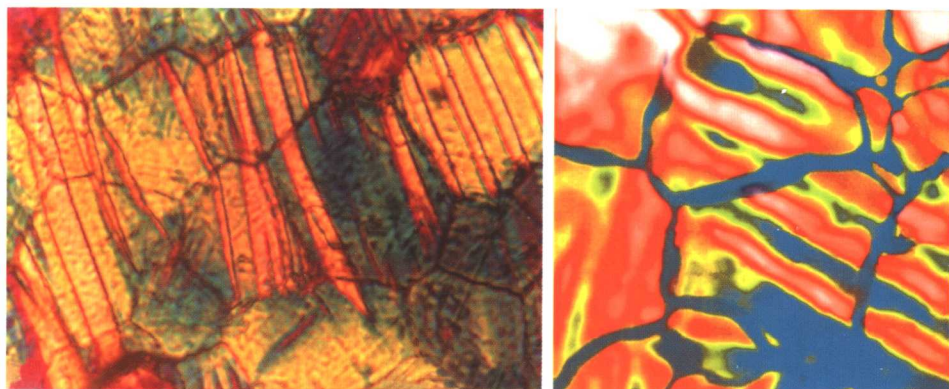


功能陶瓷的 显微结构、性能与 制备技术

Microstructure, Property and
Processing of Functional Ceramics

殷庆瑞 祝炳和 著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

功能陶瓷的显微结构、性能 与制备技术

Microstructure, Property and Processing
of Functional Ceramics

殷庆瑞 祝炳和 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2005

内 容 简 介

本书主要通过工业生产及研究工作的实例,介绍了功能陶瓷显微结构的形成,以及它与材料性能和制备工艺之间的关系。全书共分6章,内容涉及功能陶瓷显微结构与性质,功能陶瓷的晶界现象,显微结构的新型成像技术——扫描电声显微术、扫描探针声学显微术和压电响应力显微术,功能陶瓷材料一些典型的制备方法,以及未来功能陶瓷研究值得关注的问题。书中给出了许多清晰的显微结构图像实例,这对于读者了解功能陶瓷显微结构的特点,提供了有益的帮助。

本书是作者几十年来从事功能陶瓷材料研究、应用及生产推广的心得和经验总结,编写中同时也参考了国内外有关文献的报道。本书适合微电子、光电子、传感器、医用仪器、航空航天等领域从事功能陶瓷材料研究、生产及相关技术应用的广大科技人员阅读,也可作为高等学校材料等专业的教材或教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

功能陶瓷的显微结构、性能与制备技术/殷庆瑞,
祝炳和著. —北京:冶金工业出版社,2005.1

国家新闻出版总署“十五”重点图书

ISBN 7-5024-3620-0

I. 功… II. ①殷… ②祝… III. 功能材料—
陶瓷—研究 IV. TQ174

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 088627 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 张卫(联系电话:010-64027930;电子信箱:bull2820@sina.com) 王雪涛

美术编辑 王耀忠 责任校对 符燕蓉 李文彦 责任印制 牛晓波

北京市铁成印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2005 年 1 月第 1 版,2005 年 1 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 19.5 印张; 7 插页; 380 千字; 292 页; 1—3500 册

58.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

功能陶瓷作为新型无机材料的重要组成部分,对它的研究在无机材料研究领域非常活跃并具有诱人的前景,可以说,研究功能陶瓷材料的合成与制备、组成与结构、性能与使用效能之间的关系和规律,已经成为一门新的学科。功能陶瓷是一大类具有电、磁、光、声、热、化学、生物等不同性能及通过相互耦合显示各种功能和效应的材料,与现代科学技术有着非常密切的关系,在微电子技术、光电子技术、传感技术、水声工程、医用仪器、航空航天技术以及家用电器等方面起到了不可替代的作用。

随着科学技术的进步和研究手段的现代化,功能陶瓷的研究方式,已从传统炒菜式发展到今天的材料设计和材料计算,现代各种先进结构分析方法的建立,使人们对功能陶瓷材料结构的认识不断深化,并为功能陶瓷材料的结构设计奠定了理论和技术基础。

本书是作者几十年来从事功能陶瓷结构以及性能和制备方法研究的心得和体会的总结。书中内容主要是通过作者在承担国家“863”项目、“973”课题和国家基金委重大项目研究工作中得到的不同显微结构的实例,阐述在某种条件下功能陶瓷显微结构的形成,以及不同的结构与物理性能之间的关系。特别是功能陶瓷作为一种多晶材料,本书较详细地介绍和讨论了各种晶界现象、畴结构及其在外场作用下的动态行为。书中对作者近年来自行研制的扫描电声显微术和基于原子力显微镜的压电响应力显微术、探针声学显微术以及三维极化取向显微成像技术及其在功能陶瓷上的应用和成像机理做了较为详细的论述。其中,“先进无机材料的电声显微术和成像机理”获2000年中国科学院自然科

学奖一等奖。另外,根据当前国家对功能陶瓷的需求、功能陶瓷自身发展的需要,以及我国开展功能陶瓷研究所建立的基础,本书最后还对未来值得关注的研究内容进行了讨论。

全书共分6章,第1、2、5章由祝炳和执笔,第3章由殷庆瑞执笔,第4章由殷庆瑞、曾华荣执笔,第6章由殷庆瑞、祝炳和执笔。全书由殷庆瑞校阅。在本书写作过程中,参阅了国内外各种有关的文献资料,在此,对周济教授、陈湘明教授、罗豪魁研究员、李永祥研究员、李国荣研究员、徐家跃研究员等表示衷心的感谢;此外,还得到刘云书(原上海无线电一厂研究所所长)、范福康(南京化工大学教授)、朱盈权(成都宏明电子公司高级工程师)、叶纲锐(浙江天华电器公司总经理)、邓泰筠(广东龙基公司总经理)、陶锋烨(浙江嘉康公司材料研究所所长)等的大力协助。本书的出版得到中国科学院上海硅酸盐研究所的部分资助,在此一并表示感谢。

由于作者水平所限,书中不足和不妥之处,敬请广大读者指正。

作 者

2004年4月18日



扫描电声显微镜

Scanning Electron Acoustic Microscopy

(设计者: 殷庆瑞 Designer: Yin Qingrui)

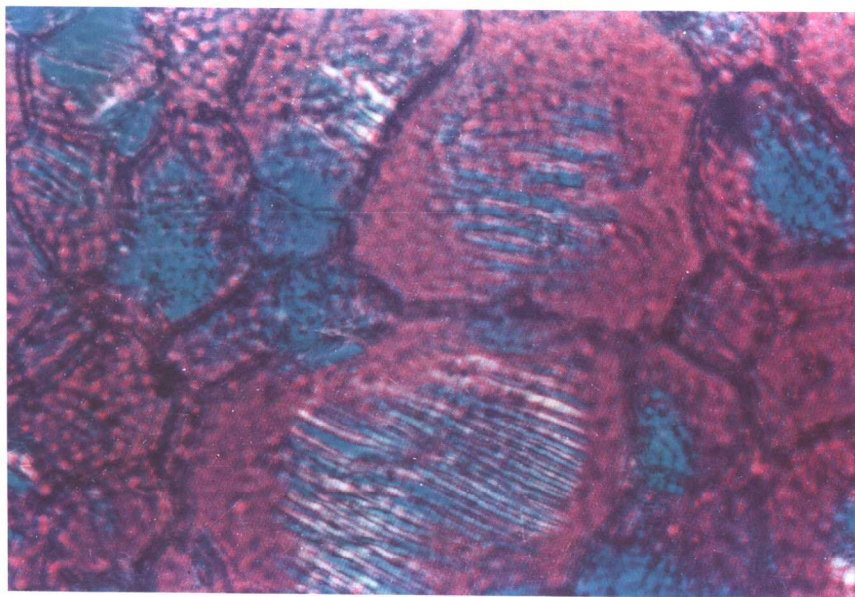


图 1-5 PLZT 陶瓷中的“壳、心”结构 (光学,正交偏光)

Fig.1-5 Core and shell structure in PLZT ceramics (optical,crossed Nicol)

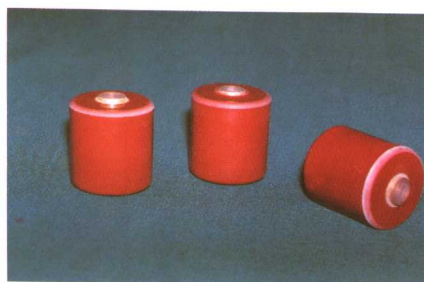


图 1-38 高压陶瓷电容器(制造单位: 西安交通大学绝缘研究中心易升电子有限公司)

Fig.1-38 Various high voltage ceramic capacitors

(Research center on electrical insulating materials, Xi'an Jiao Tong University Yi Sheng Electronic Co.,Ltd.)

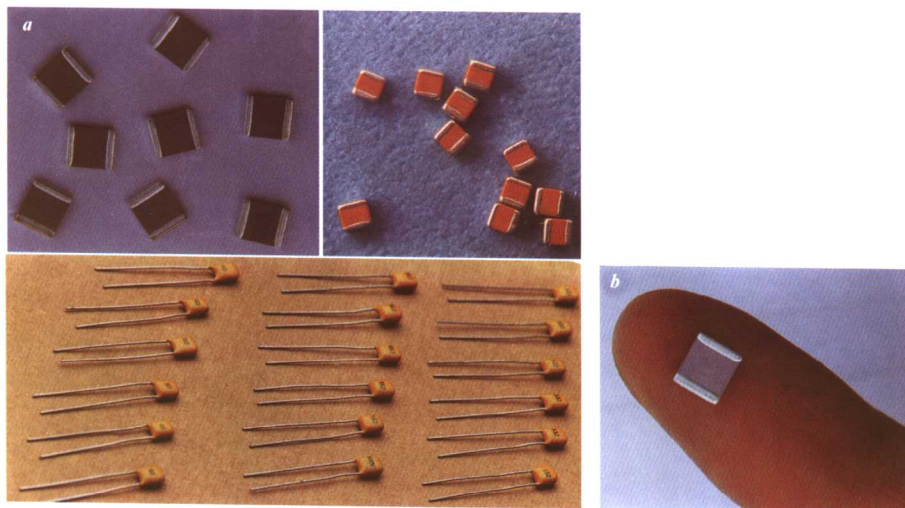


图 1-39 多层陶瓷电容器(a)和器件尺寸与手指相比(b)(制造单位: 成都宏明电子公司)
Fig.1-39 Various multiplayer ceramic capacitor (a) and size are compared with the finger (b) (Chengdu Hong Ming Electronic Co.,Ltd.)

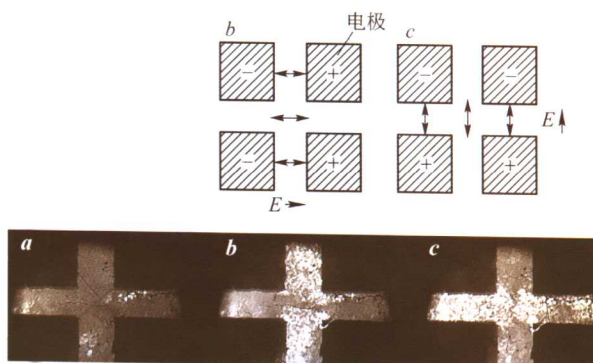
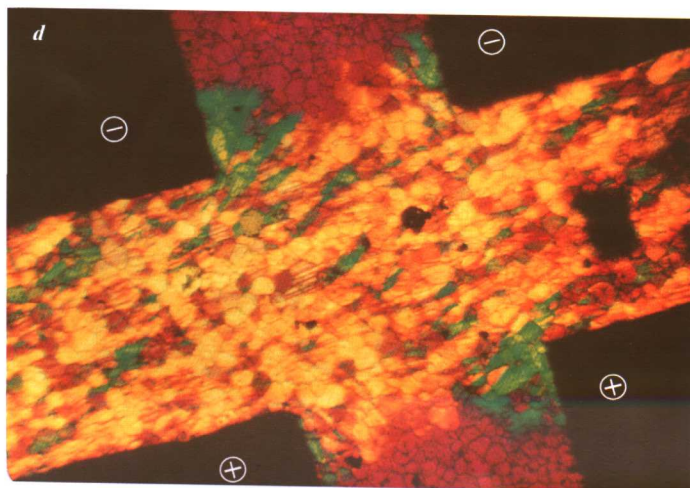


图 1-47 十字形电极图案(在正交偏光下观察)
a- 未加电场, $E=0$;
b- 加电场 $E: \rightarrow$;
c- 电场 $E: \uparrow$;
d- 类似 c, $E: \uparrow$, 但正交偏光外, 再加石膏板

Fig.1-47 Crossed electrode configuration (crossed Nicol)
a-electric field $E=0$;
b-field direction $E: \rightarrow$;
c- $E \uparrow$;
d-similar to c, but with gypsum plate



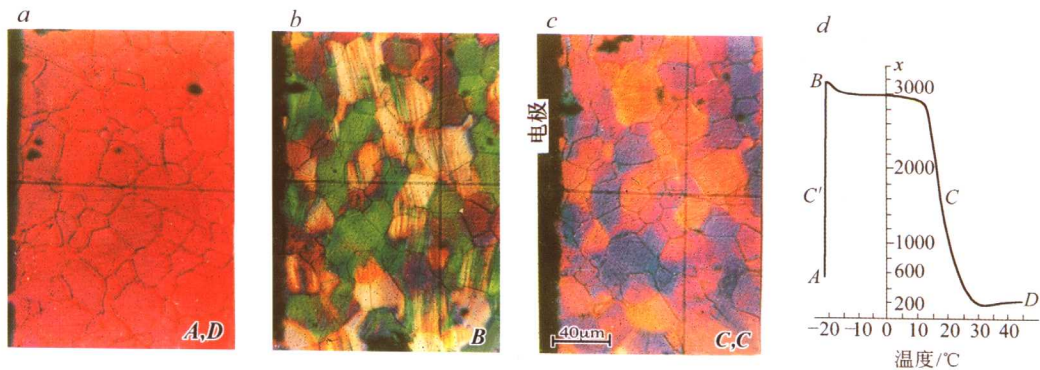


图 1-49 狭缝区施加电场 E 前后的显微结构(a~c)及透过光强与温度关系(d)

a —电场=0,顺电相,光学各向同性,关闭态,相对光强: 500-600; b —电场= E ,铁电相,光学各向异性,开态,相对光强: 约 3000; c —电场= $E/2$,半开,相对光强: 约 1500

Fig.1-49 The microstructure (a~c) and the light intensity of the gap between the two electrodes (d)

a — $E=0$, para-electrics, switch off state, light intensity: 500-600; b — $E=E$, ferroelectrics, switch on state, light intensity: ~ 3000 ; c — $E=E/2$, half-switch on, light intensity: ~ 1500

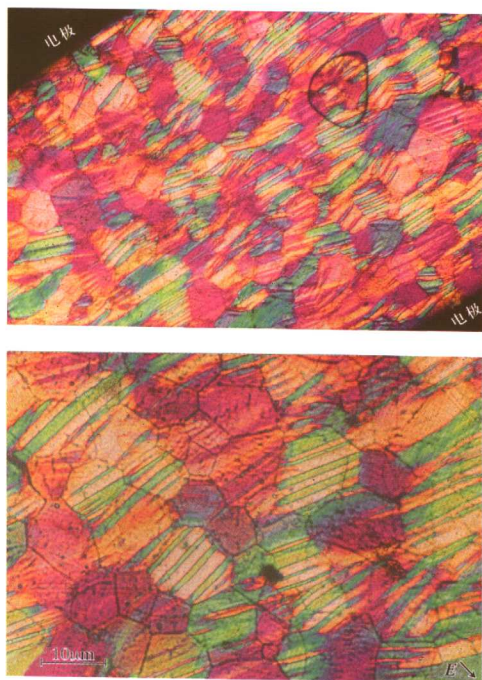


图 1-50 两个电极间的电畴取向及条形畴越过晶界,电场 E 方向见图 (PLZT)

Fig.1-50 Domain orientation between the electrode, strip domain crossed several grains, PLZT, optical, crossed Nicol with gypsum plate

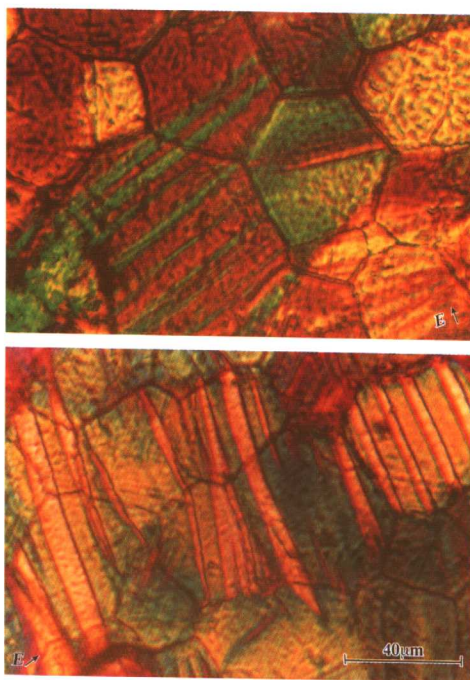


图 1-52 条形畴通过几个晶界 (PLZT, 正交偏光, 加石膏板)

Fig.1-52 Domains across grain boundaries (optical microphotograph of domains in PLZT ceramics, crossed Nicol with gypsum plate)



图 1-53 陶瓷的电声像 (样品未经抛光或腐蚀; 显示晶粒、晶界及畴结构, 畴跨越晶界, 可和图 1-52 比较)

Fig.1-53 Electron acoustic image of grain, grain boundaty and donain structure in BaTiO₃ ceramics (the sample without polish and etching)

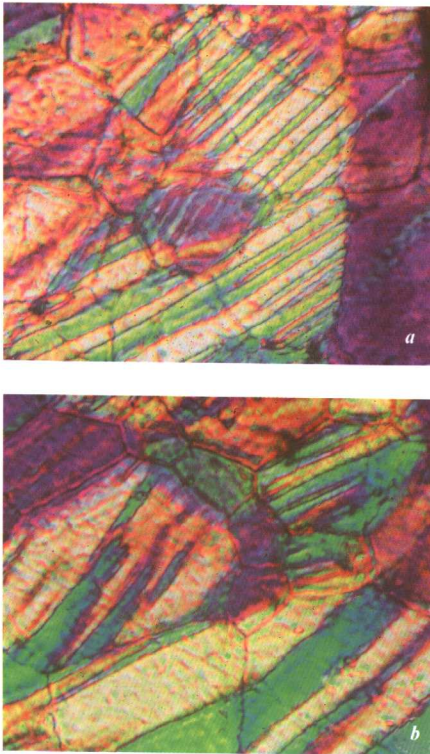


图 1-55 陶瓷中内应力对畴态的影响

a—内应力大, 畴壁数量多, 畴较窄;
b—低应力, 畴壁数量少, 畴较宽

Fig.1-55 The effect of internal stress on the domain state in the ceramics
a—more domain walls and narrow domain under larger stress conditions; *b*—less domain wall and wider domain under small stress conditions

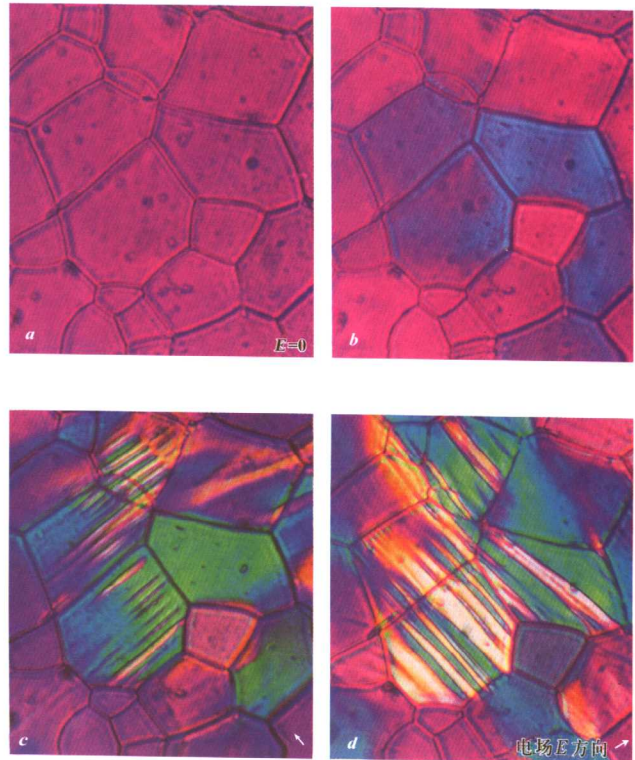


图 1-57 施加电场及电场转向后, 电畴转向及开关状态的变化

Fig.1-57 Domain orientation when the direction of electric field is rotated by 90°

编号	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
电场 E	0	$0.05E$	E	E
电场方向	—	↖	↖	↗
开关状态	关	半开	全开	全开
畴壁取向	无畴	—	↗	↖

图 1-58 电畴从晶界处 (ABC)萌发
(正交偏光)

a—外加电场 $E=670\text{V}/\text{mm}$;

b— $E=1000\text{V}/\text{mm}$;

c—类似 *a* 正交偏光, 外加石膏板

Fig.1-58 “Wedge” domain nucleated from grain boundary, and the domain tip crossed the grain boundary as E rising (optical photograph, crossed Nicols)
a—electric field $E=670\text{V}/\text{mm}$;
b— $E=1000\text{V}/\text{mm}$;
c—same as *a* but with gypsum plate

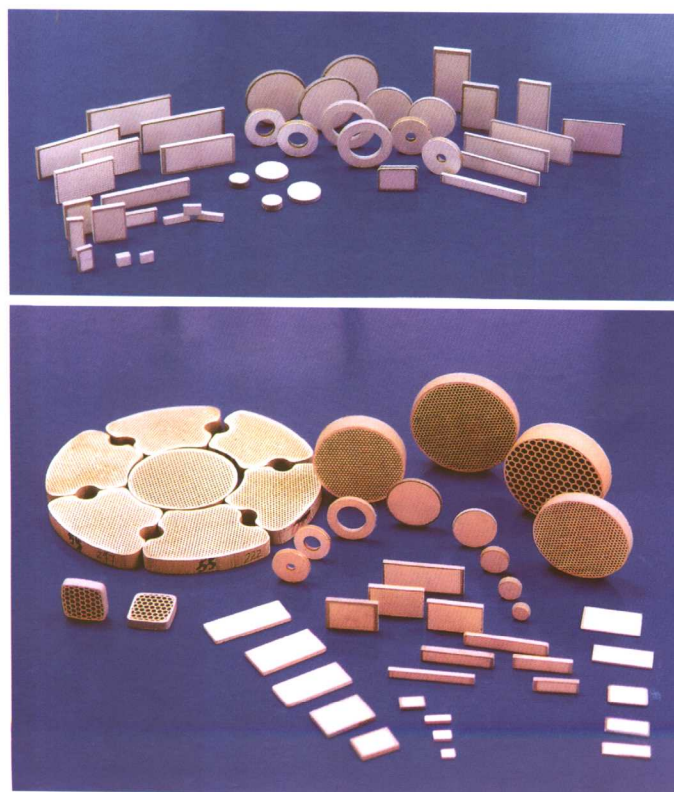
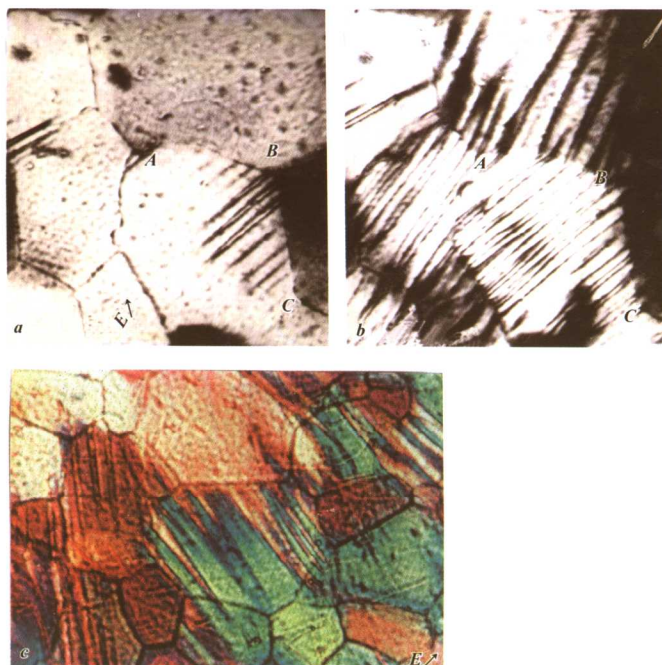


图 1-75 各种 PTC 陶瓷发热元件
(生产单位: 广东东莞龙基电子公司)

Fig. 1-75 Various PTC ceramic heating components (Guang Dong Long Key Electronic Co.,Ltd.)

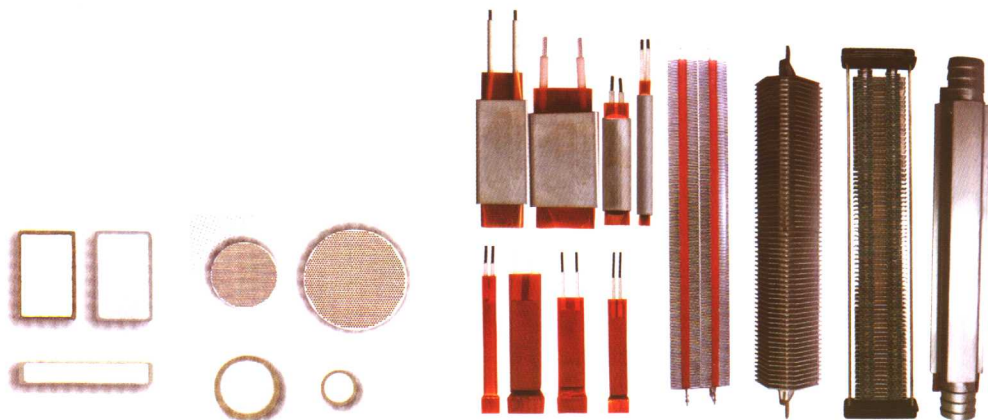


图 1-76 PTC 陶瓷发热元器件系列 (包括普通片、蜂窝片、标准发热体、MD II 发热体、表面带电波纹发热器件、表面不带电发热器件) (制造单位: 广东南海蜂窝电子制品公司)

Fig.1-76 Various PTC ceramic heating elements and devices (general PTC element, PTC honeycomb, standard PTC heaters, MD II PTC heaters, surface-electrified PTC ripple heaters, and nonsurface-electrified PTC heaters) (Guang Dong Nan Hai Honeycomb Electronic Products Co., Ltd.)

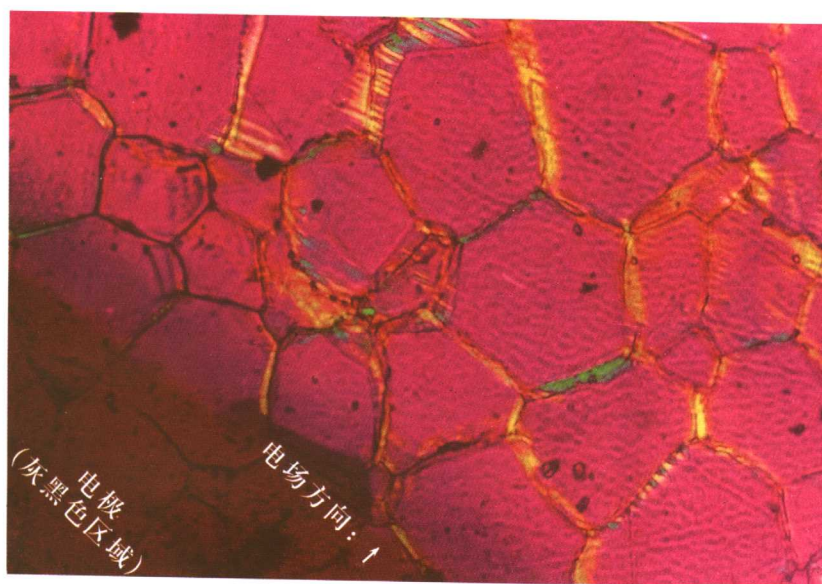


图 2-35 PLZT 薄片加电场 E 后, 卸除电场、晶界区内残余电畴^[6] (垂直及平行于电场的晶界区处于不同应力状态: 张应力或压应力(相应不同颜色))

Fig.2-35 Optical microphotograph shows the remnant domain at the grain boundary region after removing electric field E , the different color correspond to different stress condition (under tension or under compression)

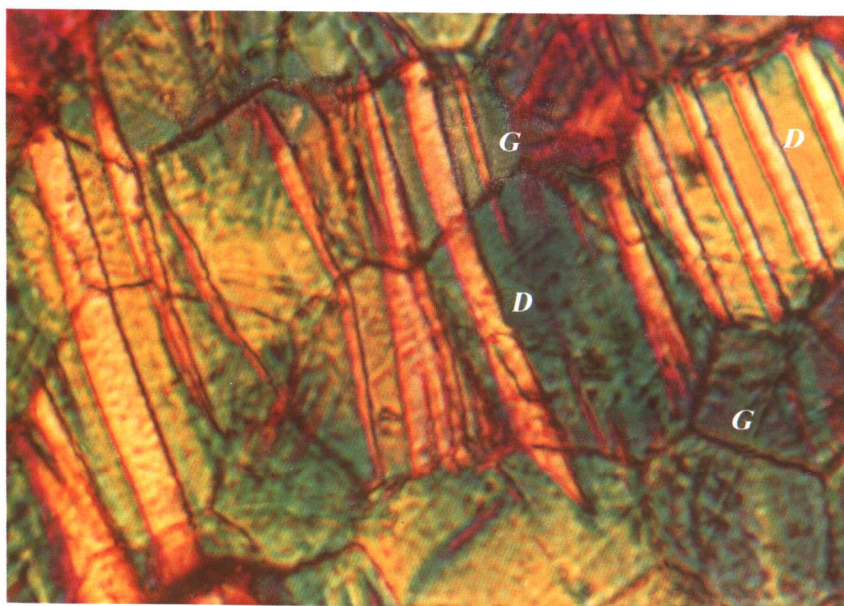
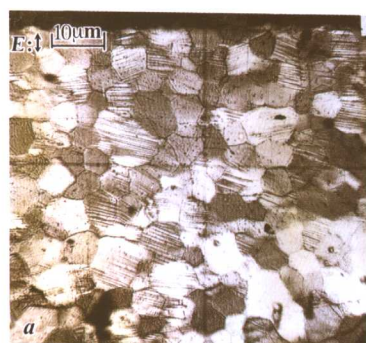


图 2-65 电畴跨越晶界(光学,正交偏光,用石膏板)

D - 90° 电畴; G -晶界

Fig.2-65 Domains across the grain boundary (optical, crossed Nicol with gypsum plate)

D - 90° domain; G -grain boundary



电极

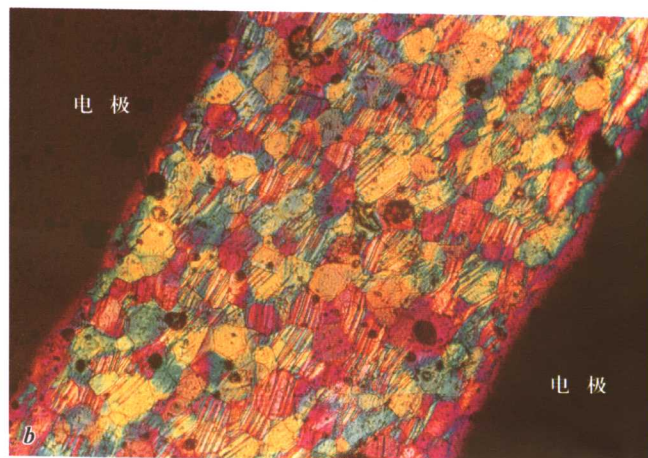


图2-69 两电极间的取向畴(a)及加石膏板的两极间的取向畴(b)

Fig.2-69 Domain orientation between two electrode (crossed Nicol)(a and b (with gypsum plate))

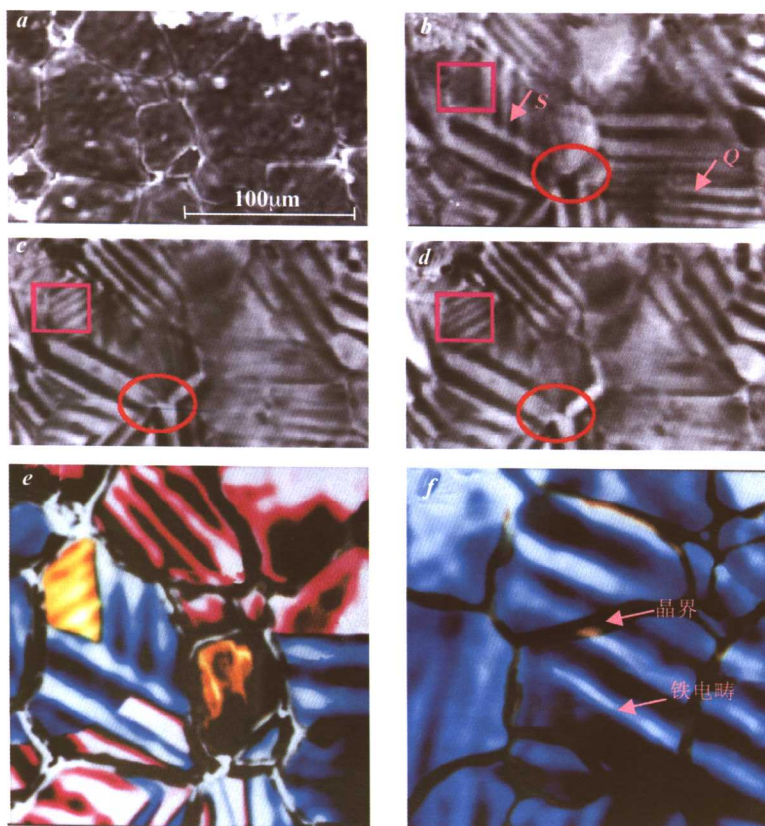


图 3-6 BaTiO₃ 陶瓷的二次电子像(a)、不同工作频率 $f=98.9$ kHz时的电声像(b)、工作频率 $f=114.7$ kHz时的电声像(c)、工作频率 $f=133.7$ kHz时的电声像(d)、以及电畴穿过晶界的电声像(e)和(f)

Fig.3-6 SEI of BaTiO₃ ceramics (a), EAI at different modulation frequencies of $f=98.9$ kHz (b), 114.7 kHz (c) and 133.7 kHz (d), respectively, (e) and (f) showing domain structure crossing the grain boundary of BaTiO₃ ceramics

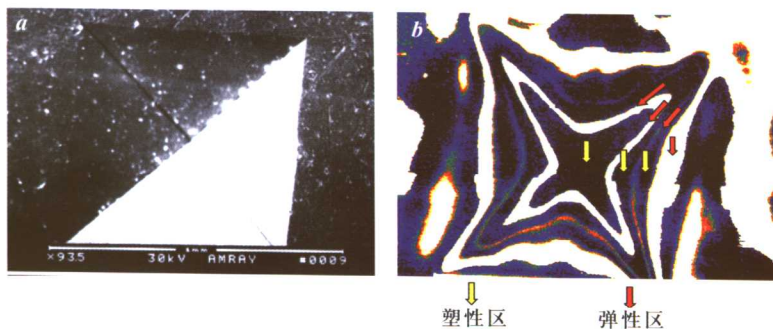


图 3-22 金属铝的二次电子像(a)及电声像(b)(标度=1mm)

Fig.3-22 SEI (a) and EAI (b) of Al metal

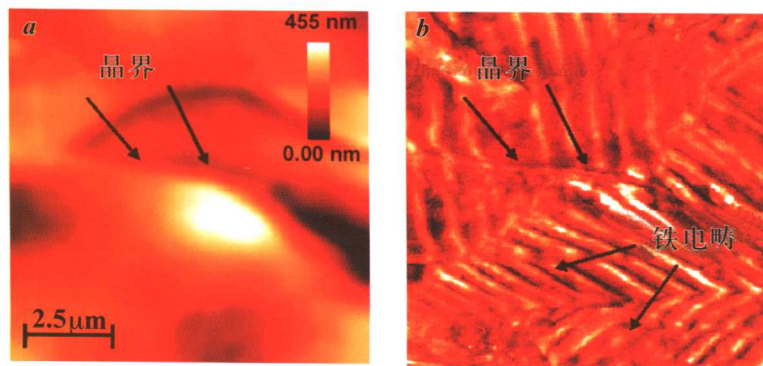


图 3-28 BaTiO₃ 陶瓷的表面形貌像(a)及其电畴结构的声学显微像(b)

Fig.3-28 The surface topography image (a) and acoustic microscopy image of ferroelectric domain (b) of BaTiO₃ ceramics

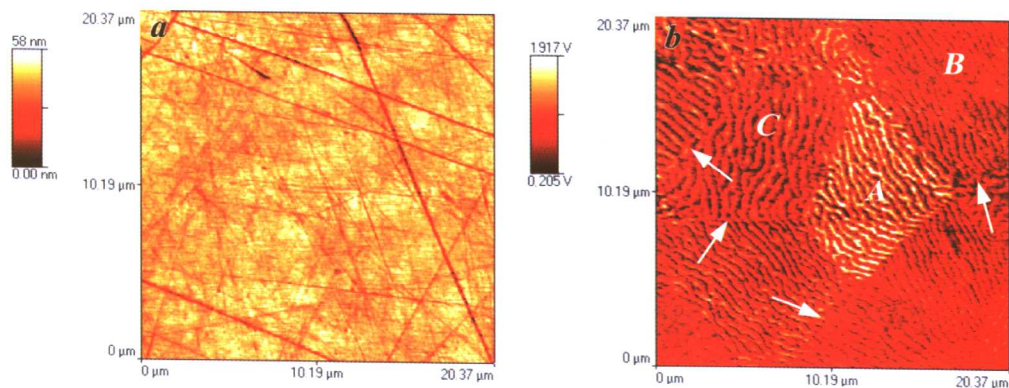


图 3-29 PLZT 陶瓷的表面形貌像(a)及其对应的声学显微像(b) ($f=131.5\text{kHz}$)

Fig.3-29 The surface topography image (a) and the corresponding acoustic microscopy image (b) of the PLZT transparent ceramics ($f=131.5\text{kHz}$)

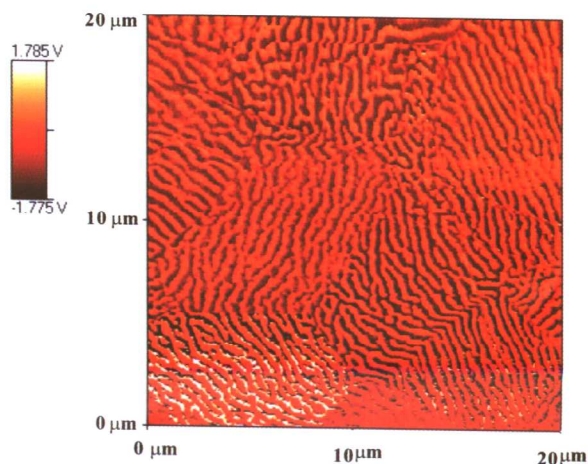


图 3-30 PLZT 陶瓷的声学显微像

Fig.3-30 The acoustic microscopy image of PLZT transparent ceramics

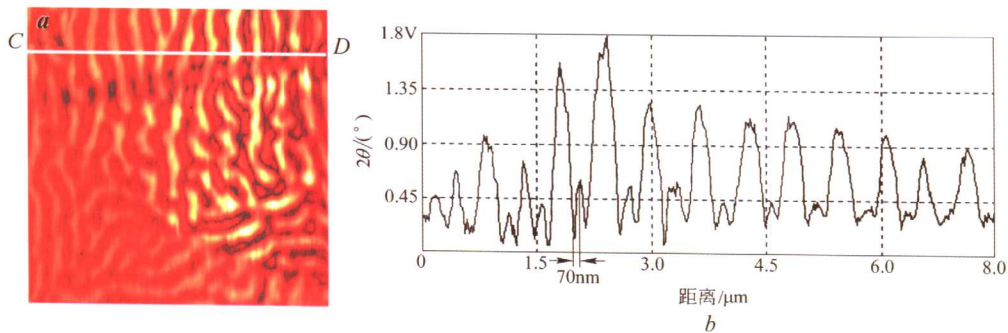


图 3-31 PLZT 陶瓷的声学显微像(a)及图(a)中 C-D 线扫描的声信号幅度分布(b)

Fig.3-31 The acoustic microscopy image (a) and (b) the acoustic signal of line scan C-D in Fig. 3-31(a)

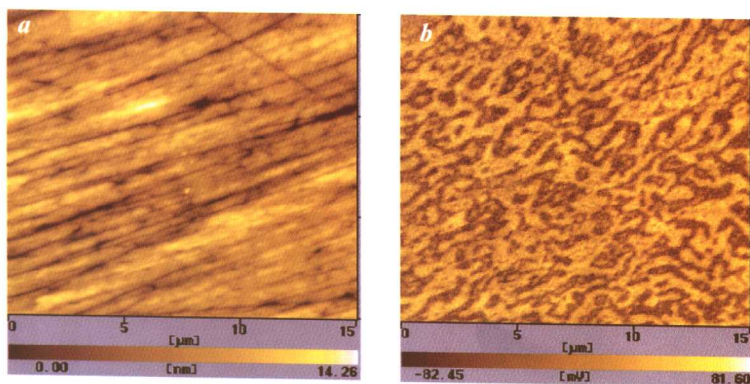


图 4-8 PLZT 透明铁电陶瓷形貌像(a)和压电响应像(b)

Fig.4-8 The topography image (a) and piezoresponse image (b) of transparent PLZT ceramics

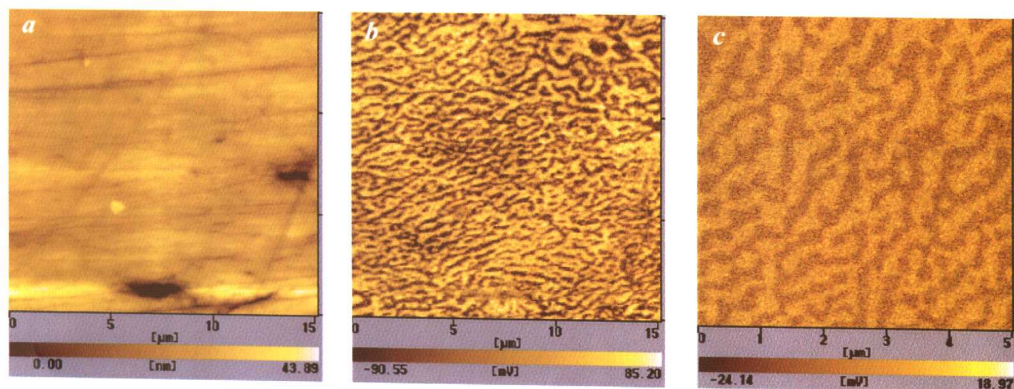


图 4-14 PMN-PT 弛豫铁电单晶的形貌像(a)、压电响应像(b)与较小扫描区域的压电响应像(c)

Fig.4-14 The large scanning topography image (a), the corresponding piezoresponse image (b) of relaxor-type PMN-PT ferroelectric single crystals, and the piezoresponse image in a small scanning areas (c)

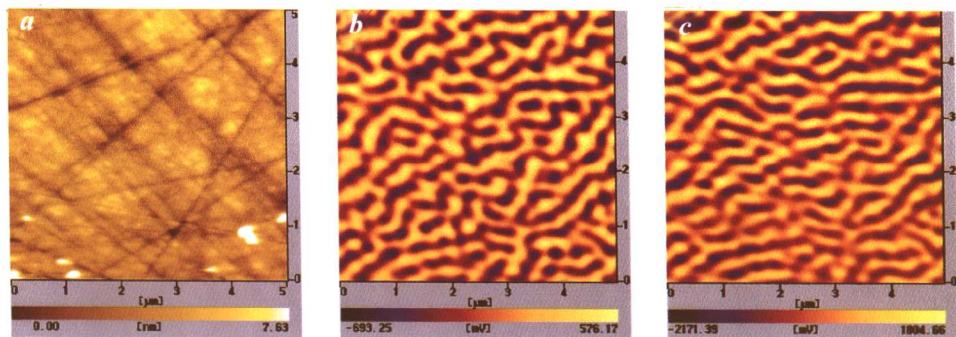


图 4-15 (001)取向的 PMN-PT 弛豫铁电单晶的形貌像(a)、垂直极化的压电响应像(b)及平面内极化的压电响应像(c)

Fig.4-15 The topography image (a), vertical piezoresponse image (b) and lateral piezoresponse image (c) of (001)-oriented PMN-PT single crystals

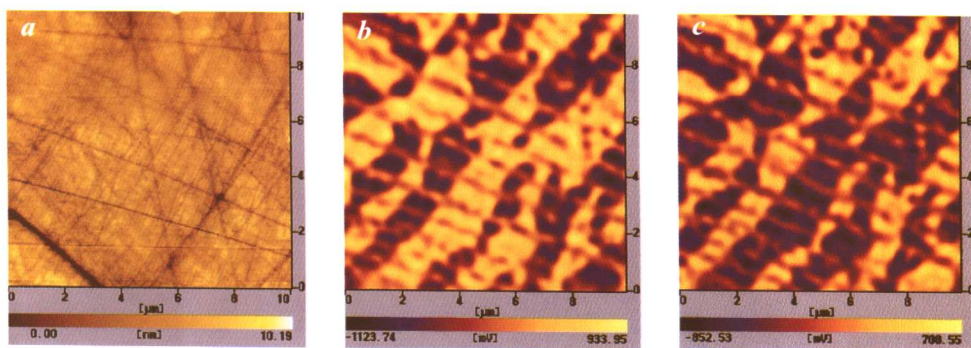


图 4-16 (001)取向的 PMN-PT 弛豫铁电单晶的形貌像(a)、垂直极化的压电响应像(b)及平面内极化的压电响应像(c) (与图 4-15 相同试样的不同区域)

Fig.4-16 The topography image (a), vertical piezoresponse image (b) and lateral piezoresponse image (c) of (001)-oriented PMN-PT single crystals (different area of a sample with fig.4-15)

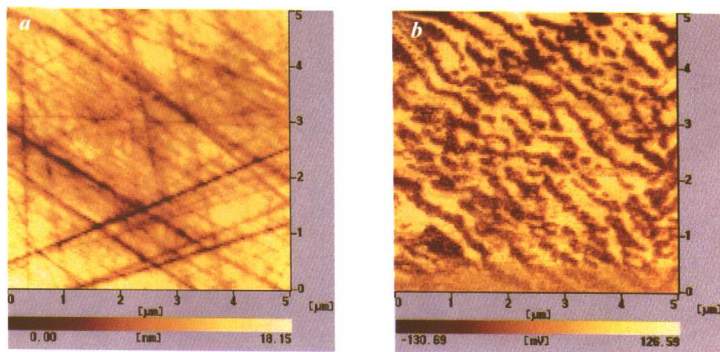


图 4-22 PMN-30%PT 单晶在常压下的形貌像(a)和压电响应像(b)

Fig.4-22 The topography image (a) and the corresponding piezoresponse image (b) of PMN-30%PT single crystals at ambient environment