

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2023.04.009

引文格式:

李哲, 周泊岸, 段于森, 等. 粉色氮化硅陶瓷的制备和性能研究[J]. 陶瓷学报, 2023, 44(4): 695–702.

LI Zhe, ZHOU Boan, DUAN Yusen, et al. Preparation and properties of pink silicon nitride ceramics [J]. Journal of Ceramics, 2023, 44(4): 695–702.

粉色氮化硅陶瓷的制备和性能研究

李 哲^{1,2}, 周泊岸³, 段于森¹, 张景贤¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050;

2. 中国科学院大学 北京 100049; 3. 上海理工大学 材料与化学学院, 上海 200093)

摘 要: 低成本、高性能的彩色 Si_3N_4 陶瓷是应用于手机背板和智能穿戴设备的重要候选材料。对制备 Si_3N_4 陶瓷的流延成型工艺进行了研究和优化, 系统研究了分散剂含量、黏结剂含量、塑性剂与黏结剂比值和固含量等因素对流延膜性能的影响, 并提出了流延浆料的最佳配方。干燥后的流延膜显微结构均匀致密, 经过反应烧结重烧结后得到相对密度为 96.08%、抗弯强度和断裂韧性分别为 (867 ± 18) MPa 和 (8.03 ± 0.50) $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 的粉色 Si_3N_4 陶瓷。在可见光下, 样品晶界相中 Er^{3+} 离子的核外电子发生了 $f-f$ 跃迁是样品显色的原因。结果表明, 流延成型和反应烧结重烧结技术可用于制备低成本、高性能的彩色 Si_3N_4 陶瓷。

关键词: 氮化硅; 流延成型; 反应烧结重烧结; 颜色

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2023)04-0695-08

Preparation and Properties of Pink Silicon Nitride Ceramics

LI Zhe^{1,2}, ZHOU Boan³, DUAN Yusen¹, ZHANG Jingxian¹

(1. The State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Low-cost high-performance colored silicon nitride ceramics are important candidate for mobile phone backplanes and smart wearable devices. Tape casting process to fabricate Si_3N_4 ceramics was examined and optimized. Effects of dispersant content, binder, plasticizer/binder ratio and solid loading on properties of the green sheets were studied. An optimum formulation of casting slurry was proposed, leading to dried green tapes with homogeneous and relatively dense microstructure. Pink Si_3N_4 ceramics with relative density of 96.08%, flexural strength of (867 ± 18) MPa and fracture toughness of (8.03 ± 0.50) $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ were obtained by using sintered reaction-bonded silicon nitride. In visible light, the $f-f$ transition of the extranuclear electrons of Er^{3+} ions in the grain boundary phase is responsible for the color development of the sample. Therefore, it is concluded that low-cost high-performance colored Si_3N_4 ceramics can be prepared by using tape casting and reaction-bonded silicon nitride technique.

Key words: silicon nitride; tape casting; SRBSN; color

收稿日期: 2023-02-24。

修订日期: 2023-03-24。

基金项目: 国家自然科学基金(52102082); 上海市青年科技英才扬帆计划(21YF1454500)。

通信联系人: 张景贤(1969-), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2023-02-24.

Revised date: 2023-03-24.

Correspondent author: ZHANG Jingxian (1969-), Male, Ph.D., Professor.

E-mail: jxzhang@mail.sic.ac.cn

0 引言

氮化硅(Si_3N_4)陶瓷因其高强度和韧性、优异的耐磨损和耐腐蚀性能,被广泛应用于结构陶瓷领域^[1-4]。此外, Si_3N_4 陶瓷还因其高导热、高机械性能、低密度、如玉石般的触感、生物相容性好和低介电损耗等特性,可以作为智能电子器件的陶瓷背板,尤其是用作智能手机的背板^[5-6]。纯 Si_3N_4 由于高禁带宽度(3.5 eV ~ 5.5 eV)而呈现透明,但 Si_3N_4 陶瓷制备过程中由于添加剂、杂质和烧结条件等影响而呈灰色^[7]。然而,单一的灰色并不能满足消费者对电子产品外观色彩多样性的需求。

为了解决这个问题,可以选择添加着色剂来改善 Si_3N_4 陶瓷颜色单一的问题。但陶瓷釉料、过渡金属氧化物等大部分颜料在高温下会分解或挥发,不适用于制备预定颜色的 Si_3N_4 陶瓷。稀土氧化物形成的硅酸盐晶间相熔点高,在高温下能形成液相促进 Si_3N_4 烧结。此外,耐高温的稀土氧化物不仅能促进致密化,而且由于稀土金属离子的f-f电子跃迁,能使 Si_3N_4 呈现不同的颜色。Liu等^[8]发现,以稀土氧化物 Eu_2O_3 、 Nd_2O_3 和 Dy_2O_3 为着色剂时, Si_3N_4 陶瓷分别呈黄色、蓝绿色和黄绿色。Herrmann等^[9]也表明,在 Si_3N_4 中加入不同的稀土氧化物离子可以对 Si_3N_4 进行着色,如 Yb^{3+} 可以使 Si_3N_4 陶瓷呈现棕色或绿色。在稀土氧化物中, Er_2O_3 具有优异的光学性能,可作为添加剂用于粉红色陶瓷和玻璃的制备^[10-11]。此外,色泽鲜艳的粉色 Si_3N_4 陶瓷手机背板极受消费者青睐,因此, Er_2O_3 将作为未来粉红色 Si_3N_4 陶瓷手机背板重要的着色剂之一。

传统的 Si_3N_4 陶瓷主要是通过干压法制备的,但是不适合用于制作薄片以及复杂形状的陶瓷材料。流延成型可以通过层压工艺制备陶瓷片材甚至块状材料。目前,市面上的手机陶瓷背板大多由流延成型工艺制作而成,具有工艺稳定、生产效率高和产品质量好等优点。此外,限制 Si_3N_4 应用的原因之一是高昂的原料成本,而以硅粉为原料采用反应烧结重烧结(SRBSN)法制备 Si_3N_4 陶瓷能够明显降低工艺成本^[12]。综合来看,流延成型结合反应烧结重烧结是未来生产彩色氮化硅陶瓷背板的主要方式之一,十分具有研究价值。

在本研究中,采用非水基流延成型结合反应烧结重烧结法制备了块状粉色 Si_3N_4 陶瓷。详细研究了Si浆料和流延膜的性能,并研究了粉色

Si_3N_4 陶瓷的微观结构、力学性能和颜色参数。

1 实验

1.1 实验原料

实验采用商用的高纯度硅粉(上海皓锡纳米材料有限公司,99.999%, $\text{BET } 6.18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,0.88 wt.% O, $D_{50}=1 \mu\text{m}$)。MgO(秦皇岛一诺高新材料有限公司,纯度>99%) and Er_2O_3 (中国上海国药化学试剂有限公司,纯度99%)作为烧结助剂, Si_3N_4 、MgO、 Er_2O_3 质量比为90:2:8。选择无水乙醇为溶剂,分散剂采用实验室自制的421分散剂(超分散剂)、商用的PVB(聚乙烯醇丁醛)和BBP(邻苯二甲酸丁苄酯)分别用作黏结剂和增塑剂。

1.2 样品制备

将溶剂(无水乙醇)和分散剂(421分散剂)按一定比例混合在球磨瓶中,置于60℃烘箱中,使分散剂溶解于溶剂中。溶解后,向球磨瓶中加入60 wt.%的Si粉,球磨转速为420 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,以 Si_3N_4 球为球磨介质球磨24 h,得到分散性良好的Si粉悬浮液。向悬浮液中加入40 wt.%的Si粉、MgO和 Er_2O_3 粉末,再次球磨24 h。向球磨后的混合悬浮液中加入黏结剂(PVB)和塑性剂(BBP),再次球磨48 h后得到混合均匀、黏度和稳定性满足要求的Si粉流延浆料。

将球磨后的浆料经100目筛过滤后,置于旋转蒸发瓶中进行脱泡。脱泡后的浆料使用精密流延机(Divison of the International, Ringoes, NJ)进行流延成膜,流延速度为120 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$,间隙高度为0.4 mm。流延膜干燥后从附着的聚酯膜上剥离,切割成50 mm×50 mm的方形薄片并层压(30层),压力为20 MPa。经过脱黏除去有机物添加剂并在1400℃氮化2 h,随后将温度升高至1800℃进行气压烧结2 h,氮气压力为1 MPa。

1.3 表征方法

采用阿基米德排水法测试样品的体积密度,并计算相对密度。使用D8型X射线衍射仪(XRD)分析样品的物相组成。用扫描电子显微镜(SEM, S-4800, Hitachi, Tokyo, Japan)和EDS进行成分分析。用分光光度计(Ci64, X-rite PANTONE, USA)定量检测样品的颜色参数。采用德国STA449C型质谱仪进行热分析。使用5566材料万能试验机(美国Instron-5566型)对流延膜和 Si_3N_4 陶瓷进行力学性能测试。采用三点弯曲法测试样品的抗弯强度,样品尺寸为3 mm×4 mm×36 mm;采用单边切口梁

法(SENB)测定断裂韧性, 样品尺寸为 $3\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 36\text{ mm}$, 开槽深度约 2 mm , 跨度为 24 mm , 压头速度为 $0.05\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。使用紫外可见分光光度计(Lambda 750, PerkinElmer)测量样品的吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 浆料和流延膜的表征

流延膜的质量在很大程度上取决于浆料的性质。因此, 在本实验中充分考虑了分散剂含量、黏结剂含量、R 值($R=\text{塑性剂}/\text{黏结剂}$)和固含量对流延浆料和流延膜性能的影响。

分散剂在浆料中的作用主要是润湿粉体颗粒表面, 降低颗粒表面势能, 使颗粒之间势垒提高, 从而减少粉体颗粒团聚, 达到稳定浆料的目的。本实验采用了实验室自制的 421 分散剂, 属于超分散剂, 其分子结构分为两部分。其中, 一部分为锚固基团, 可以通过离子键、共价键及范德华力等相互作用紧紧地吸附在固体颗粒表面, 防止超分散剂脱附; 另一部分为聚合物溶剂化链, 与分散介质具有较好的相容性的同时还可起到有效的空间稳定作用。首先, 研究了不同分散剂含量对浆料性能的影响。图 1(a)为不含黏结剂和增塑剂的 38 vol.% Si 浆料在不同分散剂含量下的流变性能。其中, 分散剂含量为 $0.5\text{ wt.}\% \sim 2.5\text{ wt.}\%$, 固含量保持在 $38\text{ vol.}\%$ 。除了分散剂含量为 $0.5\text{ wt.}\%$ 的实验组表现出剪切增稠现象外, 其他实验组都表现出剪切变稀的特性。这是由于分散剂含量过低, 分散剂不能完全覆盖颗粒表面, 当剪切速率升高, 未被分散剂包覆好的粒子之间碰撞加剧,

易于形成粒子簇使浆料的黏度增大^[13-14]。图 1(b)为在 5 s^{-1} 剪切速率(剪切速率=薄膜带速/刮板高度)下浆料黏度和剪切应力随分散剂含量变化的曲线图。当分散剂含量为 $1\text{ wt.}\%$ 时, 浆料的流动性最佳, 继续增大分散剂含量, 黏度和剪切应力反而上升。这是由于分散剂含量过高, 多余的分散剂桥接聚集, 引起粉体团聚, 使黏度和剪切应力增加。因此, 最佳的分散剂含量为 $1\text{ wt.}\%$ 。

为了研究黏结剂(PVB)含量对浆料和流延膜性能的影响, 实验中制备了不同黏结剂含量($6.49\text{ wt.}\%$ 、 $7.12\text{ wt.}\%$ 、 $7.75\text{ wt.}\%$ 、 $8.37\text{ wt.}\%$ 和 $8.99\text{ wt.}\%$)的浆料。

图 2 为不同黏结剂含量下流延膜的密度和拉伸强度(a)、失效应变和厚度收缩(b)曲线。从图 2(a)中可以看出, 随着黏结剂含量的增加, 拉伸强度逐渐提高, 但流延膜的密度不断降低。由于流延膜中黏结剂形成了交联的网络结构^[15], 将陶瓷粉末粘在一起, 有助于提高流延膜的强度。但是, 加入较多的黏结剂也会导致陶瓷颗粒之间的距离拉长, 使流延膜的密度下降。当黏结剂含量高于 $7.75\text{ wt.}\%$ 时, 流延膜的密度急剧下降。这表明流延膜要保持较高的密度, 黏结剂含量应小于 $7.75\text{ wt.}\%$ 。图 2(b)显示, 随着黏结剂含量增大, 失效应变和厚度收缩都表现出上升的趋势。这是由于 PVB 分子链具有一定的变形能力, 给流延膜提供了一定的塑性。当黏结剂含量超过 $7.75\text{ wt.}\%$ 时, 厚度收缩率迅速上升, 这与密度显著下降有关。结合以上分析, 当黏结剂含量为 $7.75\text{ wt.}\%$ 时, 流延膜的密度较高的同时还有一定的强度, 为最佳的黏结剂添加量。

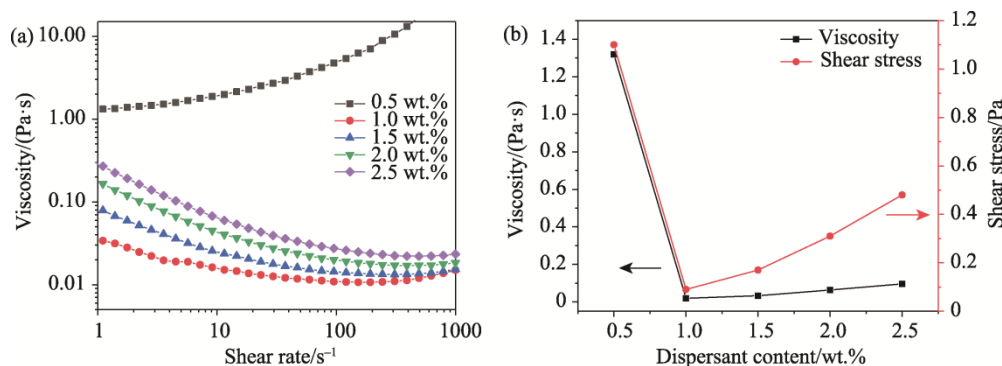


图 1 (a) 不同分散剂含量下 38 vol.% Si 浆料的流变性能; (b) 剪切速率为 5 s^{-1} 时, 浆料的剪切应力和黏度随分散剂含量的变化

Fig. 1 (a) Rheological properties of 38 vol.% Si slurries with different contents of dispersant. (b) Shear stress and viscosity of the slurries as a function of dispersant content at shear rate of 5 s^{-1}

图 3 显示了不同 R 值(R 为增塑剂与黏合剂质量比)下流延膜的密度和拉伸强度(a)曲线、失效应变和厚度收缩(b)曲线,其中, R 值分别为 0.2、0.3、0.4、0.5 和 0.6。随着 R 值的增加,流延膜的密度和拉伸强度都呈下降趋势,而失效应变和厚度收缩均呈增加趋势。塑性剂可显著降低黏结剂的玻璃化转变温度,从而使黏结剂分子链在较低温度具有卷曲和伸展的能力,但塑性剂也会使 PVB 分子链的交联程度减弱^[16-17],从而降低流延膜的拉伸强度。此外,塑性剂的加入会增大陶瓷颗粒间距,使流延膜的密度降低。失效应变表征了流延膜的塑性变化趋势。从图 3(b)中可以看出:当 R 值从 0.2 增至 0.4 时,流延膜的塑性迅速增大,之后缓慢上升;当 R 值为 0.2 时流延膜脆性较大,极易发生脆断,不利于进一步地叠层烧结;当 R 值为 0.6 时,流延膜较软,强度和密度低,不利于烧结后陶瓷致密度的提升。综合分析,当 R 值为 0.4 时,流延膜具有良好的力学性能和致密度。

为了获得高密度的流延膜,提高固含量是最

有效的方式。在本实验中,固含量分别设置为 36 vol.%、37 vol.%、38 vol.%、39 vol.%和 40 vol.%。图 4 是不同固含量下流延膜的密度和拉伸强度(a)曲线、失效应变和厚度收缩(b)曲线。从图 4(a)可看出,随着固含量的提高,流延膜的拉伸强度不断增大,密度先增大后减小。固含量的提高使黏结剂分子链间距减小,增加了分子链的交联程度,从而提高了有机分子链之间形成网状结构的强度,使流延膜的拉伸强度升高。与此同时,陶瓷颗粒之间间距也随之减小,但固含量过高则会导致浆料黏度过高,不利于倒料,流延后流延膜组织的均匀性差,密度反而降低。图 4(b)表明,固含量的提高会降低流延片的厚度收缩率和失效应变。这是由于颗粒间距减小使颗粒之间移动困难,从而使失效应变减小。综合考虑,浆料的固含量设置为 39 vol.%。

在此基础上,得到了分散剂、黏结剂、R 值和固含量的优化配方:分散剂含量 1 wt.%,黏结剂含量为 7.75 wt.%, R 值为 0.4,固含量为 39 vol.%。

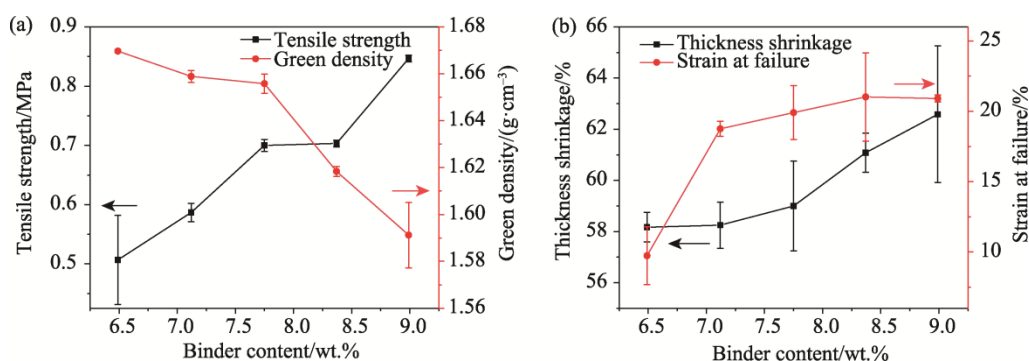


图 2 (a) 不同黏结剂含量下流延膜的密度和拉伸强度; (b) 不同黏结剂含量下流延膜的失效应变和厚度收缩
Fig. 2 Properties of the green tapes versus the content of binder: (a) green density and tensile strength and (b) strain at failure and thickness shrinkage

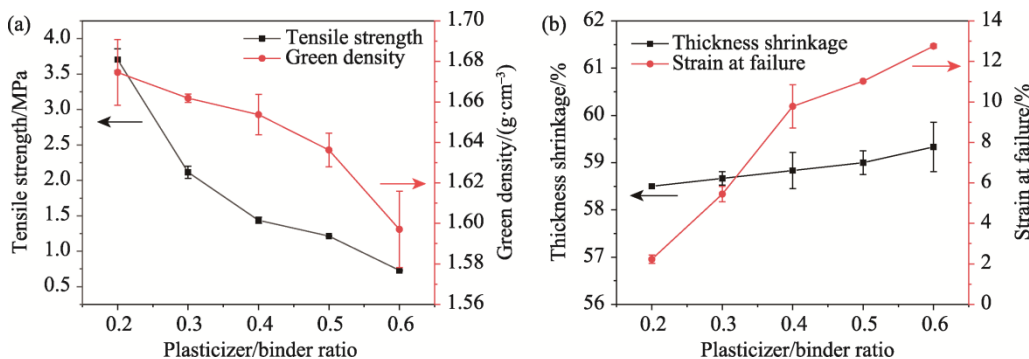


图 3 (a) 不同增塑剂/黏结剂配比下流延膜的密度和拉伸强度; (b) 不同增塑剂/黏结剂配比下流延膜的失效应变和厚度收缩

Fig. 3 Properties of the green tapes versus the content of plasticizer/binder: (a) tensile strength and green density and (b) strain at failure and thickness shrinkage

2.2 微观结构和性能

图 5 为干燥后流延膜的光学照片和上表面的 SEM 照片。从图 5(a)流延膜的光学照片中可以看出,流延膜表面光滑平整,无裂纹、气孔等宏观缺陷,且具有一定的拉伸强度和塑性。其上表面显微形貌的 SEM 照片如图 5(b)所示。微观结构均匀,其相对密度为 64.00%。图 6 为流延膜在 N_2 气氛下的热重—差热分析示意图, DSC 曲线在 115.2°C 有明显放热峰,由生坯中塑性剂分解挥发引起。TG 曲线表明样品在 200°C 到 350°C 区间内质量变化明显,其中,在 301.8°C 附近失重速

率达到最大。DSC 曲线显示在该温度附近存在放热峰,这说明该阶段有机物添加剂发生热分解并脱除造成了质量迅速下降。因此,需要在 302°C 附近设置保温点,延长保温时间,防止失重速率过高、产生较大气孔妨碍陶瓷体致密度的提升。温度升高至 600°C 后,质量基本不发生变化,总质量损失率为 17.64%。图 7(b)为叠层后的流延膜经过脱黏后的光学照片,块体颜色为灰黑色,表面平整,无变形开裂。使用扫描电镜观察其断面,结果显示粉末颗粒紧密堆积,烧结助剂[见图 7(b)中白色颗粒]均匀分散在 Si 粉颗粒周围。

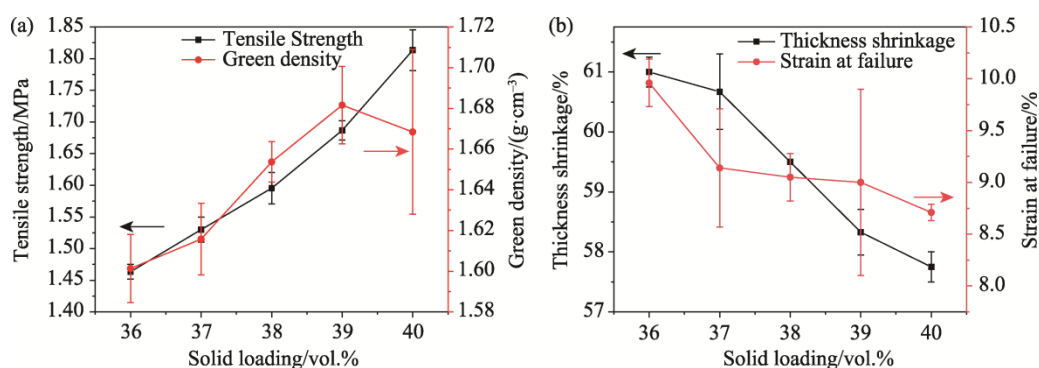


图 4 (a) 不同固含量下流延膜的密度和拉伸强度; (b) 不同固含量下流延膜的失效应变和厚度收缩
Fig. 4 Properties of the green tapes versus the content of solid loading: (a) tensile strength and green density and (b) strain at failure and thickness shrinkage

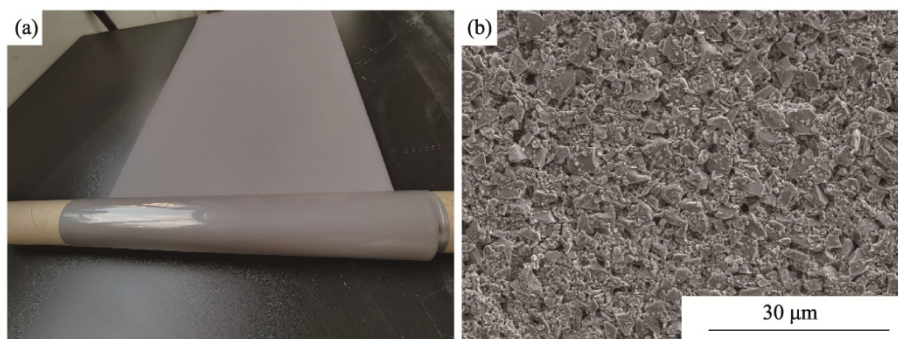


图 5 流延膜的光学照片(a)和 SEM 图像(b)

Fig. 5 Optical photograph (a) and SEM image (b) of the green tape

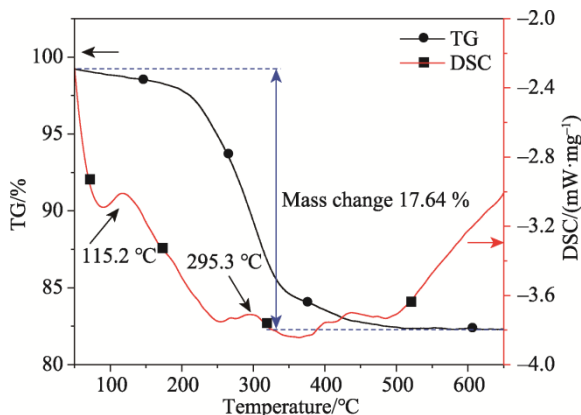


图 6 流延膜热重和差热分析图

Fig. 6 TG and DSC curves of the sheet

图 8 为烧结后 Si_3N_4 陶瓷样品的 XRD 衍射图谱和断面 SEM 照片。样品中主要晶相为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, 第二相为稀土硅氮化合物。其中未检测到 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的衍射峰,说明经过高温烧结后 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 已完全转变为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 。SEM 显示烧结后 Si_3N_4 陶瓷的微观结构主要由棒状 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒和玻璃相组成,其微观组织相对致密,相对密度达到 96.08%。表 1 为图 8(b)中标记点的 EDS 分析结果, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒主要包含 Si 和 N 两种元素,含有少量 Er、Mg 和 O 元素,可能是附着在晶粒上的晶界相成分。烧结助剂所含元素 Er、Mg 和 O

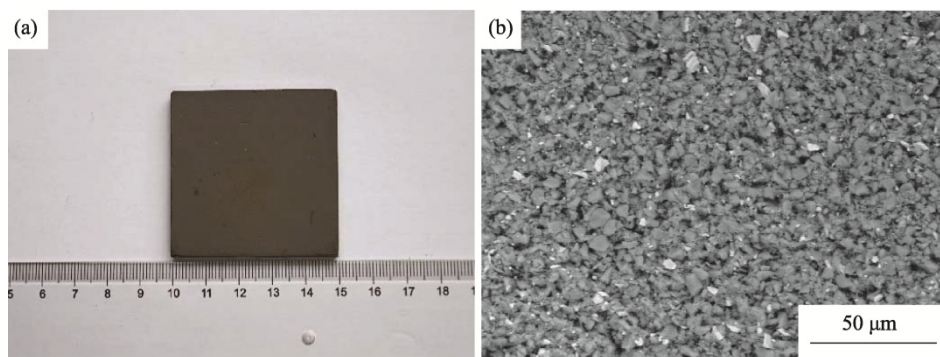


图 7 (a) 流延膜脱黏后的光学照片; (b) 流延膜脱黏后的 SEM 图像
Fig. 7 Optical photograph (a) and SEM image (b) of the tape after burning out the binder

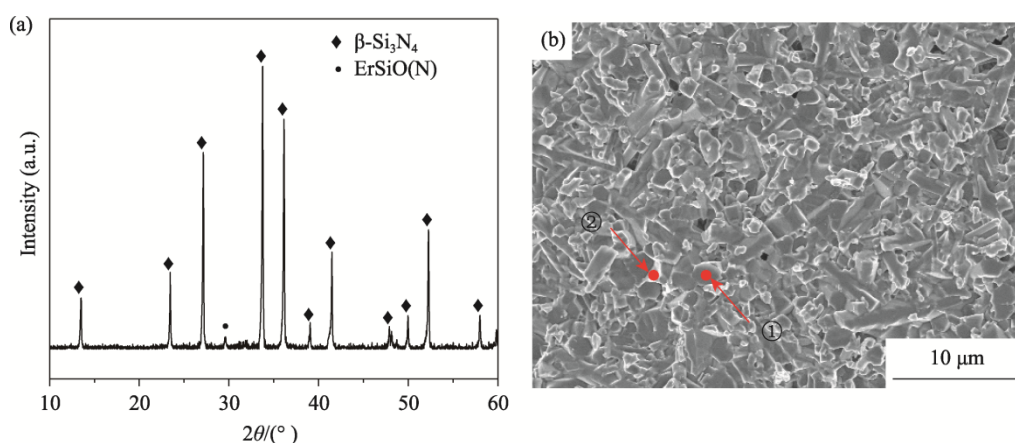


图 8 (a) 烧结后 Si_3N_4 陶瓷 XRD 图谱; (b) 烧结后 Si_3N_4 陶瓷断面显微结构
Fig. 8 XRD pattern (a) and cross-sectional SEM image (b) of the sintered Si_3N_4 ceramics

主要分布在晶界相中,同时晶界相中还含有一定量的 Si 和 N 元素。

表 1 图 8(b)中红色箭头标记处的 EDS 结果
Tab. 1 EDS results at the locations indicated by the red arrow in Fig. 8 (b)

Atom	①/wt. %	②/wt. %
N	17.60	18.40
O	5.16	23.41
Mg	0.92	6.60
Si	74.57	37.27
Er	1.74	14.31

图 9 为经过烧结后样品的光学照片和吸收光谱。使用 CIE1976(L*a*b*)色空间对样品颜色参数进行表征^[18]。其中, L*值代表物体的亮度, a*值代表红色(+)/绿色(-)的程度, b*值代表黄色(+)/蓝色(-)的程度。结果表明样品色度值 $L^*=81.26$, $a^*=5.87$ 、 $b^*=6.99$, 显示红黄色调。

从图 9(a)可以看出, 烧结后的 Si_3N_4 陶瓷在自然光下呈现浅粉色。图 9(b)为彩色氮化硅陶瓷的吸收光谱, 在可见光范围内吸收峰的位置与 Er_2O_3 中 Er^{3+} 离子特征吸收峰位置相同^[19], 分别位于 490 nm、521 nm 和 652 nm, 对应 Er^{3+} 离子 4f 轨道电子从基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁到相应的激发态 $^4\text{F}_{7/2}$ 、 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 。在自然光下, 晶界相中的 Er^{3+} 离子核外电子发生了 f-f 跃迁, 吸收了相应波段的可见光, 反射出与之互补的可见光使 Si_3N_4 陶瓷显色。此外, 使用万能试验机对烧结后 Si_3N_4 陶瓷的力学性能进行测试, 抗弯强度和断裂韧性分别为 $(867 \pm 18) \text{ MPa}$ 和 $(8.03 \pm 0.50) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 说明所制备的 Si_3N_4 陶瓷具有较好的力学性能。这与 Li 等^[5]以 $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 为烧结助剂制备的氮化硅陶瓷的力学性能基本相似, 其室温下的抗弯强度和断裂韧性分别为 875 MPa 和 $8.25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。此外, Kusano 等^[20]通过反应烧结重烧结法所制备的氮化硅陶瓷抗弯强度和断裂韧性分别为 $(801 \pm 72) \text{ MPa}$ 和 $(7.3 \pm 0.3) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

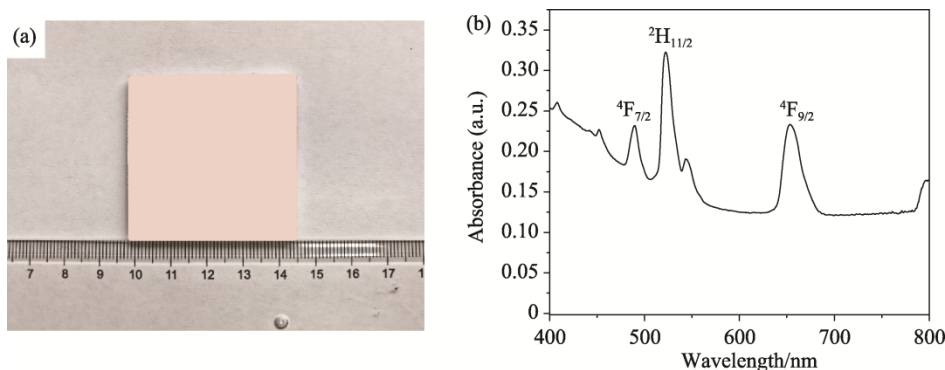


图 9 (a) 彩色 Si_3N_4 陶瓷光学照片; (b) 彩色 Si_3N_4 陶瓷的吸收光谱

Fig. 9 (a) Optical photograph (a) and absorption spectrum (b) of the colored Si_3N_4 ceramics

3 结 论

采用流延成型和反应烧结重烧结法制备了浅粉色 Si_3N_4 陶瓷。研究了分散剂含量、黏结剂含量、增塑剂与黏结剂比值和固含量对流变行为、密度、拉伸强度和失效应变的影响。提出了分散剂含量 1 wt.%, 黏结剂含量为 7.75 wt.%, 增塑剂与黏结剂比值为 0.4, 固含量为 39 vol.% 的最佳浆料配方。经过叠层、脱黏和烧结得到了相对密度为 96.08%、抗弯强度和断裂韧性分别为 (867 ± 18) MPa 和 (8.03 ± 0.50) $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 的 Si_3N_4 陶瓷。在自然光下, Si_3N_4 陶瓷呈现粉色是由于晶界相中 Er^{3+} 离子的核外电子发生了 $f-f$ 跃迁, 吸收了相应波段的可见光, 反射出与之互补的可见光。结果表明, 优化后该工艺可以用于生产彩色 Si_3N_4 陶瓷, 并有望应用于智能手机背板和智能穿戴设备。

参考文献:

- [1] BOCANEGRA-BERNAL M H, MATOVIC B. Mechanical properties of silicon nitride-based ceramics and its use in structural applications at high temperatures [J]. Materials Science & Engineering A, 2010, 527(6): 1314–1338.
- [2] RIELY F L. Silicon nitride and related materials [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(2): 245–265.
- [3] WU L P, GU L, XIE Z J, et al. Improved tribological properties of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GCr15}$ sliding pairs with few layer graphene as oil additives [J]. Ceramics International, 2017, 43(16): 14218–14224.
- [4] DUAN Y S, LIU N, ZHANG J X, et al. Cost effective preparation of Si_3N_4 ceramics with improved thermal conductivity and mechanical properties [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(2): 298–304.
- [5] LI S S, CHEN H B, WANG W D, et al. Effects of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ ratio on mechanical properties and thermal conductivity of silicon nitride ceramics [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2022, 19(5): 2873–2882.
- [6] DAI Q J, HE D H, MENG F C, et al. Dielectric constant, dielectric loss and thermal conductivity of Si_3N_4 ceramics by hot pressing with $\text{CeO}_2\text{-MgO}$ as sintering aid [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2021, 121(1): 105409.
- [7] YE J, FURUYA K, MISONO Y, et al. Introduction of color center into $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ single crystal [J]. Journal of Luminescence, 2000, 87/88/89: 574–576.
- [8] LIU N, ZHANG J X, DUAN Y S, et al. Effect of rare earth oxides addition on the mechanical properties and coloration of silicon nitride ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(4): 1132–1138.
- [9] HERRMANN M, GOEB O. Colour of gas-pressure-sintered silicon nitride ceramics Part I. Experimental data [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21(3): 303–314.
- [10] ZHANG T, HUANG J G, YAN J H, et al. Pigments based on $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$: Preparation and colouring performance in zirconia ceramics [J]. Ceramics International, 2020, 46(11): 17523–17531.
- [11] RATZKER B, WAGNER A, KALABUKHOV S, et al. Transparent Er_2O_3 ceramics fabricated by high-pressure spark plasma sintering [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(13): 4700–4703.
- [12] ZHANG J, DUAN Y S, LI X, et al. Tape casting of Si_3N_4 sheets for potential use as circuit substrate for power devices [J]. Journal of Ceramic Science and Technology, 2017, 8(1): 149–153.
- [13] MUKHERJEE A, MAITI B, DAS SHARMA A, et al. Correlation between slurry rheology, green density and sintered density of tape cast yttria stabilised zirconia [J]. Ceramics International, 2001, 27(7): 731–739.

- [14] LEE S Y, FU C T. The effect of rheological behavior of tape casting on the green sheet and sintered silicon carbide [J]. *Ceramics International*, 2004, 30(2): 151–156.
- [15] JABBARI M, BULATOVA R, TOK A I Y, et al. Ceramic tape casting: A review of current methods and trends with emphasis on rheological behaviour and flow analysis [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2016, 212: 39–61.
- [16] BÖHNLEIN-MAUß J, SIGMUND W, WEGNER G, et al. The function of polymers in the tape casting of alumina [J]. *Advanced Materials*, 1992, 4(2): 73–81.
- [17] DUAN Y S, ZHANG J X, LI X G, et al. Optimization of the tape casting process for the development of high performance silicon nitride substrate [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2017, 14(4): 712–718.
- [18] VICHÍ A, LOUCA C, CORCIOLANI G, et al. Color related to ceramic and zirconia restorations: A review [J]. *Dental Materials*, 2011, 27(1): 97–108.
- [19] ANNAPOORANI K, MURTHY N S, RAVINDRAN T R, et al. Influence of Er^{3+} ion concentration on spectroscopic properties and luminescence behavior in Er^{3+} doped strontium telluroborate glasses [J]. *Journal of Luminescence*, 2016, 171: 19–26.
- [20] KUSANO D, HYUGA H, ZHOU Y, et al. Effect of aluminum content on mechanical properties and thermal conductivities of sintered reactionbonded silicon nitride [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2014, 11(3): 534–542.

(编辑 王三海)