

# 《功能材料综合实验》实验讲义

## 一、新能源材料实验

主要完成太阳能电池基本特性测试、锂离子电池电极材料性能测试、热电材料性能测试 3 个实验，使学生对太阳能光伏材料、锂离子电池材料、热电材料等能源材料的基本原理及性能表征有较为完整的认识，掌握能源材料相关的基本理论和实践技能。

### 实验 1 太阳能电池特性测定实验

#### 一、实验目的

通过对太阳能电池基本特性的测量，了解和掌握它的特性和有关的测量方法，并通过它对使用日益广泛的各种光电器件有更深入全面了解。

#### 二、实验内容

太阳能电池基本特性的测量，如开路电压、短路电流和填充因子等。

#### 三、实验原理

太阳能电池在没有光照时其特性可视为一个二极管，在没有光照时其正向偏压  $U$  与通过电流  $I$  的关系式为：

$$I = I_0 \cdot (e^{\beta U} - 1) \quad (1)$$

(1)式中， $I_0$  和  $\beta$  是常数。

由半导体理论，二极管主要是由能隙为  $E_c - E_v$  的半导体构成，如图 1 所示。 $E_c$  为半导体导电带， $E_v$  为半导体价电带。当入射光子能量大于能隙时，光子会被半导体吸收，产生电子和空穴对。电子和空穴对会分别受到二极管之内电场的影响而产生光电流。

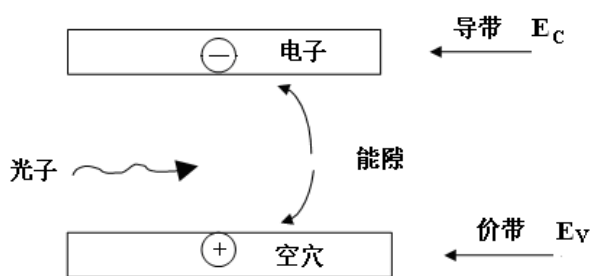


图1 电子和空穴在电场的作用下产生光电流

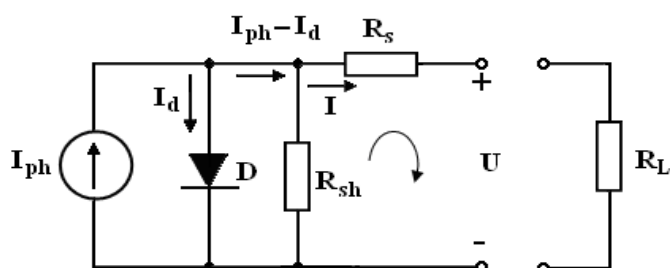


图2 太阳能电池的理论模型电路图

假设太阳能电池的理论模型是由一理想电流源（光照产生光电流的电流源）、一个理想二极管、一个并联电阻  $R_{sh}$  与一个电阻  $R_s$  所组成，如图 2 所示。

图 2 中， $I_{ph}$  为太阳能电池在光照时的等效电源输出电流， $I_d$  为光照时通过太阳能电池内部二极管的电流。由基尔霍夫定律得：

$$IR_s + U - (I_{ph} - I_d - I)R_{sh} = 0 \quad (2)$$

(2) 式中， $I$  为太阳能电池的输出电流， $U$  为输出电压。由 (1) 式可得，

$$I(1 + \frac{R_s}{R_{sh}}) = I_{ph} - \frac{U}{R_{sh}} - I_d \quad (3)$$

假定  $R_{sh} = \infty$  和  $R_s = 0$ ，太阳能电池可简化为图 3

所示电路。

这里， $I = I_{ph} - I_d = I_{ph} - I_0(e^{\beta U} - 1)$ 。

在短路时， $U = 0$ ， $I_{ph} = I_{sc}$ ；

而在开路时， $I = 0$ ， $I_{sc} - I_0(e^{\beta U_{oc}} - 1) = 0$ ；

$$U_{oc} = \frac{1}{\beta} \ln[\frac{I_{sc}}{I_0} + 1] \quad (4)$$

(4) 式即为在  $R_{sh} = \infty$  和  $R_s = 0$  的情况下，太阳能电池的开路电压  $U_{oc}$  和短路电流  $I_{sc}$  的关系式。其中  $U_{oc}$  为开路电压， $I_{sc}$  为短路电流，而  $I_0$ 、 $\beta$  是常数。

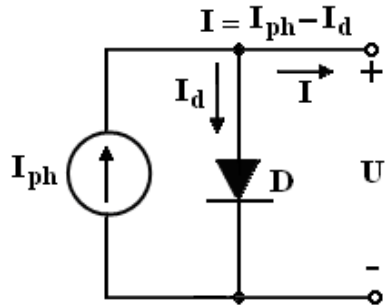


图 3 太阳能电池的简化电路图

#### 四、实验仪器

太阳能电池特性实验仪、附接线的盒装太阳能电池、数字万用表 1 只、电阻箱 1 只、白炽灯光源 1 只（射灯结构，功率）、光功率计（带直流稳压电源）、导线若干、遮光罩 1 个等。

#### 五、实验步骤

1. 在没有光源（全黑）的条件下，测量太阳能电池施加正向偏压时的  $I \sim U$  特性，用实验测得的正向偏压时  $I \sim U$  关系数据，画出  $I \sim U$  曲线并求得常数  $I_0$  和  $\beta$  的值。

2. 在不加偏压时，用白色光源照射，测量太阳能电池一些特性。注意此时光源到太阳能电池距离保持为 20cm。

- (1) 画出测量实验线路图。
- (2) 测量太阳能电池在不同负载电阻下, I 对 U 变化关系, 画出 I~U 曲线图。
- (3) 用外推法求短路电流  $I_{sc}$  和开路电压  $U_{oc}$ 。
- (4) 求太阳能电池的最大输出功率及最大输出功率时负载电阻。
- (5) 计算填充因子 $[FF=P_m/(I_{sc}*U_{oc})]$ 。

### 3. 测量太阳能电池的光照特性:

在暗箱中(用遮光罩挡光),取离白炽灯光源 20cm 水平距离光强作为标准光照强度,用光功率计测量该处的光照强度  $J_0$ ; 改变太阳能电池到光源的距离  $X$ , 用光功率计测量  $X$  处的光照强度  $J$ , 求光强  $J$  与位置  $X$  的关系。测量太阳能电池接收到相对光强度  $J/J_0$  不同值时, 相应的  $I_{sc}$  和  $U_{oc}$  的值。

(1) 描绘  $I_{sc}$  和相对光强度  $J/J_0$  之间的关系曲线, 求  $I_{sc}$  和与相对光强  $J/J_0$  之间近似关系函数。

(2) 描绘出  $U_{oc}$  和相对光强度  $J/J_0$  之间的关系曲线, 求  $U_{oc}$  与相对光强度  $J/J_0$  之间近似函数关系。

## 六、思考题

- 1、光照强度对太阳能电池特性有何影响?
- 2、特性参数中哪个更能反映电池的性能?

## 实验 2 锂离子电池正极材料的制备以及电化学表征实验

### 一、实验目的

1. 通过实验掌握锂离子电池正极材料磷酸铁锂的制备方法。
2. 通过测定磷酸铁锂的 XRD 粉末衍射数据，掌握橄榄石型磷酸铁锂正极材料的结构特征。
3. 通过实验掌握锂离子电池正极材料磷酸铁锂的电化学表征方法。

### 二、实验内容

通过固相法合成磷酸铁锂正极材料，并制作成电极片，组装成纽扣电池测量其电化学性能。

### 三、实验原理

锂离子电池充放电过程仅仅是通过正、负极材料的拓扑反应（如图 1 所示），即在电池内部，充放电过程中电极材料仅发生锂离子的嵌入和脱出反应，并不产生新相，保持自己原有的结构不变，当反应逆向进行时，又恢复原状，因此也称为“摇椅式电池”。

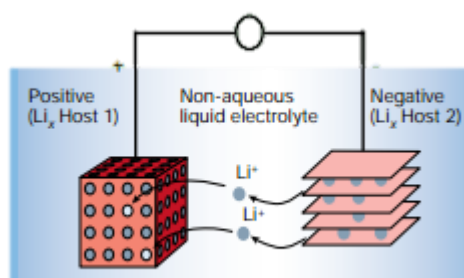
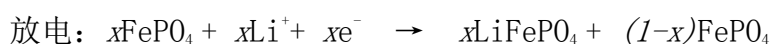
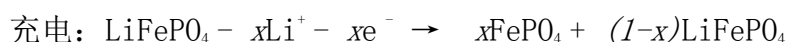


图 1<sup>[1]</sup>

以磷酸铁锂为例，充电时，Li<sup>+</sup>从正极材料中迁移出来，经过电解质进入负极，Fe<sup>2+</sup>被氧化成为Fe<sup>3+</sup>，电子则经过相互接触的导电剂和集流体从外电路到达负极。放电过程进行还原反应，与上述过程相反，如下所示：



1997年开始引人关注的磷酸铁锂材料，因其无毒、对环境友好、原材料来源丰富、比容量高、循环性能好，被认为可能成为锂电池的理想材料，LiFePO<sub>4</sub> 在自然界中以磷

铁锂矿的形式存在，通常与 $\text{LiMnPO}_4$  伴生属橄榄石型结构。其空间群为 $\text{Pnmb}$ ，每个晶胞有4个 $\text{LiFePO}_4$ 单元。其晶胞参数为 $a = 0.6008 \text{ nm}$ ， $b = 1.0324 \text{ nm}$ 和  $c = 0.4694 \text{ nm}$ 。图2为 $\text{LiFePO}_4$ 的立体结构示意图。

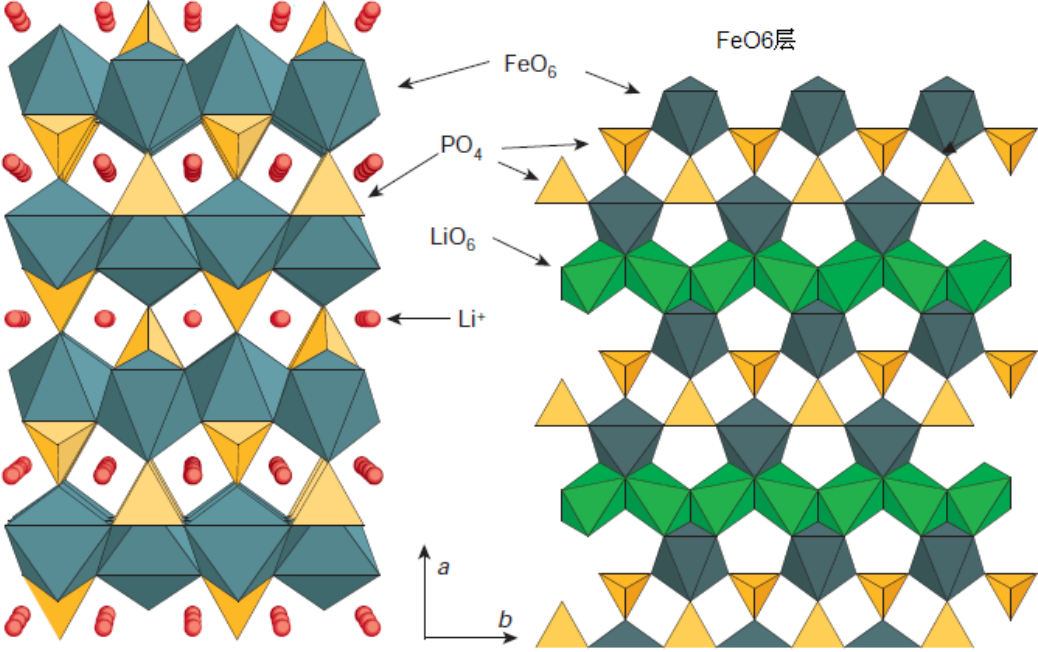


图2

晶格中有3个非等价的O，整个晶体可以看成是变形八面体 $\text{LiO}_6$ 和 $\text{FeO}_6$ 与四面体 $\text{PO}_4$ 相互连接。1个八面体分别与1个 $\text{PO}_4$ 四面体和2个 $\text{LiO}_6$ 八面体共用棱；2个 $\text{PO}_4$ 四面体还与2个 $\text{LiO}_6$ 八面体共用棱。交替排列的 $\text{FeO}_6$ 八面体、 $\text{LiO}_6$ 八面体与 $\text{PO}_4$ 四面体形成层状脚手架结构。每个 $\text{PO}_4$ 四面体与一个 $\text{FeO}_6$ 八面体共用棱上的两个氧原子，同时又与两个 $\text{LiO}_6$ 八面体共用棱上的氧原子。这种共用顶点及共用棱的结构便为锂离子的脱出和嵌入提供了理论基础。从结构上看， $\text{PO}_4$ 四面体位于 $\text{FeO}_6$ 层之间，这在一定程度上阻碍了 $\text{Li}^+$ 的扩散运动。同时，相邻的 $\text{FeO}_6$ 八面体通过共顶点连接，具有相对较低的电子传导率。因此，这种结构决定了 $\text{LiFePO}_4$ 只适合于在小电流密度下充放电。纯相的 $\text{LiFePO}_4$ 理论比容量为 $170 \text{ mAh/g}$ ，实际比容量可到 $160 \text{ mAh/g}$ ，这制约了其在工业上的应用，为了提高其电化学性能，表面包覆导电材料和掺杂金属离子是改善材料电导率的主要方法，目前的研究主要是碳（纳米碳膜）包覆和离子掺杂等手段，表面包覆一方面可增强粒子间的导电性，减少电池的极化；另一方面它还能能为 $\text{LiFePO}_4$ 提供电子隧道，以补偿 $\text{Li}^+$ 脱嵌过程中的电荷平衡。掺杂金属离子是一种通过制造材料晶格缺陷从而有效地调节材料电化学性能的途径，掺杂改性效果表明：一方面可以使材料的电子导电性得到明显地提高，同时由于

金属离子掺入材料体相，故对材料的堆积密度并无影响。本实验通过用固相烧结法合成碳包覆的 $\text{LiFePO}_4$ ，通过XRD对其结构进行表征，并通过充放电和循环伏安的测试手段，对其电化学性能进行表征。

#### 四、实验方法

##### 1. 仪器及药品

仪器：各种玻璃器皿、压膜机、铝箔、电子天平、管式炉、球磨机、玛瑙研钵、真空烘干箱、辊压机、手套箱、电池封口机、电池测试系统、电化学站、电脑。其他仪器见表 1

药品：碳酸锂，草酸亚铁，磷酸二氢铵，乙炔黑，粘接剂 PTFE（聚四氟乙烯）、电解液、N,N-二甲基甲酰胺。

表 1 实验中所用的主要仪器

仪器名称	生产厂家	型号
电子分析天平	上海恒平科学仪器有限公司	FA1004
行星球磨机	南京大学仪器厂	QM-1SP04
电热真空干燥箱	上海实验仪器厂有限公司	ZKF035
手套箱	国产	
电动封口机	合肥科晶材料技术有限公司	MT-160D
蓝电（LAN）电池测试系统	武汉蓝电电子有限公司	CT2001A
辰华电化学工作站	上海辰华仪器厂	CH1660B

##### 2. 实验方法及过程

###### 1. $\text{LiFePO}_4$ 的制备:

###### 1) 前驱体的制备

以  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （分析纯）和  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ （分析纯）为原料，按摩尔比  $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}=1.05:1:1$  混合，并加入质量分数为 10wt%（以最终合成的  $\text{LiFePO}_4$  的质量计算）的葡萄糖，置于玛瑙球墨罐中以无水乙醇为介质高速球磨 6h，转速为 180r/min，球磨结束后将得到的浆料放入烘箱干燥，之后在研钵中研磨 5min 左右。

###### 2) $\text{LiFePO}_4$ 的制备

将研磨好的前驱体置于管式炉中进行烧结，期间用氮气保护，在升温前先预通  $\text{N}_2$  2h 将石英管中的空气排除，之后以  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升至 360 度保温 6h，然后继续升温至  $700^\circ\text{C}$ ，保温 12h，烧结结束后待炉温自然冷却至室温后将样品取出。<sup>[3]</sup>

3) 样品的粉末衍射 (XRD) 数据测定和处理。

将少量合成的  $\text{LiFePO}_4$  粉末置于有凹槽的玻璃片中, 用载玻片将粉末压平 (粉末高度与凹槽深度一致), 随后放入 X 射线衍射仪中进行测试, 测试角度范围为 10–80 度。

## 2. $\text{LiFePO}_4$ 电化学性能表征

### 1) 极片的制作

按照活性材料 (磷酸铁锂): 乙炔黑 (导电添加剂): PTFE (粘结剂) = 80: 10: 10 的比例称量, 活性物质  $\text{LiFePO}_4$  0.08g, 乙炔黑 0.01g, PTFE 0.01g, 放入玛瑙研钵中, 研磨 5min 后加入约 10 滴 NMP (N, N-二甲基甲酰胺) 研磨约 30min 后, 将得到的浆料涂在铝箔上, 随后放入烘箱于 80℃ 烘烤 24h。烘烤完毕后将电极片切成直径为 8mm 的圆形极片。

### 2) 电化学性能的测试

以金属锂片为负极, 隔膜为进口聚丙烯微孔膜 (Celgard 2300), 电解液为  $\text{LiPF}_6$  的 EC: DMC: EMC=1:1:1 ( $\omega/\omega$ ) 溶液, 浓度 1.0 mol/L, 装成 2032 型扣式电池。

本实验采用的充放电设备为 LAND 电池测试系统 CT2001A。电池的充放电测试是在室温下 (约 25℃) 完成的, 充放电倍率均为 0.1C, 即按照磷酸铁锂的理论容量 170mAh/g 计算, 充放电电流为  $m \times 0.1 \times 170$  (mA)。充放电性能的测试按照表 49-2 的设定条件进行。

工作模式		结束条件	Go To
静止		步骤时间 $\geq$ 2min	恒流充电
恒流充电	0.1C	电压 $\geq$ 4.2 V	恒压充电
静止		步骤时间 $\geq$ 2min	恒流放电
恒流放电	0.1C	电压 $\leq$ 2.5V	停止

循环伏安法 (CV) 是使电极电池在一定范围内以恒定的变化速度来回循环扫描, 记下电流随电压的变化。采用这项技术, 一方面能较快的观测到较宽的电势范围内发生的电极过程, 可以用来探测物质的电化学性能, 测 E, 物质的氧化还原电位, 考察电化学反应的可逆性和反应机理, 为电极过程研究提供丰富的信息; 另一方面又能通过对扫

描曲线形状的分析，估计电极反应参数，如何用于反应速率的半定量分析。本文的循环伏安测试采用两电极体系，金属锂片作为对电极和参比电极。设备：CHI660C 型电化学工作站，扫描速度为 0.1mV/s。

## 五、结果处理

1. 将粉末衍射数据导入 Jade 软件，计算晶胞常数 (a, b, c)，确定样品所属晶系和空间群，通过与标准图谱对比，确定是否合成了预期的样品，是否还有杂质。
2. 将测得的 CV 曲线与文献中报道的进行对比，确定氧化还原峰的位置是否一致。
3. 将测得的电池充放电曲线与文献中的进行对比，确定充放电平台是否一致。

## 六、思考题

1. 在前驱体的分解步骤中可能的中间产物是什么？
2. 试写出从中间产品到预期化合物的反应方程式。
3. 影响  $\text{LiFePO}_4$  正极材料电化学性能的因素有哪些？
4. 为什么电池封装过程要在手套箱中进行？
5. 试述锂离子电池的发展前景。

## 参考文献

- [1] Tarascon, J. M.; Armand, M., Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* **2001**, *414* (6861), 359-367.
- [2] 李大光, 赖桂棠, 李军, 李铁虎, 黄慧民. 固相与液相法制备磷酸铁锂的对比实验研究, 化工新型材料, 2008, (36) .



## 二、半导体材料基本性能测试

主要完成半导体材料电阻率测试、半导体材料霍尔效应测试（霍尔系数、电阻率、载流子浓度、迁移率等）2 个实验。通过实验使学生掌握半导体基本性能的测量原理及其方法。

### 实验 3 霍尔效应实验

#### 一、实验目的

1、了解半导体中霍尔效应的产生原理、霍尔系数计算公式的推导、测量过程中副效应的产生和消除。。

2、了解应用霍尔元件测量半导体材料霍尔系数、电阻率、载流子浓度和迁移率的原理和方法。

#### 二、实验原理

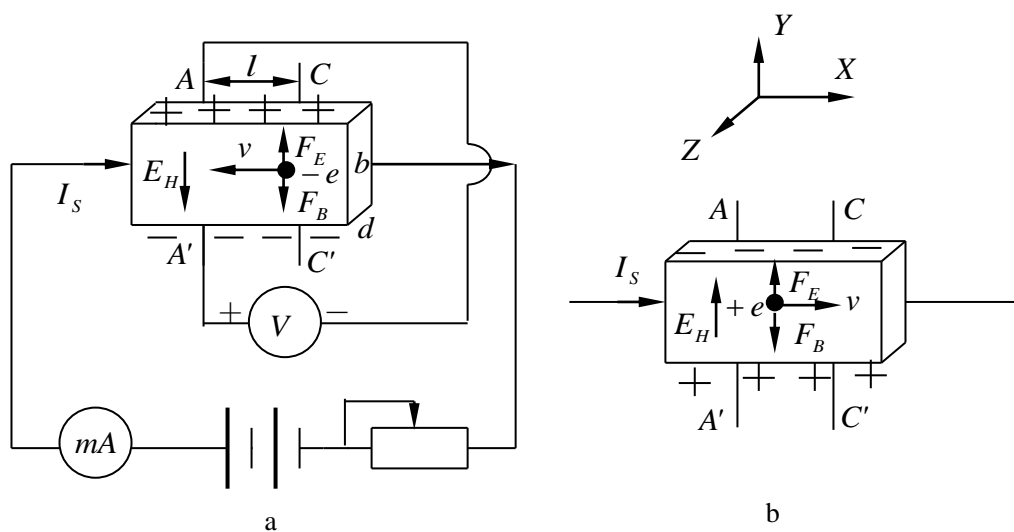


图 1 霍尔效应实验原理示意图 a)载流子为电子（N 型） b)载流子为空穴（P 型）

#### 1. 霍尔效应

霍尔效应从本质上讲是运动的带电粒子在磁场中受洛仑兹力作用而引起的偏转。当带电粒子（电子或空穴）被约束在固体材料中，这种偏转就导致在垂直电流和磁场方向上产生正负电荷的聚积，从而形成附加的横向电场，即霍尔电场  $E_H$ 。如图 1 所示的半导体试样，若在 X 方向通以电流  $I_S$ ，在 Z 方向加磁场  $B$ ，则在 Y 方向即试样 A-A' 电

极两侧就开始聚集异号电荷而产生相应的附加电场。电场的指向取决于试样的导电类型。对图 1 (a) 所示的 N 型试样, 霍尔电场逆 Y 方向, (b) 的 P 型试样则沿 Y 方向。即有

$$E_H(Y) < 0 \Rightarrow (\text{N型})$$

$$E_H(Y) > 0 \Rightarrow (\text{P型})$$

显然, 霍尔电场  $E_H$  是阻止载流子继续向侧面偏移, 当载流子所受的横向电场力  $eE_H$  与洛仑兹力  $e\bar{v}B$  相等, 样品两侧电荷的积累就达到动态平衡, 故

$$eE_H = e\bar{v}B \quad (1)$$

其中  $E_H$  为霍尔电场,  $\bar{v}$  是载流子在电流方向上的平均漂移速度。

设试样的宽为  $b$ , 厚度为  $d$ , 载流子浓度为  $n$ , 则

$$I_S = ne\bar{v}bd \quad (2)$$

由 (1)、(2) 两式可得:

$$V_H = E_H b = \frac{1}{ne} \frac{I_S B}{d} = R_H \frac{I_S B}{d} \quad (3)$$

即霍尔电压  $V_H$  (A、A' 电极之间的电压) 与  $I_S B$  乘积成正比与试样厚度  $d$  成反比。比例系数  $R_H = \frac{1}{ne}$  称为霍尔系数, 它是反映材料霍尔效应强弱的重要参数。只要测出  $V_H$  (伏) 以及知道  $I_S$  (安)、 $B$  (高斯) 和  $d$  (厘米) 可按下式计算  $R_H$  (厘米<sup>3</sup>/库仑):

$$R_H = \frac{V_H d}{I_S B} \times 10^8 \quad (4)$$

上式中的  $10^8$  是由于磁感应强度  $B$  用电磁单位 (高斯) 而其它各量均采用 CGS 实用单位而引入。

## 2. 霍尔系数 $R_H$ 与其它参数间的关系

根据  $R_H$  可进一步确定以下参数:

(1) 由  $R_H$  的符号 (或霍尔电压的正负) 判断样品的导电类型。判别的方法是按图 1 所示的  $I_S$  和  $B$  的方向, 若测得的  $V_H = V_{A'A} < 0$ , 即点 A 点电位高于点 A' 的电位, 则  $R_H$  为负, 样品属 N 型; 反之则为 P 型。

(2) 由  $R_H$  求载流子浓度  $n$ 。即  $n = \frac{1}{|R_H|e}$ 。应该指出, 这个关系式是假定所有载流子都具有相同的漂移速度得到的, 严格一点, 如果考虑载流子的速度统计分布, 需引入

$\frac{3\pi}{8}$  的修正因子（可参阅黄昆、谢希德著《半导体物理学》）。

(3) 结合电导率的测量，求载流子的迁移率  $\mu$ 。电导率  $\sigma$  与载流子浓度  $n$  以及迁移率  $\mu$  之间有如下关系：

$$\sigma = ne\mu \quad (5)$$

即  $\mu = R_H / \sigma$ ，测出  $\sigma$  值即可求  $\mu$ 。

### 3. 霍尔效应与材料性能的关系

根据上述可知，要得到大的霍尔电压，关键是要选择霍尔系数大（即迁移率高、电阻率  $\rho$  亦较高）的材料。因  $R_H = \mu\rho$ ，就金属导体而言， $\mu$  和  $\rho$  均很低，而不良导体  $\rho$  虽高，但  $\mu$  极小，因而上述两种材料的霍尔系数都很小，不能用来制造霍尔器件。半导体  $\mu$  高， $\rho$  适中，是制造霍尔元件较理想的材料，由于电子的迁移率比空穴迁移率大，所以霍尔元件多采用 N 型材料，其次霍尔电压的大小与材料的厚度成反比，因此薄膜型的霍尔元件的输出电压较片状要高得多。就霍尔器件而言，其厚度是一定的，所以实用上采用  $K_H = \frac{1}{ned}$  来表示器件的灵敏度， $K_H$  称为霍尔灵敏度，单位为  $\text{mV}/(\text{mA}\cdot\text{T})$ 。

### 4. 实验方法

#### (1) 霍尔电压 $V_H$ 的测量方法

值得注意的是，在产生霍尔效应的同时，因伴随着各种副效应，以致实验测得的 A、A' 两极间的电压并不等于真实的霍尔电压  $V_H$  值，而是包含着各种副效应所引起的附加电压，因此必须设法消除。根据副效应产生的机理可知，采用电流和磁场换向的对称测量法，基本上能把副效应的影响从测量结果中消除。即在规定了电流和磁场正、反方向后，分别测量由下列四组不同方向的  $I_S$  和  $B$  组合的  $V_{A'A}$ （A'、A 两点的电位差）即：

$$\begin{array}{ll} +B, +I_S & V_{A'A} = V_1 \\ -B, +I_S & V_{A'A} = V_2 \\ -B, -I_S & V_{A'A} = V_3 \\ +B, -I_S & V_{A'A} = V_4 \end{array}$$

然后求  $V_1$ 、 $V_2$ 、 $V_3$  和  $V_4$  的代数平均值。

$$V_H = \frac{V_1 - V_2 + V_3 - V_4}{4} \quad (6)$$

通过上述的测量方法，虽然还不能消除所有的副效应，但其引入的误差不大，可以略而不计。

## (2) 电导率 $\sigma$ 的测量

$\sigma$  可以通过图 1 所示的 A、C（或 A'、C'）电极进行测量，设 A、C 间的距离为  $l$ ，样品的横截面积为  $S = bd$ ，流经样品的电流为  $I_s$ ，在零磁场下，若测得 A、C 间的电位差为  $V_\sigma$ （即  $V_{AC}$ ），可由下式求得：

$$\sigma = \frac{I_s l}{V_\sigma S} \quad (7)$$

## 三、实验设备

实验设备：CVM200 霍尔效应测试系统。

实验材料：标准试样。

## 四、实验步骤

### 1、实验准备

#### 1.1 磁场的标定

系统中的 S1 为已在室温下标定过的霍尔探头，在室温下用开关选择样品 S1，并使恒温器位于可换向永磁磁铁的中心，恒温器真空抽口垂直于商标面。开机后快速将恒流源输出调到 **mA**，此时 CVM-200 的微伏表伏读数即为磁场的特斯拉数。

**霍尔探头最大电流为 10mA！**

#### 1.2 室温下的霍尔测量：

将 19 芯电缆与恒温器连接好，样品开关选择样品 S2，调整样品电流到 50.00mA，开机预热半小时。测量时，将恒温器放置在磁场正中心，按下开关  $V_H$ ，测霍尔电压  $V_{H1}$ ，如果电压较小，改到 200mV 或 20mV 档；按电流换向开关，测  $V_{H2}$ ；将黑色的永磁磁体转 180°后再测  $V_{H3}$ ；电流换向，测  $V_{H4}$ ；将恒温器水平左移，使样品处的磁场为 0，按  $V_M$  开关，测  $V_{M1}$ ；按电流换向开关，测  $V_{M2}$ 。按  $V_N$  开关，测  $V_{N1}$ ；按电流换向开关，测  $V_{N2}$ 。样品最大电流

#### 1.3 变温测量

取出恒温器中心杆，注入液氮（依测量点的多少决定加液氮量），其余依 SV-12 低温恒温器使用说明书。如不想从 80K 低温测起，可先将控温设定在 270K，再加液氮并

及时插入中心杆，进行较高温度的控温实验。控温时顺时针转动中心杆至最低位置，再回旋约  $180^{\circ} \sim 720^{\circ}$  即可通过控温仪设定控温了。等温度控制稳定后，重复测量过程 2，测得此温度点的各项霍尔参数。改变设定温度，测另一个温度点的霍尔参数。

中心杆旋高则冷量增大，适于快速降温和较低温度的实验。控温精度与 PID 参数有关，请适当调整中心杆高度，以提高不同温区的控温精度。

#### 1.4 安全注意事项

(1) 经常检查并保证仪器电接地正常。

(2) 湿手不能触及过冷表面、液氮漏斗，防止皮肤冻粘在深冷表面上，造成严重冻伤！灌液氮时应带厚棉手套。如果发生冻伤，请立即用大量自来水冲洗，并按烫伤处理伤口。

(3) 实验完毕，一定要拧松、提起中心杆，防止热膨胀胀坏恒温器。

#### 2、实验内容与实验步骤

1. 查看样品（由于出厂时样品已经放好，故不需装入样品）：拧开真空开关，打开卡箍，即可小心地取下恒温器的细尾部，观看恒温器的结构、样品的电极焊接。查看完后，安上恒温器的细尾部并用卡箍卡紧。即可开始实验。
2. 对恒温器抽真空到 2 Pa。
3. 按照接线图接好线。
4. 检查，确定接线正确后。打开控温仪的电源开关，设定恒温器温度。
5. 取出恒温器的中心杆，分 3 次向杜瓦里加灌液氮，插入恒温器的中心杆，拧到底再回转一圈。
6. 打开 CVM-200 霍尔效应测试仪的电源开关，等待样品温度稳定时，开始测量并记录数据：将恒温器插入可换向永磁磁体中心，在磁场正反向，电流正反向的情况下分别测量并记录下 4 个  $V_H$ ；将插入可换向永磁磁体中的恒温器顺着滑槽移到一边，使样品位于磁场之外，在电流正反向的情况下分别测量并记录下  $V_M$ 、 $V_N$ 。
7. 改变设定温度，等待温度稳定后，重复步骤 6；从液氮温度到室温之间选定十个实验点，测量并记录下数据。
8. 样品尺寸在出厂时已给定，将上述数据代入相应的公式即可得出所需测量样品的电阻、电阻率、霍尔系数、霍尔迁移率、载流子浓度等随温度变化的特性。

#### 3、实验数据处理

### 3.1 霍尔系数和载流子浓度:

霍尔电压的方向与电流方向、磁场方面和载流子类型有关,具体详见教科书。本系统所提供的碲镉汞单晶样品在室温下为n型载流子导电,在液氮温度为p型载流子导电。请于实验前用指南针确定电磁铁磁极性与电流方向的关系,供实验判断载流子类型用。进行霍尔测量时,由于存在热电势、电阻压降等副效应,故要在不同电流方向和磁场方面下进行四次霍尔电压测量,得到四个值: $V_{H1}$ 、 $V_{H2}$ 、 $V_{H3}$ 、 $V_{H4}$ 。最后,霍尔电压:

$$|V_H| = \frac{1}{4} (|V_{H1}| + |V_{H2}| + |V_{H3}| + |V_{H4}|) \quad (1)$$

$$\text{霍尔系数: } R_H = \frac{V_H t}{IB} \quad (2)$$

式中: $V_H$ 是霍尔电压,单位为伏特; $t$ 是样品厚度,单位为米;

$I$ 是通过样品的电流,单位为安培; $B$ 是磁通密度,单位为韦伯/米<sup>2</sup>;

霍尔系数的单位是:米<sup>3</sup>/库仑

对于单一载流子导电的情况:

$$\text{载流子浓度为: } n = \frac{10^{19}}{1.6R_H} (\text{米}^{-3}) \quad (3)$$

### 3.2 电阻率:

标准样品的电阻率:

$$\rho = \frac{t w V_\sigma}{IL} (\text{欧姆} \cdot \text{米}) \quad (4)$$

其中: $V_\sigma$ 为电导电压(正反向电流后测得的平均值),单位为伏特; $t$ 是样品厚度,单位为米; $w$ 是样品宽度,单位为米; $L$ 是样品电位引线N和C之间的距离,单位为米;而 $I$ 是通过样品的电流,单位为安培。

对范德堡样品:

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{\pi}{2f \ln 2} (R_{mp.on} + R_{mn.op}) \\ &= \frac{\pi}{4If \ln 2} (|V_{M1}| + |V_{M2}| + |V_{N1}| + |V_{N2}|) \end{aligned} \quad (5)$$

其中： $I$  为通过样品的电流（假设在测量过程中使用了同样的样品电流）， $f$  为形状因子。对于对称的样品引线分布， $f \approx 1$

### 3.3 霍尔迁移率：

$$\text{霍尔迁移率：} \quad \mu = R_H / \rho \quad (6)$$

对于混合导电的情况，按照上式计算出来的结果无明确的物理意义。它们既不代表电子的迁移率，也不代表空穴的迁移率。

说明：还可以用此测量系统测量磁场，即在室温下调节恒流源电流使微伏表上显示的数字和已标定的磁场数字相一致时，样品杆和测量系统即可用作室温下的高斯计。

## 五、实验思考题

- 1、什么叫做霍尔效应?为什么此效应在半导体中特别显著?
- 2、怎样判定载流子电荷的正负?
- 3、怎样利用霍尔效应测定磁场?
- 4、如何测定霍尔灵敏度?
- 5、如何判断磁场的方向与霍尔片的法线是否一致?它对实验有何影响?
- 6、利用霍尔效应能测量交变磁场吗?画出线路图，并写出测试方法。

## 实验 4 探针法测半导体电阻率实验

### 一、实验目的

- 1、掌握四探针测试电阻率的原理和方法。
- 2、学会如何对特殊尺寸样品的电阻率测试结果进行修正。
- 3、了解影响电阻率测试结果的因素。

### 二、实验原理

#### 1、实验原理

假定在一块半无穷大的均匀电阻率样品上，放置两个点电流源 1 和 4。电流由 1 流入，从 4 流出，如图 1 所示。另外，图中 2 和 3 代表的是样品上放置的两个测电压的探针，它们相对于 1 和 4 两点的距离分别为  $r_{12}$ 、 $r_{42}$ 、 $r_{13}$ 、 $r_{43}$ 。在半无穷大的均匀电阻率样品上点电流源所产生的电场具有球面对称性，那么电场中的等势面将是一系列以点电流源为中心的半球面。

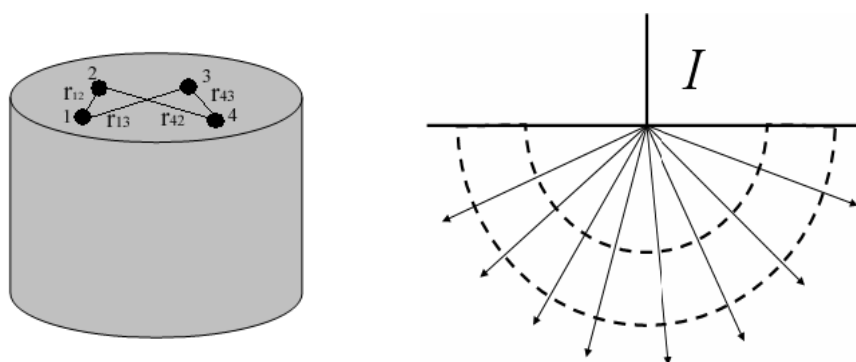


图 1 位置任意的四探针示意图和半无穷大样品上点电流源的半球等势面。

设样品电阻率为  $\rho$ ，样品电流为  $I$ ，则在距离点电流源为  $r$  处的电流密度  $J$  为：

$$J = \frac{I}{2\pi r^2} \quad (1)$$

又根据欧姆定理的微分表达式：

$$J = \frac{\varepsilon}{\rho} \quad (2)$$

其中， $\varepsilon$  为  $r$  处的电场强度。由 (1)、(2) 式得：

$$\varepsilon = \frac{I\rho}{2\pi r^2} \quad (3)$$



另外，电场强度的定义式为：

$$\varepsilon = -\frac{dV}{dr} \quad (4)$$

取 $r$ 为无穷远处的电势 $V$ 为0，则有：

$$\int_0^{V(r)} dV = \int_{\infty}^r -\varepsilon dr \quad (5)$$

$$V(r) = \frac{I \cdot \rho}{2\pi} \cdot \frac{1}{r} \quad (6)$$

式(6)代表一个点电源在距其为 $r$ 处一点产生的电势. 在图1的情况，2、3两点的电势应为1、4两个极性相反的电流源的共同贡献，即：

$$V_2 = \frac{I\rho}{2\pi} \left( \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{42}} \right) \quad (7)$$

$$V_3 = \frac{I\rho}{2\pi} \left( \frac{1}{r_{13}} - \frac{1}{r_{43}} \right) \quad (8)$$

2、3两点的电势差为：

$$V_{23} = \frac{I\rho}{2\pi} \left( \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{42}} - \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{43}} \right) \quad (9)$$

由此可以得出样品的电阻率为：

$$\rho = \frac{2\pi V_{23}}{I} \left( \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{42}} - \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{43}} \right)^{-1} \quad (10)$$

这是四探针法测电阻率的基本原理公式. 从式(10)可以看出，只需测出流过1、4探针的电流，2、3探针间的电势差 $V_{23}$ 以及四根探针之间的距离，就可求出样品的电阻率。

## 2、实验装置及测试方法

ST-2258A型四探针测试仪原理是四根探针放在同一直线上，并且等间距排列，距离为 $S$ ，如图2所示。

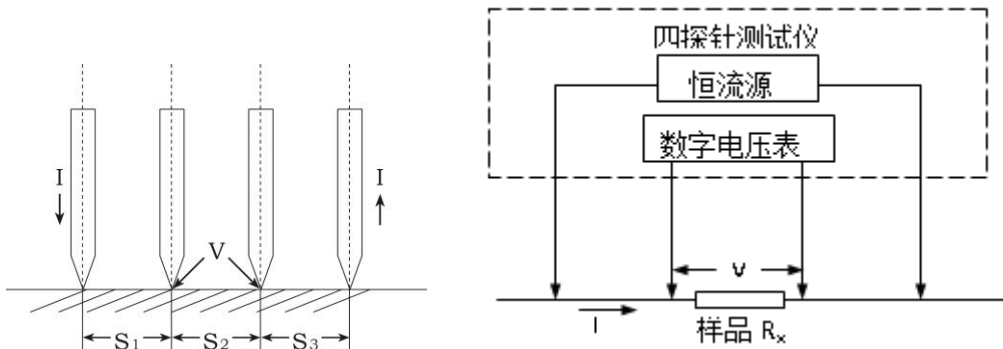


图 2 直线型四探针示意图

当 1、2、3、4 四根金属探针排成一直线时，并以一定压力压在半导体材料上时，在 1、4 两根探针间通过电流  $I$ ，则在 2、3 探针间产生电位差  $V$ 。

材料电阻率：

$$\rho = c \cdot \frac{V}{I} \quad (\Omega \cdot \text{cm}) \quad (11)$$

式中  $C$  为探针修正系数，由探针的间距决定。

当试样电阻率分布均匀，试样尺寸满足半无穷大条件时

$$c = \frac{2\pi}{\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2} - \frac{1}{S_1 + S_2} - \frac{1}{S_2 + S_3}} \quad (\text{cm}) \quad (12)$$

式中： $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$  分别为探针 1 与 2，2 与 3，3 与 4 之间的距离，探头系数由制造厂对探针间距进行测定后确定，并提供给用户。每个探头都有自己的系数  $C$ 。如下表：

探头系数速查表

直线四探针 $C=2\pi S$		矩形四探针	
$S_1=S_2=S_3=1\text{mm}$	$C \approx 0.628$	针距 1.0mm × 1.0mm	$C=1.072$
$S_1=S_2=S_3=2\text{mm}$	$C \approx 1.256$	针距 2.0mm × 2.0mm	$C=2.144$

\*若取电流值  $I=C$  时，则  $\rho=V$ ，可由数字电压表直接读出。

(a) 块状或棒状样品电阻率测量：

由于块状或棒状样品外形尺寸远大于探针间距，符合半无穷大的边界条件，电阻率值可以直接由(11)式求出。

(b) 薄片电阻率测量(以  $S_1=S_2=S_3=1\text{mm}$  时， $C \approx 0.628 \text{ cm}$  为例)。

薄片样品因为其厚度与探针间距相近，不符合半无穷大边界条件，测量时要附加样品的厚度、形状和测量位置的修正系数。其电阻率值可由下面公式得出：

$$\rho = c \cdot \frac{V}{I} \cdot G\left(\frac{W}{S}\right) \cdot D\left(\frac{d}{S}\right) = \rho_0 \cdot G\left(\frac{W}{S}\right) \cdot D\left(\frac{d}{S}\right) \quad (13)$$

式中： $\rho_0$  为块状体电阻率测量值

$G\left(\frac{W}{S}\right)$ :为样品厚度修正函数,可由附录 1A 或附录 1B 查得。表中 W 为样品

厚度 ( $\mu\text{m}$  或  $\text{mm}$ ); S 为探针间距 ( $\text{mm}$ )

$D\left(\frac{d}{S}\right)$ :为样品形状与测量位置的修正函数,可由附录 2 查得。

当圆形硅片的厚度满足  $\frac{W}{S} < 0.5$  条件时,电阻率为:

$$\rho = \rho_0 \cdot \frac{W}{S} \cdot \frac{1}{2 \ln 2} \cdot D\left(\frac{d}{S}\right) \quad (14)$$

式中  $\ln 2$  为 2 的自然对数。W: 样品厚度 ( $\text{cm}$ ); S: 探针间距 ( $\text{cm}$ )。

当忽略探针几何修正系数时,即认为  $C=2\pi S$  时:

$$\rho = \frac{\pi VW}{I \cdot \ln 2} \cdot D\left(\frac{d}{S}\right) = 4.53 \frac{V \cdot W}{I} \cdot D\left(\frac{d}{S}\right) \quad (15)$$

式中  $\ln 2$  为 2 的自然对数。W: 样品厚度 ( $\text{cm}$ );

### 三、实验设备

实验设备: ST-2258A 型四探针测试仪。

实验材料: 硅片。

### 四、实验步骤

(1) 测试准备:

电源开关置于断开位置,将电源插头插入电源插座。将测试探头的插头与主机的输入插座连接起来,半导体类测试样品应进行喷砂和清洁处理,将样品放在测试台上,电阻测量,用四端子测量线作输入线,调节室内温度使之达到要求的测试条件。将电源开关置于开启位置,数字显示窗亮。

(2) 参数设定:

仪器开机默认状态为“设定”模式,窗口左侧“设定”模式灯亮,通过键盘输入需要的修正系数。仪器默认修正系数  $F=1.000$ ,即电阻测量方式,故测量电阻可直接切换到“测量”模式而不需设定修正系数。需要分选功能的输入各分选界限值,不需分选功能,不输入各分选界限值不影响测试,显示分选结果无意思。

### (3) 测量:

设定完毕, 切换仪器到“测量”模式。窗口左侧“测量”模式灯亮, 将探针与样品良好接触, 注意压力要适中; 电阻测量, 注意良好接触, 电压测试端在内侧; 由数字显示窗直接读出测量值和分选结果。

### (3) 实验报告:

设定完毕, 切换仪器到“测量”模式。窗口左侧“测量”模式灯亮, 将探针与样品良好接触, 注意压力要适中; 电阻测量, 注意良好接触, 电压测试端在内侧; 由数字显示窗直接读出测量值和分选结果。

## 五、实验思考题

1. 半导体的电导率, 电阻率和电阻有什么区别和联系?
2. 为什么测量单晶样品电阻率时测试平面要求为毛面, 而测试扩散片扩散层薄层电阻时测试面可为镜面?

### 三、功能陶瓷材料制备及测试

功能陶瓷材料制备及测试实验主要完成陶瓷粉末的制备实验、陶瓷粉体的测试实验、陶瓷材料的成型与烧结实验、陶瓷材料的介电性能测试实验，使学生熟悉陶瓷粉体的制备方法、成型技术及烧结工艺；掌握松装密度、振实密度、休止角及粉体粒度和介电性能等测试方法。

#### 实验 5 陶瓷粉体的制备实验

##### 一、实验目的

- 1、了解陶瓷粉体的常规制备方法及其特点；
- 2、掌握球磨工艺参数的设定与选择原则。

##### 二、实验原理

陶瓷粉体制备的思路有两个，一是由大颗粒破碎成小颗粒，称之为破碎法；二是由更小的颗粒聚成大颗粒，称之为合成法。

##### 2.1 破碎法制粉

一个块状固体破碎成粉体的基本工艺路线为：

粗碎            中碎            粉碎  
块体 → 小块体 → 粗粉 → 细粉

粗碎、中碎、粉碎一般都采用机械方式，故破碎法制粉又称为机械法制粉。对大多数使用者而言，最感兴趣的是粗粉到细粉间的破碎，也即粉碎。

粉碎的基本原理为：将待粉碎的粉体装入一个罐体中，同时还装入一些硬质的、称作为研磨体的块体，然后使罐体产生某种运动，造成粉体颗粒与研磨体之间产生剧烈碰撞或对粉体颗粒的磨削，使粉体颗粒破碎变细。

罐体产生运动方式的不同，形成了不同的球磨设备。常用的球磨设备有：普通球磨机，其特点是罐体绕其型心作恒速转动；振磨，其特点是罐体三维振动；行星磨，让罐体绕其轴心作转动的同时，其轴心又绕另一中心转动，犹如地球自转加绕太阳的公转。

一般球磨的参数有：研磨体与粉体的比例（该比例越大，效率越高）、研磨体加粉体的总体积与罐体内腔体积的比例（一般以 2/3 为佳）、罐体的运动速率（有最佳值）、

气氛或有无液体介质（保护粉体或有助破碎）、球磨时间（越长，颗粒越细，并最终趋于极限）等。

在球磨罐中，时常加进一些液体介质，这种球磨工艺叫湿磨。颗粒的破碎过程也是裂纹产生与扩展的过程，液体介质能够润湿颗粒表面，降低表面能，促进颗粒的破碎。

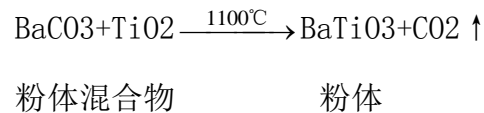
## 2.2 合成法制粉

根据形成颗粒的前躯体不同，合成法制粉可以分成以下三类：

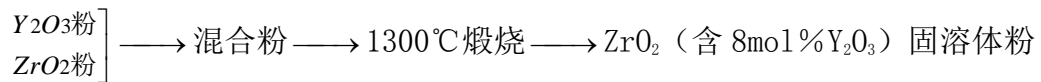
### 1) 固相法

通过煅烧使原料粉体颗粒产生物理或化学反应或使不同颗粒产生聚合，形成由成分均一的颗粒组成的新粉体。

例子 1：通过化学反应形成 BaTiO<sub>3</sub> 粉体



例子 2：通过固溶制备含 8mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 ZrO<sub>2</sub> 粉体

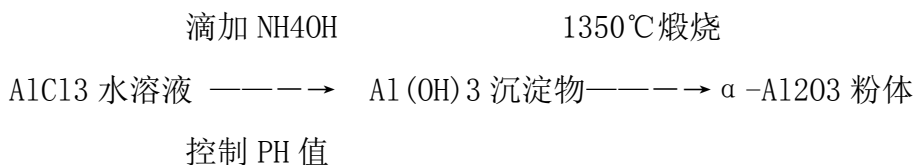


### 2) 液相法

在液体中生长颗粒。工艺大致为：

原料 → 溶液 → 沉淀 → 分离出沉淀物 → 煅烧 → 粉体

例子 1：制备 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体

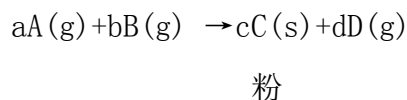


### 3) 气相法制粉

在气体中生长颗粒，其工艺大致为：

原料 → 气体 → 粉体

以加热方法使原料变成气相，再以形核、长大方式从气相中析出固相颗粒，其间可以有化学反应：



其中大写字母为物质种类，其前小写字母为反应系数，括弧中 g、s 分别表示气相和固相；也可以没有有化学反应。

### 三、实验设备与材料

**试剂：**  $\text{FeCl}_3$ 、体积浓度为 5% 的氨水、去离子水、乙醇；工业氧化铝粉体、乙醇。

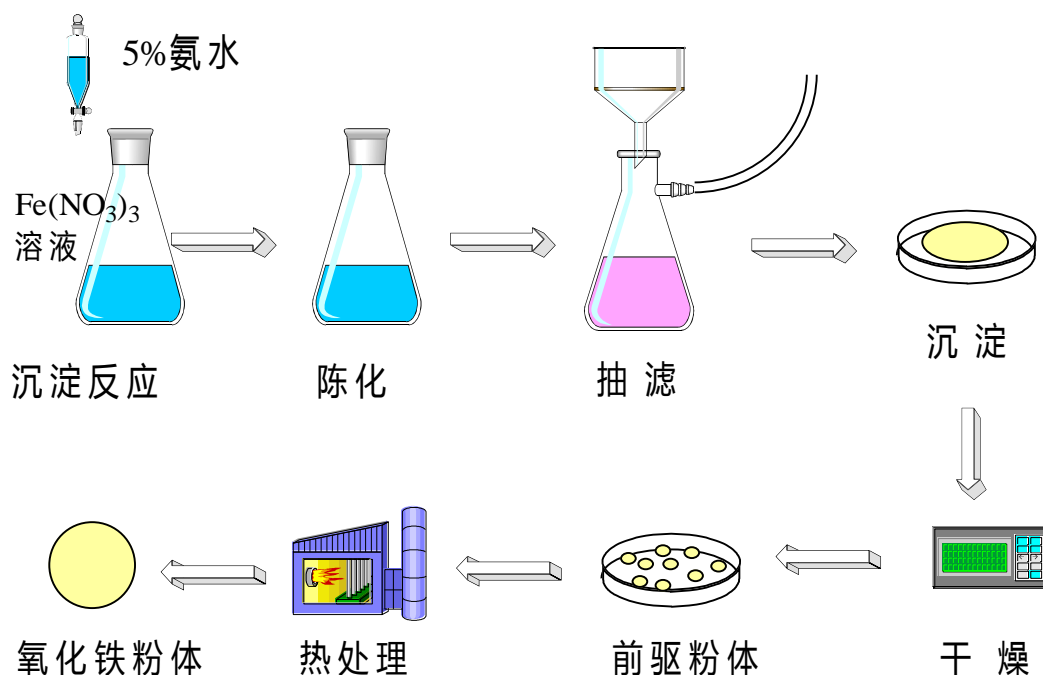
**仪器：** 称量纸、烧杯若干（400ml）、药匙、量筒、洗瓶、抽滤漏斗、滤纸、pH 试纸、玻璃棒、坩埚、碱式滴定管；电子天平、称量纸、药匙、烧杯（400ml）、坩埚、球磨罐（玛瑙）、球磨介质（玛瑙球）。

**设备：** 电子天平、磁力搅拌器、循环水泵、烘箱、电炉；球磨机、烘箱、电炉。

### 四、实验方法和步骤

#### 4.1 液相法制备氧化铁粉体

实验步骤：



- 1: 电子天平准确称量  $2\text{gFeCl}_3$ ，放入烧杯，倒入 100ml 去离子水，用磁力搅拌器搅拌至溶液澄清；
- 2: 向上述溶液滴加氨水，用试纸检测溶液的 pH，同时不断搅拌，到 pH=8 时停止滴加；
- 3: 将溶液继续搅拌 10min 后静止 10min；
- 4: 用抽滤漏斗抽滤，水分抽干后继续加去离子水洗涤抽滤数次以去除离子，最

后一次用无水乙醇洗涤抽滤；

5: 将上述抽滤物置于玻璃皿上，放入烘箱 80℃干燥 1h，即得到  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  前驱物；

6: 干燥后的粉体移至坩埚中，置于电路中 500℃热处理 2h，即得到  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉体。

#### 4.2 球磨法制备氧化铝粉体

##### 实验步骤：

- 1: 电子天平准确称量 50g 工业氧化铝粉体，按照球料比为 1: 1.2 称取相应质量的球磨球，置于球磨罐中；
- 2: 向球磨罐中加乙醇至粉体完全被浸没；
- 3: 设定球磨参数，将转速调整至 80 转/分，持续球磨 480min；
- 4: 将球磨后的氧化铝粉体浆料移至烧杯中，置于烘箱中 100℃干燥 8h，即得到氧化铝粉体。

#### 五、实验报告

- 1、了解陶瓷粉体制备的原理、分类，实验报告要反映实验的过程、结果。
- 2、比较液相法和球磨法制备粉体的异同。



## 实验6 陶瓷粉体的测试实验

### 一、实验目的

- 1、了解陶瓷粉体性能评价的方法及特点；
- 2、了解比表面积(BET)法的原理。

### 二、实验原理

陶瓷粉体性能是大量组成颗粒的集体行为，又受颗粒的影响。

#### 2.1 颗粒形状尺寸

颗粒的性能来自两部分，一是由其物理、化学结构决定的性能；二是由其形状尺寸决定的性能，这里要讨论的是第二种性能。

如果用显微镜观察组成粉体组成的颗粒，颗粒大小不一，但是可以归为两种形态单颗粒（或基本颗粒或一次颗粒）、由若干单颗粒搭接而成的较大颗粒（称之为团聚颗粒，也称二次颗粒）。团聚颗粒可以分解为单颗粒。单颗粒是组成粉体的基本颗粒。但是单颗粒会团聚成团聚颗粒。一般规律是单颗粒越小，团聚趋向越明显。

颗粒团聚既有热力学原因，也有动力学原因。热力学原因是，颗粒表面上原子能量较高，因而具有表面能，而形成团聚颗粒后，系统总表面能下降。动力学原因是颗粒间存在某种力的作用：带相反电荷颗粒间有静电力、有磁性颗粒间的磁力、不同颗粒的分子间力（即范德华力）、机械咬合力，如果颗粒间有润湿液体而出现毛细管力等。

团聚颗粒是通过某种力将单颗粒结合起来的，如果结合力很强，团聚颗粒不易分拆，这种团聚称之为硬团聚；如果结合力很弱，这种团聚称之为软团聚。

颗粒形状尺寸是粉体的重要性能指标，在考虑颗粒形状尺寸是要特别注意颗粒的团聚问题。在大多数工程应用中，为了简化问题，忽略颗粒的形状，把颗粒看成是一个球体，用当量直径（即粒径）表示其尺寸。

颗粒形状尺寸的测量方法有：

#### a) 显微观察

用显微镜观察粉体，可以区分单颗粒与团聚颗粒。

#### b) 筛分析

由标准筛对颗粒过筛，标准筛按照孔径大小进行分号，如50目、100目、200目、300目筛等。“目”即单位英寸长度范围出现的孔个数。“目”数越大，孔径越小。筛分

析不能区分单颗粒与团聚颗粒。

c) 沉降法

颗粒在液体中的沉降速率  $U$  与颗粒的直径  $D$  有关，成正比：

$$U \propto D$$

把颗粒分散到液体中，可以通过沉降速率测得颗粒的尺寸。它不能区分单颗粒与团聚颗粒。

d) 比表面积(BET)法

使颗粒表面饱和吸附一层截面积已知气体（通常为氮气），根据气体用量可以计算出粉体的总表面积，除以粉体的重量可得比表面积  $S$  ( $m^2/g$ )。若把颗粒看成是一个球体，用当量直径  $D$  表示其尺寸，直径与比表面积的关系为：

$$D = 6/S\rho$$

这里  $\rho$  表示粒径真密度。团聚颗粒的内表面只要与大气相通也被纳入比表面积计算，故通常据此方法得到的粒径比筛分法、沉降法要小，更接近单颗粒。

## 2.2 粉体粒径分布

组成粉体的颗粒若直径相同，该粉体称之为单组份粉体；若直径不同，该粉体称之为多组份粉体。一般粉体为多组份粉体。要反映多组份粉体的粒径，通常用图表法给出粒径的分布范围。具体有以下表示方法。

a) 频度分布（微分法）

由实验测得不同粒径范围的颗粒数或质量，换算成百分数。

b) 累积分布（积分法）

由实验测得不同粒径范围的颗粒数或质量，并据此进一步计算不大于某一粒径的颗粒数或重量的总数。

## 2.3 粉体的流动性

粉体介于块状固体和液体之间，具有一定的流动性，这种流动性对粉体物质的加工、输送、包装、存储等方面的工作具有重要意义。评价粉体的流动性有多种方法，最常用的方法有以下几种。

a) 休止角

粉体在一个平面上堆积成一个圆锥体，在静平衡状态下其自由表面母线与水平面所呈的最大夹角定义为休止角。显然液体的休止角为  $0$ ；块状固体的休止角为  $90$  度；粉

体的休止角， $0 < \alpha < 90$  度。 $\alpha$  越小，粉体的流动性越好(见图 1)。休止角也称安息角、自然坡度角等。

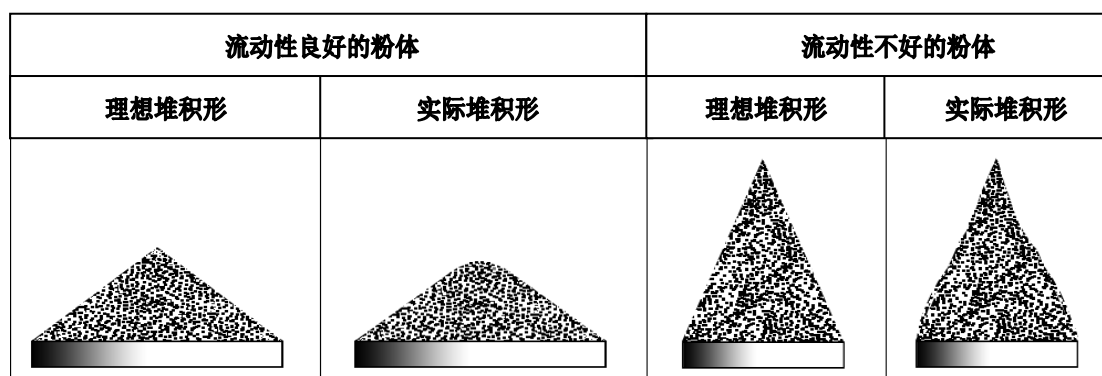


图 1 粉体流动性与休止角的关系

#### b) 崩溃角

给测量休止角的堆积粉体以一定的冲击，使其表面崩溃后圆锥体的底角称为崩溃角。

#### c) 平板角

将埋在粉体中的平板向上垂直提起，粉体在平板上的自由表面（斜面）和平板之间的夹角与受到震动后的夹角的平均值称为平板角。在实际测量过程中，平板角是以平板提起后的角度和平板受到冲击后除掉不稳定粉体的角度的平均值来表示的。平板角越小，粉体的流动性越强。一般地，平板角大于休止角。

#### d) 分散度

粉体在空气中分散的难易程度称为分散度。测量方法是 将 10 克试样从一定高度落下后，测量接料盘外试样占试样总量的百分数。分散度与试样的分散性、漂浮性和飞溅性有关。如果分散度超过 50%，说明该样品具有很强的飞溅倾向。

#### e) 流速

定义为粉体由标准漏斗流出的速率（g/min 或 M<sup>3</sup>/min）。在测量流速的实际操作中，一般是测量在规定时间内（如 2 分钟）内流出粉体的量（体积、质量）。流出粉体的量越多，流速越高，流动性越好。

## 2.4 粉体的堆积密度

粉体堆积时，颗粒之间有大量空隙，所形成的密度比致密块体要小。影响粉体的

堆积密度的因素很多，如颗粒本身的密度、颗粒的形状尺寸、形成堆积体的方法等。通常评价粉体的堆积密度有：

a) 松装密度

粉体在自然充填容器时形成的堆积密度。

b) 振实密度

粉体在振动条件下充填容器时形成的堆积密度。振动会提供颗粒额外的能量，填充堆积体中的空隙，故振实密度要大于松装密度。

## 2.5 粉体比表面积测试

氮吸附法测定固体比表面积是依据气体在固体表面的吸附规律。在恒定温度下，在平衡状态时，一定的气体压力，对应于固体表面一定的气体吸附量，改变压力可以改变吸附量。平衡吸附随压力而变化的曲线称为吸附等温线，对吸附等温线的研究与测定不仅可以获取有关吸附剂与吸附质性质的信息，可以计算固体的比表面积。其原理：

a) Langmuir 吸附等温方程——单层吸附

吸附剂（固体）表面是均匀的，吸附粒子之间的相互作用力可以忽略，吸附层是单分子层。

$$\frac{P}{v} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P}{V_m}$$

式中， $v$ ——气体吸附量， $V_m$ ——单层饱和吸附量， $P$ ——吸附质（气体）压力， $b$ ——常数

以  $1/v$  对  $1/P$  作图，为一直线，根据斜率和截距可求出  $b$  和  $V_m$ ，只要得到单分子层饱和吸附量  $V_m$  即可求得比表面积  $S_g$ 。

$$S_g = \frac{4.36V_m}{W} \quad (1)$$

$W$  为样品质量

b) BET 吸附等位方程——多层吸附（标准方法）

认为物理吸附是按多层方式进行，不等第一层吸满就可以有第二层吸附，第二层上又可能产生第三层吸附，吸附平衡时，各层达到各层的吸附平衡。

BET 吸附等温方程：

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \frac{P}{P_0}$$

$V$ ——气体吸附量， $V_m$ ——单分子层饱和吸附量， $P$ ——吸附质压力， $P_0$ ——吸附质饱和蒸汽压， $C$ ——常数

以  $P/V(P_0-P)$  对  $P/P_0$  作图，且  $1/(\text{截距} + \text{斜率}) = V_m$ ，代入 (1)，即求得比表面积。用 BET 法测定比表面，最常用的吸附质是氮气，吸附温度在其液化点 ( $-195\text{ }^\circ\text{C}$ ) 附件，低温可避免化学吸附。相对压力控制在 0.05——0.35 之间，低于 0.05 时不易建立多层吸附平衡，高于 0.35 时，发生毛细凝聚作用，吸附等温线偏离直线。

吸附层数  $n$

$$n = \frac{V}{V_m} = \frac{P/(P_0 - P)}{\{(1/C)[1 - (P/P_0)] + P/P_0\}} \quad (2)$$

由上式可知，吸附表面的吸附层数受两个因素影响，其一是吸附质相对压力  $P/P_0$ ；其二是  $C$  值， $C$  值越大，吸附层数越多，因此  $C$  值提供了与吸附剂吸附能力相关的信息。

### 三、实验设备与材料

**实验设备：**电子天平、BT-1000 型粉体综合特性测试仪和 JW-004 型全自动氮吸附比表面仪。

### 四、实验方法和步骤

#### 4.1 粉体综合特性测试

**实验步骤：**

采用 BT-1000 型粉体综合特性测试仪（如图 2 所示）测试粉体的综合性能。

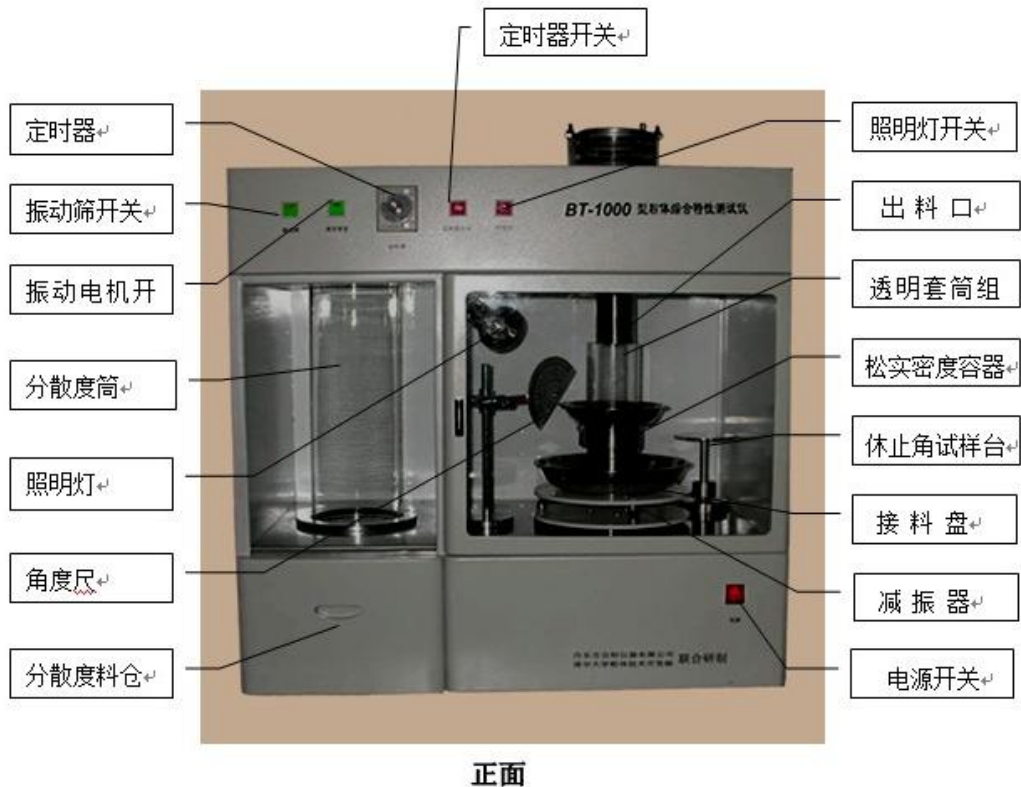


图 1 BT-1000 型粉体综合特性测试仪结构

1) 休止角 ( $\theta_r$ )、崩溃角 ( $\theta_f$ ) 的测定

a) 放置休止角器具

将减振器放到仪器中央的定位孔中、再放上接料盘和休止角试样台, 见图 3。如果发现休止角试样台不水平, 请调整减振器上的三个螺丝的高度, 使休止角试样台的上平面处于水平状态。



图3 放置休止角器具



图4 加料

b) 加料

关上仪器前门, 准备好试样, 将定时器调到 3 分钟左右, 如图 4, 开振动筛盖, 打开仪器的电源开关和振动筛开关, 用小勺在加料口徐徐加料, 物料通过筛网、出料口洒落到试样台上, 形成锥体。

c) 休止角的测定

当试样落满试样台并呈对称的圆锥体后，停止加料，关闭振动筛电源，将测角器置于试样托盘左侧并靠近料堆，与圆锥形料堆的斜面平齐，测定休止角，见图 5。测量休止角时应从三个不同位置测定休止角，然后取平均值，该平均值为这个样品的休止角( $\theta_r$ )。

#### d) 崩溃角的测定

测完休止角后，用两手指轻轻提起试样台中轴上的崩溃角振子，高度为距离顶部大约 10mm 左右，然后张开手指使振子自由落下，使试样台上的堆积的试样受到振动，圆锥体的边缘崩塌落下，见图 5。如此振动三次，然后再用测角器测定三个不同位置的休止角，其平均值即为崩溃角 ( $\theta_f$ )。



图5 崩溃角、休止角测定过程示意图（从三个不同的角度测量）

#### 2) 分散度 ( $D_s$ ) 的测定

a) 将分散度卸料控制器拉到右端并卡住，关闭料斗，如图 6。

b) 用天平称取试样 10g，通过漏斗把试样均匀加到仪器顶部的分散度入料料斗中，如图 7。

c) 将接小料盘 ( $\Phi 100\text{mm}$ ) 置于分散度测定筒正下方的分散度测定室内的定位圈中，关上抽屉。然后瞬间开启卸料阀，使试样通过分散度筒自由落下，如图 8。

d) 这样试验二次，取出接料盘，称量残留于接料盘的粉末，取其平均值，再用下式求分散度  $D_s$ ，

$$\text{分散度 } D_s = (10 - m) / 10 \times 100\%$$

其中， $m$  为落在接料盘中粉体的重量。



### 3) 通用松装密度( $\rho_a$ )的测定



图6 关闭料斗、放料及加料

a) 将透明套筒与密度容器连接好，见图 7。



图7 连接密度组件

b) 准备与加料





图8 准备与加料

将减振器、接料盘、通用松装密度垫环、密度容器、出料口漏斗安装好（如果粉体的流动性不好可以不安装出料口漏斗）。打开振动筛开关，在振动筛上加料，使样品通过筛网、出料口使粉体撒落到密度容器中，当充满密度容器后停止加料，见图 8。

c) 样品处理

当粉体充满密度容器后即可停止加料，关闭振动筛，取出密度容器，用刮板将多余的料刮出，并用毛刷将外面的粉扫除干净，用天平称量容器与粉体的总质量，如图 9。

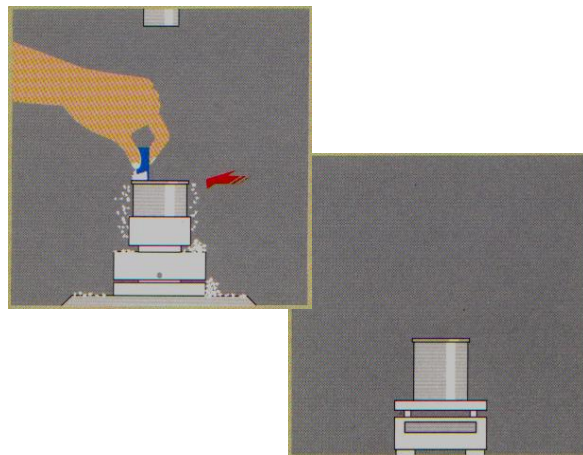


图9 样品处理

d) 连续试验 3 次。设 3 次的平均总质量为  $G$ ，密度容器的重量为  $G_1$  (该重量应事先称量好)，用下式计算松装密度  $\rho_a$ ：

$$\rho_a = (G - G_1) / 100$$

4) 振实密度 ( $\rho_p$ ) 的测定

a) 将透明套筒与密度容器连接好，如图 7。

b) 将振实密度用升降顶棒和密度容器组件安装好，打开振动筛开关，在振动筛上加料，使样品通过筛网、出料口、透明套筒充满密度容器，如果试样过筛困难，可用料铲直接装入，如图 10。



图10 振实密度操作过程示意图

c) 当试样高度达到透明套筒中央时即可停止加料，关闭振动筛，将定时器调整到 6 分钟位置，打开振动电机开关，连续振动，待振动自动停止后再重新启动振动电机，在振动过程中观察透明套筒中的粉体表面，如果粉体表面还在下降，就要继续振动下去，直到粉体表面不再下降后停止振动，取出透明套筒，用刮刀刮平，并用毛刷将容器外面的粉轻轻扫除干净，用天平称量容器与粉体的总质量，如图 11。

d) 对于同一个样品，每次的振动的的时间或振动次数要相同。即记录好第一次测试时的振动时间或振动次数，以后测试时就不必观察粉体表面的下降情况了。

e) 连续测试 3 次。设 3 次的平均总质量为  $G$ ，密度容器的重量为  $G_1$  (该重量应事先称量好)，用下式计算振实密度  $\rho_p$ ：

$$\rho_p = (G - G_1) / 100$$

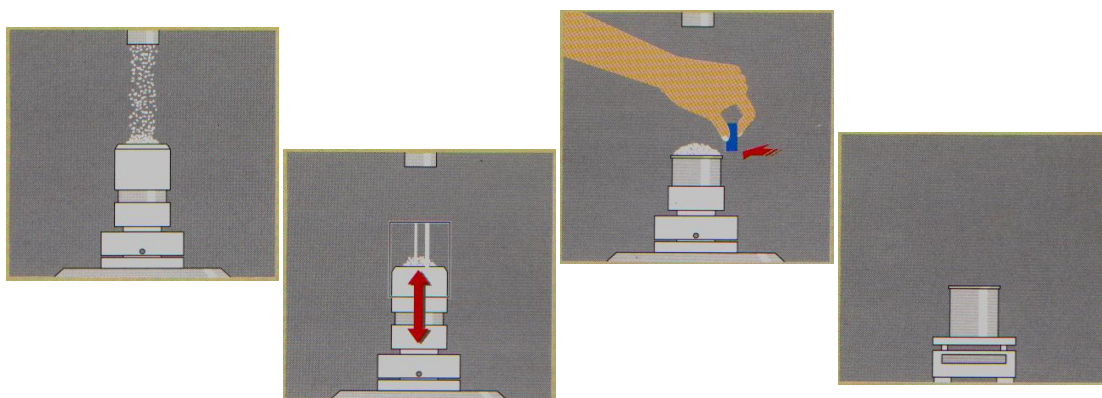


图11 振实密度的样品处理过程示意图

4) 压缩度 ( $C_p$ ) 的计算

测定松装密度  $\rho_a$  和振实密度  $\rho_p$  后，就可以计算压缩度  $C_p$  了：

$$C_p = (\rho_p - \rho_a) / \rho_p \times 100\%$$

压缩度反映粉体的流动特性。压缩度越大，粉体的流动性就越差。

#### 4.2 采用氮气吸附直接对比法测试

##### a) 称量样品

把样品装入洗净的样品管内，用天平准确称量，然后放入烘箱内进行烘干，根据样品要求处理一定时间后取出样品管，重新称量样品的重量

##### b) 安装样品管

把仪器上的样品管铜接头取下来，分别套在样品管的两边，再在样品管的两边各套上密封圈（密封圈离样品管顶端 0.4cm），然后把铜接头接上仪器的样品管固定接头，拧紧，把四个样品管从左至右或从右至左依次安装到仪器上，标准样品一定要装在左或右侧的第一个位置。

##### c) 通气

分别检查纯氮气和纯氦气气瓶的分压阀，如果分压阀是关闭的，就可以打开氧气的总阀，然后打开分压阀，调节分压阀的氧气表到 0.2Mpa，此时打开数显流量表的电源开关，数显流量表开始显示流量。

##### d) 打开仪器电源

打开仪器电源，把电压调节到 10V，然后调节电流到不能调节为止，然后继续缓慢调节电压看到电流表指示 100mA 为止，此时观察仪器上面的数显，等它到平衡后调节数显到 0。

##### e) 测定参数的设定

测定参数的设置可以通过点击“设置”，依次点击显示设置、系统参数设置、样品设置；或直接点击设置工具栏中的显示设置、系统参数设置、试样设置。

##### f) 调整仪器的进气比例

根据数显流量表显示的流量输入软件计算出实际的  $p/p_0$ ，然后通过数显表下部的氮气流量调节旋钮，调节氮气和氦气的比例，使仪器进入仪器的气体比例为  $p/p_0=2$ 。

g) 把氮气倒入保温杯中，在液氮表面离保温杯顶端将近 10mm 时停止，要保证每个保温杯的液氮面是一样高。把液氮保温杯从左至右或从右至左顺次正确放在升降托盘上，不要让样品管碰到保温杯壁上。

h) 把升降开关打到向右的位置，升降台将升起保温杯，当样品管完全浸入后，升降台会自动停止，把保温杯按顺序一个个升上去，等四个保温杯全部停稳后点击工具栏

的“吸附开始”，样品开始进行吸附。

i) 样品管被液氮冷却后，因为 ，空气被吸进传感器中，导致通过传感器的氮氮混合气体比例改变，传感器失去平衡，此时传感器电位计读数为正。

j) 随着氮氮混气逐渐流入，气体氛围恢复为进气时的比例，传感器恢复平衡，即数显的读数为 0，此时，被测样品开始在液氮温度下吸附氮气。数显读数迅速减小至一负值，然后逐渐增大。

k) 被测样品吸附氮气达到平衡后，气体氛围恢复为进气状态，传感器恢复平衡，数显读数为 0，点击“吸附完成”。把仪表面板上的细调数显调节到 0。

#### l) 升温解吸

被测样品吸附平衡收，即开始升温解吸。解吸应从第一个位置开始依次对被测样品进行升温解吸，顺序不可颠倒。

把标准样品位置升降旋钮转向左到下降的位置，标样液氮保温杯自动降下来，待其停止后 2s 后点击“脱附开始”，主机就进入解吸阶段。

m) 保存文件，结束测试，关闭仪器

### 4.3 实验纪录表

纪录测量数据

接料盘中粉体质量  $m =$

粉体质量  $G_1 =$  、  $G_2 =$  、  $G_3 =$  ，并求其平均值  $G =$

利用纪录数据完成下表

试样名称	测定人						测定日期	
试样处理								
编号	干燥试样重 $g_0(g)$	休止角 ( $\theta_r$ )	崩溃角 ( $\theta_f$ )	分散度 ( $D_s$ )	通用松装密度 ( $\rho_a$ )	振实密度 ( $\rho_p$ )	压缩度 ( $C_p$ )	比表面积 ( $m^2/g$ )

## 五、实验思考题

比较休止角、崩溃角的不同，对实验结果进行分析，写出自己的心得体会。

## 实验 7 功能陶瓷成型与烧结实验

### 一、实验目的

- 1、了解陶瓷粉体成型方法；
- 2、了解陶瓷材料的烧结和性能检测的工艺流程，掌握吸水率，表面气孔率，实际密度，线收缩率的测定方法；
- 3、利用实验找出材料的最优烧结工艺，包括烧结温度和烧结时间。

### 二、实验原理

#### 2.1 烧结实验

在粉体变成的型坯中，颗粒之间结合主要靠机械咬合或塑化剂的粘合，型坯的强度不高。使颗粒直接以离子键、共价键、金属键结合，是提高型坯的强度最有效方法。当颗粒直接以离子键、共价键、金属键结合时，原来颗粒聚结体变成了多晶体，颗粒变成其组成晶粒。型坯在室温以上较高温度下可以自发完成这个过程，这个过程就叫烧结。

陶瓷材料的烧结工艺分为三个阶段：升温阶段、保温阶段和冷却阶段。在升温阶段，坯体中往往出现水分排出、有机粘合剂等分解氧化、液相产生、晶粒重排等微观现象。

冷却阶段是陶瓷材料从最高温度到室温的过程，冷却过程中伴随有液相凝固、析晶、相变等物理化学变化。冷却方式、冷却速度快慢对陶瓷材料最终相的组成、结构和性能等都有很大的影响。

保温阶段指型坯在升到的最高温度（通常也叫烧结温度）下保持的过程。粉体烧结涉及组成原子、离子或分子的扩散传质过程，是一个热激活过程，温度越高，烧结越快。在工程上为了保证效率和质量，型坯烧结的保温阶段的最高温度很有讲究。烧结温度物料的结晶化学特性有关，晶格能大，键力强，质点结合牢固，高温下质点移动困难，不利于烧结。烧结温度与材料的熔点有关系，对陶瓷而言是其熔点的 0.7—0.9 倍，对金属而言是其熔点的 0.4-0.7 倍。

高的烧结温度容易带来粗大的晶粒和高的工艺成本，通常希望尽可能降低烧结温度，一般采取的措施有：

a) 采用粒度较小的粉体

粒度越细，比表面积越大，增加了烧结的推动力，从而降低烧结温度。

b) 适当掺杂

在制备材料的粉体中加入少量的添加物，它们在烧结过程中通过多种方式降低烧结温度：或固溶于主晶相中，产生晶格缺陷，活化晶格，有利于固相扩散；或促使液相形成或改变液相的性质，促成液相传质；或抑制晶粒过分长大。

c) 延长保温时间

d) 采用特殊烧结气氛

采用分子量小的（如氢气、氩气、真空）气体作烧结气氛一般有利于坯体的致密化；特殊气氛会有针对性增加坯体中的晶体缺陷，促进扩散传质。

d) 在烧结的同时对坯体施加压力

在实际烧结过程中，影响烧结的因素不是彼此孤立的，而是相互影响和相互制约的。故具体的烧结温度不能由理论推导，应由实验来确定。常见的烧结工艺有：

1) 常压烧结

又称无压烧结，指坯体在大气压状态下、没有额外外界压力条件下进行的烧结。陶瓷及金属的烧结通常就是采用这种工艺。

2) 压力烧结

指在有额外外界压力条件下进行的烧结。在烧结过程中对坯体施加一定的外力（一般在 10~40MPa），使材料加速流动、重排和致密化。热压烧结驱动力比常压烧结大 20~100 倍，烧结温度降低 100~150℃ 左右。

热压烧结根据加压方式不同，有连续和不连续热压烧结、等静压烧结之分。连续和不连续热压烧结加压方式同干压成型，只是装料方式上有不同；等静压烧结则是等静压成型工艺和高温烧结相结合的技术，解决了普通热压无横向压力和压力不均，造成坯体密度不均的问题。热等静压烧结的主要设备是高压釜。发热体通常置于釜内，用氮气或氩气作为热与压力的传输介质，粉体坯密封在耐高温的、具有良好塑性和强度的金属或玻璃薄层中模套。

3) 活化烧结

又称强化烧结，即在烧结过程中，采用某些物理或化学的方法，使反应物的原子或分子处于高能状态，利用这种高能状态的不稳定性作为活化烧结的新的驱动力。活化烧结的物理方法有电场烧结、磁场烧结以及超声波或辐射等；化学方法有氧化还原反应、分解反应和气氛烧结等。

成型坯经烧结后，一般尺寸减少、强度增加，究其原因是其密度增加。尺寸收缩用

“烧收率”来评价。烧收率定义为：

$$\text{烧收率}(\%) = (L_0 - L) / L_0$$

这里  $L_0$  表示成型坯尺寸， $L$  表示烧成坯尺寸。烧成坯的密度有三个概念，一是实际密度（简称密度），它等同一般意义的密度，即单位体积中含有的物质质量；二是真密度（又称理论密度），假定烧成坯中不含有气孔时应具有的密度；三是相对密度，定义为实际密度与其真密度之比，用百分数表示。烧成坯中多少含有气孔，其实际密度要低于真密度，相对密度小于 100%。烧成坯中所含分为两类，一是与大气连通的气孔，称为开气孔，一是与大气不连通的气孔，称为闭气孔。区分这两类气孔有实际意义。这样引入两个概念，开气孔率，定义为开气孔体积与烧成坯表观体积之比（用百分率表示）；总气孔率（简称气孔率），定义为总气孔体积与烧成坯表观体积之比（用百分率表示）。总气孔率与相对密度相加应为 100%。烧成坯由于含有开气孔，遇水时，开气孔以毛细管作用吸收水份，从而使烧成坯多少具有有一点吸水性。定义烧成坯的吸水率为可吸收水的重量与烧成坯经 110℃ 干燥后之重量比，用百分率表示。

## 2.2 性能检测

材料是否烧结良好，需要一定的检测手段。烧结的致密程度一般表现在密度是否高、材料内部的气孔的多少、表面的气孔多少和大小以及吸水能力的强弱。在本实验中，主要考察材料表面气孔率、相对密度、吸水率以及线收缩率。

### 2.2.1 目测

很多的实验，在烧结的过程中，可能由于很多的原因而出现表面裂纹，有些会出现表面的凹陷，所以，烧结后检测的第一步就是目测试样。如果出现以上的问题，则试样肯定是不合格的，其他的实验可以不用做了。目测的项目有是否出现表面裂纹、是否有变形现象，是否表面出现凹陷或者突出。

### 2.2.2 密度测试

试样经 110C° 干燥之后之重量与试样总体积之比，用  $\text{g/cm}^3$  表示。材料烧结好坏的一个重要方面就是密度是否接近理论密度。在烧结过程中，随着晶界的不断移动，伴随着液相和固相传质的进行，颗粒间的空隙会逐渐在表面消失，其中会有些气孔保留，大多数的气孔会逐渐缩小甚至消失。达到良好烧结的标准就是气孔率小，密度接近理论密度。

例如原料采用 99% 的氧化铝，则理论密度为  $3.9\text{g/cm}^3$  (全部按照  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  来计算)。

### 2.2.3 线收缩率



在烧结后，最直观，最明显的变化就是尺寸的巨大收缩，如果在变形量很小的情况下，线收缩率越大，说明样品烧结得越致密。一般的收缩率有体积收缩率和线收缩率两种，由于工具简便，准确度较高，所以线收缩率是比较常见的测试方法。取几个比较具有代表性的尺寸（对圆片状的样品来说，取直径  $d$  和高度  $h$ ），计算每一个尺寸的缩小尺寸和原尺寸的百分比，然后平均。

#### 2.2.4 表面气孔率

和密度相关的量，如果气孔率越大，则密度就越小。而表面气孔率可以在很大程度上反映材料的致密程度。如表面有很多的开口气孔，则材料的烧结就是不致密的。

其定义是一定表面的气孔的体积和材料的总体积的比，用百分数来表示。

#### 2.2.5 吸水率

吸水率——试样孔隙可吸收水的重量，与试样经  $110\text{C}^{\circ}$  干燥之后之重量之比，用百分率表示。

和表面气孔率相似，如果表面气孔越多，吸取水的能力就越强。和表面气孔率一起更加准确的表示材料的致密程度。

### 三、实验设备与材料

**实验原料：**陶瓷粉 200g、蒸馏水一箱、瓷盘一个、游标卡尺一个、25ml 比重瓶五个、承烧板若干。

**实验设备：**  $1350\text{C}^{\circ}$  烧结炉和  $1600\text{C}^{\circ}$  烧结炉各一台、电子天平一台、干压成型模具一套、压机一台。

### 四、实验方法和步骤

#### 4.1 成型与烧结

##### 1、成型

烧结实验用的试样可以由各种成型方法制得。在本实验室的其他实验中，可以选择的方法有流延成型，丝网印刷，模压成型，热压注成型四种。除开模压成型，其他成型方法均需要脱脂步骤。

将每一种不同原料配方的坯体根据方案制备一定数量（比如有三个烧结温度，则可以做 12 个左右的试样，每一个温度有 4 个完全相同原料的试样）。

##### 2、 烧结前准备

在放入烧结炉前，对样品的重量，尺寸进行测量，比如对于圆片状坯体，尺寸上需要测定的有：试样高度  $h$ ，试样的直径  $R$ ；如果是方形试样，则需要测定的尺寸有长  $l$ 、宽  $w$ 、高  $h$ 。记录这些数据以备在烧结后测定材料的烧结收缩。

将制好的坯体放在承烧板上，各个样品不相互接触，承烧板要求表面洁净，放样品的面光滑平整，在预定烧结温度下，本身不和样品发生任何物理和化学反应。将试样有顺序的放入炉中，记录好各自的位置。

### 3、 烧结

关好炉门，对烧结炉进行程序设计。升温过程中，常温-700℃采用手动控制，升温速率大约是 0.5-1℃/min。700-1600℃升温速率一般为 2℃/min。降温时采用自然降温。200℃是可以打开炉门空冷。

烧结的保温时间一般为 120min。

等待样品冷却后，就进入下一步的工作，性能检测。

## 4.2 性能检测

性能检测的项目包括目测、样品的密度、相对致密度、表面气孔率、烧结尺寸变化。

### 4.2.1 目测

将烧结好的试样从炉中取出，观察试样表面是否有裂纹，裂纹的大小、深浅和个数；观察材料是否发生了变形、弯曲。在下表中作记录：

试样名称		测试人		测定日期	
试样处理					
编号	裂纹数量	裂纹长度	是否有变形		

### 4.2.2 实际密度、吸水率、气孔率的测定

实际密度采用排水法测定。

计算气孔率和密度关键是要知道试样的体积和气孔的体积，可以根据阿基米德原理，用液体静力称重法来测定。将试样开口孔隙中的空气排出，充以液体，然后称量饱吸液体的试样在空气中的重量及悬吊在液体中的重量，由于液体浮力的作用，此两次称

量的差值等于被试样所排开的同体积液体，此值除以液体的密度即得试样的真实体积。试样饱吸液体之前与饱吸液体之后，在空气中的重量之差值，除以液体的密度即为试样开口孔隙所占体积。

欲使试样孔隙中的空气，在较短时间内被液体代替，必须采用强力排气，常用方法有煮沸法和抽真空法，在本实验中采用抽真空法。

设已知：干燥试样重  $g_0$  (g)、饱吸液体试样在空气中的重量  $g_1$  (g)、饱吸液体试样在液体中的重量  $g_2$  (g)、液体的密度  $r$  (g/cm<sup>3</sup>)、陶瓷的理论密度，可按下式分别计算陶瓷试样的吸水率、开口气孔率、实际密度和总气孔率：

$$\text{吸水率} = 100 (g_1 - g_0) / g_0 \quad (\%)$$

$$\text{开口气孔率} = 100 (g_1 - g_0) / (g_1 - g_2) \quad (\%)$$

$$\text{实际密度} = rg_0 / (g_1 - g_2) \quad (\text{g/cm}^3)$$

$$\text{总气孔率} = 100 (\text{理论密度} - \text{实际密度}) / \text{理论密度} \quad (\%)$$

#### 仪器及材料

电子天平、真空泵、真空干燥器、压力表、液体槽、支架、吊篮、烘箱、小烧杯、镊子、试样、橡皮管。

#### 具体步骤

- 1) 将试样编号以后，放入 105—110 C° 干燥烘箱烘至恒重，在干燥器中冷却至室温，然后在电子天平上称其重量  $g_0$ 。
- 2) 将试样放入真空装置（见图 1）的中真空干燥器中，作真空处理：先将试样在真空度不小于 95% 的条件下保持 10 分钟；注入液体，直至试样完全被淹没；再抽真空，直至试样中没有气泡出来为止（约需 30 分钟）；先放入空气，再关闭真空泵；打开真空干燥器的盖，取出试样。
- 3) 在天平上架好支架、吊篮及液体槽，注意吊篮不要与液体槽相接触（见图 2），液体要完全淹没试样。试样进入吊篮前，天平要进行调零；试样进入吊篮后，天平给出的重量就是饱吸液体的试样在液体中的重量  $g_2$ 。
- 4) 从液体中取出试样，用湿毛巾均匀地抹去试样表面的液体，在天平上迅速称取饱吸液体试样在空气中的重量  $g_1$ 。

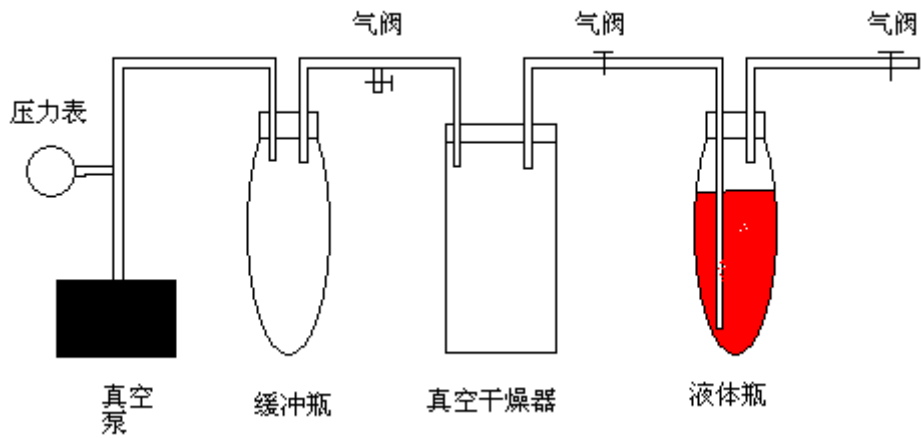


图 1 抽真空装置

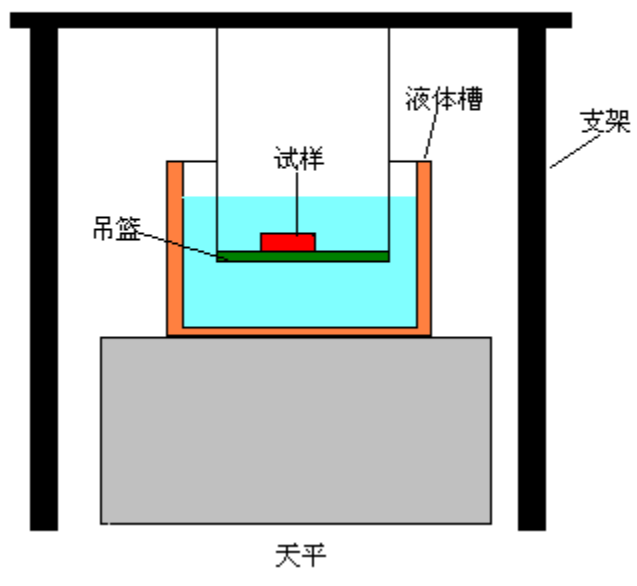


图 2 液体静力天平

## 实验记录

### 陶瓷吸水率、气孔率及体积密度的测定

试样名称				测定人			测定日期	
试样处理								
编号	干燥试样 重 $g_0$ (g)	饱吸液体 试样在空 气中的重 量 $g_1$ (g)	饱吸液体 试样在液 体中的重 量 $g_2$ (g)	吸水 率(%)	开口 气孔 率(%)	实际密 度 ( $g/cm^3$ )	总气孔 率(%)	

#### 4.2.3 尺寸变化

采用游标卡尺测定材料烧前和烧后的尺寸（包括高  $h$  和半径  $R$ ）。

$$\text{烧收率}(\%) = (L_0 - L) / L_0$$

试样名 称				测定人			测定日 期	
烧结温 度								
编号	烧前 $h$	烧后 $h$	$h$ 变化 率	烧前 $R$	烧后 $R$	$R$ 变化 率	总烧收 率	

## 五、实验思考题

- 1、 原料中不同的成分对材料烧结性能有什么影响？
- 2、 从结果上看，吸水率、表面气孔率、体积密度、线收缩率之间是否有一定的相关性？如何解释？
- 3、 查阅资料，说明是否烧结致密的试样一定机械强度、断裂韧性等力学性能就一定很好？

## 实验 8 功能陶瓷材料的介电性能测试

### 一、实验目的

- 1、掌握用 LCR 仪测试功能陶瓷材料介电性能的方法；
- 2、结合实验结果分析 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的介电性能与频率及温度的关系。

### 二、实验原理

#### 2.1 固相反应法制备功能陶瓷

制备功能陶瓷材料的方法有很多种，其中最成熟、应用最为广泛的则是固相反应法。这种方法以高纯度粉末(常为氧化物)为原料，经精确称量后与球磨介质(常为球状，一般用 ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、玛瑙等高硬度材料)及分散液体(通常为水或酒精)混在一起，经球磨、干燥、过筛后得到颗粒细小、混合均匀的粉末。均匀混合的粉末在高温下发生化学反应，合成所需的物相，此过程称为预烧结(又称锻烧)。之后再次进行球磨、干燥、过筛，并将得到的颗粒细小的粉末与少量有机物水溶液(如 PVA、PVB 等)混合在一起、研磨后过筛(此过程称为造粒)，以增加粉末在成型过程中的可塑性和流动性，并减小粉末与模具间的摩擦。将造粒后的粉末放置于金属模具中，并施加高压，即得到具有所需形状的压粉体(又称素胚)，此过程称为成型。压粉体具有一定的强度和致密度，但其中仍存在很多气孔，需通过高温下的烧结过程予以排除。由于粉末颗粒细小，具有较高的表面能，这和高温一起构成了烧结过程的动力。在烧结动力的作用下，颗粒之间发生传质的过程，同时伴随着晶粒的长大、大部分气孔的排除、体积的收缩、密度的增大及强度的提高，最终得到致密的陶瓷材料。

#### 2.2 材料的介电性能及其测试方法

介电性是材料对外加电场的一种反应。介电材料内的电荷在外加电场的作用下会发生位移，导致正、负电荷中心不重合，从而发生电极化、在介质表面形成束缚电荷，并在宏观上表现为电容及介电常数。介电常数是表征材料介电性能的物理量，定义为电位移与外加电场之间的比值。出于方便的考虑，常用相对介电常数(即介电常数与真空介电常数的比值， $\epsilon_r$ )来表示。有时也称相对介电常数为介电常数。

电极化的微观单元称为电偶极子，而不同的电偶极子则对应不同的极化机制，如转向极化、空间电荷极化、松弛极化、自发极化、离子极化、电子极化等。极化的过程对应电偶极子的重新排布，这需要一定时间来完成。因此，极化对外加电场在时间上有一

定的滞后，即材料的介电常数应为一复数，表示为  $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ ，而介电损耗则定义为  $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ 。介电常数与介电损耗放在一起时，通常指介电常数的实部。介电损耗也可理解为电场作用在材料上时由于偶极子的重新排布受到阻碍使得一部分电能以热量的形式损失掉。同时，由于极化过程需要一定时间来完成，故介电常数和介电损耗对外加电场的频率有着明显的依赖性。又由于温度的改变影响着电偶极子的活跃程度，因此介电性能对温度也有着依赖性。

铁电体是一类特殊的介电材料，存在着可反转的自发极化，即在外加电场的情况下也存在电极化。铁电性及自发极化的产生源于铁电体特殊的结构(要求为非中心对称的极性晶体)，如钙钛矿结构  $\text{BaTiO}_3$  的铁电性源于中心  $\text{Ti}^{4+}$  离子偏离中心位置。在宏观性能上，铁电体的极化随着外加电场强度的改变出现回线形状的曲线，称为电滞回线，同时其介电常数随温度的变化出现极大值，对应居里温度和居里峰。

根据测试频率范围及原理的不同，材料介电性能的测试方法可分为很多种。一般情况下，人们比较关注材料在 1MHz 以下的介电性能。在此频率范围，试样通常做成片状，并在两端镀上金属电极。这样，试样即可看作一平板电容，通过测试试样的电容即可计算得到其介电性能。而 1MHz 以下电容的测试则可用阻抗分析法或电桥法。前者在试样两端施加一交流电压，通过测量通过试样的电流得到试样的复阻抗，并由此求出电容和介电损耗。而电桥法则是将试样置于由两个臂组成的电桥的一个臂上，通过调节电桥上的电容、电感及电阻使电桥达到平衡，此时两个臂上的阻抗相同，通过已知的其它电容、电感及电阻的值即可计算得到试样的电容和介电损耗。阻抗分析法和电桥法均有成套的仪器可供直接使用，分别为阻抗分析仪和 LCR 仪(L、C、R 分别为英文电感、电容、电阻的首字母)。本实验中使用的测试方法为电桥法，对应的仪器为 Agilent 4284A 高精度 LCR 仪。LCR 仪可直接读出试样的电容和介电损耗，并可由公式  $\epsilon_r = \frac{C}{C_0} = \frac{C}{\epsilon_0 \frac{A}{d}}$  计算出材料的相对介电常数。其中， $C$  为试样电容， $\epsilon_r$  为相对介电常数， $\epsilon_0$  为真空介电常数， $A$  为电极面积， $d$  为试样厚度。

### 三、实验设备与材料

**试剂：**  $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ (99.5%)粉末、去离子水、PVA。

**设备：** LCR 仪、烧结炉、球磨机、压力机、镀银电极。

### 四、实验方法和步骤

#### 4.1 $\text{BaTiO}_3$ 陶瓷的制备



### 实验步骤:

- 1: 称料: 原料为  $\text{BaCO}_3(99.93\%)$ 、 $\text{TiO}_2(99.5\%)$  粉末, 欲制备得到 60g  $\text{BaTiO}_3$ ;
- 2: 球磨: 原料 + 去离子水 +  $\text{ZrO}_2$  球, 24 小时;
- 3: 烘干、过筛:  $60^\circ\text{C}$  烘箱、120 目尼龙筛;
- 4: 预烧结: 室温  $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$   $1100^\circ\text{C}$  3 小时  $\xrightarrow{1100^\circ\text{C}}$ , 再随炉冷却;
- 5: 再次球磨、烘干、过筛;
- 6: 造粒:  $\text{BaTiO}_3$  粉末 + 6wt% PVA 溶液、过 40 目尼龙筛;
- 7: 烧结垫料: 室温  $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$   $1400^\circ\text{C}$  3 小时  $\xrightarrow{1100^\circ\text{C}}$ , 再随炉冷却;
- 8: 成型: 100Mpa 压强、2~3 分钟直径  $\rightarrow 12\text{mm}$  的压粉体粒;
- 9: 烧结: 室温  $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$   $1350^\circ\text{C}$  3 小时  $\xrightarrow{1350^\circ\text{C}}$   $\xrightarrow{-2^\circ\text{C}/\text{min}}$   $1100^\circ\text{C}$ , 再随炉冷却;
- 10: 镀银电极、烧银:  $550^\circ\text{C}$ 、20min。

### 4.2 $\text{BaTiO}_3$ 陶瓷介电性能的测试

#### 实验步骤:

- 1: 对 LCR 仪进行开路、短路校准, 提高仪器的测试精度;
- 2: 将  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷试样安装在频谱测试夹具上, 在 LCR 仪上读出试样在室温下、1kHz~1MHz 的频率范围内的电容及介电损耗;
- 3: 设将  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷试样安装在温谱测试夹具上, 并放置于可控温的实验箱式炉内。设置箱式炉的控温程序, 以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度由室温升至  $200^\circ\text{C}/\text{min}$ 。从  $30^\circ\text{C}$  开始, 每隔  $2^\circ\text{C}$  记录一次试样在 100kHz 下的电容及介电损耗。

### 五、实验思考题

- 1、制备功能陶瓷材料的固相反应法中每个步骤的目的是什么?
- 2、 $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的介电性能随频率和温度的变化该如何解释?

## 四、纳米功能材料制备与性能综合实验

纳米功能材料制备与性能综合实验主要是通过完成光电子产品的封装，使学生对纳米功能材料的制备有了解，掌握纳米功能材料的表征与性能测试方法。

### 实验9 不同形貌纳米银的制备与表征

#### 一、实验目的

- 1、了解多元醇还原法制备金属纳米粒子的基本原理；
- 2、了解纳米粒子的基本性质；
- 3、了解紫外可见分光光度计在贵金属纳米粒子表征中的应用。

#### 二、实验原理

##### 2.1 纳米银的应用与制备方法

纳米材料是指微观结构至少在一维方向上受纳米尺度（1~100nm）调制的各种固态材料，其晶粒或颗粒尺寸在1~100nm数量级。纳米材料主要由纳米晶粒和晶粒界面两部分组成，其晶粒中除原子的长程有序排列外还存在大量的无序界面成分，界面原子占了极大的比例，且原子排列互不相同，界面周围的晶格原子结构也互不相关，由此使得纳米材料处于介于晶态与非晶态之间的一种新的结构状态。此外，由于纳米晶粒中的原子排列已不能按无限长程有序来看待，使得通常大晶体材料中表现出的连续能带产生分裂而成为接近分子轨道的能级。高浓度界面原子及原子的特殊能级结构，导致纳米材料的力学性能、磁性、介电性能、超导性能、乃至光学性能发生改变，使其具有不同于常规材料和单个分子的性质如表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等。

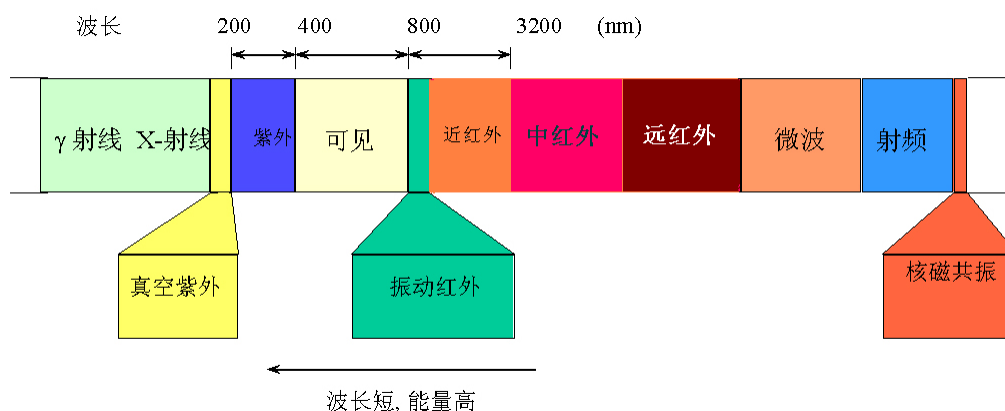
由于量子尺寸效应，纳米银具有独特的非线性光学效应。这种非线性光学效应取决于纳米银晶粒的尺寸和形状。其中，UV-Vis吸收光谱是纳米银的一个重要特性。利用UV-Vis吸收光谱可以很好的研究银纳米晶的形成和生长。然而，银纳米粒子的形貌、粒径和它们所处的化学物理环境会对UV-Vis吸收光谱的共振峰的位置和共振峰的数目产生明显影响,其主要与银粒子表面的等离子共振或带间跃迁有关。所谓表面等离子共振（Surface Plasmon Resonance, SPR），就是在光照的条件下，随着光线的改变，变化的电场驱动金属表面的电子发生同相谐振。在共振的环境下，同相谐振能有效地对光进行

散射和吸收，使得金属发出不同的颜色。受电子振动的启发，在光的激发下，金属表面的电荷也会发生极化。与块状金属不同的是，受激发的电荷并不能传播，而是被限制和集中在金属的表面，这就是局部表面等离子共振（Localised Surface Plasmon Resonance, LSPR）。据报道，不同的金属颗粒有着不同的局部表面等离子共振特性，主要归纳于以下三个方面：1）共振峰的数目取决于颗粒表面电场密度以多少种方式被极化；2）调整颗粒的棱边的尖锐程度和形状的多样性，能够改变局部表面等离子共振的峰位，对比相同尺寸的纳米银颗粒和纳米银立方块，最大吸收峰发生了红移；3）局部表面等离子共振的强度受制于颗粒形貌的对称性。

近年来，纳米银的应用日益广泛，纳米银的制备方法和合成技术也得到了极大的发展。纳米银的制备方法按反应条件可分为化学还原法（在水性或非水性溶剂中银离子的化学还原）、微乳液法、模板法、电化学法、光诱导或光催化还原法、微波辅助或超声辅助法、辐射还原法等。

## 2.2 紫外可见分光光度计原理

### 光是一种电磁波



### 紫外可见分光光度法

紫外可见分光光度法是利用物质分子对紫外可见光谱区的辐射的吸收来进行分析的一种仪器分析方法。这种分子吸收光谱产生于价电子和分子轨道上的电子在电子能级间的跃迁，它广泛用于无机和有机物质的定性和定量分析。

朗伯一比耳定律(Lambert—Beer)是光吸收的基本定律，俗称光吸收定律，是分光光度法定量分析的依据和基础。当入射光波长一定时，溶液的吸光度A是吸光物质的浓度C及吸收介质厚度l(吸收光程)的函数。其常用表达式为：

$$A = \epsilon \times l \times C \text{ (式中, } \epsilon \text{ 为系数)}$$

## 紫外可见分光光度计

紫外可见分光光度计是基于紫外可见分光光度法的原理工作的常规分析仪器。根据光路设计不同,紫外可见分光光度计可以分为单光束分光光度计、双光束分光光度计和双波长分光光度计。各种型号的紫外可见分光光度计,就其基本结构来说,都是由5个基本部分组成,即光源、单色器、吸收池、检测器及信号指示系统。

### 三、实验设备

超声、微波、紫外组合反应器(配准确控温的低温冷却循环系统)、紫外可见分光光度计、低温冷冻干燥机,玻璃器皿一套等。

### 四、实验内容与步骤

#### 4.1 利用多元醇法与超声、微波相结合制备球形纳米银

称取 0.17 g PVP 溶解于 10 mL 乙二醇溶液中,搅拌至澄清,待用。同时,将 0.17 g  $\text{AgNO}_3$  溶解于 10 mL 乙二醇溶液中,搅拌溶解后移至恒压滴液漏斗中。在磁力搅拌的条件下,将  $\text{AgNO}_3$  溶液快速滴加到 PVP 溶液中,滴加时间控制在 1 min 左右。将混合溶液移至超声、微波、紫外组合反应器,置于一定温度下,反应 30s。将反应容器从超声、微波、紫外组合反应器中取出,随空气冷却到室温。得到球形、类球形纳米银。

#### 4.2 利用多元醇法和超声、微波结合制备纳米银立方块和纳米银线

首先,制备 10 mL 一定浓度的  $\text{Na}_2\text{S}$  乙二醇溶液。称取 0.17 g PVP 溶解于  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液中,搅拌至澄清,待用。同时,将 0.17 g  $\text{AgNO}_3$  溶解于 10 mL 乙二醇溶液中,搅拌溶解后移至恒压滴液漏斗中。在磁力搅拌的条件下,将  $\text{AgNO}_3$  溶液快速滴加到 PVP 溶液中(含一定浓度的  $\text{Na}_2\text{S}$ ),滴加时间控制在 1 min 左右。滴加完毕后溶液呈暗红色,说明溶液中生成了  $\text{Ag}_2\text{S}$  胶体。将混合溶液移至超声、微波、紫外组合反应器,置于一定温度下,反应 30s。将反应容器从超声、微波、紫外组合反应器中取出,随空气冷却到室温。

#### 4.3 紫外可见吸收光谱观察

将 4.1, 4.2 制备的纳米银用对应溶剂定量稀释一定的倍数,然后在石英比色皿中用紫外可见分光光度计检测。以波长为横坐标,吸光度为纵坐标,用点线图将多个曲线累加在一个谱图中。利用紫外可见光光谱讨论制得粒子的形状、分散性以及相应信息的来源(如吸收峰行状、个数、对称性等)。

#### 4.4 纳米银 TEM 照片(选做)

将纳米银粒子分别转移到 Formva 膜覆盖的铜网上，然后用透射电子显微镜观察、拍照，纪录照片放大倍数。

## 五、思考题

1. 你对本综合实验的体会如何？
2. 不同粒径与形貌的纳米银的紫外、可见光光谱有什么不同？
3.  $\text{Na}_2\text{S}$ 在制备纳米银块和纳米银线中的作用是什么？

## 实验 10 三基色氧化钇铕荧光粉的制备与

### LED 快速光电综合测试实验

#### 一、实验目的

- 1、了解功能材料的制备方法，熟悉溶液燃烧法制备微/纳米材料的基本原理、工艺流程和实验室操作过程；
- 2、了解所制备具体材料的基本结构、性能及制备方法现状；
- 3、结合分析、测试手段，研究具体工艺环节对具体材料结构、性能的影响；
- 4、掌握 LED 光源及发光材料性能指标及测量方法；
- 5、了解 LED 及发光材料的相关知识。

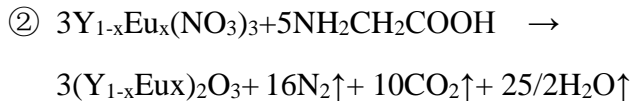
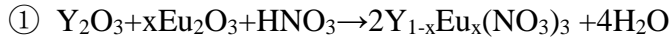
#### 二、实验原理

##### 2.1 溶液燃烧合成

溶液燃烧合成 (Solution Combustion Synthesis, SCS) 是低温燃烧合成 (Low-temperature Combustion Synthesis, LCS) 的一种类型，相对于自蔓延高温合成 (Self-propagating High-temperature Synthesis, SHS) 而提出的一种新型材料制备技术，其主要过程是将可溶性金属盐(主要是硝酸盐)与燃料(如尿素、柠檬酸、氨基乙酸等)溶入水中，然后将溶液迅速加热直至溶液发生沸腾、浓缩、冒烟和起火，整个燃烧过程可在数分钟内结束。其产物为疏松的氧化物粉体。LCS 初始点火温度低，且能在分子水平上混合前驱体液各组分，可合成用 SHS 技术难以合成的复合氧化物纳米粉体，因此近年来得到了广泛的重视。

LCS 技术基于氧化-还原反应原理，其中硝酸盐(硝酸根离子)为氧化剂；同时，溶液中有机燃料还充当了络合剂的作用，有效地保证了各相组元发生外爆炸式的氧化还原热反应，产生的大量热量促使产物以晶相形成，产生的大量气体使得产物存在大量的气孔，最终有利于蓬松纳米粉体的形成。

自 1964 年发现  $Y_2O_3: Eu^{3+}$  是一种高效红色荧光粉以来,该发光材料经历了近 47 年的迅猛发展,已成为照明光源、信息显示、光电器件等领域的支撑材料,为社会发展和技术进步发挥着日益重要的作用。本试验合成的钇基复合氧化物  $Y_2O_3: Eu^{3+}$ 。实验涉及的反应方程式如下:



注：本实验原料含铕为 5.4wt.% 的氧化钇和氧化铕的混合物，对应  $x=0.0347$

## 2.2 LED 快速光电综合测试系统

光是一种电磁波,可见光是波长为 380nm-780nm 波段的电磁波。380nm 以下是紫外线,780nm 以上是红外线,人眼只对 380nm-780nm 波段产生“明亮”和“颜色”的反应,因此对这一波段的测量和计量有着特殊重要意义。

人眼对这一波段产生的“明亮”和“颜色”的响应程度是一种心理物理学范畴内的主观量。为了客观统一地评价光源或物体的颜色,国际照明委员会 CIE 在大量的心理学和物理学实验基础上,做了统一的评价和量值传递方法。

发光效率、光谱功率分布及色度参数是各类光源及发光材料的重要质量指标,有效的掌握这些质量指标的测量对于各类光源及发光材料的研制及生产有着十分重要的意义。

### ① 基本原理

颜色事实上是主观量,为客观、统一地评价光源或物体的颜色,CIE (国际照明委员会)在大量的心理学和物理学的基础上推荐“CIE1931XYZ 标准色度系统”,其三刺激值函数如图 1 所示:

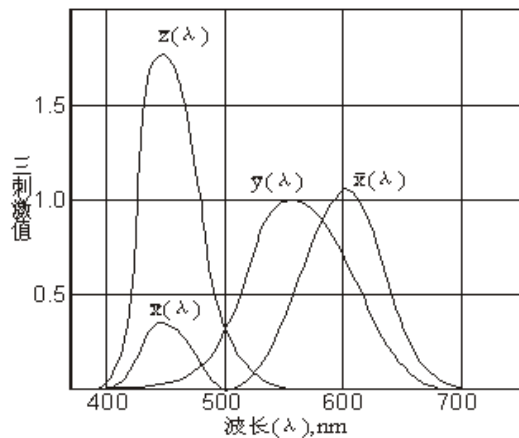


图 1 CIE 1931 XYZ 系统三刺激值

对于一发光物体假设其发射光谱  $P(\lambda)$ , 则入眼的三刺激值响应为:

$$X = k \int_{380}^{780} P(\lambda) * \bar{x}(\lambda) d\lambda$$

$$Y = k \int_{380}^{780} P(\lambda) * \bar{y}(\lambda)^2 d\lambda$$

$$Z = k \int_{380}^{780} P(\lambda) * \bar{z}(\lambda) d\lambda$$

色品坐标:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \qquad y = \frac{Y}{X+Y+Z}$$

自然界中的全部颜色均能在 CIE 1931 XYZ 色度系统的马蹄形色品图中找到, 并可由色品坐标 (x, y) 表示, 如图 2a 所示。由于 CIE 1931 XYZ 标准色度系统在实际应用中存在如色差容限不均匀等问题, CIE 又推荐 CIE 1964 标准色度系统, 如图 2b 所示。

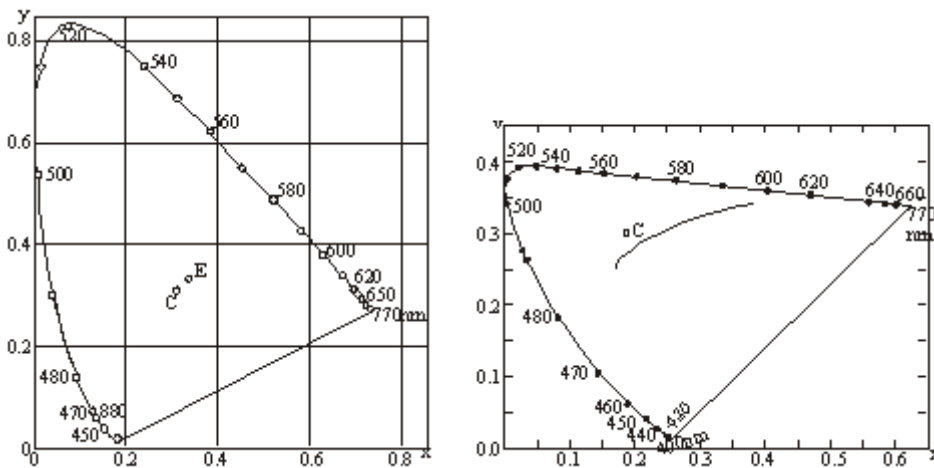


图 2a CIE 1931 XYZ 系统色品图      图 2b CIE 1960 UCS 色品图

其实,(x,y)和(u,v)存在一一对应的关系,均表示颜色的坐标位置,只是两种不同色度空间的表示法。它们的坐标变换关系如下:

$$\begin{cases} u = \frac{4x}{-2x + 12y + 3} \\ v = \frac{6y}{-2x + 12y + 3} \end{cases}$$

图 2b 中, 中间的一条曲线表示黑体在不同温度下辐射光的颜色坐标点的轨迹, 如果某一发光体颜色与温度下的黑体辐射光有相同的颜色, 既在色度图上坐标相同, 则称



该黑体的温度为发光体的色温，现实世界中，大部分的发光体，如三基色的荧光灯，荧光粉，它们的色坐标点不处在黑体轨迹上，此时用相关色温表示，当发光体颜色与某一温度下的黑体辐射最接近，则称该黑体的温度为发光体的相关色温。在 CIE 1960 UCS 均匀色品图上，通过发光体的色品坐标点向黑体轨迹做垂直线，得到垂足点所对应的黑体温度即为该发光体的相关色温，只要测得了发光体的色品坐标既可计算出相应的相关色温。

相同色品坐标的荧光粉或荧光灯照明物体时，产生的客观效果并不一定相同，有的荧光粉或荧光灯的色显现能力较强，既显色指数高，反之，显色指数低，为了考核发光体（或光明体）的显色指数，CIE 规定了 14 种标准试验色，计算被测光和相同色温的黑体辐射分别照明试验色色板时两者的颜色色差  $\Delta E$ ，既可求得特殊显色指数  $R_i$ ：

$$R_i = (100 - 4.6 * \Delta E_i) (i = 1 \rightarrow 14)$$

试验色 1-8 号求得的 8 个特殊显色指数的平均值称为一般显色指数  $R_a$ ：

$$R_a = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 R_i$$

表 1 CIE 考核光源显色性的 14 个标准试验色

号数	近似孟塞尔标号	在日光下的色温
1	7.5R6/4	带浅灰的红色
2	5Y6/4	带暗灰的黄色
3	5GY6/8	深黄绿色
4	2.5G6/6	适中黄的绿色
5	10BG6/4	带浅兰的绿色
6	5PB6/8	浅兰色
7	2.5P6/8	浅蓝罗兰色
8	10P6/8	带浅红的紫色
9	4.5R4/13	深红色
10	5Y8/10	深黄色
11	4.5G5/8	深绿色
12	3PB3/11	深兰色
13	5YR8/4	带浅黄的粹色（人的肤色）
14	5GY4/4	适中的青果绿色（树叶绿）

综上所述，只要测得被测光源的相对光谱功率分布就可以计算出其色品坐标，相关色温和显色指数，同时，经过光度参数的标定，可测量光通量、照度、亮度等光度学参

数。

## ② 仪器原理

根据以上基本理论所述只要测得被测光源的光谱功率分布即可通过光度、色度学的方法计算出光度、色度学参数，所以测出光谱功率分布  $P(\lambda)$ ，是 HSP 系列光谱分析系统的根本任务，图 3 是原理框图。

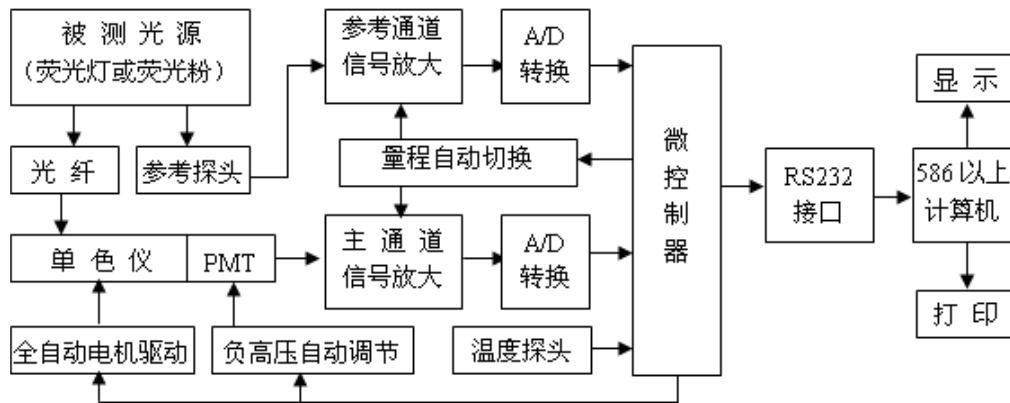


图 3 HSP 系列系统原理框图

如图 3 所示，荧光灯置于积分球内发出的光线或荧光粉通过激发装置激发出的荧光，通过光纤后，被会聚在单色仪的入射狭缝里，经单色仪分光后的单色光由单色仪出射狭缝射出，并由光电倍增管（PMT）转换成电信号，再经电路放大处理及 A/D 转换后送给微控制器，由微控制器将数字信号送给计算机。单色仪分光的光栅驱动，在计算机的控制下由微控制器驱动控制，实现从 380nm 到 780nm 的光谱测量。

设光源光谱功率分布为  $P(\lambda)$ ，积分球的光谱反射比为  $\rho(\lambda)$ ，光纤、光学系统及滤色器的光谱透射比为  $\tau(\lambda)$ ，单色仪的透射效率为  $T(\lambda)$ ，PMT 的光谱灵敏度为  $S(\lambda)$ ，那么光电流信号  $I_{ph}(\lambda)$  为：

$$\begin{aligned} I_{ph}(\lambda) &= P(\lambda) * \rho(\lambda) * \tau(\lambda) * T(\lambda) * S(\lambda) \\ &= P(\lambda) * K(\lambda) \end{aligned}$$

定义  $K(\lambda)$  为测试系统的光谱响应常数， $I_{ph}(\lambda)$  由信号放大，处理电路和计算机组成的系统测试获得， $K(\lambda)$  通常已知光谱功率分布的标准辐射体（如 2856K 标准 A 光源）对测量系统定标得到。设用标准光源  $s_l$  定标，定标时得到的光电流为  $I_{phs}(\lambda)$ ：

$$\begin{aligned} I_{phs}(\lambda) &= P_{sl}(\lambda) * \rho(\lambda) * \tau(\lambda) * T(\lambda) * S(\lambda) \\ &= P_{sl}(\lambda) * K(\lambda) \end{aligned}$$

那么测量系统的光谱响应常数：

$$K(\lambda) = I_{phs}(\lambda) / P_{sl}(\lambda)$$

再代入公式 (6)，得到被测光源的光谱功率分布  $P(\lambda)$

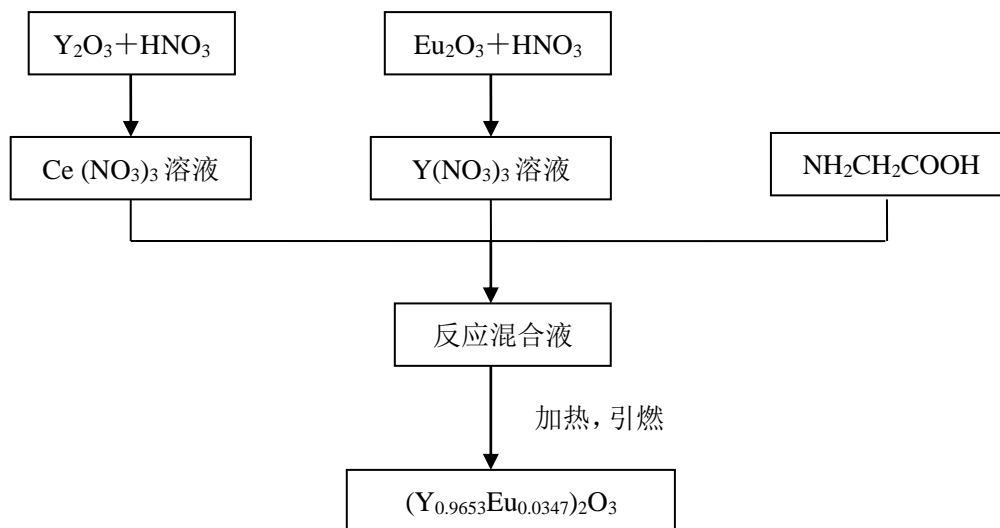
$$P(\lambda) = \frac{I_{ph}(\lambda)}{K(\lambda)} = \frac{I_{ph}(\lambda)}{I_{phs}(\lambda)} * P_{sl}(\lambda)$$

### 三、实验设备

实验电炉，电子分析天平，循环水式多用真空泵，布氏漏斗，烘箱，表面皿，真空重力搅拌混合机，手工焊线机，LED 快速光电综合测试系统。

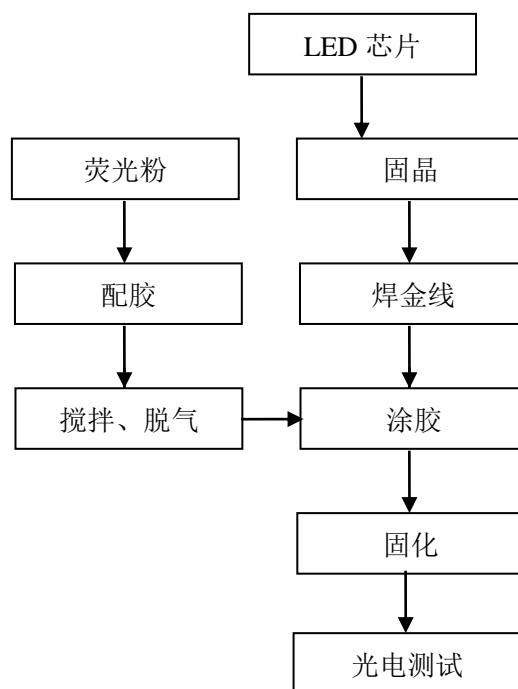
### 四、实验内容与步骤

#### 4.1 溶液燃烧合成(Solution Combustion Synthesis, SCS) 白光 LED 用三基色氧化钇铕荧光粉。



- ① 准确称量氧化钇铕混合物 1.50g 和不同量的甘氨酸(0.60g, 0.81g, 0.90g)，放入 500ml 的烧杯;
- ② 分别加入 5~6 ml 去离子水和 10ml 浓硝酸，放在电炉上加热溶解至澄清，再继续加热浓缩直至引发自蔓延燃烧反应，冷却后，用样品袋收集产物;
- ③ 用不同波长的紫外线照射观察样品发光情况。

## 4.2 白光 LED 的组装



## 4.3 LED 快速光电综合测试

### ① 1、系统硬件的安装

1)、将 RS232 通讯电缆连接在计算机的 RS232 串口和 HSP 系列主机背面通讯接口上，并拧紧固定螺钉；

2)、将参考探头接于 HSP 系列主机背面参考信号输入端，探头装在积分球参考探头接口上；

3)、将光纤的一端插入 HSP 系列主机右面的光纤接口上，另一端插入积分球光纤接口或荧光粉激发装置接口上并拧紧螺钉。光纤两端是一样的，可以接任意一端，但要注意光纤不能弯曲过大，以免光纤内部断丝影响光的传输效力。

4)、接好电源线，（电源线必须有良好的接地，接地必须是真正的大地，而不是零线）系统硬件安装完毕；

### ② 安装试样（LED 或荧光材料试样）

安装好待测试样（LED 或荧光材料试样）。在进行电光源测试时，光源必须经一段时间的老练，在测试前必须先点燃一段时间（一般为 30 分钟），并监视电压、电流、功率室温是否符合额定工作条件。

### ③ 检测

- 1)、开 HSP 系列主机电源，等待退 380 结束；
- 2)、进入 HSP 系列颜色测试系统；
- 3)、检查狭缝是否正确（5nm 测试狭缝为 1.85mm，1nm 测试狭缝为 0.37mm，1nm 测试狭缝为 0.037mm 见图 5）；

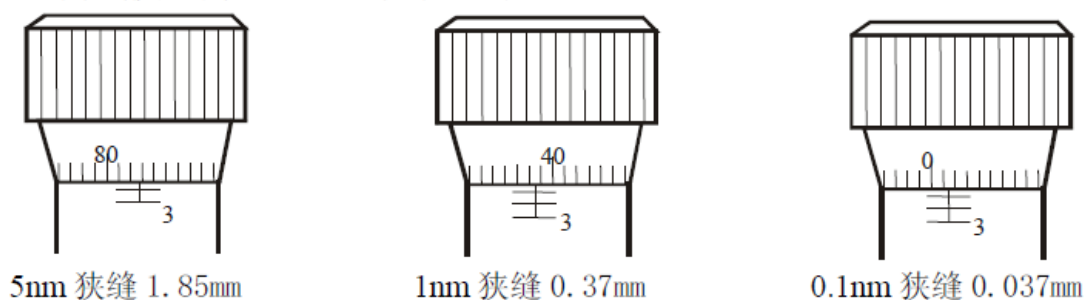


图 5 狭缝宽度示意图

- 4)、装被测光源并让它处于正常稳定的工作状态；
- 5)、进行测试。

### ④ 测试数据整理及分析

利用仪器自带的软件可以对试样测试所得的数据进行处理，完成光色电性能评价。

## 五、思考题

- 1 低温燃烧合成分为哪几类？低温燃烧合成的优缺点是什么？
- 2 溶液燃烧合成工艺的影响因素有哪些？
- 3 通过实验简述影响光色电性能参数测量的因素有哪些？