

压电陶瓷振子的谐振频率 温度稳定性分析

许煜寰
(中山大学物理系)

提 要

本文由压电陶瓷中铁电畴极化取向的程度以及绝热条件下的压电方程组出发,推导出压电陶瓷振子谐振频率温度系数 T_{kf} 以晶格热膨胀系数、剩余极化强度等为变量的表达式。用“纯” $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 的实验数据代入表达式计算,得到准同型相界附近组成的 T_{kf} 对 Zr/Ti 的关系曲线,与实验结果较好地符合。由本文的结果,成功地解释了极化工艺及热处理工艺对 T_{kf} 的影响,并讨论了改善压电陶瓷的频率温度稳定性的可能途径。

一、引 言

压电陶瓷材料的各物理参数都随温度发生变化。为了保证压电器件在较宽的温度范围内可以正常工作,应用上要求压电陶瓷材料的性能随温度的变化尽可能地小,即要求压电陶瓷具有良好的温度稳定性。因此,压电陶瓷的温度稳定性问题受到人们的高度重视,开展了广泛的研究。研究的中心任务就是要清楚地了解影响稳定性的主要因素,寻找优良的配方以及合适的工艺条件,以便获得具有良好温度稳定性的压电陶瓷材料。

目前对温度稳定性研究的一个重要方面是压电陶瓷谐振子的频率稳定性,这是因为谐振频率(或频率常数)在实用上极其重要。迄今为止,已经通过试验找到一些谐振频率温度稳定性优良的压电陶瓷配方,并得出谐振频率温度系数随材料成份和工艺的不同而变化的一些实验规律;但是尚未见到在理论上对这些规律进行有效的分析。

本文从铁电畴沿极化轴取向的程度以及绝热条件的压电方程组出发,推导出压

本文1977年5月9日收到。

附表：系统参数表（没有考虑后台作业情况下计算的）

<1> 20个用户，最大吞吐量情形

用户数	UA	8	10	12	6	8	10	12	4	6	8	10	12
	UB	12	10	8	12	10	8	6	12	10	8	6	4
	UC	0	0	0	2	2	2	2	4	4	4	4	4
利用率	UE	0.1986	0.1933	0.1880	0.1986	0.1933	0.1933	0.1933	0.1988	0.1933	0.1880	0.1820	0.1773
	RTAmax	1136	1420	1704	852	1136	1562	1704	568	852	1136	1420	1704
	RTBmax	6110	5050	4040	6110	5050	4040	3030	6110	5050	4040	3030	2020
响应时间	RTCmin	0	0	0	244	242	244	234	489	476	473	470	467
	RRA	22.72	28.40	34.08	17.04	22.7	31.23	34	11.3	17.04	22.7	28.4	34.0
	RRB	18.5	15.30	12.24	18.51	15.3	12.24	9.2	18.5	15.3	12.2	9.1	6.1
响应比	RRC	0	0	0	2.48	2.43	2.44	2.40	4.8	4.7	4.7	4.7	4.67
	SM	10240	9600	8960	10880	10240	9600	8960	12100	10880	10240	9600	8960

<2> 20个用户，正常吞吐量情形

用户数	UA	8	10	12	8	10	12	6	8	10	12	4	6
	UB	12	10	8	12	10	8	12	10	8	6	12	10
	UC	0	0	0	6	6	2	2	2	2	2	4	4
利用率	UE	0.1455	0.1356	0.1248	0.1470	0.1360	0.1264	0.1167	0.1488	0.1488	0.1488	0.1380	0.1380
	RTAmax	1136	1420	1704	852	1136	1420	1704	568	852	1136	1420	1704
	RTBmax	6110	5050	4040	6110	5050	4040	3030	6110	5050	4040	3030	2020
响应时间	RTCmin	0	0	0	232	223	226	223	459	459	454	454	454
	RRA	22.7	28.4	34.08	17.04	22.7	28.4	34	11.3	17.04	22.7	28.4	34.0
	RRB	18.5	15.3	12.24	18.51	15.3	12.2	9.2	18.5	15.3	12.2	9.1	6.1
响应比	RRC	0	0	0	2.32	2.30	2.36	2.23	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6
	SM	10240	9600	8960	10880	10240	9600	8960	12100	10880	10240	9600	8960

电陶瓷振子“31”模式和径向模式的频率温度系数 T_{kf} 以晶格热膨胀系数、剩余极化强度等为变量的表达式。用“纯”锆钛酸铅—— $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 的实验数据代入理论公式计算，得到 T_{kf} 对 Zr/Ti 的关系曲线，与实验较好地符合。由曲线的变化规律，解释了极化工艺、热处理工艺等对 T_{kf} 的影响，并由此讨论改善压电陶瓷振子温度稳定性的可能途径。

二、理论分析

(一) “31” 振动模式谐振频率温度系数 $T_{kf}^{(31)}$

“31” 振动模式的长条形压电陶瓷振子坐标取向如图 1 所示，电场沿“3”方向施加，振子沿“1”方向作伸缩振动。振子的谐振频率(基频)^{[1]、[6]}

$$f_r^{(31)} = \frac{1}{2l\sqrt{\rho s_{11}^E}} \quad (1)$$

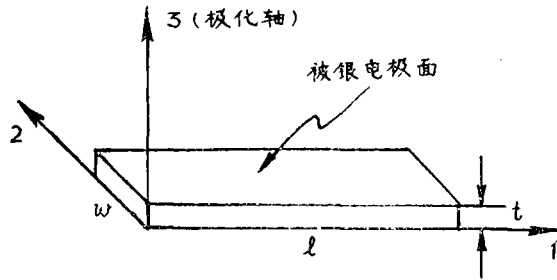


图 1 长条振子的坐标取向

式中 l 是振子长度， ρ 是材料密度， s_{11}^E 是材料的恒电场弹性柔顺系数。 f_r 的温度稳定性常用频率温度系数 T_{kf} 来标志，文献[1]曾据式(1)推导出压电石英长条振子的谐振频率温度系数

$$\begin{aligned} T_{kf}^{(31)} &= \frac{1}{f_r^{(31)}} \frac{df_r^{(31)}}{d\Theta} \\ &= -\alpha_l - \frac{1}{2} \left(T + T_{s_{11}^E} \right), \end{aligned} \quad (2)$$

式中 $\frac{df_r}{d\Theta}$ 是谐振频率对温度的微商， α_l 为振子长度方向的线膨胀系数(即本文的

α_1) ; $T_{s_{11}^E} = \frac{1}{s_{11}^E} \frac{ds_{11}^L}{d\Theta}$ 为 s_{11}^E 的温度系数; $T_\rho = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{d\Theta}$, 为 ρ 的温度系数。

容易证明:

$$T_\rho = -(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3),$$

其中 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 、分别是压电陶瓷按图 1 坐标三个轴向的线膨胀系数。

对于“3”方向是极化轴的压电陶瓷振子, 由于 6 mm 点群对称性, 故有 $\alpha_1 = \alpha_2 \neq \alpha_3$ 。因此

$$T_\rho = -(2\alpha_1 + \alpha_3), \quad (3)$$

故

$$T_{\rho_f}^{(31)} = \frac{1}{2} (\alpha_3 - T_{s_{11}^E}),$$

(二) 压电陶瓷的热膨胀系数 α_1, α_3

下面的推导目的是把压电陶瓷(我们略去了晶界、气孔等影响, 把它看成是理想多晶体)的热膨胀系数 α_1 和 α_3 化为以晶格热膨胀系数来表示。本文讨论的 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 二元系压电陶瓷的晶格对称性与 Zr/Ti 比值有关, 当 $\text{Zr}/\text{Ti} > 53/47$ 时, 属四方晶相, 当 $\text{Zr}/\text{Ti} < 53/47$ 时, 属三角晶相, 下面分别讨论。

1. 四方晶相的热膨胀表达

图 2 表示一个四方相晶胞的晶轴取向, 铁电极化轴沿 $[001]$ 晶向 (C 轴)。铁电陶瓷在未极化以前, 内部铁电畴混乱取向, 在宏观上表现各向同性, 即不论是“1”“2”或“3”方向, 均包含有

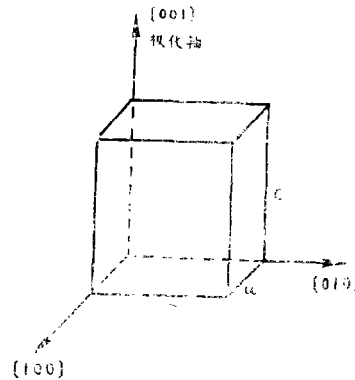


图 2 四方晶胞的晶轴取向

$$\frac{1}{3} [100] \text{方向} + \frac{1}{3} [010] \text{方向} + \frac{1}{3} [001] \text{方向}。$$

经人工极化之后, 180° 铁电畴的反转并不引起样品的宏观尺寸和热膨胀的变化, 而 90° 铁电畴的转向则会使样品的宏观尺寸改变。我们引进一个铁电畴转向参数 R , 令 R 表示极化以后 90° 铁电畴完成转向的百分比。参数 R 与铁电畴转向的方式及过程无关, 只描述畴转向的结果; 并认为温度在室温附近变化时, R 基本不变。由于在 $[001]$ 方向 (c 轴方向) 上的热膨胀系数 $\frac{1}{c} \frac{dc}{d\Theta} = \alpha_c$,

[100]和[010]方向(a 轴方向)上的热膨胀系数 $\frac{1}{a} \frac{da}{d\Theta} = \alpha_a$, 故极化之后“3”方向上的热膨胀系数应为

$$\alpha_3 = \frac{1}{3}\alpha_c + \frac{2}{3}R\alpha_c + \frac{2}{3}(1-R)\alpha_a = \alpha_a + \frac{1+2R}{3}(\alpha_c - \alpha_a), \quad (5)$$

而“1”方向的热膨胀系数为

$$\alpha_1 = \frac{2}{3}\alpha_a + \frac{1}{3}(1-R)\alpha_c + \frac{1}{3}R\alpha_a = \alpha_a + \frac{1-R}{3}(\alpha_c - \alpha_a). \quad (6)$$

式中 90° 铁电畴转向参数 R 反映了人工极化的工艺因素。若 $R=0$, 显然就是未极化的情况, 此时陶瓷体各向同性, 热膨胀系数 $\alpha = \frac{2}{3}\alpha_a + \frac{1}{3}\alpha_c$ 。 R 参数取的值可由 $0.44^{(3)}$ 至 $0.26^{(4)}$ 或更小的值(极化不充分时)。

2. 三角晶相的热膨胀表达

在三角晶胞上取直角坐标 X 、 Y 、 Z , 如图3所示。先计算一个晶胞在铁电极化轴 Z (即[111])方向上及与之垂直的 X 或 Y ([11 $\bar{2}$]或[$\bar{1}$ 10])方向上的热膨胀。

由图3可知, 极化方向空间对角线长度为

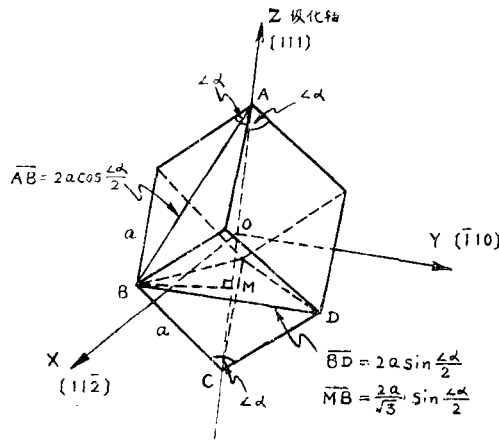


图3 三角晶胞的坐标取向

$$\overline{AC} = \overline{AM} + \overline{MC},$$

$$\overline{AM} = \sqrt{\overline{AB}^2 - \overline{MB}^2} = \sqrt{4a^2 \cos^2 \frac{\angle \alpha}{2} - \frac{4}{3} a^2 \sin^2 \frac{\angle \alpha}{2}},$$

$$\overline{MC} = \sqrt{\overline{BC}^2 - \overline{MB}^2} = \sqrt{a^2 - \frac{4}{3} a^2 \sin^2 \frac{\angle \alpha}{2}}.$$

经运算,并以三角晶胞的畸变角 $\delta = 90^\circ - \angle\alpha \approx \sin(90^\circ - \angle\alpha)$ (当 δ 很小时)代入,得

$$\overline{AC} = \sqrt{3}a \cdot \sqrt{1+2\delta}。$$

〔111〕方向的热膨胀系数应为 $\frac{1}{AC} \frac{d(\overline{AC})}{d\Theta}$ 。因 δ 很小,有

$$\begin{aligned} \frac{1}{AC} \frac{d(\overline{AC})}{d\Theta} &\approx \frac{1}{\sqrt{3}a} \frac{d}{d\Theta} (\sqrt{3}a \cdot \sqrt{1+2\delta}) \\ &= \alpha_a + \delta'。 \quad (\delta' = \frac{d\delta}{d\Theta}) \end{aligned}$$

Y轴方向(即〔110〕方向)的热膨胀可由面对角线 \overline{BD} 计算。

$$\begin{aligned} \overline{BD} &= 2a \cdot \sin \frac{\angle\alpha}{2} \\ &= \sqrt{2}a \sqrt{1-\delta}。 \end{aligned}$$

〔110〕方向的热膨胀系数应为

$$\begin{aligned} \frac{1}{BD} \frac{d(\overline{BD})}{d\Theta} &\approx \frac{1}{\sqrt{2}a} \frac{d}{d\Theta} (\sqrt{2}a \cdot \sqrt{1-\delta}) \\ &= \alpha_a - \frac{\delta'}{2}。 \end{aligned}$$

未经极化的铁电陶瓷,宏观上呈各向同性,故其线膨胀系数

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_a + \delta') + \frac{2}{3}(\alpha_a - \frac{\delta'}{2}) = \alpha_a。$$

与四方晶相的处理类似,引入铁电畴转向参数 r 来描述三角晶相的 71° 铁电畴和 109° 铁电畴极化转向的百分比。这样,极化之后“3”方向的热膨胀系数为

$$\begin{aligned} \alpha_3 &= \frac{1}{3}(\alpha_a + \delta') + \frac{2}{3}r(\alpha_a + \delta') + \frac{2}{3}(1-r)(\alpha_a - \frac{\delta'}{2}) \\ &= \alpha_a + r\delta', \end{aligned} \quad (7)$$

而“1”方向的热膨胀系数为

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{2}{3}(\alpha_a - \frac{\delta'}{2}) + \frac{1}{3}(1-r)(\alpha_a + \delta') + \frac{1}{3}r(\alpha_a - \frac{\delta'}{2}) \\ &= \alpha_a - \frac{1}{2}r\delta'。 \end{aligned} \quad (8)$$

式(7)与(8)中畴转向参数 r 可在0.424以下取值⁽²⁾,它描述 71° 畴及 109° 畴转向的程

度，反映了极化工艺因素。

(三) 弹性柔顺系数 s_{11}^E 的温度系数 $T_{s_{11}}^E$

压电振子在迅速谐振时，来不及与外界交换热量，可以看作是绝热过程。用应力与电场为独立变量，绝热条件下的压电方程组为^[1]

$$S_i = s_{i1}^{E\sigma} T_1 + s_{i2}^{E\sigma} T_2 + s_{i3}^{E\sigma} T_3 + s_{i4}^{E\sigma} T_4 + s_{i5}^{E\sigma} T_5 + s_{i6}^{E\sigma} T_6 + d_{i1}^{\sigma} E_1 + d_{i2}^{\sigma} E_2 + d_{i3}^{\sigma} E_3 \quad (i = 1, 2, \dots, 6)$$

$$D_m = d_{m1}^T T_1 + d_{m2}^T T_2 + d_{m3}^T T_3 + d_{m4}^T T_4 + d_{m5}^T T_5 + d_{m6}^T T_6 + \epsilon_{m1}^{T\sigma} E_1 + \epsilon_{m2}^{T\sigma} E_2 + \epsilon_{m3}^{T\sigma} E_3 \quad (m = 1, 2, 3)$$

此方程组使用实用单位制，共包括9个方程，式中上角标“σ”表示绝热物理量。T与E分别代表应力与电场， S_i 代表6个应变分量， D_m 代表3个电位移分量， s_{ij}^E 是恒电场弹性柔顺系数， d_{mn} 是压电应变常数， ϵ_{mn}^T 是恒应力介电常数。

对于长条压电振子“31”模式振动的特殊情况，压电方程组可简化为

$$S_1 = s_{11}^{E\sigma} T_1 + d_{31}^{\sigma} E_3, \tag{9}$$

$$D_3 = d_{31}^T T_1 + \epsilon_{33}^{T\sigma} E_3. \tag{10}$$

为书写简单起见，下面把角标“σ”略去不写。由式(9)与(10)有

$$d_{31} (S_1 - d_{31} E_3) = s_{11}^E (D_3 - \epsilon_{33}^T E_3). \tag{11}$$

将式(11)对温度 Θ 求微商之后，乘以因子 $\frac{1}{s_{11}^E}$ 便得

$$\begin{aligned} & \frac{S_1 - d_{31} E_3}{s_{11}^E} \frac{d d_{31}}{d \Theta} + \frac{d_{31}}{s_{11}^E} \frac{S_1 d}{d \Theta} - \frac{d_{31}}{s_{11}^E} \left(E_3 \frac{d d_{31}}{d \Theta} + d_{31} \frac{d E_3}{d \Theta} \right) \\ & = \frac{1}{s_{11}^E} \frac{d s_{11}^E}{d \Theta} \left(D_3 - \epsilon_{33}^T E_3 \right) + \frac{d D_3}{d \Theta} - \epsilon_{33}^T \frac{d E_3}{d \Theta} - E_3 \frac{d \epsilon_{33}^T}{d \Theta}. \tag{12} \end{aligned}$$

由于 $\frac{dS_1}{d\Theta} = \alpha_1$, 以及 $\frac{dE_3}{d\Theta} = \frac{d(V/t)}{d\Theta} = -E_3\alpha_3$, 故式(12)可写为

$$\left(D_3 - \epsilon'_{33} E_3 \right) T_{s_{11}^E} = \frac{S_1 - 2d_{31} E_3}{s_{11}^E} \frac{dd_{31}}{d\Theta} + \frac{d_{31}}{s_{11}^E} \alpha_1 + \frac{d_{31}^2 E_3}{s_{11}^E} \alpha_3 - \frac{dD_3}{d\Theta} - \epsilon'_{33} E_3 \alpha_3 + E_3 \frac{d\epsilon_{33}^T}{d\Theta} \quad (13)$$

下面根据锆钛酸铅压电陶瓷的实验数据估计式(13)中各物理量的室温值。

一般用作滤波器的振子只受小讯号的外电场作用, 即 $E_3 \leq 10^4$ 伏/米。使用实用单位制, 有

$$D_3 = \epsilon_0 E_3 + p_r,$$

p_r 是“3”方向的极化强度分量, 即压电陶瓷的剩余极化强度 p_r 。 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ 法拉/米, $p_r \approx 50 \times 10^{-2}$ 库仑/米², 故 $p_r \gg \epsilon_0 E_3$, $D_3 \approx p_r$ 。 $\frac{dD_3}{d\Theta} = \frac{dp_r}{d\Theta}$ (其绝对值即热释电系数) $\leq -2 \times 10^{-4}$ 库仑/米²°C (该数据指“纯”的锆钛酸铅二元系陶瓷而言)。

S_1 为 $10^{-5} - 10^{-4}$ 。热膨胀系数 α_1 与 α_3 约 $10^{-5}/^\circ\text{C}$ 。 $s_{11}^E \approx 10^{-11}$ 米²/牛顿。 $d_{31} \approx -3 - 9 \times 10^{-11}$ 米/伏 (或库仑/牛顿)。 $\left| \frac{dd_{31}}{d\Theta} \right| \leq 3 \times 10^{-13}$ 米/伏°C。 $\epsilon_{33}^T = \frac{\epsilon'_{33}}{\epsilon_0} \times$

8.85×10^{-12} 法拉/米 $\approx 5 \times 10^{-9}$ 库仑/伏米。 $\frac{d\epsilon_{33}^T}{d\Theta} < 10^{-12}$ 库仑/伏米°C (“纯”锆钛酸铅, 室温附近)。

按以上数值代入式(13)中, 略去高级小量的项,

最后, 可得到弹性柔顺系数 s_{11}^E 的温度系数表达式:

$$T_{s_{11}^E} = \frac{d_{31}}{s_{11}^E p_r} \alpha_1 - \frac{1}{p_r} \frac{dp_r}{d\Theta} \quad (14)$$

式(14)中 p_r 与铁电畴的择优取向有关。若单晶的自发极化强度为 p_s , 已经证明^{(2),(8),(9)}, 最大可能的剩余极化为

$$\left. \begin{aligned} p_{r\text{最大}} &= 0.831 p_s, \quad (\text{四方晶相}) \\ p_{r\text{最大}} &= 0.866 p_s, \quad (\text{三角晶相}) \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

设四方晶相的 180° 铁电畴已充分反转, 而 90° 铁电畴只有百分比为 R 转向, 则⁽³⁾

$$p_r = p_{r\text{最大}} \left(\frac{1+2R}{3} \right) \quad (16)$$

对三角晶相的情况, 设 180° 畴已充分反转, 而 71° 畴与 109° 畴只有百分比为 r 转向, 则有

$$p_r = p_{r\text{最大}} \left(\frac{1+3r}{4} \right) \quad (17)$$

各种组成的 p_s 与晶胞的均匀形变 S_D 有如下关系^[10],

$$S_D = K p_s^2,$$

$$\text{或 } p_s = \sqrt{\frac{S_D}{K}}, \quad (18)$$

式中 S_D 表达为(参见附录)

$$\left. \begin{aligned} S_D &= \frac{2}{3} \left(\frac{c}{a} - 1 \right), \quad (\text{四方晶相}) \\ S_D &= \cos \angle \alpha = \delta. \quad (\text{三角晶相}) \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

对于某一晶相, K 是比例常数, 可用单晶 p_s 的实验数据及 S_D 的实验数据定出。对“纯”锆钛酸铅, 四方相的 $K = 6.2 \times 10^{-2} \text{米}^4/\text{库仑}^2$, 三角相的 $K = 1.9 \times 10^{-2} \text{米}^4/\text{库仑}^2$ 。

将由式(18)求得的 p_s 值代入式(15), 便可计算出不同组成的最大 p_r 值。

由于“纯”锆钛酸铅压电陶瓷的弹性柔顺系数 s_{11}^E 实验值与 s_{33}^E 实验值比较接近^[6], 为简单起见, 我们可把畴转向对 s_{11}^E 的影响略去不考虑。对压电应变系数 d_{31} 受铁电畴转向的影响作如下考虑:

$$d_{31} T_1 = D_3 - \epsilon_{33}^T E_3 = p_3 + \epsilon_0 E_3 - \epsilon_{33}^T E_3,$$

在小讯号电场作用下,

$$d_{31} \simeq \frac{p_3}{T_1} = \frac{p_r}{T_1} \quad (20)$$

据式(16)及式(17), 便有

$$\left. \begin{aligned} d_{31} &\simeq \frac{p_{r\text{最大}}}{T_1} \left(\frac{1+2R}{3} \right), \quad (\text{四方晶相}) \\ d_{31} &\simeq \frac{p_{r\text{最大}}}{T_1} \left(\frac{1+3r}{4} \right). \quad (\text{三角晶相}) \end{aligned} \right\}$$

设独立变量 T_1 与铁电畴转向无关, 则可以有

$$\left. \begin{aligned} d_{31} &= d_{31\text{最大}} \left(\frac{1+2R}{3} \right), \text{ (四方晶相)} \\ d_{31} &= d_{31\text{最大}} \left(\frac{1+3r}{4} \right), \text{ (三角晶相)} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

把上面结果〔式(16)、(17)、(21)〕代入式(14), 便有

$$T_{11}^{sE} = \frac{d_{31\text{最大}}}{s_{11}^E \cdot p_r\text{最大}} \cdot \alpha_1 - \frac{1}{p_r} \frac{dp_r}{d\Theta}. \quad (22)$$

为书写简便起见, 下文将 d_{31} 及 p_r 的下脚标“最大”略去不写。将式(22)代入

$T_{kf}^{(31)}$ 的表达式(4), 便得

$$T_{kf}^{(31)} = \frac{1}{2} \left(\alpha_3 - \frac{d_{31}}{s_{11}^E p_r} \alpha_1 + \frac{1}{p_r} \frac{dp_r}{d\Theta} \right), \quad (23)$$

其中, 对四方晶相,

$$\begin{cases} \alpha_1 = \alpha_a + \frac{1-R}{3} (\alpha_c - \alpha_a), \\ \alpha_3 = \alpha_a + \frac{1+2R}{3} (\alpha_c - \alpha_a), \\ p_r = 0.831 p_s, \end{cases}$$

对三角晶相,

$$\begin{cases} \alpha_1 = \alpha_a - \frac{1}{2} r \delta', \\ \alpha_3 = \alpha_a + \delta', \\ p_r = 0.866 p_s. \end{cases}$$

利用熟知的关系 $s_{11}^E = \frac{d_{31}^2}{k_{31}^2 \cdot \epsilon_{33}^T}$, 式(23)也可以化成

$$T_{kf}^{(31)} = \frac{1}{2} \left(\alpha_3 - \frac{k_{31}^2 \epsilon_{33}^T}{d_{31} p_r} \alpha_1 + \frac{1}{p_r} \frac{dp_r}{d\Theta} \right). \quad (24)$$

式(24)表示了材料的介电常数 ϵ_{33}^T 及机电耦合系数 k_{31} 对 $T_{kf}^{(31)}$ 的影响。

(四) $T_{kf}^{(31)}$ 对 Zr/Ti 的关系曲线

将“纯” $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 二元系陶瓷相界两旁组成的材料各物理量对不同 Zr/Ti 的实验数据代入式(23), 即可求出不同 Zr/Ti 组成的 $T_{kf}^{(31)}$ 。

对于不同的 Zr/Ti 组成, s_{11}^E 及 d_{31} 已有实验数据^{[6], [13]} (Zr/Ti < 48/52 组成的 d_{31} 数据, 是作者根据 $d_{31} = k_{31} \sqrt{\epsilon_{33}^r s_{11}^E}$ 推算的)。 $\frac{dp_r}{d\Theta}$ 则统一取 -2×10^{-4} 库仑/米²·°C。

四方晶相的晶格热膨胀系数 $\alpha_a = \frac{1}{a} \frac{da}{d\Theta}$ 及 $\alpha_c = \frac{1}{c} \frac{dc}{d\Theta}$ 是这样求得的: 我们假设从室温到居里点 Θ_c , 四方晶相的晶格常数 a 及 c 随温度近似地作直线性变化 (后将讨论这个假设带来的偏差), 根据不同 Zr/Ti 组成的居里温度 Θ_c ^[7]、 Θ_c 温度的立方晶格常数 (= 4.080 埃)、以及室温时各 Zr/Ti 值的晶格常数 a 及 c 的实验结果^[8], 求出 α_a 及 α_c 。对三角晶相, 根据文献[11]、[14]的实验数据, 并用线性插值法得出不同的 Zr/Ti 的 δ 与 a , 设 δ 与 a 随温度作线性变化, 计算出 $\frac{d\delta}{d\Theta}$ 及 α_a 的值。

“纯” $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 压电陶瓷各物理量的数据列于表1与表2中。

把畴转向参数 R 及 r 取不同的值, 将各物理量数据代入式(23), 可计算出 $T_{kf}^{(31)}$ 。

由计算结果作出不同畴转向参数的各条 $T_{kf}^{(31)}$ 对 Zr/Ti 关系的曲线, 如图 4 所示。

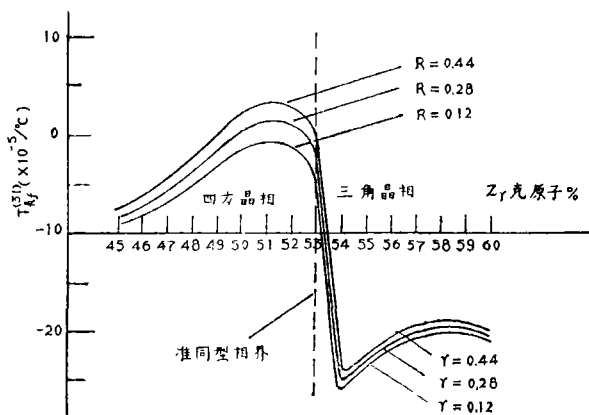


图4 “31” 模式 $T_{kf}^{(31)} \sim Zr/Ti$ 的理论曲线

四方晶相数据

表 1

Zr/Hf	46/54	47/53	48/52	49/51	50/50	51/49	52/48	53/47	数据来源
晶温 a (埃)	3.999	4.001	4.005	4.007	4.010	4.017	4.020	4.025	[7, 8]
晶温 c (埃)	3.125	4.124	4.122	4.121	4.120	4.118	4.115	4.110	[7, 8]
a ($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)	5.8 ₂	5.2 ₂	5.1 ₀	5.0 ₀	4.7 ₆	4.3 ₀	4.1 ₆	3.8 ₃	$\frac{1.4.080 \text{埃} - a}{a \cdot \theta_0 - \text{晶温}}$
a ($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)	-2.8 ₆	-2.8 ₂	-2.7 ₇	-2.7 ₂	-2.6 ₈	-2.5 ₄	-2.3 ₆	-2.0 ₆	$\frac{1.4.080 \text{埃} - c}{c \cdot \theta_0 - \text{晶温}}$
Sb	0.019 ₆	0.019 ₃	0.019	0.018 ₆	0.017 ₃	0.016 ₂	0.015 ₃	0.014	公式 (19)
z_5 ($\times 10^{-2}$ 库仑/米 ²)	56.2	55.6	55.2	54.6	53.8	52.8	49.6	47.0	公式 (18)
d_{31} ($\times 10^{-12}$ 库仑/牛·吨)	-22	-28	-34	-43	-56	-70	-82	-83.6	[6] 及 $d_{31} = \frac{e_{33}^T}{c_{11}^E} \sqrt{\epsilon_{33}^T S_{11}^E}$
S_{11}^E ($\times 10^{-12}$ 米 ² /牛·吨)	9.1	9.5	10.0	10.8	11.6	12.4	13.2	13.8	[6], [13]
α_1 (R=0.28) ($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)	3.3 ₃	3.2 ₇	3.2 ₀	3.1 ₅	3.0 ₈	2.9 ₇	2.5 ₀	2.3 ₆	公式 (6)
α_1 (R=0.28) ($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)	1.0 ₄	1.0 ₂	0.9 ₆	1.0 ₀	0.9 ₅	0.7 ₆	0.7 ₇	0.7 ₄	公式 (5)
$\tau_{bf}^{(81)}$ ($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$) (R=0.28)	-8.6	-7.0	-7.7	-8.0	-1.5	0.9	0.4	1.5	公式 (23)

表 2 三角晶相数据

Zr/Ti	54/46	55/45	56/44	57/43	58/42	59/41	60/40	数据来源
室温 $\delta (= 90^\circ - \angle \alpha)$	10'	12'	15'	17'	19'	17'	14'	[11], [14]
$\frac{d\delta}{d\theta} (\times 10^{-5}/^\circ\text{C})$	-1.00	-1.10	-1.47	-1.60	-1.73	-1.63	-1.40	$\frac{-\delta(\text{度})}{\theta_c - \text{室温}}$
室温 α (埃)	4.0813	4.0817	4.0821	4.0825	4.0826	4.0822	4.0818	[14]
$\alpha_a (\times 10^{-5}/^\circ\text{C})$	-0.09	-0.12	-0.15	-0.176	-0.18	-0.16	-0.13	$\frac{1}{\alpha} \frac{4.080 \text{埃} - \alpha}{\theta_c - \text{室温}}$
S_D	0.0030	0.0035	0.0044	0.0048	0.0052	0.0049	0.0042	公式 (19)
$\rho_s (\times 10^{-12} \text{库仑/米}^2)$	40	43	48	50	52	50	47	公式 (18)
$d_{31} (\times 10^{-12} \text{库仑/牛顿})$	-60.2	-57.3	-54.3	-51.6	-48.9	-46.6	-44.2	[6]
$s_{11}^E (\times 10^{-12} \text{米}^2/\text{牛顿})$	11.6	11.3	11.0	10.7	10.5	10.45	10.4	[6], [13]
$\alpha_1 (r=0.28) (\times 10^{-5}/^\circ\text{C})$	0.05	0.04	0.05	0.04	0.06	0.07	0.07	公式 (8)
$\alpha_3 (r=0.28) (\times 10^{-5}/^\circ\text{C})$	-0.37	-0.44	-0.56	-0.63	-0.66	-0.62	-0.52	公式 (7)
$T_{1/2}^{(31)} (\times 10^{-5}/^\circ\text{C})$	-24.8	-23.2	-20.8	-20.0	-19.2	-19.9	-21.1	公式 (23)

(五) 径向振动模式频率温度系数 $T_{kf}^{(r)}$ 对 Zr/Ti 的关系曲线

薄圆片(或薄方片)压电陶瓷振子坐标取向如图5所示,电场沿“3”方向施加,振子沿径向作伸缩振动。

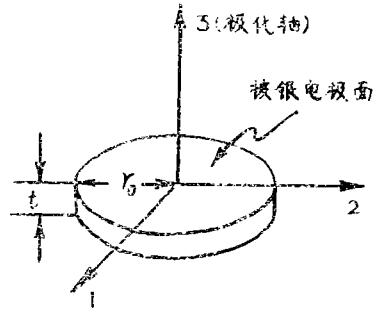


图5 薄圆片振子的坐标取向

径向模式谐振频率(基频)⁽¹⁾

$$f_r^{(r)} = \frac{\eta_1}{2\pi r_0} \sqrt{\frac{1}{\rho s_{11}^L (1 - \sigma^E)^2}} \quad (25)$$

式中 r_0 是振子半径, π 为圆周率, $\sigma^E = -\frac{s_{12}^L}{s_{11}^L}$, 称为泊松比, 下面推导中略写成

σ ; η_1 是贝塞尔方程 $(1 + \sigma^E) J_1(\eta) = \eta J_0(\eta)$ 的最低正根。

谐振频率温度系数

$$T_{kf}^{(r)} = \frac{1}{f_r^{(r)}} \frac{df_r^{(r)}}{d\Theta} = \frac{1}{2} \left[\alpha_3 - T \frac{s_{11}^L}{s_{11}^L} - \frac{1}{(1 - \sigma^2)} \frac{d(1 - \sigma^2)}{d\Theta} \right] \quad (26)$$

与“31”模式类似,考虑到薄圆片振子径向伸缩模式的特殊情况 and 压电陶瓷 $6mm$ 点群对称性,在小讯号电场作用下,绝热条件下的压电方程组可以简化为

$$S_1 = s_{11}^L T_1 + s_{12}^L T_2 \quad (27)$$

$$S_2 = s_{12}^L T_1 + s_{11}^L T_2 \quad (28)$$

$$D_3 = d_{31} T_1 + d_{31} T_2 \quad (29)$$

式(27)与式(28)相加,有

$$S_1 + S_2 = (s_{11}^E + s_{12}^E) (T_1 + T_2) \quad (30)$$

由于圆片振子的宏观对称性，故在薄圆片径向伸缩模式的情况下，可假设应力系统与应度系统均是对称的，即 $T_1 = T_2$ ， $S_1 = S_2$ 。式(30)变为

$$\frac{ds_{12}^E}{d\Theta} = \frac{2d_{31}}{p_r} \alpha_1 - (s_{11}^E + s_{12}^E) \frac{1}{p_r} \frac{dp_r}{d\Theta} - \frac{ds_{11}^E}{d\Theta} \quad (31)$$

将 $\sigma = -\frac{s_{12}^E}{s_{11}^E}$ 代入式(26)，并利用式(31)与(22)，整理之后便有

$$T_{kf}^{(r)} = \frac{1}{2} \left(\alpha_3 - \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \frac{d_{31}}{s_{11}^E p_r} \alpha_1 + \frac{1}{p_r} \frac{dp_r}{d\Theta} \right) \quad (32)$$

式中四方晶相与三角晶相的 α_1 、 α_3 、 p_r 的表达式与式(23)相同。

利用熟知的关系 $d_{31} = k_{31} \sqrt{\epsilon_{33}^T s_{11}^E}$ 及 $k_{31}^2 = \left(\frac{1-\sigma}{2} \right) k_p^2$ (k_p 为材料的平面机电耦合系数，有时也写作 k_r)，式(32)可化为

$$T_{kf}^{(r)} = \frac{1}{2} \left(\alpha_3 - \frac{1+\sigma}{2} \frac{k_p^2 \epsilon_{33}^T}{d_{31} p_r} \alpha_1 + \frac{1}{p_r} \frac{dp_r}{d\Theta} \right) \quad (33)$$

将各物理量的数据代入式(32)中，可计算出不同 Z_r/T_i 值的不同畴转向参数的 $T_{kf}^{(r)}$ (在表3中列出)。由计算结果，作出不同畴转向参数的 $T_{kf}^{(r)}$ 对 Z_r/T_i 的关系曲线，如图6所示。

表3 径向伸缩模式数据

Z_r/T_i	45/55	46/54	47/53	48/52	49/51	50/50	51/49	52/48	53/47	数据来源
泊松比 σ	0.28	0.29	0.30	0.31	0.32	0.33	0.32	0.30	0.29	[6]
$T_{kf}^{(r)} (\times 10^{-5}/^\circ\text{C})$ ($R = 0.28$)	-1.9	1.9	4.5	8.6	14.0	19.7	18.7	19.9	12.6	公式 (32)
Z_r/T_i	54/46	55/45	56/44	57/43	58/42	59/41	60/40			
泊松比 σ	0.28 ₈	0.29	0.29 ₃	0.29 ₂	0.29 ₂	0.29	0.28 ₆			[6]
$T_{kf}^{(r)} (\times 10^{-5}/^\circ\text{C})$ ($r = 0.28$)	-24.5	-22.9	-20.5	-19.9	-18.9	-19.6	-20.8			公式 (32)

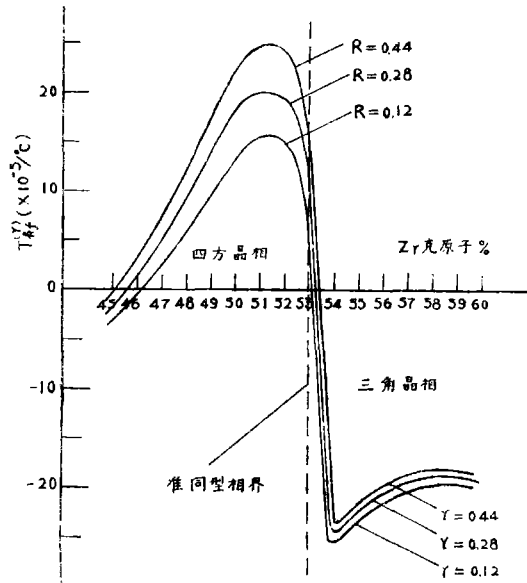


图6 径向模式 $T_{kf}^{(r)} \sim Zr/Ti$ 的理论曲线

三、结果讨论

(一) 理论曲线与实验曲线比较

图4与图6 $T_{kf} \sim Zr/Ti$ 的理论曲线的共同特点是:在四方相区 ($Zr/Ti < 53/47$), 曲线可以位于水平轴之上, 即出现 $T_{kf} > 0$ 。若畴转向参数 R 取定某值时, 曲线随 Zr/Ti 的增加先是上升到最大值, 到靠近准同型相界处再下降。在三角相区 ($Zr/Ti > 53/47$), T_{kf} 曲线由相界附近的正值急剧下降到负值, 经过一个最小值再随 Zr/Ti 的增加而逐渐上升, 然后稍呈下降趋势。不论是四方相区或三角相区, 畴转向参数 (R, r) 增大, 曲线都往上移。三角相随 r 增大而上移的情况比较地不显著。

$T_{kf} = 0$ 处指示出频率温度系数最佳的 Zr/Ti 值。

图7把理论计算曲线 ($T_{kf}^{(r)}, R=r=0.28$) 与几种压电陶瓷材料的实验曲线^[15]—^[18]画在一起 (为便于比较起见, 各实验曲线的纵坐标统一用 T_{kf} , 并使横坐标在准同型相界处重合, 每分度代表 Zr 的增加量为1克原子%)。不难看出, 理论曲线的形状及 $T_{kf}^{(r)}$ 的数量级与各实验曲线是符合的。由于实验曲线均是有添加物掺杂的锆钛酸铅材料的结果, 与“纯”锆钛酸铅相比较, 各物理量在数值上不相同, 故曲线不重合是自然的。

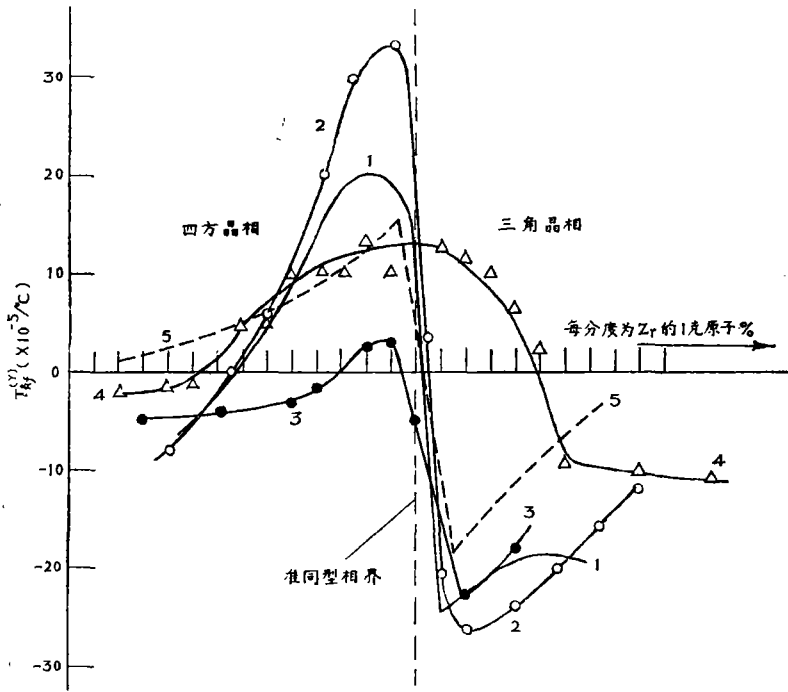


图 7 $T_{kt}^{(1)}$ 与 Zr/Ti 关系的理论曲线与实验曲线比较。各曲线说明, 1. 本文理论曲线, “纯” Pb (Zr_xTi_{1-x}) O_3 , 公式 (32), $R=0.28$, $r=0.28$ 。2. 材料 $0.98\text{Pb}(Zr_xTi_{1-x})O_3 - 0.02\text{WO}_3 + 0.75$ 重量% MnO_2 实验曲线^[15]。3. 材料 $\text{Pb}_{0.95}\text{Mg}_{0.04}\text{Sr}_{0.025}\text{Ba}_{0.015}(Zr_xTi_{1-x})O_3 + \text{CeO}_2$ 0.5 重量% + MnO_2 0.225 重量% 实验曲线^[16]。4. 材料 $\text{Pb}(Zr_xTi_{1-x})O_3 + \text{Me}^{2+}(\text{Bi}_{2/3}\text{Mn}_{1/2})O_3$ (数量不詳, Me^{2+} 为二价金属离子) 实验曲线^[17]。5. 三元系材料 $x\text{Pb}(Zn_{1/3}\text{Nb}_{2/3})O_3 - y\text{PbTiO}_3 - z\text{PbZrO}_3 + \text{MnO}_2$ 0.10 重量% ($x=30$ 克分子%) 实验曲线^[18]。

本文对晶格热膨胀系数的计算是基于假设自室温到居里点范围内晶格常数随温度作直线性变化的。但实际情况并非如此, 在这段温度范围内, 晶格自发应变 $S_3 \propto \sqrt{\theta_0 - \theta}$, 故实际 α_a 、 α_c 、 δ' 等的值比本文的计算值要小。

理论模型略去了晶粒尺寸、气孔率、晶界等的影响。研究表明, 上述因素将会使 α_1 、 α_3 、 d_{31} 、 p_r 、 s_{11}^E 等参数值发生改变^[19], 因而理论计算与实际情况会有偏离。

(二) 掺杂改性的影响

目前实际使用的压电陶瓷都是经过掺杂改性的。掺杂的结果, 往往造成晶格畸

变,使得晶胞的各向异性程度和晶格热膨胀系数以及自发极化强度都发生改变,同时其他物理量量值也要改变。掺杂改性对 T_{kf} 值的影响是复杂的,可因掺杂元素和掺杂量的不同而异。由公式(23)和(32)的数值计算结果来看,对 T_{kf} 起主导作用的是

$$\frac{-d_{31}}{s_{11}^E p_r} \alpha_1 + \frac{1}{p_r} \frac{dp_r}{d\Theta} \quad \text{这两项 (即 } T_{S_{11}^E} \text{), 如果改性的效果使得 } \left| T_{S_{11}^E} \right| \text{ 变小,}$$

则曲线将变得更接近于水平轴,即温度稳定性可得到改善。

另外,掺杂改性和烧成工艺也可以影响陶瓷材料的平均晶粒直径和气孔率等发生显著变化。目前使用的温度稳定性较好的材料大都具有晶粒细密的特点。晶粒平均直径变小,可导致材料的 s_{11}^E 变大, d_{31} 变小^[19],改善了温度稳定性。

(三) 极化工艺因素的影响

畴转向参数 R 及 r 愈大,表示极化程度愈高。图8是某种压电陶瓷材料的实验结果^[15]。由图8可见,极化温度愈高,相界附近同一 Zr/Ti 值的 T_{kf} 愈往上移。这一现象可以由本文理论得到解释。因为温度愈高时畴转向愈容易进行,极化温度高的结果,相当于畴转向参数大,故 T_{kf} 曲线要上移。另一方面,实验表明极化温度愈高,极化后压电陶瓷的 ϵ_{33}^T 也愈大^[15]。根据式(24)和式(33),不难看出, ϵ_{33}^T 的增大,在四方相区影响 T_{kf} 上移,而在三角相区则影响 T_{kf} 下移(注意 $\frac{1}{p_r} \frac{dp_r}{d\Theta} = \frac{1}{p_s} \frac{dp_s}{d\Theta}$ 实际上不受极化工艺因素的影响)。若 ϵ_{33}^T 增加的影响大于 r 增大的影响而居主导地位时,则极化温度愈高,三角相区的 T_{kf} 反而往下移,图8的实验曲线中也出现了这种情况。

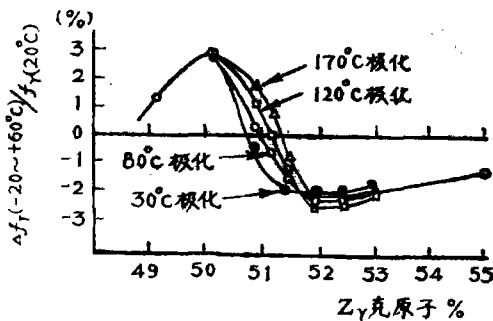


图8 在不同温度下作人工极化的压电陶瓷在 -20°C 到 $+60^{\circ}\text{C}$ 温度范围内谐振频率最大变化与 Zr/Ti 关系的实验结果^[15], 材料组成为 $0.98\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3 \cdot 0.02\text{WO}_3 + 0.75\text{重量}\% \text{MnO}_2$

(四) 热处理的影响

对极化后的压电陶瓷再作一定温度一定时间的热处理，可以改变频率温度稳定性。经验表明，热处理一般可使 T_{kf} 往正方向变化（曲线上移），热处理温度愈高，变化程度愈大。图9的实验曲线^[15]是一个例子。根据公式(24)和公式(36)可知，由于热处理导致的 ϵ_{33}^T 增高，可使四方相区曲线往上移，这与实验情况相符。对于三角相区，按理论分析， ϵ_{33}^T 增大应使曲线往下移，但由于三角相的 α_1 与 α_3 都很小，故

曲线基本上不会因 ϵ_{33}^T 的增大而变化；

而另一方面，由于当初在极化压电陶瓷时，极化电场有促使形成三角晶相的趋势⁽⁹⁾，而在热处理过程中再一次改变了已形成的晶相结构，发生了三角→四方的相转变，即部分三角相的晶粒变为四方相的晶粒^[15]。由于相界附近四方相的 T_{kf} 是正值，故当三角→四方的相转变引起 T_{kf} 向正变化比其他因素引起的向负变化要占优势时，总的效果仍然是使 T_{kf} 曲线上移。一定体积的材料由于三角→四方的相转变引起的 $T_{kf}^{(r)}$ 上移量可按图6理论曲线($R=0.28$)估计，应由 $-25 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ 上移到 $+20 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ 左右，若更考虑到四方晶相的 ϵ_{33}^T 增大效应，则可使 $T_{kf}^{(r)}$ 上移到约 $+34 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ 。故三角→四方相转变的影响相当强烈，往往总的效果是使 $T_{kf}^{(r)}$ 上移到水平轴以上。

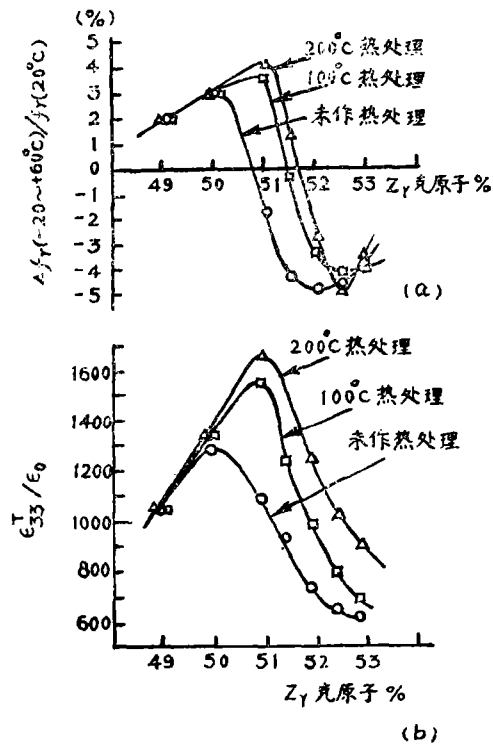


图9 在80°C作人工极化，再经过不同温度热处理之后，压电陶瓷在-20°C到+60°C温度范围内谐振频率最大变化与Zr/Ti关系的实验结果(a)，以及介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 与Zr/Ti关系的实验结果(b)。材料组成同图8^[15]。

(五) 对生产的实际意义

压电陶瓷滤波器生产中，对振子的频率温度稳定性要求很高。众所周知，相界附近的配方得到的压电性能往往较优。本文的理论分析表明，获得兼具压电性能优

良和温度稳定性好的材料,是有可能的。本文推导的公式(23)、(24)、(32)、(33)可作为设计频率温度稳定性高的材料的参据。由理论计算与实验结果比较,我们认为上述公式表示的规律不但适用于二元系,也适用于三元系材料。我们可根据材料的各物理量要求的指标,有目的地进行配方的设计,可使在寻找性能优良的材料时尽量少走弯路。

另外,本文的分析还表明了生产上通过控制极化工艺和极化后的热处理工艺,也可使某些材料的温度稳定性进一步改善。

参 考 文 献

- [1] W. P. Mason, 《Piezoelectric Crystals and Their Application on Ultrasonics》, D. Van Nostrand Company, Inc., New York (1956), Chapter III, Chapter V, Appendix 9.
- [2] N. Uchida and T. Ikeda, Japan. J. Appl. Phys., 6(1967), 1079.
- [3] D. Berlincourt and H. H. A. Krueger, J. Appl. Phys., 30(1959), 1804.
- [4] W. R. Cook, Jr., et al., J. Appl. Phys., 34(1963), 1392.
- [5] W. P. Mason, B. S. T. J., 22(2)(1943), 178.
- [6] D. Berlincourt, et al., Proc. IRE, 48(1960), 220.
- [7] B. Jaffe, W. R. Cook, Jr., H. Jaffe, 《Piezoelectric Ceramics》, Academic press, (1971). Chapter 7.
- [8] G. Shirane and K. Suzuki, J. Phys. Soc. Japan, 7(1952), 333.
- [9] 田中哲郎等, 《压电陶瓷材料(日文)》, 学献社(1973), P. 60.
- [10] A. Ya. Dantsiger, et al., J. Phys. Soc. Japan, 28 Supplement (1970), 325.
- [11] E. Sawaguchi, J. Phys. Soc. Japan, 8(1953), 615.
- [12] C. Michel, et al., Solid State Commun., 7(1969), 865.
- [13] K. Carl, et al., Physica Status Solidi(a), 8(1971), 87.
- [14] B. Jaffe, et al., J. Res. National Bureau of Standards, 55(1955), 239.
- [15] H. Banno and T. Tsunooka, Japan. J. Appl. Phys., 6(1967), 954.
- [16] 《铋锰改性的锆钛酸铅压电陶瓷材料研究》, 山东大学学报(自然科学版), 1974年第1期, P. 21.
- [17] V. V. Klimov, et al., Ferroelectrics, 7(1974), 383.
- [18] 渡边秀夫·他, 日本专利, 特公昭47—34197.
- [19] 岡崎清, 永田邦裕, 電子通信学会論文誌, 53—C(11)(1970), 815.
- [20] K. Tsuzuki et al., Ferroelectrics, 8(1974), 501.

附 录

均匀形变 S_D 的表达式

均匀形变 S_D 定义为钙钛矿原胞在极轴方向的相对伸长, 即

$$S_D = \frac{d - d_0}{d_0},$$

其中 d 是原胞沿极轴方向的长度, d_0 为同体积的立方体的各边长。

对四方晶相,

$$S_D = \frac{a - \sqrt[3]{a^2c}}{\sqrt[3]{a^2c}} = \frac{c}{\sqrt[3]{a^2c}} - 1,$$

$$(1 + S_D)^{\frac{3}{2}} = \frac{c}{a}.$$

由于 $S_D \ll 1$, 等式左边以级数展开, 并略去高级小量, 便有

$$S_D = \frac{2}{3} \left(\frac{c}{a} - 1 \right).$$

对三角晶相,

$$S_D = \frac{\sqrt{3}a\sqrt{1+2\cos\angle\alpha} - \sqrt{3a}}{\sqrt{3}a} = \sqrt{1+2\cos\angle\alpha} - 1,$$

$$(1 + S_D)^2 = 1 + 2\cos\angle\alpha.$$

由于 $S_D \ll 1$, 等式左边以级数展开, 并略去高级小量, 便有

$$S_D = \cos\angle\alpha = \delta.$$