

电子陶瓷材料

徐廷献 等 编著

天津大学出版社

电子陶瓷材料

徐廷献 沈继跃 薄占满
方春行 曲远方 编著

天津大学出版社

内 容 提 要

本书系统地阐述了电子陶瓷的基本性质及工艺原理，并详细介绍了重点瓷料的组成、结构、性能、生产要点和应用，以及新材料、新工艺的研究成果。

本书可作为高等工科院校电子陶瓷、技术陶瓷、工业陶瓷、无机非金属材料、硅酸盐工学、电子元件与材料等专业教学用书，也可供从事这方面科研、生产的科技人员学习参考。

(津)新登字012号

电子陶瓷材料

徐廷献等 编著

*

天津大学出版社出版

(天津大学内)

河北省永清县印刷厂印刷

新华书店天津发行所发行

*

开本：787×1092毫米1/16印张：26³/₄字数：668千字

1993年4月第一版 1993年5月第二次印刷

印数：1001—4000

ISBN 7-5618-0464-4

TN·8

定价：16.70元

前 言

本书系根据国家教委高等学校教材编审计划的统一安排，由天津大学编写的高教系统本科无机非金属材料专业全国统编教材之一。

近十年来，电子陶瓷材料及元器件有了飞速发展。电子陶瓷作为电子工业基础的重要作用越来越受到人们的重视，在高新技术领域也取得重要地位。高导热绝缘材料，低温烧结弛豫铁电体，敏感材料和超导氧化物等都取得了重要突破，并将在电子技术和其他各领域中发挥巨大作用。与此同时，电子陶瓷将会在中不断发展完善和提高，取得更广泛的应用。电子陶瓷内容十分丰富，本书不可能一一详细讨论。为了使读者对电子陶瓷有较全面、较系统、又有重点深入的了解，本书对电子陶瓷的基本性质，生产工艺原理，重点瓷料的组成、结构、性能和生产要点进行了系统的阐述，并大体划分为四篇二十章。第一篇综述电子陶瓷发展概况、重要物理性质的定义、性能机制和影响，主要生产过程的工艺原理、关键设备和技术条件；第二篇结构瓷主要阐述氧化铝瓷、各种高导热绝缘瓷，以及在电真空器件和集成电路等方面的应用和最新研究成果，某些保留瓷种如滑石瓷、长石瓷和玻璃釉料等也以较少篇幅做了简要介绍；第三篇介电瓷是本书的重点篇章，讨论了各类电容器瓷的组成、结构、性能、生产要点和应用；第四篇敏感陶瓷介绍各种物理和化学传感器用的敏感材料、转换机制、新材料和新技术，以及超导材料、性能、工艺和发展状况。

本书主要参考由天津大学沈继跃、胡宗民、谈家琪、徐廷献和华南工学院宋国强、郭育源等合编的“电子陶瓷”（国防工业出版社，1979），并总结十余年教学经验反复修改，补充了新资料、新研究成果编写而成。预计授课120学时。

本书编写分工是：徐廷献第一、二、三、十一、十二、十四、十七、十九章，方春行第四、五、六、七、十三章，沈继跃第八、九、十章，薄占满第十五、十六、十八章，曲远方第二十章和第七章第三节。全书最后由徐廷献统稿。

吴志华教授级高级工程师对全书做了仔细认真的审阅，并提出大量修改意见；高陇桥教授级高级工程师、周琤高级工程师、肖鸣山教授、张子清教授对本书提出宝贵意见，仅此表示衷心感谢。

水平所限、错误与不妥之处望批评指正。

编 者
1992年

目 录

第一篇 总论

第一章 概述	(1)
第一节 电子陶瓷工业.....	(2)
第二节 电子陶瓷新材料和新应用.....	(3)
第二章 电子陶瓷基本性质	(5)
第一节 电学性质.....	(5)
第二节 力学性质.....	(14)
第三节 热学性质.....	(17)
第四节 光学性质.....	(20)
第五节 耦合性质.....	(21)
第三章 电子陶瓷生产工艺	(22)
第一节 原料及其加工工艺.....	(22)
第二节 配料计算.....	(31)
第三节 备料工艺.....	(34)
第四节 成型.....	(42)
第五节 排胶.....	(53)
第六节 烧成.....	(54)
第七节 热加工.....	(59)
第八节 冷加工.....	(61)
第九节 表面金属化.....	(63)

第二篇 结构瓷

第四章 滑石瓷	(71)
第一节 滑石瓷的组成和性能.....	(71)
第二节 配方和工艺要点.....	(75)
第五章 氧化铝瓷	(81)
第一节 Al_2O_3 瓷的类型和性能.....	(81)
第二节 组成与性能间的关系.....	(83)
第三节 Al_2O_3 陶瓷的应用和金属化.....	(104)
第六章 高热导率瓷	(108)
第一节 高热导率材料的结构特点.....	(108)
第二节 BeO 瓷.....	(110)
第三节 BN 瓷.....	(111)
第四节 AlN 瓷.....	(115)

第七章 长石瓷、低碱瓷和釉.....	(119)
第一节 长石瓷.....	(120)
第二节 低碱瓷.....	(122)
第三节 釉料.....	(123)

第三篇 介质瓷

第八章 铁电介质瓷.....	(131)
第一节 $BaTiO_3$ 晶体的结构和性质.....	(131)
第二节 $BaTiO_3$ 基陶瓷的组成结构和性质.....	(139)
第三节 铁电陶瓷电容器的用途.....	(158)
第四节 $BaTiO_3$ 基介质瓷的配方.....	(159)
第五节 铁电电容器陶瓷的生产工艺.....	(166)
第六节 铁电陶瓷电容器的封装.....	(179)
第九章 半导体介质瓷.....	(183)
第一节 $BaTiO_3$ 陶瓷的半导化.....	(183)
第二节 表面层陶瓷电容器.....	(194)
第三节 边界层陶瓷电容器.....	(196)
第十章 反铁电介质瓷.....	(207)
第一节 反铁电介质瓷的特性和用途.....	(207)
第二节 反铁电体的内部结构.....	(208)
第三节 反铁电陶瓷的组成、性质和生产工艺.....	(210)
第十一章 高频介质瓷.....	(216)
第一节 高频电容器陶瓷的性能特点和分类.....	(216)
第二节 金红石瓷.....	(219)
第三节 钛酸钙瓷和钙钛硅瓷.....	(224)
第四节 钛酸镁瓷和镁钽钛瓷.....	(229)
第五节 锡酸盐瓷和锆酸盐瓷.....	(232)
第六节 钛铽铋瓷.....	(236)
第十二章 微波介质瓷.....	(238)
第一节 介质谐振器.....	(238)
第二节 微波集成电路基片.....	(255)
第十三章 独石结构介质瓷.....	(257)
第一节 低温烧结独石电容器瓷料.....	(257)
第二节 中温烧结独石电容器瓷料.....	(270)
第三节 独石结构电容器用玻璃釉介质.....	(280)
第四节 独石瓷介电容器生产工艺.....	(281)

第四篇 敏感陶瓷

第十四章 热敏陶瓷.....	(286)
第一节 热敏电阻的基本参数.....	(286)

第二节	热敏电阻器的主要特性分析	(290)
第三节	正温度系数热敏电阻	(300)
第四节	负温度系数热敏电阻	(315)
第十五章	压敏陶瓷	(324)
第一节	引言	(324)
第二节	压敏半导体陶瓷的电参数	(324)
第三节	ZnO压敏半导体瓷	(328)
第四节	压敏ZnO陶瓷的导电机理	(336)
第十六章	气敏陶瓷	(340)
第一节	引言	(340)
第二节	等温吸附方程	(341)
第三节	SnO ₂ 系气敏元件	(343)
第四节	氧化锌(ZnO)系气敏元件	(350)
第五节	氧化铁系气敏元件	(351)
第六节	气敏陶瓷元件的应用	(351)
第十七章	湿敏陶瓷	(353)
第一节	湿敏陶瓷的主要特性	(353)
第二节	湿敏机理	(357)
第三节	湿敏陶瓷材料	(360)
第四节	湿敏陶瓷的测量及应用	(370)
第十八章	光敏陶瓷	(373)
第一节	半导体的光电导	(373)
第二节	光导电材料工艺	(377)
第三节	光敏电阻瓷	(377)
第四节	其他光敏材料	(383)
第五节	太阳能电池	(388)
第十九章	多功能敏感陶瓷	(393)
第一节	MgCr ₂ O ₄ -TiO ₂ 湿气敏材料	(393)
第二节	MgCr ₂ O ₄ -MgO温湿敏材料	(394)
第三节	BaTiO ₃ -SrTiO ₃ 系温湿敏材料	(395)
第二十章	超导陶瓷	(399)
第一节	超导电现象	(399)
第二节	超导体的基本性质	(400)
第三节	超导陶瓷的种类	(403)
第四节	高温超导陶瓷的制备	(404)
第五节	超导陶瓷特性测量原理	(412)
第六节	提高超导陶瓷T _c 及J _c 的途径	(415)
第七节	高温超导陶瓷的应用	(418)

第一篇 总 论

本篇概述了陶瓷的一般概念，电子陶瓷的定义、内容和分类，电子陶瓷的电学、力学、热学和它们之间的相互作用性质，电子陶瓷生产过程中的原料加工、配料计算原则、成型、烧成、冷热加工和表面金属化工艺。

本篇学习应着重在基本原理的理解。书中具体数据、图表和工艺条件为参考举例，在实际应用中应根据具体情况加以改变。

第一章 概 述

陶瓷制品在我国有着悠久的历史。陶瓷的传统概念是“由粘土或主要含粘土(尚有长石、石英等)的混合物，经成形、干燥、烧成而成的制品的总称”^①。随着工业的发展，陶瓷广泛应用于工业部门。不再只用粘土、长石、石英等矿物作陶瓷原料，而是采用更多、更复杂的工业原料。因此，对陶瓷的上述定义又作了如下补充：“用粘土以外的其他原料，依陶瓷制造的工艺方法制成的制品也叫做陶瓷，如块滑石瓷、金属陶瓷、电容器陶瓷、磁性瓷等。广泛应用于无线电、原子能、火箭、半导体等工业。”^②应该指出，后一种陶瓷与传统陶瓷比较，其化学组成、显微结构都有极大差异，其性能可满足工业中各种特殊的需要。后一种陶瓷常称为技术陶瓷、工业陶瓷、工程陶瓷或特种陶瓷等。

此后对陶瓷又有如下定义：“我国的陶瓷一词和Ceramics一样具有狭义(陶器、瓷器)和广义的无机非金属材料的两重含意，因此，广义的陶瓷工业也和窑业、硅酸盐工业以及Ceramic工业一样，是陶瓷、玻璃、耐火材料、搪瓷、磨料、水泥等无机非金属材料工业的泛称。”Ceramics来自希腊字Keramos，意为用火烧成的制品，多指粘土烧成的陶器。后经长期演变，含义进一步延伸，凡属粘土烧成的制品都属于Ceramics，如陶瓷、砖瓦、耐火材料等。上述产品都含有硅酸盐，因此都属于硅酸盐制品。进一步发展的结果，原料或产品中虽然不含硅酸盐组分，然而同样用陶瓷工艺方法(Ceramic Process)制陶工艺生产的制品也称Ceramics。目前这类材料在不断发展，新型材料不断出现，如石灰制品、炭素材料、氧化物磨料等几乎包括了所有的无机非金属材料制品。它和金属材料、有机高分子材料并列为当代三大固体材料。”^③

对陶瓷的这种广义理解得到了国际同行的赞同：“我们把陶瓷学定义为制造和应用固体制品的技艺和科学，这种固体制品主要是由无机非金属材料作为基本组分组成的。这一定义

注：①、②见《辞海》，工程技术分册(下)214页

③见硅酸盐辞典764页，中国建筑工业出版社出版

不仅包括陶器、瓷器、耐火材料、构筑粘土制品、磨料、搪瓷、水泥和玻璃等材料，而且还包括非金属磁性材料、铁电体、人造单晶、玻璃陶瓷、以及各种各样的其他制品，这些制品几年以前还不存在，有许多在今天还尚未出现。①

由上所述，可以认为电子陶瓷是应用于电子技术中的各种陶瓷。主要分两大类：结构陶瓷和功能陶瓷。

结构陶瓷。用于制造电子元件、器件、部件和电路中基体、外壳、固定件和绝缘零件等的陶瓷材料，又称装置瓷。它又可分为电真空瓷、电阻基体瓷和绝缘零件瓷等。

功能陶瓷。用于制造电容器、电阻器、电感器、换能器、滤波器、振荡器、传感器等，在电路中起一种或多种功能的陶瓷材料。它分为电容器瓷、铁电瓷、压电瓷、半导体瓷、导电陶瓷、超导陶瓷以及磁性瓷等。

第一节 电子陶瓷工业

电子陶瓷工业是电子工业、航天、航空和核工业的基础之一，在高技术领域也异常活跃。例如，某种火箭，其中采用陶瓷材料制造的零部件占80%，一台彩电接收机，用陶瓷制造的元器件约占75%。

我国已有电子陶瓷厂、研究所和设计院近百个。电子陶瓷工业在我国已经形成了独立完整的工业生产体系。

电子陶瓷在电子工业中的重要地位还源于它在整机中的关键性作用。例如，一块集成电路的稳定性和使用寿命，在很大程度上取决于它的基片或管壳的性能；一个自动控制系统的调节范围、精度和灵敏度等主要指标，都取决于传感器的性能，而制造传感器的主要材料是功能陶瓷；一台大型计算机的运算速度主要取决于磁性瓷记忆元件。

已经形成大量产品的电子陶瓷有以下几类：

1. 高频绝缘零件瓷。主要用作高频绝缘支柱、板、管等各种绝缘子及紧固件。它们有滑石瓷、低碱莫来石瓷、刚玉-莫来石瓷、各种氧化铝瓷等。

2. 电阻基体和电感基体瓷。主要用作电阻器和电感器的基体。有低碱莫来石瓷、刚玉-莫来石瓷和氧化铝瓷等。

3. 电真空瓷。主要用于真空电子器件中的绝缘、耐热、支承件、密封件、集成电路管壳和基片等，有镁橄榄石瓷、刚玉瓷、氧化铍瓷、氮化铝瓷等。

4. 电容器瓷。用于高频电路的温度稳定的电容器瓷，如四钛钡瓷、镁钽钛瓷、钙钛硅瓷等；用于高频电路起温度补偿作用电容器瓷，如金红石瓷、钛酸钙瓷、钛锶铋瓷、锡酸盐和锆酸盐瓷等；还有用于高频大功率电路、高压电路和高脉冲电路的多种陶瓷，这是电子陶瓷中产量最大、品种最多的一类陶瓷。另外还有具有高介电常数的铁电陶瓷，它可以制造体积小、电容量大的电容器，用于低频、高频、脉冲储能电路；介电常数很高，且对温度相当稳定的半导体陶瓷电容器，亦称晶界层电容器，它具有高的可靠性，用于要求稳定性和可靠性高的电路。

在陶瓷电容器中还有一类结构上特殊的电容器，称独石电容器。它也可以用于上述各种

注①: W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, (Second Edition), Press John Wiley and Sons, Inc(1976), P. 3, (中译本).

电路，其特点是体积小，容量大。这类电容器，每立方厘米体积电容量可达数十微法拉。

5. 铁电陶瓷。它是一种不含铁或极少含铁的功能陶瓷，其特点是在瓷体内存在自发的带电小区域，称为电畴，因而，它具有许多特殊的功能，除有极高的介电常数外，还有介电常数随温度、电场变化的非线性，对光的各向异性，双折射特性，电致应变以及相变引起的各种特性变化和耦合等性能。当前，它仍是固体物理研究的一个活跃领域。它除用作大容量电容器外，还可制造各种敏感器件、光学器件、微位移发生器等。最早发现的铁电陶瓷有钛酸钡、钛酸铅、以及相继发现的二元系和三元系的多种多组分材料。

6. 半导体陶瓷。导电性介于金属和绝缘体之间的陶瓷，其电导率受控于外界条件。因此，它可用于制造敏感性元件和传感器，如热敏、电压敏、光敏、气敏、湿敏等。其主要组成有 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 MgTiO_3 、 SiC 、 ZnO 、 SnO_2 、 CdS 、 MgCr_2O_4 等一种或多种复合材料，

7. 导电陶瓷。有 SiC 、石墨陶瓷等，可做高温发热体、微波吸收材料、大功率电阻器等， SnO_2 系统薄膜可做透明电极，用于各种显示器件。

8. 压电陶瓷。它是一种将变化的力转换为电或将电转换为振动的功能陶瓷。

9. 磁性瓷。又称铁氧体或铁淦氧，这是另一大类广泛应用的陶瓷。本书从略。

我国电子陶瓷工业的发展趋势

1. 原料生产的专业化：原料生产指原材料直至瓷坯体的生产。电子陶瓷基本上采用化工工业生产的原材料。为了便于实现质量控制和管理，实现大批量稳定生产，降低成本等目的，国外在二十多年前就已实现了原料的专业化生产，并进一步发展为陶瓷粉料和坯片的专业化生产。制造元件所需的各种辅助性材料的生产，如粘合剂、导电浆料、色封料等，也分别形成专业化生产厂。这样的专业化分工易形成规模经济。

2. 广泛深入的技术协作：专业化生产必须与技术协作相结合才能发展，才能使原料、元器件、整机的生产适调。为了保证这种协作的正常进行，必须有相应的技术标准、规范和测量检验机构。各专业厂也必须有质量控制和检测手段。

3. 科学文明的生产方式：电子陶瓷的研究工作已经在高纯原料、超细粉体、高密度、结构化、超精密加工等方面为生产开辟了道路。因此，生产上必然要实行严格的工艺制度，使用精密耐久的生产设备和建立清洁的生产环境。目前，国外已有不少工厂建立了无尘车间，这是提高产品质量，生产高技术产品的保证。

4. 新工艺、新设备的研究，不断用于生产。我国已引进了一批较先进的工艺和设备，如喷雾干燥、流延成型、连续等静压、微机控制高温炉、片状化规格化元器件工艺等。这些新工艺必须进一步消化改进，才能翻版推广，从而缩短与世界先进水平的差距，使我国的电子陶瓷产品产量、质量、品种获得日新月异的提高。

第二节 电子陶瓷新材料和新应用

上述工业生产的九大类陶瓷材料和制品中，每一类都不断出现新材料和新应用，例如，能代替氧化铍陶瓷的绝缘性好、导热系数大的 SiC 复合陶瓷基片，品种繁多的电容器瓷和半导体陶瓷敏感器件等。此外还有：

1. 超导陶瓷。超导材料过去几十年都是金属材料，它们在超低温(几k至十几k)下才

呈现超导特性，只是近年才有突破。 Y_2O_3 - BaO - Cu_2O_x 系统陶瓷把呈现超导特性的温度提高到几十k，甚至可能到室温。这预示可能引起一次重大的科技革命。

2. 陶瓷薄膜。陶瓷薄膜的制备方法来源于硅技术，也常采用真空蒸发、溅射、扩散、离子注入等方法。由于陶瓷薄膜多为多晶或多组分化合物，因此，还常采用气相反应法，溶胶-凝胶法等生成大面积薄膜。陶瓷薄膜一般厚度在 $0.1\sim 10\mu m$ 范围。陶瓷薄膜主要结合集成电路工艺制造新型传感器，如采用 ZnO 薄膜制造压力传感器和声表面波延迟线， $PbTiO_3$ 薄膜制造超声传感器和红外传感器， SiC 、 CoO - MnO 等热敏陶瓷材料制造温度传感器， Fe_2O_3 制造气体传感器， Al_2O_3 制造湿度传感器等。陶瓷薄膜还可作光敏材料，也可用于光学器件。陶瓷薄膜有很好的导电性，如 SnO_2 膜可做透明电极，用于光电器件和显示器件。还将研究出超导陶瓷薄膜，这是超导材料最广泛应用的前景。

3. 多功能材料。一种陶瓷材料具有两种以上的功能特性，因而可制成多种功能的传感器件：如 $MgCr_2O_4$ - TiO_2 系统可做湿-气敏元件。 $BaTiO_3$ - $SrTiO_3$ 固溶体可做温湿敏元件和温、湿、气敏元件等。这种多功能传感器具有体积小、响应迅速、灵敏度高等特点。

4. 复合材料。用于结构（材料的强度和韧性）方面的复合材料研究较早，在电子工业中的应用是近年的事，并刚刚开始对复合电子陶瓷进行系统的研究。现列举以下几种情况：

加和性。用铁电晶体 $BaTiO_3$ 和反铁电晶体 $NaNbO_3$ 复合，可以大大降低 $BaTiO_3$ 电介质的介电常数对电场强度的依赖，减小材料的电压非线性系数。

结合性。将经过极化处理的铁电陶瓷纤维与环氧树脂复合，形成复合换能器。它比一般压电陶瓷换能器具有更大的振幅。

互作用性（Product Property），或相乘性。如由两相固体复合的材料，A相有大的热膨胀系数，B相有高的电导率，复合后制成高灵敏度的热敏元件。又如，磁致应变材料和压电材料复合制成磁电传感器；压电陶瓷和热膨胀材料复合成热释电材料等等。

上述效应，代表了当前复合电子陶瓷的一个重要方向。

第二章 电子陶瓷基本性质

电子陶瓷基本性质是指它的力学、热学、电学、磁学、声学及光学等性质。早期的电子陶瓷主要用作绝缘材料，以研究电介质理论为主。近年来，电子陶瓷已广泛用作功能转换材料，其研究范围扩大到半导体、导体及其他各方面。作为陶瓷工作者既应该了解这些性质与组成、结构的关系，以期使用适当的工艺手段改进性质；也应该熟悉应用上的要求，以期合理使用材料，充分发挥其特性。这正是学习本章的目的。

第一节 电学性质

物质的基本电学性质是传导电流和被电场感应。金属导电、陶瓷绝缘是物质传导电流的两种现象，并可用下式描述：

$$J = \gamma E \quad (2-1)$$

式中 J 为电流密度；
 E 为电场强度；
 γ 为电导率；

物质被电场感应的性质，通常可用下式描述：

$$D = \epsilon E \quad (2-2)$$

式中 D 为电位移；
 ϵ 为介电常数。

电导率和介电常数是描写物质电学性质的两个基本参数。

1. 电导率

设试样厚度为 h ，试样上的电极面积为 s ，试样平板形。由式 (2-1) 得

$$\gamma = G \frac{h}{s} \quad (2-3)$$

式中 G 为试样电导。

电导率可被理解为面积为 1cm^2 ，厚为 1cm 的试样所具有的电导。它是表征材料导电能力大小的特征参数。电导率又称比电导或导电系数，其单位常用 $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 表示。

表2-1列出各种材料在室温下的电导率。可见，在瓷体中或多或少存在能传递电荷的质点，这些质点称载流子。陶瓷中的载流子可以是离子、电子或两者共同存在。离子作为载流子的电导称离子电导；电子作为载流子的电导称为电子电导。一般，电介质瓷主要是离子电导；半导体瓷和导电陶瓷主要呈现电子电导。

离子电导和电子电导有本质的区别。离子的运动伴随着明显的质量变化，离子在电极附近有电子得失，因而产生新的物质，这就是电化学反应。新物质产生的量与通过的电量成正

表2-1 某些陶瓷材料室温下的电导率

分 类	材 料	电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	用 途
导电陶瓷	ReO_3	10^{-6}	电热器, 电极, 热电偶, 微波吸收材料
	CrO_3	10^{-5}	
	TiC	10^{-4}	
	$\text{SnO}_2, \text{CuO}, \text{Sb}_2\text{O}_3$	10^{-3}	
半导体陶瓷	Fe_3O_4	10^{-2}	敏感元件, 电阻器, 电容器
	B_4C_3	10^{-1}	
	$\text{NiO}, \text{Li}_2\text{O}$	10^0	
	SiC	10^1	
	LaCrO_3	10^2	
	SnO_2	10^4	
	NiO	10^5	
电介质陶瓷	钡长石瓷	10^{12}	直流、低频和高频绝缘子, 微 波器件, 光学器件, 集成电路 器件, 电容器, 换能器, 滤波 器等压电器件。
	滑石瓷	10^{13}	
	镁橄榄石瓷	10^{14}	
	尖晶石瓷	10^{13}	
	金红石瓷	10^{11}	
	钛酸钡瓷	10^{10}	
	刚玉瓷	10^{14}	

比, 即遵从法拉弟定律。显然, 电子电导没有这一效应。

电子电导的特征是具有霍尔效应。如图(2-1)所示, 当电流 I 通过试样时, 如果在垂直于电流的方向加上一磁场 H , 则在垂直于 $I-H$ 平面的方向产生一电场 E_H , 称霍尔电场, 该现象称霍尔效应。霍尔效应的产生是由于电子在磁场作用下, 产生横向位移的结果。由于离子质量比电子大得多, 因此磁场的作用力相对较小, 离子在磁场作用下, 不呈现横向位移, 因而, 离子电导不呈现霍尔效应。

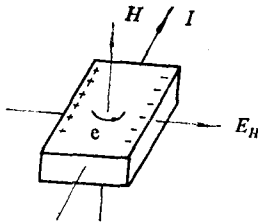


图2-1 霍尔效应

根据能带理论, 导体、半导体和绝缘体中的电子能态是不同的。导体中的导电电子是自由电子, 它具有空带的能态。绝缘体中的电子具有满带的能态, 一般是非导电的束缚电子, 因此, 绝缘体中较少呈现电子电导。半导体有类似绝缘体的能带结构, 但半导体的禁带宽度小, 且其禁带中有一定数量的局部能级, 局部能级上的电子是弱束缚电子, 它容易获得能量跃迁到空带形成导电电子。能带理论还指出, 满带中电子的空位子——空穴, 可以看成带正电的质点, 象空带中的自由电子一样, 参加电导。利用霍尔效应可以判断导体和半导体中参加导电的是电子还是空穴。图(2-1)中所示为电子电导, 如果霍尔电场 E_H 的方向与图示方向相反则为空穴电导。属于电子电导的材料有: $\text{ZnO}, \text{TiO}_2, \text{WO}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgAl}_2\text{O}_4, \text{Nb}_2\text{O}_5, \text{Ta}_2\text{O}_5, \text{MnO}_2, \text{SnO}_2, \text{Fe}_3\text{O}_4, \text{BaO}, \text{CdO}$ 等。属于空穴电导的材料有: $\text{Cu}_2\text{O}, \text{Ag}_2\text{O}, \text{Hg}_2\text{O}, \text{CoO}, \text{SnO}, \text{MnO}, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Pr}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3$ 等。既有电子电导又有空穴电导的有: $\text{SiC}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Mn}_2\text{O}_4, \text{Co}_3\text{O}_4, \text{IrO}_2, \text{UO}_2$ 等。

绝缘体主要呈现离子电导。陶瓷中的离子电导, 一部分由晶相提供, 一部分由玻璃相提

表2-2 某些化合物的禁带宽度

化合物名称	Mn ₂ O ₄	SiC	Cu ₂ O	NiO	Fe ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃	BaTiO ₃	TiO ₂ (金红石)	ZnO	α-Al ₂ O ₃ (刚玉)	MgO	BaO	SrO	CaO	Li ₂ O
禁带宽度 e.v.	1.25	1.5	1.55	1.7~1.9	~2.2	2.5	2.5~3.2	3.05	3.2	7.3~7.8	大于7.8	8.4	9.2	10.8	12.8

供,通常晶相的电导率比玻璃相小,在玻璃相含量较高的陶瓷中,例如含碱电阻瓷,电导主要取决于玻璃相,普通玻璃中的一些电导规律也适用于这种陶瓷,它的电导率比较大。相反,玻璃相含量极少的陶瓷,如刚玉瓷,其电导主要取决于晶相,具有晶体的电导规律,它的电导率比较小。

玻璃的离子电导规律可用玻璃网状结构理论来描述,晶体中的离子电导可以用晶格振动理论来描述。晶体由于晶格结点(简称结点)上物质微粒的不同可分为离子晶体、原子晶体和分子晶体。离子晶体中占有结点的是正负离子,它们离开结点就能产生电流。原子晶体和分子晶体中占据结点的是电中性的原子和分子,它们不能直接充当载流子,只有存在外来杂质离子时才能引起电导。

离子离开结点称解离。没有离子的空结点叫空位。解离后的离子可以进入晶格间隙,形成填隙离子,填隙离子也可以再回到空位上称复合。填隙离子和空位都是晶格缺陷。由热运动形成的填隙离子和空位称热缺陷。热缺陷是晶体普遍存在的一种缺陷。

杂质也是一种晶体缺陷。离子半径小的杂质存在于晶格间隙中成为填隙离子。杂质离子也可以取代基质离子占据结点,和基质离子一样做热运动,并进一步形成填隙离子和空位。在陶瓷的晶相中杂质也是普遍存在的。

正负填隙离子和它们的空位,以及电子和空穴都是带电质点,可在电场作用下做有规则的迁移,形成电流。设单位体积的试样中载流子的数目为 n ,每个载流子所带电荷为 q ,在电场 E 作用下,沿电场迁移的平均速度为 \bar{v} ,则电流密度可表示为

$$J = nq\bar{v} \quad (2-4)$$

并考虑式(2-1)得到

$$\gamma = nq\chi \quad (2-5)$$

$$\chi = \frac{\bar{v}}{E} \quad (2-6)$$

式中 χ 为迁移率。它表示在单位电场强度作用下,载流子沿电场方向的平均迁移速度。迁移率的单位为 $(\text{cm}^2/\text{s}\cdot\text{V})$ 。迁移率的大小与化学组成、晶体结构、温度等有关。离子的迁移率在 $10^{-6}\sim 10^{-10}/(\text{s}\cdot\text{V})$ 范围,电子的迁移率在 $1\sim 100\text{cm}^2/(\text{s}\cdot\text{V})$ 范围。

式(2-5)用三个微观量表达了宏观的材料特征参数,并可根据波尔兹曼能量分配定律写出电导率的指数表达式

$$\gamma = A \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \quad (2-7)$$

$$B = \frac{u_0}{k} \quad (2-8)$$

式中 A 、 B 为与化学组成、晶体结构有关的常数;

u_0 为活化能,当载流子为离子时,它与离子的解离和迁移有关,当载流子为电子时,

它与禁带宽度有关；

K 为波尔兹曼常数， $K = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} = 0.86 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ ；

T 为绝对温度。

该式表示一种载流子引起的电导率与温度的关系。当有多种载流子共同存在时，可用多项式表示：

$$\gamma = \sum A_i \exp\left(-\frac{B_i}{T}\right) \quad (2-9)$$

该式表明电子陶瓷的导电机理可能相当复杂，不同温度范围载流子的性质可能不同。例如，刚玉 (Al_2O_3) 低温时为杂质离子电导，高温 (超过 1100°C) 时呈现电子电导。

应该指出，此处的电导率应确切地称做体积电导率，因为表面电导率与材料的表面性质环境条件等因素有关，只有体积电导率才能真实的表征材料的特性。通常，导体、半导体表面电导率大于体积电导率，绝缘体则相反。

2. 介电常数

介电常数是衡量电介质储存电荷能力的参数，通常又叫介电系数或电容率，也是材料的特征参数。

设真空时介电常数等于1，由式 (2-2) 得

$$\epsilon = \frac{Q}{Q_0} \quad (2-10)$$

式中 Q_0 为真空系统电极上的电荷， Q 为有电介质时电极上的电荷。该式表示，同样电场和电极系统有介质存在比真空情况下电极上电荷增加的倍数等于介质的介电常数。

由式 (2-10) 得到

$$\epsilon = \frac{Ch}{\epsilon_0 S}$$

式中 C 为试样的电容量；

h 为试样厚度或电极距离；

S 为电极面积；

ϵ_0 为SI单位制中真空的介电常数，亦称电常数，

$$\epsilon_0 = \frac{1}{4\pi \times 9 \times 10^{11}} \text{ F/cm}.$$

各种电子陶瓷室温时的介电常数如下。

装置瓷、电阻瓷及电真空瓷：2~12

I型电容器瓷：6~1500

II型电容器瓷：200~30000

III型电容器瓷：7000~二十几万

压电瓷：50~20000

从以上数据可以看出，电子陶瓷的介电常数的数值范围很大，因材料而异，有不同的使用范围。各种材料介电常数的差异是由于其内部存在不同的极化形式。

理论分析和实验研究证实，陶瓷中参加极化的质点只有电子和离子。这两种质点以多种形式参加极化过程。

(1) 位移式极化

它包括电子位移极化和离子位移极化。

(i) 电子位移极化

组成陶瓷介质的基本质点是离子（或原子），它们由原子核和电子组成。在没有外界电场作用时，离子（或原子）的正负电荷中心是重合的。在电场作用下，离子（或原子）中的电子向反电场方向移动一个小距离，带正电的原子核将沿电场方向移动一更小的距离，造成正负电荷中心分离，当外加电场取消后又恢复原状。这种电荷中心分离的现象称极化。离子（或原子）的这种极化称电子位移极化，是在离子（或原子）内部发生的可逆变化，不以热的形式损耗能量，所以不导致介质损耗。它的主要贡献是引起陶瓷材料介电常数的增加。电子位移极化建立的时间仅为 $10^{-14} \sim 10^{-15}$ s，只要电场频率小于 10^{15} Hz（相当于可见光频），都存在这种形式的极化。电子位移极化存在于一切陶瓷材料之中。这种极化使材料的介电常数约为1到几十。

(ii) 离子位移极化

在电场作用下，介质中正负离子在其平衡位置附近也发生可逆性位移，形成离子位移极化。离子位移极化与离子半径、晶体结构有关。有些特殊的晶体结构，如四方晶系的某些结构（金红石型、钙钛矿型等），可以在仅有电子位移和离子位移极化的情况下提供较大的介电常数，如几十~几百。

离子位移极化所需的时间与离子晶格振动周期的数量级相同，约为 $10^{-12} \sim 10^{-13}$ s，当外加电场的频率低于 10^{13} Hz（相当于红外线频率）时，离子位移极化就存在。当频率高于 10^{13} Hz时，离子位移极化来不及完成，只有电子位移极化，此时，介电常数减小。

(2) 松弛式极化

这是和离子（原子）、分子热运动有关的极化形式，在陶瓷中主要有离子松弛极化和电子松弛极化。

(i) 离子松弛极化

陶瓷晶相中的晶格缺陷，能形成一些联系弱的离子，玻璃相中也存在一些弱联系离子（如一价金属离子）。这些弱联系离子，受热运动起伏的影响，从一个平衡位置迁移到另一个平衡位置。在正常状态下，离子向各个方向迁移的几率相等，整个介质不呈现电极性。在电场作用下，离子向一个方向迁移的几率增大，使介质呈现极化。这种极化不同于离子位移极化，是离子因热运动，从一个平衡位置迁移到另一平衡位置而产生的。作用于离子上与电场作用力相对抗的力，不是离子间的静电力，而是不规则的热运动阻力。极化建立的过程是一种热松弛过程。由于离子松弛极化与温度有明显关系，因而介电常数与温度也有明显关系。离子松弛极化对介电常数的贡献大，介电常数可提高到几百至几千。离子松弛极化建立的时间约 $10^{-2} \sim 10^{-9}$ s。在高频电场下，离子松弛极化往往不易建立起来，因此，介电常数随频率升高而减小。同时，由于极化过程滞后，电场的变化导致介质损耗增加。

(ii) 电子松弛极化

晶格热振动、晶格缺陷、杂质的引入、化学组成的局部改变等因素都能使电子能态发生

改变，出现位于禁带中的局部能级，形成弱束缚的电子或空穴。例如，“F-心”就是一个负离子空位俘获了一个电子的一种常见情况。“F-心”的弱束缚电子为周围结点上的阳离子所共有，在晶格热振动过程中，吸收一定能量而处于激发态，连续地由一个阳离子结点转移到另一个阳离子结点。在外加电场的作用下，弱束缚电子的运动具有方向性，而呈现极化，这种极化称为电子松弛极化。电子松弛极化可使介电常数上升到几千至几万，同时产生较大的介质损耗。电子松弛极化产生在钛质瓷、钛酸盐瓷及以铌、铋氧化物为基础的陶瓷中，电子松弛极化建立的时间约需 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 。其介电常数随频率的升高而减小，随温度的变化有极大值。

(3) 界面极化

界面极化是和陶瓷体内电荷分布状况有关的极化。陶瓷体内的电荷又称空间电荷或容积电荷。它的形成原因是陶瓷体内存在不均匀性和界面。

晶界、相界是陶瓷中普遍存在的。由于界面两边各相的电性质（电导率、介电常数等）不同，在界面处会积聚起电荷。

不均匀的化学组成、夹层、气泡是宏观不均匀性，在界面上也有电荷积聚。

某些陶瓷材料在直流电压作用下发生电化学反应，在一个电极或两个电极附近形成新的物质。称形成层作用。陶瓷变成两层或三层电性质不同的介质。这些层间界面上也会积聚电荷。

上述各种界面上积聚电荷的结果，使电极附近电荷增加，呈现了宏观极化。这种极化可以形成很高的与外加电场方向相反的电动势——反电势，因此这种宏观极化也称为高压式极化。由夹层、气泡等形成的极化则称夹层式极化。高压式和夹层式极化可以统称为界面极化。由于空间电荷积聚的过程是一个慢过程，所以这种极化建立的时间较长，大约从几秒至几十小时。界面极化只对直流和低频下的介电性质有影响。

(4) 谐振式极化。

陶瓷中的电子、离子都处于周期性的振动，其固有振动频率为 $10^{12} \sim 10^{16}$ Hz，即红外线、可见光和紫外线的频段。当外加电场的频率接近此固有振动频率时，将发生谐振。电子或离子吸收电场能，使振幅加大呈现极化现象。电子或离子振幅增大后将与其周围质点互作用，振动能转变成热量，或发生辐射，形成能量损耗。显然这种极化仅发生在光频段。

(5) 自发极化

此种极化将在铁电陶瓷中介绍。

表2-3 名种极化形式的比较

极化形式	具有此种极化的电介质	发生极化的频率范围	和温度的关系	能量损耗
1. 电子位移极化	一切陶瓷介质中	从直流到光频	无 关	没 有
2. 离子位移极化	离子组成的陶瓷介质中	从直流到红外线	温度升高 极化增强	很微弱
3. 离子松弛极化	离子组成的玻璃、结构不紧密的晶体及陶瓷中	从直流到超高频	随温度变化有极大值	有
4. 电子松弛极化	钛质瓷及高价金属氧化物基础的陶瓷中	同 上	同 上	有