

# 压电 陶瓷 及其应用

YADIAN TAOCI  
JI QI YINGYONG

陈宏◎著



武警工程大学基础基金项目：WJY201507

“铌酸钾钠基无铅压电陶瓷研究和应用”

陕西省科学技术研究发展计划面上项目：2017JM6113

“基于视频监控的人体行为识别关键技术研究”

# 压电陶瓷及其应用

陈 宏 著

陕西师范大学出版总社

图书代号 ZZ19N0417

图书在版编目(CIP)数据

压电陶瓷及其应用 / 陈宏著. —西安: 陕西师范大学出版总社有限公司, 2019.5

ISBN 978 - 7 - 5695 - 0718 - 8

I. ①压… II. ①陈… III. ①压电陶瓷—研究  
IV. ①TM282

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 076103 号

## 压电陶瓷及其应用

陈 宏 著

---

责任编辑 叶向东 刘 佳  
责任校对 刘 佳 张 微  
封面设计 鼎新设计  
出版发行 陕西师范大学出版总社  
(西安市长安南路 199 号 邮编 710062)  
网 址 <http://www.snupg.com>  
经 销 新华书店  
印 刷 西安日报社印务中心  
开 本 787mm × 1092mm 1/16  
印 张 9.5  
字 数 180 千  
版 次 2019 年 5 月第 1 版  
印 次 2019 年 5 月第 1 次印刷  
书 号 ISBN 978 - 7 - 5695 - 0718 - 8  
定 价 29.00 元

---

读者购书、书店添货或发现印装质量问题,请与本社高等教育出版中心联系。  
电话:(029)85303622(传真) 85307864

# 前 言

材料是国民经济和社会发展的基础与先导,与信息、能源并列为当代文明的“三大支柱”,是人类赖以生存和发展的物质基础。压电陶瓷又是一类极为重要的功能陶瓷,自从1880年发现压电效应以来,直至20世纪40年代,压电材料只局限于晶体材料。自20世纪40年代中期出现了陶瓷以后,压电陶瓷的发展迅猛,其应用已遍及人类日常生活及生产的方方面面。压电陶瓷以其独特的性能,在商业、军事、汽车、计算机、医学,以及消费等领域中得到广泛应用。

本书主要介绍了压电陶瓷的性能参数、制备工艺、压电陶材料的分类、典型的压电陶瓷材料的电学性能、掺杂改性,以及压电陶瓷材料的应用。全书共12章,分别是概述,压电陶瓷,压电陶瓷性能参数,压电陶瓷制备工艺,压电陶瓷种类及特点,钛酸钡基压电陶瓷,锆钛酸铅基压电陶瓷,铌酸钾钠基无铅压电陶瓷,钨青铜型压电陶瓷,含铋层压电陶瓷,其他压电材料,压电陶瓷材料的应用。本书可作为军事院校和地方高校相关专业教材,也可供工程技术人员使用。

本书在编写过程中得到了武警工程大学基础部领导和物理教研室领导的大力支持和关怀,在此表示感谢。感谢武警工程大学张世全教授、李宏昌教授、刘斌胜教授、薛军教授、蓝风华副教授、王养丽副教授、曾俊副教授在本书的编写过程中给予的支持与帮助;感谢陕西师范大学刘鹏教授的悉心指导和帮助;感谢武警工程大学江克侠博士、白宏刚博士、闫红卫博士在本书出版过程中给予的帮助,感谢教研室其他年轻教员的协助。

由于本书涉及知识面广,编者水平有限,书中不当之处在所难免,敬请读者不吝指正。

陈宏

2019年3月15日

# 目 录

第 1 章 概述 .....	1
1.1 压电陶瓷材料简介 .....	1
1.2 压电陶瓷材料的发展 .....	2
第 2 章 压电陶瓷 .....	5
2.1 铁电体 .....	5
2.2 压电陶瓷的预极化及其性能稳定性 .....	8
2.3 压电效应物理机制 .....	11
2.4 标量、矢量与张量 .....	14
2.5 压电效应方程 .....	15
第 3 章 压电陶瓷性能参数 .....	20
3.1 介电性质 .....	20
3.2 弹性性质 .....	22
3.3 机电耦合系数 .....	24
3.4 其他性能参数 .....	26
第 4 章 压电陶瓷制备工艺 .....	30
4.1 压电陶瓷的原料 .....	30
4.2 陶瓷粉料制备工艺 .....	32
4.3 陶瓷粉压成型 .....	33

4.4	陶瓷热压成型 .....	41
4.5	陶瓷的烧结 .....	44
4.6	压电陶瓷的表面及烧结后的处理 .....	47
<b>第5章</b>	<b>压电陶瓷的种类及特点 .....</b>	<b>51</b>
5.1	罗息盐 .....	51
5.2	钙钛矿型结构压电陶瓷 .....	53
5.3	钨青铜结构压电陶瓷 .....	56
5.4	铋层状结构压电陶瓷 .....	57
<b>第6章</b>	<b>钛酸钡基压电陶瓷 .....</b>	<b>59</b>
6.1	晶体结构 .....	59
6.2	钛酸钡的自发极化 .....	61
6.3	钛酸钡陶瓷的电学性能 .....	64
6.4	钛酸钡陶瓷的应用 .....	67
<b>第7章</b>	<b>锆钛酸铅基压电陶瓷 .....</b>	<b>68</b>
7.1	锆钛酸铅陶瓷简介 .....	68
7.2	锆钛酸铅陶瓷的压电性能 .....	70
7.3	锆钛酸铅陶瓷的取代元素改性 .....	70
7.4	锆钛酸铅陶瓷的添加物改性 .....	74
7.5	三元系陶瓷的改性 .....	78
<b>第8章</b>	<b>铌酸钾钠基无铅压电陶瓷 .....</b>	<b>82</b>
8.1	无铅压电陶瓷研究意义 .....	82
8.2	铌酸钾钠陶瓷的发展 .....	83
8.3	铌酸钾钠陶瓷的晶体结构与相变 .....	84
8.4	铌酸钾钠陶瓷的改性 .....	87
8.5	研究展望 .....	91

第9章 钨青铜型压电陶瓷 .....	92
9.1 钨青铜结构材料 .....	92
9.2 完全填满型钨青铜结构铁电体 .....	93
9.3 填满型钨青铜结构铁电体 .....	94
9.4 非填满型钨青铜结构 .....	94
第10章 含铋层压电陶瓷 .....	97
10.1 铋层状结构压电陶瓷的结构 .....	97
10.2 铋层状结构压电陶瓷的类别 .....	98
10.3 铋层状结构压电陶瓷的性能及机理研究 .....	102
10.4 铋层状结构压电陶瓷的改性方法 .....	105
10.5 铋层状结构压电陶瓷的应用与发展 .....	109
第11章 其他压电材料 .....	112
11.1 高分子压电材料 .....	112
11.2 压电复合材料 .....	114
第12章 压电陶瓷材料的应用 .....	118
12.1 压电陶瓷滤波器 .....	118
12.2 压电式传感器 .....	122
12.3 压电陶瓷拾音器和扬声器 .....	127
12.4 压电陶瓷点火器 .....	129
12.5 压电变压器 .....	131
12.6 压电电源 .....	133
12.7 压电超声马达 .....	135
12.8 压电材料新应用 .....	137
附录 .....	141
参考文献 .....	142

# 第1章 概述

## 1.1 压电陶瓷材料简介

材料是国民经济和社会发展的基础与先导,与信息、能源并列为当代文明的“三大支柱”,是人类赖以生存和发展的物质基础。无论是社会经济整体实力的增强,还是人们物质文化生活水平的提高,都离不开高性能的新型功能材料。功能陶瓷作为信息时代的支柱材料,以其独特的力、热、电、磁、光以及声学等功能性质,在各类信息的检测、转换、处理和存储中具有广泛的应用,是一类重要的、国际竞争极为激烈的高技术材料。这类材料包括铁电、压电、介电、热电、光电、半导体、超导和磁性材料等。其中,铁电、压电材料是一类重要的信息功能材料,广泛应用于集成电路、自动控制、海洋测绘、通信技术、汽车和能源等高新技术领域,成为电子学领域中的关键材料,在国民经济和国防建设中占有十分重要的地位。

压电陶瓷是功能陶瓷中应用极广的一种,它是一种能够将机械能和电能互相转换的功能陶瓷材料。压电陶瓷以其独特的性能,在商业、军事、汽车、计算机、医学以及消费等领域中得到广泛应用。压电陶瓷材料的应用已遍及人们日常生活中的方方面面,如煤气灶、热水器的点火要用到压电点火器;电子钟表、声控门铃、报警器、儿童玩具、电话等都要用上压电谐振器和蜂鸣器;银行、商店、超净厂房和安全保密场所的管理;以及侦察、破案等场合都可能要用上能验证每个人笔迹和声音特征的压电传感器;医院检查人体内脏器官要用装有压电陶瓷探头的医用超声仪;电视机要用压电陶瓷滤波器、压电变压器;收录机要用



压电微音器、压电喇叭；照相机和录像机要用压电马达等。压电陶瓷按其应用的工作状态可分为强激励和弱激励两种类型。前者主要是利用压电陶瓷的能量转换特点把电能转换为机械能，或者反之，工作在很高的激励状态下；后者则主要是利用其信息检测及处理方面的性质，工作在很低的激励状态下。

## 1.2 压电陶瓷材料的发展

压电性就是某些晶体材料按所施加的机械应力成比例地产生电荷的能力。1880年，法国的 J. Curie(居里)和 P. Curie(居里)兄弟在研究热电性与晶体对称性的关系时首先发现了电气石的正压电效应(piezoelectric effect)这一物理现象。他们在研究热电性与晶体对称性的关系时，发现压力可产生电效应，即在某些晶体的特定方向加压力时，相应的表面上出现正或负的电荷，而且电荷密度与压力大小成正比。他们所报道的这些晶体中就有后来广为研究的铁电体酒石酸钾钠(罗息盐)。这一发现在科学界引起了很大的兴趣，从此开始了压电学的历史。

人们很快就认识到，显示上述现象的材料，也一定具有可逆的性质，即按所施加的电压成比例地产生几何应变，即形变。1881年，李普曼(G. Lippman)应用热力学原理，根据能量守恒和电荷量守恒的原理预言了逆压电效应(converse piezoelectric effect)的存在，即电场可以引起与之成正比的应变。很快这一预言被居里兄弟用实验所证实，给出与石英相同的逆压电常数。接着 Hankel 引入了 piezoelectricity(压电性)这个名词。

1894年，Voigt 应用对称性原理建立了压电性的唯象理论。他将弹性顺度张量和极化矢量的分量与晶体的对称操作联系起来，得知在 32 个晶体点群中，作为三阶张量的压电常量有哪些张量元不为零，并指出它们之间有什么关系。他指出仅无对称中心的 20 种点群的晶体才有可能具有压电效应，石英是压电晶体的一种代表。在微观理论方面，玻恩和他的合作者在晶格动力学的框架内研究了压电效应，并且计算了一些晶体(如闪锌矿)的压电常量。

压电材料的实用化是进一步研究压电效应的推动力。实用化方面早期有两个奠基性的工作。第一是，第一次世界大战，1916年居里的继承人郎之万，最

先利用石英的压电效应,制成了水下超声探测器,用于探测潜水艇,这是最早的压电换能器,从而揭开了压电应用史篇章。第二是,1918年 Cady 通过对罗息盐晶体在机械谐振频率附近的特异的电性能研究发明了谐振器,为压电材料在通信技术和频率控制等方面的应用奠定了基础。压电效应的早期研究主要是针对罗息盐和石英晶体进行的。1921年相继研制成功石英谐振器和滤波器,开创了压电效应在稳频、计时和电子技术方面的应用。

压电材料及其应用取得划时代的进展应归咎于第二次世界大战中发现了  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷。1947年,美国 Roberts 在  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷上,施加高压进行极化处理,获得了压电陶瓷的压电性。第一批商业性压电钛酸钡器件,是1947年左右苏诺托恩公司所出售的留声机拾音器,这对压电材料的应用具有重大意义,极大地刺激了压电陶瓷材料的研究与应用开发。

跟着而来的是钛酸钡压电体的迅速发展。随后,日本积极开展利用  $\text{BaTiO}_3$  压电陶瓷制作超声换能器、高频换能器、压力传感器、滤波器、谐振器等各种压电器件的应用研究,这种研究一直进行到20世纪50年代中期。

与钛酸钡结构上十分不同的压电铌酸铅是1952年发现的,同时几种铌酸盐固溶体系统也跟着发现了。1955年,美国 B. Jaffe 等人发现了比  $\text{BaTiO}_3$  压电性更优越的锆钛酸铅(PZT)固溶体,它具有非常强的和非常稳定的压电效应,这是具有重大实际意义的发现。此后,具有不同添加物的锆钛酸铅固溶体就变为占优势的压电陶瓷了。这促使压电器件的应用研究又大大地向前推进了一大步。 $\text{BaTiO}_3$  时代难于实用化的一些用途,特别是压电陶瓷滤波器和谐振器,随着 PZT 的问世,而迅速地实用化,应用于表面波(SAW)的滤波器、延迟线和振荡器等器件,在20世纪70年代后期也取得了实用化。

20世纪80年代后期至今,人们研制出驰豫铁电体陶瓷材料,在此基础上又成功研制出驰豫铁电体单晶材料,为三维超声波成像奠定了基础。人们将纳米技术应用到压电材料的制作工艺上也已取得新的突破。

目前,世界各国正在大力研制开发无铅压电陶瓷,以保护环境和追求健康。无铅压电陶瓷,也被称为环境协调性压电陶瓷,它要求陶瓷材料在制备、使用、废弃处理过程中不产生对环境可能有害的物质,以避免对人体健康造成危害,减少环境污染。然而,目前使用的压电陶瓷材料主要以 PZT 为基材料,其压电

性能大大优越于其他压电陶瓷材料,而且可以通过掺杂改性和工艺控制调节材料的电学性能,以满足各种应用需求。

当前工业上应用的各种含铅压电陶瓷材料中,氧化铅的含量约占材料总质量的60%以上,这些材料在元件制造、加工、储运、使用及其废弃物处理过程中,对人体和环境造成的危害是不言而喻的,因此无铅的环境友好型压电陶瓷材料是近年来研究与开发的重要方向和热点课题。

目前,对无铅系压电材料的研究主要经历了从钛酸钡基、钛酸铋钠基、铋层状结构、铋酸盐基和钨青铜结构无铅压电陶瓷的研究过程,其中铋酸盐基无铅压电陶瓷是最有应用前景的无铅压电材料。虽然无铅压电陶瓷的开发和研究已经取得了较大的进步,但要让无铅压电陶瓷完全取代铅基压电陶瓷还不可能,无铅系压电陶瓷的研究与开发还将任重而道远。

## 第2章 压电陶瓷

自从1880年发现压电效应以来,直至20世纪40年代,压电材料只局限于晶体材料。自20世纪40年代中期出现了 $\text{BaTiO}_3$ 陶瓷以后,压电陶瓷的发展较快。当前晶体和陶瓷是压电材料的两类主要分支,柔性材料则是另一个分支,它是高分子聚合物。本书主要介绍典型的压电陶瓷材料及其应用。

### 2.1 铁电体

#### 2.1.1 铁电体材料

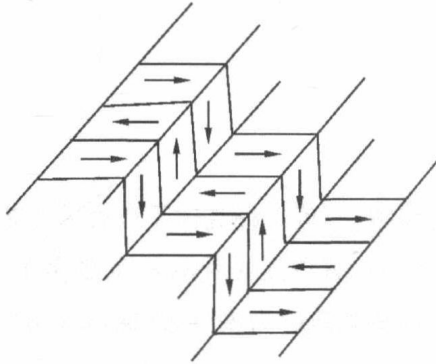
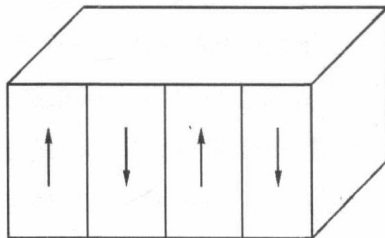
在具有压电性的晶体中,有若干种晶体不仅在一定温度范围内具有自发极化(spontaneous polarization),且自发极化有两个或多个可能的取向,在电场作用下,其取向可以改变,这类晶体称为铁电体(ferroelectrics)。

压电性对晶体的对称性要求是:没有对称中心。显然,极性点群都是非中心对称的,反之则不然。这表明,所有的铁电体都具有压电性,但压电体不一定是铁电体。通常,一个铁电体并不是在一个方向上单一地产生自发极化的。例如 $\text{BaTiO}_3$ 晶体在居里点以下(四方晶系)每一个晶胞内自发极化沿 $c$ 轴方向,但由于四方晶系的 $c$ 轴是由原立方晶系中三根轴的任一轴变成的,所以晶体中自发极化方向一般不相同,互相成 $90^\circ$ 或 $180^\circ$ 的角度。晶体被分成若干个小区域,每个小区域内部自发极化的方向相同,但是临近小区域之间自发极化的方向则不同,这些极化方向一致的小区域称为电畴(domain),如图2.1所示,畴的间界叫畴壁(domain wall)。电畴的形成是系统自由能取极小值的结果。



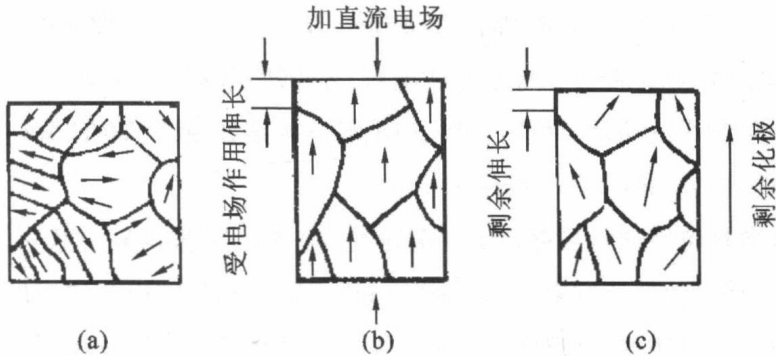
图 2.1 电畴

若两个电畴的自发极化方向互成  $90^\circ$ ，则其畴壁叫  $90^\circ$  畴壁，如图 2.2 所示。此外，还有  $180^\circ$  畴壁，如图 2.3 所示。 $180^\circ$  畴壁较薄，一般为  $5 - 20\text{\AA}$ ， $90^\circ$  畴壁较厚，一般为  $50 - 100\text{\AA}$ 。为了使体系的能量最低，各电畴的极化方向通常“首尾相连”。

图 2.2  $90^\circ$  畴图 2.3  $180^\circ$  畴

如果在一块多的晶体上加足够高的直流电场时，自发极化方向与电场方向

一致的电畴便不断增大,而自发极化方向与电场方向不一致的电畴则不断减小,最后整个晶体由多畴变成单畴,自发极化方向与电场方向一致。电畴结构在外场作用下发生改变的过程称为电畴运动,也称为电畴转向,如图 2.4 所示。电畴运动的过程包括了畴壁运动和新畴成核的过程。



(a)极化前 (b)极化 (c)极化后

图 2.4 铁电体的极化

### 2.1.2 电滞回线

铁电体的重要特征之一是具有电滞回线(Hysteresis loop),如图 2.5 所示,铁电体的自发极化强度随外加电场的变化而变化。在电场很弱时,极化线性地依赖于电场,此时可逆的畴壁移动占主导地位,当电场增强时,新畴成核,畴壁运动成为不可逆的,极化随电场的增强比线性段快。当电场达到相应于  $B$  点的值时,晶体成为单畴,极化趋于饱和。电场进一步增强时,由于感应极化的增

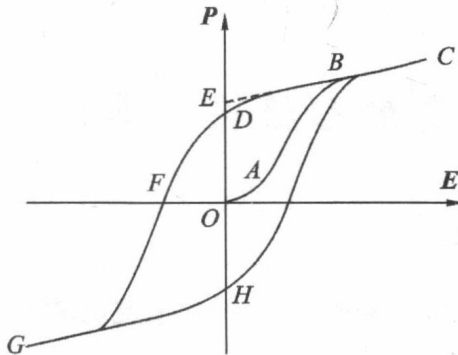


图 2.5 铁电体的电滞回线

加,总极化仍然有所增大( $BC$ 段)。如果趋于饱和后电场减小,极化将沿 $CBD$ 曲线减小,以致当电场达到零时,晶体仍保留在宏观极化状态。线段 $OD$ 表示的极化称为剩余极化 $P_r$ (remanent polarization),将线段 $CB$ 外推到与极化轴相交于 $E$ ,则线段 $OE$ 等于自发极化 $P_s$ 。如果电场反向,极化将随之降低并改变方向,直到电场等于某一值时,极化又将趋于饱和。这一过程如曲线 $DFG$ 所示。 $OF$ 所代表的电场是使极化等于零的电场,称为矫顽场 $E_c$ (coercive field)。电场在正负饱和值之间循环一周时,极化与电场的关系如曲线 $CBDFGHC$ 所示,此曲线称为(饱和)电滞回线(hysteresis loop)。

晶体的铁电性通常只存在于一定温度范围内。当温度超过某一值时,自发极化消失,铁电体变成顺电体(paraelectric)。铁电相与顺电相之间的转变通常称为铁电-顺电相变,该温度称为居里温度或居里点 $T_c$ (Curie temperature)。

### 2.1.3 压电陶瓷与铁电陶瓷

铁电陶瓷中虽存在自发极化,但各晶粒间自发极化方向杂乱,因此宏观无极性。为使铁电陶瓷表现出显著的压电性能,必须进行单畴化处理(poling),或称人工极化处理。若将铁电陶瓷预先经强直流电场作用,使各晶粒的自发极化方向都择优取向成为有规则的排列,当直流电场去除后,陶瓷内仍能保留相当的剩余极化强度,则陶瓷材料宏观具有极性,也就具有了压电性能。因此铁电陶瓷只有经过“极化”处理,才能具有压电性;压电陶瓷一般是铁电体,只有铁电陶瓷才能在外电场作用下,使电畴运动转向,达到“极化”的目的,成为压电陶瓷,因而把这类陶瓷称为铁电压电陶瓷。

## 2.2 压电陶瓷的预极化及其性能稳定性

### 2.2.1 陶瓷的极化

所谓极化,就是在压电陶瓷上加一个强直流电场,使陶瓷中的电畴沿电场方向取向排列。

极化状态是电场对电介质的荷电质点产生相对位移的作用力与电荷间互

相吸引力的暂时平衡统一的状态。极化机理主要有三种。

(1) 电子位移极化——电介质的原子或离子在电场力作用下,带正电的原子核与壳层电子的负电荷中心出现不重合。

(2) 离子位移极化——电介质正、负离子在电场力作用下发生相对位移,从而产生电偶极矩。

(3) 取向极化——组成电介质的有极分子,有一定的本征(固有)电矩,由于热运动,取向无序,总电矩为零,当外加电场时,电偶极矩沿电场方向排列,出现宏观电偶极矩。

对于各向异性晶体,极化强度与电场存在有如下关系:

$$P_m = \varepsilon_0 \chi_{mn} E_n, \quad m, n = 1, 2, 3$$

式中 $\chi_{mn}$ 为极化率,或用电位移写成:

$$D_m = \varepsilon_{mn} E_n$$

只有经过极化工序处理的陶瓷,才能显示压电效应。要使压电陶瓷得到完善的极化,充分发挥其压电性能,就需要合理的选择极化条件:极化电场、极化温度和极化时间。三者相互协调,提高极化温度可以降低极化电场或缩短极化时间。

### 1. 极化电场

极化电场是极化诸条件中的主要因素。极化电场越高,促使电畴取向排列的作用越大,极化就越充分。极化电场必须大于样品的矫顽场,通常为矫顽场的二、三倍。矫顽场与样品的成分、结构及温度有关。

### 2. 极化温度

在极化电场和时间一定的条件下,极化温度高,电畴取向排列较易,极化效果好。这可从两方面理解:

(1) 结晶各向异性随温度升高而降低,自发极化重新取向克服的应力阻抗较小;同时由于热运动,电畴运动能力加强;

(2) 温度越高,电阻率越小,由杂质引起的空间电荷效应所产生的电场屏蔽作用小,故外加电场的极化效果好,但是温度过高,击穿强度降低,常用压电陶瓷材料的极化温度通常取 320 ~ 420K 之间。



### 3. 极化时间

极化时间长,电畴取向排列的程度高,极化效果较好。因为极化初期主要是 $180^\circ$ 电畴的反转,以后的变化是 $90^\circ$ 电畴的转向, $90^\circ$ 电畴转向由于内应力的阻碍而较难进行,因而适当延长极化时间,可提高极化程度。一般极化时间从几分钟到几十分钟。

总之,极化电场,极化温度,极化时间三者必须统一考虑,因为它们之间相互有影响,应通过实验选取最佳条件。

### 2.2.2 压电陶瓷的性能稳定性

经过极化后的压电陶瓷具备了各项压电性能,但实际使用时发现压电陶瓷的性能在极化后随时间变化,而且在环境温度发生改变时,各项压电性能也变化,因此如何考核和改善压电陶瓷性能稳定性问题,一直受到人们的重视。

压电陶瓷性能的时间稳定性,常称为材料的老化或经时老化。关于老化的机理,还不很清楚。一般认为,极化过程中, $90^\circ$ 畴的取向,使晶体 $c$ 轴方向改变,伴随着较大的应变。极化后,在内应力作用下,已转向的 $90^\circ$ 畴有部分复原而释放应力,但尚有一定数量的残余应力,电畴在残余应力作用下,随时间的延长复原部分逐渐增多,因此剩余极化强度不断下降,压电性减弱。此外, $180^\circ$ 畴的转向,虽然不产生应力,但转向后处于势能较高状态,因此仍趋于重新分裂成 $180^\circ$ 畴壁,这也是老化的因素。总之老化的本质是极化后电畴由能量较高状态自发地转变到能量较低状态,这是一个不可逆过程。然而老化过程要克服介质内部摩擦阻尼,这和材料组成、结构有关,因而老化的速率又是可以在一定程度上加以控制和改善的。目前有两种途径可以改善稳定性:一是改变配方成分,寻找性能比较稳定的配比和添加物;另一种是把极化好的压电陶瓷片进行“人工老化”处理,如加交变电场,或作温度循环等。人工老化的目的,是为了加速自然老化过程,以便在尽量短的时间内,达到足够的相对稳定阶段(一般自然老化开始速率大,随时间延续趋于相对稳定)。

压电陶瓷的温度稳定性主要与晶体结构特性有关。改善温度稳定性主要通过改变配方成分和添加物的方法,使材料结构随温度变化减小到最低限度,