

2023 年
第 08 期

先进制造 与新材料

ADVANCED MANUFACTURING
& NEW MATERIALS BRIEFING



上海科学技术情报研究所
上海市前沿技术发展研究中心
技术与创新支持中心(TISC)



铁电材料应用前景广泛、研究活跃

编者按

晶体的铁电性发现距今正好一个世纪，对全世界都产生了巨大影响，以钛酸钡（BT）、钛酸铅（PT）、锆钛酸铅（PZT）、钛酸锶钡（BST）、铌镁酸铅-钛酸铅（PMN-PT）等为代表的铁电材料由于其独特的力、电、热、光、声和化学等性能以及它们之间相互耦合或转换的功能（介电/压电/热释电/扰曲电效应、线性/非线性/光伏/光催化/光激发效应、声子重整化效应等），广泛应用于从日常生活到尖端科技的多个领域。目前，在各个应用领域已经发挥着不可替代作用的铁电材料在研究上依然活跃，特别是在航空航天、核能发电等重大装备技术领域，其作为高温传感/驱动/能量收集器件的敏感材料引发广泛关注。

本期《先进制造与新材料》简报对铁电材料的发展史、政策、技术、应用和产业动态进行介绍。



目 录

发展史.....1

 铁电材料一百年简史：里程碑事件回顾1

政策.....3

 国家重点研发计划支持“新型钪基氮化物铁电半导体材料研究” ...3

技术.....4

 高熵铁电体——新兴研究方向4

 中科院物理所等研究人员在二维铋中发现单质铁电态5

 上海硅酸盐所等发现铁电材料电致应变新模式6

产业.....8

 2021-2025 年铁电材料市场前景预测8

发展史

铁电材料一百年简史：里程碑事件回顾

1920 年，法国科学家 Joseph Valasek 在实验中发现了铁电现象。100 年来，相关基础研究和应用探究层出不穷。在 Nature Materials 上所发表的一篇文章对铁电材料百年发展史上的重要里程碑进行了回顾。

一、起源：铁电现象的发现

铁电材料（ferroelectrics）与铁磁材料（ferromagnets）的英文单词前缀都是“ferro”，这种命名源于二者之间性质的相似性：永久电极化 vs 永久磁（极）化；电极化滞后于电场 vs 磁化滞后于磁场。

1920 年，正在美国明尼苏达大学读研究生的 Joseph Valasek 观察到永久电极化和滞后效应，这一成果标志着铁电现象的正式发现。在这之前，已有实验表明酒石酸钾钠在外力/电场作用下呈现出“异常”响应——压电电荷产量与外力不成线性关系，或介电性质随施加的电压而变化。在此基础上，Joseph Valasek 证实了酒石酸钾钠晶体中永久电极化和滞后效应的存在，并于 1920 年 4 月在美国物理学会的会议上展出研究成果。同年 12 月，Joseph Valasek 向《Physical Review》递交了论文稿件，在文中列出铁电材料与铁磁材料的相似性，并强调酒石酸钾钠区别于其他材料的特点。

二、发展：寻找铁电材料&理解铁电现象

随着酒石酸钾钠中铁电现象的发现，研究人员开始寻找其他铁电材料。在铁电现象被发现 13 年后，Paul Scherrer 和 Georg Busch 发现磷酸二氢钾（KDP）在~122 K 以下为铁电相。然而，酒石酸钾钠和磷酸二氢钾这两种铁电材料具有水溶性和脆性，因此其应用受到限制。

直到 BaTiO₃ 中强稳铁电性的发现，铁电材料的军事和商业用途（例如超声波装置和铁电存储器）才走向可能。随后，其他钙钛矿型氧化物也相继被研究，导致 PbZrO₃-PbTiO₃ 体系和 BaTiO₃ 衍生体系的发现，这两者目前已分别被用作压电材料和电容器。

值得指出的是，对于 BaTiO₃ 而言，其简单的结构为研究铁电相变中的晶体结构变化提供了方便，也使得 A. F. Devonshire 在 20 世纪五十年代建立了铁电现



象的唯象模型——将铁电材料的自由能描述为两极化态之间存在一能垒的双阱势。该模型对于理解铁电体的性质十分重要。

20 世纪下半叶，铁电材料领域依旧存在大量研究。例如，Rolf Landauer 于 1976 年指出，由于铁电切换需要克服自由能能垒，自由能曲线图中必定存在局部曲率为负的地方，相应的电容也应为负值。直到前不久，研究人员才发现负电容具有电压放大的功能，并在铁电薄膜中观测到了负电容。此外，双阱势模型也在 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 中被证实。块体 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 不具有铁电性，而薄膜形式则具有，说明生长方法也起着重要作用。

最近，Darrell Schlom 等人提出一种原子尺度的“靶向化学压力”策略，基于此制备了具有亚稳铁电性的 $(\text{SrTiO}_3)_n\text{--}m(\text{BaTiO}_3)_m\text{SrO}$ 超晶格。该材料表现出非常低的介电损耗以及较好的介电调谐率，在微波器件和无线 5G 应用方面具有重要前景。

资料来源：A century of ferroelectricity. Nat. Mater. 19, 129 (2020).

<https://doi.org/10.1038/s41563-020-0611-1>

政策

国家重点研发计划支持“新型钪基氮化物铁电半导体材料研究”

2023 年 3 月，国家科技部发布“新型显示与战略性电子材料”重点专项 2023 年度项目申报指南方向，其中提出要支持“新型钪基氮化物铁电半导体材料研究”。

“新型显示与战略性电子材料”重点专项总体目标是：以国家产业安全和重大工程建设需求为导向，突破新型显示产业应用关键核心技术，打通创新链，突破战略性电子材料制备与应用各环节的共性关键技术，提高我国信息、能源、交通、高端装备等领域核心电子材料和器件的自主可控能力。

“新型钪基氮化物铁电半导体材料研究”属于青年科学家项目。青年科学家项目的目的是给青年科研人员创造更多机会组织实施国家目标导向的重大研发任务。根据领域和专项特点，采取专设青年科学家项目或项目下专设青年科学家课题等多种方式。青年科学家项目不要求对指南内容全覆盖，不下设课题，原则上不再组织预算评估，鼓励青年科学家大胆探索更具创新性和颠覆性的新方法、新路径，更好服务于专项总体目标的实现。

资料来源 科技部关于发布国家重点研发计划“先进结构与复合材料”等 4 个重点专项 2023 年度项目申报指南的通知. (2023-4-11) [2023-6-20]

https://www.samr.gov.cn/kjews/kygl/art/2023/art_875313cae0cd402a9484e19e2a162fa0.html

技术

高熵铁电体——新兴研究方向

铁电材料因其换能、储能等功能性而被广泛应用于各类电子功能材料和器件，这主要取决于铁电材料晶体结构基因——极化构型。传统构建相界策略对极化构型调控不够灵活，性能增幅有限，已越来越无法满足器件微型化和集成化的需求。近期，北京科技大学和海南大学的研究团队提出，高熵策略可充分发挥原子铁电活性、半径等综合因素用于局域极化构型的定向设计，有效提升外场响应的灵活度，进而大幅度提升铁电材料的相关电学性能，该类材料称之为“高熵铁电体”。研究团队采用高熵策略在铁电体中开展了一系列研究工作，分别设计出高熵压电、高熵电致伸缩、高熵储能等材料，并以“High-entropy ferroelectric materials”为题在《Nature Reviews Materials》上发表该系列成果的评述。

研究团队首先采用高熵策略设计并制备 PNN-PIN-PT-PZ 五元复杂铅基压电陶瓷，其压电性能 d_{33} 高达 1200 pC/N 以上，该性能是常规压电陶瓷的两倍。借助球差矫正透射电子显微镜对每个钙钛矿单胞中极化信息的定量分析，观察到一种新颖的准各向同性极化构型（Acta Materialia, 2022）。

为消除应变滞后并尽可能少牺牲应变量，从而使得铁电材料能用于光刻机等高精度微位移驱动等领域，团队利用 Sm 掺杂 PNN-PIN-PZ-PT 高熵压电材料，在低的激发电场下获得了无滞后的大应变。多相纳米团簇共存的基体使得极化在小电场的作用下发生旋转，促进晶格应变，进而产生大的宏观应变性能。与此同时，Sm 离子自发偏析产生非极性内延纳米颗粒，其在退电场的过程中为基体提供回复应力，消除应变的滞后（Advanced Materials, 2022）。

在电介质储能领域，采用高熵策略设计出局域多样性极化构型，获得优异的储能性能，揭示了熵增增强储能性能的机制（Advanced Materials, 2022）。在极化构型设计的基础上，研究团队开创性的利用高熵策略设计氧八面体倾斜畸变，成功设计出具有综合性能优异的局域多态畸变弛豫铁电体，其内部同时包含局域极化无序和氧八面体倾斜无序，在无铅储能陶瓷中同时获得了高能量存储密度和高储能效率（Nature Communications, 2022）。



上述研究结果表明，高熵策略在铁电体极化构型设计上具有很强的操作性和普适性，并且针对高压电性、低滞后大应变和高效储能等电学性能所需的极化基因特点，可以有效设计出与之相匹配的局域结构。该方法可用于设计下一代高性能铁电性能相关的材料。

资料来源: Qi, H., Chen, L., Deng, S. et al. High-entropy ferroelectric materials. Nat Rev Mater 8, 355–356 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41578-023-00544-2>

中科院物理所等研究人员在二维铋中发现单质铁电态

近年来，二维铁电材料作为神经形态突触器件领域的新型竞争者崭露头角，展示了二维材料低维度的优势。铁电材料通常由两种或多种不同元素的原子构成，元素之间的电子得失促成晶体中正离子和负离子的形成，而晶格的畸变或电荷有序化导致中心对称性破缺，从而使电子重新分布产生正负电荷中心分离，导致电偶极子的出现，促进了铁电极化的形成。在传统认知中，单质由于原子的同质性似乎难以产生铁电极化。

中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心表面物理国家重点实验室研究员陈岚和吴克辉课题组（SF09 组）长期聚焦单质二维材料的生长和物性调控，特别在硅烯和硼烯方面获得一系列国际领先的研究成果。近日，课题组与新加坡国立大学物理系教授 Andrew Wee 和博士苟健（原 SF09 组博士研究生）以及浙江大学物理学院教授陆贇豪理论课题组合作，在类黑磷结构的二维铋（BP-Bi）中发现了全新的单质铁电态，打破了关于铁电性的传统认知。

科研人员在具有石墨表面上生长制备了高质量的单层 BP-Bi 样品，由于石墨表面与 BP-Bi 之间为较弱的范德华相互作用，使得 BP-Bi 能保持本征特性，便于后续原子级物性表征和调控。研究利用 qPlus 原子力显微镜对 BP-Bi 进行实空间成像，并结合开尔文探针显微镜（KPFM）测量，分别确定 BP-Bi 的翘曲原子构型以及子晶格之间的电荷重整化，因而证实单层 BP-Bi 存在面内有序电偶极矩排列。结合理论计算，研究发现，BP-Bi 的原子结构翘曲程度决定铁电极化，并影响材料的基本能带结构，从而在 BP-Bi 中造就了电子结构和铁电极化之间相互锁定的奇异现象。这种新型铁电性的发现为利用外电场调控铁电畸变对材料的其他新奇性质进行调控提供了可能。进一步，研究利用扫描探针产生的面内电场对



BP-Bi 的电极化进行了翻转操作，这正是非易失性存储器件实现数据写入的功能基础。

该工作首次在实验中展示了二维铋结构中的单质离子性、单质面内极化和单质铁电性，改变了离子极化仅存在于带有阳离子和阴离子化合物中的传统观念，并拓展了未来铁电材料的研究范围。单质铁电极化的发现为单质材料的基本物性研究添加了新的切入角度，为新型铁电材料的研究和设计提供了新视角，并启发未来单质材料中新物理的发现和研究。

资料来源：Gou, J., Bai, H., Zhang, X. et al. Two-dimensional ferroelectricity in a single-element bismuth monolayer. Nature 617, 67–72 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41586-023-05848-5>.

上海硅酸盐所等发现铁电材料电致应变新模式

中国科学院上海硅酸盐研究所、福建物质结构研究所和澳大利亚皇家墨尔本理工大学的联合研究团队在铁电陶瓷的电致应变研究方面取得重要进展。研究人员通过放电等离子体烧结和传统固相烧结相结合的方式制备了显微结构各异的钨酸铋铁电陶瓷，并在织构化钨酸铋陶瓷中首次观察到奇异的回线形应变曲线，最大表观应变高达 0.75%，同时具有良好的循环稳定性，优于绝大多数无铅铁电体。值得注意的是，该回线形应变曲线不同于传统硬性掺杂陶瓷材料中观察到的不对称应变-电场曲线，其不对称方向并不会随着样品的翻转而反转。通过对测试系统和测试条件的反复验证，结合压电响应力显微镜观察和 X 射线光电子能谱分析，研究人员揭示出该奇异的应变曲线源于陶瓷材料上下表面 90°铁畴的不对称翻转引起的可逆弯曲变形。该发现不仅为阐明不对称应变曲线的物理起源提供了新见解，而且为压电驱动器件的设计提供了新思路。

电致应变是指电介质在电场作用下发生弹性形变的现象，这种效应一般比较微弱，但对于铁电材料而言，其电致应变常可达到较高数值（ 10^{-3} 数量级），在高技术领域具有广泛应用。铁电材料的电致应变主要来源于本征应变（电致伸缩与压电响应）和非本征应变（畴反转与相转变）的叠加。为提升铁电材料的电致应变，研究者普遍采用晶体结构调控以及准同型相界设计等策略提升样品的机电响应特性，实验测量中常观察到典型的蝴蝶形应变-电场曲线，对应于材料沿



厚度方向的伸缩形变，偶有不对称应变-电场曲线则多归因于缺陷或内偏场的影响。

资料来源：Xiang He, Chen Chen, Lu Wang, et. al. Giant electromechanical response in layered ferroelectrics enabled by asymmetric ferroelastic switching, Materials Today, 2022, 58: 48-56.

doi: 10.1016/j.mattod.2022.07.010

产业

2021-2025 年铁电材料市场前景预测

新思界产业研究中心发布的《2021-2025 年铁电材料行业深度市场调研及投资策略建议报告》显示，铁电材料可以广泛应用在电子信息产业中。2020 年，全球铁电材料市场规模约为 5.4 亿美元，预计未来 5 年将以 6.2%左右的增速快速增长，到 2025 年市场规模将达到 7.3 亿美元。从需求区域来看，由于亚太地区电子信息产业链完善，且产业规模庞大，因此亚太地区是铁电材料的最大消费市场，中国和日本两国需求量最大，且需求增速高于全球平均水平。

从细分市场来看，铁电材料细分产品中，钛酸钡（BaTiO₃）需求占比最大，达到 9 成左右。钛酸钡具有介电常数高、介电损耗低、性质稳定等优点，是一种重要的具有铁电性的电子陶瓷。陶瓷电容器是电容器市场中的主流产品，而片式多层陶瓷电容器（MLCC）是陶瓷电容器的主要产品类型，受益于 MLCC 市场规模持续扩大，钛酸钡铁电材料市场前景广阔。

在全球范围内，铁电材料生产商主要有日本的 Sakai Chemical、Nippon Chemical、Fuji Titanium，美国的 Ferro 公司，中国的山东国瓷等。铁电材料技术壁垒较高，早期，全球生产商主要是美国与日本企业，随着我国电子信息产业快速发展，我国市场对铁电材料的需求不断上升，铁电材料依靠进口不利于我国电子信息产业发展，因此我国在铁电材料领域的研究不断深入，山东国瓷最先实现量产，打破了国内市场被国外企业垄断的格局。

铁电材料性能还有较大的提升空间，在全球范围内，高性能铁电材料的研究还在持续深入，其应用领域将持续拓宽，行业发展前景良好。3D 打印技术的问世，使得零部件制造时间大幅缩短，并可制造形状复杂零部件，已有研究人员利用 3D 打印技术制造铁电材料零部件，将进一步推动铁电材料行业发展。

资料来源：新思界网. 2021-2025 年铁电材料市场调研及投资策略分析 技术研究仍在持续深入. (2021-4-20) [2023-6-20] <https://www.163.com/dy/article/G7UFVD8S0514E30D.html>

