

高等学校教材

电子陶瓷物理

李标荣 张绪礼

华中理工大学出版社

内 容 简 介

本书以电子陶瓷的电物理特性为主线，对作为电子陶瓷原始组成的粉体、主要形成过程的烧结、独特的粒界以及普遍存在并广加利用的相变等主要物理现象与机理，用量子理论、固体物理等近代理论进行了深入的讨论。

本书适用于电子材料与元件专业及无机非金属材料专业研究生作为教材，也可作这类专业高年级学生及有关科技工作者的参考书。

电子陶瓷物理

李标荣 张绪礼

责任编辑 傅岚亭

*

华中理工大学出版社出版发行

(武昌喻家山)

新华书店湖北发行所经销

武汉大学出版社印刷总厂印刷

*

开本：787×1092 1/32 印张：7.625 字数：168 000

1991年4月第1版 1991年4月第1次印刷

印数：1-2 080

ISBN 7-5609-0547-1/TM·37

定价：2.00元

出 版 说 明

根据国务院关于高等学校教材工作分工的规定，我部承担了全国高等学校、中等专业学校工科电子类专业教材的编审、出版的组织工作。由于各有关院校及参与编审工作的广大教师共同努力，有关出版社的紧密配合，从1978年至1985年，已编审、出版了两轮教材，正在陆续供给高等学校和中等专业学校教学使用。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应“三个面向”的需要，贯彻“努力提高教材质量，逐步实现教材多样化，增加不同品种、不同层次、不同学术观点、不同风格、不同改革试验的教材”的精神，我部所属的七个高等学校教材编审委员会和两个中等专业学校教材编审委员会，在总结前两轮教材工作的基础上，结合教育形势的发展和教学改革的需要，制订了1986~1990年的“七五”（第三轮）教材编审出版规划。列入规划的教材、实验教材、教学参考书等近400种选题。这批教材的评选推荐和编写工作由各编委会直接组织进行。

这批教材的书稿，是从通过教学实践、师生反映较好的讲义中经院校推荐，由编审委员会（小组）评选择优产生出来的。广大编审者、各编审委员会和有关出版社为保证教材的出版和提高教材的质量，作出了不懈的努力。

限于水平和经验，这批教材的编审、出版工作还会有缺点和不足之处，希望使用教材的单位，广大教师和同学积极提出批评建议，共同为不断提高工科电子类专业教材的质量而努力。

电子工业部教材办公室

前 言

本教材系按电子工业部的工科电子类专业教材1986~1990年编审出版规划,由《电子材料与固体器件》教材编审委员会电子材料与元件编审小组征稿,推荐出版,责任编委恽正中。

本教材由华中理工大学李标荣、张绪礼合编,电子科技大学恽正中教授担任主审。

本课程为电子材料与元件专业研究生选修课,参考学时数为40学时,本教材根据下述观点进行内容取舍。

从原子排布的观点看,电子陶瓷属于无机多晶体。晶粒体(grain bulk)内质点属于基本完整的有序结晶体;晶粒边界(grain boundary)属于结构不够完整的、甚至是完全无序的过渡层。随着晶粒尺度的下降,例如当晶粒直径接近或小于0.1微米时,结构的有序与无序部分所占体积可以相互比较。此时,陶瓷的物理与化学特性变得和玻璃越来越接近,甚至在不太高的温度下(例如摄氏数百度)时便具有一定的可塑性。随着陶瓷晶粒长大到数百微米或更大时,其特性又酷似结晶体(各晶粒取向仍是任意的)。所以,从微观结构上看,陶瓷是介乎单晶和玻璃之间的一类物质。正因为如此,陶瓷可能具有在单晶与玻璃中无法得到的一系列独特性质,特别表现在电物理特性方面。

电子陶瓷的电物理特性,取决于其组成成分和物质结构。为使读者能较好地理解、掌握和控制电子陶瓷的电物理特性,本书拟从电子陶瓷形成过程的有关物理现象与物理因素入手,

进而了解其结构。然后对其晶粒边界（这是陶瓷有别于单晶和玻璃的核心问题）与有关相转变过程进行讨论。

显然，“电子陶瓷物理”这个题目可能具有很宽的覆盖面，不同领域的科技工作者，也可能具有不同的理解。考虑到电子陶瓷的介电特性、铁电与压电特性、电阻性、电导性乃至半导性和超导性方面，而磁化（软磁）、剩磁（硬性）与抗磁效应（meissner effect）等，应该或者已经有专门课程加以讨论，故不拟列入本课程中。

本来打算在本书中对氧化物陶瓷的能带结构及有关理论辟专章加以讨论。但鉴于目前这方面的研究仍不够充分，数据与结论仍嫌过少，故这部分内容只好留待本书有可能再版时作出补充了。

本教材分上下两篇，上篇由李标荣编写，主要叙述电子陶瓷形成前及形成过程中的物理现象；下篇由张绪礼编写，主要叙述电子陶瓷中的粒界及相变过程。全书由李标荣统稿。恽正中同志为本书提出许多宝贵意见，作者表示诚挚的感谢。由于编者水平有限，个别错误在所难免，殷切希望广大读者批评指正。

编者

1989年6月

目 录

第一篇 电子陶瓷形成前及形成过程中的物理现象

第一章 电子陶瓷粉体物理·····	(1)
§ 1-1 电子陶瓷粉体之特性·····	(2)
§ 1-2 一次粉粒·····	(16)
§ 1-3 二次粉粒·····	(39)
§ 1-4 粉体成型与烧结特性·····	(47)
参考文献·····	(53)
第二章 烧结理论基础·····	(55)
§ 2-1 导言·····	(55)
§ 2-2 烧结的推动力及过程的能量转换·····	(57)
§ 2-3 烧结理论的定量处理——烧结方程的建立·····	(59)
§ 2-4 气相烧结·····	(61)
§ 2-5 固相烧结·····	(67)
§ 2-6 固相烧结理论的近期进展·····	(78)
§ 2-7 液相与活化烧结·····	(90)
参考文献·····	(104)

第二篇 电子陶瓷中的粒界及相变过程

第三章 电子陶瓷中的粒界·····	(106)
§ 3-1 陶瓷中的界面现象·····	(106)
§ 3-2 陶瓷粒界与金属粒界的比较·····	(109)
§ 3-3 陶瓷粒界的结构·····	(110)

§ 3-4	陶瓷中的粒界电荷与静电势	(116)
§ 3-5	陶瓷粒界的组成	(121)
§ 3-6	陶瓷粒界的扩散	(132)
§ 3-7	陶瓷粒界的电性质	(140)
§ 3-8	陶瓷粒界的复阻抗研究方法	(152)
§ 3-9	陶瓷粒界的利用	(158)
	参考文献	(165)
第四章 电子陶瓷中的相变		(167)
§ 4-1	概述	(167)
§ 4-2	相变的热力学讨论	(168)
§ 4-3	相变与软模 (soft mode)	(177)
§ 4-4	相变的动力学讨论	(180)
§ 4-5	电子陶瓷中的晶型转变——结构相变	(193)
§ 4-6	电子陶瓷中的铁电相变	(201)
§ 4-7	电子陶瓷中的金属-绝缘体相变	(218)
§ 4-8	电子陶瓷中的超导相变	(231)
§ 4-9	相变研究中的有关实验技术	(233)
	参考文献	(235)

第一篇 电子陶瓷形成前及形成 过程中的物理现象

第一章 电子陶瓷粉体物理

这里粉体 (powder) 是指作为陶瓷原料的粉粒 (particle) 之集合体 (collection)。电子陶瓷属于精细陶瓷 (fine ceramics) 或叫特种陶瓷 (special ceramics)。为了使陶瓷具有某种特殊的物理性能, 必须严格控制其化学成分和微观结构。从陶瓷学的角度来看, 就是要设计出合理的配方和工艺, 来满足成分和结构的要求, 以获取优良的宏观物理性能。粉体特性以及粉体技术是陶瓷学或陶瓷技术中最基本的课题。它对陶瓷产品的后续工艺及成品质量起着重要影响或决定作用。

粉体既然是粉粒的集合体, 故粉体之特性就必然取决于单颗粉粒的特性及粉粒之间的作用。粉粒之特性又与化学成分、内部结构都和它一样的体块材料有明显的差别。其原因在于粉粒比体块材料具有高得多的比表面 (specific surface, 即单位体积所具有的表面)。所以, 研究粉体的表面结构与表面特性, 乃是粉体物理的核心问题。本书拟在对粉体的特性有初步了解的基础上, 首先讨论单一颗粒 (粉粒) 的表面状态与物理特性, 以及影响其结构与特性的主要因素; 然后讨论多粒之间 (粉体) 的作用力与特性; 最后再讨论粉体与坯体成型和烧结

的关系以及成型和烧结对坯体的要求。

粉体物理、粉体化学和粉体物理化学之间，虽然概念有所不同，但其间联系甚为密切。本书将力图从粉体物理角度加以叙述。至于粉体的各种成型工艺与合成方法等，多属粉体化学问题，此处不过多涉及。

§ 1-1 电子陶瓷粉体之特性⁽¹⁾

在几十年来的陶瓷工艺领域中，唯有粉体技术变化最大和具有多样的发展。作为一种原料的形式，粉体有其许多独特的优点，如便于均匀混合、可用多种方式成型、有利于烧结、熔炼；便于化学反应等。此外还便于运输、贮藏等。因此人们需要尽可能多地了解这种物质形态、测试和掌握粉体的各种性能。然而由于粉体物性牵涉面很广，目前人们所能确定的还只限于可测量部分。当然，想对粉体特性作出更加深入的了解，还有待于测试手段的进一步发展。

了解粉体特性的主要目的之一，在于能重复地获得人们所期望的性能一致的粉体原料，以保证最终产品的高质量。因而，粉体技术乃是整个陶瓷工艺流程的主要组成部分之一，粉体之特性乃是影响产品质量的重要因素。

对粉体特性的要求可以从粉体应用过程的三个时期加以考虑：①运输期 这与粉料及其群体的流态学(rheology)特性关系很大。随着近代陶瓷的发展，粉体的粒度(particle size)愈来愈小，故对粉体流态学的知识及其处理方法的要求也愈益增高。②烧结前期 这主要是粉粒的成型能力或填充特性，除与流态学特性有关之外，还将联系到粉体的粒度分布(distribution of particle size)。③烧结期 粉体的粒

度与粒形 (particle shape) 直接决定着粉体的活性, 只有具有接近理想属性的粉体, 才能使瓷体的致密烧结得到保证。同时, 粉体的集合状态亦将给烧结予很大的影响。

粉体的主要特性大致可以区分为以下三类: ①粉体的形态学 (morphology) 属性, 它包括粉体的粒度、粉粒形态及粒度分布。②粉体的结晶学 (crystallographic) 属性, 包括粉粒的表面、表层及内核的晶型结构及各种缺陷等。③粉体的化学属性, 这包括粉粒的体成分、表面成分、吸附特性等。

§ 1-1-1 粉体的形态学特性及测试方法^[1~3]

粒形 它与粉体的形成过程密切相关, 通常由球磨法所得之粉粒大多接近球形或椭球形, 这样的粒形流动性最好, 与同一粒径的其它粒形相比其比表面最小, 活性最低。由振磨或大型球磨机所得之粉粒, 其外形偏离球形较远, 呈多角形或劈裂状, 有矿体自然解理面外露, 相同粒度时其比表面及活性比前者略高。用化学共沉法、析气煅烧法所得之粉粒, 其外形则更复杂, 可能是多孔海绵状或连续树枝状, 故其比表面也大, 活性更高。

粒度 它是指大量粉粒群体的大小程度。对单个粒子, 则常用粒径表述, 即颗粒直径 d 的简称, 直径是对球形粉粒而言的, 至于非球形粒径, 则比较难以表达。通常都有条件地采用一种平均粒径或等效粒径来表达粒度, 表 1-1 中列举出几种平均粒径和等效粒径计算式。

在表 1-1 中, l 、 b 和 h 分别表示粉粒的长、宽和高, 由于是异形粉粒就没有明确的长、宽和高, 因而这与测量条件关系很大。图 1-1 为 Heywood 建议的一种测量方法。即将粉粒放置于平表面上, 从俯视图中选出粉粒在两平行线间之最短距

表1-1 非球形粉粒之粒径定义式

名称	定义式
二轴平均粒径	$d = (l+b)/2$ (1-1)
三轴平均粒径	$d = (l+b+h)/3$ (1-2)
调和平均粒径	$d = 3 \left(\frac{1}{l} + \frac{1}{b} + \frac{1}{h} \right)^{-1}$ (1-3)
外接矩形等效粒径	$d = \sqrt{lb}$ (1-4)
外接方盒等效粒径	$d = \sqrt[3]{lbh}$ (1-5)

离作为 b ，再选和前面两平行线垂直的另两平行线间之粉粒最大距离为 l ，如图1-1(a)之所示；然后从侧视图中可量出粉粒之高度 h ，如图(b)所示。从表1-1及图1-1中可见，用长、宽、高的外轮廓来表示的等效粒径，数值略有夸大，但它和机械筛分法所得值比较接近。

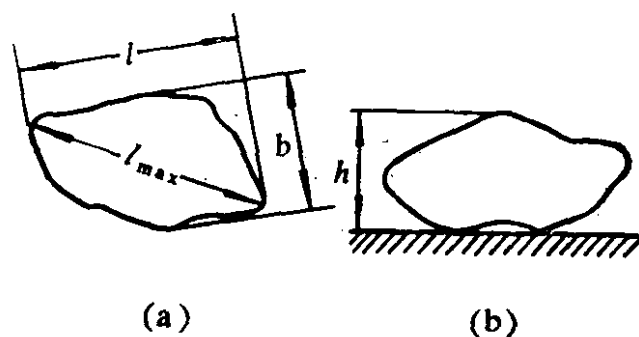


图1-1 Heywood法测粒子尺度

为了和理想球形粒子相比，有所谓圆形度或球形度的表示法。

$$\text{圆形度} = \frac{\text{和粒子投影面积相等之圆周长}}{\text{粒子投影面积实际周长}} \quad (1-6)$$

$$\text{球形度} = \frac{\text{和粒子相同体积之球表面积}}{\text{粒子实际表面积}} \quad (1-7)$$

由式(1-6)和式(1-7)可见，圆形度或球形度越小之粉粒，与理想圆球相比它具有越大的表面积。为此常引入比表面

A_0 的概念，以球形粉粒为例：

$$A_0 = \frac{A}{V} = \frac{\pi d^2}{\pi d^3/6} = 6/d \quad (1-8)$$

由式(1-8)可见，比表面越大，则其相应球径越小。通常又将和比表面相应之粒径称为有效粒径 (effective diameter)。即：

$$d_0 = 6/A_0 \quad (1-9)$$

式(1-9)特别适用于枝状、絮状及多孔状煅烧粉粒，其外形愈复杂则有效粒径 d_0 越小、表面能越大、表面活性愈高，愈能体现粉粒的化学活性。

当研究粉粒之物理特性(如堆积、填充、流动性、管道可输送性等)时，多用平均粒径、等效粒径及球形度来表达。当研究粉粒的化学活性、反应、质点跃迁、表面吸附、触媒等效效应时，则多使用有效粒径。

粒度分布 粉碎强度越大、粉碎进行越彻底，则粉粒的粒度越细。就个别粒子而论，粒形则各不相同，粒径也有较大差异。对某一粉料按粒径大小系列 $d + \Delta d$ ， Δd 为一区间，统计出同一粒径之粒子数(或量)为总粒子数(或量)的百分比(个数或质量百分比等)，再按晶粒大小作图，则可得个数频度分布(或质量频度分布)等曲线，如图1-2所示。

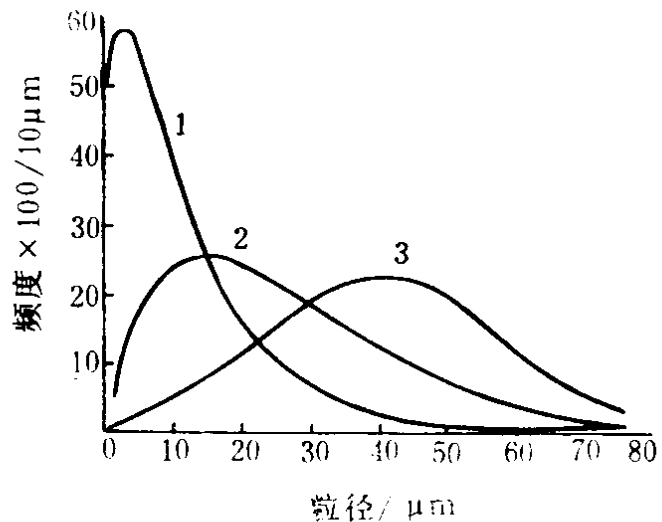


图 1-2 具有代表性的三种粒度分布

1—对数正态分布；2—R. R. 分布；

3—正态分布

若以粉料之总数(或质

量)去除小于某一粒径之数(或质量),则可得个数(或质量)之积累分布曲线,如图1-3中各曲线下部之面积所示,在同一曲线之上方则表示出粉粒之筛余分布,即大于某一粒径之粒子数(或量)的积累分布。

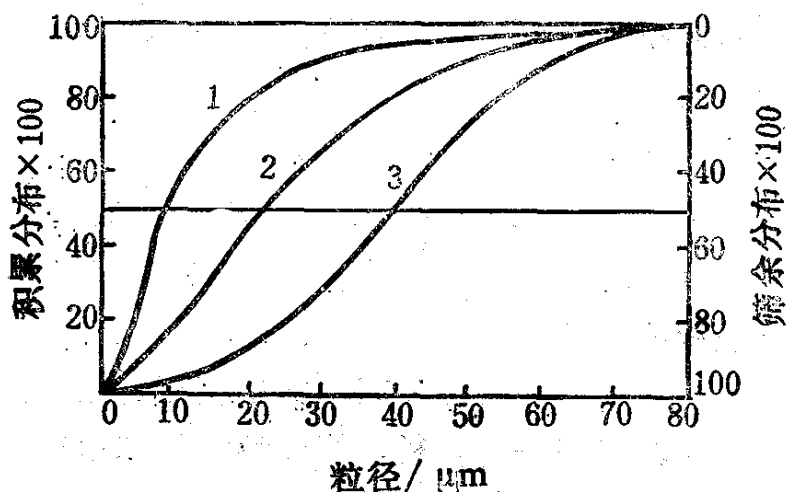


图1-3 积累与筛余分布

1—对数正态分布; 2—R.R.分布; 3—正态分布

不同材料、不同制粉方法所得粉粒之分布情况不尽相同,图1-2和图1-3中示出为三种具有代表性的粒度分布规则,曲线3代表正态分布(normal distribution),其函数关系式为:

$$F_n(d) = \left(\sum n / \delta_n \sqrt{2\pi} \right) \exp - \left[(d - d_n) / 2\delta_n \right]^2 \quad (1-10)$$

式中, d 为任一粒子之粒径; n 为粒径为 d 的粒子总数; d_n 为所测粒径之算术平均值(arithmetic mean); δ_n 为标准偏差(standard deviation); N 为所测粒子总数。有如下关系:

$$\delta_n = \left[\sum (d - d_n)^2 n / N \right]^{1/2} \quad (1-11)$$

相应筛余分布(residual distribution)函数如下:

$$R_n = 100 \int_0^{\infty} F_n(d) dd\% \quad (1-12)$$

正态分布的特点是最大值左右两侧呈对称分布。由溶液析晶法和气态反应升华法所得之粉粒接近这种分布。如粒子大小比较集中则标准偏差 δ_s 小，曲线峰高而窄。反之，粒径分散则峰平而宽。

图(1-2)、图(1-3)中曲线1代表对数正态分布：

$$F_L(d) = \left(\sum n / \lg \delta_g \cdot \sqrt{2\pi} \right) \times \exp\left\{ - \left[(\lg d - \lg d_g) / 4 \lg \delta_g \right]^2 \right\} \quad (1-13)$$

其相应筛余分布为：

$$R_L = 100 \int_0^{\infty} F_L(d) d(\lg d)\% \quad (1-14)$$

式中 d_g 为几何平均 (geometrical mean) 粒径； δ_g 为几何标准偏差。式(1-10)与式(1-13)、式(1-12)与式(1-14)之间是很相似的。如果将式(1-13)、式(1-14)按对数坐标作图，则可得和图(1-2)、图(1-3)中曲线3一样的形式。由机械法粉碎如振磨、球磨所得之粉粒，大体上符合对数正态分布。这种正态分布的特点是不对称，少数粉粒之粒径可能比最可几值大许多。这对堆积填充时大小粒径搭配有利，但少数特粗粉粒必须剔除，以免在烧结过程中提供异常晶粒长大的核心。

图(1-3)、图(1-4)中之曲线2，是一种介乎正态分布与对数正态分布之间的一种分布状态，叫Rosin Ramm-ler分布，它比较切合实际粉粒之分布情况，这是Rosin等人对大量粉碎实验作统计研究归纳的结果。其筛余函数为：

$$R_r = [100 \exp(-bd^c)]\% \quad (1-15)$$

式中 b 和 c 为与粉粒特性有关的常数。

将用适当的方法测得之粒度分布值在正态概率纸、对数正态概率纸或Ronsin Rammler概率纸上描图，如为直线者即属该种分布形式。如图1-4所示，这样一来可从图1-3中的50%筛余值或积累值中求得其平均粒径，或可用相应的标准偏差等来表示该粉粒的特性。

形态学参数之测量主要是测量粉粒的直径，并从此求出粒度的分布。常用的方法有下述几种：

筛分法 它简便而直观。使用不同孔径的系列筛，可以极易分辨出某一粒度区间的粉粒之质量百分比，借助于机械振动或超声波作用，可以提高其效率，缺点是分辨率低、精度低，对小于 $37\mu\text{m}$ 之粉粒难于分辨。据最新报导日本已用筛分法分离出小于 $20\mu\text{m}$ 之粉粒。

沉降法 按照Stocks定律，表面光滑、密度一致之圆球，在液态媒质中之沉降速率和其直径平方呈正比和液体粘度呈反比。故按不同沉降速度取值，则可能求得等效球径，分辨率可达几十纳米，使用此种方法应注意液态媒质之选择，以保持粉粒之充分分散，防止粉粒之间的相互凝集或团聚（详见§1-3），对于微米级以下之粉粒用偶极性很强之水作为媒质是不适宜的。故使用无水乙酸、甲醇、乙醚等低极性、低粘度物质可收到较好的效果。

吸附法 粉体表面的气体吸附量，与气体种类和所处环境温度有关。如气体分子截面大小一致，则通过测得之气体吸附量，可推算出所有粉粒之总表面积；如果对粒形和气孔数作出假定，则可以从总表面积算出粉体的平均粒径，其分辨率可达纳米级。使用不同类型的气体、分析其在低压下的吸附情况，

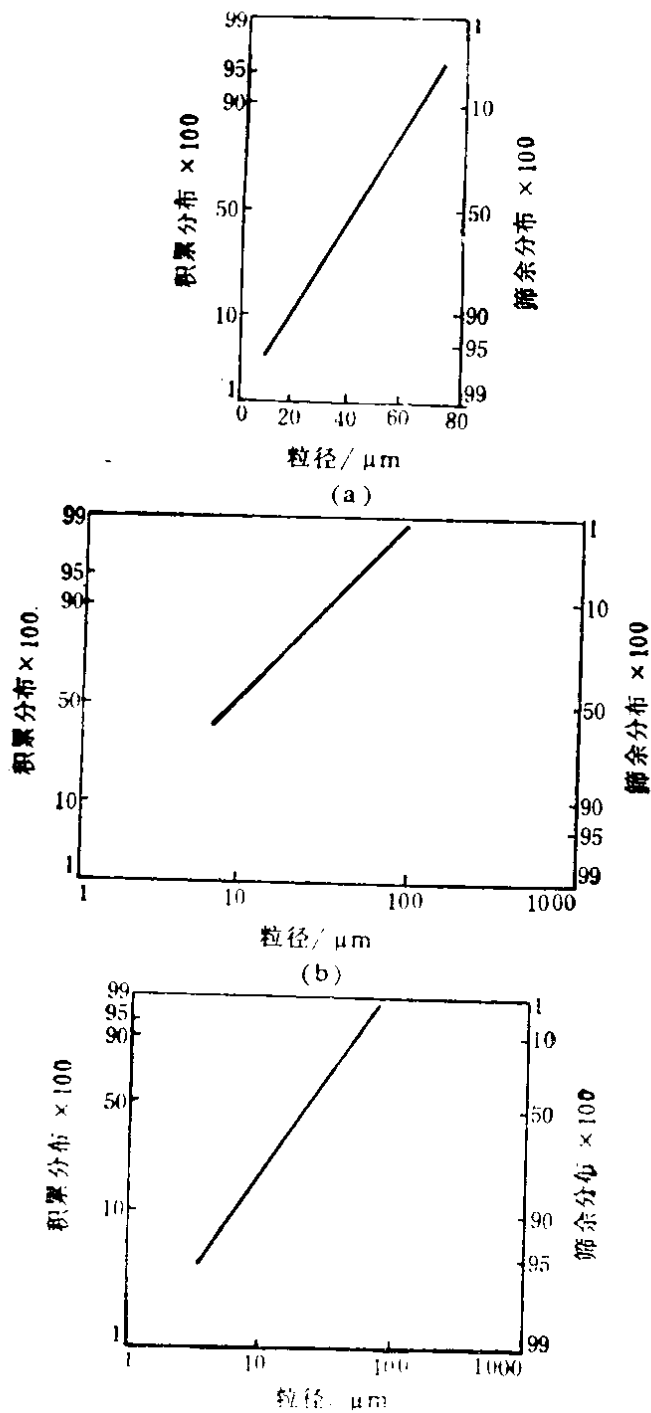


图 1-4 用概率纸表示之积累分布图

(a) 正态概率纸; (b) 对数正态概率纸;

(c) Rosin Rammler 概率纸

还可以得到粉体表面的其它各种信息, 这是一种重要的方法。

电导法 用于测量非导电粉粒。将粉粒悬浮于电导率较高的电解液之中。当悬浮液通过一个窄孔时，由于粉粒取代了一部分电解液之体积，因而使窄孔处电导率下降，故通过观察电导的变化便可获得粉粒大小的信息。作为工业产品的这类仪表，常用以测量 $10\sim 1000\mu\text{m}$ 之粉粒。当然使粉粒高度分散也是保持测量准确度的必要条件。

显微镜法 利用光学显微镜可以在其焦平面上直接观察到粉粒的二维投影，其分辨率直接受制于显微镜的放大倍数，通常用于测 $d > 0.25\mu\text{m}$ 之粉粒。可以通过显示器或放大图片来测量粒形、粒径及计数。此外，采用透射电镜（TEM）或扫描电镜（SEM），也可以测得粉体之粒度和粒形。前者分辨率较高，可达 0.3nm ，但必需制成厚度小于 $0.5\mu\text{m}$ 的样品，后者则无此必要，其分辨率却约为 10nm 。由于受到成像原理的限制，显微镜法几乎不能得到粉粒的第三维（高度 h ）的数值。由于SEM的景深较大，对粉粒的表面也可以给出一定的信息。

其它方法 光学法可以利用梅厄散射（Mie Scattering）、丁铎尔光谱（Tyndall Spectra）等以获得粒度的信息。X射线衍射峰宽法可通过该粉料特征峰的变宽来测量 $20\sim 500\text{nm}$ 的粉粒。小角X射线散射法，可测量 $1\sim 100\text{nm}$ 的粉粒，其优点是可测得单颗粒之粒度，而与粉体之结块（Powder Aggregates）与否无关。这些办法用得较少，此处不详述。

§1-1-2 粉粒的结晶学特性

粉粒的结晶学特性主要牵涉到粉粒体不同部位的原子排布、晶型结构、缺陷类型与分布等，一般说来粉粒表面与其内部的结晶学特性具有一定差别，下列几种方法对于粉粒之结晶学特性具有较好识别能力。