

电子陶瓷

材料·性能·应用

A. J. Moulson

J. M. Herbert 著

李世普 陈晓明 译
樊东辉 刘秋霞

欧阳世翕 校

武汉工业大学出版社

ELECTROCERAMICS

Materials • Properties • Applications

电子陶瓷

材料·性能·应用

A. J. Moulson 著
J. M. Herbert

李世普 陈晓明 译
樊东辉



武汉工业大学出版社

鄂新登字13号

〔内容简介〕

本书为英国里兹大学陶瓷系A. J. Moulson、J. M. Herbert所著，于1990年以英文版发行。

本书从材料、性能、应用角度出发，阐述电子陶瓷的基本特性及应用范围，是一部理论丰富，又有实用价值的专著。该书主要内容包括：固体材料的基本理论、陶瓷制备工艺、导电陶瓷、电介质和绝缘体、压电陶瓷、热释电陶瓷、光电陶瓷、磁性陶瓷等。章末并附有习题。

本书主要供从事无机材料科学与工程科技人员使用，还可供从事无机材料专业的教师、研究生、大学生阅读参考。

电子陶瓷

材料·性能·应用

A. J. Moulson

J. M. Herbert

著

李世普 陈晓明

樊东辉 刘秋霞

译

欧阳世翁 校

责任编辑：徐扬

责任校对：葛法雄

武汉工业大学出版社出版发行

新华书店湖北发行所经销

中南三〇九印刷厂印刷

开本 850×1168 mm 1/32 印张：15 字数：377千字

1993年10月第1版 1993年10月第1次印刷

印数 1—1200册

ISBN 7-5629-0810-9 TQ·87

定价：12.00元

译 者 说 明

随着我国科学技术的不断发展，新材料、新技术、新应用已深入到国民经济建设的各个领域。而电子陶瓷的迅速发展，已不断被人们所认识，并在能源开发、传感技术、光电技术等领域得到广泛地应用。为了促进国际间的学术交流，在英国著名教授A. J. Moulson和J. M. Herbert的支持和协助下，我们迅速将他们的近著《电子陶瓷》译成中文。谨此，介绍给我国广大学者。望能对我国电子陶瓷的发展，做出一点贡献。为此，对A. J. Moulson, J. M. Herbert教授致以衷心的感谢。同时，对留学英国的曾人杰博士及夫人为加强我们同国际间的学术交流及该译著的顺利出版所做出的无私奉献深表谢意。

参加本书翻译工作的有：李世普(第一、三、四章)、陈晓明(第六、七、九章)、樊东辉(第二、五章)、刘秋霞(第八章)。全书由李世普进行校对统稿，并由欧阳世翕教授最后校阅定稿。

在本书的翻译过程中，罗泽波、陈芳、邵刚勤、谭永忠、李志刚、贺建华、李健华、方亮等同志做了大量的工作。在此表示感谢。

由于这一学科所涉及的内容广泛，各学科交叉渗透，加之译者水平有限，翻译中难免有缺点和错误，请原著作者谅解，并殷切希望广大读者批评指正。

译 者

1992年10月于武汉

作者简介:

A. J. MOULSON:

Moulson博士毕业于物理系，在J. P. Roberts教授的指导下攻读博士学位。以后在斯多克特伦英国陶瓷研究协会实验室从事陶瓷力学性能研究，后来经Paul Popper博士指导开始研究电子陶瓷。在当时的里兹大学陶瓷系，他首先组织一个小组研究氮化硅，随后又成立了电子陶瓷研究组。目前他是材料学院学术机构的成员。



J. M. HERBERT

Herbert先生1940年毕业于化学系，1947年参加C aswell(英格兰北安普敦)的P lessey研究实验室工作。他首先研究钛酸钡电介质方面的课题。他领导一个研究压电、热释电和铁电材料、计算机存储器、薄膜、电子接触器及电解质电容器研究的小组。1979年后，他任顾问，在与Moulson博士合著《电子陶瓷》一书之前，已撰写了两本书：《铁电换能器和传感器》和《陶瓷电介质和电容器》。他是皇家化学学会的会员，美国陶瓷学会会员。



致 谢

在本文撰写的过程中，得到很多同事的大力帮助。在此，作者诚恳表示谢意。承蒙下列人员对各章进行审阅及建设性指导：Denis Greig教授，George Johnson博士，Chris Groves - Kirkby博士，Peter Knott先生（曾在Marconi电子设备有限公司工作），John Mcstay博士，Don Smyth教授和Rex Watton先生，在撰写的前阶段，已故Graham Hallam博士给予了细致而透彻的指教。David Horner先生进行了绘图工作，Susan Toon小姐和Trish Wilcock夫人进行了耐心的打印，在此一并表示感谢。

对于不慎遗漏的曾帮助过我们的诸位谨表歉意。没有上面所有的帮助，文中存在的错误可能会更多。我们希望读者在阅读中将发现的错误及时告知我们，以便在可能再版时得以根除。

最后，对于给予我们大力支持的家人表示感谢！

中译本序言

获悉我们的著作《电子陶瓷》已被翻译成世界上使用最广泛、最权威的语言时，我们感到莫大的荣幸。很幸运，我们生活在一个新材料，尤其是利用其电性能的理论和应用得到迅速发展的时代。在致力于教学和研究的同时，我们一直希望能提供一本有关电磁性能及电子陶瓷应用入门的专著。我们很荣幸能与李世普教授及其同事合作，他们是能够很好领略电子陶瓷广泛领域并能承担这项翻译工作的科学工作者。

我们希望此书在各方面都取得成功，并希望它能对一个伟大国家的进步做贡献。

原著作者

1992年10月26日

于英国里兹大学

前 言

就材料研究而言，“陶瓷”描述的是一门工程学科，包括陶瓷元件的设计和制造两个方面。由于陶瓷的最佳物化性能受到最终使用时特殊要求的限制，从本质上说，陶瓷学研究是一门交叉学科。例如，制造冰箱，就是一种跨越物理化学及冶金和化学工程的具有挑战性的技术，而电子陶瓷专家面临着更大的挑战，特别是在近期高温超导体出现以来这种挑战更为明显，这就决定了这个领域的理论进展必须是各门学科交叉的产物。

电子陶瓷学专家，一方面依靠固态物理化学，另一方面又要利用电及电子工程，二者都要求有多门学科知识。在英国，有可能吸引那些在学校里在数学、物理、化学等方面显示出能力的学生接受更高的教育。材料科学的本科学生在学习过程中会向更高标准方向发展，而这个过程本身却变得越来越难以评价。

当你能够把握你正在谈论的内容并能依次表达出来时，说明你已懂得其中一些；但当你不能把握并且不能依次表达时，则说明你的知识量既不充分，也不能解决问题，这也可能是知识的开始，但就你自己的思想而言，几乎没有进入科学状态（Lord Kelvin 1883）。

电子陶瓷专业的学生必须在一定程度上掌握大量物理性质所涉及到的基础科学知识，包括导电性、半导性、介电性、磁性和压电性以及广泛的陶瓷科学知识。还必须掌握这些性能在器件中如何得以应用。例如，电容器、热敏电阻器、微波设备及调速控制器的原理，以及这些器件如何用于电及电子工程。

不难想象，大多数现有的文章是集中于一种或另一种背景科学——陶瓷科学及工艺或器件应用——而这仅仅是另外两个方面

最浮浅的范围。认为能提供处理交叉学科问题的最佳方法是将不同领域专家们的文献编辑起来。但是这些许多极有价值的资料，对于本领域的本科生或新生确实存在很多困难。和其它学科相似的是，尽管存在大量专家杂志，但有些文章的价值值得怀疑，而另外很多又超出了一般学生的理解能力。

尽管大多数电子陶瓷的教学局限于材料科学课程的框架内，但已确立起来的从物理、化学或电子工程研究范围中选择课题的趋势会迅速发展。本著作侧重于这些目的。作者还注意到迅速发展起来的物理学家和化学家的互相渗透，他们进入工业、研究及高等教育研究院所，不需专业训练即可开展电子陶瓷的工作。

每章后面的习题是精心选择出来的，用于阐明主要概念，并帮助学生掌握课程中的重点。列出的文献仅限于学生需要掌握的范围。带星号的(*)是必须的参考著作。

由于作者们来自不同学科领域，最后我们将全部章节进行了综合校正。化学家 JMH 在其工作生涯中较大部分时间在一家电子公司致力于具有特殊用途的电子陶瓷研究。物理学家 AJM 大部分时间投身于陶瓷教学，其培养出来的研究生适宜于在某大学材料科学中心开展研究工作。他们为了使各章节具有系统性及前后呼应等作了大量工作，并且希望其他人能从他们辛勤的劳动中受益。

术 语 汇 编

基本物理常数

c	光速	$2.998 \times 10^8 \text{ms}^{-1}$
e	电子电荷	$1.602 \times 10^{-19} \text{C}$
F	法拉第常数	$9.649 \times 10^4 \text{C mol}^{-1}$
h	普朗克常数	$6.626 \times 10^{-34} \text{J s}$
$\hbar = h/2\pi$		$1.055 \times 10^{-34} \text{J s}$
k	玻尔兹曼常数	$1.381 \times 10^{-23} \text{J K}^{-1}$
m_e	电子静止质量	$9.109 \times 10^{-31} \text{kg}$
N_A	阿伏加德罗常数	$6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$
R_0	气体常数	$8.3144 \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
ϵ_0	真空介电常数	$8.854 \times 10^{-12} \text{F m}^{-1}$
μ_B	玻尔磁子	$9.274 \times 10^{-24} \text{J T}^{-1}$
μ_0	真空磁导率	$1.257 \times 10^{-6} \text{H m}^{-1}$
σ	史蒂芬-玻尔兹曼常数	$5.671 \times 10^{-8} \text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}$

各章中通用符号含义

A	面积	U	电势差
C	电容	u	迁移率
E	电场	V	体积
e	电子电荷	v	线性速度
f	频率	\mathcal{E}	能量、功
I	电流	ϵ	绝对介电常数
J	电流密度	μ	绝对磁导率
j	$(-1)^{1/2}$	μ_r	相对磁导率

目 录

第一章 引言	1
第二章 固态学基础	5
2.1 原子	5
2.2 陶瓷中的离子排列	12
2.3 自发极化	18
2.4 晶型转变	19
2.5 晶体缺陷	21
2.6 导电性质	26
2.7 电荷迁移过程	54
习题	84
参考文献	87
第三章 陶瓷的制备	88
3.1 概述	88
3.2 成本	89
3.3 原料	89
3.4 粉料加工——混料	90
3.5 煅烧	93
3.6 成型	95
3.7 高温过程	103
3.8 加工	106
3.9 多孔材料	107
3.10 单晶生长	108
习题	117
参考文献	120

第四章 陶瓷导电体	121
4.1 高温发热元件和电极.....	121
4.2 欧姆电阻.....	129
4.3 压敏电阻器(压敏电阻, VDRs).....	134
4.4 热敏电阻器.....	143
4.5 固体快离子导体.....	159
4.6 湿敏和气敏元件.....	167
4.7 高转变温度陶瓷超导体.....	175
习题.....	184
参考文献.....	186
第五章 陶瓷介电材料和绝缘材料	187
第一部分 电容的应用.....	187
5.1 基础知识.....	187
5.2 介电强度.....	188
5.3 抗热震性.....	194
5.4 电容器.....	194
第二部分 主要陶瓷介电材料和绝缘材料的类型及其应用	212
5.5 低介电常数陶瓷介电材料和绝缘材料.....	212
5.6 中等介电常数的陶瓷.....	232
5.7 高介电常数陶瓷.....	250
习题.....	273
参考文献.....	275
第六章 压电陶瓷	276
6.1 基础理论.....	276
6.2 压电陶瓷参数及测量.....	281
6.3 PZT的一般特性和制备.....	288
6.4 重要的工业用压电陶瓷.....	297
6.5 应用.....	307

习题	329
参考文献	330
第七章 热释电材料	331
7.1 基础知识	331
7.2 红外探测	333
7.3 电路噪声的影响	337
7.4 材料	339
7.5 热释电系数的测定	342
7.6 应用	343
习题	350
参考文献	351
第八章 电光陶瓷	352
8.1 基础光学	352
8.2 掺镧的锆钛酸铅	368
8.3 应用	379
习题	385
参考文献	386
第九章 磁性陶瓷	387
9.1 磁性陶瓷、基本概念	387
9.2 铁氧体类型	404
9.3 影响磁性能的因素	409
9.4 铁氧体的制备	436
9.5 应用	443
习题	466
参考文献	467

第一章 引言

“ceramic”这个词是由希腊语“keramos”派生出来的，“keramos”系指由陶土或粘土成型并烧成的器皿，简单地译作“陶器”。陶器建立在粘土和其它含硅矿物的基础上，这些粘土和矿物能适宜于900~1200℃范围内烧成。粘土具有同水混合形成可塑泥坯，以及干燥和烧成的特性，用这种泥坯制成的制品在湿态可保持它的形状。陶器之所以有实用性，在于它适于许多成型方法，以及烧成后它的化学性能稳定。它可用于盛水和食物，并且与构成窑壁和盛装熔融金属的转炉炉体材料密切相关。虽然它的脆性致使它对机械应力和热冲击敏感，但它在长期正常使用中几乎保持完好无损。

从陶器到电子元件的演变扩展了“陶瓷”术语的概念。因此，如今它有时习惯于包括所有的无机非金属材料。在这里，这个术语将限于通过烧成或烧结过程获得具有一定的机械强度的多晶非金属材料。然而，由于玻璃和单晶有许多多晶多相陶瓷的组分，因此有关它们特性的讨论也适当涉及。

在电力工业中，陶瓷的第一个应用就是利用了它们暴露在极端气候条件下的稳定性和它们的高电阻率，这是许多硅酸盐材料所共有的特性。民用陶瓷发展了几千年的制造方法用来精制支撑和隔离导电体的缘绝体产品，而且它们已被用于从输电线到绕线电阻的芯架及电火花元件的领域。

在20世纪中叶，应用于电气中的陶瓷的显著特征是化学的稳定性和高电阻率，显然这些性质的允许范围是很宽的。例如，大家所知道的早期导航仪上的“磁石”形式的磁性矿物陶瓷被认为除具有磁性外还具有高的电导率。这种性质同它的化学惰性结合起

来,使它在从硝酸盐矿物中提取卤素时作为阳极使用。同样,添加少量镧系元素的氧化物(称为“稀土”)的二氧化锆,由于导电而产生高温,这样生产的能斯特灯丝是一个有效的白色光源。

从1910年以来,伴随着无线电接收器和传输多音道电话电缆的电子学的发展,导致了在1930~1950年间对铁氧体的研究。与磁铁矿结构类似的镍锌和锰锌铁氧体在频率 $\geq 1\text{MHz}$ 下用作扼流器和变压器的芯体材料,因为它们有高的电阻率,并且同样对涡流不敏感。钡铁氧体能廉价地提供永久磁性,并且能加工成金属铁磁体不能得到的形状。自1940年以来,磁性陶瓷粉末一直用于生产录音磁带。然而在一段时期,计算机主体存储器建立在直径小到0.5mm的圆环形元件的基础上。在微波技术中,铁氧体和类似的具有石榴石型结构的陶瓷仍然是有价值的元件。

1920年以来,导电陶瓷得到了应用。例如,碳化硅棒在空气中可使炉温升到 1500°C 。具有较高的电阻率的陶瓷与温度系数非常低及正温度系数特征的金属比较,同样有高的负温度电阻系数,因此,它们被用作温度指示器,以及多方面的与此类似的应用。另外,人们很早就注意到某些组分的多孔制品电阻率受局部气氛严重影响,特别是受气氛的含水量和氧化势的影响。最近,这种敏感性已被控制,并用于传感器中指示毒性或可燃组分。

人们同样发现基于碳化硅陶瓷以及最近发现的氧化锌陶瓷的电阻率能制成对施加电场强度的敏感性。这就使得在输电线中吸收瞬间电冲击和在继电器触头间灭弧的元件得以发展。现在人们已知引起电阻率非线性的原因在于陶瓷中晶粒间的势垒。

用于电容器的电介质陶瓷有不易制成自支承薄板的缺点。即使这点做到了,薄板也是极其易碎的。然而,云母(一种单晶硅酸盐矿物)已广泛用于电容器中,并生产出非常稳定的元件,薄壁(0.1~0.5mm)滑石管已用挤压的方法制成并用于低电容量元件。滑石的低相对介电常数($\epsilon_r = 6$)限制了它的应用,但1930年二氧化钛($\epsilon_r \approx 80$)的引入导致了在传统尺寸范围具有1000pF的电

容器的发展，但它有高的负温度系数。目前已从钛酸盐和钽酸盐的复合物中获得具有低温度系数、相对介电常数接近30的陶瓷。

在40年代后期，随着钛酸钡基($\epsilon_r = 2000 \sim 10000$)高介电常数电介质的出现，情况发生了变化。在一个很宽的应用范围内，小片或厚度为0.2~1 mm的管提供了大电容量和小几何尺寸的电介质材料。晶体管 and 集成电路的发展导致了对高容量小尺寸的要求。这一点可由单片叠层结构所满足。在这些叠层结构之间形成充满陶瓷粉末的有机聚合物的薄膜，按电极的要求，用含金属的涂料涂覆试样，并且将薄膜片叠层后压在一起形成紧密结合的块体。在烧尽有机物和烧结后，就可制成具有厚度小于15 μm 的介电性的坚固叠层元件。这样的元件可以实现在厚膜半导体电路系统中半导体集成电路间的关联、耦合、去耦功能。单片叠层结构能用于任何陶瓷电介质，同时适于各种用途的单片叠层结构仍是继续研究发展的主题。

钛酸钡的高介电系数的基础在于它的铁电性，许多类似晶体结构的钛酸盐、铌酸盐和钽酸盐均有此特性。

铁电体具有独特的极化轴，这个轴能按外加电场的方向改变。陶瓷中晶体的极化轴的定向程度受到晶体本身无序取向的限制，但足以使多晶各向同性体变为一个极性体。这种极化结果产生的压电性、热释电性和电光性应用于传感器、超声清洗器、红外检测器和光信息处理机中。陶瓷具有容易生产的优点，这一点胜过在应用方面优于它们的单晶。

通过适当的掺杂和(或)在还原气氛中烧结，可使钛酸钡变得导电。这已经导致了两项发展：首先是通过导电板的表层再氧化，利用所形成的薄绝缘层制造高电容量元件；第二是高的正温度系数(PTC)电阻器，因为适当掺杂和烧结的坯体，在靠近从铁电态到顺电态的转变温度的狭窄范围内，电阻率增加了几个数量级。PTC电阻器的应用包括恒温炉，电流控制器，电视接收机中的消磁装置以及油位指示器。正如压敏电阻器一样，这种现象基于晶

界处的电位势垒。最后，发现了转变温度超过100K的超导陶瓷。这就使得在液氮温度运转的装置得以发展，并且可能淘汰已经建立的必须使用液氢和液氦的金属超导体，这是当前很活跃的研究领域，包括寻求有更高转变温度的陶瓷，确定有关超导性的机理和建立新的装置。

铁磁性、铁电性和导电性陶瓷的发展要求几乎完全不用粘土类的天然塑化剂，而发展到使用有机塑化剂使“生坯”在烧成前成型。致密化进程不再象含硅陶瓷一样取决于大量易熔相（助熔剂）的存在。取而代之，致密化取决于促进“液相烧结”的少量液相或固相扩散烧结以及这些机制的结合。晶体的大小和晶界处少量第二相的存在对性质可能有显著影响。因此严密控制原料和制备条件是必要的，这样就导致了大量致力于发展所谓的“液相法”工艺制备原始粉末的研究。

陶瓷是由微晶体组成，这些晶体在结构、完整性、成分以及晶粒大小、形态和所受内部应力都有所不同。另外，微晶间的界面是一个晶格取向发生变化的区域，经常伴随着组成上的差异和附加电效应的不同。因此，准确解释陶瓷的性能并不是不可能的，但是非常困难。就主要成分的单晶特性研究，对于透彻理解陶瓷的性能提供了有价值的结果。可是单晶的生长通常是困难和耗时的的工作。而陶瓷与相应的单晶不同，它的复杂的微观结构不可能预测它们的性能，因此，就其基础物理机制不完全理解之前，通过实验观测通常可导致新的元件的产生。

在下列章节里，广泛叙述陶瓷的制备和性能时，结合叙述了材料的基本物理学性质，并用于解释所观察到的现象。物理模型常常是假定的，并且已简化，以避免导致数学上的困难，然而对于现代杂志中的论文研究提供了有用的基础知识。