

特约专栏

# 铁电材料的研究进展

殷江<sup>1</sup>, 袁国亮<sup>2</sup>, 刘治国<sup>1</sup>

(1. 南京大学现代工程与应用科学学院 固体微结构物理国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

(2. 南京理工大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210093)

**摘要:** 铁电材料的优秀电学性能孕育了它广阔的应用前景, 其电子元件有着集成度高、能耗小、响应速度快等众多优点。而且目前研究者将铁电材料同其它技术相结合, 使新诞生的集成铁电材料性能更为优秀。介绍了铁电材料的发展历史和当前的研究概况。详细描述了几种铁电材料的性能特点与研究进展, 包括压电材料及在微机电系统中的应用, 储能用铁电介质材料, 有机铁电薄膜材料, 具备2种以上初级铁性特征的多铁材料, 铁电阻变材料等。最后, 总结了铁电材料研究中尚未解决的技术问题, 并展望了铁电材料的发展趋势。

**关键词:** 铁电; 压电材料; 铁电储能; 有机铁电薄膜; 多铁材料; 铁电阻变

中图分类号: TM22<sup>+</sup>1 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2012)03-0026-13

## Progress in Ferroelectric Materials

YIN Jiang<sup>1</sup>, YUAN Guoliang<sup>2</sup>, LIU Zhiguo<sup>1</sup>

(1. National Laboratory of Solid State Microstructure, School of Modern Engineering and Applied Science, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210093, China)

**Abstract:** Ferroelectric materials, one of the current research focuses with numbers of physical advantages such as high integration, low energy consumption and fast response, has broad application prospects in many aspects. Being combined with other physical technologies, the properties of ferroelectric materials can be significantly improved. The development history and prevailing research profile of ferroelectric materials were introduced at first, then the performance characteristics in detail, including five mechanisms: (1) piezoelectric and its application in micro-electromechanical systems; (2) dielectric materials used for energy storage; (3) organic ferroelectric thin films; (4) multiferroic which has two or more primary iron characteristics; (5) ferroelectric resistance switching. In addition, some unresolved technical issues of ferroelectric materials were summarized and the developing trends were prospected.

**Key words:** ferroelectric; piezoelectric; ferroelectric energy storage; organic ferroelectric thin film; multiferroic; ferroelectric resistance switching

## 1 前言

最早的铁电效应是在1920年由法国人Valasek在罗谢尔盐中发现的, 这一发现揭开了研究铁电材料的序幕。在1935年Busch发现了磷酸二氢钾 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ——简称KDP, 其相对介电常数高达30, 远远高于当时的其它材料。1940年之后, 以 $\text{BaTiO}_3$ 为代表的具有钙钛矿结构的铁电材料陆续被发现, 这是铁电历史上里程碑式的时期。直至20世纪80年代, 随着铁电唯象理论和软

膜理论的逐渐完善, 铁电晶体物理内涵的研究趋于稳定。20世纪80年代中期, 薄膜制备技术的突破为制备高质量的铁电薄膜扫清了障碍, 并且近年来随着对器件微型化、功能集成化、可靠性等要求的不断提高, 传统的铁电块体由于尺寸限制已经不能满足微电子器件的要求。铁电器件在向薄膜尺寸量级过渡的同时又与半导体工艺结合, 研究者们迎来了集成铁电体的时代。

集成铁电体是凝聚态物理和固体电子学领域的热门课题之一。铁电材料有着丰富的物理内涵, 除了具备铁电性之外, 还具有压电性、介电性、热释电性、光电效应、声光效应、光折变效应以及非线性光学效应等众多性能, 可用于制备电容器件、压力传感器、铁电存储

收稿日期: 2012-01-08

基金项目: 科技部973项目2012CB619406

通讯作者: 殷江, 男, 1965年生, 教授, 博士生导师

器、波导管、光学存储器等一系列电子元件,铁电材料因其广阔的应用前景而备受关注。

目前的铁电器件往往仅单独用到了铁电材料中的单一性能,如压电性或者热释电性。将铁电材料中的性能综合在一起或者将铁电技术同半导体等其它技术结合在一起的集成铁电材料有着更为强大的功能。铁电材料的研究进展主要包括:①提高现有材料的单一性能,如压电材料中准同型相界以及合适的晶格取向会大幅度提高压电系数。②开发新型铁电材料,如存储能量的电介质和有机铁电材料。③将铁电性同其他性能结合,包括可以实现磁电互控的具备多种初级铁性的多铁材料,以及可以通过铁电极化调控材料内部电阻的铁电阻变材料。

## 2 压电材料

所有的铁电材料都同时具备铁电性和压电性。铁电

性是指在一定温度范围内材料会产生自发极化。由于铁电晶格中的正负电荷中心不重合,因此即使没有外加电场,也能产生电偶极矩,并且其自发极化可以在外电场作用下改变方向<sup>[1]</sup>,如图1a。当温度高于某一临界值时,其晶格结构发生改变,正负电荷中心重合,自发极化消失,这一温度临界值称为居里温度( $T_c$ )。压电性是实现机械能-电能相互转换的一种性质。若在某一方向上给材料施加外力使材料发生形变,其内部会发生极化并在表面产生电荷,这就是压电效应;相反,若给材料施加电场则材料会发生形变而产生机械力,这就是逆压电效应,如图1b。所有的铁电材料都具备上述2种特性,这是构建机电系统的材料基础之一。随着器件微型化要求的逐步提高,传统的压电块体正逐步向压电薄膜过渡,特别是微机电系统(Micro Electromechanical System, MEMS)的出现以及薄膜生长技术的完善,使压电薄膜成为主要的研究内容,如图1c。

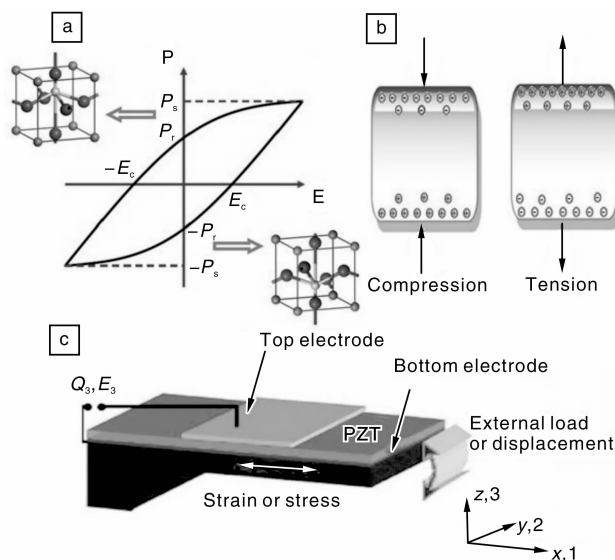


图1 BaTiO<sub>3</sub> 晶格结构同铁电效应的关系示意图(a),压电效应示意图(b),基于铁电薄膜锆钛酸铅(PZT)的驱动传感设备的结构示意图及输入(电场  $E_3$ , 负载)输出(电荷  $Q_3$ , 位移)(c)

Fig. 1 Relationship between the lattice structure of BaTiO<sub>3</sub> and ferroelectric effect (a), sketch of piezoelectric effect (b), and input ( $E_3$ , load) and output parameters (displacement,  $Q_3$ ) in actuator and sensor applications for piezoelectric laminated plates (c)

并非所有的压电材料都具备铁电性,如压电薄膜 ZnO, AlN 就不具备铁电性。这两者有着近似的压电性能,都在[0001]方向上表现出压电性。一般来说 AlN 比 ZnO 有着更大的优势,首先 AlN 能够更好地和 Si 基的半导体技术兼容。另外,AlN 的能隙高达 6 eV,有着更好的电绝缘性,而 ZnO 的能隙只有 3 eV,并且 Zn 离子容易变价<sup>[2]</sup>,因此制备绝缘性好的 ZnO 非常困难。良好的直流导电性会使材料在低频下的介电损耗变大,基于这类材料

的传感器和驱动器在 10 KHz 以下工作时有很大的损耗。

表1列出了3种压电薄膜的主要性能参数<sup>[3-5]</sup>,其中  $e_{31,f}$  和  $d_{33,f}$  均为压电常数,分别代表极化强度  $P$  同应变、应力之间的关系;  $\epsilon_{33}$  是电容率,  $\tan\delta$  是介电损耗;  $e_{31,f}/\epsilon_0\epsilon_{33}$  是压电薄膜应变时产生的电压;  $e_{31,f}^2/\epsilon_0\epsilon_{33}$  是面内波的机电耦合系数;  $e_{33}^2/(\epsilon_0\epsilon_{33}c_{33}^D) \approx d_{33,f}^2 \cdot c_{33}^E/\epsilon_0\epsilon_{33}$  是厚度波的机电耦合系数;  $e_{31,f}/\sqrt{\epsilon_0\epsilon_{33}\tan\delta}$  是信噪比;  $c_{33}^E$  为弹性常量。

表 1 不同类型压电薄膜的压电性能、介电性能对比  
Table 1 Thin film piezoelectric and dielectric properties

Coefficients	ZnO <sup>[3]</sup>	AlN <sup>[4]</sup>	PZT(1-3 μm) <sup>[5]</sup>
$e_{31,f}/\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$	-1.0	-1.05	-8 ~ -12
$d_{33,f}/\text{pm} \cdot \text{V}$	5.9	3.9	60 ~ 130
$\epsilon_{33}$	10.9	10.5	300 ~ 1 300
$\epsilon_{31,f}/\epsilon_0 \epsilon_{33}/\text{GV} \cdot \text{m}^{-1}$	-10.3	-11.3	-0.7 ~ -1.8
$\epsilon_{31,f}^2/\epsilon_0 \epsilon_{33}/\text{GPa}$	10.3	11.9	6 ~ 18
$\tan\delta$ (@ 1 to 10 kHz, $10^5 \text{ V/m}$ )	0.01 ~ 0.1	0.003	0.01 ~ 0.03
$e_{31,f}/\sqrt{\epsilon_0 \epsilon_{33} \tan\delta}$ ( $10^5 \text{ Pa}^{1/2}$ )	3 ~ 10	20	4 ~ 8
$c_{33}^E/\text{GPa}$ (PZT52/48 ceramic)	208	395	98
$d_{33,f}^2 \cdot c_{33}^E/\epsilon_0 \epsilon_{33}$	7.4%	6.5%	7% ~ 15%

相对于 AlN 和 ZnO 来说(表 1), 铁电薄膜锆钛酸铅  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT) 有着更高的压电常数, PZT 是典型的钙钛矿结构, 晶格取向、成分、晶粒尺寸以及应力边界等都会极大地影响 PZT 薄膜的压电性能<sup>[6-8]</sup>。例如目前报导的 PZT 薄膜在准同型相界 (MPB) 附近  $\langle 001 \rangle$  方向上的  $e_{31,f}$  高达  $27 \text{ C/m}^2$ , 而随机取向的 PZT 薄膜  $e_{31,f}$  只有  $7 \text{ C/m}^2$  左右。压电系数的提高对降低驱动电压或者提高响应速度至关重要。近年来的相关研究大部分集中在晶格取向<sup>[8]</sup> 或者 MPB<sup>[9-13]</sup> 对铁电薄膜压电性能的影响方面。在  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  薄膜中随着 Zr 含量的增加, PZT 晶格结构发生畸变, 从四方相(111) 逐步向三方相(100) 转变, 而当 Zr 掺杂量达到 50% 时出现 MPB, 压电系数  $d$  和  $e$  达到最大值<sup>[9-13]</sup>。但是, PZT 薄膜要应用到具体器件中, 除了需要 MPB 之外还要有合适的相变温度。一般来说, 低温下 PZT 薄膜的压电性能会有所提高, 但是低温不仅使器件对温度产生依赖, 更重要的是妨碍了压电器件的实际应用<sup>[14]</sup>。因此, 目前在研究压电材料获得准同型相界的同时如何提高相变温度也是研究重点之一。在准同型相界附近的 PZT 和  $\text{PbYb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  薄膜的相转变温度都在  $360^\circ\text{C}$  附近<sup>[15-16]</sup>,  $\text{BiMeO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  的相变温度更高一点。而报导的  $\text{BiScO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  36/64 陶瓷压电系数  $d_{33}$  高达  $465 \text{ pC/N}$  并且相变温度为  $450^\circ\text{C}$ <sup>[14]</sup>。同陶瓷或者单晶相比, 压电薄膜的相变温度略有差异(误差在  $50^\circ\text{C}$  左右), 因此块体材料的研究起着很好的引导作用<sup>[1]</sup>。

压电材料的应用十分广泛, 粗略地分为振动能和超声振动能-电能换能器, 包括电声换能器, 水声换能器和超声换能器等, 还有其它一些传感器和驱动器应用, 而驱动器和传感器正是近年来出现的微机电系统 MEMS 的核心研究开发内容。MEMS 是微电子与微机械的结合体, 是随着半导体集成电路微细加工技术和超精密机械加工技术的发展而发展起来的, 有着高度集成化、微型

化的特点, 在众多工业领域中都有着广泛的应用。

由于压电薄膜具有优异的压电效应和逆压电效应并且介电常数高、稳定性好, 因此制备出来的微型传感器和驱动器等压电器件有众多优势: ①在高频共振体系中, 传统的高频静电驱动器虽然有了很大的进展, 但是这类器件不仅要求发达的图像成形技术以满足小尺寸要求, 同时还要克服容易受到外界环境的巨大影响的弱点, 而压电材料本身的谐振频率就在  $\text{MHz} \sim \text{GHz}$  之间, 并且有着很好的温度稳定性, 工艺制造相对简单很多, 而且已经制备出了如扫描声学显微镜<sup>[17]</sup> 和薄膜声波谐振器(FBAR)<sup>[4]</sup> 等 MEMS 器件。②微型压电传感器除了必要的电荷或者电压之外并不需要额外的动力, 能耗很低并且具有宽广的动态范围和低噪音层。③压电材料在很小的驱动电压下就能产生很大的振幅, 几乎没有滞后现象, 这意味着响应速度非常快, 而其它的基于电流的驱动设备如热式或者磁式驱动器的反应较慢。④在微米量级上, 由于传统电磁驱动器尺寸达不到要求, 已经很难应用在 MEMS 上, 而压电传感器却有着小尺寸、高能量集成的优点, 并且像静电感应那样, 压电传感或者驱动只需电接触就能产生电信号, 在芯片中很容易处理这些电信号。

### 3 储能用铁电介质材料

作为脉冲功率技术设备主体部分的高功率脉冲电源, 为脉冲功率装置的负载提供电磁能量, 主要由初级能源、能量储存系统、能量转换和释放系统组成。目前, 主要有机械能储能、电容器储能、电化学储能 3 种方式用于脉冲功率技术的能量储存。相对于其它储能器件, 电容器储能因为具有储能密度高、能量释放速度快、可靠性高、安全性高、价格低廉以及较易实现轻量化和小型化等优点, 因此成为目前高功率脉冲电源中应用最广的储能器件之一<sup>[18-19]</sup>。

根据介质材料极化强度随外场的变化规律, 可以将储能材料分为3大类: 线性介质、铁电介质和反铁电介

质。这3类介质材料的储能原理和储能密度( $D-E$ ,  $\varepsilon-E$  曲线)如图2a~c所示。

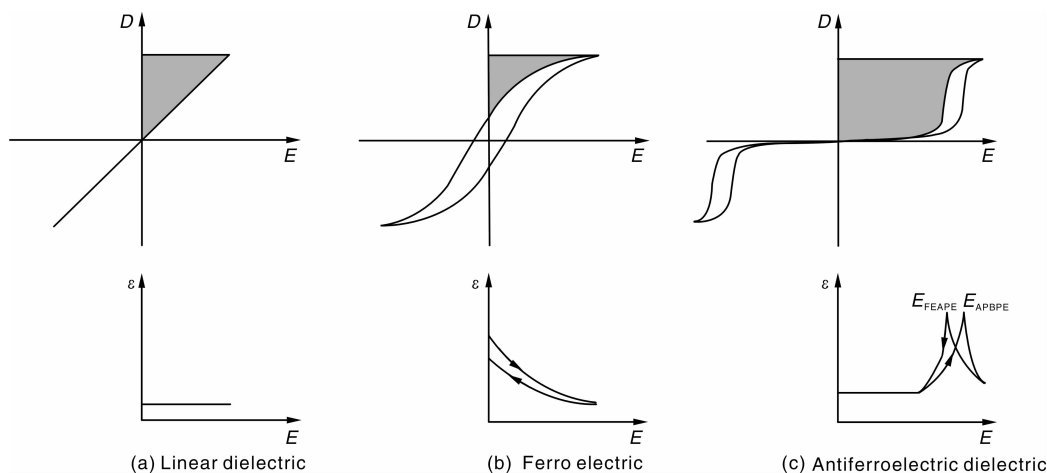


图2 3类介质材料的  $D-E$ 、 $\varepsilon-E$  曲线(阴影部分面积为电介质的储能密度)

Fig. 2  $D-E$  and  $\varepsilon-E$  curves of three kinds of dielectric materials (the shades are the energy density of dielectric)

### 3.1 BaTiO<sub>3</sub> 基陶瓷

以 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷为代表的铁电体具有较高的介电常数, 是制造铁电陶瓷电容器的基础材料, 也是目前国内应用最广泛的电子陶瓷材料之一。在介电层厚度确定的情况下, 材料的介电常数越高, 电容器的比电容越大, 越易于实现器件的小型化。许多研究结果表明, 掺

杂可以改善 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的介电性能从而更有利于储能电容器应用, 可以掺杂的元素离子包括 Nd<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, Mn<sup>4+</sup> 和稀土离子的掺杂<sup>[20]</sup>。表2为常用的高介电稳定性 BaTiO<sub>3</sub> 铁电陶瓷系统材料的配方, 添加物种类及其测试的性能<sup>[21]</sup>。

表2 高介电稳定性 BaTiO<sub>3</sub> 铁电陶瓷系统的配方及其性能

Table 2 Prescription systems and properties of BaTiO<sub>3</sub> ferroelectric ceramics with high permittivity and high stability

Materials	Dopings	$\varepsilon_r$	$\Delta C \cdot C^{-1} / \%$	$\tan \delta / 10^{-4}$
BaTiO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO	1 500	$< \pm 5 (-25 \sim +100 \text{ } ^\circ\text{C})$	100
BaTiO <sub>3</sub> -CaSnO <sub>3</sub>	MnCO <sub>3</sub> , ZnO	20 000	$\gg (-20 \sim +60 \text{ } ^\circ\text{C})$	11 000
BaTiO <sub>3</sub> -Bi <sub>2</sub> (SnO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ZnO	2 400	$< \pm 10 (-55 \sim +85 \text{ } ^\circ\text{C})$	130
BaTiO <sub>3</sub> -CaZrO <sub>3</sub> -Bi <sub>3</sub> NbZrO <sub>9</sub>	MnCO <sub>3</sub> , ZnO, CeO <sub>2</sub>	6 000	$< \pm 55 (-55 \sim +85 \text{ } ^\circ\text{C})$	100
BaTiO <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub>	$\sim 3\,000$	$< \pm 10 (-55 \sim +85 \text{ } ^\circ\text{C})$	200
BaTiO <sub>3</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub>	$\sim 3\,000$	$< \pm 10 (-25 \sim +85 \text{ } ^\circ\text{C})$	180

Ba(Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> (BTZ) 是 BaTiO<sub>3</sub> 基多层陶瓷电容器最重要的材料体系之一。BaTiO<sub>3</sub> 的高介电常数随着 Zr 的引入得到进一步提高, 且温度稳定性也得到进一步改善, 达到了 Z5U 的标准。研究表明<sup>[22]</sup>, 在 Mn 掺杂的 BZT 中, 要改善其介电老化性能需要尽可能提高退火过程中的氧分压。

最近报导了一种具有良好温度稳定性的高介电常数、高电阻率的 BaTiO<sub>3</sub>-0.3BiScO<sub>3</sub> 陶瓷材料。用该陶瓷制作的单介电层电容器室温 73 kV/mm 时的储能密度达到 6.1 J/cm<sup>3</sup>, 这显著高于 X7R 商用电容器的相应性能。并且, 该电容器在 300 °C 仍保持高储能密度, 从而具有高储能密度高温电容器的应用潜力<sup>[23]</sup>。

### 3.2 SrTiO<sub>3</sub> 基陶瓷

SrTiO<sub>3</sub> 基陶瓷具有高介电常数, 低介电损耗和稳定的温度、频率和电压特性, 是用于制备大容量陶瓷晶界层电容器的理想材料。Yamaoka 等研制出的系列陶瓷不仅具有优良的介电性能和显著的伏安非线性特性, 而且具有吸收 1 000 ~ 3 000 A/cm<sup>2</sup> 这样较高电涌的能力, 所以该材料兼有大容量电容器和压敏电阻器的功能。

SBBT 陶瓷属于 SrTiO<sub>3</sub> 系, 是在 SrTiO<sub>3</sub>- $m$ (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ·  $n$ TiO<sub>2</sub>) 系(简称 SBT)陶瓷的基础上加入 BaTiO<sub>3</sub> 等烧制而成的, 具有介电常数大, 介质损耗小, 击穿场强高的特点<sup>[24]</sup>。

### 3.3 TiO<sub>2</sub> 陶瓷

TiO<sub>2</sub> 陶瓷具有高的耐击穿强度( ~ 350 kV/cm) 和较高介电常数( ~ 110), 从而具有可观的储能密度。研究表明<sup>[25]</sup>, 纳米晶 TiO<sub>2</sub> 陶瓷比粗晶制备的 TiO<sub>2</sub> 陶瓷具有更高的耐击穿强度( 最高可达 2 200 kV/cm)。

### 3.4 PZT 基陶瓷及薄膜

Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> (PZT) 基电容器储能材料体系的典型代表是具有反铁电双电滞回线的 Pb(Zr, Sn, Ti)O<sub>3</sub> (PZST) 陶瓷及薄膜。如 Pb<sub>0.93</sub>La<sub>0.04</sub>Nb<sub>0.02</sub>(Zr<sub>0.42</sub>Ti<sub>0.18</sub>Sn<sub>0.40</sub>)<sub>0.98</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷在 4 kV/mm 时储能密度达到 0.30 J/cm<sup>3</sup>, 并支持几百次的充放电<sup>[26]</sup>。又如 Pb<sub>0.925</sub>La<sub>0.05</sub>(Zr<sub>0.42</sub>Sn<sub>0.40</sub>Ti<sub>0.18</sub>)O<sub>3</sub> 陶瓷在 4 kV/mm 时储能密度达到 0.55 J/cm<sup>3</sup><sup>[27]</sup>。另外, 溶胶凝胶法制备的 La 5% 的 PbZrO<sub>3</sub> 薄膜在 60 kV/mm 时储能密度达到 14.9 J/cm<sup>3</sup><sup>[28]</sup>。

### 3.5 PMN 基陶瓷

以铌镁酸铅 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (简称 PMN) 为代表的铅基复合钙钛矿结构弛豫型铁电陶瓷, 以其优良的介电、铁电性能, 在多层陶瓷电容器 (MLCC) 和高压高介电常数电容器等诸多方面, 正越来越被各国学者所关注, 具有十分广阔的应用前景。PMN-PT<sup>[29]</sup>, PMN-PT-BT<sup>[30]</sup> 也都属于 PMN 基的电容器材料。

### 3.6 BNT-BT 陶瓷

近年来满足耐高温特性的 MLCC 材料已引起了众多学者的关注。BaTiO<sub>3</sub> (BT) 由于具有高介电性能, 已大量应用于制备温度稳定型多层陶瓷电容器<sup>[31-33]</sup>, 但 BT 的居里温度不高 ( $T_c = 120\text{ }^\circ\text{C}$ ), 当温度超过  $T_c$  后,  $\epsilon_r$  会急剧下降<sup>[34-35]</sup>, 使其无法满足电子装置对温度特性日益苛刻的要求。Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> (BNT) 因具有高  $T_c$  (320  $^\circ\text{C}$ ) 和与 BT 相同的钙钛矿型结构而受到广泛的关注。王力等<sup>[36]</sup> 在 BNT 掺杂 BT 的基础上, 通过引入 BiNbO<sub>4</sub> 和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 掺杂剂, 获得了在 -55 ~ +200  $^\circ\text{C}$  范围仍保持高稳定性 ( $\Delta C/C < \pm 15\%$ )、低介电损耗 ( $\tan\delta \leq 2.50 \times 10^{-2}$ ) 的新型陶瓷电容器材料。

### 3.7 BNT-BT-KNN 陶瓷

最近, 张善涛等<sup>[37]</sup> 研究发现, 将 K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> (KNN) 引入 BNT-BT 体系后得到一种无铅反铁电电滞伸缩材料 BNT-BT-KNN。因其具有反铁电特性, 所以这类电容器储能特性也被研究。最近的研究表明<sup>[38-39]</sup>, BNT-BT-KNN 陶瓷的储能密度可以与 PZT 基陶瓷的储能密度相比拟, 组分为 0.837BNT-0.063BT-0.1KNN, 在 5 kV/mm 时储能密度达到 0.424 J/cm<sup>3</sup>。另外, 它还具有高温电容器的应用潜力<sup>[40]</sup>。

### 3.8 聚合物

P(VDF-TrFE-CFE) 在组分配比为 58.3/34.2/7.5

(物质的量分数,  $x\%$ ) 时, 获得了一种高储能密度 (575 kV/mm 时储能密度高达 17 J/cm<sup>3</sup>) 和高放电速度 ( $< 1\text{ }\mu\text{s}$ ) 的聚合物材料<sup>[41]</sup>。另外, 研究指出将陶瓷与聚合物复合可以大大提高耐击穿强度<sup>[42-43]</sup>。

## 4 有机铁电薄膜材料

有机铁电薄膜的制备方法包括溶胶-凝胶法、旋涂法 (Spin-Coating)、分子束外延技术及 Langmuir-Blodgett 膜技术等。与传统的无机材料相比, 有机聚合物材料具有易弯曲、柔韧性好、易加工、成本低等优点而备受关注。作为一种新型的铁电体, 铁电高分子聚合物的研究主要以聚偏氟乙烯 (Poly Vinylidene Fluoride, PVDF) 及其共聚物为代表。此外, 具有铁电性的聚合物材料还有聚三氟乙烯、聚氨酯和奇数尼龙等<sup>[44-46]</sup>。有机铁电材料具有良好的压电和电致伸缩效应、热电效应、光电效应、光学非线性效应和介电响应, 广泛应用于传感器、探测器、换能器、非易失性存储器等电子器件中。这里主要介绍以聚偏氟乙烯及其共聚物为代表的铁电高分子聚合物材料在存储器中的应用。

正如前面提到的, 聚偏氟乙烯及其共聚物是目前研究最为广泛的铁电聚合物。20 世纪 60 年代末, Kawai 发现聚合物 PVDF 具有铁电性<sup>[47]</sup>。随后, 人们对 PVDF 的微观结构和功能机理进行了研究, 深入了解了这一铁电聚合物。PVDF 有几种不同的构型, 包括全反式 TTTT, 顺反交替式 TG+, TG-, TTTG+ 和 TTTG- 构型。这些不同构型的分子链按照不同的排列方式造成了 PVDF 不同的晶形, 其中  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  和  $\sigma$  相是 4 种最常见的晶形。 $\beta$  相的分子链是全反式构型, 偶极子按相同方向排列, 具有较大的自发极化强度。 $\alpha$  相中的分子链呈无极性的排列, 偶极矩由于相互抵消整体不显极性。 $\gamma$  和  $\sigma$  相具有较弱的极性<sup>[48]</sup>。而偏氟乙烯 (Vinylidene Fluoride) 和三氟乙烯 (Trifluoro-Ethylene) 的二元共聚物 (P(VDF-TrFE)) 具有比 PVDF 更好的铁电性能。这是因为用氟取代氢后, 氟原子的直径略大于氢原子的直径, 在空间位阻的作用下, 全反式的 TTTT 结构更容易形成<sup>[45, 49]</sup>。图 3 中展示了不同物质的量比的 VDF/TrFE 共聚物的  $D-E$  回线和介电常数随温度的变化。VDF 物质的量分数为 75% 的共聚物展现了较好的电滞回线, 剩余极化强度和矫顽场分别为 100 mC/m<sup>2</sup> 和 50 MV/m<sup>[50]</sup>。

铁电存储器利用铁电材料产生的不同方向的剩余极化来存储信息, 基于有机铁电聚合物薄膜的电容结构的铁电存储器在 1995 年被提出。用 P(VDF-TrFE) 铁电聚合物薄膜制备的铁电存储器展现了较好的性质, 但其自身存在着破坏性读取的缺点。

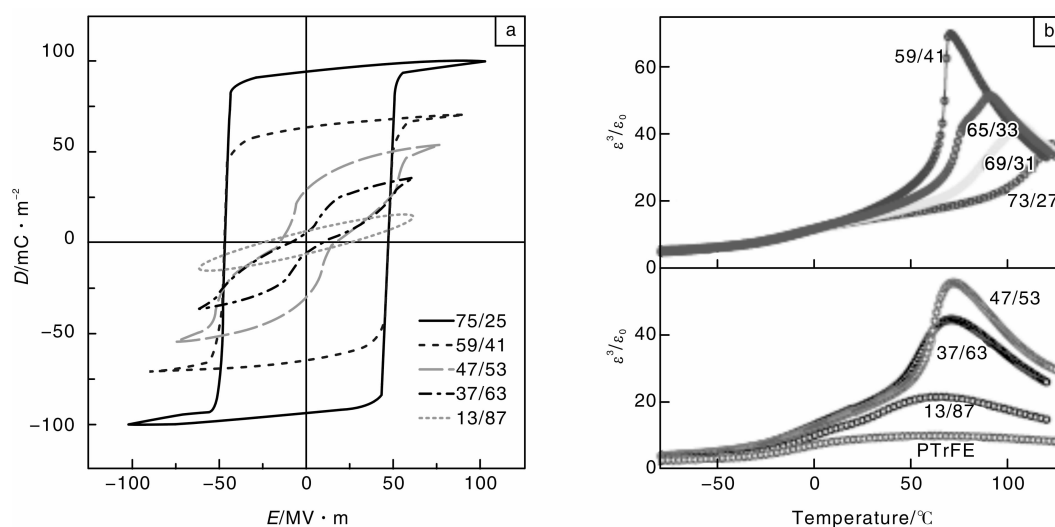


图3 不同物质的量比的 VDF/TrFE 共聚物的  $D$ - $E$  回线(a)和介电常数随温度的变化曲线(b)

Fig. 3  $D$ - $E$  loops of VDF/TrFE copolymer with various Molar ratios (a) and dielectric constant with temperature curve (b)

针对铁电存储器破坏性读取的缺点,研究人员曾经探索过一种新的非破坏性读取的器件结构。尝试用铁电体薄膜替代 MOS 晶体管中的栅介质层,这样可以通过栅极电压改变铁电体薄膜的极化状态实现对源漏电流的调制。根据源漏电流的相对大小即可读出存储信息,不会影响铁电体薄膜的极化状态,因此读取是非破坏性的。Yamauchi 在 20 世纪 80 年代中期提出了把铁电聚合物薄膜作为栅介质层应用在场效应管中实现非易失性存储<sup>[51]</sup>的想法。由于铁电聚合物薄膜可以在室温下制备,避免各层物质间的相互扩散,因此有机铁电薄膜在铁电场效应管中展现了一定优势,有效避免了无机铁电薄膜制备过程中为防止互扩散而使用的缓冲层<sup>[52]</sup>。2004 年, Schroeder 等人报道了利用共聚酰胺 Poly (m-xylylene Adipamide) 铁电聚合物薄膜制备的铁电场效应管,该器件全部由有机材料构成<sup>[53]</sup>。其转移特性曲线表现出了明显的滞后现象:在  $-2.5$  V 栅电压下,器件高、低电阻态电阻值比为 200,保持时间约 3 h。在该器件中,并五苯半导体薄膜是在真空中蒸镀的。2005 年, Naber 等人通过旋涂法制备了聚合物铁电场效应存储器。该器件选用 P(VDF-TrFE) (65:35) 作为栅介质层, MEH-PPV (Poly[2-Methoxy-5-(2-Ethyl-Hexyloxy)-p-Phenylene-Vinylene]) 作为半导体层。作为对比,另一器件选择无铁电性的 PTrFE 作为栅介质层。结果表明,非铁电性 PTrFE 薄膜作为栅介质层的器件无存储效应,而选用铁电薄膜 P(VDF-TrFE) 作为栅介质层的器件展现了优异的存储特性:0 V 栅电压下,器件高、低电阻态电阻值比超过  $10^4$ ;保持时间超过 7 d;稳定工作 1 000 次以上;写入速度和擦除速度分别为 0.3 ms 和 0.5 ms<sup>[54]</sup>。

由于用铁电薄膜的有机薄膜场效应管存储器展现了较好的存储特性,具有简单的器件结构,因此它们可以直接合成到现今的有机场效应管电路中。下一步需要改进的是铁电薄膜和半导体的接触界面和提高保持性能。

## 5 多铁性材料

多铁性材料指具有 2 种以上初级铁性体特征的材料,此类性质包括铁电性、反铁电性、铁磁性以及反铁磁性等。多铁性材料的研究是目前材料科学及凝聚态物理中的一个宽广的新领域,蕴含着丰富的材料科学与物理学研究课题,以及可预期的广阔应用前景。

铁电存储器 (FeRAMs) 读写速度快、集成度高,然而存在破坏性读取和疲劳等问题。磁致电阻随机存储器 (MRAMs) 的读取虽是非破坏性的,但却有读取时间较慢并且磁写入所需功率较大等缺点。多铁性材料的出现为 FeRAMs 和 MRAMs 各自优点 (低功率的电写入操作和非破坏性的磁读取操作) 的融合提供了契机。多铁性材料具有同时存在的铁电性和磁性,是一种新型多功能材料,提供了同时用电极化和磁化来编码储存信息的可能性,而且还存在磁性和电性的强耦合,可以实现磁性和电性的互相调控<sup>[55]</sup>,如图 4 所示。<sup>[67]</sup>

同时具备铁电性和铁磁性的多铁材料是相当稀少的,这主要因为大多数铁电性的形成是由于阳离子偏离晶格中心并且原子 d 轨道没有电子填充,而大多数磁性的形成需要电子部分填充 d 轨道,这两者的形成机制有很大区别<sup>[56]</sup>。因此为了将铁电性和铁磁性融合在同一的单相材料中,偏离晶格中心而产生电偶极子的那部分

原子必须同导致磁性的原子不同。在理论上存在着不同的合成机制,在磁性材料中掺入没有 d 轨道电子的元素或者在铁电材料中掺入具备磁性的元素。但在实际中只有后者才会被实现。不同机制的多铁材料为今后的研究提供了广阔的空间。第一种多铁材料的构建原理是具备磁性的钙钛矿氧化物( $ABO_3$  型),A 位原子提供孤对电子对并产生铁电性,而 B 位则由具备磁性的阳离子构成。目前为止这种机制典型的单相材料是铁酸铋( $BiFeO_3$ )<sup>[57]</sup>,如图 5 所示,是一种以 Bi 为基础的多铁材料。第二种方法是依靠特殊的几何结构使铁电性和磁性共存,如  $YMnO_3$  和  $BaNiF_4$  都是这类材料<sup>[58-60]</sup>。最近  $TbMnO_3$  也引起了人们的关注, $TbMnO_3$  具有低对称性的磁性基态和反演对称性差的特点,这就导致了其电极化很小<sup>[61]</sup>,但是由于可以直接通过磁序控制其电序,所以这种材料可能有着很强的磁电耦合系数。同  $TbMnO_3$  相反的一种多铁机制也在研究中,这种机制的原理

是在铁电材料中通过降低晶格畸变的不对称性来获得微弱的铁磁性<sup>[62-63]</sup>。最后在磁性材料中,非中心对称的电荷有序排列也会产生铁电性,如  $LuFe_2O_4$ <sup>[64-65]</sup>。有一个关键问题需要我们在指出,铁电材料必然有着很好的绝缘性,否则能够移动的电荷会使电极化消失,然而很多铁磁材料是含有金属的,并且绝大部分磁性绝缘体只具备反铁磁序。这样材料的绝缘性也会带来很多的问题,例如对于部分漏电的多铁材料,即使有着非中心对称的结构,还是会因为移动的电子而抑制了自身的铁电性<sup>[66]</sup>。

尽管迄今为止对于铁电性和磁性的研究都集中于凝聚态物理范畴和相关材料,在基础物理和技术应用上仍存在大量问题<sup>[67-69]</sup>。需要关注的主要问题有 2 个方面:第一是合成电偶极子同磁性自旋序共存于一身的材料;第二是充分认识在多铁材料中电性能和磁性能之间的耦合效率尤为重要,这是实现多铁控制的基础。

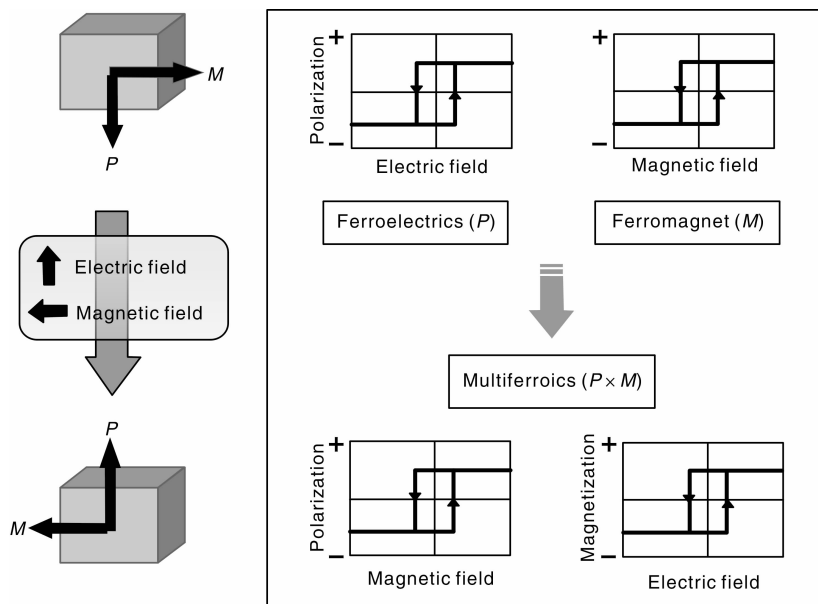


图 4 多铁性材料中铁电性和铁磁性之间的调控机制。多铁材料不仅具备优秀的电极化和磁化性能,还可以通过磁场调控铁电极化,也可以通过电场调控磁化

Fig. 4 Sketches of ferroelectricity and ferromagnetism integration as well as the mutual control between them in multiferroics. Favored multiferroics would offer not only excellent ferroelectric polarization and ferromagnetic magnetization, but also high-quality polarization-magnetic field hysteresis and magnetization-electric field hysteresis

## 6 铁电阻变材料

不同于铁电材料在极化翻转过程中产生的瞬态电流,铁电极化调制铁电材料内部电阻在 2009 年以前鲜有报道,尚未有成熟的理论。传统意义上,当铁电材料的电阻值在绝缘体范围,铁电极化能够被翻转,同时伴随较大的瞬态极化电流,但是穿过铁电材料自身的稳态电流(比如漏电流)非常微弱,此时无需考虑铁电极化

与铁电材料自身稳态电流的耦合关系。当铁电材料的电阻值较小时,铁电极化难以翻转,即难以观测到铁电极化翻转与铁电材料自身稳态电流的耦合现象。2000 年前后 Julian 等人提出,如果铁电薄膜尺度在 5 nm 以下,电子可以在小于铁电矫顽场的电场作用下隧穿铁电薄膜,样品的电阻值较小,铁电薄膜的极化翻转将影响电子隧穿势能和隧穿电流<sup>[70]</sup>。理论上,电子隧穿几率随铁电薄膜厚度的增加而指数降低,所以隧穿理论无法独

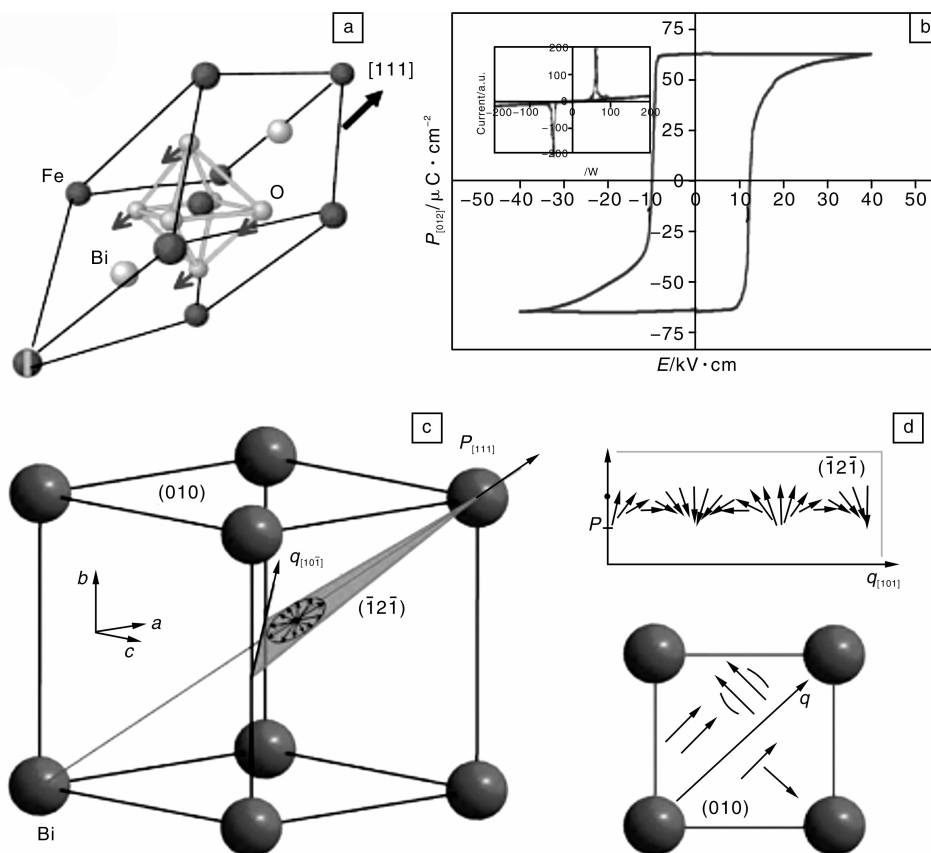


图5 (a)  $\text{BiFeO}_3$  的晶格结构: Bi 原子沿着 $[111]$ 方向位移,  $\text{FeO}_6$  所构成的正八面体沿着 $[111]$ 方向形变, 因此极化方向为 $[111]$ , 如箭头所示; (b)  $\text{BiFeO}_3$  单晶的铁电回线( $P$ - $E$ ); (c), (d)  $\text{BiFeO}_3$  的自旋结构, 波矢  $q$  沿着 $[10\bar{1}]$  而极化方向沿着 $[111]$ , 明确了 $(\bar{1}2\bar{1})$ 面上自旋状态, 如图中阴影部分所示

Fig. 5 (a) Lattice structure of  $\text{BiFeO}_3$ ; Bi ion shifting along the  $[111]$  direction and the distorted  $\text{FeO}_6$  octahedra surrounding the  $[111]$  axis. Polarization  $P$  points along the  $[111]$  direction, indicated by the arrow, (b) measured  $P$ - $E$  loop for  $\text{BiFeO}_3$  single crystal, (c), (d) spin configuration of  $\text{BiFeO}_3$ . The spiral spin propagation wave vector  $q$  is along the  $[10\bar{1}]$  direction and the polarization is along the  $[111]$  direction. These two directions define the  $(\bar{1}2\bar{1})$  cycloidal plane on which the spin rotation proceeds, as shown by the shaded region in

立解释铁电极化如何调控 10 nm 以上厚度铁电样品的稳态电流。

2009 年以来, 铁电极化调控铁电材料自身电阻有重大突破, 揭开了这一领域快速发展的序幕。美国 Rutgers University 大学的 Choi 制备了 70  $\mu\text{m}$ , 单一铁电畴, 具有半导体特征的  $\text{BiFeO}_3$  单晶, 他们发现电流-电场曲线具有单向电流特征, 样品在光辐射条件下产生光伏电流, 并且极化翻转可以调控单向电流和光伏效应(图 6)<sup>[71]</sup>。法国 CNRS 国家实验室的 Garcia 等发现, 纳米级厚度的  $\text{BaTiO}_3$  外延薄膜具有良好的铁电性, 电子能够量子隧穿铁电薄膜, 而且铁电薄膜的极化翻转引起隧穿势垒的变化, 从而导致铁电薄膜极化翻转前后穿过铁电薄膜的隧穿电流剧烈变化, 比如, 在 3 nm 的  $\text{BaTiO}_3$  铁电薄膜中, 铁电极化翻转可以导致薄膜的电阻变化

750 倍(图 7)<sup>[72]</sup>。进一步的研究发现在 2 nm-Fe/1 nm- $\text{BaTiO}_3$ /30 nm- $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  的“三明治”隧道磁电阻结构中, 隧穿电流同时受到磁矩和铁电极化翻转的双重调控(图 8)<sup>[73-74]</sup>。美国 Oak Ridge 国家实验室 Peter 等发现, 在 30 ~ 50 nm  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ , 100 ~ 120 nm 的  $(\text{Bi}_{0.875}\text{Ca}_{0.125})\text{FeO}_3$  薄膜中, 铁电极化翻转导致样品的阻值变化高达 500 倍, 电流-电场曲线具有记忆功能和单向电流特征<sup>[75]</sup>。加州伯克利的 Ramesh 等人发现  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  外延薄膜中氧空位是 N 型掺杂, Ca 是 P 型掺杂,  $\text{Bi}_{0.875}\text{Ca}_{0.125}\text{FeO}_3$  外延薄膜中可以同时存在 N 型、P 型和 P-N 结, 铁电极化过程中容易引起氧空位迁徙, 从而调控 P-N 结和其电流特征<sup>[76]</sup>。不同于铁电场效应管(通过铁电极化翻转引起 Si 沟道内的载流子浓度和电阻变化), 铁电极化翻转改变其自身的稳态电流和电阻,

目前尚不清楚铁电极化翻转如何调制材料自身的能带带隙、隧穿势垒、载流子、耗尽层等。先前的理论,无法

完美解释上述论文报道的复杂多变的实验现象<sup>[70-76]</sup>,相关作者也只是罗列了几种可能的解释。

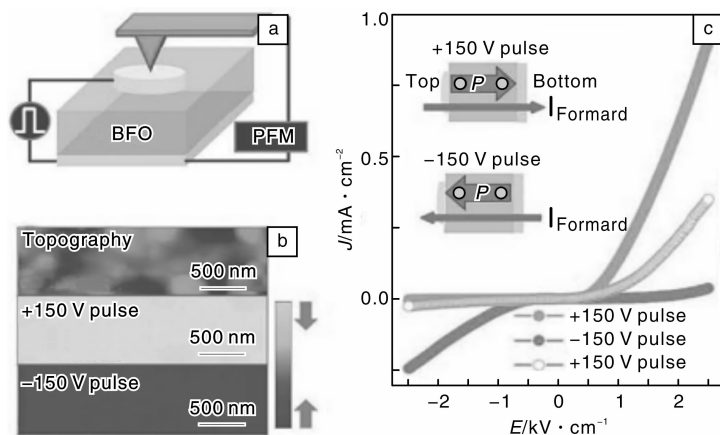


图 6 90  $\mu$ m BiFeO<sub>3</sub> 单晶样品中, 铁电极化翻转调控准二极管单向电流特征: 施加脉冲电压翻转铁电极化的示意图 (a), BiFeO<sub>3</sub> 单晶表面形貌, 以及极化样品之后通过压电力显微镜 (PFM) 观察到的单一铁电畴 (b), BiFeO<sub>3</sub> 单晶极化之后的 I-E 曲线 (c)

Fig. 6 Regulate unidirectional current characteristic of quasi-diode by flipping electric polarization of BiFeO<sub>3</sub> (90  $\mu$ m) single crystal sample: sketch of flipping electric polarization of BiFeO<sub>3</sub> by pulsed voltage (a), topography image and out-of-plane PFM images of BiFeO<sub>3</sub> with downward and upward polarization (b), and I-E curve of BiFeO<sub>3</sub> (c)

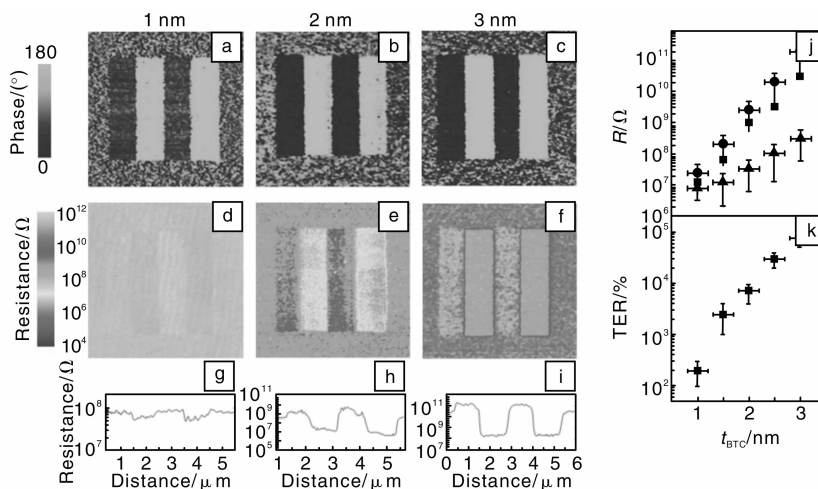


图 7 1 nm, 2 nm, 3 nm 厚度的 BaTiO<sub>3</sub> 外延薄膜被正/反电场极化之后, 对应的压电力显微镜 (PFM) 铁电畴图像 (a, b, c), 相应区域的导电原子力显微镜 (conductive-AFM) 的电阻图像 (d, e, f), 相应区域的电阻变化曲线 (g, h, i), 隧穿电阻与 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜厚度的依赖关系 (j), 铁电极化翻转引起的隧穿电阻变化率 TER, 即  $(R_{\text{high}} - R_{\text{low}}) / R_{\text{low}}$  (k)

Fig. 7 Parallel PFM phase image (a ~ c) and C-AFM resistance mapping (d ~ f) of four written ferroelectric stripes for BTO films, (g ~ i) corresponding resistance profiles of the poled area, (j) thickness dependence of the resistance ( $R$ ) of unpoled (squares), and positively (triangles) and negatively (circles) poled regions, (k) the TER also increases exponentially with  $t_{\text{BTO}}$ , reaching 75 000% for the 3 nm film

虽然上述半导体二极管调制、光伏电流调制、电致电阻调制、隧道磁电阻调制等现象复杂多变、牵涉多种材料和异质结, 但都是通过铁电极化翻转调控穿过铁电

层自身的电子稳态输运过程, 因此都属于“铁电极化—电子稳态输运”耦合范畴。

最新的发现蕴藏复杂深厚的物理内涵, 为更精细的

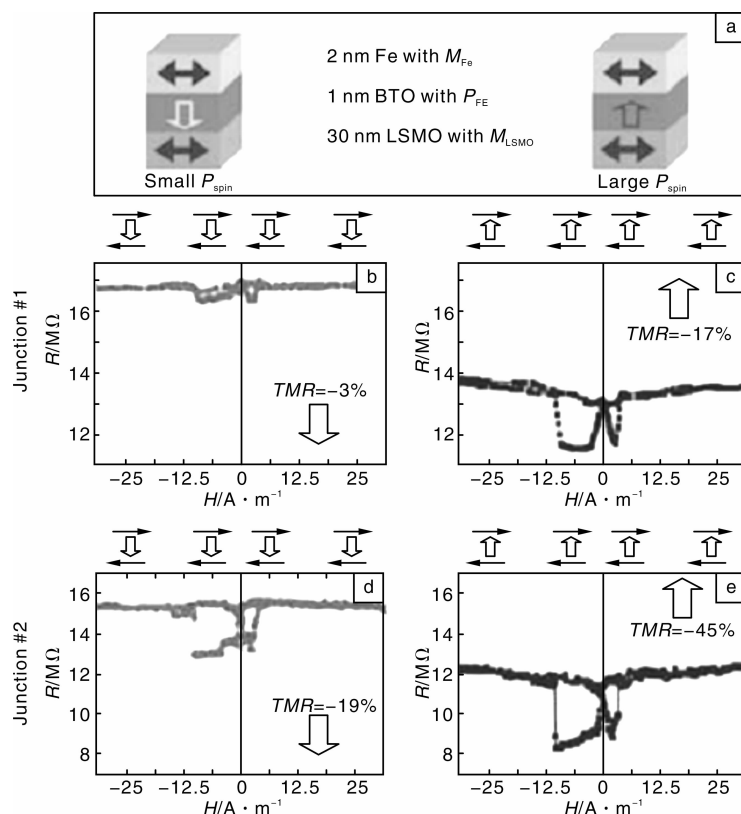


图8 “三明治”隧道磁电阻异质结(a), Junction#1 样品在外加恒定电压为  $-50$  mV、温度  $4.2$  K 的条件下,铁电极化方向分别面对或背对 LSMO 状态下的隧道磁电阻  $TMR$  ( $= (R_{high} - R_{low}) / R_{low}$ ) (b, c), Junction#2 样品在同等条件下,铁电极化方向分别面对或背对 LSMO 状态下的隧道磁电阻(d, e)

Fig. 8 Sketch of the electrical control of spin polarization at the Fe/BTO interface (a),  $R(H)$  curves for junction #1 ( $V_{DC} = -50$  mV,  $T = 4.2$  K) after poling the ferroelectric barrier down or up, respectively (b and c),  $R(H)$  curves for junction #2 ( $V_{DC} = -50$  mV,  $T = 4.2$  K) after poling the ferroelectric barrier down or up, respectively (d and e)

实验和理论提供了广阔的空间。通过铁电极化调控电阻和磁电阻等电子的输运过程涉及多个领域:纳米级铁电薄膜中电子的量子隧穿<sup>[70,72-75]</sup>;铁电极化调控类二极管的单向电流;铁电极化调制光伏效应甚至非线性光学系数;铁电极化诱导半导体耗尽层<sup>[71,76]</sup>等。上述这些复杂的实验现象,可以总结为“铁电极化—电子稳态输运”耦合效应。这类现象比较复杂,也尚未有丰富的实验数据可供参考,因此当前的认识还比较模糊。总之,进一步探索新材料、新体系和深化相关物理机制的研究,将有助于人们把对“铁电极化—电子稳态输运”耦合的理解推进到更深更广的层次。

## 7 结 语

近年来,虽然铁电材料的各种性能都有了很大的进步,并且部分已经应用到了实际生活中,但是铁电材料在基础物理和技术应用方面仍然存在着许多问题和困难,如铁电薄膜微型化、半导体界面兼容性、抗疲劳能力以及高温稳定性等一系列问题尚未得到解决。而对多

铁性材料来说,铁性和磁性的研究依旧集中于凝聚态物理范畴和相关材料,合成电偶极子同磁性自旋序共存的材料以及电性能和磁性能之间的耦合效率仍是主要问题。同时铁电阻变材料的研究还在初步发展阶段,通过铁电极化翻转调控铁电层自身电阻尚未得到清晰的认识。总之,铁电材料有着广阔的发展空间,但在铁电材料真正的规模应用之前,仍有许多基础问题需要研究解决。

**致 谢** 感谢中科院上海硅酸盐研究所的王根水研究员和苏州大学功能纳米与软物质研究院的高旭博士,他们对本文的起草和修改做了很多工作。

## 参考文献 References

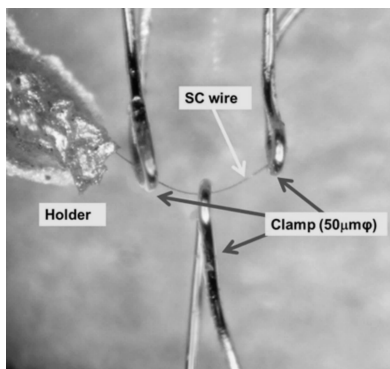
- [1] Trolier-Mckinsty S, Muralt P. Thin Film Piezoelectrics for MEMS [J]. *Journal of Electroceramics*, 2004, 12: 7-17.
- [2] Barker A, Crowther S, Rees D. Room Temperature r. f. Magnetron Sputtered ZnO for Electrom-Echanical Ddevices [J]. *Sensors & Actuators*, 1997, 5(3): 229-235.

- [3] Gualtieri J G, Kosinski J A, Ballato A. Piezoelectric Materials for Acoustic Wave Applications [J]. *Trans UFFC*, 1994, 41 (1): 53–58.
- [4] Dubois M A, Muralt P. Properties of Aluminum Nitride Thin Films for Piezoelectric Transducers and Microwave Filter Applications [J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 3 032–3 034.
- [5] Ledermann N, Muralt P, Baborowski J, *et al.* {100}-Textured, Piezoelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  Thin Films for MEMS: Integration, Deposition and Properties [J]. *Sens Act A*, 2003, 105: 162–170.
- [6] Saito K, Kurosawa T, Akai T, *et al.* Structural Characterization and  $90^\circ$  Domain Contribution to Ferroelectricity of Epitaxial  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{O}_3$  Thin Films [J]. *J Appl Phys*, 2003, 93 (1): 545–551.
- [7] Xu F, Trolier-McKinstry S, Ren W, *et al.* Domain Wall Motion and Its Contribution to the Dielectric and Piezoelectric Properties of Lead Zirconate Titanate Films [J]. *J Appl Phys*, 2001, 89 (2): 1 336–1 348.
- [8] Xu F, Wolf R A, Yoshimura T, *et al.* *Proceedings of the 11th International Symposium on Electrets* [C]. Melbourne: Australia, 2002: 386.
- [9] Chen H D, Udayakumar K R, Gaskey C J, *et al.* Electrical Properties' Maxima in the Films of the Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solution System [J]. *Appl Phys Lett*, 1995, 67 (23): 3 411–3 413.
- [10] Wolf R A, Trolier McKinstry S. Temperature Dependence of Piezoelectric Response in Lead Zirconate Titanate Films [J]. *J Appl Phys*, 2004, 95 (3): 1 397–1 406.
- [11] Haccart T, Soyer C, Cattani E, *et al.* Piezoelectric Properties of PZT: Influence of (ZrTi) Ratio and Niobium Substitution [J]. *Ferroelectrics*, 2001, 254 (1–4): 185–193.
- [12] Kim D J, Maria J P, Kingon A I, *et al.* Evaluation of Intrinsic and Extrinsic Contributions to the Piezoelectric Properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  Thin Films as a Function of Composition [J]. *J Appl Phys*, 2003, 93: 5 568–5 575.
- [13] Noheda B, Cox D E, Shirane G, *et al.* Stability of the Monoclinic Phase in the Ferroelectric Perovskite  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  [J]. *Phys Rev B*, 2001, 63 (1): 014 103–1.
- [14] Eitel R E, Randall C A, Shrout T R, *et al.* New High Temperature Morphotropic Phase Boundary Piezoelectrics Based on  $\text{Bi}(\text{Me})\text{O}[\text{sub } 3]-\text{PbTiO}[\text{sub } 3]$  Ceramics [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2001, 40 (10): 5 999–6 002.
- [15] Venkata Ramana M, Penchal Reddy M, Rama-Manohar Reddy N, *et al.* Nanocrystalline  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  Ferroelectric Ceramics: Mechanical and Electrical Properties [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2010, 2010, ID783 043–8.
- [16] Yamamoto T, Ohashi S. Dielectric and Piezoelectric Properties of  $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  Solid Solution System [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1995, 34: 5 349–5 353.
- [17] Ito Y, Kushida K, Sugawara K, *et al.* A 100 MHz Ultrasonic Transducer Array Using  $\text{ZnO}$  Thin Films [J]. *IEEE TUFFC*, 1995, 42 (2): 316–323.
- [18] Cichanowski S W, Newcomb G R. Power Capacitors [C]// *Proceedings of the 20th Electrical Electronics Insulation Conference*. Boston: IEEE, 1991, 162–165.
- [19] Lawless W N, Clark C F. Energy Storage at 77 K in Multilayer Ceramic Capacitors [J]. *IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine*, 1997, 12 (5): 32–35.
- [20] Yao Zhonghua, Liu Hanxing, Liu Yan, *et al.* Structure and Dielectric Behavior of Nd-Doped  $\text{BaTiO}_3$  Perovskites Materials [J]. *Chem and Phys*, 2008, 109: 475–481.
- [21] Pu Yongpin (蒲永平), Yang Gong'an (杨公安), Wang Jingfei (王瑾非), *et al.* 高介电稳定性  $\text{BaTiO}_3$  基铁电陶瓷研究进展 [J]. *Electronic Component and Materials* (电子元件与材料), 2008, 27 (11): 1–3.
- [22] Ulrich Weber, Georg Greuel, Ulrich Boettger, *et al.* Dielectric Properties of  $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ -Based Ferroelectrics for Capacitor Applications [J]. *J Am Ceram Soc*, 2001, 84 (4): 759–766.
- [23] Hideki Ogihara, Clive A Randall, Susan Trolier-McKinstry. High-Energy Density Capacitors Utilizing 0.7 $\text{BaTiO}_3$ -0.3 $\text{BiScO}_3$  Ceramics [J]. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92 (8): 1 719–1 724.
- [24] Liu Bin (刘斌), Wang Desheng (王德生), Chen Wei (陈维), *et al.*  $\text{Ba}^{2+}$  浓度对 SBBT 高压陶瓷电容器电击穿特性的影响 [J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2002, 31 (6): 480–482.
- [25] Ye Y, Zhang S C, Dogan F, *et al.* Influence of Nanocrystalline Grain Size on Breakdown Strength of Ceramic Dielectrics [C]// *14th IEEE International Pulsed Power Conference*. Dallas: IEEE, 2003, 1–2: 719–722.
- [26] Chen X F, Zhang H L, Cao F, *et al.* Charge-Discharge Properties of Lead Zirconate Stannate Titanate Ceramics [J]. *J Appl Phys*, 2009, 106 (3): 034 105.
- [27] Zhang H L, Chen X F, Cao F, *et al.* Charge-Discharge Properties of an Antiferroelectric Ceramics Capacitor under Different Electric Fields [J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93 (12): 4 015–4 017.
- [28] Parui Jayanta, Krupanidhi S B. Enhancement of Charge and Energy Storage in Sol-Gel Derived Pure and La-Modified  $\text{PbZrO}_3$  Thin Films [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 192 901.
- [29] Goel T C, KumaR Pawan, James A R, *et al.* Processing and Dielectric Properties of Sol-Gel Derived PMN-PT (68:32) Thin Films [J]. *J Electroceram*, 2004, 13: 503–507.
- [30] Syamaprasad U, Sheeja Nair A R, Sarma M S, *et al.* Multilayer Capacitor Ceramics in the PMN-PT-BT System: Effect of  $\text{MgO}$  and  $4\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  Additions [J]. *J Mater Sci: Materials in Electronics*, 1997 (8): 199–205.
- [31] Jnug Y, Na E, Paik U, *et al.* A Shady on Phase Transition and

- Characteristics of Rare Earth Elements Doped BaTiO<sub>3</sub> [J]. *Mater Res Bull*, 2002, 37(9): 1 633 – 1 640.
- [32] Li Y X, Yao X, Zhanu L Y. High Permittivity Neodymium-Doped Barium Titanate Sintered in Pure Nitrogen [J]. *Ceram Int*, 2004, 30(7): 1 325 – 1 328.
- [33] Kobayashi H, Uchida T, Sato S, *et al.* *Dielectric Ceramic Composition and Electronic Device*; USA, 7580242 [P]. 2004 – 07 – 20.
- [34] Peng Chune(彭春娥). 压电陶瓷材料的应用及研究进展[J]. *Advanced Materials Industry* (新材料产业), 2005 (3): 45 – 51.
- [35] Yang Qunbao(杨群保), Jing Xuezheng(荆学珍), Li Shuixiang(李水祥), *et al.* 压电陶瓷研究的新进展[J]. *Electronic Component and Materials*(电子元件与材料), 2004, 23(11): 56 – 61.
- [36] Wang Li(王力), Yuan Ying(袁颖), Zhang Shuren(张树人), *et al.* 耐高温 BNT-BT 陶瓷电容器的制备及性能研究[J]. *Electronic Component and Materials*(电子元件与材料), 2010, 29(1): 39 – 41.
- [37] Zhang S T, Kouna A B, Jo W, *et al.* High-Strain Lead-Free Antiferroelectric Electrostrictors [J]. *Adv Mater*, 2009, 21(46): 4 716 – 4 720.
- [38] Gao F, Dong X L, Mao C L, *et al.* Energy-Storage Properties of 0.89Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-0.06BaTiO<sub>3</sub>-0.05K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> Lead-Free Anti-Ferroelectric Ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(6): 4 382 – 4 386.
- [39] Gao Feng, Dong Xianlin, Mao Chaoliang, *et al.* c/a Ratio-Dependent Energy-Storage Density in (0.9 – x) Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>–x BaTiO<sub>3</sub>-0.1K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> Ceramics [J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(12): 4 162 – 4 164.
- [40] Dittmer R, Jo W, Damjanovic D, *et al.* Lead-Free High-Temperature Dielectrics with Wide Operational Range[J]. *J Appl Phys*, 2011, 109(3): 034 107 – 034 111.
- [41] Chu Baojin, Zhou Xin, Ren Kailiang, *et al.* A Dielectric Polymer with High Electric Energy Density and Fast Discharge Speed [J]. *Science*, 2006, 313(5 785): 334 – 336.
- [42] Dou Xiaoliang, Liu Xiaolin, Zhang Yong, *et al.* Improved Dielectric Strength of Barium Titanate-Polyvinylidene Fluoride Nanocomposite [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 132 904 – 1.
- [43] Li Junjun, Claude Jason, Enrique Norena-Franco Luis, *et al.* Electrical Energy Storage in Ferroelectric Polymer Nanocomposites Containing Surface-Functionalized BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles [J]. *Chem Mater*, 2008, 20: 6 304 – 6 306.
- [44] Bune A V. Two-Dimensional Ferroelectric Films [J]. *Nature*, 1998, 391: 874 – 877.
- [45] Dawber M. Physics of Thin-Film Ferroelectric Oxides[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2005, 77: 1 083 – 1 130.
- [46] Vizdrik G. Kinetics of Ferroelectric Switching in Ultrathin Films [J]. *Physical Review B*, 2003, 68: 094 113.
- [47] Kawai H. The Piezoelectricity of Poly (Vinylidene Fluoride) [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1969, 8(7): 975 – 976.
- [48] Scott J F. Applications of Modern Ferroelectrics [J]. *Science*, 2007, 315: 954 – 959.
- [49] Zhang Xiuli(张修丽). 有机铁电薄膜的研究进展[J]. *Materials Review*(材料导报), 2010, 24(11): 59 – 64.
- [50] Furukawa T, *et al.* Recent Advances in Ferroelectric Polymer Thin Films for Memory Applications [J]. *Current Applied Physics*, 2010(10): e62 – e67.
- [51] Yamauchi N. A Metal-Insulator-Semiconductor (MIS) Device Using a Ferroelectric Polymer Thin-Film in the Gate Insulator [J]. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1: Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 1986, 25: 590 – 594.
- [52] Setter N. Ferroelectric Thin Films: Review of Materials, Properties, and Applications [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100: 051 606.
- [53] Schroeder R. All-Organic Permanent Memory Transistor Using an Amorphous, Spin-Cast Ferroelectric-like Gate Insulator [J]. *Advanced Materials*, 2004, 16: 633 – 636.
- [54] Naber R C G. High-Performance Solution-Processed Polymer Ferroelectric Field-Effect Transistors [J]. *Nat Mater*, 2005, 4: 243 – 248.
- [55] Yan Zhibo(颜志波). *Resistance Switching Behaviors in Complex Transition-Metal Oxides* (复杂过渡金属氧化物的电阻开关行为研究) [D]. Nanjing: Nanjing University, 2011.
- [56] Spaldin N A, Fiebig M. The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics [J]. *Science*, 2005, 309: 391 – 392.
- [57] Wang J. Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> Multiferroic Thin Film Heterostructures [J]. *Science*, 2003, 299(5 613): 1 719 – 1 722.
- [58] Bas B Van Aken, Thomas T M Palstra, Alessio Filippetti, *et al.* The Origin of Ferroelectricity in Magnetoelectric YMnO<sub>3</sub> [J]. *Nature Mater*, 2004(3): 164 – 170.
- [59] Fennie C J, Rabe K M. Ferroelectric Transition in YMnO<sub>3</sub> from First Principles [J]. *Phys Rev B*, 2005, 72: 100 103(R).
- [60] Ederer C, Spaldin N A. BaNiF<sub>4</sub>: an Electric Field-Switchable Weak Antiferromagnet [J]. *Phys Rev B*, 2006, 74: 020 401(R).
- [61] Kimura T. Magnetic Control of Ferroelectric Polarization [J]. *Nature*, 2003, 426: 55 – 58.
- [62] Ederer C, Spaldin N A. Weak Ferromagnetism and Magnetoelectric Coupling in Bismuth Ferrite [J]. *Phys Rev B*, 2005, 71: 060 401(R).
- [63] Ederer C, Spaldin N A. Origin of Ferroelectricity in the Multiferroic Barium Fluorides BaMF<sub>4</sub> [J]. *Phys Rev B*, 2006, 74: 024 102.
- [64] Ikeda N. Ferroelectricity from Iron Valence Ordering in the Charge-Frustrated System LuFe<sub>2</sub>O [J]. *Nature*, 2005, 436: 1 136 – 1 138.
- [65] Subramanian M A. Giant Room-Temperature Magnetodielectric Response in the Electronic Ferroelectric LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [J]. *Adv Ma-*

- ter, 2006, 18: 1 737 – 1 739.
- [66] Ramesh R, Nicolai Spaldin. Multiferroics: Progress and Prospects in Thin Films[J]. *Nature Materials*, 2007(6): 21 – 29.
- [67] Tokura Y. Multiferroics as Quantum Electromagnets[J]. *Science*, 2006, 312: 1 481 – 1482.
- [68] Lebeugle D, Colson D, Forget A, *et al.* Very Large Spontaneous Electric Polarization in BiFeO<sub>3</sub> Single Crystals at Room Temperature and Its Evolution under Cycling Fields[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 022 907.
- [69] Cazayous M, Gallais Y, Sacuto A. Possible Observation of Cycloidal Electromagnons in BiFeO<sub>3</sub> [J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 037 601 – 037 604.
- [70] Contreras J R. Resistive Switching in Metal-Ferroelectric-Metal Junctions[J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 4 595 – 4 597.
- [71] Choi T. Switchable Ferroelectric Diode and Photovoltaic Effect in BiFeO<sub>3</sub> [J]. *Science*, 2009, 324(5923): 63 – 66.
- [72] Garcia V. Giant Tunnel Electroresistance for Non-Destructive Readout of Ferroelectric States [J]. *Nature*, 2009, 460: 81 – 84.
- [73] Garcia V. Ferroelectric Control of Spin Polarization [J]. *Science*, 2010, 327(5969): 1 106 – 1 110.
- [74] Velev J P. Magnetic Tunnel Junctions with Ferroelectric Barriers: Prediction of Four Resistance States from First Principles [J]. *Nano Lett*, 2009, 9(1): 427 – 432.
- [75] Maksymovych P. Polarization Control of Electron Tunneling into Ferroelectric Surfaces [J]. *Science*, 2009, 324: 1 421 – 1 425.
- [76] Yang C H. Electric Modulation of Conduction in Multiferroic Ca-Doped BiFeO<sub>3</sub> Films [J]. *Nature Mater*, 2009, 8: 485 – 493.

## 强韧高温超导纳米线——铁基超导晶须研制成功



高温超导纳米线承受应力的样子

日本材料科学研究所(NIMS)和东京工业大学以山浦一成博士等为首的研究小组,成功研制出强韧高温超导纳米线——铁基超导晶须。

日本开发的铁基超导体,基本元素是铁和砷,在添加 2 种或 2 种以上其它附加元素之后,其超导转变温度已知达到最高。在晶须制造方法中,一般采用气相反应沉积法,即原料元素的蒸发、反应气体的输送和基体上的沉积。然而,用这种方法制备具有大的长度/直径比的铁基超导晶须时,由于砷元素在晶体生长装置里的广泛扩散,毒性问题很难解决。此外,铁基超导体的超导性能对晶体组成很敏感,例如,超导转变温度为 30 K(–243 ℃)以上的铁基超导体,通常由 4 种以上元素组成(包括铁和砷),用气相沉积法合成由 4 种以上元素组成(包括铁和砷)的须状晶体时,元素成分很难控制。因此,气相沉积法的铁基超导晶须到目前还没有制造出来。

在本研究中,毒性问题容易解决,超导转变温度达到 30 K 以上,提供有助于工业生产的制造方法。采用金属砷化合物和金属粉末作为原料,与能促进晶体生成的添加剂混合。混合粉末充填在胶囊状金属反应容器里,经适当机械压制后粉坯有最合适的密度,再经合适的热处理得到所希望的铁基超导晶须。现已确认,这种晶须的超导转变温度为 33 K(–240 ℃),其形状为细长棒针状,长度/直径比在 200 以上,直径在 1 μm 以下(纳米线),具有 SrZnSb<sub>2</sub> 型晶体结构。

对于铜氧化物超导体,虽能制造出具有相同超导转变温度的晶须,但由于陶瓷的固有脆性,其应用受到限制。富勒烯超导晶须也能制造出来,但长度/直径比在 10 以下。铁基超导晶须与此形成对照,其性质更接近于合金,强而韧,不像铜氧化物超导体那样脆,长度/直径比更大,可扩大应用范围。

本课题为日本科技总局“新超导材料及其性能探索和超导线材工业应用”计划的一部分。

(来源: NIMS News)