

铁电体及有关材料的 原理和应用

M.E. 莱因斯 A.M. 格拉斯 著



科学出版社

73.1741
674
2

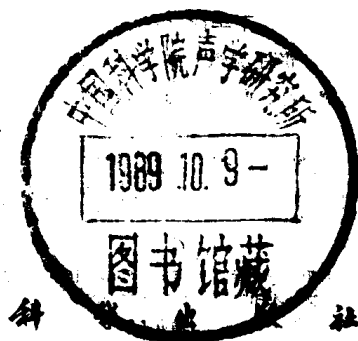
DG70/21

铁电体及有关材料的 原理和应用

M. E. 莱因斯 著
A. M. 格拉斯

钟维烈 译

王华毓 校



1989

1013991

内 容 简 介

本书是目前铁电领域中内容最丰富、最系统的一部理论与应用相结合的权威性专著。本书全面、系统地介绍了铁电性及有关现象的现代理论、各种实验研究方法、典型的研究成果以及铁电体和有关材料的应用概况。全书共分十六章,主要论述统计理论、软模和相变、宏观和唯象理论、畴、热力学性质的实验研究、结构晶体学、用红外和光学方法研究软模、氧八面体、有序-无序铁电体、与软模的耦合、临界现象、用磁学和光学方法研究局域环境、非线性光学、半导体铁电体、膜、陶瓷和亚稳极化、铁电体的应用等。书末还附有六个附录和大量的参考文献。

本书可供固体物理、电介质物理、功能材料、电子元器件等专业的科技人员及大专院校有关专业的师生参考。

M. E. LINES and A. M. GLASS

PRINCIPLES AND APPLICATIONS OF FERROELECTRICS AND RELATED MATERIALS

Oxford University Press, 1977

铁电体及有关材料的

原理和应用

M. E. 莱因斯 著
A. M. 格拉斯

钟维烈 译

王华腹 校

责任编辑 李义发

科学出版社出版

北京市黄城根北街16号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1989年8月第一版 开本: 850×1168 1/32

1989年8月第一次印刷 印张: 22 3/8

印数: 平 1—450 插页: 2

精 1—290 字数: 590,000

ISBN 7-03-000932-0/O·230 (平)

ISBN 7-03-000933-9/O·231 (精)

定 价: 平 装 29.70 元
布 脊 精 装 31.30 元

译 者 的 话

M. E. 莱因斯和 A. M. 格拉斯都是铁电领域内国际知名的学者,前者擅长理论,后者精于实验。他们合著的《铁电体及有关材料的原理与应用》是一本难得的好书。本书的第一个特点是取材广泛、内容丰富。书中系统地介绍了铁电性及有关现象的现代理论、各种实验研究方法和有代表性的研究成果、铁电体及有关材料的应用概况,并附有大量的参考文献目录。本书是目前铁电领域中内容最丰富、最系统的一本专著。本书的第二个特点是用现代化软模理论的观点统一处理全书内容。统一的理论观点使全书繁多的内容构成一个和谐的整体,题材广泛,但读来毫无堆砌累赘的感觉。有些资料人们虽已熟知,但在新的方法处理下仍给人以新的启发。本书出版后,很快受到各国学者的普遍重视、欢迎和赞扬。

我国在铁电体及有关材料的研究和应用方面,工作日见活跃,并取得了一定的成果。为了进一步促进这方面的工作,使我国在铁电方面的研究和应用更快地赶上世界先进水平,特将此书翻译出来介绍给广大读者。本书对于固体物理、电介质物理、功能材料、电子元器件等专业的研究人员和高等学校师生都将有重要的参考价值。

本书的翻译工作得到了殷之文先生、周志刚和李从周先生的大力支持和帮助。王华麟先生在百忙中仔细校订了全稿,在此,谨对他们表示衷心的感谢。

由于水平有限,译文中难免有不妥之处,请读者指正。

译 者

序 言

首次在罗息盐中观察到现在称为铁电性的现象大约已有五十五年了。在前三十多年中,认为这一现象是自然界中极其罕见的现象。为了解这种现象的本质,人们进行了各种努力,至少在微观尺度上是借助于极少数的具有铁电不稳定性晶体结构的非常特殊的性质来系统论述的。这些结构中有些(虽说不是绝大多数)相当复杂,因此至少从理论观点看来,铁电现象的研究是一个困难而又缺乏吸引力的课题。直到1960年, Jona 和 Shirane 才发现有可能撰写这方面的专著*,它要对当时几乎所有已知的铁电体进行相当全面的综述,对绝大部分基本晶体结构作详细讨论。但值得注意的是,该书把理论讨论分散在每种具体结构的论述之中,而统一的理论概念仅仅停留在宏观(自由能)的水平上。

1960 年铁电微观理论有了突破,认识到了晶格动力学与铁电性之间的基本联系,而且最重要的是铁电相变时存在着软模不稳定性。这一突破很快导致了人们采用红外光学、X射线以及中子散射技术普遍地对软模进行认真深入的研究,同时也认识到,铁电不稳定性只不过是好几种可能存在的晶格不稳定性(即结构相变)中的一种,每种晶格不稳定性都可用弥散型的或传播型的软模来定义。从铁电的观点来看,软模概念的重大价值在于,用它我们可以建立起铁电性(以及反铁电性)的相当统一的微观图象,虽然任何特定的晶体结构可能极为复杂,但不影响微观图象的基本简单性。这样,我们就有可能把注意力集中到所有铁电体都具有的微观特性上,从而抓住铁电性与更普遍的结构相变之间的关系,甚至掌握住它与一般情况下临界现象之间的关系。

* 指他们合著的 *Ferroelectric Crystals*, 该书于 1962 年由 Pergamon Press (Oxford) 出版。——译者注

近二十年来,铁电体的数目猛增,因此,现在试图对这个领域作一个全面的综述是根本不可能的。幸运的是,由于上述软模理论的出现,使得在讨论铁电性的基本问题时,我们已不需要、甚至也不希望这种全面的综述了。在本书中,我们把重点放在铁电体的基本微观特性以及现代测量技术方面。由前者可以得出铁电体的正确分类方法,而后者则可使我们能够对各种具体铁电体进行分类。这样,我们在引入基本理论原理时,并不需要参照任何特定的材料,本书只对那些具有重要实用意义的或已被充分研究过的材料进行详细的讨论。关于实验方法的大多数章节(特别是X射线和中子散射、红外与喇曼光谱学以及磁共振部分)都有一个解说性的引论,并且借助于精心选择的实例来论述每种实验方法在铁电研究中的作用,在这些实例中,所用的方法是特别有价值的。需要详细数据资料的读者可查找其他书刊——近年来出版了好几种关于铁电体及有关材料的实验数据方面的书,其中最全面的是晶体和固体物理学 L-B 新丛书(第 III 组)(Landolt-Bornstein New Series on Crystals and Solid State Physics (Group III))中的两卷(第 3 和第 9 卷),它们提供了直至 1972 年年底以前的基本完整的资料*。

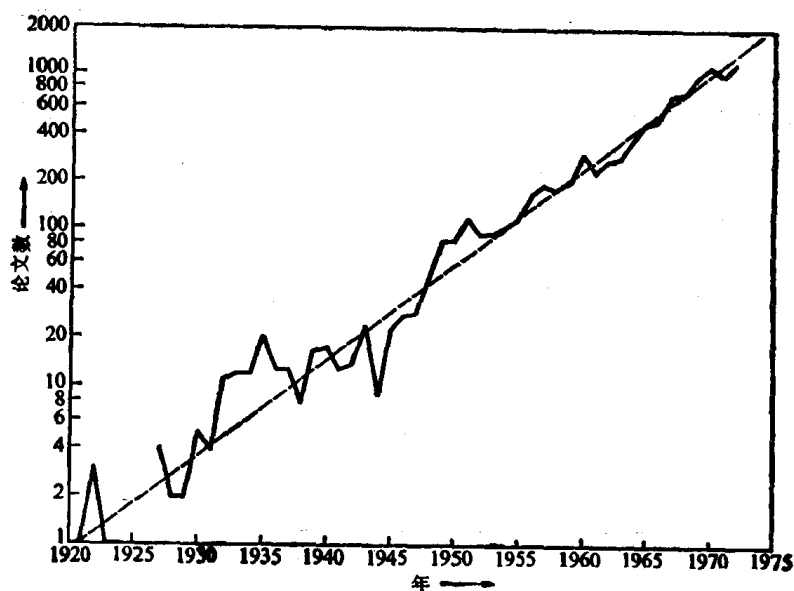
本书的内容十分广泛,从最基本的基础理论直到器件都涉及到了。我们力图作到,自始至终不但兼顾理论与实验、原理与应用,而且兼顾解说性与评述性。我们假定读者已具备初等热力学、统计力学以及谐振子水平上的量子力学等基础知识,在数学方面,读者能求解简单的微分方程就基本够用了。因此,本书可适用于对铁电领域感兴趣的各種水平的读者——从大学生到研究者。

在本书的很多部分中,铁电性起作用的重要因素主要是自发极化对晶体的宏观和微观行为可能有的影响而不是自发极化的反

* 后来又出版了关于氧化物铁电体的第 16/a 卷(1981)以及关于非氧化物铁电体的第 16/b 卷(1982)。——译者注

转。因此，我们在本书内包含了关于热电* (Pyroelectric) 现象的较广的内容。另一方面，为了节省篇幅，对于压电和介电材料及其应用方面的问题，仅仅在它们直接与铁电行为有关的情况下才加以讨论。这些方面已有好几本书专门作了论述，我们显然不必详加讨论。出于同样的考虑，对于非线性光学，我们也只在其与铁电体有关的范围内进行了讨论。但是，我们在本书中以不长的篇幅讨论了驻极体和液晶。这是因为，一方面，这两个领域与铁电性学科的交叉日益增加，另一方面，我们认为有必要清楚地区分两种极性构型，即驻极体和液晶中通常所遇到的亚稳极性构型和在热电体与铁电体中存在的稳定的极性构型。

由于本书强调的是在普遍意义上的原理和应用，而不是各种特定铁电材料的全面概括，所以我们所列的参考文献虽然相当广泛，但远不是全部的。对这个领域作过重要贡献的许多工作者可能令人遗憾地一点也没有提到，对于他们我们表示歉意，但看一下



关于铁电性及有关课题所发表的论文数随时间增加的情况示意图。

* 也有人译为热释电。——译者注

本序言中的图就会发现，铁电领域内所发表的文章数量随时间呈指数增加，这就是许多读者从所附文献索引中找不到他们自己的文章的原因。属于这种情况的读者有如下两部分：一部分是他们对铁电领域的早期发展作出了重要贡献，而他们的工作已在较早的专著(例如，Kanzig (1957), Jona 和 Shirane (1962) 以及 Futuzzo 和 Merz (1967)) 中被引用；另一部分是，他们研究的是一些晚近才发现的铁电晶体，文献中未能充分反映出来。值得庆幸的是，现在有了另外两套全面的文献索引，一是关于铁电性的 (Connolly, Turner 和 Hawkins (1970, 1974))，另一是关于热电性的 (Lang (1974))*。由于有了它们，才使我们对许多在本书中被遗漏的人们的内疚之情有所减轻。

我们感谢贝尔实验室的同事们，他们在本书写作以前以及在写作过程中与我们进行过有益的讨论和共同工作。我们深切感谢贝尔实验室行政及图书委员会的支持，他们允许我们进行编写一部既费时间、篇幅又大的专著的大胆尝试。最后，我们还要感谢 Nancie Geiger 夫人，她艰苦而耐心地为本书完成了最后的打字工作，感谢 Kathleen Lines 夫人，她承担了艰苦的汇集和校核文献索引的工作。

* 在杂志 *Ferroelectrics* 上还陆续发表关于铁电性及热电性的其他文献索引。
——译者注

目 录

第一章 基本概念	1
§ 1.1 引言	1
1.1.1 历史	1
1.1.2 定义	9
§ 1.2 简单模型哈密顿量	16
§ 1.3 统计问题梗概	21
第二章 统计理论, 软模和相变	27
§ 2.1 平均场理论和软模概念	27
2.1.1 静力学	27
2.1.2 动力学	32
§ 2.2 相关有效场理论	36
§ 2.3 准谐极限和自洽声子	44
§ 2.4 深双阱极限和伊辛模型	50
§ 2.5 赝自旋形式论和隧道模	57
2.5.1 静态平均场理论	60
2.5.2 动态平均场理论	62
第三章 宏观和唯象理论	66
§ 3.1 弹性电介质	66
3.1.1 应变	67
3.1.2 应力	68
3.1.3 机械功和静电功	69
§ 3.2 热力学	70
3.2.1 线性状态方程	73
3.2.2 非线性关系	77
§ 3.3 铁电体的唯象理论	78
3.3.1 二级铁电相变	79

3.3.2 一级铁电相变	84
§ 3.4 反铁电体的宏观唯象论	90
第四章 畴,欠完美性和极化反转	96
§ 4.1 畴	96
4.1.1 畴的观察	98
4.1.2 畴的自由能	103
4.1.3 自由能取极小值	108
4.1.4 自由载流子的效应	111
§ 4.2 极化反转	112
4.2.1 巴克好森脉冲	121
§ 4.3 缺陷的影响	122
§ 4.4 表面	129
第五章 热力学性质的实验研究	138
§ 5.1 单畴化	138
§ 5.2 实验约束	140
§ 5.3 小信号介电测量	144
§ 5.4 热电测量	152
§ 5.5 电热效应	159
§ 5.6 比热	162
§ 5.7 热膨胀,弹性常数和压电性	167
§ 5.8 高压研究	172
§ 5.9 高电场效应	181
第六章 结构晶体学与相变	187
§ 6.1 X射线衍射与静态结构测定	187
6.1.1 X射线衍射的一般理论	187
6.1.2 铁电体的结构分类	192
§ 6.2 弹性中子散射与结构精化问题	196
§ 6.3 X射线漫散射和静态位移关联	203
§ 6.4 非弹性中子散射和动态晶体学	213
6.4.1 $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 和钙钛矿软模动力学	217
6.4.2 KD_2PO_4 和氢键动力学	220

第七章 用红外和光学方法研究软模	224
§ 7.1 介电函数与线性响应.....	224
§ 7.2 红外谱.....	233
§ 7.3 喇曼光谱学.....	240
7.3.1 基本概念	240
7.3.2 一些实验研究	246
7.3.3 瑞利散射和临界乳光	254
第八章 氧八面体	257
§ 8.1 铁电钙钛矿族.....	257
8.1.1 钛酸钡	261
8.1.2 铌酸钾	263
8.1.3 钽铌酸钾 (KTN).....	264
8.1.4 钛酸铅	265
8.1.5 铌酸钠	267
8.1.6 钽酸钾	269
8.1.7 钛酸锆	272
§ 8.2 反铁电和晶胞体积倍增钙钛矿族.....	273
8.2.1 布里渊区边界晶格模的凝结	274
8.2.2 锆酸铅	279
§ 8.3 钽酸锂和铌酸锂.....	284
8.3.1 “局域模”分析	287
8.3.2 低温极化	289
8.3.3 化学配比	293
§ 8.4 钨青铜型结构.....	298
8.4.1 弥散相变	304
第九章 有序-无序铁电体	312
§ 9.1 KDP 型铁电体(理论)	312
§ 9.2 KDP 型铁电体(实验)	324
9.2.1 KH_2PO_4 (KDP) 和 KD_2PO_4 (DKDP)	324
9.2.2 其他 KDP 铁电同型体	333
§ 9.3 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$: 一种 KDP 型反铁电体	337

§ 9.4	三甘氨酸硫酸盐 (TGS)	342
§ 9.5	亚硝酸钠 (NaNO_2)	349
第十章	与软模的耦合	355
§ 10.1	铁电相变附近的声学反常	355
10.1.1	声速和弹性常数的反常	355
10.1.2	超声衰减	364
§ 10.2	非本征(非正规)铁电体和铁弹体	368
§ 10.3	钼酸钆及其同型体	377
§ 10.4	铁性材料的分类	387
第十一章	临界现象	394
§ 11.1	朗道理论	394
§ 11.2	临界现象的现代理论	401
§ 11.3	静态临界现象的实验观测	410
11.3.1	铁电体	410
11.3.2	反铁畸变性相变	415
§ 11.4	动态标度与软模	418
§ 11.5	临界动力学的实验观测	423
11.5.1	位移型相变	424
11.5.2	有序-无序相变	429
第十二章	用磁学和光学方法研究局域环境	433
§ 12.1	引言	433
§ 12.2	核磁共振	434
12.2.1	基本概念	434
12.2.2	若干实验结果	442
§ 12.3	电子顺磁共振	448
§ 12.4	穆斯堡尔谱学	455
12.4.1	理论	455
12.4.2	实验观测	462
§ 12.5	光谱学	466
12.5.1	电子的能带结构	466
12.5.2	杂质谱	471

12.5.3	色心和极化子	474
12.5.4	受激发射	475
§ 12.6	受激态极化	476
§ 12.7	光生伏打效应	481
§ 12.8	光致折射效应	488
第十三章	非线性光学	495
§ 13.1	非线性电介质中波的传播	495
13.1.1	相位匹配	498
§ 13.2	电光学与非线性光学系数	505
13.2.1	非线性极化率	505
13.2.2	非谐振子	513
13.2.3	键非谐振极化率模型	518
13.2.4	极化势	526
§ 13.3	超瑞利和超喇曼散射	530
第十四章	半导体铁电体	533
§ 14.1	窄带隙材料中的铁电不稳定性	533
§ 14.2	杂质载流子对铁电稳定性的影响	539
§ 14.3	碘硫化锑	544
§ 14.4	碲化锗及其同型物	550
第十五章	薄膜、陶瓷和亚稳极化	557
§ 15.1	薄膜	557
§ 15.2	陶瓷	563
15.2.1	晶粒间界	564
15.2.2	半导体陶瓷	566
15.2.3	杂质效应	570
15.2.4	光学陶瓷	573
15.2.5	玻璃陶瓷	577
§ 15.3	亚稳极化	578
15.3.1	驻极体	579
15.3.2	液晶	583
15.3.3	热电聚合物	586

第十六章 铁电体的应用	593
§ 16.1 引言	593
§ 16.2 热电探测	595
16.2.1 响应率	596
16.2.2 噪声限制	598
16.2.3 脉冲探测	600
16.2.4 外差探测	601
16.2.5 探测器性能的最佳化	603
16.2.6 热电能量转换	606
16.2.7 受激发极化	606
16.2.8 热电成像	607
§ 16.3 存储和显示	612
16.3.1 电读存储	613
16.3.2 光读存储	614
16.3.3 光阀	614
16.3.4 光阀阵列	617
16.3.5 高容量存储	619
16.3.6 显示	624
§ 16.4 电光调制器	626
16.4.1 线性电光调制器	627
16.4.2 几何考虑	632
16.4.3 材料考虑	633
16.4.4 行波调制器	636
16.4.5 二次电光效应	637
16.4.6 波导调制器	639
附录 A	644
附录 B	646
附录 C	649
附录 D	650
附录 E	651
附录 F	657
参考文献	672

第一章 基本概念

§ 1.1 引言

1.1.1 历史

从远古时起,人们就知道热电现象或者某些物质具有与温度有关的自发电偶极矩,因为它们被加热时具有吸引其他轻小物体的能力。为了用定量的方式描写热电效应,在十八和十九世纪,人们进行了各种实验,这些实验许多是针对电气石进行的(例如, Gauguim (1956))。这些研究终于导致了压电性的发现,即 1880 年约·居里和皮·居里发现当对样品施加应力时出现电极性的现象。他们认识到,在均匀加热和非均匀加热这两种情况下所释放的电荷的差别是由于热电体中热应力所引起的。

按照铁电体具有可重新取向的电矩的意义来说,早期发现的热电体没有一个是铁电体。在未经处理的铁电单晶中,由于形成极化取向不同的电畴,因而不存在净极化,热电响应和压电响应也十分微小,这就是铁电体很晚才被发现的主要原因。直到 1920 年, Valasek 才发现,酒石酸钾钠 ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 更熟知的名字是罗息盐)的极化可通过施加外电场而反向。Valasek(1920,1921)通过实验认识了它的铁电性,这些实验表明,该晶体的介电性质在很多方面与铁的铁磁性质相似。例如,在电场-极化曲线上有滞后效应,存在居里温度 T_c 。(事实上,罗息盐具有两个居里温度,因为它只在 -18°C 到 $+24^\circ\text{C}$ 范围内显示自发极化),在铁电范围内以及接近铁电范围时具有非常大的介电和压电响应。虽然 Valasek 使用了“居里点”这个词来描写罗息盐中极性有序化的产生,但在相当长的时间内,与这一反常相联系的介电现象却被称为 Seigne-

铁电性 (罗息盐首先是由 Seignette 于 1655 年左右在法国的 La Rochelle 制备的), 直到 40 年代以后, 才广泛采用了铁电性这个名词。造成上述情况的原因, 至少部分地是由于这样一个事实: 在发现罗息盐的铁电性以后的十几年中, 罗息盐一直是唯一已知的铁电体。另外一个原因是, 直到 1933 年才借助于理论解释给出了铁电现象的完全的含义 (例如见 Kurchatov (1933))。这个现在已经过时了的理论主要关注的是罗息盐中结晶水之间的偶极相互作用, 并按照外斯磁性理论的线索, 将铁电性归因于所假定的可旋转的水分子偶极矩的自发取向排列。

很晚才认识到铁电性是一个值得更普遍研究的课题的另一原因是由于下述事实: 罗息盐的化学成分稍有偏离看来就完全破坏了铁电性, 这就引起了实验工作中重现性的问题, 并进一步使人相信, 铁电性只是自然界中的一种偶然现象。另外, 由于不知道这种晶体的详细结构, 而且它很可能十分复杂, 所以任何简单的微观模型和从理论上进行解释的企图最好也不过只是猜测性的。事实上现在我们已经知道, 罗息盐的每一个晶胞包含有四个化学式单元 (112 个原子), 的确是目前已知的结构最复杂的铁电体之一。由于这些原因, 有好些年对罗息盐的兴趣逐渐减退。后来, 随着较简单的铁电体的出现, 越来越多的研究工作很自然地就集中到这些新发现的较简单的铁电体上。在撰写本书的时候, 对罗息盐的转变仍然缺乏定量的了解。在本书中, 我们除了出于历史的兴趣提到罗息盐以外, 将不对它作太多的讨论。

在 1935 到 1938 年间, 苏黎世的科学家们制造出了第一个铁电晶体系列 (Busch 和 Scherrer (1935); Busch (1938))。这件事情的最重大意义看来在于, 他们发现的是一整个的同型晶体系列, 而不只是另一个孤立的铁电体, 虽然在此许多年以后人们才发现了不属于该系列的另一个铁电体。上述的铁电体系列是磷酸盐和砷酸盐, 其主要代表是磷酸二氢钾 KH_2PO_4 (通常简写为 KDP), 它的相变温度在 122K 左右。然而, 所有的与 KDP 同型的晶体看来都显示出铁电性或者与铁电性有密切关系的某种性质。例如,

这些晶体都表现出很显著的介电反常，这表明他们对均匀低频电场的介电响应具有准发散的性质。但是，以 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ (简称为 ADP) 为代表的铵盐与该系列的其他晶体不同，看来在其居里点以下并不具有自发极化。只有经过 20 年以后人们才弄清楚，这些铵盐不是铁电体而是反铁电体。

与罗息盐相似，KDP 和 ADP 即使在其 T_c 以上也具有压电性。事实上，这些材料的绝大多数技术应用都是利用它们的压电性而不是铁电性。尤其是 ADP，它在室温时的机电耦合效率为 30% (其居里温度 T_c 为 148K)，在第二次世界大战中，它取代了性能随温度显著变化的罗息盐，成为制造水声换能器和潜艇探测器的主要压电材料。然而，除技术应用以外，这些新材料的重要性还在于，它们的结构(每个原型初基胞包含两个化学式单元或 16 个原子，见图 9.1)较罗息盐要简单得多，因而较易于进行理论处理。虽然在 KDP 中没有结晶水，但其中存在着氢键，氢在氢键中的各种可能的不同配置可以导致偶极单元 $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ 的不同取向。按照这样的概念，Slater (1941) 提出了铁电体的第一个基本的微观模型。就其主要方面来说，这个模型经受住了时间的考验。

令每个(双势阱)氢键只有一个氢，每个 PO_4 四面体有两个氢，Slater 提出了两个氢与 PO_4 四面体四个顶角发生联系的六种可能排列方式，其中两种排列方式相应的能量低于另外四种排列方式相应的能量。在这两种排列方式中，偶极单元“上”、“下”取向，而在另外四种方式中，偶极单元却在横向平面内。这个模型假设在进入极性相时出现氢原子的有序化，后来的中子分析完全证实了这一假设的正确性。Slater 理论在定性方面是正确的，但容易看到，这个理论对问题作了过分的简化从而导致了一些缺乏物理意义的细节描述。如果放宽对于该模型的某些约束(例如，计入形成 H_2PO_4 及 $(\text{HPO}_4)^{2-}$ 等组态的可能性，并考虑长程相互作用)，则这些缺乏物理意义的细节描述是可以减少的。尽管后来对 Slater 理论作了以上的改进，但它仍然存在着一个看来是无法克服的巨大障碍，这就是 Bantle (1942) 所观测到的氘化对 T_c 的强烈的同位