

科學圖書大庫

部編大學用書

# 電子陶瓷材料

主編者 國立編譯館  
編著者 邱碧秀

徐氏基金會出版  
世界圖書出版公司

科學圖書大庫

部編大學用書

# 電子陶瓷材料

主編者 國立編譯館  
編著者 邱碧秀

徐氏基金會出版  
世界圖書出版公司

B1

电 子 陶 瓷 材 料  
邱碧秀 编著

徐氏基金会(台) 出版  
世界图书出版公司  
(北京朝内大街137号)  
北京中西印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1990年3月第一版 开本：850×1168 1/32  
1990年3月第一次印刷 印张：16.5  
ISBN 7-5062-0664-1  
定价：8.30元

经徐氏基金会允许，世界图书出版公司重印，1990

# 目 錄

<b>第一章 簡介</b>	1
1-1 前 言	1
1-2 結構與性質	3
1-3 粉末處理	21
<b>第二章 陶瓷之缺陷、擴散及電性理論</b>	31
2-1 缺 陷	31
2-2 擴散現象	52
2-3 導電性質	57
2-4 非均勻介質中之電傳導	68
<b>第三章 介電性質</b>	81
3-1 材料之介電性質	81
3-2 多相系統之介電性質	112
3-3 阻抗分析法	129
附 錄	150
參考文獻	153

<b>第四章 磁的性質</b>	160
4-1 前言	160
4-2 反磁性的由來	164
4-3 順磁性之由來	169
4-4 鐵磁性和亞鐵磁性物質	180
4-5 磁區	180
4-6 鮑和磁化和溫度的關係	186
4-7 常用的亞鐵鹽類	187
<b>第五章 氧化鋅變阻體</b>	197
5-1 前言	197
5-2 傳導機構	203
5-3 電容 - 電壓圖	215
5-4 衰化現象	220
5-5 微觀結構及其形成	222
5-6 氧化鋅變阻體微觀結構之分析	230
5-7 氧化鋅變阻體之應用及展望	230
參考文獻	239
<b>第六章 <math>\beta''</math>-氧化鋁</b>	246
6-1 $\beta''$ -氧化鋁的結構	247
6-2 $\beta$ -氧化鋁及此類化合物的離子和電子導電性	254
參考文獻	271

<b>第七章 氧化鋯固態電解質</b>	296
7-1 氧化鋯陶瓷材料之來源	299
7-2 氧化鋯之結構及二元相平衡	301
7-3 氧化鋯固態電解質之原理和應用	307
7-4 其他之固態氧化物電解質	326
參考文獻	328
<b>第八章 陶瓷感測器</b>	347
8-1 热敏電阻	347
8-2 半導體型氣體感測器	366
參考文獻	373
<b>第九章 絝緣性陶瓷</b>	382
9-1 電瓷類	388
9-2 碳化物	396
9-3 氮化物	401
9-4 玻璃	402
9-5 雲母	404
9-6 陶瓷基板	414
9-7 陶瓷 - 金屬之接合	414
<b>第十章 壓電陶瓷</b>	423
10-1 壓電材料	428
10-2 壓電陶瓷的應用	453

<b>第十一章 陶瓈電容器</b>	458
11-1 圓板型電容器	460
11-2 積層型電容器	461
11-3 介電材料	464
11-4 積層型電容器之製作	473
11-5 障壁層電容器	474
參考文獻	488
<b>第十二章 超導陶瓈</b>	497
12-1 超導體的巨觀性質	497
12-2 超導性陶瓈體	509
參考文獻	513
<b>參考書籍</b>	517

# 第一章 簡 介

## 1-1 前 言

精密陶瓷 (fine ceramics)，又稱新陶瓷 (new ceramics)，主要是指利用高度精製的粉末原料，經精密製作所得具有特殊微觀結構及卓越機能的陶瓷材料。此類材料在機能上有以往所無之耐熱、耐磨、耐蝕及光、電、磁等性質，近來受到廣泛之注意與應用，成為舉足輕重之工業材料之一，甚至被認為是未來工業的主要材料。

精密陶瓷所涵蓋的範圍很廣，若以材料的機能作一概括性的分類——如表1-1所示，其主要之機能包括有電、磁、光、化學、熱、機械、生物及核能，其中以有關電性機能的類別最為龐大。再由1980年精密陶瓷之市場規模，如表1-2所示可知，其中 $\frac{1}{3}$ 至 $\frac{1}{2}$ 為電子工業相關之陶瓷，又稱電子陶瓷，是精密陶瓷的主流。

所謂電子陶瓷係指可應用到電子工業的陶瓷，其應用範圍很廣，包括：基板、包裝、感測器、壓電蜂鳴器、電容器等，將於後面章節中逐一討論。

本章之重點在於對陶瓷的結構、性質，及基本製程作一簡要之介紹，若讀者們已有相關之課程或經驗，則可跳過本章而直接進入第二章。

## 2 電子陶瓷材料

表 1-1 精密陶瓷機能性的分類

電	絕緣材料 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{MgO}$ )	電路之基板、包裝
	鐵電性材料 ( $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ )	電容器
	壓電材料 (PZT)	振盪器、濾波器等 轉能器、超音波加濕機、點火器 NTC 热阻體：溫度偵測及控制等 PTC 热阻體：加熱體、開關、控制溫度等 CTR 热阻體：測熱元件 厚膜热阻：紅外線偵測 變阻體：消除雜波 Surge 及雷電對電路系統的干擾 燒結之 $\text{CdS}$ ：太陽能電池 $\text{SiC}$ 加熱體：加熱體等 鈉電池之固態電解質 $\text{ZrO}_2$ 陶瓷體：氣體偵測器、PH計、燃料電池
	半導體材料 ( $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ ) 及其他過渡金屬氧化物	
離子導電材料		
磁	軟質鐵氧磁體 (Soft ferrite)	磁頭、溫度測試等
	硬質鐵氧磁體 (Hard ferrite)	磁鐵、馬達線圈等
光	半透明氧化鋁	高壓納氣燈
	半透明氧化鎂、mullite 等	特殊燈管、穿透紅外線之材料
	半透明 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ThO}_2$ 陶瓷體	雷射材料
	PLZT 陶瓷	光記錄元件、影像顯示及儲存、快門、光閥等
化學	氣體偵測器 ( $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ )	瓦斯洩漏警報器、自動通風扇、碳氫、碳氟偵測器等
	濕度偵測器 ( $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ )	微波爐之烹飪控制元件
	觸媒載體	控制排氣的觸媒載體
	有機觸媒	酵素載體
熱	電極 (鈦化物、硫化物、硼化物)	光化學製程、低生產
	( $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 陶瓷體)	紅外線雷達
機械	切削工具	陶瓷工具、CBN燒結體 陶金工具、人造鑽石
	耐磨材料 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ )	氮化物工具
	耐熱材料 ( $\text{SiC}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等)	Mechanical seal、陶瓷內襯、軸承、引線軸、氣壓偵測器 陶瓷引擎、渦輪葉片、熱交換機、Welding burner nozzle、高頻 combustion 喷嘴
生物	氧化鋁陶瓷鑲嵌	人造齒根、骨骼及關節
	Hydroxyapatite、bioglass	
核能	核燃料 ( $\text{UO}_2$ 、 $\text{UO}_3\text{-PuO}_2$ )	
	護套材料 (C、 $\text{SiC}$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ )	
	屏蔽材料 ( $\text{SiC}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、C、 $\text{B}_4\text{C}$ )	

表 1-2 1980 年精密陶瓷之市場規模  
(單位：百萬美元)

產 品	日本	全世界
陶瓷粉末	130	250
電子包裝材料及基板	540	880
電容器	325	750
壓電材料	295	325
熱阻體 / 變阻體	125	200
鐵氧磁體 (Ferrite)	380	480
氣體 / 濕度偵測器	5	45
半透明陶瓷體	20	45
切削工具		
碳化物、陶金	120	1000
非碳化物	5	25
機械結構陶瓷	120	250
總 額	2065	4250

## 1-2 結構與性質

未學過陶瓷的人常會問：陶瓷是什麼，或陶瓷與金屬的差別是什麼？大多數的人均認為陶瓷易碎、具有高融解溫度，是熱與電的不良導體及不帶磁性的物質，而金屬則具延展性，是熱與電的良導體，且帶有磁性。這些陳舊的觀點對陶瓷或金屬不完全是正確的。事實上，沒有清楚的界限來將陶瓷分為一類而金屬為另一類。再者，亦有一些中間化合物同時具有陶瓷與金屬特有的形態。

材料的特性主要由存在原子與其鍵結機構所控制。本節討論原子鍵結的形式、形成的結構，和可能結合而形成陶瓷、金屬或有機材料的元素。

### 1-2.1 原子鍵結和晶體結構

一種材料的性質主要由原子間鍵結的方式所控制，而此方式則可由原子內的電子配列所控制。首先，吾人簡單地敘述原子結構的原理。

### 1-2.2 原子的電子組態

一個原子可以簡單地想成由帶負電之電子圍繞一個帶正電的原子核。電子的能量不同，使得特定的電子會位在原子核周圍的特定殼層內，此稱為量子殼層。每一殼層由主量子數 $n^a$ 所示， $n^a$ 等於1、2、3、4……。在一個殼層的電子總數是 $2n^2$ 。所以，最低能量的量子殼層( $n=1$ )只有2個電子，較高能量的殼層分別有8個( $n=2$ )，18個( $n=3$ )，32( $n=4$ )個電子等。

雖然電子在同一量子殼層內有相同的能量，卻沒有兩個電子是一模一樣的。為了區分這些電子，殼層分成了次殼層，稱作軌道(orbital)，這是用來描述在殼層內的電子對在原子核某位置的或然率。第一量子殼層只有兩個電子均在S軌域，以球形或然率密度分布圍繞著原子核，半徑大約為 $0.5\text{\AA}$ 。此二電子能量相同，而自旋(spin)相反。

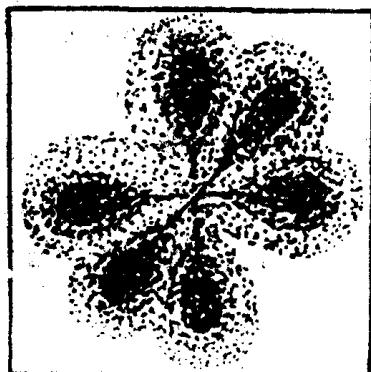


圖1-1

p軌域的電子或然率密度的分布。

電子或然率密度最高的位置是沿著正交軸。若殼層內的p軌域均填滿，則兩個相反自旋的電子會加入同一軸，形成六個p電子。

第二殼層有8個電子，兩個在S軌域，六個在P軌域。所有的電子的能量均較第一殼層的兩個電子高，所在的軌域亦較遠離原子核，例如，鋰的第二殼層的S軌域具有球形的或然率密度分布，半徑約為3Å，P軌域不是球形的，其為啞鈴形的或然率密度分布，如圖1-1所示。

這些p電子具有比同殼層s電子較高的能量，而且當該殼層填滿時，p電子沿每一軸以相反的自旋成對出現。

第三量子殼層除了s和p軌域尚有d軌域。全填滿的d軌域包含10個電子。第四和第五殼層除了s、p和d軌域之外，亦包含了f軌域。一個全填滿的f軌域包含14個電子。

有一個簡單的記法可用來表示殼層內電子的配列，電子的相對能量，及生成鍵結時，加入電子或由原子取走電子的難易程度。如下例所示：

**例1：**氯有8個電子，其電子記法為 $1s^2 2s^2 2p^4$ 。在s和p前面的1與2代表量子殼層。s和p代表每一量子殼層內的次殼層，而其右上方的數字代表每一次殼層內的總電子數。對氯而言，1s和2s次殼層均全填滿，而2p次殼層少了兩個電子才是全填滿。

**例2：**當原子序與電子數增加時，電子之間與殼層之間的能量差會減少，而量子群之間亦會出現重疊。例如，鐵的4s次殼層比3d次殼層先填入。此可藉依序由左到右列出填入能階的次序的記法所示出。 $Fe = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

**例3：**電子記法可幫助個人預測那些電子利於鍵結，亦可預估可能形成的鍵結形式。未填滿殼層有助於鍵結。電子記法時常簡寫為只包括未填滿與較外邊的殼層。所以鐵的電子記法簡寫為 $3d^6 4s^2$ ，此即告訴讀者所有3p之前，包含3p的次殼層均已填滿。鈷由 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^2$ 簡化為 $4d^5 5s^2$ ，或更簡單， $4d5s^2$ 。圖1-2列了依照週期表排列的元素其簡化的電子組態。

圖 1-2 週期較

### 1-2-3 鍵結

鍵結則和最外層之未填。氮、氖、氬、氟、氯等元素其較外殼層均已填滿，所以非常穩定，不易與其他元素形成鍵結。具有未填滿的電子殼層的元素並不如此穩定，會以某種特定方式相互作用，使得原子間電子共用或交換，讓原子達到較外殼層的穩定填滿。

基本的原子間鍵結有金屬、離子與共價三種。這三種包括了幾乎所有往後章節所討論的陶瓷與金屬材料的鍵結機構。其他次級的鍵結機構如凡得瓦鍵亦會出現，但此處不深入討論之。

#### 1. 金屬鍵結

金屬鍵結是金屬的主要鍵結機構。其價電子（未填滿之殼層內的電子）係由結構內所有的原子自由地共用故亦可稱作電子鍵結。電子負電荷相互的靜電排斥力使電子在整個結構中保持均勻不變。在任何特定的時間，每一個原子有足夠的電子圍繞著它，以滿足外層全填滿的需要。

因為價電子在金屬內均勻分布，且純金屬中所有原子大小相同，所以形成了緊密堆積結構。這樣的緊密堆積結構中包含許多金屬，在負重時會發生滑動的滑移面，此即我們慣稱的金屬延展性。純金屬具有非常高的延展性，且可在斷裂之前承受40到60%的伸長量。高度合金之金屬如超合金等亦有緊密堆積結構，但不同大小的合金原子會使沿著滑移面的移動中斷而降低延展性。超合金一般僅有5到20%的延展性。

電子在金屬結構中的自由移動，導致金屬在電場中的高導電性及高導熱性。

位於週期表左側與內側的元素具有金屬鍵結。鹼金族金屬如鈉、鉀等藉著較外層的S電子鍵結，鍵結能較低。這些金屬的強度、熔點均較低，具較不穩定。過渡金屬如鉻、鐵和鎢等藉著較內部的電子鍵結，鍵結強度較高。此類金屬之強度、熔點均較高，且較穩定。

## 2. 离子鍵結

當某些原子放棄電子給另一些原子，而使每一原子皆完成全滿之電子殼層且電中性得以維持，即為離子鍵結，如下例所示：

**例4：**氯化鈉是離子鍵結。鈉原子具有 $1S^2 2S^2 2P^6 3S^1$ 的電子結構。假如鈉原子能去除 $3S$ 電子，則成穩定的氖結構，氯原子具有 $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^5$ 的電子結構。假如氯原子能獲得一個電子，它將具有安定的氩的結構。氯和鈉結合時，1個電子由鈉移至氯，產生一具有一個淨正電荷的鈉離子及1個帶相同負電荷的氯離子，彼此皆形成較安定的電子結構。這些相反的電荷提供了庫侖吸引力，此為離子鍵結的來源，為了要維持整體的電中性，1個鈉原子需要1個氯原子，其化學式為 $NaCl$ 。

**例5：**鋁的電子結構為 $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^1$ 。若要達到安定的氖結構必須丟棄3個電子，產生一帶3個正電荷的 $Al^{3+}$ 離子。氧原子的電子結構為 $1S^2 2S^2 2P^4$ ，需要2個電子來形成安定的氖結構。當兩個鋁原子共提供了6個電子，需要3個氧原子來產生電中性的 $Al_2O_3$ 化合物。

離子鍵結物質的晶體結構係由每一元素為滿足電中性所需要的原子數及以離子相對大小為基礎所形成的最佳堆積來決定。離子大小通常以離子半徑來表示。離子半徑會隨著周圍具相反電荷的離子數目，即配位數 (coordination number) 而異。表3列出了配位數4和6的離子半徑，配位數8之離子半徑約比配位數6大3%。配位數定義為陽離子或陰離子，周圍的陰離子數或陽離子數目。

離子的相對大小決定配位數。圖1-3標示安定與不安定的配置。對於陽離子與陰離子的比值在0.155與0.225之間，配位數3最有可能，而陰離子則位在圍繞陽離子的三角形的頂點上。對於比值在0.225與0.414的範圍內，配位數4最有可能而陰離子位在包圍陽離子的四面體的頂點上。同樣地，比值由0.414到0.732及大於0.732最有可能的配位數分別為6和8，如圖1-4所示。最穩定的晶體結構即為自由能最低之結構。根據波林

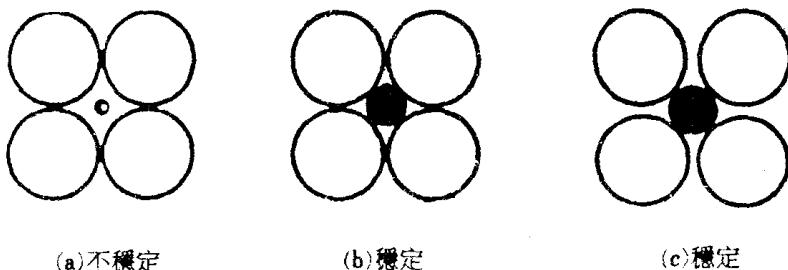


圖1-3 陽離子和陰離子之半徑比決定離子化合物之配位數

(Pauling) 所歸納出來，關於離子鍵結之物質中即闡明配位數由陽、陰離子半徑之比值而決定，而最穩定之晶體結構皆具有可能之最大配位數——亦即陽離子周圍在可能之範圍內，環繞最多的陰離子，因此此系統之靜電能為最高，如圖3(c)雖為穩定結構，然若陽、陰離子半徑比許可的話，其會生成配位數較大，如6或8之晶體結構。

**例6：**由 $Mg^{2+}$ 和 $O^{2-}$ ， $Si^{4+}$ 和 $O^{2-}$ ， $Cr^{3+}$ 和 $O^{2-}$ ，所組成的結構其最有可能的配位數為何？

由表1-3可得

$$\frac{\text{Mg}^{2+}}{\text{O}^{2-}} = \frac{0.72}{1.40} = 0.51 \quad \text{配位數} = 6$$

$$\frac{\text{Si}^{++}}{\text{O}^{--}} = \frac{0.40}{1.40} = 0.29 \quad \text{配位數} = 4$$

$$\frac{C_{\text{Ca}}^{3+}}{O^{2-}} = \frac{0.62}{1.40} = 0.44 \quad \text{配位數} = 6$$

表 1-3 離子半徑

$\text{Ag}^{1+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{As}^{3+}$	$\text{Au}^{1+}$	$\text{B}^{3+}$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Be}^{2+}$	$\text{Bi}^{3+}$	$\text{Br}^{1-}$	$\text{C}^{4+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Ce}^{4+}$
1.15	0.53	0.50	1.37	0.23	1.36	0.35	0.74	1.96	0.16	1.00	0.95	0.80
$\text{Cl}^{1-}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Co}^{3+}$	$\text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}^{4+}$	$\text{Cs}^{1+}$	$\text{Cu}^{1+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Dy}^{3+}$	$\text{Er}^{3+}$	$\text{Eu}^{3+}$	$\text{F}^{1-}$
1.81	0.74	0.61	0.73	0.62	0.55	1.70	0.96	0.73	0.91	0.88	0.95	1.33
$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Ga}^{3+}$	$\text{Gd}^{3+}$	$\text{Ge}^{4+}$	$\text{Hf}^{4+}$	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Ho}^{3+}$	$\text{I}^{1-}$	$\text{In}^{3+}$	$\text{K}^{1+}$	$\text{La}^{3+}$	$\text{Li}^{1+}$
0.77	0.65	0.62	0.94	0.54	0.71	1.02	0.89	2.20	0.79	1.38	1.06	0.74
$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mn}^{4+}$	$\text{Mo}^{3+}$	$\text{Mo}^{4+}$	$\text{Na}^{1+}$	$\text{Nb}^{5+}$	$\text{Nd}^{3+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{O}^{2-}$	$\text{P}^{3+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Pb}^{4+}$
0.72	0.67	0.54	0.67	0.65	1.02	0.64	1.00	0.69	1.40	0.35	1.18	0.78
$\text{Rb}^{1+}$	$\text{S}^{2-}$	$\text{S}^{4+}$	$\text{Sb}^{3+}$	$\text{Sc}^{3+}$	$\text{Se}^{2-}$	$\text{Se}^{4+}$	$\text{Si}^{4+}$	$\text{Sm}^{3+}$	$\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ta}^{5+}$
1.49	1.84	0.30	0.61	0.73	1.98	0.42	0.40	0.96	0.93	0.69	1.16	0.64
$\text{Te}^{2-}$	$\text{Te}^{4+}$	$\text{Th}^{4+}$	$\text{Ti}^{2+}$	$\text{Ti}^{4+}$	$\text{Tl}^{1+}$	$\text{Tl}^{3+}$	$\text{U}^{4+}$	$\text{U}^{5+}$	$\text{V}^{2+}$	$\text{V}^{3+}$	$\text{W}^{4+}$	$\text{W}^{6+}$
2.21	0.56	1.00	0.86	0.61	1.50	0.88	0.97	0.76	0.79	0.54	0.65	0.58
$\text{Y}^{3+}$	$\text{Yb}^{3+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Zr}^{4+}$									
0.89	0.86	0.75	0.72									

(a) 配位數=6

$\text{Ag}^{1+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{As}^{3+}$	$\text{B}^{3+}$	$\text{Be}^{2+}$	$\text{C}^{4+}$
1.02	0.39	0.34	0.12	0.27	0.15
$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Cr}^{4+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{F}^{1-}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$
0.84	0.44	0.63	1.31	0.63	0.49
$\text{Ga}^{3+}$	$\text{Ge}^{4+}$	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Li}^{1+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{N}^{5+}$
0.47	0.40	0.96	0.59	0.49	0.13
$\text{Na}^{1+}$	$\text{Nb}^{5+}$	$\text{O}^{2-}$	$\text{P}^{3+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{S}^{6+}$
0.99	0.32	1.38	0.33	0.94	0.12
$\text{Se}^{6+}$	$\text{Si}^{4+}$	$\text{V}^{2+}$	$\text{W}^{6+}$	$\text{Zn}^{2+}$	
0.29	0.26	0.36	0.41	0.60	

(b) 配位數=4