

# 铁电材料与铁电物理的进展

许煜寰

(中山大学物理系)

自从 1920 年发现了酒石酸钾钠(罗息盐)的铁电性以来,迄今已发现了超过一千种铁电体,其中一些已经对经济和技术的发展起到积极的作用<sup>[1]</sup>。铁电体具有自发极化,而且在外加应力、电场(电磁波)或温度改变时,其自发极化大小也相应地变化,因此铁电体可以表现出具有力、声、光、热、电等交互响应的物理效应,从而成为高技术领域中制造多功能器件以及敏感元件的理想材料之一。

从铁电体研究的发展历程看,铁电体研究的特点有:(1)基础研究与固体物理发展密切相关。例如,铁电体相转变理论的研究正是从推广朗道的现代相变理论开始的,现今的重整化群理论也用来处理铁电相变和临界现象,非公度相变的研究在铁电物理中同样成为“热门”。而晶格动力学在讨论铁电体结构相转变的原子图象方面的突破——“软模”理论的建立和实验上的证实无疑是对固体物理作出了重要贡献,也被用来处理其他不是铁电体的相变问题。(2)铁电物理的研究与铁电材料的发展紧密联系。材料(单晶、多晶、非晶、薄膜等)的人工合成工艺发展,使得新的铁电材料不断出现,因而为基础研究提供了可广泛研究的物质条件。例如,透明铁电陶瓷、有机铁电体、柔性复合铁电材料以及固溶体式铁电体的出现,都吸引了不少物理工作者。(3)铁电体的研究不断受到现代高技术(激光、红外、微波声学)的促进和带动,反过来促进高技术领域的发展。由于铁电体具有多功能效应,它已经被用来制造这些高技术领域中的关键器件。在未来的高技术如光集成等方面,预期铁电体将会起更重要的作用。

物理

## 一、铁电材料的发展

并不是每一种铁电体都能称为铁电材料。作为铁电材料,除了要求有优良的功能效应和物理性能之外,还必须有良好的工艺性和一定的经济效益。所以除了从物理上去研究和寻找铁电材料之外,还需要从材料科学的角度去探求新的制备工艺,往往是新工艺的发展导致了新材料的问世。四十年代钛酸钡陶瓷的出现是铁电材料的一次突破,使过去只用单晶(水晶、罗息盐、KDP 和 ADP 等)制作的压电晶体换能器逐步由成本低、生产效率高的陶瓷换能器来代替。钛酸钡的铁电性的发现,为以后三十年不断开发为数众多的含氧八面体结构的无机铁电材料起了先导作用。五十年代发现的以锆钛酸铅(PZT)为基础的固溶体二元系、三元系、四元系铁电陶瓷,对工业上较大规模地生产压电元件有重要意义。六十年代和七十年代,由于激光、红外和微波声学的技术发展促进了铁电材料发展,其中包括了氟化 KDP 型晶体的出现、优质大尺寸的铁电单晶  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  的制备工艺的日臻成熟以及具有钨青铜型结构的铌酸盐固溶体单晶的问世等。采用通氧热压新工艺制成了透明铁电陶瓷 PLZT(掺镧的锆钛酸铅),从而使铁电陶瓷有希望应用于光学技术。六十年代末,聚偏二氟乙烯(PVDF)的压电性和热电性的发现(对 PVDF 是否属于铁电体目前尚有不同看法)是一次突破,它引起人们开始注意从高分子和有机物中寻找铁电材料,导致以后人们对高分子、液晶、乃至生物组织的铁电性的研究,及新型的复合压电材料的问世。

• 663 •

进入八十年代以后,除了对传统的单晶、陶瓷铁电材料继续研究以改进工艺、提高性能之外,又有一些值得注意的新发展:

### 1. 复合压电材料的出现<sup>[2]</sup>

这些复合压电材料打破了传统材料的单晶、陶瓷形式,采用两相复合,例如铁电陶瓷(或单晶)/聚合物(包括树脂、硅胶、PVDF等)、铁电晶体/玻璃、玻璃/陶瓷等,用人为排列的方法使两相复合体具有一定的宏观对称性的结构。复合材料已用来制造水声换能器、医用换能器以及电声器件等,并表现出优异的性能。例如, PZT/聚合物的复合材料,其应用的价值指数(压电系数乘积  $d_h \cdot g_h$ ) 高达 42000, 而传统的 PZT 陶瓷只有 180<sup>[3]</sup>。复合材料的介电常数低,而且对水和生物机体的声阻抗匹配远比 PZT 为好,并具有较强的柔软性,但缺点是噪音较大。复合材料的结构、工艺与性能都不同于传统的单晶、陶瓷材料,可以说是换能器材料的革新。目前的趋势是研制微结构的复合材料。

### 2. 有机聚合物压电材料走向实用化

已经用高分子聚合物制造电容器、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、加速度计等。还出现了两相的聚合物复合材料,如 PVF<sub>2</sub>/PVF<sub>3</sub>、PVF<sub>2</sub>/PVF<sub>4</sub><sup>[4]</sup>,以及 VDF/TrFE<sup>[5]</sup>等系统的改性材料。有些经改性的材料可以自行析出极性相而不需要在拉伸过程中进行人工电极化,且换能效果佳于 PVF<sub>2</sub>。

### 3. 光学用的铁电晶体材料前景乐观<sup>[6,7]</sup>

除了早已用于电光调制等方面的铁电晶体之外,利用掺杂(掺 Fe, Cu, Co, Mn, Ni 等元素)的 LiNbO<sub>3</sub> 单晶在强光作用下折射率发生变化(简称“光折变效应”)已获得高质量的全息存贮,其分辨率可与溴化银全息底片媲美; Ti 扩散的 LiNbO<sub>3</sub> 光波导等器件亦已问世。BaTiO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub> 等铁电晶体具有优良的光学非线性效应,从过量 TiO<sub>2</sub> 中提拉生长实用尺寸的 BaTiO<sub>3</sub> 单晶已经成功,在光学应用上前途远大<sup>[8]</sup>。具有钨青铜结构的铌酸盐固溶体单晶如

SBN, KNSBN<sup>[9]</sup> 等,在光集成、光讯息处理和非线性光学等方面也将会有良好的应用前景。由于用离子(Ar, Ne, He, Al 等)注入改善 PLZT 陶瓷的光灵敏度,所以透明铁电陶瓷有希望付于光学应用<sup>[10]</sup>。

### 4. 铁电薄膜与非晶材料的研究继续发展<sup>[11]</sup>

功能器件趋向于小型化、集成化以及声表面波器件的发展,促使人们研究铁电薄膜和压电薄膜换能器。铁电薄膜的结构与性能均表现出与体效应不同的特殊性。利用磁控高频溅射、化学气相淀积(CVD)、固体表面外延等工艺,已研究过不少铁电薄膜材料。目前比较实用的主要仍是用来作声表面波的压电换能器以及薄膜形的压电换能器,涉及的材料有 BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>, PLZT, LiNbO<sub>3</sub>, SbSI 等。今后若能从工艺上提高薄膜的光学性能,则必然会大量地应用到光学技术上去。近几年对玻璃状特性的铁电体(包括 PLZT, K<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>·TaO<sub>3</sub>, KTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub>)也进行了探索,但目前尚看不清应用前景。

### 5. 半导体 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的大规模生产

掺有稀土元素(如 La 等)的半导体 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷在二十年前已经问世,随着工艺的改进,使得它的正电阻温度系数特性在家用电器及一些工业上的控温、加热方面获得广泛的应用,被称为 PTC 陶瓷。目前 PTC 陶瓷已成为铁电陶瓷中的“三大主流材料”之一(另外两种是高介电常数陶瓷和压电陶瓷)。目前研究的目的是提高(或降低)控温温度(掺 Pb 的材料已达 400℃ 以上)同时又要求有大而陡峭的电阻率突变。

## 二、铁电物理的研究

四十年代末到五十年代初,德冯希尔(A. F. Devonshire)把朗道的相变理论用于铁电相转变,完善了铁电物理的唯象处理。由于各种铁电体结构上的千差万别以及实验技术的限制,当时很难用统一的微观模型去概括,所提出的微观理论也是多种多样的。后来,采用平均场近似的伊辛模型对有序-无序型铁电相变的

微观统计解释方面是比较成功的。在五十年代末到六十年代初，由 W. Cochran 和 P. A. Anderson 提出的以晶格动力学为基础的铁电相转变的“软模”理论很快就为非弹性中子散射的实验所证实，为统一解释铁电相变提供了原子尺度上的微观理论。这无疑是一次十分重要的突破，其意义已超过了铁电物理的范围并为固体物理的发展作出了贡献。

多年以来，晶格动力学的软模理论虽然在原子尺度的层次上解释相变获得了重大的成功，但并不能真正从微观相互作用的本质上阐明晶格失稳的原因。近代的相变和临界现象的研究成果例如连续相变的标度律和普适性、重整化群理论，以及不能用朗道的唯象理论直接处理的无公度相变等，在铁电相变研究中都得到比较充分的反映，而近代实验技术的发展更大大地促进了铁电物理的研究。下面就近几年铁电物理研究<sup>1)</sup>的一些引人注意的发展作简单介绍。

### 1. 铁电相转变的研究

进入八十年代以来，铁电相变问题的研究仍然在基础研究方面占主要地位。成熟的软模理论还在继续指导实验工作，例如用中子散射、喇曼散射、布里渊散射等手段测量铁电体软模频率的变化，但研究已不象过去那样热了。中心峰问题久攻未下，也逐渐被冷落了，虽有人用非简谐声子的微扰理论、晶体缺陷、以及局部有序的“前兆丛团”模型等来解释，但仍未有定论。无公度相变 (I-C 相变) 的研究<sup>[2]</sup>，已成为八十年代以来的大热门。无公度相晶格的平移对称性受到破坏，表现为具有周期性调制的晶格，晶体的对称性需要用四维的“超空间群”来描述。铁电体的无公度相往往出现在顺电相与铁电相之间或铁电相与反铁电相之间。现在已发现出现无公度相的铁电体包括  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ ,  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$  等等，对无公度相的研究应用了群论、唯象理论相变动力学以及用各种实验手段。同时，这一研究还明显地跟随着现代临界现象的理论而进展。例如，对无公度结构中被基晶格

锁定的两种情况：公度结构和混沌结构，是用非平衡相变的理论来处理 I-C 相变问题<sup>[3]</sup>。

弥散型相变的铁电体大多数是具有钙钛矿型或钨青铜型结构的固溶体。它们的介电极化和与此有关的物理现象属于弛豫类型，铁电畴反转的行为十分独特。过去的研究主要是宏观实验观测以及提出“极性微区”的机制加以解释，迄今尚没有令人满意的完整理论。这种相变的序参量看来不象是传统理论中的自发极化，“微区”的关联和涨落以及所观测到的“微区”是否就是“前兆丛团”模型所描述的对象等问题，也还没有弄清楚。到底是由于成分涨落<sup>[4]</sup>导致的平衡相变的弥散行为还是更为复杂的非平衡相变行为，尚有待于进一步的研究。

近几年研究的铁电相变大多数是连续相变，对第一类相变研究较少。近来已开始用标度律讨论第一类相变的动力学，并与已有的实验数据进行了比较<sup>[5]</sup>。

在对 KDP 类型的铁电体研究中，最近有人对似乎已定论的质子隧道模型和自发旋理论提出异议，有人认为氢键几何同位素效应对相变机制起的作用仍是重要的<sup>[6]</sup>。

### 2. 铁电体的低温特性研究

过去对铁电体的物理研究(包括相转变)大都在液氮以上的温度进行。近年由于实验技术的改善和液氦条件的普及，研究极端条件(高压、强电场、极低温等)的凝聚态物理已不只限于少数实验室了。

量子铁电体是七十年代后期提出的新概念。在软模结构相变理论中，一般认为是非谐振动的短程力和长程有序力竞争的结果<sup>[7]</sup>，通常不牵涉到量子力学现象。有些顺电体(如  $\text{SrTiO}_3$  等)在十分接近绝对零度时也不发生铁电相变。量子铁电体的概念认为这是低温下零点振动(量子现象)和长程有序力作用的结果。后来也有一些实验工作，例如量子顺电体的介电常数在低温下出现“平台”，曾引起关注。对试样加压力(单向压力或流体静压力)或改变化

1) 王华馥，第三届全国电介质物理会议论文集，广州，(1985)，191。

学成分(如  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ,  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ,  $(\text{Cd}, \text{Pb})_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_7$  等)都可显示出量子铁电-顺电现象<sup>[18]</sup>。目前,对量子铁电现象的研究尚不够广泛和深入。

近几年在低温范围内较为热门的研究是“偶极子玻璃(态)”。“偶极子玻璃(态)”是指偶极子呈随机分布的状态,多数是在铁电体和反铁电体形成的固溶体中存在,一般是在低温下出现。目前发现的最典型的偶极子玻璃(态)是在  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  (铁电体)和  $\text{ADP}$  (反铁电体)的固溶体  $(\text{RDP})_x(\text{ADP})_{1-x}$  ( $0.2 < x < 0.8$ ) 中存在的,它在 40 K 时形成偶极随机取向。偶极子玻璃(态)的比热反常,与加热情况(淬火、退火、缓冷)有关。介电常数与测量频率有关,频率越低,反常温度越低,这些都是玻璃态的特征。 $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ ,  $\text{KBr}_{1-x}(\text{CN})_x$ ,  $\text{TiNO}_2$  等铁电体也有这种现象。目前,对偶极子玻璃态的形成的看法并不一致。例如对  $(\text{RDP})_x(\text{ADP})_{1-x}$  固溶体,有人认为是  $\text{PO}_4$  四面体最近邻的  $\text{NH}_4$  离子的慢弛豫对偶极子玻璃(态)的形成起主要作用<sup>[19]</sup>;也有人认为可以用质子系统的伊辛-伊辛模型来解释<sup>[20]</sup>。实验表明,高压可以导致  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.02$ ) 偶极子玻璃(态)的形成,但压力甚高时,这种转变也会消失。还发现有些铁电体如  $\text{PLZT}$ ,  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Sr}_4(\text{NbO}_3)_{10}$  等,在远高于铁电相变点  $T_c$  时,它们的折射率  $n(T)$  有较大的偏离,据此认为在高温 ( $T_c$  以上九百度)下也存在着定域的随机取向的极化玻璃态<sup>[21]</sup>,它与低温下形成的玻璃态是有联系的。

1975 年,发现了  $\text{BaPbO}_3$  (半金属)和  $\text{BaBiO}_3$  (半导体)形成的固溶体  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  ( $0.05 < x < 0.30$ ) 有超导性 ( $x = 0.3$  时,  $T_c$  约 13 K)<sup>[22]</sup>,这是在钙钛矿结构的金属氧化物中发现的第一种超导体,因而引起超导研究者的很大兴趣。由于这种固溶体的结构与许多铁电体如  $\text{BaTiO}_3$  等相同,且在机制上也有其特点,故也引起铁电物理研究者的重视。用传统的电-声子强耦合作用来解释其机制仍是正确的。根据晶格振动和喇曼光谱的研究表明,氧八面体呼吸型的原

子畸变是电-声子耦合引起超导的驱动力。结构变化和电学性质的研究表明,氧缺位影响着相变和电导。霍尔迁移率很小,表明有强的电子定域化<sup>[23]</sup>。人们自然会问出:其他具有氧八面体结构的化合物有没有类似的行为呢?这个问题现在已经得到答案,1987 年初高  $T_c$  超导材料钇钡铜氧化物的发现已被公认为物理学的一次非凡的突破,并且具有难以估量的工业技术上的重要意义。初步研究表明,这种高  $T_c$  超导材料与 1986 年发现的钡钡铜氧化物一样,也是具有氧八面体结构的化合物(类似于  $\text{K}_2\text{NiF}_6$  型的结构)。高  $T_c$  超导材料的突破也可能间接地推动低温范围铁电物理的研究。

### 3. 铁电液晶的研究

液晶由于在显示技术等方面有重要应用,其理论和实验研究已作为一个独立的领域开展了许多年。1975 年发现了铁电性液晶之后,它就成为铁电物理研究的一个分支领域。由于它有良好的应用前景(如制造快速双稳态电光开关等),1980 年以后发展很快,“Ferroelectrics”杂志在 1984 年出版了铁电液晶专辑 (Vol. 58, Vol. 59)。

铁电液晶兼有流动性和铁电性的特点。与固体的铁电性一样,铁电液晶在一定温度范围内存在自发极化,且有电滞回线,介电常数在居里点附近出现反常。在铁电固态晶体中分子的长程有序对自发极化起主要作用,晶格畸变相对来说是小的;而在铁电液晶中,相应于晶格畸变的分子倾斜角是非常大的,电极化只是次要因素。例如  $\text{Smc}^*$  型铁电液晶,其分子的挠曲电效应和压电效应是导致自发极化的主要原因。对铁电液晶结构相变的对称性研究表明,铁电液晶相变可以纳入朗道的相变唯象理论的框架之内<sup>[24]</sup>。用 Avrami 模型处理的铁电液晶的极化反转动力学,其结果与实验观测相符<sup>[25]</sup>。除上述以外,目前对铁电液晶的理论研究之一是用孤子解释铁电液晶的相变。属于应用背景很强的基础研究还包括研究液晶的介电性和外电场作用下液晶分子的取向过程,以及研究外电场作用下液晶极化反转的瞬态光散射等。

#### 4. 生物系统的铁电性研究

自四十年代以来,陆续发现木材、毛发等具有热电性和压电性,到六十年代又发现了牛骨组织的压电性和牛脑神经组织、昆虫的组织以及植物的表面组织等的热电性。由于构成生物体的各元素负电性不同,往往形成极性分子,这些极性分子与生物体的铁电性和高介电性有联系。实验表明一些生物分子有着很高的介电常数,例如DNA(脱氧核糖核酸)的介电常数达 $10^5$ 数量级<sup>[26]</sup>。

近几年有些从事铁电体研究的人转向生物系统的研究。目前已经开始提出一些生物体中铁电性的模型,如生物系统的二维模型<sup>[27]</sup>。不过,走在前面的还是生物体中的压电性和热电性的研究,很有可能在探明生物体中铁电性机制之前,就已经可以用生物组织作为高灵敏度的热电探测器与压电换能器材料了<sup>[28]</sup>。

#### 5. 光铁电体的研究

自六十年代发现V-VI-VII族化合物(如SbSI)铁电半导体具有高灵敏性的光电导性之后,又陆续发现为数不少的铁电晶体(特别是有掺杂的铁电晶体)的铁电性、热电性和介电性受到光激发的影响。七十年代末,苏联Fridkin教授正式使用了“光铁电体”这个词为书名发表了他的专著<sup>[29]</sup>。光铁电体是指:当受到波长在它的本征吸收谱区或杂质吸收谱区的光激发时,它的铁电性或自发极化有关的性质将发生变化。进入八十年代之后,发现了许多光铁电效应,包括铁电体的光致折射率变化、异光生伏特效应<sup>[30]</sup>、光生电流效应(及光致霍耳效应)、光致形变效应、光畴效应、光激励相变、电致发光效应、电致旋光性变化、磁光活性等等。这些光铁电效应有着明显的应用前景。光铁电现象的物理基础包括两个方面:(1)把铁电体的相变热力学理论加以修改。修改的出发点是将光铁电体的自由能 $F$ 表示为顺电相的晶格自由能 $F_0$ 、铁电相的晶格自由能 $F_1$ 及电子亚系统的自由能 $F_2$ 之和,当接近相变时, $F_2$ 对 $F$ 可能有很大的贡献,由此研究电子(特别是非平衡电子)以及电子激发对相变和铁电性质的影响。

(2)以晶格动力学为基础,由电子-声子相互作用去讨论非平衡载流子激发对晶格振动的影响。光铁电体进一步研究的难点在于许多铁电体的能带结构仍然没有弄清楚。光铁电效应和光铁电器件的研究与高科技领域关系密切,预计今后会继续加强。

今后铁电体的研究可能有以下几个方面:(1)继续探索铁电性的起因的本质。晶格动力学只给出了结构相转变的方式,并没有从微观的角度去阐明原因,人们仍在期待着建立真正的微观铁电理论。(2)加快研究极端条件下的铁电物理,特别是对低温的铁电现象研究,近期内会有较快的发展。(3)有更多人转向非晶铁电体、铁电薄膜、超晶格铁电性以及光铁电现象的研究,为研制高技术领域的新材料、新器件作基础准备。(4)有机分子与生物组织的铁电性研究将进一步向广度和深度发展,并与高分子物理、生物物理结合成交叉学科。人们预测未来的电子学将是高分子的世界,高分子铁电材料、微结构高功能复合材料、利用生物组织的材料等各种与传统材料不同的新一代铁电材料将会陆续问世。

#### 参 考 文 献

- [1] 李从周,物理,13(1984),225.
- [2] R. E. Newnham, D. P. Skinner and L. E. Cross, *Mat. Res. Bull.*, 13(1978), 525, 599.
- [3] J. Mendiola and B. Jimenez, *Ferroelectrics*, 53(1984), 159.
- [4] F. Micheron, *Ferroelectrics*, 53(1984), 139.
- [5] N. Koizumi et al., *Japan J Appl. Phys.*, 24-2(1985 Suppl.), 862.
- [6] P. Günter, *Ferroelectrics*, 53(1984), 157.
- [7] T. Yokoo et al., *Japan J. Appl. Phys.*, 24-2(1985 Suppl.), 144.
- [8] M. B. Klein, *ibid.*, 290.
- [9] Xu Yuhuan (许煜寰) and Chen Huanchu (陈焕矗), *Chinese Phys.*, 5(1985), 870.
- [10] C. E. Land, *Japan J. Appl. Phys.*, 24-2(1985 Suppl.), 134.
- [11] M. Kitabatake et al., *ibid.*, 404.
- [12] G. Shirane, *Ferroelectrics*, 53(1984), 15.
- [13] P. Bak, IMF-6, AIO-1, Aug. (1985), Kobe, Japan.
- [14] Xu Yuhuan (许煜寰) and Wang Hong (王虹), *Japan J Appl. Phys.*, 24-2(1985, Suppl.), 236.
- [15] J. D. Axe, *ibid.*, 46.
- [16] T. Matsubara, *ibid.*, 1.

(下转第662页)