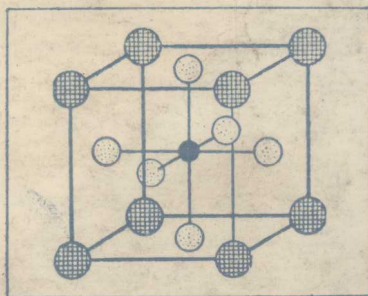

鉄 電 学

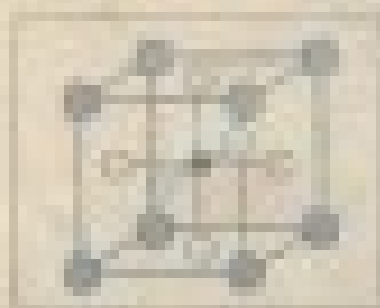
Б. М. 伍尔 著



科 学 出 版 社

铁电学

丘博雄著



科学出版社

鉄 電 学

伍 尔 著

嚴 武 光 譯

李 國 栋 校

科 学 出 版 社

Б. М. ВУЛ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВО

Издательство Академии Наук СССР

Москва

1956

內容提要

本書是苏联科学院通訊院士伍尔为廣大讀者寫的关于鉄电学的一本通俗小册子。

鈦酸鋇的鉄电性是伍尔首先發現的，現在鈦酸鋇已成为鉄电学的中心内容。

本書闡述鉄电体(着重於鈦酸鋇)的特性及其在工業上的应用。

鉄 · 电 学

原著者	Б. М. 伍 尔
翻譯者	嚴 武 光
出版者	科 学 出 版 社

北京朝陽門大街117号

北京市書刊出版業營業許可証出字第061号

印刷者	北 京 五 十 年 代 印 刷 厂
总經售	新 華 書 店

1957年8月第一版

1957年8月第一次印刷

(京)0001-1,380

書号: 0843 印張: 7/8

開本: 787×1092 1/32

字数: 16,000

定价: (10) 0.16元

譯者前言

蘇聯科學院通訊院士伍爾在 1944 年首先發現了鈦酸鋇的鐵電性。現在鈦酸鋇已成為鐵電學的中心內容。伍爾是蘇聯現代研究鐵電學的權威，他領導着這方面的研究工作。

隨着半導體應用的日趨廣泛，關於半導體的知識已為蘇聯廣大人民所深感興趣。為了更廣泛地介紹關於半導體的一般知識，蘇聯科學院主席團決定邀請有關科學家編寫了幾本通俗小冊子出版，計有：約飛著“半導體及其應用（通俗本）”，約飛著“半導體溫差電池”及伍爾著“鐵電學”等。本文所譯的伍爾著“鐵電學”出版於 1956 年 2 月。

本書譯成後，承李國棟同志校訂，特此誌謝。

譯者

緒 言

人們很早就知道，有許多物質如鐵、鎳、鈷及某些金屬具有在長時期內保持其磁化狀態的性質。利用這種性質可以製造永久磁鐵。永久磁鐵可以應用到很多的裝置——電機、電話、指南針等——中去。

最先被發現的具有這種保持磁化狀態的物質是氧化鐵。因此，凡具有這種性質的物質統稱為鐵磁體（Ферромагнетиками），這是由拉丁字 Ferrum（鐵）而來的。

磁的現象和電的現象是緊密聯系着的。在它們之間有許多共同點。在電的現象中，當組成物質的帶電粒子離開其平衡位置時的電極化狀態，是和磁化狀態相似的。

第一批鐵磁體（氧化鐵）雖然遠在古代就已熟知，但是醫學上所採用的酒石酸鉀鈉具有長時間保持電極化狀態及由此而具有其他特殊的電學性質，僅在九十年前才被肯定下來。正因為酒石酸鉀鈉，就其電學性質來說，與鐵在磁性中所起的作用相似，酒石酸鉀鈉及其類似物質的電學特性才叫作鐵電性^[1]，就好像鐵及其類似物質的磁性被稱為鐵磁性一樣。

最近幾年來，這些具有鐵電性質的材料被發現並被仔細地研究過了。這就可以利用這些材料的特性來解決許多實際的、新的技術問題。

目 錄

譯者前言.....	i
緒 言.....	ii
感应电極化.....	1
自發電極化.....	3
最初的几种鉄电体.....	5
鈦酸鋇.....	6
a) 鈦酸鋇的制法和性質.....	6
б) 鈦酸鋇的电容率.....	7
в) 鈦酸鋇的晶体結構.....	9
г) 电介滯后現象.....	10
д) 鈦酸鋇的压电效应.....	13
e) 鈦酸鋇的結構特点及其鉄电性.....	17
新的鉄电体.....	18
鉄电体的技術应用.....	19
a) 小体積的电容器.....	19
б) 非直綫性电容器.....	20
в) 压电元件.....	21
г) 电子儲存器——計算机的儲存設備.....	22
参考文献.....	23

感应电極化

我們研究兩個具有等量而異号的电荷的帶电質点 $+q$ 和 $-q$ ，它們之間的距离是 l ，如圖 1。

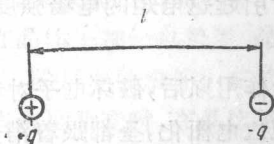


圖 1. 电偶極子

這兩個帶电質点的总体叫作电偶極子，可用电矩

$$p = q \cdot l \quad (1)$$

这个物理量來表示它的特征。

虽然电偶極子的总电荷等於零，但由於电荷並不同在一点上，因此电偶極子將和任何其它帶电体互相作用。电偶極子与外界帶电体的相互作用力，可由庫倫定律來分别确定其正負电荷与外界帶电体的相互作用力，並把這兩個作用力用几何方法相加而得。

当一个帶电質点圍繞着另一个帶电質点旋轉，如在氫原子中电子繞着原子核旋轉一样，則由於运动的对称性，电子的平均位置將与原子核重合。因此，原子的电矩的平均值等於零。

假如原子处在外电場內，即是在外界电力的作用下，这个外力將附加於使电子圍繞原子核作对称运动的內力之上。因此，电子圍繞原子核所作的对称运动將被破坏，电子的平均位置將对原子核有一个位移。这个位移可認為和外电場强度 E 成正比：

$$l = aE, \quad (2)$$

其中 a 是比例系数。

由外电场所引起的电矩称为感应电矩。从(1),(2)两式可知,感应电矩

$$p = q \cdot aE = \alpha E, \quad (3)$$

α 等於感应电矩对引起这电矩的电场强度的比值,称为极化率。

当外电场停止作用以后,破坏电子对称运动的原因,以及因此而产生的感应电极化,全都跟着消失。

感应电极化不仅由电子在外电场中的位移而产生。假如物质是由离子所组成的,如食盐的结晶体,那么,氯的负离子对于钠的正离子的位移同样可以形成感应电极化。

由于原子内的电子围绕原子核作对称运动,原子便不具有电矩。但在某些分子内,因为组成分子的各质点的相互作用,电子将作这样的运动,即使在沒有外电场存在的情况下,整个分子也可表现电矩。这种分子称为有极分子^[2]。水的分子就是有极分子。假如物质包含有有极分子,当它受外电场作用时,这些有极分子就按一定方向取向。由图2可见每个有极分子,就像电偶极子一样,受一个力偶的作用。这力偶有把分子转到外电场的方向去的趋势。有极分子在外电场中的取向同样地可以产生电极化。

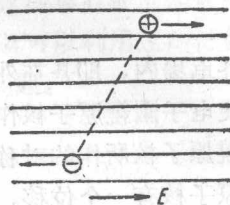


图 2. 外电场对电偶极子的作用

离子的位移和有極分子的取向，都与电子的電極化一样，在外電場消失后也就消失，但要慢得多。

自發電極化

某些晶体，如电气石，具有压电效应。若使晶体受到机械力的作用，就在其表面上出現电荷。这些晶体同时具有逆压电效应；若在晶体上加一电势差，晶体就發生形变——改变晶体的大小。除压电效应外，在这些晶体中还可观察到热电效应，即当溫度改变时，在晶体不同的兩面上有符号相反的电荷出現。

为了解釋这些現象，必須假設：这些晶体本身是已經電極化了的，上述效应便是晶体本身原有的電極化在外界作用下發生改变的結果。

和感应電極化不同，晶体本身原有的電極化不是因外電場作用而發生的；它是由於物質本身特殊的內部結構而为物質所固有的，因此称为自發電極化。

和所有電極化一样，自發電極化也是大量的質点有序排列的总和效应，这些質点的电矩都有一定的方向，或主要按一定的方向排列着。很顯然，个别質点間的結合能應該足够的大，大到可以阻止热运动破坏这种有規則的排列。由於这个原因，自發電極化只存在於固态晶体內。

晶体的穩定状态与自由能的最小值相对应。某些晶体結構在一定的成分和外界条件下的最穩定的状态，是当組成晶体的各个晶胞具有相同取向的电矩的时候，因而整个晶体便成为自發電極化。

这种晶体經常可分成許多小区域，或称电疇。在每个电疇中，各个晶胞的电矩方向相同；但各个电疇却有各自不

同的电矩方向。因此晶体在其周圍並不造成电场，这相当於整个晶体能量的降低。在必要时，可利用外电场使电畴取向的作用來消除这种电矩抵消的現象。

以前我們曾經認為外电场强度和电极化强度之間有着正比的关系。这个簡單的关系是

$$E = bP, \quad (4)$$

其中 E 为电场强度； P 为电极化强度； b 为比例常数，並不包括自发电极化的情况，因为在这种条件下，当 $E=0$ 时， P 唯一可能的值是零。

可見 (4) 式並不是在任何时候都准确地表达 E 和 P 之間的关系的。为了描述更廣泛範圍內的現象，我們認為 E 和 P 間有着更复雜的相倚关系，而作如下的近似：

$$E = bP + cP^3. \quad (5)$$

因为在 E 改变方向时， P 同样也改变方向，所以 (5) 式只应包含 P 的奇次項。

在这种情况下，当 $E=0$ 时， P 可能等於零，也可能不等於零，而是

$$P^2 = -\frac{b}{c}.$$

常常可以选择这样的 b 和 c ，使得电极化强度 P 是一个实数。(5) 式所表示的是当 P 和 E 成非直綫性关系时的特例。由此可見，在电场强度和电极化强度有着非直綫性关系的晶体內，是可能存在着自发电极化的。但这个条件只是必要的，而並不經常是充分的，因为当存在着 P 和 E 的非直綫性关系时，也可能是 E 等於零而 P 同时也等於零。

晶体的自发电极化的存在表現於物質的一系列的特殊性質中，特別明顯地表現於鉄电体这类材料的特性中。如我們所見到的，自发电极化的存在是与溫度有关的。在溫

度很高的情况下,当热运动大到足以破坏电矩的取向时,自發电極化也便消失了。一般說來,自發电極化的出現或消失与晶体結構的变化相联系着,这点我們將在講到鈦酸鋇的具体例子时詳細討論。晶体从一种状态轉变到另一种状态的溫度即当自發电極化出現或消失时的溫度,叫做居里点。

在居里点附近的溫度範圍內,鉄电体处在接近轉变的狀態,因此对外界的作用是特別敏感的。即使很弱的外界作用所引起的很小的內能改变,也足以導致很大的內部結構的变化,因而產生顯著的外效应。

一些固体在某一定溫度間隔內具有自發电極化,而在該溫度間隔外,虽然仍旧保持固态,可是自發电極化消失了。这些固体称为鉄电体。

最初的几种鉄电体

1918年美國安迪生等在研究酒石酸鉀鈉的压电效应时最先發現了酒石酸鉀鈉的一些重要特性。瓦拉晒克在二十年代初期更詳細地研究这些特性。三十年代初,列寧格勒技術物理研究所 И.В. 庫尔卡朵夫、П. П. 卡別科及其他同事們曾对酒石酸鉀鈉的性質進行了最完善的和全面的 研究,由此开辟了固体物理学中一个新部門——鉄电学^[1]。

酒石酸鉀鈉的組成是 $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 它的大塊晶体很容易獲得。

很大的电容率和为鉄电体所特有的电滯廻綫,这些酒石酸鉀鈉的特性,只在 -15°C 到 $+22.5^\circ\text{C}$ 这个不大的溫度間隔內才被發現。从这方面來看,酒石酸鉀鈉和大多数鉄电体不同,它有兩個居里点,一般鉄电体只有一个居里

点，其特性僅在低於此点的溫度时才保存着。

对酒石酸鉀鈉特性的研究，在鉄电現象物理学中，有着很大的意义。但酒石酸鉀鈉本身的实际应用价值是非常有限的，这是由于它的其他一些性質的緣故。如很低的湿度穩定性及很差的坚固程度都不適宜於技術上的应用。

И.В.庫尔卡朵夫証明酒石酸鉀鈉与其同晶型物質的混合晶体也具有鉄电性。

更晚一些，1935年瑞士布士和晒列尔發現了磷酸二氫鉀 (KH_2PO_4) 和砷酸二氫鉀 (KH_2AsO_4) 都有鉄电性。它們的居里点分別为 -150°C 及 -176°C 。这些晶体同样沒有顯著的应用价值，因为它们們的居里点太低。

上面提到的鉄电体全都含有氫氧团。由兩個联系着的質点所組成的这个小团体有一定的电矩，因此，晶体組成中的氫氧团被公認為鉄电性存在的必要条件。

鈦 酸 鋇

a) 鈦酸鋇的制法和性質

1944年在苏联科学院 П. Н. 列別捷夫物理研究所發現了鈦酸鋇的一些特性^[3,4]。

由鈦酸鋇的化学式 BaTiO_3 ，可知它的組成很簡單。它可由在 1400°C 左右焙燒二氧化鈦 (TiO_2) 和碳酸鋇 (BaCO_3) 的混合粉末的簡單方法獲得。在高溫下，碳酸鋇分解为氧化鋇和二氧化碳，二氧化碳揮發掉，而氧化鋇和二氧化鈦結合成为鈦酸鋇。

这种制造鈦酸鋇的方法和陶瓷器件的工藝很相像，因此用这种方法獲得的鈦酸鋇及类似的鉄电材料統称为陶質

鐵電體。用這種方法獲得的類似陶瓷的多晶體是由大量的彼此燒結起來的小晶體組成的。

也可以獲得不很大的鈦酸鋇的單個晶體——單晶體，為此，在 1200°C 左右的高溫下，把鈦酸鋇溶於氯化鋇或其它溶劑內，再慢慢地冷卻下來，則由溶液中析出平均約數毫米大小的鈦酸鋇的單晶體。

多晶體的鈦酸鋇具有很高的機械強度，它能經受 2000 千克/厘米² 左右的壓脅強。鈦酸鋇有很高的濕度穩定性，可把它長時間地放在水里而不發生明顯的變化。

在鈦酸鋇上可以很方便地用焙燒鋇的方法裝置電極。為此，在試樣上塗一層含有膠體鋇的塗料，把帶塗料電極的試樣加熱到 750°C 左右，在試樣表面就非常牢固地附着一薄層鋇。在必要時還可在電極上銲接導線或其它金屬部件。

因為鈦酸鋇的結構最簡單，同時又有着最廣泛的實際應用，所以我們以它為例來研究物質的鐵電性。

6) 鈦酸鋇的電容率

電容率表征着物質的電極化強度和電場強度之間的關係。電容率的數值為：

$$\epsilon = 1 + 4\pi \frac{P}{E}, \quad (6)$$

其中 P 為電極化強度即單位體積中的電矩； E 為電場強度。

圖 3 表示由絕對零度到高於居里點的溫度間隔內對多晶體鈦酸鋇的電容率的測量結果。測量是在低電壓情況下進行的。在這種情況下，對電疇的取向作用可不考慮。

電容率的尖銳的最大值與居里點 ($+125^{\circ}\text{C}$) 相對應。在鈦酸鋇中加入雜質可以使居里點向溫度較高的方向或溫

度較低的方向移動。

ϵ 的極大值達到數千。一般絕緣材料如雲母、陶瓷、塑料的電容率僅在 1—10 之間。

鐵電體的電容率 ϵ 特別大，是由於在居里點附近發生了晶體結構上的變化，這些變化是與自發電極化的出現或消失相聯系着的。因此，很小的外電場作用就足以非常強烈地影響這些過程並引起電極化強度的很大變化。

當溫度低於居里點時，電容率 ϵ 強烈地依賴於電場強

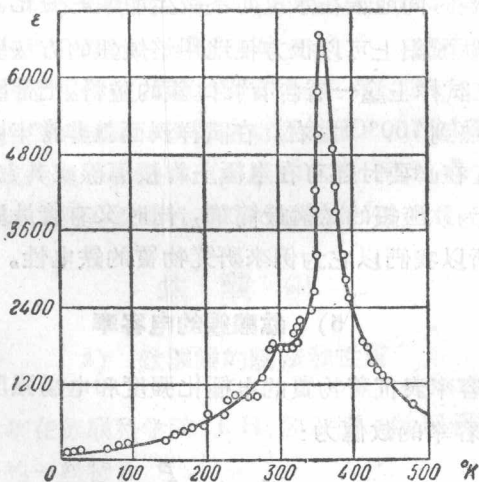


圖 3. 鈦酸鋇的電容率與溫度的關係

度。圖 4 表示在交變電流的不同電場強度作用下鈦酸鋇的電容率的測量結果。這種對電場強度的依賴關係表明，隨着電場的逐漸加強，越來越多的電疇沿着電場的方向取向，這就導致了總電極化強度的增加。當電場強度已使所有的電疇取向以後，繼續增加電場強度，只能增加感應電極化強

度，而自發電極化強度保持不变。

这时

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \frac{P_H + \Delta P_C}{E},$$

其中 P_H 为感应电極化强度， ΔP_C 为由电疇取向而引起的电極化强度。

由此式可見，在很高的电場强度下， ε 应当减小。

这和圖 4 所表示在 $t = +22^\circ\text{C}$ 及 $t = -183^\circ\text{C}$ 时的实验結果是一致的。溫度高於居里点时，自發電極化不存在， ε 的数值实际上与电場强度無关，这可由在 $t = +130^\circ\text{C}$ 的測量結果中看到。

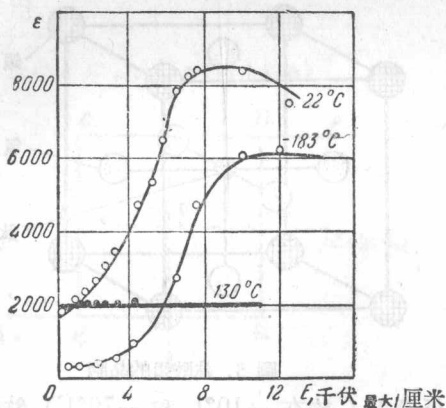


圖 4. 鈦酸鋇的电容率与电場强度的关系

B) 鈦酸鋇的晶体結構

鈦酸鋇的晶体結構，即組成晶体的各質点的相互排列，在倫琴射線的帮助下，已被研究过了。Э. 梅加烏在英國和

B. П. 布杜佐夫在苏联科学院晶体学研究所所進行的研究表明，在 $+125^{\circ}\text{C}$ 左右鈦酸鋇的晶体結構發生变化。溫度高於 $+125^{\circ}\text{C}$ 时，鈦酸鋇是鈣鈦礦型（Перовскит）晶体結構。組成晶体的每个晶胞为立方体。立方体的心是鈦离子，在各个端頂是鋇离子，而在各个面心則是氧离子。

質点在晶胞內的排列如圖 5 所示。当溫度低於 $+125^{\circ}\text{C}$ 直到 0°C 左右，鈦酸鋇为四角晶体結構，四角晶体的稜兩個等長，而第三个的長度不同。当溫度降到低於 $+125^{\circ}\text{C}$ 时，晶胞开始变形，而成为直角平行六面体，其底为正方形，而高較長一些。晶体的高度 c 与底边長度 a 的比值随溫度而改变。

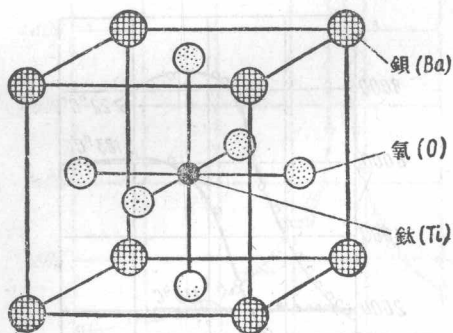


圖 5. 鈦酸鋇的晶胞

在低溫时（約在 -10°C 和 -70°C ），鈦酸鋇的結構將繼續变化，但在这些变化中仍旧保持着鉄电性。

г) 电介滯后現象

現在我們來研究在外电場强度改变时各电疇的取向作用如何改变。这个过程和鉄磁体在磁場中磁化相似。

設当电場强度为 $+E_1$ 时所有电疇都已取向而达到飽