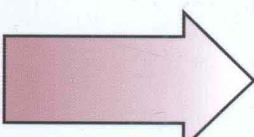


“十一五”上海重点图书
材料科学与工程专业
应用型本科系列教材



功能与信息材料

焦宝祥 主 编



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

“十一五”上海重点图书

材料科学与工程专业应用型本科系列教材

功能与信息材料

焦宝祥 主 编



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

功能与信息材料/焦宝祥主编. —上海:华东理工大学出版社,2011.5

材料科学与工程专业应用型本科系列教材

ISBN 978-7-5628-3001-6

I. ①功… II. ①焦… III. ①功能材料:电子材料—高等学校—教材 IV. ①TN04

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 056558 号

“十一五”上海重点图书

材料科学与工程专业应用型本科系列教材

功能与信息材料

.....

主 编 / 焦宝祥

责任编辑 / 焦婧茹

责任校对 / 李 晔

封面设计 / 裘幼华

出版发行 / 华东理工大学出版社

社 址:上海市梅陇路 130 号,200237

电 话:(021)64250306(营销部) (021)64252253(编辑室)

传 真:(021)64252707

网 址:press.ecust.edu.cn

印 刷 / 常熟华顺印刷有限公司

开 本 / 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 / 18.25

字 数 / 487 千字

版 次 / 2011 年 5 月第 1 版

印 次 / 2011 年 5 月第 1 次

印 数 / 1—2000 册

书 号 / ISBN 978-7-5628-3001-6/TB·40

定 价 / 38.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

前 言

功能与信息材料学科是一门新兴的综合学科,涉及的领域很广,是多学科、新技术和新工艺交叉融合的产物,对科学技术和产业尤其是信息产业的发展及相关新产业的形成具有决定性的作用,是一个国家国民经济的发展基础和综合实力的标志。

为了促进该学科和产业的发展,许多院校设置了功能与信息材料方向或专业。尤其是新型功能与信息材料产业的快速发展,急需大量从事这一产业的应用型人才,但针对培养这一层次人才的教材尚不多。本书正是结合我国高等教育改革和建设的现状,面向应用型本科教学而为材料类专业学生编写的,其目标是培养生产一线的功能与信息材料的应用型工程人才。

针对应用型本科人才的培养层次和培养目标,坚持“基础宽泛,突出应用”的原则,适应人才培养模式的改革,本教材着重从基本概念、基础理论和工艺过程等方面培养学生的工程应用能力,具有以下特点:

(1) 以功能与信息材料的工业应用为背景,以制备工艺过程为核心,注重阐述典型功能与信息材料的组成设计、工艺过程和控制、材料结构和性能的相互关系;

(2) 吸收了本学科的新成果,基本反映了当代功能与信息材料研究和应用的新趋势;

(3) 基本内容宽泛易懂,注重理论的深入浅出;

(4) 渗透了环保、节能的理念。

本书由盐城工学院焦宝祥主编。参加编写的人员及其具体分工为:焦宝祥(前言、绪论、第2章、第5章、第8章和第9章)、吴其胜(第12章第12.1~12.4节)、王旭(第13章)、张霞(第7章)、刘方(第10章)、管浩(第3章、第4章和第6章)、代少俊(第11章)和陈东勇(第12章第12.5节)。全书由焦宝祥修改并统稿。

有关新材料特别是新型功能材料的教材和书籍不断涌现,对新材料及其新技术、新工艺的传播和应用发挥了重要作用。本书在编写过程中,吸收和借鉴了许多相关教材和专著的内容,并引用了一些专家和学者的著作和文献,在此表示衷心的感谢。

由于时间短促和编者水平有限,本书难免有不足之处,敬请读者批评指正。

目 录

1 绪论	1
1.1 功能与信息材料的定义及分类	1
1.2 功能与信息材料的特点	1
1.3 功能与信息材料的发展趋势	2
2 绝缘陶瓷	3
2.1 镁质绝缘陶瓷	4
2.1.1 镁质绝缘陶瓷的种类	4
2.1.2 滑石陶瓷	5
2.1.3 镁橄榄石陶瓷	9
2.1.4 镁尖晶石陶瓷	10
2.1.5 堇青石绝缘陶瓷	11
2.2 氧化铝质绝缘陶瓷	11
2.2.1 氧化铝绝缘陶瓷的配方设计	11
2.2.2 原料要求	12
2.2.3 氧化铝绝缘陶瓷的制造工艺	13
2.2.4 氧化铝绝缘陶瓷的性能与用途	13
2.3 莫来石质绝缘陶瓷	14
2.3.1 莫来石陶瓷的合成	15
2.3.2 莫来石陶瓷配方	15
2.3.3 莫来石陶瓷生产工艺	16
2.3.4 莫来石陶瓷的性能与用途	17
2.4 高导热绝缘陶瓷	17
2.4.1 BeO 绝缘陶瓷	18
2.4.2 AlN 绝缘陶瓷	18
2.4.3 BN 绝缘陶瓷	19
思考题	20
3 电容器陶瓷	21
3.1 高频温度补偿型介电陶瓷	21
3.1.1 金红石陶瓷	22
3.1.2 钛酸钙陶瓷	25
3.2 高频温度稳定型介电陶瓷	26

3.2.1 钛酸镁陶瓷	26
3.2.2 锡酸钙陶瓷	27
3.3 低频高介型介电陶瓷	27
3.3.1 BaTiO_3 系	28
3.3.2 SrTiO_3 系	33
3.3.3 反铁电系	33
3.4 半导体(低频)型介电陶瓷	34
3.4.1 表面层型介电陶瓷	34
3.4.2 晶界层型介电陶瓷	34
3.5 叠层(独石)电容器陶瓷	35
3.5.1 低温烧结型叠层电容器材料	36
3.5.2 中温烧结独石电容器材料	38
3.6 微波介质陶瓷	39
3.6.1 低 ϵ_r 的 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 微波介质陶瓷	39
3.6.2 中 ϵ_r 的 $(\text{Zr}, \text{Sn})\text{TiO}_4$ 的微波介质陶瓷	39
3.6.3 高 ϵ_r 的 $\text{BaO}-\text{Sm}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系微波介质陶瓷	40
3.7 陶瓷电容器的发展趋势	40
3.7.1 高压陶瓷电容器	40
3.7.2 叠层陶瓷电容器 MLCC	41
思考题	43
4 压电陶瓷	44
4.1 典型耦合含铅压电陶瓷	46
4.1.1 钛酸铅陶瓷	46
4.1.2 锆钛酸铅陶瓷	47
4.1.3 三元系压电陶瓷	49
4.2 无铅压电陶瓷	50
4.2.1 BaTiO_3 基无铅压电陶瓷	51
4.2.2 铌酸盐系无铅压电陶瓷	51
4.2.3 铋层状结构无铅压电陶瓷	51
4.2.4 钛酸铋钠系无铅压电陶瓷	52
4.3 压电陶瓷的生产工艺	53
4.3.1 配料	53
4.3.2 球磨	53
4.3.3 成型和排塑	53
4.3.4 烧成	54
4.3.5 烧银	54
4.3.6 极化	54
4.4 压电陶瓷的应用	54
思考题	55

5 敏感陶瓷	56
5.1 敏感陶瓷的分类及应用	56
5.2 敏感陶瓷的结构与性能	58
5.3 敏感陶瓷的半导化过程	58
5.3.1 化学计量比偏离	59
5.3.2 掺杂	60
5.4 热敏陶瓷	60
5.4.1 热敏电阻的基本参数	61
5.4.2 正温度系数热敏电阻	65
5.4.3 NTC 电阻材料	73
5.4.4 CTR 材料	75
5.4.5 高温热敏电阻材料	76
5.4.6 低温热敏电阻材料	76
5.4.7 热敏电阻的应用	77
5.5 压敏陶瓷	77
5.5.1 概述	77
5.5.2 压敏陶瓷的基本特性	77
5.5.3 氧化锌压敏陶瓷	79
5.5.4 其他压敏陶瓷	83
5.6 气敏陶瓷	90
5.6.1 概述	90
5.6.2 等温吸附方程	91
5.6.3 气敏陶瓷的种类	92
5.6.4 SnO_2 系气敏元件	93
5.6.5 ZnO 系气敏元件	98
5.6.6 氧化铁系气敏元件	99
5.6.7 接触燃烧式可燃气体气敏陶瓷	100
5.6.8 氧敏传感器陶瓷	101
5.7 湿敏陶瓷	105
5.7.1 湿敏陶瓷的主要特性	105
5.7.2 湿敏陶瓷材料	107
5.8 光敏陶瓷	114
5.8.1 半导体的光电导	114
5.8.2 光电导材料制备工艺	117
5.8.3 光敏电阻陶瓷的特性	120
5.8.4 其他光敏材料	122
思考题	123
6 磁性材料	124
6.1 概述	124

6.2 铁氧体的晶体结构	126
6.2.1 尖晶石型铁氧体	126
6.2.2 磁铅石型铁氧体	127
6.2.3 石榴石型铁氧体	128
6.2.4 钙钛矿型铁氧体	128
6.3 铁氧体的生产工艺	128
6.3.1 铁氧体单晶的制备	128
6.3.2 多晶铁氧体的制备	128
6.3.3 铁氧体薄膜制备工艺	130
6.4 铁氧体的微观结构与性能的关系	131
6.5 铁氧体的类型	132
6.5.1 软磁铁氧体	132
6.5.2 硬磁铁氧体	136
6.5.3 旋磁铁氧体	137
6.5.4 矩磁铁氧体	137
6.5.5 磁泡材料	138
6.5.6 磁光材料	139
6.5.7 压磁铁氧体	139
思考题	139
7 光功能材料	140
7.1 激光材料	140
7.1.1 激光产生的原理	140
7.1.2 激光工作物质	141
7.2 发光材料	150
7.2.1 发光的原理及特征	150
7.2.2 光致发光材料	151
7.2.3 电致(场致)发光材料	153
7.2.4 阴极射线致发光材料	158
7.2.5 等离子发光材料	159
7.3 光纤材料	161
7.3.1 光纤的结构及种类	161
7.3.2 光导原理	162
7.3.3 光纤材料及其制造	163
7.3.4 光纤的应用与展望	165
7.4 红外材料	165
7.4.1 红外线的主要应用	165
7.4.2 透过材料	165
7.4.3 红外探测材料	167
7.4.4 红外辐射材料	170

7.5 光存储材料	176
7.5.1 光存储发展的关键技术	176
7.5.2 有机光存储材料	177
思考题	180
8 超导材料	181
8.1 超导材料的基本性质	181
8.1.1 零电阻效应	181
8.1.2 临界磁场和临界电流	181
8.1.3 完全抗磁性	181
8.1.4 同位素效应	182
8.1.5 约瑟夫森效应	182
8.2 超导材料分类和典型材料的晶体结构	183
8.2.1 常规超导体	183
8.2.2 高温超导体	184
8.2.3 其他超导体	187
8.3 超导理论	188
8.3.1 电-声子理论	188
8.3.2 激子型机制	189
8.3.3 等离子体机制	190
8.3.4 电子-空穴对模型	190
8.3.5 非平衡效应	190
8.4 氧化物超导体的制备工艺	191
8.5 超导材料的应用	192
思考题	193
9 高分子导电材料	194
9.1 结构型高分子导电材料	194
9.1.1 共轭高聚物的电子导电	194
9.1.2 电荷转移型聚合物导电材料	195
9.1.3 金属有机聚合物	195
9.1.4 高分子电解质的离子导电	196
9.1.5 光导电高分子材料	196
9.2 复合型导电高分子材料	196
思考题	197
10 液晶显示材料	198
10.1 概述	198
10.2 高分子液晶的分子结构	199
10.2.1 高分子液晶的化学结构	199

10.2.2	影响液晶性能的因素	201
10.2.3	高分子液晶的相行为	202
10.2.4	液晶高分子合成原理	202
10.2.5	液晶混合物	205
思考题		207
11	分子电子材料	208
11.1	分子器件原理	208
11.2	分子导线	209
11.2.1	超分子分子导线	209
11.2.2	一维盘状液晶分子导线	210
11.2.3	核酸型分子导线	211
11.3	分子开关	211
11.3.1	开关的电子转移	212
11.3.2	氧化还原插入	214
11.3.3	酸碱输入	214
11.4	分子整流器	217
11.5	分子存储器	217
思考题		218
12	新能源材料	219
12.1	概述	219
12.2	锂离子电池材料	219
12.2.1	锂离子电池发展概况	219
12.2.2	锂离子电池的工作原理	220
12.2.3	锂离子电池的特点	221
12.2.4	锂离子电池主要应用和发展趋势	221
12.3	金属氢化物-镍二次电池材料	223
12.3.1	金属氢化物-镍二次电池结构和充放电机理	223
12.3.2	储氢合金的基本特征	224
12.3.3	储氢合金电极材料	225
12.3.4	金属氢化物-镍二次电池应用	227
12.4	太阳能电池材料	229
12.4.1	太阳能电池的分类	229
12.4.2	太阳能电池材料	230
12.4.3	太阳能电池的原理	231
12.4.4	太阳能电池的结构与性能	232
12.4.5	各种太阳能电池	233
12.4.6	太阳能电池大规模应用的有关问题	237
12.4.7	太阳能电池的主要发展方向	237

12.5 热电材料	240
12.5.1 概述	240
12.5.2 热电原理	240
12.5.3 热电材料的性能表征及优化	241
12.5.4 热电材料的分类	242
12.5.5 热电材料的制备方法	247
12.5.6 热电材料的应用	248
思考题	249
13 薄膜材料	250
13.1 薄膜材料基础	250
13.2 物理成膜	251
13.2.1 真空蒸发镀膜	252
13.2.2 溅射镀膜	254
13.2.3 脉冲激光沉积(PLD)	260
13.2.4 离子成膜	260
13.2.5 分子束外延(MBE)	261
13.3 化学成膜	262
13.3.1 化学气相沉积(CVD)的基本概念	262
13.3.2 CVD 的反应方式	263
13.3.3 CVD 装置	264
13.3.4 液相反应沉积	270
13.4 薄膜技术的应用	272
13.4.1 磁性薄膜	272
13.4.2 铁电薄膜	274
13.4.3 光学薄膜	274
13.4.4 力学薄膜	276
13.4.5 敏感薄膜	277
思考题	278
参考文献	279



绪 论

信息既非物质也非能源,却是构成世界的要素。然而,直到 20 世纪初,人们才认识到信息是资源,正确地利用它不仅可以提高生产效率,而且极大地提高了人们的生活质量。在 21 世纪的今天,对信息资源的争夺更加激烈,发展信息产业是世界各国的共识。信息技术的几个方面(获取、传输、存储、显示、处理)在 20 世纪下半叶获得了巨大的发展,计算机、网络和通信结合以后,信息技术成为社会运作的核心。

信息技术几个主要环节的发展在很大程度上依靠材料及其元器件的发展。功能与信息材料是信息技术发展的先导和基础。为了解决生产高速发展以及由此产生的能源、环境等一系列问题,不断需要用高科技的方法和手段来生产新型的功能与信息材料及产品,功能与信息材料已经渗透到现代生活的各个方面,成为经济社会发展和人类文明与进步的基石。

1.1 功能与信息材料的定义及分类

功能材料是指具有优良的光、电、磁、热、化学、生化等特定功能及其相互转换的材料。这种特定的功能是与材料结构密切相关的,如压电陶瓷中其晶体必须具有极轴,导电聚合物一般具有长链共轭双键等。当外部施加作用时,材料内部的组成和结构(如原子、离子、分子、电子、光子、声子、激子)发生变化,即表现出给定条件下具有某种稳定的性能,在应用中发挥其功能特性。不同的功能材料具有不同的功能特征及表征方法,不同的应用对象要求功能材料具有不同的使用功能及其对温度、时间、振动、噪声等环境的适应性和稳定性,以保证在其寿命内稳定运行。

功能材料按化学性质可分为金属功能材料、非金属功能材料、有机功能材料和复合功能材料;按物理功能可分为电、磁、光、热、化学、生物、核功能材料等;按服役的技术领域可分为仪器仪表、传感器、电子、光学、电信、电工、计算机、能源、生物医学等功能型材料。

信息材料是指在微电子、光电子、光子技术和新型元器件基础产品领域中所用的材料,是功能材料中的一部分,主要包括微电子材料、光电子材料、电子陶瓷材料、磁性材料、光纤材料、存储材料以及绿色电池材料等。

1.2 功能与信息材料的特点

功能与信息材料具有以下几方面的特点:在性能上,以光、电、磁、声等物理、化学和生物学特性为主;在用途上,功能与信息材料常制成元器件,材料与器件一体化;在对材料的评价上,器件的功能常直接体现材料的优劣;在生产制造上,功能与信息材料常常是知识密集、多学科交叉、技术含量高的产品,具有品种多、批量小、更新换代快的特点;在微观结构上,常具有超纯、超低缺陷密度、结构高度精细等特点。为了达到其结构高度精细化和成分高度精确性,常需要采用先进或特殊的材料制备方法,如真空镀膜技术、分子束外延、快速凝固、机械合金化、单晶生长、极限条件制备材料等技术或措施。只有采用这些技术才可以获得具有高纯、超低缺陷密度、微观结构高度精细(如超晶格、纳米多层膜、量子点等)、亚稳态等微观结构特征。

1.3 功能与信息材料的发展趋势

功能与信息材料及产品支撑着现代通信、计算机、信息网络技术、微机械智能系统、工业自动化和家电等现代高技术产业。功能与信息材料产业的发展规模和技术水平,已经成为衡量一个国家经济发展、科技进步和国防实力的重要标志,在国民经济中具有重要的战略地位,是科技创新和国际竞争最为激烈的材料领域。

随着电子学向光电子学、光子学迈进,光电子材料、光子材料将成为发展最快和最有前途的功能与信息材料。光电子材料向纳米结构、非均质、非线性和非平衡态发展。材料尺度逐步低维化——由体材料向薄层、超薄层和纳米结构材料的方向发展,材料系统由均质到非均质,工作特性由线性向非线性、由平衡态向非平衡态发展是其最明显的特征。发展重点将主要集中在激光材料、红外探测器材料、液晶显示材料、高亮度发光二极管材料、光纤材料。激光晶体材料向着大尺寸、高功率、LD 泵浦、宽带可调谐以及新波长、多功能应用方向发展。红外探测器材料向着大面积、高均匀性(如 HgCdTe 外延薄膜)及大尺寸 ZnCdTe 衬底材料的方向发展。液晶显示材料着重发展超扭曲向列型 STN 和薄膜晶体管型 TFT 显示器所用混合液晶。高亮度发光二极管材料继续规模生产发红、橙、黄色的 GaAs 基、GaP 基外延材料之后,拓宽发光波段,开发发蓝光的 GaN 基、ZnSe 基外延材料将成为研究热点。光纤材料总体发展趋势是向着不断扩展通信容量,降低损耗,增加传输距离,降低色散,提高带宽,抑制非线性效应,实现密集波分复用以及高灵敏度传感方向发展。光纤预制棒的生产制造由单一工艺 LCVD、PCVD、OVD 和 VAD 向着混合工艺方向发展,不断增大预制棒尺寸和单棒拉丝长度。

新型电子元器件用材料主要向小型化、片式化方向发展。磁性材料、电子陶瓷材料、压电晶体管材料、绿色电池材料、信息传感材料和高性能封装材料等将成为发展的重点。磁性材料从总体上说,永磁材料正在向着高磁能积、高矫顽力、高剩磁方向发展,软磁材料正在向着高饱和磁通密度、高磁导率、低磁损耗、低矫顽力、高截止频率方向发展,磁记录器的高密度、低噪声、小型化,要求磁粉的颗粒尺寸由微米向亚微米、纳米方向发展,且颗粒尺寸分布要尽可能窄,垂直记录材料的发展给纳米线磁体材料提供了良好的应用前景。电子陶瓷材料迅速将传统的陶瓷组件和复合元器件全面推向片式化、小型化,大幅度提高了产品的性能,降低了制造成本。绿色电池材料向高比能、长寿命、小型化、轻型化、无毒、无污染的方向发展,需要大力发展和优化高性能的镍氢电池、锂离子电池用的 MH 合金、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 和 MCMB 等电极材料,多种太阳能电池材料的性能优化和产品的低成本化也是重要的研究方向。信息传感材料是具有信息获取、转换功能的材料,包括多种半导体、功能陶瓷、功能高分子和光纤材料,设计、合成具有新的物理、化学敏感功能,进一步提高材料的敏感度和反应滞后及恢复速度,是追求的主要目标。

以半导体硅为基础的微电子技术,这种晶体管的缩小是有限的,因为当更多的晶体管做在一张芯片上时,杂散信号、散热问题以及制造本身的困难等都会影响这项技术的进展。事实上,制造有效的超小型硅晶体管以及它们之间的连接等技术的革新已经越来越困难了,同时用来提高芯片能力的成本不断在提高。而分子器件的尺寸至少是硅芯片的 1/15 000,因此利用分子器件有可能大幅度提高集成电路的集成度,对其材料和器件的研究将成为今后的研究热点。

本章提要

本章介绍了绝缘陶瓷的分类和性能要求;从降低介电损耗、防止老化和便于烧结等方面讨论了滑石瓷的配方设计原则和各组分的作用,重点分析了制造工艺中需要注意的问题和防晶型转变及老化的措施等;从利用固溶体和液相促进烧结方法讨论了添加剂对氧化铝陶瓷配方设计的影响,分析了相组成与介电损耗的关系,并阐述了原料性质对电性能、烧结的影响和控制晶粒大小的方法;讨论了莫来石陶瓷各组分的作用,分析了成型、烧成过程中存在的问题与解决办法;阐述了高导热绝缘陶瓷的结构特点;讨论了氧化铍陶瓷组成设计要点和粒度对烧结过程的影响;讨论了氮化铝陶瓷的氧含量、晶界结构、致密度等微、宏观结构与导热系数的关系,介绍了一些添加剂对氮化铝陶瓷烧结性能和热导率的影响;阐述了氮化硼的结构特点,介绍了添加剂对氮化硼陶瓷性能的影响以及相关复合材料。

绝缘陶瓷又称为装置陶瓷,在电子设备中作为安装、固定、支撑、保护、绝缘、隔离及连接各种无线电元件及器件的部件,是一种电阻率大于 $10^8 \Omega \cdot \text{m}$ 的电介质陶瓷材料,能承受较强的电场而不会被击穿。绝缘陶瓷的性能应符合如下要求:

- (1) 满足使用技术要求的相对介电常数,一般为较低的相对介电常数;
- (2) 尽可能低的介电损耗(或称介质损耗);
- (3) 高的体积电阻率和介电强度;
- (4) 良好的介电温度和频率特性;
- (5) 优良的导热性能、机械强度、断裂韧性、化学稳定性和热稳定性。

绝缘陶瓷分类方法很多,按化学组成可分为氧化物绝缘陶瓷和非氧化物绝缘陶瓷,按导热系数大小可分为普通装置陶瓷和高导热陶瓷,按相组成来划分,绝缘陶瓷通常可分为以下几种:①镁质陶瓷(包括滑石陶瓷、镁橄榄石陶瓷、尖晶石陶瓷及堇青石陶瓷);②氧化铝陶瓷;③莫来石陶瓷;④碳化硅陶瓷;⑤氮化硅陶瓷;⑥氮化铝陶瓷;⑦硼酸铅玻璃陶瓷;⑧硼酸锡钡陶瓷;⑨氧化铍陶瓷。一些主要瓷体的性能见表 2-1。

表 2-1 一些主要绝缘瓷体的性能

种 类	滑石陶瓷		氧化铝陶瓷		莫来石陶瓷	氮化硅陶瓷	氮化铝陶瓷	氧化铍陶瓷
主要成分	MgO - SiO ₂	75% Al ₂ O ₃	95% Al ₂ O ₃	3Al ₂ O ₃ • 2SiO ₂	Si ₃ N ₄	AlN		99% BeO
密度/(g/cm ³)	2.8~3.1	2.5~3.3	3.6~3.8	2.5~2.6	2.4~3.2	3.26		2.9
抗折强度/MPa	140~300	200~300	300	70~90	390~1 270	490		195
线膨胀系数×10 ⁶ /℃ ⁻¹	7~7.5	6	6.5~8.0	4.4~5.6	2.8~3.2	3.5		8.0
热导率/[W/(m • K)]			17	3.9~6.1	15~55	160		240
体积电阻率/(Ω • cm)	10 ¹² ~10 ¹⁴	10 ¹² ~10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹³	>10 ¹⁴	5×10 ¹⁴		>10 ¹⁴
相对介电常数ε _r (1 MHz)	6~7	7.5~9	8.6	6.4~7.3	4.0	8.8		6.8

续 表

种 类	滑石陶瓷	氧化铝陶瓷	莫来石陶瓷	氮化硅陶瓷	氮化铝陶瓷	氧化铍陶瓷
介电损耗 $\tan \delta \times 10^4$ (1 MHz)	3~20			10	5	5
绝缘强度/(kV/mm)	20~30	20~35	35			

下面介绍几种主要的绝缘陶瓷。

2.1 镁质绝缘陶瓷

2.1.1 镁质绝缘陶瓷的种类

镁质绝缘陶瓷是以含 MgO 的铝硅酸盐为主晶相的陶瓷。按瓷坯的主晶相来划分有以下四类:滑石陶瓷(原顽辉石陶瓷)、镁橄榄石陶瓷、尖晶石陶瓷及堇青石陶瓷。这几种陶瓷的主晶相及其基本性能见表 2-2,化学组成见表 2-3,主要性能见表 2-4。它们都属于 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系统,滑石陶瓷一般用于高频无线电设备中,如雷达、电视机常用它来制造绝缘零件;镁橄榄石陶瓷的介电损耗低,比体积电阻大,可作为高频绝缘陶瓷;堇青石陶瓷的线膨胀系数很低,热稳定性好,用于要求体积不随温度变化、耐热冲击的绝缘材料或电热材料。图 2-1 显示了镁质陶瓷在 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系统相图中成瓷的组成区域。

表 2-2 镁质陶瓷的主晶相及其基本性能

类别	主晶相名称(晶系)	化学式	密度 (g/cm^3)	介电损耗 $\tan \delta \times 10^4$ (20°C , 1 MHz)	体积电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	相对介电常数 ϵ_r (1 MHz)	基本性质
滑石陶瓷	原顽辉石(斜方)	$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	3.1	约 3	10^{14}	7	强度高,介电损耗小,热稳定性差
镁橄榄石陶瓷	镁橄榄石(斜方)	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	3.26	1~3	10^{14}	7	介电损耗小,线膨胀系数较高
尖晶石陶瓷	镁铝尖晶石(立方)	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	3.6	约 3	10^{14}	8	介电损耗小,线膨胀系数较低
堇青石陶瓷	堇青石(斜方)	$2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	2.6	约 100	$10^{11} \sim 10^{12}$		电性能差,线膨胀系数低,热稳定性好

表 2-3 镁质陶瓷的化学组成(%)

名称	滑石陶瓷 1	滑石陶瓷 2	滑石陶瓷 3	镁橄榄石陶瓷	尖晶石陶瓷	堇青石陶瓷
SiO_2	54.72	55.6	55.9	44.5	8.51	53.9
Al_2O_3	1.9	3.15	1.98	5.1	58.52	31.58
TiO_2	0.003	0.07	0.007	0.1	0.16	0.09
Fe_2O_3	0.43	0.75	0.42	0.2	0.3	0.60
CaO	0.005	0.23	0.006		0.48	0.34
MgO	27.9	26.0	29.0	49.7	20.36	10.75

续 表

名称	滑石陶瓷 1	滑石陶瓷 2	滑石陶瓷 3	镁橄榄石陶瓷	尖晶石陶瓷	堇青石陶瓷
R ₂ O	0.007	0.1	0.007	0.2	0.37	2.45
BaO					2.1	
B ₂ O ₃					3.42	
CaF ₂					2.97	
ZnO		3.0	5.05			
ZrO ₂	3.8					

表 2-4 镁质陶瓷的主要性能

名称	滑石陶瓷 1	滑石陶瓷 2	滑石陶瓷 3	镁橄榄石陶瓷	尖晶石陶瓷	堇青石陶瓷
主晶相	MgO · SiO ₂	MgO · SiO ₂	MgO · SiO ₂	2MgO · SiO ₂	MgO · Al ₂ O ₃	2MgO · 2Al ₂ O ₃ · 5SiO ₂
相对介电常数 ε _r (0.5~5 MHz)	1~3	1~3	1~3	1~3	1~3	1~3
温度系数 α _c × 10 ⁴ (20~80℃)/℃ ⁻¹	+(110±30)	+(110±30)	+(110±30)		+(110±30)	
介电损耗 tan δ × 10 ⁴ (20℃, 1 MHz)	6~8	3~6	7~8	36~40	5~8	80~90

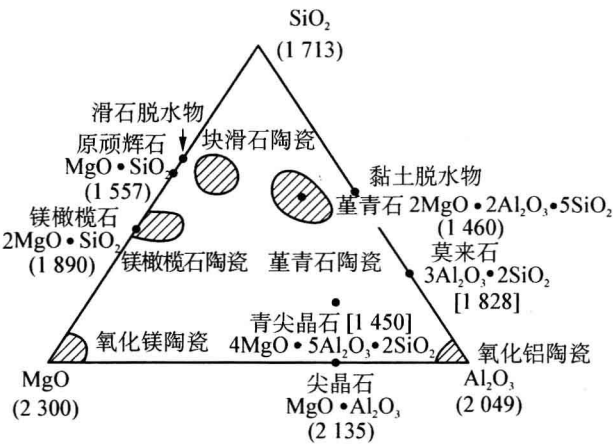


图 2-1 MgO - Al₂O₃ - SiO₂ 系化合物和陶瓷的成分
(圆括号中数字为熔点;方括号中数字为分解熔融温度)

2.1.2 滑石陶瓷

滑石陶瓷是以矿物滑石(3MgO · 4SiO₂ · H₂O)为主要原料,加入适量黏土和 BaCO₃ 等配料经混合磨细、成型和高温烧结等工艺制成,其主晶相为原顽辉石(偏硅酸镁 MgSiO₃ 的一种晶相),是一种电性能优良、价廉的高频绝缘陶瓷。

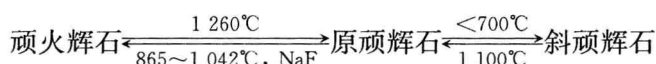
1. 滑石陶瓷的组成设计

一般处于 MgO - Al₂O₃ - SiO₂ 三元系统的偏硅酸镁(MgO · SiO₂)和 SiO₂ 的相界曲线附近,

低损耗的滑石陶瓷的基本组成是在原顽辉石($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)和镁橄榄石($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)的相界曲线附近,滑石陶瓷的主要原料是滑石,为了改进生坯加工工艺性能及瓷件的质量,引入一些外加剂。滑石陶瓷的组成设计通常有以下原则。

(1) 减少体系的介电损耗 介电损耗来源之一是在生产过程中由塑性原料带入的碱金属离子,这些离子与体系中的硅、铝等氧化物形成玻璃相,在玻璃结构中形成较多的网络断点,易产生离子迁移;导致漏导。因此,要利用压碱效应和双碱效应减少碱金属离子的迁移;介电损耗来源之二是体系烧成过程中产生的游离石英相,由于石英相从高温到低温冷却时产生晶型转变,使瓷体产生微裂纹,导致介电损耗增加。

(2) 防止瓷体的老化 滑石陶瓷老化是指制品烧成以后,在储存、运输、加工及使用过程中自动产生裂缝及松散成粉的现象。有时甚至在制品烧成后,表面就出现白粉斑点,它逐渐扩大导致整个坯体松散成粉。一般认为滑石陶瓷的老化与偏硅酸镁的晶型转变有关。偏硅酸镁有三种晶型,它们的变化过程如下:



滑石陶瓷的主晶相是原顽辉石,它是一种高温稳定相。原顽辉石在冷却至 1260°C 可转变为顽火辉石,或冷却到 700°C 以下时转变为斜顽辉石;也有人认为原顽辉石冷却到 $865 \sim 1042^\circ\text{C}$ 之间可转变为顽火辉石,或冷却到 865°C 以下时转变为斜顽辉石。而这种介稳的斜顽辉石,可以长期保存下来,不致转变为热力学稳定的顽火辉石。

$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 的三种变体的晶格参数、理论密度和线膨胀系数见表 2-5。

表 2-5 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 的三种变体的晶格参数、理论密度和线膨胀系数

$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 变体	晶系	晶格参数/nm				理论密度 (g/cm^3)	线膨胀系数 ($^\circ\text{C}^{-1}$)
		a	b	c	β		
原顽辉石	斜方	0.923	0.874	0.532		3.10	9.8
顽火辉石	斜方	1.823 0	0.881 4	0.517 8		3.21	12
斜顽辉石	单斜	0.961 8	0.882 8	0.518 6	$108^\circ 30'$	3.19	13.5

由于原顽辉石在室温下为介稳状态,在冷却过程中或存放、使用时,有转变成稳定的顽火辉石或介稳的斜顽辉石的趋势,因此,配方设计时要添加一些形成固溶体的组分和产生一些在其表面形成压应力的玻璃物质,抑制其相变。另外要防止其他晶相如石英相变导致结构松弛引发主晶相的相变。

(3) 便于烧结 滑石陶瓷的组成点与其最低共熔点相近,烧结温度范围小。因此,组成设计时通常添加使烧结范围扩大的物质,以保证成晶率。

滑石陶瓷的配方及性能见表 2-6。几种常用外加剂及其主要作用分析如下。

表 2-6 几种滑石陶瓷的配方及性能

原料及性能	配方号				
	1	2	3	4	5
烧滑石	60.0	60.0	50.0	88.0	91.6
生滑石	24.4	24.0	17.0	6.0	5.2