

当前功能陶瓷发展动向*

祝炳和 赵梅瑜

(中国科学院上海硅酸盐研究所,上海 200050)

摘要 简要介绍了功能陶瓷包括电容介质、陶瓷封装、压电瓷、透明铁电陶瓷、铁电薄膜、变阻器、热敏电阻、超导瓷及传感器瓷的最近进展,讨论了陶瓷学和固体物理以及工艺之间的相互作用和渗透,它们将对功能陶瓷的未来发展产生深远的影响。

关键词 功能陶瓷

Abstract Recent advances in function ceramics, including dielectrics, ceramic packing, piezoelectric ceramics, transparent ferroelectric ceramics, ferroelectric film, varistors and thermistors, superconducting ceramics, and sensor ceramics are briefly reviewed. The mutual interaction between ceramic science, solid state physics and technology are discussed. This field offers an enormous potential to meet the challenges of the future.

Key word function ceramics

1 概述^[1,2]

人们概念中陶瓷是厨房中的砂锅和碗,用它来烹调或盛物。然而功能陶瓷的作用就全然不同。例如,航天技术中就用到压电陶瓷做的陀螺或加速度器,作为导航用;计算机在运算过程中遇到停电,数据将消失,而功能陶瓷做的存储器的信息则不易失除,不用电源可永久存储;相变是常见的物理现象,一种功能陶瓷发热体材料,室温时为半导体,通电后立即升温到相变温度 T_c ,电阻突然升高几个数量级,这种电阻突升现象可用于做自控恒温发热体,且随环境温度的低或高,可调节热量大小,即“按需供热”,已用于做热风机或干衣机。过去人们把陶瓷看成不大变化的石头,古代瓷片放几千年无甚变化。但功能陶瓷在外电场作用下,内部会产生相应的变化,即功能过程。例如铁电瓷中的电畴,会在外电场的“指挥”下排齐,电场方向变化,畴的方向也迅速跟随变化。通过显微镜,人们可以看到这种动态变化过程。类似的原理可构成换能器,通过它能量可以转换。例如机械能转变为电能(电火花)就是压电引火,也可以从

电信号转变为振动,做成蜂鸣器,配上电路可以成为电子乐器。利用压电驱动器把电信号转化为机械动作,例如织布本来为全机械动作,噪声大,速度低,用压电驱动器使织布噪音降低,速度也快。多数陶瓷为良好绝缘体,但今天人们已做出超导瓷,在某一温度(临界温度)下电阻为零,比铜导线更导电,它对电力输送有很大好处。

先进陶瓷按性质分为两类:功能陶瓷及结构陶瓷。通常把具有电、光、磁、弹性及部分化学功能的多晶无机固体材料称为功能陶瓷,而把具有机械、热及部分化学功能的陶瓷称为结构陶瓷。功能陶瓷和结构陶瓷的产值比约为3:1。世界功能陶瓷的产值约70—80亿美元,按品种及产值百分率分以下几种:电容器21%,磁性瓷18%,IC封装15—16%,压电瓷11.4%,热敏电阻5.6%,传感元件5.1%,基片2.4%,变阻器1.9%。上列元件主要用于以下行业:计算机、通信、电视、广播、家用电器、空间技术、自动化、汽车及医疗等。

近几年功能陶瓷有以下几方面发展趋向:
(1) 微电子技术推动下的微型化(薄片化)和高

* 1996年1月8日收到初稿,1996年3月21日收到修改稿。

速度化; (2) 在安全和环保工作的促进下, 发展传感器和多孔瓷; (3) 重视材料复合技术(倾斜功能材料可看成复合的特例); (4) 开始进入智能化阶段. 下面将分类介绍.

2 电容介质^[3,4]

电子工业特别是计算机和通信(包括信息高速公路), 需要电容量大、尺寸小而薄、工作电压低的电容器. 1986年, 1 μ F容量电容器体积为 3.2 \times 1.6 \times 1.5mm, 层厚 20 μ m, 到 2000年预计体积为 1.6 \times 0.8 \times 0.7mm, 层厚 5 μ m. 不但膜变薄, 层数也增多: 最早期为 100 μ m30层, 今天 100层已普遍, 今后将达 1000层. 多层电容器(MLC)已成为电容器的主要品种, 从表 1 列出的产值比即可看出这种变化.

表 1 多层电容器(MLC)和其他电容器的产值比的比较

	MLC	瓷片电容	纸介电容	钽电容	铝电容
1980年	47%	26%	9%	3%	14%
1993年	84%	5%	2%	7%	1%

表面安装技术(SMT)是电子机械发展的主流之一, 表面安装电容器如 1206[长 0.12in (3mm), 宽 0.06in (1.5mm)], 0805, 0603 已大量应用, 0402 也开始应用, 使元件如芝麻大小. 10年前额定电压 50V, 今天降为 25V 或 16V, 10V 或 6.8V 也在计议之中. 层数既然增多, 多层要共烧在一起, 使界面(金属-陶瓷)增加, 带来界面问题; 膜既薄, 就需要发展相应的细颗粒粉体制备或制膜技术, 并要求环境清洁(等级 1000), 材料的介电常数应大, 随电压的变化应小, 损耗及温度系数应小, 因而需要解决一系列技术问题. 大小与极化及晶界层性质有关. 损耗与极化建立的过程有关. 当频率升高, 损耗引起的发热及升温变剧, 易造成破坏. 电容温度系数则与材料固溶体组成、相变扩散度及晶粒表层影响有关. 因此, 电容器的进展涉及极化、相变、晶界、界面问题, 以及薄膜物理等. 为了降低价格, 应选用低温烧结材料(如含铅钡合钙钛矿材料). 我国近年来在低温烧结

MLC 方面, 有较大进展. 近年来卫星通信、移动电话、高清晰度电视、电视对话等需要 2—30GHz 微波介质; 希望材料的大, 以减小器件尺寸; 损耗应小(品质因数 Q 应大), 因微波频段使用时, 如损耗大, 则加热趋向更甚; 频率温度系数 τ_f 应小, 热膨胀低. 材料的 Q 值和制备方法有关: 有化学法制备, 材料均匀, Q 值也高, 原料纯细, 等静压成型的材料较致密, Q 值大; 热处理也可使 Q 值上升, 热处理将增大某些 ABO_3 化合物中 B 位离子有序. 有人认为, $AB^{3+}_{1/2} B^{5+}_{1/2} O_3$ 化合物有希望获得优良材料. A 为 Ba, Sr, Ca, B^{3+} 为三价稀土, 而 B^{5+} 为 Nb, Ta. 发现多数含 Ba 化合物频率温度系数 τ_f 为正, 而含 Ca 化合物的 τ_f 为负. 调节 Ba, Sr, Ca 的组成比, 可使 τ_f 为零.

3 陶瓷封装

要整机小型化, 不仅元器件应小型化, 还要求线路相应小型化. 早先一块基片单层电路, 已不能满足要求, 应更好利用空间, 使一块基片内含有叠放的多层布线电路. 为了满足高速信号输送, 符合微电子工业的需要, 这就要求: (1) 高密度多层布线, 减小线长, 通过薄膜及多层可满足此要求; (2) 用低介电材料及高导电金属化, 以减少传输延迟时间, 例如在电话中不希望应答迟缓; (3) 阻抗匹配, 以改进传输特性. 已出现一系列封装产品结构, 如插头格架阵列、球格架阵等, 满足了 300MHz 的信号速度的要求. 多层布线常由有机层(聚酰亚胺)、无机层(Al_2O_3)和金属(Mo, W, Cu)的多层复合物构成. 金属材料应有高电导和高热导, 热膨胀性能应和陶瓷相匹配. 基片常用 Al_2O_3 瓷, 应光洁平整, 以防断线, 收缩应均匀. 高密度封装要求散热好, 因此用高热导材料 AlN. 多层结构中有金属、陶瓷及有机物的交叠层, 还有大量电路插孔或电路孔贯通, 对相互间的热膨胀、孔位置、孔径公差、扭曲变形允许值等均有规定. 不同布线工艺, 可使布线密度差别达几十倍. 导体电路图案是金属浆料经过模板挤出而形成的, 然后用溅

射或光刻的方法做成电路.近年来 AlN 因导热高且和硅容易匹配而受到重视,年增长率比 Al_2O_3 大 4—8 倍,年产达 1000t 的厂正在建立.最近发展用于高速传输高性能封装基片,它要求功率大(50W/片)且容易和硅匹配,故多用复合材料制作.高密度陶瓷封装可以称作陶瓷工艺的尖端,它涉及先进工艺及检测,对微电子技术的发展有重要意义.在这方面,国内与国外差距甚大.

4 压电及透明铁电陶瓷^[7-10]

成熟的压电产品如滤波器、蜂鸣器、点火器、压电陀螺、换能器等的生产以百亿计.日本年产 PZT 料 1000t,主要用于电视、通信(包括无绳电话和移动电话)、水声、雷达、导航、医疗、自动化等,最近发展大位移换能器,薄型压电变压器及传感器等.例如:(1)虹型换能器(用 PLZT, PZT, PMN 材料).陶瓷片的一面呈还原状态,瓷片两面均有电极,利用弯曲振动,使在 10kg 负荷作用下,产生大形变(1mm).可用于线性马达、空腔泵、开关、强扬声器、噪声抵消器件、可变焦距镜、激光偏转镜等;(2)压电变压器.其特点是结构简单,转换效率高(95%),无燃烧冒烟危险,无磁泄,低噪音,自控输出电流,安全系数高,厚 3.5mm,在需要薄型器件的地方比较合适(如液晶显示产品).日本有多家试制;(3)空心球压电换能器.其密度与水或人体接近,容易与声耦合,可用于水声、医疗探伤等;(4)高温压电流量传感器(可用于 400).它对航空测控有重要性.

铁电陶瓷逆热释电效应可用于铁电制冷,不用氟里昂.现在已有用 $PbScTaO_3$ 材料制成模型装置,具有有序无序相变的介质,可能为本应用的理想工作物质.1992 年后,铁电存储器的发展推动了压电薄膜工作,促进微型压电驱动器发展,使之渐渐进入灵巧陶瓷范畴,例如高电致伸缩器件、堆型(pile)驱动器、传感及驱动复合物、双压电驱动器、自保持替续器等.其中每一产品的应用,均有较大的意义.例如,传统

纺织为全机械动作,速度低,噪音大,今采用压电驱动器,利用电—机转换,噪音很小,也提高了纺织速度.压电驱动器加上超声马达,构成灵巧器件(smart device),将成为重要发展方向.

压电陶瓷材料研究已较系统,在国内,中国科学院上海硅酸盐研究所、四川压电与声光技术研究所及高等院校开展了较多工作,并制出了系列材料,机械品质因数 Q_m 从 10—1700,居里点 T_c 从 170—560,平面机电耦合系数 K_p 从 0.1—0.65,可满足各种应用.但要符合苛刻条件下的应用(如压电变压器),则仍需改进均匀性,提高致密度和动态强度,并降低烧结温度.这里有两个途径:(1)改进传统工艺,球磨用 ZrO_2 球,加分散剂,或用搅拌球磨;(2)用化学方法制粉.例如日本用于压电变压器的 DCM-6 料,就是改进工艺后制成的.压电复合材料可汇集两材料的优点,但也有发展,例如,利用残骸法制备陶瓷-高分子复合体,具有优良静水压电性.

透明铁电瓷采用 PLZT 材料制作.它利用铁电-反铁电相变,发展了电光应用.如用醋酸盐溶液法制粉,则更为经济.热压或无压烧结均在使用.透明铁电瓷可用于电光快门及电致伸缩驱动器.PLZT 光阀还可用于光印刷,分辨率高、开关快.PLZT 尚存在耐久性问题,影响长期使用.最近发展了高机械韧性材料,如 PMN-PT 瓷,作为电光显示应用.透明铁电瓷由于其组成单一,相单纯,相变点在室温附近,对应力很敏感,十分适合于用它进行功能陶瓷的基础研究.材料中的功能过程如晶界作用、电畴运动、空间电荷积累、相变、晶界迁移、应力影响等,均易于在显微镜下直接观测到.中国科学院上海硅酸盐研究所曾在这方面进行过较多的工作.

5 铁电薄膜^[11,12]

它可用作半导体存储器及存储器电容材料,近几年受到极大重视.铁电存储器研制成功,是继高 T_c 超导瓷后,第二个对电子工业有重大作

用的钙钛矿结构材料.它的特点为:可随机存取,不易失除,不用电源,可永久存储,工作温区宽(-50—+150),抗辐射,易屏蔽磁场,快速写入读出,存入容量大($>10^6$ 位),开关耐久性满足使用要求(10^{10} — 10^{11} 读写次),功耗低,价廉.但在抗疲劳、信息保留特性、耐久、保存性、工艺集成等方面尚待改进,尤其是抗疲劳性差(它和材料中缺陷或氧空位有关),是投入实用的最大障碍,应想办法解决.它在商用、家用计算机(信用卡),空间技术,通信,汽车,电子等方面均有应用,可用作微型驱动器、光波导、光调制、动态随机存取存储器、电容、热电、表面波器件、神经器件等.近3年来,世界产值达10亿美元以上.导弹在飞行中受电磁干扰,防干扰费用大,用铁电存储器可使费用减少为1/1000.人工神经网络为新兴学科,铁电存储器可制造神经元器件,将最有希望满足该学科需要.成膜工艺有溶胶法、溅射及MOCVD.材料主要有PZT,PLZT,PT, SrTiO_3 , BaSrTiO_3 ,Y₁(含Bi层状结构材料)等.膜厚 $<0.5\mu\text{m}$,使用工作电压小于1V.中国科学院上海硅酸盐研究所、西安交通大学、四川大学在用溅射及MOD等方法制备PLT膜方面取得较好进展.今后在老化疲劳性、薄膜相变性质、各种界面性质方面,应深入研究,也需探索更实用的新材料.

6 变阻器及热敏电阻^[13,14]

变阻器主要用于电器过压保护,它和被保护设备并联,正常时电阻值极大,通过的电流极微,当到达一定电压阈值时,瞬间($\sim\text{ns}$)电阻突降,电流猛增,从而保护电器设备,不受过压影响,可防止浪涌和过电压,抑制噪音,防止误动作或大气放电对设备的破坏.变阻器主要利用晶界性质,过电压阈值与两电极间陶瓷体内串联晶界数目成比例(每一晶界约3.2—3.5V),而浪涌电流承受能力与并联晶界数成比例,它可用于几伏至几十千伏.晶界层杂质元素的偏析,将对通过陶瓷的电流形成势垒.当外电压达到某一临界值时,电子可穿越晶界,此时晶界呈

低势垒,即所谓“空洞”.瓷体在此时电阻突降,电流突升. ZnO 变阻器作用原理和晶界氧空位有关,详细机理不完全清楚.变阻器按材料组成分为两种:(1) ZnO 材料,占80%,主要用于高振幅低频浪涌;(2) SrTiO_3 材料,占20%,用于中等振幅,高频瞬态,其噪音衰减效应大,用量会扩大.它们的新应用是直流功率电路中抑制静电放电脉冲.变阻器用于浪涌吸收的占62%,避雷占15%,微型马达占16%.

NTC材料主要为过渡金属氧化物,在各项应用中,传感器占60—70%,传感元件及温度补偿元件占30%,片状占10%.从应用看,汽车占36%,消费电子30%.汽车废气排放及空调用要求耐高温响应快,电视摄像及移动电话中的温度补偿,要求用表面组装器件(SMD).低精度NTC用作功率源中过流保持,消费用的SMD发展很快,最近对快响应、高精度的NTC有强烈需求.多层器件也在发展之中.汽车漏泄法规的制定,促使发展废气温度传感器.这类传感器要求耐1000高温,要求小型化、响应快($<10\text{s}$)、精度高,这将构成新的市场.

PTC也是利用材料中的晶界势垒及相变过程.它在低温时为半导体.当加电场时,立即产生功率并升温,达到 T_c 温度后,因电阻突升,使功率下降,因此最后在 T_c 附近达到平衡,故成为恒温自控发热体.散热快(例如吹风)时则功率大,不散热时则功率极小,故节能.发热体材料多为高 T_c (100—300),它要求为低电阻、高耐压、大功率.它可用于卷发器、加湿器、干燥器、干衣机、个人暖风机、热风屏、空调加热等.汽车上也用于油预热,但需在低氧分压下能稳定工作,PTC还大量应用于过流保护.当过流时,温度超过 T_c 值,电阻自动升高,因此能限流.该材料的 T_c 常小于150,要求低电阻、高耐压及耐流冲击,要求小型化.可应用于过流保护、消磁、马达启动.由于对设备安全可靠的要求提高,希望PTC元件可测过热,并且小而轻,这就发展了SMD,例如0805,大小仅为 $2\times 1.5\text{mm}$,具有小、轻、抗振、无触点及噪音等优点,广泛应用于功率线路中防过热.过流保护用

的 PTC 元件发展很快,1989 年,它占用量的 11%,1994 年已上升到 31%,通信中电话保安器使用的 PTC 数量达数千万件甚至 1 亿件以上。

上面提到的变阻器、NTC 和 PTC 三类产品,其市场销量以日本为例,1994 年为 5 亿美元,其中 NTC 2.5 亿,PTC 1.25 亿,变阻器 1.25 亿。

本类产品对工艺十分敏感,稳定生产十分不易,利用化学法制备细粉,已有应用,但因价昂,尚未大量应用于生产。用改进的球磨工艺(细 ZrO_2 球或搅拌球磨),也可获得亚微米级粉,国内已有厂家采用。半导瓷掺杂物最多可达 10 种(如 ZnO 变阻器),均需控制在 ppm 水平。有人采用神经网络工艺,调整这类掺杂以满足要求。改进后的材料,均匀度提高,使性能上升,例如 ZnO 浪涌承受力成倍增大,也易小型化。成型用干压,但最近为适应 SMD 需要,也用成膜工艺。在烧成窑炉方面,利用耐火纤维毯为炉壁,使能耗降为 10 年前的 $1/2 \sim 1/8$,并使升温速率可大幅度调节,半导瓷的电极十分关键,电极浆料中的玻璃料,应选用匹配的料,否则会极大地影响坯体性能。

ZnO 或 PTC 材料均利用晶界势垒(PTC 还包含相变),它们包含丰富的电物理现象,PTC 材料在 T_c 附近时,由于相变,电阻突升几个数量级,从而构成恒温发热及过流保护二类重要应用。电阻突跳现象的背后有几个内控因素对势垒起作用:(1)相变引起 T_c 前后电容的变化;(2)引起应力状态的变化;(3)晶界区吸附氧的作用;(4)掺杂元素(例如 Mn)在 T_c 附近的变价。目前 PTC 机理尚不完全了解,近 5 年来,国内各单位在 PTC 材料及元件的研究和开发应用方面进行了大量工作,发热体及过流保护开关体等方面总体上已接近国际先进水平,生产量也大,但生产自动化仍差,对此应加以重视,以保证稳定生产。

7 超导瓷^[15]

这是一类在临界温度时电阻为零的陶瓷,

它对今后信息革命、能源利用以及交通起重要作用。信息革命最重要组成部分为半导体技术,其发展已渐趋饱和。光通信可高速输送信息,但有极限。90 年代又面临能源、环境、人口等问题。要解决上述问题,在下世纪应出现一系列新技术,而超导是最有希望的候选者。有人把 21 世纪称为超导社会。超导电子学、超导布线、超高速集成器件、超导滤波器及天线可望近期实现。人们一直盼望室温超导,从 1911—1973 年, T_c 提高缓慢,3 年提高 1 K,且都为金属或合金。多年来人们寄希望于金属,但 1986 年却在“无希望”的陶瓷材料中,实现了高 T_c 超导的突破,Y 系瓷的 T_c 是 105 K,Bi 系为 120 K,Tl 系为 125 K。1987 年形成超导热,并在研究中发现,外加压力可使 T_c 提高。通过掺杂大原子,从内部“加压”,试了大批元素,发现了超导瓷材料 $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_2O_{10}$, T_c 为 125 K,1993 年又发现了 $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$, T_c 为 135 K,在压力下, T_c 可提高到 160 K。从实用看,应提高 J_c (临界电流密度),措施为:控制晶粒取向,提高致密度,引入钉扎中心。最近认为 T_c 提高到 170 K 是有可能的,这将有利于了解超导的来源和机理。已发展出超导膜微波器件。培育了大超导块,并研究了铁电性与超导电性之间关系,还应开展表面界面研究,改进精细图案印刷术,开发高速、低噪音、低耗散器件,从而开辟新的信息革命时期。物理及陶瓷工作者将大有可为。

8 传感器瓷^[16,17]

传感器的功能是把非电信号转化为电信号。它应小巧、敏感、可靠、价格低。在陶瓷传感器中,气敏元件研究较多,因气体为家用能源,煤矿安全也需此类元件,其材料为 SnO_2 。公共场所 CO_2 量表示空气混浊度,可用 CO_2 传感器控制换气开关。其他燃烧过程、植物生长、食物保鲜也涉及 CO_2 量。汽车要控制完全燃烧,要求元件响应快(ms 计)。在烹调及干衣机中,用到湿度传感器。我国湿敏传感器取得较好进展。中国科学院上海硅酸盐研究所利用金属硫化物

薄膜,它表面为阴离子覆盖,从而避免了吸附,提高长期稳定性,4年漂移了3%RH.

传感器发展方向为:元件微型化,结构集成化,材料复合化.器件工艺发展极快,陶瓷和半导体界限已被突破,性能提高日新月异,例如:把几种氧化物集成在同一基片上,加上微处理,可预报CO,CH₄及乙醇气体.最小气敏元件仅几十个微米.用有机、无机、金属复合膜可测CH₄.Si基片上形成PT膜,可做成红外传感器,其灵敏度为0.06,响应时间为3.5s.也出现温、湿、热辐射多功能传感器.超导传感器可测生物磁场.总之,目前单独用体材制造传感器已很少,用膜材比体材料的响应高10倍以上.制薄膜工艺发展迅速,加上半导体集成电路技术、材料复合技术、表面掺杂改性、气氛处理、微粒化技术、智能技术等,使传感器灵敏度和可靠性日益提高,从而满足社会需要.

以上扼要介绍了功能陶瓷近年来的研究进展和趋向,关于磁性瓷、生物瓷、多孔瓷、抗菌瓷等本文未能介绍,但它们发展也很快.

必须指出,材料本身的进展与相邻学科或技术的发展密切相关.例如,在磁性瓷、纳米瓷、微粉技术、薄膜技术等的发展中,量子效应起着重要作用.50年代半导体物理的大进展,促使PTC材料物理模型的建立,进而对电容、变阻器和压电材料的发展又有启发;缺陷物化的进展,使人们对掺杂改性有了理论指导,从而使对材料半导性的控制进入自由王国.传感器的灵敏度或时间响应和离子电导缺陷扩散密切相关.调节相变的弥散性,可改变电容介质材料及PTC材料:电容介质材料希望弥散大,PTC希望弥散小.在ABO₃结构中,B位离子有序度对微波介质Q值或电致伸缩材料的性能有影响.薄膜中的空位对老化或疲劳性质的影响,薄膜相变的特点,这些对铁电膜在存储中应用,是必需解决的问题.铁电制冷的理想物质,应在有序-无序相变材料中寻找.它们应是具有低德拜温度和高TO-TA模互作用的材料.物理和陶瓷学的互作用产生超导瓷.凡此等等,说明应注意和利用相邻科学技术的进展.相关技

术促进材料科学的发展也有多例:信息自动化促进传感器;薄膜技术发展促进铁电存储器的应用;膜变薄涉及粉体制备技术;高纯原料为功能陶瓷的发展创造了条件,例如,LSI存储元件有时产生错误信号,仅仅是因为几十个ppm的放射性杂质的存在;我国PTC材料及元件好几年徘徊于低性能,与国产TiO₂纯度及物性有关.物理检测手段也影响材料发展;原来的显微图像是利用光性或电子性差别成像,近代利用热性能或弹性力学性差别而可分别得出热像及声学像,从而揭示了新现象,对功能陶瓷作用很大.电子器件及电路微型化,多层封装及层放工艺,要保证数十万孔对齐相贯通等等,均需先进检测手段及精细加工技术.近年来亚纳米抛光工艺成功,对电光及光学器件有极大促进,激光打孔实用化,使微电子封装产生跃进.高纯成膜工艺,对存储用铁电膜及超导实用化有决定性影响.各学科之间,学科与工艺技术之间的相互作用和渗透,对功能陶瓷未来的发展将产生深远的影响.我国功能陶瓷在有些方面接近国际水平,但在另外一些方面,如涉及微电子工艺或先进工艺和检测,需要经济上有较大投入的项目,则差距甚大.在自动化规模生产、产品开发、市场占有等方面明显落后.我国陶瓷厂近2000家,人员60万余,效率偏低,日本一个厂(1600人)年生产电容器60亿只,我国20个工厂年生产4.2亿只.我们希望贯彻经济政策,调动积极性,增加投入,加强规划,早日赶上世界先进水平,满足社会对功能陶瓷的需要.

参 考 文 献

- [1] 陈辛坐等编,先进材料进展,科学出版社,(1995).
- [2] 蔡起善,压电与声光,15-5(1993),1.
- [3] G. Geiger, Amer. Ceram. Soc. Bull., 73(1994), 57.
- [4] R. Freer, Sillicate Ind., 9(1993), 191.
- [5] R. M. Bryant, Ceram. Ind., 142-4, (1994), 37.
- [6] R. Kambe, Amer. Ceram. Soc. Bull., 71(1992), 962.
- [7] ibid, 73(1994), 93.
- [8] S. S. Livnch. Jour. Amer. Cera. Soc., 78(1995), 1900.
- [9] G. H. Hearntling, Ferroelectrics, 131(1992), 1.

- [10] A. Sternberg, *Ferroelectrics*, **131**(1992), 13.
 [11] 包定华, 压电与声光, **15-3**(1993), 60.
 [12] H. Nakasima, *Jap. Jour. Appl. Phys.*, **33**(1994), 5139.
 [13] H. Okinaka, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **74-2**(1995), 62.
 [14] F. Greuter, *Silicateind*, **5-6**(1994), 195.
 [15] R.J. Cava, *Amer. Cera. Soc. Bull.*, **74-5**(1995), 85.
 [16] 张忱, 材料导报, No. 1(1995), 9.
 [17] 永井正幸, ヤラミツクス, **28-3**(1993), 256.

超薄金属膜生长研究新进展*

王兵 吴自勤

(中国科学技术大学基础物理中心, 合肥 230026)

摘要 综述了近几年来超薄金属膜(只有一个或几个单原子层的薄膜)生长研究中的新进展. 利用隧道电子显微术、热原子散射技术、反射高能电子衍射技术等方法, 人们发现了许多有趣的新现象: 如不同的生长形貌(分形生长、枝晶生长及团状生长), “再现的逐层生长模式”, 生长过程中沉积 Au 原子诱发的 Ag 衬底表面空洞的形成等.

关键词 金属薄膜, 扫描隧道显微术, 热原子散射术, 反射高能电子衍射术

Abstract A review is presented of recent progress in the growth of ultra-thin metal films. By using scanning tunnelling microscopy, reflection high energy electron diffraction, and thermal-energy atom scattering to study the initial stage of film growth, some new phenomena have been found, such as different growth morphologies (fractal, dendritic and dense growth), the “reentrant layer-by-layer growth” mode, and the Ag substrate hole formation induced by deposited Au atoms.

Key words metal thin films, scanning tunnelling microscopy, thermal-energy atom scattering, reflection high energy electron diffraction

人们已公认薄膜生长存在三种模式: (1) 逐层生长(二维生长)或称 Frank-van der Merwe 生长模式; (2) 二维生长后岛状生长或称 Stranski-Kratanov 生长模式; (3) 岛状生长(三维生长)或称 Volmer-Weber 生长模式, 图 1 是上述三种生长模式的示意图^[1], 图中 θ 为覆盖度, 其单位为 ML. 在很多情况下, 薄膜的生长过程远离平衡条件, 情况复杂, 因此, 需采用更微观的观测方法. 在传统的薄膜研究手段中, 通常采用扫描电子显微术(SEM)、透射电子显微术(TEM)、俄歇电子谱(AES)、低能电子衍射术(LEED)以及反射高能电子衍射术(RHEED)等手段. SEM 和 TEM 对薄膜的研究主要偏重于较厚的薄膜, 能够观察到薄膜的微观形貌^[2]. 而其他的观测方法, 如 AES,

LEED 和 RHEED 等方法尽管能够判定出薄膜的上述生长模式, 但它们对薄膜生长过程的观察还比较间接, 难于对超薄膜(只有一个或几个单原子层的薄膜)非平衡生长在原子尺度上进行更微观的观察和研究. 近年来, 随着制膜技术及观测技术的提高, 如热原子散射技术(TEAS)、低能电子显微术(LEEM), 特别是扫描隧道显微术(STM)等观察手段应用于薄膜研究, 使得直接观察超薄膜平衡和非平衡生长过程成为可能, 并发现了许多新的有趣的现象, 这加深了人们对薄膜

* 国家自然科学基金资助项目.

1996年1月2日收到初稿, 1996年5月10日收到修改稿.