

文章编号:1671-6833(2016)02-0050-04

# PSN-PZT 陶瓷及其在加速度传感器中的应用研究

詹自力, 李亚丰, 陈翔宇, 陈克城

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:** 利用传统固相烧结法制备了  $0.02\text{Pb}(\text{Sb}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3 - 0.98\text{Pb}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Sr}_x(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  压电陶瓷 (其中  $x=0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ )。讨论了不同 Ba、Sr 复合掺杂量及烧结温度对陶瓷结构和电性能的影响。结果显示, 当  $x=0.04$ , 烧结温度为  $1\ 260\ ^\circ\text{C}$  时, 压电陶瓷的性能最佳, 其中  $d_{33}=615\ \text{pC/N}$ ,  $\varepsilon_{33}/\varepsilon_0=2\ 224$ ,  $\tan\delta=2.11\%$ ; 然后把这个配方的陶瓷片安装到传感器中, 测试其电荷灵敏度、最大横向灵敏度比和最大线性误差, 电荷灵敏度为  $2.72\ \text{pC}/(\text{m}\cdot\text{s}^{-2})$ , 最大横向灵敏度比小于  $5\%$ , 最大线性误差为  $2.97\%$ , 符合通用振动测试类型传感器使用要求。

**关键词:** 加速度传感器; PSN-PZT; 压电陶瓷

**中图分类号:** TM282

**文献标志码:** A

**doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.201511023

## 0 引言

在工程技术中, 常常会遇到机械振动的问题。为了消除或减小振动, 就需要有一系列精确可靠的振动测量仪器, 比如压电加速度传感器<sup>[1]</sup>。压电加速度传感器又称压电加速度计或压电加速度表。世界上首次实现压电加速度传感器商品化的时间是 1943 年, 由丹麦的 Brüel & Kjær 公司设计<sup>[2]</sup>。

最近几年, 随着压电加速度传感器、压电变压器和压电马达等各类压电陶瓷驱动器的出现, 需要压电材料具有更高的压电常数、介电常数及高稳定性<sup>[3]</sup>。为了提高加速度传感器的灵敏度, 改变压电陶瓷片的压电常数  $d_{33}$  是关键<sup>[4]</sup>, 一般 PZT 基压电陶瓷的压电常数比较高。PZT 基压电陶瓷的准同型相界附近可以增加它的压电效应<sup>[5]</sup>, 准同型相界可以通过 XRD 观察出来。因为 PSN-PZT 压电陶瓷谐振频率的时间稳定性和温度稳定性非常好<sup>[6]</sup>, 所以它适合用在压电加速度传感器上。一般可以通过掺杂来提高压电陶瓷材料的性能, 所以笔者同时掺杂了碱土金属  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ , 通过实验得到  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  最佳掺杂量和最优烧结温度。采用这种配方陶瓷片组装的加速度计, 电荷灵

敏度、最大横向灵敏度比和最大线性误差都能达到通用振动测试类传感器的使用要求, 故该压电陶瓷材料可以用在压电加速度传感器上。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

$\text{Pb}_3\text{O}_4$  (纯度  $\geq 97\%$ , 青岛弘中元有限公司);  $\text{ZrO}_2$  (纯度  $\geq 99.5\%$ , 宜兴新兴铝业);  $\text{TiO}_2$  (高纯金红石型电子级, 仙桃市中星电子材料有限公司);  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (分析纯, 纯度  $\geq 99\%$ , 上海试四赫维化工有限公司);  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (高纯试剂, 纯度  $\geq 99.99\%$ , 国药集团化学试剂有限公司);  $\text{BaCO}_3$  (分析纯, 纯度  $\geq 99\%$ , 国药集团化学试剂有限公司);  $\text{SrCO}_3$  (分析纯, 纯度  $\geq 99\%$ , 国药集团化学试剂有限公司)。

### 1.2 设备与仪器

电子天平: HZT-A3000, 福州华志科学仪器有限公司; 行星式四头快速球磨机: KQM-X4/B, 咸阳金宏通用机械有限公司; 恒温干燥箱: 101A-5, 上海祖发实业有限公司; 高温电炉: ECFI-18-14, 上海广益高温技术实业有限公司; 液压机: 南通国龙锻压设备有限公司; 准静态测量仪: ZJ-3AN, 中国科学院声学研究所; 宽频 LCR 数字电桥:

收稿日期: 2015-11-12; 修订日期: 2015-12-27

基金项目: 国家新型电子元器件专项 (2008-1436); 河南省产学研合作资助项目 (142107000003); 河南省教育厅重点资助项目 (14A5300)

作者简介: 詹自力 (1965—), 男, 河南信阳人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事纳米材料和气敏元件研究, E-mail: zhanzili@zzu.edu.cn.

引用本文: 詹自力, 李亚丰, 陈翔宇, 等. PSN-PZT 陶瓷及其在加速度传感器中的应用研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2016, 37(2): 50-53.

TH2816A,常州市同惠电子有限公司;X射线衍射仪:D8 Advance,德国布鲁克(Bruker)AXS公司;扫描电子显微镜:JSM-7500F,日本电子株式会社;压电加速度传感器测试系统:江苏联能电子科技有限公司。

### 1.3 压电陶瓷的制备

压电加速度传感器中的压电陶瓷圆环片的配方为  $0.02\text{Pb}(\text{Sb}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3 - 0.98\text{Pb}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Sr}_x(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ , 令  $x = 0.02, 0.03, 0.04$  和  $0.05$ 。按照传统的固相反应法来制备,即将各物料按摩尔比混合,球磨6 h,放入  $110^\circ\text{C}$  干燥箱中,烘干24 h,过筛压块后在  $900^\circ\text{C}$  下预烧,再次球磨烘干,加PVA造粒后压成圆柱状,  $750^\circ\text{C}$  排胶,然后烧结,令烧结温度  $T = 1\ 220, 1\ 240, 1\ 260$  和  $1\ 280^\circ\text{C}$ , 保温2 h,烧结好的样品经过切片、打孔、研磨成外径6 mm、内径3.4 mm、厚度0.92 mm的圆环片,再用丝网印刷镀银,  $790^\circ\text{C}$  烧银,最后在  $110^\circ\text{C}$  硅油中施加3 kV/mm的场强极化20 min,静置24 h后测试其性能。

### 1.4 性能与表征测试

采用宽频LCR数字电桥测量样品的电容  $C$  和介电损耗  $\tan \delta$ , 相对介电常数  $\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$  [7] 可以利用公式(1)得出。

$$\frac{\varepsilon_{33}}{\varepsilon_0} = \frac{Ct}{\varepsilon_0 A} \quad (1)$$

式中:  $C$  为电容值;  $t$  为试样厚度;  $A$  为试样的面积;  $\varepsilon_0$  为真空介电常数,且  $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ 。采用准静态测量仪测量压电常数  $d_{33}$ 。采用X射线衍射仪对材料进行物相和结构分析,使用石墨单色器,  $\text{CuK}\alpha$  靶,40 kV,40 mA,扫描速度  $12^\circ/\text{min}$ 。采用扫描电子显微镜分析样品的显微结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图1为  $1\ 260^\circ\text{C}$  烧结保温2 h时,不同  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  复合掺杂的PSN-PZT陶瓷粉末的X射线衍射图谱。由图可以知道,该陶瓷试样的主晶相均对应纯钙钛矿XRD标准谱,没有发现其他杂相存在,这说明  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  基本可以全部固溶到PSN-PZT系统中,而且衍射峰形比较尖锐,这说明陶瓷的结晶状况较好。准同型相界是指四方相和三方相共存的一个区域,两相能量接近,但是晶体结构不同。由  $2\theta = 45^\circ$  附近可以看出,当  $x$  在  $0.03 \sim 0.05$  时,衍射峰发生了明显的分裂,说明三方相和四方相共存,陶瓷试样处于准同型相界。由于

$\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  的半径与  $\text{Pb}^{2+}$  的半径不同,所以它们的取代一定会引起晶胞结构某种程度的畸变。

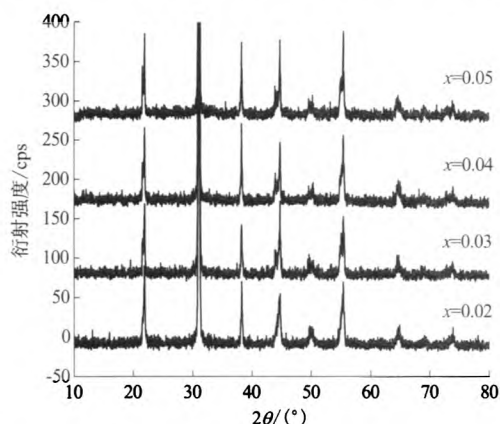


图1 不同Ba、Sr掺杂量的PSN-PZT陶瓷的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of PSN-PZT ceramic with various Ba and Sr contents

### 2.2 Ba和Sr掺杂量的变化对PSN-PZT陶瓷性能的影响

图2是在烧结温度  $1\ 260^\circ\text{C}$  时,不同  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  复合掺杂量  $x$  对PSN-PZT陶瓷的  $d_{33}$ 、 $\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$  和  $\tan \delta$  影响的关系曲线。由图2可以看出,随着  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  复合掺杂量  $x$  的增加,  $d_{33}$  是先增大再减小,在  $x = 0.04 \text{ mol}$  时,  $d_{33}$  达到最佳值  $615 \text{ pC/N}$ 。而天津大学的王晓娜[8]研究的  $\text{Ba}^{2+}$  掺杂的PSN-PZT的性能中  $d_{33} = 467 \text{ pC/N}$ ;肇庆捷成电子科技有限公司的姜知水等[9]研究的  $\text{Sr}^{2+}$  掺杂的PSN-PZT的性能中  $d_{33} = 360 \text{ pC/N}$ ,这表明  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  复合掺杂比它们分别单独掺杂的性好。  $\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$  一直增大,但后来增加幅度非常小,和  $d_{33}$  的变化趋势比较一致,  $\tan \delta$  是先减小再增大,最后又减小。这是因为  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  的半径和  $\text{Pb}^{2+}$  的半径相近 ( $\text{Ba}^{2+}$  的半径为  $143 \text{ pm}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  的半径为  $127 \text{ pm}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  的半径为  $132 \text{ pm}$ ),而且它们的化合价相等。  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  在晶胞中取代  $\text{Pb}^{2+}$  的位置后,不会破坏晶胞的电中性(即晶胞内正负电荷数目相等),也不会破坏氧八面体结构。另一方面,  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  的半径和  $\text{Pb}^{2+}$  的半径又有一定的区别,它们取代  $\text{Pb}^{2+}$  后,必然会引起晶格结构的畸变,那么在极化处理时就有利于电畴的(尤其是  $90^\circ\text{C}$  畴)转向,压电性能就会有所提高[10]。晶格畸变会使整个晶体结构活动性增强,使四方相向三方相转变比较容易,这样就进到了准同型相界,这时压电性能最佳。  $\tan \delta$  的增加是因为电畴转向容易,以致增加了电畴之间的摩擦,增加了因发热而产生的能量损耗。但是,应该注意的是,合理地选取取代

元素的加入量,加入量太少,改性效果不明显,加入量过多,晶格结构又有向三方相转化的趋势,以致性能反而下降.所以在  $x = 0.04$  时,PSN-PZT 陶瓷的性能表现最好.

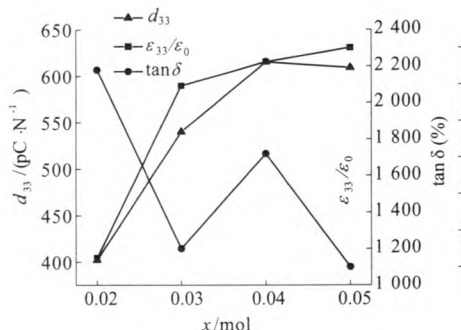


图2 PSN-PZT 陶瓷的  $d_{33}$ 、 $\epsilon_{33}/\epsilon_0$  和  $\tan \delta$  随 Ba 和 Sr 掺杂量的关系

Fig. 2 The  $d_{33}$ 、 $\epsilon_{33}/\epsilon_0$  and  $\tan \delta$  of PSN-PZT ceramics as a function of Ba and Sr doping

### 2.3 烧结温度的变化对 PSN-PZT 陶瓷性能的影响

图 3 是在  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  复合掺杂量  $x = 0.04$  mol 时,不同烧结温度对 PSN-PZT 陶瓷的  $d_{33}$ 、 $\epsilon_{33}/\epsilon_0$  和  $\tan \delta$  影响的关系曲线.由图 3 可以看出,随着烧结温度的升高, $d_{33}$  和  $\epsilon_{33}/\epsilon_0$  是先增大再减小, $\tan \delta$  是先减小再增大.在  $1260^\circ\text{C}$  以下,晶粒的尺寸比较小,气孔比较多;当温度升高到  $1260^\circ\text{C}$  时,物质的迁移速率提高,这时陶瓷烧结进行的比较完全,晶粒生长较佳,气孔减少,所烧成的陶瓷致密度良好,所以这时  $d_{33}$  和  $\epsilon_{33}/\epsilon_0$  出现最大值.但是温度进一步升高,粒界移动速度加快,铅挥发严重,系统内就产生了大量的气孔,而且晶粒过大,会使晶粒之间结合较差, $d_{33}$  和  $\epsilon_{33}/\epsilon_0$  的值又出现了降低.介质损耗  $\tan \delta$  与致密度和畴壁的运动有关,在  $1220 \sim 1260^\circ\text{C}$  时,致密度占主要地位,这期间致密度比较低,所以  $\tan \delta$  降低,而在  $1260 \sim 1280^\circ\text{C}$  时,畴壁的运动占主要地位,这时畴壁运动比较激烈,所以  $\tan \delta$  又升高了.因此,本试验中的最佳烧结温度为  $1260^\circ\text{C}$ .

### 2.4 微观结构分析

图 4 是  $1260^\circ\text{C}$  烧结后不同  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  掺杂量的 PSN-PZT 陶瓷表面的 SEM 图.从图 4 可以看出,多面体形状很明显,其中以固相烧结为主;有一部分球状颗粒,有液相烧结的机制;表面有一些云雾状物质,可能是断裂过程的晶粒内部.当  $x = 0.02$  时,晶粒大小分布不均匀;当  $x = 0.03 \sim 0.05$  时,晶粒长得较均匀.原因是当  $x = 0.03 \sim 0.05$

时,该物相在准同型相界附近.四个样品都有较好的致密度,这是因为在 PSN-PZT 型压电陶瓷中, $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  置换  $\text{Pb}^{2+}$  后,会使晶格各向异性降低,所以陶瓷比较致密.

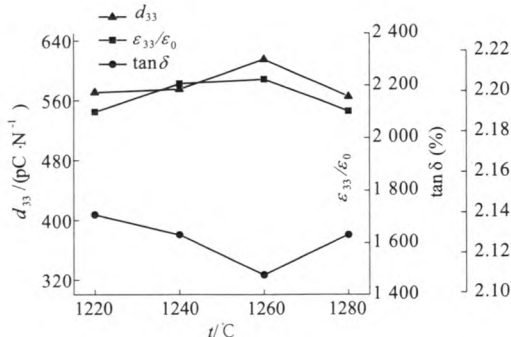


图3 PSN-PZT 陶瓷的  $d_{33}$ 、 $\epsilon_{33}/\epsilon_0$  和  $\tan \delta$  随烧结温度的变化

Fig. 3 The  $d_{33}$ 、 $\epsilon_{33}/\epsilon_0$  and  $\tan \delta$  of PSN-PZT ceramics as a function of sintering temperature

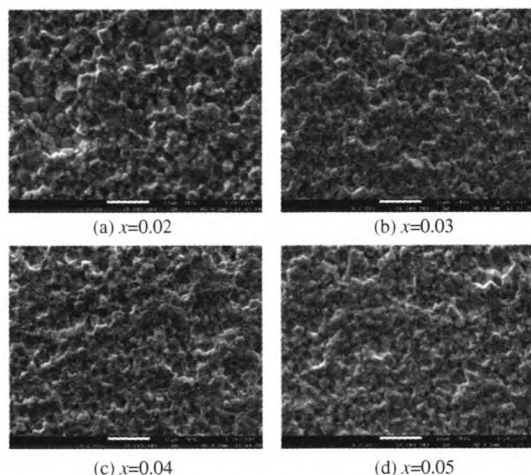


图4 不同 Ba、Sr 掺杂量的 PSN-PZT 陶瓷的 SEM 图  
Fig. 4 SEM images of PSN-PZT ceramic with various Ba and Sr contents

### 2.5 传感器灵敏度测试

选取上述最佳的压电陶瓷片,即配方为  $0.02\text{Pb}(\text{Sb}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3-0.98\text{Pb}_{0.92}\text{Ba}_{0.04}\text{Sr}_{0.04}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ ,把它装入郑州易度传感技术有限公司的加速度传感器中,再把传感器固定在振动台上,利用江苏联能电子技术有限公司的仪器测试它的电荷灵敏度和最大横向灵敏度比,结果显示:电荷灵敏度为  $2.72 \text{ pC}/(\text{m} \cdot \text{s}^{-2})$ ,最大横向灵敏度比小于 5%,均符合通用振动测试类型传感器的使用要求;值得注意的是,在传感器装配过程中,需要仔细调整两块压电陶瓷片的相对位置,最大横向灵敏度比才能达到使用要求.

### 2.6 线性误差测试与计算

振动加速度由标准加速度传感器测振系统控

制,选择 8 个加速度值来进行测试,利用比较标定法计算出电荷灵敏度,就可以得到线性误差.加速度值在 10、20、40、60、80、100、120、140  $\text{m/s}^2$  时的测试结果见表 1.

表 1 不同加速度下的电荷灵敏度

Tab.1 Charge sensitivity under different accelerations

加速度 $a/(\text{m} \cdot \text{s}^{-2})$	灵敏度 $K/(\text{pC} \cdot \text{ms}^{-2})$
10	2.71
20	2.72
40	2.71
60	2.70
80	2.85
100	2.82
120	2.85
140	2.86

先求得各个加速度的灵敏度  $K_i$  的平均值  $K$

$$K = \sum_{i=1}^n K_i / n, (n = 1, 2, 3, \cdots).$$

(2)

线性误差  $\delta$  可按下式计算出

$$\delta = \left| \frac{K - K_i}{K} \right| \times 100\% .$$

(3)

最大线性误差为:  $\delta_{\max} = 2.97\%$

3 结论

(1) 在  $0.02\text{Pb}(\text{Sb}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3\text{-}0.98\text{Pb}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Sr}_x(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  配方中,当  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  掺杂量  $x = 0.04$ ,烧结温度为  $1\,260\text{ }^\circ\text{C}$  时,压电陶瓷的性能最佳,其中  $d_{33} = 615\text{ pC/N}$ ,  $\varepsilon_{33}/\varepsilon_0 = 2\,224$ ,  $\tan \delta = 2.11\%$ ;

(2) 压电加速度传感器使用上述压电陶瓷片,传感器的电荷灵敏度为  $2.72\text{ pC}/(\text{m} \cdot \text{s}^{-2})$ ,最大横向灵敏度比小于  $5\%$ ,最大线性误差为  $2.97\%$ ,满足通用振动测试类传感器的使用要求.

参考文献:

[1] 谭祖根. 振动测量仪器[J]. 力学学报,1976(1):60 - 66.

[2] 唐旭辉. 压电加速度计有限元模型及其应用研究[D]. 秦皇岛:燕山大学电气工程学院,2012.

[3] 冯小东,蹇胜勇,刘相果. A 位取代对 PZN - PNN - PZT 压电陶瓷性能的影响[J]. 压电与声光,2014, 36(1):100 - 102.

[4] 潘玉安,曹荣祥,曹良足,等. 压电陶瓷传感器灵敏度的研究[J]. 压电与声光,2005,27(2):128 - 130.

[5] KALEM V, CAM I, TIMUÇIN M. Dielectric and piezoelectric properties of PZT ceramics doped with strontium and lanthanum [J]. Ceramics International, 2011, 37(4):1265 - 1275.

[6] 田中哲郎. 压电陶瓷材料[M]. 北京:科学出版社,1982.

[7] 王春娟. PMN - PZN - PZT 四元系压电陶瓷显微结构与电性能的研究[D]. 西安:西北工业大学材料学院,2004.

[8] 王晓娜. PSN-PZT 压电陶瓷的性能研究[D]. 天津:天津大学材料学院,2011.

[9] 姜知水,欧明,田维,等. 锆钛酸铅 B 位铌锆复合取代改性的压电陶瓷. 103360069 A[P]. 2013 - 10 - 23.

[10] 许煜寰. 铁电与压电材料[M]. 北京:科学出版社,1978.

Studies on PSN-PZT Ceramics and Its Application in the Acceleration Sensor

ZHAN Zili, LI Yafeng, CHEN Xiangyu, CHEN Kecheng

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** The piezoelectric ceramic wafer is a core component of the piezoelectric accelerometer sensor. In this paper, the  $0.02\text{Pb}(\text{Sb}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3\text{-}0.98\text{Pb}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Sr}_x(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  piezoelectric ceramic (where  $x = 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ ) was prepared by using the conventional solid-phase sintering. The influence of Ba and Sr complex dopings and sintering temperatures on the structures and electrical properties of ceramic was discussed. The results show that the piezoelectric ceramic arrives at its optimum performance ( $d_{33} = 615\text{ pC/N}$ ,  $\varepsilon_{33}/\varepsilon_0 = 2\,224$ ,  $\tan \delta = 2.11\%$ ) when  $x$  is 0.04 and the sintering temperature is  $1\,260\text{ }^\circ\text{C}$ ; After installing the ceramic wafer made by this formula into the sensor, the test shows that the charge sensitivity is  $2.72\text{ pC/ms}^{-2}$ , the maximum transverse sensitivity ratio is less than  $5\%$  and the maximum linearity error is  $2.97\%$ , which complies with the operating requirements of the common vibration sensor.

**Key words:** acceleration sensor; PSN-PZT; piezoelectric ceramic