

图书在版编目 (CIP) 数据

材料物理性能的各向异性——单晶和多晶陶瓷的宏观物理性能随空间方向变化的研究/王越, 蒋毅坚著.
北京: 化学工业出版社, 2007. 7
ISBN 978-7-122-00419-2

I. 材… II. ①王…②蒋… III. ①单晶-陶瓷-物理性能-研究②多晶-陶瓷-物理性能-研究 IV. TQ174.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 070520 号

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 王 琪

责任校对: 宋 玮

装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号
邮政编码 100011)

印 装: 化学工业出版社印刷厂

850mm×1168mm 1/32 印张 6 字数 123 千字

2007 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686)

售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

前言

随着科学技术的发展，人们对材料特别是单晶和多晶陶瓷的物理性能提出了更高的要求，如何提高单晶和陶瓷的诸如介电、弹性、压电和电光等宏观物理性能以满足日益增长的需要，是当今材料工作者面临的课题。

本书系统地阐述了研究晶体宏观物理性能随空间方向变化的理论依据，按照低级、中级和高级晶族的分类，对目前具有已知宏观物理量测量数据的单晶进行了系统的研究，涉及了 32 点群中的 12 个点群。低级晶族 $mm2$ 点群晶体中， KNbO_3 的宏观物理性能都具有极强的各向异性，它的 d_{33} 在空间中存在两个极大值，分别为张量表中的 2.0 倍和 3.0 倍，它的电光系数 γ_{33} 的空间极大值是张量表中的 5.7 倍。中级晶族 $3m$ 点群中， LiNbO_3 晶体 d_{33} 的最大值是张量表中的 6.4 倍， k_{33} 的最大值是原来的 3.7 倍， LiTaO_3 晶体 d_{33} 的最大值是张量表中的 1.8 倍， k_{33} 最大值是原来的 2.1 倍。 $4mm$ 点群晶体中最著名的 BaTiO_3 晶体的宏观物理量的各向异性较强，它的纵向压电系数 d_{33} 在特殊方向上存在极大值，是张量表中的 1.8 倍。它的电光系数 γ_{33} 的空间极大值是张量表中的 16 倍。中级晶族中还有一些点群的晶体，如 ADP 和 KDp 晶体，在主轴系下压电张量表中也没有纵向和横向压电系数，但是它们在空间中（ $Z-45^\circ$ 切）却存在纵向和横向

压电效应，并且具有极大值。高级晶族中，23 点群 BGO 晶体也在主轴系下压电张量表中没有纵向和横向压电系数，但是它在空间中（ Z -45°切）也存在纵向和横向压电效应，并且具有极大值。

另外，本书还在光折变晶体体全息角度复用光路图配置之下，考察了部分光折变晶体的物光入射角度 θ 与在 YOZ 平面中有效电光系数的极大值 $\gamma_{\text{eff,max}}$ 的投影及其相对应的晶向角 φ 三者之间的关系，发现可以通过选择适当的入射角度 θ 和晶体的晶向角 φ 来获得最大的 $\gamma_{\text{eff,max}}$ 。

本书还对 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、ADP 和 KDP 晶体纵向介电系数 d_{33} 和介电系数 ϵ_{33} 空间分布的计算结果进行了实验验证。实际晶体的测量结果与根据文献数据计算的结果基本一致，也从侧面验证了晶体宏观物理性能空间分布计算的可靠性。

本书提出了一种在最佳的传统固相烧结条件下，高单轴向压柱状素坯烧结陶瓷的新工艺。该工艺可以提高陶瓷物理性能的各向异性，通过相对压力轴不同方向的切割，可以使陶瓷的物理性能增强。我们将该技术应用于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 以及 La-Ca-Mn-O 等功能陶瓷的制备中，对于沿平行 c 轴切割的样品， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 和 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 等介电陶瓷的介电性能都有较明显的增加，如 $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ 陶瓷平行 c 轴切割片的介电系数是常规薄片的 1.55~1.85 倍， La-Ca-Mn-O 超巨磁阻陶瓷的电阻和绝缘体向导体的转变温度有较大幅度的提高。本书还研究了 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 和 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 体系陶瓷的最佳烧结工艺，该工艺可以进一步提高上述两个体系陶瓷的介电性能，具有制备周期短、耗能少和有利于转化为工业生产的优点。自 2005 年来，上述工作已获 3 项国家发明专利授权。

本书还对 BaTiO_3 、 PbTiO_3 陶瓷介电、弹性和压电等物理性能的各向异性进行了研究，与相应的晶体进行了比较，并利用 PZT4 对陶瓷的介电和压电性能的各向异性进行验证，实验结果

与计算结果十分吻合。最后，本书对多晶陶瓷物理性能各向异性的机理进行了初步的探讨。

本书的编写工作是作者在蒋毅坚教授的精心指导和悉心关怀下以及课题组全体老师和同学们的大力帮助和支持下完成的。刘国庆副教授为本书的实验提供了晶体，并进行了定向切割；国营798厂吕景楼教授级高工在陶瓷制备工艺方面予以了指教；杨赤博士在计算技术方面给予了大力帮助；朱学文和张秋林等同学为本书的研究工作付出了辛勤的劳动；北京工业大学分析测试中心的肖卫强、吉元等多位老师在样品测试和分析方面给予了大力帮助。在此一并表示由衷的感谢。

由于笔者的学识有限和时间仓促，书中难免会存在问题和不足之处，敬请读者和同行批评指教。

王越
2007年1月
于北京

目 录

第 1 章 综述	1
1.1 晶体宏观物理性能随空间方向变化的研究	2
1.1.1 晶体	2
1.1.2 提高晶体宏观物理性能的途径	6
1.1.3 晶体宏观物理性能随空间方向变化的研究现状	9
1.2 陶瓷宏观物理性能随空间方向变化的研究	12
1.2.1 陶瓷	12
1.2.2 提高陶瓷宏观物理性能的途径	15
1.2.3 陶瓷宏观物理性能随空间方向变化的研究 现状	16
第 2 章 晶体物理性质随空间方向变化的理论基础	18
2.1 晶体的宏观特征	18
2.1.1 晶体的对称性	18
2.1.2 晶体的晶轴和坐标轴的选取	19
2.2 张量及其基本运算	21
2.2.1 张量的定义	21
2.2.2 用张量描述晶体的物理性质	22
2.2.3 晶体对称性对晶体性质的影响——诺埃曼 (Neumann) 原理	24

2.2.4	晶体对称性对用二阶张量所描述的性质的影响	24
2.3	晶体的弹性性质	25
2.3.1	应力及其标记法	25
2.3.2	应力张量	26
2.3.3	应变张量	26
2.3.4	晶体中的虎克定律	27
2.3.5	晶体的弹性系数张量	27
2.4	晶体的介电和压电性质	29
2.4.1	晶体的介电性质	29
2.4.2	晶体的压电性质	29
2.5	晶体的电光效应	31
2.5.1	电光效应	31
2.5.2	线性电光效应	32
2.5.3	有效电光系数	33
2.6	缩并下标形式下的张量变换	34
2.6.1	应力与应变张量的坐标变换	34
2.6.2	弹性系数张量的坐标变换	35
2.6.3	压电系数张量和机电耦合系数的坐标变换	36
2.6.4	电光系数张量的坐标变换	36
2.6.5	研究晶体宏观物理性能随空间方向变化的理论依据	37
第3章	晶体宏观物理量随空间方向变化的研究	41
3.1	低级晶族晶体宏观物理量空间各向异性的研究	41
3.1.1	m 点群晶体宏观物理量空间各向异性的研究	41
3.1.2	222 点群晶体宏观物理量空间各向异性的研究	46
3.1.3	mm2 点群晶体宏观物理量空间各向异性的研究	53

3.2	中级晶族晶体宏观物理量空间各向异性的研究	68
3.2.1	三方晶系晶体宏观物理量空间各向异性的研究	68
3.2.2	四方晶系晶体宏观物理量空间各向异性的研究	96
3.2.3	六方晶系晶体宏观物理量空间各向异性的研究	120
3.3	高级晶族晶体宏观物理量空间各向异性的研究	124
第4章	晶体宏观物理量随空间方向变化的实验验证	132
4.1	铌酸锂和钽酸锂晶体介电系数及纵向压电系数空间分布的实验验证	132
4.2	ADP 及 KDP 晶体纵向压电系数空间分布的实验验证	136
第5章	多晶陶瓷的宏观物理量随空间方向变化的研究	138
5.1	氧化铝陶瓷介电各向异性的研究	138
5.2	钽钛系陶瓷介电各向异性的研究	141
5.2.1	钽钛系陶瓷制备工艺	141
5.2.2	钽钛系陶瓷介电性能空间各向异性的研究	145
5.2.3	不同成型压力下 $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ 陶瓷介电各向异性	148
5.2.4	XRD 分析	150
5.2.5	SEM 分析	153
5.3	钽钛系陶瓷介电各向异性的研究	154
5.4	铌钽系陶瓷介电各向异性的研究	156
5.5	铜钙锰氧巨磁阻陶瓷 $R-T$ 关系各向异性的研究	158
5.6	PZT4 压电陶瓷压电和介电各向异性的研究	160
5.6.1	钛酸钡和改性钛酸铅陶瓷宏观物理性能空间各向异性的比较	160
5.6.2	PZT4 压电陶瓷压电和介电各向异性的研究	163

5.7 电子陶瓷宏观物理量空间各向异性机理的探讨	166
参考文献	169

第1章 综 述

随着科学技术的发展，人们对材料特别是单晶和多晶陶瓷的物理性能提出了更高的要求，如何提高单晶和陶瓷的诸如介电、弹性、压电和电光等宏观物理性能以满足日益增长的需要，是当今材料工作者面临的课题。提高材料性能的途径主要有新材料体系的开发、对原有材料的掺杂改性、改进材料制备和加工技术等。单晶生长周期长，生产成本低，工艺复杂。由晶体物理学可知，晶格结构的各向异性将导致晶体物理性能的各向异性。对此性质的利用将充分发挥现有晶体的潜力，节约大量的资源和时间，同时，还将为高性能器件的设计以及高性能特殊取向薄膜的研制提供理论依据。为了获得高性能的陶瓷，本文提出了在最佳的传统固相烧结条件下，提高干压成型压力，进行柱状坯体烧结的工艺，可以有效地增加电子陶瓷物理性能的各向异性程度，提高陶瓷的性能，在实际应用中具有重要的实用价值。

1.1 晶体宏观物理性能随空间方向变化的研究

1.1.1 晶体

晶体可分为单晶和多晶，这里所提到的晶体为单晶。晶体是由原子、分子、分子基团等在空间中周期性重复排列而得到的，具有长程有序的特点^[1,2]。晶体又分为天然晶体和人工晶体。从 19 世纪末人们开始尝试各种方法生长晶体，这种用人工方法生长出来的晶体称为人工晶体。到目前为止，已经发明了几十种晶体生长的方法，如提拉法、浮区法、焰熔法、坩埚下降法、助熔剂法和水热法等。利用这些方法，人们不仅能生长出自自然界中已有的晶体，还能制造出自自然界中没有的晶体。人工晶体具有优越的机电、压电、声光、电光和非线性光学等特性以及热和化学的稳定性，因而被广泛地应用于信息的发射、处理、传输和接收，以及电子技术、光纤通信和航天等各个领域，在人类科技文明的发展中发挥着重要作用。

按功能分类，晶体可有 20 种之多，如介电晶体、压电晶体、热释电晶体、铁电晶体、声光晶体、电光晶体、非线性光学晶体、半导体晶体、激光晶体、闪烁晶体、磁光晶体和超导体等。

1.1.1.1 电介质晶体

一般来讲，若按导电性来区分，晶体还可分为电介质、导体、半导体和超导体。电介质晶体是以感应极化的方式来传导电场的作用和影响的。若再以晶体结构与性能关系来区分，电介质晶体还包括压电晶体、热释电晶体和铁电晶体，电介质晶体之间的关系如图 1-1 所示。

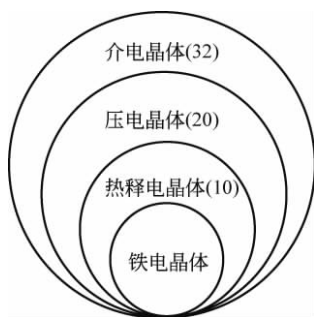


图 1-1 电介质晶体之间的关系

随着电子、微电子、激光技术和红外技术的快速发展，对电介质晶体的研究日益广泛和深入，这些晶体在高科技的发展中起到了极其重要的作用。

当受到应力作用时，晶体会产生电极化，并形成表面电荷，这种现象称为正压电效应；反之，当受到外加电场作用时，晶体会产生形变，这种现象称为逆压电效应。具有压电效应的晶体称为压电晶体，这类晶体不具有对称中心。压电效应是 19 世纪末在水晶 (α - SiO_2) 和电气石[tourmaline, $\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Li}, \text{Al})_3 \text{Al}_6 (\text{Si}_6 \text{O}_{18}) (\text{BO}_3)_3 (\text{OH}, \text{F})_4$]上首先发现的。在两次世界大战期间，人们又相继发现了罗息盐 ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KNT)、磷酸二氢铵 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, ADP)、磷酸二氢钾 (KH_2PO_4 , KDP) 和钛酸钡 (BaTiO_3) 等重要的压电晶体和铁电晶体，并很快进入了实际应用阶段。

如果温度发生变化时，有些晶体会产生电极化，或自发极化的强度发生变化，这种现象称为热释电效应，具有这种效应的晶体称为热释电晶体。热释电晶体是压电晶体

的一个亚类。自 20 世纪 60 年代以来, 由于激光和红外成像等新技术的迅速发展, 致使对热释电晶体的性能研究和应用成为一个非常活跃的领域, 其中硫酸三甘肽 (TGS)、 BaTiO_3 、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 和 $\text{SBN}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6)$ 等 5 种晶体最为常用。

在热释电晶体中, 不仅具有自发极化, 而且自发极化强度可因外加电场作用而反向的晶体, 人们称为铁电晶体。显然, 铁电晶体是热释电晶体的一个亚类。

早在 20 世纪 20 年代, 人们就发现了晶体的铁电效应。由于铁电效应具有许多特殊的, 诸如压电、热释电、声光、电光、非线性光学和铁电畴开关效应等物理特性, 因此, 使得铁电晶体被广泛地应用于电子、激光和计算机等技术领域, 当前应用最广泛而且性能最优良的压电材料大多数都是铁电晶体。

铁电晶体可大致分为含氧八面体的和含氢键的两大类, 含氧八面体的铁电体又包含钙钛矿型、铌酸锂型和钨青铜型三类, 其中钙钛矿结构铁电体是为数最多的一类铁电体, 其结构简式为 ABO_3 。如果对 A、B 位进行不同的复合, 就可以得到多种复合型钙钛矿结构的固溶体和化合物, 这是 20 世纪 50~60 年代材料工作者研究的热点。前苏联学者 Smolensky 等人首次合成了铌镁酸铅 $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3, \text{PMN}]$, 堪称当时最重要的事件之一^[3]。其意义在于, PMN 独特的弛豫特性将传统理论认为互无关联的弛豫现象与铁电现象联系到了一起, 因此, 人们将 PMN 这类材料称为弛豫型铁电体^[4]。弛豫型铁电体的共同特点是相变弥散和频率色散^[5]。

目前研究最多和应用最广的是各类含铅的复合型钙钛

矿结构 $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ 系列材料^[6,7]。其中, B' 为较低价阳离子, 如 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Sc^{2+} 等; B'' 为较高价阳离子, 如 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 和 W^{6+} 等。典型的代表为铌锌酸铅 $[\text{Pb}(\text{Zn}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3]$ 、铌镁酸铅 $[\text{Pb}(\text{Mg}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3]$ 、铌镍酸铅 $[\text{Pb}(\text{Ni}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3]$ 等以及它们与锆钛酸铅 $[\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3, \text{PZT}]$ 形成的固溶体, 如 $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PZN-PT)、 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT)、 $(1-x)\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PNN-PT)、 $(1-x)\text{Pb}(\text{In}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PIN-PT) 和 $(1-x)\text{Pb}(\text{Sc}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PSN-PT)。此外, 钨青铜结构弛豫型铁电材料铌酸锶钡和铌酸铅钡等, 由于具有良好的热释电和电光特性, 研究开发也正逐渐增多^[8]。

1.1.1.2 声光晶体

当超声波通过晶体时, 晶体内部将产生弹性应力, 使晶体的折射率产生周期性的变化而形成光栅, 光栅常数等于超声波波长。光通过具有超声波光栅的晶体将被衍射, 产生声光相互作用, 这就是声光效应。声光晶体用于制作声光(偏转、调制和滤波)器件, 在激光技术、光电子技术和光信息处理等领域具有广泛的应用。典型的晶体有氧化碲(TeO_2)、钼酸铅(PbMoO_4)、 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 、 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 、 Pb_2MoO_5 、 PbBr_2 以及 LiNbO_3 和 LiTaO_3 等^[9~11]。

1.1.1.3 电光晶体

在外加电场下, 晶体的折射率发生变化的现象称为电光效应, 具有电光效应的晶体称为电光晶体。电光晶体的主要用途是制作电光调制器, 另外, 在大屏幕激光显示、汉字信息处理和光通信等方面也具有广阔的应用前景。

1.1.1.4 光折变晶体

光折变晶体是众多晶体中非常奇妙的一类。当外界微弱的激光照射到这种晶体上时,晶体中的载流子被激发,在晶体中迁移并重新被捕获,使得晶体内部产生空间电荷场,然后通过电光效应,空间电荷场改变晶体中折射率的空间分布,形成折射率光栅,从而产生光折变效应。利用光折变晶体,只需低功率激光,就可在低温下进行多种不同的光信号的处理和运算。典型的晶体有钛酸钡(BaTiO_3)、铌酸钾(KNbO_3)、铌酸锂(LiNbO_3)、铌酸锶钡($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$)系列以及硅酸铋($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$)等,其中掺铈钛酸钡($\text{Ce}:\text{BaTiO}_3$)由中国科学院物理研究所于20世纪90年代首先研制成功,它的优异性能使得光折变晶体在理论研究和实用化方面取得了突破性进展。目前,光折变晶体已发展成为一种新颖的功能晶体,在光的图像和信息处理、相位共轭、全息存储、光通信和光计算机神经网络等方面有着广阔的应用前景。

此外,还有非线性光学晶体、半导体晶体、闪烁晶体、激光、磁光、热光、热电以及光伏晶体等,它们都在当今的高新科技领域里发挥着重要的作用。

1.1.2 提高晶体宏观物理性能的途径

综合目前的研究结果表明,提高晶体物理性能的方法有多种。首先可以根据实际需要,不断制备出具有新功能的晶体,如光存储、光通信技术和信息产业的发展,对激光技术及其关键材料——非线性光学晶体提出了更高的要求,近二三十年,我国在陈创天先生阴离子基团理论指导下,继自主开发出了硼酸盐系著名的 LiB_3O_5 之后^[12],近几年又推出了一系列深紫外激光倍

频晶体, 如 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF)、 $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (SBBO) 和 $\text{Ba}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (TBO) 等^[13,14]。

其次, 对现有晶体进行掺杂改性, 可以提高原有性能或获得新的性能。如在 LiNbO_3 中掺杂 Fe 等之后, 成为目前广泛应用的光折变晶体^[15]; 20 世纪 90 年代初, 中国科学院物理研究所朱镛教授的研究小组在 BaTiO_3 中掺入微量的 Ce, 使 $\text{Ce}:\text{BaTiO}_3$ 晶体的光折变效应大幅度提高, 引起世界的关注^[16]。

另外, 在近二三十年间, 人们通过对弛豫型钙钛矿铁电晶体的大量研究中发现, 在其“准同型相边界”(morphotropic phase boundary, MPB) 附近可以获得性能优越的晶体材料, 特别是压电晶体。因此, 对于这类材料的研究, 人们主要将注意力集中在其准同型相边界附近。

20 世纪 70 年代, B. Jaffe 等人系统地研究了属钙钛矿结构的锆钛酸铅 (PZT) 固溶体的压电效应^[17]。PZT 陶瓷在 Zr/Ti 比为 53/47 时存在一个准同型相界, 在此相界处四方相与菱方相共存, 此时的压电性能较好。弛豫型铁电陶瓷 PMN-PT、PZN-PT 和 PNN-PT 也存在与 PZT 类似的准同型相界。PMN-PT、PZN-PT 和 PNN-PT 材料的准同型相界分别位于 PT 含量 33% (摩尔)、9% (摩尔) 和 36% (摩尔)。在此相界附近赝立方相与四方相共存, 弛豫型铁电材料具有非常良好的介电和压电性能^[18~23]。

20 世纪 80 年代, Kuwata 等人采用 PbO 熔盐法在 MPB 附近首先得到了 0.91PZN-0.09PT 单晶^[18,19], 在室温测得三方相的 PZNT91/9 的 d_{33} 达 $1500\sim 1570\text{pC/N}$, k_{33} 达 $0.90\sim 0.92$ 。在沉寂了几年后, 90 年代, 美国宾夕

法尼亚州立大学的 Shrout 等人成功地生长出了三方相 PMN-PT 单晶 (MPB: $x = 0.30 \sim 0.35$), 其 d_{33} 达 $2000 \sim 2500 \text{ pC/N}$, k_{33} 达 $0.90 \sim 0.94$, k_{33} 约为 0.62 , 最大应变可达 1.7% ^[20~22]。随后, Shrout 等人又成功地生长出了准同型相界三方相一侧的 PZN-PT 单晶 (MPB: $x = 0.06 \sim 0.09$), 其 d_{33} 达 $2500 \sim 3000 \text{ pC/N}$, k_{33} 达 $0.90 \sim 0.92$, 室温介电系数可达 5000 左右, 最大应变可达 1.7% ^[23]。

目前, 由于铁电单晶材料良好的压电和电致应变性能, 使其具有非常好的市场前景, 美国、日本和中国等国家每年都投入了大量的人力、物力和财力用于弛豫型铁电晶体的研究和应用。经研究发现, 弛豫型铁电单晶具有很强的各向异性, 因此需要在一定的切向上使用。

综上所述, 以上三种方法都是通过制备晶体以获得人们对晶体高性能的需求。但是晶体研制周期长, 生产成本低, 工艺复杂。这就促使人们不得不思考现有晶体性能的潜力是否还有充分发掘的余地? 现有晶体的性能是否还可以进一步增强? 回答是肯定的。原因是晶体在结构上具有空间各向异性的特点, 这必然会导致晶体的介电、弹性、电光和压电等宏观物理性能在空间分布上也是各向异性的。这种异向性将导致在空间的某些特殊方向上, 晶体的宏观物理量存在着最大值。因此, 利用晶体自身晶格结构导致的宏观物理性能各向异性就可以提高晶体宏观物理性能, 充分发挥现有晶体的潜力, 节约大量的资源 and 时间, 同时, 还为高性能器件的设计和高性能特殊取向薄膜的研制提供理论依据。这一方向的研究近几年在国际上很受重视。

1.1.3 晶体宏观物理性能随空间方向变化的研究现状

弛豫型铁电晶体的强压电性能不仅大大激发了人们对这一领域的研究热情,近几年,还重新点燃了人们对经典的铁电体,如 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 、 PbTiO_3 、 BaTiO_3 和 KNbO_3 的研究兴趣。一些科研工作者先后对 $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/2}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.09PbTiO_3 、 $0.67\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.33PbTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})\text{O}_3$ (PZT60/40)、 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ (PZT40/60) 和 BaTiO_3 等单晶的压电性能随晶体取向的变化关系进行了研究。

Kuwata 和 Uchino 等人于 1982 年用熔液法成功地生长出了 $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/2}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.09PbTiO_3 晶体,并分别沿 $[111]_c$ 和 $[001]_c$ 方向极化,得到了三方相和四方相的 PZNT91/9 的单晶。对于三方 PZNT91/9 晶体, $d_{33,[111]//} = 625\text{pC/N}$, $d_{33,[001]//} = 1570\text{pC/N}$, $k_{33,[111]//} = 0.68$, $k_{33,[001]//} = 0.92$, $\epsilon_{33,[111]//}^T = 4100$, $\epsilon_{33,[001]//}^T = 2200$; 对于四方 PZNT91/9 晶体, $d_{33,[111]//} = 450\text{pC/N}$, $d_{33,[001]//} = 795\text{pC/N}$, $k_{33,[111]//} = 0.53$, $k_{33,[001]//} = 0.83$, $\epsilon_{33,[111]//}^T = 8200$, $\epsilon_{33,[001]//}^T = 1880$ 。可见,在三方相或四方相时, d_{33} 在赝立方主轴 $[001]_c$ 方向的数值高于 $[111]_c$, 三方相晶体的压电性能优于四方相,但介电性能却相反^[24]。

Du 和 Uchino 等人分别于 1997 年和 1998 年用吉布斯自由能的方法计算得到了三方相 PZT60/40 和 PZT52/48 及四方相 PZT40/60 和 PZT48/52 晶体的介电和压电张量,借用 PbTiO_3 的弹性顺服系数,计算得到了上述晶体介电系数 ϵ_{33} 、压电系数 d_{33} 和机电耦合系数 k_{33} 的空间示性面,发现三方相 PZT60/40 和 PZT52/48 的 d_{33} 和 k_{33} 在