

能量转换器件及其应用

陈至立 殷仄瑞 林盛卫等译
姚 熹 校

上海科学技术文献出版社

(沪)新登字 301 号

能量转换器件及其应用

陈至立 殷庆瑞 林盛卫 等译

姚 焘 校

*

上海科学技术文献出版社出版发行
(上海市武康路 2 号)

全国各书店经销

上海科技文献出版社昆山联营厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 10.75 字数 241,000

1992 年 1 月第 1 版 1992 年 1 月第 1 次印刷

印数: 1—1,600

ISBN 7-80513-908-3/T·215

定 价: 5.60 元

◀科技新书目▶ 256-294

目 录

缩写和符号	1
译者寄语	1
引 言	1
1. 铁电体的性质	1
1.1 一般性质	1
1.2 结构因素	2
1.3 畴效应	4
1.4 陶 瓷	6
1.5 铁电体的种类	6
1.5.1 共角八面体	6
1.5.2 氧四面体类	7
1.5.3 氢键化合物	8
1.5.4 聚合物	8
2. 用于器件的基本铁电化合物	9
2.1 共角氧八面体型化合物	9
2.1.1 钙钛矿型	9
2.1.1.1 钛酸钡 (BT)	13
2.1.1.2 锆钛酸铅 (PZT)	23
2.1.1.3 铌铈酸钾 (KTN)	26
2.1.2 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)^{2+}$ 型层状化合物 钛酸铋 (BIT)	27
2.1.3 铌酸锂和钽酸锂 (LN和LT)	30
2.1.4 铌青铜型化合物	34
2.1.4.1 铌酸铅 (PN)	36
2.1.4.2 铌酸锶钡 (SBN)	37

2.1.4.3	铌酸钡钠(BANANA).....	40
2.2	含氧四面体的化合物	42
2.2.1	锆酸铅(PGO).....	42
2.2.2	钼酸钒(GMO)	43
2.3	含氢键的化合物	45
2.3.1	磷酸二氢钾(KDP)	45
2.3.2	磷酸二氘钾(DKDP).....	46
2.3.3	三甘氨酸硫酸盐(或称硫酸三甘肽)(TGS).....	49
2.3.4	罗息盐(RS)	52
2.4	有机高分子	53
2.4.1	聚偏二氟乙烯(PVDF).....	53
3.	铁电材料制备	57
3.1	单 晶	57
3.1.1	水溶液法.....	57
3.1.1.1	磷酸二氢钾(KDP)及其氘化盐(DKDP).....	58
3.1.1.2	硫酸三甘肽(TGS)	59
3.1.2	熔盐溶液.....	60
3.1.2.1	钛酸钡(BT)	61
3.1.2.2	钛酸铋(BIT)	62
3.1.2.3	钽酸锂(LT)上的铌酸锂(LN)外延层	63
3.1.3	化学汽相沉积.....	65
3.1.4	熔体结晶法.....	65
3.1.4.1	铌酸锂(LN)和钽酸锂(LT)	65
3.1.4.2	钼酸钒(GMO).....	68
3.1.4.3	钙钛矿型晶体.....	68
3.1.4.4	钨青铜型晶体.....	70
3.2	陶瓷制备工艺	70
3.2.1	原料选择.....	71
3.2.2	混 合.....	71

3.2.3 煅 烧	72
3.2.4 球 磨	72
3.2.5 造 粒	73
3.2.6 成 型	73
3.2.6.1 干 压	74
3.2.6.2 注 浆	74
3.2.6.3 挤 压	75
3.2.7 烧 结	76
3.2.8 机械加工	77
3.2.9 上电极	77
3.2.10 极 化	78
3.2.11 热 压	78
3.2.11.1 单轴压力	78
3.2.11.2 连续热压	79
3.2.11.3 等静热压	80
3.2.12 制备薄片	80
3.2.12.1 机械加工方法	80
3.2.12.2 流 延	81
3.2.12.3 纤维丝沉积法	81
3.2.12.4 轧 膜	82
3.3 真空沉积薄膜	83
4. 利用电滞回线和非线性极化-电场特性的换能器	85
4.1 基于矩型电滞回线的信息存贮	85
4.1.1 单元器件	85
4.1.2 多元器件	89
4.1.3 矩形回线型陶瓷器件	91
4.2 电容的周期性变化	92
4.2.1 波形变换	92
4.2.2 参量放大	95

4.3	畴壁运动器件	95
4.4	基于电容非线性的器件	98
4.4.1	放大器	99
4.4.2	参量双稳器件	102
4.4.3	微波三倍频器件	103
4.5	自动恒温的非线性介电元件	104
4.5.1	环境冷却功率测量	106
4.5.2	恒温炉	106
4.5.3	非线性应用	107
5.	正温度系数(PTC)电阻器	109
5.1	PTC特性的模型	110
5.1.1	施主和受主能级	110
5.1.2	表面势垒	111
5.1.3	电压效应	115
5.1.4	热效应	116
5.2	应用	120
5.2.1	温度可控的加热器	120
5.2.2	瞬态电流发生器	122
5.2.3	恒温元件	123
5.2.4	环境热状态指示器	123
5.3	PTC元件的制备	124
6.	压电材料	127
6.1	氧八面体化合物	128
6.2	低幅度应用	130
6.2.1	使用晶片制作滤波器	133
6.2.1.1	满电极晶片	133
6.2.1.2	多电极	137
6.2.2	能阱滤波器	142
6.2.2.1	单晶器件	146

6.2.2.2	陶瓷器件	147
6.2.3	表面波(SAW)器件	148
6.3	高振幅器件	153
6.3.1	老化效应和瞬稳定性	154
6.3.2	高应力效应	156
6.3.3	利用极化量或者极化取向的记忆器件	158
6.3.4	压电变压器	161
6.3.5	双晶片结构	161
6.3.5.1	运动传感器	165
6.3.5.2	电压引起弯曲	166
6.3.5.3	强度	168
6.3.5.4	金属-陶瓷双片结构	169
6.3.5.5	滞后	170
6.3.5.6	有机薄膜	170
6.3.6	振动检测器	171
6.3.6.1	加速度计	171
6.3.6.2	微音器	173
6.3.6.3	水听器	176
6.3.7	水下发声	178
6.3.7.1	匹配	178
6.3.7.2	简单的陶瓷发射换能器	179
6.3.7.3	陶瓷-金属复合换能器	180
6.3.7.4	超声清洗	182
6.3.8	振动应变器件	183
6.3.8.1	打孔和焊接	183
6.3.8.2	流体控制阀	183
6.3.9	微位移器件	184
6.3.10	对压电体施加压力而产生电荷	185
6.3.10.1	缓慢加压式器件	188
6.3.10.2	冲击器件	188

6.3.10.3 冲击应力	190
7. 中、远红外检测和成像	194
7.1 一般原理	194
7.1.1 响应率	195
7.1.2 噪声源	196
7.1.3 优 值	199
7.2 材 料	199
7.2.1 物理基础	202
7.2.2 单晶材料	203
7.2.3 陶 瓷	206
7.3 器 件	208
7.3.1 单元探测器	208
7.3.2 热成像器件	210
8. 可见光和近红外辐射换能器	215
8.1 电磁辐射和固体的相互作用	218
8.1.1 吸 收	218
8.1.2 散 射	220
8.1.3 折射率色散	221
8.1.4 电光效应	222
8.1.4.1 极化劲度张量	222
8.1.4.2 线性电光效应	223
8.1.4.3 二次效应	224
8.1.4.4 氧八面体铁电体	226
8.1.5 弹光效应	227
8.2 光学装置	231
8.2.1 起偏振器-检偏振器系统	231
8.2.1.1 双折射器件	231
8.2.1.2 散射模式	233
8.2.2 光导夹层	234

8.2.3 表面形变	236
8.3 应用	237
8.3.1 显示器和编页器	237
8.3.1.1 利用纵向电光效应的电视显示	237
8.3.1.2 使用 GMO 的显示器件	241
8.3.1.3 使用 BIT 的器件	242
8.3.1.4 使用 PGO 的器件	244
8.3.2 数字光偏转器	244
8.4 电光陶瓷	246
8.4.1 PLZT 系的性质	246
8.4.2 闪光护目镜	250
8.4.3 二次效应陶瓷编页器	252
8.4.4 散射型显示器	253
8.4.5 正交开关	256
8.4.6 应变偏置	257
8.5 光波导器件	257
8.5.1 声光偏转器和分光计	258
8.5.2 光波导之间的光传输	261
8.5.2.1 光辐射传输条件	262
8.5.2.2 反转 $\Delta\beta$ 电极系统	264
8.5.2.3 汇聚型波导	266
8.5.2.4 多模汇聚波导	266
8.5.2.5 交叉和分支波导	268
8.5.2.6 光损伤	272
8.6 光致折变的影响	273
8.6.1 机理	273
8.6.2 全息存储	276
8.6.3 永久存储	279
8.6.4 材料	279

8.6.5 现状	281
8.7 非线性光学效应	282
8.7.1 二次谐波发生(SHG)	283
8.7.2 SHG 系数	284
8.7.3 应用	286
8.7.3.1 图像转换	286
8.7.3.2 参量放大器和可变频率源	287
附录 A 极性陶瓷的压电关系	289
附录 B 某些单晶和陶瓷的压电系数(弱场)	293
参考文献	298

缩 写 和 符 号

下面是有关材料的缩写:

BANANA	铈酸钠钡
BIT	钛酸铋
BT	钛酸钡
DKDT	磷酸二氘钾
GMO	钼酸钆
KDT	磷酸二氢钾
KTN	铈酸钽钾
LN	铈酸锂
LT	钽酸锂
PGO	锗酸铅
PLZT	锆钛酸铅锆
PZT	锆钛酸铅
PVDF	聚偏二氟乙烯
PZ	锆酸铅(改性)
RS	罗息盐, 酒石酸钾钠
SBN	铈酸锶钡
TGS	硫酸三甘肽
TGSE	三甘氨酸硒酸盐

下面列出了一些常用符号, 按它们在本书中的出处进行定义。

符 号	主 要 用 法	其 次 用 法
a	尺度	各种系数
A	面积	各种系数
b	尺度	系数和比例
B		系数和电位移
c	光速, 刚度系数	比热, 尺度, 系数
C	电容, 居里常数	比例
d	压电系数, SHG 系数	尺度
D	电位移, 直径	尺度和 SHG 系数
e	电子电荷	噪音电平 压电系数
E	电场, 电	
E_0	矫顽场强	
f	频率	力, 各种系数
F	力	形状因子, 摩擦系数 线性光电系数
g	压电系数	尺度, 增益, 二次光电系数
G	氧八面体二次方光电系数	
h	尺度, 普朗克常数	光波导耦合长度, 压电系数
H	电子跃迁能	频率-温度系数
i	$(-1)^{1/2}$ 虚数	
I	电流, 辐射强度	
j	电流	
J	电流强度	
k	压电耦合系数	波尔兹曼常数, 光传播系数
K	光电流系数	体积比热, 消光系数, 电极耦合
L	尺度, 电感	
m	质量	整数, 比例
M	分子量, 优值	质量, 整数
n	折射率	各种系数, 变压比, 整数
N	数字	电荷密度, 折射率比
p	热释电系数	弹-光系数, 整数
P	介电极化强度	
P_s	自发极化强度	

(续表)

符号	主要用法	其次用法
P_r	剩余极化强度	
q	电荷	声光系数, 比例
Q	品质因子, 电致伸缩系数	
Q_m	机械品质因子	
r	线性电光系数	尺度, 响应率
R	电阻, 电阻率	反射率, 电光系数, 曲率半径
s	弹性柔顺常数	声-光散射系数
S	形变	振荡器强度
t	时间, 尺度	
T	温度, 应力	
T_c	居里温度	
u	速度	
U	能量通量	电感
W	动能	功率通量
x	轴向距离	
X	介电常数, 温度系数	
Y	轴向距离	整数
z	锆含量, 堆积系数	阻抗
α	光吸收系数	热扩散率, 角度, 比例, 常数
β	光相速度	各种系数
γ	热耗散系数	弹性柔顺系数比, 瞬息光穿透深度
Γ	相位推迟	度
δ	介质损耗($\tan\delta$)	克朗内克 δ , 因子
δX	X 的微分	
Δ	板的背部	差分
Δn	双折射	
ΔX	X 的微小变化	
ϵ	绝对电容率	
ϵ_0	自由空间电容率	
ϵ_r	相对电容率	

(续表)

符号	主要用法	其次用法
η	各种效率	吸收分数
θ	角度	光波导反弹角
θ_B	布拉格角	
ν	尺度	
κ	光波导之间的耦合	
λ	波长	
ν	泊松比	
ρ	密度	
σ	电导	
τ	热时间常数	
ϕ	相位差	位能函数, 角度
ψ	比旋光本领	非线性系数
ω	角频率	
Ω	欧姆	

本书中所出现的基本常数值:

光速: $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m/s}$

普朗克常数: $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

玻耳兹曼常数: $K = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

自由空间电容率: $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$

1 电子伏特: $eV = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$ 。

1. 铁电体的性质

1.1 一般性质

铁电体是指在一定温度和压力条件下具有能随外场转向的极化轴的物质。铁弹材料是指轴的方向能随应力而变化的物质。某些材料可以既是铁电的又是铁弹的。当铁电性相对于铁弹性是从属的时候,该铁电体被称为非本征铁电体。大多数铁电体在高压下具有非铁电的顺电形式(它可能是极性的也可能不是),这种原型相在冷却到低于某一特征温度即居里点 T_c 时转变为非中心对称的相。在某些很特别的情形中这种非中心对称相在更低的居里点上又转变为顺电相。

由于极化轴具有自发极化强度 P_s , 在它转向时, 小的场强变化会产生大的极化强度变化, 而在一定的场强下, 极化强度与场强间呈方形回线, 如图1.1所示, 这是铁电体的另一个特点。仿照铁磁体的名称, 把转向发生时的场强称作矫顽场强 E_c 。但此场强大小比起磁场施加于磁性材料来说, 更加取决于作用的时间。

铁电体在极性可反向的状态下与其他极性物质一样具有热释电性、压电性、双折射性和电光特性, 在某些情况下铁电体的相应的系数值更大些。

在 T_c 以上外加电场可以诱导极性, 但实际上有关的系数会随温度的继续升高而逐渐减小。

铁电体在 T_c 以下具有高的电容率, 在 T_c 处达很高的峰

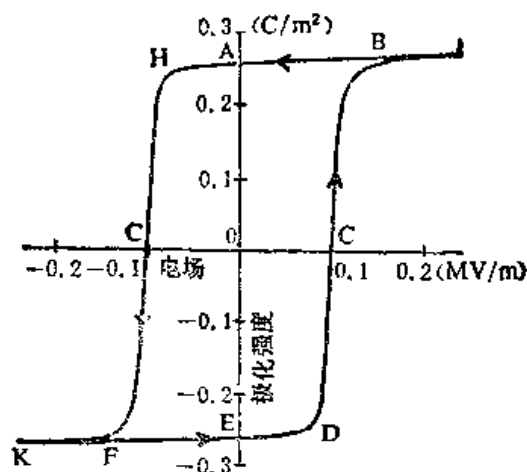


图 1.1 铁电体 BaTiO_3 的极化强度/场强特性

值。在更高的温度下电容率按居里-外斯关系下降：

$$\epsilon/\epsilon_0 = C/(T - T_0) \quad (1.1)$$

其中 T_0 为接近 T_c 但一般不等于 T_c 的某一温度。

1.2 结构因素

铁电体的许多行为都可借助其内在的晶格振动频率⁽¹⁾来理解。在居里点处某一高温时存在的晶格模消失同时晶体对称性发生变化。因而铁电体的行为可用所包含的晶体对称性的变化做有效的描述。

如果原型态具有对称中心，如像立方 BaTiO_3 ，则有若干个可形成极化轴的方向供选择，于是在极性相就可能存在除 180° 反转以外的沿其他方向改变极化轴的情形(图 1.2a)。

对原型态只有一个轴的情形，极性相有三种可能。第一种，该单轴成为极化轴，如 LiNbO_3 及大部分铌青铜型材料(图 1.2b)。第二种，所形成的极化轴与原单轴间成一定角度，通常为

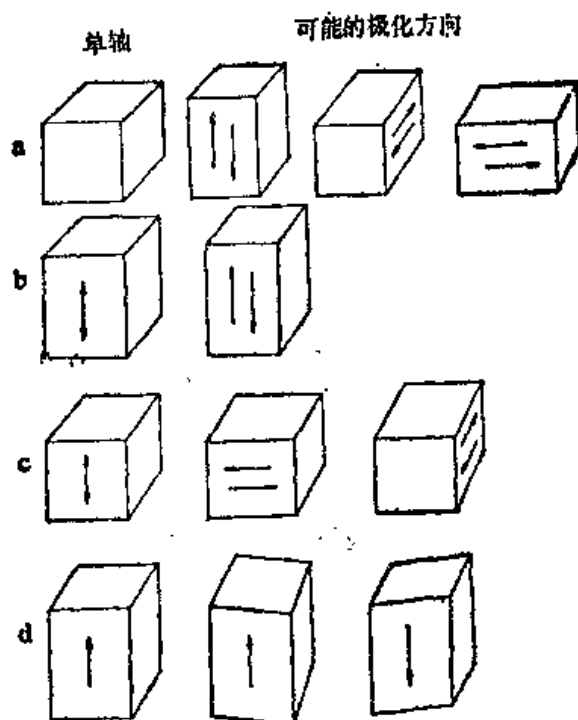


图 1.2 具有不同的原型相的铁电体中可能的极化方向

- (a) 立方 $Pm\bar{3}m \rightarrow P4mm$ 四方
 (b) 三方 $R\bar{3}C \rightarrow R\bar{3}C$ 三方
 (c) 四方 $P4/m\bar{3}m \rightarrow Cm2m$ 正交
 (d) 四方 $I\bar{4}2d \rightarrow Fdd2$ 正交

90°, 如氧化铋层状化合物(图 1.2c)(见 2.1.2 节)。第三种, 原轴向变为可反向的, 但其方向的改变与其他方向上的畸变(通常在与原单轴相垂直的平面方向)有关, 如 KH_2PO_4 (图 1.2d)。

只要晶体中结晶学上可以区分的二个方向在尺寸上有很小的差别而该二个方向的基本结构又相似, 铁弹变化的可能性就存在。在上述的第三种化合物中, 在垂直于极化轴的平面上的畸变通常是铁弹的, 且此种畸变可能如此强地与铁电轴相耦合,