

# 倒车雷达用锆钛酸铅压电陶瓷材料的研究

文 理<sup>1</sup>, 刘玉红<sup>2</sup>

(1 广东捷成科创电子有限公司, 广东 肇庆 526060; 2 肇庆市风华锂电池有限公司, 广东 肇庆 526060)

**摘 要:** 对锆钛酸铅陶瓷材料进行了  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SrCO}_3$  微量掺杂改性研究, 观察了掺杂后陶瓷样品的显微结构, 研究了其相对介电常数、压电常数、机电耦合系数及电容量变化率随测试温度变化的规律。实验结果表明:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SrCO}_3$  掺杂后, 陶瓷结构致密, 介电损耗减少, 相对介电常数、压电常数、机电耦合系数明显提高, 电容量变化率明显改善。当  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SrCO}_3$  的添加量为 0.6wt% 时, 制得的压电陶瓷材料具有最佳的压电性能:  $\varepsilon_r = 2100$ ,  $D_{33} = 450 \text{ pC/N}$ ,  $K_p = 0.81$ ,  $\Delta C/C < 10\%$  ( $-55 \sim 85^\circ\text{C}$ ), 可以满足高性能的汽车倒车雷达的应用要求。

**关键词:** 锆钛酸铅压电陶瓷; 倒车雷达; 掺杂; 压电性能

中图分类号: TM282

文献标志码: A

文章编号: 1001-9677(2015)014-0085-03

## Study on Lead Zirconate Titanate Piezoelectric Ceramic Materials for Reversing Radar

WEN Li<sup>1</sup>, LIU Yu-hong<sup>2</sup>

(1 Guangdong JC Electronic Technology Co., Ltd., Guangdong Zhaoqing 526060;  
2 Zhaoqing Fenghua Lithium Battery Co., Ltd., Guangdong Zhaoqing 526060, China)

**Abstract:** The lead zirconate titanate ceramic materials doped with  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SrCO}_3$  were studied. The microstructures of the doped ceramic samples were observed. Relative dielectric constant, piezoelectric constant, electromechanical coupling coefficient and capacitance change rates with test temperature were studied. The experimental results showed that  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SrCO}_3$  doping on ceramic, the ceramic becomes denser, the dielectric loss reduces, the relative dielectric constants, piezoelectric constant, electromechanical coupling coefficient increased evidently, the capacitance change rate improved obviously. When the adding amount of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SrCO}_3$  was 0.6wt%, the piezoelectric ceramic material prepared had the best piezoelectric properties,  $\varepsilon_r = 2100$ ,  $D_{33} = 450 \text{ pC/N}$ ,  $K_p = 0.81$ ,  $\Delta C/C < 10\%$  ( $-55 \sim 85^\circ\text{C}$ ), can meet the requirements of high performance car reversing radar's.

**Key words:** lead zirconate titanate piezoelectric ceramics; reversing radar; doping; piezoelectric properties

随着高灵敏度、高稳定性的倒车雷达的出现<sup>[1]</sup>, 要求压电材料有高的介电常数、压电常数、机电耦合系数  $K_p$ , 并且要求能在在  $-55 \sim +85^\circ\text{C}$  的条件下, 其容量变化率控制在  $\pm 10\%$ , 而传统的锆钛酸铅材料 (PZT) 达不到此要求, 因此通过对锆钛酸铅陶瓷体系进行掺杂改性<sup>[2-8]</sup> 的研究, 从而提高压电材料的压电性能。

文献报道, 采用铌掺杂可以改善锆钛酸铅的介电损耗性能<sup>[9]</sup>, 铈掺杂可以改善锆钛酸中的介电常数及老化率减少<sup>[10]</sup>, 作者通过研究铌铈复合掺杂对锆钛酸铅压电陶瓷材料的影响, 从而制得了高性能的汽车倒车雷达元件用压电陶瓷材料。

## 1 实 验

### 1.1 压电陶瓷材料的制备

以高纯度 (纯度  $> 99.5\%$ ) 的氧化物  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SrCO}_3$  为原料, 按照化学计量比进行配料, 用湿法球磨混合均匀, 样品烘干, 在实验炉中  $1050^\circ\text{C}/2 \text{ h}$  预烧, 对烧块

二次球磨, 烘干; 所得粉料制备流延浆料, 在全自动流延机上流延制备得到  $20 \mu\text{m}$  厚的均匀薄膜, 通过叠压成型制得  $\phi 7.6 \text{ mm} \times 0.18 \text{ mm}$  的生坯, 在实验炉  $1200^\circ\text{C}/2 \text{ h}$  烧结压电陶瓷片; 在陶瓷片两面印银,  $850^\circ\text{C}$  烧银, 然后在场强为  $1600 \text{ V/mm}$ 、 $100^\circ\text{C}$  空气中极化  $20 \text{ min}$ , 极化好的样品静置  $24 \text{ h}$ , 待测试用。

### 1.2 压电性能测试

#### 1.2.1 介电常数的测试

介电常数  $\varepsilon_r$  的测试方法: 使用常州同惠电子有限公司生产的 TH2618 型电容测试仪, 在  $1 \text{ kHz}$  下测试待测样品的电容, 由公式 (1) 计算介电常数  $\varepsilon_r$ :

$$\varepsilon_r = 14.4 \times C \times t / \Phi^2 \quad (1)$$

式中:  $C$ ——电容, PF

$t$ ——压电陶瓷试样的厚度, cm

$\Phi$ ——压电陶瓷试样的圆形银电极直径, cm

#### 1.2.2 介电损耗 $\tan\delta$

使用常州同惠电子有限公司生产的 TH2618 型电容测试仪

第一作者: 文理 (1975-), 男, 工程师, 主要从事电子元器件的研究。

测试，在 1K Hz 下测试待测样品的损耗值。

1. 2. 3 电容温度变化率  $\Delta C/C$

将样品置于上海龙松检测设备有限公司的 LS-T-107-C 高低试验箱试验，当箱内到达设定温度后，保温 0.5 h，使用中国常州同惠电子有限公司生产的 TH2618 型电容测试仪测量在 1 kHz 下测试电容量，测试温度点为：25℃、-55℃、85℃，通过公式(2)计算得出 -55℃、85℃ 下的容温变化率：

$$\Delta C/C = (C_t - C_{25}) / C_{25} \tag{2}$$

式中：C<sub>25</sub>——25℃ 下的电容量，F

C<sub>t</sub>——温度分别为 t<sub>1</sub>、t<sub>2</sub> 时的电容量，F (t<sub>1</sub> = -55℃、t<sub>2</sub> = 85℃)

1. 2. 4 机电耦合系数 K<sub>p</sub>

采用北京邦联时代电子科技有限公司的 PV90A-阻抗分析

仪测试样品的谐振频率 F<sub>r</sub>、反谐振频率 F<sub>a</sub>，通过公式(3)计算机电耦合系数 K<sub>p</sub>：

$$K_p = \sqrt{2.53 \times \frac{F_a - F_r}{F_r}} \tag{3}$$

1. 2. 5 压电常数 D<sub>33</sub>

采用中科院声学所的 ZJ-3AN 准静态压电常数 d<sub>33</sub>测试仪对样品进行测试。

1. 3 SEM 测试

采用上海 Phenomr pw-100-010 的扫描电镜观察陶瓷晶粒形貌。

2 结果与讨论

表 1 不同添加量对材料性能的影响

Table 1 Effects of different additive amount on the properties of materials

| 实验编号 | 添加剂类别              | 添加量 x<br>(ω) /% | ε <sub>r</sub> | K <sub>p</sub> | Tanδ /% | D <sub>33</sub> /<br>(pC/N) | ΔC/C<br>(-55℃) /% | ΔC/C<br>(+85℃) /% |
|------|--------------------|-----------------|----------------|----------------|---------|-----------------------------|-------------------|-------------------|
| A0   | 等摩尔的氧化铈、<br>碳酸锶混合物 | 0               | 1450           | 0.62           | 4.5     | 300                         | -17               | 13                |
| A1   |                    | 0.2             | 1750           | 0.71           | 4.1     | 320                         | -16               | 14                |
| A2   |                    | 0.4             | 1950           | 0.78           | 2.5     | 380                         | -12               | 10                |
| A3   |                    | 0.6             | 2100           | 0.81           | 1.5     | 450                         | -6.50             | 7.80              |
| A4   |                    | 0.8             | 1750           | 0.71           | 1.2     | 410                         | -16               | 17                |

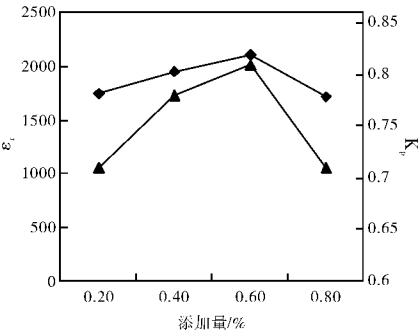


图 1 不同添加量对材料介电常数 ε<sub>r</sub>、机电耦合系数 K<sub>p</sub> 的影响  
Fig. 1 Effect of additive content on the dielectric constant and the electromechanical coupling coefficient of the materials

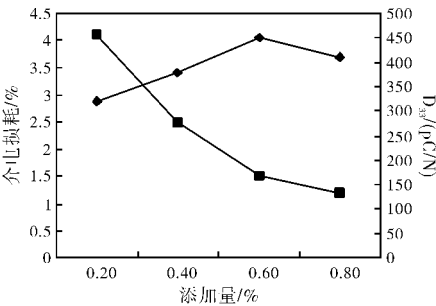


图 2 不同添加量对材料介电损耗 tanδ、压电常数 D<sub>33</sub> 的影响  
Fig. 2 Effect of additive content on the dielectric loss and the Piezoelectric constant of the materials

从表 1 和图 1 中可以看出，锶铈复合掺杂可以改善材料的压电性能，但掺杂量太大将会引起性能下降。当碳酸锶、氧化铈的添加量 x ≤ 0.6% 时，随着添加量的增加，其介电常数 ε<sub>r</sub>、机电耦合系数 K<sub>p</sub> 是呈现增加的趋势，当添加量 x 为 0.6% 时，

其介电常数 ε<sub>r</sub> 及机电耦合系数 K<sub>p</sub> 均处于最大值，其介电常数 ε<sub>r</sub> 可达到 2100，机电耦合系数 K<sub>p</sub> 可达到 0.81；随着添加量的不断增加，其介电常数 ε<sub>r</sub> 及机电耦合系数 K<sub>p</sub> 是呈下降的趋势。

从图 2 可以看出，随着碳酸锶、氧化铈的添加量的增加，其损耗值 tanδ 是呈下降的趋势；在添加量 x ≤ 0.6% 时，随着添加量的增加，其 D<sub>33</sub> 呈现增加的趋势，当添加量 x 为 0.6% 时，其 D<sub>33</sub> 处于最大值，可达到 450 pC/N，随着添加量的不断增加，其 D<sub>33</sub> 又开始下降。

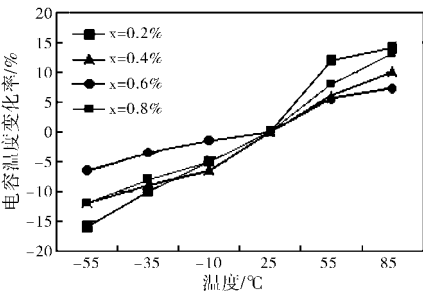


图 3 不同添加量的电容变化率随温度变化曲线  
Fig. 3 Capacitance change rates of ceramic contain different amount additives with temperature

从表 1 和图 3 可以看出，锶铈复合掺杂可以改变材料的容温特性，当碳酸锶、氧化铈添加量 x ≤ 0.6% 时，随着其添加量的增加，其电容温度变化率是变好的，可以将其容量温度变化率向小变化率靠近，当添加量 x 为 0.6% 时，其电容温度变化率最好，-55℃ 及 85℃ 的容量变化率为 -6.5% 及 7.3%，其绝对值均达到 ≤ 10%，随着其添加量的不断增加，其温度系数又向变差的方向发展。

从图 4 中可以看出，随着碳酸锶、氧化铈添加量 x 的增加，其样品的平均晶粒会适当增大，当添加量为 0.6wt% 时，其样品的平均晶粒大约在 5 μm，并且晶粒很致密，气孔很少，因此

其样品的压电性能 (介电常数、机电耦合系数  $K_p$ 、 $D_{33}$ 、介电损耗) 都处于最佳的参数, 随着添加量的增加, 其晶粒已过分长大, 性能开始下降。

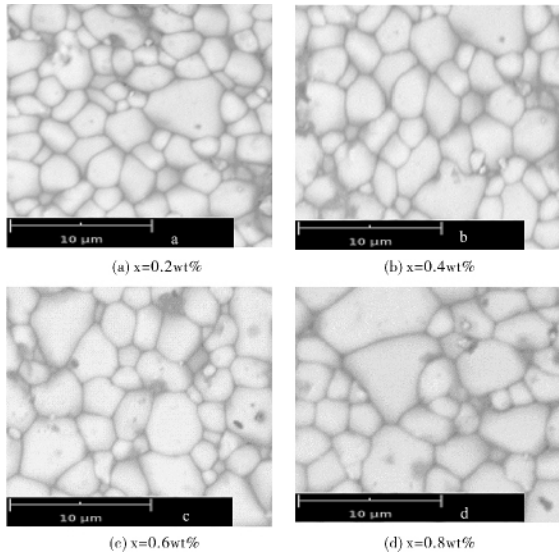


图 4 不同添加量的样品表面晶粒 SEM 图

Fig. 4 SEM of samples with different additive content

通过  $Nb^{5+}$ 、 $Sr^{2+}$  的引入对纯的 PZT 压电陶瓷进行复合掺杂, 获得铌锶掺杂改性的压电陶瓷。通常选取活性更高、稳定性更好的碳酸铌作为添加物,  $Sr^{2+}$  取代部分 A 位的  $Pb^{2+}$ 、铌 ( $Nb^{5+}$ ), 金属离子进入固溶体之后, 因其离子半径的大小与 B 位  $Ti^{4+}$  的离子半径相近, 通常会占据 B 位 + 的位置, 通过 A、B 位的置换, 其晶格产生畸变, 从而有利于畴壁运动, 在较小的电场或机械力应力作用下就能进行畴壁运动, 因此介电常数、 $K_p$ 、 $D_{33}$ 、介电损耗等性能会提高, 并且老化性好, 容量温度变化率小, 适量的加入可保证材料的压电性能的情况下, 又具有良好的容量温度特性。

### 3 结 论

铌、锶复合掺杂可使样品介电常数、机电耦合系数  $K_p$ 、 $D_{33}$ 、容量温度系数有较明显的改善, 当添加量为 0.6% 时, 可得到致密的压电陶瓷材料, 其压电性能为:  $\epsilon_r = 2100$ ,  $D_{33} = 450$  pC/N,  $K_p = 0.81$  及  $\Delta C/C < 10\%$  ( $-55 \sim 85$  °C), 可以满足高性能的汽车倒车雷达的应用要求。

#### 参考文献

- [1] 董子和, 李永辉. 超声波测距系统的建立及其在汽车防撞系统的应用. 汽车电器, 1997(1): 1-3.
- [2] Park J H, Park J G. Piezoelectric properties in PMN-PT relaxor ferroelectrics with  $MnO_2$  addition[J]. J Eur Ceram Soc, 2001, 21(5): 1383.
- [3] Zhang R F, Zhang H P, Ma J. Effect of Y and Nb codoping on the microstructure and electrical properties of lead zirconate titanate ceramics[J]. Solid State Ionics, 2004, 166: 214.
- [4] Tanasoiu C, Dimitriu E, Miclea C. d. Effect of Nb, Li doping on structure and piezoelectric properties of PZT type ceramics[J]. Eur Ceram Soc, 1999(9): 1187.
- [5] Jin B M, Lee D S, Jkwon J H. The additives of improving piezoelectric and ferroelectric properties of  $0.2Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - 0.8[PbZrO_3 - PbTiO_3]$  ceramics[J]. Ceram Inter, 2004, 1: 1.
- [6] Long J W, Chen H Y. Effects of compositions and Nb-doping on microstructure and piezoelectric properties of PMS-PZ-PT system[J]. Materials Science and Engineering, 2003, 399: 445.
- [7] 雷淑梅, 匡同春, 自晓军. 压电陶瓷材料的研究现状与发展趋势[J]. 佛山陶瓷, 2005(3): 36-38.
- [8] 鄂世举, 吴博达, 杨志刚. 压电式微小驱动器的发展及应用[J]. 压电与声光, 2002, 24(6): 447-451.
- [9] 邵起越, 董岩, 方峰, 等. Sr 掺杂锆钛酸铅 (PSZT) 薄膜的电可调性研究[J]. 电子元件与材料, 2008(3): 51-54.
- [10] 晏伯武, 熊皓. 压电变压器用的锆钛酸铅压电陶瓷材料的研究[J]. 陶瓷学报, 2007(2): 152-155.

(上接第 81 页)

- [2] 冯嘉, 李秋义. 木塑建筑模板力学性能与经济性分析[J]. 低温建筑技术, 2010(9): 27-30.
- [3] 张友新. 粉煤灰在 PVC 木塑结皮发泡建筑模板中的应用研究[J]. 橡塑技术与装备, 2013, 39(5): 19-22.
- [4] 聂鑫. PVC 新型木塑建筑模板在工程中的应用[J]. 山西建筑, 2014, 40(26): 109-200.
- [5] 张友新. 活化粉煤灰在 PVC 建筑模板中的应用[J]. 聚氯乙烯, 2011, 39(11): 30-31.
- [6] 李华. 粉煤灰在填充塑料中的应用研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2000(1): 56-57.