

铁电材料及其应用

《译文集》

第 2 辑

中国科学院上海硅酸盐化学与工学研究所编译

上海科学技术情报研究所

铁电材料及其应用

《译文集》

第2辑

中国科学院上海硅酸盐化学与工学研究所编译

*

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 8 字数: 200,000

1974年7月第1版 1974年7月第1次印刷

印数: 1—4,500

代号: 151634·191 定价: 0.96元

(只限国内发行)

毛主席语录

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

2602/03
我们不能走世界各国技术发展的老路，跟在别人后面一步一步地爬行。我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

对于外国文化，排外主义的方针是错误的，应当尽量吸收进步的外国文化，以为发展中国新文化的借镜；盲目搬用的方针也是错误的，应当以中国人民的实际需要为基础，批判地吸收外国文化。

前言

遵照伟大领袖毛主席“洋为中用”的教导,为适应我国技术发展的需要,我们编译了《铁电材料及其应用》译文集,以供读者参考。

本辑译文集收集了一些有关铁电(压电)和反铁电材料及其在水声换能、高电压发生、储能和医疗等应用方面的资料。

铁电体是一种类比于铁磁体的材料。这种材料在一定温度范围内具有自发极化,其极化强度可依外电场而取向,且具有电滞回线。铁电材料可应用于许多场合如电光性能的存储显示;热释电性能的红外探测;压电性能方面的水声和超声换能、计测、探伤、通讯以及静电高压发生和引燃引爆等方面。目前,上述应用有些已经实用,有些尚处于研究和探索阶段。各种应用的基本性能,诸如压电性能、热释电性能以及电光性能等均与自发极化密切相关,对不同铁电材料其应用性能也各有特色。由于铁电材料具有这些独特的应用性能,使铁电材料及其在新技术方面的应用获得了很大发展。

反铁电体是一种结构类似于铁电体的材料。这种材料在一定温度范围内具有大小相等方向相反的极化,但宏观上不显示自发极化。外界条件如温度、电场、应力等因素的作用下可引起相转变,其中电场诱导反铁电相——铁电相转变时所产生的形变,可用于把电能转换成机械能或声能的换能器,同时这种相变时所产生的介电系数突变可用于制造储能电容器。目前亦在探索这类材料在红外探测、参量放大、高电压发生以及其它方面应用的可能性。

本译文集介绍国外有关铁电(压电)和反铁电材料(多晶和单晶)及各方面应用的最近发表的文章,以期达到在该领域内及时了解国外研究的一些动态情况。由于所选资料均为资本主义国家的,其中必有不少片面和吹嘘的内容,因此必须实行“排泄其糟粕,吸收其精华”,批判吸收,方有裨益。

在本译文集的编校过程中,由于水平所限,缺点和错误一定不少,谨希读者批评指正。

中国科学院上海硅酸盐化学与工学研究所《铁电材料及其应用》编译组

1973年12月

目 录

└ 压电陶瓷引论	(1)
└ $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 陶瓷近类质异晶相界面机电活性最大值的由来...	(11)
└ 锆钛酸铅的点缺陷和烧结	(18)
杂质对锆钛酸铅陶瓷机械品质因数的影响	(26)
铁电(压电)陶瓷的主要电物理参数与结构参数的关系 及其变化规律	(30)
└ 锆钛酸铅陶瓷中添加杂质引起的空间电荷效应	(33)
压电和铁电能量转换	(42)
换能方法和装置	(52)
高功率压电换能器的设计	(56)
换能器陶瓷的铁电非线性	(63)
反铁电性和反铁电材料	(72)
└ 纯锆酸铅和添加 Nb_2O_5 的锆酸铅的铁电性与反铁电性	(74)
玻璃粘结锆酸铅的电场强迫铁电性	(80)
具有“填满”四方类钨青铜结构的铌酸盐的某些特性	(85)
钨青铜结构的新铁电体的探索	(89)
低损耗 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ 铁电单晶的制备和性质	(98)
└ PbNb_2O_6 - BaNb_2O_6 系统的介电、压电和热释电性能	(101)
└ 优质电子材料的新工艺	(114)
压电陶瓷的应用	(124)
(一) 医学领域用的压电元件	(124)
(二) 携带用压电陶瓷 X 射线装置的高压电源	(124)

压电陶瓷引论

1880年居里兄弟在其他材料中就发现石英和罗息盐单晶在受到外加压力时呈现出电荷,然而直到1921年才发现铁电性、自发电极化和压电性之间的关系。

1947年的进一步研究观察到了采用极化过程能使铁电型的多晶陶瓷变成压电体。

1940~1943年间所发展的钛酸钡(BaTiO_3),在1952年发展的钛酸铅(PbTiO_3)和锆酸铅(PbZrO_3),后来又引导出了锆钛酸铅压电陶瓷组成(即简称为P. Z. T.)。这类陶瓷目前已日益增多,并在各种电声和超声设备中用作换能器。陶瓷工作者曾致力于其组成的改性工作,获得了适合于各种应用的压电性能。

本文所用符号一览表

陶瓷——经烧结的金属氧化物的烧结体。

C. P.——居里点($^{\circ}\text{C}$),超过此温度压电性便消失。

d ——密度(克/厘米³)

K —— k 因子(比介电系数)

Q_m ——机械品质因数

d, f ——损耗因数(%)

K_p ——径向模耦合系数

d_{33} ——压电应变系数(10^{-12} 库/牛)

g_{33} ——压电电压系数(毫伏·米/牛)

N_T ——厚度模频率系数(千赫·毫米)

N_D ——径向模频率系数(千赫·毫米)

BaTiO_3 ——钛酸钡

PbTiO_3 ——钛酸铅

PbZrO_3 ——锆酸铅

P. Z. T.—— $\text{PbZrO}_3 + \text{PbTiO}_3$,
 $\text{Pb}(\text{Zr} \cdot \text{Ti})\text{O}_3$

t. c. c.——电容温度系数

t. c. fr.——谐振频率温度系数

一、某些压电材料历史的简要介绍

在18世纪初期,发现了电石和其它晶体由于其永久极化而有吸引热灰尘的能力。Becquerel等做了实验,确定这类电荷是否不仅可用压力而且还可用来产生。在1880年, Pierre 和 Jacques 居里兄弟研究了热电现象,发现在晶体表面能呈现极性相反的电荷的晶体多数也是对压力敏感的。这种现象(称为“压电性”)Lippmann曾在1881年和Voigt在1890年详细地研究过,他们建立了基础理论。在许多天然存在的或人工制备的晶体中,石英和罗息盐由于它们在电子设备中的广泛应用成为一种特别有名的压电换能材料。在建立一个机械模型后, Lord Kelvin, Gibbs 和 Borm 就能计算各种压电常数。在1921年所发现的铁电性,意味着压电晶体(通常仅包含微量的铁,“ferrum”)在某种温度下具有电性能的变化,而在某一温度下则消失,同时伴随着晶体结构的改变。这种效应与磁性材料在居里温度时的变化相似。后一温度称为“居里点”。由于这种现象

使得甚至不含铁的电介质也被称为铁电体。当时以为只有各向异性的介质单晶中才呈现压电性。

在1940~1945年Wainer等人以及其他许多国家的研究者发展了象钛酸钡和钛酸锶那样的钛酸盐陶瓷。它们是具有居里点和其他铁电特征的各种不同晶粒定向的固溶体。直到1947年才发现极化过程能使钛酸钡陶瓷电容器各个铁电晶粒中的偶极子部分地定向排列。这种近似于永久的极化可用下述方法达到：在高温下，按介质的厚度施加2~4千伏/毫米的直流电场，而后把陶瓷冷却到环境温度，除去电场。

当Shirane和Jaffe等人在1954年发现了具有一个PbZrO₃ (53克分子%)与PbTiO₃ (47克分子%)临界比例的所谓P. Z. T.陶瓷时，电机能量转换效率就获得了明显的改善。

现在压电陶瓷的耦合系数可增加到2~3倍，而居里点高达400°C，这就允许用于高温和谐振频率负载下而不怕退极化。

二、压电陶瓷的发展简况

美国第2,708,244号专利列出了10~95克分子% PbTiO₃与90~5克分子% PbZrO₃的比例(图表)。以后很快就得到了改进，并把PbZrO₃和PbTiO₃的比例缩小到45~60克分子%的范围内。20年前，试验了所有可利用的氧化物，形成了以BaTiO₃为基的、电容温度系数可以控制的、比介电系数为500~1500而具有非线性电容温度系数的陶瓷电容器介质领域。因此，用同样的方法改进P. Z. T.的配方是可以理解的。在所研究的几千种配方和选择的工艺方法中，只有少数是有用的。1956年，Jaffe等用SnO₂置换了部分PbO(美国第2,849,404号专利)，象高介电容器的情况一样，BaO、CaO、MgO和

SrO等碱土氧化物也被用来置换部分PbO以改善P. Z. T.性能。Kulssar(美国第2,906,710号专利，1955~1958年)发现CaO、SrO对改性是有益的而BaO则无益于改性。然后他研究了象La、Nb、Ta和Y氧化物(美国第2,911,370号专利，1958年)以及Cr和U氧化物(美国第3,006,857号专利，1959年)少量添加的影响。Sudgen添加了微量(0.01~1重量%)的Fe、Ni和Co的氧化物(美国第839,756号申请专利^{*}，1959年)。他们早已不用BaO取代PbO的这种不适当的取代物，而且这种氧化物(BaO)显然没有和后来应用的其他微量氧化物一起再次试验。但另有人发现如果同时采用象La₂O₃这样的稀土氧化物，则采用BaO可能是有益的。现在英国Clevite专利(第1,059,315号)也列举了BaO加少量添加物的P. Z. T.陶瓷。

1958年，Smolenskii和Agranovskaya发表了几篇叙述压电陶瓷的文章。其中一些象Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃特别有兴趣，只是其居里点为0°C左右，这对通常的工作温度来讲太低了。Ouchi等人把5~20重量%的Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃与P. Z. T.组合起来进行了比较。

对于每一组Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃+PbZrO₃+PbTiO₃，选择适当的比例，就能获得性能有用和范围非常宽广的陶瓷换能器。材料中尚含有主要用来改良损耗因数和提高机械品质因数的MnO₂。以前其他人用二氧化锰来抑制钛酸盐在还原气氛中或在高场强和高温下部分还原和变为半导体的倾向。

我们也曾找到了约十个其他制造商的专利，但是他们似乎遵循着已叙述过的那些情况，在P. Z. T.基本组成中添加微量(0.01~3(重量%)稀有的或特种氧化物。通常，不可能找出添加进去的或是作为杂质存在的这些微量物质是否是有益的还是无益的。

^{*} 原文为 U. S. Patent applied 839756 in 1959.

三、主要压电性能及测量方法

1. 密度

圆片必须磨去边缘的粗糙部分和其他表面缺陷,圆片的体积用测量其直径和厚度来确定。这些数值在确定其他性能时也必须知道的。同时这些测量显示出圆片是否够圆而不影响径向模的作用,以及上电极的表面是否够平整和平行,使厚度模的作用和其他性能不受到损害。无心研磨和表面研磨能改善其形状。如果由于其它的制造程序(压片或烧成)而造成尺寸畸变,那么片子密度可能不均匀。但如果不把样品切割成薄片,那么由于烧成中铅的损失而造成的密度梯度是难以检查的。

浸水法是常用来测定样品体积的,方法是将样品放入水中且悬挂在天平上称出其损失的重量求得体积。这种方法没有因其形状不规则的弱点。但这种不规则对要求良好的电性能时是必须避免的。

密度 < 7.4 克/厘米³ 的 P. Z. T. 材料通常是属于质量不高的,因为已得到了 7.8 克/厘米³ 的密度值。 $7.55 \sim 7.7$ 克/厘米³ 是典型的范围。由于压力的影响(一个陶瓷的工艺问题),大片子通常密度较低。

2. 电容、比介电系数和损耗因数

电容的测量要求电极必须完全复盖圆片的表面,否则所得 K 值不准确。要获得有意义的结果,必须在有效的极化和老化二十四小时以后测量这些参数和所有其他的电性能。与其他低介陶瓷电介质不同,压电陶瓷的 K 值主要决定于与陶瓷性能(组成、工艺和密度)有关的极化效率。几种性能是非线性的,所以必须充分叙述其测试条件,以免误会。应该说明测试频率、电压和温度。测试频率应该远低于任何谐振频率。一般采用 1 千赫。

$$K = \frac{C \times T}{0.885 A}$$

式中 C 是电容——微微法

T 是样品厚度——毫米

A 是电极面积——厘米²

极化通常使 K 值增高,而老化则降低 K 和损耗因数,这些变化可以是非常大的,它决定于许多因素,当测定 K 和损耗因数与温度的关系时,人们必须记住 P. Z. T. 材料在居里点附近的温度下会很快变成半导体,在这些条件下不是所有仪表都能准确测量的。对 P. Z. T. 材料来说,居里点在 200°C 至 400°C 之间;而对改性的 BaTiO_3 介质来说则在 100°C 至 170°C 之间。

3. 绝缘电阻

用一般的绝缘电阻测试设备难以测量压电陶瓷的绝缘电阻和绝缘电阻的温度系数。因为应力(温度梯度)会产生一种压电输出致使欧姆表偏离刻度。

4. 老化

老化效应必须在样品存放和测试中不经受温度循环的情况下测定。在极化以后的 $1, 10, 100, \dots$ 小时的时间间隔内,通常可观察到相同的性能变化的百分数。极化后样品中的微裂纹不是总能立刻检测到的,而只是在以后进行的试验中呈现出一些不希望的谐振(测 K_r 时)和低的 Q_m 。

5. 厚度模频率常数

对许多应用来说,了解作为材料常数的谐振频率与换能器厚度的关系是很重要的。可以料想 P. Z. T. 材料的厚度频率常数 N_T 值 $= 1900 \sim 2000$ 千赫·毫米 (BaTiO_3 型为 2600)。

样品与讯号发生器和真空管电压表并联,将会观察到许多谐振的谷和峰。若圆片的直径不是厚度的 $5 \sim 10$ 倍,就难以区分最低的强谐振(径向模)和一些较弱的高次谐波以及强的厚度谐振附近的响应。在测量高电容和高谐振频率($\omega_0 \approx R_p$)的薄片换能器时需要特别当心。

在这里,我们会观察到几个分布很接近

的谐振, 这样谐振中最强的谐振就是正确的厚度谐振频率。

6. 径向模耦合系数

对电能——机械能能量转换效率来说, K_p 值是一种量度, 被用作质量指数。BaTiO₃ 型材料有 0.2~0.3 这样高的 K_p 值, P. Z. T. 材料是 0.5~0.7。象高的 Q_m , 低的老化和温度敏感性等其他重要性能会导致低的 K_p 值 (0.3~0.4), K_p 值通常由测定径向模的谐振和反谐振频率 (f_r 和 f_a) 得到。图 1(a) 是用来测量这些数值的线路图。如果换能器用接触弹簧支撑, 可以施加轻微的压力以使圆片夹撑在近中心以获得在 f_a 处的最大电压表偏转。在较低频率处电压表读数的谷值 (图 1(b)) 产生在 f_r 处。

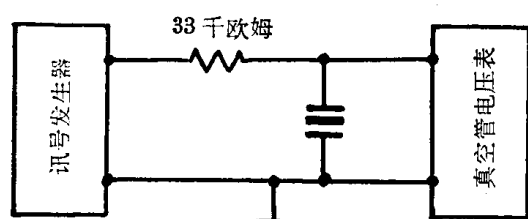


图 1(a)

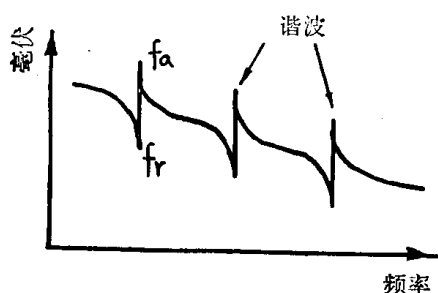


图 1(b)
图 1

为了把以前的由测量出的 f_r 和 f_a 求 K_p 的许多不同的公式标准化, 美国电子和电气工程师协会 (I. E. E. E.) 标准委员会已公布了各种定义 (见图 3 的曲线)。 K_p 被定义为 f_r 和 f_a 的函数。

$$K_p = F(\Delta f / f_r)$$

式中 $\Delta f = f_a - f_r$

为确定 K_p 值, 第二种线路 (图 2) 也可用来测量 f_r 和 f_a 。在这两种情况中, 重要

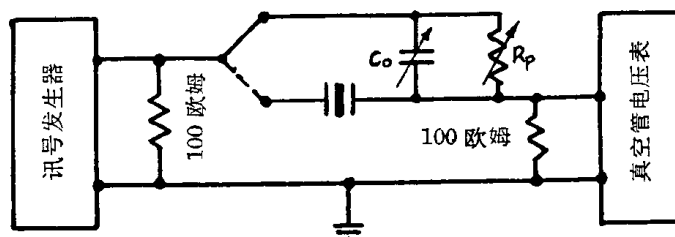


图 2(a)

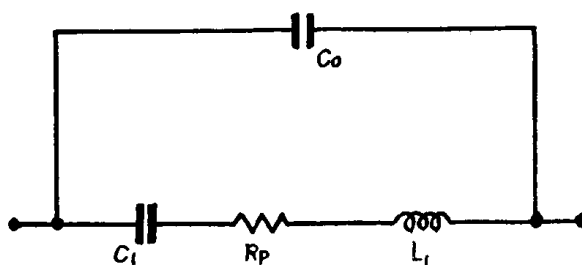


图 2(b) 等值线路

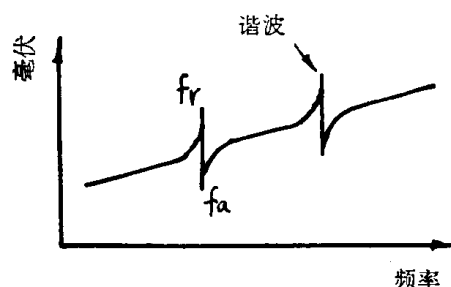


图 2(c)

图 2

的是这个装置不能用太多的电容与换能器并联, 否则会出现过低的 f_a 值。对第二种线路更重要的是, 接在端点的电阻 (这里是 100 欧姆) 不能选用 30 欧姆以下, 否则会测到更低的 f_a 值。两种路线一定给出相同的 f_r 和 f_a 值。第二种线路在 f_r 给出峰值读数而在 f_a 给出谷值读数。

7. 机械品质因数

图 2(a) 的线路被用来测量 Q_m 。用电容 C_0 和电阻 R_p 代替换能器, 它们在 f_r 处给出与换能器在线路中相同的读数。以这样方式进行取代: 插入一个等于换能器电容的 C_0 (用电容计测定), 并把可调电阻 R_p 与之并联 (图 2a 的电路), 调节 R_p 直到电压表显示出原来的读数为止。对 1000 微微法的换能器来说, R_p 的典型值可能是 3~50 欧姆。换能器周

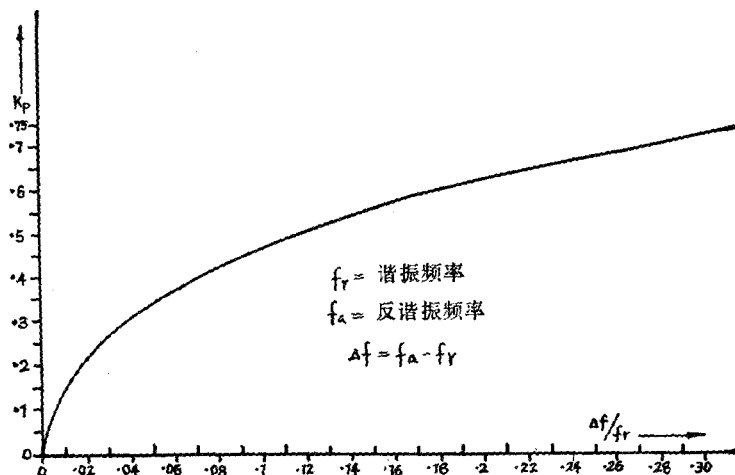


图 3

围的杂散电场必须保持很小，圆片必须在中心接触，否则将测得偏低的 Q_m (R_p 偏高)。 Q_m 被定义为：

$$Q_m = \frac{10^9}{4\pi \times \Delta f \times R_p \times C_0}$$

式中 $\Delta f = f_a - f_r$ (千赫) R_p 用欧姆, C_0 用微微法表示。一般 Q_m 值在 40~2000 之间。如果 Q_m 很高和 K 较大, 则必须采用小直径的厚圆片。

8. 换能器的 L_1 和 C_1

压电换能器的等值电路示于用来测定 R_p 的图 2(b) 的线路中, L_1 和 C_1 可从下列公式计算

$$C_1 \approx C_0 \left[\left(\frac{f_a}{f_r} \right)^2 - 1 \right] \quad L_1 = \frac{25.3}{C_1 \times f_r^2}$$

式中电容用微微法, L_1 用毫亨, f_r 和 f_a 用兆赫表示。

9. 压电应变系数和压电电压系数

可用各种静态和动态方法测定应变系数 d_{33} , 其他系数可由 d_{33} 值计算出。由 Plessey 的 S. Lattimore 提出的方法已有发展(见附录)。

用一个已知大小的力使换能器产生一个特定的振动压应变, 从而产生一个可用高阻抗计测量的正弦交流电压, 只有当样品是平

的(不仅是电极而且是陶瓷表面)和二个表面平行的时候才能获得准确的结果。仅有的振动部分是质量块(5 克)、用铰链支撑的平稳的马达和换能器。换能器下面的基础必须是重的(5 千克); 马达转速应用电子闪频观测器测定; 马达承座有一个磨平了的接触片, 以保证作用力在整个换能器圆片表面上均匀分布。

为了避免弯曲应变和带来错误的结果, 在用足够厚的圆片时还必须小心。 d_{33} (微微库/牛顿)由下式确定

$$d_{33} = \frac{U \times K \times A \times 0.0425}{T}$$

式中 U ——交流电压(峰值)

K ——比介电系数

A ——表面面积(厘米²)

T ——厚度(厘米)

0.0425——是设备常数(见附录)

四、制造过程和特殊困难

制造过程与一般陶瓷产品特别是陶瓷电容器的过程相似, 只是某些操作需要特别注意。

原料(氧化物和碳酸盐)应当有 99% 的纯度或化学纯级。克分子比和重量比的计算

必须准确到 0.1%, 为了避免批料的污染, 除要求正常料浆粘度外尚需要采用内衬橡皮的球磨筒和高度耐磨的氧化铝球。常用带有可氧化和烧除的有机粘结剂的喷雾干燥颗粒来干压元件。为了从碳酸盐中排除 CO_2 并使混合物充分反应而不引起 PbO 的损失, 必须进行适当的预烧, 否则最后烧结的样品就不能有所希望的密度和电性能。在 1150°C 和 1280°C 之间进行烧成之前须经预烧、磨细和压制等几个工序, 随后再烧掉粘结剂。含有约 70% PbO 的氧化物混合物(多数是 P. Z. T. 类型)需要昂贵的、致密的和不会吸收 PbO 而熔化的高铝氧烧结容器(坩埚)。为了避免 PbO 的梯度分布和损失(在高于 800°C 烧成中), 可以把 PbZrO_3 粉放到坩埚中, 以控制被烧样品周围的 PbO 蒸汽压。 PbO 含量在 $\pm 0.5\%$ 的变化可能已经是有害的了。选择烧成制度的时间~温度关系, 可以控制材料的性能。烧结的片子(如圆片)通常需要研磨, 以获得平整和平行的表面。为保证圆片的精确的圆度, 样品需要进行边缘的无心研磨。任何不规则形状会降低压电响应, 并出现不希望有的共振。电极(可涂银渗烧)也要求磨平, 以消除突出点, 避免在施加高压时使陶瓷受到局部不均匀压力而导致破碎。在材料制备和性能测量中, 所有这些过程都要求高度的熟练和很好的注意。

五、制出的材料性能

由于这个领域的迅速发展, 难以列出一个包括不同国家制出的所有陶瓷及其性能的一览表。因此表 1 仅是表示近年来由四个公司提供的一些选用的压电陶瓷的性能。

I 类: 这类电介质主要含有 BaTiO_3 和改性使用的其他氧化物(不一定是 PbO)。它不需要特殊的烧成坩埚, 并能用廉价氧化物制成大型换能器。它们的缺点是效率(K_p)和居里点均低, 因而必须限制它的谐振频率

下的负载, 工作温度只能到大约 80°C 。

以下几种类型(II 到 VI)是近年来发展的结果。它们都含有约 70% 的 PbO (要求小心制造)并具有高的 K_p 。

II 类: 这类陶瓷材料兼有适度的 K_p 和低 K 因子, 以获得高的 g_{33} 值。 K 值低, 居里点和工作温度均高。火花塞, 气体点火换能器和其他高压、高电压设备都可用此类材料制造。重复施加高的机械负载会使输出和极化产生小的劣化。

III 类: 这一类包括能在谐振频率下使用于高功率的陶瓷, 即具有低损耗因数和高 Q_m 陶瓷。高 K_p 值表明有优良的效率, 其居里点亦高, 因而允许在 120°C 到 150°C 温度下使用而不使性能发生永久性的有害影响(除非有老化)。超声清洗和其他高功率声纳设备的换能器要用这类陶瓷制造。如果随着机械负载的增大损耗因数增大及 Q_m 降低时, 换能器就会发热, 而换能器的功率极限则决定于不永久丧失压电性能的使用温度。因此, 最高安全使用温度大约是居里温度的 40%。必须限制功率换能器上的负载变化, 以避免过大的驱动电压(跳过换能器边缘的电弧)和过大的应力(开裂或过热)。高 K 值有利于换能器和发生器的阻抗匹配。但若损耗因数过高和居里点较低, 就可能发生过热现象。

IV 类: 低 Q_m 的换能器是应用在所有非谐振的、宽频响应的场合, 例如留声机的拾音元件、陶瓷话筒、水听器和加速度计等。 K_p 和居里点都相当高, 使之在高的使用温度下具有良好的效率。

声纳和特殊医学研究或处理用的脉冲设备要求高效率 and 低损耗因数, 但对 Q_m 只需适当地高, 以避免伴随每一脉冲所发生的回响效应。

V 类: 使用温度不超过 100°C 的低 Q_m 换能器有许多应用。在这些情况下, 使用具有非常高 K 值和高压电系数 d_{33} 的陶

表1 某些压电陶瓷的典型特性

类 序	典型结果 的 来 源	密 度 (克/厘米 ³)	K 因子	功率 因子 1.6 千周 (%)	径向 耦合 系数 K_p	机械 品质 因数 Q_m	应变系数 d_{33} (微库/牛顿)	电 压 系 数 g_{33} (毫伏·米/牛顿)	频率常数 N_T (千周毫米)	居里 点 (°C)	报 导 日 期
I	美 国	5.55	1200	0.6	0.33	400	149	14.1	—	115	1966 年 7 月
	澳大利亚	5.3 5.6	530 1100	0.5 0.5	0.26 0.3	700 700	100 150	21 15	2670 2600	140 115	1968 年测量
	欧 洲	5.7	900	1.7	0.21	1000	84	10.7	2330	130	1964 年 7 月
II	美 国	7.6	450	0.5	0.47	680	152	38.1	1910	370	1966 年 7 月
	澳大利亚	7.46	970	0.22	0.53	1400	340	39	2000	365	1968 年测量
	日 本	7.7	1050	0.35	0.6	1100	220	24	—	—	1968 年测量
	欧 洲	7.8	570	0.5	0.47	>500	169	33.4	2300	>350	1968 年 月
III	美 国	7.5	1300	0.4	0.58	500	279	25.1	2060	328	1964 年 7 月
	澳大利亚	7.8 7.8	1850 2500	0.24 0.4	0.63 0.57	700 800	330 410	20 18.5	1915 2070	338 230	1966 年测量
	日 本	7.7	1050	0.35	0.6	1100	220	24	—	—	1968 年测量
	欧 洲	7.5	1700	0.6	0.55	500	320	21.3	2000	270	1966 年 4 月
	美 国	7.5 7.5	1500 1700	2 2	0.54 0.6	75 75	320 374	24.4 24.8	— 1845	360 365	1960 年 7 月 1964 年 7 月
IV	澳大利亚	7.6	2300	1.4	0.66	80	580	28	1950	275	1968 年测量
	日 本	7.75 7.7	1630 2050	1.5 1.52	0.63 0.61	60 75	370 440	26.4 24	— —	326 262	1968 年测量 1968 年商品目录
	欧 洲	7.65	1750	1.8	0.62	50	356	23.2	2000	285	1964 年 7 月
	美 国	7.5	3400	2	0.65	65	593	19.7	1930	195	1960 年 7 月
	澳大利亚	7.6 7.7	3900 3000	1.6 1.3	0.62 0.64	60 80	700 730	25 31	1900 1950	225 250	1968 年测量
V	日 本	7.5 7.45	5330 2400	2 4	0.4 0.65	43 60	335 550	8.1 27.2	— —	125 —	1968 年商品目录 1968 年测量
	欧 洲	7.6	3400	3	0.65	—	—	—	1900	185	1972 年 12 月
	美 国	7.5	1075	—	0.39	340	191	—	—	—	1958/60 年 3 月
VI	澳大利亚	7.65	1550	0.34	0.45	1550	220	17	—	247	1968 年测量
	日 本	7.7	1350	0.7	0.39	1350	175	—	—	180	1968 年测量
	欧 洲	7.7	600	1	0.28	700	—	—	2460	370	1968 年 12 月

瓷是有利的,但不允许重复施加,而导致退极化和压电活性消失的高压力。

在这些材料的居里点附近可发现 K 值高达 2800。

老化 所有高介陶瓷电介质(II类陶瓷电容器)因在低于居里点的温度下老化而

受到损害。主要影响是 K 值在每 10 倍时间内减小 1~10%,而损耗因数和绝缘电阻却得到改良。再加热,会使 K 值恢复,随后在冷却时又有老化。压电陶瓷也受到各种极化条件的影响,而性能的老化起源于极化。高 Q_m 陶瓷的损耗因数值在极化后十天内可以

改善三倍, 绝缘电阻也有同样的改善, 而 K 值则决定于氧化物组成, 极化后, 可有 30% 以下的增大或减小。低温下的谐振频率温度系数可能是正的, 也可能是负的。因此把这样的混合物混在一起以使补偿, 从而得到非常低的谐振频率的老化和温度关系。

VI 类: 适用于横向滤波器 (transfilters) 和其他中频滤波器的电介质或测定振荡器频率的换能器, 它们的若干种性能必须具有长期稳定性和低温度系数。这类压电陶瓷具有 K 、 K_p 、 f_r 的低老化和低温度系数。为了改良稳定性就必须改变组成, 这样要在一定的 (仍是可以允许的) 程度上降低 K_p 。许多谐振滤波器的应用方面要求在 -20°C 到 60°C 的温度范围内只有 $\pm 0.060\%$ 的 f_r 漂移和在 10 年内小于 0.2% f_r 老化。

六、压电陶瓷换能器的某些应用

留声机用陶瓷拾音器芯以及许多话筒、电话 (如耳机片) 都采用压电双迭片式换能器 (用二片并联的已极化的长条组成弯曲振动推挽)。为获得所需的响应曲线, 部件的机械

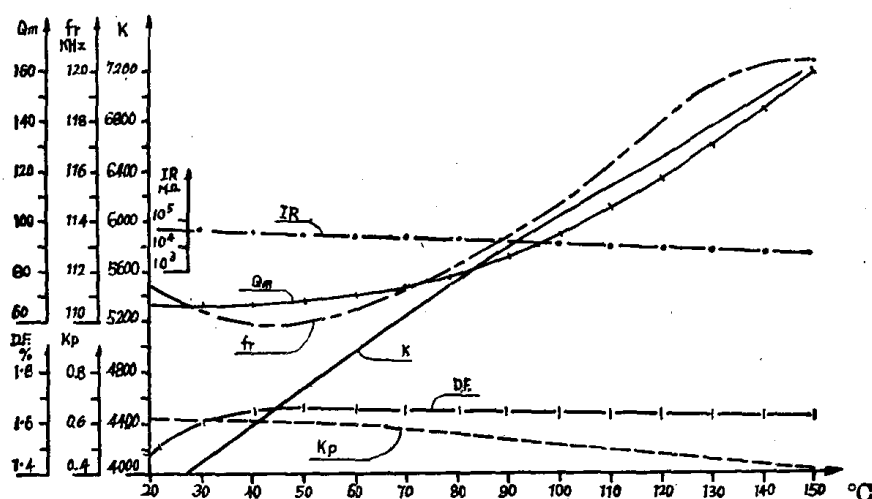
和声学设计必须消除那些不希望有的谐振, 压电继电器用许多这样的双迭长条以增加接触运动。非谐振的弯曲力作用于换能器上, 圆形元件通常与集成电路放大器一起已应用到话筒和电话中。

在超声清洗 (清洗槽), 铆接、焊接和钻孔中, 许多高功率换能器圆片通常是在厚度模振动的谐振频率下使用。特别当功率达到 10 千瓦时, 附加部件的声学匹配和调谐变得极为重要。

检测材料缺陷和在低于 15 兆赫频率下使用的医学超声探测器只要求较低的功率。采用在检测物同一边直接通过放大、传输和检测的方法或是多普勒漂移法进行试验。对于医学处理 (肿瘤) 和心脏功能检测器中的很小的讯号就需要中等功率到高功率。陶瓷换能器也正被用于水下回声测深器 (深度计) 和渔群、潜水艇探测器。

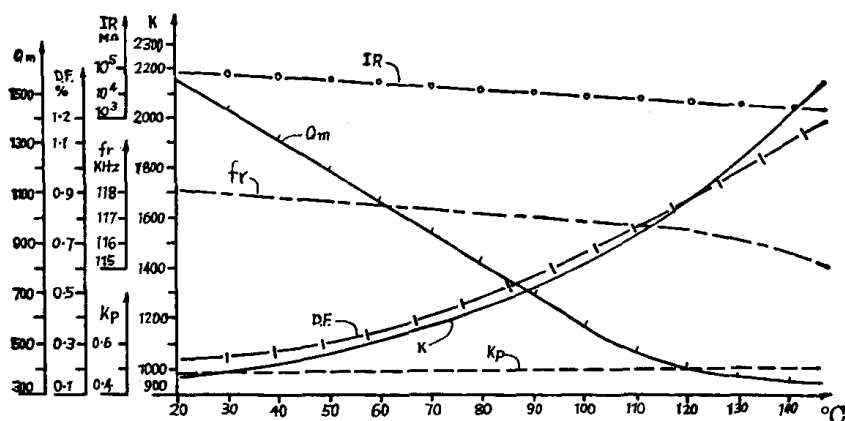
振动试验机 (马达和武器: 时间~压力图)、地震传感器、负载或压力 (液面高度) 变化指示仪、应变计和加速度计等常常把压电换能器与电子设备一起使用。

其他的应用还有风道中的空气骚动检测器以及与室内音响图案受到干扰有关的防盗



密度 = 7.6 克/厘米³ 圆片直径 = 18.58 毫米 居里点: 225°C
厚度 = 2.01 毫米 极化: 150°C, 3 千伏/毫米 $d_{33} = 650 \times 10^{-12}$ 库/牛顿
 $g_{33} = 19 \times 10^{-3}$ 伏·米/牛顿 $N_p = 1900$ 千周/毫米 极化后老化 5 星期测量

图 4



密度=7.46 克/厘米³ 圆片直径=19.0 毫米 厚度=2.31 毫米
极化: 150°C, 3 千伏/毫米 $d_{33}=340 \times 10^{-12}$ 库/牛顿 $g_{33}=38.7 \times 10^{-3}$ 伏·米/牛顿
居里点: 365°C $N_T=2000$ 千周×毫米 极化后老化 4 个月测量

图 5

警报器。

对于气体打火机或燃气发动机, (或汽油发动机) 可用陶瓷块作高压火花发生器。用压电发生器取代铁氧体变压器, 则这些器件的特殊形式能作为电视机的超高压电源。在彩色电视延迟线中, 粘结在玻璃延迟介质上的薄的切变模换能器也是重要用途。

已制成相当于机械滤波器和石英晶体滤波器的高质量陶瓷滤波器。同样也制成了集成滤波器和个别圆片组合的滤波器。最近发展的“既是换能器又是电容器的梯型滤波器”使之能向消费市场提供价格低廉的中频滤波器, 它比 L. C. 中频滤波器具有更优良的顶端平坦的通带和防卫度, 它不需初调、检修和重调, 也不需线圈和线圈抽头。滤波换能器可按所要求的频率以径向模式、谐波模式、裂环式和谐振子的厚度模式进行工作。现在已能制出共振频率老化极低和温度系数 (对有限的温度范围) 接近零的滤波器和振荡器的陶瓷。

七、结 论

上述应用表明压电陶瓷换能器在许多方面已成为一种重要的电子元件。陶瓷工作者

* 原文是牛/米之误。

和超声、电子设备设计者间的密切合作将大大有利于双方, 且能对发展改性的陶瓷和正确地应用这些元件方面作出有意义的贡献。而且将使产品价格大为降低, 以扩大到那些最需要成本核算的领域中进行应用。

附 录

符号一览表

- A ——样品表面积(厘米²)
- T ——样品厚度(厘米)
- ϵ ——样品电容率(法/米)
- C_0 ——样品电容(微微法)
- U ——峰值电压(伏)
- M ——振动质量(公斤)
- $\hat{F}$ ——推动力(牛顿)
- r ——半径(米)
- θ ——速度(弧度/秒)
- R ——速度(转/秒)
- P ——压强(牛/米²)*
- $\epsilon_0 \times \epsilon_r$ —— $8.85 \times 10^{-12} \times K$
- C_0 —— $\epsilon A/T$
- θ —— $2\pi R$
- $\hat{F}$ —— $M r(\theta)^2$
- P —— F/A

用振动器测量压电应变系数 d_{33} :

施加到样品上的振动力 $\hat{F}$ 将在试样电极间产生电压 U , 于是由下式给出压电应变系数 d_{33} :

$$d_{33} = \frac{U \times \varepsilon}{P \times T};$$

$$d_{33} = \frac{U \times \varepsilon \times A}{F \times T} \quad \text{或} \quad \frac{U \times C_0}{F}$$

$$d_{33} = \frac{U \times K \times A \times 0.224 \times 10^{-12}}{M \times r \times R^2 \times T}$$

$$\text{或} \quad \frac{U \times C_0 \times 0.0254 \times 10^{-12}}{M \times r \times R^2}$$

对于 $M = 5$ 克, $r = 2$ 厘米和 $R = 23$

(1380 转/分)

$$\text{则} \quad d_{33} = \frac{U \times K \times A \times 4.25 \times 10^{-12}}{T}$$

$$\text{或} \quad U \times C_0 \times 0.48 \times 10^{-12}$$

压电电压系数 (g_{33})

$$g_{33} = \frac{U}{T \times P} \quad g_{33} = \frac{d_{33}}{\varepsilon}$$

仅以规定形状的陶瓷样品才能准确地测出某些性能(见 I. E. E. E. 标准)。

译自 «Proceedings I. R. E. E. Australia»

Vol. 31, No. 9, 1970 年, p. 319~327

(上接第 17 页)

界的机电活性的最大值是由介电系数的最大值产生的。并说明了除去要求高的剩余极化外, 高的介电系数对材料具有高的压电输出的重要性。

(2) 在 Devonshire 自由能展开式中, 对二个状态变量(温度和浓度)假设了一定的相应值, 显示与浓度有联系的四次幂交叉项的

展开系数 ξ_{12} 能定性地解释“四方-三方”相转变和与此相联系的 ε 最大值。

(3) 作者认为这里所提出的主要特征对具有相同相转变特性的其它固溶体也同样适用。

译自 «Physica Status Solidi A Applied

Research» Vol. 8, No. 1, (1971) p.

87~97

Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ 陶瓷近类异质晶相界处 机电活性最大值的由来

一、引言

1954年, Jaffe 等人发现了极化后的 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ 陶瓷非常强的压电活性。这些固溶体的一个特性是在 $x \approx 0.52$ 处存在一个几乎与温度无关的相界, 它把富 Zr 的三方相和富 Ti 的四方相分开。这些年来, 对介电、弹性和压电系数同组成、温度、偏压电场和极化状态的关系以及极化程度都进行了详尽的研究。

而且, 很快就认识到 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ 固溶体在技术上有意义的性能可以用其它金属离子置换 Pb 或 Zr、Ti 来大大改善。加入某些三价或五价离子(如 La³⁺, Nb⁵⁺)可使机电活性提高, 加入过渡金属离子会增加机械品质因数、降低介质损耗并改善各种小信号参数的老化特性。

在所有对基本组成和经改性的 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ 陶瓷的研究中, 都发现了在“四方-三方”相界处具有机电偶合系数的最大值。Heywang 和 Isupov 用假设四方相和三方相的“共存区”当极化时得到较高级别的电畴定向排列来解释这一最大值。然而最近 Dantsiger 和 Fesenlso 对这一假设提出了疑问。

下面将要表明以平面偶合系数为基础, 所观察到的机电活性的最大值是由在相界处的介电系数最大值而引起的, 而电畴的定向排列程度仅仅是决定偶合系数的更详尽的特

性, 对于未改性、掺入 La 和掺入 Mn 的组成都表示了这一点。

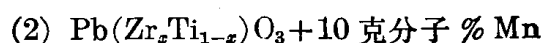
从熟知的、由 Devonshire 提出的对同型钙钛矿 BaTiO₃ 的热力学势展开开始, 给热力学变量(温度和化学组成)假设一可靠等效量, 那末将能表明处在四方-三方的相界是为出现介电系数最大值提供了充分条件, 因而也就出现了机电活性的最大值。

二、实验过程

1. 样品制备

原料(氧化物和碳酸盐)按克分子比例称量, 充分混和, 800°C 煅烧。在 1250~1350°C 的氧化气氛中进行烧结, 并注意以防止 PbO 的挥发。

制备和研究了下面这些组成系列:



$$0.48 \leq x \leq 0.6$$

所有样品都显示出相同的显微结构, 晶粒大小约为 3 微米, 密度大于 99%。最后的圆片样品直径为 5.3 毫米, 厚度为 0.2~0.4 毫米。经研磨和抛光的表面蒸发上金电极。

2. 测试方法

从资料*可得到极化陶瓷圆片的平面偶合系数

* D. A. Berlincourt, D. R. Curran, and H. Jaffe, in: Physical Acoustics, vol. I-A, Ed. W. P. Mason Academic Press 1964, p. 164

$$K_p = \sqrt{\frac{2}{1-\sigma^E}} K_{31} = \sqrt{\frac{2}{1-\sigma^E}} \frac{d_{31}}{\sqrt{\epsilon_0 \epsilon_{33}^T S_{11}^E}} \quad (1)$$

又因:

$$d_{31} = \zeta_{31} \epsilon_0 \epsilon_{33}^T \quad (2)$$

$$K_p = \sqrt{\frac{2}{1-\sigma^E}} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_{33}^T}{S_{11}^E}} \cdot g_{31} \quad (3)$$

式中 σ^E 是泊松比, d_{31} 和 g_{31} 分别为压电系数和压电电压系数, S_{11}^E 是弹性顺从率(即弹性系数—译者注), ϵ_{33}^T 是介电系数。这些参数值都与陶瓷组成和电畴定向排列的程度有关。

正如 Berlincourt 等人所指出, 极化过的陶瓷的机电特性是来源于各个单独晶体的压电效应, 这种机电特性对于非压电性的立方参考相这些材料, 可把它当作为一种电致伸缩现象。对于一级近似, 极化陶瓷的压电电压系数与相应的电致伸缩系数 Q_{31} 建立如下的关系

$$g_{31} = 2Q_{31}P_3 \quad (4)$$

式中, P_3 是电畴取向状态的极化量, 小信号参数必须在这种状态下进行测量。把 (4) 代入 (3) 得到

$$K_p = 2\sqrt{\frac{2}{1-\sigma^E}} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_{33}^T}{S_{11}^E}} Q_{31}P_3 \quad (5)$$

下面将要分别测量方程 (5) 右边各参量, 并把计算得到的耦合系数值与测量值相比较。

小信号参数是在剩余极化状态 ($P_3 = P_r$) 下测量的。相应的 P_r 值是从电滞回线得到。根据样品的滞后特征, 电滞回线是按改进的 Tower-Sawyer 技术用二种方法描画的。

开始是在加热去极化状态, 掺 La 材料 (20°C 时比电阻 $> 10^{14}$ 欧姆·厘米) 的回线在室温用 5×10^{-2} 赫的三角电场把它显示出来, 并记录在 X-Y 记录仪上。对于每一个样品, 峰值场强大约是静态矫顽场强的三倍, 即对三方相样品为 20 千伏/厘米; 对四方相为 45 千伏/厘米。当经过 0 时, 关掉电场, 随后立即测量小信号参数。有关 90° 和 71°/109°

电畴重新取向程度的资料分别用绘画由于电畴重新取向而产生的电致伸缩和电滞回线来得到。

掺 Mn 陶瓷和基本组成陶瓷 (20°C 时比电阻 $\geq 10^{11} \Omega \text{cm}$) 在室温下显示出颈缩的回线, 这是由于 Mn 的掺入和样品制备时混入的少量“类似于 Al 的杂质”而引起的。因此这些样品被加热到 120°C, 和加上一个峰值为 35 千伏/厘米的 0.5 赫正弦电场, 当颈缩现象消失和极化不再增大时, 让样品在保持电场下冷却到室温。这些样品的剩余极化再度从电滞回线测得, 把这些回线标绘在 X-Y 记录仪上, 同时显示在示波器上以进行监视。经过 0 的时候, 关掉 0.5 赫 35 千伏/厘米电场, 测量小信号参数。

K_p 、 S_{11}^E 和 ϵ_{33}^T 诸值按照 IRE 所介绍的方法测定。介电系数用电容电桥在 1 千赫, 0.5 伏时测量。用共振-反共振法测量弹性系数和机电偶合系数, 激励样品使之产生径向振动。假定泊松比为 0.3。[由此假定而产生的误差在我们的讨论中可忽略: σ^E 变化 10% 左右产生 $\sqrt{1-\sigma^E}$ 的变化约 2%, 当改变极化状态或经过相界时 σ^E 的变化小于 10%]。

可以注意到, 按照方程 (1) 在 ≈ 500 千赫的共振-反共振数据计算得的压电系数 d_{31} 与直接测量的低频值是一致的, 仅有约 10% 的有规律的差别。这一测量是用一弱电场 E_3 激励样品产生 32 赫的径向振动来进行的。用感应拾真系统测出径向应变幅度 S_{31} 约为几百埃, 将它输进调谐同步放大器, 它的输出产生压电伸缩 S_{31} , 按 $S_{31} = d_{31}E_3$, 可以求出 d_{31} 。

三、结果和讨论

1. P_r 、 ϵ_{33}^T 、 $1/S_{11}^E$ 和 K_p 的特性

图 1a、2a 和 3a 所示为所研究的三种陶瓷的剩余极化、弹性系数的倒数和介电系数