

# 电子陶瓷材料物理

郝虎在 田玉明 黄平 编著



A0969364

中国铁道出版社

2002年·北京

# (京)新登字 063 号

## 内 容 简 介

本书共分 8 章,第 1~2 章介绍了主要的敏感陶瓷和压电陶瓷的基本物理性能参数及应用。第 3 章对超导陶瓷材料作了简单介绍。第 4~5 章介绍了电子陶瓷材料的粉体制备与成型烧结工艺。第 6~7 章介绍了电子陶瓷的显微组织与相结构。第 8 章论述了敏感陶瓷及压电陶瓷的电特性物理原理。

本书可供从事电子陶瓷及材料研究的科技人员参考,也可供从事通讯、计算机、自动控制、医疗卫生、环保安全等工作的人员参考。

## 图书在版编目 (CIP) 数据

电子陶瓷材料物理/郝虎在等编著. —北京:中国铁道出版社, 2002.5

ISBN 7-113-04662-2

I. 电… II. 郝… III. 电子陶瓷-物理性能  
IV. TQ174.75

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 026176 号

书 名: 电子陶瓷材料物理

作 者: 郝虎在 田玉明 黄 平

出版发行: 中国铁道出版社 (100054, 北京市宣武区右安门西街 8 号)

责任编辑: 李丽娟 编辑部电话: (010)51873135

封面设计: 冯龙彬

印 刷: 北京市燕山印刷厂

开 本: 850×1168 1/32 印张: 9.375 字数: 237 千

版 本: 2002 年 5 月第 1 版 2002 年 5 月第 1 次印刷

印 数: 1~2500 册

书 号: ISBN 7-113-04662-2/O·91

定 价: 20.00 元

**版权所有 侵权必究**

凡购买铁道版的图书,如有缺页、倒页、脱页者,请与本社发行部调换。

联系电话 (010)63545969

# 序

本书针对近年来备受各界人士关注、发展迅速的电子陶瓷，参考国内外的最新研究成果，总结作者多年的研究成就，从基础理论出发，介绍了热敏、压敏、气敏、湿敏、光敏等各类陶瓷及超导陶瓷的基本概念和各种特性，对电子陶瓷的各种电学特性及参量随环境物理量的变化而变化的规律进行了全面的论述。本书从实际应用出发，对电子陶瓷粉体的制备工艺、构件的成型工艺和原理、显微组织结构和相变规律进行了良好的阐述，介绍了最新的研究成果。

本书理论论述条理、深刻，对从事电子科学、材料科学等理论研究者具有良好的指导意义，同时介绍的工艺参数、实际应用，对电子陶瓷在科学技术、工业生产、国防、通讯、农业及日常生活均具有很高的参考价值，因而是一本理论与应用俱佳的著作。

许并社

2001年12月

# 前 言

电子陶瓷是近年来国内外发展迅速的功能材料之一。其特点是各种电学特性及参量随环境的物理量（温度、湿度、电场、磁场、压力、气氛、光照等）的变化而变化。利用这种特性制成的各类敏感元件、压电器件以及超导材料，已成为电子科学、材料科学的重要组成部分，有的已经广泛应用于科学技术、工业生产、国防、通讯、农业以及人们的日常生活，并对计算机技术的发展起到了巨大的推进作用。

本书共分八章，第一章、第二章分别介绍了主要的敏感陶瓷和压电陶瓷的基本物理性能参数及应用。第三章对超导陶瓷材料作了简单介绍。第四章、第五章分别介绍了电子陶瓷材料的粉体制备与成型烧结工艺。第六章、第七章介绍了电子陶瓷的显微组织与相结构。第八章论述了敏感陶瓷及压电陶瓷的电特性物理原理。

本书作者在总结多年电子陶瓷研究的基础上，参考国内外同行近年来的研究成果，编著了本书。本书具有两大特色，其一是沿着介绍物理特性、说明制备工艺、解释物理原理的顺序进行章节安排，其二是介绍了电子陶瓷的新工艺以及新的物理解释。

全书由郝虎在、田玉明、黄平共同编写，郝虎在负责编写第一章、第二章、第三章和第八章，田玉明负责编写第四章、第七章，黄平负责编写第五章、第六章。全书由郝虎在负责统稿。本书在编写过程中得到了许并社教授、冷叔球教授的帮助和指导，在此深表感谢。

本书可供从事或准备从事电子陶瓷及材料研究的科技人员参

考，也可供从事通信、计算机、自动控制、医疗卫生、环保安全等工作的人员参考。

由于作者水平有限，书中难免有不妥之处，希望读者提出宝贵意见。

作者  
2001年10月

# 目 录

## 1 敏感陶瓷

1.1 热敏陶瓷 .....	1
1.2 压敏陶瓷 .....	15
1.3 气敏陶瓷 .....	21
1.4 湿敏陶瓷 .....	27
1.5 光敏陶瓷 .....	35

## 2 压电陶瓷

2.1 压电陶瓷的主要性能及参数 .....	42
2.2 压电陶瓷高压发生装置 .....	50
2.3 压电陶瓷滤波器、谐振器与延迟线 .....	56
2.4 压电陶瓷换能器 .....	62
2.5 压电陶瓷在计量测试仪器上的应用 .....	71
2.6 压电陶瓷传动装置 .....	75

## 3 超导陶瓷

3.1 超导电特性 .....	78
3.2 超导陶瓷的应用 .....	83

## 4 粉体制备技术

4.1 电子陶瓷制备工艺流程 .....	86
4.2 粉体的性质 .....	89
4.3 粉体配方及粉体预处理 .....	91
4.4 粉体的制备方法 .....	95

4.5	配料、混合及粉体的塑化和造粒	109
-----	----------------	-----

## 5 电子陶瓷成型与热处理原理

5.1	电子陶瓷成型原理	116
5.2	干燥与排塑	126
5.3	电子陶瓷烧结原理	129
5.4	烧结过程中的固相反应	153
5.5	影响烧结的因素及烧结工艺的拟定	155
5.6	电子陶瓷材料的常用烧结方法	162
5.7	电子陶瓷材料的金属化	167

## 6 电子陶瓷的显微组织结构

6.1	概 论	174
6.2	晶 相	175
6.3	玻璃相	176
6.4	气 相	177
6.5	晶 界	180

## 7 陶瓷材料的相与相变

7.1	相平衡与相律	190
7.2	相 变	197
7.3	相变动力学	209
7.4	电子陶瓷中的晶型转变——结构相变	210
7.5	电子陶瓷中的铁电相变	212

## 8 半导体陶瓷材料导电特性的理论基础

8.1	晶态固体的能带结构	232
8.2	非晶态固体的能带结构	236
8.3	本征半导体陶瓷的电导率	245

8.4 半导体陶瓷的晶界势垒模型 .....	249
8.5 电子陶瓷晶界的电子输运 .....	255
8.6 非线性 ZnO 压敏陶瓷的电导 .....	257
8.7 BaTiO <sub>3</sub> 热敏陶瓷的电导 .....	260
8.8 气敏陶瓷的电导 .....	267
8.9 湿敏陶瓷的电导 .....	273
8.10 光敏陶瓷的电导 .....	280
参考文献 .....	287



# 1 敏感陶瓷

导电性介于导体和绝缘体之间的半导体陶瓷材料，其电导率往往与温度、湿度、气氛、光照、电场、磁场等物理因素有关，利用这种电导率受控于外界物理条件的特性，可以用来制作各种陶瓷敏感元件或传感器。本章主要讨论最典型的热敏、压敏、气敏、湿敏及光敏陶瓷材料的基本性能及应用。

## 1.1 热敏陶瓷

热敏陶瓷材料是指其电阻随温度发生明显变化的陶瓷材料，一般按温度系数可分为电阻随温度的升高而增大的正温度系数(PTC)热敏陶瓷，电阻随温度的升高而减小的负温度系数(NTC)热敏陶瓷和电阻在特定的温度范围内急剧减小的临界温度系数(CTR)热敏陶瓷。其电阻率随温度变化的曲线见图 1-1。

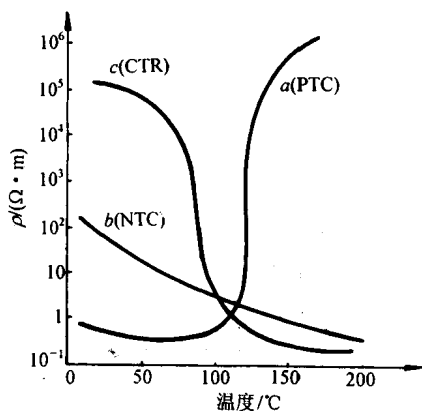


图 1-1 热敏陶瓷电阻率随温度的变化

### 1.1.1 正温度系数热敏陶瓷

PTC泛指具有正电阻温度系数 (Positive Temperature Coefficient of Resistance) 的现象或材料。1950年海曼 (Haay man) 等人在  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷材料中掺入稀土元素做半导化实验时, 发现这种半导体陶瓷材料的电阻率具有很大的正温度系数, 即存在 PTC 效应。50 多年来在世界众多科学工作者的努力下, PTC 陶瓷材料在许多方面取得了重大突破, 理论日臻成熟, 应用范围日益扩大, 具有广阔的发展前景。

PTC 陶瓷在温度低于居里点时为良导体, 电阻率约为  $10 \sim 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ , 温度高于居里点时电阻率急剧提高, 增大量可达  $3 \sim 8$  个数量级。不同用途的 PTC 陶瓷元件的工作温度也不同, 采用掺杂改性, 可使 PTC 陶瓷材料的居里点按要求发生移动。 $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的居里点为  $120^\circ\text{C}$ 。在  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷材料中, 用 Sr 置换 Ba 或用 Sn 或 Zr 置换 Ti, 可使居里点向低温方向移动。例如用 Sr 置换 Ba, 形成  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ , Sr 的移动率为  $-3.7^\circ\text{C}/\text{mol}\%$ , 而 Sn 和 Zr 的移动率分别为  $-8^\circ\text{C}/\text{mol}\%$  和  $-5.3^\circ\text{C}/\text{mol}\%$ 。另一方面用适量的 Pb 置换 Ba, 形成  $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ , 可使居里点向高温方向移动, Pb 的移动率为  $4^\circ\text{C}/\text{mol}\%$ 。图 1-2 表示

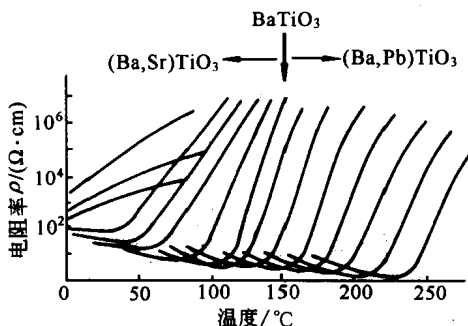


图 1-2 PTC 热敏陶瓷的电阻率与温度的关系

BaTiO<sub>3</sub> 系 PTC 热敏陶瓷不同居里温度的阻温特性。

PTC 热敏陶瓷由于其特殊的电阻—温度特性（阻温特性）而具有特殊的电压—电流特性（伏—安特性）和电流—时间特性。这些特性是其广泛应用的基础，下面对这三个特性作一简单的介绍。

### 1. 阻—温度特性

阻温特性是指在一定的电压下，PTC 元件的零功率电阻值与电阻体温度之间的关系。零功率电阻值是指在某一规定的温度下测量得到的热敏电阻的电阻值，测量时应保证该电阻的功耗较低，使其本身的功耗引起的电阻值的变化可以忽略。

PTC 热敏电阻的阻温特性曲线一般画在单对数坐标上，线性横坐标表示温度，对数纵坐标表示电阻值，图 1-3 为典型的 PTC 元件的阻温特性。在该图中， $R_{\min}$  表示最小电阻值，即阻温特性曲线上的电阻最小值，其相应的温度为  $T_m$ ； $T_b$  为开关温度，对应的电阻值  $R_b$  为开关电阻值。开关温度系指电阻产生阶跃增大时的温度，工程上一般规定把电阻值增大到最小电阻值  $R_{\min}$  的两倍时的

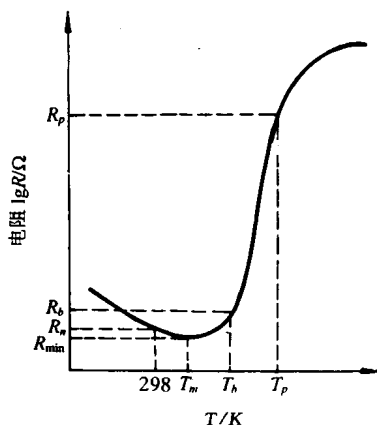


图 1-3 PTC 热敏电阻的电阻—温度特性

温度称为开关温度； $R_p$  为平衡点电阻，它是指在 298 K (25 ℃) 静止的空气中，对 PTC 元件施加最大工作电压  $U_{\max}$ （指热敏电阻能够长期稳定工作在开关状态下的最大电压）时，电阻体的温度平衡时所具有的电阻值。此时对应的温度为平衡点温度  $T_p$ 。

利用电阻—温度特性曲线，可求得电阻温度系数。在温度  $T$  处的电阻温度系数定义为：

$$\alpha_T = \frac{1}{R_T} \frac{dR_T}{dT} \quad (1-1)$$

在阻温特性曲线 ( $\lg R - T$ ) 上, 正系数部分的电阻温度系数定义为过  $T_b$  和  $T_p$  两点割线的斜率。在单对数坐标系中割线可用直线方程表示:

$$\lg R = BT + C \quad (1-2)$$

其中  $B$  为材料常数。求得电阻温度系数的表达式为:

$$\alpha_T = \frac{B}{\lg e} = \frac{1}{\lg e} \frac{\lg R_p - \lg R_b}{T_p - T_b} = 2.303 \frac{\lg R_p - \lg R_b}{T_p - T_b} \quad (1-3)$$

在实际测量中, 一般在 1.5 V 的低电压下测得的零功率阻温特性曲线上, 取  $R_b = 2R_{\min}$ , 并对应地找出开关温度  $T_b$ 。  $T_p$  则为  $T_b + 50$  K (或 25 K), 并找出对应的电阻值  $R_p$ 。

## 2. 电压—电流特性

PTC 热敏电阻的电压—电流特性, 即伏—安特性, 简称  $U-I$  特性, 它是热敏电阻的基本而又重要的特性之一。静态伏—安特性, 是指在室温下静止空气中, 试样两端的电压与其稳态电流的关系。静态伏—安特性反映的是热敏电阻在工作状态下的电压—电流特性。典型的 PTC 热敏电阻的静态伏—安特性如图 1-4 所示。

从图 1-4 给出的静态伏—安特性中可知, 曲线由  $AB$ 、 $BC$ 、 $CD$  三段构成。在  $AB$  段, 由于样品两端的电压较低, 元件自热温升不

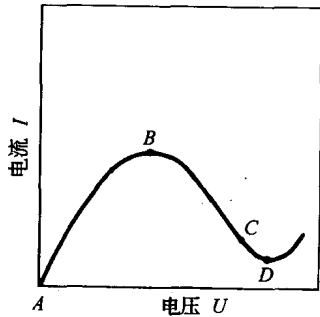


图 1-4 PTC 热敏电阻的  
静态伏—安特性  
( $AB$  等阻段,  $BC$  等功率段)

高, 电阻值基本不变, 电流—电压关系基本符合欧姆定律。过  $B$  点后, 因电阻体的自热, 电阻增大而电流减小。在  $BC$  段 (开关温度附近), 电阻体的功耗  $P = IU$  近似为一定值。当电压升至

C 点后，电压效应影响增大，电阻值增大减缓，致使电流值逐渐趋于平缓，电阻体功耗也随之有所增加。电压值超过 D 点时，试样进入负电阻温度系数区域，电流开始回升。从上面的分析可以看出，静态伏—安特性的 BC 段，由于电阻体的耗散功率一定，因而 PTC 陶瓷电阻有所谓热自控的功能。所以，PTC 陶瓷热敏电阻器在实际应用时，工作点应选在 BC 段。

PTC 热敏电阻的静态伏—安特性的测量，与环境温度有很大关系。环境温度升高，电阻体向外耗散的热量减少，转变点将向低功耗方向移动。因此，测量静态伏—安特性应尽量保持环境温度不变，且电流值应在电阻体温度平衡时读取。静态伏—安特性与耗散系数、居里温度、常温电阻有关。一般情况下，转变点对应的电流值随耗散系数的增大而上升、随居里温度的升高而上升、随常温电阻的增大而下降。

### 3. 电流—时间特性

PTC 热敏电阻的电流—时间特性，是 PTC 热敏电阻的主要电参数之一。一般 PTC 热敏电阻的主要电参数均可以通过测量零功率阻温特性曲线计算获得。但测量元件的阻温特性，不仅工作量大，而且 PTC 热敏电阻均有较大的电压效应，因而仅仅测量零功率阻温特性，往往不能反映热敏电阻工作时的真实情况。因此研究热敏电阻的电流—时间特性，并探讨其与阻温特性之间的关系，在实际工作中具有很重要的意义。

PTC 热敏电阻的阻温特性在居里点以上电阻值发生阶跃变化的部分，可近似地用下式表示：

$$R = R_0 \exp(BT) \quad (1-4)$$

式中  $R_0$  为常数， $B$  为阻温特性曲线在居里点以上电阻值发生阶跃变化段的斜率，即  $B$  为热敏电阻的材料常数。通过掺杂和改变组成可改变  $B$  值。

假定在  $t_0$  时刻电阻器两端加上电压  $U_0$ ，则电阻器承受的瞬时功率为

$$dp = \frac{U_0^2}{R(t)} dt \quad (1-5)$$

到时刻  $t$ ，电阻承受的总功率为

$$p = \int_{t_0}^t \frac{U_0^2}{R(t)} dt \quad (1-6)$$

若  $U_0$  较大以至于 PTC 热敏电阻在加电压后阻值上升很快，功率主要消耗在加电压的初始阶段，上式中  $t$  则取得较小，并取  $t_0 = 0$ ，则式 (1-6) 可近似写为

$$P_0 = \frac{U_0^2}{R_0} t \quad (1-7)$$

此时电阻器的温升可由下式给出：

$$\frac{U_0^2}{R_0} t = C(T - T_0) \quad (1-8)$$

式中， $C$  为热容； $T_0$  为室温。

回路电流为

$$I = \frac{U_0}{R} = \frac{U_0}{R_0} \exp(-BT) \quad (1-9)$$

比较式 (1-8) 与式 (1-9)，则

$$I = \frac{U_0}{R_0} \exp\left[\left(-\frac{U_0^2}{CR_0} t - T_0\right)B\right] \quad (1-10)$$

则回路电流可表达为

$$I = I_0 \exp(-kt) \quad (1-11)$$

式中  $I_0 = \frac{U_0}{R_0} e^{-BT_0}$ ， $k = \frac{U_0^2 B}{CR_0}$ 。

假定常温电阻近似等于  $R_0$ ，则当  $t = 0$  时， $I_0$  可视为起始电流（因为严格地讲，式 (1-10) 中的  $T_0$  应为居里温度  $T_c$ ）。显然，起始电流不仅与外电压  $U_0$ 、常温电阻  $R_0$  及材料常数  $B$  有关，还与环境温度有关。

由式 (1-11) 可以看出，电流随时间呈指数形式衰减，衰减

的速度与  $k$  有关。 $k$  称为衰减系数， $k$  越大衰减越快，参见图1-5。

由于  $\alpha_T = \frac{B}{lg e}$  ( $\alpha_T$  为 PTC 热敏电阻的电阻温度系数)，所以

$$k = \frac{U_0^2 l g e}{C R_0} \alpha_T \quad (1-12)$$

由式 (1-12) 可知，在  $U_0$  一定的情况下，衰减系数  $k$  与电阻温度系数  $\alpha_T$  成正比。 $k$  值还与外加电压有关，外加电压越高，电流衰减越快。同时  $k$  值还与热敏电阻器的热容有关，即和元件的形状、大小均有关系。

所以，用  $k$  值来描述热敏电阻的动态特性比用温度系数更接近实际情况。在 PTC 陶瓷元件的实际生产和应用中常常用到衰减系数  $k$  值。

采用记忆示波器可直接记录下 PTC 热敏电阻的电流—时间特性曲线，如图 1-6 所示。

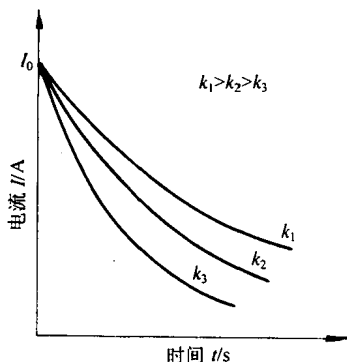


图 1-5 不同  $k$  值的 PTC 热敏电阻的电流—时间特性曲线

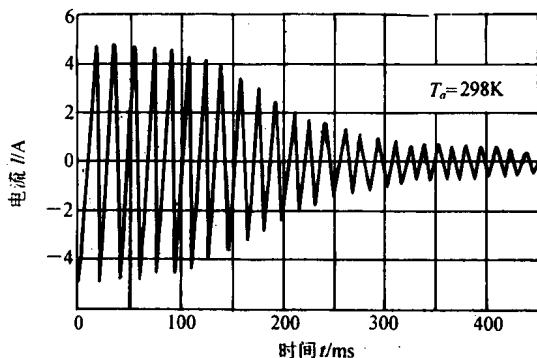


图 1-6 PTC 热敏电阻的  $I-t$  特性曲线

PTC 热敏陶瓷由于其特殊的阻—温特性、伏—安特性和电流—时间特性，无论在工业电子设备，还是在家用电器产品中，

都得到了广泛的应用。使用 PTC 陶瓷元件不仅成本低、可靠性高，而且安全、节电。图 1-7 给出一些典型的居里温度的 PTC 陶瓷元件的电阻变化率与温度的特性曲线，主要有如下三种类型：

1. 缓变型

缓变型 PTC 陶瓷热敏电阻器的阻—温特性曲线变化比较平缓，即电阻温度系数比较小，一般在  $(5\% \sim 10\%) / ^\circ\text{C}$  之间。为线性化的需要，这种材料的居里点常常需要移动到  $0^\circ\text{C}$  以下，以保证使用部分的缓变要求，参见图 1-7 中的 A、B 曲线。

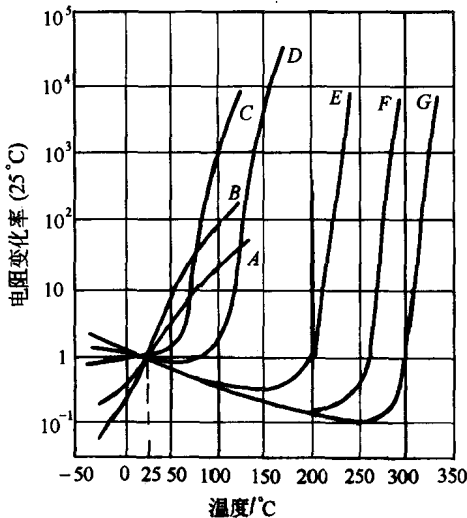


图 1-7 不同居里点的 PTC 元件的阻—温特性曲线

缓变型的 PTC 陶瓷热敏电阻可用来制作温度传感器，由于 PTC 陶瓷热敏电阻的特点，特别适合用在一些对精度要求不高，但对可靠性和灵敏度要求较高的场合，如汽车水温的测量、自动热水器水温的控制等。

2. 低居里点突变型

这种类型的 PTC 热敏电阻的阻—温特性曲线对应图 1-7 中



的  $C$ 、 $D$  曲线，其居里点一般在  $50 \sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$  之间。在从常温到居里点之间电阻变化比较平缓，在居里温度以上电阻则急剧增加，温度系数可达  $(15\% \sim 60\%) / ^\circ\text{C}$ 。

由于其特殊的阻—温特性和电流—时间特性，这种类型的 PTC 陶瓷热敏元件常用于温度控制器、过热过电流保护、时间延迟元件、自动消磁、马达启动、低温加热器等。

### 3. 高居里点突变型

高居里点突变型指居里点在  $120 \sim 340 \text{ }^\circ\text{C}$  之间，温度系数约在  $(15\% \sim 60\%) / ^\circ\text{C}$  之间，这种类型的 PTC 热敏电阻的阻—温特性曲线对应图 1-7 中的  $E$ 、 $F$ 、 $G$  曲线。高居里点温度突变型 PTC 热敏电阻常用于制作温度传感器、过热保护器、延迟器、马达启动及加热器等。表 1-1 给出了图 1-7 中各特性曲线的居里点。

表 1-1 对应图 1-7 中各特性曲线的居里点

曲线类型	曲线	居里点/ $^\circ\text{C}$	曲线	居里点/ $^\circ\text{C}$	曲线	居里点/ $^\circ\text{C}$
缓变型	A		B			
低居里点型	C	50	D	100		
高居里点型	E	200	F	260	G	300

一般彩色电视机的显像管荧光屏后都装有一块栅网板。通过栅网板的作用，可使三束电子束分别打在红、绿、蓝三种荧光点上，以获得纯净的三种基色。但是，如果栅网板或防爆环等屏面附近的钢铁配件一旦被磁化，则必然会在荧光屏附近产生一个杂散的外加磁场。在这种杂散磁场的作用下，电子束将会产生偏移而引起混色。因此，任何彩色电视机都必须附加自动消磁电路，以除去这种杂散磁场。利用 PTC 陶瓷热敏元件特殊的电流—时间特性，可作为彩色电视机的消磁热敏电阻。消磁原理是消磁线圈与 PTC 热敏电阻串联，于开机瞬间在显像管周围产生一个强大的交变衰减的磁场，以达到消磁的目的。一般消磁用 PTC 热