

# 铁电陶瓷及其应用<sup>1)</sup>

李德修 王佩军

(云南大学物理系, 昆明 650091)

**摘要** 介绍了铁电陶瓷的基本概念及其在 6 个方面的应用情况, 展望了它的发展前景

**关键词** 铁电性, 铁电陶瓷, 铁电器件

**Abstract** The basic concepts and present status of ferroelectric ceramics are reviewed, and six kinds of usage of these ceramics are described. Future developments of ferroelectric ceramics are predicted.

**Key words** ferroelectricity, ferroelectric ceramics, ferroelectric devices

陶瓷是人类最早利用自然界所提供的原料制造的材料, 有悠久的历史。本世纪中叶以来, 由于陶瓷技术的发展, 一些性能优良的陶瓷陆续出现, 特别是出现了一批用作电子材料的陶瓷。铁电陶瓷就是其中的一种。陶瓷是由粉末原料经混合、成形、烧结而成的, 因此它是由晶粒、晶界、表面、孔隙构成。这种结构特征使得人们不仅可利用晶粒本身的性质来制作器件, 也有可能利用其界面、表面的一些性质, 甚至使单一元件发挥多种功能。

在晶体的 32 种点群中, 有 21 种没有对称心。其中有 20 种在外力作用下会产生极化, 引起表面电荷, 称为压电效应。这 20 种压电晶体中, 有 10 种具有热电效应(以前译为热释电效应)。这些晶体在一定的温度范围内可以发生自发极化。当温度改变时, 电矩发生的变化不能被抵偿, 会释放表面被吸附的部分电荷。这 10 种热电体具有唯一的极轴, 离子沿极轴的两个方向配置不完全相同, 出现固有极化强度  $P$ 。热电体中有一部分其固有电矩可在外电场作用下改变方向, 称为铁电体<sup>[1]</sup>。它与铁磁体具有磁滞回线一样, 极化强度  $P$  与外电场  $\varepsilon$  之间的关系构成电滞回线。铁电体中一般包含着若干电畴, 畴内自发极化方向一致。当温度高于某一临界温度  $T_c$  时, 铁电性消失。这一温度是

铁电体的居里点。

自 1921 年 J. Walsek 发现酒石酸钾钠 (RS) 是铁电体以来, 至今已发现 1000 余种化合物具有铁电性<sup>[2]</sup>。它们可分为两类: 一类是以磷酸二氢钾(KDP)为代表, 具有氢键, 从顺电相到铁电相的过渡是无序到有序的相变; 另一类以钛酸钡为代表, 从顺电相到铁电相的过渡是由于其中两个子晶格发生相对位移。此外还有反铁电体, 如锆酸铅等。

铁电陶瓷中有许多微米级的铁电体小晶粒。早期对铁电陶瓷的利用主要是用致密陶瓷的晶粒特征, 如用它的介电性、半导体性、磁性等制作电容器和各种传感器。后来发展为可利用其晶界或晶粒表面层, 以制作一些特殊功能元件。这些铁电陶瓷广泛用于电子技术、超声技术、激光技术、红外技术、固态记忆和显示技术等领域。下面介绍几种已获得广泛应用、已经商品化的铁电陶瓷及器件。

## 1 陶瓷电容器

陶瓷电容器的主要特点是体积小, 电容量

1) 1995 年 1 月 10 日收到初稿, 1995 年 3 月 20 日收到修改稿。

大。此外还有耐热性好，价格低廉等优点。以钛酸钡为基体材料的高介电常数陶瓷电容器可以作为这类电容器的代表。纯钛酸钡的介电常数在室温下约为 1600，到居里温度(120℃)时高达 10000。钛酸钡作为电容器材料，其介电损耗、介电常数随温度和电压的变化都嫌大，是其不利的方面。但可以适当加入添加剂使性能得到一定程度的改善。例如添加钛酸钙或钛酸镁，可以使介电常数随温度的变化变得平坦。为了加大电容量，缩小体积，陶瓷电容器常制作成积层电容器，即在厚度为数十微米的电介质生坯上采用印刷、流延、喷涂等工艺涂上电极浆料，将这些薄片叠成多层，加热压成整体，烧结后烧渗银层作外电极即成。其每立方厘米的静电容可做至 10 $\mu$ F 以上。已广泛用于家用电器、通信设备、仪器仪表等各方面。近 10 年来我国引进积层电容器生产线 20 余条，年产量达 30 亿只以上，基本上可满足工业生产和国防对电容器的需要。预计随着电子技术的发展，对电容器小型化、大容量的要求日益迫切，陶瓷电容器必将有更大的发展。

陶瓷电容器的一个新品种是半导体电容器。它是在高纯的钛酸钡中添加微量的稀土氧化物，获得 n 型半导体陶瓷。使 p 型半导体与这陶瓷表面接触，形成 p-n 结，利用 p-n 结阻挡层的电容制成表面阻挡层电容器。或是将大气中烧成的电介质陶瓷在还原气氛中还原成半导体，再放在大气(氧化气氛)中加热，使 10—15 $\mu$ m 厚的表面层氧化成绝缘体。这样可制成表面氧化型半导体电容器。

世界上每年生产的陶瓷电容器已在 500 亿只以上，超过电容器总产量的一半，已形成令人瞩目的市场。性能更优良的陶瓷电容器仍在发展中。

## 2 压电陶瓷

所有的铁电体均具有压电性能，而压电体却不一定有铁电性。铁电陶瓷在应用其压电性时，要进行极化处理，即以强电场使其电畴规则

排列。当压电陶瓷在沿极化方向受力时，在垂直于极化方向的表面上分别出现正、负电荷，其电量  $Q$  与作用力  $F$  成正比，即

$$Q = d_{33}F,$$

式中  $d_{33}$  称为纵向压电系数。

常用的压电陶瓷材料，除钛酸钡外，有锆钛酸铅(PZT)。它是钛酸铅与锆酸铅组成的固溶体，有较高的压电系数 ( $d_{33} = 2-5 \times 10^{-9} \text{C/N}$ )，高于钛酸钡的 ( $d_{33} = 1.9 \times 10^{-10} \text{C/N}$ )。它还有较高的居里点 ( $>300^\circ\text{C}$ )。在这种材料中添加微量的镧、铈或铈，可以调整其压电性能。

另一种常用的压电陶瓷是以铌酸钾和铌酸铅为基的铌酸盐系压电陶瓷。它有高的居里点和较低的介电常数。在此基础上还发展了由铌镁酸铅、钛酸铅、锆酸铅按不同比例配制而成的三元压电陶瓷。它有较好的耐高温、高压性能。

压电陶瓷应用的领域非常广泛。二次大战后的十多年，对钛酸钡压电性的研究十分活跃，应用于水声学、滤波器、换电器等各方面。1952 年后发展起来的锆钛酸铅，其耦合系数大，压电系数大，居里点高，并可通过变更成分在大范围内调整性能。用它制作的陶瓷滤波器，其中心频率可从 100Hz 直到 100MHz 以上，通带宽也可在大范围内调节。用它制作的水听器、声纳发射换能器以及各种超声波发生器，具有灵敏度高、稳定性好、功率大等优点。此外作为电声材料还用于受话器、扬声器、拾音器中，价格低，功率大。作为声学器件材料，可作体声波延迟线的换能器。利用声表面波效应，压电陶瓷可兼作换能和传播声表面波材料，例如制作彩电用的中频滤波器。在家用电器中，压电陶瓷常作为点火元件用于打火机和各种灶具上，以及其他引燃引爆装置上。以压电陶瓷制作的超声马达体积小，重量轻，无电磁噪声，受到工业界关注。利用电致伸缩效应的微位移器件也逐渐达到商品化水平。用于计测装置的压电陶瓷也不少，如加速度计、压电陀螺仪、压电传感器、压电继电器、微音器等。

作为铁电体压电性能应用的一个特例，我们简述一下铁电体爆——电换能器。它是将爆

炸形成的冲击波通过铁电体,使电畴被打乱,剩余极化消失,使电极上的束缚电荷变成自由电荷,通过负载向外输出电能。这里的铁电体器件通常采用被复银电极的改性锆钛酸铅。它能够产生  $10^3\text{A}$  以上的短路电流和  $10^4\text{V}$  以上的开路电压,输出功率可达兆瓦。这种一次性使用的高功率脉冲电源,已经在军事上和某些工业中得到应用。

### 3 热电陶瓷

经过人工极化的铁电体都具有热电性,即沿极化方向的固有极化强度  $P$  随温度变化而改变,释放出表面吸附的部分电荷。当温度变化  $\Delta T$  时,  $P$  的变化  $\Delta P$  的分量是

$$\Delta P_i = p_i \Delta T \quad (i = x, y, z)$$

式中  $p_i$  为热电系数,其值为  $10^{-5}\text{C}/\text{m}^2\text{K}$  数量级。常用的热电材料有钛酸钡,钛酸锶,硫酸三甘肽 (TGS),掺镧的锆钛酸铅 (PZT),铌酸锂,铌酸锶钡 (SBN) 等。

热电陶瓷的主要应用有红外探测器、热电激光量热计、夜视仪、光谱仪接收器等。用锆钛酸铅制作的小型红外探测器,其探头为  $\phi = 2\text{mm}$  的圆片,电压灵敏度大于  $100\text{V}/\text{W}$ ,响应波长为  $2\text{--}15\mu\text{m}$ ,已用于烹调器、加热器及工业加工等的非接触温度控制,以及防盗系统、防火系统、自动门开关、电动玩具等方面。

### 4 PTC热敏电阻器

在高纯钛酸钡中添加微量稀土氧化物如五氧化二铌、三氧化二钽等,这时钛酸钡被半导体化,有较高的室温电导率。但当材料被加热到居里点温度以上时,电导率急剧降低了几个数量级,即有很大的正电阻温度系数。这种材料一般称为 PTC (positive temperature coefficient) 材料。它的特殊的电阻-温度关系使它具有一系列不寻常的用途。

自从 W. Heywang<sup>[3]</sup> 对 PTC 效应进行了初步的理论解释以来,人们已普遍认为,PTC 效

应是晶界势垒引起的。晶界势垒的高度与介电系数  $\epsilon$  成反比。在居里点以下,  $\epsilon$  很大 ( $\sim 10^4$ ),晶界势垒很低。在居里点以上,  $\epsilon$  变小,使晶界势垒急剧升高,导致电阻率增加了几个数量级。后来一些人对 Heywang 模型进行了修正,使得 PTC 效应基本上得到了定量的解释。

PTC 材料对于组分和制作工艺都很敏感。一般需使用高纯的原料,半导体化元素和其他添加剂的加入量要准确,对加热和冷却速率要严格控制,才能得到性能稳定的材料。

钛酸钡的居里点约为  $120^\circ\text{C}$ ,因此在  $120^\circ\text{C}$  以上以钛酸钡为基的 PTC 材料其电阻率迅速增高,约在  $100^\circ\text{C}$  范围内电阻率达极大值,此时的电阻率可为室温电阻率的  $10^4\sim 10^8$  倍。以后电阻率又随温度升高而降低,如一般半导体材料。有时我们希望在其他温度使电阻率突升,就要在原料中添加移峰材料以改变其居里点。最常用的移峰材料有钛酸铅和钛酸锶。加铅使居里点升高,加锶使居里点降低。利用移峰材料可使 PTC 材料电阻突升的温度在  $-40^\circ\text{C}$  至  $350^\circ\text{C}$  的范围内变化。

PTC 材料问世后,在多方面得到应用。首先,作为恒温发热体,不需控温装置即可在一定温度下保温。由此得到一系列家电应用,如灭蚊器、电饭煲、暖风机、电烙铁、电热鞋等。由于制造工艺的进步,单位面积发热功率逐步提高,开发出了低电阻、高耐压的材料,使用途不断扩展,如最近制出了石油液化加热器。这种材料的阻温特性使之自然成为良好的保护元件,如作万次保险,电机启动器,过热保护器,电视彩显管的消磁器等。也可利用它在超过居里点后所具有的大电阻温度系数作测温、控温元件用。现在用 PTC 材料制作的元器件已不下百余种,更多的新用途还在开发中。

### 5 陶瓷电容压敏电阻器

自从钛酸钡晶界电容器问世以来,一些人开始用钛酸锶制作边界层电容器,并开始注意到它的电压非线性系数。在钛酸锶基体中,加

入适量的稀土氧化物及其他性能改善剂,配合适当的工艺,可以使晶粒半导化。再通过氧化热处理,使晶界成为绝缘的高电阻晶界层。这样就制成了对电压敏感,有大非线性系数(5—35)和大电容量(20—120nF)的压敏电阻器。它可以耐大的浪涌电压,可吸收噪声,有自恢复功能,是一种高可靠性复合功能元件。80年代以来,在日本、美国、西欧已有20余项关于钛酸铍复合功能元件方面的专利。

钛酸铍复合功能元件的制造工艺,首先要使晶粒半导化。一般综合使用原子价控制法和还原烧成法。原子价控制法是掺入少量半导化剂(常用稀土氧化物)使铍或钛变价,从而使电子浓度增加,电阻率下降。还原法是在还原气氛中烧结,造成氧缺位,使钛离子变价,电阻率下降。经过半导化的钛酸铍,需再向其晶界层扩散进一层特殊物质(如氧化铋),或在氧气气氛中使晶界氧化造成绝缘层,以得到所需的电容特性和压敏特性。最后在陶瓷片上烧上电极,即得到复合功能元件。

钛酸铍复合功能元件已广泛用于电子技术及微电子领域中。它可用于吸收浪涌电压,消除宽频率范围的噪声,抑制火花放电,作过压保护等。其中某些功能过去通过复杂的电子线路或昂贵的器件也可以达到,但使用复合功能元件简化了电路,实现了小型化,提高了可靠性,降低了成本。因此在自动控制、计算机技术及其他电子技术中会得到越来越多的应用。

## 6 透明铁电陶瓷

自1970年首次试制成功透明铁电陶瓷以来,因它对计算技术、显示技术、激光技术、全息存贮及光电子学均有重要意义,受到各方重视。过去电光器件常用单晶铁电材料,但单晶的尺寸受限制,光学均匀性及化学组成均难以控制。陶瓷易于制成各种不同尺寸和形状,成本较低,因此受到欢迎。目前常用的透明铁电陶瓷是用镧改性的锆钛酸铅,简称PLZT。镧的浓度一般为2—30%(克原子百分数),而锆与钛的比

值可连续变化。

为了使陶瓷透明,需具备几个条件:(1)有>99%的致密度,残留气孔少;(2)化学组成均匀;(3)可研磨加工成光学表面。这样对原料和加工工艺均有较高要求。一般是用化学溶液反应法制备高纯度的粉料作原料,用通氧热压烧结的工艺制成陶瓷。

透明铁电陶瓷的光学性质与铁电性质密切相关,它的电畴状态变化伴随着光学性质的变化。随着外电场 $\epsilon$ 的变化,可以控制折射率的变化 $\Delta n$ ,这样可以制成电控的光阀,或电控可变光谱滤色器。

对于粗晶粒( $>4\mu\text{m}$ )的透明铁电陶瓷,主要应用其电控光散射作用。用这种效应可制作图像存贮和显示器件。还可利用外电场作用下局部的畴反转产生局部的应变,这种电控表面形变可改变光在表面的反射,从而重现投射的图像。

近来较受重视的是将透明铁电陶瓷用于铁电显象器件(FERPIC)。这种器件可以把图像变成陶瓷的局部双折射状态的改变而贮存起来。用合适的偏振光去照射该器件,就可观察到被存贮的图像,或把图像投射到屏幕上。需要指出,上面所列的透明铁电陶瓷的应用,迄今为止均还在实验研究阶段,距实用还有相当远的距离。

以上是一些铁电陶瓷的性能与应用的概况。可以看出,铁电陶瓷早期用于电容器、换能器及电声器件特别是声纳的制作,已经受人瞩目。后来由于激光技术、电子技术、显示技术、红外探测、微波声学、通信导航、计算技术和超声技术的发展,对铁电材料不断提出新的要求,铁电陶瓷也不断有新的发展与改进。近年来令人注意的动向之一是薄膜工艺的发展,这方面本刊已有专文介绍<sup>[4]</sup>,故不赘述。复合材料也是一个新发展的领域,例如把铁电陶瓷粉末掺入高分子压电薄膜中以提高压电性,在锆酸铅反铁电陶瓷中用玻璃体填充晶粒间界以提高击穿强度,在压电陶瓷中加入SiC晶须以提高大功率换能材料的机械强度等。铁电材料的特点

之一是综合性强,因此有可能发展出用铁电材料制做的具有声、光、热、电等多方面综合性能的新型固体器件。这方面已经取得的一些进展有:研究铁电薄膜与半导体芯片直接接触情况下的相互作用的集成铁电学,和将铁电薄膜与相关功能薄膜集成在一起的铁电集成薄膜<sup>[4]</sup>。铁电陶瓷因为它相对说来价格低廉,工艺简单,性能可靠,会在新的历史时期继续发挥它的作

用,并取得新的发展。

### 参 考 文 献

- [1] 许煜寰等编,铁电与压电材料,科学出版社,(1978).
- [2] E. Fatuzzo and W. J. Merz, *Ferroelectricity*, North-Holland, Amsterdam, (1967).
- [3] W. Heywang, *Electronics*, 3(1961), 51.
- [4] 刘益民、朱建国、肖定全,物理,21(1992),671.
- [5] 肖定全,物理,23(1994),577.

## X 射线衍射 $\Phi$ 旋转及其应用

郝 建 民

(电子工业部第四十六研究所,天津 300192)

**摘要** 介绍了X射线衍射 $\Phi$ 旋转方法。结合具体实例说明了该方法在单晶片全方位定向、研究生长薄膜层与衬底的取向关系、研究生长薄膜层中缺陷、以及在该系统辅助下应用非对称 $\theta-2\theta$ 衍射技术研究生长层与衬底界面晶格失配方面的应用。从研究结果可以看出,X射线衍射 $\Phi$ 旋转技术是研究大失配生长层完整性的有效工具。

**关键词** X射线衍射, $\Phi$ 旋转,薄膜

### 1 引言

1916年,X射线粉末照相法建立后,这门技术就成为研究材料结构的重要手段。1943年衍射仪的问世是实验技术的一次飞跃。在过去的50年里,尤其是随着计算机的发展,带计算机的衍射仪已基本取代了德拜、谢乐型照相机,但衍射仪的探测器只是一个点,随着其扫描( $\theta-2\theta$ 扫描)也只得到一维信息,这对于晶粒取向无序的多晶材料已经够用了,而对于晶粒择优取向的多晶材料和单晶材料就显得很不够,于是发展了极图附件和四圆衍射仪,这两种仪器都是通过样品自身的多方位旋转,以实现多方位计数的目的,如今四圆衍射仪已成为求解未知单晶结构的重要工具,而极图附件成为多晶结构研究的专用仪器。

随着材料科学的发展,薄膜材料占有越来越重要的地位,在这类材料中大都存在织构,有些材料甚至接近于单晶;有些膜的生长对衬底

的取向有严格的要求,并且薄膜材料的织构常受衬底的制约。对于这种问题,采用上述极图附件和四圆衍射仪研究就不方便,因此进入90年代国外就发展了 $\Phi$ 扫描技术<sup>[1-3]</sup>,用来研究薄膜与衬底的织构关系和薄膜中的缺陷。 $\Phi$ 扫描

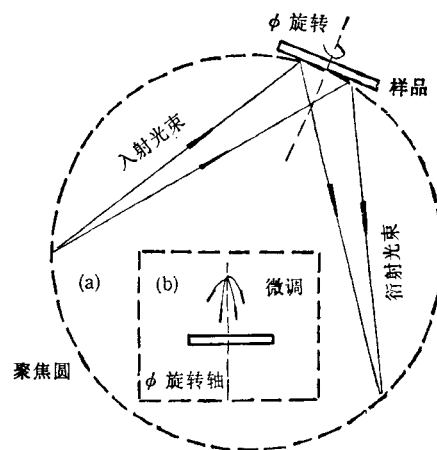


图1  $\Phi$ 扫描实验装置示意图  
(通过调节图1b的微调自由度,可使 $\Phi$ 扫描旋转轴与特定晶面法向平行)