

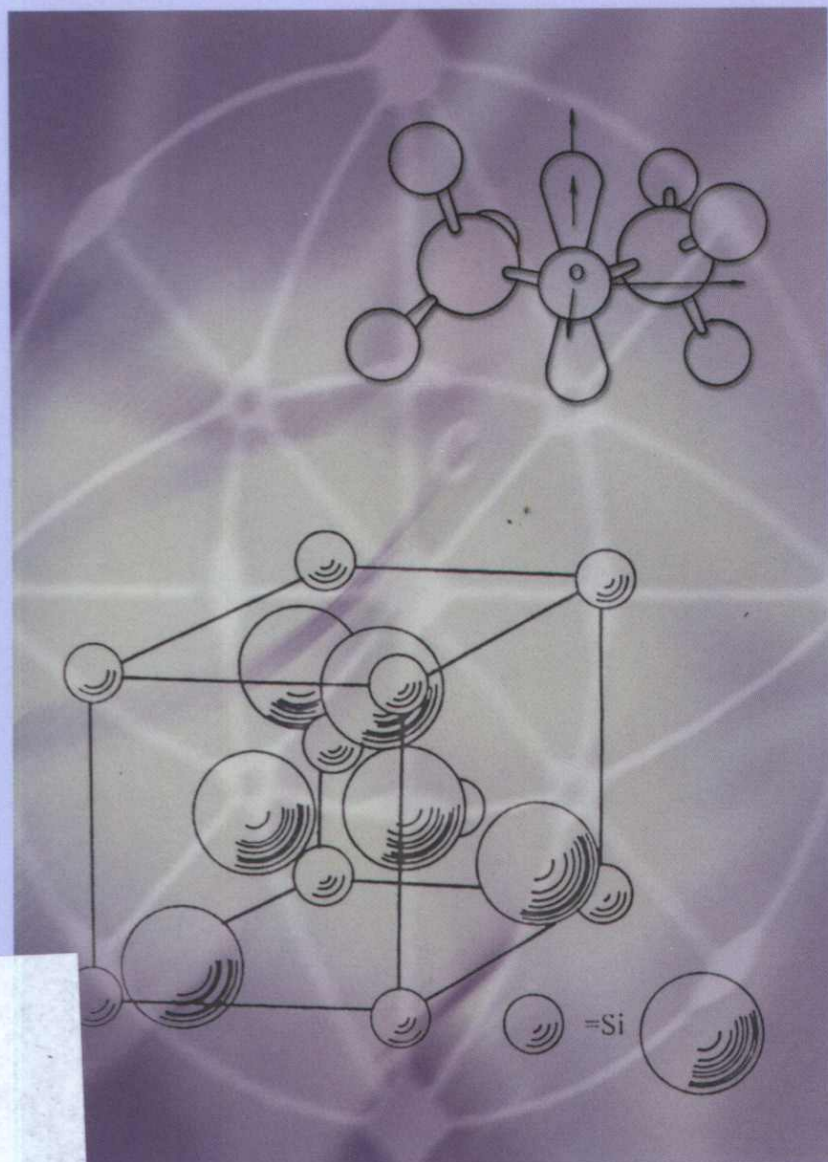


应用物理学丛书

现代压电学

中册

张福学 主编
王丽坤 副主编



科学出版社

0738

Z31a

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

应用物理学丛书

现代压电学

中 册

张福学 主 编

王丽坤 副主编

科 学 出 版 社

2002

内 容 简 介

《现代压电学》是一部全面介绍压电学理论、材料及应用的专著,反映了该领域国内外学者所取得的成果和最新进展. 全书分上、中、下三册出版. 本书为中册,介绍压电材料,共6章,主要介绍非铁电性压电晶体、铁电性压电晶体、压电陶瓷、无机压电铁电薄膜、压电聚合物和压电复合材料等. 每章末附有参考文献.

本书可供大专院校压电铁电专业及与此相关学科的师生参考,同时也是从事压电铁电材料及器件的研制、生产和应用的科技人员的十分难得的参考书.

图书在版编目(CIP)数据

现代压电学. 中册/张福学主编. —北京:科学出版社,2002

(应用物理学丛书/吴自勤,杨国桢主编)

ISBN 7-03-010057-3

I. 现… II. 张… III. ①压电学②压电材料 IV. ①O738
②TN204

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 005248 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>

丽 源 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2002年6月第 一 版 开本:850×1168 1/32

2002年6月第一次印刷 印张:10 7/8

印数:1—2 000 字数:276 000

定价:27.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

《应用物理学丛书》出版说明

1978年夏在庐山召开的中国物理学会年会(“十年动乱”结束后的全国物理学界第一次大型学术会议)上,部分与会专家与学者经过充分酝酿和热烈讨论后一致认为,为了迎接科学春天的到来和追赶世界先进科学技术水平,有必要编辑出版一套《实验物理学丛书》,并组成以钱临照院士为主编,王淦昌等5位院士为副主编,王之江、王业宁等26位院士或专家为编委的《实验物理学丛书》编委会.

20年来,这套丛书在钱临照院士的主持下,通过编委们的积极工作(有的编委还亲自撰稿),先后出版了《实验的数据处理》、《X射线衍射照相学》、《粒子与固体相互作用物理学》、《压电与铁电材料的测量》、《电介质的测量》、《物理技术在考古学中的应用》及《材料科学中的介电谱技术》等20部实验物理学著作.这些著作都是实验、科研和教学的系统总结,出版后受到读者的欢迎和好评,有不少被评为国家级、部级和院校级的优秀科技图书,如《实验的数据处理》一书获第一届全国优秀科技图书一等奖.这套丛书的陆续出版,在社会上引起较大影响,在科研、教学、经济建设和国防建设中发挥了积极的作用.

改革开放以来,我国在各个方面发生了翻天覆地的变化,经济体制由计划经济逐步转向社会主义市场经济,科学技术和教育也得到了空前的发展.为了适应社会主义市场经济的需要和满足社会的需求,我们决定对原丛书的出版宗旨、选题方向做相应的调整,重新组建编委会,并将原丛书更名为《应用物理学丛书》,使新丛书能在“科教兴国”和将科学技术转化为生产力的伟大实践中发挥更大的作用.

《应用物理学丛书》的出版宗旨和选题方向如下:

1. 密切联系当前科研、教学和生产的实际需要,介绍应用物理学各领域的基本原理、实验方法、仪器设备及其在相关领域中的应用,并兼顾有关交叉学科.

2. 反映国内外最新的实验研究与技术水平和发展方向,并注重实用性.

3. 以大专院校师生以及科研单位、国防部门、工矿企业的科研人员为对象,理论与实践紧密联系.

这套丛书将按照“精而准,系统化”的原则,力求保持并发展原《实验物理学丛书》已形成的风格和特色,多出书、出好书.

需要强调的是,《应用物理学丛书》将优先出版那些有助于将科学技术转化为生产力以及对社会和国民经济建设有重大作用和应用前景的著作.

我们坚信,在编委们的共同努力下,在广大科研和教学人员的积极参与和大力支持下,《应用物理学丛书》的出版将对我国科学技术和教育事业的持续发展发挥积极的作用!

《应用物理学丛书》编委会

序

自 1880 年 J. 居里和 P. 居里发现压电效应以来,压电学已成为现代科学与技术的一个重要领域.特别是近几十年来,随着物理学、材料科学与技术的发展,压电学无论是在理论上还是在应用上都取得了重要的进展,已经形成了一整套较为完整和系统的理论,新型压电材料不断出现,各种压电器件广泛应用于许多技术领域.

传统的压电学作为晶体物理学的一个重要分支,研究机电相互作用过程及能量的耦合和转换,形成了较为完整的理论体系,对晶体结构的对称性与压电、热释电和铁电性的关系取得了较为深刻的认识.1917 年 P. Langevin 型石英晶体换能器的诞生是压电学最早运用于工程的实践.1921 年 Cady 发现石英晶体谐振器可作为频率标准器件及滤波器件,并于 1922 年公开发表了石英晶体谐振器的数据,使压电学的应用研究日趋活跃.压电材料早期在水声及电声器件方面发挥了重要的作用.1921 年 J. Valasek 发现水溶性压电晶体酒石酸钾钠(罗息盐,RS)的铁电性.人们开始用热力学的方法研究铁电性,用自由能的展开式来表示极化能及应变能,成功地用多项式表示出晶体的介电、弹性及压电特征,推进了压电及铁电宏观理论研究的进展.

20 世纪 40 年代初期, BaTiO_3 陶瓷的铁电性几乎在美国、日本和苏联被同时发现. BaTiO_3 陶瓷的发现无论在理论上还是在应用上均具有非常重要的意义,其铁电性在物理学上引起了极大的关注(A. Von Hippel, 1946 年).与氢键相关的“质子有序化”模型(J. C. Slater, 1941 年)较为成功地解释了 RS, KDP 等水溶性晶体的铁电性,但对 BaTiO_3 陶瓷的铁电性却无法作出解释.人们便从 Ti^{4+} , O^{2-} 等离子的位移开始探讨 BaTiO_3 陶瓷铁电性,提出了离子位移型铁电体模型,从而促进了一大类含氧八面体型压电、铁电

本专著概括了近代国内外压电理论、压电材料、压电器件及其应用的新进展,其中融入了 13 个厂、所、院校的 22 位专家学者多年来从事压电学科研、生产和教学工作的成果,它是集体智慧的结晶。

中国科学院院士、同济大学姚熹教授为本专著顾问并作序,中国科学院三位院士——北京大学吴全德教授、西安电子科技大学保铮教授和山东大学蒋民华教授鼎力推荐出版,在此对这四位院士表示衷心的感谢!

由于作者水平有限,加之时间仓促,书中肯定会有不妥之处,恳请读者批评指正。

编著者

1970 年前后, G.H. Haertling 和 C.E. Land 将掺 La 的 PZT (PLZT) 经过通氧热压工艺制成透明陶瓷, 并发现其双折射和光散射可由外电场控制, 使压电陶瓷进入了过去由单晶独占的电光领域. 1971 年 A.H. Meitzler 等将这种材料制成图像存储显示器, 利用电控双折射和电控光散射效应, 使压电陶瓷可以制成各种电光器件, 如光阀、光闸、光存储、映像存储显示器、偏光器、光调制器件等.

压电聚合物压电性的研究早在 20 世纪 40 年代就已经开始, 1969 年 H. Kawai 发现极化后的聚偏二氟乙烯 (PVDF) 具有强的压电性后, 压电聚合物被推向实用化. 1971 年 J.G. Bergmann 又发现了 PVDF 的热释电性. 20 世纪 70 年代末 80 年代初 PVDF 及其共聚物铁电性的发现引起科学技术界的关注. PVDF 及其共聚物作为一种化学性能稳定的柔性压电材料, 可制造大面积薄膜, 其声阻抗易于与水及生物体的声阻抗匹配, 可广泛应用于超声换能器、水声换能器、生物传感器、热释电器件等.

弛豫型铁电材料的研究始于 20 世纪 70 年代初, 其高的介电系数及电致伸缩效应, 引起了工程界的关注, 广泛应用于小型片状电容器和电致伸缩器件. 弛豫型铁电体呈现扩散相变的确切原因仍不十分清楚, 但其组成和结构的“微观起伏”模型现已广泛为人们所接受. 弛豫型铁电体的另一个重要的特征是介电弛豫. 科学界对其极化模型进行了广泛的研究, 并提出了有序-无序模型, 宏畴-微畴模型, 微畴冻结模型等, 推进了弛豫型铁电体研究的进展. 1997 年, 国际上在弛豫型铁电单晶体的研究上取得了突破性进展, 成功地生长出接近实用要求的大尺寸 PMN 和 PZN 单晶体, 其电致应变达到了 1.7% ([001] 方向); 机电耦合系数 K_{33} 高达 92% ~ 95%, 压电常数 d_{33} 达 $(1500 \sim 2500) \times 10^{-12} \text{C/N}$, 储能密度达到 130J/kg. 所有这些指标远远超过了现有的各种电致伸缩材料和压电材料. 弛豫型铁电单晶体在制备技术上的突破, 为医学超声、水声, 以及高应变致动器、高密度储能器和机敏材料系统提供了一种前所未有的材料, 引发了这一领域的革命性变革. 1998 年,

晶体的出现(如 LiNbO_3 , LiTaO_3 等). 1949 年 A.F.Devonshire 将热力学唯象理论用于 BaTiO_3 , 使铁电宏观理论日趋完善. 1947 年 S.Robert 发现在 BaTiO_3 陶瓷上加直流偏压, 呈现强的压电效应, 且撤除外场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.

20 世纪 50 年代开始, 复合钙钛矿结构的压电陶瓷材料及其应用研究非常活跃. 1954 年 B.Jaffe 等发现锆钛酸铅(PZT)系固溶体在多形相界附近具有良好的压电、介电性能, 其机电耦合系数接近 BaTiO_3 陶瓷的一倍, 其他电学、力学、压电性能及稳定性也都有不同程度的改善, 使压电陶瓷的应用范围大为扩展, 压电器件也从传统的滤波器及换能器扩展到压电变压器、引燃引爆装置、超声延迟线等. 1956 年 B.T.Mattias 发现了三硫酸甘胺酸(TGS)晶体的铁电性, 开辟了压电材料在激光、红外技术中的应用. 同时晶格动力学理论在研究固体物理性能方面亦取得了重要进展, 为铁电性微观理论的研究奠定了基础.

G.A.Smolensky 等人在 20 世纪 50 年代末 60 年代初期对复合钙钛矿结构化合物进行了系统的研究, 发现不同原子价的元素可复合替代钙钛矿结构中的 A,B 位离子, 从而使调整压电陶瓷材料组成的自由度大大增加. 1965 年 H.Ouchi 在 PZT 中掺入 PMN 成功地研制出三元系压电陶瓷材料(PCM), 具有比 PZT 更优良的性能. 随后各种不同成分的三元系、四元系陶瓷材料不断出现. 在此期间, 同时也对钨青铜型, 含铋层状化合物型, 焦绿石型的非钙钛矿结构的压电材料进行了广泛的研究, 取得了一系列成果. 在材料研究的同时, 应用研究也日趋活跃, 不仅压电振子、压电点火装置, 而且压电变压器、压电滤波器等也进入实用阶段. 各种复合功能器件如电光、声光、热电等在光电子学及微声学等领域的应用在 20 世纪 60 年代后期初露锋芒. 20 世纪 60 年代, 铁电、压电微观理论也取得了重要进展. N.Cochran 等提出了铁电性起源于晶格振动软模的概念, 用晶格动力学理论成功地解释了位移型铁电体的铁电性起源, 铁电微观理论研究取得了重要突破.

前 言

压电学是关于压电体的弹性、介电性、压电性、热电性、铁电性、光学特性、声传播特性,以及压电铁电材料及其应用的学科.自1880年P. 居里和J. 居里发现石英晶体的压电性后,压电学发展十分迅速,早在20世纪40年代就已成为物理学的一个重要分支.1946年美国Cady总结了早期的工作,编著了“Piezoelectricity”,成了当时的经典著作.20世纪80年代压电学有了更大的发展,为适应国内科研、教学和生产的需要,1984年张福学、孙慷等国内10个厂所院校的13位从事科研、生产和教学的专家学者编著了《压电学》(上、下册).该书对促进我国压电学的发展起了积极作用,深受读者欢迎,1988年获全国优秀科技图书二等奖.《压电学》出版至今已有18年,这期间,压电学又有了重大发展,特别是新型压电材料和压电新应用层出不穷.为了解压电领域的新动向和新成就,众多读者盼望有一本能反映当今压电学全貌的专著.为此,我们特与科学出版社合作,组织、策划、编写和出版符合上述要求的、由上、中、下三册构成的这部专著.本专著具有如下特点:(1)新颖性,重点突出上述著作中几乎未涉及的内容,如压电复合材料,无机压电铁电薄膜,压电惯性器件,压电马达与压电执行器;(2)实用性,1984年出版的《压电学》突出基础理论,本专著突出材料和应用;(3)系统性,相对于《压电学》,本专著大大地压缩了基础理论和压电材料的篇幅,如铁电性压电晶体在《压电学》中占三章,而本专著中仅设能反映新近成就的一章,但全书不失系统性,读者亦可了解压电领域的全貌;(4)科学性,本专著的编著者力求从学科发展规律、发展动向的角度,将已有的知识进行严格的分类整理,将实践经验上升到理论,使压电学这一古老而又迅速发展的学科更加充实.

张启民(Q.M.Zhang)等人用 300MeV 高能电子束辐照 P(VDF/TrFE)铁电聚合物,将这种材料转变成了弛豫性铁电体,并观察到了高达 4% 的电致应变,其储能密度达到了 $200 \sim 400 \text{ J/kg}$,这一现象被称为巨电致应变现象(gaint eletrostriction).

压电材料制备工艺的进展对压电材料的应用及理论研究具有重要的推动作用.单晶生长技术的进展培育了许多实用化的压电晶体材料.控制多晶陶瓷的制备工艺方法可以使同一化合物具有不同的物理性质.通氧热压工艺方法使烧成的透明铁电陶瓷应用领域扩展到电光领域.薄膜工艺的进展为压电器件的平面化、集成化创造了条件,使压电铁电材料应用进入集成电子学和集成光学领域.复合压电材料在国际上研究异常活跃,纳米复合材料、精细复合材料、梯度功能材料以及复合材料工艺和方法的不断发展,拓宽了压电铁电材料及器件的应用领域.

经过了一个多世纪的发展,压电学理论、材料及应用研究已形成了一个完整的体系,但还有诸多问题有待深入研究和发 展.《现代压电学》是一本全面介绍压电学理论、材料及应用的专著,它的出版反映了我国科技工作者在压电学领域取得的成果,同时对推动我国压电学理论及应用研究必将起到重要的作用.

姚 熹

《应用物理学丛书》编委会

主 编:吴自勤 杨国桢

编 委:(以姓氏笔画为序)

王之江	王业宁	王 琛	叶朝辉
华中一	肖定全	张泰永	冼鼎昌
姜承烈	莫 党	阎守胜	章 综

《现代压电学》编委会

顾 问:姚 熹

主 编:张福学

副主编:王丽坤

编 委:(按姓氏笔画排序)

水永安	王渊旭	许祖谦	刘馥清
朱建国	李义发	肖定全	余 萍
吴浩东	武以立	周铁英	经和贞
钟维烈	赵兴中	袁易全	栾桂冬
梁业威	程天军	路峻岭	蔡起善
潘遵五			

目 录

《应用物理学丛书》出版说明	(i)
序	姚 熹 (iii)
前言	编著者 (vii)

中 册

第十一章 非铁电性压电晶体	
..... 北京国营第七零七厂 经和贞	(1)
§ 11.1 石英晶体	(1)
11.1.1 石英晶体的形态	(1)
11.1.2 石英晶体的几何结晶	(3)
11.1.3 石英晶体的性能	(6)
11.1.4 人造石英晶体的生长	(11)
11.1.5 人造石英晶体中的缺陷与质量检测	(16)
§ 11.2 锆酸铋晶体	
..... 四川压电与声光技术研究所 蔡起善	
..... 北京国营第七零七厂 经和贞	(29)
11.2.1 锆酸铋晶体的结构	(29)
11.2.2 锆酸铋晶体的物性及其应用	(31)
11.2.3 锆酸铋晶体的生长	(32)
§ 11.3 α 碘酸锂(α -LiIO ₃)晶体	(33)
11.3.1 α -LiIO ₃ 晶体的性能及其应用	(33)
11.3.2 α -LiIO ₃ 晶体的生长	(35)
§ 11.4 正磷酸铝(α -AlPO ₄)晶体	(38)
11.4.1 α -AlPO ₄ 晶体的结构及其性能	(38)

11.4.2	α -AlPO ₄ 晶体的生长	(40)
11.4.3	α -AlPO ₄ 晶体的应用	(42)
§ 11.5	硅酸镓镧晶体	(45)
11.5.1	LGS 晶体的结构及其特性	(45)
11.5.2	LGS 晶体的生长	(46)
11.5.3	LGS 晶体的压电应用	(46)
参考文献		(48)
第十二章 铁电性压电晶体		四川大学 朱建国 (51)
§ 12.1	概述	(51)
§ 12.2	钛酸钡单晶	(52)
12.2.1	钛酸钡单晶的结构	(52)
12.2.2	钛酸钡单晶的压电铁电性形成机理	(57)
12.2.3	钛酸钡单晶的介电、压电、铁电性质	(60)
12.2.4	钛酸钡单晶的制备	(63)
§ 12.3	钛酸铅与锆钛酸铅单晶	(66)
12.3.1	钛酸铅晶体结构	(66)
12.3.2	钛酸铅单晶的性能	(69)
12.3.3	钛酸铅单晶的制备	(70)
12.3.4	锆钛酸铅单晶	(70)
§ 12.4	铌酸锂和钽酸锂单晶	(73)
12.4.1	铌酸锂晶体的结构	(73)
12.4.2	铌酸锂晶体的性能	(76)
12.4.3	铌酸锂单晶的制备	(78)
12.4.4	钽酸锂晶体的结构与性能	(81)
12.4.5	铌酸锂和钽酸锂晶体的压电性能与切型关系	(84)
§ 12.5	弛豫性铁电压电单晶体	(92)
12.5.1	弛豫铁电体	(93)
12.5.2	铌镁酸铅-钛酸铅单晶	(97)
12.5.3	铌锌酸铅-钛酸铅单晶	(108)
参考文献		(121)

第十三章 压电陶瓷..... 北京信息工程学院 张福学(128)

§ 13.1 压电陶瓷的发现与发展..... (128)

13.1.1 单元系压电陶瓷 (128)

13.1.2 二元系压电陶瓷 (128)

13.1.3 三元系压电陶瓷 (128)

13.1.4 无铅压电陶瓷 (129)

13.1.5 透明压电陶瓷 (129)

§ 13.2 压电陶瓷应用的发展..... (130)

13.2.1 压电陶瓷的出现和应用推动技术进步 (130)

13.2.2 压电陶瓷在现代科学技术领域的应用 (130)

§ 13.3 铁电性..... (134)

13.3.1 自发极化 (134)

13.3.2 极化反转与电滞回线 (135)

13.3.3 电畴 (137)

13.3.4 相变与居里-外斯定律 (138)

§ 13.4 压电性..... (140)

§ 13.5 压电换能器..... (143)

§ 13.6 高性能的三元系压电陶瓷..... (149)

13.6.1 三元系压电陶瓷的特点 (149)

13.6.2 $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ 系压电陶瓷
..... (151)

参考文献..... (161)

第十四章 无机压电铁电薄膜

..... 四川大学 余 萍 肖定全(163)

§ 14.1 概述..... (163)

§ 14.2 无机压电铁电薄膜的制备方法..... (164)

14.2.1 制备方法简介 (164)

14.2.2 重要的压电铁电薄膜制备技术 (166)

14.2.3 制备工艺对薄膜结构的影响 (176)

§ 14.3 压电铁电薄膜的成分和结构分析..... (180)

14.3.1	分析方法简介	(180)
14.3.2	压电铁电薄膜的成分分析	(182)
14.3.3	压电铁电薄膜的结构分析	(185)
14.3.4	成分与结构分析的分辨率	(191)
§ 14.4	非铁电性无机压电薄膜	(193)
14.4.1	压电薄膜的制备	(193)
14.4.2	压电薄膜的基本物化性能	(198)
14.4.3	压电薄膜的介电性能	(199)
14.4.4	压电薄膜的压电性能	(205)
14.4.5	压电薄膜的主要应用	(212)
§ 14.5	铁电薄膜	(216)
14.5.1	铁电薄膜——重要的功能性薄膜材料	(216)
14.5.2	重要铁电薄膜材料及其制备技术	(218)
14.5.3	PbTiO ₃ 系铁电薄膜	(221)
14.5.4	铁电薄膜与集成铁电学	(227)
14.5.5	铁电薄膜异质结构	(230)
14.5.6	铁电薄膜与微电子机械系统(MEMS)	(233)
§ 14.6	压电铁电薄膜的设计与选择	(233)
	参考文献	(236)
第十五章	压电聚合物	武汉大学 赵兴中 (239)
§ 15.1	压电聚合物概述	(239)
15.1.1	奇数尼龙系压电聚合物	(240)
15.1.2	非晶态压电聚合物	(243)
15.1.3	铁电液晶聚合物	(245)
§ 15.2	PVDF 的结构、相变及其共聚物	(248)
15.2.1	PVDF 的制备与结构	(248)
15.2.2	PVDF 的形貌、相变及其共聚物	(251)
§ 15.3	PVDF 及其共聚物的压电、热释电和铁电性能	(254)
15.3.1	PVDF 及其共聚物的压电性	(254)

15.3.2	PVDF 及其共聚物的热释电性	(256)
15.3.3	PVDF 及其共聚物的铁电性	(258)
§ 15.4	PVDF 及其共聚物的辐照改性处理	(263)
15.4.1	PVDF 及其共聚物的电子束辐照改性效应	(263)
15.4.2	PVDF 共聚物辐照改性机理研究及最新进展	(266)
§ 15.5	压电聚合物的应用	(271)
	参考文献	(275)
第十六章	压电复合材料	北京信息工程学院 王丽坤 (281)
§ 16.1	概述	(281)
§ 16.2	压电复合材料的结构理论	(283)
16.2.1	连通性	(283)
16.2.2	结构理论	(284)
16.2.3	结构与性能的关系	(286)
§ 16.3	0-3 型压电复合材料	(286)
16.3.1	制备方法	(287)
16.3.2	性能分析	(288)
16.3.3	理论模型	(289)
16.3.4	0-3 型压电复合材料的极化	(293)
§ 16.4	1-3 型压电复合材料	
	 北京信息工程学院 王丽坤 南京大学 水永安 吴浩东	(294)
16.4.1	制备方法	(294)
16.4.2	性能分析	(296)
§ 16.5	2-2 型压电复合材料	(299)
§ 16.6	1-3 和 2-2 型复合换能器设计	
	 南京大学 水永安 吴浩东	(300)
16.6.1	设计模型简介	(300)
16.6.2	动态模型	(301)
16.6.3	实验结果	(306)