

电介质及其在经济建设中的重要作用

李从周

(中国科学院物理研究所)

一、电介质物理的发展简史

人们习惯于把电导为零(绝缘体)或禁带很宽的物质称为电介质。但电介质更确切的定义是在电场作用下发生极化的物质,或者说是靠感应而不是靠传导传递电能的物质。

电介质的研究虽然已有150多年的历史,但系统深入的研究,还是从本世纪开始。这是由于经济建设的需要,工作电压越来越高,到处尖锐地存在着怎样绝缘的问题;由于微波和雷达技术的出现,要求在微波频率下损耗更小的介质作为天线及其它功能元件;激光与极性电介质有很密切的关系,例如铁电体和压电体的电光效应和非线性光学效应,已在激光的研究、发展和应用中起到很重要的作用;电介质的压电效应,在声学、微波超声、水声、声表面波等领域中得到了非常重要的应用。电介质物理与材料科学研究的进展,发现了许多新效应,出现了不少新材料。其中许多已发展成为特殊的领域。1880年居里发现石英的压电效应^[1],当时,石英静电计在居里夫人发现放射性镭的工作中起了重要作用。第一次世界大战时,朗之万把压电效应用于海中声波的发射和接收(声纳)。驻极体^[2]发现很早,但系统的研究始于1919年。第一次世界大战时,日本已把驻极体用于军用无电源电话机。1921年发现罗息盐^[3]的铁电性,磷酸二氢(胍)钾(KDP)^[4]发现于1933年,1943年左右发现多晶铁电体钛酸钡^[5](BaTiO₃)。热电(pyroelectricity)^[6]现象虽然发现于古代,但真正深入的研究却是从五十年代中期开始。六十年代,由于它在红外技术上有重

物理

要应用而得到蓬勃发展。1950年左右,锆酸铅(PbZrO₃)反铁电现象的发现和进一步研究,导致1953年左右发现了有重要使用价值的铁电体锆钛酸铅PZT^[7]。1959年,提出了铁电性的晶格动力学解释——软模概念^[8]。1962年左右发现了铁电半导体^[9]。1964年左右,发现了铁弹体钼酸钷[Gd(MoO₄)₃]。1969年,发现有机聚合物铁电体聚偏氟乙稀(PVDF)^[10]。1971年发现了钛酸锶(SrTiO₃)的中心峰^[11]。1975年,发现近晶相液晶铁电体^[12]。1979年研制成功弛豫铁电体^[13]等。这些物理效应及材料,以及由其所形成的许多新领域,说明电介质物理正在不断地、深入广泛地发展。

二、电介质物理的主要内容^[1, 14, 15]

电介质材料非常广泛,有固体、气体、液体。仅就固体而言,有单晶、纤维、陶瓷、非晶态、有机聚合物、薄膜等。就材料的线度而言,不仅有三维的,而且还有二维、一维的。电介质物理主要研究电介质材料的物质结构、电学性质(包括内电场、极化、损耗、电子的和离子的电导、击穿)以及电学性质和光、热、声、力学性质间的关系。研究极性电介质的光学性质时,还要研究发光(铁电体的电场发光、光激发光和荧光)、光散射、非线性光学效应、电光、弹光、光折变效应等;研究铁弹体时,还要研究铁弹体自发应变的机制;研究铁电铁磁时,还要研究这种共存材料的极化波与自旋波。

在这些研究内容中,最重要的是晶格动力学的研究。上面提到的极化、损耗、电导、击穿等宏观电学参量和弹性系数、吸收、衰减、比热

等宏观力、声、光、热学参量，都是微观过程的直接反映。即晶格振动和电子、原子、分子相互作用的直接反映。把这两方面结合起来，无疑会有助于人们对各种非线性现象的了解，这对铁电相变机制的研究以及新材料的探索和应用，将会起到很重要的作用。

三、电介质的应用

凡用电的地方都需要电介质。绝缘电介质是电介质的一大类，至今仍有很多重要课题有待研究；另一大类为具有各种功能效应的极性电介质，例如压电体、热电体、铁电体等，下面分别介绍这些极性电介质及其应用。

1. 压电体及其应用^[16]

按晶体对称性分类的 32 个点群中，有 20 个无对称中心的点群显示压电性。当这样的电介质受到应力作用时会产生极化；反之，当它受到电场作用时会产生应变。前者称为正压电效应，后者称为逆压电效应。压电效应自发现以来，一直和应用紧密联系。

(1) 压电体的主要应用

压电体的主要应用如表 1 所示。

表 1

	正压电效应	逆压电效应	正逆综合效应
应用	加速度计	线性位移器	延迟线
	引信(常规和核武器)	电-机械阀门	表面波器件
	引燃	心脏泵	滤波器 (无线电和电视用)
	水声换能器	蜂鸣器	振子
	微音器	声纳发生器	压电变压器
		高音扬声器	

(2) 小电导压电体

压电体由于使用目的不同而有各种不同的要求，有的要求大的压电系数、老化小、介电常数大、温度系数小，有的要求能耐大功率，有的要求高的耦合系数、低损耗，还有的要求价格便宜，重复性好等。自压电效应发现一个世纪以来，人们一直围绕着这几方面进行工作，作为

高稳定的（例如随时间的增长或环境温度改变时，压电体的振动频率变化甚微）压电体而言，石英仍然是优良的材料。但压电系数和耦合系数都太低，因而应用受到一定限制。铁电半导体碘硫化锑（SbSI）具有最大的压电系数，例如压电常数 $d_{33} \approx 2000 \times 10^{-12} \text{m/V}$ ，压电耦合系数 $K = 80\%$ （石英的压电常数 $d_{14} = 0.57 \times 10^{-12} \text{m/V}$ ， $K = 10\%$ ），但不能得到单一的大单晶，并且电导大，在应用上也受到很大限制。性能比较好的要算锆钛酸铅（PZT）铁电陶瓷系列。近 20 年来，一直在寻求比它性能更好的体系，近几年在复合体系中取得了进展，其部份性能已超过 PZT。

对新型压电材料的探索，通常围绕以下三个方面进行：(a) 新型铁电体的探索。因为凡铁电体都是压电体，铁电体每一新体系的出现，都给压电物理及其应用带来突出的进步，例如磷酸二氘钾、钛酸钡、锆钛酸铅、聚偏二氟乙烯等的发现就是如此。(b) 复合压电体。例如锆钛酸铅、钛酸铅等性能优良的压电陶瓷与高聚物构成复合体系时，它的压电输出系数 g_{33} 超过锆钛酸铅本身。(c) 二元甚至四元体系铁电陶瓷。其中二元体系的 0.9PMN-0.1PT [PMN 代表铌镁酸铅 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ，PT 代表钛酸铅 PbTiO_3]，这种新体系称为弛豫铁电体。它具有很强的电致伸缩效应（它的电致伸缩为钛酸钡的 10 倍）和电滞回线几乎为零。它在电场下所引起的应变，可与原来最好的压电陶瓷 PZT-8 相比。由于它的电滞回线几乎为零，所以作位移控制器时，重复性很好。此外不需进行电场极化处理，热膨胀系数也很低。

(3) 半导体压电体^[17]

现在知道，所有化合物半导体如氧化锌、硫化镉、砷化镓、铟化镉、硫化锌等都是压电体。这类压电体是电介质物理、电子技术、固体声学等学科中最活跃的领域之一。当超高频波作用于压电体时，把超高频（或微波）的电波转换为声波，并沿压电半导体的轴线传播。与此同时，在垂直于波传播方向的两端面上施加直流驱动电场，引起载流子在平行于声波传播的方向上发

生漂移。通过电子与声子的相互耦合作用，超高频或微波声波的振幅将被放大。在输出端再用压电效应将声波转换为电磁波。这一放大现象的原理类似于微波行波管，它的特点是结构简单、增益大，而且可以小型化。例如用硫化镉压电半导体作放大器时，在 500 MHz 时的增益为 80db/cm，插入损失接近于零。最近 Sharma^[18] 等人在压电半导体中，在电波传播的方向上，靠掺杂形成电子密度的梯度，甚至无需加直流场就可放大声波。

从前的微波换能器是用压电石英棒放在微波腔的高电场中，这样的换能器能量损耗大，而且通带窄。自从将压电体、压电半导体做成薄膜状的换能器后，带宽大而且转换效率高。

此外，在压电半导体上施加直流电压时，还会引起微波振荡现象。例如 n 型铟锑 InSb 压电半导体在 77K 时，在它的 [110] 方向上施加约 30V/cm 的直流驱动电压时，会发射出 4×10^4 Hz 的微波。

2. 热电体及其应用^[16,19]

在无对称中心的 20 个点群中有 10 个极性群，称为极性电介质。这种电介质具有自发极化 P_s ，这一自发极化会使材料表面上出现电荷，但由于孪晶、电导或空间离子的补偿，通常不能观测到它。然而当温度改变时，介质的自发极化也随之改变，在电荷消失之前能把它探测出来。这一效应称为热电 (pyroelectric) 效应。具有这一效应的电介质称为热电体。当温度改变时，在热电表面上出现的电流 $J(T) = p(T) \times \frac{dT}{dt}$ ，此处 $p(T) = dP_s/dT$ 称为热电系数， T 为温度， dT/dt 为温度的变化率。

热电效应能用于高空探测。例如用于卫星上探测云的分布及其垂直温度，在空中探测海水温度分布；用于公害研究，例如，探测空气中微量气体的浓度；用于成象体系，例如，中速摄像管、高速热电电荷耦合器件 (CCD)；用于激光总能量的测量，例如功率计、波形测试等；用于各种谱仪 (X 射线、可见光、远红外) 的探测，医用电子学中的热探测器器件等。

热电探测的优点是：(1) 可在室温条件下工作，而不像半导体探测器那样必需低温；(2) 探测范围非常广泛 (从 X 射线直至微波的广大领域)；(3) 在脉冲条件下有较快的响应时间 (毫秒量级)。

作各种应用的热电材料的优劣标准，由电压响应质量因素 $p/\epsilon\gamma$ ($C \cdot cm/J$) 的大小来决定。这里 p 为热电系数， ϵ 为材料的介电常数， γ 为比热。几种主要热电材料的性能见表 2。

由表 2 可知，性能最好的是氟化 TGS，其次是钽酸锂。另外，掺 L- α 丙氨酸的 TGS 性能也很好。由于 LiTaO₃ 不水解，也能得到优质大单晶，使 LiTaO₃ 成为很有希望的热电材料。目前用 LiTaO₃ 制成的热电探测器，其灵敏度 $D^* \approx 2 \times 10^9 \sqrt{HZ/W}$ ，只略比 TGS 的低。

3. 铁电体及其应用^[16,20]

铁电体的内容丰富，应用很广，仅举以下的几个方面加以说明。

(1) 正温度系数 (PTC) 铁电陶瓷

未掺杂铁电体也具有半导体性质，除少数窄能隙铁电半导体外，大部分铁电体都可看作宽能隙 (能隙 $\approx 3eV$) 的半导体。铁电体的电导机制很复杂，既可能是电子的，又可能是离子

表 2

材 料	居里温度 (°C)	ϵ	γ (J/cm ³ ·K)	p (C/cm ² ·K) ($\times 10^{-8}$)	$p/\epsilon\gamma$ (C·cm/J) ($\times 10^{-10}$)
TGS	49	35	2.5	4.0	4.6
DTGS	61	18	2.5	2.7	6.0
LiTaO ₃	618	54	3.15	2.3	1.3
PVF ₂	~120	11	2.4	0.24	0.9
LiNbO ₃	1200	30	2.8	0.4	0.46
PbTiO ₃	470	200	3.2	6.0	0.94

的,还可能与畴的转动及杂质、缺陷有关。有的铁电体,其电阻率随温度增高而降低,有的随温度升高而增加。前者称为负温度系数(nTC)铁电体,后者称为正温度系数(PTC)铁电体。也有同一个铁电体,在温度变化过程中,其温度系数先是负的后来变成正的,或者先是正的后是负的。这与铁电体本身的物质结构、掺杂情况有关。不过,在通常的情况下,这种电阻率随温度而变的过程是缓慢的,但在某些掺稀土的铁电陶瓷[例如 $PbTiO_3$, $BaTiO_3$, $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$ 掺 Mn, La, Dy 等的陶瓷]中,在相变温度附近,电阻率会突然增加 4 至 6 个数量级,而且电阻开始发生剧变的温度可以控制。这种反常 PTC 现象,是由于在相变温度附近,自由载流子同带电晶界相互作用所引起。在相变时,电阻率突变的 PTC 铁电陶瓷,又称 PTC 热敏电阻,它的起始电阻率远小于普通铁电陶瓷。例如通常的 $BaTiO_3$ 铁电陶瓷的室温电阻率约为 $10^{10} \Omega \cdot cm$,但在用 La, Y 等元素掺杂后,它的室温电阻率为 $10-10^3 \Omega \cdot cm$ 。

PTC 热敏电阻主要用于工业生产过程的自动化控制,少数用于测量。例如用于彩色电视的自动消磁、电机起动、过电流保护、防火及其它热过载防护、大功率引燃装置、晶体管线路温度补偿器等。

如用 PZT, $BaTiO_3$ 制成薄膜式热敏电阻,能用于集成电路的温度补偿、表面温度测量等技术中。

(2) 铁电体的非线性光学效应及其应用

光与电介质的相互作用,可归结为光场在电介质中引起极化的作用。当光为激光,介质为极性电介质(如铁电体)时,极化强度 P 与电场 E 的关系将不再是线性的。此时, P 和 E 的关系为

$$P = \alpha_1 E + \alpha_2 EE + \alpha_3 EEE + \dots,$$

式中 α_2, α_3 分别称为二次、三次非线性光学系数。由上式右边第二项可知,当入射光频为 ω 时,产生 2ω (和频)和 $\omega - \omega = 0$ (差频)的极化。前者称为二次谐波发生(SHG),后者称为光整流。SHG 可用来研究极性电介质的相

变过程,但更多的是用来扩展激光的有用波长(倍频)。例如用反铁电体磷酸二氢氨(ADP)或用 KDP, 铌酸钡钠($Ba_2NaNb_5O_{15}$)等铁电体,将氩离子激光器的波长($\lambda = 5145 \text{ \AA}$)倍频至紫外激光器的波长($\lambda = 2573 \text{ \AA}$)。或者由 Nd-YAG 激光器的波长($\lambda = 10640 \text{ \AA}$)倍频产生绿色激光($\lambda = 5320 \text{ \AA}$)。

利用二次非线性光学效应可以产生光的混合(混频)。例如频率为 ω_1 和 ω_2 的激光同时投射到铁电体上时,能产生和频($\omega_1 + \omega_2$)和差频($\omega_1 - \omega_2$)的光。前者称为上转换,对通讯和夜视技术很重要,并能把红外光变成可见光而无需低温冷却;后者称为下转换,即入射光在极性电介质中混合后,产生波长更长的光。

三次非线性光相互作用能引起光的放大或振荡,称为光参量放大效应。光参量放大技术可把非线性电介质用作可变光频振荡器,它使整个可见光范围内产生可调的相干光输出。但频宽不如染料窄,也不如后者简便。

(3) 铁电体的光折变效应及其应用

在强光作用下,铁电体的折射系数会发生变化,称为光折变效应。它已应用于光信息的存贮,既可直接存贮,也可以全息的方式存贮。在用全息的方式写入时,用来自物体的光与来自参考信号的光在铁电体上形成干涉条纹,读出时只需用参考光照射铁电体即可。为了使效应极大,写入光线需垂直于铁电体的 C 轴。铁电体既可用单晶,也可用铁电陶瓷。

目前已获得高质量的全息存贮,其分辨率可与溴银的比美。

光折变机制使许多全息信息(图片)可存贮在一个小铁电晶体中,记录时,只需将晶体偏转一个很小的角度而使所记录得的信息(图片)不互相干扰。

当写入光能大时,一级衍射的读出效率也高。例如当掺铁 $LiNbO_3$ 的写入光能为 $1J/cm^2$ 时,它的一级衍射读出效率为 40%。

(4) 聚合物铁电体及其应用^[21,10]

聚合物越来越引起人们的重视,这是由于它除了具有优良的介电性质(如损耗小、击穿电

压高等)外,近10几年来还发现某些聚合物具有特殊的压电性质、光学和热学性质。例如二甲基硝基苯胺(MNA)的非线性光学系数比 LiNbO_3 的二次非线性光学系数大两个数量级。又如聚合物聚偏氟乙烯PVDF(或 PVF_2)经过适当极化后,在聚合物中具有最大的压电性和热电性。由于 PVF_2 及其衍生物具有电滞回线,近几年来人们把它称为聚合物铁电体。它的化学单元元为 $\text{CH}_2\text{-CF}_2$,聚合物为单元元的不断重复 $\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-}\dots$ 。它与其它铁电体不同,首先它要沿单轴方向拉伸成膜状,并在 100°C 的温度和 300 kV/cm 的电场下进行极化处理,然后才会显示其铁电、压电性质。但它与极性电介质中的热驻极体不同,在经过热循环后,它的热电系数仍不受影响。它的压电常数为 30 pC/N ,比石英的大5—10倍,而且直到微波频率都有很强的压电性;它的热电系数为 $4\text{ nC/cm}^2\cdot\text{K}$ 。 PVF_2 的压电、热电活性与膜的取向和晶态结构有关。

PVF_2 有三种结构类型: α 、 β 和 γ 型。由溶剂经过冷却制成的为 α 型,或称非极性 α 相。由于它们的分子链是反向平行的,所以无净电偶极矩。在 80°C 以下拉伸 α 型 PVF_2 得到 β 型(或 β 相) PVF_2 。由于单胞中相邻链的方向是平行的,所以有2.1德拜的偶极矩,偶极矩的方向垂直于链轴。当非极性的 α 型 PVF_2 在 $0.6\text{--}1\text{ MV/cm}$ 的强电场作用下,会转变成极性 α 型。当电场更强时会转变到 β 型。 γ 型 PVF_2 是在某种溶剂中,通过高温淬火或在高气压下结晶而形成。在这三种结构中,只有 β 型的是铁电体,其自发极化为 $18\mu\text{C/cm}^2$ 。

有机聚合物铁电体的应用包括铁电、压电和热电三方面。例如电容器、电荷分离器、显示器、柔软模换能器、辐射计、热扫描、声表面波器件、声光调制、热交换膜、应力计、应变计、水声

换能器、加速度器、血流监视器等。

从以上介绍可以看到,电介质物理的发展与实际应用紧密相连,它的每一进展都给生产及尖端技术带来进步。目前这一学科虽已有一支骨干队伍,科研和生产等各项工作都已逐渐开展起来。但力量仍较薄弱,与国家目前对这一学科的要求还很不相称,值得引起有关方面的重视。

参 考 文 献

- [1] S. Flügge, *Encyclopedia of Physics*, Vol. 17 Dielectrics, Springer-Verlag, (1965).
- [2] M. Eguichi, *Philos. Mag.*, **49** (1925), 178.
- [3] J. Valasek, *Phys. Rev.*, **17** (1921), 475.
- [4] G. Buch, P. Scherer, *Naturwiss.*, **23** (1935), 737.
- [5] B. Wul, I. M. Goldman, *Compt. Rend. Acad. Sci. U. R. S. S.*, **46** (1945), 139; **49** (1945), 177.
- [6] S. B. Lang, *Sourcebook of Pyroelectricity*, Gordon & Research Pub., (1974).
- [7] G. Shirane et al., *Phys. Rev.*, **84** (1951), 476. B. Jaffe, et al., *J. Appl. Phys.*, **25** (1954), 809.
- [8] W. Cochran, *Phys. Rev. Lett.*, **3** (1959), 412. P. W. Anderson, *Fizika Dielektrikov*, Akad. Nauk SSSR, Moscow, (1959), 290.
- [9] V. M. Fridkin, *Ferroelectric Semiconductors*, New York & London, (1980).
- [10] 中村谦一 et al., *固体物理*, **18-6**(1983), 334.
- [11] T. Rist et al., *Solid State Commn.*, **9** (1971), 1455.
- [12] R. B. Meyer et al., *J. Phys. Lett.*, **36** (1975), L69.
- [13] L. E. Closs et al., *Ferroelectrics*, **23** (1980), 187.
- [14] J. F. Scott, *Rev. Modern Phys.*, **46** (1974), 81.
- [15] R. Blinc, B. Žeks, *Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics*, Chap. 6—11 (1975).
- [16] J. C. Burfoot, G. W. Taylor, *Polar Dielectrics & Their Applications*, Macmillan Press Ltd Pub. (1979).
- [17] T. Milsuyu et al., *Natl. Tech. Rep.*, **25-5** (1979), 1053.
- [18] S. K. Sharma, P. Palanichamy, *Phys. Status Solidi A*, **62-2** (1980), K153.
- [19] T. Baumann, F. Dacol, R. Melcher, *Appl. Phys. Lett.*, **43** (1983), 71.
- [20] M. E. Lines, A. M. Glass, *Principles & Applications of Ferroelectrics & Related Materials*, Clarendon Press, Oxford, (1977).