

铁电与压电材料

许煜寰等 编

科学出版社

铁电与压电材料

许煜寰等 编

科学出版社

1978

内 容 简 介

铁电与压电材料广泛应用于电子技术、激光技术、红外探测技术、超声（和微波声学）技术、固态记忆和显示技术等方面。

本书系统地介绍了国内外目前应用较广的和有发展前途的五十多种铁电与压电材料，着重从材料的结构特点和物理机理方面叙述它们的性能和用途；同时，还介绍了这些材料的单晶、陶瓷和薄膜的制造工艺。

全书共分十四章。第一章至第三章扼要讲述压电、热释电、铁电、电光等物理效应的基本概念和基本规律。第四章以后，分别介绍各种具体材料。

本书可供从事有关铁电与压电材料和器件工作的科技人员参考，也可供大专院校有关专业的师生参考。

铁电与压电材料

许煜寰等 编

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

天津市第一印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1978 年 7 月第 一 版 开本：787×1092 1/32

1978 年 7 月第一次印刷 印张：16

印数：0001—16,110 字数：362,000

统一书号：13031·744

本社书号：1070·13—3

定 价：1.95 元

前 言

铁电与压电材料近十年来发展极为迅速，已广泛应用于电子技术、激光技术、红外探测技术、超声（和微波声学）技术，固态记忆和显示技术以及其他工程技术方面，而研制和生产性能优良的铁电与压电材料，又是发展各种铁电和压电器件的前提。因此，目前国际上对铁电与压电材料的研制和探索十分活跃。

我国早就着手铁电、压电材料与器件的研制和生产，特别是无产阶级文化大革命以来发展很快。广大工人和科技人员在毛主席无产阶级革命路线指引下，以阶级斗争为纲，批判修正主义路线，“独立自主、自力更生”地发展生产和科研，做出了很大成绩。不仅铁电、压电材料与器件的品种大大增加，质量不断提高，而且在很多方面形成了我国自己的特色。

本书系统地介绍了国内外目前应用较广的各种铁电与压电材料的性能、用途和制造工艺，并着重叙述材料的结构特点和物理机理；同时，对一些有发展前途的新材料，也作了必要的介绍。可供从事有关铁电、压电材料与器件工作的科技人员参考，也可供大专院校有关专业的师生参考。

本书以山东大学物理系压电铁电物理教研室集体编写的供工农兵学员使用的教材为基础，由许煜寰、钟维烈、秦自楷等同志作了整理和补充，最后由许煜寰执笔定稿。许煜寰调往中山大学后，本书的编写工作受到了中山大学物理系的支持，得以顺利完成。

本书的编写工作得到了山东大学晶体教研室，中国科学院物理研究所、上海硅酸盐化学与工学研究所、上海技术物理研究所以及有关工厂的不少同志的帮助。清华大学特殊非金属材料教研组的同志审阅了本书的初稿。中国人民解放军广字某部队部分同志和中国科学院物理研究所十二室的同志审阅了修改稿，提出了不少宝贵的意见。编者在此谨对这些同志表示感谢。

由于编者的思想水平和学识水平有限，书中肯定有不少缺点和错误，恳请同志们批评指正。

编者

目 录

第一章 晶体的压电性	1
第 1 节 压电性和压电方程组	3
一、晶体的压电性	3
二、压电方程组	5
第 2 节 压电材料的几个重要参数	14
一、介质损耗	14
二、机械品质因数	15
三、机电耦合系数	16
参考资料	22
第二章 晶体的热释电性和铁电性	24
第 1 节 热释电效应及其在红外探测方面的应用	25
一、晶体的热释电性	25
二、热释电材料的应用	28
第 2 节 晶体的铁电性及其应用	35
一、晶体的铁电性	35
二、铁电体的临界特性	38
三、铁电体的压电效应和电致伸缩效应	41
四、铁电体的分类	43
五、铁电性的应用	45
参考资料	48
第三章 铁电与压电晶体的光学性质和应用	49
第 1 节 电光效应和光弹性效应	51
一、介电常数随电场的变化	51
二、折射率受电场的影响 (电光效应)	52

三、折射率受外加应力的影响(光弹性效应)	53
四、折射率同时受电场和应力的影响	53
第2节 电光系数和电光晶体	55
一、一次电光系数	56
二、二次电光系数	64
三、电光晶体材料	65
第3节 声光晶体	67
一、声光偏转和光弹性系数	67
二、声光晶体材料	70
第4节 非线性光学晶体	73
一、晶体的非线性光学效应	74
二、二次谐波发生的位相匹配问题	77
三、倍频晶体材料	80
参考资料	81
第四章 钛酸钡	83
第1节 钛酸钡的晶体结构及自发极化	84
第2节 钛酸钡单晶和陶瓷的制备	90
一、钛酸钡单晶的制备	90
二、钛酸钡陶瓷的制备	93
第3节 钛酸钡的铁电畴和极化反向	95
一、铁电畴和畴的运动	95
二、畴的极化反向	103
第4节 钛酸钡的性能和应用	106
一、电容器材料(高介电性的应用)	106
二、压电陶瓷材料	108
三、钛酸钡半导体陶瓷材料	111
四、其他方面	114
参考资料	115
第五章 锆钛酸铅系压电陶瓷	117

第 1 节 钛酸铅	118
一、钛酸铅自发极化的产生	118
二、钛酸铅陶瓷的工艺与改性	119
三、钛酸铅陶瓷的性能和应用	122
第 2 节 锆钛酸铅压电陶瓷	124
一、锆钛酸铅的结构和相图	125
二、晶粒和畴结构	130
第 3 节 三元系和四元系压电陶瓷	135
第 4 节 压电陶瓷的改性及实用配方举例	146
一、同价元素取代改性	147
二、“添加物”的改性	152
三、压电陶瓷的实用配方举例	165
第 5 节 锆钛酸铅压电陶瓷的制备及单晶的 生长	170
一、锆钛酸铅压电陶瓷的制备	170
二、锆钛酸铅单晶的生长	186
第 6 节 压电陶瓷性能稳定性问题	188
一、经时稳定性	188
二、温度稳定性	195
参考资料	203
第六章 透明铁电陶瓷	207
第 1 节 透明铁电陶瓷的组成和相图	208
第 2 节 透明铁电陶瓷的工艺	211
一、通氧热压烧结	212
二、化学制备粉料	215
第 3 节 透明铁电陶瓷的物理特性和应用	219
一、电控可变双折射	223
二、电控可变光散射	229
三、电控可变表面形变	230

四、电光方面的应用	231
五、其他应用	238
参考资料	239
第七章 铌酸锂和钽酸锂	241
第 1 节 铌酸锂和钽酸锂的晶体结构与性能	241
一、晶体的结构	241
二、自发极化和电畴	245
三、铌酸锂和钽酸锂的物理性能及压电应用	249
第 2 节 铌酸锂与钽酸锂的电光应用和光损伤 问题	255
第 3 节 铌酸锂及钽酸锂单晶的制备	260
参考资料	271
第八章 钨青铜结构晶体及其他铌酸盐铁电材料	274
第 1 节 钨青铜结构的铌酸盐	275
第 2 节 铌酸钡钠和铌酸锶钡等单晶的生长和 性能	278
一、铌酸钡钠	278
二、铌酸锶钡	285
三、铌酸钾锂等晶体	291
第 3 节 钙钛矿型铌酸盐晶体	293
一、铌酸钾	293
二、钽铌酸钾	296
第 4 节 铌酸盐系铁电陶瓷	297
一、铌酸钾钠陶瓷	298
二、其他铌酸盐陶瓷	303
参考资料	307
第九章 水溶性铁电晶体	310
第 1 节 KDP 类铁电晶体	312
一、KDP 的结构、性能和自发极化模型	312

二、KDP 类晶体的电光性能和应用	319
三、KDP 类晶体的培育	326
第 2 节 TGS 类铁电晶体	332
一、TGS 的结构和自发极化	332
二、TGS 晶体的培育和应用	337
第 3 节 其他水溶性铁电晶体	340
一、罗息盐类及其他酒石酸盐类铁电体	341
二、铁电硫酸盐及有关的化合物	343
三、硝酸盐和亚硝酸盐	345
参考资料	347
第十章 几种重要的铁电晶体	349
第 1 节 层状结构化合物钛酸铋	349
一、钛酸铋的晶体结构和晶体生长	349
二、钛酸铋的铁电畴和应用	352
第 2 节 铁电-铁弹晶体钼酸钆	357
一、钼酸钆的结构和物理特性	357
二、钼酸钆铁电畴的特性和应用	360
第 3 节 锗酸铅($\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$)	363
第 4 节 铁电半导体 SbSI	368
一、SbSI 的结构与介电、铁电性质	368
二、SbSI 的光电导特性	370
三、SbSI 材料的制备	373
第 5 节 其他几种铁电体	375
一、方硼石族	375
二、氟化钡钴族	375
三、氧化铍	376
四、稀土金属锰酸盐	378
五、钛酸镧和钛酸铈	378
参考资料	380

第十一章 反铁电材料	383
第 1 节 反铁电体的结构特点	384
一、ADP 晶体	384
二、钨酸铅	386
三、铌酸钠	389
第 2 节 反铁电体应用的原理	391
一、贮能应用	391
二、换能应用	392
第 3 节 反铁电陶瓷	396
参考资料	401
第十二章 压电晶体	402
第 1 节 水晶	403
一、 SiO_2 的晶体结构	404
二、水晶坐标选取方法和压电性能	407
三、水晶的切割方位	411
四、人工水晶的培育	415
第 2 节 换能用的几种压电晶体	425
一、锗酸铋($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$)	426
二、镓酸锂	430
三、锗酸锂	432
四、一水合硫酸锂	433
第 3 节 电光用的几种压电晶体	434
一、 α 碘酸锂	434
二、 α 碘酸	439
三、二氧化碲	440
四、硅酸铋	443
五、氯化亚铜	444
参考资料	445
第十三章 压电半导体	448

第 1 节	II-VI 族化合物半导体的压电性	449
一、	闪锌矿型和纤维锌矿型晶格结构	449
二、	压电效应的等效电荷理论模型	451
三、	压电半导体的物理性能	455
第 2 节	压电半导体在超声(及微声)器件中的 应用	457
一、	高频超声换能器	457
二、	声放大器	461
第 3 节	压电半导体的薄膜工艺和晶体生长	463
一、	硫化镉的制备	463
二、	氧化锌的制备	467
三、	氮化铝的制备	470
	参考资料	471
第十四章	总结与展望	473
附录 I、	说明晶片取向的标准	483
附录 II、	关于单晶的生长工艺	489
附录 III、	物理量单位变换	496
附录 IV、	晶体的 32 种点群符号	497
	参考资料	498

第一章 晶体的压电性

我们知道,晶体有 32 种对称类型(点群),其中 20 种可能是有压电性的。压电晶体已经在很多技术领域中得到广泛应用。

压电效应是在十九世纪末首先在水晶和电气石等晶体上发现的,当时只是作为晶体的物理现象来研究,并没有在应用上引起重视。从第一次世界大战开始到第二次世界大战结束前,相继发现了罗息盐(酒石酸钾钠)、磷酸二氢铵、磷酸二氢钾、酒石酸乙烯二胺、硫酸锂单水化合物和钛酸钡等重要的压电、铁电晶体,同时逐渐进入了实用阶段。在应用方面,最早是在 1919 年制成了罗息盐的电声元件,在 1921 年制成了水晶谐振器;随后,在频率控制、滤波器、换能器等方面,也开始使用了压电晶体。到了四十年代,为了军事上的需要,对水溶性晶体如磷酸二氢铵和磷酸二氢钾等进行了大量研究,并且在用到声纳方面取得了成功。

从第二次世界大战到五十年代,一方面更加广泛地应用各种水溶性压电晶体;同时,又继续发现了许多新材料,如六水合硫酸铝胍、硫酸三甘肽等具有氢键的化合物,和类似钛酸钡的铌酸钾、钽酸钾、钛酸锶、钛酸铅等具有氧八面体结构的材料,因而压电材料的品种大大增加。在这期间,1947 年发展了钛酸钡陶瓷材料。钛酸钡压电陶瓷的第一个商业产品是拾音器。钛酸钡陶瓷压电性能的发现,就压电材料的应用方面来说,具有重大的意义。在此以前,压电效应的研究及其应用只是局限于象水晶、罗息盐等单晶。除水晶外,那些有独

特优点的压电晶体多是水溶性的,存在着易潮解等缺点,钛酸钡则无此弊端;同时,作为陶瓷材料,钛酸钡也可以很容易地制成各种形状和进行批量生产,满足不同应用的需要。所以,二次大战后十多年间,钛酸钡压电陶瓷的研究和应用十分活跃。在研究进一步改进钛酸钡性能的过程中,一般地研究了具有氧八面体结构的 ABO_3 型化合物的结构和特性。1952 年发表了关于锆钛酸铅固溶体特性的报告,接着很快就对它进行了多方面的研究,发现在准同型相界*附近的组成具有很优异的压电性能。锆钛酸铅压电陶瓷的出现,使压电材料的应用展开了新的一页。它与钛酸钡相比,具有压电耦合系数大、居里点高以及可通过变更成分在很大范围内调整性能以满足多种不同需要等优点。因此,锆钛酸铅系陶瓷得到了越来越广泛的应用,在许多方面取代了原先的压电材料。

六十年代以来,一方面在锆钛酸铅压电陶瓷的基础上进行种种掺杂改性,并且发展了三元系压电陶瓷,使得压电陶瓷各项性能进一步提高;另一方面,由于陶瓷材料不能满足日益发展的超高频技术的要求,特别是由于激光等新技术的应用,晶体材料的发展得到了很大的推动。同时,由于单晶的生长工艺不断改进,使得一些新的压电、铁电晶体材料有可能大批生产。这样,就出现了一些性能优良的新的压电、铁电晶体,如铌酸锂、钽酸锂、镓酸锂、锗酸铋等。利用薄膜工艺还制备出具有较好的压电性能的硫化镉、氧化锌、铌酸锂、氮化铝等的薄膜换能器,用于微波声学技术中。

除此以外,新的压电材料还不断涌现。近几年发展了热压烧结的压电陶瓷以及高分子化合物的柔软压电材料、复合压电材料等。

* 准同型相界亦称为“类质异晶相界”。

本章只对晶体的压电性和有关的参数作一般性的介绍，对各种重要材料的具体讨论，将分别于第四章以后进行。

第 1 节 压电性和压电方程组

一、晶体的压电性

大家知道，在电场的作用下，可以引起电介质中带电粒子的相对位移而发生极化。但是，在某些电介质晶体中，也可以通过纯粹的机械作用而发生极化，并导致介质两端表面内出现符号相反的束缚电荷，其电荷密度与外力成比例。这种由于机械力的作用而激起晶体表面荷电的效应，称为压电效应。晶体的这一性质就叫压电性。压电效应是在 1880 年首先从 α 石英晶体(水晶)上发现的。

晶体的压电效应可以用图 1.1 的示意图来加以解释。图 1.1(a)表示出压电晶体中的质点在某方向上的投影。此时，晶体不受外力作用，正电荷的重心与负电荷的重心重合，整个晶体的总电矩等于零(这是简化了的假定，实际上是会有电偶极矩存在的)，因而晶体表面不荷电。但是，当沿某一方向对晶体施加机械力时，晶体就会由于发生形变而导致了正负电荷重心不重合，也就是电矩发生了变化，从而引起了晶体表面的荷电现象。图 1.1(b)为晶体受压缩时荷电的情况；图 1.1

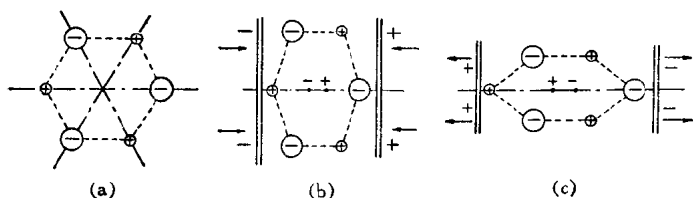


图 1.1 压电晶体产生压电效应的机理示意图

(c)则是拉伸时的荷电情况。在这两种情况下,晶体表面带电的符号相反。反之,如果将一块压电晶体置于外电场中,由于电场作用,会引起晶体内部正负电荷重心的位移。这一极化位移又导致晶体发生形变,这个效应就称为逆压电效应。

由此可知,压电效应是由于晶体在机械力的作用下发生形变而引起带电粒子的相对位移(偏离平衡位置),从而使得晶体的总电矩发生改变而造成的。晶体是否具有压电性,是由晶体的结构对称性这个内因所制约的。具有对称中心的晶体永远不可能具有压电性,因为在这样的晶体中,正负电荷的中心对称式排列不会因形变而遭受破坏。所以,仅仅由机械力的作用并不能使它们的正负电荷重心之间发生不对称的相对位移,也就是不能使之产生极化。这就是说,具有对称中心的晶体的总电矩永远为零,从而不可能出现压电性。换言之,晶体必须有极轴,才有压电性(所谓“极轴”,即其两端不能借助于该对称型中的对称操作而相互重合的方向轴线,并非指对称操作的转轴)。显然,有对称心的晶体永远不可能存在有极轴,因而它们也永远不可能有压电性。

在三十二种点群中,只有二十种点群的晶体才可能具有压电性。这二十种点群都不具有对称心(即所谓异极对称型),它们是: 1 、 2 、 m 、 222 、 $2mm$ 、 4 、 422 、 $4mm$ 、 $\bar{4}$ 、 $\bar{4}2m$ 、 3 、 32 、 $3m$ 、 6 、 622 、 $6mm$ 、 $\bar{6}$ 、 $\bar{6}m2$ 、 23 、 $\bar{4}3m$ 等(点群 432 虽不具对称心,但退化,不具有压电性)。但是,必须注意,并不是凡属于上述二十种点群的所有晶体都必定具有压电性。因为压电晶体首先必须是不导电的(至少也应是半导体性的),同时其结构还必须要分别带正电荷和负电荷的质点——离子或离子团存在。也就是说,压电晶体还必须是离子性晶体或由离子团组成的分子晶体。

二、压电方程组

首先,我们对晶体的电行为和弹性行为之间的相互作用,也就是它的压电性,作一概括的介绍。

晶体的电行为可以用电场 E 和电位移 D 作变量来描述。这两个矢量的分量分别用 E_i 和 D_i 来表示($i=1,2,3$),脚标指明分量所沿的参考系(用直角坐标)的轴向。 E 和 D 的单位分别是伏特/米和库仑/米²。在电场不太大时, E_i 和 D_i 遵从线性关系:

$$\begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}, \quad (1.1)$$

ϵ 是介电常数,它是一个二阶对称张量(n 阶张量就是指有 3^n 个分量的张量),有 9 个分量,单位是法拉/米。实际上由于对称关系,介电常数的独立分量最多只有 6 个(其中 $\epsilon_{12}=\epsilon_{21}$, $\epsilon_{13}=\epsilon_{31}$, $\epsilon_{23}=\epsilon_{32}$)。上式也常常写成

$$D_m = \sum_{n=1}^3 \epsilon_{mn} E_n \quad (m=1,2,3). \quad (1.2)$$

实际工作中常使用相对介电常数 ϵ_{mn}/ϵ_0 , ϵ_0 是真空介电常数,等于 8.85×10^{-12} 法拉/米。相对介电常数是没有单位的物理量。 ϵ_{mn}/ϵ_0 也常写成 κ_{mn} 。

晶体的弹性行为,是用应力 T 和应变 S 作变量来描述的。应力 T 张量的分量用两个脚标 ($i=1,2,3$ 和 $j=1,2,3$) 来表示,单位是牛顿/米²。 T 是一个二阶对称张量, $T_{ij}=T_{ji}$, 9 个分量中只有 6 个分量是独立的,往往把脚标简化,只用一个下标,写成 $T_\mu (\mu=1,2,\dots,6)$, 即

$$\text{三个法向应力 } T_{11} \rightarrow T_1, T_{22} \rightarrow T_2, T_{33} \rightarrow T_3;$$