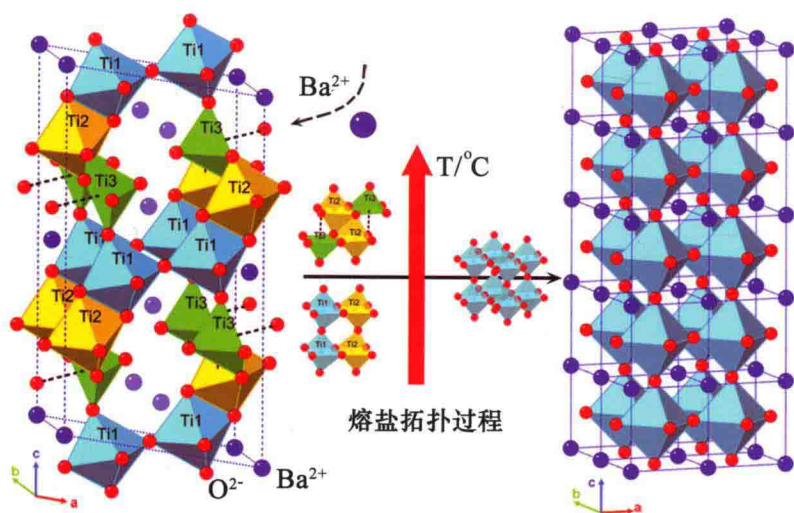


电子陶瓷

化学法构建与物性分析

Chemical Synthesis and
Property Analysis of Electroceramics

侯育冬 朱满康 著 ◆



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

电 子 陶 瓷

化学法构建与物性分析

Chemical Synthesis and
Property Analysis of Electroceramics

侯育冬 朱满康 著



北 京
冶金工业出版社

2018

内 容 提 要

化学法作为重要的材料制备方法,在电子陶瓷微结构优化及元器件性能提升方面有着重要应用。本书基于作者十余年来在电子陶瓷领域的工作积累,重点对介电、压电和铁电陶瓷材料的化学法构建与物性分析进行系统介绍。全书内容包括:第1章绪论,第2章高能球磨法合成电子陶瓷与物性,第3章共沉淀法合成电子陶瓷与物性,第4章溶胶凝胶法合成电子陶瓷与物性,第5章水热法合成电子陶瓷与物性,第6章熔盐法合成电子陶瓷与物性。本书内容新颖,案例丰富,有益于读者深入了解新型电子陶瓷材料的各类化学合成方法和结构与性能的关系。

本书适用于材料科学与工程、材料化学、电子材料与元器件专业的高年级本科生和研究生阅读,也可供电子信息材料、功能陶瓷与器件等领域的研究人员与工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

电子陶瓷化学法构建与物性分析/侯育冬,朱满康著. —
北京:冶金工业出版社,2018.8

ISBN 978-7-5024-7839-1

I. ①电… II. ①侯… ②朱… III. ①电子陶瓷器件—
表面化学 IV. ①TN6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 195208 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcb@cnmp.com.cn

责任编辑 夏小雪 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 李 娜 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7839-1

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2018 年 8 月第 1 版,2018 年 8 月第 1 次印刷

169mm×239mm;20.25 印张;402 千字;313 页

76.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

电子陶瓷是应用于电子技术中的功能陶瓷材料，在构建量大面广的先进电子元器件方面有重要应用，被誉为电子信息装备的基石。近年来，各类高性能电子整机的设计需求带动电子元器件向“轻薄短小”和高可靠性方向快速发展。电子元器件的小型化、片式化和集成化对电子陶瓷及其制备技术提出更高的要求。传统电子陶瓷固相合成法一般需要高温煅烧成相，不仅能耗高，而且制备的粉体颗粒度大，均匀性差，且难于精确掺杂改性，已无法满足高可靠电子元器件的制造需要。相比固相法而言，化学法可以实现反应物在分子或原子尺度的均匀混合，且反应速率快，成相温度低，特别有利于高活性电子陶瓷超细粉体的高效合成。此外，一些化学法还能够有效实现纳米产物的形貌调制，如构筑一维纳米棒、二维纳米片等特殊形貌的功能氧化物，这对于制造纳米电子器件也是极为重要的。因而，发展可替代传统固相法的先进电子陶瓷化学法合成技术，实现粉体产物的纳米化与形貌可调性，进而提升目标电子元器件的电学品质，具有重要的科学研究意义与工程应用价值。

本书作者在十余年来电子陶瓷化学合成技术探索、粉体烧结行为解析与陶瓷电学性能表征方法研究的基础上，针对当前电子陶瓷的研究热点与发展动态，重点对在电子元器件领域有着广泛应用的介电、铁电和压电陶瓷材料的化学法合成及相关物性分析进行系统介绍。本书涉及的电子陶瓷化学合成方法主要有高能球磨法、共沉淀法、溶胶凝胶法、水热法和熔盐法，作者在撰写过程中力求做到理论与实验相结合，结构与性能相关联，深入分析各类化学方法内在的反应机制及其在不同晶体结构电子陶瓷制备中的应用。书中所有案例均由本研究室独立完成，这些具有自主知识产权的相关工作在报道后引起国内外

同行广泛关注与高度评价,一些新材料技术已用于高新电子元器件产品开发。同时,本书中给出大量参考文献,希望能为读者提供清晰与全面的电子陶瓷化学合成领域的最新研究进展与发展趋势。我国拥有全球规模最大、增长最快的电子信息市场,是国际上电子陶瓷材料与元器件的主要消费大国。电子陶瓷现已被国家列为新一代信息技术产业中重点发展的关键战略材料之一,但是要赶超发达国家成为工业制造强国,尚需各方共同努力。目前,国内外鲜有以电子陶瓷化学合成与物性研究为核心的专著,希望本书的出版能为我国新型电子陶瓷材料研发与器件应用提供一些理论指导与技术参考。

全书共分6章,第1、2、4、5、6章由侯育冬执笔,第3章由朱满康执笔,全书由侯育冬负责统稿。参与各章具体实验工作的研究生主要包括:第2章(高能球磨法),朝鲁门、郑木鹏、艾志荣、岳云鸽;第3章(共沉淀法),唐剑兰、钟涛;第4章(溶胶凝胶法),侯磊、张立娜、荣井阳、王超、张云溪、郑木鹏;第5章(水热法),侯磊、章进;第6章(熔盐法),葛海燕、杨建锋、王赛、付靖。书中部分插图绘制和修订由付靖、晏晓东和于肖乐完成。本书的出版得益于电子陶瓷研究室全体研究生的共同努力,在此向他们的辛勤工作深表谢意。

在本书出版之际,深深感谢引领我进入电子陶瓷与材料化学殿堂的两位导师——田长生教授和高胜利教授,他们的谆谆教诲时刻萦绕在耳边,使我不敢懈怠,努力向前。感谢与我长期合作的朱满康老师,朱老师在材料测试与物性解析方面经验丰富,我们在关于电子陶瓷设计合成与性能优化的不断讨论中共同享受着科研的乐趣。感谢郑木鹏老师,对于电子陶瓷在新能源领域中应用所做的拓展工作丰富了研究室的科研方向。电子陶瓷的最终工程化应用离不开电子元器件的考量,这里感谢本领域相关高新技术企业对于研究室器件试制所提供的工业化设备与技术协作。最后,还要特别感谢严辉教授对于电子陶瓷研究室发展所给予的长期关心与支持!

这些年来,作者在电子陶瓷方向上的科研工作持续得到国家自然科学基金委、教育部和北京市各级科研项目的资助,在此一并致谢。同时,对

书中所引用文献资料的所有作者致以诚挚的谢意!

电子陶瓷学科交叉性强,知识涉及面广,由于作者的学术水平和研究视野所限,书中难免存在不足或不妥之处,在此热忱欢迎广大读者批评指正。

侯育冬

2018年3月

目 录

1 绪论	1
1.1 电子陶瓷结构基础	2
1.1.1 钙钛矿相及稳定性	2
1.1.2 陶瓷多晶多相结构	4
1.2 电子陶瓷工艺原理	7
1.2.1 陶瓷粉体技术	8
1.2.2 陶瓷成型技术	9
1.2.3 陶瓷烧结技术	11
1.3 电子陶瓷主要类型	19
1.3.1 介电陶瓷材料	19
1.3.2 铁电陶瓷材料	25
1.3.3 压电陶瓷材料	32
1.4 本书研究方法与内容安排	45
1.4.1 电子陶瓷化学制备法	45
1.4.2 研究方法与技术路线	61
1.4.3 本书各章节内容安排	63
参考文献	64
2 高能球磨法合成电子陶瓷与物性	71
2.1 NaNbO_3 陶瓷高能球磨法合成与致密化烧结行为	71
2.1.1 NaNbO_3 纳米粉体的高能球磨法合成	71
2.1.2 NaNbO_3 陶瓷的常规烧结致密化行为	77
2.2 NaNbO_3 陶瓷的微结构调控与铁电反铁电稳定性	80
2.2.1 NaNbO_3 粗晶陶瓷的反铁电结构稳定性	80
2.2.2 NaNbO_3 纳米陶瓷的宏观铁电与压电性	86
2.3 PZT-PNZN 陶瓷高能球磨法合成与纳米尺寸效应	92
2.3.1 PZT-PNZN 纳米粉体高能球磨法合成	93
2.3.2 PZT-PNZN 纳米陶瓷介电与压电行为	95
2.4 PZN-PZT 掺杂陶瓷高能球磨法合成与能量收集特性	102

2.4.1 Mn 掺杂 PZN-PZT 纳米粉体高效合成	103
2.4.2 掺杂陶瓷的压电性能与能量收集特性	105
2.5 BNT-NN 高温电容器用纳米瓷料合成与介电性能	110
2.5.1 高能球磨活化纳米粉体物相与微结构	110
2.5.2 BNT-NN 高温电容器陶瓷的电学行为	112
2.6 本章小结	115
参考文献	116
 3 共沉淀法合成电子陶瓷与物性	121
3.1 可溶性铌制备技术	121
3.1.1 基于 Nb_2O_5 可溶性铌化学合成	122
3.1.2 可溶性铌酸碱度与温度稳定性	125
3.2 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 陶瓷共沉淀法合成与介电性能	125
3.2.1 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 超细粉体的共沉淀法合成	126
3.2.2 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 陶瓷的致密化与电学性能	131
3.3 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 陶瓷共沉淀法合成与介电性能	134
3.3.1 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 粉体合成过程 pH 影响因素	135
3.3.2 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 陶瓷的致密化与电学性能	140
3.4 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 陶瓷表面活性修饰沉淀法合成	141
3.4.1 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 粉体合成的表面修饰机理	142
3.4.2 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 陶瓷退火时间与电学性能	149
3.5 共沉淀法制备含铌弛豫铁电陶瓷反应机制讨论	155
3.5.1 共沉淀法制备含铌弛豫铁电陶瓷条件分析	155
3.5.2 钙钛矿弛豫铁电体稳定性理论与实验研究	157
3.6 本章小结	163
参考文献	164
 4 溶胶凝胶法合成电子陶瓷与物性	170
4.1 $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 陶瓷溶胶凝胶法合成与电学性能	170
4.1.1 $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 超细粉体溶胶凝胶法合成	170
4.1.2 $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 陶瓷的致密化与电学性能	173
4.2 $\text{TTB-K}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ 陶瓷溶胶凝胶法合成与介电性能	176
4.2.1 $\text{TTB-K}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ 超细粉体溶胶凝胶法合成	176
4.2.2 $\text{TTB-K}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ 陶瓷的低温介电弛豫行为	180
4.3 LNKN 纳米粉体溶胶凝胶法合成与尺寸诱导相变	186

4.3.1 LNKN 粉体溶胶凝胶法与固相法合成对比	187
4.3.2 LNKN 纳米粉体的正交四方相变行为解析	190
4.4 NKN 复合形貌纳米粉体合成与异常晶粒生长行为	196
4.4.1 NKN 复合粉体溶胶凝胶法合成与 AGG 现象	197
4.4.2 NKN 晶体制备过程异常晶粒生长机理解析	200
4.5 NKN 掺杂陶瓷溶胶凝胶法合成与能量收集特性	202
4.5.1 Mn 掺杂 NKN 细晶陶瓷的溶胶凝胶法合成	203
4.5.2 掺杂细晶陶瓷的力电性能与能量收集特性	207
4.6 本章小结	211
参考文献	212
5 水热法合成电子陶瓷与物性	218
5.1 ($K_{0.5}Bi_{0.5}$) TiO_3 陶瓷常规水热法合成与电学性能	218
5.1.1 水热温度和矿化剂浓度对 KBT 合成影响	218
5.1.2 KBT 常规水热合成机理与陶瓷电学性能	220
5.2 ($K_{0.5}Bi_{0.5}$) TiO_3 陶瓷溶胶凝胶水热法合成与机制	223
5.2.1 胶体水热法矿化剂浓度对 KBT 合成影响	223
5.2.2 胶体水热合成一维纳米结构原位结晶机制	225
5.3 KBT-BT 陶瓷溶胶凝胶水热法合成与介电性能	227
5.3.1 胶体水热法合成温度对 KBT-BT 成相影响	227
5.3.2 KBT-BT 纳米线的致密化与介电弛豫行为	229
5.4 KBT-NBT 陶瓷溶胶凝胶水热法合成与压电性能	232
5.4.1 不同化学方法合成 KBT-NBT 的对比研究	233
5.4.2 KBT-NBT 纳米线的致密化与高压电性能	237
5.5 $BaTiO_3$ 水热粉体稀土掺杂与 X7R 电容器陶瓷	241
5.5.1 水热粉体稀土掺杂烧结与“芯壳”结构	242
5.5.2 $BaTiO_3$ 基陶瓷的电学性能与温度稳定性	248
5.6 本章小结	255
参考文献	256
6 熔盐法合成电子陶瓷与物性	260
6.1 $KNbO_3$ 陶瓷熔盐法合成与高温退极化性能	260
6.1.1 $KNbO_3$ 超细粉体的熔盐法合成与致密化	260
6.1.2 $KNbO_3$ 陶瓷高温退极化行为及相关机理	265
6.2 $Na_{0.9}K_{0.1}NbO_3$ 陶瓷熔盐法合成与电学性能	270

6.2.1	$\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3$ 纳米粉体的熔盐合成机制	270
6.2.2	不同方法制备陶瓷介电与铁电性能对比	273
6.3	$\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{AlO}_3$ 低温熔盐法合成与介电性能	275
6.3.1	$\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{AlO}_3$ 纳米粉体的低温合成机制	276
6.3.2	$\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{AlO}_3$ 陶瓷的微结构与介电性能	280
6.4	BaTiO_3 —维纳米结构熔盐拓扑合成与稳定性	281
6.4.1	一维 BaTi_2O_5 模板的熔盐法合成与结构	282
6.4.2	一维 BaTiO_3 纳米棒拓扑合成与稳定性	286
6.5	BaTiO_3 颗粒熔盐法合成与复相材料介电性能	291
6.5.1	不同尺寸 BaTiO_3 颗粒合成与极化特性	291
6.5.2	填料表面改性与复相材料的介电性能	296
6.6	本章小结	305
	参考文献	306

1 绪 论

电子陶瓷是先进陶瓷的重要组成部分，是指检测、转换、耦合、传输及存储电、光、声、热、力、化学和生物等信息的功能陶瓷材料，在国民经济生产中占有重要地位。本书主要介绍具有代表性的介电、铁电、压电等类型先进电子陶瓷化学法构建与物性分析。

图 1-1 给出了陶瓷材料的发展历程。传统陶瓷是由黏土类物料经成型、干燥、高温处理而成的制品。从发展历程看，先有陶器，后有瓷器，而瓷器的发明正是得益于中国汉代陶瓷工艺的技术进步。中国是公认的世界古陶中心，对传统陶瓷发展做出了重大贡献。到了近代，工业革命和自然科学进步推动传统陶瓷向应用面更为宽广的先进陶瓷领域发展。所谓先进陶瓷，是相对于传统陶瓷而言，指采用高度精选的原料，具有能精确控制的化学组成，按照便于控制的制造技术加工的，便于进行结构设计，并具有优异特性的陶瓷。与先进陶瓷同义的概念包括精细陶瓷、特种陶瓷、高技术陶瓷和高性能陶瓷等^[1~4]。

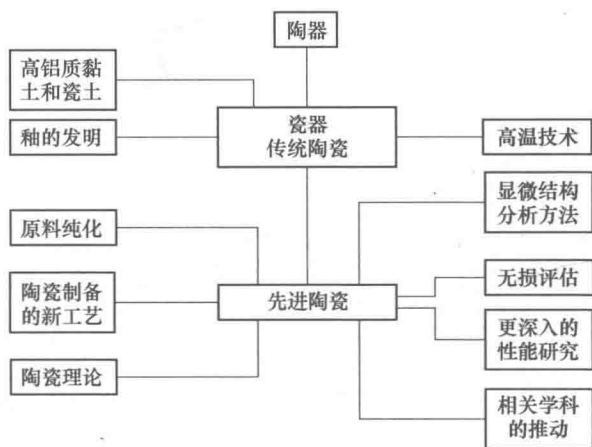


图 1-1 陶瓷材料的发展历程

先进陶瓷主要包括结构陶瓷和功能陶瓷两大类，其中结构陶瓷是以力学、热学、化学性能应用为主，而功能陶瓷是以电、磁、声、光、生物等功能应用为主。电子陶瓷是特指应用于电子技术中的各种功能陶瓷。关于电子陶瓷有多种分类方法，例如，可以根据电子陶瓷的导电特性分为绝缘性、半导性、导电性和超

导陶瓷；根据电子陶瓷的能量转换和耦合特性分为压电、光电、磁电和热释电陶瓷；根据电子陶瓷对外场的敏感效应分为热敏、气敏、湿敏、压敏、光敏等敏感陶瓷。电子陶瓷是构建各类电子元器件的基础材料，在电子信息、自动控制、航空航天、海洋超声、激光技术、精密仪器、机械工业和生物医学等领域有着重要应用。统计数据显示全球电子陶瓷规模逐年快速增长，2014 年全球电子陶瓷市场规模已经达到约 206 亿美元。

随着电子元器件向高性能、高可靠性和“轻薄短小”方向的快速发展，器件制造工艺对电子陶瓷粉体质量提出了更高的要求，例如，织构化与片式化成型的关键工艺——流延技术和复合化与集成化的关键工艺——共烧技术均要求电子陶瓷粉体能够实现在微纳尺度上的形貌可调与均匀掺杂，以构建出高质量的片式叠层细晶陶瓷器件，而传统的固相粉体技术，即高温煅烧粉体技术已经不能满足需求，因此迫切需要发展新型的电子陶瓷化学法粉体合成技术。在本书中，将重点介绍几类重要的电子陶瓷化学合成技术，包括高能球磨法，共沉淀法，溶胶凝胶法，水热法和熔盐法。此外，书中在分析不同化学法粉体合成机理的同时，还系统介绍不同形貌粉体的致密化烧结行为及相关材料电学性能。将前驱微纳粉体制备与陶瓷致密化烧结及物性进行关联研究，对于发展新型电子陶瓷及器件是十分重要的，这也是本书的一个特色。

本章绪论部分主要介绍电子陶瓷结构基础，电子陶瓷工艺原理，电子陶瓷主要类型，并给出本书研究方法与内容安排。

1.1 电子陶瓷结构基础

1.1.1 钙钛矿相及稳定性

在电子陶瓷的晶格结构中，参与密堆的是各种正负离子。通常，负离子半径要比正离子半径大很多，从而形成不等径球密堆。常见情况是负离子以某种形式堆积，正离子填充于其堆积间隙之中。因而可以得到如下结论，负离子与负离子之间的配位数越大，则其堆积密度越大，堆积间隙越小，可容纳正离子的半径越小。实用化的电子陶瓷有多种类型的晶体结构，如钙钛矿、尖晶石、钨青铜、焦绿石、钛铁矿和铋层等，其中，基于钙钛矿相结构的电子陶瓷品种最多，应用面最广，占据了电子陶瓷的主体地位。例如，一些重要的介电与压铁电材料，包括钛酸钡 (BaTiO_3)、钛酸钙 (CaTiO_3)、锆钛酸铅 ($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$)、钛酸铋钠 ($(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$)、铌酸钾钠 ($(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$)、铌镁酸铅 ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$) 等，都是钙钛矿型氧化物，这些材料已经广泛用于构建陶瓷电容器、铁电存储器、微波谐振器、压电滤波器、压电换能器和致动器等多种电子元器件，相关应用深入到军事与民用的各个领域。

钙钛矿型氧化物的化学通式为 ABO_3 ，以 $BaTiO_3$ 为例，其典型晶体结构如图 1-2 所示。

由图 1-2 可见，A 位通常都是低价、半径较大的离子，如 Ba^{2+} ，其配位数为 12，与氧离子一起按面心立方密堆排列；B 位通常为高价、半径较小的离子，如 Ti^{4+} ，其配位数为 6，与氧离子一起形成 $[BO_6]$ 八面体基元^[5,6]。在钙钛矿结构中，这些氧八面体基元互相以

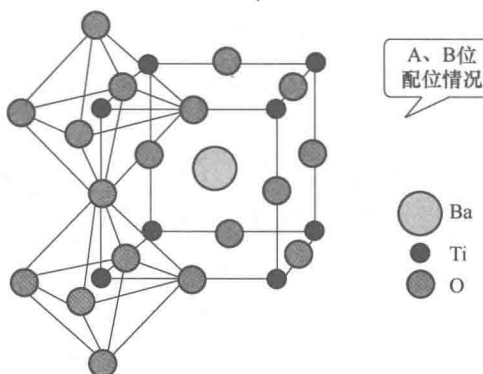


图 1-2 钙钛矿晶体结构

顶角形式连接，并在空间延展成八面体网络，如图 1-3 所示。但是， $[BO_6]$ 八面体基元的拼装形式如果发生转变，则会衍生出铋层、钨青铜等多种不同于钙钛矿的晶体结构形式，利用这一点，通过化学法在分子层面进行八面体等基元的定向组装，就能够设计和构建出多种不同结构类型的新型电子陶瓷材料，满足高性能电子元器件的应用需求^[7,8]。

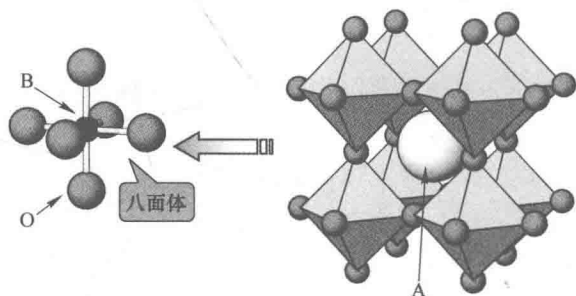


图 1-3 钙钛矿结构中 $[BO_6]$ 八面体基元排列

需要说明的是，并非所有具有 ABO_3 化学式的化合物均具有钙钛矿结构，人们引入容差因子（也称作容忍因子） t 作为钙钛矿相是否能够稳定形成的经验判据^[2,9]。从简单的几何关系可以推导出，在 ABO_3 型晶格中，代表三种不同离子的刚性球半径 r_A 、 r_B 和 r_O 恰好相切的条件关系为：

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (1-1)$$

但是，在实际情况中，A 位和 B 位离子半径匹配容许一定差异，在式 (1-1) 中引入容差因子 t 作为稳定性判据，即：

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O)t \quad (1-2)$$

若 $t=0.8 \sim 1.1$ ，形成稳定钙钛矿型结构； $t < 0.8$ ，形成钛铁矿型结构； $t > 1.1$ ，则转变为方解石或纹石型结构。

1.1.2 陶瓷多晶多相结构

图 1-4 给出了不同尺度对应的电子陶瓷研究关注点示意图。宏观尺度层面主要关注于电子陶瓷元器件的工程应用，包括线路组装与服役行为等；在纳米甚至更低尺度的研究主要关注于晶体点阵结构及缺陷态；而作为中间桥梁的微米和亚微米尺度是电子陶瓷材料科学家的研究重点，在这一尺度范围内，电子陶瓷呈现出多晶多相的微观组织形态。

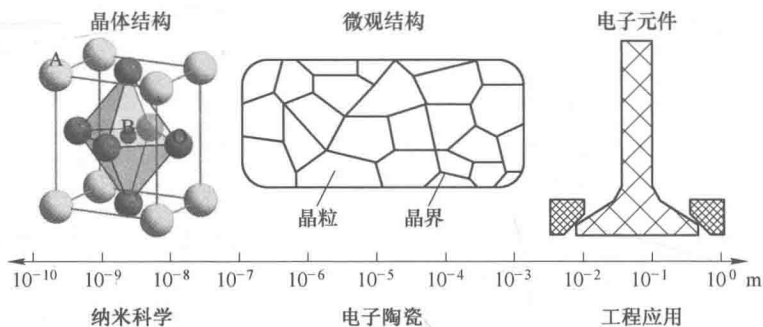


图 1-4 不同尺度对应的电子陶瓷研究关注点

电子陶瓷属于无机多晶体，其电物理行为取决于成分构成与组织结构。在电子陶瓷微观组织中，主要包括晶相、晶界、相界、气相和玻璃相等特征结构类型^[10~13]。晶相是陶瓷结构中的主体，由晶粒所组成。晶粒体内质点规则排布，属于基本完整的有序结晶体，通常对陶瓷的电学特性起主导作用。晶界与相界都属于边界结构，概念有所差异，其中晶界是指同类物质的晶粒间界，偏离原晶格规律的过渡性结构，一般为原子无序区，而相界则特指不同类物质（异相）的晶粒间界。晶粒间界是物质扩散传输的重要通道，在陶瓷的致密化烧结过程中起着重要作用。随着晶粒尺度的下降，特别是当晶粒尺度进入亚微米甚至纳米尺度以下时，晶粒间界浓度将显著增大，结构的有序与无序部分所占体积可以相互比较，此时晶粒间界对陶瓷电学性能的影响变大。例如，一些研究发现当钙钛矿型电子陶瓷晶粒尺度由微米级进入到纳米级时，晶界应力、相结构、电畴类型、介电、压电与铁电性能都将发生显著变化^[14,15]。

气相是陶瓷烧结体内的气孔，一般是陶瓷在烧结致密化过程中没有排除干净而残留的密闭气孔。这类气孔的存在不仅影响电子陶瓷的力学加工特性，而且通常形成损耗与散射中心，影响电子陶瓷的电学与光学特性。对于大多数实用化的电子陶瓷，人们希望烧结体的气孔率越低越好，这样有利于获得力电特性优异的高致密度陶瓷材料。一般采用阿基米德排水法测试烧结体的实际体积密度，并通

过将实测数值与理论密度相比较来评价电子陶瓷的致密程度。但是,需要说明的是在一些特殊情况下,出于构建多孔陶瓷发展相关元器件的目的,也会人为制造一些有序气孔来实现特定功能。

玻璃相是无定型体,通常能润湿、包裹于晶粒周围,使之黏结成致密结构。在电子陶瓷烧结过程中,有时人为在陶瓷基体中引入适量低烧玻璃相,利用液相烧结机制,在尽量保证陶瓷电学品质的同时大幅降低体系的烧结温度,这不仅有利于生产上的节能降耗,而且可以同时满足多层片式电子元器件制造过程中匹配低成本全银内电极或银钯内电极的共烧需要。但是,电子陶瓷体内的玻璃相含量一般不宜过高,否则会对电学性能产生不利影响。

图 1-5 所示是一张代表性的钙钛矿型压电陶瓷显微组织照片^[16],可以用于分析电子陶瓷微区的不同特征结构。由于电子陶瓷工艺制度的控制问题,可以看到在钙钛矿相基体中还同时存有“钻石”形貌的焦绿石相。这里,具有相同组成的钙钛矿相晶粒之间形成的晶粒间界称之为晶界,而不同组成的钙钛矿相晶粒与焦绿石相晶粒之间形成的晶粒间界称之为相界。由于焦绿石相的电学性能很差,在钙钛矿型压电陶瓷的制备过程中是要尽量避免其出现的。此外,在照片中还可以观察到无定形的玻璃相和烧结不致密所产生的密闭气孔等特征结构。

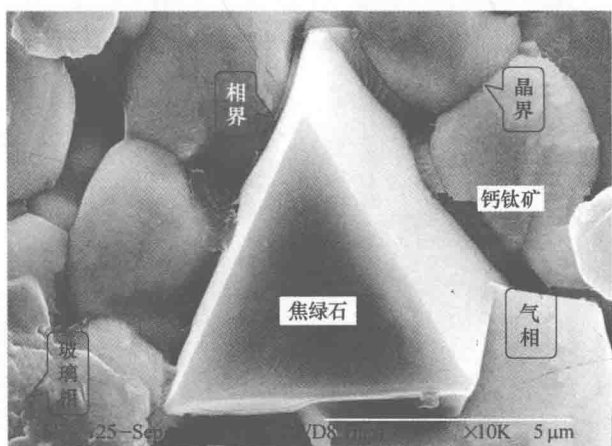


图 1-5 钙钛矿型压电陶瓷显微组织示例照片

以上主要介绍了典型的全无机电子陶瓷内部显微组织结构特征。近年来,随着电子信息材料与器件的迅猛发展,以无机陶瓷为重要组元的复合材料得到了越来越多的关注与应用。电子信息领域代表性的复合材料主要包括无机/有机复合材料,如 $\text{BaTiO}_3/\text{PVDF}$ (如图 1-6a 所示)^[17], 无机/金属复合材料,如 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3/\text{Ag}$ (缩写为 PZN-PZT/Ag) (如图 1-6b 所示)^[18]。基于界面极化、微电容模型和渗流效应等机制,此类材料在保持优异力

学特性的同时，往往具有极高的介电常数，在新型储能电子器件等领域有着重要应用^[19]。复合材料的组元设计与微结构特征解析极大丰富了电子陶瓷显微组织的研究内容，一些相关工作在本书中也有系统介绍。

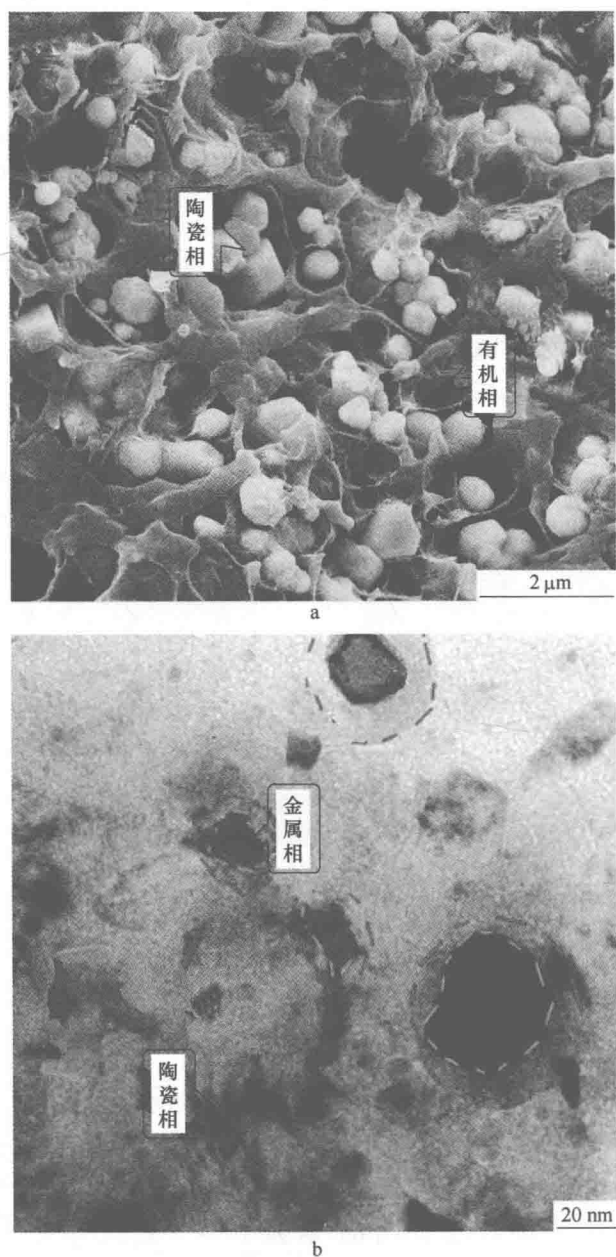


图 1-6 代表性的复合材料显微组织示例照片

a—BaTiO₃/PVDF; b—PZN-PZT/Ag

1.2 电子陶瓷工艺原理

电子陶瓷材料的改性,通常需要从以下两方面入手:(1)内部组成:调节材料的组成配方,包括不同组元的复合与元素掺杂等,以达到优化电子陶瓷内在品质,实现特定功能的目的。(2)外界条件:改变工艺条件,如粉体、成型、烧结和后处理工艺等,实现微观组织与缺陷态的调整,以改善和提高陶瓷材料性能,达到获得优质电子陶瓷材料的目的^[10,11]。

图 1-7 所示为典型 PZT 基压电陶瓷元件(包括压制元件与多层元件)制作工艺流程图。从图中可以看到,电子陶瓷材料的工艺流程主要包括粉体工艺、成型工艺和烧结工艺三个主要部分,下文将对这三部分工艺原理做一简要介绍。

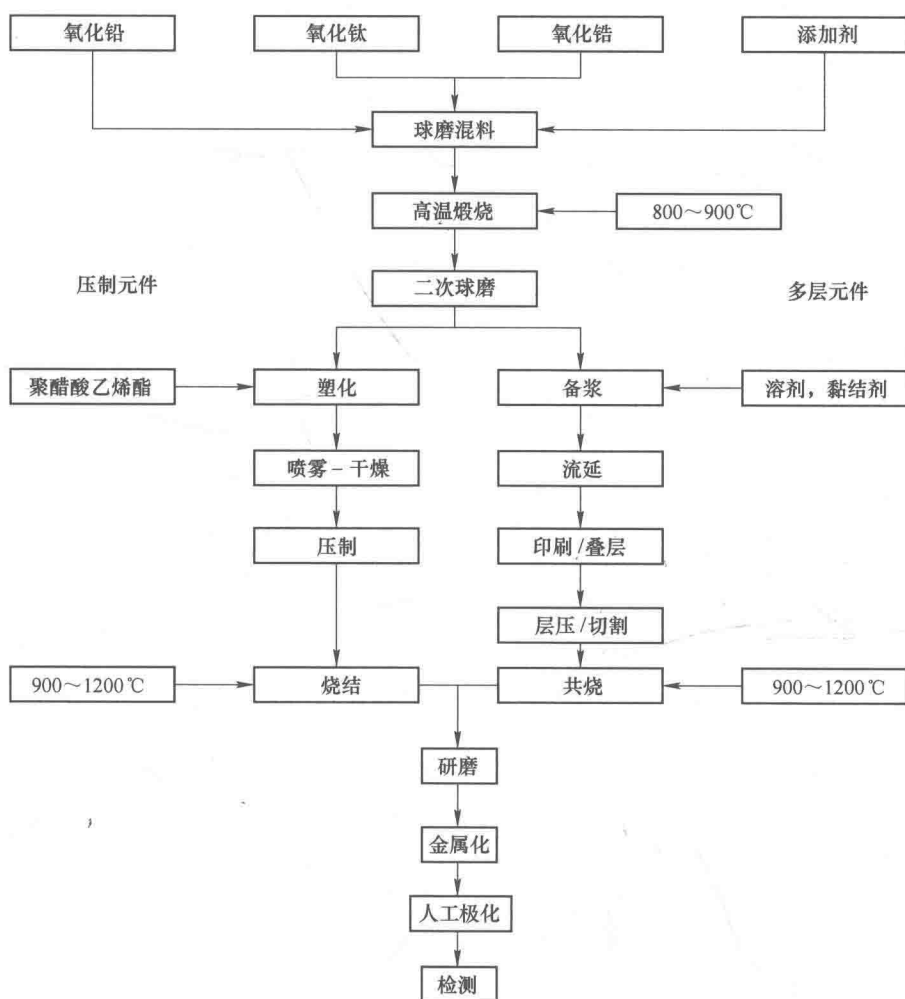


图 1-7 典型 PZT 基压电陶瓷元件制作工艺流程图