

压电材料在低温下的性能研究

侯艳青^{1,2}, 刘小川³, 李建军¹, 魏鑫成⁴, 李清晨¹, 郭绍瑞¹

(1. 安徽理工大学, 安徽 淮南 232001; 2. 合肥综合性国家科学中心能源研究院(安徽省能源实验室), 安徽 合肥 230051;

3. 中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031; 4. 西南交通大学, 四川 成都 610031)

摘要:针对压电换能器中压电晶片的低温应用需求,研究了频率分别为4 MHz、2.5 MHz的PZT-5陶瓷、1-3复合材料和PMN-PT弛豫单晶3种不同的压电材料在50~300 K下的机电性能。实验结果表明,PZT陶瓷、PMN-PT单晶的谐振频率 F_s 、机电耦合系数 K_t 在低温下具有良好的温度稳定性,变化率小于10%,1-3复合材料的 F_s 向高频方向偏移了17.0%,其 K_t 下降了24.4%。随着温度的降低,所有压电材料的介电性能都呈下降趋势,机械品质因数表现出不同的变化规律。低温下,压电材料表现出可逆性畴壁电荷的“冻结”,为低温压电换能器的研制以及压电材料的选择提供了参考。

关键词:压电材料;低温;谐振频率;机电耦合系数;介电常数

中图分类号:TN384 **文献标识码:**A

Study on the Properties of Piezoelectric Materials at Low Temperature

HOU Yanqing^{1,2}, LIU Xiaochuan³, LI Jianjun¹, WEI Xincheng⁴, LI Qingchen¹, GUO Shaorui¹

(1. Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China;

2. Institute of Energy, Hefei Comprehensive National Science Center (Anhui Energy Laboratory), Hefei 230051, China;

3. Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

4. Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: To address the application requirements of piezoelectric transducers in low-temperature environments, this study investigates the electromechanical properties of three different piezoelectric materials: PZT-5 ceramics, 1-3 composites and PMN-PT relaxer single crystals. The materials were tested at frequencies of 4 MHz and 2.5 MHz, respectively, within a temperature range of 50–300 K. The experimental results reveal that the resonant frequency (F_s) and electromechanical coupling coefficient (K_t) of PZT ceramics and PMN-PT single crystals exhibit good temperature stability at low temperatures, with a rate of change below 10%. However, the F_s of 1-3 composites shifted toward higher frequencies by 17.0%, and K_t decreased by 24.4%. As temperature decreased, the dielectric properties of all piezoelectric materials declined, while the mechanical quality factors displayed varying trends. At low temperatures, piezoelectric materials exhibit reversible domain wall electrical charge “freezing”, providing important insights for selecting piezoelectric materials suitable for low-temperature transducer applications.

Key words: piezoelectric materials; low temperature; resonant frequency; electromechanical coupling coefficient; dielectric properties

0 引言

随着工业化水平的不断提高,工业无损检测在石油化工、机械制造、航空航天等重点领域发挥着越来越重要的作用^[1-2]。超声检测是目前国内外应用最广泛的一种无损检测技术,具有穿透能力强、灵敏度低、速度快、对人体无害等优势,广泛应用于

金属、非金属及复合材料的无损检测。超声换能器作为超声检测仪器中最重要部件,受到了研究者的广泛关注。在各种超声换能器中,压电式超声换能器因性能高、体积小、响应快、无电磁干扰等优点而成为最受欢迎的一种,特别是在腐蚀性环境和放射性辐射等危险工况中^[3-5]。

收稿日期:2024-08-22

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52207018);7T全身核磁共振MRI超导磁体系统装备(二期)(23KZS304)

作者简介:侯艳青(1998-),男,安徽省阜阳市人,硕士研究生。通信作者:刘小川,女,山东省菏泽市人,博士,副研究员。

压电陶瓷是一种典型的电子元件,具有独特的压电效应,能够实现电能与机械能的相互转换。压电材料的性能对压电换能器有着决定性的影响,在压电换能器的制造中具有不可替代的作用^[6-7]。目前对压电材料的研究主要集中在高温和常温领域^[8],大量研究者致力于探究高居里温度的压电材料及其在高温下的性能,对其在低温下的性能研究较少。随着聚变能源、航空航天等领域对低温检测提出越来越高的需求,研究可适用于低温环境的压电换能器迫在眉睫。针对这一需求,本文聚焦压电晶片,研究不同压电材料在低温下的机电性能。

1 压电效应理论

用于压电换能器的压电材料具有压电效应,利用该效应可实现电能与机械能的相互转化。压电方程是描述压电效应的数学表达式,将压电材料的介电性能和弹性性能相互联系。压电效应本构方程^[9-10]可表示为

$$S_i = S_{ij}^E T_j + d_{mi} E_m \quad (1)$$

$$D_m = d_{mi} T_i + \epsilon_{mk}^T E_{mk} \quad (2)$$

式中: E 、 D 、 T 、 S 分别为电场、电位移、应力、应变; S^E 、 ϵ^T 和 d_{mi} 分别为恒定电场下的弹性柔度系数、恒定应力下的介电常数系数和压电系数; $i, j = 1, \dots, 6; k, m = 1, \dots, 3$ 。

用于压电换能器的压电材料通常为薄圆片,利用其厚度振动模式实现高频换能器的制作。该模

式下,压电薄片的振动方向与极化方向平行,产生厚度方向的弹性波,如图 1 所示。

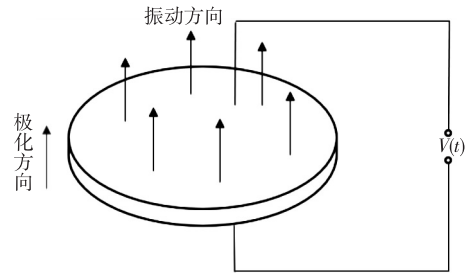


图 1 压电材料厚度振动模式示意图

压电圆片厚度伸缩振动模式的谐振频率 F_s 、反谐振频率 F_p 与压电振子厚度 t 成反比:

$$F_s = \frac{1}{2t} \sqrt{\frac{C_{33}^E}{\rho}} \quad (3)$$

$$F_p = \frac{1}{2t} \sqrt{\frac{C_{33}^D}{\rho}} \quad (4)$$

式中: ρ 为压电振子密度; C_{33}^E 和 C_{33}^D 为弹性刚度常数。

2 实验设计

2.1 实验装置

为研究低温对压电材料性能的影响,本文采用了 4 MHz、2.5 MHz 的 PZT-5 压电陶瓷、1-3 复合材料(PZT-环氧树脂)、PMN-PT 压电单晶,各材料常温性能参数如表 1 所示。表中, K_t 为机电耦合系数, d_{33} 为压电常数, ϵ_r 为相对介电常数, Q_m 为机械品质因数。

表 1 压电晶片性能参数

压电材料	尺寸/mm	F_s /MHz	F_p /MHz	K_t	$d_{33}/(\text{pC} \cdot \text{N}^{-1})$	ϵ_r	Q_m
4 MHz PZT	10×0.50	4.05	4.69	0.54	351	811	90
2.5 MHz PZT	10×0.80	2.61	2.97	0.52	622	2 234	91
4 MHz 1-3 复合材料	10×0.37	4.12	5.05	0.62	325	510	24
2.5 MHz 1-3 复合材料	10×0.62	2.42	2.93	0.60	419	1 143	19
4 MHz PMN-PT	10×0.48	3.97	4.72	0.58	1 800	6 639	178
2.5 MHz PMN-PT	10×0.76	2.52	2.99	0.58	1 800	7 074	297

实验中采用 CTS-1002 型超声波探伤仪(广东汕头超声电子股份有限公司)测试样品的一次脉冲回波幅值。使用阻抗测试系统测试压电材料在低温下的机电性能,阻抗测试系统由计算机、TM290 温度监视器(南京德馨艺佳电子有限公司)、TH2851-015 阻抗分析仪(常州同惠电子股份

有限公司)和低温装置组成。压电材料在温度计标定杜瓦中进行多次降温实验,由阻抗分析仪测试其机电性能。阻抗分析仪使用 500 mV 的测量电平、1 600 个测量点数,4 MHz 压电材料测试频率范围为 2~8 MHz,2.5 MHz 压电材料测试频率范围为 1.25~5 MHz。实验中每隔 5 K 测试一组数据,从

292 K 到 52 K 测试了 45 组数据。实验装置如图 2 所示。

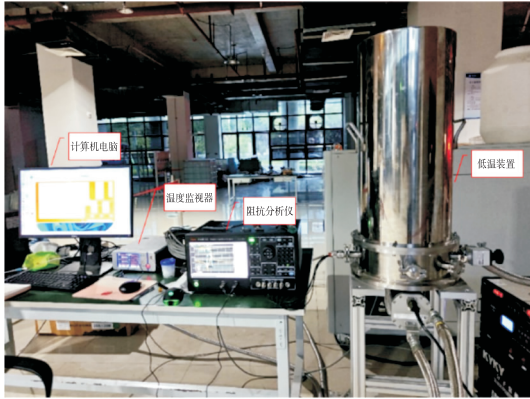


图 2 实验装置

2.2 压电材料性能表征

机电耦合系数 K_t 是表征压电材料中机械能与电能的转化效率的关键参数,受到压电元件形态和振动模式的影响,其值总小于 1。在换能器的设计过程中,压电材料的机电耦合系数越大,制备的超声换能器的性能越优异。压电材料机电耦合系数可表示为

$$K_t = \sqrt{\frac{\pi F_s}{2F_p} \tan \frac{\pi}{2} \left(\frac{F_p - F_s}{F_p} \right)} \quad (5)$$

相对介电常数 ϵ_r 表征压电材料极化并储存电荷的能力,其值越小,则电容器电容越小,电容器充、放电时间短,压电晶片的频率越高。相对介电常数可表

示为

$$\epsilon_r = \frac{C_t \times d}{S \epsilon_0} \quad (6)$$

式中: C_t 为样品的自由电容; d 为样品的厚度; S 为样品的面积; $\epsilon_0 = 8.854\ 187\ 817 \times 10^{-12}$ F/m, 为自由空间介电常数。

机械品质因数 Q_m 表征压电振动转换时材料内部能量消耗的程度,能量消耗主要来源于内摩擦。机械品质因数越大,能量消耗越小, Q_m 可表示为

$$Q_m = \frac{F_s}{F_2 - F_1} \quad (7)$$

式中 F_1 、 F_2 为半功率点频率(谐振频率 3 dB 带宽的频率)。

3 结果与分析

3.1 阻抗谱测试

在不同温度下,通过阻抗分析仪进行样品的原位变温实验,设置 4 MHz 压电晶片的激发频率为 2~8 MHz, 2.5 MHz 压电晶片的激发频率为 1.25~5 MHz,得到不同材料及频率的压电晶片实部阻抗图如图 3 所示。实验中设置 0.5 V 的激励电压,由于压电晶片共振频率的存在,不同频率下聚集能量不同,得到压电晶片厚度振动模式的一阶谐振峰和反谐振峰。由图可看出,随着温度的降低,不同材料的阻抗谱均有不同程度的偏移。

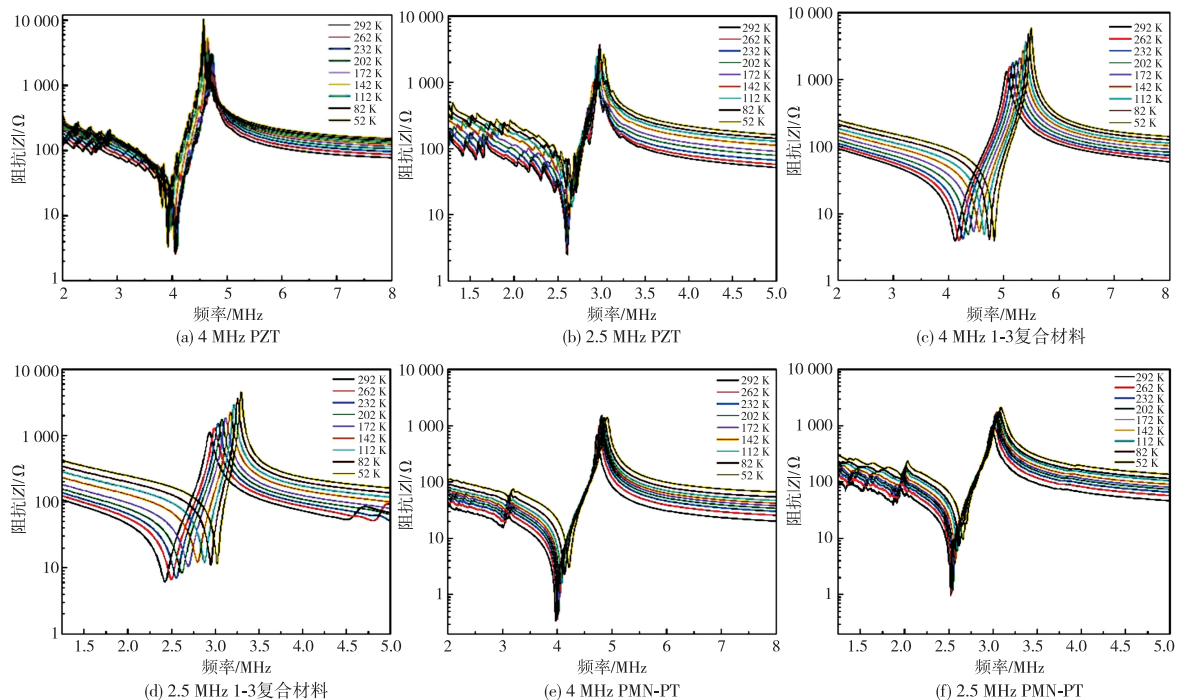


图 3 不同压电晶片的阻抗谱

3.2 机电耦合系数表征

图 4 为不同压电晶片的 F_s 、 F_p 、 K_t 随温度变化曲线。由图 4(a)-(b)可看出,不同频率的 PZT 谐振频率 F_s 和反谐振频率 F_p 表现出不规则波动,进而导致机电耦合系数 K_t 的不规则变化,这可能是由 PZT 在低温下内部晶格的不稳定性所致。在 300~50 K 范围内,不同频率的 PZT 表现出良好的温度稳定性, F_s 和 K_t 只有细微的变化,变化率小于 10%。由图 4(c)-(d)可看出,温度从 300 K 降至 50 K,1-3 复合材料 F_s 、 F_p 、 K_t 近似呈线性变化,4 MHz 1-3 复合材料 F_s 由 4.12 MHz 增至 4.82 MHz,变化了 17.0%, K_t 由 0.62 降至 0.51,变化了

17.7%;2.5 MHz 1-3 复合材料 F_s 由 2.42 MHz 增至 3.02 MHz,变化了 24.8%, K_t 由 0.60 降至 0.44,变化了 26%。不同频率的 1-3 复合材料 F_s 、 K_t 在温度降低时表现出相同的变化,且频率越低,受降温的影响越大。由图 4(e)-(f)可看出,与 1-3 复合材料相同,不同频率的 PMN-PT 在温度降低时 F_s 、 F_p 持续增大、 K_t 持续下降。4 MHz PMN-PT 室温下 F_s 约为 3.97 MHz,50 K 下约为 4.21 MHz,2.5 MHz PMN-PT 室温下 F_s 约为 2.52 MHz,50 K 下约为 2.68 MHz,分别增大了 6%。PMN-PT 具有良好的耦合系数, K_t 由室温下的 0.58 降至 50 K 下的 0.55,仅变化了 5%。

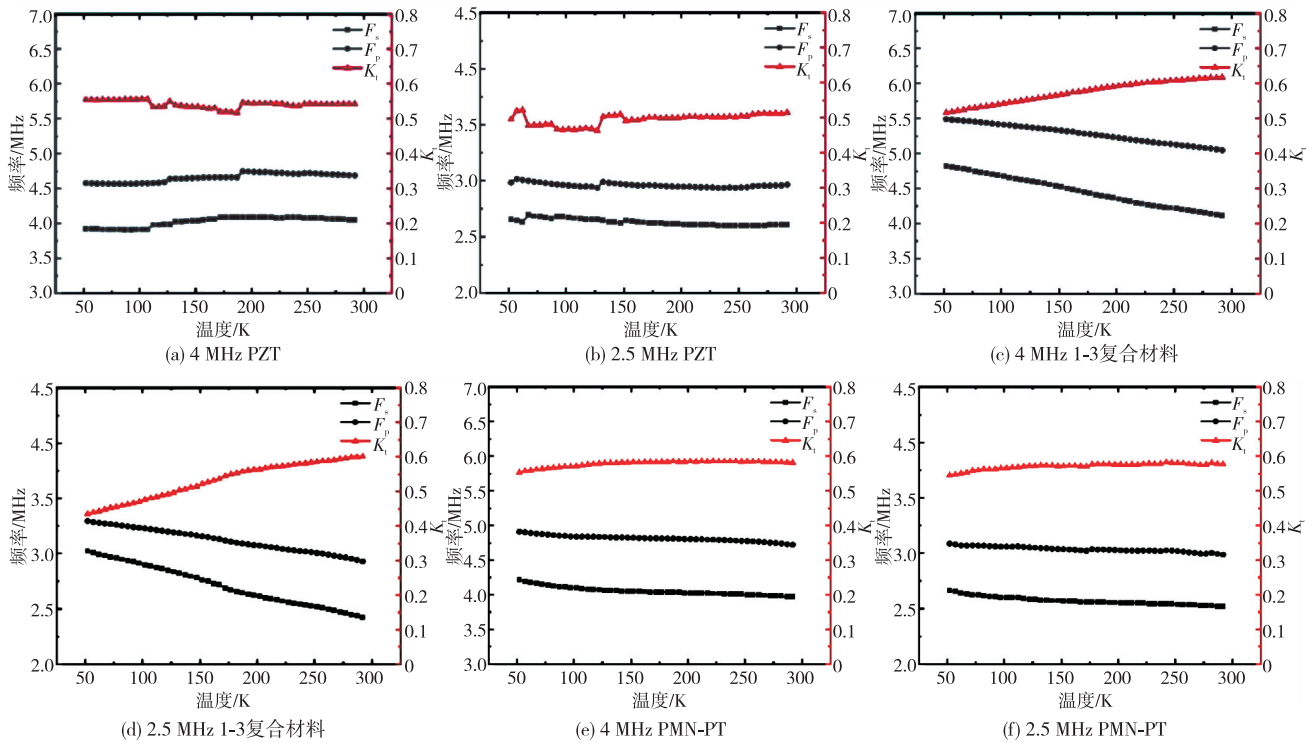


图 4 不同压电晶片的 F_s 、 F_p 、 K_t 随温度变化曲线

3.3 介电常数表征

图 5 为不同材料的相对介电常数 ϵ_r 随温度的变化曲线。低温下,由于畴壁内电荷的“冻结”,所有材料的 ϵ_r 随温度的降低而降低,1-3 复合材料的变化最小,PMN-PT 的变化最大,且不同频率的压电晶片 ϵ_r 表现出相同变化趋势,这表明在低温下,极化能力主要受温度主导,频率的变化对介电常数的影响较小。

PMN-PT 是一种弛豫铁电单晶,具有多个由畴

壁隔开的铁电畴。这些畴和缺陷导致 PMN-PT 在室温下具有较大的压电常数,但在低温下会冻结,只留下固有的压电行为,铁电材料介电常数和压电常数具有相同的铁电起源^[11]。但在 200 K 到 100 K 之间仍出现了一个平台期,这归因于 PMN-PT 单晶的介电弛豫现象,介电常数出现迟滞。而在 PZT 陶瓷和 1-3 复合材料中并未出现相似的迟滞现象,这可能是由晶界对畴壁的钉住作用所导致^[12-13]。

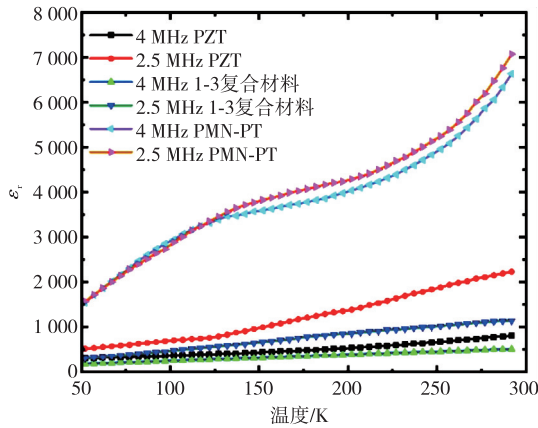


图5 不同压电晶片的 ϵ_r 随温度变化曲线

3.4 机械品质因数表征

图6为不同材料的机械品质因数 Q_m 随温度的变化曲线。由图可看出,与 K_t 相同,PZT的 Q_m 在低温下出现波动变化,进一步说明PZT的晶格在低温下可能处于不稳定状态。随着温度降低,1-3复合材料的 Q_m 在150~300 K趋于稳定,变化幅度较小;当温度进一步降低至50~150 K时, Q_m 开始显著增大。畴壁内电荷的“冻结”导致晶片内部内摩擦减小。PMN-PT材料 Q_m 在25~300 K内表现出振荡趋势且幅值随降温呈上升态势,在温度从250 K降至100 K时显著下降,而在低于100 K后出现平台期, Q_m 保持稳定,这主要与PMN-PT的低温介电弛豫现象有关。

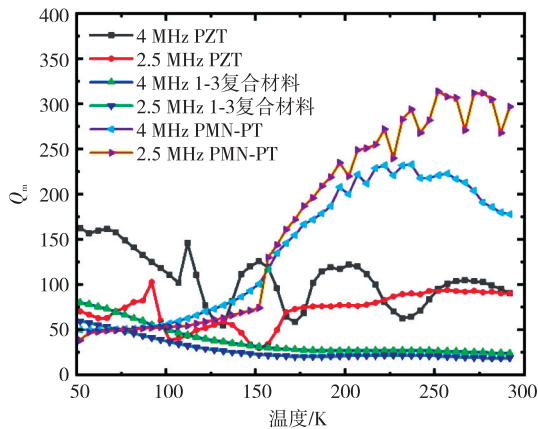


图6 不同压电晶片的 Q_m 随温度变化曲线

3.5 一次回波幅值测试

表2为不同类型的压电晶片在未处理以及分别经由真空变温、液氮浸泡与液氮浸泡处理后,于室温条件下测得的一次脉冲回波值。由表可看出,经低温实验处理的压电晶片仍然具有稳定的一次回波信号,未出现类似高温下的去极化,这说明低温

下压电晶片畴壁的“冻结”是可逆的。

表2 不同压电晶片一次脉冲回波

压电材料	脉冲回波/dB			
	未处理	变温	液氮浸泡	液氮浸泡
4 MHz PZT	38.6	38.1	39.2	38.8
2.5 MHz PZT	40.7	39.7	40.6	39.9
4 MHz 1-3 复合材料	41.5	41.5	41.7	41.5
2.5 MHz 1-3 复合材料	49.1	48.5	49.9	49.5
4 MHz PMN-PT	31.7	29.7	32.4	31.9
2.5 MHz PMN-PT	35.8	35.4	36	36.2

4 结论

本文研究了4 MHz、2.5 MHz的PZT-5陶瓷、1-3复合材料和PMN-PT弛豫单晶在50~300 K下的机电性能。经实验测试得出以下结论:

1) 不同频率的压电晶片在温度降低时的性能变化表现出相同的规律。PZT-5陶瓷、PMN-PT单晶的谐振频率 F_s 、机电耦合系数 K_t 在低温下具有良好的温度稳定性,变化率均小于10%,而4 MHz与2.5 MHz 1-3复合材料 F_s 的变化量分别为17.0%、24.8%, K_t 的变化量为17.7%。

2) 随着温度的降低,由于低温下畴壁内电荷“冻结”的外在贡献,3种材料的相对介电常数 ϵ_r 都有所降低。PMN-PT单晶在100~200 K时出现了介电弛豫现象,且在整个温度范围内 ϵ_r 大幅下降,这可能会对换能器的稳定工作造成影响,但与PZT-5陶瓷和1-3复合材料相比,在50 K下,PMN-PT单晶仍然具有较高的相对介电常数。

3) 在50~300 K时,3种材料的机械品质因数 Q_m 表现出不同的变化趋势。PZT陶瓷 Q_m 波动较大,这可能是由于晶界的内在贡献。PMN-PT单晶 Q_m 在100 K左右仍出现了平台期,这归因于其低温下的迟滞现象。

研究结果表明,PZT-5陶瓷和PMN-PT单晶在低温压电换能器中有着广泛的应用前景,而1-3复合材料较差的温度稳定性使其难以应用于低温领域。由低温导致的介电常数下降可能会影响换能器的工作效率和灵敏度,在应用中需特别关注。此外,不同材料 Q_m 的变化特性对能量损耗和机械稳定性影响较大,PZT陶瓷和PMN-PT单晶的特性可用于低温换能器的优化设计,但其温度依赖性仍

待进一步评估。

参考文献:

- [1] ZOU K, YUE Q, LI J, et al. High-performance ultrasonic transducer based on PZT piezoelectric ceramic for high-temperature NDE [J]. *Ultrasonics*, 2023, 132:107013.
- [2] KIM K B, HSU D K, AHN B, et al. Fabrication and comparison of PMN-PT single crystal, PZT and PZT-based 1-3 composite ultrasonic transducers for NDE applications[J]. *Ultrasonics*, 2010, 50(8):790-797.
- [3] GUO S, CHEN S, ZHANG L, et al. Direct-write piezoelectric ultrasonic transducers for pipe structural health monitoring[J]. *NDT & E International*, 2019, 107:102131.
- [4] MIAO H, LI F. Shear horizontal wave transducers for structural health monitoring and nondestructive testing: A review[J]. *Ultrasonics*, 2021, 114:106335.
- [5] ZHONG C H, CROXFORD A J, WILCOX P D. Investigation of inductively coupled ultrasonic transducer system for NDE[J]. *IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics & Frequency Control*, 2013, 60(6):1115-1125.
- [6] BAKARIC M, FROMME P, HURRELL A, et al. Measurement of the temperature-dependent output of lead zirconate titanate transducers [J]. *Ultrasonics*, 2021, 114(5):106378.
- [7] ZHENG Y, LIU K, WU Z, et al. Lamb waves and electro-mechanical impedance based damage detection using a mobile PZT transducer set [J]. *Ultrasonics*, 2019, 92:13-20.
- [8] 雷胜军,程茂,陈忠明. 温度对超声波探头灵敏度的影响[J]. *无损检测*, 2009, 31(1):53-55.
LEI Shengjun, CHENG Mao, CHEN Zhongming. The influence of temperature on the sensitivity of ultrasonic probe[J]. *Non-destructive Inspection*, 2009, 31(1):53-55.
- [9] 袁志伟,王瑞强,付雨露,等. 环境温度对PZT阻抗特征的影响[J]. *压电与声光*, 2022, 44(5):785-790.
YUAN Zhiwei, WANG Ruiqiang, FU Yulu, et al. Effect of ambient temperature on impedance characteristics of PZT [J]. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2022, 44(5):785-790.
- [10] SABAT R G, MUKHERJEE B K, REN W, et al. Temperature dependence of the complete material coefficients matrix of soft and hard doped piezoelectric lead zirconate titanate ceramics[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(6):121-126.
- [11] ISLAM M S, BEAMISH J. Shear piezoelectric and dielectric properties of LiNbO₃, PMN-PT and PZT-5A at low temperatures [J]. *Journal of Low Temperature Physics*, 2019, 194(3/4):285-301.
- [12] ISLAM M S, BEAMISH J. Piezoelectric creep in LiNbO₃, PMN-PT and PZT-5A at low temperatures[J]. *Journal of Applied Physics*, 2019, 126(20):204101.
- [13] BUKHARI S, ISLAM M D, HAZIOT A, et al. Shear piezoelectric coefficients of PZT, LiNbO₃ and PMN-PT at cryogenic temperatures[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2014, 568(3):032004.