

极性介质及其应用

J. C. 伯福特 G. W. 泰勒 著

科学出版社

极性介质及其应用

J. O. 伯福特 G. W. 泰勒 著

黄丹妮 赵梅瑜 罗维根 译

王 鸿 校

科学出版社

1988

内 容 简 介

本书较系统地介绍了极性介质的基本性能和应用。全书分两部分,共十八章。前十二章为第一部分,介绍了极性介质的电、光、热、力等性能及相变、晶格振动模、电畴、频谱等基本理论;后六章为第二部分,介绍了极性介质的应用,叙述了各种器件的基本原理和工作方式。书中收集了大量研究资料和实验结果。

本书可供大专院校有关专业作教学参考书,或供有关科技人员阅读。

Jack O. Burfoot George W. Taylor
**POLAR DIELECTRICS AND THEIR
APPLICATIONS**

University of California Press, 1979

极 性 介 质 及 其 应 用

J. O. 伯福特 G. W. 泰勒 著

黄丹妮 赵梅瑜 罗维根 译

王 鸿 校

责任编辑 荣毓敏 王 旭

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 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

1988 年 5 月 第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1988 年 5 月 第一次印刷 印张: 14 1/2

印数: 0001—2,000 字数: 379,000

ISBN 7-03-000463-9/O·128

定价: 6.10 元

译 者 的 话

极性介质(包括铁电体、非铁电体;单晶、陶瓷和薄膜)是应用极为广阔的一类功能材料。它的很多特殊的性质使它具有丰富的研究内容和重大的经济价值。近年来很多研究单位和大专院校都相继开展了此类材料的制备和应用的研究工作,迫切希望能有一本既能比较全面综述材料基本特性,又能介绍材料在应用中的基本原理的书籍,特别是设有这类材料专业的大专院校更希望有一本这方面的教科书。《极性介质及其应用》一书就兼有这些内容,能满足大学教学和开展此类工作的研究和工程技术人员的要求。为此我们将它译成中文出版,以供参考。

本书第一章和第十三章到第十八章由黄丹妮翻译(其中第十七章为虞孝栋译);第二章的大部分和第八章到第十二章由赵梅瑜翻译;第三章到第七章由罗维根翻译。全书由王鸿作了认真的校阅。本书在翻译过程中得到了殷之文先生的关心和帮助,在此谨致谢意。

由于水平有限,书中不妥或错误之处,请读者批评指正。

目 录

第一章 引言	1
--------------	---

第一部分 基本性能

第二章 极性材料的制备	10
§ 2.1 晶体生长	12
§ 2.2 陶瓷制造	17
§ 2.3 薄膜制造	20
§ 2.4 极性玻璃制造	25
§ 2.5 后道工序	26
第三章 电学及有关性能	30
§ 3.1 小信号电性	30
§ 3.2 大信号电性	33
§ 3.3 电导率效应	47
第四章 光学及有关性能	49
§ 4.1 折射率和双折射	49
§ 4.2 光色散	52
§ 4.3 热光性能	53
§ 4.4 弹光效应	54
§ 4.5 电光特性	55
§ 4.6 非线性光学效应	57
§ 4.7 光致折射效应	60
§ 4.8 光散射效应	61
§ 4.9 吸收	62
§ 4.10 光致发光, 电致发光及发光	63

第五章 力学性能	65
§ 5.1 引言	65
§ 5.2 弹性系数和压电系数	67
§ 5.3 测量	74
§ 5.4 机械损耗机理	78
§ 5.5 外施机械应力的影响	81
§ 5.6 非本征材料和铁弹材料的力学性质	86
§ 5.7 表面波	88
§ 5.8 组分变化的影响	89
第六章 热学性能	98
§ 6.1 引言	98
§ 6.2 热学参数(表 6.1, A 项)	95
§ 6.3 热-电参数(表 6.1, B 项)	101
§ 6.4 热-力参数(表 6.1, C 项)	104
第七章 相变	109
§ 7.1 异常性和经典模型	109
§ 7.2 相变	117
§ 7.3 晶格振动观点	122
§ 7.4 反铁电体	128
§ 7.5 术语	138
§ 7.6 非线性	140
第八章 对称性	146
§ 8.1 对称群	146
§ 8.2 材料的对称性	149
§ 8.3 格位的对称性	156
§ 8.4 磁对称性	157
第九章 铁电材料	159
§ 9.1 资料的选取	159
§ 9.2 相变和空间群	161

第十章 频谱学	166
§ 10.1 引言	166
§ 10.2 频谱特性	167
§ 10.3 频谱	170
§ 10.4 频谱的解释	175
§ 10.5 涨落	179
§ 10.6 中心峰和涨落的其他一些问题	180
§ 10.7 附录: 频谱学参数、光学参数与 介电参数间的关系	185
第十一章 晶格振动模式	187
§ 11.1 介电参量	187
§ 11.2 晶格振动	195
§ 11.3 非谐性	201
§ 11.4 非本征铁电体	209
§ 11.5 有序-无序机理和赝自旋机理	213
第十二章 畴和转向	223
§ 12.1 引言	223
§ 12.2 观察电畴的方法	225
§ 12.3 去极化问题	227
§ 12.4 静态电畴中的去极化	232
§ 12.5 静态电畴壁结构	234
§ 12.6 静态电畴图形	236
§ 12.7 电畴运动的动力学	238
§ 12.8 理想绝缘体特性	241
§ 12.9 畴壁速率	243
§ 12.10 物理特性和畴壁效应	245
§ 12.11 补偿	246
§ 12.12 表面效应	247

第二部分 应 用

第十三章 应用——一些基本原理	250
§ 13.1 引言	250
§ 13.2 存储器和显示器	254
§ 13.3 寻址方法	262
§ 13.4 极性材料的基本限制	274
第十四章 极化转向的应用——简单工作方式	283
§ 14.1 矩阵寻址存储器	283
§ 14.2 移位寄存器	284
§ 14.3 电荷转移器	286
§ 14.4 以自反转效应为基础的器件	288
第十五章 极化转向的应用——复杂工作方式	291
§ 15.1 铁电-压电器件	291
§ 15.2 铁电-光学器件	297
§ 15.3 TANDEL (温度自动稳定的非线性介质元件)	324
第十六章 极化转向的应用——复杂结构	331
§ 16.1 铁电-场致发光器件	331
§ 16.2 铁电体-光电导体器件	336
§ 16.3 铁电体-半导体器件	346
第十七章 非极化转向的应用	352
§ 17.1 电容器	353
§ 17.2 PTC 热敏电阻器	356
§ 17.3 人造宝石	358
§ 17.4 电-光应用	358
§ 17.5 非线性光学应用	365
§ 17.6 光折射应用	370
§ 17.7 热释电应用	375
§ 17.8 压电应用	380

§ 17.9 弹-光应用	389
第十八章 液晶	394
§ 18.1 材料	394
§ 18.2 电-光效应	397
§ 18.3 电-光应用	402
§ 18.4 热-光效应和应用	419
参考文献	421
参考书目提要	450

第一章 引言

电介质材料可分为 32 种晶类或点群。所有这些晶类都可用外加电场诱发出极化或偶极矩。32 种晶类中有 20 种是压电晶类, 它们的特性是可以用外加机械应力来诱发极化。在压电晶类中, 有一半(即 10 种原先的电介质晶类)显示出一种非常重要的性质, 即在没有外加电场或外加应力的情况下, 存在着有限的永久性极化值, 称之为自发极化。这种电介质称为极性材料, 是本书的主要研究内容。

极性材料的自发极化起源于基本晶胞内固有的不对称性。这种不对称性产生离子力或电子力, 形成基元偶极矩。这些偶极矩的合作效应叠加起来, 形成一定量的永久性极化值。极性材料的自发极化不能直接用静电计测量, 这是因为在晶体内部电荷补偿非常迅速。由于这一原因, 将极性材料正反两面电极短路并不会破坏自发极化。相反, 在非极性介质材料中, 感应极化可用静电计测量, 而且会因两表面电极短路而消失。

检测自发极化的经典方法是使极性材料经受温度变化。温度的升高或降低会改变基本晶胞内的离子力或电子力, 并改变由热而引起的无序程度, 从而使极性材料的偶极矩值发生改变。如果温度变化足够快, 偶极子来不及进行电荷补偿, 最后的结果是在极性材料的正负电极上流出可检测的电流, 这种电流称为热释电电流。因为所有极性材料在理论上讲都有热释电性, 所以, 有些作者把“极性”和“热释电”这两个词作同义词来使用。实际上, 在众多的极性材料中只有一百种左右检测到了热释电效应。这可能是由于测量上的困难以及至今对热释电效应缺乏兴趣的缘故。已测到的一些材料的热释电系数数值上的差别很大^[1], 从钛酸钡 (BaTiO_3) 接近相变点时的 $17000 \mu\text{C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ 到动物骨骼的 $0.002 \mu\text{C} \cdot$

$\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ 不等。

正象我们已经知道的，极性材料是一种具有自发极化的介质材料。在某些极性材料中，自发极化的方向可以通过适当地加上一个外电场来改变，这外电场随后就撤除。对大多数极性材料来说，这种变化是极轴方向的 180° 反转，但在某些材料中，极轴重新取向，转角小于 180° [2]。

自发极化方向能用外加电场来改变的极性材料称做铁电体，或者偶而称做赛格涅特电体。铁电体这个术名是因其类同于铁磁材料而得，这两类材料都有畴结构，呈现出滞后回线，且在相变温度附近显示出居里-外斯行为。铁电体的滞后回线是由极化强度 (P) 对外加电场 (E) 作曲线得到的，而铁磁体，则是由磁化强度 (B) 对外加磁场 (H) 作图而得。“赛格涅特电”这个名词取自十七世纪一位化学家的名字，他最早制备罗谢耳盐。随后，Valasek [3] 在 1921 年验明了这个材料具有一个电场可反转的自发极化。

极性材料一般分类的研究可追溯到古代¹⁾，在十八世纪就开始了细致的定性工作^[4]。而极性材料的副族——铁电体的研究，还只是在五十多年前从 Valasek 研究罗谢耳盐才开始，从此它就以指数速率迅速发展。这从图 1.1 给出每年发表的有关铁电体文章的数目可以看出。这一发展的另一些表现是每三、四年举行一次国际性会议^[5]，地区性的欧洲会议^[6]，美国电机电子工程师学会 (IEEE) 的应用会议^[7] 和在苏联^[8] 和其他国家^[9] 举行的国家性会议。另外，还有一种国际性的《铁电学》杂志 (*«Ferroelectrics»*)^[10] 专门致力于这个学科，它的出版量已从 1970 年开始的每年一卷增加到 1976 年的每年三卷。迄今，已鉴定了差不多七百种铁电性的纯化合物和固溶体^[11]，这些材料的可逆自发极化强度从钽酸锂 (LiTaO_3) 的 $5 \times 10^5 \mu\text{Cm}^{-2}$ 到钼酸钆 ($\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$) 的 $1.7 \times 10^8 \mu\text{Cm}^{-2}$ 不等。

1) 严格地说，铁电滞后回线是介电位移 (D) 对 E 的函数曲线，其中 $D = P + \epsilon_0 E$ 。实际上，对大多数铁电材料来说，真空介电常数 ϵ_0 与 E 的乘积远小于 P ，因此，事实上 D 等于 P 。

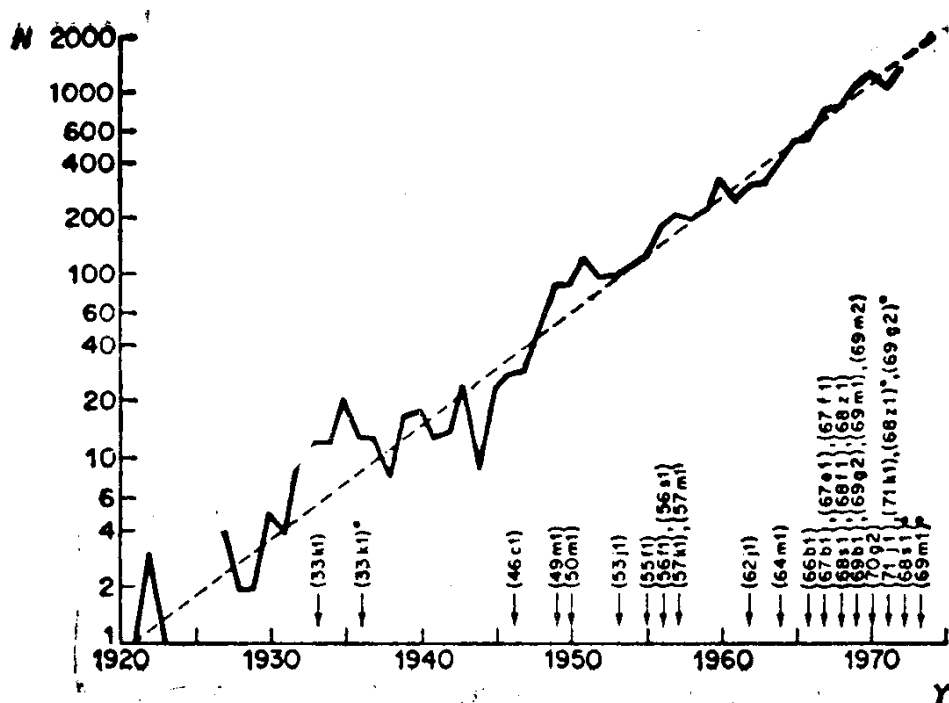


图 1.1 每年发表的有关铁电和反铁电的研究论文数 N 。虚线符合关系式

$$N = \exp\{0.14(Y - 1921)\}$$

Y 代表年度。图中还表示出每年出版的关于铁电体的书籍数目，用星号标明的是其他文字的译本数(摘自文献[11] Vol.9)

极性材料文献资料的主要来源有“Landolt-Börnstein serie”^[11], Lang 的“Source Book of Pyroelectricity”^[12]和“Literature Guide to Pyroelectricity”年鉴^[12], Toyoda 的“Bibliography of Ferroelectrics”连载^[13], 每年出版的“Digest of Literature on Dielectrics”^[14]以及美国橡树岭国立实验室(O. R. N. L.)的两本“O. R. N. L. Ferroelectric Literature Indexes”^[15]。

虽然铁电体只是极性材料中的一个副族，但无论是从基础的观点还是从应用的观点来看，它们都包含着最重要的极性材料。许多铁电体有着所有电介质材料中一些最令人感兴趣的压电性及热学、光学和电学特性。

极性材料，特别是铁电体，在电学、光学和压电性能上都会出现很大程度的非线性。整本书中，“极性”、“铁电性”和“非线性”这三个形容词有时候彼此换用。不过，我们已尽可能努力在每种情

况下使用最合适的术语。

就象生活本身一样,编写本书既是愉快的,又是烦恼的。愉快的是,在一个科学专门化的年代里,本书能满意地包罗象极性材料这样一个广阔的内容。化学家、结晶学家、陶瓷学家、物理学家和机电工程师对极性材料都有浓厚的兴趣,这种兴趣包括从理论通过实验到应用的全部。烦恼的是,要以适当的篇幅写成一本对不同的读者都是有意义的书是难以应付的。

在迅速发展着的领域中,一本书包括些什么内容,总是有必要适当地选择的。在现今的情况下,由于研究极性材料各学科的相互交叉,这个问题已予解决。可望将来会揭示,我们为选择本书的内容所作的剪裁比之任意取舍要来得明智。

凡是可行的地方都突出了原理,这样就使这本书对大学生和刚到这个领域工作的人有很大价值。书中,为说明有关原理而引用的单晶和陶瓷材料的实例都尽可能多地从新近的出版物中摘取。因此,本书对从事极性材料工作的、或是熟悉极性材料的有经验的科学家们也是有用的。代表性的器件是既根据它们在科学上和经济上的重大意义这一标准,又根据它们的普遍应用性而予以选择的。这对利用极性材料、或是希望利用极性材料的工程师们最富有意义。

我们从第二章开始本书的第一部分“基本特性”。这一章提供了一些制备方法的要点,用这些方法可以制备一些重要的材料。为了开发这些材料,这些方法无论是对具体的应用,还是对研究和认识这些材料的物理特性都是需要的。通常,材料制备包括晶体生长或陶瓷制造;陶瓷材料是多晶结构。对研究性能来说,常常优先选用晶体,因为得出的结果比较容易用一些相当简单的模型来解释。尽管晶体内包含有缺陷或杂质,这些杂质可能是难以避免的,或是为改变晶体性能故意以某种方法试验而引起的,例如把相变温度或居里点 T_c 移到某些更为实用的温度范围。对应用来说,因为陶瓷材料易于制造,且较便宜,所以,它们虽有比较复杂的结构,还是值得我们深入研究的。我们是否能把模型满意地推广到包括

陶瓷结构,也是我们对这些材料认识能力上的一种检验。非常有趣而突出的例子是PZT陶瓷,它在许多压电器件中已经取代了晶体材料。只是最近才能生长出PZT组成的单晶。在这一章中,我们还讨论退火工艺、极化、切割、上极流程以及制造薄膜的若干方法。

第三章到第六章介绍了各个方面的物理特性,包括电学、光学、力学和热学性能。在所有情况下,一个突出的效应是,几乎每个物理性能在 T_c 附近都会出现异常性(或称峰值)。第三章中,我们叙述介电异常现象和非线性,以及借助于电场的自发极化 P_s 反赭(换向)及其观察方法,同时也描述了换向特性与激励脉冲各参数间的相互关系,以及观察这些效应衰变或“老化”的各种方法。大体上,完整的铁电体是一种绝缘体,但当掺杂使得它的性能增加了半导性时,就出现一些相当重要的特性。本章还简略地论及一些光电导特性。

第四章我们讨论光学特性,以及它们随频率(主要在可见光范围内)、温度、外加机械应力、外加电场和入射光的变化。这些性质中有不少是我们今后要讨论的各种应用的基础。折射率或双折射随电场的变化(即电-光特性)在这些材料中是特别重要的,这里涉及的电场不完全是外加电场,还伴随有发展起来的内电场,它是材料经历相变进入极化态时发展起来的。非线性光效应也是重要的,这个效应的一个重要应用是二次谐波发生。对一些吸收端、光致发光、电致发光和发光效应都作了叙述。

第五章不仅包括弹性异常现象,而且也包括压电系数,因为这些压电系数联系着机械和电学参数。如同在第四章中考虑电损耗效应一样,机械损耗效应也作了考虑。在铁电-非铁电相变中, T_c 以上, P_s 为零,“一般的”压电性可能存在,也可能不存在,当然,这种“一般的”压电性和 P_s 无关。然而,我们所关心的是那些有或者没有“一般”压电性材料间的差别。对通常称为“电致伸缩”的二次方效应也作了讨论。在§5.5中考虑了外加应力对各种性能的影响。§5.6包罗了非本征铁电材料和铁弹材料。对声表面波也作

了简略的叙述。

在第六章讨论热学性能时,介绍了著名的、而且是非常有用的热力学函数的 Devonshire 方程。其目的是总结并联系大量的实验资料。表 6.1 列出了热-电和热-机械特性,还包括了一些有趣的异常现象。这里讨论的特性不仅是比热和热导率中的一些异常行为,而且还包括热释电和电热效应。

第七章把合作相变和在相变时出现异常现象的经典描述与晶格振动研究中得到的最新观点联系了起来。软模概念原先只是一个术语上的变化,尽管后来知道它会有许多新的发展。在 § 7.4 中研究了反铁电相变。在 § 7.5 中,概括了近来为阐明尚在研究的日益复杂的一些现象的分类所作的一些尝试。非谐效应需要更复杂的数学处理,这不是我们在本书中能给出的,但我们仍介绍了其中一些研究情况。本书提到的材料在实验上是根据它们突出的非线性和异常性来分类的。在概念上,把对称性原理应用于这些材料是非常重要的,这在第八章中作了叙述,虽不详细,但我们多少希望能使有兴趣的读者在其他地方能继续进行更为详细的研究。

第九章中,我们简略地归纳了某些材料的相变形式,以供参考。这些材料在本书其他章节中曾作为例子引用过。在我们感兴趣的范围内有几百种材料,参考文献里提供了它们的出处,在那里可以获得更为完整的一览表。

第十章和第十一章把以前的一些概念引伸到光谱学的范围,并指出如何利用色散现象来说明极性相变中涉及的潜在的微观机理。对接近相变时起伏现象的重要性以及近年来已经能与软模区别开来的中心峰给予了注意。§ 11.5 对 KDP 型材料和“腰自旋”作了说明。第十章附录对有关光学和介电参数作了适当的概括。

几乎极性材料的所有性能都因畴的存在和运动而大大地改变。研究畴的方法和模型在第十二章中叙述,这些模型看来是成功的。

本书的第二部分“应用”,是从第十三章到第十八章,它涉及到一些器件和系统,这些器件和系统已经用极性和铁电材料做成,或

是能够用它们做成。这些应用包括从那些早已完全建立了商业市场的到那些仍处于发展阶段的不等。对极性材料的应用作这样详细的论述实在是为时已晚，因为以前有关极性材料和铁电材料的书，对这个经济上非常重要的问题都只作过粗略的描述。

第十三章详述了存储器和显示器的一些基本情况，它们是计算机和通信系统中的二个重要部件。分析了包括寻址技术在内的存储器和显示器的基本参数，然后根据这些分析对极性材料的性能提出要求。正如后面几章叙述的，极性材料正用于或积极地考虑用于各类存储和显示的应用中。

以下三章(第十四章到第十六章)叙述了各种类型的器件。这些器件利用了铁电和极性材料自发极化的可逆特性，即转向特性。为方便起见，这部分内容分三章来讨论。第十四章只论述与极性材料自发极化反转有关的器件。第十五章则考虑另一类极性材料器件，这些器件是利用自发极化反转时产生的压电性能、光学性能和热学性能的变化而制成的。第十六章讨论的器件具有复杂的结构，它是用可逆的极性材料和另一种有源材料组合而成的。这种有源材料如电致发光材料，光电导体或半导体材料。

第十七章描述了大量的极性材料器件。这些器件的共同点是不涉及自发极化的大信号转向或反转，而是利用极性材料异常高的介电常数值，线性和非线性光学和电光系数，或是光折射率，热释电常数、压电常数以及弹-光常数。这一章里叙述的一些器件，如电容器和压电换能器，有重大的商业意义。其他如光全息存储介质和彩色投影电视系统还处于发展阶段，但将来会证明，它们在经济上是非常重要的。

本书第十八章简短叙述了一类重要的、有着极性分子的液体材料的物理基础和电-光、热-光应用。并以此作为结束。这些材料因为它们同时具有液体的物理特性和有序极性晶体结构所有的电学和光学性能，通常称为液晶。

