

特约专栏

信息功能陶瓷研究的新进展与挑战

南策文¹, 王晓慧¹, 陈湘明², 李敬锋¹, 李永祥³,
徐卓⁴, 汪宏⁴, 翟继卫⁵, 岳振星¹, 李龙土¹, 姚熹^{4,5}

(1. 清华大学, 北京 100084; 2. 浙江大学, 浙江 杭州 310058; 3. 中科院上海硅酸盐研究所, 上海 200050;
4. 西安交通大学, 陕西 西安 710049; 5. 同济大学, 上海 200092)

摘要: 信息功能陶瓷是各类电子元器件的核心材料, 因而成为无机非金属材料研究中最活跃的领域。研究主要集中在介电、压电/铁电、磁性介质陶瓷, 导电/半导体陶瓷, 以及它们之间的复合与集成。结合近年来我国信息功能陶瓷 973 计划项目的研究情况, 从几个方面简述了信息功能陶瓷领域相关研究的新进展、面临的挑战及发展趋势。

关键词: 信息功能陶瓷; 薄膜; 电介质; 铁电; 压电; 多铁性; 元器件

中图分类号: TQ174.75⁺6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2010)08-0030-07

Recent Progress and Challenge of Functional Ceramics for IT

NAN Cewen¹, WANG Xiaohui¹, CHEN Xiangming², LI Jingfeng¹, LI Yongxiang³,
XU Zhuo⁴, WANG Hong⁴, ZHAI Jiwei⁵, YUE Zhenxin¹, LI Longtu¹, YAO Xi^{4,5}
(1. Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Zhejiang University, Hongzhou 310058, China;
3. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;
4. Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 5. Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Functional ceramics for IT are key materials for various electronic devices, and thus have become the most active area in the field of inorganic nonmetallic materials. Research in the area is mainly focused on dielectric, piezoelectric/ferroelectric, magnetic, and conductive/semiconductive ceramics, as well as composites and integrations of these ceramics. In this article, we will briefly present some recent progresses, challenges and future issues in this area only based on the research status of our project on functional ceramics in the national 973 programs.

Key words: functional ceramics; thin films; dielectrics; ferroelectrics; piezoelectrics; multiferroics; devices

1 前言

信息功能陶瓷(或电子陶瓷)以其电、磁、光、热、力及其耦合的机电、磁电、电光等丰富多样的功能占据先进陶瓷材料的主导地位, 基于信息功能陶瓷材料(包括陶瓷块材与薄膜)的电子元器件, 对社会、经济和国防建设的发展产生着巨大的影响^[1]。例如, 20 世纪 20 年代中叶, Ni-Zn, Mn-Zn 铁氧体的发现, 引导了电感线圈器件的变革, 使电话和无线电技术进入了新的阶段; “二战”期间发明的高介电 BaTiO₃ 基陶瓷, 使得电容器和压电水声换能器及其相关技术发生了变革, 形成

了规模庞大的电子元件产业; 压电陶瓷材料的发展深刻地改变了包括传感器技术、超声技术、表面波通讯技术、精密定位技术等一系列工业技术; 小型化的氧化物陶瓷微波元器件的出现使当今无线移动通信得以飞速发展。

以信息功能陶瓷为基础的一大类无源器件在电子信息、自动控制、航天航空、海洋超声、能源环境以及国防军工等高新技术领域的应用十分广泛。目前世界上无源电子元器件的市场规模每年约在 1 500 亿美元左右, 预计到 2010 年将突破 2 000 亿美元。我国也已拥有相当规模的信息功能陶瓷元器件产业, 但市场占有率较小, 一些高端产品的关键技术的创新能力亟待加强。

近年来, 随着电子信息技术的高速发展, 以信息技术为应用领域的信息功能陶瓷成为新材料研究中一个十分活跃的领域, 其研究主要集中在介电、压电/铁电、

磁性介质陶瓷、导电/半导体陶瓷, 以及它们之间的多功能复合与集成^[2-3]。广泛应用于电容器(C)、电感器(L)、驱动器、传感器、存储器以及 LC 滤波器等集成组件。随着电子整机向数字化、高频化、多功能化和薄、轻、短、小、便携式的方向发展, 这些信息功能陶瓷元器件将不断向微小型化、高频化、片式化、复合化、高精度、耐高温、大功率、模块化、智能化、节能环保等方向发展。世界上发达国家的研究机构和企业都在新原理、新材料、新技术、新产品等方面投入巨资进行研究开发, 其中日本是功能陶瓷材料与元器件研究与开发最先进的代表。

信息功能陶瓷元器件的不断发展对陶瓷材料科学与技术也不断提出新的挑战。功能陶瓷材料科学是一门十分年青的学科。一方面, 元器件的效能是基于信息功能陶瓷材料的丰富功能效应, 这取决于陶瓷材料的组成和微结构及技术; 另一方面, 信息功能陶瓷元器件, 特别是微小型元器件, 在复杂使用环境中的服役行为和稳定性直接依赖于微尺度陶瓷材料结构和性能的变化。但由于信息功能陶瓷材料自身复杂的多晶、多相、多层次结构, 以及功能效应的内在复杂物理机制, 使得信息功能陶瓷材料中许多重要基础问题尚未得到深入理解和解决, 这不仅制约了陶瓷材料科学技术的进展, 也成为新一代信息功能陶瓷材料及元器件发展的主要“瓶颈”。

信息功能陶瓷(包括块体和薄膜)是无机非金属材料研究中最为活跃的领域。我国一直重视在该领域的研究, 例如, 国家自然科学基金委在该领域支持了大量的项目, 使我国在该领域的基础研究获得了快速发展, 在国际上产生了重要影响。在国家科技部 973 计划中, 自 2002 年开始也立项支持信息功能陶瓷的研究, 并在多个方面取得了重要进展和突破。由于篇幅限制, 本文不能较全面地概括整个信息功能陶瓷领域的最新进展, 而主要基于我国信息功能陶瓷 973 计划项目的研究情况, 从几个方面简述了在信息功能陶瓷领域的相关新研究进展、面临的挑战及发展趋势。

2 介电陶瓷及其元器件

微小型化(包括片式化)是目前元器件研发的一个重要目标, 而实现微小型化的基础在于提高陶瓷材料的性能和发展相关先进制备工艺与技术。应用量最大的片式陶瓷元器件是多层陶瓷电容器(MLCC)^[1-3], 其中环境友好的经典代表——BaTiO₃ 仍是 MLCC 的主流介质材料。MLCC 的主要趋势是发展微型化、大容量的以贱金属镍为内电极的 BME-MLCC, 介质层厚度从 10 μm 减小到现在的接近 1 μm (如图 1), 层数也从 60 层增加到现在的 600~800 层(实验室里甚至可达到 1 200 层)。目

前, 处于国际领先地位的日本企业的 MLCC 单层厚度已接近 1 μm , 预计 2011 年进一步减小到 0.5 μm 。大容量超薄层 MLCC 的研究尚有诸多技术难题^[1-3], 尤其突出的是介质层的超薄化, 这对介质材料提出了更高的要求, 当介质层为 2 μm 时, 必须控制陶瓷的晶粒度在约 300 nm 以下, 才能保证电容器的可靠性, 但晶粒尺寸的减小会导致介电常数降低。特别是当层厚降低到 1 μm 时, 陶瓷晶粒必须小于 200 nm 或在 100 nm 以下。这不仅要求制备优质均匀的瓷料, 其粉末粒度在纳米级, 而且要控制烧结过程中陶瓷晶粒的长大, 获得纳米晶陶瓷, 同时其应具有较高的介电常数。另一方面, 在超薄 MLCC 中, 电极化与电失效等行为会发生什么变化, 仍不清楚^[2]。

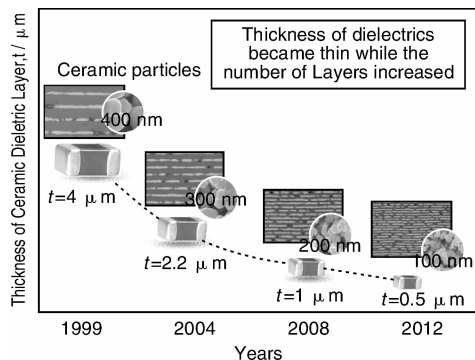


图 1 多层陶瓷电容器 (MLCC) 发展的准“摩尔定律”

Fig. 1 Quasi Moore's law of development for MLCC

获得纳米晶陶瓷一直是陶瓷制备科学的难点^[4]。过去, 纳米晶陶瓷可借助添加剂对表面进行修饰及降低烧结温度来制备, 但其它元素的加入会引起材料性能的改变; 还可采用热压、放电等离子体烧结等非常规烧结技术制备, 但这些技术不能用于 MLCC 的工业化。如何采用便捷、低成本的常压烧结方法制备纳米晶高致密陶瓷是其走向实用化的重要突破口。

通过对纳米粉体烧结动力学和机理的研究, 基于晶界扩散和晶界迁移的不同动力学机制, 清华大学研究者^[5]提出了“两段式无压烧结方法”制备纳米晶陶瓷, 突破了纳米晶陶瓷制备的关键技术, 制备出高致密的纳米晶 BaTiO₃, NiCuZn 铁氧体陶瓷等, 特别是制备出了致密的、国际上最小晶粒尺寸的 BaTiO₃ 陶瓷, 平均粒径可小至约 8 nm。该方法已经被国外同行采纳。Wang X H 等人从实验上证实了纳米晶 BaTiO₃ 陶瓷仍具有铁电性及高介电特性^[6], 为 MLCC 的超薄型化提供了重要理论基础。在应用方面, 通过化学包覆微晶控制技术, 研发出了温度稳定型抗还原 BaTiO₃ 基纳米晶瓷料^[7], 成功用于小尺寸 (0402 型) 大容量超薄层(介质单层厚度

可以小至 $1.5\ \mu\text{m}$) BME-MLCC 元件, 容量达到 $1\ \mu\text{F}$ 。在解决高品质 BaTiO_3 基纳米瓷料的国产化关键技术基础上, 为我国企业提供了相关元件薄层化、微型化关键的技术支持和理论指导。

传统高介电陶瓷都是铁电氧化物(如上所述的 BaTiO_3 基体系), 其介电常数对温度较为敏感, 特别是在居里温度附近。近来, 新的高介电陶瓷体系, 包括 $\text{Ca-Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)^[8] 和 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ (LTNO)^[9] 基体系陶瓷等已见报道。它们具有异常高的介电常数(约为 $10^4 \sim 10^5$), 且介电常数在较宽温度范围内稳定, 控制其掺杂和工艺, 可在较大范围内调控介电常数。目前, 控制这类新型陶瓷的介电损耗是关键。另一方面, 作为嵌入式元器件, 高介电聚合物基复合体系已成为一个重要研究方向^[10]。

介电陶瓷优异的微波特性使陶瓷微波元器件成为现实。自 20 世纪 80 年代末微波介质谐振器的实用化获得突破以来, 多种微波介质陶瓷材料已有报道^[11], 其中, 具有实用价值的代表性材料主要有: $\text{Ba}_{6-3x}\text{Ln}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 基固溶体, BaTi_4O_9 和 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, $(\text{Zr}, \text{Sn})\text{TiO}_4$, $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{CaTiO}_3\text{-MgTiO}_3$, $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{TiO}_3$ 等。但这些材料目前难以完全适应现代微波通讯技术对微波介质陶瓷越来越高的要求。为适应微波通讯技术向微波高端乃至毫米波发展、以及进一步小型化与频率可调化的趋势, 微波介质陶瓷正向超低损耗、低温烧结以及介电常数可调谐方向发展。

我国在微波介质陶瓷新体系、低温烧结微波介质陶瓷等多个方面, 已取得重要突破。例如, 浙江大学研究者^[12]在 K_2NiF_4 型层状化合物中发展出了低损耗微波介质陶瓷新体系 MRAIO_4 ($M = \text{Sr}, \text{Ca}$; $R = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Y}$), 通过结构裁剪与调控, 获得了优良的微波性能(介电常数约 20, Qf 约 105 GHz, τ_f 约 $\pm 5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)^[13]。 MRAIO_4 新体系不仅拥有自主知识产权, 还有望成为 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 与 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 等超低损耗微波介质陶瓷的低成本替代材料, 从而提高其竞争力。西安交通大学研究者^[14]发展出了铋基焦绿石低温烧结微波介质陶瓷新体系, 通过深入研究其介电弛豫机理, 获得了微波性能优良的铋基微波介质陶瓷, 并成功用于 LTCC 介质瓷料取代进口瓷料, 获得了实际应用。近来, 又在 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ 基体系中发现了新的超低温烧结微波介质陶瓷^[15], 获得了介电常数系列化、具有较高 Qf 值的超低温烧结材料, 可与 Ag 或 Al 电极共烧^[16]。同济大学研究者^[17]在 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST) 基微波介质陶瓷体系中, 获得了具有超低介电损耗的电可调微波介质材料, 并采用介电可调的低温烧结瓷料设计研制了异质串联和同质

串联三端口低温共烧多层陶瓷电容器, 具备性能稳定性良好和结构设计可行性的特点。

利用电介质高频谐振的特性, 还可设计新型材料。例如, 清华大学研究者^[18]以铁电体(例如 BaTiO_3 , PLZT)作为介电背景, 设计构造了可调带隙光子晶体, 从实验观察到了铁电相变引起的准光子带隙移动, 为实现电场调制光子晶体提供了直接的实验依据。近来, 基于高介电常数铁电陶瓷与电磁相互作用所形成的米氏谐振原理, 制备了一种各向同性的左手材料^[19], 即将 BST 陶瓷颗粒周期性排列在低介电的 Teflon 介质中形成各向同性复合材料。场分布的计算证明 BST 立方块在第 1 级 Mie 谐振模处具有磁响应(因环形位移电流使得 BST 介电颗粒可以等效为一个磁偶极子, 且环形位移电流还导致负磁导率), 而在第 2 级 Mie 谐振模处具有电响应。

3 压电/铁电陶瓷及其元器件

压电陶瓷在信息功能陶瓷材料中始终占有重要地位, 压电驱动器又具有位移控制精度高、响应快、推动力大、驱动功率低和工作频率宽等优点, 因此, 压电陶瓷用作机电传感器和执行器件, 其中谐振器、滤波器、声表面波器件、压电陶瓷驱动器等在信息技术中占有重要的地位。目前实用化的压电陶瓷的相对位移量在 0.2% 以下, 大位移高性能压电陶瓷材料的研究方兴未艾^[20]。与此同时, 压电陶瓷产品也在向微型化和片式化方向发展。

多层压电陶瓷与 MLCC 在制备技术方面相似。美国一直致力于多层压电陶瓷驱动器的研究, 主要用于航天和军事领域, 著名的哈勃望远镜便是一个典型的事例, 它采用陶瓷驱动器来调整入射光线的相位, 以利于光学信号的处理; 美国军方基于压电陶瓷研制含有多种传感器的舰船智能蒙皮。日本工业界一直探求多层陶瓷驱动器在消费类产品(如汽车、电子等)方面的应用。欧盟在该领域的研究工作开始的时间相对较晚, 但是所涉及的研究领域却非常广泛。例如, 德国工业巨头 Siemens 和 Bosch 公司将多层压电陶瓷驱动器用于汽车喷油阀, 以达到节油、环保之目的。我国大部分高性能多层压电陶瓷有关产品主要依赖进口, 在低温共烧制备高性能多层压电陶瓷并用于压电驱动器和微电机方面, 国内开展自主研发的能力明显不足。

具有大应变的压电陶瓷主要是以铌镁酸铅-钛酸铅(PMN-PT)和铌锌酸铅-钛酸铅(PZN-PT)为代表的铅基弛豫铁电陶瓷, 在组成接近准同型相界(MPB)时, 其产生大的应变来源于两种同等的能态, 即四方相和菱方相之间的耦合。PMN-PT 单晶具有非常大的压电系数和机电耦合系

数, 适合在许多种高性能压电器件中应用。但是, 由于适宜组分的 PMN-PT 单晶的居里温度 ($< 155\text{ }^{\circ}\text{C}$) 和三方-四方相变温度 ($< 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) 相对较低, 当材料温度超过 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 其压电系数和机电耦合系数都会明显下降。在大功率超声换能器, 以及大功率发射型水声换能器等的应用中都要求高居里温度、高性能的压电材料来替代目前常用的压电性能较小的 PZT 陶瓷, 以期进一步提高超声换能器等各种压电器件的性能。

除了寻求高居里温度、高性能的压电陶瓷体系外, 发展高性能无铅压电/铁电陶瓷^[21], 以便完全取代或部分取代含铅的压电/铁电陶瓷是目前该方向上的一个主要趋势, 但同铅基压电/铁电材料相比, 无铅体系的压电性能等仍偏低(图 2)^[21]。中科院上海硅酸盐研究所、四川大学、清华大学、西安交通大学等单位^[22-27]在围绕高性能压电材料的组成设计及机制、弛豫铁电单晶、高性能无铅压电陶瓷与单晶、反铁电陶瓷、多层压电陶瓷电声器件等方面取得了不同程度的重要进展, 例如, 研发了性能优良的无铅压电陶瓷、获得了大尺寸的弛豫铁电单晶; 开发了多层集成压电陶瓷扬声器等元器件, 利用低温共烧工艺制备出的多层压电陶瓷片式压电声器件, 已开始应用于手机的压电扬声器。

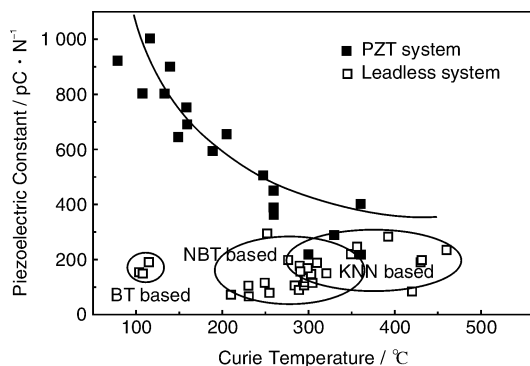


图 2 无铅压电与 PZT 体系的性能比较

Fig. 2 Comparison of parameters of unleaded piezoelectric and PZT

硅基压电陶瓷膜是 MEMS 微驱动器的重要结构之一, 也一直受到人们的广泛关注^[1]。利用溶胶-凝胶法等技术在硅基片上生长取向的压电陶瓷膜^[28], 可通过结晶取向和组成以及相结构等的同时优化来提高其压电性能, 从纳米和微米尺度实现铁电/压电陶瓷膜器件的集成。为适应高频应用, 精细结构的 2-2 型和 1-3 型压电陶瓷/聚合物复合材料也仍是受到关注的课题。

4 铁电-铁磁共存多铁性与磁电耦合

元器件微小型化的发展趋势使得集电介质与磁介质于一身的多功能材料的研究日益剧增, 多铁性材料就同

时具有铁电/压电、铁磁等多种特性, 更重要的是具有由于电与磁相互耦合作用而产生的磁电效应(电场引起的磁极化, 或磁场引起的电极化)。多铁性材料为发展基于铁电/压电-磁性集成效应的新型信息处理以及磁电传感器件等展示了巨大的潜在应用前景, 近来已成为国际上一个崭新的前沿研究领域^[29]。多铁性材料可分为单相多铁性化合物和复合磁电材料。目前, 多铁性磁电化合物要么居里温度很低, 要么磁电效应很微弱, 因而还远远不能满足实际应用^[30]。相对而言, 在多种磁电复合材料中观察到了室温巨磁电效应, 使得这种多功能磁电复合材料有望成为率先获得应用的多铁性材料^[31]。在现有的研究中, 基于界面应力传递的铁电/压电-铁磁界面耦合型的复合材料一直是国际上研究的主流, 其耦合效应的大小主要受到材料的微结构、铁电/压电-铁磁相间应力和界面结构等的控制。但是, 对于多铁性复合材料中其它耦合机制作用依然不清楚。深层次、多角度地探索多铁性复合材料的磁电耦合机制是该方向研究的关键^[31]。

近年来, 人们对于这类铁电/压电-铁磁复合材料的基础和应用基础研究已经取得了一些重要研究进展, 已经发展出了多种复合体系, 磁电耦合系数普遍在数百到数千 $\text{kV/m} \cdot \text{T}$, 大大推动了磁电效应从纯粹的基础研究走向应用研究的进程。其重要的潜在应用价值已经引起了欧美一些发达国家的高度重视, 纷纷开展相关的应用研究, 并开始发展一些基于磁电效应的器件。例如, 美国 NASA 喷气推进实验室已提出磁电效应的应用研究计划, 正在开展基于磁电效应的磁场传感器和磁电发电机的研制; 美国 Virginia 理工大学也研制出了可用于探测微弱直流和交流磁场的高灵敏探测原型器件。

我国的相关研究工作也正在蓬勃开展中, 在某些方面处于国际领先地位^[31]。在磁电复合功能陶瓷中多场耦合效应模型和理论方面取得了重要研究进展, 特别是研究了铁电-铁磁材料跨越界面的力-磁-电耦合、界面效应对耦合磁电性能的影响; 发展了新型室温多功能巨磁电材料, 为多铁性材料的发展提供了一条新途径。基于对磁电复合材料的理解, 制备了低场巨磁电复合材料, 可用于超高灵敏度磁传感器; 提出了低温制备铁电-铁氧体复合陶瓷的一种方法, 可较好解决传统磁电陶瓷高温共烧问题。较系统地研究了质量良好的多铁性磁电异质结构, 设计了多种基于多铁性磁电异质结构的新型器件。

目前, 异质相之间的匹配、界面控制、多铁性磁电原理及新型功能器件设计等仍是关键问题, 通过对(铁)电介质-(铁)磁介质共存陶瓷中磁电耦合效应及

其原理的深入研究,弄清界面效应、跨越界面的耦合作用、纳米到微米尺度微结构对性能的影响;通过对异质结构的控制,发展和设计新型多功能陶瓷材料及其新型磁电器件,仍是该研究方向关注的焦点^[32]。

5 陶瓷集成与薄膜技术

功能陶瓷的复合集成是元器件向片式化、模块化、多功能化、高频化和低功耗发展的必然趋势。功能陶瓷复合元器件大多以低温共烧陶瓷(LTCC)为平台,采用多层陶瓷共烧技术,将多种功能陶瓷材料,如介电、磁性或电阻材料,与金属内电极按一定电路模式集成共烧,形成一体化结构的陶瓷元器件。实现这些微小型集成的核心在于发展相关先进集成制备工艺与技术。低温共烧陶瓷技术已成为元器件模块化的主要技术之一,在国外及我国台湾地区发展迅猛,并形成产业。要实现无源元件的集成化、模块化,必须开发出新的 LTCC 材料新体系(尤其是中、高介电常数的 LTCC 瓷料在国内外尚没有很好地被解决和商业应用),同时必须解决不同介电常数材料之间及与金属电极的共烧兼容问题。国外在这方面已开展了大量研究工作,低介电常数的 LTCC 生料带已被商业应用,并有杜邦、Ferro 和 Hereus 等几大国际厂商供货,而国内目前仅局限于跟踪国外的研究,停留在研制低介电常数材料和使其国产化阶段,绝大部分 LTCC 产品依赖于从国外进口 LTCC 生料带。西安交通大学等单位已获得几种能共烧匹配的中高介电常数值材料体系,具有微波性能优良、烧结温度低、瓷体致密等特点,并已在 LTCC 元件上获得了实际应用。研发的具有自主知识产权的 LTCC 材料及元器件,使我国 LTCC 元件有望摆脱对国外 LTCC 瓷料及器件的依赖。

随着微型化、多功能集成化的发展,陶瓷的薄膜化技术已成为一个十分重要的发展趋势,同时也是实现与半导体工艺兼容进而达到集成的必由之路。信息功能陶瓷薄膜及技术已独立成为一个前沿研究领域。研究重点包括信息功能陶瓷介质的薄膜化原理及技术,例如,开发新一代陶瓷薄膜的 Sol-Gel 技术,外延生长陶瓷薄膜技术、与硅兼容技术及阵列化技术等。

6 可靠性

信息功能陶瓷元器件的微小型化不仅对陶瓷材料和制造工艺提出了更高的技术要求,同时将使服役过程中的薄层介质承受更高的外场。因此,材料与器件的强场响应特性对于微小型化多层陶瓷元器件的可靠性至关重要。无论是大容量超薄层 MLCC,还是多层压电陶瓷驱动器,其活性介质材料均主要以铁电陶瓷

为主。铁电材料与器件的服役行为及其与外场的依赖性,对于器件的设计、使用和可靠性至关重要。元器件在运行过程中,外场将引起陶瓷的结构变化,可能会导致器件性能的劣化,造成场致疲劳和老化,甚至失效。由于元器件多层化和薄层化后,界面的面积增大,因而与之相关的界面问题如界面扩散与反应、界面分层、界面应力以及界面极化变得更加突出,这些问题也影响到 MLCC 对外场的响应特性,但目前对这些影响的机理仍缺乏了解。

由于多层压电陶瓷驱动器通常是在循环交变电场下服役,或在多场(力、电、温度)作用下工作,因此场致疲劳已成为压电陶瓷器件应用的主要障碍,也是其可靠性和耐久性设计考虑的重点。目前,研究大多集中在电场、力场和温度场单独作用下的场致疲劳特性,而对多场耦合作用下场致疲劳的研究匮乏^[33],并且现有的研究对象大多不是实际的多层陶瓷器件而是单晶、薄膜或块体样品。

因此多层陶瓷元器件可靠性和无损检测一直是业界和学术界高度关心的问题。清华大学、西安交通大学等单位提出针对多层陶瓷电容器和多层压电器件的无损检测技术,判断在温度和电场作用下元件或陶瓷内部产生的缺陷/损伤、电击穿,实现元器件缺陷的电学检测。针对多层陶瓷元器件可靠性相关的基础问题进行更深入研究,有望改善多层陶瓷器件强场响应特性,解决与多层陶瓷器件可靠性相关的重要科学技术问题,为指导发展新一代高可靠性的功率型多层陶瓷元器件提供对策。

7 结语

总体上来说,我国信息功能陶瓷材料中的关键性基础研究仍较为薄弱,也导致我国信息功能陶瓷元器件产业随着电子信息产品更新换代而表现出明显乏力的趋势,已不适应我国电子信息、航天/航空等高新技术产业对信息功能陶瓷元器件日益增长的重大需求,同时量大面广的电子信息产品的快速升级换代不断对信息功能陶瓷及其元器件提出新的要求,特别是对一些极端条件、复杂环境下使用的信息功能陶瓷材料元器件提出了更为苛刻的要求。

未来在此领域尤为值得关注的研究方向包括以下几个方面。

(1) 功能原理方面:新型信息功能陶瓷及其复合/集成体系的微结构-功能定量关联,以及相关新材料体系的设计与发现。

(2) 材料体系方面:发展高性能新型信息功能陶瓷体系,例如,高居里温度、高性能无铅压电陶瓷;低成

本高介电新体系; 高性能微波介质陶瓷新体系; 实用的多功能多铁性材料体系等。

(3) 可控、实用制备技术方面: 均匀、无团聚的优质瓷料的可控制备技术; 纳米晶高致密陶瓷的便捷无压烧结制备技术; 陶瓷织构化技术; 微型超薄多层陶瓷-金属(Cu, Ni)电极集成的制备新技术(例如, 第三代超薄多层元器件需要用超越目前的流延技术); 陶瓷薄膜集成技术。

(4) 元器件方面: 新型元器件的设计与集成制备; 微型元器件(超薄片式、集成嵌入式)的设计与制备。

最后, 最关键的是实现这些陶瓷体系, 开发相关制备技术与元器件的一体集成, 结合相关新技术真正把陶瓷新体系发展成为实用的元器件。这些都需要进行长期的基础研究。

参考文献 References

- [1] Yao Xi. Prospect of Electroceramics[J]. *Mater Res Innovations*, 2008, 12(4): 154-156.
- [2] Scott J F. Applications of Modern Ferroelectrics[J]. *Science*, 2007, 315: 954.
- [3] Bell A J. Ferroelectrics: the Role of Ceramic Science and Engineering[J]. *J Europ Ceram Soc*, 2008, 28: 1 307-1 317.
- [4] Lu K. Sintering of Nanoceramics[J]. *International Mater Rev*, 2008, 53(1): 21.
- [5] Wang X H, Deng X Y, Bai, *et al*, Two-Step Sintering of Ceramics with Constant Grain-Size II: BaTiO₃ and Ni-Cu-Zn Ferrite[J]. *J Amer Ceram Soc*, 2006, 89: 438-439.
- [6] Wang X H, Deng X Y, Wen H, *et al*. Phase Transition and High Dielectric Constant of Bulk Dense Nanograin Barium Titanate Ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(16): 162 902.
- [7] Tian Z B, Wang X H, Shu L K, *et al*. Preparation of Nano Ba-TiO₃-Based Ceramics for Multilayer Ceramic Capacitor Application by Chemical Coating Method[J]. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92(4): 830-833.
- [8] Homes C C, *et al*. Optical Response of High-Dielectric-Constant Perovskite-Related Oxide[J]. *Science*, 2001, 293: 673.
- [9] Wu J B, Nan C W, Lin Y H, *et al*. Giant Dielectric Permittivity Observed in Li and Ti Doped NiO[J]. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 217 601.
- [10] Nan C W, Shen Y, Ma J. Physical Properties of Composites near Percolation[J]. *Annu Rev Mater Res*, 2010, 40: 13.
- [11] Reaney I M, Iddles D. Microwave Dielectric Ceramics for Resonators and Filters in Mobile Phone Networks[J]. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89: 2 063-2 072.
- [12] Fan X C, Ma M M, Chen X M. Microstructures and Microwave Dielectric Properties of the CaSmAlO₄-Based Ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2008, 91(9): 2 917-2 922.
- [13] Fan X C, Chen X M. Effects of Ca/Ti Co-Substitution upon Microwave Dielectric Characteristics of CaSmAlO₄ Ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92(2): 433-438.
- [14] Wang H, *et al*. Microwave Dielectric Relaxation in Cubic Bismuth Based Pyrochlores Containing Titanium[J]. *J Appl Phys*, 2006, 100: 014 105.
- [15] Zhou D, Wang H, Pang L X, *et al*. Bi₂O₃-MoO₃ Binary System: an Alternative Ultralow Sintering Temperature Microwave Dielectric[J]. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92: 2 242-2 246.
- [16] Zhou D, Randall C A, Wang H, *et al*. Microwave Dielectric Ceramics in Li₂O-Bi₂O₃-MoO₃ System with Ultra-Low Sintering Temperatures[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(4): 1 096-1 100.
- [17] Chou X J, Zhai J W, Yao X. Microwave and Dielectric Tunable Properties of Ba_{0.5} Sr_{0.5} TiO₃-Mg₂ TiO₄ Composite Ceramics with Low Dielectric Constant for Tunable Microwave Devices[J]. *App Phys Lett*, 2007, 91: 122 908.
- [18] Zhao Q, Zhou J, Zhang F L, *et al*. Mie Resonance-Based Dielectric Metamaterials[J]. *Mater Today*, 2009, 12(12): 60-69.
- [19] Zhao Q, Kang L, Du B, *et al*. Experimental Demonstration of Isotropic Negative Permeability in a Three-Dimensional Dielectric Composite[J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 27 402.
- [20] Randall C A, *et al*. High Strain Piezoelectric Multilayer Actuators-A Material Science and Engineering Challenge[J]. *J Electroceram*, 2005, 14: 177-191.
- [21] Shrout T R, Zhang S J. Lead-Free Piezoelectric Ceramics: Alternatives for PZT[J]. *J Electroceram*, 2007, 19: 111.
- [22] Lin D, Xiao D, Zhu J, *et al*. Piezoelectric and Ferroelectric Properties of [Bi_{0.5}(Na_{1-x-y}K_xLi_y)_{0.5}]TiO₃ Lead-Free Piezoelectric Ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 062 901.
- [23] Zeng J T, Zhang Y H, Zheng L Y, *et al*. Enhanced Ferroelectric Properties of Potassium Sodium Niobate Ceramics Modified by Small Amount of K₃Li₂Nb₅O₁₅[J]. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92(3): 752-754.
- [24] Zhang Q H, Zhang Y Y, Wang F F, *et al*. Enhanced Piezoelectric and Ferroelectric Properties in Mn-Doped Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-BaTiO₃ Single Crystals[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 102 904.
- [25] Dai Y J, Zhang X W, Zhou G Y. Phase Transitional Behavior in K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-LiTaO₃ Ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 262 903.
- [26] Li J F, Wang K, Zhang B P, *et al*. Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Fine-Grained Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ Lead-Free Piezoelectric Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering[J]. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89: 706-709.
- [27] Wang K, Li J F. Domain Engineering of Lead-Free Li-Modified (K, Na)NbO₃ Polycrystals with Highly Enhanced Piezoelectricity[J]. *Adv Funct Mater*, 2010, 20(12): 1 924-1 929.
- [28] Gong W, Li J F, Chu X, *et al*. Preparation and Characterization of Sol-Gel Derived (100)-Textured Pb(Zr, Ti)O₃ Thin Films: PbO Seeding Role in the Formation of Preferential Orientation[J]. *Acta Mater*, 2004, 52: 2 787.

- [29] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F. Multiferroic and Magnetoelectric Materials[J]. *Nature*, 2006, 442: 759.
- [30] Wang K F, Liu J M, Ren Z F. Multiferroicity: the Coupling between Magnetic and Polarization Orders[J]. *Adv in Phys*, 2009, 58: 321.
- [31] Nan C W, Dong S, *et al.* Multiferroic Magnetoelectric Composites: Historical Perspective, Status, and Future Directions[J]. *J Appl Phys*, 2008, 103: 031 101.
- [32] Wang Y, Hu J M, Lin Y H, *et al.* Multiferroic Magnetoelectric Composite Nanostructures[J]. *NPG Asia Materials*, 2010, 2: 61.
- [33] Yang G, Yue Z X, Jiang W G, *et al.* Evaluation of Residual Stress in Multilayer Ceramic Capacitor and Its Effect on the Dielectric Behaviors under Applied Dc Bias Field[J]. *J Am Ceram Soc*, 2008, 91: 887–892.



特约撰稿人薛群基

薛群基: 男, 1942年生, 中国工程院院士; 1999~2003年任中科院兰州化学物理研究所所长; 曾获香港“何梁何利奖”、中国摩擦学会“杰出成就奖”、中国化学会和中国石油化工公司“化学贡献奖”、国家发明二等奖、国家科技进步二等奖; 发表论文 300 余篇, 取得 30 余项国家发明授权专利。

吴以成: 男, 1946年生, 理学博士, 中国工程院院士, 功能材料专家; 在新型非线性光学材料探索、晶体生长及非线性光学特性研究、晶体结构与非线性光学性能的相互关系等方面取得多项成果; 与合作者一起发明 LiB_3O_5 , $\text{C}_8\text{B}_3\text{O}_5$, $\text{La}_2\text{C}_8\text{B}_{10}\text{O}_{19}$ 等多种非线性光学晶体; “新型非线性光学晶体三硼酸锂- LiB_3O_5 ”发明获国家发明一等奖。

闻海虎: 男, 研究



特约撰稿人吴以成

员, 博导; 2000~2009年任超导国家重点实验室主任, 现任科技部超导 973 项目首席科学家、加拿大国家高等研究计划远东区代表, 国内外多家知名杂志的编委。曾获国家杰出青年基金, 曾获第 7 届中国青年科技奖、国家自然科学基金二等奖(1 项, 第一获奖人)、香港求是基金杰出成就集体奖, 亚洲华人物理奖; 发表论文 220 余篇, 在国际会议做邀请报告 50 余场。

周忠华: 男, 1965年生, 厦门大学材料学院教授; 1998 年在日本三重大学取得工学博士学位; 1998~2007 年为东芝陶瓷研发中心研究员, 及主任研究员; 中国化工学会无机化工行业学术带头人。

南策文: 男, 1962年生, 教授、博导, 清华大学材料科学与工程研究院院长, 科技部 973 计划项目首席科学



特约撰稿人闻海虎



特约撰稿人孙 军

家; 曾获国家杰出青年科学基金、美国陶瓷学会电子 Edward C. Henry 奖、国家自然科学基金二等奖等; 发表论文 300 余篇; 出版专著 1 部; 获国家发明专利授权 20 项。

丁文江: 男, 1953年生, 教授、博导, 轻合金精密成型国家工程研究中心主任, 国家重大基础研究项目技术首席; 曾获国家科技进步二等奖、国家技术发明二等奖和上海市技术发明奖一等奖各 1 次; 发表论文 321 篇, SCI 收录 184 篇, EI 收录 211



特约撰稿人周忠华



特约撰稿人黄学杰

篇; 申请发明专利 105 项, 其中美国专利 1 项, 已授权 75 项。

黄学杰: 男, 1966年生, 博导, 中国科学院物理研究所研究员, 清洁能源中心常务副主任, 苏州星恒首席科学家; 1993 年在荷兰 Delft 技术大学获博士学位, 1994~1995 年在德国 Kiel 大学做博士后研究; 1996 年起主持锂离子电池及其关键材料的研究、开发与产业化工作; 曾获 ISI 经典论文奖、求是杰出青年奖; 发表论文 140 余篇, 30 余项发明专利获得授权。



特约撰稿人南策文



特约撰稿人丁文江

孙 军: 男, 1959年生, 工学博士、教授, 博导, 国家 973 计划项目首席科学家, 金属材料强度国家重点实验室主任, 西安交通大学材料科学与工程学院院长; 1992~1995 年获加拿大国家自然科学与工程研究理事会“国际研究员”研究奖学金, 并在女王大学工作; 1999 年获国家杰出青年科学基金, 长江学者特聘教授; 已在 *Nature*, *Nano Letters*, *Applied Physics Letter*, *Acta Materialia*, *Physical Review B* 等国际知名学术期刊上发表学术论文 100 余篇。