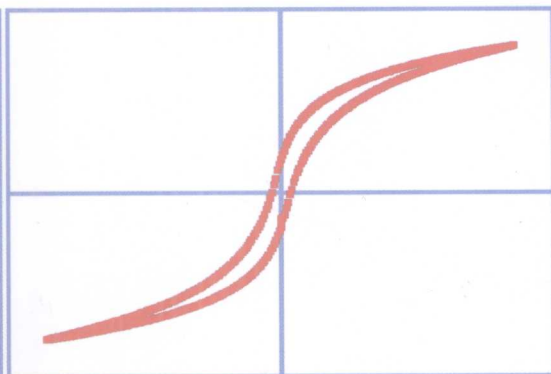
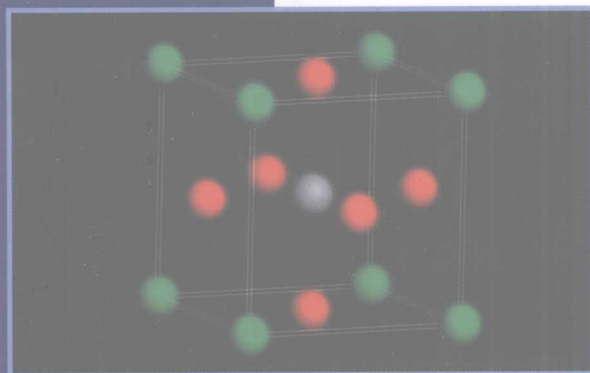


符春林/著

铁电薄膜材料 及其应用



科学出版社
www.sciencep.com



铁电薄膜材料及其应用

符春林 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

铁电薄膜是一类重要的功能性薄膜材料。本书系统介绍了铁电薄膜的概念、制备方法、结构、电性能和应用。全书共分6章:第1章介绍铁电体和薄膜的概念、分类;第2章介绍溶胶-凝胶法、磁控溅射法、脉冲激光沉积法、金属有机化学气相沉积法这四种制备铁电薄膜方法的历史、原理、装置、工艺参数、优缺点;第3章介绍钙钛矿型、铌酸锂型、钨青铜型、TGS型、KDP型、罗息盐、铁电液晶、铁电聚合物几种主要结构的特点,重点在钙钛矿结构;第4章介绍电畴的概念、表征方法、类型、尺寸和极化反转;第5章介绍铁电薄膜的介电性能、压电性、热释电性、铁电性,重点在铁电性和介电性能;第6章介绍铁电薄膜的应用。

本书可供从事铁电薄膜材料及器件研究的科技人员参考,也可作为材料学、材料物理与化学、微电子学与固体电子学、凝聚态物理等专业教师和研究生的教学用书。

图书在版编目(CIP)数据

铁电薄膜材料及其应用/符春林著. —北京:科学出版社, 2009

ISBN 978-7-03-024887-1

I. 铁… II. 符… III. 铁电材料-薄膜 IV. TM22

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 107744 号

责任编辑:余 丁 魏英杰 王向珍 / 责任校对:鲁 素
责任印制:赵 博 / 封面设计:耕者

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

铭浩彩色印装有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009 年 7 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2009 年 7 月第一次印刷 印张: 15 3/4

印数: 1—2500 字数: 304 000

定价: 50.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈路通〉)

前 言

铁电薄膜是一类重要的功能性薄膜材料。自 20 世纪 50 年代人们开始研究铁电薄膜,至今已有几十年的历史,但由于受到薄膜制备技术的限制,进展一直缓慢。直到 80 年代,薄膜制备技术才取得了一系列的突破,许多物理和化学方法用于制备铁电薄膜,扫除了铁电材料与半导体工艺兼容等技术障碍。铁电材料具有介电性、压电性、热释电性、铁电性等重要特性,可制作声表面波器件、热释电探测器、铁电随机存取存储器、动态随机存取存储器、移相器、压控滤波器等多种器件。同时微电子、光电子等提出了小型化、轻量化、集成化的要求,因此铁电薄膜发展成为了目前高新技术研究的前沿和热点之一。近年来,国内从事铁电薄膜材料及相关领域研究的单位和人员与日俱增,但目前缺乏这方面的专著以供参考。为了适应当前铁电薄膜材料和器件快速发展的形势,满足众多科研人员、高校师生了解铁电薄膜最新进展的需求,自 2006 年起作者便开始了此书的写作。

本书系统介绍铁电薄膜的概念、制备方法、结构、电性能和应用。第 1 章(引言)介绍铁电体和薄膜的概念、分类;第 2 章(铁电薄膜的制备方法)介绍溶胶-凝胶法、磁控溅射法、脉冲激光沉积法、金属有机化学气相沉积法这四种制备铁电薄膜方法的历史、原理、装置、工艺参数、优缺点;第 3 章(铁电薄膜的晶体结构)介绍钙钛矿型、铌酸锂型、钨青铜型、TGS 型、KDP 型、罗息盐、铁电液晶、铁电聚合物几种主要结构的特点,重点在钙钛矿结构;第 4 章(电畴)介绍电畴的概念、表征方法、类型、尺寸和极化反转;第 5 章(铁电薄膜的电性能)介绍铁电薄膜的介电性能、压电性、热释电性、铁电性,重点在铁电性和介电性能;第 6 章(铁电薄膜的应用)介绍铁电薄膜的应用,着重介绍声表面波器件、热释电探测器、铁电随机存取存储器、动态随机存取存储器、移相器的历史、原理、结构、性能和相应的系统。

本书可供从事铁电薄膜材料及器件研究的科技人员参考、阅读,同时也可作为高等院校材料学、材料物理与化学、微电子学与固体电子学、凝聚态物理等专业的教材和参考书。

本书的出版得到了重庆科技学院的大力支持和帮助,特此表示感谢。由于作者水平所限,书中难免有不足之处,恳请读者批评指正。

作 者

目 录

前言

第 1 章 引言	1
1.1 铁电体	1
1.1.1 自发极化	1
1.1.2 电滞回线	2
1.1.3 铁电体的分类	3
1.1.4 发展历史和现状	5
1.2 薄膜	14
1.2.1 概念	14
1.2.2 分类	14
1.3 内容安排	14
参考文献	15
第 2 章 铁电薄膜的制备方法	17
2.1 溶胶-凝胶法	17
2.1.1 历史	17
2.1.2 原理	17
2.1.3 工艺过程	18
2.1.4 特点	24
2.1.5 制备的材料的铁电性能	24
2.2 磁控溅射法	25
2.2.1 历史	25
2.2.2 原理	25
2.2.3 多工位平面磁控溅射	27
2.2.4 特点	32
2.2.5 制备的材料的铁电性能	33
2.3 脉冲激光沉积法	33
2.3.1 历史	33
2.3.2 原理	34
2.3.3 装置	36
2.3.4 特点	37

2.3.5	工艺参数的影响	38
2.3.6	制备的材料的铁电性能	40
2.4	金属有机化学气相沉积法	42
2.4.1	历史	42
2.4.2	特点	43
2.4.3	装置	43
2.4.4	工艺参数的影响	47
2.4.5	制备的材料的铁电性能	50
	参考文献	53
第3章	铁电薄膜的晶体结构	57
3.1	钙钛矿型	57
3.1.1	钛酸钡系列	58
3.1.2	钛酸铅系列	63
3.1.3	钽酸铌铋	66
3.1.4	钛酸铋	68
3.2	铌酸锂型	70
3.2.1	铌酸锂	70
3.2.2	钽酸锂	73
3.3	钨青铜型	74
3.3.1	偏铌酸铅	75
3.3.2	铌酸铌钒	75
3.4	KDP型	78
3.5	TGS型	79
3.6	罗息盐	80
3.7	铁电液晶	81
3.7.1	结构	81
3.7.2	自发极化	84
3.8	铁电聚合物	85
3.8.1	聚偏氟乙烯	85
3.8.2	奇数尼龙	87
	参考文献	88
第4章	电畴	90
4.1	概念	90
4.2	表征方法	91
4.2.1	表面修改法	91

4.2.2	光学法	94
4.2.3	扫描显微镜法	97
4.2.4	扫描探针显微镜法	102
4.3	类型	110
4.3.1	单畴和多畴	110
4.3.2	180°畴和90°畴	110
4.3.3	a 畴和 c 畴	112
4.3.4	条状畴和薄片状畴	115
4.4	尺寸	115
4.4.1	影响因素	116
4.4.2	临界尺寸	117
4.5	极化反转	122
4.5.1	表征方法	122
4.5.2	动力学过程	125
4.5.3	疲劳	128
	参考文献	129
第5章	铁电薄膜的电性能	138
5.1	介电性	138
5.1.1	介电常数和损耗	138
5.1.2	漏电流	159
5.2	压电性	165
5.2.1	压电材料的发展历史	165
5.2.2	压电效应	166
5.2.3	铁电性压电材料的特点	166
5.3	热释电性	167
5.3.1	热释电效应	167
5.3.2	热释电系数	167
5.3.3	热释电材料	168
5.4	铁电性	169
5.4.1	电滞回线	169
5.4.2	C - V 曲线	183
	参考文献	204
第6章	铁电薄膜的应用	213
6.1	概述	213
6.2	声表面波器件	213

6.2.1	引言	214
6.2.2	换能器	216
6.2.3	滤波器	217
6.2.4	谐振器	218
6.3	热释电探测器	219
6.3.1	引言	220
6.3.2	热释电单元探测器	222
6.3.3	热释电探测器阵列	223
6.4	存储器	226
6.4.1	FRAM	226
6.4.2	DRAM	231
6.5	移相器	231
6.5.1	移相器种类	231
6.5.2	BST 薄膜移相器	233
6.5.3	有源相控阵雷达	237
	参考文献	240

第 1 章 引 言

1.1 铁 电 体

1.1.1 自发极化

铁电体的本质特征是具有自发极化,且自发极化可在电场作用下转向。为了便于理解这一特征,下面我们引入一假想的铁电晶体模型来讨论其介电行为,如图 1.1 所示^[1]。在此简单模型中,二维晶体具备化学式 AB。其中 A 离子带一个负电荷,位于简单正方格子的格点上;B 离子带一个正电荷,在 A 离子附近且与 A 离子位于同一水平线。B 离子有两个平衡位置,且可能越过势垒 ΔE 从一个平衡位置跃迁至另一个平衡位置,如图 1.2 所示。

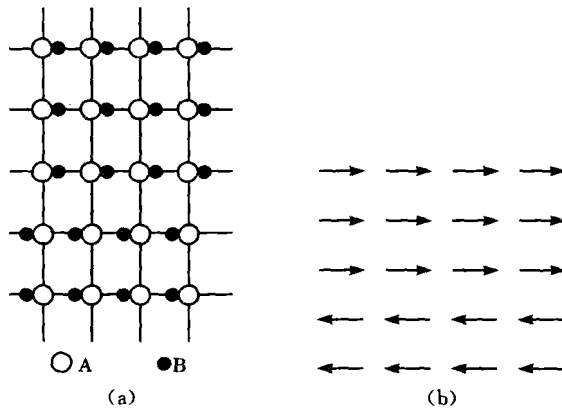


图 1.1 二维铁电晶体结构示意图

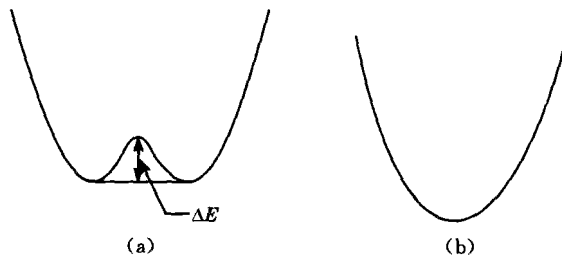


图 1.2 势阱示意图

假设在某一给定温度 T 下,所有的 B 离子都紧挨着它左边的 A 离子,则每组 AB 为一电偶极子,且指向同一方向,如图 1.1(b)上面三排所示,我们就说晶体被自发极化。自发极化用单位体积的偶极矩或者采用垂直极化的表面上单位面积的电荷来表征,并把自发极化的方向称为极化轴。

在铁电晶体中,电偶极子的规则排列可能扩展至一个区域,而另一个区域的极化方向可能不同甚至完全相反,如图 1.1(b)所示。人们借用磁畴的概念,把这些具有相同自发极化方向的区域称为电畴。

1.1.2 电滞回线

如果在图 1.1 的晶体上施加一水平方向的直流电场,则原来沿电场方向排列的偶极子不动,而那些反方向排列的偶极子就有发生反转的趋势。当外加电场足够大时,B 离子就会克服势垒 ΔE ,从一个平衡位置跃迁至另一个平衡位置,导致偶极子反向。那么,极化反转过程如何影响极化强度 P 与外加电场强度 E 之间的关系呢?

不妨假设铁电晶体中的正畴和负畴数量相等,即指向左方和右方的电畴一样多,因而晶体总的极化强度等于零。首先在正方向施加一小的电场强度,由于外加电场不足以使任何电畴发生转向,因而此时的铁电晶体仍然为普通的电介质, P 和 E 之间为线性关系,如图 1.3 中的 OA 段^[1,2]。增大电场强度后,有一部分负畴将转向正畴方向,极化强度迅速增大,如图 1.3 的 AB 所示。所有的电畴最后都沿正方向排列,晶体成为单畴,极化达到饱和状态,即为图中的 BC 部分。

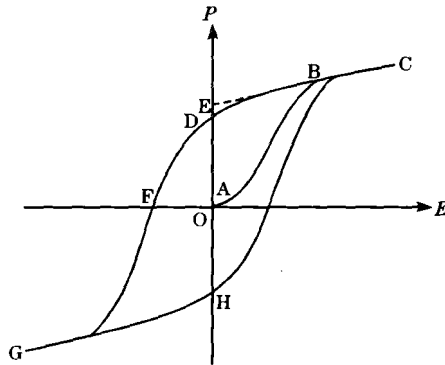


图 1.3 铁电体的电滞回线

如果减小电场强度,极化强度不会变为零,而是沿着 CD 曲线变化。当电场强度减至零时,仍有某些电畴保持在正方向,因而晶体呈现剩余极化强度 P_r (OD 线段)。将 CB 线段延长并与纵坐标相交,得到自发极化强度 P_s (OE 线段)。如果施加反方向的电场,则极化强度可能降至零(F 点),此时对应的电场强度(OF 段)称

为矫顽场强 E_c 。继续增大负电场,则极化强度沿 FG 曲线变化,且偶极子可能全部转向。

电滞回线(CDGHIC)代表了铁电体的极化强度 P 与电场 E 之间的关系,它是铁电体最重要的特性,人们常把有无电滞回线作为判断材料是否为铁电体的依据。在此,必须指出:铁电体所表现出的自发极化与其他形式的极化现象相比完全不同,它不依赖于电场的存在。也就是说,即使不存在外加电场,铁电体中的自发极化仍然可以产生。

电滞回线的观测常采用 Sawyer 和 Tower 设计的电路,如图 1.4 所示^[1,2]。在图 1.4 中,加在被观测材料组成的电容器 C_x 上的电压 V_2 等于示波器电极 1 和 2 之间的电压。当用比试样的静电电容 C_x 大很多的标准电容 C_0 与试样串联接入电路时,交流电压 V 基本上全部加在试样上(即 $V_2 \approx V$)。由于流经 C_x 的电流也流入 C_0 ,因此 C_x 上的电荷变化便与 C_0 上的电荷变化相等(示波器极间电容很小)。如果用 Q 表示电荷,则电极 3 和 4 之间的电压就是 Q/C_0 。因此,在示波器的荧光屏上就可观察到 Q/C_0-V 的曲线,即对应于晶体的 $P-E$ 变化曲线。

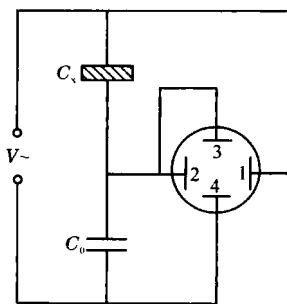


图 1.4 观测电滞回线的电路原理图

1.1.3 铁电体的分类

铁电体的分类方法主要有以下几种^[2,3]。

1. 按结晶化学分类

根据材料的某些结构特征,可将铁电体分成两类。第一类化合物含有氢键,如磷酸二氢钾(KDP)、硫酸三甘氨酸(TGS)、罗息盐(RS)等,它们通常是从水溶液中生长出来的,常被称为水溶性铁电体,又叫软铁电体。第二类化合物是双氧化物,如 $BaTiO_3$ 、 $KNbO_3$ 、 $LiNbO_3$ 、 $Cd_2Nb_2O_7$ 等,它们是从高温熔体或熔盐中生长出来的,称为硬铁电体。

2. 按极化轴多少分类

根据极化轴的多少,铁电体也可分为两类:一类是只能沿一个晶轴的方向极化的铁电体,如RS、TGS、KDP等;另一类是可沿几个晶轴方向极化的铁电体,如BaTiO₃、Cd₂Nb₂O₇等。这种分类方法方便于铁电畴的研究。

3. 按铁电体在非铁电相时有无对称中心分类

铁电体的晶体结构不存在对称中心这一对称要素。但在其居里温度以上,铁电体即转变为顺电体,根据此时物质结构有无对称中心可把铁电晶体分为两类。一类是其顺电相无对称中心,如罗息盐、钽铌酸钾(KTN)和磷酸二氢钾(KDP)族的晶体。由于无对称中心的晶体一般是压电晶体,故它们都是具有压电效应的晶体。另一类是在顺电相时有对称中心,故不具有压电效应,如BaTiO₃、Cd₂Nb₂O₇、TGS等。这种分类方法适用于铁电相转变的热力学研究。

4. 按相转变的本质特征分类

一类是位移型转变的铁电体,如BaTiO₃、LiNbO₃等含氧的八面体结构的双氧化物。这类铁电体相转变时,同一类的亚点阵相对于另一亚点阵发生整体位移。另一类是有序-无序型转变的铁电体,如KH₂PO₄及其同型盐。这类铁电体相转变时,离子个体发生有序化。有序-无序型铁电体包含有氢键的晶体,这类晶体中质子的运动与铁电性有密切关系。

一些常见的铁电体及其主要特性见表1.1,其中最后一列中的D和O分别代表位移型和有序-无序型^[2]。

表 1.1 位移型与有序-无序型铁电体及其主要特性

	简称	化学式	转变点 /°C	晶体对称	极化 方向	自发极化 $P_s/(10^{-2} \text{ C/m}^2)$	室温下的小信号 介电常数	类型
钛酸钡	BT	BaTiO ₃	-90 5 120	三角 3m 正交 222 四角 4mm 立方 m3m	(111) (010) (001)	26(室温)	$\epsilon_a \sim 5000$ $\epsilon_b \sim 5000$ $\epsilon_c \sim 160$	D
碘硫化铋		SbSI	22	正交 mm2 正交 mmm	(001)	25(0°C)	$5 \times 10^4 \sim 6 \times 10^4$	D
钼酸钆	GMO	Gd ₂ (MoO ₄) ₃	160	正交 mm2 四角 $\bar{4}2m$	(001)	0.18(20°C)	9.5 9.5 10.5	D

续表

	简称	化学式	转变点 /°C	晶体对称	极化 方向	自发极化 $P_s/(10^{-2} \text{ C/m}^2)$	室温下的小信号 介电常数	类型
铌酸钡钠	BNN	$\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	300 587	正交 $\text{mm}2$ 四角 4mm	(001)	40(室温)	246 242 51 (30°C)	D
铌酸锶		$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	-156 1342	正交 $\text{mm}2$	(001)	9(室温)		D
罗息盐	RS	$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-18 23	正交 222 单斜 2 正交 222	(100)	0.25(max)	4000 10.0 9.6 (T_0 以上)	O
磷酸二 氢钾	KDP	KH_2PO_4	-150	正交 $\text{mm}2$ 四角 $\bar{4}2\text{m}$	(001)	475(-177°C)	42 42 21	O
锆酸铅	PZ	PbZrO_3	230	正交 $\text{mm}2$ 立方 $\text{m}3\text{m}$	(100)			O
硫酸铵		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-49.5	正交 $\text{mm}2$ 正交 mmm	(001)	0.45(-60°C)	10 9 9	O
三甘氨酸 硫酸盐	TGS	$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3$ H_2SO_4	47	单斜 2 单斜 $2/\text{m}$	(010)	2.2(室温)	9 50 4	O
丙酸钙锶	DSP	Ca_2Sr $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_6$	8.5	四角 4 四角 422	(001)	0.23(0°C)		O
亚硝酸钠		NaNO_2	163.3 164.7	正交 $\text{mm}2$ 正交 mmm	(010)	11.7(室温)	7.4	O

1.1.4 发展历史和现状

1. 概况

早在远古时期,人们就知道某些物质具有与温度有关的自发电偶极距,因为它们被加热时具有吸引其他轻小物体的能力。1824年,Brewster观察到许多矿石具有热释电性^[4]。1880年,约·居里和皮·居里发现当对样品施加应力时出现电极化的现象^[3,5]。但是,早期发现的热释电体没有一个是铁电体。在未经处理的铁电单晶中,电畴的极化方向是杂乱的,晶体的净极化为零,热释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,法国人Valasek发现了罗息盐(酒石酸钾钠, $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)特异的介电性能,才掀开了铁电体的历史^[6]。

铁电发展史上的重要历史事件按年代顺序列于表1.2^[7,8]。

表 1.2 铁电发展史上的重要事件

时间(年)	事件
1824	在罗息盐中发现热释电性
1880	在罗息盐、石英及其他矿石中发现压电性
1912	首次提出铁电性
1921	发现罗息盐具有铁电性
1935	发现 KH_2PO_4 具有铁电性
1941	研制出 BaTiO_3 高 $K(>1200)$ 电容器
1944	发现 ABO_3 型钙钛矿结构的 BaTiO_3 具有铁电性
1945	BaTiO_3 用于压电传感器
1949	提出 BaTiO_3 的唯象理论
1949	报道 LiNbO_3 和 LiTaO_3 是铁电体
1951	提出反铁电体的概念
1952	报道 PZT 是铁电体
1953	报道 PbNb_2O_6 是铁电体
1954	PZT 用于压电传感器
1955	报道 BaTiO_3 具有 PTC 效应
1955	报道碱式铈酸盐是铁电体
1961	提出铁电材料的晶格动力学理论、软模理论
1961	报道 PMN 是弛豫铁电体
1964	研制出铁电半导体(PTC)器件
1967	报道热压制备的铁电陶瓷的光学和电光性能
1969	提出“铁性体”和“铁弹性”术语
1971	报道 PLZT 的电光性能
1977	研制出铁电薄膜
1980	利用 PMN 弛豫铁电体研制出电致伸缩器件
1981	sol-gel 技术用于制备铁电薄膜
1983	报道 PZT 和 PLZT 具有光致伸缩效应
1993	铁电薄膜与硅技术结合
1997	研制出用于压电传感器的弛豫铁电体单晶材料

2. 四个发展阶段

关于铁电的发展历史,大体可以分为以下几个阶段。

1) 罗息盐时期——发现铁电性

1919年, Valasek 在位于美国明尼阿波利斯的明尼苏达州大学读研究生, 师从物理学家 Swan 教授^[9]。在宇宙射线物理从事理论工作而闻名于世的 Swan 教授建议 Valasek 研究罗息盐单晶的物理性能。在接下来的两年里, Valasek 测量了罗息盐的线性介电响应、非线性介电性能、压电性能、热释电现象等宏观性能。1920年4月23日在华盛顿举办的美国物理学会会议上, 铁电性概念诞生了^[9]。Valasek 在 *Piezoelectric and allied phenomena in Rochelle salt* 报告中指出: 电位移 D 、电场强度 E 、极化强度 P 分别类比于磁学中的 B 、 H 和 I , 罗息盐中 P 与 E 之间存在的回线与磁滞回线类似^[9,10]。1921年, 该报告全文发表在 *Physical Review* 期刊上。它奠定了两个里程碑: 第一次表明罗息盐自身存在持久极化, 首次给出电荷与电场之间的回线(图 1.5)^[9]。Valasek 是在介电领域使用自发极化和居里点这两个概念的第一人^[9]。有趣的是, 他从未使用过铁电性(ferroelectricity)这个词。也许他并不知道, 在 1912 年著名的欧文·薛定谔就已经提出了这一概念^[9]。

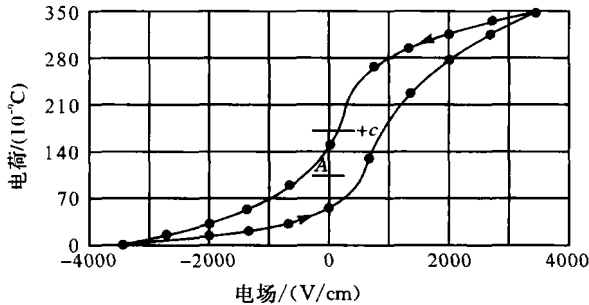


图 1.5 公开出版的首条电滞回线

2) KDP 时期——热力学理论

1931年比利时布鲁塞尔大学的物理化学教授 Errera 发表了一篇文章, 文中指出罗息盐的介电常数随外加电场频率的变化呈典型的反常色散现象^[10,11]。其实 Nicholson 早在 1919 年就发表了关于罗息盐强烈谐振曲线的论文, 但 Errera 和瑞士苏黎世的物理学家都不知道。他们认为特别宽的色散曲线不会是分子共振引起的, 并决定重复 Errera 的实验。对这一问题的研究就交给了 Scherrer 的学生 Busch, 并作为后者的博士学位论文题目。

与大多数研究一样, Busch 开展研究工作的第一步就是查阅文献。但他找到与此问题相关、在 1897 年至 1932 年出版的文章仅约 20 篇^[11], 其中包括 Steulmann 的文章 *Institut für allgemeine Elektrotechnik*, Steulmann 测量了 K_3PO_4 、 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 等粉体的介电常数。前面两种盐的值很平常, 分别为 7.75 和

9.05, 而 KH_2PO_4 的值却高达 30。但这些材料都不含结晶水, 因而没有引起 Busch 的重视。在经过诸多失败后, 他才研究 KH_2PO_4 的性能, 并于 1935 年 3 月 13 日采用简易的电桥观察到超过量程的大电容。随后, Busch 赴柏林做低温实验, 证明 KH_2PO_4 确实是铁电体。关于 KH_2PO_4 介电常数-温度关系的第一批实验结果见图 1.6^[10]。

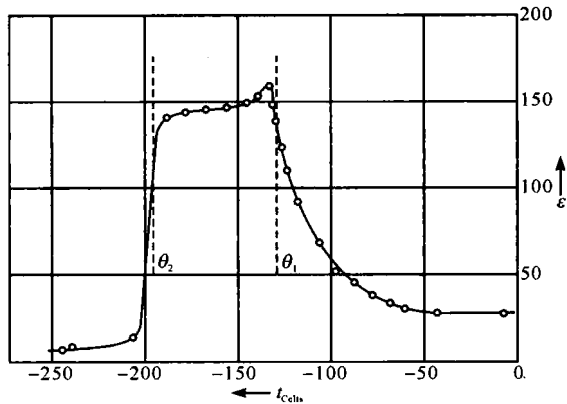


图 1.6 第一条 KH_2PO_4 介电常数-温度关系曲线

在理论研究方面, Müller 首先将热力学理论应用于铁电体^[6]。Ginsburg 将朗道(Landau)相变理论应用于 KH_2PO_4 型铁电体, 并迈出了将这一理论应用于更一般情况的第一步^[12]。德文希尔(Devonshire)将其进行完善, 发展为今天仍行之有效的朗道-德文希尔理论^[6]。

3) 钙钛矿时期——软模理论

BaTiO_3 铁电性的发现主要源于战争期间对电子元器件(尤其是电容器)的研究。金红石具有高介电常数($\epsilon \approx 100$), 当时有几个实验室试图通过将 TiO_2 与其他氧化物(特别是碱土金属氧化物)共烧制备高介电常数陶瓷。下述四个国家相互独立地发现了 BaTiO_3 的铁电性^[12]:

(1) 美国。1941 年美国 Lava 公司的 Thurnauer 和 Deaderick 报道了通过烧结 TiO_2 和 BaO 制备的陶瓷具有高介电常数。经消费者(Erie 电阻器公司)测试, 介电常数高达 1100。Wainer 及其同事详细研究了二氧化钛-碱土金属氧化物的介电行为。显然, 这些研究者都没有意识到他们已经发现了一种新的铁电体, 直到后来 MIT 的 Hippel 小组才完成这一历史使命。

(2) 英国。1942 年就发现了碱土金属钛酸盐具有高介电常数, 由于战争时期保密限制使得发表时间推迟至 1945 年, 而且在最初的出版物中并没有提及铁电性。

(3) 苏联。Wul 和 Goldman 首先公开报道 BaTiO_3 的反常介电行为。虽然他

们意识到这是铁电现象,但是他们最初猜测反常行为是由于高介电介质中的介电击穿所引起。不过,他们很快明白已经发现了一种新的铁电体,并找出了居里-外斯定律,测定了电滞回线。

(4) 日本。Ogawa 也独立地发现了 BaTiO_3 的反常介电行为。Miyake 和 Ueda 的早期系统研究直到 1946 年才出版,但他们在第二次世界大战前和期间一直从事罗息盐的研究。

BaTiO_3 是第一种不含氢且不溶于水的铁电体。此后,陆续发现了其他钙钛矿铁电体,如 KNbO_3 和 KTaO_3 (Matthias, 1949 年), LiNbO_3 和 LiTaO_3 (Matthias 和 Remeika, 1949 年), PbTiO_3 (Shirane, Hoshima 和 Suzuki, 1950 年)^[3]。至 20 世纪 50 年代末,大约有 100 种化合物被发现具有铁电性^[4]。截止 1990 年,已知的铁电体约为 250 种^[4]。

1958 年 11 月在莫斯科召开的苏联第二届电介质会议上 Anderson 提出了软模理论,而 Cochran 则独立地进行了更详细的研究^[4]。Barker 和 Tinkham 运用红外光谱以及随后的 Cowley 利用非弹性中子散射进行了实验验证^[4]。截止 1970 年,关于铁电相变晶格动力学的主要思想已经阐明。

4) 铁电薄膜及器件时期——小型化

虽然第二次世界大战时 BaTiO_3 就已经用于器件,随后铁电材料被广泛应用于生产多种器件,但是,20 世纪 90 年代以前并没有器件真正用到铁电材料的铁电性,而是利用铁电材料的其他性质,主要是压电性和热释电性^[13,14]。

20 世纪 80 年代中期薄膜制备技术取得突破性进展,基本扫清了制备高质量铁电薄膜的技术障碍^[15,16]。由于铁电薄膜具有介电性、压电性、热释电性、铁电性以及电光效应、声光效应、光折变效应和非线性光学效应等重要特性,人们单独利用其中某一性质或综合利用多种特性研制出了众多的铁电薄膜器件(见表 1.3)^[15,16]。

表 1.3 铁电薄膜的性质与相应的器件

性质	主要器件
介电性	电容器、动态随机存取存储器(DRAM)
压电性	声表面波(SAW)器件、微型压电马达、微型压电驱动器
热释电性	热释电探测器及阵列
铁电性	铁电随机存取存储器(FRAM)
电光效应	光调制器、光波导
声光效应	声光偏转器
光折变效应	光调制器、光全息存储器
非线性光学效应	光学倍增器