

实验物理学丛书

压电与铁电材料的测量

李 远 秦自楷 周志刚 编著

科 学 出 版 社

1 9 8 4

内 容 简 介

压电与铁电材料是一种正在迅速发展的新型功能材料,在各方面得到了日益广泛的应用。本书比较系统地论述压电与铁电材料主要参数的测量技术、测量误差的影响因素和提高测量精度的主要途径。全书共分五章:第一章论述压电物理基础;第二章介绍介电与铁电参数的测量;第三章介绍压电振子参数的测量;第四章介绍压电材料常数的测量;第五章介绍压电与铁电晶体特殊性能参数的测定。书末还附有参考文献、附录和索引等。

本书可供从事铁电、压电材料与器件、电子元件、无线电陶瓷材料、无机非金属材料 and 电介质物理等工作的科技人员及大专院校有关专业师生参考。

实验物理学丛书

压电与铁电材料的测量

李 远 秦自楷 周志刚 编著

责任编辑 李义发

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

1984年9月第一版 开本:850×1168 1/32

1984年9月第一次印刷 印张:11 3/8

印数:精1—2,800 插页:2
平1—2,300 字数:296,000

统一书号:13031·2633

本社书号:3627·13—3

定价:布脊精装 2.80 元
平 装 2.10 元

目 录

第一章 压电物理基础	1
§1.1 概述	1
§1.2 电极化和介电常数	8
1.2.1 电极化	8
1.2.2 介电常数	10
§1.3 弹性和弹性常数	11
1.3.1 弹性	11
1.3.2 弹性常数	13
1.3.3 弹性波	14
§1.4 压电性与压电常数	15
1.4.1 压电效应	15
1.4.2 压电常数	16
§1.5 压电振子与压电振子参数	18
1.5.1 压电振子	18
1.5.2 压电振子的特征频率	19
1.5.3 介质损耗和电学品质因素	23
1.5.4 机械品质因素	24
1.5.5 机电耦合系数	24
1.5.6 频率常数	25
§1.6 压电振子的振动模式	28
1.6.1 振动模式	28
1.6.2 横向伸缩振动模式	29
1.6.3 其他振动模式	36
§1.7 压电方程	36
1.7.1 第一类压电方程组	36
1.7.2 其他各类压电方程组	38

1.7.3 压电方程组的相互关系	39
§1.8 晶体的对称性和压电效应	41
1.8.1 晶体的对称性和 32 点群	41
1.8.2 压电参数矩阵	44
1.8.3 坐标变换	47
§1.9 压电体的热力学	48
1.9.1 压电体热力学方程	48
1.9.2 铁电体	51
1.9.3 压电性铁电体	53
§1.10 压电材料及其应用	57
第二章 介电与铁电参数的测量	60
§2.1 介电常数的测量	60
2.1.1 谐振法	61
2.1.2 谐振差拍法	64
2.1.3 比较替代法	67
2.1.4 标准电容分压法	69
§2.2 介质损耗 ($\tan \delta$) 的测量	71
2.2.1 Q 表法	72
2.2.2 $\tan \delta$ 测量仪直读法	80
2.2.3 电桥法	82
§2.3 绝缘电阻、比表面电阻、比体积电阻的测定	95
2.3.1 直接偏转法	97
2.3.2 电容器放电法	99
2.3.3 电子管静电表法	101
2.3.4 高阻表法	102
§2.4 抗电强度的测定	105
2.4.1 交流抗电强度(E_{bac})的测定	106
2.4.2 直流抗电强度(U_{bdc})的测定	109
2.4.3 冲击电压抗电强度(E_{bim})的测定	109
§2.5 电滞回线的测量	122
2.5.1 冲击检流计描点法	122
2.5.2 示波器图示法(Sawyer-Tower 电路法)	125

2.5.3 剩余极化强度(P_r)和矫顽场强(E_C)的测定	129
§2.6 自发极化强度(P_s)的测量	131
2.6.1 Sawyer-Tower 回路法(示波图电滞回线外推法)	131
2.6.2 冲击检流计法	132
2.6.3 热(释)电电流积分法	132
§2.7 铁电材料非线性系数的测定	134
2.7.1 有效非线性系数的测定	135
2.7.2 动态非线性系数的测定	135
2.7.3 饱和非线性系数(N_{sat})的测定	136
2.7.4 可逆非线性系数(N_{re})的测定	137
第三章 压电振子参数的测量	139
§3.1 传输线路法	139
3.1.1 恒电流法测量电路	140
3.1.2 恒电压法测量电路	143
3.1.3 改进的恒电压测量电路	144
3.1.4 类恒电流-恒电压法测量电路	145
3.1.5 动态谐振频率 f_s 和并联谐振频率 f_p 的测量	147
3.1.6 动态电阻(R_1)的测量	148
3.1.7 机械品质因数(Q_m)的测定	148
3.1.8 动态电感(L_1)和动态电容(C_1)的测定	148
3.1.9 并联静电容(C_0)的测定	149
3.1.10 压电振子电容比(r)的确定	151
3.1.11 压电振子优值(M)的测定	151
§3.2 测试网络加电抗的传输线路法	152
3.2.1 动态谐振频率 f_s 和并联谐振频率 f_p 的测量	154
3.2.2 动态电阻(R_1)的测量	157
3.2.3 动态电容(C_1)的测量	157
3.2.4 动态电感(L_1)的测定	158
3.2.5 半功率点带宽法测量机械品质因数(Q_m)	158
§3.3 π 型电阻网络零相位法	159
3.3.1 矢量电压表法	160
3.3.2 示波器零相位法	166

• v •

§3.4 导纳电桥法	169
3.4.1 双T电桥	169
3.4.2 国产 CD-4 导纳电桥	176
3.4.3 导纳电桥法压电振子参数的测定	186
第四章 压电材料常数的测量	188
§4.1 自由介电常数 ϵ_{ij}^T 与自由介质隔离率 β_{ij}^T 的测定	188
4.1.1 自由介电常数 ϵ_{33}^T 与自由介质隔离率 β_{33}^T 的测定	188
4.1.2 自由介电常数 ϵ_{11}^T 与自由介质隔离率 β_{11}^T 的测定	189
§4.2 受夹介电常数 ϵ_{ij}^S 与受夹介质隔离率 β_{ij}^S 的测定	190
4.2.1 受夹介电常数 ϵ_{33}^S 与受夹介质隔离率 β_{33}^S 的测定	191
4.2.2 受夹介电常数 ϵ_{11}^S 与受夹介质隔离率 β_{11}^S 的测定	194
§4.3 机电耦合系数 (K) 的测定	194
4.3.1 横向长度伸缩振动机电耦合系数 K_{31} 的测定	200
4.3.2 平面机电耦合系数 K_p 的测定	205
4.3.3 与电场平行的纵向振动机电耦合系数 K_{33} 的测定	207
4.3.4 厚度振动机电耦合系数 K_t 的测定	210
4.3.5 厚度切变振动机电耦合系数 K_{15} 的测定	212
§4.4 体积密度 ρ 的测定	215
§4.5 泊松比 σ^E 的测定	216
§4.6 弹性常数的测定	219
4.6.1 弹性模量 Y^E 的测定	219
4.6.2 恒电场下弹性柔顺系数 S_{11}^E 和恒电位移下弹性柔顺系数 S_{11}^D 的测定	220
4.6.3 恒电场下弹性柔顺系数 S_{33}^E 和恒电位移下弹性柔顺系数 S_{33}^D 的测定	221
4.6.4 恒电场下弹性柔顺系数 S_{33}^E 和恒电位移下弹性柔顺系数 S_{33}^D 的测定	221
4.6.5 恒电场下弹性柔顺系数 S_{15}^E 和恒电位移下弹性柔顺系数 S_{15}^D 的测定	222
4.6.6 恒电场下弹性柔顺系数 S_{15}^E 和恒电位移下弹性柔顺系数 S_{15}^D 的测定	223
4.6.7 恒电场下弹性柔顺系数 S_{15}^E 和恒电位移下弹性柔顺	

系数 $S_{\%}^D$ 的测定	223
4.6.8 恒电位移下弹性刚度常数 C_{33}^D 和恒电场下弹性刚度 常数 C_{33}^E 的测定	224
4.6.9 弹性刚度系数 $C_{11}^D, C_{11}^E; C_{11}^D, C_{12}^E; C_{13}^D, C_{13}^E; C_{33}^D, C_{33}^E;$ C_{66}^D, C_{66}^E 的确定	224
§4.7 压电常数的测定	226
4.7.1 静态法测定压电应变常数 d_{33}	226
4.7.2 静态法测定压电应变常数 d_{31}	228
4.7.3 动态法测定压电应变常数 d_{31}	229
4.7.4 动态法测定压电应变常数 d_{33}	230
4.7.5 压电应变常数 d_{11} 的测定	231
4.7.6 静水压压电应变常数 d_h 的测定	231
4.7.7 压电电压常数 $g_{31}, g_{33}, g_{15}, g_h$ 的测定	231
4.7.8 压电应力常数 e 的测定	232
4.7.9 压电劲度常数 h 的测定	233
§4.8 频率常数 N 的测定	234
§4.9 声速的测定	237
§4.10 电致伸缩系数的测定	239
§4.11 居里点温度 T_c 的测定	239
4.11.1 Sawyer-Tower 电路示波器观察电滞回线突变法	240
4.11.2 传输线路法	241
4.11.3 扫频仪法	242
4.11.4 电容电桥法	243
4.11.5 直读式线性电容仪(自动记录)法	244
4.11.6 电畴观察法	244
4.11.7 热膨胀系数突变测量法	246
§4.12 频率温度稳定性的测量	247
4.12.1 频率温度系数 TK_f 的测量	247
4.12.2 最大相对频率漂移的测量	248
§4.13 经时稳定性的测定	249
§4.14 迭代法	249
4.14.1 横向长度伸缩振动模	251
4.14.2 厚度伸缩振动模	258

4.14.3	厚度切变振动模	259
4.14.4	与电场平行的纵向长度伸缩振动模	260
4.14.5	压电陶瓷材料常数间的关系	261
第五章	压电与铁电晶体特殊性能参数的测定	266
§5.1	压电与铁电晶体折射率的测定	266
5.1.1	自然光与偏振光	266
5.1.2	折射率椭球和折射率曲面	267
5.1.3	折射率的测定	271
§5.2	电光系数和半波电压的测定 ^[2,3]	275
5.2.1	折射率椭球与电光系数	276
5.2.2	KDP 类型晶体的电光系数和半波电压	277
5.2.3	半波电压和电光系数的测定	283
§5.3	非线性光学系数的测定 ^[5,6]	290
5.3.1	位相匹配	291
5.3.2	位相匹配二次谐波产生 (SHG) 法	296
5.3.3	Maker 条纹法	301
§5.4	热(释)电系数和探测度的测定 ^[17]	307
5.4.1	静态法	308
5.4.2	动态法	308
5.4.3	电荷积分法 ^[18]	309
5.4.4	热(释)电器件探测度的测定	311
§5.5	声表面波参数的测定	313
5.5.1	表面波器件的工作原理	314
5.5.2	表面波波速的测定	315
5.5.3	表面波机电耦合系数的测定	319
5.5.4	表面波参数的光学测定法 ^[21]	319
参考文献		324
附录 I	一些重要压电与铁电晶体和陶瓷的主要性能	329
附录 II	国外压电陶瓷型号和性能	334
附录 III	主要物理量的单位换算	342
附录 IV	晶体的 32 种点群	347
索引		348

第一章 压电物理基础

§ 1.1 概 述

压电效应是由 Jacques Curie 和 Pierre Curie 在 1880 年发现的。他们在研究热电现象和晶体对称性的同时，发现了正压电效应，即在一些无对称中心晶体的电轴方向施加机械应力时，就会在正交于电轴方向的电极面上出现大小相等、符号相反的电荷(如图 1.1.1 所示)。1881 年，G.Lippman 根据热力学原理，借助能量守恒和电量守恒定律，预见到逆压电效应的存在。当年，居里兄弟就用实验予以证实。

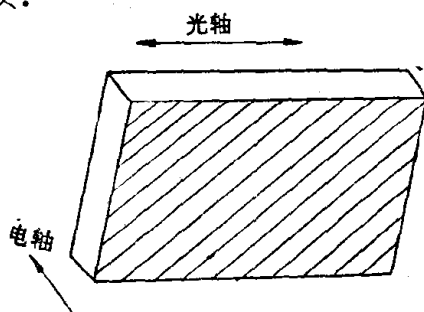


图 1.1.1 压电水晶。

压电学是晶体物理学的一个分支。它是研究压电材料在机械应力或电场作用下所发生的弹性效应和电极化效应相互耦合原理及其应用的一门科学。压电效应的发现虽然已有百年，但在早期主要着重研究晶体的物理现象，由于应用上没有受到重视，因而发展缓慢。如酒石酸钾钠(即罗息盐 $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 简称 RS)早在 1655 年即由法国罗息的药剂师息格涅特 (Pierre de La Seignette) 制备出来。1894 年，F. Pöckels 已对它的压电效应进行定量测量，但直至 1917 年才由贝尔实验室的 A. M. Nicolson 做成拾音

器、微音器和扬声器，并在1918年取得晶体振荡器的专利。1920年后，J. Valasek 又进一步发现罗息盐具有铁电性，它在外电场作用下能够使极化反转，具有电滞回线，在居里点附近出现介电异常。与此同时，鉴于军用通讯的需要，W. G. Cady 用水晶制成了谐振器，引起人们很大注意，此后便在频率控制、滤波和换能等方面逐渐得到应用，开始进行了广泛研究。

三十年代初，水晶、罗息盐和电气石等虽已得到广泛应用，但仍不能满足水声换能器的高稳定性要求。1935—1938年，苏黎世的 G. Busch 和 P. Scherrer 研制出水溶性压电晶体磷酸二氢钾 (KH_2PO_4 ，简称 KDP) 和磷酸二氢铵 [$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ ，简称 ADP]。四十年代，RS，KDP 等晶体作为压电材料起了很大作用，主要用于声纳换能器、水听器、拾音器、微音器和晶体喇叭等电声和水声器件。罗息盐虽然具有成本低廉，工艺简便，易于培育优质大单晶等优点，但由于晶体的机械强度低，化学稳定性差，居里温度不高，所以在应用上仍然受到一定限制。

四十年代初，开展了高介电常数钛酸盐的研究。1945年前后，美国 (E. Wainer, A. N. Salomon)、苏联 (Б. М. Вул И. М. Голдман) 和日本 (小川建男) 各自独立地发现了钙钛矿型钛酸钡陶瓷的介电异常现象，其后，Von Hippel 对 BaTiO_3 陶瓷的介电性质进行了系统研究，作出了电滞回线，确认它是一种新的铁电体。1946年后，R. B. Gray 和 S. Roberts 发现：在钛酸钡陶瓷上施加较高的直流偏压，能出现很强的压电效应，撤除偏压后继续存在，这就是通常所称的极化效应。1948年，W. P. Mason 和 B. T. Matthias 等人，就钛酸钡的压电效应提出离子晶体位移极化模型，并用等效电路研究压电晶体的振动模式，计算压电参数。W. L. Cherry 和 R. Adler 又进一步发现：压电陶瓷的极化方向与电场方向垂直时，在外加交变电场作用下，具有切变效应。W. G. Cady 和 W. P. MaSon 等人对晶体的对称效应进行了系统的研究。他们认为：压电参数独立变量数随对称性提高而减少，一些高对称性的压电晶体和陶瓷的独立参量数目较少。Hans Jaffe 对

BaTiO_3 陶瓷的压电系数提出了一套完整数据,由于它具有耦合系数高,化学性能稳定,工作范围宽,易于批量生产和成本较低等特点,早在四十年代末已在拾音器、换能器和滤波器等方面开始得到应用。 BaTiO_3 陶瓷的出现不仅推翻了压电和铁电性起源于氢键的假设,开拓了压电体和铁电体相变效应的研究,而且大大促进了带氧八面体的 KNbO_3 , KTaO_3 , LiNbO_3 , LiTaO_3 和 PbTiO_3 等新型压电晶体的研制。从而为压电物理和应用的研究开辟了新的领域,也为压电材料作为一种新兴的功能材料奠定了基础。

四十年代,压电性和铁电性的宏观理论也得到很大发展。1940年, H. Mueller 首先用热力学研究罗息盐的铁电性,它认为极化能和应变能可以用自由能展开,并成功地用多项式表示出晶体的介电、压电和弹性特征。1945年, В. Л. Гинзбург 用热力学原理研究极性和非极性相。1949年, A. F. Devoushire 将热力学唯象理论用于 BaTiO_3 , 使宏观理论日趋完善。

五十年代初,为了进一步改善 BaTiO_3 陶瓷谐振频率的温度稳定性,在研究氧八面体结构特征和离子置换改性的基础上 B. Jaffe (1954年)发现锆钛酸铅 (PZT) 固溶体在类质异晶相界附近具有优异的物理性能,它的机电耦合系数、压电常数、机械品质因素、居里温度和稳定性都有不少改善。从而使压电陶瓷不仅用于一般的滤波器和换能器,而且还可以用于变压器,引燃引爆装置和超声延迟线,促进了新型压电材料和器件的研究。1955年, A. N. Holden 等人发现六水硫酸铝胍 [$\text{C}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 简称 GASH]。1956年, B. T. Matthias 发现硫酸三甘肽 [$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ 简称 TGS] 等具有铁电性。TGS 的化学结构虽然比较复杂,但居里温度较高,可用作快速宽带的红外热释电探测器,至今仍在激光红外技术中有重要的使用价值,而深受重视。

五十年代中期(1954年), M. Born 和黄昆开始用晶格动力学研究固体的物理性能,他们认为离子晶体的介电色散起因于范得瓦斯力和次近邻离子的重叠所造成的畸变,以致使离子有效场强度发生变化。后来, B. G. Dick(1958年)鉴于离子的外层电子

束缚程度较轻,容易受到外场影响,提出了短程相互作用极化和交换电荷极化的理论.他们不仅提出了简明的物理图像,而且用量子力学进行定量估算,解决了经典理论中的许多矛盾.

六十年代初,Г. А. Смоленский 和 В. А. исупов 等人对复合钙钛矿型化合物进行了系统的研究,提出可以用不同原子价的元素组合取代钙钛矿结构中的 A 位和 B 位离子,使钙钛矿型化合物的种类大大增加,对压电材料的发展起了积极作用. 1965 年, H. Ouchi 在 PZT 陶瓷中掺入铋镁酸铅($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$)制成三元系压电陶瓷(简称 PCM).此外,不少人还对铌青铜型、含铋层状化合物、焦绿石型和钛铁矿型等非钙钛矿压电材料进行了广泛的研究.这些非钙钛矿型压电材料具有很大的潜力,它们的优异性能至今尚未充分地发挥出来.六十年代后期,在光电子学和微声学的促进下,一方面要求压电器件进一步向高频和超高频方向发展,提供 300 兆赫以上的表面波换能器,采用硫化镉、氧化锌、氮化铝等压电半导体薄膜作超声放大器等新型器件,具有很大的吸引力.另一方面,要求压电材料超出单纯利用其压电性的狭隘局面,制成电光、声光、热电、非线性光学等功能器件.这样就使近二十年来压电晶体在品种、产量和应用上的进展,远远超过以往七、八十年的总和.

六十年代在铁电性微观理论上已经有了很大进展, P. W. Anderson 和 W. Cochran 提出了软模的概念,用晶格动力学阐明铁电性的起源.他们认为:铁电相变伴随着布里渊区中心横向光频晶格模的软化,可以用居里-外斯定律和 LST 关系解释铁电相变,把晶格动力学与宏观性能的研究密切地联系起来,为铁电、压电微观理论研究奠定基础.

七十年代,新效应、新材料和新器件层出不穷.为了满足光电子学的需要,在陶瓷材料学日趋完善的基础上, G. H. Haertling 和 C. E. Land 等在 1970 年研制出掺镧锆钛酸铅(简称 PLZT)透明铁电陶瓷.利用 PLZT 的电控光折射效应和电控光散射效应,可以进行光调制,光存贮和光显示,并作成各种光阀和光闸;利用掺

Fe_2O_3 的 PLZT 的光色效应可以制成各种光色器件。不久，出现了电阻率可以在很大范围调节的 PCM 压电陶瓷，用以制作超声延迟线和放大器。压电陶瓷、铁电陶瓷、半导体陶瓷、导电陶瓷、磁性陶瓷、电致伸缩陶瓷和多孔陶瓷等功能陶瓷的出现，为把陶瓷材料制成具有电、磁、光、声、热和力等交互效应的多功能器件提供了可能。早在四十年代虽然已对高分子聚合物的压电性进行了研究，然而在七十年代初才将高分子聚合物制成压电薄膜，将压电陶

表 1.1.1 压电与铁电学重要进展年表

时间(年)	重 要 进 展
1856	电气石热电效应 (J. M. Gaugain)
1880	水晶压电效应 (J. Curie 及 P. Curie)
1881	水晶逆压电效应 (G. Lippmann)
1890	用热力学唯象理论推导出压电方程 (W. Voigt)
1917	热电和压电性与晶体对称性关系 (W. Voigt)
1920	用晶格动力学研究立方晶系介电、热电和压电效应 (M. Born)
1921	罗息盐铁电性 (J. Valasek)
1925	X 射线定性分析水晶压电极化 (W. Bragg 及 R. E. Gibbs)
1932	光衍射研究固体的弹性 (P. Debye)
1940	热力学唯象理论表征罗息盐的铁电性 (H. Mueller)
1941	氢键型铁电体 KDP 的微观模型 (J. C. Slater)
	晶格振动与介电色散的 LST 关系 (Lyddane-Sachs-Teller)
1945	钛酸钡 (BaTiO_3) 陶瓷的压电效应 (E. Wainer, B. M. Byn 和小川建男)
1948	等效电路研究振动模式, 计算压电参数 (W. P. Masson)
	离子位移极化理论 (W. P. Masson 和 B. T. Matthias)
	钛酸钡陶瓷的压电切变效应 (W. L. Cherry 和 R. Adler)
1949	钛酸钡晶体铁电性的唯象理论 (A. F. Devonshire)
1954	晶格动力学研究离子晶体的介电色散 (M. Born-黄昆)
1960	晶格动力学研究铁电性起源, 用软模解释结构相变 (P. W. Anderson 和 W. Cochran)
1969	钼酸钆 (GMO) 晶体铁弹效应 (相津敬一郎)
1971	BaTiO_3 晶体非弹性中子散射 (Y. Yamada 和 G. Shirane)
	SrTiO_3 晶体临界中子散射谱中发现中心峰 (T. Riste)
1973	晶体的动电效应 (E. Ascher)
1977	LiNbO_3 非晶态在室温呈现异常介电峰值 (A. M. Glass 和 M. E. lines)

表 1.1.2 压电与铁电材料重要进展年表

时间(年)	重 要 进 展
1655	合成罗息盐 (P. Seignette)
1917~1918	罗息盐扬声器、微声器、拾音器和晶体振荡器 (A. M. Nicolson)
1921	石英晶体振荡器 (W. G. Cady)
1935~1938	磷酸二氢钾 (KDP) 压电性和铁电性 (G. Busch 和 P. Scherrer)
1945	钛酸钡 (BaTiO_3) 陶瓷压电效应 (E. Wainer, Б. М. Вул 和小川建男)
1947	钛酸钡陶瓷电极化效应 (R. B. Gray 和 S. Roberts) 钛酸钡单晶 (H. Blattner)
1949	铌酸钾 (KNbO_3)、钽酸钾 (KTaO_3)、晶体铁电性 (B. T. Matthias) 铌酸锂 (LiNbO_3)、钽酸锂 (LiTaO_3) 晶体铁电性 (B. T. Matthias 和 J. P. Remeika)
1950	钛酸铅 (PbTiO_3) 晶体铁电性 (G. Shirane, S. Hoshino 和 M. Suzuki), 锆酸铅 (PbZrO_3) 晶体的反铁电性 (S. Roberts)
1953	偏铌酸铅 (PbNb_2O_6) 陶瓷压电效应 (G. Goodman)
1954—1955	锆钛酸铅 (PZT) 陶瓷压电效应 (B. Jaffe)
1956	硫酸三甘肽 (TGS) 晶体铁电性 (B. T. Matthias)
1960	复合钙钛矿型化合物 (Г. А. Смоленский 和 В. А. Исупов)
1961	钛酸铋 (BIT) 晶体铁电性 (E. C. Subbarao)
1962	铌酸钠钾 (KNN) 陶瓷铁电性 (R. E. Jaeger) 碘硫化锑 (SbSI) 晶体的铁电性和半导体光电导性 (E. Fatuzzo 和 W. J. Merz 等)
1965	铌镁锆钛酸铅三元系 (PCM) 陶瓷压电效应 (大内宏) 合成铌酸钠钡 (BNN) 晶体 (J. E. Geusic) 合成铌酸锶钡 (SBN) 晶体 (P. V. Lenzo, E. G. Spercer 和 A. A. Ballman)
1966	镍-碘方硼石 ($\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_{11}\text{I}$) 晶体的铁电-铁磁性 (E. Asher, H. Chmid 等) 氧化锌 (ZnO) 薄膜 (G. A. Rozgouyi-W. J. Polito)
1969	提拉铌酸锂、钽酸锂大单晶 聚偏二氟乙烯 (PVDF) 压电效应 (H. Kawāi 河合)
1970	掺镧锆钛酸铅 (PLZT) 透明铁电陶瓷 (G. H. Haertling 和 C. E. Land)
1972	柔性复合材料 ($\text{PVDF} + \text{BaTiO}_3$) 压电效应 (北山—中村)
1980	弛豫型铁电体和高电致伸缩陶瓷 (PMN-PT 多层独石结构内电极) (内野, 野村, L. E. Cross, R. E. Newnham)

瓷粉末与高分子聚合物的复合材料制成器件，为柔性压电材料开拓了新的局面。目前柔性压电材料的一般性能虽逊于单晶和陶瓷，但由于它具有柔软、低介质常数、高压电(电压、劲度)常数等特点，可以制成一般压电材料难以胜任的新型压电器件(如大面积平板扬声器、水听器、无触点电子开关和感压换能器等)。近来，发现有些柔性压电材料还具有热电性和电光性，可用以制成热电探测器和光开关，而深受重视。

总之，从十九世纪八十年代发现压电效应到二十世纪四十年代以前，压电效应的研究和应用只局限于晶体材料。自四十年代中期，出现了 BaTiO₃ 陶瓷以后，压电陶瓷的发展较快，在不少场合已经取代了压电单晶，促使压电单晶向新的领域迈进。当前晶体和陶瓷是使压电材料和器件得到进一步发展的两类主要材料，柔性材料则是另一个重要的分支，它们之间相互促进，相互补充，都有着广阔的前景。

压电与铁电学和有关材料的重要进展列于表 1.1.1 和表 1.1.2 中，表 1.1.3 列出了压电晶体主要类型。

表 1.1.3 几种压电材料的主要类型

结 构	晶系	点群	实 例	类 型	T _c (K)
氢键型	单斜	2	TGS	热电晶体	322
铋层状化合物型	单斜	m	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	电光晶体	648
石英型	三方	32	水晶	压电晶体	850
铌酸锂型	三方	3m	LN	高温铁电晶体	1483
氢键型	四方	$\bar{4}2m$	DKDP	电光晶体	213
钙钛矿型	四方	4mm	BT	铁电晶体	393
钨青铜型	斜方	mm2	BNN	非线性光学晶体	833
对位黄碲矿型	斜方	422	α -TeO ₂	声光晶体	—
钼酸钆族	斜方	2mm	β -GMO	铁电铁弹晶体	432
烧绿石型	斜方	mm2	Sr ₂ Nb ₂ O ₇	高温电光晶体	1615
纤锌矿型	六方	6mm	CdS	压电半导体	—
—	—	∞m	极化后铁电陶瓷	压电铁电陶瓷	393—1483

注：一种晶体可能有几种功能效应和多种用途。

§ 1.2 电极化和介电常数

电极化和介电常数是表征压电体的电行为的两个主要参量。电极化是记录 and 传递电介质的电性能，介电常数则是综合反映介质极化行为的一个主要的宏观物理量。

1.2.1 电极化

介质在电场 E 作用下，感生的电极化可用极化强度 P 来表示，亦即介质表面的电荷面密度或单位体积内的电矩和（图 1.2.1）。

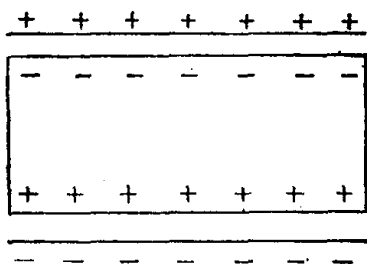


图 1.2.1 电介质的电极化。

在低频时，各向同性电介质内 P 与 E 呈线性关系为

$$\begin{cases} P = \alpha E & (\text{CGSS 制}), \\ P = \epsilon_0 \alpha E & (\text{MKSQ 制}), \end{cases} \quad (1.2.1)$$

式中 ϵ_0 为真空介电常数， α 为电极化率。在各向异性电介质内 P_i 可表示为

$$\begin{cases} P_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j & (i, j = 1, 2, 3) \text{ (CGSS 制)}, \\ P_i = \epsilon_0 \sum_j \alpha_{ij} E_j & (i, j = 1, 2, 3) \text{ (MKSQ 制)}, \end{cases} \quad (1.2.2)$$

式中 (α_{ij}) 为电极化率，它是二阶张量。若 (X, Y, Z) 方向用 $(1, 2, 3)$ 表示，则在各向异性电介质中，当电场 E_1 作用在 (1) 方向时，在 $(1, 2, 3)$ 方向上出现的极化强度分量为

$$\begin{cases} P_{11} = \epsilon_0 \alpha_{11} E_1, \\ P_{12} = \epsilon_0 \alpha_{12} E_1, \\ P_{13} = \epsilon_0 \alpha_{13} E_1. \end{cases} \quad (1.2.3)$$

当电场作用在(1, 2, 3)方向时, 极化强度 $P(P_1, P_2, P_3)$ 与 $E(E_1, E_2, E_3)$ 之间的关系为

$$\begin{cases} P_1 = P_{11} + P_{12} + P_{13} = \epsilon_0(\alpha_{11}E_1 + \alpha_{12}E_2 + \alpha_{13}E_3), \\ P_2 = P_{21} + P_{22} + P_{23} = \epsilon_0(\alpha_{21}E_1 + \alpha_{22}E_2 + \alpha_{23}E_3), \\ P_3 = P_{31} + P_{32} + P_{33} = \epsilon_0(\alpha_{31}E_1 + \alpha_{32}E_2 + \alpha_{33}E_3). \end{cases} \quad (1.2.4)$$

式(1.2.4)的矩阵形式为

$$\begin{bmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{bmatrix} = \epsilon_0 \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix}. \quad (1.2.5)$$

在各向同性的电介质内, 电位移 D 和 E 的关系为

$$\begin{cases} D = E + 4\pi P = (1 + 4\pi\alpha)E = \epsilon E, & (\text{CGSS 制}), \\ D = \epsilon_0 E + P = (1 + \alpha)\epsilon_0 E = \epsilon \epsilon_0 E, & (\text{MKSQ 制}), \end{cases} \quad (1.2.6)$$

式中 ϵ 为介电常数. 在各向异性的电介质内, 电位移 D 和 E 的关系为

$$\begin{cases} D_n = \sum_j \epsilon_{ij} E_j \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (\text{CGSS 制}), \\ D_n = \epsilon_0 \sum_j \epsilon_{ij} E_j \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (\text{MKSQ 制}), \end{cases} \quad (1.2.7)$$

式中 (ϵ_{ij}) 为介电常数, 它是二阶张量, i 表示电位移分量的方向, j 表示电场分量的方向. 同理可得

$$\begin{cases} D_1 = \epsilon_0(\epsilon_{11}E_1 + \epsilon_{12}E_2 + \epsilon_{13}E_3) \\ D_2 = \epsilon_0(\epsilon_{21}E_1 + \epsilon_{22}E_2 + \epsilon_{23}E_3) \\ D_3 = \epsilon_0(\epsilon_{31}E_1 + \epsilon_{32}E_2 + \epsilon_{33}E_3) \end{cases} \quad (\text{MKSQ 制}), \quad (1.2.8)$$

$$\begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{bmatrix} = \epsilon_0 \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix}. \quad (1.2.9)$$

各向异性的电介质内, D 与 E, P 之间的关系可由(1.2.2)和