

孙 慷 张福学 主编

压电学

上 册

国防工业出版社

压 电 学

上 册

孙 慷 张福学 主编

国防工业出版社

DL78/CE

内 容 简 介

本书深入系统地介绍了压电学基本理论、压电铁电材料和应用。它是我国第一部全面论述压电学的专著，其内容广泛，基本概念和基本理论的阐述较详尽。全书共三编，分上、下二册。第一编为上册，共十二章，内容包括晶体的对称性、弹性、介电性、压电性、热释电性、铁电性、光学特性、声传播特性的基本理论以及压电振子的等效电路和压电参数测量。第二和第三编为下册，共十八章，内容包括压电铁电单晶材料、压电陶瓷材料、高分子压电材料、压电铁电薄膜材料的结构特点、物理性能和制造工艺；以及压电、热电、声光、电光、压电表面波等各类器件的基本原理和特点。最后讨论了生物体的压电现象。

本书可供高等院校电介质物理、固体物理、压电铁电物理、电子材料及元件、红外技术、激光技术、超声和微声技术、电子技术等专业的高年级学生、研究生、教师及有关科技人员参考。

压 电 学

上 册

孙 慷 张福学 主编

责任编辑 杨其眉

*

国防工业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

850×1168 $1/32$ 印张 17 $3/8$ 459 千字

1984年5月第一版 1984年5月第一次印刷 印数：0,001—5,000册

统一书号：15034·2612 定价：2.75元

前 言

压电学是关于压电体的弹性、介电性、压电性、热释电性、铁电性、光学特性、声传播特性的基本理论及压电铁电材料和应用的学科。早在四十年代就已成为物理学的一个重要分支。近十多年来,随着近代科学技术的发展,压电学已深入到各个学科和技术领域,出现了许多性能优良的压电铁电材料及新型功能器件。目前,对压电学基本理论、材料、应用的探索仍处在十分活跃的阶段,并已广泛应用于电子、激光、超声、微声、导航、红外探测等各方面。

本书深入系统地阐述了压电学的基本理论及压电铁电材料的结构、性能、用途和制造工艺,并对各种压电器件的原理及其在各个领域的应用进行了详细的介绍。同时也反映了这门学科的近期发展。

本书的主编工作,上册由四川大学无线电系孙慷担任,下册由电子工业部压电与声光技术研究所张福学担任,两人又交叉审校共同完成。各编著者也相互进行了技审。

参加本书编著的共十三位同志,其执笔分工是:孙慷第一至五章,武以立第八、二十六章,许祖谦第十至十二、二十五、二十七章,彭茂群第六、二十三章,肖定全第九、二十九章;张福学第十三、二十、二十四、三十章,钱振型第十九、二十八章,蔡起善第十四章 § 14.2~§ 14.3;施仲坚第七章;许煜寰第十五至十八章;经和贞第十四章 § 14.1,梁业威第二十二章;李忠诚第二十一章。全书绪论由张福学和孙慷编写。

本书的编著工作得到电子工业部科技局、四川大学、压电与声光技术研究所等单位的有关领导大力支持。周远兴同志绘制了全书的插图。此外,蔡伯璠、陈观雄副教授以及王兴初、林江、

冯永全等同志对本书部分章节的编写提出过宝贵意见，在此一并表示衷心的感谢。

由于编著者水平有限，错误和不妥之处在所难免，恳请同志们批评指正。

编著者

目 录

绪论	1
----------	---

第一编 压电学基本理论

第一章 晶体的点阵结构及对称性	6
-----------------------	---

§ 1.1 晶体的定义及其通性	6
-----------------------	---

§ 1.2 晶体的点阵结构	10
---------------------	----

§ 1.3 晶体的宏观对称性	14
----------------------	----

§ 1.4 对称要素的组合	23
---------------------	----

§ 1.5 晶体宏观物理性质与点群的关系	27
----------------------------	----

§ 1.6 晶体中的晶轴和直角坐标轴的选择	32
-----------------------------	----

§ 1.7 微观对称性及空间群	39
-----------------------	----

参考文献	44
------------	----

第二章 晶体的弹性	46
-----------------	----

§ 2.1 位移与应变张量	46
---------------------	----

§ 2.2 应力矢量和应力张量	55
-----------------------	----

§ 2.3 弹性体的动力学方程	61
-----------------------	----

§ 2.4 虎克定律	64
------------------	----

§ 2.5 形变热力学	71
-------------------	----

§ 2.6 弹性常数张量与晶体对称性的关系	74
-----------------------------	----

参考文献	84
------------	----

第三章 晶体的介电性	85
------------------	----

§ 3.1 极化的微观机理	85
---------------------	----

§ 3.2 各向异性电介质中 P 、 D 、 E 之关系	92
--	----

§ 3.3 介电常数张量与晶体对称性的关系	95
-----------------------------	----

§ 3.4 电介质的有效场理论	97
-----------------------	----

§ 3.5 静态介电常数和动态介电常数	102
---------------------------	-----

§ 3.6 动态介电常数与频率的关系	108
--------------------------	-----

§ 3.7 电介质的损耗	111
--------------------	-----

参考文献	115
第四章 压电效应与压电方程	116
§ 4.1 压电晶体的弹性、介电性及热性能之间的关系	116
§ 4.2 压电效应及其表示式	117
§ 4.3 几种典型晶体的压电效应	120
§ 4.4 压电晶体的热力学关系式及压电方程的导出	126
§ 4.5 压电振子的四类边界条件及四类压电方程	130
§ 4.6 压电方程中各常数的物理意义及相互关系	134
§ 4.7 压电常数张量与晶体对称性的关系	137
§ 4.8 压电晶体的切型及旋转坐标系的压电方程	145
§ 4.9 不同振动模式压电振子的压电方程	155
§ 4.10 机电耦合系数	164
参考文献	169
第五章 二次压电效应	170
§ 5.1 二次压电效应与边界条件	170
§ 5.2 二次压电效应对介电常数的影响	172
§ 5.3 二次压电效应对弹性常数的影响	174
§ 5.4 二次压电效应实例	180
§ 5.5 二次压电效应对弹性周期的能耗的影响	183
参考文献	185
第六章 压电振子的振动模式及其等效电路	186
§ 6.1 压电振子的等效特性参数	186
§ 6.2 压电振子的纵振动及其等效电路	189
§ 6.3 压电振子的横振动及其等效电路	196
§ 6.4 压电振子的一般等效电路和压电振子的形状转换	202
§ 6.5 薄圆片压电振子的径向双元振动	205
§ 6.6 压电振子的弯曲振动	209
§ 6.7 压电振子的多重模式振动和多次耦合振动理论	217
§ 6.8 压电振子振动状态的观测法	229
参考文献	235
第七章 压电参数的测量	236
§ 7.1 概述	236

§ 7.2 压电材料物理常数的测量	237
§ 7.3 压电元件等效电路参数的测量	252
§ 7.4 压电参数测量方法与设备	254
§ 7.5 实用压电元件的测量	260
§ 7.6 有关物理常数的测量	272
参考文献	274
第八章 固体中的弹性波	276
§ 8.1 弹性波的场方程和波动方程	276
§ 8.2 各向同性媒质中的声平面波	276
§ 8.3 各向异性媒质中的声平面波	279
§ 8.4 各向异性压电体中的声平面波	301
§ 8.5 各向同性固体中的弹性表面波	311
§ 8.6 各向异性介质中的弹性表面波	318
§ 8.7 各向异性压电介质中的弹性表面波	324
参考文献	328
第九章 晶体的热释电效应	329
§ 9.1 热释电效应	329
§ 9.2 热释电晶体的状态方程	331
§ 9.3 热释电效应的晶格动力学理论	335
§ 9.4 非线性热释电效应	346
§ 9.5 电生热效应	349
§ 9.6 激发态极化效应	353
§ 9.7 热释电测量	357
§ 9.8 热释电效应在铁电学研究中的应用	363
参考文献	366
第十章 铁电体的唯象理论	369
§ 10.1 晶体的铁电性	369
§ 10.2 铁电相变的热力学理论	379
§ 10.3 铁电体的机电非线性关系和压电方程	391
§ 10.4 铁电相变的外斯理论	394
§ 10.5 反铁电体的热力学理论	399
§ 10.6 铁电相变的动力学性质	404

参考文献	408
第十一章 铁电微观理论	410
§ 11.1 BaTiO ₃ 型铁电体的斯莱特-德文希尔理论	410
§ 11.2 KH ₂ PO ₄ 型铁电体的斯莱特理论	418
§ 11.3 软模的基本概念	423
§ 11.4 位移型铁电相变的软模理论	425
§ 11.5 有序-无序型铁电相变的赝自旋模型	432
§ 11.6 铁电畴	440
参考文献	450
第十二章 压电铁电晶体的光学性质	452
§ 12.1 电光效应	452
§ 12.2 弹光效应	458
§ 12.3 非线性光学效应	461
§ 12.4 透明铁电陶瓷的光学效应	493
参考文献	504
附录	506
附录一 三十二种点群的对称要素及极射赤面投影图	506
附录二 晶体宏观物理性质与点群的关系一览表	511
附录三 三十二种点群晶体的一些用张量描述的物理 量的矩阵形式汇总表	512
附录四 K_r 或 K_{15} 表	515
附录五 K_{31} 表	517
附录六 方程 $\eta J_0(\eta) - (1 - \sigma) J_1(\eta) = 0$ 的根表	518
附录七 K_p 表	519
附录八 K_{33} 表	523
附录九 K_{eff} 表	524
附录十 各向同性和各向异性固体的克利斯托夫方程	524
附录十一 各向同性和各向异性固体的倒速度面	526
附录十二 各向异性固体的纯模方向	543

绪 论

“压电学”的发展已经有一百年的历史了。早在 1880 年, P. 居里和 J. 居里兄弟就发现, 在某些晶体的特定方向上施加压力或拉力, 晶体的一些对应的表面上分别出现正负束缚电荷, 其电荷密度跟施力大小成比例。这种现象称为“压电效应”。次年, 李普曼(Lippmann)依据热力学方法, 应用能量守恒和电量守恒这两个定律, 预先推知逆压电效应的存在。几个月后, 居里兄弟用实验验证了逆压电效应, 并给出了数值相等的石英晶体正、逆压电效应的压电常数。这些发现在科学界立即引起了很大的兴趣。首先由汉克尔(Hankel)推荐了“压电学”这个名词, 随后在凯尔文(Kelvin)热力学基础上建立了压电唯象理论。1894 年, 沃伊特(Voigt)指出, 在三十二种点群的晶体中, 仅有二十种非中心对称点群的晶体才可能具有压电效应。而每种点群晶体不为零的压电常数最多 18 个, 从而使压电唯象理论更完善和严格化。

发现压电效应的数十年间, 压电学没有引起人们足够的重视。经过两次世界大战的刺激, 对压电晶体及其应用的研究才取得重大进展。例如: 1916 年郎之万(Langevin)用石英晶体作成水下发射和接收的换能器, 并用回波法探测沉船和海底。1917 年美国贝尔(Bell)实验室对石英晶体、罗息盐等许多水溶性压电晶体作了大量的研究。1918 年卡迪(Cady)研究了罗息盐在谐振频率附近的电性能。1919 年第一个罗息盐电声器件问世。1920 年瓦拉塞克(Valasek)第一个发现罗息盐具有铁电性。1921 年相继研制成功石英谐振器和滤波器, 开创了压电晶体在频率控制和通讯方面的应用。1935 年先后发现了水溶性的铁电晶体磷酸二氢钾(KDP)和反铁电晶体磷酸二氢铵(ADP)。1938 年又提出了利用具有热释电效应的压电晶体研制红外探测器的设想。到二

二十世纪四十年代，压电学已成为晶体物理学的一个重要分支。这时人们已经弄清，其内部结构具有非中心对称的二十种异极对称型点群晶体，只要是绝缘体都是压电体，其中具有单一极轴的十种点群的压电晶体，存在自发极化，有热释电效应，称为热释电晶体。在这十种点群的热释电晶体中，又有一部分晶体称为铁电晶体，它们具有居里点，其自发极化能因外电场而重新取向。铁电晶体在极化以后才表现出热释电效应和压电效应。

为了促进压电学的发展，国际上成立了压电晶体委员会。1945年推荐了专用术语，1949年颁布了压电晶体轴的定义，1957年颁布了压电振子的定义和测量方法，1958年颁布了弹性、压电和介电常数的测量方法，1961年又颁布了压电陶瓷的测量方法。从1965年起，国际铁电会议每四年召开一次，1981年8月已经召开了第五次会议。在这些会议上各国学者广泛交流压电、热电、铁电等方面的新理论、新材料、新应用，大大地促进了压电学的发展。目前，压电学已成为一门关于压电体的弹性、介电性、压电性、热释电性、铁电性、光学特性的基本理论以及有关材料和应用的学科。并已广泛应用于电子、激光、超声、水声、微声、红外、导航、生物等各个技术领域。

关于压电铁电材料的广泛应用，是从四十年代中期开始的。三十多年来，随着近代科学技术的发展，这些应用获得了飞跃的发展。较主要的应用是：利用正压电效应先后研制成功压电引信、压电电源等多种电压发生器件以及振动加速度计、流体监控器等多种压敏传感器件。利用逆压电效应研制成功各种各样用途的超声波发生器以及压电扬声器。利用正、逆压电效应研制成功压电陀螺、压电线性加速度表、压电变压器、压电延迟线、声纳以及压电声表面波器件。利用压电振子的谐振特性和伸缩特性，研制成功压电谐振器、压电振荡器、压电滤波器以及压电继电器、压电泵、压电阀门、位移发生器等器件。利用部分压电材料具有的线性和非线性热释电效应，研制成功红外探测器、红外摄像管以及热释电发电机。利用压电铁电晶体的光学效应和压电效应，研

制成功电光调制器、电光偏转器、声光调制器、声光偏转器以及光倍频器、光参量振荡器等激光技术必不可少的器件。

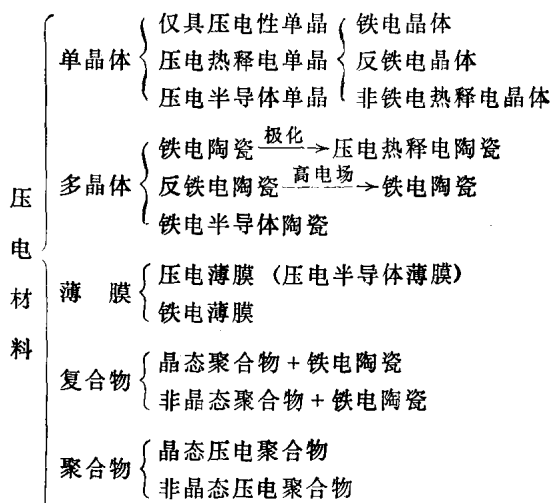
为了适应现代科学技术发展的需要,各种新老器件都对材料提出更高的要求,进一步促进了人们研究和探索性能更优良的新型材料,目前已经研制成功许多新型的压电铁电材料。在单晶方面,主要有类钛铁矿型结构的铌酸锂、钽酸锂;钙钛矿型结构的铌酸钾和钽酸钾;钨青铜结构的铌酸钡钠、铌酸锶钡和铌酸钾锂;层状结构的钛酸铋;以及锗酸铋、碘酸锂、氧化碲、钼酸钆等重要晶体。六十年代研制成功同时具有半导体特性和压电特性的压电半导体晶体,如硫化镉、氧化锌、砷化镓、锑化铟等。此外,利用薄膜工艺制作的这类压电半导体薄膜材料已用于超高频换能器,把压电应用扩大到微波领域。七十年代确立了统一的晶体生长理论、晶体生长工艺不断改进,用气相法、提拉法、熔融法、溶液析出法、水热法均获得了性能优良的晶体。

1943年发现了钛酸钡陶瓷,1947年利用其压电效应制成拾音器,开创了压电陶瓷的应用。随着铁电理论的进展,B.贾菲(B. Jaffe)于1954年颁布了钛锆酸铅(PZT)二元系压电陶瓷,它具有优良的压电性,使压电陶瓷的应用展开了新的一页。1965年日本在钙钛矿型压电陶瓷的基础上,根据斯莫林斯基法则,研制成功含铌镁酸铅的三元系压电陶瓷(PCM)。此后,各种性能优良的单元系、二元系、三元系、四元系压电陶瓷以及非铅陶瓷、压电半导体陶瓷、铁电热释电陶瓷不断问世,大大促进了压电陶瓷的广泛应用。

四十年代中期,发现生物的各种组织具有压电性、有机压电材料才引起人们的注意。1969年发现聚偏氟乙烯薄膜具有优良的压电性以后,有机压电材料及其应用的研究才迅速发展起来。目前压电性较强的聚合物薄膜主要有聚氟乙烯(PVF)、聚偏氟乙烯(PVF₂)、聚氯乙烯(PVG)、聚 γ 甲基L谷氨酸酯(PMG)、聚碳酸酯和尼龙11等。此外还研制成功由聚合物和铁电陶瓷合成的复合材料,它既具有压电陶瓷的强压电性,又具有高分子薄

膜的柔软性。

综上所述，压电材料可以概括和分类如下：



压电铁电材料的机、电、声、光、热等能量转换效应在许多领域的应用，正在影响和促进新技术的发展。反过来，这些新技术的发展又推动了压电学的发展。它们互相促进，共同发展。压电学正处在方兴未艾的时期。

当前压电聚合物和热释电材料及应用的研究受到各国学者的重视，可望对推动压电学的发展作出贡献；压电铁电薄膜器件与半导体集成电路和光集成电路相配合，有可能实现新型的大规模混合集成电路；还有可能用压电铁电材料实现具有声、光、热、电等综合性能的新型固体器件。

铁电唯象理论经过几十年的发展，已经比较成熟，并有效的解决了几乎全部实际的宏观问题。但对具体的各种材料的铁电微观机理的理论研究工作，仍然是目前基础研究的重要方面。近二十年来，用统计理论和晶格动力学方法去处理一些具体的典型铁电体的工作得到很大的发展。1959年，柯奇郎 (Cochran) 和安德逊 (Anderson) 提出的“软模”理论对解释自发极化和位移

型铁电相变的基本性质是相当成功的。而对于有序-无序型铁电相变的赝自旋模理论也是比较成功的。目前，基础研究方面仍然有大量的实验工作集中在用中子散射、激光散射、X射线、核磁共振和电子顺磁共振等实验手段来研究各种铁电物质的晶格动力学特性。此外，近年来一些高次效应（例如电致伸缩效应）和光铁电效应的研究，也引起各国学者的重视。

生物压电学的兴起在实用医学和纯科学方面都具有重大意义。利用骨头的压电性控制其生长机理的观点在外科整形术中已为大家所公认，并已有治疗骨折的临床应用。生物本身是个复杂的压电体，生物运动时，动物的取向结构的蛋白质和植物的取向结构的纤维素都产生压电效应，因此研究生物压电性，有可能对控制生物生长，弄清生理功能有着重大科学意义。

第一编 压电学基本理论

第一章 晶体的点阵结构及对称性

压电体包括单晶体、多晶体、晶态聚合物及非晶态聚合物，目前应用最广的最重要的压电体都是晶体。晶体的各种物理性质与晶体的结构及对称性密切相关，因此在讨论压电学有关问题之前，先要讨论一下晶体的点阵结构及对称性。

§ 1.1 晶体的定义及其通性

1.1.1 晶体的定义

早在十七世纪以前，人们把采矿中发现的一些具有规则几何外形的天然产物称为“晶体”。显然，这种只从表面现象来定义晶体是不严格的，它没有反映出晶体的内部本质。事实上，晶体在形成过程中，由于受各种外界条件的限制和干扰，往往并不是所有晶体都有机会表现出规则多面体外形，而一些非晶体，在某些情况下也能呈现出规则的多面体外形。因此，晶体和非晶体的本质区别不在于外形，而在于内部结构的规律性。

图 1-1 表示了石英晶体与石英玻璃的结构示意图。可以看出，石英晶体中的离子是有规则地按周期性排列的，而石英玻璃中的离子则不存在这种周期性。

关于晶体内部结构具有规则排列的想法，十七世纪末就有人提出来了，但由于生产技术的限制，当时人们认为晶体是由相同的一个个很小的“坚实的基石”规则地堆砌而成。到十九世纪，才逐渐发展为“内部微粒在空间按一定方式规则排列成格子”的学说，即“空间点阵学说。”而这种学说直到 1921 年，由于劳埃

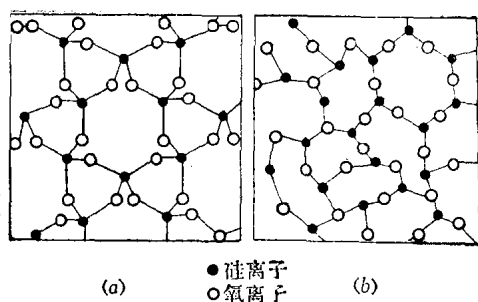


图1-1 晶体与非晶体的结构示意图

(a) 石英晶体；(b) 石英玻璃。

(Laue) 和弗列德利希 (Friedrich) 进行了晶体X射线衍射的理论和实验研究，才充分的得到证实。迄今为止，已经对近五千多种晶体进行了详细的X射线研究。实践表明，一切晶体的内部质点在空间的排列都是周期性的有规则的。也就是说，其内部质点具有周期性排列的格子结构的固体定义为晶体。

晶体有多晶体和单晶体之分，例如压电陶瓷是多晶体。常用的压电材料钛酸铅、铌酸锂、铌酸钡钠等，既可以制成多晶压电陶瓷，又可以制成单晶。虽然同一物质的多晶体和单晶体具有相同的点阵结构，但单晶体中整个一块固体的原子或离子都是周期性规则排列的；而多晶体是由无数个微小的单晶体呈无规则地排列而成。因此，同一物质的单晶体和多晶体，其物理性质是不完全相同的。区分单晶和多晶不能根据体积的大小和几何外型，而是根据其内部质点的周期性排列是否贯穿整个物体。单晶可以大到几厘米或几十厘米，小到几个或零点几个毫微米。

1.1.2 晶体的通性

各种晶体由于其成份和具体结构的不同，不但外形各不相同，而且在性质上也有很大差异。每种晶体都具有其本身特有的性质。例如，金刚石有很大的硬度；钛酸铅具有压电效应和热释电效应； α 磷酸锂具有压电效应、非线性光学效应、光弹效应等等。

但是由于一切晶体均具有周期性规则排列的格子结构，而有一些性质仅取决于周期性规则排列这一点。我们称这些性质为晶体的通性。晶体的通性可以概括为以下六点：

1. 解理性

晶体常有沿某一个或几个具有一定方位的晶面劈裂的性质，这种劈裂的性质称为晶体的解理性，劈裂的晶面称为解理面。显露在晶体外表的面往往就是一些解理面。

2. 自限性

晶体所具有的自发地形成封闭凸多面体的能力称为自限性。晶体的外表为晶面、晶棱、晶顶（凸多面体的顶角）等要素所包围，这些要素满足以下关系：

$$\text{晶面数} + \text{晶顶数} = \text{晶棱数} + 2$$

3. 晶面角守恒定律

晶体具有封闭的凸多面体外形，它是晶体内部格子结构的外在反映。晶体的产生和成长过程，实际上是质点按照空间格子进行规则排列和堆积的过程。

然而，由于外界条件和偶然情况的不同，晶体的这个晶面比那个晶面发展快些，这个晶棱比那个晶棱长些。但是，同一种晶体在相同的温度和压力下，其对应晶面（或晶棱）之间的夹角恒定不变，这就是“晶面角守恒定律”。

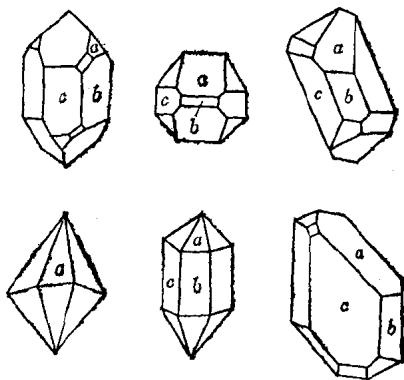


图1-2 几种不同外形的水晶

例如，图1-2中的几种外形不同的水晶（石英单晶）， a 、 b 面之间的夹角总是 $141^{\circ}47'$ ， b 、 c 面之间的夹角总是 $120^{\circ}00'$ ， a 、 c 面之间的夹角总是 $113^{\circ}08'$ 。

4. 均匀性

由于晶体内部结构的周期性，因此晶体的不同部位质点，其