

张福学 孙 慷 主编

压电学

下 册

国防工业出版社

压 电 学

下 册

张福学 孙 慷 主编

国防工业出版社

D-78/66

内 容 简 介

本书深入系统地全面论述了压电学基础理论,压电材料及其应用。全书共三编,分上下册。上册为第一编,是压电基础理论,共十二章,论述晶体的对称性、弹性、介电性、压电效应、光学效应、热电效应和铁电理论,以及压电方程、压电振子和压电参数的测量。下册包括第二、三编共十八章。第二编是压电材料,论述压电晶体、压电陶瓷、高分子压电材料和铁电薄膜的电气物理性能;第三编是压电应用,论述各种压电、热电、声光、压电光学和压电表面波等器件,最后简介生物压电学。

本书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论述和推导较详细,可供高等院校电介质物理、固体物理、压电铁电物理、电子陶瓷、电子技术、红外技术、激光技术、超声与微声技术、导航技术等专业的高年级学生、研究生、教师及有关专业的科研、生产单位的科技人员参考。

压 电 学

下 册

张福学 孙 健 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

*

850×1168¹/₃₂ 印张 21³/₈ 549千字

1984年9月第一版 1984年9月第一次印刷 印数: 0,001—3,700册

统一书号: 15034·2669 定价: 2.60元

目 录

第二编 压电材料

第十三章 压电陶瓷	1
§ 13.1 概述	1
§ 13.2 铁电性	3
§ 13.3 压电陶瓷的构成	7
§ 13.4 压电陶瓷的基础	8
§ 13.5 钙钛矿型结构	21
§ 13.6 单元系压电陶瓷	24
§ 13.7 二元系压电陶瓷	28
§ 13.8 三元系压电陶瓷	35
§ 13.9 四元系压电陶瓷	63
参考文献	73
第十四章 非铁电性压电晶体	76
§ 14.1 α 石英晶体	76
§ 14.2 锆酸铋晶体	92
§ 14.3 二氧化碲晶体	101
§ 14.4 α 碘酸锂晶体	112
参考文献	121
第十五章 水溶性铁电晶体	125
§ 15.1 KDP类铁电晶体	125
§ 15.2 TGS类铁电晶体	134
§ 15.3 其它水溶性铁电晶体	140
参考文献	145
第十六章 钛酸钡、铌酸锂及其同类型的铁电晶体	147
§ 16.1 钙钛矿型晶体钛酸钡	147
§ 16.2 其它钙钛矿型晶体	155
§ 16.3 铌酸锂和钽酸锂晶体	158

参考文献	177
第十七章 钨青铜型晶体	181
§ 17.1 钨青铜型晶体结构的特点	181
§ 17.2 铌酸钡钠及其衍生物单晶	183
§ 17.3 铌酸锶钡	187
§ 17.4 铌酸钾锂等晶体	192
§ 17.5 两种新的铌酸盐单晶	193
参考文献	196
第十八章 其它铁电晶体	198
§ 18.1 钛酸铋	198
§ 18.2 铁电铁弹晶体钼酸钆	202
§ 18.3 锆酸铅及其衍生物	207
§ 18.4 铁电半导体 SbSI	211
§ 18.5 其它有特色的铁电晶体	215
参考文献	218
第十九章 无机压电薄膜	221
§ 19.1 CdS、ZnO和AlN的压电性	221
§ 19.2 ZnO压电膜的制法	222
§ 19.3 ZnO压电膜的声表面波特性	225
§ 19.4 压电性AlN膜的制作方法及其声表面波特性	226
§ 19.5 ZnO等压电膜的应用	227
§ 19.6 压电薄膜在低频固体器件方面的应用	232
参考文献	233
第二十章 高分子压电材料	234
§ 20.1 概述	234
§ 20.2 天然高分子和合成多肽压电材料	235
§ 20.3 无极性高分子压电材料	238
§ 20.4 电场取向型高分子压电材料	239
§ 20.5 压电和热电PVF ₂ 的性能	242
§ 20.6 高分子复合物压电材料及其制备	245
§ 20.7 高分子复合物压电材料的性能	247
§ 20.8 高分子及其复合物压电材料的应用	253

参考文献	259
------------	-----

第三编 压电应用

第二十一章 压电滤波器	262
-------------------	-----

§ 21.1 概述	262
§ 21.2 常用滤波器数学模型	266
§ 21.3 压电滤波石英谐振器	278
§ 21.4 压电陶瓷谐振器	284
§ 21.5 石英谐振器和陶瓷谐振器的寄生响应	287
§ 21.6 能陷理论	288
§ 21.7 差接桥形带通晶体滤波器	301
§ 21.8 单边带晶体滤波器	307
§ 21.9 单片晶体滤波器	310
§ 21.10 滤波器损耗的度量	315

参考文献	317
------------	-----

第二十二章 压电晶体振荡器	318
---------------------	-----

§ 22.1 概述	318
§ 22.2 压电晶体稳频原理	319
§ 22.3 石英晶体谐振器	319
§ 22.4 石英晶体振荡器	335

参考文献	350
------------	-----

第二十三章 压电换能器及其应用	352
-----------------------	-----

§ 23.1 电声转换理论	352
§ 23.2 压电换能器的电声转换	363
§ 23.3 压电电声换能器的应用	371
§ 23.4 压电超声换能器的应用	377

参考文献	389
------------	-----

第二十四章 加速度和压力传感器	390
-----------------------	-----

§ 24.1 加速度和压力传感器的研究	391
§ 24.2 压电振动加速度表	398
§ 24.3 压电压力表	405
§ 24.4 声表面波压力表	408

§ 24.5 压电线性加速度表	411
§ 24.6 压电陀螺角加速度表	422
参考文献	424
第二十五章 压电高压发生器	426
§ 25.1 压电变压器的工作原理	426
§ 25.2 压电变压器的工作特性	433
§ 25.3 压电变压器的应用	438
§ 25.4 压电变压器的制作工艺	443
§ 25.5 压电变压器的其它形式	444
§ 25.6 压电陶瓷高压发生器	446
参考文献	449
第二十六章 压电声表面波器件	450
§ 26.1 叉指换能器 (IDT)	451
§ 26.2 SAW非色散延迟线	470
§ 26.3 SAW谐振器	475
§ 26.4 SAW带通滤波器	481
§ 26.5 SAW振荡器 (SAWO)	502
§ 26.6 SAW相位编码抽头延迟线	509
§ 26.7 SAW色散延迟线	515
§ 26.8 SAW卷积器	522
参考文献	531
第二十七章 压电铁电光学器件	533
§ 27.1 电光调制器	533
§ 27.2 电光开关	551
§ 27.3 电光偏转器	553
§ 27.4 铁电晶体在存贮和显示中的应用	556
§ 27.5 电控双折射器件	562
§ 27.6 电控光散射器件	569
§ 27.7 反射式表面畸变型存贮显示器	570
§ 27.8 光铁电图象存贮器	572
§ 27.9 光倍频器	574
§ 27.10 光混频和光参量振荡器	576

参考文献	579
第二十八章 声光效应与声光技术	581
§ 28.1 声光互作用原理	581
§ 28.2 声光技术的应用	588
§ 28.3 表面波声光互作用	595
参考文献	597
第二十九章 热释电探测	598
§ 29.1 热释电探测器	598
§ 29.2 最佳探测器性能	607
§ 29.3 热释电摄像管	610
参考文献	620
第三十章 生物体的压电现象	623
§ 30.1 概述	623
§ 30.2 压电聚合物的分类	623
§ 30.3 生物聚合物的压电性	624
§ 30.4 测量复合压电常数的试验方法	628
§ 30.5 压电松弛理论	634
§ 30.6 生物组织的压电现象	638
§ 30.7 液晶与生物系统	650
§ 30.8 液晶的压电效应	661
§ 30.9 光合膜中起磷酸化作用的压电换能器模型	667
§ 30.10 生物压电性的意义	673
参考文献	674

第二编 压电材料

第十三章 压电陶瓷

§ 13.1 概 述

13.1.1 BaTiO₃时代

第二次世界大战中期,美国、日本和苏联几乎同时独立地发现了BaTiO₃具有高介电常数^[1~3]。它是继罗息盐和磷酸二氢钾之后新发现的第三种铁电体。前两种是水溶性铁电体,不能满足作为工业材料的要求。因此BaTiO₃的出现引起人们的极大注意,研究工作十分活跃。初期主要研究BaTiO₃铁电体的物性,1947年在BaTiO₃陶瓷上加直流偏压^[4],发现有显著的压电效应,取消偏压后,这种效应继续存在。现在BaTiO₃的理论已经成熟,而且它不溶于水,机电耦合系数大,在技术上有实用价值。

BaTiO₃压电陶瓷的压电效应较强,但其有频率温度稳定性欠佳等缺陷,在一些应用领域还不能满足要求。后来人们对BaTiO₃与钛酸盐或锡酸盐、锆酸盐等的固溶体陶瓷进行了广泛的研究,发现了温度稳定性好的材料。在BaTiO₃和PbTiO₃固溶体中,PbTiO₃达到10%(mol),材料的电阻增加,老化性能良好,第二相变点移向低温,室温附近的温度稳定性得到显著改善^[5]。添加CaTiO₃也能使第二相变点移向低温,改善温度稳定性^[6]。含Ca或Ca和Pb的BaTiO₃系固溶体陶瓷得到了广泛的应用。

13.1.2 由BaTiO₃到PZT

随着BaTiO₃固溶体基础研究工作的进一步深入,发现了许多与BaTiO₃结构类似的化合物,这就是ABO₃型铁电体和反铁电体,主要有PbTiO₃,KNbO₃,KTaO₃,NaNbO₃,NaTaO₃,

8510036

LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 PbZrO_3 和 PbHfO_3 等。这些铁电体中， PbTiO_3 、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 陶瓷和 LiNbO_3 单晶都能用作压电器件。 PbZrO_3 在压电陶瓷的发展史上起到重要作用。1950年报导了它的异常介电特性后^[7]，经过深入研究，确认它是反铁电体，并发表了反铁电理论^[8]。1953年日本公布了 PbZrO_3 和 PbTiO_3 固溶体的相图^[9]，其中间部分相当于 PZT，然而遗憾的是没有研究它的压电性。1954年美国公布了压电体 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ （即 PZT）^[10, 11]。

固溶体 PZT 是利用相界特性的压电材料。 BaTiO_3 发生相变时在相变点出现介电、压电和弹性的异常，而 PZT 在 PbZrO_3 与 PbTiO_3 的克分子比约为 53:47 时发生所谓相界点移动（ PbZrO_3 侧为三方晶相， PbTiO_3 侧为正方晶相），介电常数和机电耦合系数出现极大值，并且能在很宽的温度范围保持高介电常数和高耦合系数。该系统通过加入少量杂质或稍微变更组分就能大大地改变机电耦合系数、介电常数和机械品质因素等特性，得到满足不同使用目的的许多材料。PZT 的出现，增加了许多在 BaTiO_3 时代不可能有的新应用，如陶瓷滤波器和压电点火装置。

13.1.3 三元系 PCM 和 PMS

如果把 BaTiO_3 作为单元系压电陶瓷的代表，二元系压电陶瓷的代表就是 PZT。1955 年以后的 10 年间，PZT 成了压电陶瓷之王。这一段时间进行了钙钛矿型铁电体的基础研究，其中苏联关于复合钙钛矿型铁电体的研究对后来压电陶瓷的发展影响很大^[12]。他们研究了 $A(\text{B}_{1/2}\text{B}'_{1/2})\text{O}_3$ 型和 $A(\text{B}_{1/3}\text{B}'_{2/3})\text{O}_3$ 型铁电体，发现了 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ 和 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 等许多新的铁电体。在以这种复合钙钛矿铁电体作为第三组分的三元系压电陶瓷的研究方面，日本松下电气公司 1965 年发表了把 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 作为第三组分加到 PZT 中的三元系压电陶瓷，发现它具有良好的性能^[13]，此后三元系的研究工作就活跃起来了。松下电气公司把他们发明的材料起名 PCM，认为发明这种材料的意义能跟 PZT 相比^[14]。

我国压电与声光技术研究所于1969年研制成功把 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ 作为第三组分加到PZT中的三元系压电陶瓷,性能比PZT和PCM优越。经过10多年的深入研究和广泛应用,这种材料成为我国自成体系的、具有独特性能的、工艺稳定的三元系压电陶瓷,起名PMS。PMS压电陶瓷和用它作换能器的压电晶体速率陀螺均先后获国家科委发明奖。

苏

PCM和PMS出现后,促进了第三组分为 $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/2}\text{Sb}_{1/2})\text{O}_3$ 和 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ 的许多复合铁电材料的研究,压电陶瓷的种类迅速扩大。由于原来这种铁电体引入A位置和B位置的离子没有很严密的限制,所以由三元系发展到多元系及其组合,种类特别多。因为元素周期表中的大部分元素都是对象,故预计将来还会增加许多新材料。新材料将比现在的材料优越,特点是频率随温度和时间变化显著减少, Q_m 进一步提高。日本以 PbTiO_3 为主要成分,用10~11% (mol) 的钽取代铅,用4~6% (mol) 铟和2% (mol) 锰取代钛,已研制成功了机电耦合系数高的、温度系数能与石英晶体媲美的压电陶瓷^[15]。新材料的出现促进了新应用的发展,压电陶瓷的发展有着光辉的前景。

§ 13.2 铁电性

由§ 1.5的叙述可知,晶体的三十二种对称点群中,有20种点群的晶体有压电性。压电晶体中有10种点群的晶体是极性晶体或热释电晶体。这10种点群的极性晶体中,在外电场作用下能够改变电偶极子方向的晶体是铁电晶体,其铁电性如§ 10.1所述。

根据有无对称中心和极性与反极性,表13-1给出32种点群的分类^[16]。由表容易看出铁电体在结晶学中的地位。

铁电晶体是极性晶体中的一部分,具有压电性。应力能使自发偶极子变化,从而观察到压电效应。外电场能改变电偶极子的方向,所以不称铁电体为电绝缘材料。改变方向的电偶极子叫做铁电体中的固有自发极化。

表13-1 晶体的点群分类

晶系 点群数 分 类		立 方		六 方		正 方		三方 (菱面体)		斜方		单斜		三斜	
非极性 (22)	对称中心(11)	11	m3m	m3	6/mmm	6/m	4/mmm	4/m	$\bar{3}$ m	$\bar{3}$	mmm	2/m	1		
	无对 称中心	11	43	23	62	$\bar{6}$	42	$\bar{4}$	32	222					
			$\bar{4}3m$		$\bar{6}2m$		$\bar{4}2m$								
极性 (10)	(21)	10			6mm	6	4mm	4	3m	3	mm2	$\frac{2}{m}$	1		

当逆电场（电场方向倒转）超过某一值时，自发电极化的方向反转，所以加在铁电体上的电场和电偶极子之间存在称为铁电体滞后曲线的非线性关系。滞后曲线如图13-1所示。

由所谓偶极子反转的事实，推测铁电体中对于某一特定离子构成非常大的局部活动电场，铁电体的高介电常数与它有关。晶体结构对局部电场和温度十分敏感，因此当改变温度时，铁电体中总是发生伴随介电常数异常的结构变化。

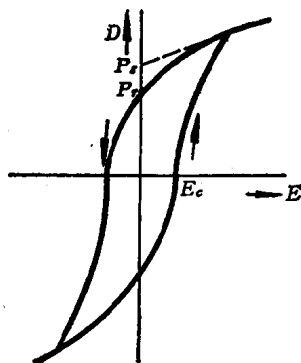
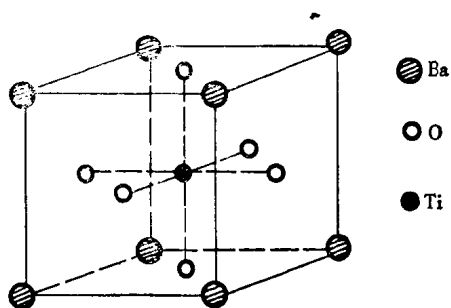
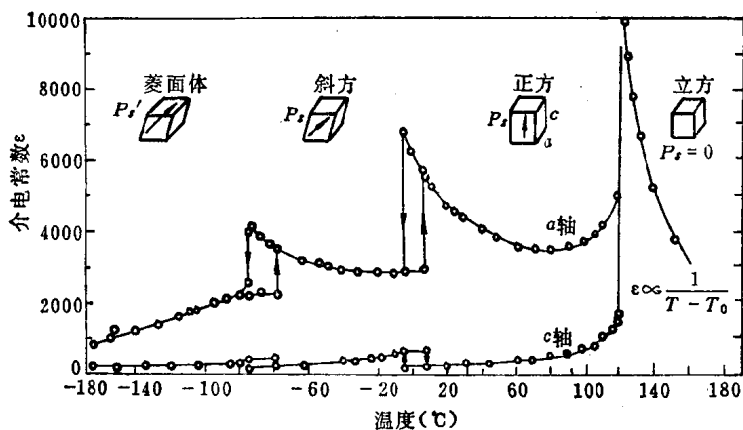
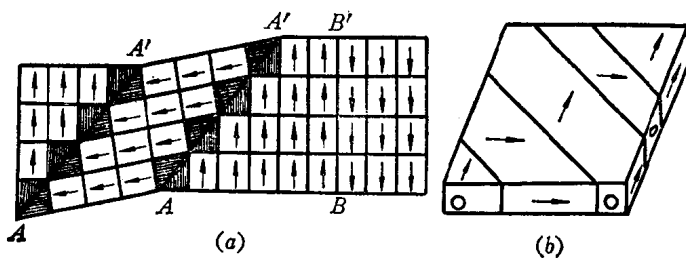


图13-1 铁电材料的滞后曲线

为了发生偶极子反转，而反转前后具有完全等价的晶体结构，所以铁电体的结构必须是无极性结构发生一定的畸变。通常铁电体在高温变成无极性构造，叫顺电体。转变为顺电体的温度叫居里点。

钙钛矿型铁电体的压电陶瓷中， BaTiO_3 高温时的结晶结构如图13-2所示。 BaTiO_3 的介电常数、结晶结构和自发极化的方向随温度变化如图13-3所示。

铁电体有许多等价结构，当由高温通过居里点降低温度时，晶

图13-2 BaTiO₃的结晶结构 (高温型)图13-3 BaTiO₃的介电常数、结晶结构和自发极化 (P_s) 随温度的变化图13-4 BaTiO₃的畴结构

(a) 微观, (b) 宏观。

体中自发极化的极性分成不同的许多畴，图 13-4 是室温 BaTiO_3 畴结构的示意图。

室温下正方相 BaTiO_3 自发极化的方向取结晶学的 c 轴，叫铁电轴。图 13-4 的箭头示出 c 轴的方向。 c 轴正交的境界 ($A-A'$) 叫 90° 畴壁，反平行的境界 ($B-B'$) 叫 180° 畴壁。其它的结晶相也存在畴构造，如斜方相有 60° 、 90° 、 120° 和 180° 畴壁；菱面体 (三方) 相有 71° 、 109° 、 180° 畴壁。在这样的晶体上，当外电场超过某一值时，结晶轴全部取向，成为单畴晶体。

跟铁电晶体相似的是反铁电晶体。 PbZrO_3 是钙钛矿型反铁电体的代表，图 13-5 (a) 示出晶格内自发偶极子的取向^[17]。由图可知，偶极子相互抵消，整体没有极性。当加强电场时，象铁电体一样，偶极子排列在一个方向；当减弱电场时，偶极子不能完全排列在一个方向，有图 13-5 (b) 示出的二重滞后曲线的特征。

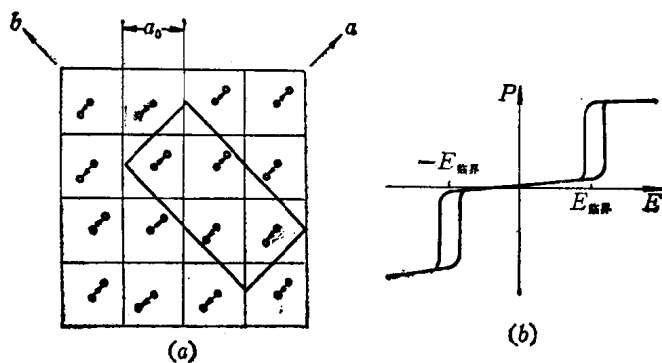


图 13-5 反铁电体 PbZrO_3 的偶极子与滞后曲线

(a) 晶格内偶极子的反平行排列，(b) 二重滞后曲线。

如图 13-6 所示， PbZrO_3 的介电常数随温度的变化，也出现跟 BaTiO_3 类似的峰值^[12]。峰值的温度是居里点。

铁电体和反铁电体的固溶体是良好的压电陶瓷材料，被广泛采用。

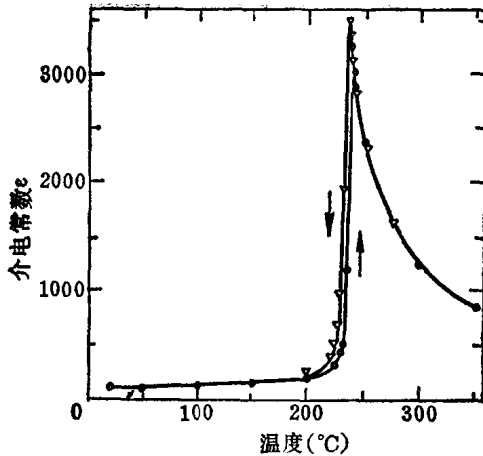


图13-6 PbZrO_3 的介电常数的温度特性

§ 13.3 压电陶瓷的构成

用作压电陶瓷的铁电体，几乎都是以钙钛矿型的 BaTiO_3 ， $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ， $(\text{NaK})\text{NbO}_3$ ， PbTiO_3 等为基本组份，钨青铜型的 PbNb_2O_6 等用得很少。这里主要研究关于钙钛矿型铁电体的压电陶瓷。

用作压电体的陶瓷，是将上述组份的原料粉碎、成型，通过 1000°C 以上的高温烧结，得到铁电体微结晶的集合体。各微结晶内的结晶轴方向是自发生成的，取向杂乱，但因为铁电体

在居里点以下发生畴结构，所以铁电陶瓷是畴的微结晶集合体，其模型如图13-7(a)所示。外加微小电场，各个畴的压电效应相互抵消，整个陶瓷体产生的畴变看不到总的压电效应。

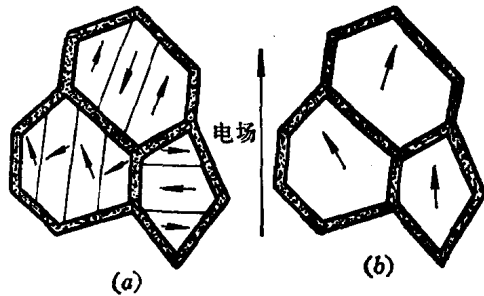


图13-7 钙钛矿型铁电陶瓷中粒子内的畴结构
(a) 极化前，(b) 极化后。

外加强直流电场到铁电陶瓷上, 结晶粒子内各个畴的 c 轴以最近的方向转向电场, 构成单畴的铁电体。图13-7(b)示出这种状态的图形, 去除电场后这种状态仍存在。外加在铁电陶瓷上的直流高压电场, 使结晶轴方向排列整齐的过程称为极化, 极化电场的方向叫极化轴。

极化后的陶瓷在极化电场的方向有方向性, 极化轴周围的方向性相等, 其对称性是 C_{∞}^{mmm} 。由对称性跟压电性的, 研究证明极化陶瓷的压电效应跟 ∞mm 的情况相同, 相当于 $6mm$ 点群的晶体,

因此, 为了利用压电效应, 需将铁电陶瓷极化, 亦即将所有铁电小晶粒的自发偶极矩, 利用外电场转向, 从而得到相当于 $6mm$ 点群晶体的压电陶瓷。

§ 13.4 压电陶瓷的基础

13.4.1 钛酸钡陶瓷

钛酸钡陶瓷制造工艺简单, 容易批量生产。因为价格比钛锆酸铅便宜, 所以现在还广泛使用。

1. 纯钛酸钡陶瓷

不含杂质的陶瓷叫纯陶瓷。构成纯陶瓷的晶胞其特性跟单晶相同。图 13-8 中示出了钛酸钡结晶系和晶格常数随温度的变化。可以看出, 在 -90°C 、 0°C 、 120°C 附近都发生相变。 120°C 附近的相变点叫居里点, 温度在居里点以上, 构成立方晶系, 失去铁电性。沿单位晶胞的结晶轴在 120°C 和 0°C 之间, 在任意一个方向伸长, 构成 $a/c > 1$ 的正方晶系; 0°C 和 -90°C 之间, 在晶胞的面对角线方向上伸长, 构成斜方晶系; -90°C 以下, 在体对角线的方向伸长, 构成菱面体晶系。因此, 120°C 以下由于晶胞形变, 产生跟其伸长方向平行的自发极化(P_s), 表现出铁电性。自发极化在外电场作用下反转, 引起偶极子反转的必要电场叫矫顽场(E_c)。图 13-9 示出钛酸钡单晶的自发极化强度和矫顽场与温度的关系。

自发极化强度和矫顽场的值主要依赖于结晶性，图13-9是良好结晶的测量值。

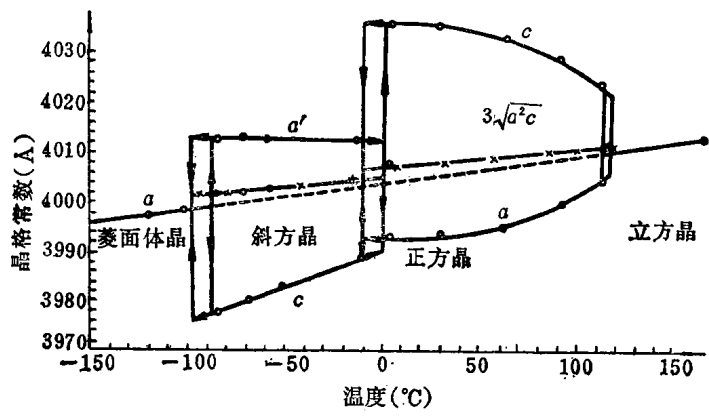


图13-8 钛酸钡的晶格常数与温度的关系

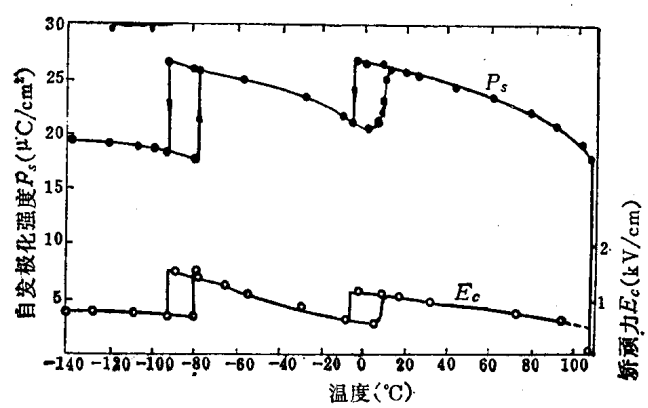


图13-9 钛酸钡单晶的自发极化强度和矫顽场与温度的关系
(测量是在平行于四方晶 (001) 方向进行的)

图13-10示出BaO-TiO₂系的相图。BaTiO₃在1460℃以上是稳定的六方晶系，低于1460℃是稳定的立方晶系。但由于杂质的作用和相不平衡，BaTiO₃陶瓷在1460℃以下曾看到含有六方晶相。BaTiO₃中的Ti过剩会出现BaTiO₇，一般为BaTiO₃固溶体