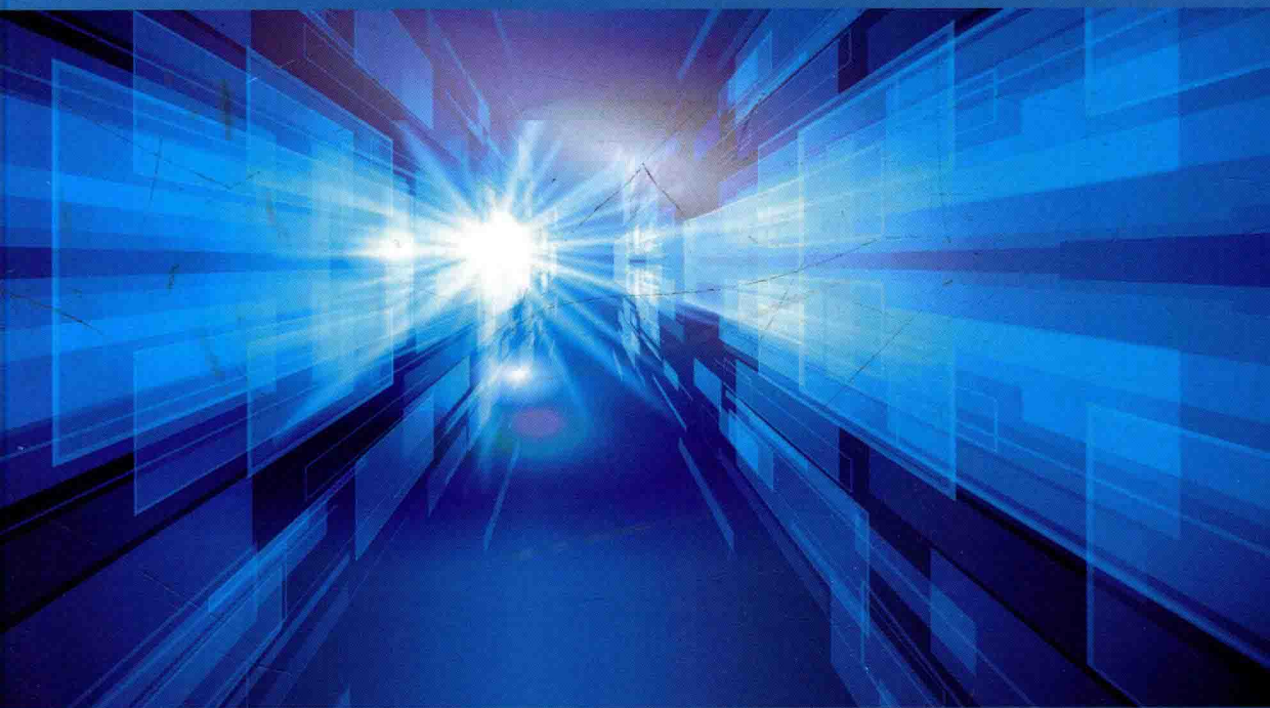


新型极性氧化物等材料的 非线性光学与输运性质研究

XINXING JIXING YANGHUAWU DENG CAILIAO DE
FEIXIANXING GUANGXUE YU SHUYUN XINGZHI YANJIU

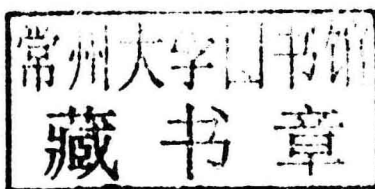
张静 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

新型极性氧化物等材料的 非线性光学与输运性质研究

张静 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

· 北京 ·

内 容 提 要

近年来,新型极性氧化物和自由基分子引起了科研工作者的注意,该类功能材料可以广泛应用于铁电、压电、光学和电输运等方面。某些极性氧化物在一定温度范围内具有自发极化的特性,而且其自发极化方向可因外电场方向的反向而反向,这种性质被称为铁电性。本书采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法,对新型极性氧化物的介电、压电和非线性光学等方面的物性进行了系统的研究。此外,也考察了自由基分子的自旋极化输运性质,结果显示其呈现出有趣的自旋过滤和负微分电阻效应。

本书可供铁电性材料、分子材料的专业研究人员及从业人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

新型极性氧化物等材料的非线性光学与输运性质研究/
张静著. — 北京:中国水利水电出版社,2017.9
ISBN 978-7-5170-5891-5

I. ①新… II. ①张… III. ①金属材料—非线性光学—研究②金属材料—输运性质—研究 IV. ①TG147

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第233948号

书 名	新型极性氧化物等材料的非线性光学与输运性质研究 XINXING JIXING YANGHUAWU DENG CAILIAO DE FEIXIANXING GUANGXUE YU SHUYUN XINGZHI YANJIU
作 者	张静 著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 68367658 (营销中心)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	中国水利水电出版社微机排版中心
印 刷	虎彩印艺股份有限公司
规 格	184mm×260mm 16开本 7印张 166千字
版 次	2017年9月第1版 2017年9月第1次印刷
定 价	38.00元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社营销中心负责调换
版权所有·侵权必究

前言

近年来,非中心对称化合物由于其重要的对称依赖性诸如铁电、压电、热电和非线性光学性质,引起了人们广泛的研究兴趣。众所周知,铁电材料具有铁电性、压电性、热释电效应等一系列重要的特性,在铁电存储器、微电子机械系统等领域具有广泛的应用前景。为了寻找非中心对称氧化物,很多的研究目光集中在阳离子包含二阶 Jahn-Teller 扭曲的离子诸如 d^0 和过渡金属离子或者具有立体化学活性的孤对电子 ns^2 的氧化物上。本书采用密度泛函理论方法,研究了铋酸锂型 CdPbO_3 和碘酸盐 $\text{BiO}(\text{IO}_3)$ 的铁电相关的基本性质,具体研究工作如下:采用基于 DFT 的第一原理计算,研究了铋酸锂型 CdPbO_3 的中心区域声子模式、电介质和输运性质。中心区域声子模式显示虚频是在顺电钙钛矿结构中的 B_{2u} 模式。IR 和拉曼光谱的峰主要分别来自 E 和 A_1 模式。所获得的光学介电常数显示该化合物是负单轴晶体。大的介电常数表明 LN 型 CdPbO_3 应当是良好的电介质材料。为了研究铋酸锂型 CdPbO_3 的电输运性质,基于匹配的 $\text{Au}(111)-\text{CdPbO}_3(001)-\text{Au}(111)$ 铁电隧道结计算了电流-电压特性和 $T(U_b, E)$ 。 $I-U$ 曲线显示可观察到有趣的负微分电阻 (NDR) 效应。

通过执行第一原理密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 和密度泛函微扰理论 (Density Functional Perturbation Theory, DFPT) 计算,系统地研究了新合成的极性碘酸盐 $\text{BiO}(\text{IO}_3)$ 的电子结构、弹性、压电和非线性光学性质。计算的电子结构表明,该化合物是间接带隙半导体。通过研究其中心区域声子模式,我们发现 $17A_1$ 、 $18A_2$ 、 $17B_1$ 和 $17B_2$ 光学声子模式。弹性常数张量满足波恩 (Born) 稳定性限制,表明该化合物结构是稳定的。对于压电应力张量,有 5 个独立的非零元素,即 e_{15} 、 e_{24} 、 e_{31} 、 e_{32} 和 e_{33} , 大的压电常数表明 $\text{BiO}(\text{IO}_3)$ 是一种高性能无铅压电材料。采用 $2n+1$ 定理应用于电场依赖能量函数,研究了其非线性光学 (NLO) 系数和电光 (EO) 张量。结果表明, $\text{BiO}(\text{IO}_3)$ 的 NLO 系数有 3 个独立元素 d_{31} 、 d_{32} 和 d_{33} , 总的

EO 张量有 5 个独立元素，即 γ_{13} 、 γ_{23} 、 γ_{33} 、 γ_{42} 和 γ_{51} 。大 NLO 系数和 EO 张量表明，极性碘酸盐 $\text{BiO}(\text{IO}_3)$ 是一种高竞争力的非线性光学晶体。

此外，还研究了夹在两个金电极之间的“苯氧基- σ -苯氧基”分子的自旋极化输运性质。在自旋平行情况下，输运系统显示出很强的自旋过滤效应和多数自旋电流及总电流的负微分电阻效应 (Negative Differential Resistance effect, NDR)。在反平行情况下，当偏压增加时，自旋极化电流的符号反转，因为强电场改变硫醇盐和金电极之间的耦合。研究还发现，强电场可以操纵两种苯氧基的磁化配置。

本书作者系华北水利水电大学现任物理教师，在本书的编写过程中得到了数学与统计学院领导的指导和大力支持。作者所在物理实验教研室的教师也给予了很大的帮助，在此表示衷心的感谢！本书的出版得到了国家自然科学基金项目 (11104072) 的支持，在此表示感谢！

由于作者水平有限，书中的错误和不妥之处在所难免，敬请专家及同行批评指正。

张静

于华北水利水电大学

2017 年 6 月 26 日

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 非中心对称氧化物的基本概念	1
1.2 非中心对称氧化物的应用	4
1.3 非中心对称氧化物的研究进展	11
第 2 章 理论研究方法	30
2.1 密度泛函(微扰)理论	30
2.2 赝势平面波和全势线性缀加平面波方法	32
第 3 章 铋酸锂型 CdPbO_3 的铁电和输运性质研究	46
3.1 CdPbO_3 的晶体结构和计算参数	46
3.2 CdPbO_3 的铁电性质研究	49
3.3 CdPbO_3 的介电性质研究	53
3.4 CdPbO_3 的电输运性质研究	54
3.5 本章小结	56
第 4 章 氧化物 $\text{BiO}(\text{IO}_3)$ 的压电和非线性光学性质研究	57
4.1 $\text{BiO}(\text{IO}_3)$ 的晶体结构和计算参数	57
4.2 $\text{BiO}(\text{IO}_3)$ 的电子结构性质研究	59
4.3 $\text{BiO}(\text{IO}_3)$ 的介电和压电性质研究	61
4.4 $\text{BiO}(\text{IO}_3)$ 的非线性光学性质研究	67
4.5 本章小结	68
第 5 章 新型自由基分子的输运性质研究	70
5.1 自由基分子输运系统的结构和计算参数	71
5.2 自由基分子的自旋极化输运性质研究	72
5.3 本章小结	81

第 6 章 总结与展望	82
6.1 总结	82
6.2 展望	83
参考文献	100

第 1 章

绪 论

近年来,非中心对称化合物由于其重要的对称依赖性诸如铁电、压电、热电和非线性光学性质,引起了人们广泛的研究兴趣^[1-6]。对一个铁电体而言,要具有自发极化性质,它必须使其离子和相应的电子具有非中心对称的排列。但是,仅仅具有非中心对称排列对于一个材料具有铁电性是不充分的。比如:ZnO 和 GaN,虽然它们拥有非中心对称的纤锌矿结构,但是由于不能在电场作用下实现极化反转,因而不具备铁电性。早期的人们对于典型的 ABO_3 结构铁电体的研究表明,许多铁电体是从它们非极化的中心对称结构到它们的阳离子 A 或 B 相对 O 原子偏离中心而形成的。为了寻找极化氧化物,很多的关注集中在阳离子包含二阶 Jahn-Teller 扭曲的离子诸如 d^0 (Ti^{4+} 、 Mo^{6+} 等) 过渡金属离子或者具有立体化学活性的孤对电子 ns^2 (Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 等) 的氧化物上^[7-9]。

自由基,化学上也称为“游离基”,是指化合物的分子在光热等外界条件下,共价键发生均裂而形成的具有不成对电子的原子或基团。共价键不均匀裂解时,两原子间的共用电子对完全转移到其中的一个原子上,其结果是形成了带正电和带负电的离子,这种断裂方式称为键的异裂。在书写时,一般在原子符号或者原子团符号旁边加上一个“·”表示没有成对的电子。如氢自由基 ($H\cdot$, 即氢原子)、氯自由基 ($Cl\cdot$, 即氯原子)、甲基自由基 ($CH_3\cdot$)。自由基反应在燃烧、气体化学、聚合反应、等离子体化学、生物化学和其他各种化学学科中扮演很重要的角色。历史上第一个被发现和证实的自由基是由摩西·冈伯格在 1900 年于密歇根大学发现的三苯甲基自由基。中国有机化学家刘有成院士在自由基化学领域也做出了杰出贡献。在一个化学反应中,或在外界(光、热、辐射等)影响下,分子中共价键断裂,使共用电子对变为一方所独占,则形成离子;若分裂的结果使共用电子对分属于两个原子(或基团),则形成自由基。

1.1 非中心对称氧化物的基本概念

众所周知,晶体(crystal)是有明确衍射图案的固体,其原子或分子在空间按一定规律周期重复地排列。晶体中原子或分子的排列具有三维空间的周期性,隔一定的距离重复出现,这种周期性规律是晶体结构中最基本的特征。晶体内部结构中的质点(原子、离子、分子、原子团)有规则地在三维空间呈周期性重复排列,组成一定形式的晶格,外形上表现为一定形状的几何多面体。晶体的理想外形或其结构都是对称图像。这类图像都能经过不改变其中任何两点间距离的操作后复原。这样的操作称为对称操作,平移、旋转、反映和倒反都是对称操作。能使一个图像复原的全部不等同操作,形成一个对称操作群。

在晶体结构中空间点阵所代表的是与平移有关的对称性。此外，还可以含有与旋转、反映和倒反有关并能在宏观上反映出来的对称性，称为宏观对称性，它在晶体结构中必须与空间点阵共存，并互相制约。空间点阵由 3 条不重合的矢量构成的空间重复单元构成，这种空间单元只具有 7 种形式，分别为三斜、单斜、正交、四方、三方、六方、立方三角晶系。

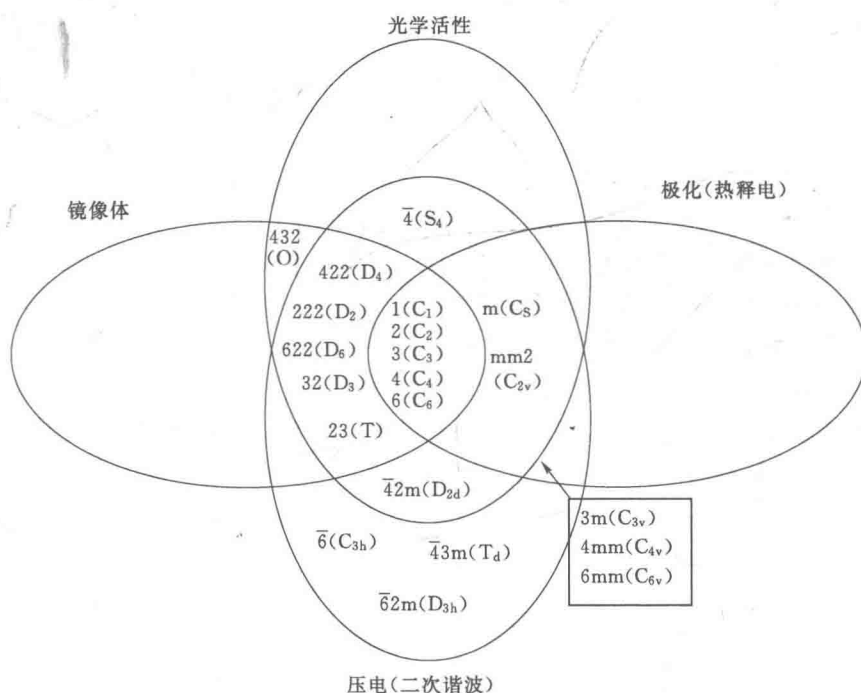
根据晶体的对称性，七大晶系分别对应 14 种布拉菲格子、32 个点群和 230 个空间群。在 32 个点群中间，其中有 21 种非中心对称点群和 10 种中心对称点群。在固体物理中，点群与晶类 (crystal class) 有等同的含义。点群与对称要素和对称操作群两个概念有关。对称操作群是由物体的对称操作构成的群。对称操作即物体在正交变换（保持两点间距离不变的几何操作，如旋转、反伸、反映）下不变，则该变换为物体的对称操作。群的数学概念为集合和其上的一种运算构成一个群。群要求满足封闭性，存在单位元素和逆元素，满足该运算的结合律；简单地说，群是按照某种规律相互联系着的一组元素的集合。群的元素可以是字母、数字等，在晶体对称理论中，群的元素是对称操作。对称要素包括对称中心、对称轴、对称面、旋转反伸轴和旋转反映轴。对称要素可用普通符号、国际符号和 Schoenflies 符号 3 种方式表示。可以证明，晶体中对称要素共有 8 种，分别是 1、2、3、4、6、 $\bar{6}$ 、 $\bar{4}$ 、 $\bar{3}$ 、 $\bar{2}$ 、 $\bar{1}$ 、 $\bar{4}$ （这里用国际符号表示，准晶中还可以出现其他对称要素）。对称轴是一根假想直线， n 重旋转轴是指若物体绕某轴转 $2\pi/n$ 及 $2\pi/n$ 的整数倍，物体不变，则该轴为物体的 n 重旋转轴。

有了点群的划分，就可以表示任何一种晶体具体的结构对称性。点群的国际符号一般由 3 位组成，分别表示 3 个特定方向上的对称元素，不同晶系中 3 个方向的选取自然不同，如钛酸钡的六方晶系就可表示为 $6/mmm$ 。晶体内部结构中全部对称要素的集合称为“空间群”。一切晶体结构中总共只能有 230 种不同的对称要素组合方式，即 230 个空间群。它是由俄国结晶学家费多洛夫和德国结晶学家薛弗利斯 (Artur Moritz Schoenflies, 1853—1928) 于 1890—1891 年间各自独立地先后推导得出来的，故也称为“230 个费多洛夫群”。空间型 and 对称型 (点群) 体现了晶体内部结构的对称与晶体外形对称的统一。每个对称型有若干个空间群与之相适应，即外形上属于同一对称型的晶体、其内部结构可分属于若干空间群。空间群可以分为两类：一类称为简单空间群或称点空间群；另一类称为复杂空间群或称非点空间群。

点空间群是由一个平移群和一个点群对称操作组合而成的，它的一般对称操作可以写成 $[R|t(a\beta\gamma)]$ ，其中 R 表示点群对称操作， $t(a\beta\gamma)$ 表示平移操作。具体分析表明，共有 73 种不同的点空间群。理想的完整晶体应是无限大的，点阵单元在空间 3 个方向上的无限平移将给出整个点阵。或者说，无限的点阵在平移下保持不变。所以平移也是一种对称操作，它的对称要素不是一个轴、一个点、一个面，而是整个点阵。

与平移有关的对称要素有 3 个：①点阵，与其相应的操作是平移；②螺旋轴，相应的操作是转动和平移组成的复合对称操作；操作进行时，先绕一轴转动一定角度，然后再沿与此轴平行的方向进行平移（或先平移再转动），螺旋轴的轴次也只有 1、2、3、4 和 6，对于 n 重螺旋轴，沿轴向的平移，应符合晶体的周期性要求；③滑移面，相应的操作是镜像和平移组成的复合操作；操作进行时，先通过某一平面进行镜像，然后再与平面平行的

对于铁电性, 化合物需要离子或电子的对称破缺。这意味着它们应属于 21 个非中心对称晶体类中的 10 个极化点群 (1、2、3、4、6、m、mm2、4mm、3m、6mm) 中的一个。晶体的物理性质和非中心对称化合物 (NonCentro Symmetric compounds, NCS) 类别之间的相互关系显示在图 1.1 中^[3]。非中心对称材料可以具有一些或全部以下性质: 对映异构体 (Enantiomorphism)、旋光性 (即圆二色性)、压电性能和热电性能。需要注意的是, 二阶非线性光学 (NonLinear Optical, NLO) 行为, 即二次谐波产生 (Second-Harmonic Generation, SHG) 具有与压电性相同的对称性要求。有一些有趣的相互关系发生在对称相关属性之间。例如, 所有热释电具有 SHG 行为, 但是反过来却不成立。对映异构晶体存在于 11 种点群类别, 分别为 1(C_1)、2(C_2)、3(C_3)、4(C_4)、6(C_6)、422(D_4)、222(D_2)、622(D_6)、32(D_3)、23(T) 和 432(O), 所有这些材料都是光学活性的 (即圆二色性原理)。只有点群 1(C_1)、2(C_2)、3(C_3)、4(C_4) 和 6(C_6) 具有所有对称性相关属性。



3

1.2 非中心对称氧化物的应用

根据前面所述,非中心对称氧化物根据不同的点群分类,该类化合物分别在铁电、介电和压电以及非线性光学性质等方面有着重要而广泛的应用。铁电材料是指具有铁电效应的一类材料,它是热释电材料的一个分支。铁电材料最基本的特性为在某些温度范围会具有自发极化,而且极化强度可以随外电场反向而反向,从而出现电滞回线。铁晶体管是电介质中一类特别重要的电介质晶体管。电介质的特性是:它们以感应而非以传导的方式传播电的作用与影响。按照这个意义来说,不能简单地认为电介质就是绝缘体。在电介质中起主要作用的是束缚着的电荷,在电的作用下,它们以正、负电荷重心不重合的电极化方式传递和记录电的影响。而铁晶体管是即使没有外加电场,也可以显现出电偶极矩的特性。因其每单位晶胞带有电偶极矩,且其极化率与温度有关。典型的铁电晶体钛酸钡晶体(BaTiO_3)有这样的特性:当它受压力而改变形状的时候,会产生电流,一通电又会改变形状(图 1.2)。

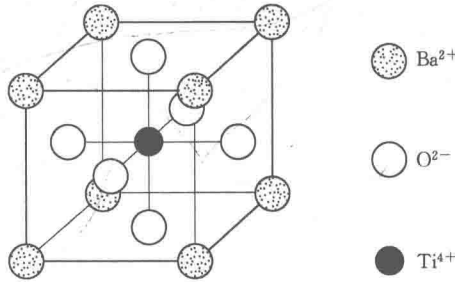


图 1.2 铁电材料 BaTiO_3

极化强度 P 和外电场 E 间的关系构成电滞回线(图 1.3)。一般而言,晶体的压电性质与自发极化性质都是由晶体的对称性决定的,可是对于铁晶体管,外电场能使自发极化反向的特征却不能由晶体的结构来预测,只能透过电滞回线的测定(或介电系数的测定)来判断。电滞回线表示铁晶体管中存在 domain。铁晶体管通常是由许多称为 domain 的区域所组成,而在每一个 domain 里面有相同的极化方向,而与邻近的 domain 极化方向不同。如果是多晶体,由于晶粒本身的取向是任意的,不同 domain 中极化强度的相对取向

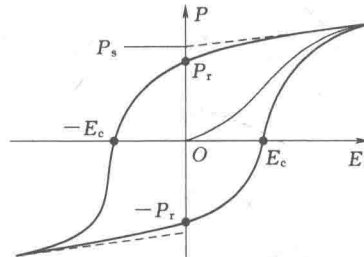


图 1.3 电滞回线示意图

可以是没有规律的。但若是单晶体，不同 domain 中极化强度取向之间存在着简单的关系。为明确起见，这里只考虑单晶体的电滞回线，并且设极化强度的取向只有两种可能，即沿某轴的正向或负向。

假设在没有外电场的存在下，晶体的总电矩为零，及晶体的两类 domain 中极化强度方向互为相反平行。当外电场施加于晶体时，极化强度沿电场方向的 domain 变大，而与其反平行方向的 domain 则变小。这样，极化强度 P 随外电场 E 增大而增大。电场强度的继续增大，最后使晶体只具有单个的 domain，晶体的极化强度达到饱和，将这线性部分推延至外场为零的情形，在纵轴 P 上所得的截距称为饱和极化强度。实际上，这也是每个 domain 原来已经存在的极化强度。因此饱和极化强度是对每个 domain 而言的。例如，电场开始降低，晶体的极大 P 值也随之减小，但在零电场时，仍存在剩余极化强度。必须注意，剩余极化强度是对整个晶体而言的。当电场反向达到矫顽电场强度时，剩余极化全部消失，反向电场的值继续增大，极化强度反向。如果矫顽电场强度大于晶体的击穿场强，那么在极化反向之前晶体已被电击穿，便不能说该晶体具有铁电性。当温度高于某一临界温度时，晶体的铁电性消失，并且晶格也发生转变，这一温度是铁电体的居里点。

由于铁电性的出现或消失，总伴随着晶格结构的改变，所以这是个相变过程。当晶体从非铁电相（称顺电相）向铁电相过渡时，晶体的许多物理性质皆呈反常现象。对于一阶相变常伴随有潜热的发生，对于二阶相变则出现比热容的突变。铁电相中自发极化强度是和晶体的自发电致形变相关，所以铁电相的晶格结构的对称性要比非铁电相（顺电相）的低。如果晶体具有两个或多个铁电相时，表征顺电相与铁电相之间的一个相变温度，统称为过渡温度或转变温度。由于极化的非线性，铁电体的介电系数不是常数，而是依赖于外加电场的。一般以电滞回线中曲线在原点的斜率来代表介电系数，即在测量介电系数 ϵ 时，所加的外电场很小。铁电体在过渡温度附近，介电系数 ϵ 具有很大的值，当温度高于居里点时，介电系数 ϵ 随温度变化的关系遵守居里-外斯定律，即

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_c} \quad (1.1)$$

式中 T ——温度；

T_c ——居里点；

C ——居里常数。

具有铁电性的晶体很多，但概括起来可以分为两大类。一类以磷酸二氢钾 KH_2PO_4 （简称 KDP）为代表，具有氢键，它们从顺电相过渡到铁电相是从无序到有序的相变。以 KDP 为代表的氢键型铁电晶体，中子衍射的数据显示，在居里温度以上，质子沿氢键的分布是呈对称展开的形状。在低于居里温度时，质子的分布较集中且不对称于邻近的离子，质子会较靠近氢键的一端。另一类则以钛酸钡为代表，从顺电相到铁电相的过渡是由于其中两个子晶格发生相对位移。对于典型的钙钛矿型铁电体，衍射实验证明，由于正离子的子晶格与负离子的子晶格发生相对位移，导致的晶胞内正负电荷中心不重合而形成自发极化。

高性能的铁电材料是一类具有广泛应用前景的功能材料，从目前的研究现状来看，对

于具有高性能的铁电材料的研究和开发应用仍然处于发展阶段。研究者们选用不同的铁电材料进行研究，并不断探索制备工艺，只是到目前为止对于铁电材料的一些性能的研究还没有达到令人满意的地步。比如，用于制备铁电复合材料的陶瓷粉体和聚合物的种类还很单一，对其复合界面的理论研究也刚刚开始，铁电记忆器件抗疲劳特性的研究还有待深入。总之，铁电材料是一类具有广阔发展前景的重要功能材料，对于其特性的研究与应用还需要不断研究与探索，并给予足够的重视。

压电材料（piezoelectric material）是受到压力作用时会在两端面间出现电压的晶体材料。1880 年，法国物理学家 P. 居里和 J. 居里兄弟发现，把重物放在石英晶体上，晶体某些表面会产生电荷，电荷量与压力成比例。这一现象称为压电效应。随即，居里兄弟又发现了逆压电效应，即在外电场作用下压电体会产生形变。压电效应的机理是：具有压电性的晶体对称性较低，当受到外力作用发生形变时，晶胞中正、负离子的相对位移使正负电荷中心不再重合，导致晶体发生宏观极化，而晶体表面电荷面密度等于极化强度在表面法向上的投影，所以压电材料受压力作用形变时两端面会出现异号电荷；反之，压电材料在电场中发生极化时，会因电荷中心的位移导致材料变形。利用压电材料的这些特性，可实现机械振动（声波）和交流电的互相转换。因而压电材料广泛用于传感器元件（图 1.4）中，如地震传感器，力、速度和加速度的测量元件以及电声传感器等。

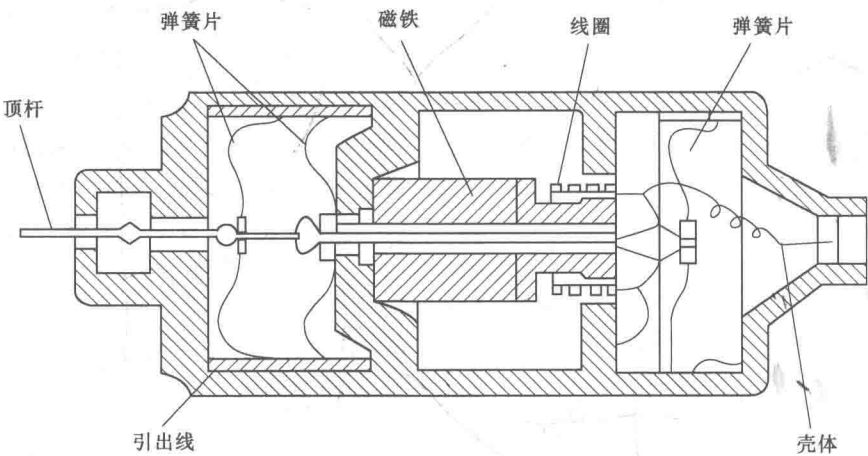


图 1.4 压电传感器示意图

当你在点燃煤气灶或热水器时，就有一种压电陶瓷已悄悄地为你服务了一次。生产厂家在这类压电点火装置内，藏着一块压电陶瓷，当用户按下点火装置的弹簧时，传动装置就把压力施加在压电陶瓷上，使它产生很高的电压，进而将电能引向燃气的出口并放电。于是，燃气就被电火花点燃了。压电陶瓷的这种功能就叫做压电效应。压电效应的原理是，如果对压电材料施加压力，它便会产生电位差（称为正压电效应）；反之施加电压，则产生机械应力（称为逆压电效应）。如果压力是一种高频振动，则产生的就是高频电流。而高频电信号加在压电陶瓷上时，则产生高频声信号（机械振动），这就是平常所说的超声波信号。也就是说，压电陶瓷具有机械能与电能之间的转换和逆转换的功能，这种相互对应的关系确实非常有趣。压电材料可以因机械变形产生电场，也可以因电场作用产生机

械变形，这种固有的机-电耦合效应使得压电材料在工程中得到了广泛的应用。例如，压电材料已被用来制作智能结构，此类结构除具有自承载能力外，还具有自诊断性、自适应性和自修复性等功能，在未来的飞行器设计中占有重要的地位。

压电材料大致分为两大类：第一类是无机压电材料；第二类是有机压电材料。无机压电材料可分为压电晶体和压电陶瓷（图 1.5）。压电晶体一般是指压电单晶体，压电陶瓷则泛指压电多晶体。压电陶瓷是指用必要成分的原料进行混合、成型、高温烧结，由粉粒之间的固相反应和烧结过程而获得的微细晶粒无规则集合而成的多晶体。具有压电性的陶瓷称为压电陶瓷，实际上也是铁电陶瓷。在这种陶瓷的晶粒之中存在铁电畴，铁电畴由自发极化方向反向平行的 180° 畴和自发极化方向互相垂直的 90° 畴组成，这些电畴在人工极化（施加强直流电场）条件下，自发极化依外电场方向充分排列并在撤销外电场后保持剩余极化强度，因此具有宏观压电性，如钛酸钡、锆钛酸铅、改性锆钛酸铅、偏铌酸铅、铌酸铅钡锂、改性钛酸铅等。这类材料的研制成功，促进了声换能器、压电传感器的各种压电器件性能的改善和提高。压电晶体一般指压电单晶体，是指按晶体空间点阵长程有序生长而成的晶体。这种晶体结构无对称中心，因此具有压电性，如水晶（石英晶体）、镓酸锂、锗酸锂、锗酸钛以及铁晶体管铌酸锂、钽酸锂等。相比较而言，压电陶瓷压电性强、介电常数高，可以加工成任意形状，但机械品质因子较低、电损耗较大、稳定性差，因而适合于大功率换能器和宽带滤波器等应用，但对高频、高稳定应用不理想。石英等压电单晶压电性弱，介电常数很低，受切型限制存在尺寸局限，但稳定性很高，机械品质因子高，多用来做标准频率控制的振子，具有高选择性。近来由于铌镁酸铅 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})$

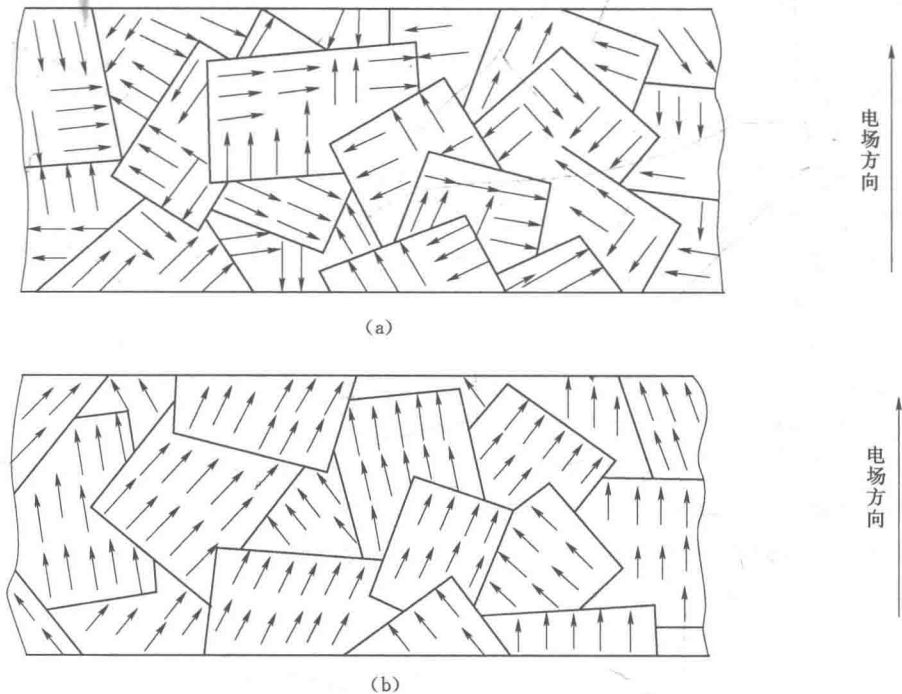


图 1.5 压电陶瓷电畴示意图

O₃单晶体性能特异，国内外都开始进行这种材料的研究，但由于其居里点太低，离实用化尚有一段距离。

第二类有机压电材料又称为压电聚合物，如以偏聚氟乙烯（PVDF）（薄膜）为代表的其他有机压电（薄膜）材料。这类材料以其材质柔韧、低密度、低阻抗和高压电电压常数等优点为世人瞩目，且发展十分迅速，现已在水声超声测量、压力传感、引燃引爆等方面获得应用。不足之处是压电应变常数偏低，使之作为有源发射换能器受到很大的限制。

还有一类是复合压电材料，这类材料是在有机聚合物基底材料中嵌入片状、棒状、杆状或粉末状压电材料构成的。至今已在水声、电声、超声、医学等领域得到广泛的应用。如果它制成水声换能器，不仅具有高的静水压响应速率，而且耐冲击、不易受损且可用于不同的深度。压电材料的应用领域可以粗略分为两大类，即振动能和超声振动能-电能换能器应用。其主要包括电声换能器、水声换能器、超声换能器以及其他传感器和驱动器应用。

换能器是将机械振动转变为电信号或在电场驱动下产生机械振动的器件。压电聚合物电声器件利用了聚合物的横向压电效应，而换能器设计则利用了聚合物压电双晶片或压电单晶片在外电场驱动下的弯曲振动，利用上述原理可生产电声器件，如麦克风、立体声耳机和高频扬声器。目前对压电聚合物电声器件的研究主要集中在利用压电聚合物的特点，研制运用其他现行技术难以实现的，而且具有特殊电声功能的器件，如抗噪声电话、宽带超声信号发射系统等。压电聚合物水声换能器研究初期均瞄准军事应用，如用于水下探测的大面积传感器阵列和监视系统等，随后应用领域逐渐拓展到地球物理探测、声波测试设备等方面。为满足特定要求而开发的各种原型水声器件，采用了不同类型和形状的压电聚合物材料，如薄片、薄板、叠片、圆筒和同轴线等，以充分发挥压电聚合物高弹性、低密度、易于制备为大小不同截面的元件且声阻抗与水数量级相同等特点。最后一个特点使得由压电聚合物制备的水听器可以放置在被测声场中，感知声场内的声压，且不致由于其自身存在使被测声场受到扰动。而聚合物的高弹性则可减小水听器件内的瞬态振荡，从而进一步增强压电聚合物水听器的性能。压电聚合物换能器在生物医学传感器领域，尤其是超声成像中获得了最为成功的应用。PVDF薄膜优异的柔韧性和成型性使其易于应用到许多传感器中。

压电驱动器（图 1.6）利用逆压电效应，将电能转变为机械能或机械运动，聚合物驱动器主要以聚合物双晶片作为基础，包括利用横向效应和纵向效应两种方式。基于聚合物双晶片开展的驱动器应用研究包括显示器件控制、微位移产生系统等。要使这些创造性设想获得实际应用，还需要进行大量研究。电子束辐照聚合物使该材料具备了产生大伸缩应变的能力，从而为研制新型聚合物驱动器创造了有利条件。在潜在国防应用前景的推动下，利用辐照改性共聚物制备全高分子材料水声发射装置的研究，在美国军方的大力支持下正在系统地进行之中。此外，利用辐照改性共聚物的优异特性，研究开发其在医学超声、减振降噪等领域应用的产品，还需要进行大量的探索。

传感器是利用压电材料所具有的压电效应制成的。由于压电材料的电荷量是一定的，所以在连接时要特别注意以避免漏电。压电式压力传感器的优点是具有自生信号、输出信号大、较高的频率响应、体积小、结构坚固。其缺点是只能用于动能测量、需要特殊电

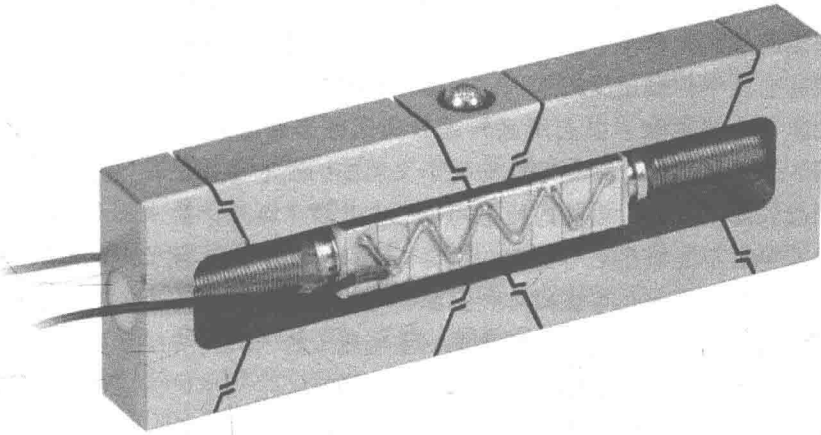


图 1.6 压电驱动器示意图

缆，在受到突然振动或过大压力时，自我恢复较慢。压电元件一般由两块压电晶片组成，在压电晶片的两个表面上镀有电极，并引出引线。在压电晶片上放置一个质量块，质量块一般采用比较大的金属钨或高密度的合金制成。然后用一硬弹簧或螺栓、螺帽对质量块预加载荷，整个组件装在一个原基座的金属壳体中。为了不使试件的任何应变传送到压电元件上去，避免产生假信号输出，所以一般要加厚基座或选用由刚度较大的材料来制造，壳体和基座的重量差不多占传感器重量的一半。测量时，将传感器基座与试件刚性地固定在一起。当传感器受震动力作用时，由于基座和质量块的刚度相当大，而质量块的质量相对较小，可以认为质量块的惯性很小。因此，质量块经受到与基座相同的运动，并受到与加速度方向相反的惯性力的作用。这样，质量块就有一正比于加速度的应变力作用在压电晶片上。由于压电晶片具有压电效应，因此在它的两个表面上就产生交变电荷（电压）。当加速度频率远低于传感器的固有频率时，传感器的输出电压与作用力成正比，即与试件的加速度成正比，输出电量由传感器输出端引出，输入到前置放大器后就可以用普通的测量仪器测试出试件的加速度；如果在放大器中加进适当的积分电路，就可以测试试件的振动速度或位移。

机器人安装超声波传感器主要目的有以下 3 个：①在接触对象物体之前，获得必要的信息，为下一步运动做好准备工作；②探测机器人手和足的运动空间中有无障碍物，如发现障碍物，则及时采取一定措施以避免发生碰撞；③获取对象物体表面形状的大致信息。

超声波是人耳不能听见的一种机械波，频率在 20kHz 以上。人耳能听到的声音，振动频率范围只是 20~20000Hz。超声波因其波长较短、绕射小，而能成为声波射线并定向传播，机器人采用超声传感器的目的是用来探测周围物体的存在与测量物体的距离。一般用来探测周围环境中较大的物体，不能测量距离小于 30mm 的物体。超声传感器包括超声发射器、超声接收器、定时电路和控制电路 4 个主要部分。它的工作原理大致为：首先由超声发射器向被测物体方向发射脉冲式的超声波。发射器发出一连串超声波后即自行关闭，停止发射。同时超声接收器开始检测回声信号，定时电路也开始计时。当超声波遇到物体后就被反射回来。等到超声接收器收到回声信号后，定时电路停止计时。此时定时电

路所记录的时间是从发射超声波开始到收到回声波信号的传播时间。利用传播时间值，可以换算出被测物体到超声传感器之间的距离。这个换算的公式很简单，即声波传播时间的一半与声波在介质中传播速度的乘积。超声传感器整个工作过程都是在控制电路控制下按顺序进行的。压电材料除了以上用途外还有其他相当广泛的应用，如鉴频器、压电振荡器、变压器、滤波器等。下面介绍几种处于发展中的压电陶瓷材料和几种新的应用。

(1) 细晶粒压电陶瓷。以往的压电陶瓷是由几微米至几十微米的多畴晶粒组成的多晶材料，此尺寸早已不能满足当今社会的需要了。减小粒径至亚微米级，可以改进材料的加工性，可将基片做得更薄，可提高阵列频率、降低换能器阵列的损耗、提高器件的机械强度、减小多层器件每层的厚度，从而降低驱动电压。这对提高叠层变压器、制动器都是有益的。减小粒径有上述如此多的好处，但同时也带来了降低压电效应的影响。为了克服这种影响，人们更改了传统的掺杂工艺，使细晶粒压电陶瓷压电效应增加到与粗晶粒压电陶瓷相当的水平。现在制作细晶粒材料的成本已可与普通陶瓷竞争了。近年来，人们用细晶粒压电陶瓷进行了切割研磨研究，并制作出了一些高频换能器、微制动器及薄形蜂鸣器（瓷片为 $20\sim 30\mu\text{m}$ 厚），证明了细晶粒压电陶瓷的优越性。随着纳米技术的发展，细晶粒压电陶瓷材料研究和应用开发仍是近期的热点。

(2) PbTiO_3 系压电材料。 PbTiO_3 系压电陶瓷中最适合制作高频高温压电陶瓷的元件。虽然存在 PbTiO_3 陶瓷烧成难、极化难、制作大尺寸产品难的问题，人们还是在改性方面做了大量工作，改善其烧结性，抑制晶粒长大，从而得到各个晶粒细小、各向异性的改性 PbTiO_3 材料。近几年，改良 PbTiO_3 材料报道较多，在金属探伤、高频器件方面得到了广泛应用。目前该材料的发展和应用开发仍是许多压电陶瓷工作者关心的课题。

(3) 压电陶瓷-高聚物复合材料。无机压电陶瓷和有机高分子树脂构成的压电复合材料，兼备无机和有机压电材料的性能，并能产生两相都没有的特性。因此，可以根据需要，综合两相材料的优点，制作良好性能的换能器和传感器。它的接收灵敏度很高，比普通压电陶瓷更适合于水声换能器。在其他超声波换能器和传感器方面，压电复合材料也有较大优势。国内学者对这个领域也颇感兴趣，做了大量的工艺研究，并在复合材料的结构和性能方面做了一些有益的基础研究工作，目前正致力于压电复合材料产品的开发。

(4) 压电性特异的多元单晶压电体。传统的压电陶瓷较其他类型的压电材料压电效应要强，从而得到了广泛应用。但做高能换能材料，传统压电陶瓷的压电效应仍不能满足要求。于是近几年来，人们为了研究出具有更优异压电性的新压电材料做了大量工作，现已发现并研制出了 $\text{Pb}(\text{A}_{1/3}\text{B}_{2/3})\text{PbTiO}_3$ 单晶 ($\text{A}=\text{Zn}^{2+}$ 、 Mg^{2+})。这类单晶的压电系数 d_{33} 最高可达 2600pc/N （压电陶瓷 d_{33} 最大为 850pc/N ）， k_{33} 可高达 0.95（压电陶瓷 k_{33} 最高达 0.8），其应变大于 1.7%，几乎比压电陶瓷应变高一个数量级。储能密度高达 130J/kg ，而压电陶瓷储能密度在 10J/kg 以内。铁电压电学者们称这类材料的出现是压电材料发展的又一次飞跃。现在美国、日本、俄罗斯和中国已开始进行这类材料的生产工艺研究，它的批量生产的成功必将带来压电材料应用的飞速发展。