h$  很难测定，则代之以凹痕内径  $d$  较为方便，利用几何关系可得另一计算公式

$$HB = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

式中符号如前述。在一般情况下， $P/D^2 \approx 30$ ,  $D = 10\text{mm}$ 。由此得到一般换算公式

$$HB = \left( \frac{61.8}{d} \right)^2 - 10$$

只要测得  $d$ ，即可得到 HB。

2) 洛氏硬度 试验压头分为两种：硬质材料用顶角为 120° 的金刚石圆锥及软质材料用直径为 1.588mm 的淬火钢球，符号为“HR”（或“RHV”），由压痕深度计算硬度。试验时先对试样施以规定的初负荷  $P_0 = 10\text{kgf}$ ，压痕深度为  $h_0$ ，再施以主负荷  $P_1$ ，压痕深度为  $h$ ，相应总负荷为  $P = P_0 + P_1$ ，然

后卸去主负荷 $P_1$ ，使试样在初负荷 $P_0$ 持续作用下进行弹性变形的恢复，压痕变为 $h_1$ ，显然， $h_0 < h_1 < h$ 。引入 $e = h_1 - h_0$ 表示主负荷所引起的残余压痕深度，由此可见， $e$ 越大，则材料越软。若以 $K$ 表示深度常数并以每0.002mm为洛氏硬度单位，则洛氏硬度可表示为

$$HR = \frac{K - e}{0.002}$$

为无量纲量。

根据压头及负荷的不同搭配，共有15种标度的洛氏硬度，实际上常采用A，B，C三种，三种洛氏硬度参数见表3·1-87。

洛氏硬度试验的优点是可直接从标尺上读出硬度值，试验速度快、效率高；可根据不同材料要求选用不同标尺，并可试验尺寸小的零件及材料，对于布氏硬度在HB450以上的金属材料或试样过小时，不能采用布氏硬度法，可用洛氏硬度试验。但本法不能测定铸铁、渗碳钢、氮化钢、有夹杂物的金属以及大曲率曲面试样或有孔洞试样，以免损坏金刚石锥体。对有粗大晶粒的金属材料，因压痕太小，也不宜用此法测量。

3) 维氏硬度 维氏硬度以符号“HV”表示，其试验采用了布氏硬度的试验原理，但压头不用钢球，而选用金刚石正四棱锥形压头，其相对两面夹角为 $136^\circ$ ，具有布氏硬度试验与洛氏硬度试验的优点，弥补了其不足之处。试验原理如图3·1-4所示。

在显微读数下可得压痕两对角线长度 $d_1$ ， $d_2$ 。取其平均值 $d = \frac{1}{2}(d_1 + d_2)$ ，由此计算压痕凹面的面积 $A$ 。若以 $P$ 表示一定的负荷，则维氏硬度定义为

$$HV = P / F$$

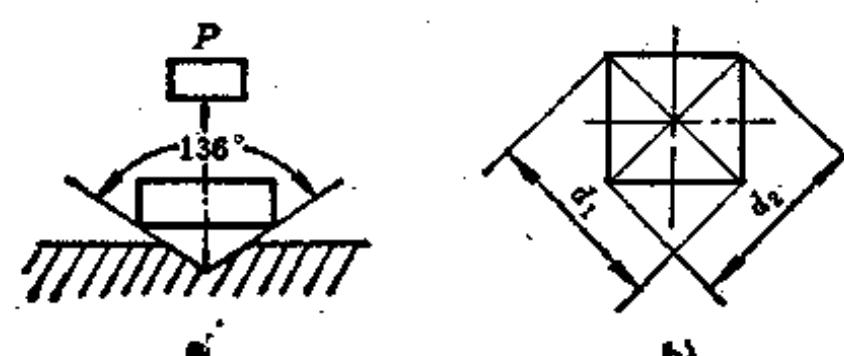


图3·1-4 维氏硬度试验原理示意图

- a) 正四棱锥形压头压入试样
- b) 试样上的正方形压痕

经过正四棱锥压头所得压痕面积 $F$ 的具体计算可表示为

$$HV = 1.8544P/d^2$$

其中负荷 $P$ 的取值，可根据试样尺寸及其它条件从1至120公斤力中选择，标准中采用的负荷等级为5，10，20，30，50，100kgf六级。

4) 显微硬度 显微硬度以符号“HM”表示，其原理同维氏硬度，只是负荷 $P$ 为小于1kgf的参数。将硬度测定缩小到显微尺度。其压头有两种，即一般维氏硬度试验压头与菱面锥体金刚石压头。  
显微硬度

$$HM = 1854.4P/d^2$$

式中 符号同HV。

#### 4·2 化学分析

导电材料的化学分析，主要是运用化学方法分析各种材料的成分。现将常用有色金属及其合金的成分分析方法作扼要列举，对于具体分析步骤、试剂及各项细则在此不介绍，需要者可查看有关专门文献。

化学分析常用试剂牌号及名称列于表3·1-88中。

表3·1-87 常用洛氏硬度三种标尺参数

标尺类别	标度符号	压头种类及规格	总载荷(N)	刻度颜色	常用范围(HR)	K值(mm)	应用举例
A	HRA	金刚石圆锥顶角： $120^\circ \pm 30$ 顶角圆弧半径 $0.20 \pm 0.01\text{mm}$	588.42	黑	70~85	0.2	硬质合金，碳化物表面淬火钢等
B	HRB	1.588mm钢球 (1/16")	980.66	红	25~100	0.26	铜合金、软钢、淬火钢等
C	HRC	同HRA	1471.05	黑	20~67	0.2	淬火钢，调质钢等

表3·1·88 常用试剂牌号

牌号	中文名称	英文名称
ACAO	乙酰丙酮(戊间二酮)	Acetylacetone
BAL	二巯基丙醇	Dimercaptopropanol
BCO	二环己酮乙二酰二腙	Biscyclohexanone oxalyldihydrazone
BPHA	苯甲酰苯胺(阻剂)	N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine
CAS	铬天青S	Chromie Azurol-S
CTMAB	十六烷基三甲基溴化铵	Cetyltrimethylammonium bromide
CTMAC	十六烷基三甲基氯化铵	Cetyltrimethylammonium Chloride
CTMAI	十六烷基三甲基碘化铵	Cetyltrimethylammonium iodide
CTMA	十六烷基三甲基铵	Cetyltrimethylammonium
CYDTA	环己烷二胺四乙酸	Cyclohexane diamine tetracetic acid
DAB	二氨基联苯胺	Diaminobenzidine
DAM	二安替匹林甲烷	Diantipyrylmethane
DAPM	二安替匹林丙甲烷	Diantipyrylpropylmethane
DDB	二羟偶氮苯	5-Sulfo-4'-diethylamino-2, 2'-dihydroxyazobenzene
DDTC	二乙基二硫代氨基甲酸钠	Diethyl dithiocarbamate
DMSO	二甲基亚砜	Dimethyl Sulphoxide
EBT	铬黑T	Eriochrome Black T
EDTA	乙二胺四乙酸	Ethylenediaminetetra-acetic acid
EGTA	乙二醇双(2-二氨基乙基)乙醚四乙酸	Ethylene glycol bis(β-aminooethyl) ether tetra-acetic acid
HEDTA	N'-乙二胺四乙酸	Hydroxyethylenediaminetetraacetic acid
HDRHP	二(2-乙基己基)磷酸	di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid
HTTA	噻吩甲酰三氟丙酮	Thienyltrifluoroacetone
MIBK	甲基异丁基甲酮	Methyl isobutyl ketone
MX	紫尿酸胺(红紫酸胺)	Ammonium Purpurate(murexide)
NTA	氨三乙酸	Nitrilotriacetic acid
Oxine	8-羟基喹啉	8-hydroxyquinoline
PADAB	4-[5-氯-2-(毗啶)偶氮]-1, 3-二氨基苯	4[(5-chloro-2-pyridyl)azo]-1, 3-diaminobenzene
PAN	1-(2-毗啶偶氮)-萘酚	1-(2-pyridylazo)2naphthol
PAR	4-(2-毗啶偶氮)-间苯二酚	4-(2-pyridylazo)resorcinol
phen	二氯杂菲(邻菲绕啉)	1, 10-phenanthroline
PMBP	1-苯基-3-甲基-4-苯酰基吡唑酮	1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl pyrazolone
PTPE	聚四氟乙烯	Tetrafluoroethylene

(续)

牌号	中文名称	英文名称
PV	邻苯二酚紫	Pyrocatechol Violet
TAN	1-(2-噻唑基偶氮)-2-萘酚	1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol
TAR	4-(2-噻唑基偶氮)-间苯二酚	4-(2-thiazolylazo)-resorcinol
TBP	磷酸三丁酯	Tri-n-butyl phosphate
TEA	三乙醇胺	Triethanol amine
TEHPO	三(2-乙基己基)磷化氧	Tri(2-ethylhexyl)phosphine oxide
TGA	巯基乙酸	Thioglycolic acid
TOPO	三正辛基磷化氧	Tri- <i>n</i> -octylphosphine oxide
TTA	噻吩甲酰三氟丙酮	Thienoyltrifluoroacetone
TU	硫脲	Thiourea
XO	二甲酚橙	Xylenol orange

1. 铜及其合金成分分析方法 见表3·1-89；铝、锌、镍、钛、锆及其合金成分分析方法见表3·1-90；铅、锡合金及易熔合金成分分析见表3·1-91，铌、钒及其合金成分分析见表3·1-92。

2. 贵金属材料中成分的化学分析方法 一般对Ag的测定用重量法、EDTA容量法、安培滴定法等；对Cu的测定用EDTA容量法等；Ni的测定用EDTA容量法等；Mn的测定用过硫酸铵氧化光度法；Ga的测定用EDTA容量法等，在此不详细列举。

### 4·3 仪器分析

仪器分析与化学分析是现代分析化学中两个平行的分支，是分析“仪器化”的总括。仪器分析是指以材料的物理和物理化学性质为基础，通过特殊仪器，将待测量转换为电信号，从而测量材料化学成分及结构的方法。

仪器分析方法很多，而且正不断出现现代化、自动化、程序化更高的新方法，并且实现了“多机联用”技术等。比较传统的方法可概括列于表3·1-93。本节将扼要介绍主要分析方法。

#### 4·3·1 光学分析

光学分析是一种现代分析手段，建立在物质的光学性质及光子与物质互相作用原理的基础上，一般包括光谱法与非光谱法两大类，见表3·1-94。并根据不同波长的光谱类型建立了相应的光谱分析方

法，见表3·1-95。

习惯上“光谱法”指“光学光谱法”，“光谱分析”指原子发射光谱法；“荧光分析”指分子荧光光谱法。

1. 原子发射光谱分析 属于物理分析，根据材料中不同原子受激后，在退激过程中所发射的特征电磁辐射光谱来测定元素类型及含量。

1) 分析目的 包括定性分析及定量分析

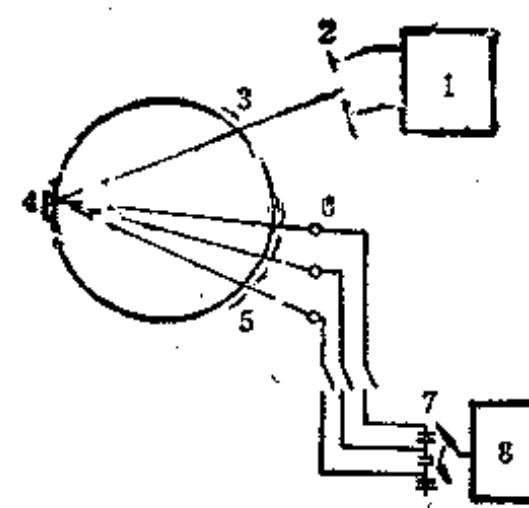


图3·1-5 光电直读光谱仪示意图  
1—光源 2—试样架 3—入射狭缝 4—分光器 5—出射狭缝 6—光电倍增管 7—积分系统 8—测量系统

表3-1-89 铜及其合金成分分析方法

待测元素	纯铜	试样分析方法			法
		黄铜	青铜	白铜	
Cu	恒电流电解法	恒电流电解法	恒电流电解法	恒电流电解法	碘量法
	控制阴极电位电解法	碘量法	碘量法	碘量法	络合滴定法
Fe	容量法	EDTA滴定法	络合滴定法	络合滴定法	络合滴定法
	1,10-Phen光度法(比色法)	EDTA-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 光度法 1,10-phen光度法	EDTA-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 光度法 硫氢酸盐光度法	用于无锡青铜 高锰酸光度法	EDTA-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 光度法 硫氢酸盐光度法
Mn	过硫酸铵盐氧化光度法	过硫酸盐或过磷酸盐氧化光度法	高锰酸光度法 磷酸 - 3价锰容量法	用于无锡青铜 高锰酸光度法	高锰酸光度法 磷酸 - 3价锰容量法
	丁二酮肟光度法	丁二酮肟光度法	丁二酮肟光度法	丁二酮肟光度法	过硫酸铵氧化碱性及磷酸钾分离一氯化钾分离二 酮肟光度法
Ni	邻苯二酚紫-溴代十六烷基三甲胺 络合物法	EDTA滴定法 光度法 碘量法	络合滴定法 次磷酸还原-碘酸钾滴定法	不分析	不分析
	Zn	巯基酸盐萃取分离及巯氨基，盐沉淀分离 EDTA滴定法	巯基酸盐沉淀及β-氨基丙酸掩蔽 EDTA滴定法	EDTA滴定法	不分析
Cd	二苯硫腙萃取光度法	EDTA滴定法	络合滴定法	不分析	二苯硫腙萃取光度法
	Pb	二苯硫腙萃取光度法	络酸盐沉淀-亚铁滴定法 二苯硫腙萃取光度法	络酸盐沉淀-亚铁滴定法 EDTA滴定法	络酸盐沉淀-亚铁滴定法 EDTA滴定法
Sb	络合滴定法	孔雀绿-萃取光度法	络合物光度法	不分析	不分析
	Bi	络合物光度法	碘化钾-马钱子碱光度法	不分析	不分析
Al	不分析	络合滴定法 CAS光度法	络合滴定法 DDB光度法 戊二酮增溶光度法	CAS-CTMAB胶束增溶光度法	CAS-CTMAB胶束增溶光度法
	P	钼酸盐杂多酸法	钼酸盐杂多酸法	钼酸盐杂多酸法	钼酸盐杂多酸法
As	钼酸盐杂多酸法	钼酸盐杂多酸法	钼酸盐杂多酸法	钼酸盐杂多酸法	钼酸盐杂多酸法
	Si	不分析	硅钼蓝光度法	正丁醇萃取-硅钼蓝光度法	硅钼蓝光度法
其它	燃烧滴定法测S	—	变色酸光度法测Tl	测定铈光度法测稀土元素总量	测定铈光度法测稀土元素总量
	气体容量法及电导法测C	—	氧化还原滴定法及二苯硫腙光度法测Cr	—	—

表3-1-90 钼、锝、铼、钛、锆及其合金基元外底分析方法

待测元素	试样分析方法			
	钼及其合金	镍及其合金	钛及其合金	锆及其合金
Si 硅钼蓝光度法 硅钼黄光度法	硅钼蓝光度法 硅钼黄光度法	杂多酸钼蓝光度法 混酸钼蓝光度法	水解钼蓝光度法 不分离钼蓝光度法	硅氯酸钾容量法 苯取钼蓝光度法
Fe 重铬酸钾容量法 1,10-phen光度法	硫酸盐光度法	重铬酸钾容量法 1,10-phen光度法 硫酸盐光度法	硫酸水杨酸光度法 1,10-phen光度法	硫酸盐光度法
Cr 重铬铁铵容量法 铬试剂光度法	不分析	硫酸亚铁铵容量法	不含钒硫酸亚铁铵容量法	铬试剂光度法
Mn 硫酸亚铁容量法 高锰酸钾光度法	高锰酸钾光度法	过氧化氢氧化光度法 氧化铝分离—硫酸亚铁铵容量法	亚砷酸钠—亚硝酸钾氧化光度法	不分析
Cu BCO光度法 DDTC光度法 PV-CTMAB光度法	BCO光度法 DDTC光度法 PV-CTMAB光度法	DDTC光度法 不分析	DDTC光度法 BCO光度法	DDTC光度法 新亚铜光度法
Sn 碘酸钾容量法	雷东紫萃取消光度法 邻苯二酚紫光度法	PV-CTMAB光度法	铁粉还原滴定法	铂片还原光度法
Mg EDTA容量法 络合滴定法 偶氮胂直接光度法	偶氮胂Ⅰ直接光度法	DDTC沉淀分离法	不分析	不分析
Zn 离子萃取消光度法 络合滴定法	(基元元素分析)	PAN-TitTorr-100光度法	PAN-TitTorr-100光度法	不分析
Al (基元元素分析)	CAS光度法 络合滴定法	络合滴定法 CAS光度法 EDTA容量法	CAS光度法 碱分离络合滴定法 EDTA容量法	不分析
Ni 丁二酮肟光度法 a-酮偶二肟二肟光度法	Sb 络合滴定法	S 燃烧中和法 燃烧副品红光度法 次甲基蓝光度法	Zr EDTA容量法 CAS光度法 EDTA容量法	Ni 丁二酮肟光度法
Ti DATM光度法 过氧化氢光度法	Pb 电解法	Ce 亚硝酸盐光度法 硫酸钾容量法	Mo 硫酸盐光度法 硫酸亚铁铵容量法	Mo 硫酸盐光度法 二硫腙光度法
其它 Zr XO光度法	茜素磷酸钠光度法 偶氮胂Ⅱ光度法	W 硫酸盐光度法 N-235萃取消光 Cd 度法	V 高锰酸钾滴定法 P 钼蓝光度法 V 硫酸亚铁铵容量法	W 硫酸盐光度法 二硫腙光度法 B 铬试剂光度法 CAS光度法

表3·1-91 铅、锡合金及易熔合金成分分析方法

待测元素	化 学 分 析 方 法			
	铅基合金	锡基合金	铅锡焊料	易熔合金
Cu	PCO光度法 DDTC光度法	BCO光度法 DDTC光度法	BCO光度法 DDTC光度法	BCO光度法
Sn	络合滴定法 碘酸钾滴定法	络合滴定法 次磷酸还原-碘酸钾滴定法	EDTA络合滴定法	EDTA络合滴定法
Pb	XO-次甲基盐络合滴定法 EBT络合滴定法	重铬酸钾-硝酸 银容量法 络合滴定法 XO光度法	EDTA络合滴定法	硫酸铅沉淀络合滴定法
Sb	高锰酸钾滴定法 溴酸钾滴定法 碘化钾光度法	高锰酸钾滴定法 碘化钾光度法	高锰酸钾滴定法 溴酸钾滴定法	高锰酸钾滴定法 溴酸钾滴定法
其它	Ni As Bi	丁二酮肟光度法 直接钼蓝光度法 TU光度法	-	Zn Cd Bi
			-	络合滴定法 络合滴定法 络合滴定法

表3·1-92 钨、铌及其合金成分分析方法

待测元素	分 析 方 法
Si	硅氯酸钾容量法
	钼蓝光度法
Fe	硫氯酸盐光度法
	phen光度法
Mo	硫氯酸盐光度法
Cr	硫酸亚铁铵容量法 二苯氨基脲光度法
W	硫氯酸盐光度法 硫氯酸盐差示光度法
B	次甲基蓝光度法
	堿黄素光度法
Al	NaOH分离-EDTA容量法 铝试剂光度法
Zr	苦杏仁酸沉淀容量法 TOPO萃取钾苯二酚紫光度法 氟化镧分离-EDTA容量法 二甲酚橙光度法
Ti	碱分离硫酸高铁铵容量法 DAPM光度法
Nb	纸色层分离-重量法硫氯酸盐萃取光度法

(1) 定性分析 根据特征光谱波长，定性地判断材料中所含化学元素类别，分辨主成分其它成分及微量杂质元素。

(2) 定量分析 根据特征光谱线强度，定量地测出材料中各元素的含量。

(3) 半定量分析 界于以上二者之间，可以估量元素成分。

2) 主要仪器设备 一般为光谱仪，其主要由光源、摄谱仪、感光板、狭缝仪、测微光度计等部分组成。其基本作用及种类见表3·1-96；常用光源特点及应用见表3·1-97。通用的光电直读光谱分析用仪器结构见图3·1-5。

光电直读光谱仪主要运用于金属及合金成分分析。它分为真空型与非真空型两种。其优点是：速度快，准确度高，检出限低，选择性好，适用波长范围宽，可同时测定多种元素，便于自动检测等。

本世纪中叶发展起来的“电感耦合等离子体”光谱分析( ICP )是一种新型的电弧火花光谱分析方法，其具有准确度高，精密度高，分析速度快，检出限低等特点，已成为先进的现代分析手段。主要仪器为等离子炬( ICP 炬)，图3·1-6为 ICP 炬工作原理示意图。

ICP 可用于分析 Pb、Sb、Bi、As、Sn、Te、Hg 等元素，ICP 分析仪基本构件及其功能见表3·1-98。

2. 原子吸收光谱分析 根据待测元素蒸气对

表3-1-93 仪器分析方法分类

光学分析法		电化学分析法	色 谱 法	近代光、电分析
γ射线区	中子活化法	经典极谱法	气相色谱法(GC)	激光喇曼光谱法
	光子活化法	交流极谱法		电子能谱(EES)
	电子活化法	示波极谱法		俄歇电子谱(AES)
X射线区	X射线衍射法	催化极谱法	液-固色谱(LSC)	紫外光电子谱(UPS)
	X射线萤光光谱法	诱发伏安法		*射线光电子谱(XPS)
紫外与可见区	电子探针分析法	pH电位测定法	液-液分配色谱	二次离子质谱(SIMS)
	质谱法	离子选择性电极法		低能电子衍射(LEED)
红外及远红外区	离子探针分析	恒电流库仑法	高效液相色谱(HPLC)	反射高能电子衍射(RHEED)
	电子光谱法	恒电位库仑法		核磁共振波谱(NMRS)
	紫外与可见光吸收光谱法	电位滴定法		扫描电镜显微分析(SEM)
红外及远红外区	原子发射光谱法	电导滴定法		电感耦合等离子体光谱法(ICP)
	原子吸收光谱法	库仑滴定法		
	原子萤光光谱法	电流滴定法		
	分子发射光谱法	普通电解分析法		
	红外吸收光谱法	控制电极电势电解法		
	电导法(直接电导法)	录阴极电解法		

表3-1-94 光学分析类别

类别	基 本 方 法		基 本 原 理
光谱法	原子光谱法	原子发射光谱法, 原子吸收光谱法 原子萤光光谱法, X射线萤光光谱法	电磁辐射与物质发生非弹性碰撞后, 损失能量并激发原子内部能级跃迁
	分子光谱法	红外吸收光谱法, 可见与紫外光度分析法 分子萤光光谱法, 喇曼光谱法等	
非光谱法	折射法, *射线衍射法, 电子衍射法, 旋光测定法等		电磁辐射与物质发生弹性碰撞, 不损失能量, 只改变传播方向

表3-1-95 光谱类型及分析方法

光 谱 类 型	波长范围(λ)	相 应 分 析 方 法
γ射线光谱	$5 \times 10^{-8} \sim 1.4$	γ射线光谱法
X射线光谱	$1 \times 10^{-1} \sim 10$	X射线光谱法
真空紫外区光谱	$10^2 \sim 2 \times 10^3$	真空紫外光度分析法
近紫外区光谱	$2 \times 10^3 \sim 4 \times 10^3$	紫外光分光光度分析法
可见光区光谱	$4 \times 10^3 \sim 7.8 \times 10^3$	可见光分光光度分析法
近红外区光谱	$7.8 \times 10^3 \sim 25 \times 10^3$	近红外光谱法
中红外区光谱	$25 \times 10^3 \sim 25 \times 10^4$	中红外光谱法
远红外区光谱	$25 \times 10^4 \sim 3 \times 10^7$	远红外光谱法
微波波谱	$3 \times 10^7 \sim 10^{10}$	微波光谱法
射频波谱	$10^{10} \sim 10^{13}$	核磁共振光谱法

表3·1-96 原子发光光谱分析仪器设备

名称	光 源	光 谱 仪	感 光 板	映 谱 仪	测微光度计 (黑度计)
作用	提供蒸发达试样及激发原子的能量	摄取原子辐射电磁波将其按波长分解排列成谱	感光、增感及显影、成相	放大光谱谱线并投影	测量感光板谱线黑度，用于光谱定量分析
种类	火焰原子发射器	按测谱方式	看谱仪 摄谱仪 光电直读光谱仪	按感光波长	紫外感光板 可见感光板 红外感光板 全色感光板
	直流电弧发生器				紫外I, II, III型, 蓝快型 蓝硬型 蓝特硬型 蓝超硬型
	交流电弧发生器				黄快型 黄特硬型 红快型 红特硬型
	高压火花发生器				红外I型(750) 红外II型800 红外III型(840)
	格里姆放电管				8W(WTY)型
	电感耦合高频等离子体光源(简称ICP)	按色散率	大型摄谱仪 中型摄谱仪 小型摄谱仪	按反衬度	一般型感光板 硬型感光板 特硬型感光板 超硬型感光板
	激光显微光源				

表3·1-97 常用光源特点及应用

光源种类	激发温度(K)	蒸发温度	亮度	放电稳定性	应 用 范 围
火焰光源	1000~5000	略低	小	好	溶液、碱金属、碱土金属
直流电弧	4000~7000	高(阳极)	大	较差	矿物、纯金属、难挥发元素
交流电弧	4000~7000	中	中	较好	矿物、低含量金属成分
高压火花	$10^4$	低	小	好	高含量金属成分、难激发元素

该元素特征光谱的吸收程度，来进行元素的定量分析。

1) 分析方法 有火焰原子吸收法及无火焰原子吸收法(石墨炉法)两种方法，见表3·1-99。常见元素测定条件见表3·1-100。

2) 主要仪器设备 主要为原子吸收分光光度计，它包括原子化器(火焰原子化器及无火焰原子化器)、光源、分光系统及检测系统四大部分，基本结构见表3·1-101。

3. 分子吸收分光光度法 利用不同分子对不同电磁波选择吸收的特性，来分析与测定物质成分及结构，其分析方法与主要仪器设备见表3·1-102。

4. X射线荧光分析 用初级X射线激发样品时所发射的次级X射线称为荧光，只包括特征谱线，不包括连续谱。测量荧光波长及强度以进行定量分析的方法称为X射线荧光分析法。该法可以测定有机物与无机物中的金属元素，其特点如下：

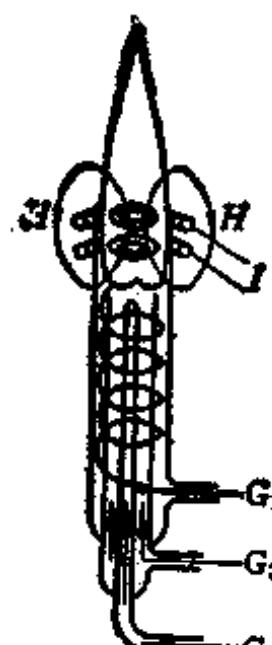


图3·1-6 ICP 炬工作示意图

J—高频电流 H—高频振荡感应磁场；  
G<sub>1</sub>、G<sub>2</sub>、G<sub>3</sub>—三个同心炬管

表3-1-98 ICP炬分析仪基本构件工作原理

基本构件	功 能
高频电源	由高频发生器产生高频电流I
电磁感应圈	通入高频电流后，产生振荡感应磁场
火花放电线圈（等离子弧焰激发器）	产生火花放电，使之在磁场作用下高速旋转，并与分子、原子碰撞，使气体电离，形成火焰性等离子体弧焰，在8000 K以上高温使样品蒸发、原子化，电离而产生等离子光谱
气溶胶发生器	由气动喷雾器将液体试样转化为细小气溶胶，再通过内射管进入ICP中心
分光系统	将等离子体光谱进行色散
光电倍增管	接受光信号并放大转换为电信号
检测系统	检测器将电信号数字化，由微机进行数字处理

表3-1-99 原子吸收光谱法分类及特点

名称	火 焰 原 子 化 法		无 火 焰 原 子 化 法
基本方法类别	按混合方式分类	全消耗型火焰法 预混合型火焰法	高温石墨管原子化法 石墨坩埚原子化法 电热石墨原子化法 金属器皿原子化法 碳棒原子化法 阴极溅射原子化法 电极放电原子化法 激光原子化法 闪光原子化法 等离子炬原子化法( ICP ) 低温原子化法(为化学法，用以测定 Hg、Ge、Pb、As、Sb、Se、Te等元素)
	按火焰品种分类	天然气—氢气 天然气—氧气 乙炔—空气 乙炔—氧气 乙炔—一氧化氮 氢气—空气 氢气—氧气 氢气—卤族蒸气	
	按混合比例分类	化学计量火焰法 高燃火焰法 贫燃火焰法	
方法特点	1. 灵敏度高，可达 ppm 数量级 2. 准确度高，低含量分析可达 1%~3% 3. 选择性高，光谱线条锐，干扰少 4. 重现性好，相对误差小于 2% 5. 原子化效率低于无火焰法 6. 对高熔点金属测定，灵敏度不高 7. 难以测定非金属元素		1. 灵敏度高，可达 ppm 数量级 2. 准确度较差，相对标准偏差约 4%~12% 3. 试样制备简单，可用固体试样直接原子化，取样少，易选择 4. 重现性低于火焰法，相对误差约 15% 5. 原子化效率高于火焰法几百倍，蒸气停留时间长 6. 利于分析微量元素及易生成高温氧化物的元素

1) 分析范围广 从周期表中第 5 号元素硼到 92 号元素铀均可分析。样品可以是金属、塑料、石油等，并可以对固态、液态、糊状物或溶液直接检测。

2) 分析浓度范围宽 从 ppm 数量级 ( $10^{-6}$ ) 的微量元素到含量为 90% 的主体元素均可检测。

3) 谱线清晰、准确，谱线干扰少。

4) 自动化程度高。  
但分析轻元素较困难，且仪器昂贵，分析条件要求高。

#### 4.3.2 电化学分析法

电化学分析法基于物质的电性能和电化学性能，利用电池工作原理，将试样作为化学电池的电解质溶液，通过其物理量与成分化学量之间的关系

表3·1-100 元素原子吸收光谱法测定条件

元 素	吸收波长(Å)	灵敏度(μg/ml)	适宜浓度范围(μg/ml)	元 素	吸收波长(Å)	灵敏度(μg/ml)	适宜浓度范围(μg/ml)
Ag	3281	0.1	0.5~5	Mg	2852	0.005	0.1~1
	3383	0.2	1~10		2795	0.05	1~5
Al	3093	0.8	10~80		2801	0.1	1~10
Au	2428	0.13	5~20		4031	0.8	4~40
	2876	0.26	10~40	Na	5890	0.003	0.15~0.6
Ba	5536	8.0	400~1000		5896	0.008	0.5~2
Be	2349	0.02	0~4	Ni	2320	0.1	0.5~6
Bi	2231	0.22	10~40		3051	1.0	5~10
	8060	0.9	40~160		3415	0.34	15~60
Ca	4227	0.06	2~8		3462	1.0	5~50
Cd	2288	0.01	0.5~5	Pb	2170	0.1	3~30
Co	2407	0.2	0.5~5		2614	20.0	50~400
	2425	0.4	2~20		2833	0.2	3~30
Cr	3044	1.1	10~150	Pd	2448	0.1	4~16
	3579	0.05	1~10		2476	0.13	7~28
Cs	4254	0.17	10~40	Pt	2660	1.2	5~200
	4555	5.9	300~1200		4202	4.1	200~800
Cu	8521	0.1	5~20		7800	0.04	2~10
	2182	0.5	5~50		7948	0.11	5~20
Fe	3247	0.05	0.5~8	Rh	3435	0.15	5~25
	3274	0.14	8~24		3499	0.72	30~120
Ga	2483	0.1	1~10	Sb	2176	0.3	4~40
	3720	1.0	5~50		2312	0.7	20~100
Ge	3860	2.0	10~80	Ta	2246	0.4	50~200
	2874	2.0	50~250		2863	1.0	25~200
In	2944	1.1	50~200	Tl	2143	0.26	10~40
	3039	0.38	15~60		2259	4.2	200~800
Ir	2089	0.77	40~160	V	2768	0.28	10~50
	2665	2.8	140~560		3183	1.0	5~70
K	7665	0.01	0.5~2	Zn	2139	0.02	0.5~2
	7669	0.02	1.5~6		3079	76	2500~14000
Li	6708	0.03	0.5~2				

注：1. Al、Be、V使用改装的WFD-Y型原子吸收分光光度计，火焰为一氧化二氮-乙炔类，其余元素均使用WYX-401型原子吸收分光光度计，火焰为空气-乙炔类。

2.本表摘自《有色金属合金分析》，冶金工业出版社，1981年版。

表3·1-101 原子吸收分光光度计基本结构

原 子 化 器		有火焰原子化器与无火焰原子化器	
光 源	种类	单元素及多元素空心阴极灯；高强度空心阴极灯；无极放电管；微波激发电极放电管；合成蒸气放电管；连续光源（高压氘灯等）	
	特点	1.发射特征光谱线宽度窄、为锐线 2.谱线强度大以保证强信号及高灵敏度 3.光谱发射稳定，寿命长	

(续)

<b>分光系统</b>	<b>种类</b>	干涉滤光片单色器（适用于谱线结构简单的元素如K、Na等）棱镜分光单色器或光栅单色器（用于一般元素）
	<b>特点</b>	能准确地分离被测元素吸收线与其它谱线。由于光谱发射锐线谱，因此仪器色散能力及分辨能力无特殊要求
<b>检测系统</b>	<b>光电元件</b>	光电倍增管（包括可见光与近红外区使用的光电倍增管及紫外光区使用的光电倍增管）
	<b>放大器</b>	交流放大器（包括交流选频放大器与相敏放大器，直流放大器由于不能排除干扰，已被淘汰）
	<b>数字系统</b>	检流计、自动记录仪、数字直流装置等

表3·1-102 吸收分光光度法及仪器设备

分析方法	可见与紫外分光光度法	红外吸收光谱分析法（简称IR）
光谱源	由电磁辐射价电子而产生	由极性分子偶极矩变化的振动产生
适用光区	可见光区400~750	近红外区780~2000
波长(10 <sup>-8</sup> cm)	紫外光区200~400	中红外区2000~25000 远红外区25000~300000
被测物质	无机化合物，有机化合物	有机化合物
基本设备	单光束及双光束分光光度计 手录式及自动式分光光度计	硅碳棒灯及奈斯特灯光源 双光束自动记录型光度计

表3·1-103 电化学分析类型及特点

类别	分析方法	物    理    量    测    定
第一类	电位分析法	测量电极电位
	电导分析法	测量电阻
	库仑分析法	测量电量
	极谱分析法	测定电流—电压曲线
第二类 (滴定法)	电位滴定法	以电位的突变指示滴定点
	电导滴定法	以电阻的突变指示滴定点
	电流滴定法	以电流的突变指示滴定点
第三类 (电重量法或 电解法)	恒电流电解法	在电解电流恒定条件下，测定阴极电位析出物重量
	控制阴极电位电解法	控制阴极电位分离多种待测元素，测定其重量
	汞极电位法	录阴极可分离多种元素，进行析出物重量分析
	内电解法(自发电解法)	不需外电源，只在短路的原电池内完成电解分析

表3·1-104 色谱分析法分类及特点

分类方法	按流动相类别		按固定相性质		按分离原理		
	方法名称	相类别		方法名称	固相性质	方法名称	分离原理
		固定相	流动相				
气相色谱		固相	气相	柱色谱	填充型	吸附色谱	气固吸附
		液相	气相		毛细管型	分配色谱	液固吸附
液相色谱		固相	液相	纸色谱	滤纸型	其它色谱	液液分配
		液相	液相	薄层色谱	压粉薄膜型		气液分配
主要特点	气相色谱	1. 高选择性：能够分离性质极为接近的物质，如同位素、异构体等均可选用此法 2. 高效能：分析速度快，分离与分析一次完成，并可同时分离和测定极复杂的多组份，可数分钟内完成 3. 高灵敏度：能检测出ppm级( $10^{-6}$ )杂质，适于微量及痕量分析 4. 样品耗量小：液样 $\leq 10\mu\text{L}$ ，气样 $\leq 10\text{mL}$ 5. 测温范围宽，在 $-196^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ 范围内均可进行 6. 局限性：样品必须具有挥发性高及热稳定性好特点，对于难挥发化合物需对样品进行裂解，硅烷化等化学转化处理，并需进行气化					
	液相色谱	除具有气相色谱一切优点外，样品不需气化，只需制成液体，对于挥发性差，热稳定性差的有机物，甚至高分子及离子型有机物均可分析					
应用	广泛应用于有机物，对于无机物如卤化物、聚合物等也均可进行分析，但需转化为低沸点化合物，在医药、卫生等工业中已获得广泛应用						

表3·1-105 常见现代分析方法及应用

名称	英文缩写	激发源	检测原理	应用目的
核磁共振波谱法	NMR	射频长电磁波 (波长 $10^7 \sim 10^9 \text{ Å}$ )	激发原子核自旋磁场的回旋共振	研究物质化学成分与结构、反应过程、反应机理以及化学键性质等
质谱分析 二次离子质谱分析	MS SIMS	离子、电子源 (高频火花及化学电离) 激光源电感耦合等离子炬、电离源等	激发物质离子化按不同质荷比( $m/z$ )分离得到质谱图	进行物质元素的定性与定量分析，并测定分子量，测定或推断分子式等，若同气相色谱分析联用，可分析复杂有机物
扫描电镜法	SEM	高能电子 (30keV)	激发表面二次电子，进行光电、电光转换并扫描获二维图象	观察表面形貌，用于固体表面分析、晶体结构分析、元素分析等
X射线衍射法	XRD	X射线	照射晶体，使晶格点阵发生衍射	测定晶体结构(结构点阵类型、点阵参数、晶粒尺寸等)、晶体物相、多晶体内应力等

(续)

名 称	英 文 缩 写	激 发 源	检 测 原 理	应 用 目 的
电 子 衍 射 法	低能电子衍射 LEED	低能电子束 $E_e = 10 \sim 100 \text{ eV}$	电子束入射晶体一定深度，发生衍射	测定晶体表面结构、表面吸附层结构、晶体组分、晶体生长及相变动态，高能衍射可进行单层及多层分析
	中能电子衍射 MEED	中能电子束 $E_e = 0.5 \sim 10 \text{ keV}$		
	高能电子衍射 HEED	高能电子束 $E_e = 50 \sim 100 \text{ keV}$		
电 子 能 谱 法	低能电子能量损失谱 LEES	20eV 入射电子 产生反射一次电子	电子激发晶体中原子核外电子，在退激过程中释放出电子能谱	表面组分、结构、表面声子态及等离子振荡激发，表面电子态
	俄歇电子能谱 AES	3keV 入射电子 产生俄歇电子		表面组分、结构、层状分布、表面吸附、表面电子态、结合能电子转移等
离 子 能 谱 法	离子散射能谱 ISS	离子束 ( $< 500 \text{ eV}$ ) 产生反射一次离子	在离子探针(激发源为离子)作用下激发晶体中原子的离子、电子，在退激过程中释放出能量谱	单层元素分析
	离子背散射谱 RBS	离子束 (3MeV) 产生背散射离子		组分分析及杂质纵向分布分析
	离子中和谱 INS	离子束 ( $> 500 \text{ eV}$ ) 产生二次电子		表面吸附、吸附表面电子态分析
光 电 子 能 谱 法	X射线光电子能谱 XPS	X射线	由于光激发产生光电子	表面吸附、电子态与组分、结构关系的分析
	紫外光光电子能谱 UPS	紫外光		芯能级电子束缚能及表面吸附状态分析
场 效 应 法	场电子发射显微分析 FEM	电场	在电场作用下产生电子、离子效应，从而进行显微分析	结构缺陷及其扩散动力学过程，表面吸附等的分析
	场离子显微分析 FIM			

进行分析。

各种电化学分析均需对相应的电参量进行标定，并以此测定化学量。电化学分析类型及特点见表3·1-103。

#### 4·3·3 色谱分析法

色谱分析法又称色层法或层析法，此法基于混合物中各组分在各相中吸附、脱附能力及分配系数不同的规律而进行元素的分离，属于物理分析方法，适用于多组分多相(多元复相系)物质的元素分

离。色谱分析必须在固定相和流动相之间进行。色谱分析法分类及特点见表3·1-104。

#### 4·3·4 其他仪器分析方法

随着电子技术、电真空技术及近代物理学的发展，物质的现代分析技术正不断更新、发展，已成为高技术领域中的重要组成部分。现代仪器分析方法应用范围广，所涉及的基本技术及基本理论均较先进，分析功能优越，常见现代分析方法见表3·1-105。

## 第2章 半导体材料

半导体材料在电子材料中占有重要的位置，它是构成许多有源元件的基体材料。可以说，没有半导体材料，就不会有今天的微电子工业和信息世界，就不会有今天人类社会的文明。

电阻率在 $10^{-8} \sim 10^8 \Omega \cdot \text{m}$ 范围内，并对外界因素，如温度、杂质含量、光照、磁场、电场、压力等非常敏感的材料称半导体材料。目前主要的半导体材料有硅（Si）、锗（Ge）和砷化镓（GaAs），另外，大多数金属氧化物和Ⅲ-V族化合物都属于半导体材料。

### 1 基本特点及分类

#### 1.1 外界因素对电阻率的影响

##### 1.1.1 温度对电阻率的影响

由于温度升高可激发更多的电子向导带跃迁，因而电阻率随温度升高而降低。而对于掺杂半导体材料，其电阻率 $P$ 在不同的温度范围有不同的温度系数，如图3-2-1所示。在高温区 $a$ 和低温区 $c$ ，电阻率具有负的温度系数，而在中温区 $b$ ，电阻率具有正的温度系数。通常把高温区 $a$ 叫作本征区，中温区 $b$ 叫作饱和区，低温区 $c$ 叫作杂质区。

##### 1.1.2 杂质含量对电阻率的影响

杂质含量对半导体材料的电阻率有显著的影响。若在原子密度为 $5 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ 的硅中掺进大约 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 的磷原子，此时，磷原子在硅中所占的比例为千万分之一，而硅的电阻率却下降到原来的几十万分之一。

##### 1.1.3 其他外界因素对电阻率的影响

光照、磁场、压力等外界因素对半导体材料电阻率都有影响。如硫化镉受光照后，电阻率下降到原来的几十万分之一到几百分之一，锑化铟在外磁场中电阻率可提高几倍。

### 1.2 能带特点

价电子能级所对应的能带称为价带；凡是被电子填满的能带称为满带；没有被电子填满的能带（包括没有被电子占据的空带）称为导带。

半导体的价带被电子填满，在价带和导带之间有一个禁带，且禁带较窄，室温下也有一定数量的

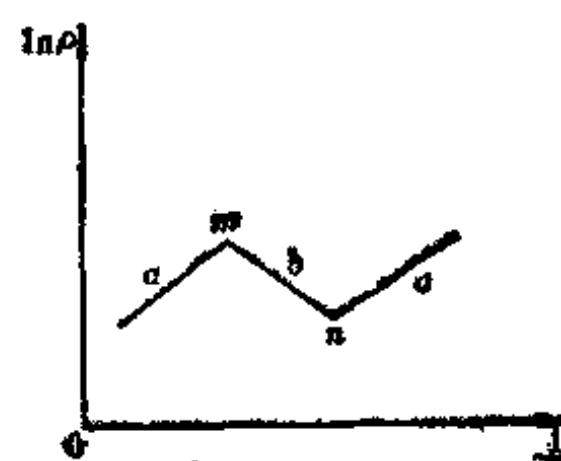


图3-2-1 掺杂半导体材料的电阻率与温度的关系  
T—绝对温度 P—电阻率

电子从价带跳到导带，在外电场的作用下就会导电。随着温度的升高，就会有更多的电子被激发到导带上去，这就是半导体的电阻率随着温度的升高而显著降低的原因。由于被激发到导带上去的电子远远少于导体中的自由电子，因而半导体的电阻率比导体大。

### 1.3 导电类型

半导体材料的导电类型分三种：即电子为主要载流子的N型半导体；空穴为主要载流子的P型半导体；电子和空穴数目相等的本征半导体。

#### 1.3.1 N型半导体

在半导体硅（或锗）中掺入Ⅴ族元素的杂质磷（或砷、锑），晶体中自由电子浓度就会大大增加。因为，磷原子最外层有五个价电子，当它替换了正常晶格中的四价元素的硅（或锗）原子时，余下一个多余的价电子，这个价电子在磷离子周围运动。此时并不能导电，但只要温度稍微升高，它便获得足够的热运动能量，摆脱束缚，成为导带中的自由电子。由于这些Ⅴ族元素杂质在硅（或锗）半导体中容易施放出电子，所以称为施主杂质。这种杂质半导体的导电主要靠电子，通常称为N型半导体。在N型半导体中，电子称为多数载流子，简称多子；空穴称为少数载流子，简称少子。

#### 1.3.2 P型半导体

在半导体硅（或锗）中掺入Ⅲ族元素的杂质硼（或铝、铟），晶体中空穴浓度就会大大增加。因为，硼原子最外层有三个价电子，当它替换了正常晶格

中的四价元素的硅（或锗）原子时，缺少一个价电子，形成一个空位。相邻硅原子上的价电子，只要获得很小的能量就会填补这个空位，从而产生一个空穴。这样，在价带中形成了多个能够自由参与导电的空穴。由于Ⅲ族元素杂质在硅（或锗）半导体中能接受电子而产生空穴，所以称为受主杂质。这种杂质半导体空穴的浓度远远大于电子浓度，空穴是多数载流子，通常称这种半导体为P型半导体。在P型半导体中，空穴称为多数载流子，简称多子；电子称为少数载流子，简称少子。

### 1·3·3 本征半导体

把不含天然和人为杂质的半导体称为纯净半导体。在绝对零度时，纯净半导体几乎没有导电能

力，但当温度升高或受光照后，半导体价带中的电子跃迁到导带，而在价带中留下一个空穴，称为本征激发。在外电场的作用下导带中的电子和价带中的空穴均参与导电，形成电流。在本征激发的情况下，电子和空穴是成对产生的，电子浓度 $n_0$ 和空穴浓度 $p_0$ 相等，即

$$n_0 = p_0 \approx n_i \quad (3·2·1)$$

$$n_0 p_0 = n_i^2 \quad (3·2·2)$$

式中 $n_i$ 为本征载流子浓度 $(1/cm^3)$ 。

通常把电子浓度和空穴浓度相等的半导体称为本征半导体。

### 1·4 分类

半导体材料种类繁多，可以从不同角度进行分

表3·2·1 半导体材料类型

类别	材料名称
元素半导体	硅(Si)、锗(Ge)、硒(Se)、非晶硅
化合物半导体	Ⅲ-V族：砷化镓(GaAs)、磷化镓(GaP)、磷化铟(InP)、锑化铟(InSb)、砷化铟(InAs)
	Ⅱ-Ⅳ族：硫化锌(ZnS)、硫化镉(CdS)、碲化镉(CdTe)、碲化镉(CdTe)
	Ⅳ-Ⅳ族：碳化硼(BiC)
	Ⅳ-VI族：硫化铅(PbS)、硒化铅(PbSe)、碲化铅(PbTe)
氧化物半导体	氧化镁(MgO)、氧化锌(ZnO)、氧化亚铜(Cu <sub>2</sub> O)、二氧化钛(TiO <sub>2</sub> )
固溶体半导体	镓砷磷(GaAsP)、镓铝砷(GaAlAs)、汞镉录(HgCdTe)、碲镉铅(PbSnTe)、碲镉汞(Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Te)、镓锢磷(GaInAsP)
铁电半导体	钛酸钡(BaTiO <sub>3</sub> )、SbSI、铌酸锂、铌酸锶钡
有机半导体	蒽、萘苏、紫蒽酮、铜酞菁、蒽缩蒽醌

类。其按化学组成分类见表3·2·1。

## 2 性能参数

### 2·1 元素半导体

#### 2·1·1 元素单晶半导体

元素单晶半导体的晶体结构和性能参数见表3·2·2。

#### 2·1·2 元素非晶半导体

凡不具有长程有序的物质（包括液体）统称为非晶体。非晶硅（简称α-Si）和非晶锗（简称α-Ge）是重要的非晶半导体材料。它们的结构短程有序而长程无序，从整体上看不再具备单晶晶体中

原子排列的周期性。

1. 结构 原子的排列短程有序，每个原子周围最近邻原子数与晶体一样仍是确定的，其空间排列方式仍大体上保留晶体中的特征。在非晶硅中，每一硅原子周围仍是4个最近邻原子，其排列方式大体上保持单晶硅中的四面体配位结构形式。非晶态的短程有序可由X光衍射或电子衍射等实验直接证实。通过各种衍射实验研究，发现几种常见的元素非晶半导体材料的结构为：

（1）Ⅳ族元素α-Si，α-Ge等是配位数为4的四面体结构。

（2）Ⅴ族元素α-As，α-Sb等是配位数为3的层状结构。

表3·2·2 元素单晶半导体的晶体结构和性能参数

材料	晶体结构			熔点 (°C)	相对介电常数	禁带宽度 (eV)	电子迁移率 (cm²/V·s)	空穴迁移率 (cm²/V·s)
	晶型	解理面	晶格常数 (Å)					
Si	金刚石	(111)	5.431	1412	11.7	1.119	1900	500
Ge	金刚石	(111)	5.658	958	16.3	0.6643	3800	1820

表3·2·3  $\alpha$ -Si:H的性能参数

材料参数	数值范围
迁移率(电子) $\mu_e$	$10^{-1} \sim 10^{-2}$ cm²/V·s
(空穴) $\mu_p$	$10^{-2} \sim 10^{-4}$ cm²/V·s
扩散长度(电子) $L_e$	$\sim 0.1\mu\text{m}$
(空穴) $L_p$	$\sim 0.1\mu\text{m}$
寿命(电子) $\tau_e$	$10^{-6}$ s
(空穴) $\tau_p$	$\sim 10^{-5}$ s
光学禁带宽度 $E_g$	$1.2 \sim 1.8$ eV
光吸收系数	$3 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$

(3) VI族元素  $\alpha$ -Se,  $\alpha$ -Te等是配位数为2的链状或环状结构。

2.  $\alpha$ -Si:H的性能参数  $\alpha$ -Si的微观结构与制备方法密切相关。含H的  $\alpha$ -Si可用  $\alpha$ -Si:H

表示，其性能参数见表3·2·3。

## 2·2 化合物半导体

### 2·2·1 性能参数

几种主要化合物半导体材料的性能参数见表

表3·2·4 化合物半导体材料的性能参数

化合物半导体	熔点(°C)	晶格常数 (Å)	禁带宽度 (eV)	相对介电常数	电子迁移率 (cm²/V·s)	空穴迁移率 (cm²/V·s)
III-V族	GeAs	1237	5.65	1.4	11.5	8500
	GaP	1467	5.45	2.3	8.4	110
	GeSb	712.1	6.09	0.7	14.8	4000
	InAs	943	6.06	0.4	12.5	33000
	InP	1062	5.87	1.3	12.1	4600
	InSb	625.2	6.48	0.2	15.9	80000
II-VI族	CdS	1750	5.83	2.6	8.9	340
	CdTe	1098	6.48	1.6	9.6	700
	ZnS	1850	5.41	3.6	8.3	120
	ZnSe	1515	5.67	2.7	9.1	530
	ZnTe	1238	6.09	2.3	10.1	530
IV族	SiC	2830	4.36	2.6	10.2	300
N-VI族	PbS	1077	5.94	0.4	170	600
	PbSe	1062	6.15	0.3	250	1400
	PbTe	904	6.46	0.3	412	6000
V-VI族	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	530	10.45	0.2	85	10000

表3·2·5 常见的化合物半导体结构类型

结构类型	晶系	主要半 导 体 材 料
闪锌矿型	立方	GaAs、GaP、GaSb、InAs、InP、InSb、BN <sup>①</sup> 、BP、BAs、BSb、AlAs、AlP、AlSb、ZnO <sup>②</sup> 、ZnS <sup>②</sup> 、ZnSe、ZnTe、CdS <sup>②</sup> 、CdSe <sup>②</sup> 、CdTe、HgS <sup>②</sup> 、HgSe、HgTe、SiC
纤锌矿型	六方	BN <sup>①</sup> 、AlN、GaN、InN、ZnO <sup>②</sup> 、ZnS <sup>②</sup> 、CdS <sup>②</sup> 、HgS <sup>②</sup> 、CdSe <sup>②</sup>
氯化钠型	立方	CdO、PbS、PbSe、PbTe

① 此化合物半导体具有两种结构类型

3·2·4。

#### 2·2·2 晶体结构

常见的化合物半导体结构类型见表3·2·5。

#### 2·2·3 砷化镓性能

在化合物半导体材料中，砷化镓用途最广、发展最快，它具有如下性能及用途。

(1) 电子迁移率远大于硅、锗，可用于制作场效应晶体管等器件，满足信息处理的高速化、通信的高频化等要求。

(2) 禁带宽度比硅、锗大，可用于制作大功率器件，能在450℃以下正常工作。

(3) 为直接跃迁型(价带顶和导带底都处于波矢K=0处)，光电转换效率高，可制作激光器和红外光电器件。

(4) 具有负阻效应，由于砷化镓导带为双能谷结构，当外加电场超过阈值时，电场再增强，电子速度反而变慢，电流减小，呈负阻现象，可用于制作微波固体振荡器件。

(5) 还可用作镓砷磷(GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)、镓铝砷(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As)、铟镓磷(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>P)等固溶体的衬底，也可作硒化锌(ZnSe)等非Ⅲ-V族化合物半导体的衬底以及其它用途。

#### 2·3 氧化物半导体

氧化物半导体表面有缺陷，杂质吸附在表面上能产生表面空间电荷层，当表面空间电荷密度大于体内电荷密度时，可形成表面电荷积累层，反之形成表面耗尽层。应用此原理可制成氧化物半导体气敏器件。目前，常用的气敏半导体材料有SnO<sub>2</sub>、ZnO、CdO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。还有一些氧化物半导体材料，其表面吸附水蒸气时电导率发生明显变化，应用这种特性可以制成湿敏半导体元件。常用的湿敏半导体材料有Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

#### 2·4 固溶体半导体

制备固溶体半导体材料时，需精确地控制组分比，因为晶格常数、禁带宽度、熔点、密度等随着组分比的改变而改变。

维戈(Vegard)指出，固溶体的晶格常数a与溶质的浓度x及晶格常数的乘积成线性关系，见式(3·2·3)，

$$a = x_A a_A + x_B a_B \quad (3\cdot2\cdot3)$$

式中 a<sub>A</sub>、a<sub>B</sub> 分别为构成固溶体的组元A、组元B的晶格常数；x<sub>A</sub>、x<sub>B</sub> 分别为组元A、B的浓度。

#### 2·5 铁电半导体

铁电性指具有自发极化，极化方向可随外电场反向的特性。在一定的温度范围内，铁电材料的极化强度P表现为外电场E的双值函数，呈现出与铁磁体的磁滞回线十分相似的电滞回线的关系。

具有铁电性的半导体材料称为铁电半导体。钛酸钡是第一个被发现的禁带不太宽的铁电半导体材料(禁带宽度E<sub>g</sub>≈3eV)。1962年，默兹(MerZ)及其同事发现了具有较高敏感导性的A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>C<sup>IV</sup>型铁电半导体，如SbSI(E<sub>g</sub>≈2eV)。另外，有宽禁带的铌酸锂、铌酸锶钡和A<sub>2</sub>B<sub>3</sub><sup>V</sup>型化合物，窄禁带的A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>型化合物等。

铁电半导体材料的特点是其能带结构的不确定性。

铁电半导体在全息和光记忆系统(光损伤效应)中得到重要的实际应用。

#### 2·6 有机半导体

有机半导体材料大致分为两大类：一类是分子结构中具有碳原子的π电子的芳香族化合物；另一类是电荷转移型络合物化合物。

表3·2·6 有机半导体中载流子的迁移率

材 料	电 子 迁 移 率 ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	空 穴 迁 移 率 ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )
聚丙	$(4 \sim 7) \times 10^{-1}$	$(8 \sim 20) \times 10^{-1}$
	$(4 \sim 17) \times 10^{-1}$	$(4 \sim 7) \times 10^{-1}$
	1.2	$3 \times 10^{-1}$

有机半导体材料中载流子迁移率远小于无机半导体，见表3·2·6。

此外，其电导率一般都较小，在电工方面的应用受到相当大的限制。

### 3 应用

半导体材料的用途很广泛，表3·2·7列出了各类半导体的主要应用。

表3·2·7 半导体材料的主要应用

类 别	材料名称	主 要 应 用
元 素 半 导 体	硅	功率二极管、晶体三极管、整流器、场效应晶体管、集成电路、光电器件、压电器件、力敏元件、磁敏元件
	锗	小功率二极管、晶体三极管、场效应晶体管、整流管、压电器件、光敏元件、力敏元件、磁敏元件
	硒	整流管、光电器件
	非晶硅	光电器件、太阳能电池
化 合 物 半 导 体	Ⅲ—Ⅴ族	砷化镓：发光二极管、激光二极管、变容二极管、集成电路、太阳能电池、微波二极管、场效应二极管、隧道二极管、电子转移振荡二极管、逻辑器件、压电器件、磁敏元件
		磷化镓：发光器件、力敏元件
		磷化铟：整流器件、激光器
		锑化铟：隧道二极管、压电器件、磁敏元件
		砷化铟：光敏元件
	Ⅳ—Ⅵ族	硫化锌：发光器件、压电器件、激光器
		硫化镉：压电器件、光敏元件
		硫化汞：压电器件、光敏元件
		碲化镉：压电器件
	Ⅴ—Ⅳ族	碳化硅：高温下工作的半导体器件、发光器件、激光器、整流器
	Ⅳ—Ⅵ族	硫化铅、硒化铅、碲化铅：红外探测器
氧化物半导体	氧化锡	气敏元件
	氧化锌	压电器件、气敏元件、湿敏元件、光敏元件
	氧化亚铜	整流管、光电器件
	二氧化钛	热敏电阻、湿敏元件
固溶体半导体	镓砷磷	发光器件
	镓铝砷	激光器、发光器件

(续)

类 别	材料名称	主 要 应 用
固溶体半导体	碲镉汞	红外探测器
	碲镉铅	红外探测器、红外激光器
	碲锑铋 碲硒铋	致冷材料、温差电材料
	镓铟砷磷	光电探测器、激光器
铁电半导体	钛酸钡 SbSI 铌酸锂 铌酸镧钡	恒温发热元件、过热过流保护元件、热敏电阻
有机半导体	蒽、萘、苊、紫蒽 南、铜酞菁、蒽 醌	光敏电阻、整流元件、光探测器、气敏元件

## 4 测试

### 4·1 导电类型的测量

#### 4·1·1 冷热探针法

冷热探针法是根据温差电效应来测量半导体的导电类型。用两根金属探针与单晶样品接触。一根热探针（钨材为宜）用电阻丝加热；另一根冷探针（不锈钢）保持在室温。冷热探针的温差保持在30~40℃即可。当冷热两根探针与半导体材料接触之后，两个接触点便产生了温差。将检流计接于两探针之间构成闭合回路，发现检流计中的光点朝某一方向偏转，说明回路中出现一定方向的电流，这一电流就是温差电流。

当热探针与半导体材料接触时，会产生温差电效应。在热接触点，载流子浓度和速度都将增加，并扩散到冷接触点。对于P型样品，热端的空穴向冷端扩散，冷端带正电，热端带负电，检流计中的电流方向是从冷端指向热端；对于N型样品，电流流动的方向相反。根据温差电流的方向可判断半导体材料的导电类型。

#### 4·1·2 单探针点接触整流法

有些金属如钨、金等与半导体材料相接触，半导体能带发生弯曲，构成多数载流子的势垒，形成阻挡层，出现整流特性。有些金属如铅、镍等与半导体材料构成欧姆接触。

用钨丝与半导体材料点接触，另位置构成欧姆接触，外加交流电源和检流计，如图3·2-2所示。

对于P型半导体材料，在正向偏置时，空穴

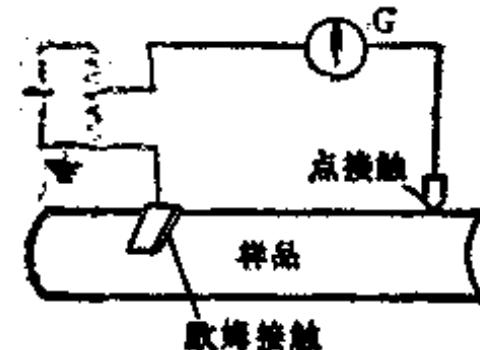


图3·2-2 点接触整流法测导电类型

（多数载流子）应该从P型半导体流入钨丝探针中。外加交流电源，在正半周时，相当于探针接正，半导体接负。

若所测样品为P型样品，则正半周无电流；而在负半周时，P型样品接正，探针接负，有电流流过，检流计的光点向左偏转。正负半周电流平均的结果，检流计的光点仍向左偏转。

若所测样品为N型样品，则正半周恰好有电流流过；而负半周无电流，正负半周平均的结果，检流计的光点向右偏转。

根据电流的方向可判断半导体材料的导电类型。

#### 4·1·3 三探针法

在半导体材料表面压上三根探针（整流接触），针距约为1.5~5mm。在1与2探针间接上12V交流电源，在2与3探针间接检流计，如图3·2-3所示。

若检流计中电流的方向从右向左，则所测的是N型半导体材料；若检流计中电流的方向从左向右，则所测的是P型半导体材料。

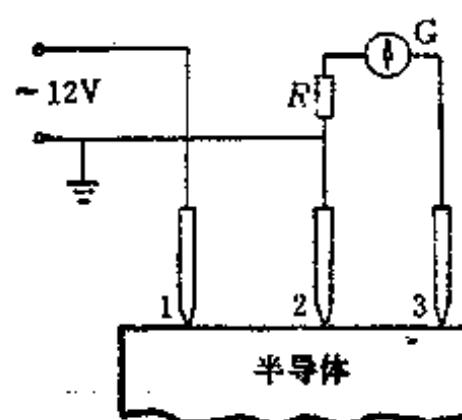


图3·2·3 三探针法测导电类型

冷热探针法测低阻样品比较灵敏，适于测量室温电阻率为 $1\Omega\cdot\text{m}$ 以下的硅单晶和 $0.5\Omega\cdot\text{m}$ 以下的锗单晶。

点接触整流法只适用于 $1\sim10\Omega\cdot\text{m}$ 的硅单晶，对锗单晶不推荐用这种方法。

#### 4·2 电阻率的测量

##### 4·2·1 两探针法

样品两端接直流电源（试样与引出线之间应保持欧姆接触），在回路中串接标准电阻 $R_s$ ，用高输入阻抗的电压表或电位差计测量电阻 $R_s$ 的电压降 $U_s$ ，则通过半导体的电流

$$I = \frac{U_s}{R_s} \quad (3·2·4)$$

用两根靠弹簧压紧的探针在样品的长度方向上测得某两点的电压降 $U$ (V)，若该两点之间的距离为 $L$ (mm)，样品的截面积为 $A(\text{m}^2)$ ，则半导体的电阻率

$$\rho = \frac{UL}{IA} \quad (\Omega\cdot\text{m}) \quad (3·2·5)$$

##### 4·2·2 直流四探针法

用针距约为1mm的4根探针同时压在样品表面上，如图3·2·4所示。1与4间加恒流源，通以小电流 $I$ ，2与3间用高输入阻抗的静电计、电子毫伏计或数字电压表测量电压 $U$ ，则半导体的电阻率

$$\rho = C \frac{U}{I} \quad (3·2·6)$$

式中 $C$ 为探针系数(cm)，其大小取决于4探针的排列方法和针距，与样品无关。

本方法的优点是，探针与样品之间不必要求制备合金结电极，给测量带来方便。另外，同两探针比较，可以测量样品沿径向分布的断面电阻率，从而可观察到样品电阻率的不均匀情况。其缺点是测

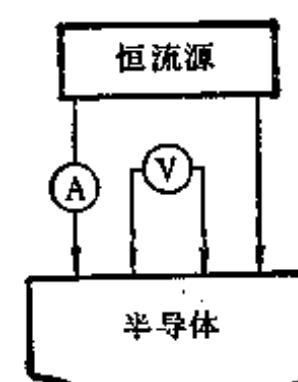


图3·2·4 直流四探针法

电阻率精度略逊于两探针法。另外，受针距的限制，很难发现小于0.5mm的两点上电阻率的变化。

#### 4·3 晶向的测定

##### 4·3·1 光点定向法

利用单晶结构具有宏观对称性的特点，先对材料进行择优腐蚀，使晶面出现许多小腐蚀坑。当一束平行光射到小坑上时，光被这些小平面反射到不同方向。在晶体前设一光屏，在光屏上会出现具有一定宏观对称的光象。通过对晶体光象的位置、对称性及光点偏离角度的测量，就可确定晶体的生长方向及晶向的偏离角度。将光点定向与切片机结合起来，可实现晶体的定向切割。

##### 4·3·2 X射线衍射定向法

如图3·2·5所示，将样品置于衍射仪的测角仪上，由X射线源S发出单色X射线，使其照射到样品上。样品表面与入射的X射线束之间的掠射角为 $\theta$ ，在衍射仪 $2\theta$ 位置上放置一个盖革-弥勒计数管。当衍射的X射线进入计数管时会使管内气体电离，产生电脉冲。转动测角仪，使样品围绕水平和垂直轴转动，当样品表面转到一定位置时，在计数管内会出现最大的衍射强度。记下围绕水平方向转动角 $\alpha$ 和垂直方向转动角 $\beta$ ，晶向的偏离角度 $\phi$ 与 $\alpha$ 、 $\beta$ 角的关系为：

$$\cos \phi = \cos \alpha \cdot \cos \beta \quad (3·2·7)$$

由此，可以求出样品表面的晶向偏离度。

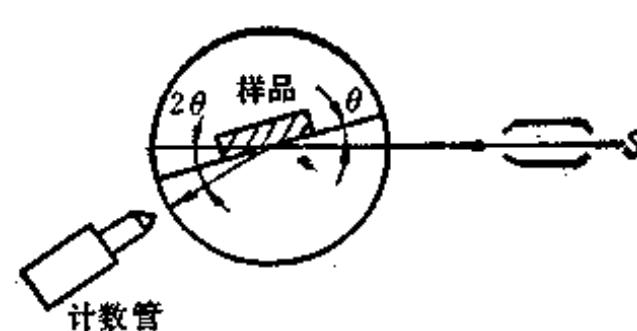


图3·2·5 X射线衍射测定晶向偏离度

#### 4.4 位错的检测

##### 4.4.1 腐蚀坑法

在适宜的腐蚀剂中，位错附近区域的腐蚀速度比其它区域大，腐蚀一定时间后就会出现腐蚀坑。据此可以了解材料中位错的多少。

若位错线平行地从晶体的某一端面穿向另一端面，腐蚀坑与位错在晶面的露头端一一对应，用金相显微镜统计腐蚀坑的数目，便可得出材料中位错密度。

腐蚀坑法操作简单，主要缺点是不能观察晶体内部的位错分布情况。当位错密度超过  $10^5$  个/ $\text{cm}^2$  时，邻近的位错腐蚀坑常相互交叠，此时腐蚀坑和位错之间的关系不再一一对应，结果产生较大的误差。

##### 4.4.2 缓饰法

在半导体材料中，一些金属原子常常富集在晶体缺陷和位错附近，当材料热处理后快速冷却时，这些金属的溶解度急剧降低，它们便沉淀析出，使缺陷缓饰。硅、锗半导体材料对红外线是透明的，而金属原子（如铜或锂）对红外线不透明。用红外显微镜观察硅和锗晶片，被缓饰的缺陷形态及分布便可直接显现出来。

对于重掺杂半导体材料所呈现的自然缓饰，也可观察位错情况。

#### 4.5 杂质分布的测量

##### 4.5.1 C—V（电容—电压）法

当金属与N型半导体表面接触时，可形成肖特基势垒二极管。若对此二极管加一反向电压，使半导体表面形成的耗尽层变宽，其宽度  $x$  将随电压  $U$  变化。电压由  $U$  增加到  $U + \Delta U$  时，耗尽层宽度由  $x$  增加至  $x + \Delta x$ 。二极管结的电容  $C$  对  $x$  的变化率

$$\frac{dC}{dx} = -\frac{\epsilon \epsilon_0 A}{x^2} \approx \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad (3.2-8)$$

式中  $A$  为结面积， $\epsilon_0$  为真空介电常数， $\epsilon$  为样品的相对介电常数。

耗尽层终端  $x$  处的电离杂质浓度

$$N(x) = -\frac{C^3}{q\epsilon\epsilon_0 A^2} \left( \frac{\Delta C}{\Delta U} \right)^{-1} \quad (3.2-9)$$

式中  $q$  为电子电荷量。

若改变加在二极管上的反向电压  $U$ ，同时测量出对应的势垒电容  $C$ ，可画出一条  $C—U$  曲线。用此曲线可求出  $\Delta C/\Delta U$  的数值，再由式 (3.2-10) 得

出  $x$  处的载流子浓度  $N(x)$ ，并可得到载流子浓度分布曲线， $x$  值由式 (3.2-8) 确定。

为了连续地测量材料的纵向杂质分布，在通常  $C—U$  法的基础上又发展了一种电化学  $C—U$  法。它采用电解液对材料进行阳极氧化，达到逐层剥离材料和连续测量的目的。电化学  $C—U$  法适用于测量Ⅲ—Ⅴ族化合物及其固溶体多层结构的杂质浓度分布，并可清楚地显示各层厚度、过渡区和界面情况，以及 P-N 结的位置。

##### 4.5.2 二次谐波法

二次谐波信号直接与杂质浓度倒数  $1/N(x)$  成正比，读数比较直观。

二次谐波法的测试电路如图 3.2-6 所示。采用悬汞电极或蒸发金点做肖特基势垒，用高输出阻抗恒流发生器，将某一频率（如 5 MHz）的正弦电流  $I \sin \omega t$  叠加在结或势垒两端，此时产生的电压改变量

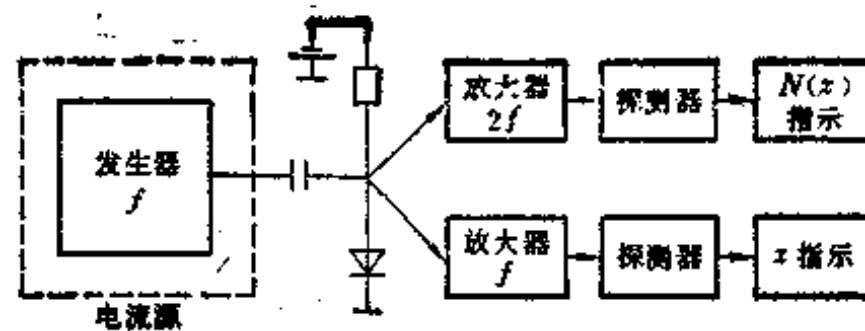


图 3.2-6 二次谐波电路简图

$$\Delta U = \left( \frac{x}{\omega \epsilon_0 \epsilon_s A} \right) \cos \omega t + \left( \frac{I^2}{4 \omega^2 q \epsilon_0 \epsilon_s A^2} \right) \times \frac{1}{N(x)} \cos 2\omega t \quad (3.2-10)$$

式中  $\epsilon_s$  为半导体材料的相对介电常数； $x$  为结深； $\omega$  为角频率； $A$  为结面积； $N(x)$  为载流子浓度； $q$  为电子电荷量。

从式 (3.2-10) 可以看出，基波信号与结深  $x$  成正比，二次谐波信号与载流子浓度  $N(x)$  的倒数成正比。因此，只要设法将基波与二次谐波信号分开，便可得到载流子浓度分布变化。

用二次谐波法测量的外延层杂质浓度范围为  $10^{12} \sim 10^{16}$  原子/ $\text{cm}^3$ 。测试上限取决于仪器测量二次谐波电压的灵敏度。杂质浓度越高，二次谐波电压越小，因而测量越困难。由该法得到的  $N(x)$  仅与浅能级有关。如与通常的  $C—U$  法相结合，还可以测量深能级。

## 4·6 非平衡少数载流子寿命的测量

### 4·6·1 直流光电导衰退法

在一定形状的样品两端加一恒定电流，侧面用脉冲光照射以注入少数载流子，注入比满足 $\Delta U/U_0 \leq 1\%$  ( $U_0$  为无光照时样品上的电压降， $\Delta U$  为光注入引起的电压降变化量)。当光脉冲切断后，样品中的少数载流子即与多数载流子复合并逐渐消失。若少数载流子的衰退行为与样品两端的电压变化量 $\Delta U$  成正比，则将 $\Delta U$  放大并在示波器上观测，即可测量样品中少子的寿命。

此方法简便、迅速、可靠性及重复性好，适用于硅、锗等间接带隙半导体非平衡载流子寿命的测量，是测量少子寿命的标准方法。

### 4·6·2 高频电导衰退法

将直流光电导法中的直流电场改为高频电场，所用的载波信号一般是频率为 35 MHz 的等幅振荡正弦波。该信号经电容耦合到硅棒，在硅棒中产生的电流

$$I_s = I_{so} e^{j\omega t} \quad (3·2-11)$$

当脉冲光照射到硅棒上时，棒内产生非平衡载流子，在偏离热平衡较小的情况下，这些非平衡载流子将随时间而指数性地衰减，单晶中的电导也将相应地变化。所以，当光照停止后，试样中的电流随时间指数式地衰减：

$$I_s = I_{so} e^{j\omega t} + I_0 e^{-t/\tau_s} \quad (3·2-12)$$

式中  $I_0$  为  $t = 0$  时感生电流振幅。

将该信号检波、放大，最后显示在示波器上，也就是上式中第二项所代表的衰退曲线，测出 $\tau_s$  值即为少数载流子的寿命值。

此法缺点是难于测准。能测最低电阻率为  $5\Omega \cdot \text{cm}$  样品的寿命，虽然对电阻率的上限没有限制，但对高电阻率的样品读数往往偏高。所测量的寿命值

下限是  $10\mu\text{s}$ ，上限是几千微秒。

### 4·7 霍尔测量

在常温下测量半导体样品的霍尔系数及电导率，可判断样品的导电类型，计算样品的载流子浓度和霍尔迁移率，掌握霍尔效应的一般规律。

将样品制成矩形，其长、宽、厚分别为  $l$ 、 $b$ 、 $d$ ，沿  $x$  方向通以电流  $I_x$ ，沿  $z$  方向加磁场  $B_z$ (T)，如图 3·2-7。 $y$  方向产生横向电场  $E_y$ ，

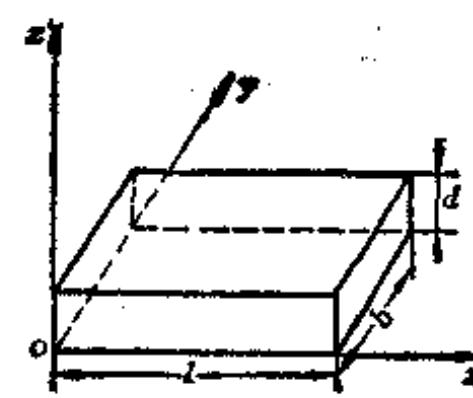


图 3·2-7 霍尔测量

$$E_y = R_H J_x B_z \quad (3·2-13)$$

式中  $R_H$  为霍尔系数 ( $\text{m}^3/\text{C}$ )， $J_x$  为  $x$  方向电流密度， $J_x = I_x/bd$ 。

#### 霍尔电压

$$U_H = E_y b = R_H I_x B_z / d \quad (3·2-14)$$

在一般测量中，长度单位用 cm，磁感应强度单位用 T，霍尔系数

$$R_H = \frac{U_H d}{I_x B_z} \times 10^4 (\text{cm}^3/\text{C}) \quad (3·2-15)$$

用数字电压表或电位差计测量霍尔电压  $U_H$ ，依次改变  $I_x$ 、 $B_z$  方向，测得四组数据，取其平均值。测得  $U_H$  后，代入式 (3·2-15) 求得霍尔系数  $R_H$ ，结合电导率的测量  $\sigma$ ，可算得霍尔迁移率

$$\mu_H = R_H \sigma (\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}) \quad (3·2-16)$$

# 第3章 绝 缘 材 料

## 1 基本特点及分类

### 1·1 定义

绝缘材料又称电介质，它与导电材料相反，在施加直流电压下，除有极微小的所谓泄漏电流通过外，基本上不导电。电阻率在 $10^8 \Omega \cdot m$ 以上，能够阻止电流通过的材料称绝缘材料。

绝缘材料主要用于下面几个方面：使导电体同

其它部分绝缘；把不同电位的导体隔开；改善高压电场中的电位梯度；保证电容器达到所需要的电容量。

### 1·2 基本特点及术语

#### 1·2·1 介电性能

绝缘材料的介电性能表明电介质在施加电压下所发生的性能变化和绝缘的质量，其定义见表3·3-1。

表3·3-1 绝缘材料的介电性能

特性术语	定 义
介质损耗	电介质在外施电压下发热所消耗的能量
介质损耗角 $\delta$	电流和电压间相位角的余角
介电系数 $\epsilon$ (F/m)	平板介质电容器的电容量 $C$ 与平板电极的面积 $A$ 成正比，与平板电极间的距离 $d$ 成反比， $C = \epsilon \frac{A}{d}$ ，其比例常数 $\epsilon$ 称介电系数。在电场中，它是各点电位移矢量 $D$ 与电场强度 $E$ 之比 值，即 $\epsilon = \frac{D}{E}$
相对介电系数 $\epsilon_r$	充满介质电容器的电容量 $C$ 与同一电极系统的真空电容器的电容量 $C_0$ 之比，即 $\epsilon_r = \frac{C}{C_0}$
电击穿	当外施电压增加到某一极限值时，电介质丧失其绝缘特性，这一现象称电击穿
击穿电压 $U_b$	绝缘材料被击穿瞬间所施加的最高电压
击穿强度 $E_b$ (kV/cm)	绝缘材料抵抗电击穿的能力称为击穿强度(或介电强度 $E_b$ )，击穿强度和击穿电压的关系是： $E_b = \frac{U_b}{h}$ ，式中 $h$ 为两电极间的距离，单位是 cm
体积电阻 $R_V$ ( $\Omega$ )	施加在与试样接触的电极之间的直流电压 $U$ 与通过试样体积内部(不包括沿试样表面部分)的稳态电流 $I_V$ 之商，即 $R_V = \frac{U}{I_V}$
表面电阻 $R_S$ ( $\Omega$ )	施加在试样表面两电极间的直流电压 $U$ 与沿试样表面在规定加压时间终了时测得的电流 $I_S$ 之商，即 $R_S = \frac{U}{I_S}$
绝缘电阻 $R$ ( $\Omega$ )	施加在与试样相接触的电极间的直流电压 $U$ 与电极间通过的稳态电流 $I$ 之商，即 $R = \frac{U}{I}$ ，绝缘电阻 $R$ 由体积电阻 $R_V$ 与表面电阻 $R_S$ 并联组成， $R = \frac{R_V R_S}{R_V + R_S}$
电导率 $\sigma$	绝缘材料并不是绝对不导电，只是导电能力很小，具有很高的电阻率 $\rho$ ，电阻率的倒数称电导率，即 $\sigma = \frac{1}{\rho}$

## 1·2·2 力学性能

绝缘材料在使用过程中，都要承受一种或几种形式的机械负荷，因此，要求绝缘材料本身具有一定 的机械强度，其力学性能见表3·3-2。

## 1·2·3 耐热性能

绝缘材料处于高温及温度的急速变化下，其主要性能不受损伤或不变坏的能力称耐热性能。表

3·3-3 提供了我国绝缘材料标准 JB794—66 规定的绝缘耐热分级和极限温度，即电机电器绝缘结构中最热点的极限温度，表中的极限温度就是允许的最高工作温度。这种分级的含意是A级材料用于A级电机，B级材料用于B级电机等。绝缘材料的耐热性能见表3·3-4。

表3·3-2 绝缘材料的力学性能

特性术语	定    义
抗拉抗压抗弯强度 (Pa)	固体绝缘材料在静态条件下，承受逐步增大的拉力、压力、弯力直到破坏时的最大负荷
抗冲击强度(J/cm <sup>2</sup> )	材料承受功负荷的能力，以材料单位截面积受冲击破坏时的功表示
抗震性	材料在特定频率和速度下震动，不改变原有物理、机械特性的能力
粘性和粘性强度 (Pa)	甲种材料粘附在乙种材料上的性能，粘性强度用甲种材料脱离乙种材料时所用的力(或脱离的速度)来表示
硬    度	表示材料的表面层受压后不变形的能力
弹性和弹性模数	材料在变形应力消除后，恢复原来形状的能力。弹性模数指材料在弹性应变时，材料的应力对应变之比
抗剪强度	层压绝缘材料层间粘合的牢固程度

表3·3-3 绝缘的耐热分级

耐热分级	Y	A	E	B	F	H	C
极限温度(℃)	80	105	120	130	155	180	>180

表3·3-4 绝缘材料的耐热性能

特性术语	定    义
绝缘热老化	在短时间内温度升高或在长期高温作用下，材料发生缓慢或急剧的化学变化
导热性 (cal/cm·s·°C)	电介质的传热性能，即在相距为1cm、温差为1°C的材料横断面1cm <sup>2</sup> 的轴向上，于1s内所传导的热量
耐热性	在短期或长期热作用下，不改变介电、机械、理化等特性的能力
热稳定性	在温度反复(忽高忽低)变化的情况下，不改变理化、机械、介电性能，并能保持本身工作的能力，表示材料在动态下的寿命，以抗弯强度来确定
热弹性	在高温作用下，保持其柔韧状态的性能，表示材料在静态下对热作用的稳定性，以重量损失的大小来确定
重量损失	在规定温度下，经若干时间后，材料损失其重量的数量

表3·3-5 绝缘材料的吸湿性能

特性术语	定    义
吸湿性 (吸潮性)	在温度为20℃，相对湿度为100%的空气中的平衡湿度。在实际工作中，以材料在温度为20℃、相对湿度为97%~100%下，所增加重量的百分数作为吸湿性指标
吸水性	把材料放在温度为20±5℃的蒸馏水中，经若干时间(一般为24 h)后，材料重量增加的百分数
透湿性	材料被水汽通过的性能
抗潮性	在一定空气压力、温度和相对湿度下，抵抗水汽或水渗透的能力

表3·3-6 绝缘材料的理化性能

特性术语	定    义
密度	单位体积的质量
比重	单位体积的重量
比容	单位重量的体积
容量	有间隙、疏松状材料单位体积的重量
溶解度 (溶解力)	材料与某种溶剂接触时，单位时间内从材料单位面积上所溶解的数量。或者，指材料在某种溶剂中可能溶解的最大数量
粘度	表明液体内分子存在状况及其应变体积。对于绝缘油漆、胶及半导体等液态绝缘材料，粘度还用来表示其适用性和工艺特性
闪点	油加热时所产生的蒸气与空气的混合物接近火焰时发生短暂闪火的最低温度。按其测试方法分为闭口杯法和开口杯法，开口杯闪点比闭口杯闪点一般高10℃以上
凝点	油品在规定的试验条件下失去流动性的最高温度
线膨胀系数	温度增加1℃时，单位长度的增加
膨胀率	固体、半固体材料为某种液体(油、水、汽油等)所浸蚀或渗透后，体积的膨胀率
化学稳定性	在活性化学介质(活性气体及酸、碱、盐溶液等)中，其表面颜色、重量和原有特性不发生或只有极微小的变化性能
耐腐蚀性	抵抗外界介质(空气、水蒸汽、化学药品等)以及电化过程所带来破坏作用的能力

#### 1·2·4 吸湿性能

水分子的尺寸(直径为 $0.5 \times 10^{-8}$  cm)和粘度都很小，能透入各种绝缘材料的裂纹、毛细孔和针孔，溶解于各种绝缘油、油漆及膏料中。因此，所有绝缘材料的内部和表面，或多或少有水分存在。水分能使绝缘材料变成导体或半导体，使绝缘材料的性能大为恶化。表3·3-5列出了绝缘材料的吸湿性能。

#### 1·2·5 理化性能

表3·3-6列出了绝缘材料的理化性能。

#### 1·3 分类

绝缘材料分气体、液体、固体三大类型。气体绝缘材料主要包括空气、六氟化硫(SF<sub>6</sub>)；液体绝缘材料主要包括矿物油、合成油；固体绝缘材料分无机固体绝缘材料、高分子绝缘材料。无机固体绝缘材料主要包括云母、石棉、陶瓷、玻璃等；高分子绝缘材料主要包括纤维、弹性塑料、橡胶、树脂等。

#### 2 性能参数

##### 2·1 气体绝缘材料

表3·3-7 气体绝缘材料的性能<sup>(18)</sup>

名称	空气	六氟化硫	氮	二氧化碳	氢
分子式	混合物	SF <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
分子量	29(平均)	146.07	28.1	44.008	2.016
与空气击穿电压之比 (在300mmHg时, 近似均匀 电场)	1.0	2.2~2.5	1.0	0.9	0.6
沸点(°C)	-192	-63.8	-195.8	-78.5	-252.8
相对介电系数 (0°C、10 <sup>6</sup> Hz下)	1.00059	1.002	1.00058	1.00098	1.00026

作为绝缘用的气体, 应满足以下要求: 绝缘强度高、液化温度低、不燃不爆; 无毒、热导率高; 惰性、不与共存材料发生反应; 价格便宜, 来源丰富。

常用的气体绝缘材料有空气、六氟化硫, 另外还有氮气、氩气、二氧化碳等, 其性能参数见表3·3-7。

#### 2·1·1 空气

空气是一种混合物, 按体积计, 氮78.09%, 氧20.95%, 二氧化碳0.03%和少量稀有气体。它的电气物理性能稳定。在电弧作用下会生成某些氧化物。击穿强度大致和电极距离成线性关系, 其击穿强度约为30kV/cm。在低电场下, 介质损耗主要来自电导损耗, 其值一般很小。

#### 2·1·2 六氟化硫气体

SF<sub>6</sub>是一种无色、无臭、不燃、不爆、无毒的惰性气体。

它具有良好的绝缘性能和灭弧性能。在3~4个大气压下, 其击穿强度大致等于或优于变压器油。在单断口的灭弧室中, 其灭弧能力约为空气的100倍。

SF<sub>6</sub>具有较高的热稳定性和化学稳定性, 它在150°C时不与水、酸、碱、卤素、氯、氟、溴、银、铜和绝缘材料等作用, 500°C时仍不分解。

在SF<sub>6</sub>的合成过程中, 往往产生少量有毒的副产物, 如净化不彻底, 有可能在新制的SF<sub>6</sub>气体中混有残余的有毒杂质。国际电工委员会提出的SF<sub>6</sub>技术条件和验收标准中规定其杂质不得超过表3·3-8所列的最大允许值。

SF<sub>6</sub>的密度大, 在充有SF<sub>6</sub>气体的设备或安装该设备的地沟内, 在没有适当通风的条件下, 工作

表3·3-8 SF<sub>6</sub>的技术条件<sup>(19)</sup>

杂质名称	技术条件
空气(主要为氧、氮)含量, %(重量)	<0.05
四氯化碳含量, %(重量)	<0.05
水分含量, ppm	<15
游离酸(以HF计)含量, ppm	<0.3
水解后氟化物含量, ppm	<1.0
矿物油含量, ppm	<10

人员不能进入, 以防窒息。需要接触SF<sub>6</sub>气体的人都应采取必要的劳动保护措施。

SF<sub>6</sub>气体的沸点较高, 击穿电压对导电杂质和电极的表面状态敏感, 价格较贵, 正在研究其改善措施。

#### 2·2 液体电介质

在电气设备中能起到绝缘、传热、浸渍和填充作用, 并且在常温下为液态的电介质叫做液体电介质, 它主要包括矿物油和合成油两大类。

##### 2·2·1 矿物油

天然石油通常是淡黄色到黑褐色, 流动或半流动的粘稠液体, 其密度一般小于1, 我国石油的密度大多在0.85~0.95g/cm<sup>3</sup>之间, 沸点在30~60°C之间。

矿物绝缘油是由石油蒸馏并对所需的馏份精制处理制成的, 其成分因产地和精制方法不同而异。

矿物油按其用途分为变压器油、电容器油和电缆油等, 其性能见表3·3-9。

##### 2·2·2 合成绝缘油

合成绝缘油是指用化学合成方法制得的一类绝

表3-3-9 矿物油的性能<sup>(1)(2)</sup>

性 能	变 压 器 油		开关油 (45号变压器油)	电 容 油	电 缆 油	
	10号	25号			低 压 电 缆 油	高 压 电 缆 油
闪点℃(开口)	135~160	135~155	135~145	135~175	250~265(开口)	>186
凝点℃	-12~-10	-28~-25	-47~-45	-48~-45	-19~-12	<-46
tgδ20℃	<0.005	0.0005~0.005	—	—	—	—
70℃	0.0025~0.025	0.001~0.025	—	—	—	—
100℃, 50Hz	—	—	—	<0.005	0.01~0.03 <sup>(2)</sup>	<0.0015 <sup>(2)</sup>
100℃, 10 <sup>3</sup> Hz	—	—	—	<0.002	—	—
相对介电系数	—	—	—	—	—	—
20℃, 50Hz	—	—	—	2.1~2.3	—	—
10 <sup>3</sup> Hz	—	—	—	2.1~2.3	—	—
击穿强度kV/cm	180~180	180~210	—	200~230	140~160 <sup>(2)</sup>	<200

<sup>(1)</sup> 测试前油样允许在100℃真空干燥2 h<sup>(2)</sup> 测试前油样允许用真空干燥或过滤法处理表3-3-10 合成绝缘油的性能<sup>(1)(2)</sup>

性 能	十二烷基苯	硅 油			聚异丁烯 (电容器用)	三氯联苯
		甲基硅油	苯甲基硅油	乙基硅油		
比重(20℃)	0.8627~0.8647	0.930~0.975 (25℃)	1.01~1.08 (25℃)	0.95~1.06	0.86	1.730
闪点(开口)(℃)	125~133(开口)	165~300	280~300	110~250	165~175	173
凝点(℃)	-69~-65	-66~-50	-45~-40	<-60	-10	-23
电阻率(常态)(Ω·cm)	—	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>2.6×10 <sup>18</sup>	10 <sup>17</sup>	—
介质损耗角正切(常态)	—	<3.0×10 <sup>-4</sup>	<3.0×10 <sup>-4</sup>	<3.0×10 <sup>-4</sup>	(1~9)×10 <sup>-5</sup>	—
100℃	5×10 <sup>-4</sup> ~ 1×10 <sup>-3</sup>	—	—	<8.0×10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup> (125℃)	3×10 <sup>-3</sup> ~ 3×10 <sup>-3</sup> (90℃) 59.3(60℃)
击穿强度(kV/cm)	240	150~180	>180	150~180	—	—
相对介电系数(常态)	—	>2.6	2.6~2.8	2.35~2.65	2.15~2.3	5.6

缘油，常用的有十二烷基苯、硅油、聚异丁烯和三氯联苯等，其性能见表3-3-10。

### 2.3 固体绝缘材料

#### 2.3.1 无机固体绝缘材料

1. 云母和云母制品 云母是一种矿物晶体，性能优异。一片厚度为0.025mm的云母片，其电击穿强度达4kV。它的抗电晕和电火花的能力，高于所有的有机绝缘材料。在500℃以下的温度范围内，它能长期保持透明状态，没有弹性损失和碳化现象。此外，不收缩、不燃、不吸潮、不怕化学药品的侵蚀，并容易剥成薄片和加工成各种成型的绝缘制品。

云母层片中含有铝离子的称为白云母，因其硬度大，又称硬质云母。其化学成分是 $6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$

$\cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，无色透明或兼有玻璃光泽，银白色，600℃以上，失去结晶水，不透明，没有机械强度。

云母层片中含有镁离子的称为金云母，因其硬度小，又称软质云母，其化学成分为 $6\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{MgO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $7\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{MgO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，外观呈淡绿色或浅褐色，并兼有玻璃和半金属的光泽。加热时，各种金云母片的变化不同，浅褐色的耐热性低，易成碎粉末；淡绿色的耐热性高，化学结构发生变化的速度较慢。

电容器用云母片是由特级和甲级的白云母厚片加工制成。其介质损耗角极小，电击穿强度高，电阻大，体积温度系数小。

由于云母片在电容器中是主绝缘，直接影响电

容器的性能和使用寿命。因此，要求云母片平整和透明，无皱纹、波纹和斑点。所允许非串连气泡的面积，应在云母片总面积的5%以下。

电子管用云母厚片是由白云母厚块，经分劈而成。使用时，将云母厚片按可利用的最大直径或面积，冲剪成需要的零件。由于云母厚片在电子管中

用作主绝缘，以及固定灯丝、栅极等结构部位，故要求其表面平整、光滑、透明，无斑点、裂缝、穿孔、折曲、显著波纹及串连气泡等缺陷。

2. 石棉 石棉是纤维状硅酸盐矿物产品的总称。实际用作电绝缘材料的为温石棉( $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )，温石棉的理化性能见表3·3-11。

表3·3-11 温石棉的理化性能<sup>[20]</sup>

密度(g/cm <sup>3</sup> )	耐热性(℃)	熔点(℃)	耐碱性	耐酸性
2.34~2.60	约600	约1500	高	较低

表3·3-12 陶瓷绝缘材料的分类<sup>[21]</sup>

按用途分类	按特性分类	按瓷质分类	主要原料	主要特性
电绝缘装置瓷	高低压电瓷 (普通瓷)	高碱质瓷	粘土、长石、石英	介电强度高，机械强度高， $\epsilon_r < 10$
		高硅质瓷		
		高铝质瓷		
	高频瓷	滑石瓷	滑石、粘土、菱镁矿	$\tan \delta$ 小，机械强度高， $\epsilon_r < 10$
		镁橄榄石瓷		
		钡长石瓷	粘土、石英、碳酸钡	
		钙长石瓷	粘土、石英、方解石	
		莫来石瓷	粘土、矾土	
		钢玉瓷	氧化铝	
电容器介质瓷	高介瓷	金红石瓷	二氧化钛	$\epsilon_r$ 高， $\epsilon_r$ 温度系数小或为负值
		钛酸镁瓷	二氧化钛、菱镁矿	
		钛酸钙瓷	二氧化钛、方解石	
		钛酸锶瓷	二氧化钛、碳酸锶	
		四钛酸钡瓷	二氧化钛、碳酸钡	
	铁电陶瓷	钛酸钡瓷	碳酸钡、二氧化钛	$\epsilon_r$ 高，有电滞特性
电热高温绝缘瓷	多元氧化物高温绝缘瓷	多孔镁橄榄石瓷	滑石、粘土	热稳定性好，高温下 $\tan \delta$ 小
		多孔堇青石瓷		
		多孔滑石瓷		
		锆英石瓷	锆英石、粘土、熔剂	
	特种氧化物高温绝缘瓷	氧化镁瓷	提纯的氧化镁	
		氧化铝(刚玉)瓷	氧化铝	
		氧化铍瓷	提纯的氧化铍	
		氧化镥瓷	提纯的氧化镥	

石棉结构中硅氧四面体 ( $\text{SiO}_4$ ) 呈管状排列，可以解理成纤维。石棉制品是由石棉纤维加工而成，有石棉纸、石棉纱和线、石棉布、石棉绳等。

**3. 陶瓷绝缘材料** 传统的陶瓷系指硅酸盐陶瓷，以粘土、石英、长石等天然的硅酸盐矿物为原料，经过粉碎加工、成型后放在低于其熔点的高温下熔烧成多晶无机材料。

国内对陶瓷绝缘材料，按用途分为电绝缘装置瓷、电容器介质瓷和电热高温绝缘瓷三大类，见表3-3-12。

**4. 玻璃** 玻璃是一种无定形固体，由  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{NaO}$  等氧化物混合熔成的高粘性液体，在不使结晶析出的条件下急剧冷却制成。玻璃的种类及其特性见表3-3-13。

### 2.3.2 高分子绝缘材料

**1. 纤维材料** 纤维纸是由木纤维经蒸煮、漂洗、打浆等工艺制成。有电力电缆用绝缘纸、通信电缆用绝缘纸、线圈绝缘纸、电容器纸等。

要求电容器纸在油浸状态下，击穿强度高，介电系数大，介质损耗角正切小。厚度有多种规格，高压电容器通常用厚度为  $10\sim100\mu\text{m}$  的电容器纸，低压电容器通常用  $7\sim17\mu\text{m}$  的薄纸，常多层卷绕以承受额定电压。因要求纸的介电系数大，一般采用高密度 ( $0.7\sim1.1\text{ g/cm}^3$ ) 和高气密性的纸，这种纸采用杂质少的优质牛皮纸纸浆来抄制。

**2. 热塑性塑料（又称弹性塑料）** 弹性塑料是以高分子化合物为基础的柔韧材料，按其介电性能的高低分为以下两类。

第一类是非极性的饱和电介质，具有高的介电性能，耐臭氧、冲击强度高。有聚乙烯、聚四氟乙烯塑料等。

第二类是极性电介质，具有较低的介电性能，但机械强度高，对大多数化学药品的作用稳定。有聚氯乙烯及乙烯共聚物塑料。

**3. 橡胶** 橡胶有天然和合成两种。橡胶材料的特性主要取决于橡胶本身的化学结构，但实际的橡胶制品都是由橡胶和填料、硫化剂、防老剂、增塑剂等各种添加剂混练加工而成，因此，添加剂的种类和数量对橡胶材料的性能有很大影响。

天然橡胶是从橡胶树分泌的乳汁态粘液，经凝固、压片、熏烟等加工而成。它的主要优点是：可塑性好，工艺加工性好，机械强度高。缺点是：耐热性和热稳定性差，当温度超过  $100^\circ\text{C}$  时，橡胶就会很快地失去机械强度；耐矿物油的性能不高；由于其化学分子中有双键，因而其耐气候、耐臭氧性差。

合成橡胶有氯丁、丁苯、丁腈、有机硅橡胶等。

有机硅橡胶是以 Si-O 键为主链和在硅原子上带有甲基、苯基和乙烯基等的高分子材料。与 C-C 键为主链的高分子材料相比，其耐热性显著增

表3-3-13 玻璃的种类及其特性

种    类	成    分	特    性
石英玻璃	由水晶和二氧化硅等熔制而成	熔点高，粘度大，难于制成复杂形状的制品，具有高软化点，低热膨胀系数，电性能在玻璃中最优
高硅酸玻璃	由 $\text{Na}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系玻璃成型加工而成	软化点略低于石英玻璃，其它性能同石英玻璃
钠玻璃	由 $\text{Na}_2\text{O}\text{-CaO}\text{-SiO}_2$ 系加工而成	容易制作
铅玻璃	由 $\text{Na}_2\text{O}\text{-PbO}\text{-SiO}_2$ 系为基材	工艺性较好，绝缘电阻高， $\text{PbO}$ 含量高的铅玻璃介电系数高，对放射线具有吸收能力
硼硅玻璃 (硬质玻璃)	基材为 $\text{Na}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系	具有良好的耐热冲击性和耐化学性，使用温度可达 $770\text{ K}$ 或更高
微晶玻璃	微晶玻璃和玻璃相均匀分布的复合材料	膨胀系数变化范围大，机械强度高，化学稳定性及热稳定性好，使用温度高，坚硬耐磨

高。这种橡胶采用过氧化物进行硫化，其老化性能很好，可在180℃下长期使用。它的耐寒性、耐压缩性、耐臭氧性、耐电晕性和其它电性能也很好，但机械性能比其它橡胶稍低。

**4. 电绝缘树脂** 电绝缘树脂属于高分子有机化合物，是绝缘材料的主要组成部分，大多数是无定形化合物聚合体。按其来源不同，分为天然的和合成的两大类。

天然树脂是动物或植物的分泌物，如松香、虫胶等。合成树脂是由不同的单体经化学加工而制得，其分子量，少的几百，如环氧树脂和酚醛树脂等，多的达几十万，如分子量为20万以上的聚乙烯、硅橡胶等。

合成树脂按制取方法分缩聚树脂和聚合树脂两

类。缩聚树脂是由分子单体进行缩聚反应而成。在缩聚反应过程中有副产物或少量水析出。常用的品种有酚醛、苯胺甲醛、脲醛、三聚氯胺甲醛、聚脂、聚酰胺、有机硅、环氧、聚苯醚、聚酰亚胺等树脂。

聚合树脂是由重键的单体分子或环状化合物，经聚合反应而成。在聚合反应过程中不产生副产物，而形成分子量为100000以上的聚合物。常用的品种有乙烯树脂（聚乙烯、聚四氟乙烯等）、乙烯基树脂（聚醋酸乙烯、聚乙丙烯醇缩醛、聚氯乙烯等）、聚胺酯树脂等。

### 3 应用

绝缘材料的主要应用见表3-3-14。

表3-3-14 绝缘材料的主要应用

类    型		主    要    应    用
气    体	空气	除天然存在于电气设备周围起着绝缘作用外，还以压缩状态用于开关和电容器等
	六氟化硫(SF <sub>6</sub> )	变压器、断路器、全封闭组合电器、避雷器、电容器、电缆等采用高压力的SF <sub>6</sub> 或SF <sub>6</sub> 的混合气体绝缘，适用于地下变电站等特殊条件下使用的电气设备
液    体	矿物油	用于各种充油变压器作绝缘和传热介质
	合成油	十二烷基苯用于自容式充油电缆；硅油可用于移相电容器、串联电容器和高温工作的电容器、电子设备等；聚异丁烯用于电容器、钢管式充油电缆和压力电缆的浸渍介质；三氟联苯用于电容器
固    体	云母	用于电机主绝缘、电容器、电子管绝缘
	石棉	石棉纸用于电缆的隔离层和绕包绝缘，在各种电器中作衬垫和零部件的绝缘；石棉纱用作电线和电缆的被覆绝缘；石棉布用作电解槽隔层，以及耐火、耐酸、保温和隔热材料；石棉绳供工作温度达130℃以上的电机、电器（加热电偶、电炉、装置等）和耐高温引线等作捆扎物封、衬垫等用
	陶瓷	用于高压、高频和高温等条件下的电绝缘，制成陶瓷电容器
	玻璃	石英玻璃用作超高压水银灯、高压整流管、振荡管；钠玻璃用作白炽灯泡、荧光灯管；铅玻璃用作氘灯管、电子管；PbO含量高的钡玻璃用作电容器介质，防X射线辐射；硼硅玻璃用作灯管和灯泡；热敏性的微晶玻璃用作导体天线罩、微型组合件基板、电阻元件材料等
高分子绝缘材料	纤维	纤维纸用作电容器介质
	弹性塑料	用作电线、电缆、电容器及无线电装置的绝缘
	橡胶	天然橡胶用作柔软性、弯曲性和弹性要求较高的电线电缆绝缘和护套；有机硅橡胶可用于耐高温的电机和电器
	树脂	配成各种绝缘漆、漆漆、覆盖漆、复合胶、涂料，作粘合剂，作电缆、电线的外包绝缘，作电器开关和电子元件的特型绝缘结构等

## 4 测试

### 4.1 绝缘电阻的测试

测量绝缘材料的绝缘电阻，一般无需另外安装电极。表3·3-15列出了测量绝缘电阻的方法。

### 4.2 损耗角正切 $\tan\delta$ 的测试

西林电桥是测量绝缘材料和绝缘结构介质损耗角正切的常用设备，至今仍广泛采用。西林电桥的平衡原理见图3·3-1，图中： $C_x$ 、 $R_x$ 为被测试样的等值并联电容与电阻； $R_3$ 、 $R_4$ 表示电阻比例臂； $C_N$

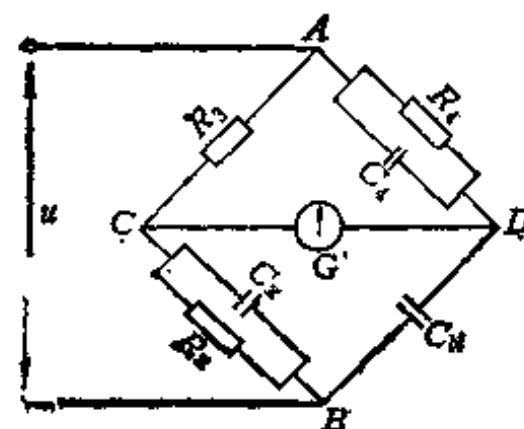


图3·3-1 西林电桥平衡原理

为平衡试样电容 $C_x$ 的标准电容器； $C_4$ 为平衡试样损耗角正切的可变电容。

根据交流电桥平衡原理，当

$$Z_x Z_4 = Z_N Z_3 \quad (3·3-1)$$

则电桥平衡。 $Z_x$ 、 $Z_N$ 、 $Z_3$ 、 $Z_4$ 分别为电桥的试样阻抗、标准电容器阻抗、桥臂3和4的阻抗。试样的损耗角正切 $\tan\delta$ 可通过下式算出：

$$\tan\delta = \omega C_4 R_4 \quad (3·3-2)$$

式中  $\omega$  为角频率， $\omega = 2\pi f$ 。

### 4.3 击穿强度的测试

绝缘材料的击穿强度以击穿时施加的场强表示，即击穿电压与试样平均厚度之比，是材料的平均击穿强度。平均击穿强度与电场结构、电极面积、试样厚度和周围媒质有关，故必须注明测试条件。

击穿强度测试分工频击穿测试和直流击穿测试。

工频电源（包括变压器和调压器）在接上试样时，其电压波形的波峰因数应不超过正弦波的±7%，保护电阻之值可按高压每伏0.2~0.5Ω计

表3·3-15 测量绝缘电阻的方法

种类	原 理	方 法	特 点
直 接 测 量 法	在试样上施加已知的稳定直流电压 $u$ ，同时直接测量通过试样的稳态电流 $I_x$ ，或测量 $I_x$ 流过一已知标准电阻 $R_s$ 所产生的电压 $u_s$ 。绝缘电阻为	欧姆表法：欧姆表由手摇发电机和流比式电流表组成。当发电机的转速超过一定值时，发电机的端压便达到一恒定值。由于电压一定，电流表的读数就可以直接算成电阻值。 $R_x = \frac{u}{I_x} = \frac{u}{u_s} R_s$	方法简便，仪器结构简单，便于携带，读数稳定，灵敏度不高，最高只能测到 $10^8 \Omega$ ，在使用中应选择适当的电压
		检流计法：检流计是一种灵敏度很高的直流电流表。整流稳压电源提供施加于试样的直流电压，要求电压稳定，电压脉动系数不应超过5%。	测量结果比较准确，适于测量低于 $10^{12} \Omega$ 的绝缘电阻
		静电计法：用静电计读出加在标准电阻 $R_s$ 上的电压 $u_s$ ，加在试样上的电压是已知的，则可算出绝缘电阻。	检测的绝缘电阻达 $10^{15} \Omega$
		高阻计法：通过试样的微小电流，经电子技术放大后再测量，这种测量高电阻的仪器称为高阻计。	测最高电阻值为 $10^{17} \Omega$
比 较 测 量 法	用已知标准电阻与试样的电阻值相比较来测定试样的电阻值	电桥法：由试样和另外三个已知电阻组成一电桥（惠斯登电桥），并附带有高灵敏度的直流检流计，当电桥平衡时	准确度较高，量程很宽，缺点为试验时间较长
		$R_x = \frac{R_B R_N}{R_A}$ 式中 $R_x$ —试样的绝缘电阻( $\Omega$ )； $R_A$ 、 $R_B$ 、 $R_N$ ——阻值为已知的标准电阻( $\Omega$ )	
		电流比较法：用同一电压作用下通过试样的电流和通过标准电阻的电流之比来测得试样的电阻值	相对误差可降到1%以下，其缺点是多做一次测量

算。过电流继电器的灵敏度应能保证在试样击穿后0.1 s 内准确地切断电源。

高压直流的半波整流回路，由高压试验变压器、整流元件、滤波电容器所组成。滤波电容器应能承受直流输出电压，其电容应满足对直流电压的脉动系数的要求，一般要求直流试验的电压脉动系数不大于5 %。

工频击穿电压用静电电压表、接在变压器的测量线圈上的电压表和接在互感器的次级线圈上的电压表测量。直流击穿电压的测量仪表主要有静电电

压表、旋转式电压表和电阻分压器等。不论使用何种仪器测量，电压测量误差均应不超过±4 %。

一般以过电流继电器的跳闸来判断试样的击穿，过电流继电器的动作电流调节必须恰当。但继电器也可能由于闪络或大的电晕电流等作用引起跳闸，此时应以观察到的贯穿小孔、开裂等痕迹作为击穿的确实凭据。如观察不到击穿痕迹，需再做一次升压试验。如电压升不上去，说明试样已被击穿。

## 第4章 磁性材料

磁性是物质的基本属性之一。从微观粒子到宇宙天体，一切物质都具有磁性。磁性材料在现代科学技术的各个领域中，特别是在电工技术和电子技术中得到广泛的应用，并得到迅速的发展。

### 1 基本特点及分类

#### 1.1 基本物理量

##### 1.1.1 磁矩 $\vec{P}_m$ ( $A \cdot m^2$ )

物质的磁性来源于原子的磁性。原子的磁性包括三个部分：电子的自旋磁矩，电子的轨道磁矩，原子核的磁矩。原子核的磁矩一般比电子的磁矩小得多，可忽略。所以原子的总磁矩是电子的自旋磁矩和轨道磁矩的总和。

一个截面积为  $A$  ( $m^2$ )，通以电流强度  $I$  (A) 的闭合线圈，其磁矩

$$\vec{P}_m = I\vec{A} \quad (3.4-1)$$

其方向为线圈的正法线方向。

##### 1.1.2 磁化强度 $M$ ( $A/m$ )

单位体积的磁矩称磁化强度，磁化强度

$$M = \frac{\Sigma \vec{P}_m}{V} \quad (3.4-2)$$

式中  $\Sigma \vec{P}_m$  为磁矩的矢量和； $V$  为物质的体积。

##### 1.1.3 磁化率 $x_m$ (常数)

在外磁场的作用下，使得原来没有磁性的物质获得磁性，这种现象叫做物质的磁化。物质的磁化强度  $M$  和磁场强度  $H$  有一定的关系，即

$$M = x_m H \quad (3.4-3)$$

式中 比例系数  $x_m$  称为物质的磁化率，表示在单位磁场下，物质所具有的磁化强度，表明物质在外磁场作用下磁化强弱的程度。

磁化率是鉴别物质磁性的参量，根据磁化率的大小，可将物质分为抗磁性 ( $x_m < 0$ )、顺磁性 ( $x_m > 0$ ) 和铁磁性 ( $x_m \gg 0$ ) 三种类型。

##### 1.1.4 磁感应强度 $B$ ( $Wb/m^2$ )

在磁场中，单位磁矩在某点所受到的最大力矩定义为该点的磁感应强度。

##### 1.1.5 居里温度 $T_c$ (°C)

磁性材料的饱和磁化强度  $M_s$ ，随温度升高而

降低。当温度升高到某一数值时， $M_s$  降为零，这个温度称为居里温度（居里点） $T_c$ 。

#### 1.2 磁化曲线

磁性材料在反复磁化下，以磁中性状态为出发点，磁感应强度  $B$  随磁场强度  $H$  而变化的曲线称为磁化曲线 ( $B-H$  曲线)，如图 3.4-1 所示。 $B$  和  $H$  的关系式为：

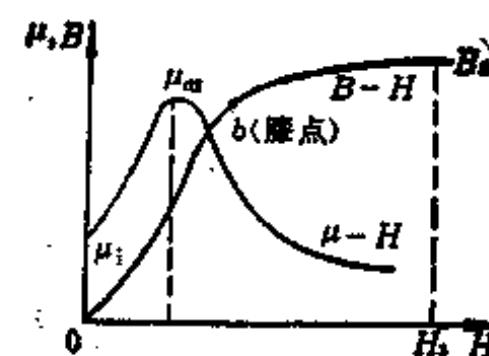


图 3.4-1 磁感应强度  $B$ 、磁导率  $\mu$  与磁场强度  $H$  的关系

$\mu_1$ —初始磁导率  $\mu_m$ —最大磁导率

$$B = \mu_0(H + M) \quad (3.4-4)$$

式中  $\mu_0$  为真空磁导率  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  ( $H/m$ )， $H$  为磁场强度 ( $A/m$ )， $M$  为磁化强度 ( $A/m$ )， $B$  为磁感应强度 ( $Wb/m^2$ )。

在磁化曲线膝点  $b$  以上， $B$  趋于饱和， $B_s$  称饱和磁感应强度，相应的磁场强度为  $H_s$ ，通常要求磁性材料有较高的  $B_s$  值。

磁导率  $\mu = \frac{B}{H}$ ，据  $B-H$  曲线可以绘制出  $\mu-H$  曲线，见图 3.4-1。要求软磁材料有较高的  $\mu$  值， $\mu_1$  是软磁材料的重要参数。当磁场极低时， $\mu_1$  更能恰当地反映出材料在工作情况下的磁性能。

#### 1.3 磁滞回线

磁性材料经常工作在交变磁场中，如图 3.4-2 所示，当外磁场强度  $H$  减小时，磁感应强度  $B$  并不沿原曲线  $oa'$  减小，而是沿着它上面的另一条曲线  $a'b'$  比较缓慢地减小。这种  $B$  的变化落后于  $H$  变化的现象称磁滞。

##### 1.3.1 磁滞回线

当磁场强度  $H$  由  $H_1 \rightarrow 0 \rightarrow -H_1 \rightarrow 0 \rightarrow H_1$  缓慢地变化一周时，由于磁滞的原因，磁感应强度  $B$  随

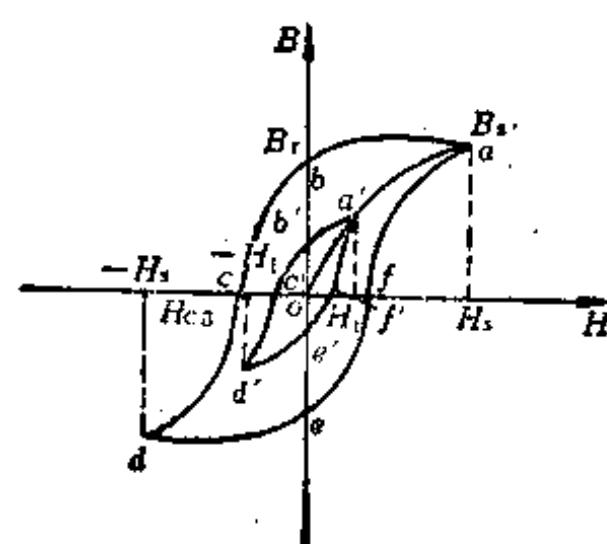


图3-4-2 磁滞回线

$H$ 的变化为一闭合曲线  $a'b'c'd'e'f'a'$ ，称为磁滞回线。

极限磁滞回线——在磁化曲线  $oa$  上任意点所对应的磁场强度变化一周，都可以得到相应的磁滞回线，其面积随磁场强度  $H$  的增大而增大，当  $H$  增加到  $H_s$  时，磁化饱和，磁滞回线的面积基本不变，这时的磁滞回线称为极限磁滞回线  $abcdfa$ 。

#### 1·3·2 剩余磁感应强度 $B_t$

如图 3-4-2，当  $H$  降为零时，磁感应强度  $B$  并不回到零，而下降到  $b$  点， $B_t$  称为剩余磁感应强度，简称剩磁。

#### 1·3·3 磁感应矫顽力 $H_{CB}$

若将  $B_t$  降为零，必须加一反向磁场，这个反向磁场强度的绝对值称为磁感应矫顽力  $H_{CB}$ 。

#### 1·3·4 内禀矫顽力 $H_{CI}$

磁性材料磁化至饱和磁化状态后，使磁化强度减小到零所需的反向磁场强度称为材料的内禀矫顽力  $H_{CI}$ 。对于稀土钴永磁材料等还需用内禀矫顽力表示它的磁性能。

#### 1·3·5 剩磁比

剩磁  $B_t$  与饱和磁感应强度  $B_s$  之比  $B_t/B_s$ ，称为剩磁比，又称开关矩形比，表征矩磁材料磁滞回线接近矩形的程度。

#### 1·3·6 铁损

磁滞回线的面积与磁性材料的损耗有关。单位重量的磁性材料在交变磁场磁化下所消耗的功率称为铁损，用  $P$  表示，它包括磁滞损耗、涡流损耗和剩磁损耗。

#### 1·3·7 退磁曲线

极限磁滞回线在第二象限的部分称退磁曲线。

磁能积——在退磁曲线上，任一点对应的  $B$  与  $H$  的乘积称磁能积，是永磁材料在该点单位体积所具有的能量。其中有一点对应的  $B$  与  $H$  的乘积具有最大值，称为最大磁能积  $(BH)_{max}$ ，此点称为最大磁能积点。

#### 1·4 磁致伸缩

磁性材料在磁化方向上发生伸长或缩短的现象称为磁致伸缩。

##### 1·4·1 磁致伸缩比

材料改变量  $\Delta l$  与材料原长  $l$  之比称磁致伸缩比，磁致伸缩比

$$\lambda = \Delta l / l \quad (3-4-5)$$

##### 1·4·2 饱和磁致伸缩系数 $\lambda_s$

$\lambda$  随  $H$  的增加，其绝对值增大，当  $H$  增加到一定值时， $\lambda$  趋于一个恒定值  $\lambda_s$ ， $\lambda_s$  称为饱和磁致伸缩系数，只有少数作磁致伸缩换能器元件用的软磁材料才要求  $\lambda_s$  值高。

#### 1·5 自发磁化与磁畴

磁性材料在无外磁场时，由于电子之间的静电交换作用，在一些小区域内按某方向平行排列，使磁化达到饱和，形成合磁矩，称为自发磁化。这种小区域称为磁畴。

#### 1·6 退磁场与退磁能

磁性材料经外磁场  $H$  磁化后，可能出现磁极，使材料内部产生与外磁场  $H$  方向相反或接近相反的磁场，具有减退磁场的作用，称为退磁场。对于被均匀磁化的磁性体，退磁场强度

$$H_D = -NM \quad (3-4-6)$$

式中  $N$  为退磁因数，由材料的几何形状决定，对于一椭球形的均匀材料， $N$  是常数； $M$  为磁化强度。

当有退磁场存在时，磁性体单位体积中的退磁能

$$E_D = \frac{1}{2} \mu_0 N M^2 \quad (3-4-7)$$

式中  $\mu_0$  为真空磁导率。

#### 1·7 分类

磁性材料按其特性、结构分类，见表 3-4-1。

硬磁材料又称永磁材料，软磁材料又称高导磁材料。

表3·4-1 磁性材料分类

磁性材料								
硬磁材料			软磁材料			特殊磁性材料		
铝镍钴系	稀土钴系	铁氧体系	工业纯铁	硅钢片	铁镍合金	软磁铁氧体	铁钴合金	

## 2 性能参数

### 2·1 硬磁材料

#### 2·1·1 铝镍钴系硬磁材料

我国生产的铸造铝镍钴系硬磁合金材料的性能参数和美国生产的铸造铝镍钴系硬磁合金材料的性能参数分别见表3·4-2、表3·4-3。

#### 2·1·2 稀土钴硬磁材料

表3·4-4列出了我国生产的稀土钴硬磁材料的性能参数。

钕(Nd)-铁(Fe)-硼(B)稀土硬磁合金是1983年由美国、日本、中国独立研制成功的一种磁性能最强的新型硬磁材料。这种高性能磁性材料的问世，在硬磁材料发展史上开创了新纪元，其磁特性远远优越于以往任何硬磁合金，见表3·4-5。

这种磁合金的缺点是，居里温度( $T_c = 312^\circ\text{C}$ )

较低，温度稳定性较差，在潮湿环境中容易生锈。

钕-铁-硼稀土硬磁合金用于汽车上永磁体驱动的电动机，燃料油重新处理、空气磁分离制氧、磁力分离和磁选及液体磁处理等。

#### 2·1·3 铁氧体硬磁材料

表3·4-6列出了常用的铁氧体硬磁材料的牌号及性能参数。

### 2·2 软磁材料

软磁材料的性能参数与特点见表3·4-7。表3·4-8列出了日本铁镍合金材料的直流磁特性。

#### 2·3 特殊磁性材料

##### 2·3·1 微波磁性材料

此材料的主要特点在于其旋磁性，即对于不同方向传输的电磁波呈现不同的特性。例如，隔离器对某一方向传输的电磁波衰减很小，而对相反方向传输的电磁波则衰减很大。表3·4-9列出了微波磁

表3·4-2 我国铸造铝镍钴系硬磁合金成分及性能<sup>(12)</sup>

牌号	同性或异性	成分重量%其余铁						性能参数			备注
		Al	Ni	Co	Cu	Si	Ti	$B_r$ (T)	$H_{CB}$ (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m <sup>3</sup> )	
LNs	同性	13.5	34			1		0.45	57	8.0	各向同性铝镍合金
LN <sub>10</sub>	同性	13	25.5		3			0.60	36	10.0	各向同性铝镍合金
LNG <sub>16</sub>	同性	10	21	12	8			0.75	48	13.0	
LNG <sub>18</sub>	同性	9.5	20	15	3.5			0.70	48	13.1	
LNG <sub>20</sub>	异性	10	19	18	3			0.90	62	20.0	
LNG <sub>34</sub>	异性	8	14	24	3			1.20	47	34.0	相当于等轴晶AINiCo <sub>8</sub>
LNG <sub>52</sub>	异性	8	14	24	3			1.30	56	52.0	相当于柱状晶AINiCo <sub>8</sub>
LNGT <sub>32</sub>	异性	7	15	34	3		5	0.80	100	32.0	相当于等轴晶AINiCo <sub>8</sub>
LNGT <sub>56</sub>	异性	7	15	34	4		5	0.95	104	56.0	相当于柱状晶AINiCo <sub>8</sub>
LNGT <sub>72</sub>	异性	7	15	34	4		5	1.05	107	72.0	相当于柱状晶AINiCo <sub>8</sub>

表3·4·3 美国铸造铝镍钴系硬磁材料性能<sup>(23)</sup>

材 料	磁各向异性	$B_r$ (T)	$H_{CB}$ (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m <sup>3</sup> )
AlNiCo <sub>1</sub>	不是	0.71	31.83	10.35
AlNiCo <sub>4</sub>	不是	0.52	55.70	9.55
AlNiCo <sub>5</sub>	是	1.20	48.76	39.79
AlNiCo <sub>6</sub>	是	1.00	59.68	27.85
AlNiCo <sub>8</sub>	是	0.80	111.41	31.83

表3·4·4 我国稀土钴硬磁材料性能参数<sup>(22)</sup>

牌 号	$B_r$ (最小值) (T)	$H_{CB}$ (最小值) (kA/m)	$H_{CI}$ (最小值) (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m <sup>3</sup> )
XG80/36	0.060	310	360	64~88
XG96/40	0.070	350	400	88~104
XG112/96	0.073	520	960	104~120
XG128/120	0.078	560	1200	120~140
XG144/120	0.084	600	1200	140~150
XG144/56	0.084	520	560	140~150
XG160/120	0.088	640	1200	150~184
XG192/96	0.096	690	960	184~200
XG192/42	0.096	400	420	184~200
XG208/44	0.100	420	440	200~220
XG240/46	0.106	440	460	220~250

注：X代表“稀土”，G代表“钴”，牌号的第一个数字代表最大磁能积的中间值，牌号的第二个数字代表内聚矫顽力的最小值（缩小10倍）。

表3·4·5 1cm<sup>3</sup>磁性材料的磁特性比较<sup>(24)</sup>

材 料	磁 能 积 (kJ/m <sup>3</sup> )	密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	最 大 吸 铁 量 (kg)	吸铁的重量与自重之比
钕铁硼	35	7.4	4.7	640
钐 钆	26	8.4	3.3	390
铁氧体	4	4.9	0.6	120

表3·4·6 铁氧体硬磁材料性能参数<sup>(25)</sup>

材料牌号	$B_r$ (T)	$H_{CB}$ (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m <sup>3</sup> )
Y10T	≥0.2	144~160	6.4~9.6
Y15	0.28~0.36	144~192	14.4~17.6
Y20	0.32~0.38	144~192	18.4~21.6
Y25	0.35~0.39	152~208	22.4~25.6
Y30	0.38~0.42	160~216	26.4~29.6
Y35	0.40~0.44	176~224	30.4~33.6
Y15H	≥0.31	232~248	≥17.6
Y20H	≥0.34	248~264	≥21.6
Y25BH	0.36~0.39	176~216	23.2~27.2
Y30BH	0.38~0.40	224~240	27.2~30.4

表3-4-7 软磁材料的性能参数与特点

品种	主要成分	性能参数与特点
工业纯铁	铁、含碳量<0.04%	晶格结构为体心立方, $\mu_m$ 为 $7.536 \times 10^{-3} \sim 1.5072 \times 10^{-2} \text{ H/m}$ , $H_{CB}$ 为 $32 \sim 96 \text{ A/m}$ , 饱和磁化强度高, 良好的塑性, 价廉, 加工性能好
硅钢片	铁、含硅量 0.38%~4.5%	$H_{CB}$ 为 $26 \sim 36 \text{ A/m}$ , 工频下使用 $0.35 \sim 0.50 \text{ mm}$ 厚的硅钢片, 较高频下使用 $0.05 \sim 0.20 \text{ mm}$ 厚的薄带硅钢
铁镍合金	铁、含镍量35%~90%	直流磁性能: $H_{CB} < 16 \text{ A/m}$ ; $\mu_i \geq 0.00252 \text{ H/m}$ ; $\mu_m \geq 0.0202 \text{ H/m}$ 。容易加工, 可以冷轧成厚 $2.5 \mu\text{m}$ 的薄带, 拉拔成直径为 $10 \mu\text{m}$ 的细丝, 通过蒸发、溅射、电镀等制成薄膜, 电阻率低, 用于 $1 \text{ MHz}$ 频率下, 成本高
铁铝合金	铝含量为 6%~16%	直流磁性能: $H_{CB} < 58 \text{ A/m}$ ; $\mu_m \geq 0.00375 \text{ H/m}$ 。电阻率高, 比重小, 硬度高, 耐磨性好, 抗震动, 冲击性能好, 涡流损失小, 重量轻, 含铝量超过10%时, 合金变脆, 塑性降低
软磁铁氧体	复合氧化物烧结体	尖晶石型结构, $H_{CB}$ 为 $4 \sim 1200 \text{ A/m}$ , $\mu_i$ 为 $0.000025 \sim 0.0125 \text{ H/m}$ , 电阻率很高, 涡流损耗小, 适宜大批量生产, 成本低, 因是烧结构, 对应力不敏感, 温度稳定性差, 饱和磁感应强度低
铁钴合金	含钴 50% 铁 1.4%~1.8% 其余为铁的三元合金	$H_{CB} < 143 \text{ A/m}$ , 饱和磁感应强度特高, 饱和磁致伸缩系数和居里温度高, 电阻率低, 适宜高温环境下工作, 高频下铁损剧增, 加工性能差, 容易氧化, 价格昂贵

表3-4-8 日本铁镍合金材料的直流磁特性<sup>(1)</sup>

(a) 板					
种类	$\mu_i(\text{H/m})$	$\mu_m(\text{H/m})$	$H_{CB}(\text{A/m})$	$B(\text{T})$	
PB	>0.003768	>0.03768	<16	>1.4	
PC	>0.0314	>0.1256	<2.0	>0.65	
(b) 带					
种类	厚度 (mm)	$H_{CB}(\text{A/m})$	$B(\text{T})$	$B_r/B_s$	$\mu_m(\text{H/m})$
PE	1类 0.025 0.05 0.10	<9.6 <11.2 <12.0	>1.4 >1.43 >1.46	<0.92 <0.92 <0.92	>0.10048 >0.0879 >0.07536
	2类 0.025 0.05 0.10	<9.6 <11.2 <12.0	>1.40 >1.43 >1.46	<0.82 <0.82 <0.82	>0.10048 >0.0879 >0.07536

表3-4-9 微波磁性材料的种类、成分

种类	结构	成 分
镁锰系	尖晶石	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{MnCo}_2$ 、及其它氧化物配制而成
镍系	尖晶石	$\text{MnCo}_2$ 、 $\text{CuCo}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等经烧结组成镍锌、镍镁、镍铝铁氧体
锂系	尖晶石	在锂铁氧体 ( $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) 基础上适量掺入其他元素的氧化物, 经适当温度的烧结
稀土石榴石系	石榴石	在钇铁石榴石 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (简写 YIG) 基础上用一些稀土元素的氧化物置换
钙钛石榴石系	石榴石	用价格便宜的 $\text{Ca}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Bi}$ 等元素取代价格昂贵的稀土元素, 使材料不含 $\text{Y}$ 或少含 $\text{Y}$
钡系	六角	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ 、 $\text{BaZnFe}_{17}\text{O}_{17}$

性材料的种类、成分。

### 2·3·2 非晶态软磁材料

非晶态软磁材料又称金属玻璃，为无序结构，不存在由晶体结构引起的磁晶各向异性。此材料矫顽力低，磁导率高，矩形比高，电阻率、硬度及耐蚀性均比晶态软磁材料高，居里点比晶态材料低得多。某制造方法有蒸镀法、溅射法、电镀法、液体急冷法等。

其成分大多数为  $T_{80}M_{20}$ ，T代表Fe、Co、Ni过渡金属；M代表B、P、C、Si类金属，类金属能起阻碍过渡族晶化的作用，下脚代表原子百分比。

此材料可用作高密度磁记录材料和超微磁泡材料，可制作高音频磁头、配电变压器、高频脉冲变压器等。

### 2·3·3 记忆磁性材料

1. 磁芯贮存材料 此材料磁滞回线的矩形比接近1，开关系数小，矫顽力的大小适当，温度特性好。对于高速用的磁芯，采用Mn-Mg铁氧体材料。对于宽温度范围使用的磁芯，采用Ni系铁氧体材料。添加Cu、Zn、Ni等元素可易烧结成型，增大饱和磁感应强度，减小磁致伸缩系数。

2. 磁盘、磁鼓、磁卡片、磁带存储材料 一般采用 $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，若使用 $\text{CrO}_2$ 时，能使存储密度提高50%。近年来，由于防止磁膜表面损伤的被覆涂层技术的发展，已有可能应用Ni-Co-Fe合金薄膜。

3. 磁泡存储材料 此材料为磁性薄膜，具有各种曲折、条状磁畴，若在垂直于薄膜方向上加偏磁场，磁畴可收缩至圆柱形。这些圆柱形磁畴在薄

膜的表面上表现为圆形，好象水面上浮动的水泡，故称磁泡。以磁畴的有和无，表示对应的0和1信息。

此材料以石榴石 ( $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ) 单晶体为基片，用液相外延法在基片上生长几微米厚的强磁性的石榴石单晶层，其标准材料是：



式中  $\text{R}_1$  代表稀土元素； $x$  一般是1。

### 2·3·4 无磁性材料

铁的奥氏体组成无磁性，利用这个特性的 Ni-Cr-Fe 或使居里点在室温以下的 Ni-Fe 等都可用作无磁性材料。

### 2·3·5 磁性半导体材料

过渡族金属和稀土元素化合物中的阳离子，由于  $3d$ 、 $4d$  或  $4f$  层的部分填满，在离子上常常出现净磁矩，净磁矩与电子、杂质能级相互作用形成磁性半导体材料。

此材料主要包括：硫族化合物，如 EuS、EuSe、EuTe、TmS、TmSe、TmTe、YbS、YbSe、YbTe 等； $\text{Th}_3\text{P}_4$  型稀土硫族化合物，是指稀土族元素与硫族  $x$  ( $x = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) 反应形成了从镧到镥的一系列呈体心立方  $\text{Th}_3\text{P}_4$  结构结晶的化合物，如  $\text{Gd}_3\text{Se}_4$  晶体等；稀土六硼化合物，呈  $\text{LaB}_6$  结构，如  $\text{LaB}_6$ 、 $\text{SmB}_6$ 、 $\text{EuB}_6$ （多晶）、 $\text{EuB}_6$ （单晶）、 $\text{GdB}_6$ 、 $\text{YbB}_6$  等。

## 3 应用

根据磁性材料的性能特点，表3·4-10列出了它的主要用途。

表3·4-10 磁性材料分类

类别	品 种		性 能 特 点	主 要 用 途
硬磁材料 (永磁)	铝镍钴系		磁导率低，矫顽力大，剩余磁感应强度高，磁滞回线面积大，去掉外磁场后，能保持强的稳定的磁性	永磁电机、磁电式仪表、微电机
	稀土钴系	1:5型钐-钴永磁 (60年代)		低速转矩电机、阴极射线管、磁疗机、电子聚焦装置
		2:17型钐-钴永磁 (70年代)		
		钕-铁-硼永磁 (80年代)		
	铁氧体系	$\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 基 $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 基		铁氧磁体、显象管中心位置调节器、行波管周期聚焦磁场

(续)

类别	品 种	性 能 特 点	主 要 用 途
(高导磁) 软磁材料	工业纯铁	磁导率高, 矫顽力很小, 在较低的外磁场下能产生很高的磁感应强度, 而且随着外磁场增大, 磁感应强度很快达到饱和, 去掉外磁场后, 磁性基本消失	直流磁场
	硅钢片		电机、变压器、继电器、互感器、开关
	铁镍合金		在频率 1 MHz 以下、低磁场中工作的器件
	铁铜合金		中等功率的变压器、微电机、电磁阀
	软磁铁氧体		高频和较高频电磁元件
	铁铝合金		航空器件、电磁铁换能器元件
特殊磁性材料	微波磁性材料	损耗低	共振隔离器、单晶电调滤波器
	非晶态软磁材料	矫顽力低, 磁导率高, 矩形比高, 电阻率高, 硬度高, 耐蚀性好	用作高密度磁记录材料, 超微磁泡材料, 高音膜磁头、配电变压器
	记忆磁性材料	磁滞回线的矩形比接近 1, 开关系数小, 温度特性好	磁芯贮存器、磁盘、磁鼓、磁泡贮存器
	无磁性材料	无磁性, 机械强度大	阴极射线管、电子透镜的电极
	磁性半导体材料	磁阻大, 磁光效应强。当温度变化时, 电导率发生巨大的变化	热电器件、光磁器件、微敏器件

## 4 测试

过去, 只是根据材料的静态磁滞回线评价材料的好坏。近年来, 还测量材料的动态磁滞回线, 由静态和动态两方面的特性进行综合评价。

### 4.1 静态磁性能的测试

静态磁性能指磁性材料在直流磁场下所表现的磁特性, 包括磁化曲线、磁滞回线以及与之相关的一些常用参数, 如直流磁化下软磁材料的  $\mu_1$ 、 $\mu_\infty$ 、 $B_s$ , 硬磁材料的  $B_r$ 、 $H_{cr}$ 、 $(BH)_{max}$ 。

#### 4.1.1 冲击法测量软磁环形样品的磁性能

1. 磁化曲线 基本磁化曲线指不同磁场强度  $H$  下, 所得到的一簇对称磁滞回线顶点的连线。基本磁化曲线上每一点都是稳定的磁化状态。因此, 对每一个磁化电流都要来回换向几次(即反复磁化

若干次), 使样品在给定的磁场下达到的稳定磁化状态, 将这种反复磁化的过程称为磁锻炼。图 3·4-3 为测量软磁环形样品直流磁化曲线和滞磁回线的原理图<sup>[26]</sup>。

测量磁化曲线的步骤如下:

1) 首先用感应法对试样退磁。如图 3·4-3 所示, 将  $S_2$ 、 $S_3$  置于 2 位置, 样品接入退磁回路。调节自耦变压器  $T_1$ , 使样品磁化到饱和。然后将退磁变压器  $T$  的二次绕组慢慢从通磁变压器一次绕组中抽出到距样品 1 m 远的距离, 再将它转 90° 角, 断开交流电源, 退磁结束。

2) 将  $S_1$ 、 $S_2$  置于 1,  $S_3$  置于 2,  $S_4$  闭合,  $S_6$  接通电阻  $R_5$ 。调  $R_1$ , 给定一小磁化电流  $I_1$ , 利用  $S_4$  使电流换向, 反复磁化, 同时测出冲击电流计的最大偏转  $a_1$ , 磁场强度  $H_1$  和磁感应强度  $B_1$  通过下式计算:

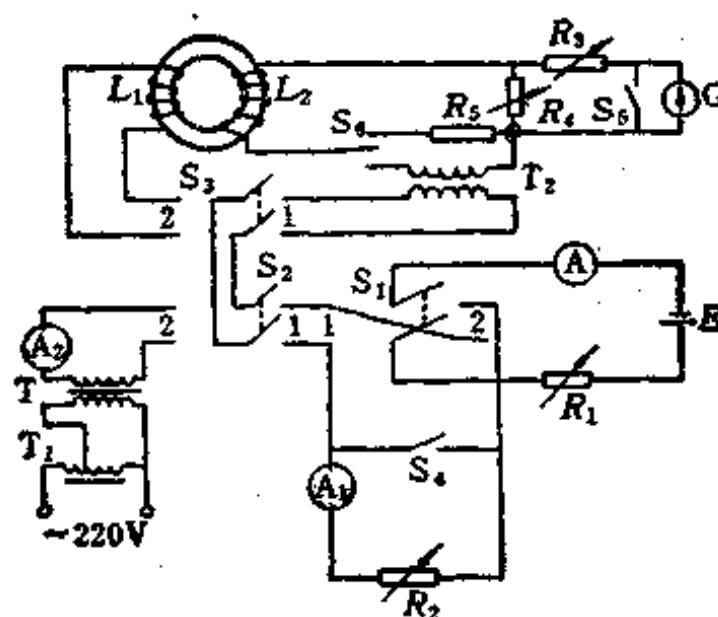


图3·4·3 软磁材料测量原理线路图

$S_1, S_2, S_3$ —双刀双向开关	$S_4, S_5, S_6$ —单刀单向开关
$R_1, R_2$ —可变电阻器	$R_3, R_4$ —电阻箱
$L_1$ —互感二次线圈等效电阻	$A_1, A$ —直流电流表
$A_2$ —交流电流表	$G$ —冲击检流计
$E$ —直流电源	$T_2$ —标准互感器
$T$ —退磁变压器	$T_1$ —自耦变压器
$L_2$ —测量线圈	$L_2$ —测量线圈

$$\left. \begin{aligned} H_1 &= \frac{N_1 I_1}{\pi (r_1 + r_2)} \\ B_1 &= \frac{C_s a_1}{2 N_2 A} \end{aligned} \right\} \quad (3 \cdot 4 \cdot 8)$$

式中  $N_1$  为磁化线圈的总匝数,  $r_1, r_2$  分别为环形样品的内环半径和外环半径;  $A$  为环形样品的截面积;  $N_2$  为测量线圈的总匝数;  $C_s$  为冲击常数, 可通过式 (3·4·9) 求得。

减小电阻  $R_1$ , 增大磁化电流到  $I_2$ , 重复上面的测量步骤, 利用式 (3·4·8) 算得  $H_2, B_2$ 。不断增大电流  $I$  直至样品磁化饱和, 可测得一组  $H_1, B_1$ , 从而画出直流磁化曲线。

3) 测量冲击常数  $C_s$ , 将  $S_6$  置于 1,  $S_5$  接通互感二次线圈, 调节  $R_1$ , 使标准互感器  $T_2$  的一次线圈通一适当大小的电流  $I$ , 当  $S_1$  换向时, 设冲击检流计光点偏转为  $a_{max}$ , 则冲击常数

$$C_s = \frac{2 M I}{a_{max}} \quad (3 \cdot 4 \cdot 9)$$

4) 据磁化曲线可绘制  $\mu-H$  曲线, 从而可得  $\mu_m, \mu_i$ 。

2. 磁滞回线 所测量的回线均指极限磁滞回线, 软磁材料的  $H$  比  $B$  小得多, 饱和后  $B$  基本不变, 因此可利用这一点确定样品是否达到饱和。根据图3·4·3, 其测量步骤如下:

1) 测量饱和磁感应强度  $B_s$  和剩磁  $B_r$  合上  $S_4$ ,  $S_2$  置于 1,  $S_3$  置于 2,  $S_6$  合向  $R_5$ , 调节  $R_1$

使样品饱和磁化, 用  $S_1$  磁锻炼后换向, 测出冲击检流计的偏转  $a_s$ , 利用式 (3·4·8) 计算  $B_s$  和  $H_s$ 。如果  $S_1$  磁锻炼后断开, 则磁化电流从  $I_s \rightarrow 0$ , 磁感应强度从  $B_s \rightarrow B_r$ , 若冲击检流计偏转为  $a_r$ , 则

$$B_r = B_s - \frac{C_s}{N_2 A} a_r \quad (3 \cdot 4 \cdot 10)$$

2) 测定第一象限的点 断开  $S_4$ , 将  $S_1$  置于 2, 调  $R_2$ , 使磁化回路电流 (由  $A_1$  指示) 为  $I_1$ ,  $I_1 < I_s$ , 合上  $S_4$ , 在饱和磁场下磁锻炼后将  $S_1$  置于 2, 断开  $S_4$ , 磁化电流从  $I_s$  到  $I_1$ , 磁感应强度从  $B_s$  到  $B_1$ , 读出这时冲击检流计的偏转  $a_1$ , 由下式计算  $B_1$

$$B_1 = B_s - \frac{C_s a_1}{N_2 A} \quad (3 \cdot 4 \cdot 11)$$

不断减小电流, 重复上面的步骤, 据磁化电流  $I_1$  可求出相应  $B$  下的  $H$ , 可得出第一象限下降支的其余各点。

3) 测定第二、三象限各点 断开  $S_4$ , 将  $S_1$  置于 2, 调  $R_2$ , 使磁化回路有一较小电流  $I_2$ , 合上  $S_4$ , 在饱和磁场下磁锻炼后将  $S_1$  置于 1, 然后打开  $S_4$ , 将  $S_1$  从 1 合向 2, 这时磁感应强度从  $B$  变化到第二象限  $B_2$ , 若冲击检流计偏转为  $a_2$ , 则

$$B_2 = B_s - \frac{C_s a_2}{N_2 A} \quad (3 \cdot 4 \cdot 12)$$

逐渐增大反向电流, 重复上面的测量步骤, 可以测出第二象限的其余各点。

一旦反向电流增加到一定值, 冲击检流计的偏转  $a_2$  等于  $a_1$  的一半时, 材料的磁感应强度显然已到达  $B = 0$  点, 若继续增大反向电流, 就可测得第三象限的相应点。根据磁滞回线的反对称性, 可画出整条回线。

#### 4·1·2 用冲击法测量硬磁材料的退磁曲线

测量原理如图3·4·4<sup>[26]</sup>, 磁化装置使用磁导仪。样品夹在磁导仪中,  $L_B$  线圈紧密地绕在样品中部, 且为均匀的单层。 $L_H$  线圈紧靠  $L_B$  线圈, 彼此互相绝缘。

1. 冲击常数的校准 将  $S_2$  合向左边,  $S_3$  合向  $L_B$ , 在一适当小的电流下, 用  $S_1$  换向, 利用式 (3·4·9) 求得检流计  $L_B$  回路中的冲击常数  $C_s^B$ 。如  $S_3$  合向  $L_H$ , 用  $S_1$  换向, 由互感  $T$  可以算得测量  $H$  时的冲击常数  $C_s^H$ 。

2.  $B_s, H_s$  的测量 合上  $S_4$ , 将  $S_2$  合向右边, 调节  $R_1$  使样品饱和磁化, 将  $S_3$  置于  $L_H$ , 利用

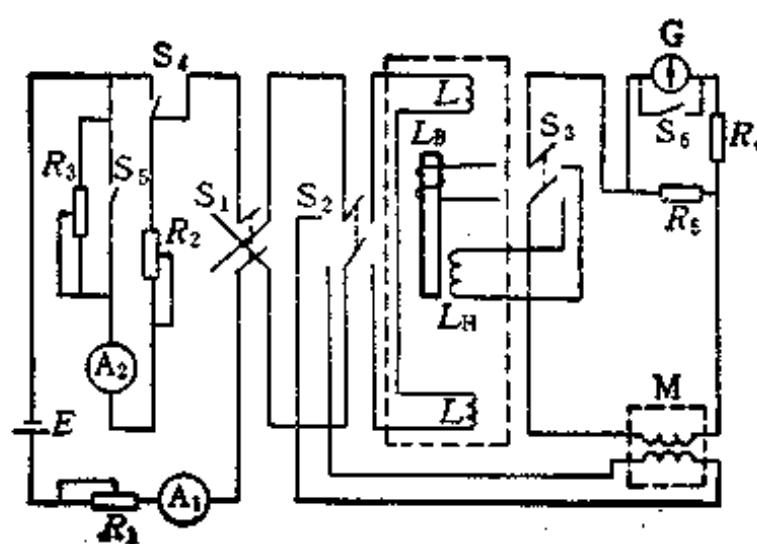


图3·4·4 硬磁材料测量原理线路图

G—冲击检流计  $L_B$ —磁感应强度测量线圈  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ —磁化回路可变电阻 M—标准互感器  $S_1$ —换向开关  $S_4$ 、 $S_5$ 、 $S_6$ —单刀单向开关 O—试样 E—直流电源  $L$ —磁化绕组  $L_H$ —磁场强度测量线圈  $A_1$ 、 $A_2$ —多量值直流电流表  $R_4$ 、 $R_5$ —电阻箱  $S_2$ 、 $S_3$ —双刀双向开关

$S_1$  进行磁锻炼后抛掷  $L_H$  线圈，若冲击检流计偏转为  $a_H$ ，则样品的磁场强度

$$H_0 = \frac{C_B^H a_H}{(NA)_H \mu_0} \quad (3 \cdot 4 \cdot 13)$$

式中  $\mu_0$  为真空磁导率；  $N$ 、 $A$  分别为线圈的匝数和截面积。 $(NA)_H$  为  $L_H$  线圈的线圈常数，它的值很难计算，一般将线圈放入标准磁场  $H_0$  中校准，仍用冲击法，检流计偏转为  $a$ ，通过式 (3·4·14) 求出

$$(NA)_H = \frac{C_B^H a}{\mu_0 H_0} \quad (3 \cdot 4 \cdot 14)$$

用  $S_1$  磁锻炼后将  $S_3$  置于  $L_B$ ，然后换向  $S_1$ ，若冲击检流计的偏转为  $a_B$ ，则

$$B_0 = \frac{C_B^B a_B}{2 N_B A} \quad (3 \cdot 4 \cdot 15)$$

式中  $N_B$  为  $L_B$  的匝数。

3. 退磁曲线的测量 合上  $S_4$ 、 $S_6$ ，调节  $R_1$ ，使磁化磁场饱和。打开  $S_4$ ，调  $R_2$ ，使磁化回路有一小电流。然后合上  $S_4$ 、 $S_5$  合向  $L_H$ ， $S_2$  合向右。用  $S_1$  在饱和磁场下磁锻炼以后，使  $S_1$  换向，并同时打开  $S_4$ ，这时样品的磁状态将从  $B_0$  到达第二象限某点  $B_1$ ，抛掷  $L_H$  线圈，用式 (3·4·13) 可求出  $H_1$ 。然后将  $S_3$  合向  $L_B$ ，闭合  $S_4$ ，若冲击检

流计的偏转为  $a_{B1}$ ，则

$$B_1 = \frac{C_B^B a_{B1}}{N_B A} - B_0 \quad (3 \cdot 4 \cdot 16)$$

逐渐增大反向电流，重复上面的测量步骤，可以测得材料的退磁曲线，并求出  $H_{CB}$ 。

4. 剩磁  $B_r$  的测量 当磁化电流从饱和跃迁到零时，测出这时的剩余磁场强度  $H_r$ （需注意正、负），并用  $L_B$  线圈测出相应的磁感应强度  $B'_r$ ，进而测出退磁曲线，通过  $(H_r, B'_r)$  点的退磁曲线与  $B$  轴的交点即为真实的  $B_r$  值。

#### 4·2 软磁材料动态磁性能的测试

动态磁性能又称交流磁性能，指软磁材料在交变磁场磁化时表现出来的磁特性，它与交变磁场的大小、频率有关。

在环形样品上，绕一组线圈，并通以交变的正弦电流，则样品在周期性变化的交变磁场中，被周期性地反复磁化，此时形成的磁滞回线称交流磁滞回线。在同一频率下，改变交变磁场振幅的大小，可得到一组磁滞回线，这些交流磁滞回线顶点的连线称为交流磁化曲线。用示波器测量动态磁滞回线，其原理如图 3·4·5。

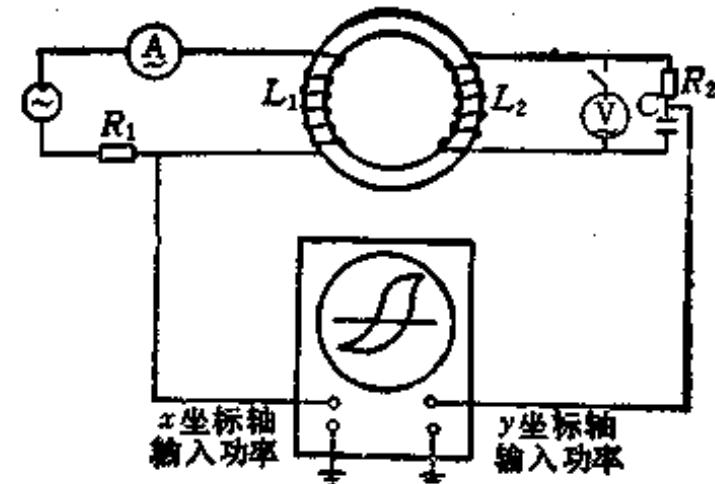


图3·4·5 示波器测量交流磁滞回线

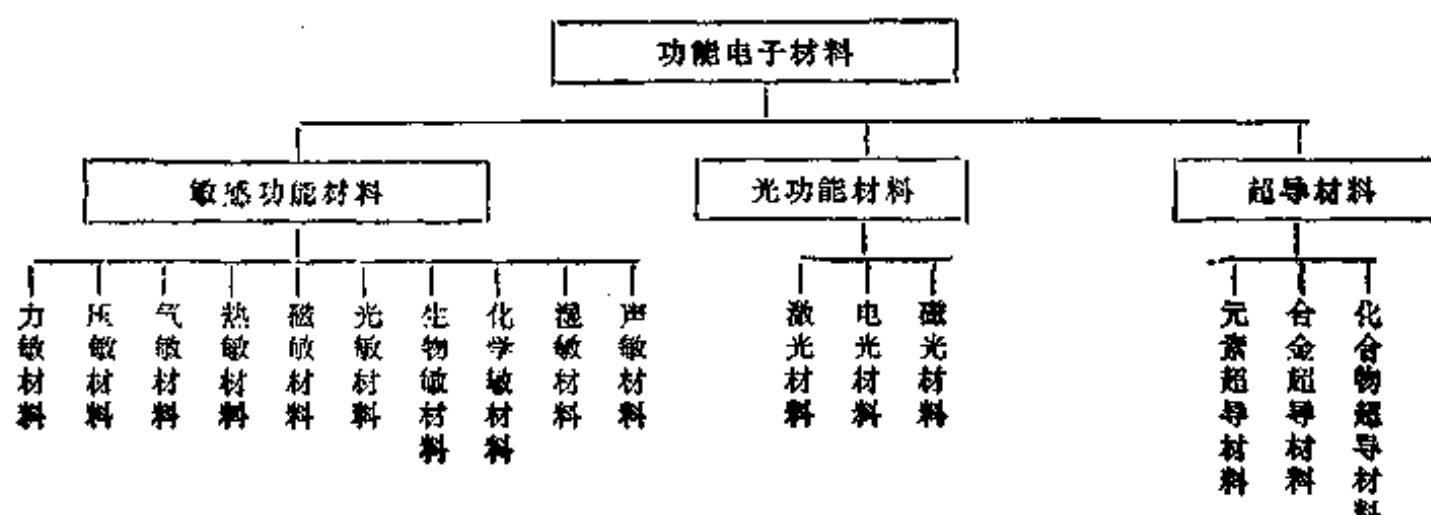
将正比于  $H(t)$ 、 $B(t)$  的电压信号分别加于示波器的  $x$  轴、 $y$  轴。将初级回路串联电阻上的电压降取出，直接加于  $x$  轴，即可得到与  $H(t)$  成正比的电压。但加在  $y$  轴上的电压不能直接用次级线圈的感应电动势  $E$ ，因为  $E$  与  $\frac{dB}{dt}$  成正比，应对电压  $E$  积分，然后输入到  $y$  轴，由于交流信号的积分比直流容易，示波器观察交流磁滞回线也方便得多。

# 第5章 功能电子材料

## 1 基本特点及分类

功能电子材料种类繁多，按功能分，有如表3·5-1所示的几种类型。

表3·5-1 功能电子材料分类



### 1·1 敏感功能材料

具有某种变换功能，可将被测量变换为电信息量的材料，称敏感功能材料。在电子测量中，被测量通常分为两大类型：一类是电压、电流、电阻、电容、电感、场强等电学量；另一类是温度、压力、角度、位移、磁场等非电量。将非电量转换成电学量之后，可进行放大、反馈、滤波、微分、传输、测量等电子技术处理，并以数字的形式直接显示出测量结果。

对敏感功能材料的要求为：变换功能强；敏感范围广；响应速度快；对应关系好；稳定性、再现性好。

#### 1·1·1 力敏材料

有些材料在外力的作用下，其电学特性发生明显的变化，利用这些变化制成各种力敏元件。标志材料的力电转换能力的灵敏系数

$$K = \frac{\Delta R}{R} / \epsilon \quad (3·5-1)$$

式中  $R$  为无外力作用时的电阻值， $\Delta R$  为外力引起的电阻值变化量； $\epsilon$  为线应变量。

力敏材料的类型及其特性见表3·5-2。

#### 1·1·2 压敏材料

在一定的温度下，阻值随着电压的增大而急速减少的材料称压敏材料，其电压和电流关系呈非线性，伏安特性可近似地表示为

$$I = A U^\gamma \quad (3·5-2)$$

$$U = C I^\beta \quad (3·5-3)$$

式中  $I$  为流过试样的电流 (A)； $U$  为加在试样两端的电压； $A$ 、 $C$  为常数， $\gamma$ 、 $\beta$  分别为电压、电流非线性指数。

压敏陶瓷电阻器材料的特性见表3·5-3。

#### 1·1·3 半导体气敏材料

半导体气敏材料类型及其特性见表3·5-4。

气敏材料的检测对象及工作温度见表3·5-5。

#### 1·1·4 热敏材料

电阻率随温度改变而发生显著变化的材料称热敏材料，热敏材料的主要类型见表3·5-6。

#### 1·1·5 磁敏材料

将磁学量转换成电信号的材料称磁敏材料，磁敏材料的类别及其特性见表3·5-7。

#### 1·1·6 光敏材料

敏感于光并能把光转换成电信号的材料称光敏材料。光敏元件有许多优点，其中最主要的是响应速度快，易于实现非接触测量。因此，它非常适合作电子计算机的接口元器件。光敏材料的类别及其特性见表3·5-8。

## 1·2 光功能材料

光功能材料的种类很多，这里着重介绍激光材料、电光材料及磁光材料。

#### 1·2·1 激光材料

表3·5-2 力敏材料的类型及其特性

类 别	材 料	特 性
金属应变电阻材料	康铜系应变合金	灵敏系数K为2左右，耐腐蚀、抗氧化，电阻率高，电阻温度系数较小，具有良好的机械性能
	应变锰白铜（由白铜、锰、镍和少量其他金属经真空冶炼而成）	灵敏系数K为1~1.9，电阻温度系数小，化学稳定性较好
	镍铬铝铁（卡玛合金）（以镍铬为基，加入少量铝和铁制成）	灵敏系数K为2.4~2.6，电阻率高，电阻温度系数小，具有较高的抗拉强度
	镍-铬合金（铬的含量小于30%）	灵敏系数K为2.1~2.3，电阻率高，工作温限宽，抗氧化能力强，最高使用温度可达700℃
	铂铑合金（Pt92%，W8%）	灵敏系数K为3.5，抗氧化能力强，稳定性较好，最高使用温度可达1000℃
	铁铬铝合金（Fe70%、Cr25%、Al5%）	灵敏系数大，电阻率高，工作温限宽
半导体力敏材料	铂	灵敏系数K为4~6，耐高温，抗氧化，耐腐蚀，具有较好的延展性，其缺点是电阻率太低，电阻温度系数大
	硅、砷化镓	灵敏系数K一般在70~170之间，比金属高得多，弹性好，便于集成化和智能化

表3·5-3 压敏陶瓷电阻器材料特性

材 料	特 性
ZnO	六方晶系，纤锌矿型晶格，禁带宽度为3.2eV，电阻率很高，具有较好的非线性
P型SiC晶体	共价键晶体，具有闪锌矿型晶格和纤锌矿型晶格两种结晶形式，禁带宽度0.7eV
TiO <sub>2</sub>	非线性略优于SiC，容易做成低电压器件
SrTiO <sub>3</sub>	制成压敏电阻器，具有电阻器和电容器双重功能

表3·5-4 半导体气敏材料类型及其特性

类 别	材 料	机 理	特 性
表面电导控制型	SnO <sub>2</sub>	与被测气体接触后，表面电导发生变化，从而可以检测气体	在SnO <sub>2</sub> 中掺入Pb、Pt等催化金属，可增加其灵敏度
	ZnO		
体电导控制型	$\gamma$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	与被测气体接触后，晶体结构发生变化，使体电阻变化	性能稳定
电压控制型	Si单晶	用Si单晶制成MOS场效应器件，根据隧道效应制成金属/半导体气敏二极管，由于催化金属吸附和分解气体分子，形成极性分子（或原子）的偶极层，使半导体/金属间的功函数发生变化，从而改变气敏传感器的电流-电压特性	催化金属栅-氧化物-半导体气敏传感器的灵敏度和选择性主要决定于金属栅的成分、微观结构和器件的工作温度等

表3·5·5 气敏材料的检测对象及工作温度<sup>(2)</sup>

主体材料	添 加 剂	检 测 气 体 及 工 作 温 度
SnO <sub>2</sub>	PdO, Pd	CO、C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, 200~300°C
SnO <sub>2</sub>	PdO+MgO	还原性气体, 150°C
SnO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub>	液化石油气, 250~300°C
SnO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH、丙酮, 250~400°C
SnO <sub>2</sub>	Ti, Nb	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , 280°C
SnO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	CO, 200°C
SnO <sub>2</sub>	Rh	H <sub>2</sub> , 97°C
SnO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub>	还原性气体, 200~300°C
SnO <sub>2</sub> +SnCl <sub>2</sub>	Pd, Pt	CH <sub>4</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 、CO, 200~300°C
ZnO		还原性气体
ZnO	Pd, Pt	还原性气体
ZnO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +Ag <sub>2</sub> O	酒精, 250~400°C
$\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		还原性气体, 400°C
$\gamma$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt, Ir	可燃性气体, 250°C
$\gamma$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		丙烷, 350°C

表3·5·6 热敏材料的主要类型<sup>(2)</sup>

类 型	特 点	品 种		
NTC(Negative Temperature Coefficient)	负温度系数 (电阻率随温度升高而减小)	普通型	二元系氧化物	Cu-Mn、Co-Mn、Ni-Mn、Co-Cu、Co-Ni
			三元系氧化物	Mn-Co-Ni、Mn-Co-Cu、Mn-Cu-Ni、Mn-Ni-Fe、Mn-Co-Fe、Mn-Cu-Fe、Cu-Fe-Ni、Co-Fe-Ni、Cu-Fe-Co
			四元系氧化物	Mn-Co-Ni-Fe、Mn-Co-Ni-Cu、Mn-Ni-Fe-Cu、Mn-Co-Fe-Cu
		高温型 (使用温度在 300 °C以上)	尖晶石系	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CoO-MnO <sub>2</sub> -NiO-CaSiO <sub>3</sub> MgO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、MgO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mg <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> )(Al <sub>x</sub> Cr <sub>y</sub> Fe <sub>z</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CoO、ZnO-Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CoO、ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -LaO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +少量MnO <sub>2</sub> +CoO等 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MnO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NiO+少量SiO <sub>2</sub> 、La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 等
			稀土氧化物	ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、ZrO <sub>2</sub> -CeO、Pr、Er、Tb、Nb、Sm、Th等的氧化物ZrO <sub>2</sub> -LaO+Mg、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 等

(续)

类 型	特 点	品 种		
NTC(Negative Temperature Coefficient)	负温度系数 (电阻率随温度升高而减小)	高温型 (使用温度在300℃以上)	单晶	SiC、B、BN
		钙钛矿系	BaO-TiO <sub>2</sub> -MgO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PbO-TiO <sub>2</sub> -MgO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
		多晶压缩体	金刚石、CBN、SiC等	
		Al、B <sup>VI</sup> 、C <sup>IV</sup> 化合物	ZnS <sub>1</sub> As <sub>2</sub> 等	
		低温型 (使用温度在-60℃以下)	过渡金属氧化物	掺La(Nb、Nd、Pd等)的Mn-Ni-Cu-Fe、Mn-Cu-Co及Mn-Ni-Cu
		单晶	Si、Ge	
		贵金属	银粉、钯粉添加无机粘合剂在氧气中进行烧结	
		CTR型 (具有负电阻突变特性)	Ag <sub>2</sub> S-CuS系	Ag <sub>2</sub> S和CuS按一定比例配合
			V系	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 、P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 和SiO <sub>2</sub> 等氧化物为主要成分，添加SiO、CaO等 AgVO <sub>3</sub> 、Sr(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 、Ba(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 和Pb(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 中的一种加到VO <sub>2</sub> 微晶中，在中性气氛中烧成
	PTC (Positive Temperature Coefficient)	正温度系数 (电阻率随温度升高而增大)	BaTiO <sub>3</sub> 系	在高纯的BaTiO <sub>3</sub> 中加入微量稀土元素
			V系	掺Cr的V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 单晶 掺杂的V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 多晶陶瓷

表3-5-7 磁敏材料的类别及其特性

类 别	材 料	工 艺	机 理	特 性
半导体磁敏材料	Si、GaAs	切片、研磨、蒸发、溅射	霍尔效应：把通以电流的半导体放在均匀磁场中，则在垂直于电场和磁场的方向产生横向电场	禁带宽度较大，载流子迁移率较高，在室温下Si： $\mu_n \leq 0.15 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ GaAs： $\mu_n \leq 0.85 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
	InSb 单晶	切片、研磨	磁阻效应：把通以电流的半导体放在均匀磁场中，运动的载流子受到洛伦兹力的作用而发生偏转，呈弧形运动轨迹，散射几率增大，迁移率下降，电阻率增大	禁带宽度小，电子迁移率高： $\mu_n \leq 8 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
	InSb 薄膜	真空蒸发、溅射		表面积大，温度特性较好，便于微型化和集成化
	InSb-NiSb 共晶体	真空熔炼、提纯		磁阻效应高，温度特性较差，可通过掺杂N型施主杂质磷(Se)或硼(Be)来改善
	InSb-In 共晶薄膜	真空蒸发		增强了材料的磁阻效应
	InAs 单晶	切片研磨		温度特性比 InSb 好，室温下禁带宽度为 0.36eV，电子迁移率为 $3 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
强磁性薄膜材料	Ni-Co 合金薄膜	真空蒸发或溅射	磁阻效应：把通入电流的强磁性薄膜放入磁场中(电流方向与磁场方向在同一平面内)，电阻率发生变化	电流平行于磁化方向与垂直于磁化方向，电阻率各不相同，即磁各向异性效应。对于弱磁场的灵敏度很高，灵敏度具有方向性，可靠性高，温度特性好，使用温度范围宽，成本低
	Ni-Fe 合金薄膜	真空蒸发或溅射		

表3-5-8 光敏材料的类别及其特性

材 料	光敏元器件	机 理	特 性
Ag-O-Cs、Sb-Cs、 Ag-Bi-O-Cs、 Na-K-Sb-Cs、 Cs-Ta、GaAs	光电管、光电器 增管	外光电效应(又称光电子放射效 应)，金属表面受到光的照射，不仅 在其表面，而且在其较深处的电子也 能吸收光能，飞到金属表面	有较高的灵敏度和良好的信噪比
CdS、CdSe、PbS	光敏电阻	光电导效应：绝大多数的高电阻率 半导体受光照射时，都会产生电阻率 降低而易于导电的现象	可工作于交流状态，能够自由选择元件 的形状，对可见光的敏感，可提供较大输出 电信号，价格便宜，抗噪声能力强，缺点是响应速度较慢
Si、GaAsP	光敏三极管	光生伏特效应：半导体受光照射后 在PN结上产生电动势	响应时间小于1ns，灵敏度高，具有好的 温度特性，光电流与照度呈线性关系， Si光敏二极管加红外滤光片之后的光谱响 应特性近似于人眼的光谱响应
Si、GaAsP	光敏三极管	光生伏特效应	比光敏二极管有更高的灵敏度，抗噪声 能力较强
Si	彩色识别元件	将两个光敏二极管深浅不一地集成 于同一芯片上，可构成彩色识别元件。 集成片表面的光敏二极管对短波长光谱响应较强，深处的光敏二极管对长波长光谱响应较强，两个光敏二极管输出电流的比值可与信号光彩色一一对应。	

**1. 特性**

- (1) 亮度最高，比太阳表面的亮度高 $10^{10}$ 倍；
- (2) 单色性好；
- (3) 方向性好，向一定方向发出的光束在几公里之外，其扩展的范围不到几厘米；
- (4) 高度的空间相干性和时间相干性。

**2. 基本类型** 固体激光器的工作物质包括两部分：激活离子（真正产生激光的离子）和基质材料（传播光束的介质）。激光的类型及其特点见表3-5-9。

**1.2.2 电光材料**

光折射率随电场发生变化的材料称电光材料，这种现象称电光效应。光折射率的变化同电场强度呈线性关系者称波克尔(Pockel)效应，折射率的变化同电场强度平方呈线性关系者称克尔(Kerr)效应。

电光材料大部分是晶体，这类材料有 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ， $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ， $\text{BaTiO}_3$ ， $\text{LiTaO}_3$ ， $\text{ZnS}$ ， $\text{GaAs}$ 等。

**1.2.3 磁光材料**

平行于磁场方向射入的直线偏振光，通过磁场

中的透明样品时，会产生旋转现象，称之为法拉第旋光效应，它是磁光效应的一种。凡具有磁光效应的材料，称之为磁光材料。

很多磁性材料具有突出的磁光效应，它们中的亚铁磁性石榴石是重要的一类。

**1.3 超导材料****1.3.1 超导材料的基本特性**

**1. 临界温度 $T_c$**  在某一温度以下，电阻为零的现象称为超导，此温度称为临界温度 $T_c$ 。

**2. 临界磁场强度 $H_c(t)$**  在超导状态时，若加某值以上的磁场，可由超导状态跃迁为正常状态，此磁场强度称为临界磁场强度 $H_c(t)$ 。

**3. 临界电流 $I_c$**  当通过超导体的电流超过一定值时，超导状态也会跃迁为正常状态，此电流称临界电流，相应的电流密度称临界电流密度 $j_c$ 。

**4. 迈斯纳(Meissner)效应** 1933年，迈斯纳发现，低于超导临界温度时，置于外磁场中的超导体内的磁感应强度 $B$ 恒等于零，具有完全抗磁性，这种现象称迈斯纳效应，是超导体的另一个独立的基本特性。

表3·5·9 激光的类型及其特点

类型	工作物质	种类	特点
固体激光器	形成激活离子的元素有三类：第一类是过渡元素，如铬、锰、钴、镍、钒等；第二类是大多数稀土元素，如钕、镝、钬、铒、铥、镱、镥、钆、钐、钐、镨等；第三类是个别的放射性元素如铷。目前用得最多的是Cr <sup>3+</sup> 和Nd <sup>3+</sup> ，基质材料有晶体和玻璃	红宝石激光器，其基质材料是氧化铝晶体，其中掺有0.05%的氧化铬，激活离子是Cr <sup>3+</sup>  钕玻璃激光器，其基质材料是玻璃，以K <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub> 成分的玻璃为基质材料时，产生激光的性能较好，其中掺入2%~6%的Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> （质量比）  Nd-YAG激光器掺钕钇铝石榴石可用符号Nd <sup>3+</sup> : YAG(yttrium aluminum garnet的缩写)表示，其基质材料是钇铝石榴石(YAG)，它是由Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 和Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 以3:5的比例化合生成Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> ，掺入Nd <sup>3+</sup> 的浓度是1%~3%	发射的激光是可见光，波长为694.3nm（红光）多数以脉冲方式工作。  制备方便，易获得良好的光学均匀性，形状和尺寸有较大的自由度。缺点是导热性和机械性能较差，不能连续工作。  和红宝石相比，性能较好。与钕玻璃相比，导热性良好，采用适当的冷却方法，能始终保持较低的温度，可按连续的方式工作。
气体激光器	稀有气体原子，如氦、氖、氩、氙、氪等和一些金属蒸气，如铜、铂、钽、铯等	原子气体激光器	波长在红外和远红外范围，少数在可见光范围。金属蒸气原子激光器输出的波长大部分在可见光范围

5. 冻结磁通及其量子化 具有空腔的复连通超导体，如超导环，在高于T<sub>c</sub>的温度下加一外磁场，磁力线穿过此环，然后冷却到T<sub>c</sub>以下，当撤去外磁场时，环孔中仍保留有磁通，这种磁通称为冻结磁通，磁通的数值是量子化的，其最小单位是磁通量子 $\phi_0$ 。

6. 第一类和第二类超导体 根据超导体在磁场中不同的行为，超导体被分成两类，除Nb和V以外所有纯金属超导体是第一类超导体，它在小于H<sub>c1</sub>(T)的磁场中，处于完全的抗磁态，在大于H<sub>c1</sub>(T)的磁场中，处于正常态。Nb、V及金属合金和化合物超导体（包括氧化物超导体）是第二类超导

体。其存在两个临界磁场：在小于H<sub>c1</sub>(T)的磁场中，具有完全的抗磁性，在等于H<sub>c1</sub>(T)的磁场中，磁力线突然穿透超导体，随着磁场的增大，抗磁性逐渐减弱，到H<sub>c2</sub>(T)时为零，在大于H<sub>c2</sub>(T)的磁场中，处于正常态。

### 1·3·2 超导体的分类

超导材料按其化学组成可分为：元素超导材料；合金超导材料；化合物超导材料。元素超导材料的性能见表3·5·10。

合金超导材料有NbTi合金、NbZr合金等，化合物超导材料有Nb<sub>3</sub>S<sub>2</sub>化合物、V<sub>3</sub>Ga化合物等。

表3·5·10 元素超导材料的超导性能

元素超导材料	晶型	T <sub>c</sub> (K)	H <sub>c</sub> (4.2K)(A/m)	H <sub>c</sub> (0K)(A/m外推值)
Nb	体心立方	9.25	—	—
V	体心立方	5.4	—	—
Pb	面心立方	7.20	45.36	63.90
Hg	密排	4.15	0	32.71
Sn	四方	3.72	0	24.27
In	面心立方	3.40	0	22.36

## 2 应用

功能电子材料的主要应用见表3·5-11。

表3·5-11 功能电子材料的应用

材料	元器件	应 用
敏感功能材料	力敏传感器	1. 测量各种金属、非金属材料的结构应变、应力分布及其变化情况；2. 测量压力、拉力、荷重、扭矩、位移、压差、负压和加速度等物理量；3. 同电子计算机相配合，应用于各种测量和自动控制中；4. 制成感风式防盗报警器、简易力敏地动仪、振动式汽车防盗继电器等
	压敏电阻器	用于半导体三极管保护电路、整流元件和晶闸管过压保护电路、灭弧电路、彩色电视机的高压稳压电路、避雷线路、无声节电接触器保护电路等
	气敏元器件	用于气敏电桥，直接检测出可燃性气体的浓度；用于差分式可燃性气体检测仪、可燃性气体泄漏报警器、煤气安全报警器、矿灯瓦斯报警器、火灾报警器、汽车司机酗酒检测仪等
	热敏电阻器	1. 各种测温装置，如粮仓测温仪；2. 小型无触点恒温供电器、鱼缸恒温器、孵鸡箱、仓库温度自动调节装置；3. 水泵电机过热保险器；4. 晶体管收音机温度补偿电路等
微敏元器件	磁敏电阻器	磁敏无触点电位器、直线位移传感器、角度位移传感器
	磁敏二极管	检测物体位移、速度、直流过流保护电路、防盗报警
	磁敏三极管	弱磁场测量、转速测量、话筒和拾音器、无触点开关
	霍尔效应集成电 路	卫生间自控照明灯、霍尔关门提醒器、霍尔方向鉴别器、汽车霍尔点火器
光敏元器件	光敏电阻器	路灯控制器、自控式施工警灯
	光敏二极管	电子计算机穿孔卡片与穿孔纸带的读出机构、家用电器、照相机自动测光
	光敏三极管	自动闪光灯、光电开关、电子计数
	彩色识别元件	识别色纸、调整彩色复印和彩色电视图像
光功能材料	激光器	打孔、焊接和切割等工业加工，能加工某些用机械方法不能加工的材料，如金刚石、激光通讯、激光电视、激光雷达、激发、引发催化化学反应
	电光元器件	光调制元件、用于可变谐振滤波、光偏转和电场的测定等
	磁光元件	光隔离元件，实现对光的隔离
超导材料	超导元器件	交流超导发电机、核聚变发电、磁流体发电、超导储电、超导变压器、超导输电、超导磁悬浮列车、直流超导电机、超导电磁推进船、超导磁分离、超导液晶装置、超导高速计算机、超导核磁共振仪可用于分子生物学和医学生物学

## 3 测试

3·1 霍尔器件的乘积灵敏度 $S_H$ 

## 3·1·1 定义

在单位控制电流和单位磁感应强度下，霍尔器件输出极在开路时的霍尔电压，定义为乘积灵敏度，单位是V/A·T。

## 3·1·2 测试线路及设备

测试线路如图3·5·1，测试仪器有：干电池E；电阻箱R（用于调节控制电流）；毫安表A；电磁铁（恒流电流激励磁铁）；测磁场的特斯拉计；四位以上的数字直流电压表（或电位差计）。

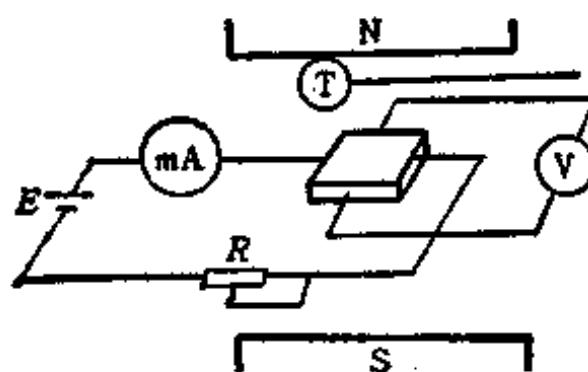


图3·5·1 乘积灵敏度测试线路  
V—数字电压表 T—特斯拉计 mA—毫安表  
E—干电池

### 3·1·3 测试方法

一般控制电流取1mA，磁感应强度取0.1T，输出极开路时霍尔电压一般都是毫伏级。

由于霍尔片的两个输出极焊接不对称，厚薄不均匀以及两个输出极接触不良等因素造成不等位电压（霍尔片通以一定的控制电流时，即使未加磁场，输出极两端仍有一定的电位差，此电位差称为不等位电压）。

为了消除不等位电压的影响，在测量中将磁场换向，控制电流换向，共测4次，取其平均值即得到霍尔电压 $U_H$ ，把由毫安表和特斯拉计测得的控制电流 $I_c$ 和磁场 $B$ 代入式(3·5·4)：

$$S_H = U_H / I_c B \quad (3·5·4)$$

可得到乘积灵敏度 $S_H$ 。

### 3·2 超导材料参数的测试

#### 3·2·1 临界温度 $T_c$

在25K以下的温度范围内，一般采用液氮作为冷却工质。在20~4.2K之间，一般通过液氮槽的冷却作用与加热器（如电阻丝加热器）的发热作用之间的平衡，把温度保持在4.2K以上任一温度，并通过加热器的发热量以调整此平衡温度。在4.2~2.17K之间，可采用对液氮抽气减压的方法。更低的温度可用抽气减压、绝热去磁等方法。采用减压降温时，可通过测定其蒸汽压，精确地测出温度。为了使样品的温度均匀和稳定，可将试样与测温体粘附在较大的铜块上。

从正常态至超导态的转变通常用电阻法检出。在样品中通以恒定的微小的直流电流，记录试样电阻（电压）随温度变化的曲线，无阻—有阻转变的

中点相对应的温度为超导体的临界温度 $T_c$ 。

#### 3·2·2 临界磁场强度 $H_c$

外磁场的引入，使超导体的磁化状态发生变化，磁化强度也随着变化。因此，在临界磁场测量中需具有一定强度的外磁场，并能迅速地测出外磁场强度和超导体内磁化状态的变化。测量磁场强度可用电磁感应法，即根据小型探测线圈中磁通量的变化来测定磁场强度。根据磁化曲线检出 $H_c$ 。

### 3·3 热敏材料电阻—温度特性的测量

电阻—温度特性指热敏电阻器零功率电阻值和电阻体温度之间的依赖关系。

根据热敏电阻器的使用环境温度范围，将热敏电阻器置于恒温装置中，按选定的各典型温度（有关标准中有规定）分别测出其对应的零功率电阻值，从而构成了一组电阻值—温度对应数据，若以直角坐标或对数坐标将这组曲线表示出来，即为该电阻器的阻温特性曲线。

### 3·4 CdS光敏电阻材料的灵敏度与温度特性

#### 3·4·1 灵敏度

CdS光敏电阻的阻值随光的照度而变化，不受光照时的电阻值称为暗电阻，光照时的电阻值称为亮电阻。亮阻与暗阻的差值越大，光敏电阻的灵敏度越高。可以用照度—电阻特性来表示光敏电阻的灵敏度

$$R = \beta L^{-\gamma} \quad (3·5·5)$$

式中  $R$  为亮电阻， $\beta$  为常数，与引线结构、杂质浓度和电子寿命有关； $\gamma$  为反映光电导体性质的参数，与杂质浓度、烧结条件和热处理后的工艺有关。测出照度为 $L_1$ 下的亮阻 $R_1$ ，照度为 $L_2$ 下的亮阻 $R_2$  ( $L_1 < L_2$ ,  $R_1 > R_2$ )，由式(3·5·6)：

$$\gamma = \frac{\lg R_1 - \lg R_2}{\lg L_2 - \lg L_1} \quad (3·5·6)$$

算出 $\gamma$ 值，从而该材料的灵敏度也即确定了。

#### 3·4·2 温度特性

光敏电阻材料对温度比较敏感，温度升高将导致暗电阻和灵敏度下降。

给定光照下，分别测出温度为 $T_1$ 时的电阻 $R_1$ ，温度为 $T_2$ 时的电阻 $R_2$ ，通过式(3·5·7)：

$$\alpha = \frac{R_2 - R_1}{(T_2 - T_1)R_2} \times 100\% \quad (3·5·7)$$

算出其温度系数 $\alpha$ ， $\alpha$  可反映光敏电阻材料的温度特性。

### 3.5 PTC热敏电阻材料的电阻—温度特性的测量

按照IEC标准规定，PTC热敏电阻器的零功率电阻测量应在超级恒温油浴中进行。将电阻固定在抗腐蚀的夹具上，一同浸入绝缘油中，待温度完全平衡后再进行测量。测量零功率电阻时，要考虑以下两个方面的问题：

(1) 测量电流引起的PTC热敏电阻器温度的升高，应控制在可以忽略的范围。

(2) 测量时应保证元件两端的电压为恒定值，以消除电压效应造成的误差，特别是当温度升高，电阻值发生阶跃变化时，应随时调整电压，使其保持恒定值。

测量电阻—温度特性一般采用描点法，即改变温度，待某一温度平衡后，测量一个电阻值，测量一定数量的点后，将它们描绘在单对数坐标纸上。利用微机控制的自动化测量系统可以省时省力。

# 第6章 复合材料

(续)

## 1 基本特点及分类

### 1.1 基本特点

1. 复合材料不是天然形成的，是人工制造的产品。
2. 复合材料的结构是根据需要设计的，其各组元可有针对性地选择。
3. 复合材料至少包含两种独立的化学相。
4. 复合材料各组元之间具有明显的界面。
5. 复合材料的性能取决于每种具有相当含量的组元相，各组元相所占比例按所需要的性能进行设计。
6. 复合材料应具有其单一组元所没有的优良性能。

### 1.2 复合材料的常用术语

1. 比强度——复合材料的强度与其密度之比。
2. 比模量——复合材料的弹性模量与其密度之比。

高比强度和高比模量的材料，其应用价值在于减轻构件的重量。

### 1.3 复合材料的分类

复合材料的种类很多，其分类方法也不尽统一，常见的分类情况列于表3·6-1。

表3·6-1 复合材料分类

分类方法	种类
按复合效果	结构复合材料 功能复合材料
按基体材料	金属基复合材料 聚合物（树脂）基复合材料 陶瓷基复合材料 碳基复合材料 水泥基复合材料 橡胶基复合材料
按增强剂形状	连续纤维增强复合材料 短纤维增强复合材料 纤维织物增强复合材料 片材增强复合材料 颗粒增强复合材料

分类方法	种类
按增强纤维	碳纤维增强复合材料 硼纤维增强复合材料 玻璃纤维增强复合材料 金属纤维增强复合材料 陶瓷纤维增强复合材料 植物纤维增强复合材料 混杂纤维增强复合材料
按复合性质	合体（物理）复合材料 生成（化学）复合材料

## 2 性能参数

由于复合材料具有可设计性，按照各种性能需要，目前已研制了种类繁多的复合材料。现仅简介几种最常见的复合材料结构与性能。

### 2.1 金属基复合材料

1. 增强剂与基体的选择 选择增强剂与基体时，应考虑其化学相容性和机械性能匹配性。具体要求是：

(1) 热膨胀系数匹配。

(2) 充分利用塑性金属基体屈服过程的变形特性，减少增强剂与基体之间不可避免的应变差。

(3) 尽量选择低温固态的加工工艺。

表3·6-2列出了金属层板复合材料的金属组合。

### 2. 增强剂

(1) 复合材料增强剂的基本类型，见表3·6-3。

(2) 增强纤维的力学性能，金属基复合材料中的增强纤维必需具有足够高的强度，例如硼纤维的平均强度可达到3400 MPa（普通碳钢约为450 MPa），详见表3·6-4。

(3) 层状增强剂金属基复合材料的弹性模量

$$E_C = E_R V_R + E_M V_M$$

式中  $E_R$ 、 $E_M$  分别表示增强剂和基体的弹性模量； $V_R$  和  $V_M$  分别表示增强剂和基体含量。

几种纤维增强金属基复合材料的机械性能及其应用见表3·6-5。 $Al_2O_3$ 晶须增强镍复合材料的抗拉强度见表3·6-6。

表3·6-2 金属复合材料的金属组合

包 覆 层	基 体 金 属																						
	铝和铝合金	铍铜合金	黄铜	青铜	铜	铜镍合金	金	金镍合金	镍	铁-镍合金	镁	钼	镍	镍-铁合金	镍-铬合金	镍-银合金	铂	银	不锈钢	碳钢	钼	钛	钨
铝 铝合金	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
镁 镁合金	x					x			x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
黄 铜	x					x												x					
青 铜	x					x											x	x	x	x	x	x	x
镍 镍 钙	x					x											x	x	x	x	x	x	x
铜和铜合金	x					x			x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
金和金合金	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
锡	x					x			x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
镍/铁-镍低膨胀合金	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
钼和钼合金	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
镁								x															
镍和镍合金	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
钽和钽合金	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
铌和铌合金	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
铂和铂合金	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
钯和钯合金	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
不锈钢	x					x			x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
低碳钢	x					x			x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
钼						x			x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
铌和铌合金	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
钛 钅	x					x			x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

注：x表示可能的组合。

表3·6-3 复合材料增强剂的类型和特性

类 型	结 构 特 � 征	性 能 与 用 途
颗粒增强剂	颗粒直径和颗粒间距为1~50μm	各向同性，耐磨，导电性好，用于制造电极、电刷和耐磨零件
层状增强剂	在基体中呈层状排列	各向异性，增加复合材料的强度和弹性模量，断裂应变小、性脆
纤维增强剂	纤维截面呈圆形，直径为70~250μm	各向异性，在基体中具有钝化裂纹的作用，耐疲劳，用于制造承受交变应力的机械零件

表3-6-4 几种增强纤维的典型机械性能

纤维材料	直径 (μm)	制造方法	密度 (g/cm³)	强度 (MPa)	弹性模量 (GPa)
碳	100~150	化学气相沉积	2.6	3400	400
SiC复碳	100~150	化学气相沉积	2.7	3100	400
SiC	100	化学气相沉积	3.5	2700	400
碳单丝	70	化学气相沉积	1.9	2000	150
B <sub>4</sub> C	70~100	化学气相沉积	2.7	2400	400
碳芯硼	100	化学气相沉积	2.2	2400	
高强度石墨		热解	1.75	2700	250
高模量石墨		热解	1.95	2000	400
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	熔体拉制	4.0	2400	250
S-玻璃		熔体喷丝	2.5	4100	80
钛	100~250	拉丝	1.8	1300	250
钨	150~250	拉丝	19.2	2700	400

表3-6-5 几种纤维增强金属基复合材料的机械性能及应用

纤维名称(或牌号)	基体	纤维体积含量 (%)	密度 (g/cm³)	抗拉强度 (MPa)	弹性模量 (GPa)	应用领域
Thornel50 石墨	201铝合金	30	2.22	630	168	人造卫星、导
GY70 石墨	201铝合金	34	2.22	665	210	弹、航天飞机等构
GY70 石墨	201铝合金	30	2.45	560	161	件(如抛物面天线
Pitch 石墨	6061铝合金	41	2.45	630	329	骨架, 仪表支架,
VS0054 石墨	201铝合金	48	2.4	644	370	反射镜支架)
VS0054 石墨	AZ31镁合金	48	1.83	644	354	
硼纤维(钨芯)	6061铝合金	50	2.5	1400	238	航天飞机
硼砂克	钛	45	3.7	1280	227	发动机叶片
Thornel75 石墨	铝	41	7.5	720	203	大型蓄电池极板
Thornel75 石墨	铜	39	6.1	994	245	导电构件
FP氧化铝	201铝合金	50	3.6	1190	217	直升飞机构件
碳化硅	6061铝合金	50	2.9	1500	231	发动机构件
碳化硅	钛	35	3.9	1220	266	

表3-6-6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶须增强镍复合材料的抗拉强度

晶须长度	试验温度 (°C)	晶须体积比 (%)	复合材料强度 (MPa)	比强度 (10 <sup>6</sup> cm)
晶须长度黄穿试样	25	22	1130	1.63
	25	51	1050	1.68
	25	39	1350	2.0
	1000	16	282	0.114
	1000	21	495	0.665
	1000	29	759	1.08
晶须在试样中有拉头	25	28	621	0.845
	25	19	1180	1.52
	25	11	938	1.14
	1000	17	451	0.542
	1000	28	106	0.144
	1000	10	269	0.33
	1000	20	618	0.80

## 2·2 聚合物(树脂)基复合材料

聚合物基体本身密度小、耐磨、容易固化成型，并具有良好的介电性能，但强度低，性脆。用高比强高比模纤维增强后可提高复合材料的强度和韧性。在电子元器件中，可以利用这种复合材料的介电性、防干扰透波性、高强度和热膨胀小的特点。如果选用热塑性塑料或聚酰亚胺作为基体，还可提高复合材料的工作温度（若将组元比例设计好的，可达到300℃）。在通常情况下，多选用环氧、酚醛和不饱和聚脂树脂作为基体。纤维增强聚合物的复合材料通常有吸湿和易老化的缺点。单向纤维增强聚合物复合材料室温条件下的力学性能列于表3·6-7，碳纤维增强树脂复合材料的性能列于表3·6-8。这些表中的力学性能数据仅供参考，因为这类实验数据受到许多因素的影响，各种文献中的数据不完全一致。

## 2·3 陶瓷基复合材料

陶瓷材料在高温下具有理想的强度和硬度，耐腐蚀和抗蠕变性能极好。因陶瓷质脆，承受机械冲击和热冲击的性能不好。以纤维材料增强陶瓷所得到的复合材料可提高断裂韧性。陶瓷基体通常为氮化硅、碳化硅和氮化硼等共价键强的化合物，在这种基体中的增强纤维与基体具有良好的高温相容性。常见的几种纤维增强陶瓷复合材料，其机械性能和增强效果列于表3·6-9。

## 2·4 其他复合材料

1. 层压金属复合材料 层压金属复合材料由两层或多层不同金属完好地结合在一起。合理的设计可使这种复合材料具有多种理想的优异性能，如抗磨损、耐腐蚀、抗机械冲击、抗热冲击、断裂韧性、表面硬度、电性能和磁性能。对电子工业具有重要应用价值。

表3·6-7 单向纤维增强树脂复合材料室温力学性能(纵向性能)

纤维名称 (或牌号)	树脂基体	纤维体积比 (%)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	抗拉强度 (MPa)	抗拉模量 (GPa)	压缩强度 (MPa)	压缩模量 (GPa)
碳纤维	5505	50	1.99	1610	210	2520	224
石墨纤维A-S	3501	60	1.54	1470	129	1190	112
HMS	934		1.63	840	210	720	175
HTS	5208		1.55	1500	175	1085	168
T-300	5208		1.55	1470	140	1470	140
GY-70	934		1.69	595	280	525	266
MOD-I	5208		1.67	840	217	700	203
MOD-II	5208		1.54	1300	168	700	237
Kevlar49	5208	60	1.38	1400	77	280	77
E玻璃	1002	60	1.8	1120	39.9	720	32
901-S玻璃	1002	60	1.82	1530	44.1	840	42
Sz-S玻璃	1002	60	1.82	1260	44.1	770	42

表3·6-8 碳纤维增强树脂复合材料<sup>①</sup>性能

项 目	试验条件	数 据
抗拉强度(MPa)	平行纤维方向	1650
拉伸模量(GPa)	平行纤维方向	150
抗弯强度(MPa)	平行纤维方向	1750
泊松比		0.3
层间剪切强度(MPa)	三点弯曲加载	90
弯曲蠕变强度	500 h	不低于静态强度的80%
拉伸疲劳强度(MPa)	10 <sup>7</sup> 循环	不低于600
洛氏硬度		约90
摩擦系数	平行纤维方向	约0.25
热导率(kcal/m·h·°C)	平行纤维方向	4
线膨胀系数(1/°C)	平行纤维方向	0.2×10 <sup>-6</sup>
比热(cal/g·°C)	垂直纤维方向	3.5×10 <sup>-6</sup>
体积电阻(Ω·m)	平行纤维方向	0.16
	垂直纤维方向	0.005
		5.7

<sup>①</sup> 该复合材料牌号为トレカ-T300，其树脂为环氧Epihotob28，固化剂为BF<sub>3</sub>-MEA，纤维体积百分数为60%，固化工艺条件为：170℃，1 h，然后再固化170℃，1 h。

表3-6-9 纤维增强陶瓷复合材料的机械性能

复合材料	纤维体积含量(%)	纤维状态	剪切强度(MPa)	抗弯强度(MPa)		弹性模量(GPa)		纤维增强效果
				复合材料	基体	复合材料	基体	
1.碳纤维/Pyrex玻璃	40	单向排列	64	680	100	0.6	强度和韧性明显提高	
2.石墨纤维/Pyrex玻璃	60	单向排列		1025	100	1.99	0.6	强度和韧性明显提高
3.氧化铝纤维/Pyrex玻璃	50	长纤维		抗拉强度 883	100	1.96	0.6	强度和韧性明显提高
4.碳纤维/锂铝硅酸盐微晶玻璃	36	长纤维单向排列	46	680	150	1.00	强度和韧性明显提高	
5.碳纤维/苏打玻璃	45	长纤维单向排列	48	570	100			强度和韧性明显提高
6.镍丝/氧化镁	5~33	直径0.089(mm)		82~95				韧性提高
7.碳纤维/氧化铝	10~30	直径0.007(mm)						韧性提高
8.碳纤维/二氧化硅	50	长纤维单向排列		297		1.52	0.69	强度、韧性提高
9.钼丝/氧化铝	20	直径0.051(mm)		163	155			韧性明显提高
10.钼丝/氧化锆	20	直径0.05(mm)		105				
11.莫来石晶须/氮化硅	35~40	直径0.0005~0.003(mm)		428				抗热冲击性高
12.钽丝/氮化硅	25	直径0.635(mm)		242	165			韧性提高

表3-6-10 变形复合材料的性能

复合材料代号(复层/基层)	半成品种类	状态	电阻率 $\rho$ ( $10^{-8} \Omega$ m)	弹性模量 $E$ (10 MPa)	抗拉强度 $\sigma_b$	硬度(Hv)		伸长率 $\delta$ (%)
						复层	基层	
Ag/Cu	板带材	Y	2		38~42	80~90	100~110	6~8
Ag/H62			1.7		38~42	70~80	150~160	
AgAu5/H62			1.7		38~42	110~130	150~160	
AgCu5/QSn6.5-0.1			14.8		60~70	110~130	190~230	>20
AgCu5/CuNiSn			13	11800	62.5	130~140	180~190	2
AgCu5/CuNiZn			19	11500	75	100~130	200~230	1
AgCu5/CuFe			4	9400	48	110~120	130~140	2
AgCu5/CuAlCoZn			11	12000	88	110~140	230~250	2
AgCu5/CuAlNiZn			11	11500	89	110~130	230~240	1
AgCu5/CuAlFe			14	11300	63	90~110	210~220	1
AgCu5/CuNiSi			6	11300	55	90~110	150~160	1
AgCu5/CuCrZrMg	CY	板带材	2	11500	89	100~110	130~140	1
S1/QSn6.5-0.1						130~140	220~230	
S2/Cu						70~90	110~120	
S1/Cu						130~140	100~110	
Au/H62			5		59	60~70	>150	1
Au/QBe2			8		75	50~60	>250	1
Au/Ni/QBe2			8		70	270~290	>150	1
AuCuNiZnMn22-2.5-1-0.02/H62	Y	板、带材				230~250	>250	
AuCuNiZnMn22-2.5-1-0.02/QBe2								
AuCuNiZnMn22-2.5-1-0.02/Ni/QBe2			13		80	220~230	>250	2
AuAgCuNi30-7-3/Cu						190~200	90~95	
Ag-Cu(镍条)	镍条带材		1.7		38~42	80~85	100~110	4~5
Ag-H62(镍条)						70~85	150~160	
Ag-Au-Cu(镍条)						70~80	100~110	
AuNiFeZr/Ni/QBe2			12			190~200	>250	
AuCuNiZnMn22-2.5-1-0.02/CuNiMn				20000~22000	90~110	270~290	400~430	
NiCrSiMnFe/NiCoWCrMoFeAlTiSiMn						290~320	—	2~3
Ag/Cu	色复线材	Y <sub>M</sub>			>30			20~28
					20~25			
					23			

表3·6·11 变形复合材料的用途

复合形式		复合材料的代号(复层/基层)	用途举例
带材	镍条复合或 顶面复合	Ag/Cu Ag/H62、H68 Ag/Ce0.5/Cu AgCe0.5/H62 AgCe0.5/H68  AgCe0.5/BZn15-20 AgCuNi20-2/QSn6.5-0.1 AgCu5/H62 AgCu5/QSn6.5-0.1 AuAgPt25-6/QSn6.5-0.1 PdAg50/BZn15-20	各种开关、继电器接点，电位器中 用于制造开关电位器的开关接触片。 电刷接点及集流片
板带材	顶面复合	Ag/QSn6.5-0.1 Ag/BZn15-20 AgCu5/CuNiSn AgCu5/CuNiZn AgCu5/CuFe AgCu5/CuAlCoZn AgCu5/CuAlNiZn AgCu5/CuAlFe AgCu5/CuAlSi AgCu5/CuCrZrMg AgCu7.5/H62 AgCu23/QSn6.5-0.1 AgCu28/QSn6.5-0.1 S1/Cu S2/Cu S1/QSn6.5-0.1 AgCe0.5/CuNiSn AgZrCe1-0.5/CuNiSn AgZrCe1-0.5/NiCuAlFeTi AgZrCe1-0.5/CuNiSnGd	用于制造各种电器簧片、电位器电 刷、接触簧片及弹性集流片等。代替 镍纯银，节约白银50%以上
		Au/QBe2 AuAgCuNi30-7-3/Cu AuCuNiZnMn22-2.5-1-0.02/H62 AuCuNiZnMn22-2.5-1-0.02/QBe2 AuCuNiZnMn22-2.5-1-0.02/CuNiMn NiCrSiMnFe/NiCoWCrMoFeAlTiSiMn Au/Ni/QBe2 AuAgCuNi30-7-3/Ni/QBe2 Au/Ag/Cu	用于制造各种电器簧片、电位器电 刷、接触簧片及弹性集流片等。代替 部分纯金、金合金及铂族金属及合 金。可节约30%~50%或更多的金和 铂族金属。其中异型丝是为造电器制 造接点用的，如按电位器电刷形状制 造，可作电刷接点
异型丝	面复	Au/AgAuNi10-2/CuNi25 Au/AgCuNi10-2/CuNi25	
板带材	顶面复	AuCuNiZnMn22-2.5-1-0.02/Ni/QBe2 AuNiFeZr/Ni/QBe2	
线材	包复	Ag/Cu Ag/H62 Ag/H68 Ag/Ni AgCe0.5/Cu AgZrCe1-0.5/Cu	用于制造各种电器、电位器、电 刷、接点，可节约大量纯银

2. 变形复合材料 在电子工业中, 变形复合材料可作为贵金属的代用材料。用于电触点、电刷、接触件等元件, 可显著降低成本。变形复合材料的性能和用途分别列于表3·6-10和表3·6-11中。

### 3 应用

#### 3·1 复合材料的设计与选用

##### 1. 结构复合材料的设计与选用准则

(1) 强度准则

(2) 刚度准则

(3) 耐磨损、抗振、弹性稳定性准则

##### 2. 功能复合材料的设计与选用准则

(1) 电性能 (用于印制电路板、天线反射体、天线罩、波导与馈源、导体、电刷与电位器等)

(2) 磁性能 (对电磁波的透波性与吸波性)

(3) 化学稳定性 (老化引起性能变化、降低使用寿命)

(4) 必要的力学性能

#### 3·2 碳纤维增强复合材料的应用

碳纤维复合材料的特性与碳纤维的特性具有密切关系。碳纤维的主要特性与应用列于表3·6-12。

#### 3·3 复合金属导体的应用 (见表3·6-13)

#### 3·4 常用复合材料的应用

目前已生产的复合材料种类繁多, 但性能指标的数据受到多种因素的影响。因此, 表3·6-14所列举的具体数据仅供参考。

#### 3·5 民用复合材料

对于民用复合材料, 在性能指标得到满足的情况下, 应特别注重产品成本问题。无碱玻璃纤维和凯芙拉纤维的性能列于表3·6-15。

表3·6-12 碳纤维的主要特性与应用

物理特性	应用
1. 比强度、比模量高, 重量轻	航天航空、船舶、交通运输、运动器具
2. 耐磨损, 尺寸稳定	导弹, 宇航天线, 各种颤动器
3. 强度和韧性好, 良好的振动阻尼	防振抗振器件, 音响设备
4. 热传导率高	现代热管换热元件, 发动机零件
5. 生物惰性, X射线等射线穿透性好	假肢, 外科医疗设备, 军用通讯设备
6. 耐疲劳、抗断裂性好, 自润滑, 高阻尼	周期振动零件, 摩擦件, 减振件
7. 化学惰性, 耐腐蚀	化学工业仪表、电工元器件, 电子工业
8. 导电性	电刷, 触点, 电位器
9. 电磁波的透波性好	雷达天线外罩

表3·6-13 复合金属导体的品种、特性和用途

产品名称	包复金属	基体金属	特    性	应    用
铜包钢线与排	铜	镀锌钢丝	抗拉强度883~1471MPa 电导率30%~40%IACS, 耐蚀性好	高频通信线、输电线、大跨越或盐雾地带架空电线, 直流电机电刷、弹簧, 汇流排, 刀闸横条
铝包钢线	铜	铝	抗拉强度883~1275MPa 电导率29%~30%IACS 耐蚀性好	输电线、载波避雷线、通信线, 大跨越架空导线
弹簧钢包铜	弹簧钢	铜	高弹性、高导电、耐高温	导电弹簧
铝包铁	铝	铁	抗高温氧化性好	电子管阳极
镍包铜	镍	铜	电导率89%IACS 耐高温氧化性好	在400~600°C范围内用作高温导线
铍铜线	铍铜	铜	耐蚀性好, 可焊性好	绝缘电缆、仪表连线、编织线和软接线

(续)

产品名称	包复金属	基体金属	特    性	应    用
铁镍钴合金包铜	铁镍钴合金	铜	导热和导电性好，热膨胀系数与玻璃相近	用于与玻璃密封的导电导热场合
铜包铝线与带	铜	铝	抗拉强度约206MPa，导电率比铝高，节铜	电视电缆，电磁线，高频屏蔽配电线，电机换向片、导电带

表3-6-14 几种复合材料的性能和应用

材    料	特    性	应    用
碳纤维/环氧	密度1.5~1.6(g/cm <sup>3</sup> )，抗拉强度1300~1900MPa，比强度8.7~12.7(10 <sup>3</sup> cm)，电阻0.005(Ω·cm)	结构件，防电化学腐蚀器件，耐磨件，要求具有重量轻、导电性、力学性能等综合性能器件的材料
碳纤维/铜	密度约为6.1(g/cm <sup>3</sup> )，抗拉强度约900MPa，比强度约1.47(10 <sup>6</sup> cm)	导电并高强度件，结构件，强磁场下高强度器件，电刷
碳纤维/铝	密度约为2.2(g/cm <sup>3</sup> )，抗拉强度约600MPa，比强度约2.7(10 <sup>6</sup> cm)	人造卫星、航天飞机、抛物面天线罩及其天线支架
石墨/镁 (1) Mg-ZK60A (2) Mg(体积比为42%) Thornel-75	密度1.8(g/cm <sup>3</sup> )，抗拉强度340MPa，弹性模量45GPa，比强度1.9(10 <sup>6</sup> cm) 密度1.77(g/cm <sup>3</sup> )，抗拉强度450MPa，弹性模量184GPa	结构件，航空工业，电子工业 电工元器件，结构件，要求刚度较大的场合
石墨纤维/铝	密度7.5(g/cm <sup>3</sup> )	大型蓄电池极板，隔音，自润滑轴承，防辐射设备
硼纤维/环氧(N5505)	抗拉强度(0°)①710MPa 弹性模量(0°)117GPa	宇航飞行器座舱，大型高效运输飞机
硼纤维/铜	抗拉强度(0°)1378MPa 弹性模量(0°)227GPa	比铝合金7075-T6更加适用于制造航空航天设备，导电、耐磨件
碳化硅纤维/钛 Ti-6Al-4V(基体) 纤维体积含量(22%)	抗拉强度约897MPa 弹性模量约207GPa 比强度约2.36(10 <sup>6</sup> cm) 比刚度约5.4(10 <sup>6</sup> cm)	用于高温下要求蠕变性能好的场合，耐磨、耐高温，机械强度要求高的场合，如航天飞机机身桁架及电池壳体
碳/碳	耐热，气密性好，导电性好	抗激光件，防空间带电件，防环境污染件
碳化硅纤维/铝	抗拉强度约2500MPa	飞机支架、卫星天线骨架，旋转叶片
三氧化二铝/铝	导电且有高强度和高刚度	电池极板

① 括弧内的角度表示加载方向与纤维轴线的夹角，0°表示试验时加载方向与纤维轴线一致，即平行。

表3·6-15 民用复合材料的性能

类 别	性 能 名 称	参 考 数 据
无碱玻璃纤维	密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) 拉伸强度( $\text{MPa}$ ) 线膨胀系数( $1/\text{^\circ C}$ ) 软化温度( $^\circ \text{C}$ ) 介电常数 体积电阻( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	2.53~2.55 98~294 $4.8 \times 10^{-6}$ 850 6.11~6.44 $10^{11} \sim 10^{13}$
凯莫拉纤维	密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) 纤维直径( $\mu\text{m}$ ) 弹性模量( $\text{GPa}$ ) 抗拉强度( $\text{MPa}$ ) 线膨胀系数( $1/\text{^\circ C}$ )	1.4 11.9~12.1 68~130 $>2000$ $-2 \times 10^{-6}$

#### 4 测试

##### 4·1 以研制为主要目的的复合材料性能测试

通常需要对基体和增强剂分别进行性能测试。对基体材料的测试，可沿用已有的材料测试方法、规范和设备。对于增强剂的性能测试，目前还有许多困难。例如，纤维增强剂的性能测试，单纤维和晶体的直径仅为 $6 \sim 100 \mu\text{m}$ ，必须采用特制的设备及相应的精密方法。测试拉伸强度可使用线性电阻荷重计和差动变压器，观测和记录采用光学方法及高速摄像机。纤维端部的夹持方法目前以胶粘为主。纤维表面的凸凹性以及试样直径的随机性，要

求试验数据按统计规律和分布函数处理。

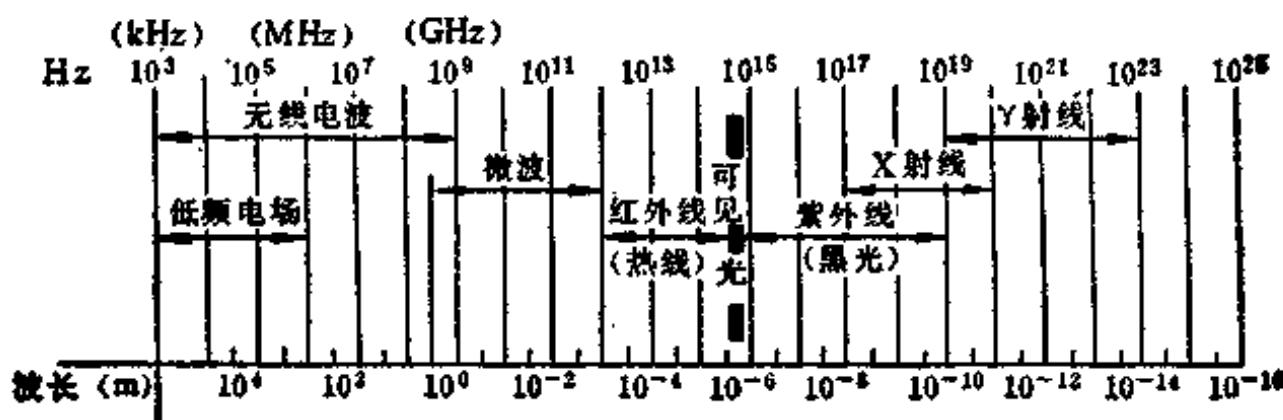
##### 4·2 以应用为目的的复合材料性能测试

1. 力学性能试验 试验内容包括：拉伸、压缩、弯曲、剪切强度；增强剂与基体界面的抗剪强度；硬度、蠕变、应力松弛、冲击，疲劳以及高、低温条件下的力学行为和动态粘弹性试验等。

2. 热性能试验 包括热膨胀系数、导热率、比热、耐燃性、热老化以及温度对力学的和电、磁、光学性能的影响等。

3. 电磁性能试验 绝缘电阻、介电常数、电阻率、放电损耗、电化学腐蚀以及关于静电、电磁波透波性和整体电阻抗试验等。

表3·6-16 电磁波种类与无损检验的关系



无损探伤名称	低频电场介电常数试验	微波探伤	热线探伤	目视检查	放射线检查
测定内容	介电容量介质损耗	电磁波强度(振幅)位相蠕动	表面温度变化	形状大小，明暗颜色	穿透像的形状大小，穿透率
检测缺陷和物理性能的项目	1. 密度 2. 弹性模数 3. 含水率	1. 厚度变化 2. 气孔剥离 3. 密度，固化度，水份	孔隙和剥离	1. 表面状态 2. 多孔性 3. 木材的级别	1. 粗砂等增强材料分布不均，厚度变化 2. 含有杂质 3. 密度(增强材料/树脂)

4. 老化性能试验 人工气候、氙灯、日光照射、盐水喷雾等条件下的几何尺寸稳定性、力学性能稳定性等。

5. 必要时需要进行吸湿性、透气性、透明和折射试验，以及压电、光电等物理的和化学的性能试验等。

#### 4·3 无损检验

无损检验的原理主要是物质的波动性。无损检验的方法可分为两大类：一是基于波的反射；二是基于波的穿透。具体方法有：射线探伤、热敏探伤、微波探伤以及超声波、光弹性和激光全息无损探伤方法。上述各种测试方法与电磁波波长有关，

见表3·6-16。

超声波检出界面剥离和各种裂纹的效果好。对于非金属基体复合材料，微波反射法比超声波法效果更好。测试中可得到电磁波的强度和相位，利用这种方法可判断环氧树脂的固化程度、老化等。激光全息无损探伤法可用于复合材料构件的在役试验。

与复合材料有关的材料试验方法，其部分国家标准为：GB3354—82，GB3355—82，GB3356—82，GB3357—82，GB1446—83，GB1447—83，GB1450·1—83，GB1462—88，GB1463—88，GB9979—88。

## 第7章 薄膜材料

薄膜是厚度仅几十埃至几十微米的一种特殊形态固体材料。现代技术已经能够制备各种不同成分的薄膜，如金属及合金薄膜，以及半导体、化合物、陶瓷、塑料薄膜等；也能够制备不同微观结构的薄膜，如单晶、双晶金属薄膜，同晶轴组织薄膜，不规则取向的细晶粒、非晶态、人造超晶格薄膜等。薄膜技术和薄膜材料，除大量用于电子器件和大规模集成电路之外，还用于制取压电、磁性薄膜以及满足各种特殊需要的功能薄膜。它们已经发展成为门类齐全的薄膜产业，并广泛应用于工业、科技等各个领域。

### 1 基本特点及分类

薄膜厚度极小，物理功能膜厚度 $<1\mu\text{m}$ ，甚至 $<100\text{\AA}$ 。这种厚度极薄，比表面积又大，微观

结构特殊的材料，在物理性能上与块体材料相比有显而易见的差异。例如，薄膜比块体材料熔点低，而且愈薄愈低（高表面能引起），对光线能选择性的透射和反射，其电阻为块体材料的1.3~2倍，电阻系数（TCR）通常为负（金属膜），膜厚增大电阻减小、TCR变为正，并与块体材料接近；密度较小，例如厚的Cr膜约为其块体的79%（因含有空穴、空洞及气体杂质等缺陷）。上述物理性能会随时间而变化，这就是所谓的时效。此外，某些薄膜还出现与相图不符的异常结构（如非晶态）和非理想化学计量比、平面磁化、单轴磁各向异性等。

固体薄膜材料性能各异、用途广泛、种类繁多，按照电学性能可将常用者分为导电薄膜、介质薄膜、半导体薄膜及其他薄膜（超导、磁性薄膜、硬质薄膜）等，如表3·7-1所示。

表3·7-1 各种薄膜材料

导电薄膜	金属及合金导电薄膜	低电阻导电薄膜	Al、Au、Cu等
	光学透明导电薄膜	高电阻导电薄膜	Ni-Cr、Ta、TaN等
介质薄膜	电绝缘薄膜	多晶Si、Au等（极薄）	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 等
	电介质薄膜	一些金属氧化物	PbO <sub>2</sub> -MnO <sub>2</sub> 等
半导体薄膜	元素半导体薄膜	IV族化合物	Si、Ge等
	化合物半导体薄膜	II-V族化合物	SiC等
		II-VI族化合物	GaAs、InAs等
		IV-VI族化合物	CdS、ZnS等
其他薄膜	氧化物半导体薄膜	VI-VII族化合物	PbS等
		ZnO等	
超导薄膜	超导薄膜		Nb <sub>3</sub> Sn、Nb <sub>3</sub> Ge等
	磁性薄膜		82Ni-18Fe、稀土柘榴石等
	硬质薄膜		TiN、TiC等

### 2 性能参数

#### 2·1 导电薄膜

低电阻薄膜有单一金属元素薄膜和由粘附层、导电层、焊接层组成的复合膜两种。它们具有良好的导电性、附着性、化学稳定性、可焊性。高电阻薄膜还应该具有电阻温度系数小、方阻范围宽、与

其他元件工艺相容性好等特性。一些金属和合金导电薄膜的性能如表3·7-2所示<sup>(42~44)</sup>。具有广泛实用性的透明导电薄膜SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO等，既导电，又透明。

#### 2·2 介质薄膜

介质是不具有导电性的绝缘体的总称。它一般应具有良好的绝缘性，其电阻率可达 $10^9\Omega\cdot\text{m}$ ，化

表3·7·2 一些金属和合金导电薄膜材料的性能

薄 膜 材 料	电阻率 ( $\times 10^{-8} \Omega \cdot m$ )	电阻温度系数 TCR ( $^{\circ}C^{-1}$ )	方阻 $R_s$ ( $\Omega/\square$ )
<b>低电阻导电薄膜</b>			
Al	13	$2.8 \times 10^{-3}$	$0.36 \sim 0.41$
Au	20~30	$(1 \sim 3) \times 10^{-3}$	$1.6 \sim 22.2$
Cu		$< 4 \times 10^{-3}$	
Ni		$4.3 \times 10^{-3}$	$11.6 \sim 28.5$
Cr	20~70	$(0 \sim 2) \times 10^{-3}$	$19.2 \sim 172.5$
Pt		$(1.5 \sim 2.5) \times 10^{-3}$	$8.1 \sim 8.7$
Pd		$(1 \sim 23) \times 10^{-4}$	$1.24 \sim 20.3$
Ti		$(1 \sim 7) \times 10^{-4}$	$12.3 \sim 67.1$
W		$-2 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-4}$	$64.9 \sim 4390$
Cr-Au	10~80		
NiCr-Au	5.7~14.7		
Ti-Pd-Au			$0.03 \sim 0.05$
Ti-Cu-Ni-Au			$0.02 \sim 0.03$
<b>高电阻薄膜</b>			
热解碳 C	$1 \sim 1.8 \times 10^3$	$-1.8 \times 10^{-4}$	
$\beta$ Ta	180~200	$\pm 1.5 \times 10^{-4}$	
TaAl(50% atm)	200~300	$-(1.05 \sim 1.35) \times 10^{-4}$	$25 \sim 1000$
TaN	$\sim 600$	$-150 \times 10^{-4}$	
Ta <sub>2</sub> N	$\sim 500$	$-100 \times 10^{-4}$	$50 \sim 100$
NiCr(20%)		$\pm 1 \times 10^{-4}$	300
Ni <sub>80</sub> Cr <sub>20</sub> Al <sub>0.7</sub> Y <sub>0.3</sub>	253	$1.0 \times 10^{-5}$	
FeCrAl		$\pm 3 \times 10^{-4}$	$50 \sim 300$
CrSi(3/7)	5800	$\pm 2 \times 10^{-4}$	$1000 \sim 400$

表3·7·3 一些介质膜的性能

薄 膜 材 料	介电常数 $\epsilon$	电阻率 $\rho$ ( $\times 10^{-2} \Omega \cdot m$ )	击穿场强 (V/m)	电容器比电容量 ( $pF/m^2$ )	介电常数温度系数 ( $10^{-3}/^{\circ}C$ )
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (无定形)	$6.5 \sim 7.0$	$10^{14} \sim 10^{15}$	$\sim 1 \times 10^9$		$45 \pm 20$
Si <sub>x</sub> N <sub>y</sub> H <sub>z</sub> (无定形)	6~9	$10^{13}$	$6 \times 10^8$		
SiO <sub>2</sub> (无定形)	$3.71 \sim 4.71$	$10^{14} \sim 10^{15}$	$5 \times 10^8$		$< 6$
SiO	5		$1 \times 10^8$	$4 \times 10^7$	$950 \sim 160$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$7.65 \sim 8.84$	$> 10^{14}$	$4 \times 10^8$	$6 \times 10^{10}$	$380 \pm 100$
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	22~25	$10^{14} \sim 10^{15}$	$(0.68 \sim 4.12) \times 10^8$	$(0.8 \sim 1) \times 10^7$	$250 \sim 300$
TiO <sub>2</sub>	55	$\sim 10^{15}$	$5 \times 10^8$	$3 \times 10^9$	$210 \sim 440$
BaTiO <sub>3</sub> (无定形)	16		$1.8 \times 10^8$		
PbO <sub>2</sub> -MnO <sub>2</sub> (TLM/M)				$5 \times 10^8$	200
聚甲苯(樟)二甲基	2.65		$(3 \sim 4) \times 10^8$	$(0.25 \sim 2.5) \times 10^7$	-200
AlN	$\epsilon_{\perp} 8.0 \quad \epsilon_{\parallel} 9.5$	$10^{16}$			
ZnO	$\epsilon_{\perp} 8.55 \quad \epsilon_{\parallel} 10.20$	$2.4 \times 10^8$ (C面)			

表3-7-4 半导体薄膜的性能

薄膜材料	性 能
Si	禁带宽度 $E_g = 1.11\text{eV}$ , 电子迁移率 $\mu_n = 1.6 \times 10^{-1}\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , 电阻率 $\rho = 1.5 \times 10^{-2}\Omega\cdot\text{m}$ , 楞耳常数 $R_H = 2.25 \times 10^{-1}\text{m}^3/\text{C}\cdot\text{V}$
Ge	$E_g = 0.684\text{eV}$ , $\mu_n = 3.8 \times 10^{-1}\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , $\rho = 0.3 \times 10^{-2}\Omega\cdot\text{m}$ , $R_H = 1.2 \times 10^{-1}\text{m}^3/\text{C}$
SiC	$\alpha$ -SiC:H 折射率为 $3 \sim 4$ , 电导为 $10^5\text{S}/\text{m}$ , 光隙 $E_{opt} = 2.3\text{eV}$ , $\rho = 20\Omega\cdot\text{m}$
GaAs	$E_g = 1.43\text{eV}$ , $\mu_n = 9 \times 10^{-1}\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , $\rho = 0.2 \times 10^{-2}\Omega\cdot\text{m}$ , $R_H = 1.7 \times 10^{-1}\text{m}^3/\text{C}$
InSb	$E_g = 0.17\text{eV}$ , $\mu_n = 6\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , $\rho = 0.6 \times 10^{-4}\Omega\cdot\text{m}$ , $R_H = 0.35 \times 10^{-1}\text{m}^3/\text{C}$
InAs	$E_g = 0.36\text{eV}$ , $\mu_n = 2.5\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , $\rho = 0.35 \times 10^{-4}\Omega\cdot\text{m}$ , $R_H = 0.1 \times 10^{-1}\text{m}^3/\text{C}$
GaP	$E_g = 2.26\text{eV}$ , $\mu_n = 1.1 \times 10^{-2}\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , 发射波长 = $0.55 \times 10^{-6}\text{m}$
InP	$E_g = 1.35\text{eV}$ , $\mu_n = 6 \times 10^{-1}\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , 发射波长 = $0.92 \times 10^{-6}\text{m}$
AlN	$E_g = 6.2\text{eV}$ , $\rho = 10^8\Omega\cdot\text{m}$ , 对紫外光透明
CdS	$\mu_n = 3 \times 10^{-2}\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , 时间常数为 $5.3 \times 10^{-4}\text{s}$ , 峰值响应为 $3.5 \times 10^{13}\text{mHz}^{1/2}/\text{W}$ , 用于可见光 ( $0.3 \sim 0.76 \times 10^{-6}\text{m}$ )
CdSe	$\mu_n = 5 \times 10^{-2}\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , $E_g = 1.67\text{eV}$ , 时间常数: $1.2 \times 10^{-4}\text{s}$ , 峰值响应为 $2.1 \times 10^9\text{mHz}^{1/2}/\text{W}$
ZnS	平均折射率为 2.15, 使用光谱范围 $0.4 \sim 15 \times 10^{-6}\text{m}$ , $\tan \delta = 0.1(100\text{Hz})$
ZnSe	$E_g = 2.7\text{eV}$
ZnTe	$E_g = 2.26\text{eV}$ , $\mu_n$ 为 $1 \times 10^{-2}\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , 介电常数 $\epsilon = 9.67$
PbS	时间常数为 $0.5 \sim 5 \times 10^{-4}\text{s}$ , 对红外光 ( $0.76 \sim 1000 \times 10^{-6}\text{m}$ ) 敏感
ZnO	$E_g = 3.1\text{eV}$ , $\rho = 10^8\Omega\cdot\text{m}$ , $\epsilon_{\perp} = 8.55$ , $\epsilon_{//} = 10.20$ , 透过波长 ( $0.4 \sim 2.5 \times 10^{-6}\text{m}$ )

① 楞尔常数  $R_H$  单位中的 C 为库仑。

学隔离性好, 对温度、压力等变化有较好的稳定性。按电子能带理论, 其禁带宽度 (能隙  $E_g$ ) 一般都大于  $5\text{eV}$ , 如 AlN,  $6.2\text{eV}$ ; C-BN,  $8.0\text{eV}$ ;  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>,  $9.2\text{eV}$  等。能产生有限电场, 并且发生介电感应现象的电介质, 还应具有介质损耗小、电容温度系数小的特性。介电性强的电介质 (铁电体) 又具有压电性, 有的铁电体还具有热电性。一些介质薄膜的性能如表3-7-3所示。<sup>[42,43,45]</sup>

### 2.3 半导体薄膜

在常温下半导体电阻率 (或电导率) 介于导体和绝缘体之间。比如 Si 和 Ge, 其禁带宽度 ( $E_g$ ) 分别为  $1.06\text{eV}$  和  $0.67\text{eV}$ , 而绝缘体如金刚石为  $5.30\text{eV}$ , 导体如铜为  $0.08\text{eV}$ 。半导体对温度敏感, 电导率随温度升高而上升。用平面工艺可以制得单层或多层的不同厚度、不同成分的半导体薄膜。其

结构可能是多晶态、非晶态或单晶态。它们虽然继承了半导体材料的上述性能, 但又与块体材料有较大差异。尤其多层半导体薄膜间存在着的半导体-半导体、金属-半导体、绝缘体-半导体的不同类型界面, 又对其特性产生明显影响。某些半导体薄膜的性能如表3-7-4所示。<sup>[42,43,45]</sup>

### 2.4 其他薄膜

#### 2.4.1 超导薄膜

超导材料在临界温度 ( $T_c$ ) 以下, 呈现电阻和内部磁导率为零 (完全抗磁体) 的特性。元素周期表中 24 个元素和立方结构的 Nb<sub>3</sub>x、V<sub>3</sub>x (x 为 Ga、Al、Si、Ge、Sn) 化合物、多相化合物或合金具有这种超导特性。由于超导电流仅在相当于磁场贯穿深度 ( $300 \sim 4000\text{\AA}$ ) 的表层流动, 则厚度为其 2 ~ 3 倍以上大表面积薄膜超导体最为适用。以真

表3·7·5 一些超导材料物理性质

状态	超导材料	晶系	结 构	临界温度 $T_c$ (K)	临界磁场强 度 $H_{C2}$ (T) (4.2K)	能隙宽度 $\Delta(0)$ (meV)	相干长度 $\xi(0)$ (nm)	磁场贯穿深度 $\lambda(0)$ (nm)
元 素	Nb	立方	$A_2$ (bcc)	9.25	0.4	1.5	39	31.5
	V	立方	$A_2$ (bcc)	5.4	0.8	0.72	44	37.5
	Pb	立方	$A_1$ (fcc)	7.2	0.08	1.34	~100	40
	Te	六方	$A_3$ (hcp)	8.22				
低 温 蒸 镀	B <sub>6</sub> (~10K)		非晶态	10.6	0.9			
	P(4.2K)	立方	$A_1$ (fcc)	9.4	2			
	Bi(4.2K)	立方	$A_1$ (fcc)	12.6	4			
合 金	Nb(40%~60%)Ti	立方	$A_2$ (bcc)	9.8	12.5	1.5	~4	300
	M <sub>0.57</sub> Re <sub>0.43</sub>	立方	$A_2$ (bcc)	11.6	2.8			
	PbIn	立方	$A_1$ (fcc)	6.8	0.4	1.2	~30	150
非 晶 体	Mo <sub>50</sub> P <sub>10</sub> B <sub>10</sub>		非晶态	9.0	11			
	Mo <sub>0.3</sub> Re <sub>0.7</sub>		非晶态	8.6		1.3	~4	(400)
	Mo <sub>0.8</sub> N <sub>0.2</sub>		非晶态	8.3		1.3	~4	(400)
化 合 物	Nb <sub>3</sub> Ge	立方	$A_{15}$	23.9	37	3.9	~3	130
	Nb <sub>3</sub> Ga	立方	$A_{15}$	20.3	34			
	Nb <sub>3</sub> Al	立方	$A_{15}$	18.9	32.5	3.5	~3	(150)
	Nb <sub>3</sub> Sn	立方	$A_{15}$	18.5	28	3.4	~3	170
	V <sub>3</sub> Si	立方	$A_{15}$	16.9	25	2.5	~3	(150)
	V <sub>3</sub> Ga	立方	$A_{15}$	16.8	27			
三 元	PbMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	菱方	多相结构	15.2	50			
	BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub>	斜方	钙钛矿	13.2				
	ErRh <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	正交	CeCo <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	8.6				
	Li <sub>1+x</sub> Ti <sub>2-x</sub> O <sub>4</sub>		H <sub>12</sub>	13.7				

表3·7·6 Ni-Fe合金薄膜的性能

组 成	膜 厚 (nm)	$\rho_0$ ( $\times 10^{-8} \Omega \cdot m$ )	$\Delta\rho$ ( $\times 10^{-8} \Omega \cdot m$ )	$\Delta\rho/\rho_0(\%)$
82Ni-18Fe 玻璃基片	251.5	19.7	0.68	3.43
	108.0	17.9	0.58	3.23
	60.0	21.6	0.63	2.97
	39.5	23.5	0.65	2.75
	26.0	28.2	0.65	2.56
	14.0	34.7	0.73	2.10
	9.0	39.4	0.61	1.56

空溅射技术易于得到某些非平衡相(Nb<sub>3</sub>Ge、NbN)。高临界温度超导材料薄膜，而且易于制造加工。某些超导薄膜物理特性如表3·7·5所示<sup>[46]</sup>。

## 2·4·2 磁性薄膜

真空蒸镀和溅射技术能够制备各种强磁性合金膜，如82Ni-18Fe等薄膜。令退火态电阻率为 $\rho_0$ ，

表3·7-7 碳泡柘榴石成分与性能

性 能	$3 \times 10^{-6} \text{m}$ 碳泡 $\text{Y}_{1.2}\text{Lu}_{0.5}\text{Sm}_{0.4}$ $\text{Ca}_{0.9}\text{Ge}_{0.6}\text{Fe}_{4.1}\text{O}_{12}$	$1.7 \times 10^{-6} \text{m}$ 碳泡 $\text{Y}_{1.0}\text{Lu}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}$ $\text{Ca}_{0.8}\text{Ge}_{0.8}\text{Fe}_{4.2}\text{O}_{12}$	$1.1 \times 10^{-6} \text{m}$ 碳泡 $\text{La}_{0.2}\text{Lu}_{1.0}\text{Sm}_{0.8}$ $\text{Ca}_{0.8}\text{Ge}_{0.6}\text{Fe}_{4.4}\text{O}_{12}$
晶格常数( nm)	1.2383	1.2383	1.2383
饱和磁通密度(G)	330	510	784
磁畴各向异性常数 $K_a(\text{J/m}^3)$	$2.3 \times 10^3$	$3.6 \times 10^3$	$7.06 \times 10^3$
交换强度常数 $A(\text{J/m})$	$2.5 \times 10^{-12}$	$2.7 \times 10^{-12}$	约 $2.9 \times 10^{-12}$
特性长度(m)	$0.35 \times 10^{-2}$	$0.19 \times 10^{-2}$	$0.12 \times 10^{-2}$
单轴磁畴各向异性磁场 $H_k(\text{Oe})$	1750	1770	2250
畴壁迁移率 $\mu_w(\text{m/s} \cdot \text{Oe})$	>2.6	约3.0	约3.0
磁致伸缩常数 $\lambda_g$	$-1.9 \times 10^{-6}$	$-2.2 \times 10^{-6}$	$-2.65 \times 10^{-6}$

表3·7-8 一些硬质材料的特性

材料代号	密 度 ( $\times 10^3 \text{kg/m}^3$ )	熔点 ( $^\circ\text{C}$ )	硬度 (HV)	弹性模量 ( $\times 10^{-3} \text{N/m}^2$ )	比 电 阻 ( $\times 10^{-8} \Omega \cdot \text{mm}$ )	热膨胀系数 ( $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ )
<b>金属键材料</b>						
TiB	4.50	3225	3000	560	7	7.8
TiC	4.93	3067	2800	470	52	8.0~8.6
TiN	5.40	2950	2100	590	25	9.4
ZrB <sub>2</sub>	6.11	3245	2300	540	6	5.9
ZrC	6.63	3445	2660	400	42	7.0~7.4
ZrN	7.32	2982	1600	510	21	7.2
VC	5.41	2648	2900	430	59	7.3
VN	6.11	2177	1560	460	85	9.2
NbB <sub>2</sub>	6.98	3036	2600	630	12	8.0
NbC	7.78	3613	1800	680	19	7.2
TaB <sub>2</sub>	12.58	3037	2100	680	14	8.2
TaC	14.48	3985	1550	560	15	7.1
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	6.68	1810	2150	400	75	11.7
WC	15.72	2776	2350	720	17	3.8~3.9
<b>共价键材料</b>						
B <sub>4</sub> C	2.52	2450	3000~4000	441	$0.5 \times 10^6$	4.5(5.6)
立方BN	3.48	2730	~5000	660	$10^{18}$	—
C(金刚石)	3.52	3800	~8000	910	$10^{20}$	1.0
B	2.34	2100	2700	490	$10^{12}$	8.3
AlB <sub>12</sub>	2.58	2150(Z)	2600	430	$2 \times 10^{12}$	—
SiC	3.22	2780(Z)	2600	480	$10^5$	6.3
Si <sub>3</sub> Ge	2.43	1900	2300	330	$10^7$	5.4
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3.19	1900	1720	210	$10^{18}$	2.5
AlN	3.26	2250(Z)	1230	350	$10^{15}$	5.7
<b>离子键材料</b>						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.98	2047	2100	400	$10^{20}$	8.4
Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	3.68	1894	—	13	$10^{18}$	0.8
TiO <sub>2</sub>	4.25	1867	1100	205	—	9.0
ZrO <sub>2</sub>	5.76	2677	1200	190	$10^{18}$	11(7.6)
HfO <sub>2</sub>	10.2	2900	780	—	—	6.5
ThO <sub>2</sub>	10.0	3300	950	240	$10^{18}$	9.3
BaO	3.03	2550	1500	390	$10^{23}$	9.0
MgO	3.77	2827	750	320	$10^{12}$	13.0

磁阻效应(即灵敏度)为 $\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}/\rho_0$ , (其中 $\rho_{\parallel}$ 、 $\rho_{\perp}$ 分别为电流平行、垂直于磁化方向的电阻率), 其性能如表3·7·6所示。用外延法制造的厚度与磁泡直径相当的某些磁泡薄膜的成分与性能如表3·7·7所示。

#### 2·4·3 硬质薄膜

刀具、模具用的硬质膜材料, 应具有高的硬度, 足够的断裂韧性, 高的化学稳定性、耐蚀性和膜/基结合强度, 有时还应有一定色泽即良好的装饰性。硬质膜材料按化学键可分为三类, 其性能如表3·7·8示。类金刚石薄膜还具有高绝缘、高导热、耐热性, 也是较理想的超硬耐磨薄膜材料。

### 3 应用

#### 3·1 导电薄膜

一般导电薄膜材料是金属和合金。低电阻的导电薄膜具有良好的导电性, 特别适于做电极或布

线, 如电容电极、电阻端头、金属化膜、互连线、微带线等。高电阻的导电薄膜, 还应具有温度系数小、稳定性高的特性, 适用于薄膜集成电路的精密电阻或作电阻器。部分导电薄膜的用途如表3·7·9所示。特殊导电薄膜中广泛实用的透明薄膜有 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 等, 可用作光电元件透明导电膜, 场致发光元件电极, 也可做电阻、电容器等。

#### 3·2 介电薄膜

利用介质薄膜材料的绝缘性能(电阻率 $\rho > 10^8 \Omega \cdot \text{m}$ ), 作为电子器件的保护膜, 集成电路层间的绝缘和器件间的电隔离, III-V族化合物半导体结构的扩散掩膜等。其中,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 在电子工业中应用最为广泛。利用介质膜材料的介电性可以制备电容, 如在 $\text{Al}$ 膜上生成 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}$ 膜上生成 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , 再吸附上 $\text{MnO}_2$ 作为固体电介质等, 如表3·7·10所示。磷硅酸盐玻璃(PSG)、硼硅酸盐玻璃

表3·7·9 一些导电薄膜的用途

膜 材 料	用 途
$\text{Al}$	半导体器件金属化层, 非导体表面膜, 各种电极或布线等
$\text{Cu}$	薄膜集成电路, 印刷线路板, 各种电极或布线等
$\text{Au}$	透明导电膜, 装饰膜, 光学滤色片, 轴承, 各种电极或布线等
$\text{Ag}$	轴承, 各种电极或布线
$\text{Cr}$	栅电极, 塑料、陶瓷金属化, 电极及布线等
$\text{Mo}$	栅电极等
$\text{W}$	热离子转换器件电极, $\text{Si}$ 肖特基势垒二极管, 电器触点等
$\text{Cr-Au}$	集成电路金属化膜, 电容电极, 电阻端头, 互连线, 微带线等
$\text{Cr-Cu}$	同上
$\text{Ni-Cr-Au}$	同上
$\text{Ti-Pd-Au}$	用于 $\text{Ta}$ 电路和其他元件
热解碳( $\text{C}$ )	电阻等
$\alpha\text{Ta} + \beta\text{Ta}$	电阻、电容、滤波电路等
$\text{Ta-Al}(50\% \text{ atm})$	薄膜集成电路精密电阻, RC网络等
$\text{Ta}_2\text{N} + \text{TaN}$	电阻、电容, 滤波电路等
$\text{Ni-Cr}(20\%)$	小型中值电阻, 电位器, 电阻网络等
$\text{Ni}_{80}\text{Cr}_{20}\text{Al}_{0.7}\text{Y}_{0.7}$	高稳定性电阻等
$\text{CoCr} + \text{FeCrAl}$	中高阻电阻等
$\text{CrSi}(3/7)$	微调电位器、薄膜电路元件等

(BSG)、砷硅酸盐玻璃(AsSG)、铝硅酸盐玻璃(A1SG)等还可用作硅器件的钝化涂层、固态-固态扩散膜等。

### 3.3 半导体薄膜

用现代技术可以制成半导体单晶、多晶、非晶(无定形态)薄膜。Ⅳ族Si、Ge、Ⅲ-V族化合物

GaAs在电子工业应用中占主导地位。用它们可做半导体器件、光电元件、太阳能电池、微波器件、电子发射体、半导体激光器等。有的还可用作霍耳元件及光敏、压敏、气敏、湿敏元件。Ⅲ-V族半导体薄膜是重要的光电子学器件材料，但应用不如Ⅲ-V族多。众所周知的应用是场致发光器件、显

表3.7-10 一些介质膜的用途

薄膜材料	用途
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	集成电路化学隔离层、绝缘性保护膜、防反射涂层等
SiO <sub>2</sub>	除Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 的用途外，还可做共沉积掺杂氧化物基体、光波导等
Si <sub>x</sub> O <sub>y</sub> N <sub>z</sub>	兼有Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 、SiO <sub>2</sub> 某些电学、化学、物理学性质的优点及用途
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	阳极氧化阻挡层、钝化膜、保护层、装饰膜、电容器等
TiO <sub>2</sub>	镜片耐磨涂层等
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	电容、压电元件、热敏电阻等
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	同上
Os-MnO <sub>2</sub>	同上
AlN	半导体器件、表面波元件、滤波器、延迟电路等
BN	同上
ZnO、LiTaO <sub>3</sub>	高频压电元件、探测器、传感器、表面波元件、电磁波检波器等

表3.7-11 半导体薄膜的用途

薄膜材料	用途
Si	功率器件，集成电路外延层，太阳能电池，热敏、气敏元件等
Ge	同上
SiC	电致发光器件等
GaAs	半导体元件、光电子器件、霍耳元件、太阳能电池、微波器件等
GaP	发光元件、光敏器件等
AlN	磁敏器件(电阻)等
InP	微电转换器件等
InSb	微电转换器件、霍耳元件等
InAs	磁敏电阻、半导体激光器、太阳能电池、混频二极管等
GaAlAs	太阳能电池、半导体激光器、发光二极管
CdS	重要光电子器件材料，激光器、光敏元件、场致发光显示器件等
CdSe	同上，及压电换能器等
CdTe	同上，及超声放大器等
ZnS	同上，及场致发光器件等
ZnSe	固体发光元件、红外元件、压电元件等
ZnTe	同上
Hg <sub>1-x</sub> Cd <sub>x</sub> Te	红外探测器等
PbS	红外探测器等
ZnO	压敏、气敏、湿敏元件、表面波元件等，窗口增透膜等

示器件及光生伏打器件等。一些常见半导体薄膜材料的应用如表3·7-11所示。

#### 3·4 其他薄膜

超导薄膜材料获得应用的主要是一些超导化合物，如二元化合物  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ 、 $\text{V}_3\text{Si}$  和超导氮化物  $\text{NbN}$ 、 $\text{Nb}_3\text{N}_5$ 。其他还有元素 Nb、Te、Be、Bi 等，三元化合物  $\text{PbMo}_6\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  等。超导薄膜材料可用作超导电缆、约瑟夫森电极、元件布线及磁场屏蔽等。

磁性薄膜材料：磁性合金  $82\text{Ni}-18\text{Fe}$  膜，在  $\text{MgO}$  衬底上的单晶  $\text{Ni}$  铁氧体膜，在非磁性柘榴石衬底上的稀土柘榴石单晶外延膜等多用，如磁带、计算机磁泡记忆元件 ( $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Tb}_{3-x}\text{Er}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ) 等。

硬质薄膜材料以  $\text{TiN}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{TiCN}$  为主，普遍用于刀具、模具、机件、轴承的耐磨、耐温涂层或作为新型功能材料、装饰涂层等。

### 4 制备技术

固体薄膜是以组成材料的原子、分子在基片(衬底)上结合、凝聚的方法生长出来的。目前有实用价值的薄膜制备技术主要有：化学气相沉积、等离子体增强化学气相沉积、真空蒸镀、真空溅射、离子镀、各种外延生长技术(气相、液相、分子束外延)等，见表3·7-12<sup>[46,48]</sup>。

#### 4·1 化学气相沉积(CVD)

这是一种以含构成薄膜元素的气态(低压或常压)物质，在基片表面进行化学反应形成薄膜的方法。通常使用的CVD沉积装置原理如图3·7-1所示，其他装置的形式如表3·7-13所示<sup>[46]</sup>。在CVD装置中可能发生的各种化学反应，利用这些反应制备薄膜的工艺条件如表3·7-14、表3·7-15所示<sup>[46,47]</sup>。

有机金属化合物气相沉积(MOCVD)，是以Ⅲ族金属( $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 等)的甲基、乙基化合物和Ⅴ、Ⅵ族元素氢化物或有机化合物为原料，经气相生长制成薄膜的技术。它具有适于大批量生产，设备简单，沉积温度较低，无可逆化学反应，可用于外延生长单晶膜和实现超薄层生长等特点，其装置原理如图3·7-2所示。等离子体化学气相沉积(PECVD)，是借助于低气压直流或射频放电等离子体，活化反应气氛、降低反应温度，加速沉积过程的气相沉积技术。图3·7-3是沉积BN、带加热的PCVD装置(射频—CVD)的结构原理。

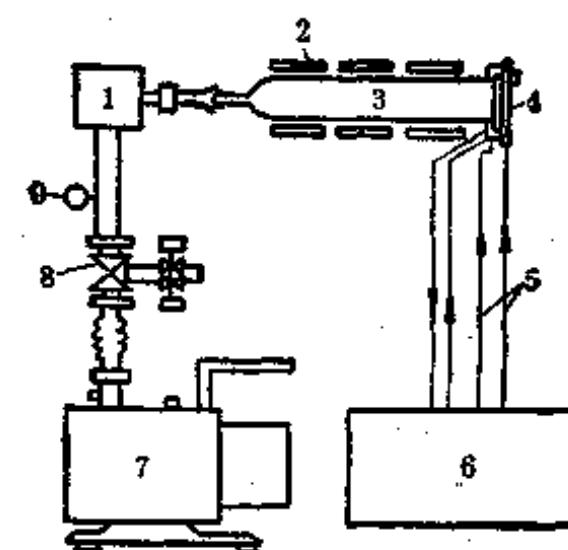


图3·7-1 低压热壁型CVD装置原理

1—冷阱 2—扩散炉 3—反应室 4—装料门  
5—反应气体管 6—气体控制系统 7—真空泵  
8—真空调 9—压力计

#### 4·2 真空蒸镀(VE)

在真空中，以电阻加热或电子束轰击或高频感应等加热方式，将薄膜材料蒸发并沉积在基片上的方法，称为真空蒸镀。其所用设备是由真空室、排气系统、蒸发源及电气部分组成的。它的主体结构如图3·7-4所示。各种类型的蒸发源如图3·7-5、图3·7-6所示。难熔金属(W、Mo、Ta)电阻加热蒸发源具有结构简单，使用方便的特点；电子束加热蒸发源则避免了前者电阻材料与薄膜材料的反应和杂质混入膜层等问题。

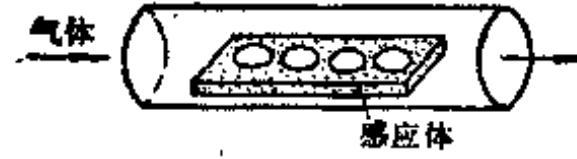
普通真空蒸镀适于制备单质或元素分馏效应小的合金、分子状态热稳定的化合物薄膜。对于元素蒸发速率相差甚大的合金或化合物膜，可顺次交替蒸镀成多层膜，再经热扩散处理制得。此外，还有反应蒸镀法，即以含化合物组元之一的活性气氛与另一组元蒸发原子在基片上反应沉积薄膜的方法，工艺条件如表3·7-16所示。三温度法，即是将合金或化合物的两种组元，在各自(不同温度)蒸发源中蒸发并沉积在一定温度的基片上，设备原理如图3·7-7a所示。分子束蒸镀法，这是三温度法的改进，即在  $10^{-7} \sim 10^{-8}$  Pa 的压力下，气态的镀料粒子形成运动方向几乎相同的直线分子流(束)，沉积在基片上。用分子束外延(MBE)更便于控制薄膜厚度，制备混入杂质少大面积均匀的单晶膜。其设备原理如图3·7-7b所示。闪蒸法，是将合金或化合物粉末、微粒，一点点注入高温蒸发源并瞬间蒸发、沉积在基片上形成薄膜的方法，其装置如图3·7-7c所示。

表3·7-12 各种薄膜及形成方法

薄 膜	构 造	形 成 方 法	基 片	形 成 条 件			用 途
				基片温度(°C)	成膜速率(μm/h)	其 他	
CdS	多晶	VE	石英	~200	~2		压电换能器、超声波放大
ZnS	单晶	RF-SP	NaCl(100)	20	18~54	ZnS靶Ar <sub>2</sub> 溅射	电致发光、光波导
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	非晶态	RF-MSP	Si	160~300	0.9~2.1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 靶， Ar/O <sub>2</sub> =1	MOS表面钝化
SiO <sub>2</sub>	非晶态	CVD	石英	900~1100	6~150	SiCl <sub>4</sub> +O <sub>2</sub> (气体)	MOS表面钝化、光波导
TiO <sub>2</sub>	一	DC-MSP	玻璃	室温~200	1.4	Ti靶Ar/O <sub>2</sub> = 85/15	光学镜
ZnO	单晶	RF-MSP	蓝宝石R面	400	0.11~0.25	ZnO靶Ar/O <sub>2</sub> =1	压电换能器、表面波器件
Bi <sub>12</sub> Ti <sub>20</sub> O <sub>29</sub>	单晶	RF-SP	BGO	425	0.5		压电换能器、记忆元件
RZT	多晶	EB	石英、不锈钢	溅射~350 退火~700			光变频、记忆元件
AlN	多晶	DC-MSP	玻璃	320	1.3	Al靶，Al/N <sub>2</sub> 溅射	旁路电容器、压电换能器、表面波器件
AlN	单晶	CVD	蓝宝石R面	1200	3	(CH <sub>3</sub> )Al+ NH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub>	压电换能器、表面波器件
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		PCVD	Si	250	3(200W)	N <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub> +SiH <sub>4</sub>	MOS IC用钝化膜
TiN	多晶	DC-MSP	玻璃	150	0.6~0.8	Ti靶Ar/N <sub>2</sub> =7/ 3	精密电阻膜
SiC	单晶	IP	Si(111)	1000	0.9~1.8	Si, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 反应IP	高温热敏电阻等
GaAs	单晶	MBE	GaAs	600		Ga1090°C, As320°C	
InAs	单晶	MBE	GaAs	450~600	0.36~1		半导体激光器、太阳电池
Nb <sub>3</sub> Sn		DC-MSP	蓝宝石	650~800	60	Nb <sub>3</sub> Sn靶Ar溅射	超导膜，约瑟夫森器件
GaAs	单晶	MOCVD	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	650~750			
GaAs	单晶	MBE	GaAs(100)	427~650	0.1~0.2		
Si	单晶	MBE	Si(100)	400~1200	0.6~1		
GaAs	单晶	VPE		750	6		
NbN	单晶	DC-SP	MgO(100)	400~600		Nb靶Ar+N <sub>2</sub> 溅射	超导膜、约瑟夫森器件
GaAs	单晶	LPE		850	60		

注：CVD为化学气相沉积；PCVD为等离子体化学气相沉积；VE为真空蒸镀；RF-SP为射频溅射；RF-MSP为射频磁控溅射；DC-MSP为直流磁控溅射；DC-SP为直流二极溅射；IP为离子镀；EB为电子束；LPE为液相外延；VPE为气相外延；MBE为分子束外延。

表3·7-13 不同的CVD装置结构形式

型式	加热方法	温度范围(°C)	结 构 原 理 图
水平式	热板式	~500	
	感应加热		
垂直式	热板式	~500	
	感应加热	~1200	

(续)

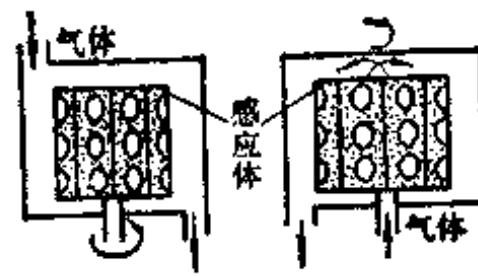
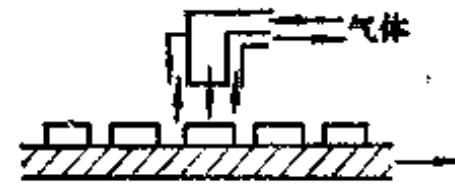
型式	加热方法	温度范围(℃)	结 构 原 理 图
圆筒型	红外加热 感应加热	≈1200	
连通型	热板式 红外加热	≈500	
管状炉型	电阻加热	≈1000	

表3-7-14 CVD反应方式

反 应	材 料	反 应 举 例	生 成 物	CVD应用
热分解	金属氢化物	$\text{SiH}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{Si} + 2\text{H}_2$	Si	多晶硅膜，半导体外延膜
	金属碳化物	$\text{W}(\text{CO})_6 \xrightarrow{\Delta} \text{W} + 6\text{CO}$	W	W、Mo金属膜
	有机金属化合物	$2\text{Al}(\text{OR})_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{R}'$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	氧化物膜
	金属卤化物	$\text{SiI}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{Si} + 2\text{I}_2$	Si	
氢还原	金属卤化物	$\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{Si} + 4\text{HCl}$	Si	半导体技术硅外延膜
		$\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{Si} + 3\text{HCl}$	Si	W、Mo金属膜，Si、Ge膜
		$\text{MoCl}_5 + 5/2\text{H}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{Mo} + 5\text{HCl}$	Mo	
金属还原	金属卤化物单质	$\text{BeCl}_2 + \text{Zn} \xrightarrow{\Delta} \text{Be} + \text{ZnCl}_2$	Be	用其他金属置换卤素化合物，作金属和硅精制
	金属	$\text{SiCl}_4 + 2\text{Zn} \xrightarrow{\Delta} \text{Si} + 2\text{ZnCl}_2$	Si	
基片材料还原	金属卤化物，硅基片	$\text{WF}_6 + 3/2\text{Si} \xrightarrow{\Delta} \text{W} + 3/2\text{SiF}_4$	W	制金属膜
化学搬运反应	硅化物等	$2\text{SiI}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{Si} + \text{SiI}_4$	Si	制Si或Ⅲ-V族化合物膜

(续)

反 应	材 料	反 应 举 例	生成物	CVD应用
氧化	金属氢化物	$\text{SiH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$ $(\text{PH}_3 + 5/4\text{O}_2 \rightarrow 1/2\text{P}_2\text{O}_5 + 3/2\text{H}_2)$	$\text{SiO}_2$ $(\text{P}_2\text{O}_5)$	基片上制取各种 金属氧化物膜
	金属卤化物	$\triangle$ $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{Cl}_2$	$\text{SiO}_2$	
	金属氯氧化合物	$\text{POCl}_3 + 3/4\text{O}_2 \rightarrow 1/2\text{P}_2\text{O}_5 + 3/2\text{Cl}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	
	有机金属化合物	$\text{AlR}_3 + 3/4\text{O}_2 \rightarrow 1/2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{R}'$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	
加水分解	金属卤化物	$\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$ $2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$	$\text{SiO}_2$ $\text{Al}_2\text{O}_3$	基片上制取氧化 物膜
与氮反应	金属卤化物	$\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + 4/3\text{NH}_3 \rightarrow 1/3\text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{HCl}$ $-\text{SiH}_4 + 4/3\text{NH}_3 \rightarrow 1/3\text{Si}_3\text{N}_4 + 4\text{H}_2$	$\text{Si}_3\text{N}_4$	制取氮化物绝缘 膜
	金属氢化物		$\text{Si}_3\text{N}_4$	
等离子体激发反 应	硅氢化合物	$\text{SiH}_4 + 4/3\text{N}^* \rightarrow 1/3\text{Si}_3\text{N}_4$ $\text{SiH}_4 + 2\text{O}^* \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$	$\text{Si}_3\text{N}_4$ $\text{SiO}_2$	制取绝缘膜
	硅氯化合物	$\text{SiH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$ $\text{SiH}_4 + 4/3\text{NH}_3 \rightarrow 1/3\text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{H}_2$	$\text{SiO}_2$ $\text{Si}_3\text{N}_4$	
激光激发反应	有机金属化合物	$\text{W}(\text{CO})_6, \text{Cr}(\text{CO})_6, \text{Fe}(\text{CO})_6 \rightarrow \text{W}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{CO}$	$\text{Fe}, \text{Cr},$ $\text{W}$	特定位置上形成金 属膜

表3-7-15 用CVD制备一些薄膜材料的主要技术条件

薄 膜	气 氛		沉 积 温 度 (°C)	气 化 温 度 (°C)	备 注
	反 应 物	载 气			
金 属	Cu	$\text{Cu}_2\text{Cl}_3$	H <sub>2</sub> 或Ar	500~1000	500~700
	Al	$\text{AlCl}_3$	H <sub>2</sub>	800~1000	125~135
	Si	$\text{SiH}_4$	H <sub>2</sub>	770~1200	280
	Ge	$\text{GeI}_4$	H <sub>2</sub>	450~900	250
	Cr	$\text{CrI}_2$	H <sub>2</sub>	1100~1200	100~130
	Ni	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	Ar或He	182~200	43
	Co	$\text{CoCl}_3$	H <sub>2</sub>	370~450	60~150
	Pt	$(\text{PtCl}_2)_2(\text{CO})_2$	Ar或He	600	100~120
	Ti	$\text{TiCl}_4$	H <sub>2</sub> 或Ar	800~1200	20~80
	Ta	$\text{TaCl}_5$	H <sub>2</sub> 或Ar	600~1400	250~300
	Mo	$\text{MoCl}_6$	H <sub>2</sub>	500~1100	130~160
	W	$\text{WClo}$	H <sub>2</sub>	600~700	165~230
	Nb	$\text{NbCl}_5$	H <sub>2</sub>	1800	200

(续)

薄 膜 族	气 氛		沉积温度 (°C)	气化温度 (°C)	备注
	反 应 物	载气			
元素及化合物半导体	IV族Si	SiCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	~1200	单晶Si片衬底，外延
	Si	SiH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	950	蓝宝石衬底，外延
	Si	SiH <sub>4</sub>		600~700	集成电路，多晶
	Ge	GeCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	600~900	单晶Ge片衬底，外延
	SiC	SiCl <sub>4</sub> , 乙烷	H <sub>2</sub>	1850	单晶硅片，外延
	C(金刚石)	CH <sub>4</sub>		~1000	金刚石粉，外延
	III-V族AlAs	Al, HCl, ASH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	1000	GaAs衬底，外延
	GaP	Ga, HCl, PH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	800	GaAs衬底，外延
	GaAs	Ga, AsCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	760	GaAs衬底，外延
	InP	In, PCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	650	InP衬底，外延
	InAs	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> In, AsH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	675	蓝宝石衬底，外延
	GaAsP	Ga, HCl, AsH <sub>3</sub> , PH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	750	Ge, GaAs衬底，外延
	GaInAs	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ga, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> In, AsH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	600	GaAs衬底，外延
	InAsP	In, HCl, AsH <sub>3</sub> , PH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	700	InAs衬底，外延
	II-VI族ZnS	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Zn, H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>	750	蓝宝石衬底，外延
	ZnSe	Zn, H <sub>2</sub> Se	H <sub>2</sub>	890	蓝宝石衬底，外延
	ZnTe	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Zn, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Te	H <sub>2</sub>	500	蓝宝石衬底，外延
	CdS	Cd, H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>	690	GaAs, 蓝宝石衬底，外延
	CdTe	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cd, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Te	H <sub>2</sub>	500	蓝宝石、尖晶石衬底，外延
其他	ZnSiP <sub>2</sub>	Zn, SiCl <sub>4</sub> , PH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	850	GaP, Si衬底，多晶
	CdCr <sub>2</sub>	Cd, CrCl <sub>3</sub>		740	蓝宝石、尖晶石衬底，外延
	SaTe	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Sn, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Te	H <sub>2</sub>	625	BaF <sub>2</sub> , PbTe衬底，多晶
	PbS	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Pb, H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>	550	BaF <sub>2</sub> , 蓝宝石衬底，外延
	PbTe	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Pb, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Te	N <sub>2</sub>	500	MgO, NaCl衬底，外延
	SnO <sub>2</sub>	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Sn, (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	420	硅石英、玻璃衬底，非晶
	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> In		450~500	金属衬底，非晶
	ZnO	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Zn		500~600	金属衬底，非晶
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> V, O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	400	玻璃、蓝宝石衬底，多晶
其他薄膜材料	TiC	TiCl <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	1100~1200	20~140
	ZrC	ZrCl <sub>4</sub> , CeHe	H <sub>2</sub>	1200~1300	250~300
	BC	BCl <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	800~1200	-30
	BN	BCl <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	1200~1500	-30~0
	TiN	TiCl <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	1100~1200	20~80
	ZrN	ZrCl <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	2000~2700	300~350
	VN	VC <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	1100~1200	20~50
	TaN	TaCl <sub>5</sub>	N <sub>2</sub>	2100~2300	250~350
	AlN	AlCl <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	1200~1600	100~130
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiCl <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	1000~1600	-40~0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>	800~1000	130~150
	SiO <sub>2</sub>	SiCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>	800~1000	0
	ZrO <sub>2</sub>	ZrCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>	800~1000	290

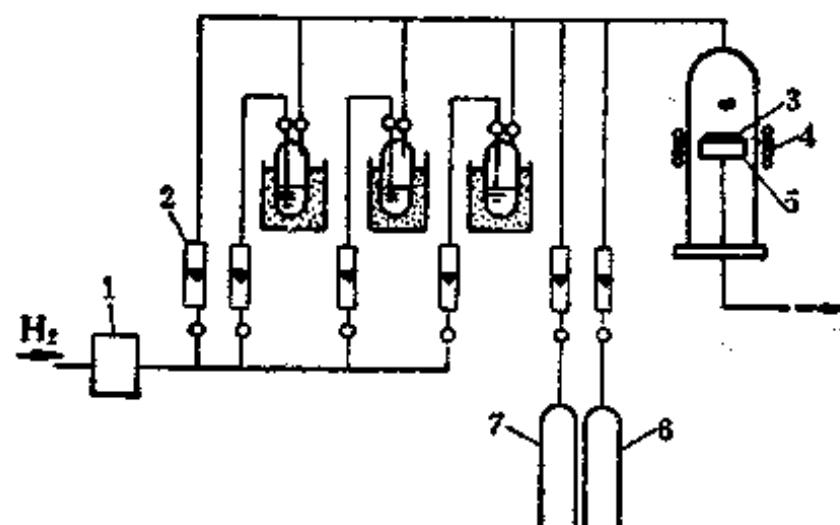


图3·7·2  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  MOCVD装置结构原理  
 1—净化器 2—流量计 3—基片 ( $\text{GaAs}$ ) 4—线圈  
 5—托架 (石墨) 6—掺杂剂 ( $\text{H}_2\text{Se}$ )  
 7—气源 ( $\text{AsH}_3$ )

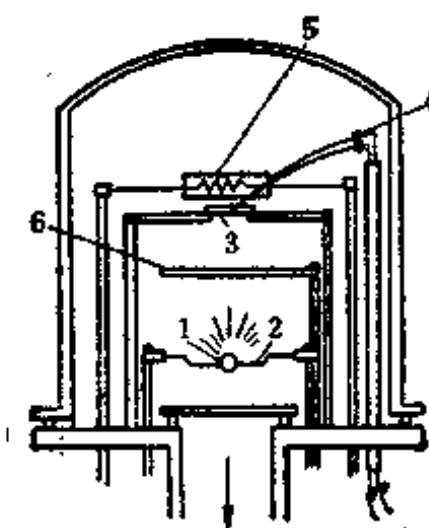


图3·7·4 InSb真空蒸镀装置  
 1—被料 2—Mo加热器 3—基片 4—热偶  
 5—基片加热器 6—屏蔽

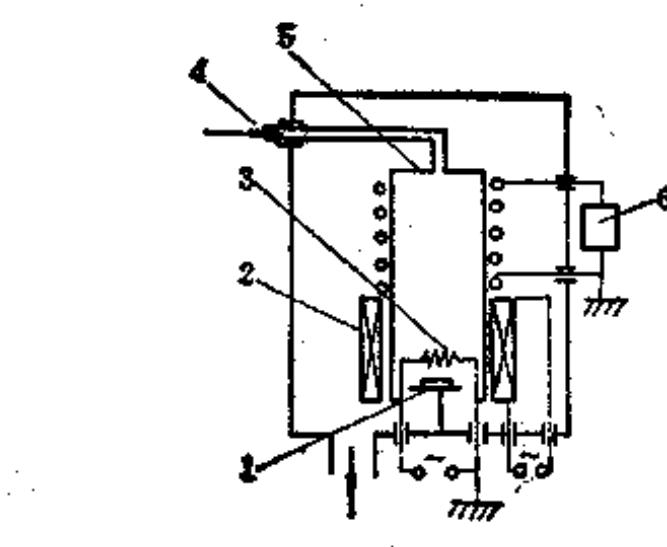


图3·7·3 鸽丝辅助加热射频 (RF) -CVD  
 装置结构原理  
 1—基片 2—炉子 3—加热器 4—进气  
 5—石英管 6—射频电源

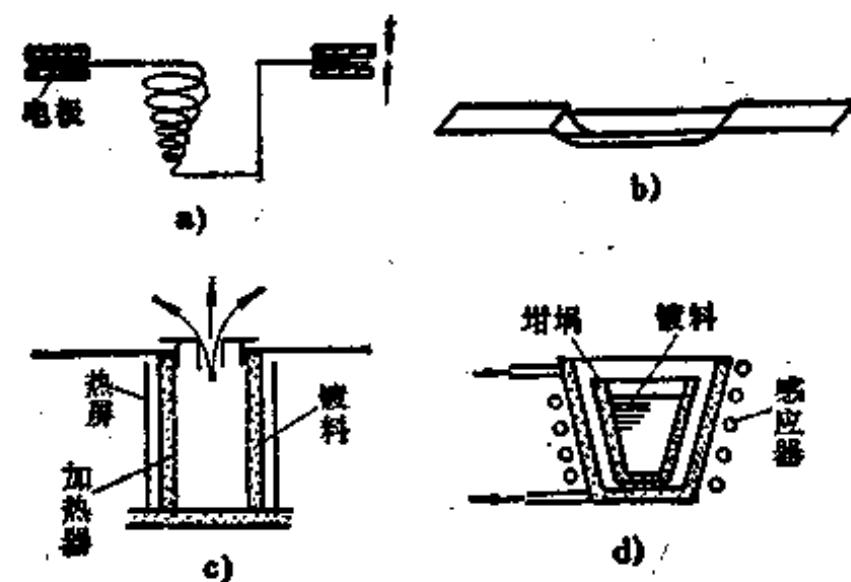


图3·7·5 各种电阻加热蒸发源  
 a) 灯丝式 b) 蒸发皿 c) 辐射式  
 d) 坩埚式

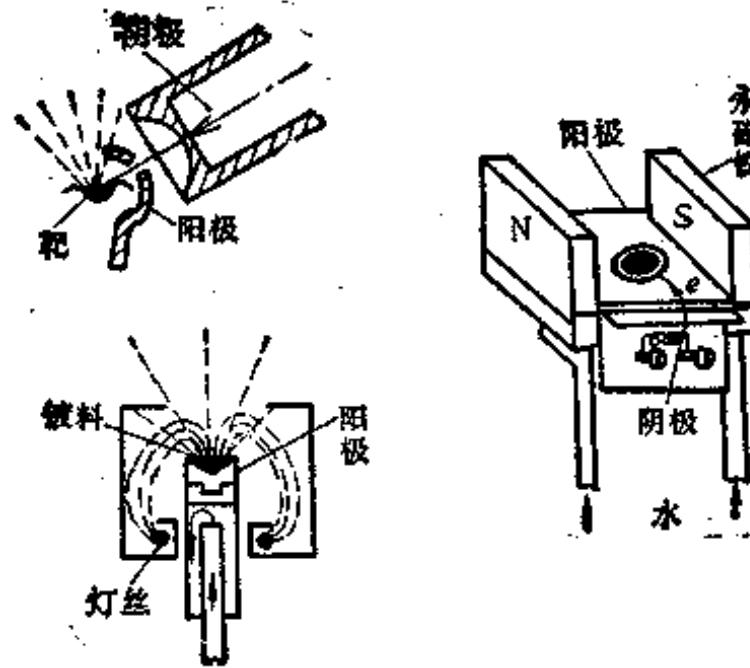
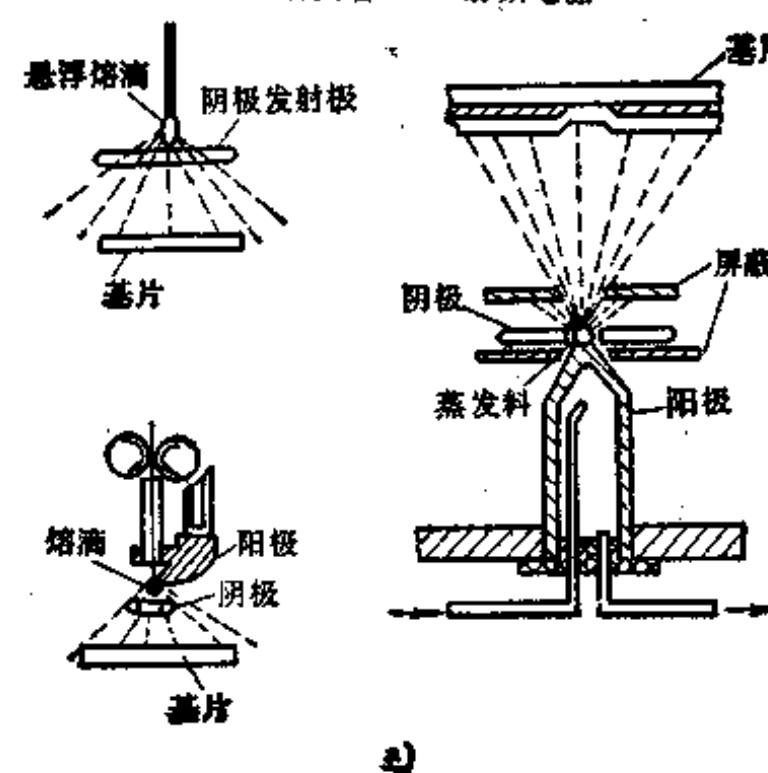


图3·7·6 电子束蒸发源  
 a) 不聚焦式 b) 聚焦式

表3-7-16 反应蒸镀制作化合物薄膜的最佳条件

化合物薄膜	蒸发材料	气 氛	固体材料蒸发速度 (Å/s)	气氛压力 (Pa)	基片温度 (℃)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	O <sub>2</sub>	4~5	10 <sup>-2</sup> ~10 <sup>-3</sup>	400~500
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr	O <sub>2</sub>	~2	2×10 <sup>-3</sup>	300~400
SiO <sub>2</sub>	SiO	O <sub>2</sub> 或空气	~2	~10 <sup>-2</sup>	100~300
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta	O <sub>2</sub>	~2	10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>-2</sup>	~700
AlN	Al	NH <sub>3</sub>	~2	~10 <sup>-2</sup>	300(多晶)
ZrN	Zr	N <sub>2</sub>	~1	10 <sup>-3</sup> ~10 <sup>-2</sup>	300
TiN	Ti	N <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>	~3	4×10 <sup>-2</sup>	室温
SiC	Si	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		3×10 <sup>-4</sup>	~900
TiC	Ti	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		4×10 <sup>-3</sup>	~300
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	O <sub>2</sub>	~1	10 <sup>-2</sup> ~10 <sup>-1</sup>	~900
TiO <sub>2</sub>	Ti	O <sub>2</sub>		10 <sup>-3</sup> ~10 <sup>-2</sup>	~300

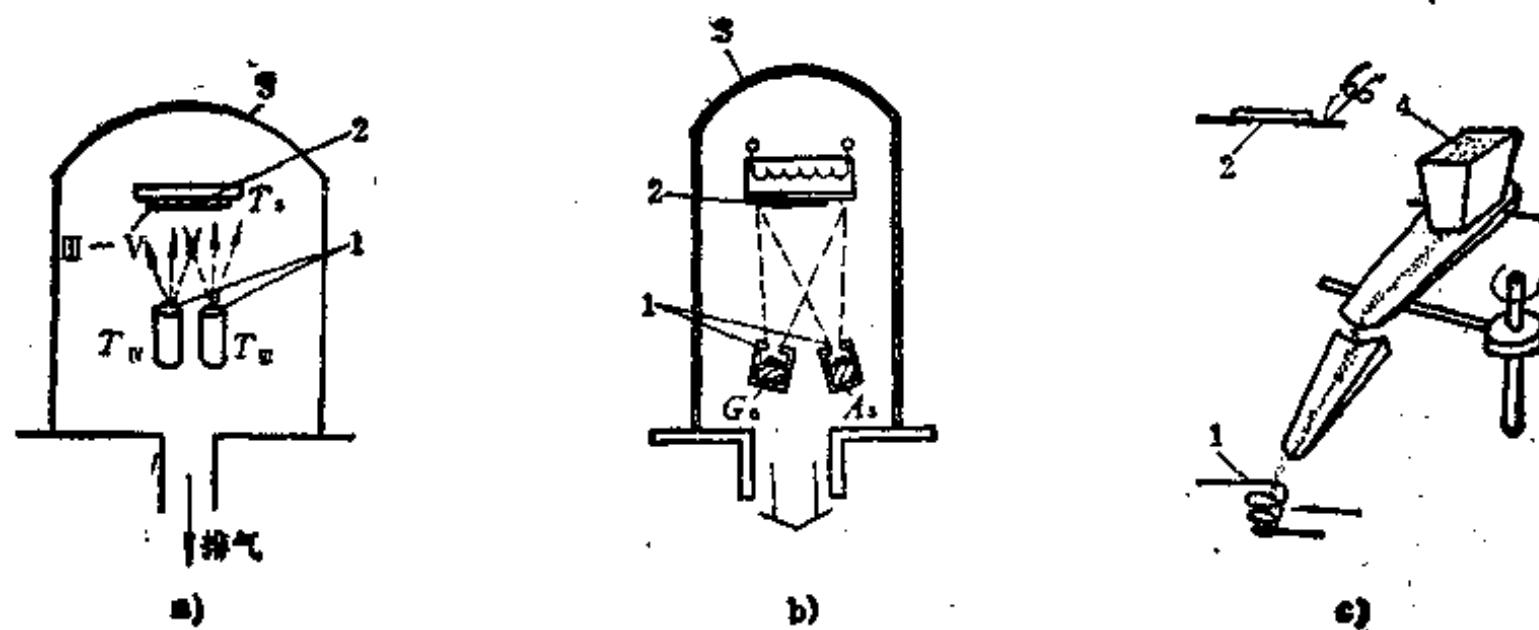


图3-7-7 一些特殊蒸镀装置原理  
a) 三温度法 b) 分子束外延法 c) 闪蒸法  
1—蒸发源 2—基片 3—反应室 4—膜材粉末

#### 4.3 离子镀 (IP)

这是通过气体放电，将被蒸发出来的原子部分电离，再经扩散和电场作用轰击沉积在基片上的方法。最简单的直流二极型离子镀装置原理如图3-7-8所示。在此基础上，着眼于提高离化率而开发出来的其他离子镀的主要工艺参数及应用如表3-7-17所示。<sup>[47,48]</sup>

#### 4.4 真空溅射 (SP)

这是在真空中，利用荷能离子轰击阴极（膜材制成的靶）溅射出来的粒子沉积在基片上的方法。最简单的直流二极型溅射装置的主体部分如图3-7-9所示。在此基础上发展出来的其他溅射镀膜方法和分别采用的各种溅射源如表3-7-18及图3-7-10所示。在制备各种合金膜时还采用了合金靶、复

合靶、镶嵌靶和多靶共溅射技术。

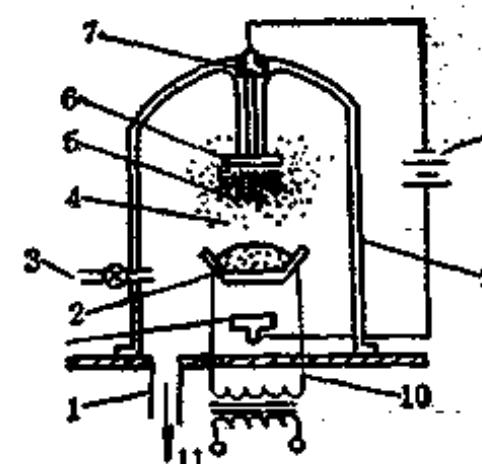


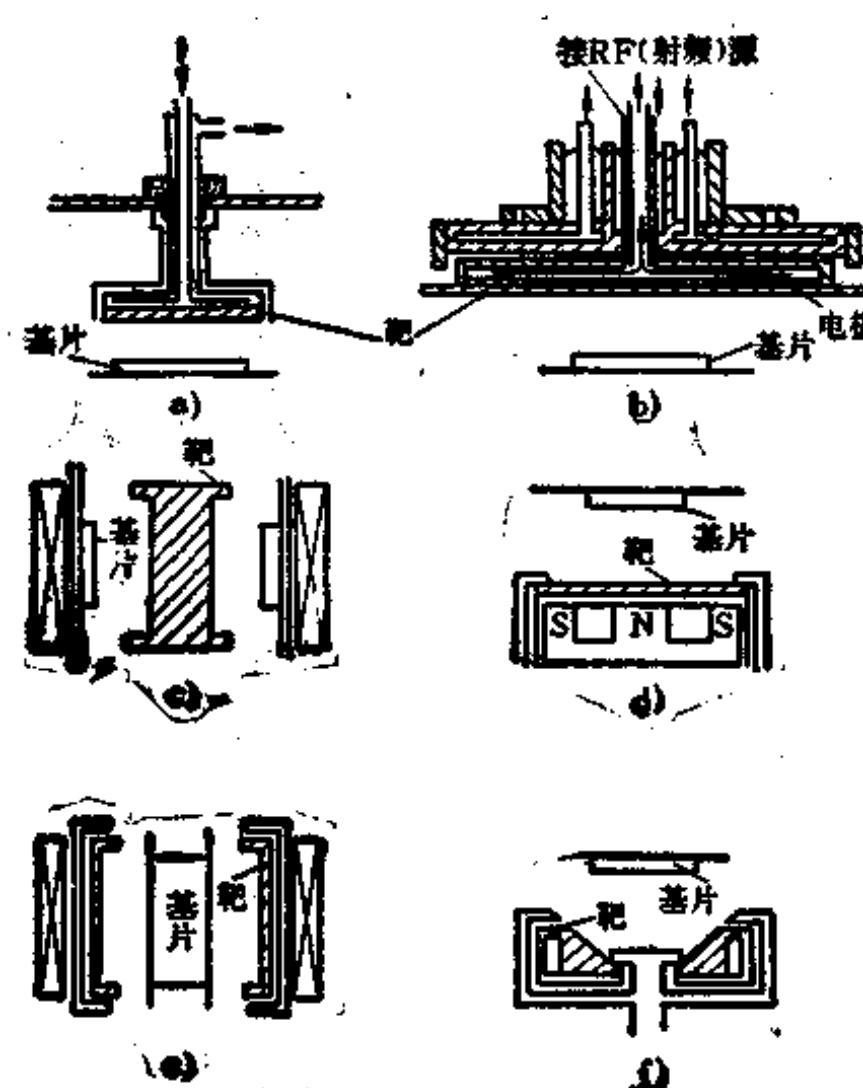
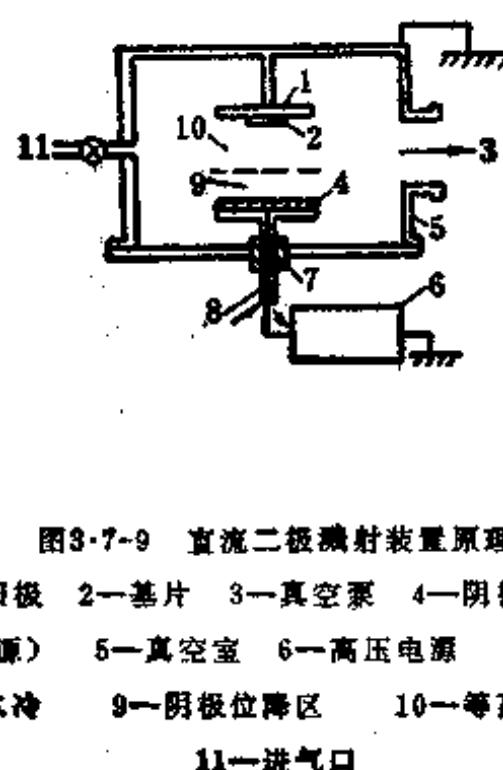
图3-7-8 直流二极型离子镀装置原理  
1—阳极 2—蒸发源 3—进气口 4—辉光放电区 5—阴极暗区 6—基板 7—绝缘支架 8—直流电源 (1~5 kV) 9—真空室 10—蒸发电源  
11—真空系统

表3·7-17 离子镀的种类及其特点

种    类	蒸  发  源	离  化  方  法	充  入  气  体	特    点
直流感电型离子镀	电阻或电子束	辉光放电，基片负偏压DC，-0.1~-5kV	惰性气体Ar， $1\times 10^{-4}$ Pa~ $5\times 10^{-4}$ Pa，减少量反应气体	设备结构简单，膜层结合力强，可进行反应性离子镀，镀件温升高，分散性差
弧光放电型离子镀	蒸发温度高者用电子束，蒸发温度低者用热电子发射电极	弧光放电DC-100V，蒸发源或灯丝热电子离化	高真空或反应气体， $1.3\times 10^{-4}$ Pa	离化率高，可在高真空下成膜利于提高质量，可进行反应离子镀
空心阴极离子镀	空心阴极产生的等离子电子束	等离子电子束碰撞，加速电压DC，-0~-200V	惰性气体、反应气体， $10^{-2}$ ~ $10^{-1}$ Pa	离化率高，蒸发速度大，基片温升小，可反应离子镀
射频放电离子镀	电阻或电子束	RF线圈产生射频电场13.56MHz，加速电压DC，-0.1~-5kV	惰性气体或反应气体O <sub>2</sub> 、N <sub>2</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 等 $10^{-3}$ ~ $10^{-1}$ Pa	离化率高，膜层结合力强，基片温升低，分散性差，可反应性离子镀
电场蒸发	电子束	电子束及二次电子形成金属等离子体，镀件负高压DC，~-5kV	真空 $10^{-4}$ ~ $10^{-2}$ Pa	气体污染小，基片温升小（应加热），膜层质量高，不能进行反应离子镀

(续)

种    类	蒸  发  源	离  化  方  法	充  入  气  体	特    点
多阴极型离子镀	电阻或电子束	热电子和放电二次电子，加速电压DC，-0~-5kV	真空、惰性气体或反应气体 $10^{-4} \sim 10^{-2}$ Pa	低速电子的离化效果好、基片温升小、膜层质量可控，可反应性离子镀
簇团离子束镀	电阻加热使坩埚喷出簇固蒸发粒子	簇团离子束范围、灯丝发出的电子碰撞电离，加速电压DC，-0~-5kV	真空(反应气体) $10^{-4} \sim 10^{-2}$ Pa	因离子束使膜层结合力强，基片温升小，可反应性离子镀
活性反应离子镀	电子束	利用活化电极+200V与电子束间放电，二次电子	反应气体 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CH_4$ 、 $C_2H_2$ 等 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ Pa	能制备多种化合物膜，效率高，基片温升小(应加热)
多弧离子镀	阴极弧光点(单极或多极)	热电离、场离子发射弧光产生离子，以蒸发原子定向运动加速	真空或反应气体 $10^{-4} \sim 10^{-2}$ Pa	离化率高，沉积速度大，基片温升高，可反应性离子镀，可作合金、多元化合物和多层膜
磁控溅射离子镀	氩离子( $Ar^+$ )对靶材的溅射	辉光放电基片负高压	$Ar: 5 \times 10^{-4} \sim 10^{-2}$ Pa	附着性好，膜层致密



#### 4.5 外延生长制膜技术

选择恰当的基片，在合适温度和沉积速率下，使膜层沿基片一定方向可控地呈单晶生长，称为外

延生长。在气相中生长单晶膜为气相外延（VPE），其中的沉积反应有歧化、还原和热分解（氯化物）、水解（氧化）和金属有机化合物气相反应等。前述许多气相制备薄膜的物理、化学方法，如MOCVD、MBE等均可用于外延生长。典型圆筒式硅气相外延设备原理如图3-7-11 a 所示。其他结构形式如图3-7-11 b、c所示。半导体材料外延生长温度见表3-7-19<sup>[49]</sup>。

在液相中生长单晶膜叫作液相外延（LPE）。这是用降温、温差降温、溶液输运等手段改变溶液饱和溶解度，并使衬底与溶液不断地相对滑移，生长单晶膜的方法。其设备原理如图3-7-12所示。各种外延生长技术的工艺参数和特性见表3-7-20和表3-7-21<sup>[49]</sup>。

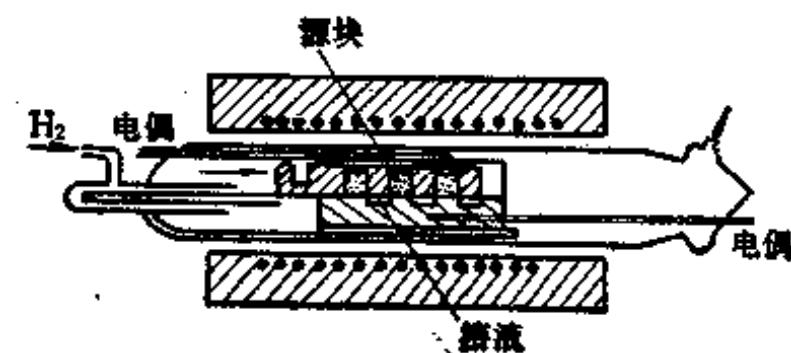
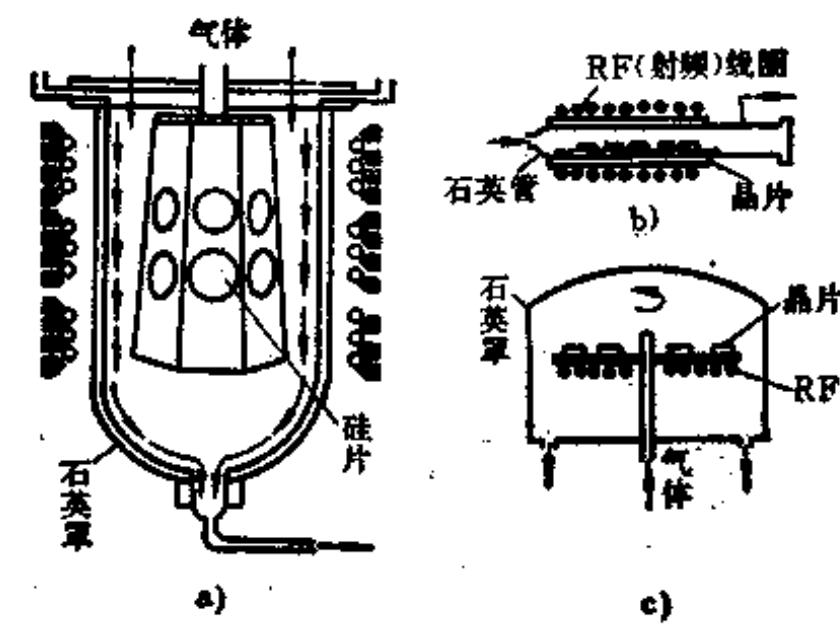
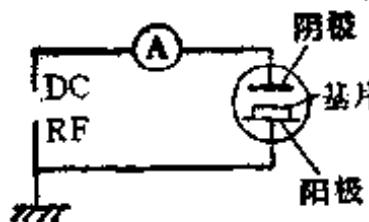
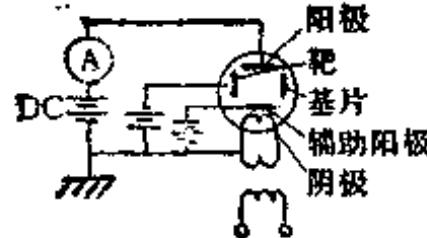
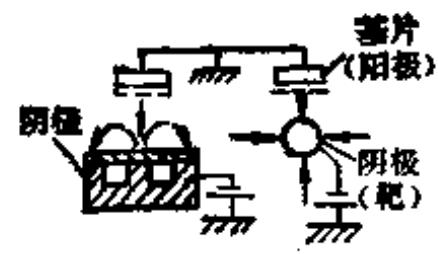
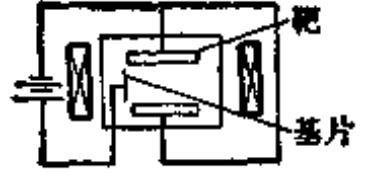
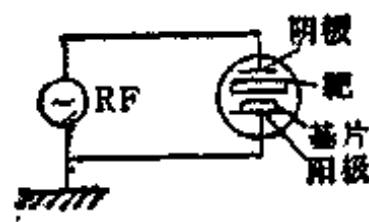


表3-7-18 各种溅射镀膜的原理和参数

原 理	溅 射 电 源	氢气压力( $\text{Pa}$ )	特 征
二极溅射	DC 1~7 kV 0.15~1.5 mA/cm <sup>2</sup> RF 0.3~10 kW 1~10 W/cm <sup>2</sup>	~1.3	结构简单，可制备大面积均匀薄膜，放电电流随气压、电压变化
			
三极或四极溅射	DC 0~2 kV RF 0~1 kW	$6 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-1}$	可实现低气压、低电压溅射，放电电流、离子能量可独立调节，靶电流可监控，可进行射频溅射
			
磁控溅射	0.2~1 kV 3~30 W/cm <sup>2</sup>	$10^{-2} \sim 10^{-1}$	在平行靶表面方向加磁场，利用电场与磁场垂直磁控管原理减少电子对基板轰击，降低基板温度，实现高速低温溅射
			
对向靶溅射	DC RF	$10^{-2} \sim 10^{-1}$	在相对的两个靶表面垂直方向加磁场，可对磁性材料进行高速低温溅射
			
射频溅射	RF 0.3~10 kW 0~2 kV	~1.3	可镀制绝缘膜和金属膜
			

(续)

原 理	激 射 电 源	氢气压力(Pa)	特 征
偏压溅射	基板加0~500V 对阳极或正或负的电位。 DC 1~6 kV	~1.3	镀膜过程的同时消除基板上轻质量带电粒子，降低基板中杂质气体( $H_2O$ 、 $N_2$ 等残留气体)的含量
非对称交流溅射	AC 1~5 kV 0.1~2 mA/cm <sup>2</sup>	~1.3	大振幅的半周期对靶进行溅射，小振幅半周期离子轰击基板，去除吸附的气体，获得高纯度薄膜
反应溅射	以上各种溅射技术，从原理上都可以实现反应溅射，但一般二极溅射不用	Ar 中掺入适量活性气体 $N_2$ 、 $O_2$ 等，分别制备 TiN、 $Al_2O_3$ 薄膜	制备阴极物质的化合物，如对于钛阴极可制备 TiN、TiC 薄膜等
离子束溅射	DC	$10^{-5}$	高真空下利用离子束溅射镀膜，是非等离子体状态下成膜，靶亦可接地电位
吸气溅射	DC 1~7 kV 0.15~1.5 mA/cm <sup>2</sup> RF 0.3~10 kW 1~10 W/cm <sup>2</sup>	~1.3	利用活性溅射粒子吸气作用，除去杂质气体，能制备高纯度薄膜

表3·7-19 几种半导体材料的外延温度

材 料	Si	Ge	GaP	GaAs	InP	InAs	ZnO	ZnS	CdS	CdSe
熔点(℃)	1420	936	1467	1238	1070	943	1975	1645	1750	1350
外延温度(℃)	900~1200	600~800	700~850	650~825	700~750	650~700	775~910	600~800	800~900	600~850
外延温度低于熔点(%)	30	25	55	40	30	30	60	55	50	45

表3·7-20 常用的外延材料及工艺

名 称	衬 底	外延层组成	外延工艺	外 延 介 质
硅同质外延	Si	Si	气相(VPE)	SiH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> , SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> , SiHCl <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> , SiCl <sub>4</sub> +H <sub>2</sub>
硅异质外延	蓝宝石或尖晶石	Si	气相(VPE)	SiH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub>
砷化镓同质外延	GaAs	GaAs	气相(VPE)	AsCl <sub>3</sub> +Ga+H <sub>2</sub> (Ar)
	GaAs	GaAs	MOCVD	GaR <sub>3</sub> +AsH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub>
	GaAs	GaAs	分子束(MBE)	Ga+As
	GaAs	GaAs	液相(LPE)	Ga+GaAs+H <sub>2</sub>
砷化镓异质外延	GaAs	GaAlAs/GaAs/GaAlAs	液相(LPE)	Ga+Al+GaAs+H <sub>2</sub>
	GaAs	GaAsP	气相(VPE)	Ga+AsH <sub>3</sub> +PH <sub>3</sub> +HCl+H <sub>2</sub>
磷化镓同质外延	GaP	GaP(GaP:N)	液相(LPE)	Ga+GaP+H <sub>2</sub> +(NH <sub>3</sub> )
磷化镓异质外延	GaP	GaAsP	液相(LPE)	Ga+GaAs+GaP+H <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub>
超晶格	GaAs	GaAlAs/GaAs(周期)	分子束(MBE), MOCVD	Ga+As+Al, GaR <sub>3</sub> +AlR <sub>3</sub> +AsH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub>
磷化铟同质外延	InP	InP	气相(VPE)	PCl <sub>3</sub> +In+H <sub>2</sub>
磷化铟异质外延	InP	InGaAsP	液相(LPE)	In+InAs+GaAs+InP+H <sub>2</sub>
Si/GaAs外延	Si	GaAs	分子束(MBE)	Ga+As
	Si	GaAs	MOCVD	GaR <sub>3</sub> +AsH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub>

注: R为有机基如CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>等。

表3·7-21 GaAs各种外延生长法比较

参数 及 特 性	LPE	VPE		MBE
		卤化物VPE	MOCVD	
生长速率(μm/min)	~1	~0.1	~0.1	~0.01
生长温度(℃)	850	750	750~650	550
可控厚度(Å)	500	250	50	5
掺杂范围(cm <sup>-3</sup> )	10 <sup>13</sup> ~10 <sup>19</sup>	10 <sup>13</sup> ~10 <sup>19</sup>	10 <sup>13</sup> ~10 <sup>19</sup>	10 <sup>14</sup> ~10 <sup>19</sup>
迁移率, 77K[cm <sup>2</sup> /(V·s)](N型)	150000~200000	150000~200000	120000~140000	105000
优点	简单、高纯度	大批量生产	简单、应用广, 大量生产	低温, 最大突变(2~16Å)
缺点	容量有限, 形貌一定	不能制AlGaAs或其他铝合金	碳污染问题	价格高, 生长慢等问题

## 5 测试

为了确定和改进薄膜制备工艺，提高薄膜器件的性能，必须对薄膜进行质量分析与测试。具体分析测试内容、方法，应根据薄膜的用途和使用要求确定。

### 5.1 薄膜表面状态的分析与测试

对薄膜表面状态分析测试的内容和方法见表3·7-22，并可参阅有关文献[47, 50, 51]。

### 5.2 薄膜成分与组织结构的测试

将具有一定能量的电子、离子、光子照射薄膜时，其散射、辐射时释放出的电子、离子、光子，将它们作为信号源，以构成各种近代物理分析方法，其分析内容及特点如表3·7-23所示<sup>[48, 51]</sup>。为克服它们各自的局限性，充分利用各种信息，以提高可靠性，还可将多种方法组合进行综合分析。如配备了能谱、能量损失谱和微束衍射装置的分析电镜、组合了俄歇能谱、光电子能谱、低能电子衍射和二次离子质谱的多功能表面分析仪等。

### 5.3 薄膜厚度的测定与监控<sup>[52]</sup>

在实践中可对薄膜厚度进行直接测量，或测出与膜厚有关的参数再计算出来。具体的方法有触针法（形状膜厚）、石英晶体振荡法、称重法（质量

膜厚）、 $\beta$ 粒子回射法（物理法）等。

#### 5.3.1 触针法

这是一种操作简便、迅速、适于硬质薄膜的测定方法。以如图3·7-13所示的尖端半径为0.0025 mm球面的金刚石触针作支点（接触力约0.1 g），使之划过薄膜在基片上的阶段。将触针在垂直方向的运动和水平方向的划动放大，并记录在纸上，据此可知薄膜厚度。图3·7-14所示为薄膜阶段的截面和基片的表面起伏轨迹。

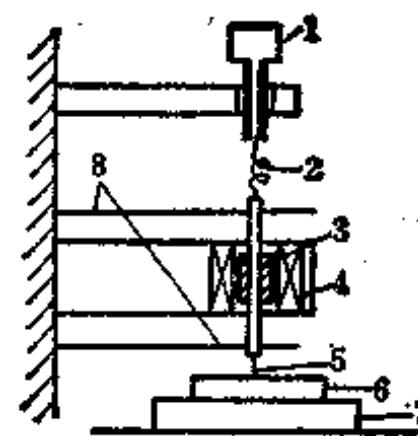


图3·7-13 触针法膜厚测定装置原理

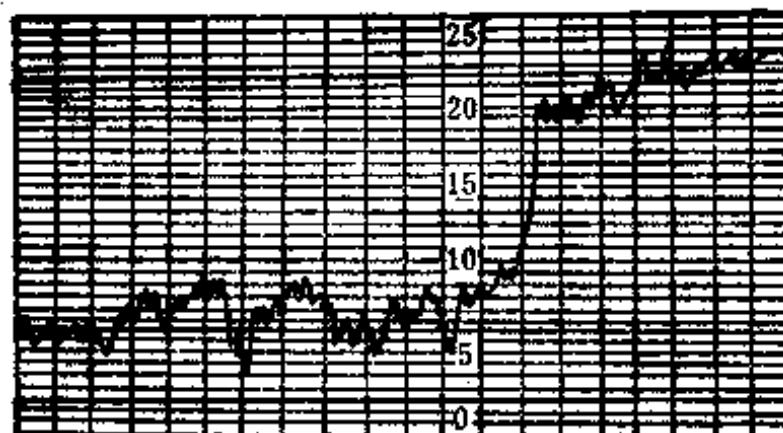
1—微压计 2—测压调整弹簧 3—芯子 4—线圈  
5—触针 6—试样 7—载物台 8—平行板弹簧

表3·7-22 薄膜表面状态分析测试方法

分析测试内容		分析测试方法
宏观方面	孔隙率	化学法：浸入法、挂片法、贴纸法及涂膏法 物理法：气体透过法、照相法、射线照相法 电图象法：在一定电压下，令一侧浸有试剂的试纸着色
	表面粗糙度	用轮廓仪测定或样板对照，参照标准评定
	光泽度	用样板对照，用目测法评为1~4级
	色泽	用光谱光度测色仪、显微镜光度计，测定光谱反射率 $\rho(\lambda)$
	表面缺陷	目测表面的麻点、起瘤、起皮、起泡、剥落、裂纹、斑点、阴阳面、烧焦、雾状、树枝状、海棉状等缺陷，视具体情况判定为合格、有疵病或废品
微观方面	颗粒粗、景深浅的表面形貌	用光学显微镜，为增加衬度用斜照明，观测表面的微裂等缺陷及晶粒尺寸、横射剥蚀后的锥体等
	颗粒细、景深数百微米以上表面或断口的三维信息	用扫描电镜、电子探针可同时得到表面或断口的“地形”和成分反差的图像
	表面的微观晶体缺陷（位错、晶坑、层错）及晶粒大小	用透射电子显微镜对复膜或脱膜进行观测与测试

表3-7-23 材料表面物理分析方法

分析方法	激发源	信号源	分析内容及特点
扫描电子显微镜(SEM)	电子	背射电子、二次电子、吸收电子	表面及断口显微组织形貌分析，放大20倍至10万倍，分辨率可达50 Å，景深为光镜300倍
透射电子显微镜(TEM)	电子	透射电子、散射电子	微区组织形貌，相结构，结晶学特性。放大几十万倍，分辨率2~3 Å，膜厚≤2000 Å
高能电子衍射(HEED)	电子	透射电子、背射电子、散射电子	晶体结构及晶体学特性
低能电子衍射(LEED)	电子	背射电子	表面结晶学特性
X射线结构分析(XDCA)	X射线	衍射X射线	晶体结构、取向、应力、缺陷分析。膜厚>1 μm
俄歇电子能谱(AES)	电子	俄歇电子	微区元素分析及纵向<1 μm分布，价态、结合能、深度分辨率可达20 Å
电子能量损失谱(EELS)	电子	透射电子	微区、微量轻元素分析
电子探针显微分析(EPMA)	电子	特征X射线	微区元素分析，可分析原子序数大于5的元素，波长散射谱分析精度可达1%，膜厚μm级
离子探针显微分析(IPMA)	离子	二次离子	微量元素微区分析，深度分析
紫外光电子能谱(UPS)	紫外线	光电子	元素及表面电子态分析
X射线光电子能谱(XPS)	X射线	光电子	表面元素、电子态、深度分辨率金属5~20 Å，氧化物20~40 Å
X射线荧光光谱分析(XFSA)	X射线	二次X射线	元素分析

图3-7-14 薄膜和基片表面起伏轨迹  
(垂直放大10000倍)

## 5.3.2 石英晶体振荡法

石英晶体振荡法是一种典型动态测量方法，可应用该法来监控蒸发淀积过程。石英振荡膜厚计原理如图3-7-15所示。一个用AT(沿热膨胀系数最少方向  $5 \times 10^{-6}/K$ )切割的单晶石英振荡片(直径1.7~1.8cm、厚0.2~0.3mm)，与基片同时淀积时，薄膜质量极小则视为石英晶体自身质量和厚度在增

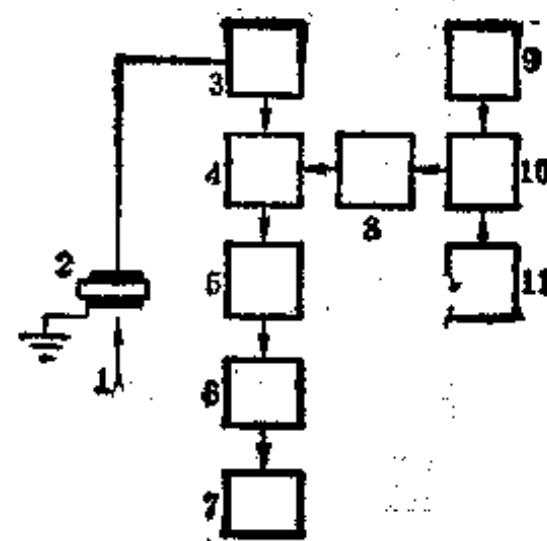


图3-7-15 石英振荡膜厚计的测量原理电路

1—蒸发分子 2—石英晶体振荡片 3—石英晶体振荡器 4—振频器 5—低通滤波器 6—放大器 7—多量程测量仪表 8—带通滤波器(5.9~6MHz)  
9—石英晶体振荡器 10—振频器 11—振荡器  
(400~500Hz)

长。因而导致固有频率的变化量  $df$  与其质量变化（实为振荡片附着的质量膜厚  $dx$ ）成比例，即

$$df = -\frac{v^2}{N} \frac{\rho_t}{\rho_s} dx$$

式中  $v$  为音速；  $N$  为频率常数，  $N = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{G}{\rho_s}} =$

$1670 \text{ kHz} \cdot \text{mm}$ ；  $G$  为刚性系数；  $\rho_s$  为石英晶体密度；  $\rho_t$  为膜材（整体）密度。

若将石英晶体振荡器探头，按图3·7-16所示装在基片附近与蒸发源相对的等距离处，可实现对蒸发速度和膜厚增长速度的连续测量，并对淀积过程进行监控。该方法灵敏度约为  $20 \text{ Hz}$ ，相当质量膜厚  $12 \text{ \AA}$ 。在用于溅射镀时此法易受电噪声的干扰。

### 5·3·3 $\beta$ 粒子回射法

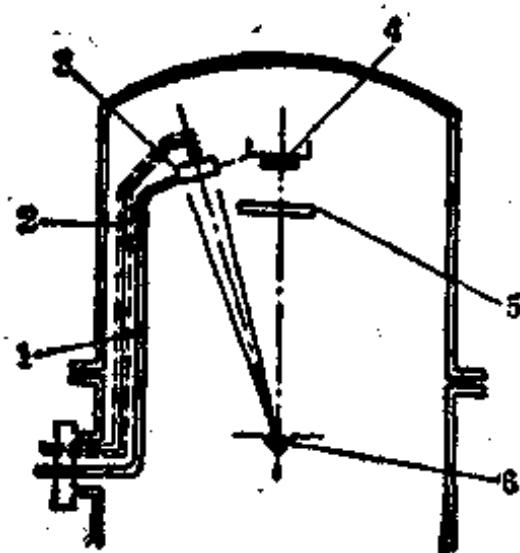


图3·7-16 石英晶体振荡器探头在真空蒸镀

室中安装位置

1—冷却水管 2—导线 3—石英晶体振荡器探头  
4—基片 5—挡板 6—蒸发源

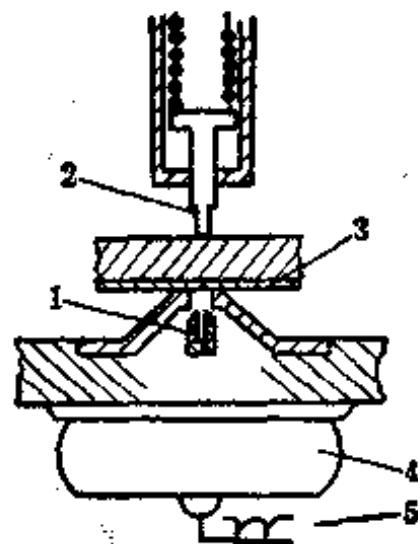


图3·7-17  $\beta$  粒子回射法测厚仪探头示意图

1—放射源 2—压杆 3—涂层 4— $\beta$ 探测器  
5—信号输出

如图3·7-17所示，在微型  $\beta$  放射源照射薄膜时，用GM计数管测量被基体和薄膜背散射回来的  $\beta$  粒子，经数据处理后便可知薄膜厚度。膜厚  $d$  与基体加薄膜的复合背散射计数率  $I_x$  的关系为：

$$d = A \left[ \ln \left( \frac{1}{1 - x_a} \right) \right]^B$$

$$x_a = \frac{I_x - I_b}{I_a - I_b}$$

式中  $I_x$  为镀层物质背散射计数率；  $I_b$  为基体物质背散射计数率；  $A$ 、 $B$  为常数。

$A$ 、 $B$ 、 $I_b$ 、 $I_a$  等参数可通过对仪器刻度定标确定。这种方法适于大多数金属特别是贵金属膜的测定。

### 5·3·4 其他测定薄膜厚度的方法

测定薄膜厚度的方法还有金相法、称重法、X射线荧光法、光束干涉法、多次反射干涉法等，详见表3·7-24。

### 5·4 薄膜硬度的测定<sup>(34)</sup>

测定薄膜硬度用显微硬度法。所用金刚石维氏 (vickers) 或努普 (knoop) 硬度压头的形状与压痕示于图3·7-18。根据所加载荷和压痕对角线长度，可查表或按下列公式计算维氏硬度 HV，和努普硬度 HK。

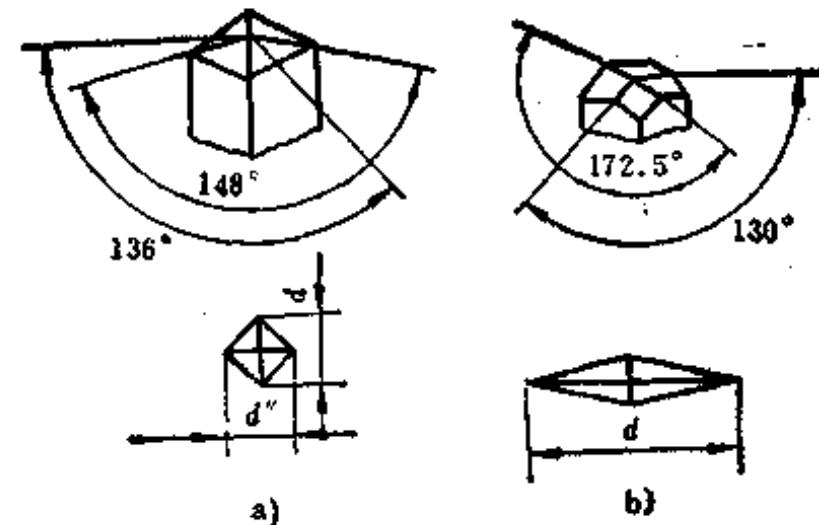


图3·7-18 显微硬度压头与压痕

a) 维氏硬度 b) 努普硬度

$$HV = 18.18 \times 10^8 P / d_2^2 (\text{N/mm}^2)$$

$$HK = 139.5 \times 10^8 P / d_3^2 (\text{N/mm}^2)$$

式中  $d$  为压痕对角线长三次以上平均值 ( $\mu\text{m}$ )；  $P$  为载荷 ( $\text{g}$ )，根据膜厚及硬度值选择，一般  $10 \sim 200 \text{ g}$ 。测厚度为几微米的薄膜，在专用试验机上选择  $0.1 \sim 1 \text{ g}$ 。

表3·7-24 其他测定薄膜厚度的方法

名 称	测 定 方 法	备 注
金相法	用金相显微镜测定镀膜试样断面或部分剥离的裂纹断面的膜厚	精度高、直观、可作仲裁方法
称重法	精确镀膜前后面积为 $A$ 的试样重量差，即薄膜质量 $m$ ，依块状膜材密度 $\rho_B$ 可计算出等效薄膜厚度 $d = \frac{m}{A\rho_B}$	简便、易行，不能测膜厚分布，受薄膜吸气、吸水影响
X射线荧光法	测定膜上面入射主 X 射线引起的次级 X 射线强度，得单位面积上膜质量，估计膜厚	用标准膜厚样品校正，测厚范围 4 ~ 25 μm
光束干涉法	观测预腐蚀倾斜台阶状氧化物膜形成的干涉条纹数 $x$ ，以膜层折射率 $n$ ，光源波长 $\lambda$ ，计算膜厚 $d_{0x} = x \cdot \frac{\lambda}{2n}$	简便、快速，是形状膜厚测量方法的基础，钠灯 $\lambda \approx 0.6 \mu\text{m}$
多次反射干涉法	观测台阶状透明薄膜样品的基片和光学平台的多次反射面（镀 Al 或 Ag）透过或反射光线的干涉条纹间距 $a$ 及其偏移量 $b$ ，以波长 $\lambda$ 计算薄膜厚度 $d$ ， $d = \frac{b}{a} \cdot \frac{\lambda}{2}$	普遍应用的标准方法

### 5·5 薄膜附着力的测定

用从衬底上剥下单位面积薄膜所需的力，代表附着力，它是影响薄膜使用寿命的重要因素之一。测定附着力的方法有划痕法、牵引法、剥离法，以及一些定性测量方法等。

#### 5·5·1 划痕法

这种测量方法广泛用于硬基片附着力较强薄膜的测定。如图3·7-19所示，以一个尖端曲率半径  $\sim 0.05 \text{ mm}$  的加载金刚石针刻划薄膜，逐渐增大载荷至薄膜被划伤，恰好从基片上剥离。此时，载荷为临界载荷  $F$  (kgf) 即代表附着力。根据临界载荷可计算剪切应力 (即结合强度)

$$\sigma_A = \frac{KAH}{(R^2 - A^2)^{1/2}} \quad (\text{N/mm}^2)$$

$$A = \left( \frac{P}{\pi H} \right)^{1/2}$$

式中  $H$  为基体硬度 ( $\text{N/mm}^2$ )； $R$  为划针半径 ( $\text{mm}$ )； $A$  为划痕半宽度 ( $\text{mm}$ )； $F$  为临界载荷 ( $\text{N}$ )； $K$  为经验常数  $0.2 \sim 1$ 。

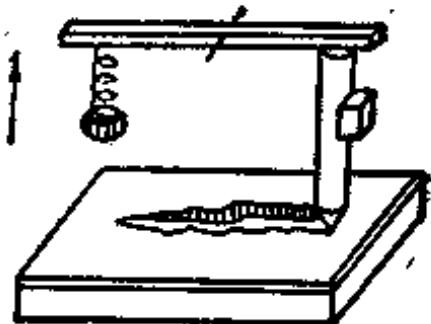


图3·7-19 划痕法测量附着力原理

#### 5·5·2 牵引法

这种简便方法用于附着力小于粘结剂强度和粘结力的膜/基结合。如图3·7-20所示，用环氧树脂等将一施力金属圆杆 ( $\phi 10 \text{ mm}$ ) 底面粘贴在薄膜表面上。从其顶部施加向上牵引力，或在高度  $h$  处横向牵引，至杆件 (连同薄膜) 与基片分离或倾倒。即可按下式求得横向牵引法附着力

$$F = \frac{32}{\pi} \frac{LP}{D^3}$$

式中  $L$  为杆上施力点距离面长度； $P$  为剥离时的牵引力； $D$  为圆杆直径。

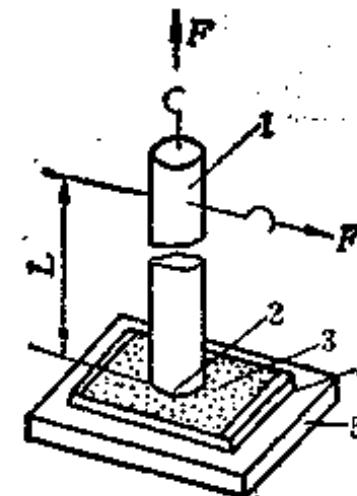


图3·7-20 牵引法测量附着力原理

1—施力物体 2—粘结剂 3—薄膜 4—基片  
5—基板

#### 5·5·3 其他测量方法

压痕法是以洛氏硬度计金刚石压头压入薄膜，至压痕周围出现裂纹或膜层剥落的载荷，称临界载荷，可表征附着力大小。弯曲法是将带有薄膜的基片反复弯曲  $90^\circ$  至薄膜剥离，用弯曲次数评定附着

力大小。此外还有热量法、电磁法、X射线法等。

### 5.6 薄膜内应力的测定<sup>[54,55]</sup>

在薄膜中任一断面上，其一侧作用于另一侧的单位面积上的力，称为薄膜内应力。由双金属效应产生的热应力和其他原因产生的本征应力组成。按应力性质分为拉应力和压应力。薄基片镀单层膜在应力作用下呈“C”字形弯曲，在C字形内侧为拉应力(+)，反之为压应力(-)。金属膜中应力通常为张应力，Mo、Ta膜约 $10^6\text{ N/cm}^2$ ，Au、Ag、Cu膜约 $10\text{ N/cm}^2$ ；介质膜通常为压应力，约 $10^4\text{ N/cm}^2$ 。用光杠杆法、牛顿环移动量、触针法、X射线衍射法等在测量后经计算求出。

#### 5.6.1 悬臂梁法

这是广泛应用的再现性强的方法。在厚度为 $D$ ，长为宽 $3 \sim 15$ 倍的薄衬底悬臂梁试样上，沉积出厚度为 $d$  ( $d < \frac{D}{100}$ ) 的薄膜，膜中应力使其弯曲，如图3-7-21所示。利用光杠杆放大法或游动显微镜，测出悬臂梁自由端位移 $\delta$ ，按下式计算薄膜长度方向上的应力

$$\sigma = \frac{E_s D^2 \delta}{3 L^2 (1 - \nu_s) d}$$

式中  $E_s$  为衬底材料的杨氏模量； $D$  为衬底的厚度； $\delta$  为悬臂梁自由端的位移； $L$  为悬臂梁(薄膜)长度； $\nu_s$  为衬底材料的泊松比； $d$  为薄膜的厚度。

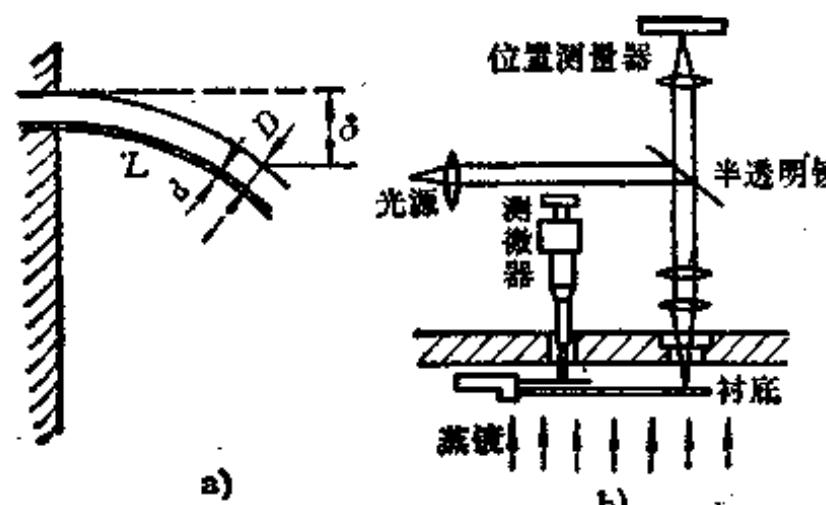


图3-7-21 悬臂梁法测量薄膜应力原理

a) 悬臂梁试样变形情况 b) 光杠杆测量原理

#### 5.6.2 X射线衍射法

在X射线衍射仪上测定薄膜内应力引起的点阵常数变化，即可求得应力。多用 $\sin^2\psi$  法测量不同方位、相同指数晶面的衍射线，由其 $\theta$  变化（见图3-7-22）计算出晶面间距变化，进而按下式计算出二维应力

$$\sigma_\phi = \frac{-E_t}{2(1+\nu_t)} \cot\theta_0 \frac{\pi}{180} \left( \frac{\partial(2\theta_\phi)}{\partial(\sin^2\psi)} \right)$$

式中  $\psi$  为衍射晶面法线与薄膜法线夹角； $E_t$  为薄膜材料杨氏模量； $\nu_t$  为薄膜材料的泊松比； $\theta_0$  为 $\psi = 0^\circ$  时衍射角“度”。

若膜厚 $>$ 数百埃，材料连续均匀，各向同性，让X射线从几个角度入射，分别测得 $2\theta_\phi$ ，作出 $2\theta_\phi - \sin^2\psi$  关系图。将各点连线，其斜率即  $\frac{\partial(2\theta_\phi)}{\partial(\sin^2\psi)}$ 。

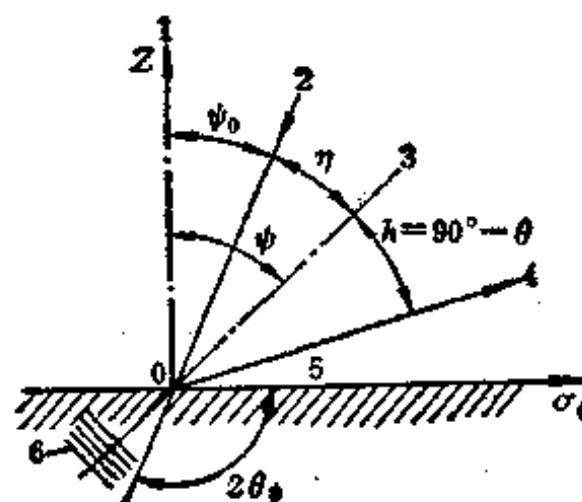


图3-7-22 应力测定中的角度关系

1—试样表面法线 2—入射线 3—应变 $\varepsilon_\phi$ (衍射晶面法线) 4—衍射线 5—试样 6—衍射晶面

### 5.7 薄膜耐蚀性的测定<sup>[54]</sup>

将镀膜试样在天然条件下（室内或室外）长期暴露在大气中，前3个月每月检查 $2 \sim 3$ 次，3月以后为1次/月。按腐蚀程度分5级，如表3-7-25示。达到5级终止试验。盐雾试验是将镀膜试样置于5% NaCl水溶液，或天然海水，或人造海水( $\text{NaCl}_1: 27\text{ g/L}$ 、 $\text{MgCl}_2: 6\text{ g/L}$ 、 $\text{CaCl}_2: 1\text{ g/L}$ 、 $\text{KCl}: 1\text{ g/L}$ 用HCl或NaOH将溶液调整至pH值为 $7.0 \pm 0.2$ ) 盐雾中。如在DL120型盐雾试验机上每15 min 喷35°C天然海水雾，至48 h为止。按是否出现棕色、灰色、绿色锈点或按腐蚀面积分为5级，如表3-7-26所示。

测定极化曲线判定薄膜耐蚀性，是根据极化阻抗理论，物质腐蚀电位在 $\pm 10\text{ mV}$ 范围，其电流与电位为直线关系，则极化电阻

$$R_p = \frac{E_\phi}{I_{corr}}$$

式中  $E_\phi$  为腐蚀电位； $I_{corr}$  为腐蚀电流。

$R_p$  值愈大（即直线斜率大），耐蚀性愈高。

### 5.8 薄膜钎焊性能的测定<sup>[54]</sup>

按熔融的焊锡在薄膜表面流动难易程度（亦即焊料的润湿能力）判断其钎焊性好坏。如在被测定

薄膜试样的表面上放一定重量焊锡，加热至250°C，钎焊性好坏，即为流布面积法。此外，还有润湿时保持2min，用面积仪测出焊料流布面积大小，评定间法和蒸汽考验法等。

表3·7-25 大气暴露试验的腐蚀等级

级 别	腐 蚀 程 度
1	薄膜表面光泽微暗或无变化
2	薄膜表面暗淡或出现腐蚀点或膜状氧化物，但基体金属无腐蚀点
3	基体金属的腐蚀点面积少于总面积10%
4	基体金属腐蚀点面积少于总面积30%，或膜层开裂面积达到同样程度
5	基体金属腐蚀点面积大于总面积30%，或膜层开裂面积达到同样程度

表3·7-26 盐雾腐蚀实验级别

耐 腐 蚀 级 别	腐 蚀 产 物 所 占 面 积 (%)
5	<5
4	5~10
3	10~30
2	30~60
1	>60

## 第8章 辅助材料

### 1 粘结剂

电子工业中常用的粘结剂主要有胶粘剂、导电涂料、导电胶及特种粘合剂F-203。

#### 1.1 胶粘剂

胶粘剂为比较新型的粘结剂，可粘结两种不同性质的材料以达到使用要求。胶粘剂分结构型、非结构型及压敏胶粘带等。

##### 1.1.1 结构型胶粘剂——丁腈-酚醛胶粘剂

这种胶粘剂的主要性能如表3·8-1所示。

##### 1.1.2 非结构型胶粘剂

主要包括氯丁胶粘剂、有机硅胶粘剂及胶粘密封胶。其性能和用途见表3·8-2。

#### 1.1.3 压敏胶粘带

压敏胶粘带是指只需施以指压即能达到粘合效果的胶粘带，可制成双面、单面两种。压敏胶粘带性能及用途见表3·8-3。

#### 1.2 导电涂料及导电胶粘剂

随着电子产品中耐热性能低的塑料大量采用，可粘接不同材料的导电胶粘剂已部分取代了银浆烧结、焊接等传统工艺，成为电子工业中必不可少的一种材料。它们的分类及用途见表3·8-4。

#### 1.3 F-203粘合剂

F-203粘合剂为特种粘合剂，其主要性能见表3·8-5。

表3·8-1 国内外结构型胶粘剂的性能

牌号	生产国	抗剪强度 (MPa)			用途及特点
		常温	高温	低温(-60℃)	
Melioud-4021	美	31.6	177℃时 10.2	23.2	主要用于电子产品中金属之间的粘合
BK-32-200	俄	20.6	200℃时 9.0	3.0	能耐受盐、水、液压油及燃油
JX-10	中	>27.0	150℃时 12.0	15.0	
SF-1	中	30	150℃时 12.0	20.0	

表3·8-2 非结构型胶粘剂的性能及用途

名称	性能特点	用途
氯丁胶粘剂	初粘力良好、常温下不加压即可硫化粘合，耐水、油等	电视机、收录机的零件和铭牌粘合等
有机硅胶粘剂	可粘接金属铝、合金铝、钢、银，聚丙烯、玻璃钢、陶瓷、各种硫化橡胶等	适用于飞机、宇航、卫星、通讯、仪器、火箭等领域
胶粘密封胶	耐日光、耐酸碱、耐臭氧、耐燃、耐拉伸疲劳及耐水	可用于DAP玻璃钢、雷达天线罩防漏防水密封

表3·8-3 压敏胶粘带性能及用途

名称	性能特点	用途
JD-5压敏胶粘带	粘接力、内聚力及耐热老化性良好，无毒无害，淡黄色	粘贴塑料薄膜铭牌和铝箔，还可用于固定金属和非金属薄膜或薄板
JD-19单面胶粘带	粘接力较好，具耐老化性，使用方便	电视机显象管防爆管与玻壳的缓冲材料，也可作包装及密封材料
JD-14胶粘带	高温下粘合力适当，内聚力高，耐老化性良好，易剥离，对Mg, Al, Ti, Ni等不污染，不腐蚀	用于电视机、录音机、收音机及电子仪器金属表面的保护和装饰

表3·8·4 导电涂料和导电胶粘剂的分类及用途

分 类		用 途
按主体树脂分	环氧、酚醛、聚氨酯、光固化丙烯酸脂、聚酰亚胺	
按导电填料分	银系涂料、炭系涂料、金系涂料	微波器件屏蔽，波导管粘接，抛物面天线待件 缺陷修补，电容器、电位器、石英晶体谐振器、
按固化条件分	常温固化型、加热固化型、高温烧结型	滤波器、光敏电阻等电极引出，半导体器件管芯
按性状分	一液型、二液型、三液型、溶剂型、非溶剂型、耐 热、耐低温、各向异性型等	粘接，微型电阻、电容、电感的粘接

表3·8·5 FS-203粘合剂主要性能及用途

品 种	粘合对象	粘合条件	剪切强度 (MPa)	剥离强度 (MPa)	用 途
FS-203A	F4/F4	150℃, 15min	0.8~1	0.03~0.05	用于氯塑料及其制品与其它材料的 粘合与密封
	F4/不锈钢	150℃, 15min	1~1.2		
	F4/Al	150℃, 15min	1~1.2		
FS-203B	F4/F4	150℃, 15min	0.4~0.6	0.05	同FS-203A, 可用于±60℃的粘 合密封
FS-203C	F4/金属		≥0.3		用作半导体分立器件管芯涂料

## 2 光刻胶

在半导体器件和集成电路制造中，光刻是表面微细加工技术的主要手段，而光刻胶的质量直接与光刻质量有关。除了聚乙烯醇肉桂酸脂系、环化橡胶系和邻-醌重氮系三大类已应用多年的光刻胶外，

在大规模和超大规模集成电路制造中广泛应用电子束和软X射线光刻胶。表3·8·6介绍了国际上上述各大类光刻胶的典型品种，光刻胶是光致抗蚀剂的简称。

表3·8·6 国际上主要光致抗蚀剂的名称和牌号

类 别	名 称	牌 号	研究或使用单位
光学光致抗蚀剂	聚乙烯醇肉桂酸脂系 (负胶)	KPR TPR	美国柯达公司
		OSR OSR-P SVR	日本东京应化公司
	环化橡胶系(负胶)	KMER KTFR	美国柯达公司
		OMR-81 OMR-83	日本东京应化公司
	邻-醌重氮系(正胶)	AZ-111 AZ-1350	Shipley公司
		AZ-1350H PR-102	GAF-Micro Fine公司
		KDAR	美国柯达公司
		OPPR	日本东京应化公司

(续)

类 别	名 称	牌 号	研究或使用单位
电子束光致抗蚀剂	聚甲基丙烯酸甲酯(正胶)	PMMR	美国IBM公司
	聚丁烯-1 酯(正胶)	PBS	美国贝尔实验室
	聚甲基丙烯酰胺(正胶)	FMR-E100	日本松下技研-富士药品工业公司
	环氧化1,4-聚丁二烯(负胶)	EPB	日本日立公司
	甲基丙烯酸缩水甘油酯-丙烯酸乙酯共聚体(负胶)	COP或P(GMA-CO-EA)	美国贝尔实验室
X射线光致抗蚀剂	聚甲基丙烯酸甲酯(正胶)	KMMA	美国IBM公司
	甲基丙烯酸缩水甘油酯-丙烯酸乙酯共聚体(负胶)	COP或P(GMA-CO-EA)	美国贝尔实验室
	聚丙烯酸-2,3-二氯-1-丙酮(负胶)		美国贝尔实验室

### 3 超纯制剂

#### 3.1 超纯气体

超纯气体是半导体工业的重要基础材料。在单晶生长、外延、氧化、扩散、光刻等工序中都要使用多种超纯气体。气体纯度对半导体器件和集成电路的性能、成品率有直接影响。表3·8-7示出了最常用的四种超纯气体指标。

大规模和超大规模集成电路用的超纯气体纯度要求很高，有的已使用电子级纯度的气体。H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>和Ar的纯度都在99.9995%以上，Na的含量低于0.5ppm。国外有的公司生产出了纯度为

99.99999%的超纯氢气供外延使用。表3·8-8列出了供大规模集成电路用的四种常用气体的最低纯度指标。

#### 3.2 超纯水

所谓超纯水是杂质减少到最低程度的水。未经提纯的水含有多种杂质，如尘粒、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>++</sup>、Mg<sup>++</sup>、Fe<sup>++</sup>等阳离子和各种酸根，还有各种有机酸、有机碱、有机铁和碳水化合物、微生物等。这些杂质对电子器件和集成电路的制造有极大影响，所以超纯水是半导体工业的重要辅助材料。经过多年生产实践，人们已规定了集成电路工业用超纯水的技术标准。表3·8-9是美国五家公司制定

表3·8-7 常用超纯气体指标

气体	纯度(%)	杂质含量 (×10 <sup>-6</sup> )	氯含量 (×10 <sup>-6</sup> )	氮含量 (×10 <sup>-6</sup> )	水分的露点温度 (℃)	尘粒含量，大于 0.5μm(个/升)
N <sub>2</sub>	99.9995	<5	<1	—	<-70	<3.5
O <sub>2</sub>	99.999	<10	—	—	<-70	<3.5
H <sub>2</sub>	99.9999	<1	<1	<1	<-70	<3.5
Ar	99.9995	<1	<1	<1	<-70	<3.5

表3·8-8 大规模集成电路用气体的最低纯度指标

气体种类	纯度(%)	含氯量 (×10 <sup>-6</sup> )	含氮量 (×10 <sup>-6</sup> )	含氢量 (×10 <sup>-6</sup> )	CO <sub>2</sub> 、CO <sub>3</sub> 含量 (×10 <sup>-6</sup> )	H <sub>2</sub> S含量 (×10 <sup>-6</sup> )	卤化物含量 (×10 <sup>-6</sup> )	水分露点温度 (℃)	大于0.5μm尘粒 含量(个/升)
N <sub>2</sub>	99.999	<1	—	<1	<2	<5	<1	-70	3.5
O <sub>2</sub>	99.999	—	<1	<1	<2	<5	<1	-70	3.5
H <sub>2</sub>	99.999	<1	—	—	<2	<5	<1	-70	3.5
Ar	99.999	<1	<1	<1	<2	—	<1	-70	3.5

表3·8·9 超纯水技术标准

技术指标	德克萨斯公司	国际商业机器公司	美国无线电公司	通用仪器公司	迪尔康无线电公司	平均值
电阻率 ( $M\Omega \cdot m \times 10^{-2}$ )	>15	>18	>16	>16	>10	>16
尘粒含量 ( $0.5\mu m$ 以下, 个/升)	<150	<150	<150	<100	<150	<130
总电解质含量 ( $\times 10^{-6}$ , 以 $NaCl$ 表示)	<30	<25	<30	<30	<45	<35
有机物含量 (以 $CO_2$ 生长量表示, $\times 10^{-6}$ )	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
溶解的气体总量 ( $\times 10^{-6}$ )	<200	—	<200	—	<200	<200
微生物含量 (个/毫升)	<5	—	<10	<10	<10	<9

的适于集成电路工业的超纯水技术标准。

### 3·3 超纯化学试剂

在半导体工业中, 大量应用各种超纯化学试剂。所谓“超纯”, 并非一概排斥所有杂质, 要求杂质含量微而再微, 材料纯而又纯。其真正的含义是对危及电路或器件成品率的有害杂质和尘粒含量减少到一定值以下。在半导体工业中应用的超纯化学试剂种类很多, 一般将其最主要的划分为腐蚀剂、

清洗剂、掺杂剂三类, 如表3·8·10所示。

上述三大类化学试剂中不同类型的杂质对器件或电路的危害性也不等同, 对杂质含量要求也不一样。表3·8·11和3·8·12举例说明了国内外半导体工业对化学试剂中杂质含量的要求。

在大规模和超大规模集成电路所使用的化学试剂中, 钠离子影响最为严重, 必须严格控制。表3·8·13和3·8·14是一些试剂中  $Na^+$  含量标准。

表3·8·10 超纯化学试剂的种类和用途

品 种	用 途
腐蚀剂 硝酸、磷酸、双氧水、氢氧化钠、氯化铵、氢氟酸和磷酸混合液、四氯化碳与氧混合物	用于光刻后(曝光后)在电路芯片表面蚀刻出微细的集成电路图形
清洗剂 硫酸、盐酸、丙酮、甲苯、二甲苯、异丙醇、甲醇	在集成电路或器件制造的每道工序前后对芯片进行漂洗、冲洗或脱水
掺杂物 三氯氢磷、三溴化硼、硼酸三甲酯、乙硼烷、磷化氢、砷化氢	用于离子注入、扩散、外延工艺中制备出合适导电类型区域

表3·8·11 美国器件与材料学会SEMI技术要求举例

盐 酸 (HCl)				丙 烯 ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> • CO)			
含量(HCl)	35%~38%	铜	0.01	含量((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> • CO)	99.6%	钛	0.1
色度APHA	10	镍	1	色度APHA	10	铜	0.05
灼烧残渣	$5 \times 10^{-6}$	金	0.5	酸度	0.3微克当量/克	镍	0.05
有机物质	$5 \times 10^{-6}$	铁	0.1	碱度	0.6微克当量/克	金	1
游离氯	$0.5 \times 10^{-6}$	镁	1	挥发残渣	$5 \times 10^{-6}$	镁	0.5
磷酸根	$0.05 \times 10^{-6}$	锰	1	水份	0.5%	硅	0.05
硫酸根	$0.5 \times 10^{-6}$	钾	1	水溶性	通过实验	镁	1
亚硫酸根	$0.8 \times 10^{-6}$	钠	0.05	氯	$0.2 \times 10^{-6}$	钾	1
重金属以铅计	$0.1 \times 10^{-6}$	钙	1	磷	$0.1 \times 10^{-6}$	硅	1
砷和锑以砷计	0.005	镁	1	重金属以铅计	$0.2 \times 10^{-6}$	镁	0.01
痕量杂质( $10^{-6}$ )		铝	0.1	砷和锑以砷计	$0.01 \times 10^{-6}$	镁	1
铜	1	钡	1	痕量杂质( $10^{-6}$ )		铝	1
银	1	镁	2	铝	1	钡	0.6
硼	0.05	钙	2	镁	1	镁	1
镉	1	钠	2	钙	0.2	钙	1
钙	1	镁	0.05	钠	1	镁	1
铬	0.5	钾		镁	1	镁	1
钴	0.1	硅		钙	1	镁	1

表3·8-12 国内半导体工业提出的试剂规格举例

盐 酸 (HCl)		丙酮[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·CO]
含量(HCl)	≥37%	含量[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·CO] >99%
氯	<2×10 <sup>-6</sup>	硫酸根 <0.5×10 <sup>-6</sup>
游离氯	<1×10 <sup>-6</sup>	锰、镍 各<1×10 <sup>-6</sup>
亚硫酸根	<1×10 <sup>-6</sup>	银、铝、锑 } 各<0.1×10 <sup>-6</sup>
锌	<0.5×10 <sup>-6</sup>	钡、镉、锢 } 各<0.01×10 <sup>-6</sup>
镁	<0.2×10 <sup>-6</sup>	锡、铁、镁 } 钨、铂 各<0.01×10 <sup>-6</sup>
铁、镍、钼、金、铂	各<0.1×10 <sup>-6</sup>	
钼、钛、钒、铬、镉	各<0.05×10 <sup>-6</sup>	
钨、钴	各<0.02×10 <sup>-6</sup>	
硼、铜、钼、锰、铅	各<0.01×10 <sup>-6</sup>	
锑、银、砷		
镓、铟、锢		
钾、钠		

表3·8-13 几种常用无机化学试剂的钠离子浓度 (ppb = 10<sup>-9</sup>)

级别	氢氟酸	硝酸	硫酸	磷酸	盐酸	三氧化二磷	双氧水	氯
特级	(40~60)	—	500	400	1000	700	—	2
电子级	(3)	400~700	200	—	—	700	30	—

注：表中“—”表示未作分析。

表3·8-14 几种常用有机化学试剂的钠离子浓度 (ppb = 10<sup>-9</sup>)

级别	甲 醇	乙 醇	丙 醇	醋 酸	三氯化乙烯
特级	300	—	10~20	—	—
电子级	40	100	4	600	0.2

注：表中“—”表示未作分析。

#### 4 超细引线材料

在半导体器件和集成电路芯片焊接到外壳上之后，必须将电路的欧姆接触区与外壳的电极端头用超细引线连接起来。表3·8-15列出了几种引线的特

性。

在装配工艺中，引线连接操作比较复杂。产品寿命不合格，质量不佳，大多是断线、短路引起的。特别是在集成电路中，引线数量大大增加，为确保器件质量，一般采用非常细的 Al 引线或 Au

表3·8-15 各种引线的特性

	弹性系数 (MPa)	抗拉强度 (MPa)	布氏硬度 (HB)	接合系数
Al	6.8×10 <sup>4</sup>	1.0×10 <sup>2</sup>	15	1.80
Au	7.9×10 <sup>4</sup>	2.4×10 <sup>2</sup>	75	1.84
Cu	1.2×10 <sup>5</sup>	2.4×10 <sup>2</sup>	25	0.70
Ag	7.6×10 <sup>4</sup>	2.8×10 <sup>2</sup>	28	0.80
Ni	2.1×10 <sup>5</sup>	6.9×10 <sup>2</sup>	184	0.48

引线，直径在 $7.5\sim75\mu\text{m}$ 之间。

在引线焊接工序中，铝被用作硅的欧姆接触材料。金具有良好的延展性、电导性和抗腐蚀性，是理想的引线材料，但它在焊接温度下，产生白色的 $\text{Au}_2\text{Al}$ (白斑)合金，造成接合缺陷。所以目前实际应用的是铝丝-铝接触系统，已取代了以往的金丝-铝接触系统。铝丝拉制时在熔体中加入微量的硅可制成硅铝丝，在半导体工业中作为超细引线材料已广泛使用。

## 5 包封涂料

为对电子元件进行包封，以达到防潮、防霉、防盐雾的“三防”要求，并要求其具有一定的机械强度，所以在电子元件表面涂上一层一定厚度的涂料。涂料是涂覆在元件表面的物质，有无机涂料和有机涂料之分。涂料的主要成分见表3·8-16。

涂料的分类比较复杂，可由成膜物质来分，也可按有无溶剂、施工方法来分，见表3·8-17。

表3·8-16 涂料的主要成分

涂料的主要成分	(1) 成膜物质——如天然树脂、合成树脂等
	(2) 颜料(包括着色颜料、防锈颜料和体积颜料)
	(3) 溶剂——如二甲苯、环己酮、醋酸丁脂等
	(4) 助剂(包括催干剂、固化剂、增塑剂等)

表3·8-17 涂料的分类

涂料按有无溶剂分类	溶剂型涂料
	水性涂料
	无溶剂或高固体份涂料
	粉末涂料

涂料按成膜物质分类	油脂涂料
	天然树脂涂料
	酚醛树脂涂料
	氨基树脂涂料
	醇酸树脂涂料
	硝基纤维及其他纤维素、醣类涂料
	过氯乙烯及乙烯类树脂涂料
	丙烯酸树脂涂料
	聚酯树脂涂料
	环氧树脂涂料
	聚氨酯树脂涂料
	有机硅树脂涂料

按涂料的施工方法分	刷涂
	压缩空气喷涂
	无空气喷涂
	静电喷涂
	淋涂
	滚涂
	浸渍
	电泳

液态涂料的施工方法	静电喷涂
	流态床
	火焰喷漆(热融法)
	粉末涂料的施工方法

## 参 考 文 献

- 1 日本电气学会编·电工技术手册·北京:机械工业出版社, 1984
- 2 曲喜新主编·电子元件材料手册·北京:电子工业出版社, 1989
- 3 梁光启等编著·工程材料学·上海:上海科技出版社, 1987
- 4 林祖纓等编·快离子导体·上海:上海科学技术出版社, 1983
- 5 雀部博之监修·導電高分子材料·日本: シーコムシ一編集部, 1983
- 6 刘羽辉著·金属材料物理性能检验标准工作手册·北京:中国标准出版社, 1985
- 7 刘立行主编·仪器分析·北京: 烟加工出版社, 1990
- 8 樱中良友等编·现代电气電子材料·日本: 才一ム社, 昭和57年
- 9 W. Merl 等编·胡明忠译·DoDuco 电触头数据集·上海: 上海科学技术文献出版社, 1983
- 10 D. G. FINK · Electronics Engineers' Handbook · Second Edition. Inc, 1982
- 11 C. A. HARPER · Handbook of Materials and Processes for Electronics. 1970
- 12 R. M. Brick, Structure and Properties of Engineering Materials. 1977
- 13 郭伯翔主编·工程师通用手册·江苏科技出版社, 1990
- 14 第一汽车制造厂长春汽车材料研究所 编写组·机械工程材料手册(2)有色金属材料, 北京: 机械工业出版社, 1990
- 15 机械工程手册、电机工程手册编辑委员会编·电气工程师手册·北京: 机械工业出版社, 1987
- 16 中工员雄等编·電氣材料·日本: ロロナ社昭和51年
- 17 石田春雄编·電氣·電子材料·日本: 共立出版株式会社, 昭和52年
- 18 顾永辉编·简明电工手册·北京: 煤炭工业出版社, 1988
- 19 机械工程手册、电机工程手册编辑委员会编·电机工程手册·北京: 机械工业出版社, 1982
- 20 陈德方、黄伟编·电工绝缘材料手册·北京: 水利电力出版社, 1974
- 21 电工绝缘手册编审委员会编·电工绝缘手册·北京: 机械工业出版社, 1990
- 22 宋后定 陈培林编·永磁材料及其应用·北京: 机械工业出版社, 1984
- 23 大森豊明主编·磁性材料手册·北京: 机械工业出版社, 1987
- 24 耿文范编著·神奇的现代新材料·北京: 兵器工业出版社, 1991
- 25 《电子工业生产技术手册》编委会编·电子工业生产技术手册·北京: 国防工业出版社, 1990
- 26 张世远等编著·磁性材料基础·北京: 科学出版社, 1988
- 27 王季陶等编·半导体材料·北京: 高等教育出版社, 1990
- 28 张维新等编·半导体传感器·天津: 天津大学出版社, 1990
- 29 王会宗等编著·磁性材料及其应用·北京: 国防工业出版社, 1989
- 30 [日] 近角聰信等编·磁性体手册·北京: 冶金工业出版社, 1986
- 31 [日] 伊藤等著·蒋正行等译·功能性金属材料·北京: 科学出版社, 1990
- 32 周寿增等编著·稀土永磁材料及其应用·北京: 冶金工业出版社, 1990
- 33 周文森等编·简明电工手册·北京: 机械工业出版社, 1981
- 34 张士林、屈文莺编·电工手册·北京: 石油工业出版社, 1990
- 35 吴云书等编著·材料科学与工程基础·北京: 机械工业出版社, 1990
- 36 刘耀南 邱昌容编·电气绝缘测试技术·北京: 机械工业出版社, 1981
- 37 徐同举编著·新型传感器基础·北京: 机械工业出版社, 1987
- 38 [日] 御子柴宣夫等编·袁健畴译·常用电子材料·北京: 电子工业出版社, 1991
- 39 任致程编著·半导体敏感元件及其典型应用实

- 
- 例·北京:机械工业出版社,1989
- 40 万群 钟俊辉主编·电子信息材料·北京:冶金工业出版社,1990
- 41 K. G. Kreider·Metallic Matrix Composites·Academic Press, 1974
- 42 L.霍兰德编·薄膜微电子学·《薄膜微电子学》编译组译·北京:国防工业出版社,1970
- 43 御子柴夫等编·电子材料·袁健畴译·北京:电子工业出版社,1988
- 44 恽正中等编·半导体薄膜物理·北京:国防工业出版社,1981
- 45 田民波等编译·薄膜科学技术手册(上册)·北京:机械工业出版社,1991
- 46 J. L. 沃森等著·薄膜加工工艺·刘光浩译·北京:机械工业出版社,1987
- 47 《表面处理工艺手册》编审委员会编·表面处理工艺手册·上海科学技术出版社,1991
- 48 陈宝清主编·离子镀及溅射技术·北京·国防工业出版社·1990
- 49 S. P. 凯勒主编·半导体材料制备·罗英浩等译·北京:冶金工业出版社,1986
- 50 J. M. 波特等著·薄膜的相互扩散与反应·张永康译·北京:国防工业出版社,1983
- 51 王福贞等·表面沉积技术·北京:机械工业出版社,1989
- 52 《薄膜工艺》编译组编译·薄膜工艺·北京:科学出版社,1972
- 53 杨迪等编·金属硬度试验·北京:计量出版社,1983
- 54 范雄主编·X射线金属学·北京:机械工业出版社,1981
- 55 李恒德主编·材料表面与界面·北京:清华大学出版社,1990
- 56 肯尼思·G·克雷德著·金属基复合材料·温仲元等译·北京:国防工业出版社,1982
- 57 赵宝经编著·大规模和超大规模集成电路·北京:科学技术文献出版社,1984
- 58 [日]田渊诚一等著·集成电路入门《国外电子技术》编辑部译·北京:科 学 出 版 社, 1989
- 59 刘秀喜·半导体化学清洗原理及其应用·济南:山东科学技术出版社,1985

[ General Information ]

书名 = 电子工程师手册 上册 第3篇 电子材料

作者 =

页数 = 154

SS号 = 0

出版日期 =

书名  
目录  
正文