

电子陶瓷材料的现状与展望

甘国友,严继康,张小文,白桂丽,郭中正
(昆明理工大学 材料与冶金工程学院,云南 昆明 650093)

摘要: 概括了电子陶瓷材料的发展与现状,详细介绍了主要电子陶瓷的研究热点和发展前景,对近几年出现的新型电子陶瓷及其器件作了讨论.根据目前信息技术的发展状况及其应用需求,开发高性能多功能电子陶瓷及器件具有广阔的市场前景和经济效益.从具体材料发展到材料体系的研究以及单一性能向多功能复合器件的转换是目前电子陶瓷十分活跃的研究领域.

关键词: 电子陶瓷;电学性能;功能应用

中图分类号: TN304.82 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2004)04-0028-06

Present Status and Future Prospect for Electroceramic Materials

GAN Guo-you, YAN Ji-kang, ZHANG Xiao-Wen, BAI Gui-li, GUO Zhong-zheng

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The history and current status of electroceramics are reviewed. The main research fields and prospects for electroceramics are introduced in detail. Some applications of newly-developed electroceramics and their devices are briefly discussed. Surveys of the present state and the applicative requirements of Information Technology indicate that developed high-property and multi-functional electroceramics will enjoy vast market opportunities and produce significant economic benefits. The advancement from specific products to materials system as well as components changing from single property to multi-functions is presently under development.

Key words: electroceramics; electrical properties; functional applications

0 引言

电子陶瓷是广泛应用于电子信息领域中的一类新型材料,是电子工业、微电子及光电子工业中制备基础元件的关键,其市场需求量大,产业化前景广阔,是一类重要的、国际竞争激烈的高技术新材料.电子陶瓷包括绝缘陶瓷和导电陶瓷,导电陶瓷包括超导、导体以及半导体陶瓷,其中既有离子导电陶瓷,也有电子导电陶瓷.此外,还有不完全独立于上述任何一种的磁性陶瓷和光学陶瓷.随着现代通讯、计算机、微电子、光电子、机器人制造、生物工程以及核技术等高科技的飞速发展,对电子陶瓷元器件的要求也愈来愈高,高性能复合型电子陶瓷材料的研究开发引起了世界各工业先进国家的高度重视.

电子陶瓷材料的发展始于 20 世纪初期,经历了电介质陶瓷—压电铁电陶瓷—半导体陶瓷—快离子导体陶瓷—高温超导陶瓷—高性能复合型电子陶瓷的发展过程,近十年来,随着微电子技术、光电子技术、信息技术等高新技术的发展以及高纯超微粉体技术、厚膜与薄膜技术的进一步完善,电子陶瓷材料体系围绕新材料的探索、传统电子陶瓷材料的改性、材料与器件的一体化研究与应用等方面开展了广泛的研究,成为材料科学工作者十分活跃的研究领域,也为信息时代的蓬勃发展奠定了良好的基础.

现代科学技术的加速发展对电子陶瓷材料提出了严峻的挑战,也为这一领域的研究和发展创造了机会,在市场信息的引导下,传统电子陶瓷材料的改性研究和新型电子陶瓷材料的研发正在不断崛起,日益显示出广阔的市场前景和强大的经济效益,本文主要讨论这两方面的问题.

收稿日期: 2004-06-02. **基金项目:** 云南省科技攻关项目:多功能电子陶瓷材料及其系列产品开发(项目编号: 2002GG09).

第一作者简介: 甘国友(1965~),男,博士,教授.主要研究方向:电子陶瓷、复合材料. **E-mail:** ganguoyou@sina.com

1 典型电子陶瓷发展动向

传统电子陶瓷材料在电子工业、微电子工业等领域中已经获得了广泛的应用,为高科技发展和国民经济繁荣做出了卓越的贡献.目前这类材料的研究领域主要是利用先进的材料制备技术来进一步改善性能.

1.1 敏感电子陶瓷

21世纪称之为信息时代,信息的获取和传递主要依赖于传感器(敏感元件),敏感电子陶瓷在各类敏感元件中占有十分重要的地位,主要有热敏陶瓷、压敏陶瓷和压电陶瓷等.

1.1.1 热敏陶瓷

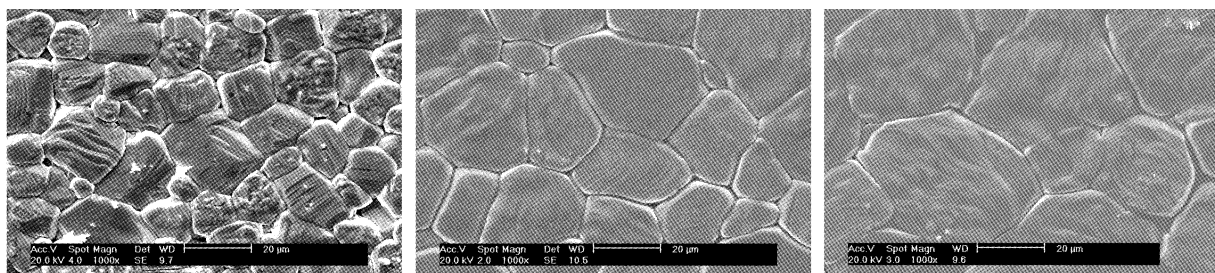
热敏陶瓷是一类电阻率、磁性、介电性等性质随温度发生明显变化的材料,主要用于制造温度传感器,线路温度补偿及稳频元件.根据热敏陶瓷的电阻—温度特性可以分为三大类:正温度系数热敏电阻(PTC)、负温度系数热敏电阻(NTC)和临界温度热敏电阻(CTR)^[1].现在普遍认为,陶瓷热敏电阻型和单晶半导体型热敏传感器是最有市场、最有潜能和最具发展前景的产品.

在热敏电阻传感器中,NTC热敏传感器是较有前途的一种,目前的主要研究方向是进一步研究高温(300℃以上)NTC热敏电阻和低温(低于-60℃)NTC热敏电阻材料的制备技术及其复合器件.在制备工艺上可以通过掺杂等手段来提高热敏电阻的性能和老化的稳定性,并通过控制晶粒结构、提高瓷体致密度等措施来增强NTC热敏电阻的耐温冲击性^[2].

1.1.2 压敏陶瓷

压敏陶瓷对外加电压变化非常敏感,随着市场的需求,由单一压敏性能的ZnO压敏陶瓷^[3],SiC压敏陶瓷^[4]发展到具有电容性和压敏性的双功能电子元器件(主要是TiO₂^[5]和SrTiO₃^[6]系列电容—压敏电阻器).压敏陶瓷的多功能化是新形式下迎合市场的需要而发展起来的,基于压敏性和热敏性的半导体复合元件能起到抑制过电压和过电流的双重保护作用^[7,8].近些年来还出现了SnO₂^[9,10]和WO₃^[11]压敏陶瓷,但由于存在致密度低、非线性系数较小等缺点而没有更深入地研究.

目前,压敏陶瓷的研究热点主要集中在稀土掺杂改性研究(如:Ta,La,Ce等)^[12~14]和纳米添加^[15]改性研究方面,采用稀土掺杂和纳米添加法制备的压敏陶瓷具有更高的致密度和较好的电学性能.图1是用典型电子陶瓷工艺制备的SrTiO₃压敏陶瓷的SEM图.由图1可以看出,稀土掺杂和纳米添加法制备的样品能够使晶粒分布更加均匀,并有利于完善晶界的形成,从而获得具有优良压敏电阻特性的晶界势垒和较好的综合性能.



(a) Nb 掺杂

(b) La 掺杂

(c) 纳米添加

图1 SrTiO₃压敏陶瓷的SEM图Fig.1 SEM micrograph of SrTiO₃ varistor ceramic

压敏陶瓷的制备工艺开始由传统的电子陶瓷工艺发展到溶胶—凝胶复合工艺^[16,17],产品形式也由通用型向叠层片式元件转化^[18].压敏陶瓷的发展方向逐渐向两端发展:在高压领域中研制高能ZnO压敏电阻器,在中低压领域中开发SrTiO₃/TiO₂系列压敏电阻元件.

1.1.3 压电陶瓷

压电材料能够自适应于环境的变化,实现机械能与电能之间的转化,具有集传感器和控制于一体的特有属性.压电材料由最初的压电晶体发展到压电陶瓷,进而发展到压电聚合物(压电复合材料),其应用领

域也由最初的检音器、换能器、滤波器被扩展到能源、信息、军事科学、超声医学及其他许多高技术领域^[19,20].以 PZT 压电陶瓷粉体、纤维和聚合物复合而成的压电复合传感器是一类新型的精细压电复合材料,这种传感器能大大提高水声探测器和医用超声探测器的灵敏度,从而可以截取到微弱的信号以获得更加清晰的图像.无铅大功率压电器和压电复合传感器是当前压电材料发展的一个热门方向.

1.2 快离子导体陶瓷

快离子导体陶瓷是指电导率可以和液体电解质(如熔盐)相比拟的固态离子导体陶瓷,又称为电解质陶瓷.其离子电导率可达 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ S/cm,活化能低至 $0.1 \sim 0.2$ eV^[1].由于离子导体在传输电荷的同时还伴随有物质的迁移,这使他们具有不同于电子导体的特殊用途.20 世纪以来,人们对快离子导体的研究,一方面是对已发现的快离子导体进行深入的性能和应用研究,并进一步探索新的快离子导体;另一方面对快离子导体的导电机理,包括从晶体结构、离子传导机理及传导动力学等角度进行广泛的探索.

快离子导体的应用领域主要体现在以下两个方面:一是用作各种电池的隔膜材料;二是用作固体电子器件.目前比较活跃的研究领域主要包括:无污染高能硫磺电池、高温燃料电池^[21]、新能源材料、氧传感器(氧分析器)、锂电池^[22]以及电化学器件等.

1.3 精细复合陶瓷

精细复合电子陶瓷是指在微米至纳米级度上进行复合,以获得优良功能效应的新型材料,是 20 世纪 80 年代以来材料科学领域中探索性较强的重要发展前沿之一.精细复合电子陶瓷的出现,与低维材料的发展息息相关,主要是利用热力学尺寸效应和量子效应使材料的性能发生显著变化,以及在结构中出现的界面效应和耦合效应所具有的新现象而获得某些特殊的性能和应用^[23].

1.4 高温超导陶瓷

在超导材料的研究与开发中,高 T_c 始终是材料科学工作者追求的首要目标,20 世纪掀起的“高温超导热”是伴随着高临界温度超导氧化物陶瓷的出现而逐步升华.

高温超导陶瓷目前已经发现了钇系、铋系、铊系和汞系四大类,约 100 余种高温超导陶瓷,超导材料的发展历程概括如图 2 所示^[24].进入 20 世纪 90 年代以后,高温超导的研究重心开始向实用化转移,主要体现在高温超导粉体、块材、薄膜的合成方法和加工工艺方面以及开发高温超导陶瓷在弱电^[25]和强电领域中的应用^[26,27].

高温超导陶瓷的薄膜化将对微波通信领域产生影响.由于其超低损耗特性,可考虑用其制作滤波器、谐振器等电子元件,目前正在对一些更先进的应用作试验,如移动通信基站的多路调制器、多普勒雷达以及相阵列雷达系统^[28].高温超导陶瓷的应用还包括复合材料,诸如集成的 HTS/铁电结构(用于可调微波滤波器)^[29]、基于高温陶瓷超导体薄膜的超导量子干涉装置(SQUIDs)及相关设备,用于无损探伤(NDE)的 SQUIDs 磁场探测器已经接近市场化^[30].

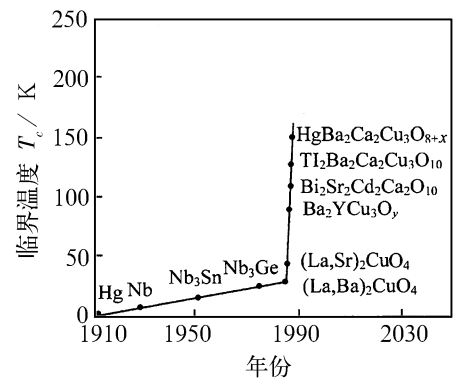


图 2 超导材料的研究历程

Fig. 2 The development process of superconductive materials

2 高性能复合电子陶瓷研究动态

目前,高性能复合型电子陶瓷材料的发展主要出现两种倾向:由块体产品从具体成分到材料体系方面的进步,以及把电子陶瓷的功能整合为微电子和微电子机械系统(MEMS)技术的转变.近年来,电子陶瓷的研究与开发围绕这两个主题而逐步展开.

2.1 信息存储器(记忆元件)

信息存储器的研究领域主要是增加 DRAMS 的记忆密度,以及低电压和高速的断电记忆能力^[31].较早期的动态随机存储记忆元件(DRAM)由于单胞层面积的减小已接近于极限,因此需要通过更高介电常数

的材料来代替 SiO/SiN 绝缘层的低介电常数.为此逐渐研制并使用中介电常数(25)的 Ta₂O₅,以及绝缘常数大于 100 的(Ba,Sr)TiO₃(BST)^[32].当铁电薄膜代替 DRAMS 的绝缘层时,可得到铁电断电随机存储器记忆元件,并通过转换铁电电容器进行读写^[33].为了进一步提高元件的性能,近来通过改变铁电或电极界面以抑制疲劳的方法已经出现^[34],但可靠性问题仍有待于进一步解决.

嵌入式 Fe 随机存储器的应用主要体现在非密封智能 IC 卡及 RF-ID 卡,可将铁电记忆技术用于可重构的、可程序化的互联转换装置中.独立式 Fe 随机存储元件可望用于计算机存储器以及高速通信设施,目前已有三星(Samsung)、西门子(Siemens)等公司正在研发.

2.2 高频电子元件

微波通信的发展是伴随着厚膜或薄膜技术的进步而扩展的,目前已引起了集成装置和含有电子陶瓷钝化元素的多组元组件的加速发展.低温共烧陶瓷(LTCC)是一个尺寸缩小的例子,由于近来信息技术的进步,LTCC 在 RF 或微波通信中获得了更多的应用.感应器、电容器、电阻器及其它钝化组元一并被嵌入在片层之间,这些先进的电子元件含有不同成分的共烧层,其成分既有低介电常数也有高介电常数,其发展正是适应了市场的需要,并进一步得到完善.

在厚薄膜技术方面进步的同时,近来更注重基于钝化组元的超薄薄膜方面的研究.其中包含不同种类超薄薄膜以形成电容器、电阻器及电感器网络的钝化集成电路,已经进入生产阶段.目前,超薄薄膜电容器的发展速度很快,不连续超薄薄膜耦合电容器已与多芯片元件相结合,这使其便于组装,获得更为广泛的应用^[35].近来对应用于高频场合的铁电超薄薄膜也有了更多的重视,其应用主要包括两个方面:消耗型便携通信设备及雷达体系.铁电薄膜也可用于相控阵天线,目前这种应用仅限于军事方面.但随着铁电阵列技术的发展可使其价格进一步降低以及外形尺寸的减小,这将拓宽其民用天线市场.

2.3 新型电子陶瓷灵敏元件

基于电子陶瓷的灵敏元件和传感器长期以来都是众所周知并得到广泛应用的电子元器件.其卓越的性能与低价格使其应用迅速扩大.近些年来,在电子陶瓷中引入了以硅为基的能产生新功能的微电子机械系统(MEMS),它有重要的利益就是经济方面:因这种技术可批量生产,故降低了价格,便于市场的推广. MEMS 的应用提高了许多电子元器件的质量,如更高的灵敏度,更好的再造性和更快的响应速度,还有更低的功耗等优势.

目前,压电微装置已经被广泛使用,如微传感器(主要包括超声波微马达、微型泵、微型滤波器等)、压力灵敏元件^[36]、加速传感器^[37]等.压电微装置比较活跃的研究领域主要体现在超声高频电子元器件:医学元件^[38]和超声水听器^[39]等方面.

涂于 Si 上的压电薄膜在热电灵敏元件上的应用也是有商业潜力的.热电元件通过产生电流而对温度变化(或 IR 辐射)产生响应,广泛用于火警、防盗等领域.用 Si 作为压电阵列的衬底,还可以获得具有预放大和读出功能的完整灵敏元件集成体.

MEMS 在陶瓷化学灵敏元件上,已经引起了实质性的进步^[40],基于如 SnO₂ 等半导体陶瓷的灵敏元件展示了巨大的市场潜力^[41].这些元件通过测量导电率来工作(吸收导致电导率变化),但由于它们主要在高温下工作,可靠性差、稳定性差以及在便携式装置中的功耗较高,也是这类电子元器件的推广应用的限制性因素.因此, MEMS 技术的运用正是克服了上述缺陷而获得了充分的发展优势,可更容易地制造出含有对不同化学物质敏感的元件阵列,进一步提高可选性.由于微器件灵敏元件具有更快的热响应速度,灵敏度得到很大的提高,同时由于外形尺寸的减少,也进一步降低了功耗.

3 结语

传统电子陶瓷的发展主要是进一步提高元器件的性能,但是由于制备工艺和理论研究的不足,成为这类材料进一步发展的障碍.高性能复合电子陶瓷是材料科学的新兴领域,理论和技术都还不成熟,目前的研究重点还是侧重在制备技术方面,有关应用方面的研究主要侧重于原理性和可行性的研究.因而,新型电子陶瓷材料真正进入实际应用有待于进一步研究,其发展动态主要体现在以下几个方面.

1) 技术集成化

电子陶瓷材料制备技术的开发是在原有工艺的基础上结合了现代新型工艺的复合工艺,其中,纳米级陶瓷原料及纳米陶瓷制备技术、湿化学合成技术、快速成形技术以及快速烧结技术等等都为开发高性能电子陶瓷材料奠定了基础,多种技术的集成化是电子陶瓷材料制备技术的新发展动向。

2) 功能复合化

单一性能的电子陶瓷器件在信息市场的竞争中逐渐失去了竞争力,利用陶瓷、金属、半导体结合起来的复合电子陶瓷是开发各种电子元器件的基础,为材料与器件的一体化提供了重要的技术指导,同时也是发展机敏材料和智能材料的有效途径。

3) 结构微型化

目前,电子陶瓷材料的研究范围正在延伸,更确切地说,与微观领域的联系更加深入。基于电子陶瓷的高性能和微型化正在不断出现,主要体现在陶瓷的薄膜化和微型化技术的联合运用,以生产用于信息控制的高效微装置。电子陶瓷机构和装置尺寸减小的趋势是得益于微型化技术发展而出现的。

4) 计算机模拟

几个世纪以来,科学家和工程师试图通过理论来模拟自然和技术体系,归纳出体系的理解并作出预测。理论都是建立在基本的原则上的,像牛顿力学定律、Maxwell 的电动力学方程、势动力学定律和量子力学概念等。对于简单的和某些复杂的体系,通过应用体系的范围环境到适当的基本原则以及对问题解析分析的研究,可以得到一种较为确切的描述。对于高度复杂的体系,像生物化学分子、VLSI 半导体芯片、人造发动机,实际的描述都可以得到,然而要通过使用计算机辅助模拟基础上的数字方法还有一定困难。计算机辅助模拟在今天的工业生产技术上所有领域都得到了很大的普及并取得进一步的发展,对开发新材料体系也具有非常重要的指导意义。

电子陶瓷的品种繁多,性能各异,在光学、生物、微电子、能源、环保与节能、超导等诸多领域都能得到应用。随着科学技术的不断进步,会对电子陶瓷材料的品种、性能、形状、精密度等方面,提出更加苛刻的要求,只有不断地开发与采用新的制备工艺与装备,创造新的材料体系,才能使电子陶瓷新材料在国民经济各个领域发挥更大的作用。

参考文献:

- [1] 郑昌琼,冉均国. 新型无机材料[M]. 北京:科学出版社,2003.432~479.
- [2] 邹晨,占亮,安超,等. NTC 陶瓷在热敏传感器中的应用[J]. 电子测量技术,2003,(2):48~49.
- [3] Gupta T K. Application of Zinc Oxide Varistors[J]. J. Am. Ceram. Soc., 1990,73(7):1817~1840.
- [4] 王豫,胡一帆,陈敏. 碳化硅压敏电阻非线性机理研究[J]. 功能材料,1995,26(6):521~523.
- [5] M F Yan. Preparation and properties of TiO₂ varistors[J]. Appl. Phys. Lett., 1982,40(6):536~537.
- [6] Nobutatsu Yamaoka, Masaru Masuyama, Masami Fukui. SrTiO₃-Based Boundary Layer Capacitor Having Varistor Characteristic[J]. Ceramic Bulletin,1983,62(6):698~700.
- [7] Kuwabara M. Varistor characteristics in PTCR-type (Ba,Sr)TiO₃ ceramics prepared by single-step firing in air[J]. J. Mater. Sci., 1999,34(11):2635~2639.
- [8] 卢振亚. 压敏电阻器与 PTCR 热敏电阻器的组合应用[J]. 电子元件与材料,1997,16(6):56~60.
- [9] Changpeng Li, Jinfeng Wang, Wenbin Su, et al. Effect of Mn²⁺ on the electrical nonlinearity of (Ni, Nb)-doped SnO₂ varistors[J]. Ceramics International, 2001,27:655~659.
- [10] 王勇军,王矜奉,董火民,等. Co₂O₃ 掺杂对 SnO₂-MgO-Nb₂O₅ 压敏材料性能的影响[J]. 功能材料,2000,31(6):671~672.
- [11] 扎卡利亚,王豫,姚凯伦. 新型低压 WO₃ 基压敏电阻掺杂及制备条件研究[J]. 功能材料,1999,30(3):299~301.
- [12] Jianying Li, Shaohua Luo, Weihua Yao, et al. Role of second phase in (Nb,Ce,Si,Ca)-doped TiO₂ varistor ceramics[J]. Materials Letters,2003,57:3748~3754.
- [13] Li Chang-Peng. Nonlinear electrical properties of Ta doped titania capacitor-varistor ceramics[J]. Mater. Chem. Phys., 2002,74(2):187~191.

- [14] Choon - Woo Nahm. The nonlinear properties and stability of ZnO - Pr₆O₁₁ - CoO - Cr₂O₃ - Er₂O₃ ceramic varistors[J]. *Materials Letters*, 2001, 47: 182 ~ 187.
- [15] 孙丹峰. 应用纳米材料添加剂制备高压高能压敏电阻[J]. *电子元器件应用*, 2001, 3(1-2): 9 ~ 11.
- [16] 张小文. TiO₂ 基压敏陶瓷制备及性能研究:[硕士学位论文][D]. 昆明理工大学, 2004, 39 ~ 43.
- [17] Lingbin Kong, Liangying Zhang, Xi Yao. TiO₂ based varistors derived from powders prepared by a sol - gel process[J]. *Materials Letters*, 1997, 32: 5 ~ 8.
- [18] 曹明贺,周东祥,龚树萍. 叠层片式陶瓷元件发展概述[J]. *材料导报*, 2000, 14(5): 33 ~ 35.
- [19] 王树斌,韩杰才,杜善义. 压电陶瓷/聚合物复合材料的制备工艺及其性能研究进展[J]. *功能材料*, 1999, 30(2): 113 ~ 117.
- [20] 甘国友,严继康,孙加林,等. 压电复合材料的现状与展望[J]. *功能材料*, 2000, 31(5): 456 ~ 459.
- [21] 傅戈妍,崔得良,庞广生,等. 微波固相合成钠离子导体 Na₅YSi₄O₁₂[J]. *高等学校化学学报*, 1996, 17(5): 672 ~ 675.
- [22] Jak M J G, Kelder E M, Schoonman J, et al. Lithium ion conductivity of a statically and dynamically compacted nano - structured ceramic electrolyte for Li - ion batteries[J]. *J. Electroceramics*, 1998, 2(2): 121 ~ 134.
- [23] 汪敏强,李广社,易文辉,等. 功能纳米复合材料的研究现状与展望[J]. *功能材料*, 2000, 31(4): 337 ~ 340.
- [24] Cava R J. Update on Copper Oxide Superconductors[J]. *American Ceramic Society Bulletin*, 1995, 74(5): 85 ~ 88.
- [25] 陈默轩,何元金. 高温超导薄膜及器件应用[J]. *工科物理*, 2000, 10(3): 27 ~ 31.
- [26] 汪京荣,冯勇,张平祥. 高温超导体材料应用进展和展望[J]. *稀有金属材料与工程*, 2000, 29(5): 293 ~ 297.
- [27] 杨遇春. 高温超导材料十年来的研究开发与进展[J]. *稀有金属*, 1997, 21(6): 430 ~ 438.
- [28] Gallop J. Microwave applications of high - temperature superconductors [J]. *Supercond. Sci. Technol.*, 1997, 10, A120 ~ A141.
- [29] Gevorgian S S, Carlsson E F, Rudner S, et al. HTS/ferroelectric devices for microwave applications[J]. *IEEE Trans. Appl. Superconductivity*, 1997, 7: 2458 ~ 2461.
- [30] Koelle D. High transition temperature superconducting quantum interference devices: basic concepts, fabrication and applications[J]. *J. Electroceramics*, 1999, 3: 195 ~ 212.
- [31] Melnick B, Cuchiro J, Mcmillian L, et al. Process optimization and characterization of device worthy sol - gel based PZT for ferroelectric memories[J]. *Ferroelectrics*, 1990, 112: 329 ~ 351.
- [32] Nava Setter. Electroceramics: looking ahead[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21: 1279 ~ 1293.
- [33] Scott J F, Paz de Araujo C A. Ferroelectric memories[J]. *Science*, 1989, 246: 1400 ~ 1405.
- [34] Stolichnov I, Tagantsev A, Setter N, et al. Top - interface - controlled switching and fatigue endurance of (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ ferroelectric capacitors[J]. *Appl. Phys. Letters*, 1999, 74: 3552 ~ 3554.
- [35] Dimos D, Mueller C H. Perovskite thin films for high - frequency capacitor applications[J]. *Annual. Rev. Mater. Sci.*, 1998, 28: 397 ~ 419.
- [36] Scheeper P R, van der Donk A G H, Althuis W, et al. A review of silicon microphones[J]. *Sensors and Actuators A*, 1994, 44: 1 ~ 11.
- [37] Baborowski J, Hediger S, Muralt P, et al. Fabrication and characterization of micromachined accelerometers based on PZT thin films[J]. *Ferroelectrics*, 1994, 224, 283 ~ 290.
- [38] Luckas M, Sayer M, Foster S. High frequency ultrasonics using PZT sol - gel composites[J]. *Integrated Ferroelectrics*, 1999, 24: 95 ~ 106.
- [39] Bernstein J J, Finberg S L, Houston K, et al. Micromachined high frequency ferroelectric sonar transducers[J]. *IEEE Trans. UFFC*, 1997, 44: 960 ~ 966.
- [40] Tuller H L, Micak R. Inorganic sensors utilizing MEMS and microelectronic technologies[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1998, 3: 501 ~ 506.
- [41] Semanik S, Cavicchi, R. Kinetically - controlled chemical sensing using micromachined structures[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1998, 31: 279 ~ 287.