# 基于相变换能机理的反铁电陶瓷 水声换能器初探

吕可佳<sup>1,2†</sup> 李俊宝<sup>1</sup> 尹义龙<sup>1,2</sup> 冯玉军<sup>3</sup>

(1 中国科学院声学研究所 北京 100190)
(2 中国科学院研究生院 北京 100049)
(3 西安交通大学 西安 710049)

**摘要** 阐述了改性锆锡钛酸铅 Pb(Zr,Sn,Ti)O<sub>3</sub>(PZST) 反铁电陶瓷作为一种基于相变换能机理的大 应变电致伸缩材料的性能特征以及作为水声换能器新型有源材料的优势。采用掺镧改性锆锡钛酸铅 PbLa(Zr,Sn,Ti)O<sub>3</sub>(PLZST) 反铁电陶瓷材料首次设计制作了纵振式反铁电陶瓷水声换能器。试验结 果表明,PLZST 反铁电陶瓷用于水声换能器研制在技术上是可行的,与压电陶瓷换能器比较,目 前反铁电换能器样品的等效发射电压灵敏度提高 3~5 dB 以上。根据实验情况,认为在发射电压灵 敏度和声源级方面具有进一步提升的潜力。

关键词 反铁电,相变陶瓷,水声换能器

# Preliminary study on antiferroelectric ceramics underwater acoustic transducer based on transduction mechanism of phase transition

LÜ Ke-Jia<sup>1,2</sup> LI Jun-Bao<sup>1</sup> YIN Yi-Long<sup>1,2</sup> FENG Yu-Jun<sup>3</sup> (1 Institute of Acoustics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190) (2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049) (3 Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

**Abstract** This paper discusses several properties based on the transduction mechanism of phase transformation of the lead zirconate titanate stannate antiferroelectric ceramic  $(Pb(Zr,Sn,Ti)O_3, i.e., PZST)$ , for its advantages as an active transducer material. A longitudinal antiferroelectric ceramics underwater acoustic transducer is then for the first time designed and developed, which utilizes modified PbLa(Zr,Sn,Ti)O<sub>3</sub>(i.e., PLZST) antiferroelectric ceramics as active element. Experimental results indicate that the ceramic is technically feasible for underwater acoustic transducer applications. Compared with the piezoelectric ceramic transducer, antiferroelectric ceramic transducer shows better acoustic performance, presently up to 3-5dB enhancement in the equivalent transmitting voltage response. It can be expected that PLZST antiferroelectric ceramic may further improve the transducer performance in the transmitting voltage response and the acoustic source level, when some technical bottlenecks are overcome. **Key words** Antiferroelectrics, Phase transitions ceramics, Underwater transducer

2009-09-18 收稿; 2010-01-05 定稿

作者简介:吕可佳(1983-), 男, 洛阳市人, 博士研究生, 研究方向: 声学材料与换能器。

李俊宝(1967-), 男, 研究员, 硕士生导师。 尹义龙(1984-), 男, 博士研究生。 冯玉军(1957-), 男, 教授, 博士生导师。 (通讯作野:吕项祖, E-hait:lyblank@gmaik.com/urnal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.r

## 1 引言

水声换能器作为声纳系统的"耳目"而 重要。历经近百年的发展,从诞生于第一次 世界大战的第一只基于石英晶体压电效应的 夹心式换能器(又称 Langevin 型换能器)开 始,压电材料以及基于压电换能机理的水声 换能器一直沿用至今,并仍处于主导地位。 在此期间一直没有停止探索新型功能材料, 直到上世纪七八十年代稀土超磁致伸缩材料

(Terfenol-D)的出现。目前,压电陶瓷材料 和磁致伸缩材料是水声换能器最常用的有源 材料。针对不同的换能机理与有源材料特点, 发展出丰富的换能器结构形式,在一定程度 上提高了水声换能器的技术指标。

探索新型有源材料、新型换能机理和新 型结构是提高水声换能器性能的重要途径。 锆锡钛酸铅 Pb(Zr,Sn,Ti)O<sub>3</sub>(简称 PZST)反铁 电陶瓷是一种基于相变换能机理的大应变电 致伸缩材料,室温条件下可以在电场、压力 以及温度等外场作用下发生反铁电-铁电

(antiferroelectric,简称 AFE-FE) 相之间的晶体结构转变。相变过程中材料的 体积、极化强度和介电系数等发生突变,从 而实现大的机电能量转换,据报道,其最大 纵向应变量达到 0.85%<sup>[1]</sup>。目前,该类材料主 要应用于大功率脉冲爆电电源<sup>[2]</sup>、微位移致 动器<sup>[3]</sup>、电压调节器<sup>[4]</sup>、高密度储能电容器<sup>[5]</sup> 以及热释电探测器<sup>[6]</sup>等方面。在水声换能器 领域,尚无应用这种相变换能机理的报道。 本文介绍国内外 PZST 反铁电陶瓷材料的研 究进展,说明作为水声换能器有源材料的性 能改性优化情况,分析相应的换能机理、工 作方式和材料应用要求。本文研制了纵振式 反铁电陶瓷水声换能器,并测量了在准静态 和动态条件下材料的应变性能和换能器的发 射性能。

## 2 PZST 反铁电陶瓷材料

### 2.1 PZST 反铁电陶瓷国内外研究进展

上世纪 60 年代末,美国 Clevite 实验室 在其开发的具有高压电性能的错钛酸铅 Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>(简称 PZT)压电材料基础上, 针对 PZT 压电陶瓷机电转换能力不足的问 题,研制出了一种具有大机电转换能力不足的问 题,研制出了一种具有大机电转换能力的新 型有源材料—PZST 反铁电相变陶瓷<sup>[7]</sup>,即通 过对 PZT 基铁电材料掺杂改性得到能够在室 温条件下由反铁电相被电场诱导转变成铁电 相的 PZST 反铁电陶瓷,相变过程会产生大 的体积应变量。对该材料进行了系统研究, 它具有典型"方宽"型双电滞回线和电致应 变曲线特征,如图 1 所示。文献[8]并指出了 其在功能器件或换能器方面的潜力和存在的 若干瓶颈,诸如,相变场强较高,电滞损耗



### 图 1 PZST 反铁电陶瓷

和动态条件下材料的应变性能和换能器的发 nic Publishing House. All rights (b) 是致应变曲线 ttp://www.cnki.r

大等。其时,研究工作主要集中于反铁电陶 瓷的爆电换能特性<sup>[2]</sup>和介电常数突变特性<sup>[9]</sup> 以及相关应用方面,而大电致应变特性研究 工作鲜见。

上世纪 80 年代后期,具有大电致应变 和大机电转换能力的 PZST 反铁电陶瓷作为 换能器或大位移致动器有源材料方面的研 究工作逐步出现。美国 Pennsylvania 大学材 料研究所开展了 PZST 反铁电陶瓷作为大位 移致动器有源材料应用的可行性研究工作, 针对"方宽"型电滞回线的 PZST 反铁电陶 瓷进行了一系列改性优化,降低相变场强, 增大纵向应变量,最大纵向应变量达到 0.85%(相变场强为 48 kV/cm,电滞宽度为 20 kV/cm),指出"方宽"型电滞回线的反铁 电陶瓷在交变电场下表现出严重的电滞损 耗,因而不适于交变状态下应用<sup>[1]</sup>。

此后, 西安交通大学开展了反铁电材料 的研究和应用工作。研究了化学组份和不同 外场对反铁电陶瓷相变性能的影响和变化规 律,针对该类材料丰富的相变性能在不同应 用领域开展工作,给出了性能优化途径,比 如,利用压致相变制作大功率脉冲爆电电源 [10],利用场诱相变制作电压调节器[11]等。在 利用其大电致应变特性方面,也开展了系统 的研究工作,通过掺杂改性和优化制备工艺, 重点解决 PZST 反铁电陶瓷相变场强较高和 电滞损耗偏大等问题,得到了具有大电致应 变量、低相变场强和小电滞损耗的"细长" 型电滞回线的 PbLa(Zr,Sn,Ti)O<sub>3</sub>(简称 PLZST) 反铁电陶瓷,如图2所示,其相变场强典型 值为 10kV/cm~20 kV/cm, 其纵向应变量典 型值为 0.1%~0.2% ("方宽"型回线材料的 典型值为 0.3%~0.5%), 其电滞宽度典型值 4kV/cm~8kV/cm, 其等效压电应变系数 d<sup>eff</sup><sub>13</sub> 达到1000 pC/N。与"方宽"型材料相比,



这种材料表现出综合性优势和实用性,成为 水声换能器或大位移致动器有源材料的重要 侯选材料之一。这种材料的电致应变量比 PZT 压电陶瓷高出 10 倍以上,其杨氏模量在 100~110GPa 之间,应变能是 PZT 压电陶瓷 的 100 倍以上。考虑到材料电滞损耗因素, 要尽量工作在低频状态,以减小交流电场下 的热损耗,使器件稳定工作。

## 2.2 PZST 反铁电陶瓷换能机理及工作方式

反铁电陶瓷是一类具有自发极化强度, 但其相邻子晶格间自发极化强度方向相反, 所以通常情况下宏观极化强度为零<sup>[12]</sup>。在电 场作用下,反铁电陶瓷由晶胞体积较小的四 方反铁电相(AFE<sub>T</sub>)转变成极化强度取向一 致且晶胞体积较大的三方铁电相(FE<sub>R</sub>),在 该过程中自发极化强度非线性增大,且体积 膨胀。如果外加电场撤除,亚稳态的铁电相 自发地回复到反铁电相,在该过程中自发极 化强度减小到零,体积收缩到初始状态。

如图 1 所示,设诱导反铁电相转变成铁 电相的电场强度称为正向转换电场强度  $E_{AFE-FE}$ ,又称相变电场;诱导铁电相转变成 反铁电相的电场强度,称为反向转换电场强 度  $E_{FE-AFE}$ ,  $\Delta E = E_{AFE-FE} - E_{FE-AFE}$ 称为电滞 宽度。正向转换电场强度  $E_{AFE-FE}$ 决定电场诱 ublishing House. All rights reserved. http://www.cnki.t

导相变的难易程度,而电滞宽度 $\Delta E$ 则决定了 相变换能中机电能量损耗程度。在相变区 域,应变量与施加电场基本呈线性关系。与 压电陶瓷最明显的区别在于:(1)其电致应 变是体积应变,即纵向和横向同相伸长缩 短。(2) 反铁电陶瓷不需要极化处理, 不存 在退极化问题,可以在高电场下工作,实现 大功率发射。

根据 PZST 反铁电陶瓷的相变特性,其 换能机理可概括为 PZST 反铁电陶瓷在交变 电场作用下在反铁电-铁电相(AFE-FE)之 间发生周期性相变导致晶胞几何体积变化而 产生大的体积应变和高的应变能,把输入的 电能转换为机械能<sup>[8,13]</sup>。结合相变换能机理和 电致应变特性,采取在直流偏置电压上叠加 交流驱动电压的工作方式,驱动材料发生相 变而输出机械能。直流偏置电压选取在相变 区域的近似线性区间中点位置, 交流驱动电 压根据该近似线性区间对应的电压区间来确 定,使其工作在材料电致应变曲线的近似线 性区间。

#### 3 本文设计制作的 PLZST 反铁电陶 瓷水声换能器

纵振式复合棒换能器是水声领域应用广 泛的典型换能器类型之一,具有结构简单、 工艺成熟等优点。本文选取该结构首次设计 制作了 PLZST 反铁电陶瓷水声换能器样品, 以验证 PLZST 反铁电陶瓷用于水声换能器 研制的可行性。其中,驱动元件部分由10片 1mm 厚的反铁电陶瓷圆环电性并联、机械串 联组成,如图3所示。其中,反铁电陶瓷样 品材料组分为 PbLa(Zr,Sn,Ti)O3 (简称 PLZST),材料样品的电滞回线和电致应变曲 线, 同图 2 所示。并制作了同结构、同频率 的压电陶瓷换能器以进行比较Pournal Electronic P效压电应变系数 deff 增大了。2. 信息。http://www.cnki.t



图 3 PLZST 反铁电陶瓷水声换能器简图

#### 实验结果与分析 4

## 4.1 有源材料及换能器准静态测试

在准静态条件(测试频率为 0.1Hz 正弦 波)和相同交变电场下测试了 PLZST 反铁电 陶瓷圆环样品和另制 PZT-8 压电陶瓷圆环样 品的电滞回线和电致应变曲线,以及相应换 能器的电滞回线和静态位移曲线,测试采用 德国 TF2000 铁电测量系统和相配套的美国 MTI2000 微位移测量仪。测试结果如图 4~ 图6所示。

由图 4 和图 5, 可以得到 PZT-8 压电陶瓷 样品的压电应变系数 d33 约为 246pC/N; 偏置 电压1100V时PLZST反铁电陶瓷样品的等效 压电应变系数 d<sup>eff</sup>33 约为 350pC/N,比前者约 高1.4倍。在施加一定预应力条件下,反铁电 换能器的静态位移量基本上是10片单片输出 位移的线性叠加,这说明在施加预应力前后 反铁电陶瓷片的静态应变量基本不变。

图 6 为相同交变电场下,不同直流偏置 电压条件下反铁电陶瓷换能器的静态位移情 况。可以看到,随着直流偏置电压升高,静 态位移量明显升高,且等效压电应变系数 d<sup>eff</sup>33 增大,尤其与低直流偏压(偏压为 470V) 相比,高偏压(偏压为 1100V)下对应的等







图 6 相同交变电场和不同直流偏置电压下 反铁电陶瓷换能器静态位移量

## 4.2 换能器电声性能测量结果与分析

PLZST 反铁电陶瓷换能器在水中谐振频

率为 23kHz。测量了同结构、同频率的反铁 电陶瓷换能器和压电陶瓷换能器的发射电压 响应情况,测试结果如图 7~图 8 所示。

图 7 给出了在直流偏压分别为 470V 和 1100V 两种情况下, PLZST 换能器的发射电 压灵敏度随直流偏压的升高而明显增大,增 幅达到了 7dB 以上。该结果与反铁电陶瓷换 能器在准静态下测试结果相吻合,说明反铁 电陶瓷材料在较高偏压下工作在相变状态, 即工作在电致应变曲线的近似线性区间,其 等效压电应变系数 d<sup>eff</sup>33 与非相变状态下相比 有成倍的提升,且发射电压灵敏度与 d<sup>eff</sup>33 成 正比而显著提高。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.r





图 8 给出了同结构、同频率的反铁电陶 瓷换能器与压电陶瓷换能器的发射电压响应 实测结果,其中反铁电陶瓷换能器的直流偏 压设置在 1100V。在谐振附近,前者比后者 的发射电压灵敏度约提高了 3dB。此外在低 频非谐振状态和直流偏压为 930V 条件下, 还测试出频率点 6kHz 和 10kHz 处反铁电换 能器的发射电压灵敏度分别为 121dB 和 127dB,比压电陶瓷换能器约高出 5dB 左右。 在直流偏压 930V 和交流电压峰峰值 500V 条 件下,反铁电陶瓷换能器谐振处的声源级达 到 200dB。



图 8 PLZST 反铁电陶瓷换能器和 PZT-8 压电 陶瓷换能器发射电压响应实测结果对比

由于 PLZST 反铁电陶瓷换能器的绝缘 强度不够,一方面导致实验中施加直流偏置 电压偏低,反铁电陶瓷未能完全工作在电致 应变曲线的近似线性区间,等效压电应变系 数,d<sup>eff</sup>a-{/ai流偏压为al100V}/。偏低无约为a 350pC/N, 仅为该材料等效 d<sup>eff</sup><sub>33</sub> 极大值(相应 直流偏压为 1500V)的三分之一;另一方面施 加的交流驱动电压偏小,未能充分发挥材料高 功率容量优势,相应地换能器没有获得较高 声源级,因此材料优势还有待充分发挥。

## 5 结论与展望

本文设计制作了一种基于相变换能机理 的 PLZST 反铁电陶瓷水声换能器,探索了反 铁电陶瓷的相变换能机理、工作方式以及作 为换能器有源材料的材料性能要求,研究了 材料和换能器在准静态和动态条件下的应变 性能和发射性能。试验结果表明,反铁电陶 瓷用于水声换能器研制在技术上是可行的, 与同结构、同频率的压电陶瓷换能器相比, 其发射电压灵敏度可提高 3~5dB 以上。如 果能改进绝缘工艺,工作在最佳偏置电压下, 充分发挥材料大电致应变量和高功率容量优 势,可以预期其发射电压灵敏度和声源级将 有显著提升。

## 参考文献

- W.Y.Pan, Q.M.Zhang, A.S.Bhalla, and L.E.Cross. Field-forced antiferroelectric-to-ferroelectric switching in modified lead zirconate titanate stannate ceramics. J. Am. Ceram. Soc, 1989, 72(4): 571-578.
- [2] D.Berlincourt, H.Jaffe, H.H.A.Krueger, et al. Release of electric energy in PbNb(Zr, Ti, Sn)O<sub>3</sub> by temperature- and by pressure-enforced phase transitions. Applied Physics Letters, 1963, 3(5): 90-92.
- [3] A.Furuta, K.Y.Oh and K.Uchino. Mechanical clamper using shape memory ceramics. Proc.7<sup>th</sup> ISAF, IEEE, 1990: 528-529.
- [4] 张毅, 杜金梅, 袁万宗, 等. 高压电脉冲反铁电调节器的 实验研究. 西安交通大学学报, 2003, 37(12): 1296-1298.
- [5] 冯玉军,徐卓,魏晓勇,等.介电非线性电容器陶瓷材料 及其制作工艺.专利,2005.
- [6] 杨同青,刘鹏,徐卓,等. La 掺杂 PZST 反铁电陶瓷电场 诱导热释电现象. 压电与声光, 1998, 20(5): 350-353.

数)d<sup>eff</sup>as 20 直流偏压为al100V )o偏低 El约为nic P[7]blisP.Berlineourt, H.H.A.Krugger, and B.Jaffe. Stability/ofwww.cnki.r

phases in modified lead zirconate with variation in pressure, electric field, temperature and composition. J. Phys. Chem. Solids, 1964, (25): 659-674.

- [8] D.Berlincourt. Transducers using forced transitions between ferroelectric and antiferroelectric states. IEEE transactions on sonics and ultrasonics, 1966, su-13(4): 116-125.
- [9] B.Jaffe. Antiferroelectric ceramics with field-forced transitions: a new nonlinear circuit element. Proceedings of the IRE, 1961, 49(8): 1264-1267.
- [10] 冯玉军,徐卓,郑曙光,等.反铁电爆电换能电源研究. 西安交通大学学报,2002,36(6):584-587.
- [11] 王栋,徐卓,冯玉军,等.用于电压调节器的 PZST 反铁 电陶瓷研究.压电与声光,2005,27(5):532-534.
- [12] E.Sawaguchi, H.Maniwa, S.Hoshino. Antiferroelectric structure of lead zirconate. Phys. Rev., 1951, 83: 1078.
- [13] W.Y.Pan, L.E.Cross. Antiferroelectric to ferroelectric switching in lead zirconate titanate stannate ceramics. Proc.IEEE Int. Symp Appl., Ferroelectrics, 6<sup>th</sup>, 1986: 648-651.