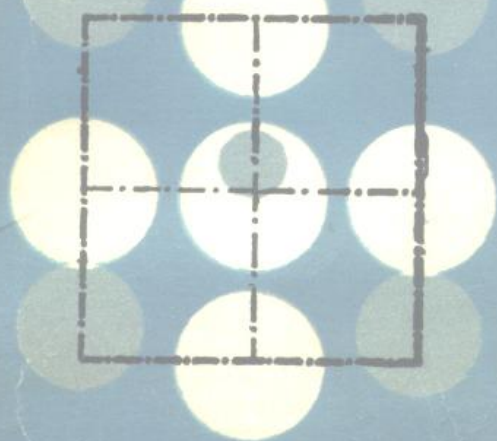


〔日〕田中哲郎 等 编



压电陶瓷材料

科学出版社

压电陶瓷材料

(日) 田中哲郎 等 编

陈俊彦 王余君 译

周志刚 李龙土 校

科学出版社

1981 9·8 2

内 容 简 介

本书是由日本从事压电陶瓷材料研究的几位有影响的学者分别执笔撰写的，系统地论述了压电陶瓷材料的物理性质、制造工艺、测量方法和实际应用。全书共分十章。第一章阐述压电陶瓷材料的发展历史。第二章至第七章分别介绍日本多年来在压电陶瓷材料研究方面的主要成果。第八章概述压电陶瓷在电子学、声学、力学等方面的应用。最后两章列出了大量有价值的日本压电陶瓷专利和锆酸铅-钛酸铅系固体文献。

本书可供从事于研究、生产和使用压电陶瓷材料的科技人员以及大专院校有关专业师生参考。

田中哲郎·岡崎 清·一ノ瀬具共編

圧電セラミツク材料

日本学献社，1973

压电陶瓷材料

〔日〕田中哲郎等编

陈俊彦 王余君译

周志刚 李龙土校

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

1982年12月第一版 开本：787×1092 1/32

1982年12月第一次印刷 印张：8 5/8

印数：0001—3,000 字数：191,000

统一书号：13031·2075

本社书号：2832·13-3

定价：1.35元

译 者 的 话

近二十年来,压电陶瓷在国内外的的发展十分迅速,并已广泛应用于电子、光、热、声学等领域,成为国防工业、民用工业以至日常生活中重要的功能材料。日本在这方面的工作占有重要位置,颇有趋于领先地位的倾向,从基础理论到实际应用都有明显发展,材料品种不断增加,相继出现了一些很有发展前途的材料,新型压电器件陆续问世,使换能、电光、红外、显示技术有了很大发展。日本在这个领域的工作是很值得注意的。

本书是日本从事压电陶瓷材料研究颇有影响的几位学者分别执笔写成的,总结了他们在这方面的主要成果,反映了日本压电陶瓷材料的主要特色和基本情况,是一本较有价值的参考书。本书以压电陶瓷材料为中心,从基本概念到理论分析,从新材料的制备、测量方法以至实际应用,进行了较详细的论述。本书特点是在论述材料的压电特性时突出转换原理,使读者对电声换能材料的知识有比较坚实的基础;在介绍材料时,从典型材料出发,阐明钙钛矿结构材料的主要特征,使读者对这类材料的本质有所了解;在叙述工艺过程中,不是泛泛而谈,而是详细论述烧结、极化机理,重点非常突出;本书末尾还列出了大量有价值的日本压电陶瓷专利和科技文献,为读者提供了很大帮助。

本书的翻译分工如下:第一章陈俊彦、王余君;第二章至第六章陈俊彦;第七章至第十章王余君。全书由周志刚、李龙土同志校订;另外,刘业清、孟秀林、吕景楼等同志对本书前几

章译文进行了校阅,提出了许多宝贵意见。此外,在翻译过程中,还得到了中国科学院声学研究所许多同志的指导、帮助,在此一并致以深切谢意。由于译者水平有限,译文难免有不妥之处,请读者批评指正。

译 者

• 11 •

序 言

压电陶瓷历史是从发现钛酸钡开始的，日本的这项工作在于独立于美、苏的情况下，由当时电气试验所小川建男等发现的，这对从事过这项工作的人来说是值得自豪的。但遗憾的是，这个发现正值二次大战末期，战争结束时的混乱，使我国这方面的研究暂时中断。1947年S. 罗伯兹 (S. Roberts) 发现了钛酸钡的压电性，他发现对钛酸钡陶瓷施加直流偏压后就成为压电体。现在对此谁都不会感到奇怪了，然而在当时，作者对陶瓷在电压作用下能产生伸缩、振动感到极大兴趣，并想亲眼观察陶瓷的伸缩现象，在这种思想指导下，制造了一台现在看来是简陋的装置，用直径小于1毫米的棒作滚柱，在滚柱上装上小镜子，用光杠杆放大微小位移进行观察。对长2厘米的圆柱形钛酸钡加上电压时，能观察到轴向的伸缩。在加上电压的瞬时，光的像移动，在刻度盘上可看到有几厘米的移动，真是令人高兴，从此以后，作者就与压电陶瓷结下了不解之缘。

在压电陶瓷的发展过程中，特别应指出高木豊等人发现了锆酸铅的反铁电性(1950年)。他们为了解释锆酸铅的介电特性，配制了锆酸铅和钛酸铅的混合晶体。1953年前后，虽然研究了PZT的有关组成，但遗憾的是，当时没有探讨它的压电性。后来美国国家标准局B. 贾菲 (B. Jaffe) 等发现了PZT压电陶瓷的优异压电特性，并于1955年发表了文章。这一成果是具有独创性的，PZT的专利也属于美国所有，这对我国压电陶瓷界来说是深感后悔的。然而，科学技术的发展

是无止境的。压电陶瓷中又出现了不受克利维脱 (Clevite) PZT 专利限制的新材料。以此为开端, 1965 年以来, 具有新组成的压电陶瓷的研究, 在我国迅速地活跃起来, 在应用方面也开辟了新的领域, 例如陶瓷滤波器等, 这在钛酸钡时期是难以想象的, 而且我国产品销售到国外, 颇有垄断世界市场之势。

二十五年前, 作者热衷于压电陶瓷研究的时候, 从事这方面研究的人极少, 究竟何时能实现工业生产, 尚是疑问。然而, 在四分之一世纪内发生了翻天覆地的变化。现以压电打火机为代表, 压电陶瓷制品已进入家庭的厨房和客厅, 甚至口袋和手提包里, 令人有隔世之感。如上所述, 我国的压电陶瓷研究虽一度被美国超前, 不胜遗憾, 但在理论和技术方面却有了相当数量的研究人员, 已在当代世界上具有了很强的实力。象“电子陶瓷”这样的领域很窄的专业杂志以月刊发行, 也只有日本, 该杂志(1970年创刊)于1971年11月出版了压电陶瓷材料专刊, 内容相当丰富, 因此编者认为, 将内容稍加充实, 整理一下, 便可出版单行本, 因而有编辑本书的打算。于是花费了两年多的时间, 以图内容进一步充实。这本书若能有助于压电陶瓷的进一步发展, 作为其中一个编者, 将不胜荣幸。

编辑代表 田中哲郎

1973年11月11日

目 录

第一章 绪论	1
§ 1.1 BaTiO ₃ 的发现	1
§ 1.2 从 BaTiO ₃ 到 PZT.....	2
§ 1.3 压电陶瓷的发展和应用.....	6
§ 1.4 电子陶瓷时代.....	8
参考文献.....	9
第二章 压电材料的性质	10
§ 2.1 压电效应的基础.....	10
§ 2.2 压电换能器.....	16
§ 2.3 铁电体.....	26
§ 2.4 陶瓷材料.....	32
参考文献.....	36
第三章 PbZrO₃-PbTiO₃ 物理	37
§ 3.1 PbTiO ₃ 特性	38
§ 3.2 PbZrO ₃ 特性	44
§ 3.3 PbZrO ₃ -PbTiO ₃ 系陶瓷	53
§ 3.4 极化和电致伸缩.....	61
§ 3.5 其它问题.....	67
§ 3.6 结语.....	71
参考文献.....	72
第四章 压电陶瓷的制造方法	74
§ 4.1 陶瓷材料的制备.....	74
§ 4.2 固相反应, 烧结.....	76

§ 4.3	置换, 添加, 固溶	84
§ 4.4	烧结状态和特性	88
§ 4.5	由陶瓷材料到压电元件的加工过程	90
§ 4.6	极化与老化	93
§ 4.7	压电器件的加工	95
	参考文献	98

第五章 复合钙钛矿和含复合钙钛矿的二元系、三元系压电陶瓷

§ 5.1	压电陶瓷材料的发展	99
§ 5.2	复合钙钛矿氧化物	105
§ 5.3	二元系陶瓷	109
§ 5.4	三元系陶瓷	122
5.4.1	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbZrO_3-PbTiO_3$	123
5.4.2	$Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbZrO_3-PbTiO_3$	126
5.4.3	$Pb(M^{3+}_{1/2}M^{3+}_{1/2})O_3-PbZrO_3-PbTiO_3$ ($M^{3+} = Nb,$ $Ta, M^{3+} = Fe, Cr$)	129
5.4.4	$Pb(Me'_{1/2}Nb_{1/2})O_3-PbZrO_3-PbTiO_3$ ($Me' = In, Y$ 和稀土元素)	131
5.4.5	$Pb(Me'_{1/2}Te_{1/2})O_3-PbZrO_3-PbTiO_3$ ($Me' = Mn,$ Ni, Co, Mg 等)	133
5.4.6	$Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O_3-PbZrO_3-PbTiO_3$	135
5.4.7	$Pb(Cd_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbZrO_3-PbTiO_3$	137
5.4.8	$Pb(M'_{1/2}W_{1/2})O_3-PbZrO_3-PbTiO_3$ ($M' = Cd, Mn,$ Zn, Mg, Co, Ni)	140
5.4.9	$Pb(Mn_{1/3}Me''_{2/3})O_3-PbZrO_3-PbTiO_3$ ($Me'' = Nb,$ Ta, Sb)	145
5.4.10	$Pb(Mn_{1/2}Me''_{1/2})O_3-PbZrO_3-PbTiO_3$ ($Me'' = Nb,$ Ta, Sb)	148
5.4.11	其它的三元系陶瓷	150

参考文献	151
第六章 热压和电光陶瓷材料	154
§ 6.1 铁电陶瓷的热压	154
6.1.1 热压法	154
6.1.2 热压的效果	155
§ 6.2 PLZT 陶瓷	158
6.2.1 制法	158
6.2.2 PLZT 相图	159
§ 6.3 电光效应	162
6.3.1 光散射	162
6.3.2 双折射	166
6.3.3 延迟的测定	167
6.3.4 PLZT 陶瓷的电光特性	170
§ 6.4 电光陶瓷材料的应用	173
6.4.1 利用电控光散射的光阀	173
6.4.2 利用电控双折射的装置	174
6.4.3 利用铁电陶瓷的映象装置	176
参考文献	178
第七章 高耦合压电陶瓷材料的测量方法	180
§ 7.1 压电陶瓷的材料参数	181
§ 7.2 导纳特性	183
§ 7.3 等效电路	188
§ 7.4 近似式	190
§ 7.5 振子参数的测量电路	192
§ 7.6 振子参数的测量方法	193
§ 7.7 材料参数的测量方法	196
§ 7.8 泊松比的测量方法	197
参考文献	201

附录	201
第八章 压电陶瓷应用的展望	205
§ 8.1 压电陶瓷材料的概况	205
§ 8.2 压电陶瓷应用的概况	206
§ 8.3 压电振子方面的应用	209
§ 8.4 电声换能器方面的应用	216
参考文献	225
第九章 专利介绍(从专利公报看压电陶瓷五年的进展)	228
§ 9.1 钛酸铅系陶瓷压电体	229
§ 9.2 锆钛酸铅系压电陶瓷	230
§ 9.3 三元系压电陶瓷	232
第十章 关于锆酸铅-钛酸铅系固溶体的文献	240
文献索引	244

第一章 绪 论

§ 1.1 BaTiO₃ 的发现

1935年前后,当时日本电气试验所就开始研究电子陶瓷,森安静太“关于 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系电介质的研究”⁽¹⁾等是其代表作。继滑石瓷研究之后,德国发表了具有高介电常数的氧化钛陶瓷,引起了人们的注意,而试图制成供实用的低损耗小型电容器,也是在这个时期。1939年,森安静太应河端制作所邀请,参加了氧化钛陶瓷电容器商品化的研究,半年左右就完成了任务。这大概是日本的第一批陶瓷电容器制品,其商标名称为“钛康”。因此“钛康”就成了陶瓷电容器的代名词,早为人们所熟知⁽²⁾。

1939年,小川建男、和久茂等在电气试验所研究如何提高氧化钛系陶瓷的性能。他们首先研究 MgO-TiO₂ 二元系的组成与介电常数温度特性的关系,但因为存在不能完全烧结的组成范围,加入 CaO, SrO, BaO 等碱土金属氧化物作第三成分,由此对三元系陶瓷进行了系统研究。但研究 CaTiO₃, SrTiO₃, BaTiO₃ 时遇到了困难⁽³⁾。1944年1月31日,小川⁽⁴⁾证实了 BaTiO₃ 介电性能的异常现象,即 BaO 和 TiO₂ 的克分子比为 1:1 的材料介电常数,在室温时为 1000,而 110℃ 附近时约为 4000。由于处于战时,该项研究除部分内容外,一般都没有发表。1945年后,研究工作又因故处于停顿状态。1942年,美国怀纳(Wainer)和萨洛蒙(Salomon)发现了 BaTiO₃ 陶瓷的介电性能异常现象,麻省理工学院 A.

冯·希泊尔 (Von Hippel) 在题为“高介电常数陶瓷”的论文⁽⁵⁾中首次发表了 BaTiO_3 的 $D-E$ 电滞回线, 证实了它具有铁电性. 战后从国外论文才看到, 日、美、苏三国几乎同时发现了 BaTiO_3 .

关于以后的情况, 高木豊在《电子陶瓷》杂志压电陶瓷专刊卷头语“关于 PbZrO_3 的回忆”⁽⁶⁾中作了综述, 以下引其全文.

§ 1.2 从 BaTiO_3 到 PZT

[引自“关于 PbZrO_3 的回忆”(高木豊)]

1. BaTiO_3 发现前后

按原稿线索查阅了当时的《物性论研究》杂志, 不论如今它办得怎样, 然而一提起它就令人回忆起往事. 这是战败后不久还处于管制时代由大阪大学永官健夫等的努力而出版的会刊. 从第 1 期到第 4 期铅字排版, 为双月刊, 后来为迅速报道论文, 从第 5 期起改为誊写印刷的月刊. 以后, 编辑人员和印刷厂虽几次变动, 仍保留杂志原名.

第 6 期刊载的论文几乎全部与 BaTiO_3 有关, 其目录如下:

《物性论研究》, 6 (1947 年 7 月)

钛酸钡陶瓷	小川建男(递信省电气试验所)	1 页
钛酸钡的介电性能异常现象	高桥秀俊, 中村辉太郎(东大理)	27 页
钛酸钡的相变	三宅静雄, 上田隆三 (小林理研)	38 页
BaTiO_3 的磁系数随温度的变化	杉浦一郎, 高木豊, 沢田正三 (东大二工)	47 页
BaTiO_3 的比热和热膨胀	沢田正三, 白根元, 菅原裕 (东大二工)	50 页

当时递信省电气试验所的小川建男是 BaTiO_3 的发现者,他在论文末尾谈到第 8012 研究组的情况,驹形作次是该组组长,东大(二工)高木昇、阪大吹田德雄、东大(理)高桥秀俊等都参加了高介电常数材料研究组的工作。当时我是东大(二工)副教授,是以正式组员身分参加,还是高木昇(二工其它讲座教授)邀请我去的已记不清了,但该组每次例会我都参加,听取关于介电材料的介绍。

小川为了在 TiO_2 系介电材料中探索 ϵ 随温度变化很小的材料,在 TiO_2 中掺入了各种添加物,烧成了组成范围很宽的二元系、三元系陶瓷,并精确地测定了陶瓷 ϵ 和 $\tan \delta$ 的色散及随温度的变化,几乎都在该组每次例会上作报告。然而,研究工作不久便出现了意外的结果,陶瓷的 ϵ 随温度变化不仅没有减小,反而异常地增大。研究范围逐渐缩小,终于在 1944 年发现了著名的 BaTiO_3 。我因出席了该组例会,能具体地了解其发现的经过。 BaTiO_3 的发现引起当时国内很多物性论研究人员的极大兴趣。《物性论研究》第 6 期报道了发现后第三年的一个片断。

由于参加该组例会,我从合金的有序-无序相变逐渐开始对 KH_2PO_4 和罗息盐的相变感兴趣,尤其是 BaTiO_3 的发现对我启发很大,因而在东大(二工)就开始研究 BaTiO_3 系陶瓷。此外,东大(二工)应用物理系有几名冶金专业毕业的大学研究院学生,利用战败物资,制成了几个煤气炉式的装置。对此,我终身感谢他们。

后来我到东京工业大学工作,由于二工时的同事白根元和沢口悦郎也先后来到东京工业大学,所以继续进行了对 BaTiO_3 及其有关物质的研究。

2. PbZrO_3

众所周知,第二次世界大战中,日本、美国和苏联几乎同时发现了 BaTiO_3 , 这方面的情况到战后才清楚。如文献所载,各地都在争先恐后地研究 BaTiO_3 。

1950 年罗伯兹 (Roberts) 发表了关于 PbZrO_3 的论文⁽⁷⁾, 指出这种物质在 236°C 时存在相变点,其 ϵ 随温度的变化类似于 BaTiO_3 , 出

现尖锐的峰值。但立方-四方相变时， c/a 小于 1，而 BaTiO_3 的 c/a 大于 1，相比之下显示出异常现象。

我们也很快获得了 PbZrO_3 。其实，1949 年和久、堀两位已写出关于 PbZrO_3 的报告，指出在 220°C 时出现 ϵ 的峰值，也许当时没有印刷发行。可是研究中发现了很多难以理解的问题。例如，观测不到电滞迴线，四方相时不能进行压电实验，加热冷却通过相变温度时也观察不到热释电现象。这样，就很难将相变点以下的四方相 PbZrO_3 视作具有极性结构的铁电体。

我们在很长时期内处于探索阶段，有一次将当时已确认的铁电体 PbTiO_3 和 PbZrO_3 ，制成混合晶体进行研究，才逐步找到了解决问题的线索。例如在图 1.1⁽⁸⁾中，以含有 5% PbTiO_3 的混合晶体为例，这种陶瓷先在第一个相变点转变为具有铁电体特征的 A 相，继续冷却，通过另一个相变点，完全失去铁电体特征而转变为 B 相，如果逐步改变 B 相范围的组成，便发现与纯 PbZrO_3 四方相有关。

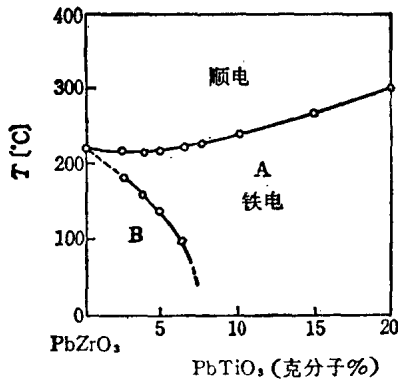


图 1.1 PbZrO_3 - PbTiO_3 系相图 (PbZrO_3 侧)。

正在这时，我主要从理论上研究反铁电体，估算它将显示的特性。如果 PbZrO_3 是反铁电体，预测它将显示的性质，于是加上直流偏压，研究其相变温度的变动，研究由直流偏压引起的介电常数的变化，如将 PbZrO_3 作为反铁电体，这些现象就很容易得到解释。不久进一步明确

了 PbZrO_3 ，在相变温度附近显示出双电滞迴线(图 1.2)，这是反铁电体的重要证据。于是就给《物理评论》投稿。然而编辑回信指出，审稿人对反铁电体这个词提出异议，稍加修改后还是可以受理。这大概是因为审稿人对反铁磁体和反铁电体的本质差异认识不清所致。

在反铁磁体的情形下，交换积分的符号是负的，根据居里-外斯定律所作出的直线在绝对温度负侧与温度轴相交，因而相变点出现的磁化率峰值最大也只有 10^{-3} 量级。反之，在反铁电体情形下，偶极子相互作用方面无甚差异，仅凭各种微小差别区分为铁电体或反铁电体，因而即使反铁电体时，居里-外斯的直线通常在绝对温度的正侧，且在相当高的温度处与温度轴相交，所以相变点处的介电常数峰值相当大，容易与介电常数为几千的铁电体相混淆。

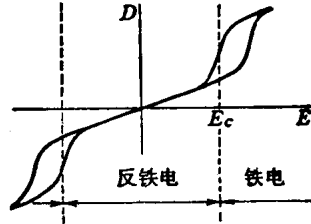


图 1.2 相变点附近的 PbZrO_3 陶瓷在强电场下的双电滞迴线。

经多次信件往返，终于同意了我们的看法，美国通用电气公司罗伯兹也赞成我们的看法，并给《物理评论》编辑部写了声援我们的信。回忆起来，仅仅这场争论就有数月之久。

还有一点要指出，我的反铁电体论文⁽⁹⁾是在 1952 年印刷的，正如在该文脚注中说明的，论文内容是以 1950 年 11 月在大阪大学物理学会的讲演为基础。如前所述，这与基特尔 (Kittel) 提出的反铁电体理论是相互独立提出的。因而，给《物理评论》投稿时称 PbZrO_3 为反铁电体，说明了我们比审稿人更详细地了解反铁电体的本质。

不过图 1.1 表示的还不十分准确，白根元去美国后，沢口悦郎进行了更详细的研究⁽¹⁰⁾ (图 3.26)。扩大了组成范围，在图中间部分发现 $F_0 \sim F_8$ 相变，该图在基特尔的固体物理学引论(初版)中曾引用过。

该图中间部分就是 PZT 的组成，当时小林理学研究所的丸竹正一曾提醒我们注意这点，但我们未完全明白他的意图。

现在沢口悦郎作为特邀研究员在美国宾夕法尼亚州立大学继续进行这方面研究。

§ 1.3 压电陶瓷的发展和应⽤

从⾼木豊的短⽂中可以看出，以发现 BaTiO_3 为开端的铁电体研究在物理学上引起了极⼤的关注。S. 罗伯兹发现在 BaTiO_3 陶瓷上施加⾼直流偏压，便呈现强的压电效应，撤除电压之后，仍持续显示这种效应，从而为压电陶瓷的应⽤揭开了序幕⁽¹¹⁾。京都大学的阿部清、田中哲郎从 1947 年开始注意 BaTiO_3 陶瓷在工程上的应⽤，并开始研究在电容器、压电振⼦、电声换能器⽅⾯的应⽤，1951 年与村田制作所协作，发表了有关⽤ BaTiO_3 陶瓷作成的郎芝万式压电振⼦⽅⾯的⽂章⁽¹²⁾。就压电陶瓷的应⽤⽽⾔，虽然已有⽤于拾音器的双层叠⽚等⼏种⽅案，但实际上，在工业上成功地制造出郎芝万式振⼦还是第⼀次。⽤这种郎芝万式压电元件的换能器安装在产业科学研究所的鱼探⼦上，1951 年 3 月在京都大学、日本⽆线电公司、产业科学研究所、村田制作所的有关⼈员参加下，在沼津海上进⾏实验，确认了换能器的性能。在该项研究⼯作的启发下，以阿部清为委员长，伊藤庸二、田中哲郎为干事的“钛酸钡实用化研究会”⁽¹³⁾成立了，并于 1952 年 5 月召开了第⼀次报告会，根据当时记录，出席会的有渡边宁、松平正寿、⼤原仪作(东北⼤)、星合正治、⾼木昇(东⼤)、小林宏治、出川雄⼆郎(日电)、中岛茂(日本⽆线电公司)、斋藤亥三雄(同志社)、平野正胜(产业科学研究所)、村田昭、冈崎清、佐份利治(村田制作所)等⼈。该研究会成立⼆十年以来已举办了 114 次报告会，对促进压电陶瓷的应⽤起了很⼤作⽤。

上述关于 PbZrO_3 的反铁电性的研究以及 PbZrO_3 - PbTiO_3 系固溶体的研究是众所周知的，但是日本的有关组织（以压电陶瓷的应⽤为主要⽬标）没有重视后者的压电性的研究，⽽