

译 者 的 话

本书是压电陶瓷材料研究的专门著作，它侧重于理论分析，系统地阐述了压电陶瓷的基本理论，从材料的微观到宏观特性，从材料的制造到应用，从钙钛矿型铁电体到非钙钛矿型铁电体，都作了比较全面的论述。可供压电陶瓷科技工作者和高等院校有关专业的师生参考。

在翻译的过程中，得到华南工学院张光教授、景德镇九九九厂许昌昆总工程师、陈重华工程师和华中工学院教师许毓春同志的指导和校订，我表示衷心的感谢。华南工学院无线电系电子器件教研室许多同志对译稿提出了宝贵的意见，并且在抄写中得到他们的具体帮助，在此致以深切的谢意。

由于译者水平有限，错误之处一定不少，恳请读者批评指正。

1979年1月

目 录

第一章 概述	(1)
第二章 陶瓷的压电效应	(6)
A. 术语和符号的定义	(6)
B. 对称性和陶瓷压电效应的物态方程	(15)
第三章 测量技术	(22)
A. 测量范围	(22)
B. 介电测量	(23)
C. 压电测量	(27)
D. 铁电体的极化	(34)
E. 评价铁电性的根据	(36)
第四章 钙钛矿型结构	(47)
第五章 钛酸钡	(50)
A. 晶体结构	(50)
B. 化学	(57)
C. 显微结构与电畴	(61)
D. 介电性质	(67)
E. 电场的作用	(72)
F. 压电性质	(78)
G. 老化和蠕变	(80)
H. 颗粒度的影响	(83)
I. 热电效应	(85)
J. 介电强度	(86)
K. 辐照和变黑	(87)
L. 组成的改性	(88)
第六章 单纯的和改性的 PbTiO_3 , PbZrO_3 , PbSnO_3 和	

PbHfO ₃ 的性质	(115)
A. PbTiO ₃	(115)
B. PbZrO ₃	(123)
C. PbSnO ₃	(132)
D. PbHfO ₃	(132)
第七章 Pb(Ti, Zr, Sn, Hf)O ₃ 固溶体	(136)
A. Pb(Ti, Zr)O ₃ 固溶体	(137)
B. 与变晶相界有关的系统	(173)
C. 高 Zr ⁴⁺ 含量的铁电的和反铁电的 Pb(Zr, Sn, Ti)O ₃ 组成	(177)
D. 含有 Hf ⁴⁺ 的铁电和反铁电的组成	(182)
第八章 钙钛矿型的铌酸盐和钽酸盐以及其它钙钛矿型 的铁电体和反铁电体	(186)
A. 钾、钠的铌酸盐和钽酸盐	(186)
B. 其他钙钛矿型的铌酸盐和钽酸盐	(198)
C. 各种钙钛矿型材料	(200)
第九章 非钙钛矿型氧化物压电体和铁电体	(213)
A. 钾钨青铜型结构的 A _x B ₂ O ₆ 化合物	(213)
B. 烧绿石型铁电体	(224)
C. 含铋层状结构化合物	(224)
D. LiNbO ₃ 和 LiTaO ₃	(230)
E. 稀土锰酸盐	(230)
F. 其他氧化物铁电体	(230)
G. 有疑问的铁电体	(231)
第十章 一些实验结果的解释	(237)
A. 在铁电陶瓷中导电过程的解释	(237)
B. 在反应和烧结中缺陷和扩散的作用	(242)
C. 在相界的现象	(244)
第十一章 压电陶瓷的制造	(252)
A. 原料	(252)
B. 原料评价	(254)

C. 混合	(254)
D. 煅烧	(255)
E. 研磨	(255)
F. 湿法	(256)
G. 成形方法	(257)
H. 烧成	(258)
I. 烧成陶瓷的组织	(259)
J. 坯件加工	(260)
K. 上电极	(261)
L. 极化	(262)
M. 再现性和质量的控制	(266)
第十二章 压电陶瓷的应用	(269)
A. 一般情况	(269)
B. 留声机拾音器	(270)
C. 空气换能器	(271)
D. 仪器上用的换能器	(272)
E. 在水声和超声功率发生上的应用	(273)
F. 延迟线换能器	(274)
G. 滤波器	(275)
H. 高电压源	(277)
附录 A IRE 压电晶体的标准:压电陶瓷的测量,1961	(279)
A. 现象的分类	(279)
B. 测量方法	(281)
C. 大信号响应	(293)
D. 热电效应	(296)
E. 老化	(296)

第一章 概 述

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。压电性是 J. 居里和 P. 居里在 1880 年发现的。人们很快就认识到,显示上述现象的材料,也必然具有可逆的性质,即按所施加的电压成比例地产生几何应变(形变)。关于压电晶体早期历史的全面评述,可在 W.G. 卡迪(Cady)^[1]的著作中找到。

电场和极化是用向量来表示的,向量的方向性可用指示箭头来代表;而机械应力和应变,则用不具有这种一个方向特性的张量来表示。要使压电体的相互作用存在,就必须使介质的某些轴本质上具有单向性或极性。虽然这种极性在某些晶体种类的对称性方面是固有的,但在另外一些晶体种类和各向同性的物体里,原则上是不存在的。多年来,压电学是晶体物理学的一个分支。直到 1944 年,压电陶瓷这个术语,仍使物理学家难以理解。今天,众所周知,获得压电性所需的极性,可以通过暂时施加强电场的方法,从一个原来各向同性的多晶陶瓷得到,并多少有点永久性。这个称之为“极化”的过程与永久磁铁的磁化过程相似。压电性和晶体对称性之间的联系,曾经明确地建立起来了,以致这种磁铁类似性最初是很难认清的。在像木材、乌木腊和极性腊(驻极电介质)这样一些非单晶的介质里,曾单独地观察到一些真实的或表观的压电效应,但是这些效应是微弱的,同时不适合于技术上的应用。

通过处理多晶型材料而得到有用的压电体取决于铁电性。这种现象首先是在罗息盐^[2]单晶上发现的,尽管罗息盐

这种单晶,甚至在无铁电性时,其压电性也是十分强的。铁电性就是在晶体里自发式电矩的表现。而在外电场作用下,这种电矩能沿两个或更多的特定结晶轴方向之间改变它的方向。产生这个术语是为了说明它非常类似于铁磁性。在欧洲,也用薛格涅特电性的名称,它是依照欧名罗息盐为薛格涅特盐而得来的。

大约在 1940 年以前,只知道两类铁电体,一类是罗息盐与某些密切有关的酒石酸盐;一类是磷酸二氢钾盐和它的同晶型物。对于用制备陶瓷方法制出的耐高温氧化物的特殊介电性质,是在 1941 年由美国拉哇公司的杜南阿(Thurnauer)和地德利卡(Deaderick)^[3,4]研究了关于一系列二氧化钡-二氧化钛组成后才第一次粗略地了解到的。这些材料在依里电阻公司的实验室里进行试验的时候,曾观察到高达 1,100 的介电常数,那时这是一个巨大的数值,当时只知道金红石(TiO_2)的介电常数 100 为最高值。钛合金制造公司的韦纳(Wainer)及其同事,对二氧化钛-碱土氧化物系统方面的电介质,曾进行了详细的探索。他们首先证明了钛酸钡介电常数与温度关系的峰值,以及当铈取代钡的时候,这个峰值向较低的温度移动。这些和许多有关资料,已在韦纳和萨洛蒙(Salomon)^[5]的第 8 号和第 9 号“技术报道”中发表了。1943 年 1 月 25 日,韦纳的著作^[6]被接受出版了,但一直到 1946 年才印出,因此稍迟于伍尔(Wul)和戈德曼(Goldman)^[7]的著作的发表,伍尔和戈德曼在苏联所完成的著作是在 1945 年报道的,同时库塞(Coursey)和布伦得(Brand)^[8]的著作于 1946 年也在英国发表了。日本期刊也有文章叙述了小川(Ogawa)在 1944 年的独立发现^[9]。钛酸钡作为钙钛矿型而存在,是长期以来已经知道的^[10]。显然,正如战乱时期所发生的许多重要的进展一样,在世界上的几个不同地方,同时独立地发现了钛

酸钡的高介电常数。

在发现和理解陶瓷的压电性方面,曾经有三个基本阶段:第一个阶段是发现高介电常数;第二个阶段是认识到高介电常数起因于铁电性。这种认识首先发生在美国麻省理工学院的绝缘研究室里。在那里希伯尔(Hippel)及其同事,从韦纳和萨洛蒙的经验数据开始,有系统地研究了以钛酸钡组成的陶瓷形式材料的介电性质,并把它们确定为一种新类型的铁电体^[11,12]。希伯尔等人的著作^[13]于1946年发表,因为伍尔和戈德曼的著作^[14]先行发表,所以不能认为希伯尔等人的著作是首先发表的。对存在铁电性的理解,通过洛克斯贝(Rooksby)^[15]和梅高(Megaw)^[16]的发现更进了一步。他们发现室温下的 BaTiO_3 只是假立方晶系,实际上是四方晶系。

第三个重要的阶段是发现极化过程。在韦纳的著作以及一系列的专利^[17,18]里都提到:类似于压电性的一些特性,曾在钛酸钡陶瓷里观测到,特别是弯曲棒材而产生电压的时候这些特性就更明显。然而,在多晶材料里可能存在正压电效应或逆压电效应(形变与所施加的电场成比例)的问题并没有搞清楚。这里,一个决定性的阶段是极化过程,即,施加高电压足以使陶瓷里自发极化区的电矩发生反转。记载^[19]指出,依里电阻公司的R. B. 格雷(Gray)是首先认识到这个问题的^[20]。有关极化压电钛酸钡方面的论文是S. 罗伯兹(Roberts)^[21]首先发表的。

格雷和罗伯兹的著作都证实了平行于原来极化电场所施加的信号,不仅与平行于极化电场而且与垂直于极化电场方向的平面上的应力或应变之间的压电相互作用。与垂直于原来极化方向的电场耦合的强切变压电效应,是彻里(Cherry)和艾德勒(Adler)发现的^[22]。梅森(Mason)^[23]对极化陶瓷的压电效应作了系统的研究。1948年,汉斯·贾非(Hans Ja-

ffe) 提出了 BaTiO_3 的第一套压电系数数值^[24]。

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。跟着而来的是钛酸钡压电体的迅速发展。为了提高温度稳定性或在电压输出方面获得适当的改进,组分上的改进是很必要的。与钛酸钡结构上十分不同的压电铌酸铅是 1952 年发现的^[25],同时几种铌酸盐固溶体系统也跟着发现了。锆钛酸铅固溶体非常强的和非常稳定的压电效应的发现,是具有重大实际意义的进展^[26]。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。

参 考 文 献

- [1] Cady, W. G. (1946). "Piezoelectricity", McGraw-Hill, New York; Revised Edition by Dover Publications, New York (1964).
- [2] Valasek, J. (1921). *Phys. Rev.* **17**, 422—3.
- [3] Thurnauer, H. (Nov. 1942). *The Rochester Engineer* **21**, 74—5, 77.
- [4] Thurnauer H. and Deaderick, J., U.S. Patent 2, 429,588, Oct. 21, 1947; filed Oct. 2, 1941.
- [5] Wainer, E. and Salomon, A. N. Titanium Alloy Mfg. Co., Electrical Report No. 8 (Sept. 17, 1942); Electrical Report No. 9 (Jan. 9, 1943).
- [6] Wainer, E. (1946). *Trans. electrochem. Soc.* **89**, 331—56.
- [7] Wul, B. M. and Goldman, I. M. (1945). *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **46**, 154—7; *Compt. Rend. Acad. Sci. URSS* **46**, 139—42.
- [8] Coursey, P. R. and Brand, K. G. (1946). *Nature* **157**, 297—8.
- [9] Miyake, S. and Ueda, R. (1946). *J. phys. Soc. Japan* **1**, 32—3.
- [10] Goldschmidt, V. M. (1926). *Shrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I: Mat.-Naturv. Kl.* No. 2, 8.
- [11] von Hippel, A., Breckenridge, R. G., De Bretteville Jr., A. P., Brownlow, J. M., Chesley, F. G., Oster, G., Tisza, L. and Westphal, W. B. (Aug. 1944). N.D.R.C. Rept. No. 300.
- [12] von Hippel, A., Breckenridge, R. G., De Bretteville Jr., A. P. and Brownlow, J. M. (Oct. 1945). N.D.R.C. Rept. No. 540.

- [13] von Hippel, A., Breckenridge, R. G., Chesley, F. G. and Tisza, L. (1946). *Ind. Eng. Chem.* **38**, 1097—1109.
- [14] Wul, B. M. and Goldman, I. M. (1945). *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **49**, 179—82; *Compt. Rend. Acad. Sci. URSS* **49**, 177—80.
- [15] Rooksby, H. P. (1945). *Nature, Lond.* **155**, 484.
- [16] Megaw, H. D. (1945). *Nature, Lond.* **155**, 484—5.
- [17] Wainer, E. U.S. Patent 2,402,515, June 18, 1946; filed June 11, 1943.
- [18] Wainer, E. U.S. Patent 2,467,169, April 12, 1949; filed Nov. 12, 1942.
- [19] (1960). *U.S. Patents Quarterly* **125**, 658—61.
- [20] Gray, R. B. U.S. Patent 2,486,560, Nov. 1, 1949; filed Sept. 20, 1946.
- [21] Roberts, S. (1947). *Phys. Rev.* **71**, 890—5.
- [22] Cherry Jr., W. L. and Adler, R. (1947). *Phys. Rev.* **72**, 981—2.
- [23] Mason, W. P. (1948). *Phys. Rev.* **74**, 1134—47.
- [24] Jaffe, H. (July, 1948). *Electronics* **21**, 128, 130.
- [25] Goodman, G. (1952). *Am. Ceram. Soc. Bull.* **31**, 113.
- [26] Jaffe, B., Roth, R. S. and Marzullo, S. (1954). *J. appl. Phys.* **25**, 809—10.

第二章 陶瓷的压电效应

A. 术语和符号的定义

首先对常用的术语和符号下一简单的定义是必要的。为了更好地进行讨论,可参看本章结尾所提示的目录,除了特别说明者外,所有的单位都用 MKS 制。

1. 介电常数和损耗

相对介电常数 K 或 ϵ'/ϵ_0 , 是保持一给定电压时材料的电极板上所积蓄的电荷和用真空隔离的相同电极板上所积蓄的电荷之间的比率。它简称为介电常数, 是无量纲的。使用 MKS 制时, 它是以每米法拉表示的介电系数 ϵ' 和自由空间介电系数 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{F/m}$ 之间的比率。符号的下标 3 或 1 表示测量的方向, 分别表示与极性轴平行或垂直。相对介电常数可以在恒定应力(零应力)下进行测量, 这就叫做“自由”介电常数, 用上标字母 T 表示。另外, 它也可以在恒定应变(零应变)下进行测量, 这就是所谓“夹紧”介电常数, 用上标字母 S 表示。这种自由和夹紧的介电常数, 对强压电材料来说是大不相同的。这种区别与机电耦合系数 k 有关(在以后讨论), 用下式表示:

$$K^S = K^T(1 - k^2) \quad (2.1)$$

鉴于对强压电晶体和陶瓷来说, k 可能高达 0.7 或更高一些。自由和夹紧介电常数的比率可能是 2:1 或甚至更高一些。

对于一般的物质, K 值较低. 一般来说, 对于有机材料, K 是在 5 以下; 对大多数无机固体, K 是在 20 以下. 然而, 压电陶瓷一般具有高得多的介电常数, 典型的为几百到几千.

在交流电压下, 介质所积蓄的电荷有两种分量: 一种为有功部分(同相), 一种为无功部分(异相), 这是由于电阻泄漏或介质吸收所致. 损耗是用异相分量和同相分量的比值来表示的. 耗散因数或介质损耗用 D 表示, 通常也叫损耗角正切值, 即文章里的 $\operatorname{tg}\delta$. 这也是一个分数. (符号 D 也用来表示介质位移, 即在给定的电场下, 电荷存贮或极化的度量标准. 请注意, 以免上下文搞错.) 在 MKS 制里, $\operatorname{tg}\delta = \epsilon''/\epsilon'$, 式中 ϵ'' 是复介电常数的无功部分, 而 ϵ' 是复介电常数的有功部分, 复介电常数 $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$. 附录 A 给出的单位和符号是在 1961 年 IRE 压电晶体标准中所推荐的单位和符号.

2. 压 电 性

对于通常的固体, 应力 T 只引起成比例的应变 S , 用弹性模数联系起来, 即 $T = YS$. 压电性就是由施加的应力产生额外电荷的性能. 这是正压电效应. 电荷与应力是成比例的, 对于压力和张力来说, 其符号是相反的, 用介质电位移 D (单位面积的电荷) 和应力 T 表达如下:

$$D = Q/A = dT \quad (d\text{——库仑/牛顿})$$

还有一个逆效应. 施加电场 E 成比例的产生应变 S , 膨胀或收缩决定于极性.

$$S = dE \quad (d\text{——米/伏特})$$

对于两种效应来说, 比例常数就是压电常数 d ; 对于正和逆效应, d 在数值上是相同的.

$$d = D/T = S/E$$

对于企图用来产生运动或振动 (例如声纳或超声波洗涤

机换能器)的材料来说,希望具有高的压电常数 d .

另一个常用的压电常数是 g , 它表示由应力所产生的电场,其常用单位是米·伏特/牛顿,由下式简化而来:

$$\frac{\text{伏特/米}}{\text{牛顿/米}^2}$$

常数 g 是常数 d 与介电常数之比:

$$g = d/\epsilon' = \frac{d}{K\epsilon_0}$$

像留声机拾音器那样,对于由机械应力而产生电压的材料来说,希望具有高的常数 g .

此外,还有偶然用到的压电常数 e 和 h . e 把应力 T 和电场 E 联系起来,而 h 把应变 S 和电场 E 联系起来,即

$$T = -eE$$

$$E = -hS$$

这些关系式的严密的推导可在别处找到^[1,2]. 贾菲和伯林考特 (Berlincourt)^[2] 是这样定义压电常数的,就是在恒定应力(下标 T)、恒定电场(下标 E)、恒定电位移(下标 D)或者恒定应变(下标 S)下求偏导数. 考虑到边界条件分别为“自由”、“短路”、“开路”和“夹紧”. 则实际的定义是:

$$\begin{aligned} d &= \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T = \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_E \\ g &= \left(-\frac{\partial E}{\partial T} \right)_D = \left(\frac{\partial S}{\partial D} \right)_T \\ e &= \left(-\frac{\partial T}{\partial E} \right)_S = \left(\frac{\partial D}{\partial S} \right)_E \\ h &= \left(-\frac{\partial T}{\partial D} \right)_S = \left(-\frac{\partial E}{\partial S} \right)_D \end{aligned} \quad (2.2)$$

这些都是从固体物态方程推导出来的.

对于陶瓷和晶体来说,弹性、介电和压电常数可能沿着不

同的轴而异。因此,用张量的形式表示在B节里将进行讨论。

压电效应强度的最好的单独测量也许是机电耦合系数 k 。当施加电场时,它测量电能转变为机械能的分数的(当晶体或陶瓷受应力时,则相反)。实际的关系用 k^2 表示如下:

$$k^2 = \frac{\text{电能转变为机械能}}{\text{输入电能}} \quad (2.3)$$

或

$$k^2 = \frac{\text{机械能转变为电能}}{\text{输入机械能}}$$

因为机械能转变为电能总是不完全的,所以 k^2 总小于1,于是, k 也小于1。 k 的几个典型值如下:石英为0.10;钛酸钡陶瓷为0.40;Pb(Ti, Zr)O₃陶瓷为0.5至0.7;而24°C(居里点)的罗息盐为0.90。

3. 热电性和极性

如果考虑到所有的晶体材料都可分为经典的32种晶体类型或点群,那么缺乏对称中心*的21种中就有20种可能显示出压电性。再进一步细分,在没有应变的条件下,有10种是含有一个唯一的极性轴(电偶极矩)的晶体。除了从应力方面产生电压的电荷以外,由于偶极子的强度随着温度也发生变化,因此当均匀地加热时,这种类型的晶体能够产生电荷(注意,因为热膨胀会产生压电应力,所以当不均匀地加热时,任何的压电晶体,不论是热电的或是非热电的,都会产生电荷)。这种偶极子的效应称为热电性。该效应是伴随着在其他的压电类型中不存在的压电效应——静水压效应而产生的。

为了使热电性形象化,可考虑在晶体中每个单位晶胞有

* 立方晶系432,虽然缺乏对称中心,但不具有压电性。

一个偶极子*。偶极子是由于单位晶胞中正、负电荷的中心不重合而产生的。静止时，内部的偶极子将通过在晶体面上的表面电荷来补偿。假如有同样的单位晶胞所组成的晶体，每个晶胞有一个偶极子，当晶体在平行于偶极子的方向上压缩或伸长，那末就会改变偶极子的强度，因而表面电荷将出现在晶体两端。这是一种像电气石那样的热电晶体的等效模型。由于晶体内部有净偶极子而产生外部电荷的效应叫做极化。它是以每单位面积的电荷来测量的。在一些材料里，它可高到 $80 \times 10^{-6} \text{C/cm}^2$ 。

在非热电体的压电晶体里，可以想象偶极子的排列是存在的，但这种偶极子的排列是以几种互相补偿的方向排列，以致晶体没有净的偶极子。当加上压力时，就有利于某一个方向，因此则产生净的晶体偶极子。例如，石英是一种非极性的压电晶体，施加压力将会产生电荷，其主要方向是沿着 a 轴(X 轴)。但是它具有三个这样的轴均称地分布在一个平面上，夹角是 120° 。于是，均匀的静水压应力将相等地影响每个轴，净电荷就等于零。当压力加到一个单独的 a 轴，就压缩一个偶极子，放弃其他两个，于是电荷就产生了。

4. 铁 电 性

铁电方面的许多专门术语受到类似于铁磁方面的影响。但是，这个类似性不是在所有方面都相似的，因为铁磁性是由于以单个原子区分的特殊的磁偶极子的相互作用，而铁电体的极性则遍及整个晶体结构中。

铁电性是，在极性晶体里，通过施加电场的方法，使电偶极子的方向作可逆转动的性质。因为铁电性要求晶体具有极

* 单位晶胞可定义为最小的三维原子重复单位，这些单位的形状显示出对称性。

性,所以它仅发生在热电晶体类型。然而,在热电晶体里存在偶极子并不保证施加电场能使偶极子反转,它可能要求一个比击穿电场更大的电场,或者也可能是由于原子的不对称和不可逆排列的缘故。电气石和六方晶系的 CdS 是热电体而不是铁电体。因此,可以看出,虽则所有的热电体都为压电体,热电性是一种与压电性根本不同的现象,因为热电性依据不同的对称情况;铁电性则是以实验观测为基础的一种和另一种热电晶体之间的经验上的区别。必须指出,虽然铁电体通常具有异常高的介电常数,但它的定义并不要求高介电常数。

为了使偶极子改变方向,两个方向状态之间的“能量峰”必须很低。这通常意味着这里存在一种不十分稳定的非极性状态,以致只要提高温度,就可以改变这种相对稳定性,因此,材料在某一温度下就会转变为非极性状态。通常,在这种晶体的转变点以上,介电常数遵守居里-维斯定律,即

$$K - 1 = \frac{C}{T - T_0}$$

式中 K 为相对介电常数, C 为居里常数, T_0 为居里温度。 C 一般为 $10^3 \sim 10^5$ 度的数量级。与铁磁类似,转变温度叫做居里点。居里温度是用外推法所获得的一种算式常数,而居里点是结构转变的实际温度。一般来说,它们是不一致的(在文献里,最一般的错误是没有区别地应用居里点和居里温度这两个术语)。对于一种具有二次相变的铁电体(在一个相变点处,象晶格参数、介电常数、极化等性质随着温度而逐渐改变,但是一般具有不连续的斜率),居里点和居里温度有可能大体上一样。然而,对于一次转变的情况下(晶格常数、介电常数、极化等是不连续改变的),居里温度可能比居里点低十多度。

罗息盐 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 这个首先知道的铁电体, 是许多在居里点以上时介电常数按居里-维斯定律变化的铁电体中的一种, 但它有不寻常的另一方面, 即也有一个较低的居里点, 在这点上, 铁电性消失, 而在这个居里点以下, 又按居里-维斯定律表现介电常数的变化^[3]. 正如在后面将要看到的那样, 其他的铁电体具有较低的转变温度, 而该温度不是铁电体发生相变的居里点.

居里-维斯定律也有某些例外. 六水硫酸铝胍^[4]和亚硒酸三氢锂^[5], 在一般的条件下不具有居里点, 直到它的分解点仍然是铁电体. 硫酸铵、氟铍酸铵和钼酸钒, 有一个转变温度, 而在此温度以下, 变成铁电体, 但是, 在超过这个温度时^[6,7], 任何温度范围都不服从居里-维斯定律. 其它具有正常和异常特性的例子, 将在文献^[8,9,10]中找到.

5. 反铁电性

这里, 应当定义的有关术语是反铁电性. 这个概念(又与反铁磁性类似)是对一些材料的性能产生怀疑时提出的; 有些材料在转变温度以上时, 显出高的介电常数的峰值和遵守居里-维斯定律, 在转变温度以下时, 为非极性, 而又不是铁电体. 在人们用实验方法还未弄清反铁电性以前, 基特尔(Kittel)^[11]发展了反铁电性的概念, 他作了一些预言, 而其中大部分都被后来有关显示一或二次转变的铁电体和反铁电体性能的实验所证实. 他推论的反铁电体是一种由亚晶胞显示极性排列的材料, 而在这种材料里, 相邻的亚晶胞都相反地被极化, 因此产生一个净的零极化和对称中心. 他指出这个定义的结论之一是, 居里点的介电常数峰值不一定是高的. 事实上, 反铁电材料, 在居里点处一般都具有高的介电常数. 对于肯定反铁电性来说, 这个峰值是实验中的一个标准, 它的

高介电常数通常是与反极性排列发生联系的,这样就使反铁电体的概念有用. 乔纳(Jona)和白根(Shirane)^[8]在他们所作反铁电性的定义中,已经认识到这一点,即“一种反极性晶体,它的自由能是同极性晶体接近的”. 假如它在某转变温度以下,具有亚晶胞的补偿性的反极性排列,而在这个转变温度以上,介电常数趋向于遵守居里-维斯定律,同时在居里点产生相当高的数值,我们就称这种材料为反铁电体. 在 PbZrO_3 , 也许在其他反铁电体里也一样,由实验证明,补偿性的反极性排列不需要存在于所有三个方向. 在 PbZrO_3 里,两个方向的排列是反极性的,但是对于第三个方向^[12],据报道具有不能转动的净极性. 因此,反铁电性并不排除个别的非可逆的偶极子的存在.

应当指出,这样定义产生两个推论: 在反铁电体范围内的单位晶胞,是在转变点以上所存在的单位晶胞的复合结构(除非在单晶里,原始晶胞有足够倍数的原子位置来容纳反平行排列的原子位移,而这种情况是少有的). 因为累积的证据已经证明,反铁电材料在接近居里点处有高介电常数的原因,是由于接近于稳定的铁电相的自由能仅稍高于反铁电相的自由能,由此可以推论出反铁电体居里点处的介电常数峰值的高度,可部分地粗略估计出这种铁电体接近于稳定的程度.

另外一点必须强调,不是所有的复晶胞结构都是反铁电性的. 假若 CaTiO_3 (一种复晶胞的钙钛矿型)的结构,如同纳拉-司查波(Naray-Szabo)^[13]所报道的那样,是与梅高^[14]所推荐的真正对称是一致的,那末,这种钙钛矿型的亚晶胞和复晶胞都是中心对称的. 对于绝大多数的复晶胞的钙钛矿型结构来说,这种情况是可能的,显然,不应当认为这些结构是反铁电性的.

顺电体这一术语经常用来表明既不是铁电体又不是反铁