

压电铁电物理

王春雷 李吉超 赵明磊 编著



科学出版社
www.sciencep.com

压电铁电物理

王春雷 李吉超 赵明磊 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书系统讲述了压电铁电物理的基础理论知识, 内容共分为 10 章. 第 1 章至第 3 章介绍了压电铁电的相关知识: 晶体结构、介电性质和弹性性质, 第 4 章和第 5 章讲述了压电效应、压电方程和振动模式, 第 6 章至第 8 章是关于铁电性的基本概念和理论, 第 9 章讨论了极化反转和介电响应, 最后一章是压电铁电的应用介绍.

本书可作为电介质物理高年级本科生及相关专业研究生的教学参考书, 也可供从事压电和铁电材料研究的科研工作者参考.

图书在版编目 (CIP) 数据

压电铁电物理/王春雷, 李吉超, 赵明磊编著. —北京: 科学出版社, 2009
ISBN 978-7-03-023671-5

I. 压… II. ①王… ②李… ③赵… III. ①压电材料—物理学—教材 ②铁电材料—物理学—教材 IV. TM220.14

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 051828 号

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009 年 4 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2009 年 4 月第一次印刷 印张: 20 1/4

印数: 1—2 000 字数: 397 000

定价: 64.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换<路通>)

前　　言

本书根据作者多年在山东大学物理学院针对高年级本科生和研究生的教学工作的积累，结合本研究小组科研工作的经验编著而成。

压电和铁电物理的基础知识是本书讲述的重点内容，适合于本科生和低年级研究生学习使用。本书的另一部分内容讲述了铁电和压电材料近年来科学的研究的最新进展。本书内容共分 10 章：晶体结构；介电性质；弹性性质；压电效应及压电方程；压电振子的振动模式；晶体的铁电性；铁电性的宏观理论；铁电微观理论；极化反转和介电响应以及压电铁电应用。本书的主要目的是为今后开展压电铁电材料和器件研究和开发的工作者提供背景知识。为了帮助读者更深入的掌握有关内容，每一章安排了适当的习题，供读者选用。

阅读本书需要的预备知识有：电磁学、材料工程力学、热力学和统计物理、量子力学和固体物理。本课程的后续课程有：电介质测量——主要介绍压电铁电材料参数和性质的一些测量原理和方法；电介质材料和器件——介绍常见的压电铁电材料的成分、结构和主要物理性能，压电铁电单晶和陶瓷的制备方法，典型器件的设计原理和理论方法；电介质物理实验——电介质材料常用的表征测量的物理方法和手段。

感谢新疆昌吉学院陈惠敏、张保花老师对本课程提出的意见和建议。感谢山东大学物理学院 2003、2004、2005 级同学在使用本教材时提出的宝贵意见和建议。特别是 2005 级田学增、杨锴、武荣庭、谢启华、杨立峰等诸位同学对讲义中的错误之处做出了非常详细的修改和更正。

限于编者的学识和水平，书中的错误和不妥之处在所难免，希望读者批评指正。

符 号 表

符号	物理意义
C	居里-外斯常数
c	弹性劲度系数
D	电位移
d_{jn}	压电应变常数
e_{jm}	压电应力常数
E	电场强度
f_a	反谐振频率
f_r	谐振频率
G	切变模量, 吉布斯自由能
g_{jm}	压电电压常数
H	焓, 哈密顿量
h_{jm}	压电劲度常数
J_{ij}	相互作用常数
Q	热量, 正则坐标
Q_{imn}	电致伸缩系数
P	极化强度
P_s	自发极化强度
P_r	剩余极化强度
p	热释电系数
X	应力
x	应变
s	弹性顺服常量
S	熵
t_s	反转时间
T	绝对温度
W	功
Y	杨氏模量
ϵ	介电常数
χ	介电极化率
σ	泊松比
ω_{TO}	横光学模频率
Ω	隧道穿透积分
τ	弛豫时间

目 录

前言

符号表

第 1 章 晶体结构	1
1.1 晶体结构的周期性	1
1.2 晶棱和晶面指数	8
1.3 宏观对称性和点群	12
1.4 晶轴和直角坐标轴的选择	20
练习题	23
思考题	24
第 2 章 介电性质	25
2.1 介电常数张量	25
2.2 独立介电常数	30
2.3 介电极化机制	35
2.4 有效场理论	44
2.5 静态介电常数与微观极化率	50
练习题	54
第 3 章 弹性性质	55
3.1 应力、应变和胡克定律	55
3.2 对称性与弹性常数	62
3.3 晶体中的弹性波	67
3.4 晶体的铁弹性	71
练习题	72
第 4 章 压电效应与压电方程	73
4.1 压电效应	73
4.2 压电常数与对称性	79
4.3 压电晶体的切割	87
4.4 钛酸钡 z 切割晶片的压电方程	91
4.5 各类压电方程组的常数之间的关系	95
4.6 一般情况下的压电方程组	98
4.7 机电耦合系数	105

练习题	111
程序设计	111
第 5 章 压电振子的振动模式	112
5.1 薄长片压电振子的长度伸缩振动	112
5.2 薄圆片压电振子的径向振动	126
5.3 其他压电振子	134
5.4 等效网络方法	139
练习题	148
小课题	149
第 6 章 晶体的铁电性	150
6.1 晶体的铁电性	150
6.2 几种典型铁电体	157
6.3 反铁电体	162
6.4 先兆铁电体	166
6.5 铁电弛豫体	169
6.6 铁电聚合物	170
6.7 热释电效应	173
练习题	175
第 7 章 铁电体的宏观理论	176
7.1 铁电体的热力学关系	176
7.2 铁电体的电致伸缩与压电效应	185
7.3 铁电体的自由能与相变	192
7.4 反铁电体的自由能与相变	202
7.5 动力学性质	206
7.6 弥散相变	208
7.7 热释电系数与电卡系数	210
练习题	215
小课题	216
第 8 章 铁电体的微观理论	217
8.1 钛酸钡型铁电体的 Slater-Devonshire 理论	217
8.2 KH ₂ PO ₄ 型铁电体的 Slater-Devonshire 理论	223
8.3 软模的基本概念	226
8.4 位移型铁电相变的软模理论	228
8.5 有序-无序型铁电相变的赝自旋模型	233
练习题	243

第 9 章 极化反转和介电响应	245
9.1 电畴结构	245
9.2 极化反转	256
9.3 介电响应	264
练习题	275
第 10 章 压电铁电材料的应用	276
10.1 压电滤波器	276
10.2 压电晶体振荡器	278
10.3 压电换能器	278
10.4 加速度和压力传感器	281
10.5 压电高压发生器	286
10.6 压电声表面波器件	288
10.7 热释电探测器	291
10.8 铁电存储器	292
10.9 铁电制冷器	295
练习题	297
调研	297
附录：介电常数、弹性常数和压电常数的坐标变换	298
A.1 矢量和二级张量的坐标变换	298
A.2 弹性常数的坐标变换	303
A.3 压电常数的坐标变换	312
参考文献	315

第1章 晶体结构

按照固体材料结构的有序程度特征来划分固体材料，可以把固体材料分成为晶体和非晶体两大类。常见的晶体材料有钻石、水晶、金属、石墨以及食盐等，而非晶材料有石蜡和松香等。一般来说晶体材料有固定的熔点，规则的外形等特点，而非晶材料则没有这些特点。晶体材料可分为单晶和多晶。单晶是指整个材料是原子分子层次上排列规则均匀的材料，如常见到的钻石和水晶都是单晶。而多晶是由许多小的晶体颗粒组成，如金属和陶瓷材料。

压电铁电材料都是晶体材料。最常用压电单晶材料有水晶，又称为石英晶体，其他实用的压电单晶材料还有铌酸锂，硫酸三甘氨酸。最近人们又成功地生长出了铌镁酸铅—钛酸铅单晶体，这是目前发现的压电性能最高的材料。另一大类压电是多晶材料，即压电陶瓷。单晶压电材料和多晶压电材料有各自的特点和应用范围。一般来说单晶材料质量高，但是生产成本也高。而陶瓷材料非常容易批量化生产，并且容易加工成各种所需要的形状。另外压电陶瓷材料还有很重要的一点是只有具有铁电性的材料才能用来制备压电陶瓷材料，如钛酸铅等。而不具有铁电性材料的多晶体则不具有压电性，如石英晶体只能使用单晶体来制备压电元器件。

由于晶体材料的物理性质与晶体的微观结构有密切关系，因此有必要先了解描写晶体结构的概念和方法。本章的主要内容是介绍晶体结构的周期性，引入点阵、晶体对称性、点群等基本概念和定义^[1,2]，最后介绍晶体中晶轴和直角坐标系选择的对应关系^[3,4]。

1.1 晶体结构的周期性

晶体的外形：晶体有天然形成的，也有人工培育的。在适当条件下，晶体能自发地生成有一定规则的多面体外形。围成多面体的面称为晶面；晶面间的交线称为晶棱。由于生长条件的不同，同一品种晶体在外形上可以相差很大。图 1.1 表示了石英 (SiO_2) 晶体的一些外形。用晶体测角仪对相邻晶面之间的夹角进行测量的结果表明，同一品种的晶体，不论其外形如何，两个相应晶面之间的夹角保持不变。例如，图 1.1 中的 b 面和 c 面之间的夹角总是 $120^{\circ}00'$ ， a 面和 c 面之间的夹角总是 $113^{\circ}08'$ 。由于外界条件的不同，晶体在生长过程中，这个晶面比那个晶面可能生长得更快些，甚至有的晶面在外形上并不出现，但两个对应晶面之间的夹角总是不变，这个普遍规律被概括为晶面角守恒定律。晶面角守恒定律的发现对于结晶学的发展

起了很大的促进作用。例如，晶体对称性概念就是由晶面角之间的关系产生的。

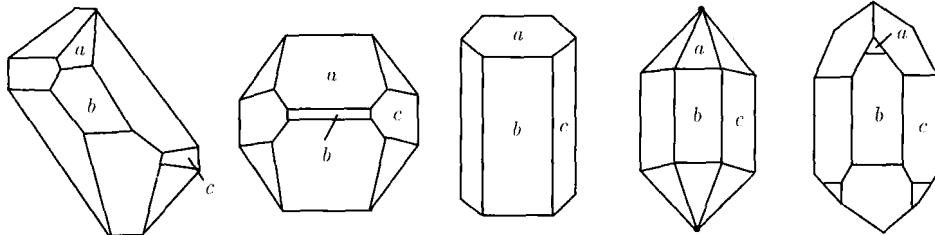


图 1.1 石英晶体的一些外形

以上讲的是晶体外观上的一些常见特征，但是由于晶体生长时受到各种外界条件的限制和干扰，往往不是所有的晶体都有机会形成有规则的多面体外形，而一些非晶体（如玻璃、松香等）在某些情况下也能出现类似于晶体的外形。因此，只从表面现象来区别晶体和非晶体是片面的，而全面正确地认识晶体的性质需要了解其微观结构。

晶体结构的周期性：晶体在外形上的规则性反映了内部原子结构的规律性。用 X 射线研究晶体证实了组成晶体的原子（或离子、分子）在空间的排列是有规律的。晶体的这种按一定的方式不断重复排列的性质称为晶体结构的周期性。组成非晶体的原子在空间的排列是没有规律的。图 1.2 表示石英晶体与石英玻璃（非晶体）的二维结构示意图。图中实心圆圈代表硅原子，空心圆圈代表氧原子。从图中可以

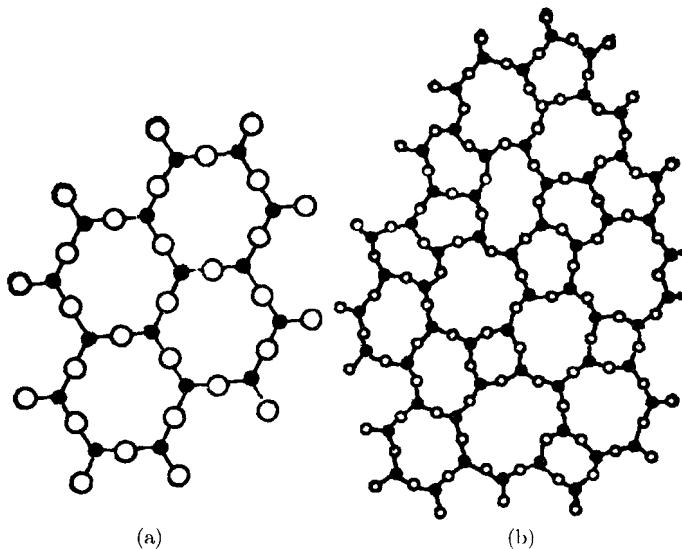


图 1.2 晶体与非晶体的结构示意图

“●”代表硅原子，“○”代表氧原子

看出, 石英晶体的原子是有规则的按周期性排列的, 它的平面图形为许多小的正六角形, 每个硅原子周围的结构都是一样的. 石英玻璃中的原子则不存在这个周期性, 它的二维平面图形为许多不规则的多边形, 每个硅原子周围的结构不一定相同. 出现这个结果的原因是由于石英玻璃从熔融状态冷却下来时, 就冻结在无序状态中(也称为过冷液体). 晶体与非晶体的这个差别也反映在熔点温度上, 非晶体内部结构无周期性, 原子周围结构不一定相同, 温度升高时, 它慢慢地变软, 最后全部融化为液体, 所以没有一个固定的熔化温度, 即熔点. 晶体内部结构具有周期性, 原子周围的结构相同, 所以有一个固定的熔点温度. 当温度升高到熔点时, 晶体的温度就不再上升, 直到晶体全部融化为液体后温度才能继续上升.

空间点阵: 为了描写晶体结构的周期性, 人们引入了空间点阵的概念, 就是用一系列的点在空间的排列来模拟晶体内部的结构. 这些点可以代表晶体内原子、离子或分子的重心, 它们按一定的规则排列而得到的几何图形, 称为空间点阵. 用点阵的性质来探讨晶体结构的理论称为点阵理论.

为了更加简单清楚地介绍点阵的概念, 我们先考虑平面点阵. 分布在一个平面上的点称为平面点阵或二维点阵, 如图 1.3(a) 所示. 若用两组平行线把这些点连接起来, 就构成一个平面网络, 这个网络就称为平面格子或二维格子, 平行线的交点称为结点, 如图 1.3(b) 所示. 从图 1.3(a) 中可以看出, 整个平面格子(或平面点阵)可以用 $ABCD$ 这个小平行四边形不断重复排列得到. 所以只要知道了 $ABCD$ 平行四边形的情况, 就等于知道了整个点阵的情况. 若以 A 为原点, 选 $AB=a$, $AC=b$, 则 a , b 称为基矢. 如假设整个点阵是无限大, 可以发现整个格子(点阵)平移 $ma+nb$ (其中, m, n 为任意整数) 距离后, 仍保持与原来的情况一样(即复原). 点阵或者晶体的这种性质被称为平移不变性. 通常情况下, 晶体的尺寸不是无限大, 但是相对于原子之间的距离而言, 晶体的尺寸可以认为是无限大的, 所以平移不变性是成立的. 只有当材料的尺寸减小到纳米量级时, 平移不变性被破坏, 出现尺寸效应(size effect).

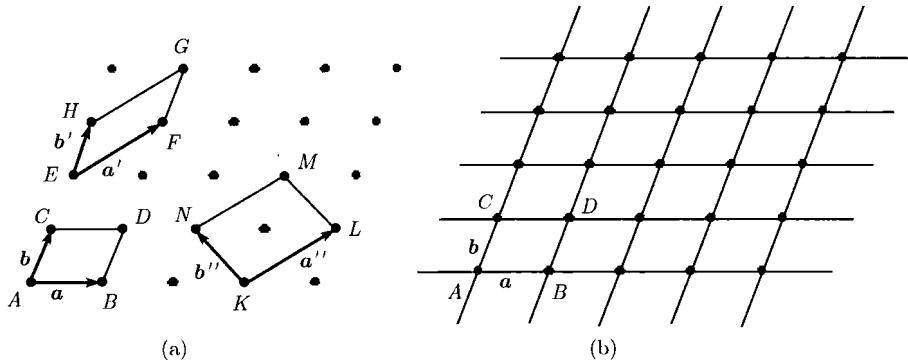


图 1.3 平面点阵

(a) 平面点阵; (b) 平面格子

effect) 或者限域效应 (confinement effect).

分布在三维空间的点子称为空间点阵或三维点阵, 如图 1.4(a) 所示。若用三维平行线把这些点子连接起来, 就构成一个空间网络, 这个网络称为空间格子或三维格子, 如图 1.4(b) 所示。从图中可以看出, 整个空间格子就是由一个小六面体 $ABCD$ 不断重复排列的结果。若以 A 为原点, 选 $AB = \mathbf{a}$ 、 $AC = \mathbf{b}$ 、 $AD = \mathbf{c}$, \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 为空间格子的基矢。整个格子平移 $m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$, (其中, m, n, p 为整数) 距离后, 仍保持与原来的情况一样。

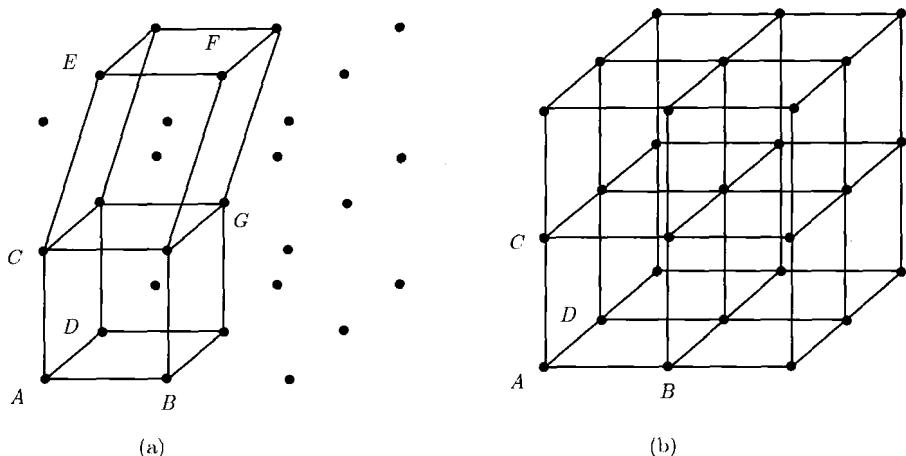


图 1.4 空间点阵与空间格子示意图

(a) 空间点阵; (b) 空间格子

不论是平面点阵还是空间点阵, 重复单元的选择方式是很多的。例如, 图 1.3(a) 所示的平面点阵中, 也可以选择四边形 $EFGH$ 或 $KLMN$ 等为重复单元, 相应的基矢为 \mathbf{a}', \mathbf{b}' 或 $\mathbf{a}'', \mathbf{b}''$ 等。按照所选择的基矢方向, 把平面点阵中的点子用直线连接起来, 即得到相应的平面格子, 如图 1.5 所示。又如图 1.4(a) 所示的空间点阵中, 也可选择六面体 $DEFG$ 为重复单元, 相应的基矢为 $\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}'$ 等, 所得到的空间格子的形式也不相同。既然重复单元的选择不是唯一的, 那么怎样的选择方式才是最方便的呢? 在结晶学中选择重复单元时, 除了要考虑晶体结构的周期性外, 还要反映晶体的对称性, 这样选择的原胞称为结晶学原胞。例如, 在立方晶体中, 当然选择一个小立方体 (即小立方格子) 为重复单元最为方便, 因为立方体的基矢大小相等, 即基矢间的夹角为 90° 。然而在研究晶体的物理性质时, 通常是选取体积最小的原胞, 这样选取的原胞称为固体物理学原胞。

通过以上的讨论可以看出, 点阵经过平移后能够复原, 这是点阵最基本的性质, 它反映了点阵的周期性, 基矢就是点阵的周期。任意一组点, 如果平移后不能复原,

就不能称之为点阵. 所以作为点阵, 就必须满足以下两个条件:

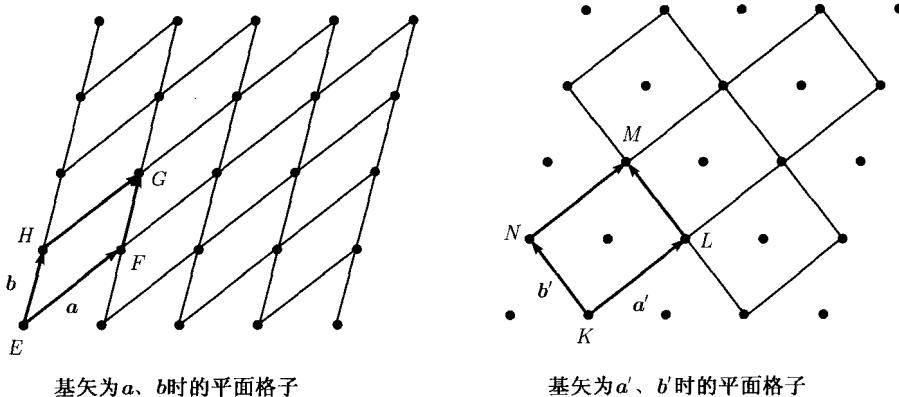


图 1.5 基矢不同时平面格子示意图

1. 点阵中的点数必须无限多, 否则即存在边界问题, 平移后无法复原.
2. 点阵中的每一个点必须处于相同的环境中, 而且在平移的方向上周期相同, 否则平移后无法复原.

点阵与晶体: 空间点阵或空间格子都是一些几何概念, 点阵中的点在空间的排列以及在空间的划分也是数学问题. 只有让点阵中的点代表晶体中的原子、离子或分子的重心后, 点阵与晶体之间才存在对应关系. 实验证明, 晶体中的原子(离子或分子)在空间的排列, 也是有规则地按一定周期重复排列的. 把这些原子用直线连接起来, 就形成晶格结构, 格点就是原子的位置. 晶体中的重复单元就是晶胞(cell), 此外还有晶面、晶棱等. 点阵与晶体的对应关系如表 1.1 所示. 应该注意, 严格说来晶体不是点阵结构, 因为晶体的大小不是无限大. 但是晶体中的原子在 1mm^3 体积内约有 $10^{18} \sim 10^{19}$ 个, 在 1mm 的距离内有 10^6 个原子. 而一般晶体的线度总是超过 1mm 的, 所以微观看来晶体可近似为无限大的, 即可近似认为晶体是点阵结构, 此外实际晶体中还存在杂质、位错、缺陷以及热运动等, 因此用点阵描述晶体只是一种较好的近似.

表 1.1 点阵与晶体的对应关系

空间点阵	抽象	点阵中的点子(结点)	重复单元	基矢	平面点阵	直线点阵	无限大小
晶体	具体	基元(原子、离子或分子的重心)	晶胞	晶格常数	晶面	晶棱或晶列	有限大小

晶系和布拉维格子: 空间格子的重复单元(即平行六面体, 称为晶胞)可用 3 个边长 a, b, c 以及 a, b, c 之间的夹角 α, β, γ 来表示, 如图 1.6 所示. 根据边长和夹角的不同, 空间格子的重复单元可划分为 7 个类型. 在空间格子的重复单元中, 即相当于结晶学中的晶胞, a, b, c 和 α, β, γ 是确定晶胞形状和大小的参数(称为晶格

参数), 所以相应的晶胞也有 7 个类型. 由于晶胞是晶体的重复单元, 它最能代表晶体的基本性质. 一般情况下 a, b, c 的方向就是晶轴的方向, a, b, c 的大小就是晶轴上的周期, 即晶格常数. 所以晶胞形状的不同, 可以作为晶胞分类的根据. 对应于 7 个不同类型的晶胞, 就可以把晶体划分为 7 大晶系, 如表 1.2 所示.

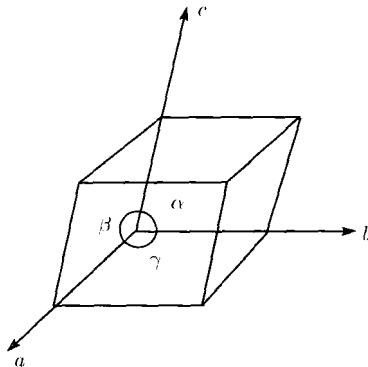


图 1.6 空间格子的重复单元

表 1.2 7 个晶系

晶系名称	晶轴上的周期	晶轴间的夹角
三斜晶系	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
单斜晶系	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
正交晶系	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
四方晶系	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
六角晶系	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
三角晶系	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
立方晶系	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

属于同一晶系的空间格子, 因为重复单元所包括的点(结点)不同, 又可分为一种或几种类型. 这样 7 个晶系中共有 14 种重复单元, 通常称为 14 种布拉维格子. 14 种布拉维格子中, 按每个格子所包含的结点数目, 又可分为原始格子、底心格子、体心格子和面心格子 4 种. 如图 1.7 所示.

原始格子的结点只分布在平行六面体的 8 个顶角上. 每个平行六面体有 8 个顶角, 因此有 8 个结点. 由于每个顶角上的结点不是某一个平行六面体所独有, 而是 8 个平行六面体所共有, 所以每个原始格子实际上只有 $8 \times 1/8 = 1$ 个结点. 底心格子的结点, 除了分布在 8 个顶角外, 还分布在一对平行面中心上. 面中心的结点为两个六面体所共有, 因此每个底心格子实际上只包括 $8 \times 1/8 + 2 \times 1/2 = 2$ 个结点. 体心格子的结点, 除了分布在 8 个顶角外, 在六面体的中心还有一个格点, 因此每个体心格子实际上只包括 $8 \times 1/8 + 1 = 2$ 个结点. 面心格子的结点, 除了分布在 8 个顶角外,

在每个面中心还有一个结点，因此每个面心格子实际上只包括 $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ 个

	原始(P)	底心(C)	体心(I)	面心(F)
三斜				
单斜				
正交				
四方				
六角				
三角				
立方				

图 1.7 14 种布拉维格子

结点。原始格子只包括一个结点，所以称为简单格子，包括两个以上结点的格子称为复式格子。

1.2 晶棱和晶面指数

这一节主要是讨论表示利用晶格的概念来表示晶棱和晶面的方法。

晶棱与晶向：由于晶体结构的周期性，晶格中各格点的周围情况都是一样的，因此通过任意两个格点作一条直线，则在直线上所有格点的周期相同，这样的直线称为晶棱。再通过其他格点还可以做许多与此晶棱平行的直线，这些平行直线组成一个晶棱族，如图 1.8 所示。同一晶棱族的方向相同，而且能把所有点包括无遗。此外，通过同一格点还可沿不同方向作无限多晶棱，如图 1.9 中通过 O 的晶棱有 1, 2, 3, 4, 5 等，其中每一个晶棱都有一组晶棱与之对应，就是说可以做无限多个晶棱族，各族晶棱可以通过取向不同而加以区别。晶棱的取向也简称晶向，只要表示出了晶向，该组晶棱的特点也就知道了。

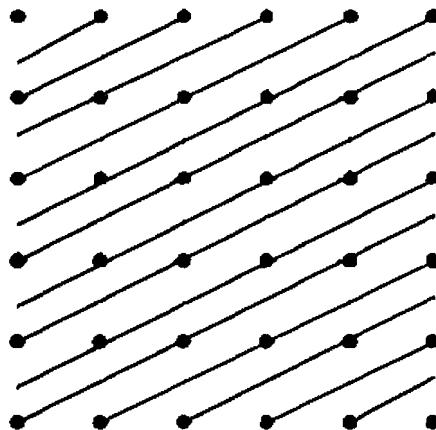


图 1.8 一族晶棱示意图

晶向的表示方法：取格点 O 为原点， \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} 为晶胞的 3 个基矢，则其他任一格点 A 的位置矢量为

$$\mathbf{R}_l = l'_1 \mathbf{a} + l'_2 \mathbf{b} + l'_3 \mathbf{c}$$

式中， l'_1, l'_2, l'_3 为整数（或有理数）。取 l'_1, l'_2, l'_3 的互质比，即用 l_1, l_2, l_3 来表示晶棱 OA 的方向，通常不直接用比例记号，该用方括号 $[l_1 l_2 l_3]$ 表示。如在图 1.9 中，晶棱 1 上 A 点为 $l'_1=1, l'_2=1, l'_3=0$ ； B 点为 $l'_1=2, l'_2=2, l'_3=0$ ；比值为 $l_1:l_2:l_3 = 1:1:0 = 2:2:0$ ，由此可得晶棱 1 的方向为 $[110]$ 。同理可得晶棱 2 的方向为 $[320]$ ，晶棱 4 的方向为

$[3\bar{1}0]$, 其中, 记号 “ $\bar{1}$ ” 代表 “ -1 ”. 3 个晶轴 a, b, c 的方向分别为 $[100], [010], [001]$ (c 轴与图平面垂直, 未画出).

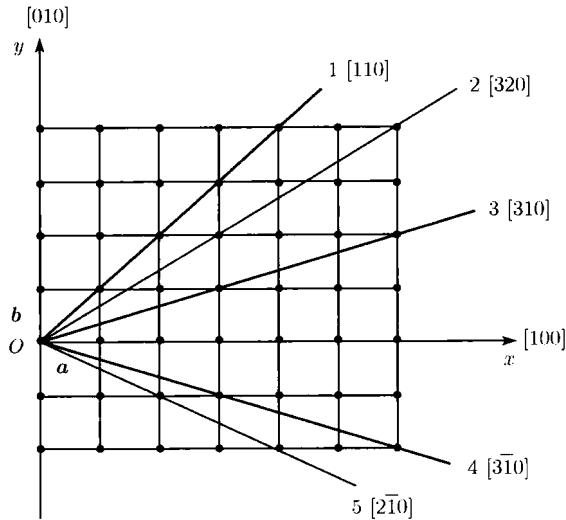


图 1.9 通过格点 O 的部分晶棱示意图

晶面与晶面指数: 在晶格中还可以从各个方向上划分成无限多平面, 即晶面族, 如图 1.10 所示. 同一族晶面中, 彼此距离相等, 方向相同, 格点在晶面上的分布也相同. 晶体的表面也是晶面, 通常应该是原子面密度比较大的面. 下面的问题是如何表示这些晶面族的方向.

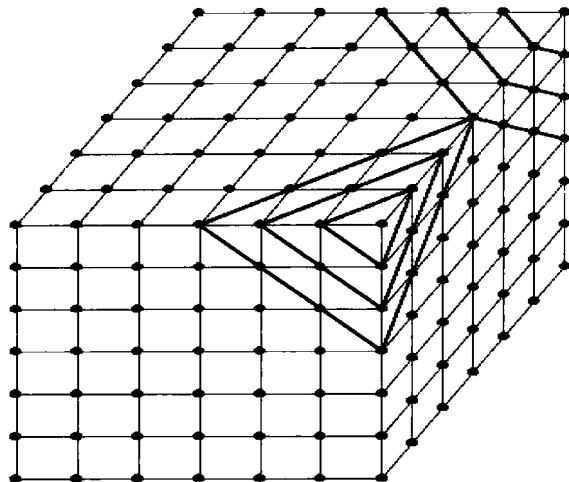


图 1.10 部分晶面族示意图