

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

子計畫二：壓電陶瓷元件應用於側方來車偵測之研究(1)

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC93-2218-E-002-114-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：國立臺灣大學土木工程學系暨研究所

計畫主持人：陳俊杉

共同主持人：韋文誠

計畫參與人員：謝宗霖

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

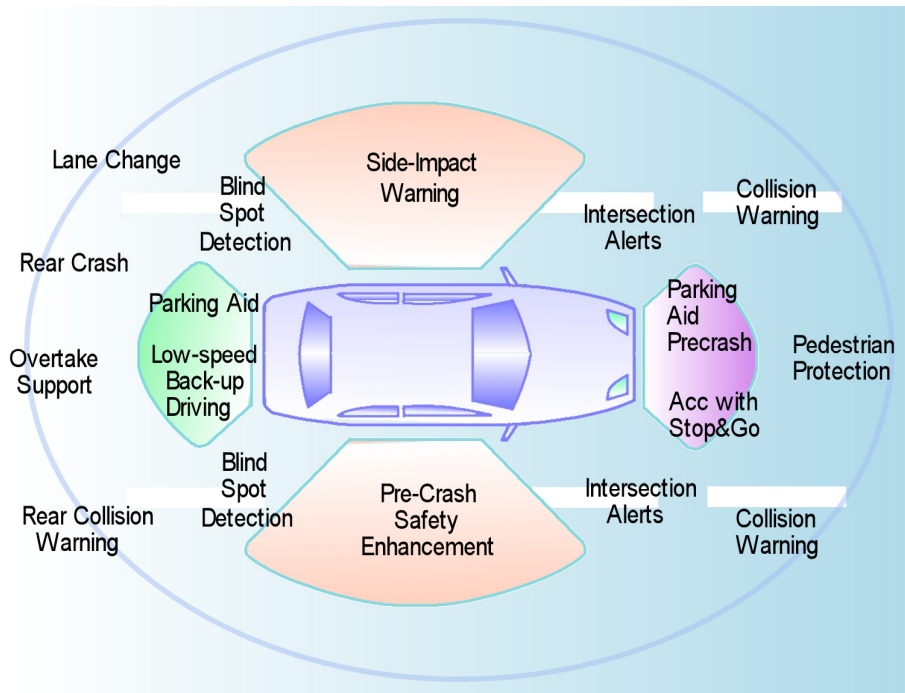
中 華 民 國 94 年 9 月 12 日

中文摘要

本研究以壓電陶瓷為研究主題，開發透過此材料特性所構裝而成的感應元件與相關電路，進而建立此材料與元件應用於行車駕駛安全中偵測短距離側方來車所需的感測技術。本計畫為三年期先導性研究，預計在三年內實作出適用於車輛側邊偵測系統所需的壓電陶瓷超音波感應元件，偵測範圍為 10m。預期成果包括：(i) 完成 PZT 粉末合成與薄殼狀 PZT 元件製作。(ii) 以理論、實驗與模擬，完成材料壓電與微結構的性質分析。(iii) 完成非鉛成分壓電粉末之合成，並配合模擬預測能力，協助開發具有最佳壓電性質的非鉛成分壓電陶瓷。(iv) 以理論、實驗與模擬，設計並完成壓電感應元件的測試。(v) 配合其他子計畫，安裝所開發的感應元件並完成實際車機測試。我們目前已完成 (i) – (iv) 的部分工作，包括濺鍍靶材製作、薄殼狀 PZT 元件製作、自製壓電材料微結構性質分析、小面積濺鍍法製備 PZT 薄膜、無鉛壓電材料系統的初步開發、自製壓電元件材料係數量測與壓電元件的初步計算模擬。

一、前言

以無所不在的感測技術，提供汽車駕駛者無遠弗屆的安全與舒適是智慧型運輸系統未來發展的重要願景圖像 [1]。在勾勒此願景時，由於如何正確的偵測短距離來車或物體所需的感測技術對人身安全提供相當重要的防護，因此扮演舉足輕重的角色。短距離感測所需的偵測標準隨應用的需求不同而有相當大的差異，圖一展示一些具代表性的短距離感測應用 [2]，包括目前已經相當普及的倒車雷達與技術發展仍待進一步突破的防測撞感測技術。表一將圖一中部分情境應用的感測需求做進一步整理，其中偵測距離因其應用不同需涵蓋 0-20 m 的距離，所需的解析度包括 5 cm-20 cm 不等的範圍，偵測更新率在防測撞應用需達到 20 ms 的標準等。本研究以研發短距離防測撞技術為應用主軸，以壓電陶瓷為研究主題，開發透過此材料特性所構裝而成的感應元件，進而建立此材料與元件應用於行車駕駛安全中偵測短距離側方來車所需的感測技術。透過本研究，我們將掌握 PZT 與非鉛成分壓電陶瓷的核心製程與元件設計技術，擴展此智慧材料與系統於智慧型運輸系統中的應用。



圖一：一些具代表性的短距離感測應用(modified after [2])。

表一：部分短距離感測應用的感測需求 [2]。

	Blind Spot	Parking Aid	Stop & Go	Simple Pre-Crash
Max. Detection Range(m)	4-8	2-5	20	7-10
Required Range Resolution(m)	0.1-0.2	0.05-0.2	0.2-0.5	0.1-0.2
Max. Relative Velocity(m/s)	15-25	3-5	8-12	40-60
Acquisition Time(ms)	200	500	300	50
Update Rate(ms)	50	50	40	20
Minimum Object Size	Bicycle	3" PVC Pole	Bicycle	Metal Post

二、研究目的

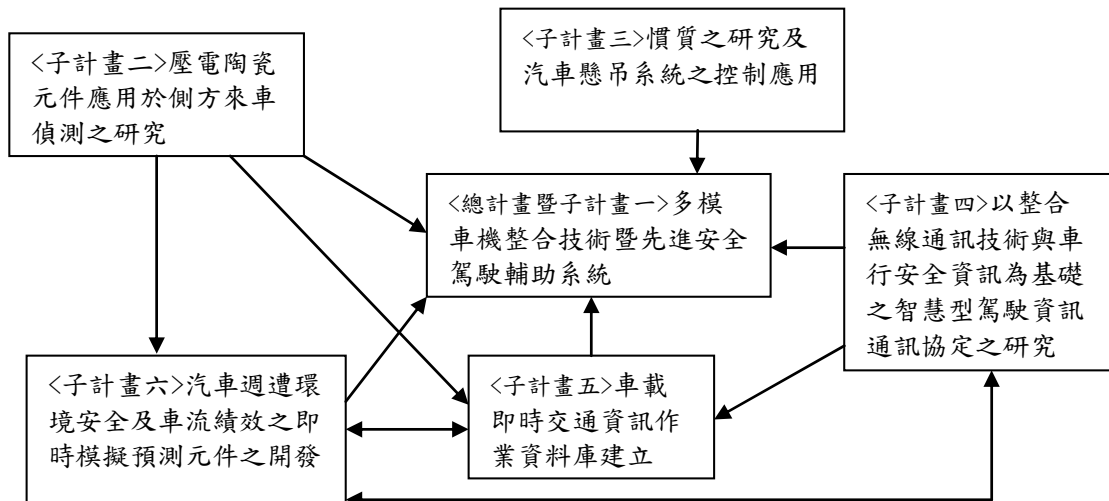
本研究以壓電陶瓷為研究主題，開發透過此材料特性所構裝而成的感應元件與相關電路，進而建立此材料與元件應用於行車駕駛安全中偵測短距離側方來車所需的感測技術。壓電陶瓷具有連接機械能與電能的功能，其感應原理是透過電能激

發機械性的諧振，由此產生超音波來進行感測。以壓電陶瓷製作的超音波感應元件相對於一般電磁波感應元件(如毫米雷達、紅外線感應器等)的優勢為小尺寸、高可靠性與低電能或機械能即可產生高品質的超音波。相對於其他材料，壓電陶瓷的優點為易於製造、可大量生產、成本低、不受尺寸與形狀的限制、可在任意方向進行極化、可通過調整材料組成大幅改進壓電功能、耐熱耐濕防蝕、化學穩定性佳等。

本子計畫選擇以壓電陶瓷超音波感應元件為研發主題，除了因為上述的優點外，亦是有鑑於歐、美、日等國家的研發機構已掌握大部分應用於智慧型運輸系統之電磁波感應元件的核心技術與專利(如日本 Mitsubishi Electric Corporation 所掌握的毫米雷達技術 [3])。台灣在起步較晚的情形下，較難在電磁波感應元件的核心技術上與這些國家競爭。相對而言，壓電陶瓷感應元件目前雖然已被成功的應用於醫療超音波斷層診斷、深海魚群探測、噴墨印表機噴頭等，但在汽車駕駛安全的應用上則仍有待突破與整合。因此如果我們可以掌握相關的核心技術，如最佳材料選擇、製程、元件設計與相關微機電技術、電子電路設計、車機整合等，配合台灣在電子與製造產業所居的優勢，本研究成功的研發，應可促進台灣在此方面技術的創新與落實，厚植智慧型運輸系統感應技術的發展。

壓電超音波感應元件的效率良劣主要取決於材料的壓電性質與元件結構體的設計。在壓電材料選擇方面，本研究以應用最廣的鋇酸鉛-鈦酸鉛合成物或俗稱 PZT 的壓電材料與以目前廣受產學界重視的非鉛成分壓電材料為基礎，瞭解晶相與微結構對壓電材料性質的影響。再配合精密陶瓷製程與計算模擬所提供的預測能力，協助我們由近千多種材料與添加物中，尋找出具有最佳壓電性質的非鉛成分壓電陶瓷。在元件設計方面，我們考慮元件工作頻率對量測距離與準確度的影響與此感應元件指向性與保護層在智慧車上的最佳設計。這方面以有限元素配合微觀與巨觀的材料性質，輔助元件設計與功能分析。

本子計畫與總計畫及其他子計畫之相關性如圖二所示。本子計畫的感應元件可將車輛側邊短距離的感應資訊提供給 <子計畫五：車載即時交通資訊作業資料庫建立> 與 <子計畫六：汽車週遭環境安全績效即時模擬預測元件之開發>，最後配合 <總計畫與子計畫一：多模車機整合技術暨先進安全駕駛輔助系統> 與 <子計畫三：慣質之研究及汽車懸吊系統之控制應用> 及 <子計畫四：以整合無線通訊技術與車行安全資訊為基礎之智慧型駕駛資訊通訊協定之研究> 完成車機實測，期能以「先進安全智慧車，Advanced Safe Smart Vehicle, ASSV」的研發主軸，落實以汽車行車安全裝備機制之相關技術。透過本研究，我們將掌握 PZT 與非鉛成分壓電陶瓷的核心製程與元件設計技術，擴展壓電陶瓷於智慧型運輸系統中的應用。本研究為三年期先導性研究，以下針對第一年的文獻探討、研究方法與成果作一闡述。



圖二：本子計畫 <壓電陶瓷元件應用於側方來車偵測之研究> 與總計畫及其他子計畫之相關性。

三、研究背景與文獻探討

壓電陶瓷超音波感應元件的效率良劣主要取決於材料的壓電性質與元件結構體的設計。以下針對此兩方面之相關文獻與背景作一說明，其他相關資料可參見 [4-10]。

3.1 最佳壓電材料選擇與元件製程

壓電作用基本上是機械能與電能轉換的現象。如圖三所示，當壓電材料被施加外力時，該物體會產生電荷，反之當對壓電材料施以外加電場時，該物體會產生應變。具有壓電性質的材料，在晶相上必須存在不對稱中心，由此才能產生可受外力移動的電偶極矩 (dipole moment)。壓電陶瓷的晶相主要決定於材料組成與溫度。圖四以鈣鈦礦類的壓電陶瓷材料為例，當溫度低於居禮點時 (Curie point)，其晶體結構為正方晶 (tetragonal)，不對稱中心存在且此材料成分可產生電偶極矩，因此具有壓電性。若溫度高於居禮點時，其晶體結構轉換為立方晶而不再有不對稱中心，因此就不再有壓電性質。

陶瓷材料一般為多晶結構。對多晶材料而言，如欲產生壓電性質，一般必須透過高電壓的極化 (polarization or poling) 處理，使各晶體的電偶極矩依一定的方向排列，如圖五所示。在材料微結構的觀察中 (參見圖六)，許多條紋狀的區域便是代表極化方向相同的晶域 (domain)，而介於晶域間的區域便稱為晶域壁 (domain wall)。

綜合以上的說明，以材料選擇的觀點而言，良好的壓電材料一般需具備：(1) 較高不對稱的晶體結構，(2) 容易旋轉的自發性極化與 (3) 單位晶粒中含較少晶域壁的微結構。壓電材料中以 PZT 陶瓷材料具有最佳壓電性質，近來陶瓷壓

電材料較重要之研究方向為：

單晶合成

此類材料，如石英，鈦酸鋰。單晶的壓電性質都優於多晶材料，但要將合成 PZT 單晶或是其他壓電陶瓷單晶是非常困難的，主要原因為陶瓷壓電材料都會加入補償型或其他類型之微量元素，以改良其壓電性質，這些微量元素會妨礙單晶形成，或是以第二相析出，無法形成固溶體。目前在 PZT 單晶合成方面，僅有非常少的研究單位成功合成，如：美國賓州大學研究團隊 [11]，合成 PZT 單晶便可以對壓電材料基礎特性進行相當重要的研究。

壓電陶瓷薄膜製作

因為單晶製作非常困難，所以在元件的製作上以壓電薄膜較為普遍。薄膜製作方式可使用濕式或是乾式技術。濕式技術如旋鍍 (spin coating) 方法或是用膠粒製程 (colloidal process)，乾式技術如使用氣相濺鍍 (vapor sputtering) 形成大面積或是形成大晶域的壓電薄膜，對於基礎研究上也是非常重要的。此外，薄膜的製作與半導體製程較為接近，因此設計圖樣並製成元件是較為容易的，但是還有技術上的門檻，而且需要相當昂貴之濺鍍設備或製程儀器，所以在元件製作上還是有相當限制。

非鉛成分 (lead free) 壓電材料之使用

目前陶瓷材料中以 PZT 具有最佳的壓電性質，但鑒於其中所含的鉛具有毒性，許多國家已經逐漸禁止含鉛成分產品的使用，如歐洲體制國家已禁止鉛的使用，未來其他國家也會無法使用以鉛的化合物所製備出之元件或產品，所以使用非鉛壓電材料在未來就有其必要性。就現有的非鉛系統已發現到某幾種特定材料混合，其壓電性質接近 PZT：Yasuyoshi *et al.* [12] 發現較優取向 (Textured) 的 $(K, Na)NbO_3-LiTaO_3-LiSbO_3$ (LF4T) 三元系統性質接近 PZT-4，是介於擬鈦鐵礦型 (Pseudo-ilmenite-type) 與鈣鈦礦型 (Perovskite-type) 晶向共存轉換區域 (MPB) 的結構，其微組織呈現薄片狀，居禮點為 $253^\circ C$ ；Avrahami [13] 由實驗數據提出 $BaTiO_3$ 添加 8wt%Zr 性質接近 PZT-8。其中壓電響應 (Piezoelectric response) 變大的原因認為是所添加的 ZrO_2 能穩定 $BaTiO_3$ 菱體相 (Rhombohedral phase) 的存在，表二為相關壓電性質整理；在介電性質方面， $Ba(Zr_yTi_{1-y})O_3$ 也有不錯的表現，Tang *et al.* [14] 指出 $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ 在 10KHz、溫度 297 K 下，介電常數 (dielectric constant) 達 7620，介電損失 $\tan \delta$ (dielectric loss) 為 0.0035。

奈米技術應用方面

一般而言，晶域大小約為一百奈米，所以當 PZT 的晶粒降低至 100 奈米尺度時，由於晶粒尺寸接近晶域大小，所以一個晶粒即可視為一個晶域。另外因為晶域比較小，所以其所產生的效應一定會與以往我們所熟知的不同。因此從 PZT 奈米

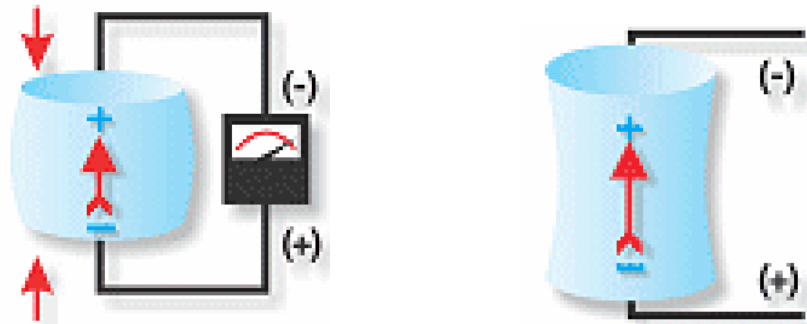
晶粒了解新的性質在近幾年中已成為一非常重要的研究主題。

計算材料模擬

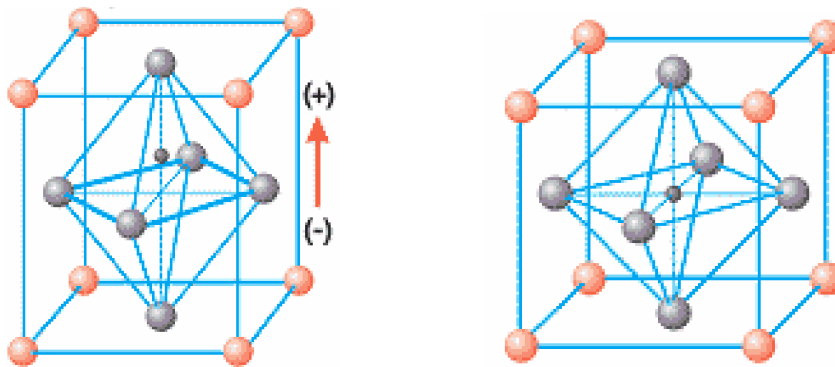
隨著電腦科技的迅速發展，理論分析與數值模擬在新型材料的開發上已扮演著越來越重要的角色。因此創新理論的提出與現代數學模式的建立，近年來在材料科學領域上已受到高度的重視。另外隨著儀器量測解析度的大幅提升，微觀材料的計算與模擬已能逐漸與微觀的實驗觀察作詳細的比對與驗證。透過計算模擬，如以量子力學為基礎的第一原理計算、分子動力模擬、膠粒於溶液中的離散元素模擬 [15] 等，我們可以掌握重要的材料微觀機制，並進一步預測與改善材料巨觀性質。

擴展壓電陶瓷之應用

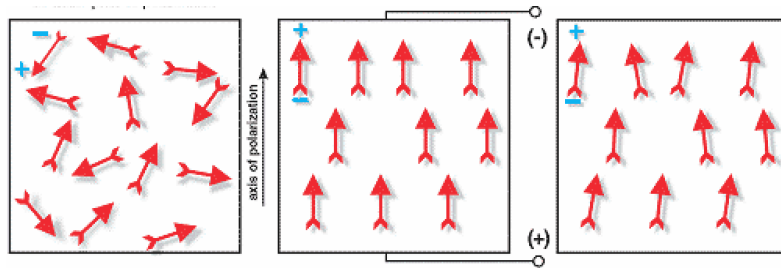
將新的安全設計加入壓電之應用，發揮材料的特性，並應用到新的領域。壓電材料過去主要用於超音波醫療中之非破壞性的檢測元件，或用在 AFM 中作為微量移動裝置元件，甚至用於噴墨式印表機的噴頭，這些都是非常成功的應用，相信在未來在新的微機電時代，將壓電材料導入新的安全偵測設計之中會成為一重要的方向。



圖三：壓電材料機械能與電能轉換的現象 (modified after [16])。



圖四：鈣鈦礦類壓電陶瓷的晶相 (modified after [16])。



圖五：多晶壓電陶瓷的極化處理 (modified after [16])。



圖六：鈦酸鋇陶瓷晶域與晶域壁之微結構 [17]。

表二 PZT 與 BaTiO3 各項性質(數據來源 Sensor Technology Limited)

	PZT-5H	PZT-8	BaTiO ₃	BaTiO ₃ +2wt%ZrO ₂
Curie Temperature(°C)	193	300	120	108
k_p Coupling Factor	0.65	0.51	0.354	
K_{33}^T ($\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$)	3400	1000	1900	1075
d_{31} (10^{-12} m/V)	-274	-97	-79	-70
g_{31} (10^{-3} Vm/N)	-9.1	-10.9	-4.7	-7.7

3.2 壓電感應元件設計與模擬分析

壓電元件的感測原理與雷達相似，皆是透過波的反射，計算出與另一物體的距離與相對速度，不同的是壓電元件產生與接收的波為超音波。當輸入固定頻率的交流電時，壓電元件會依此電流的頻率，產生機械性的振動，此諧振的頻率在超音波的頻帶中，並依此元件結構振動的方向，發射出超音波。而產生的超音波遇到欲偵測的物體時，部分的波會被反射回來。此時該超音波會對壓電感應元件施加作用力，此作用力再進一步產生對應的電子訊號。

壓電元件在三維空間的力學行為，在忽略材料的磁、熱效應與遲滯的情況下，可以透過求解下列的偏微分方程式計算出：

$$\begin{aligned}c_{ijkl}^E u_{k,li} + e_{kij} \varphi_{,ki} &= \rho \ddot{u}_j \\ e_{kij} u_{i,jk} - \varepsilon_{ij}^S \varphi_{,ij} &= 0\end{aligned}$$

其中 c_{ijkl}^E ， e_{kij} ， ε_{ij}^S 與 ρ 分別是壓電材料的彈性係數、壓電係數、介電係數與密度； u_i 為三維卡式座標的彈性位移， φ 為電壓（電位）。而應力、應變、電荷與電場則有下列的組成律關係：

$$\begin{aligned}T_{ij} &= c_{ijkl}^E S_{kl} - e_{kij} E_k \\ D_i &= e_{ikl} S_{kl} + \varepsilon_{ij}^S E_k\end{aligned}$$

其中 T_{ij} ， S_{ij} ， D_i 與 E_i 分別是應力、應變、電荷與電場。

壓電材料的彈性係數、壓電係數、介電係數等材料參數的量測可由阻抗分析器（impedance analyzer，如圖七所示）與有解析解的壓電振動試體求得之。當我們調整阻抗分析器的電流頻率時，電阻最小的壓電試體振動頻率即為共振頻率，而電阻最大的壓電試體振動頻率即為反共振頻率。透過共振與反共振頻率與幾組試體振動子，我們即可換算出此壓電材料的材料參數。



圖七：HP-4294A 阻抗分析器（www.agilent.com）。

在設計壓電元件時，無因次的機電耦合因數 k (electromechanical coupling factor) 是描述壓電元件的結構設計與材料選擇優劣之重要依據。機電耦合因數 k 的大小代表機械能與電能兩種型式互換時的轉換效率，其定義如下：

$$k = \sqrt{\frac{W_{12}}{W_1 W_2}}$$

其中 W_1 ， W_2 與 W_{12} 分別代表機械能、電能和壓電效應產生的能量。對於一些簡單的元件幾何與給定的邊界條件，我們可由壓電偏微分方程式與材料組成律推導出機電耦合因數，如表三所示。對於較複雜的元件幾何與邊界條件，我們一般以有限元素法計算求解之。在處理機械與電耦合行為分析時，ABAQUS、ANSYS 與 FEMLAB 是目前較常被使用的商用有限元素分析軟體。

最後，功能性的考量往往是設計壓電元件最重要的指標。一般理想的感應元件需盡可能擁有高靈敏度、快速與線性感應、能量交換可逆性、高可靠度、高訊號與低外在環境影響等特性。一般在設計壓電元件則盡可能在材料選擇、元件結構與元件共振與反共振頻率的區間內，滿足上述理想感應元件之需求。

表三：常見的機電耦合因數 k (after [6])

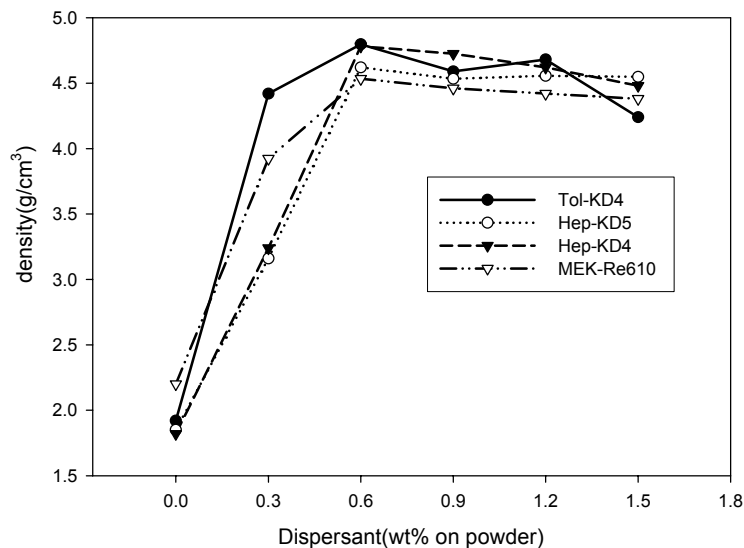
$k_{31}^l = d_{31} / \sqrt{\epsilon_{33}^T s_{11}^E}$	All stress components zero except T_1
$k_{33}^l = d_{33} / \sqrt{\epsilon_{33}^T s_{33}^E}$	All stress components zero except T_3
$k_{36}^l = d_{36} / \sqrt{\epsilon_{33}^T s_{36}^E}$	All stress components zero except T_6
$k_p = k_{31} / \sqrt{2 / (1 - \sigma^p)}$ *	All stress components zero except $T_1 = T_2$
$k_{31}^w = \frac{d_{31} - \frac{s_{12}^E}{s_{22}^E} d_{32}}{\sqrt{\left(\epsilon_{33}^T - \frac{d_{32}^2}{s_{22}^E}\right) \left(s_{11}^E - \frac{s_{12}^E{}^2}{s_{22}^E}\right)}}$	T_2, T_1 only nonzero stress $S_2 = 0$
$k_{33}^w = \frac{d_{33} - d_{31} \frac{s_{13}^E}{s_{11}^E}}{\sqrt{\left(\epsilon_{33}^T - \frac{d_{31}^2}{s_{11}^E}\right) \left(s_{33}^E - \frac{s_{13}^E{}^2}{s_{11}^E}\right)}}$	T_3, T_1 only nonzero stress $S_1 = 0$
$k_{33}^t = e_{33} / \sqrt{c_{33}^D \epsilon_{33}^S}$	S_3 only nonzero strain
$k_{15}^t = e_{15} / \sqrt{c_{55}^D \epsilon_{11}^S}$	S_5 only nonzero strain

四、研究方法、結果與討論

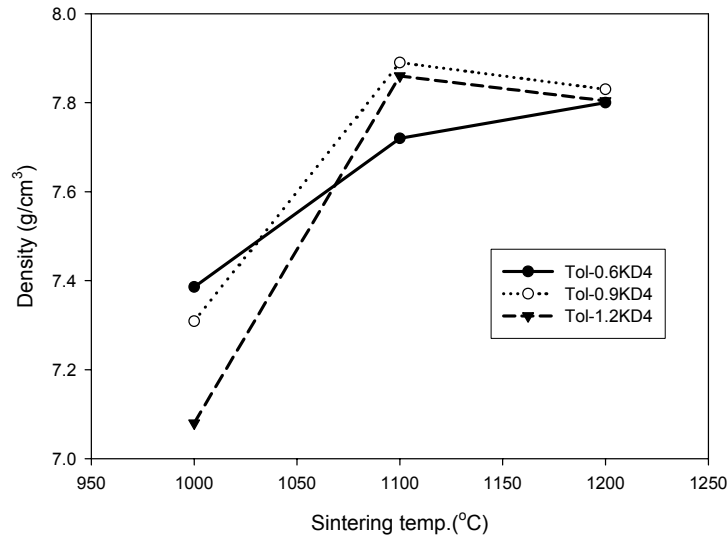
本研究為三年期的研究，我們目前已於本年度實作出應用最廣的 PZT 超音波元件，並初步測試發展與整合設計所需的計算方法與軟體平台。完成的工作項目包括濺鍍靶材製作、薄殼狀 PZT 元件製作、自製壓電材料微結構性質分析、小面積濺鍍法製備 PZT 薄膜、無鉛壓電材料系統的初步開發、自製壓電元件材料係數量測與壓電元件的初步計算模擬。以下針對研究方法與成果做一簡述與討論。

4.1. 濺鍍靶材製作

靶材製作方法採用陶瓷膠粒製程，因 PZT 中所含的鉛在水溶液中會以離子態溶出，所以分散基使用有機溶劑。有機溶劑選擇方向除了使用一般常用之二丁酮外，另選擇非極性之正庚烷及甲苯作為分散基。而所加入分散劑則先與上述三種分散基進行溶解度測試後，篩選出 23 種配方再進行沉降實驗。透過離心 (3000g) 或靜置試驗 (一星期)，進一步選出 KD4-甲苯，RE-610-二丁酮，KD4-正庚烷，KD5-正庚烷這四種較佳的組合。接著進行生胚密度與燒結密度分析，取得最佳之配方及燒結溫度。圖八所示為不同分散劑所得到之離心沉降生胚密度，其中以 KD4-甲苯系列具有較佳之生胚密度。將此系統進行燒結溫度測試。圖九為 KD4-甲苯系列之燒結密度曲線，其中以 0.9-KD4-甲苯有較佳之密度。以此配方作為壓濾法製作靶材以及塊狀樣品的配方，目前已可以獲得高密度無裂痕之靶材。



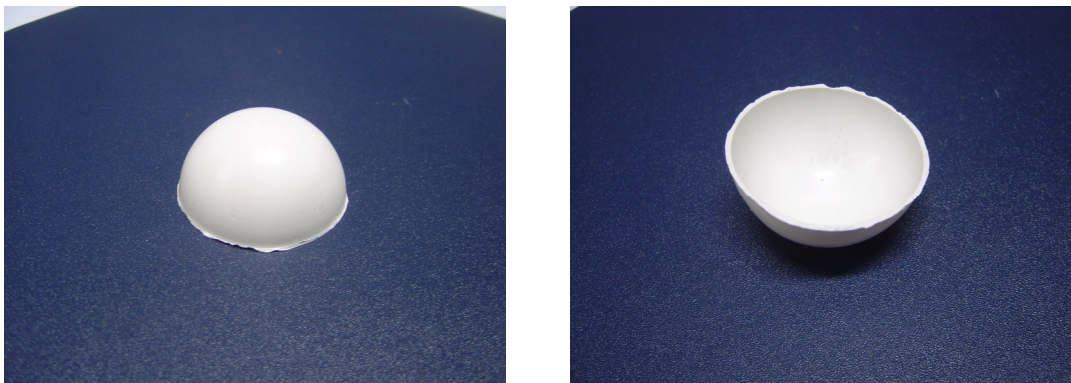
圖八 Green density plotted against amount of added dispersant in ●: KD4-toluene system, ○: KD5 in Heptane system, ▼: KD4 in heptane, ▽: Re610 in 2-butanone (methyl ethyl ketone) solution.



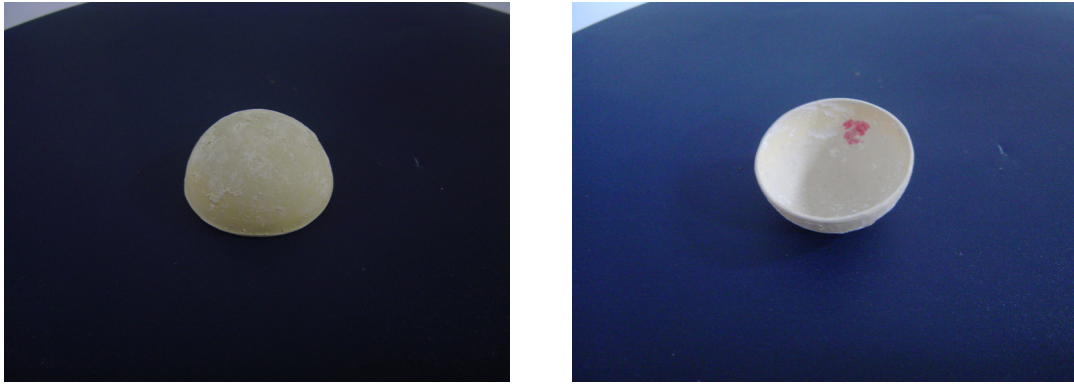
圖九 Sintered density of PZT material sintered at different temperature. The starting slurry is prepared by ●: 0.6wt%, ○: 0.9wt%, ▼: 1.2wt% KD4 based on the mass of PZT powder in toluene.

4.2 薄殼狀 PZT 元件製作

薄殼狀 PZT 元件利用低壓射出成形而得，利用塑料混練時扭矩的變化，黏度大小及重量損失分析，得到較佳之 PZT 混練成射出胚料後，以 Peltsman 低壓射出機製成薄殼狀 PZT 生胚，再利用 Friedman 及 Ozawa 之動力方程式分析推導出塑料高分子的分解動力能和反應級數得到脫脂曲線後，進一步以熱重分析儀得到脫脂最佳條件，完成脫脂進行燒結得到薄殼狀 PZT 元件見圖十及圖十一。



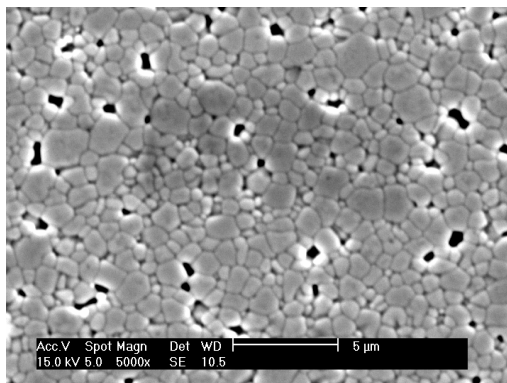
圖十 The green body of thin-shell-type PZT cup.



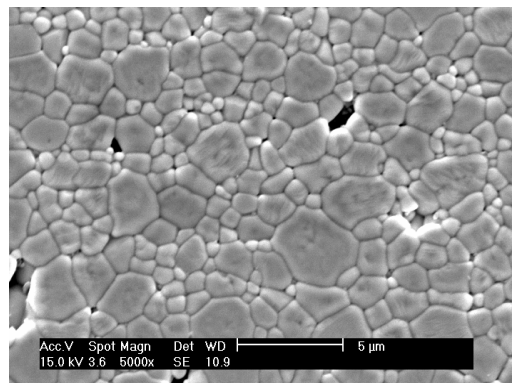
圖十一 The thin-shell type PZT cup after sintering.

4.3 自製壓電材料微結構性質分析

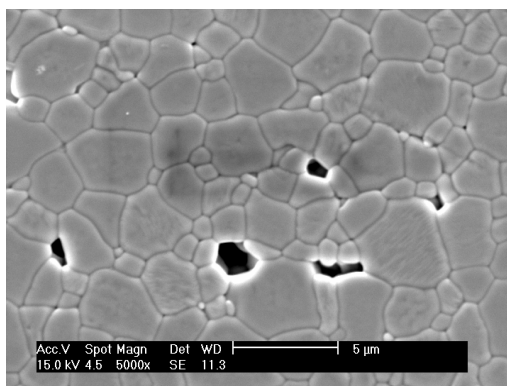
微結構分析主要針對晶粒大小進行分析，較大之晶粒雖然具有較多之電域壁，容易經由極化後的得到較高機電耦合因素，但 PZT 機械品質因素則因浪費較多的動能在電域壁之摩擦上而不易提升。目前 PZT 微結構分析主要是利用 SEM 觀測不同燒結溫度下 PZT 晶粒大小之變化，針對燒結密度較高之 KD4-甲苯系列之 PZT 試片，完成如圖十一的金相分析，由圖中可以觀測出 PZT 晶粒隨著燒結溫度而上升，密度較低時孔洞數量也較多，後續之微結構觀察將會再針對塊材內部以及電極介面之缺陷存在與否進行觀測。



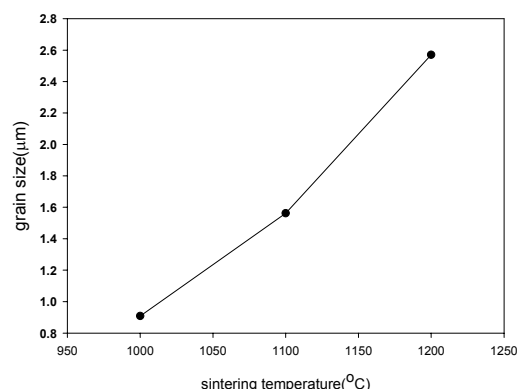
(a)



(b)



(c)



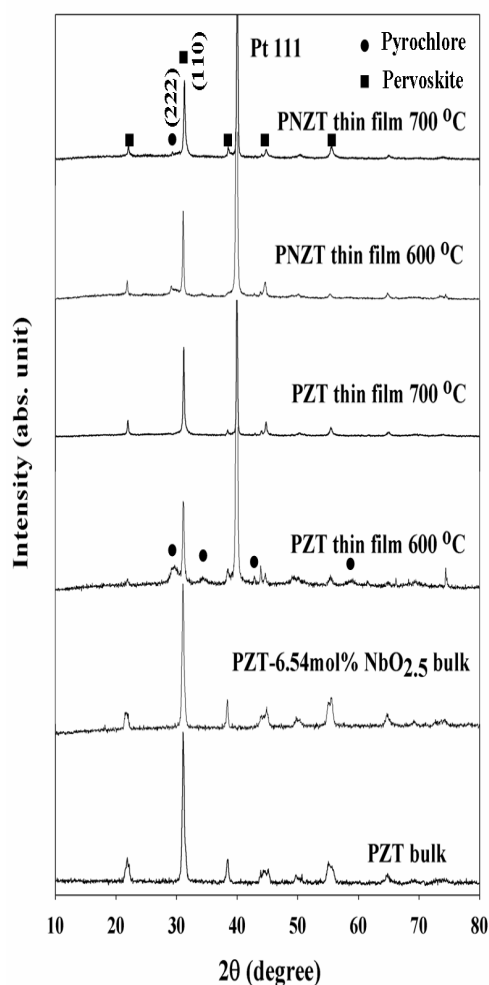
(d)

圖十二 SEM micrographs of PZT sintered at (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C for 1h and (d) average grain size.

4.4 小面積濺鍍法製備 PZT 薄膜

PZT 薄膜方法為將離子打薄機之試片載台改裝後，令靶材及基板都可以在試片載台上，再利用離子鎗發射高能氬離子將靶材中原子打出後，令其隨機沉積在兩種基板上，一是氧化鋁，一是矽晶片。

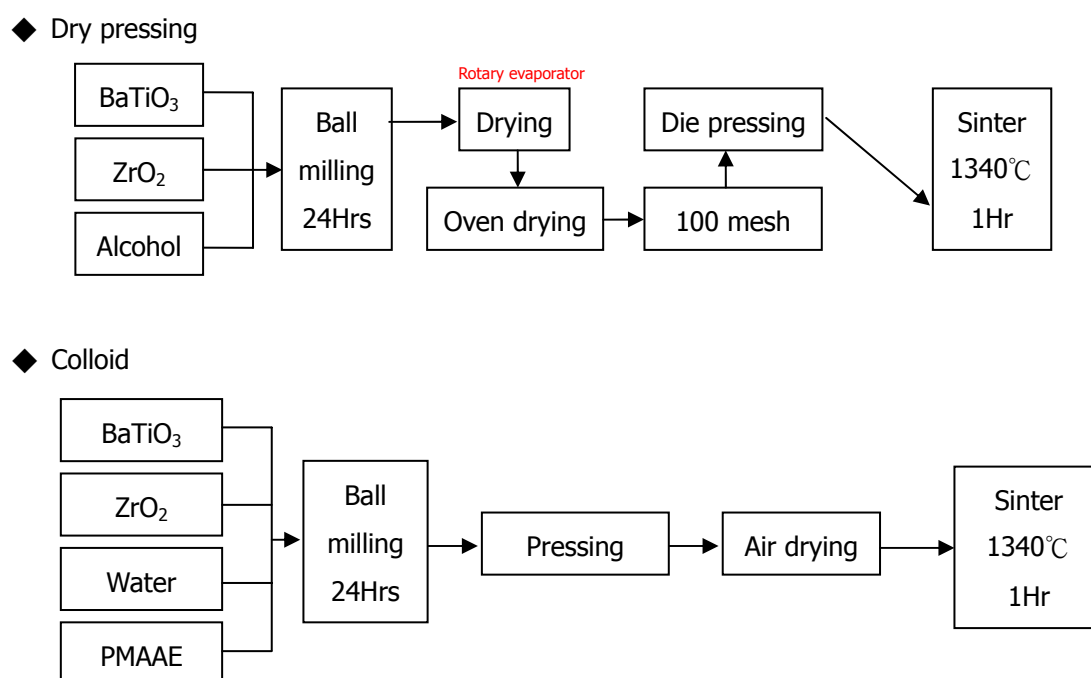
濺鍍薄膜之厚度及表面型態利用SEM觀察，結晶相以及優選位向使用XRD觀測。目前使用之製程所使用之靶材為PZT單一靶材，其組成為鉛鈦比 52/48 之鈣鈦礦相PZT靶材。圖十三是一系列X光繞射鑑定薄膜晶相之結果，以離子濺鍍 (IBSD)方式將PZT/PNZT (PZT加入少量的Nb) 靶材濺鍍到含有白金及鈦薄膜之矽晶片(Pt/Ti/Si)，隨後在 600 及 700 °C熱處理，結果顯示除了位在 39.94° 的繞射峰是屬於Pt (111)晶面，其他均屬於鈣鈦礦相(perovskite)及非常少量的焦綠石相(pyrochlore, 成份 $Pb_2(Zr, Ti)_2O_{7-x}$)。由前述分析結果可知，不論是PZT或PNZT有必要在 700°C熱處理，才能的到純淨的鈣鈦礦晶相 [18]。



圖十三 經由不同熱處理之 PZT 及 PZT(不含及含 5% Nb₂O₃) 之塊材或鍍膜之 X 光繞射圖譜。

4.5 無鉛壓電材料系統的初步開發

由文獻資料探討，我們認為 $Ba(Ti_yZr_{1-y})O_3$ 將會是個不錯的非鉛材料系統，希望藉由Barium Titanate ($BaTiO_3$) 和Zirconia (ZrO_2) 的混合製程技術，以獲得壓電常數 d_{33} 高的非鉛壓電陶瓷塊材。本研究分別以一般乾壓及膠粒製程的方式製備非鉛材料系統，流程如圖十四所示，在 $BaTiO_3$ 中添加不同比例的 ZrO_2 (0、5、8、13 wt%)，乾壓部分選用直徑為兩公分的圓形模具，施加壓力為90 MPa。膠粒製程的溶劑為去離子水，選用的分散劑為PMAAE。試片經拋光、 $1140^\circ C$ 下thermal etching後做SEM觀察。



圖十四 乾壓與膠粒製程流程示意圖。

磁滯曲線分析(Hysteresis $D-E$ loop)

無論是乾壓或膠粒製程，磁滯曲線的圖型都隨著 ZrO_2 含量的增加而縮小，殘留極化值(P_r)也如文獻所示隨 ZrO_2 量的增加而減小 [19]。表一為利用量測 $C-V$ curve 所得到的室溫介電係數(dielectric constant, K)與介電損失($\tan \delta$)。

SEM微結構觀察

此次兩組實驗在沒有binder的添加之下，密度與緻密性表現不佳，孔洞的情形嚴重，尤其是乾壓製程(圖十五b、c)。在乾壓方面，pure $BaTiO_3$ 發現有異常成長的現象(圖十六)，5%及8%的孔洞過多，而13%則是出現針葉狀的第二相。在膠粒製程方面(圖十七)，孔洞情形較為輕微；pure $BaTiO_3$ 的晶粒相當粗大，約 $50 \mu m$ 左右，5%已經有雪花狀第二相出現，8%的第二相變小分布更均勻，13%的第二相粗大且孔洞密佈。值得一提的是，在顯微結構呈現孔洞大量分佈的情形時(乾

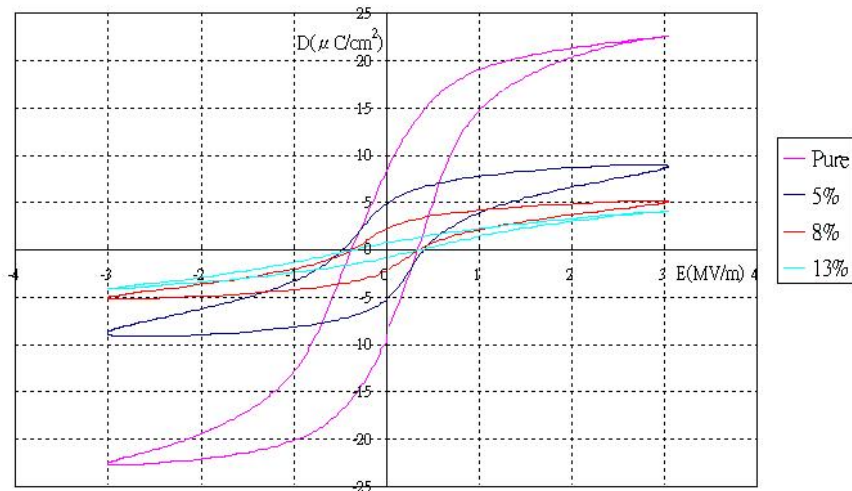
壓5%及8%、膠粒製程13%)，其磁滯曲線表現有類似之處，當電場加至 ± 3 MV/m 時，極化值(D)呈約略上升，明顯的有leakage情況，故孔洞會造成漏電現象。

由本次實驗知道緻密性對電性有著深鉅的影響，故在製程方面，之後將會尋找適當的binder減少孔洞的發生。在電性量測方面，我們目前已添購 displacement gauges來測量壓電常數 d_{33} ，屆時會有更完整的數據資料。在顯微結構方面，第二相晶體結構的定性分析是下一步要做的，並會準備TEM試片來做進一步鑑定。在壓電性質方面，系統中將加入第四款元素如Ca、Nb、或Sr以調整其介電性質。

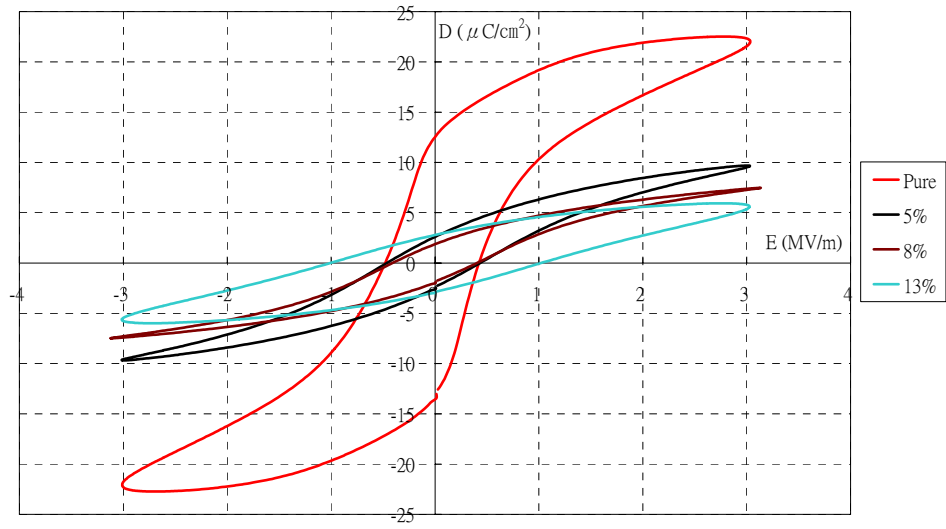
表四：Ba(Ti_yZr_{1-y})O₃室溫介電係數(dielectric constant, K)與介電損失($\tan \delta$)

		Dielectric constant K (25°C)	Dielectric loss ($\tan \delta$)
乾壓	Pure BT	4500	0.52
	5%	1500	0.33
	8%	1300	0.23
	13%	/	0.20
膠粒製程	Pure BT	4000	0.52
	5%	1700	0.4
	8%	1600	0.14
	13%	~1000	0.12

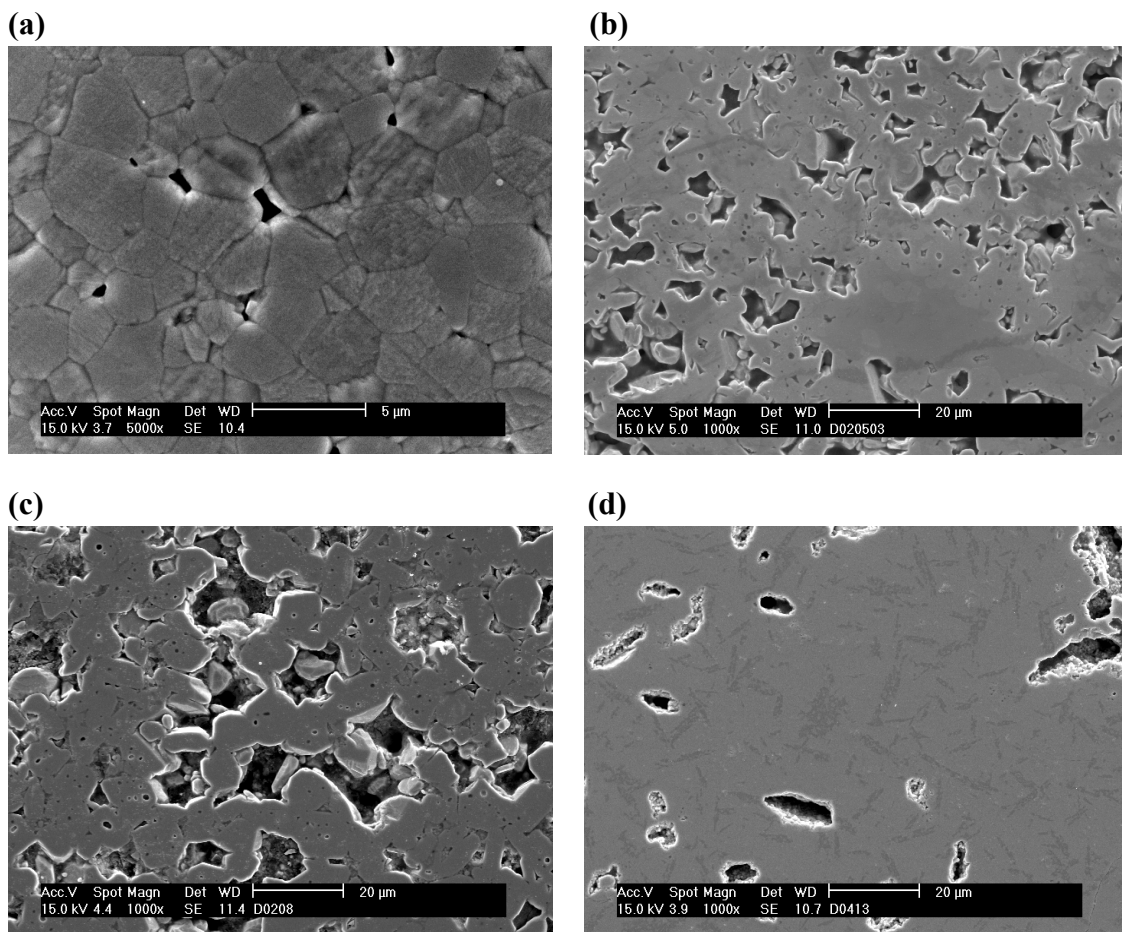
Measured D-E Loops for Various Ferroelectrics



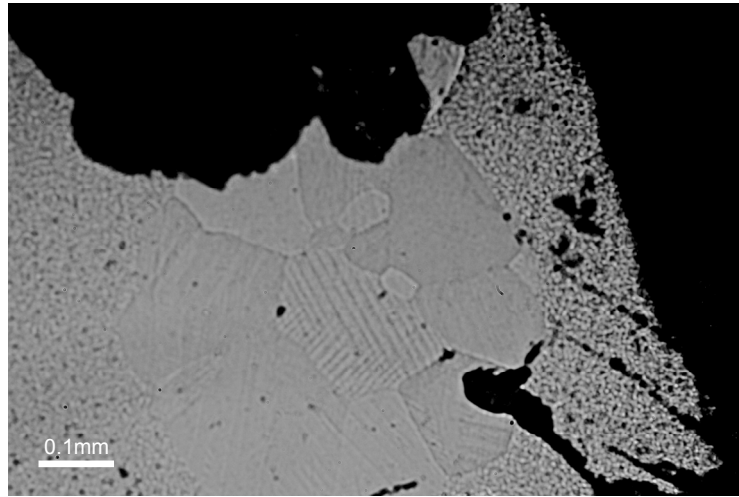
圖十五 乾壓製程Ba(Ti_yZr_{1-y})O₃ ceramics的磁滯曲線



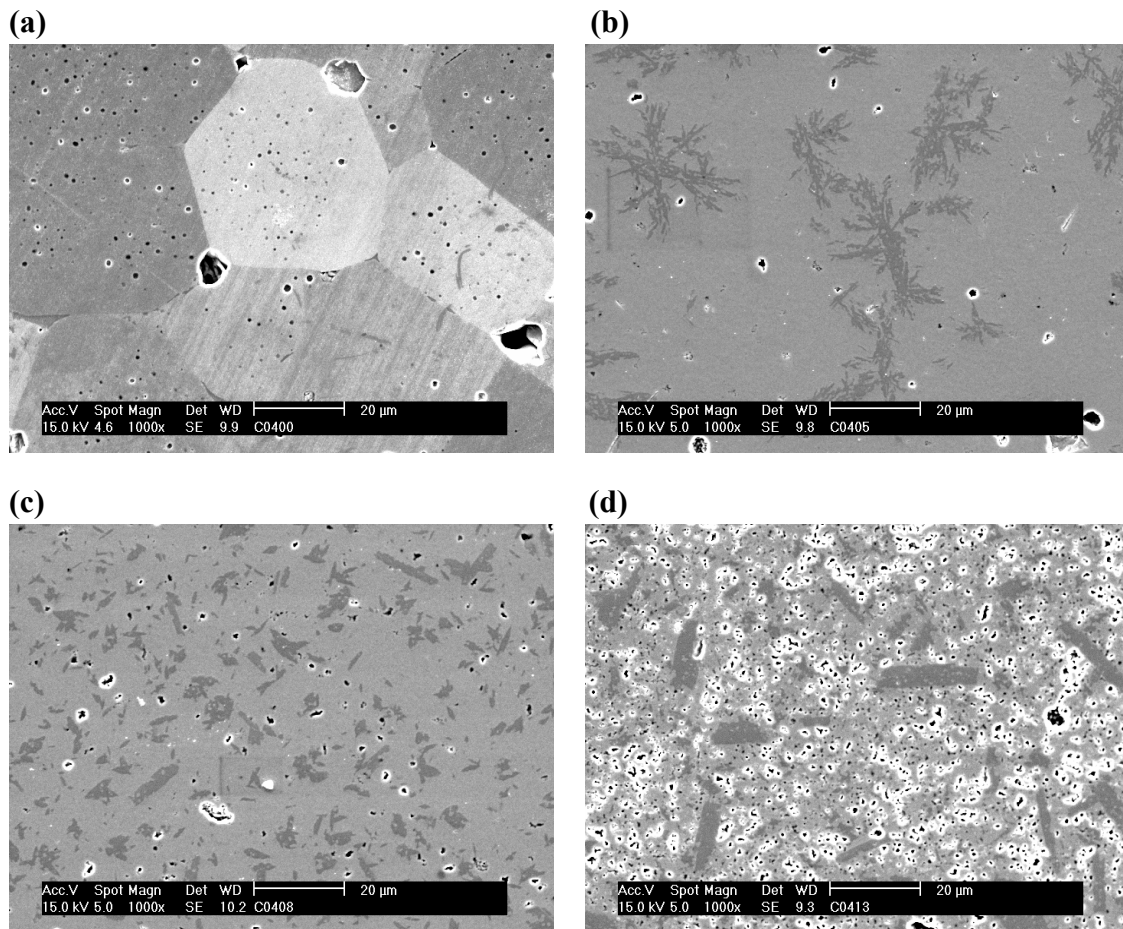
圖十六 膠粒製程 $Ba(Ti_yZr_{1-y})O_3$ ceramics的磁滯曲線



圖十七 乾壓 SEM: (a) pure、(b) 5%、(c) 8%、(d) 13%



圖十八 乾壓pure BaTiO₃異常晶粒



圖十九 膠粒製程 SEM: (a) pure、(b) 5%、(c) 8%、(d) 13%

4.6 自製壓電元件材料係數量測

在利用有限元素計算模擬之前，必須先知道壓電材料的各項係數，亦即壓電材料組成律中的各項係數，其中包括彈性係數 (elastic constants)、壓電應力電荷常數 (piezoelectric stress constant) 與介電常數 (dielectric constant) 等係數，方能透過商用套裝軟體 (如ABAQUS等) 進行分析。就本計畫所使用的PZT材料而言，由於PZT材料在晶體的結構上為6mm點群，利用晶體結構的對稱性可將材料常數簡化成10個獨立變數，可以下列矩陣形式表達：

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \\ D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11}^E & s_{12}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} \\ s_{12}^E & s_{11}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} \\ s_{13}^E & s_{13}^E & s_{33}^E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & 0 & 0 & s_{55}^E & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{55}^E & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{66}^E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & \varepsilon_{11}^T & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{11}^T & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{33}^T \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \\ E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \quad (1)$$

上式中 S 為應變、 D 為電位移、 T 為應力、 E 為電場。 s_{pq} 為柔度係數 (compliance constant)、上標 E 代表固定電場； d_{ij} 為壓電應變電荷常數 (piezoelectric strain constant)、 ε_{ij} 為介電常數 (dielectric constant)，上標 T 代表固定應力。對於此 10 個材料係數，傳統上是利用 IEEE Standard [6] 中所制定的方法，針對幾種特殊幾何形狀的壓電元件利用實驗方式進行量測，透過元件的反應反算材料係數。然而此種方法有其侷限之處：(1) 實驗本身有其困難之處。舉例而言，欲量測壓電材料的介電係數 (dielectric) 時，必須將電流頻率設定在小於最低共振頻率下量測平板的介電 (permittivity)，一般實驗儀器並不容易做到。(2) IEEE Standard 中只規範材料係數為實數 (real) 的量測方式，而非複數型態的量測，此種量測方式忽略了機電耦合過程中的能量損失。

為克服上述缺陷，本計畫利用阻抗分析儀 (HP4294A) 以及文獻上的迭代方法 [20-22]，利用四種特定的壓電元件幾何形式來求得 PZT 材料的 10 個獨立變數。以下為四種元件幾何形式與量測物理量的說明：

一、極化及振盪皆在縱方向的圓柱體：此種元件的幾何形狀如圖二十 (a) 所示，此種元件的阻抗 (impedance) 可寫成如下形式：

$$Z = -i \left(\frac{L}{2\pi f A} \right) \left(\frac{1}{\varepsilon_{33}^T} + \frac{g_{33}^2}{s_{33}^D} \right) + i \left(\frac{g_{33}^2}{2\pi^2 A f^2 s_{33}^D \sqrt{\rho s_{33}^D}} \right) \tan \left(\pi L f \sqrt{\rho s_{33}^D} \right) \quad (2)$$

上式中 L 為圓柱體元件的長度， A 為圓柱截面積， ρ 為元件密度， f 為頻率。此外還包括了 s_{33}^D 、 g_{33} 與 ε_{33}^T 三個材料參數，值得注意的是此式只適用於圓柱幾何形狀滿足 $L/l > 10$ 之條件下，其中 l 為截面直徑，。

二、極化在橫方向且厚度振盪的薄板：元件的幾何形狀如圖二十(b)所示，元件的阻抗 (impedance) 可寫成如下形式：

$$Z = -i \left(\frac{t}{2\pi f A} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{11}^S} \right) + i \left(\frac{h_{15}^2}{2\pi^2 A f^2 c_{55}^D \sqrt{\frac{\rho}{c_{55}^D}}} \right) \tan \left(\pi f t \sqrt{\frac{\rho}{c_{55}^D}} \right) \quad (3)$$

上式中 t 為元件厚度， w 為元件寬度。此外並包括了 c_{55}^D 、 h_{15} 與 ϵ_{11}^S 三個材料參數。值得注意的是，此式只適用於元件形式在 $L/t > 10$ 及 $w/t > 10$ 之條件下。

三、極化及振盪方向皆在厚度方向的薄圓板：元件的幾何形狀如圖二十(c)所示，元件的阻抗 (impedance) 可寫成如下形式：

$$Z = -i \left(\frac{t}{2\pi f A} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{33}^S} \right) + i \left(\frac{h_{33}^2}{2\pi^2 A f^2 c_{33}^D \sqrt{\frac{\rho}{c_{33}^D}}} \right) \tan \left(\pi f t \sqrt{\frac{\rho}{c_{33}^D}} \right) \quad (4)$$

上式中 t 為元件厚度， a 為斷面半徑。此外並包括 c_{33}^D 、 h_{33} 與 ϵ_{33}^S 三個材料參數。值得注意的是，此式只適用於元件形式在 $2a/t > 10$ 之條件下。

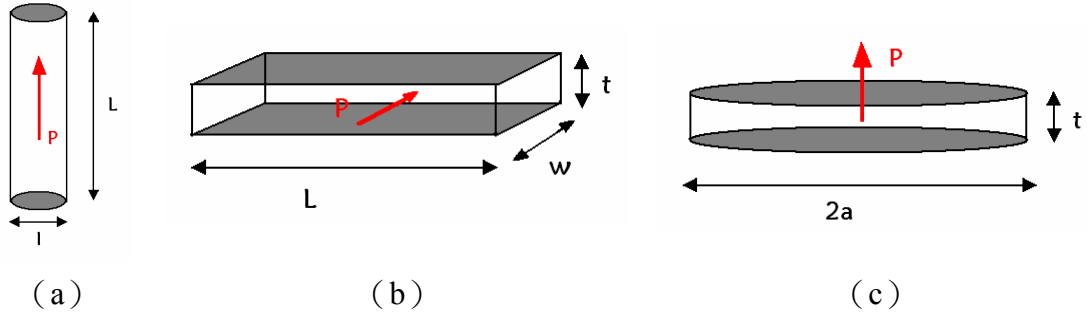
四、極化在厚度方向，振盪在徑度方向的薄圓板：元件的幾何形狀如圖二十(c)所示，元件的導納 (admittance) 可寫成如下形式：

$$Y = i \left(\frac{2\pi^2 f a^2}{t} \right) \left(\epsilon_{33}^T + 2d_{31}^2 \frac{c_{11}^P}{\frac{1}{2 - \Gamma_1 \left[2\pi f a \sqrt{\frac{\rho}{c_{11}^P}}} \right]} - \frac{1}{1 + \sigma^P}} \right) \quad (5)$$

上式中包括 c_{11}^P 、 d_{31} 與 ϵ_{33}^T 三個參數組成。值得注意的是，此式只適用於元件形式在 $2a/t > 16$ 之條件下，因此若滿足此條件，可以與第三種壓電元件共同使用。方程式 (5) 中的 σ^P 、 c_{11}^P 與 Γ_1 之定義如下：

$$\sigma^P = - \left(\frac{s_{12}^E}{s_{11}^E} \right) ; c_{11}^P = \frac{s_{11}^E}{(s_{11}^E)^2 - (s_{12}^E)^2} ; \Gamma_1(z) = \frac{zJ_0(z)}{J_1(z)} \quad (6)$$

上式中 J_0 與 J_1 分別代表零階與一階之貝索方程式 (Bessel function)。



圖二十 壓電材料係數量測之元件幾何示意圖

理論上透過阻抗分析儀 HP4294A，針對上述四種壓電元件量測不同頻率下的阻抗值，即可算出我們所欲知道的材料係數。以第一個元件為例，方程式 (2) 只包含三個未知的材料係數，故只需要量測三組頻率－阻抗值即可求解。然而由於式 (2) 乃一高度非線性方程式，並不容易直接求解。在此我們利用迭代方式計算材料係數。其步驟簡述如下：

1. 首先利用組抗分析儀求得壓電元件之共振頻率 f_r 與反共振頻率 f_a 。
2. 在反共振頻率附近對應最大與最小電抗 (reactance，即阻抗的虛數部分) 之頻率訂為初始之 f_1 及 f_2 ，其與共振頻率 f_a 之關係為

$$f_{2,1} = f_a \pm \Delta f_a \quad (7)$$

3. 利用半反共振帶寬，計算相對應之 s_{33}^D 初始猜測值為

$$s_{33}^D = \frac{1}{4\rho L^2 f_a^2} \left[1 - i \left(\frac{\Delta f_a}{f_a} \right) \right] \quad (8)$$

4. 利用阻抗分析儀量測對應 f_1 及 f_2 頻率之阻抗值，並將 s_{33}^D 代入方程式 (2)，此時方程式為 g_{33} 與 ϵ_{33}^T 的線性方程式，透過求解兩線性方程式即可得到 g_{33} 與 ϵ_{33}^T 。
5. 利用反共振頻率 f_a 所對應之阻抗值，並將前步驟的 g_{33} 與 ϵ_{33}^T 代回方程式 (2)，求解此一超越函數，得到更新後的 s_{33}^D
6. 判斷 s_{33}^D 是否收斂，若收斂則進行下一步驟；若尚未收斂則將更新後的 s_{33}^D 重新代回到步驟 4。
7. 計算壓電耦合係數 k_{33} 。

$$k_{33} = \left(1 + \frac{s_{33}^D}{\epsilon_0 \epsilon_{33}^T g_{33}^2} \right)^{-1} \quad (9)$$

8. 重新計算最大與最小電抗頻率 f_1 及 f_2 。

$$f_{1,2} = \frac{f_a}{\sqrt{1 \pm |k_{33}|}} \quad (10)$$

9. 判斷電抗頻率 f_1 及 f_2 是否收斂，若收斂則結束迭代過程；若尚未收斂則用

上述的電抗頻率重回步驟 2。

利用類似的方法可以求出其他三個元件的參數，即可得到所有必要的材料係數，再以壓電基本力學的轉換公式，可求得 PZT 材料所需的 10 個材料係數。

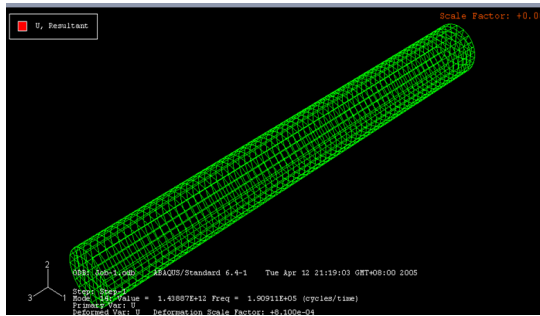
4.7 壓電元件計算模擬與初步成果

傳統上對於壓電元件的設計是透過試誤法來研發產品，然而此法不但耗時而且昂貴。本計畫利用數值模擬的方法來分析與設計壓電元件，可事先預測壓電元件之特性，瞭解壓電元件超音波波傳與輻射情形，甚至進一步對其進行最佳化設計，或作為發展新材質的依據。

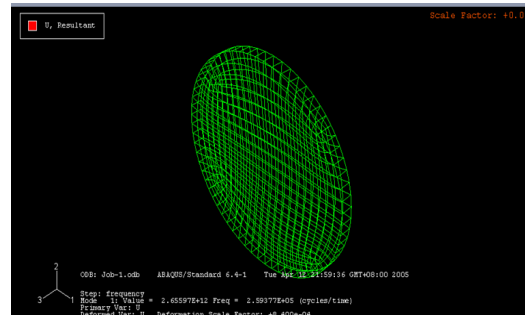
本計畫目前已利用商用有限元素分析軟體（ABAQUS及ANSYS）完成壓電元件自然振動（free vibration）特性所需的計算模擬。透過有限元素分析，可針對各種不同幾何形狀與邊界條件之壓電元件進行振動特性計算與模擬。若欲利用有限元素法進行壓電元件之自然振動特性分析，可假設機械邊界條件（mechanical boundary condition）為無應力束縛狀態（traction free）；同時假設元件某一表面電位為零，而另一表面電位不加以束制。此時壓電元件可視為開放式迴路（open-circuited），若利用有限元素特徵值分析（eigenvalue analysis）可得到壓電元件之反共振頻率（anti-resonance frequency）。另一方面，若假設壓電元件表面電位均為零，此時壓電元件可視為封閉式迴路（close-circuited），若利用有限元素特徵值分析（eigenvalue analysis）可得到壓電元件之共振頻率（resonance frequency），另一方面，使用ANSYS的頻率域分析（harmonic analysis），可得到電流對頻率之曲線，經過轉換，即得阻抗頻率響應圖。

以圖二十一所示之壓電換能器（transducer）為例，換能器主要是由我們自行製作的PZT材料，PZT4（6mm晶體結構）之各項材料係數如表五所列。在此利用20節點六面體元素進行模擬，所得之壓電元件之反共振模態（mode shape）如圖二十二所示，及阻抗頻率響應圖，如圖二十三所示，而對應之反共振頻率與實驗所得之結果列於表六，由此表可知：利用有限元素分析所得之共振與反共振頻率與實驗結果皆在3%以內。

除上述之壓電元件自然振頻分析外，利用有限元素商業軟體ABAQUS亦可進行壓電元件之動力分析，實際模擬壓電元件受電壓驅動後之振動歷時行為，用以反推壓電陶瓷元件需要多少電壓方能產生超音波。這些資料可用以提供設計壓電感應器形狀與尺寸之用，此部分相關的數值模擬目前正在積極進行中。

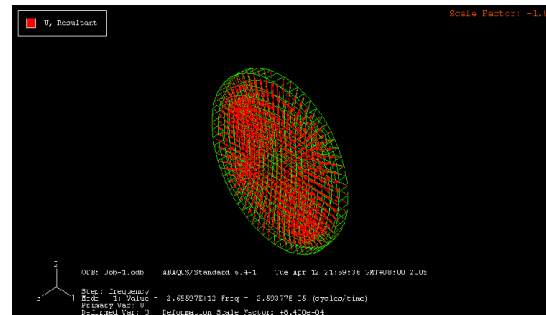
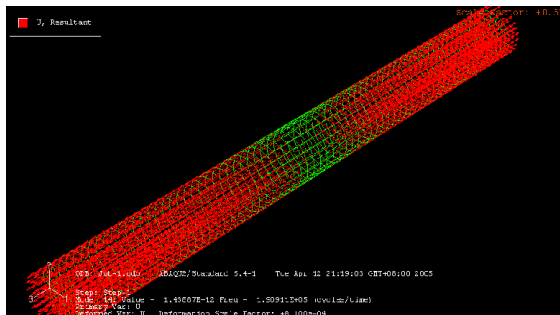


Length=	8.100E-03 m
Diameter=	8.500E-04 m

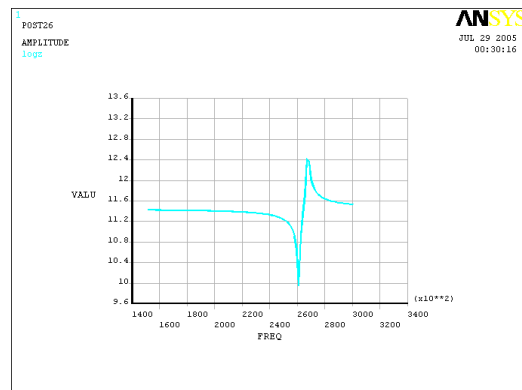
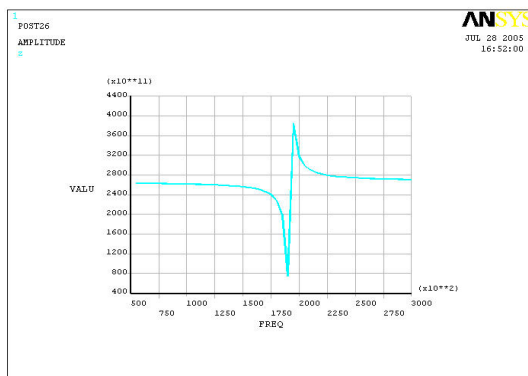


Thickness=	5.100E-04 m
Diameter=	8.400E-03 m

圖二十一 壓電換能器之幾何形狀（左為圓柱體，右為圓盤）



圖二十二 壓電換能器之自然振動模態（左為圓柱體，右為圓盤）



圖二十三 阻抗 (impedance) 對頻率之響應（左為圓柱體，右為圓盤）

表五 壓電換能器之材料係數

Material coefficients							
Elasticity matrix	91.8	21.118	0.344	0	0	0	GPa
	21.118	91.8	0.344	0	0	0	
	0.344	0.344	73.629	0	0	0	
	0	0	0	26.1938	0	0	
	0	0	0	0	26.1938	0	
	0	0	0	0	0	35.371	
Piezoelectric strain constants	0	0	-91.434	$\times 10^{-12}$	Volt/m		
	0	0	-91.434				
	0	0	95.345				
	0	261.7	0				
	261.7	0	0				
	0	0	0				
Dielectric matrix	7.6081	0	0	$\times 10^{-9}$	Farad/m		
	0	7.6081	0				
	0	0	29.536				

表六 壓電換能器的共振與反共振頻率

	HP4294 量出	FEM 模擬	頻率誤差
BAR fr	1.89111E+05	1.89283E+05	-0.09095%
BAR fa	1.90864E+05	1.90911E+05	-0.02462%
RADIUS fr	2.59512E+05	2.58820E+05	0.26665%
RADIUS fa	2.92053E+05	2.83473E+05	2.93782%

五、研究成果自評

本研究為三年期的研究，在第一年我們已實作出應用最廣的 PZT 超音波元件雛形，並初步測試發展與整合設計所需的計算方法與軟體平台。完成的工作項目包括濺鍍靶材製作、薄殼狀 PZT 元件製作、自製壓電材料微結構性質分析、小面積濺鍍法製備 PZT 薄膜、無鉛壓電材料系統的初步開發、自製壓電元件材料係數量測與壓電元件的初步計算模擬。在後續的研究第二年則將實作出效能較佳的非鉛超音波壓電感應元件，並完成設計壓電元件所需的計算方法與軟體平台。第三年則著重於元件系統與電子電路系統整合，並配合其他子計畫之需要，安裝感應系統並完成實機測試，建立相關資料，提供未來使用偵測元件設計之需要。整體而言，本計畫目標與進度皆符合或超前原來的規劃。目前在材料製程與元件設

計皆有相當不錯的成果，預期在未來的兩年內會有更多創新與整合的突破。

參考文獻

1. See for example, *National Intelligent Transportation Systems Program Plan: A Ten-Year Vision* by the Intelligent Transportation Society of America, January 2002.
2. I. Gresham, A. Jenkins, R. Egri, C. Eswarappa, N. Kinayman, N. Jain, R. Anderson, F. Kolak, R. Wohler, S. P. Bawell, J. Bennett, J.-P. Lanteri (2004), “Ultra-Wideband Radar Sensors for Short-Range Vehicular Applications,” *IEEE Trans. On Microwave Theory and Techniques*, **52** (9), pp. 2105-2122.
3. Honma, S. and Uehara, N. (2001), “Millimeter-Wave Radar Technology for Automotive Application,” *Technical Report*, Mitsubishi Electric Corporation, Japan.
4. W. P. Mason (1950), *Piezoelectric Crystals and Their Application to Ultrasonics*, D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey.
5. B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe (1971), *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press Limited, USA.
6. IEEE Standard (1987), *IEEE Standard on Piezoelectricity, ANSI/IEEE Standard 176-1987*, American National Standards Institute/Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, USA.
7. N. N. Rogacheva (1994), *The Theory of Piezoelectric Shells and Plates*, CRC Press, USA.
8. Moulson, A. J. and Herbert, J. M. (2003), *Electroceramics*, Second edition, John Wiley & Sons, USA.
9. 吳朗 (1994), *電子陶瓷-壓電*, 全欣科技圖書, 台灣。
10. 周卓明 (2003), *壓電力學*, 全華科技圖書股份有限公司, 台灣。
11. Cross, L. E. (1996), “Review Ferroelectric Materials for Electrochemical Transducer Applications,” *Materials Chemistry and Physics*, **43**, pp. 108-115.
12. Yasuyoshi, S., T. Hisaaki and T. Toshihiko, (2004), “Lead-free piezoceramics”, *Nature*, **432**, 84-87.
13. Avrahami, Y., (2004), *Composition and Microstructure Studies in High Actuation Materials*, Electroceramics Group, MIT, USA.
14. Tang, X.G., Chew, K.-H., and Chan, H. L. W., (2004), “Diffuse phase transition and dielectric tunability of $\text{Ba}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ relaxor ferroelectric ceramics”, *Acta Materialia* **52** (17), 5177-5193.
15. Li, J.-F., Chen, C.-S., Yu, B.-Y., Wei, W. J., “Simulation of Colloidal Particle Packing for Photonic Bangap Crystals,” final revision, *Journal of the American Ceramic Society*.

16. APC International (2004), *Piezoelectric Ceramics: Principles and Applications*, APC International Ltd., USA.
17. 鄭世裕 (1999), 壓電陶瓷, 陶瓷技術手冊, 汪建明主編, 修訂版, 全華科技圖書股份有限公司, 台灣。
18. 孟慶豪 (2005), Analysis on Processing and Properties of Nb₂O₅-Doped PZT Targets and Thin Films, 碩士論文, 國立台灣大學材料科學與工程學研究所, 台北, 台灣。
19. Hennings, D., A. Schnell, and G. Simon (1982), "Diffuse ferroelectric phase transition in Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O₃ ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (11), 539-44.
20. Alemany, C., Pardo, L., Jiménez, B., Carmona F., Mendiola, J., and González, A. M. (1994), "Automatic iterative evaluation of complex material constants in piezoelectric ceramics," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **27**, 148-155.
21. Alemany, C., González, A. M., Pardo L., Jiménez, B., Carmona, F., and Mendiola, J. (1995), "Automatic determination of complex material constants in piezoelectric ceramics," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **28**, 945-956.
22. Alguero, M., Alemany, C., Pardo, L. and Gonzalez, A. M. (2004), "Method for Obtaining the Full Set of Linear Elastic, Mechanical and Electromechanical Coefficients and All Related Losses of a Piezoelectric Ceramic," *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 209-215.