

BaTiO₃ 压电薄膜的制备及其性能研究

丁本勇, 巩建平

(太原理工大学 信息工程学院, 山西 太原 030024)

摘要:利用旋涂技术,在聚二甲基硅氧烷(PDMS)混合液中掺入不同质量分数(30%, 50%, 70%)的钛酸钡(BaTiO₃)纳米颗粒,并将混合物均匀涂在洁净的硅片表面进行旋涂处理;加热固化制得压电薄膜,并对压电薄膜进行极化处理,分别运用扫描电子显微镜(SEM),X线衍射(XRD)仪分析薄膜表面和BaTiO₃粉末。实验结果表明,薄膜内部BaTiO₃分布相对均匀,且其中BaTiO₃纳米颗粒为四方相。设计振动能量采集测试系统测试分析薄膜的输出开路电压和供电能力,分别用单悬臂梁振动和激振器敲击的形式对压电薄膜的输出特性进行研究。压电薄膜的输出电压峰-峰值与BaTiO₃的质量分数具有高度的一致性,在 $\omega(\text{BaTiO}_3)=70\%$ 时,输出电压最高,对应的峰-峰值为3.50 V。

关键词:旋涂;聚二甲基硅氧烷;钛酸钡(BaTiO₃);压电薄膜;开路电压

中图分类号:TN384;TM282;O484

文献标识码:A

DOI:10.11977/j.issn.1004-2474.2018.01.023

Preparation and Properties of BaTiO₃ Piezoelectric Thin Films

DING Benyong, GONG Jianping

(College of Information Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract:The piezoelectric film was prepared through adding the different mass fractions (30%, 50%, and 70%) of BaTiO₃ nanoparticles into PDMS mixture solution, uniformly coating the mixture on the surface of the clean silicon wafer for spin-coating treatment, and heat curing by using the spin-coating technique. The polarization treatment of the piezoelectric film was carried out. The surface of the film and BaTiO₃ powder were analyzed by SEM and XRD. The experimental results showed that the BaTiO₃ distribution was relatively uniform in the film, and the BaTiO₃ nanoparticle was the tetragonal phase. An vibration energy harvesting test system were designed to test and analyze the output open circuit voltage and power supply capacity of the piezoelectric film, the output characteristics of piezoelectric films were studied by single cantilever vibration and exciter knocking. The peak-to-peak value of the output voltage of the piezoelectric thin film was highly consistent with the specific gravity of BaTiO₃. When the specific gravity was 70%, the output voltage was the highest, and the corresponding peak-to-peak values was 3.50 V respectively.

Key words:spin coating; PDMS; BaTiO₃; piezoelectric film; open circuit voltage

0 引言

随着能源危机的不断加重,众多研究人员投入到寻找开发绿色可再生能源的工作中,从环境中采集机械振动能是解决该问题的重要突破口之一^[1]。研究人员基于电磁感应、静电感应和压电效应开发了电磁式、静电式和压电式等不同类型的能量采集器,由于压电式输出电压很高,目前压电式能量采集器的研究^[2-3]最多。作为压电式器件的核心材料,锆钛酸铅压电陶瓷(PZT)、聚偏氟乙烯(PVDF)、钛酸钡(BaTiO₃)等压电材料被广泛应用于振动能量采集中^[4-5]。压电材料主要分为压电聚合物和压电陶瓷两大类。压电聚合物(如PVDF)柔性好、耐冲击,

但压电性能相对较弱,使其应用受到极大的限制。压电陶瓷分为含铅和不含铅两大类。含铅压电陶瓷(如PZT)具有能量转化效率高、恢复力大等特点,故在日常生活中应用广泛。由于PZT的制备、使用和处理时会对环境造成严重污染,近年来,国内外研究学者的研究对象主要集中在无铅压电陶瓷上。BaTiO₃作为主要的无铅压电陶瓷之一,受到广大学者的密切关注。为了克服无铅压电陶瓷的力学性能差,脆性大及难加工等缺点,研究人员开始尝试将压电陶瓷粉末与聚二甲基硅氧烷(PDMS)混合制备复合型纳米发电机,得到了韧性和输出电压都较好的压电纳米发电机^[6]。2012年,Lin等基于钛酸钡纳

收稿日期:2017-02-23

作者简介:丁本勇(1991-),男,湖北孝感人,硕士生,主要从事钛酸钡压电薄膜的制备及性能的研究。通信作者:巩建平(1965-),男,副教授,硕士生导师。

米管添加至 PDMS 中制备了柔性透明的压电式纳米发电机,通过周期性的变形,可以产生 5.5 V 电压和 350 nA 电流。2014 年,Shin 等通过将 BaTiO_3 和 P(VDFP-HFP) 混合制备出压电式纳米发电机,通过性能检测可以产生稳定的 5 V 电压和 750 nA 电流。本文将固相法合成的 BaTiO_3 纳米粉末和 PDMS 通过不同质量分数混合,分别制备出 BaTiO_3 的质量分数为 30%、50% 和 70% 的 3 组压电薄膜。通过对不同质量分数的压电薄膜做电学测试,分析其恢复力和电压输出特性。

1 实验

BaTiO_3 薄膜的制备方法很多,本文选择旋涂法。旋涂具有简单,设备成本低及沉积温度低等优点。

1.1 BaTiO_3 及其薄膜的制备

将纯度为 99% 的二氧化钛(TiO_2)和 BaCO_3 粉料按摩尔比为 1:1 配料,用酒精作为介质球磨 24 h,取出干燥、研磨后,采用传统固相反应法在 1 050 °C 煅烧 4 h 制备粉末,再次球磨 24 h 得到 BaTiO_3 纳米粉末。取 PDMS A 胶和 B 胶按体积比为 10:1 配比,并搅拌、混合均匀后,分为 3 份分别加入质量分数为 30%、50%、70% 的 BaTiO_3 纳米颗粒搅拌 2 h。将制备好的混合粘稠液连同 Si 基底(2 cm×2 cm)一起在匀胶台上以 1 000 r/min 的转速旋转 1 min,这样会将多余的混合溶液甩出,并重复操作 4~6 次。取一片聚对苯二甲酸类塑料(PET)薄膜放在 BaTiO_3 薄膜上,并用重物将其压在热板上加热固化。热板温度设定在 80 °C,由于 BaTiO_3 薄膜处于一个半封闭的环境,固化时间超过普通情况,需要 8 h 以上;其后,将固化好的 BaTiO_3 薄膜连同已与之粘在一起的两片 PET 薄膜浸入酒精中清洗,烘干并剥下 BaTiO_3 薄膜。

本文采用油浴极化法来极化压电薄膜。油浴极化过程通过在纳米发电机的上、下电极间施加强度为 0.5~0.8 MV/cm 的电场,保持约 30 min,温度保持约 90 °C。结束时,缓慢降温,保持电场,即可得到 BaTiO_3 薄膜极化较好的柔性压电薄膜。

通过设计简易的测试电路,利用数字示波器测试不同情况下的 BaTiO_3 压电薄膜,记录示波器的输出电压波形,分析输出电压的波形反映 BaTiO_3 压电薄膜的压电特性。采用导电的铜胶带作为 BaTiO_3 压电薄膜的上、下电极,剪成大小有差别的 2 块分别置于符合薄膜的上、下两面,避免其上、下电极接触,并引出两条导线,用 PDMS 进行封装固定。将数字万用表的两个表笔分别与接出来的两根导线相连。

2 实验结果与讨论

图 1 为通过固相法制备的 BaTiO_3 粉末的 X 线

衍射(XRD)谱,插图为(200),(002)峰在 44°~46°直接的 XRD 谱图。由图可看出,其主要晶相与四方相 BaCO_3 的标准卡片(JCPDS card: 05-0626)相吻合,为四方相的钙钛矿结构。衍射峰强度都很高,且峰型尖锐,说明 BaCO_3 粉末有一个良好的结晶度。图中,当 $2\theta \approx 45^\circ$ 时,(200)、(002)晶面衍射峰出现分叉,表示有四方相的存在。当仅有立方相时,图中只有一个(200)晶面衍射峰,不存在 $2\theta \approx 45^\circ$ 时的分叉峰。因此, $2\theta \approx 45^\circ$ 时双峰的分叉越明显,表示四方相的含量越高^[7]。

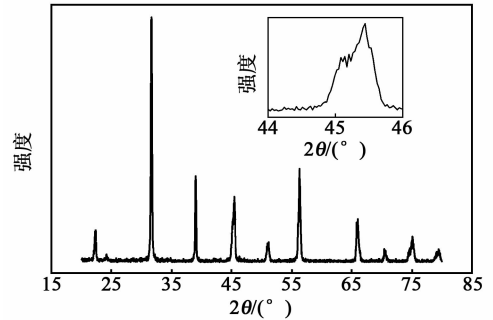


图 1 BaTiO_3 粉末的 XRD 谱

2.1 薄膜的扫描电子显微镜(SEM)分析

图 2 为不同质量分数的 BaTiO_3 粉末与 PDMS 混合的形貌图。由图 2(a)~(c)可看出,颗粒尺寸主要集中在 100 nm、大小均匀; BaTiO_3 颗粒与 PDMS 均匀混合,随着 BaTiO_3 粉末的质量分数增加,其分布密度也随着增加。由图 2(d)可看出,薄膜的厚度约为 120 μm 。由图 2(e)可见,固相法合成的 BaTiO_3 颗粒尺寸相对均匀。图 2(f)为复合压电薄膜结构示意图,本文用 Cu 胶带作电极,PDMS 作为封装剂,以稳固其结构。

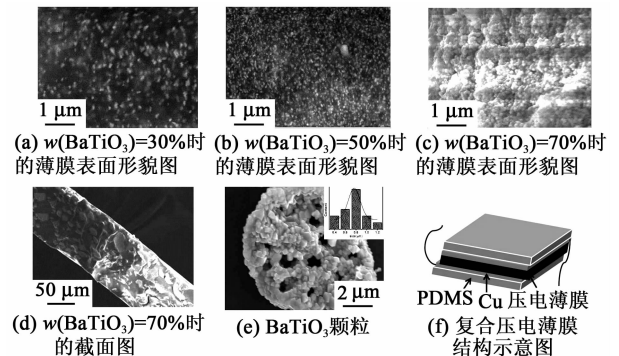


图 2 薄膜的 SEM 形貌图

2.2 压电薄膜的压电性能测试和分析

本文中振动模型采用单悬臂梁结构如图 3(d)所示,图 3(a)~(c)为 3 组不同质量分数的 BaTiO_3 的电压输出特性。压电薄膜的压电输出随着单悬臂振动时输出的电压成周期性,随着 BaTiO_3 在压电薄膜中的质量分数从 30% 增加到 70%,开路输出电压

峰-峰值从 0.32 V 增加到 0.60 V。开路输出电压周期与单悬臂梁的振动频率基本相符,验证了输出结果确实是纳米 BaCO₃ 压电薄膜输出的压电信号。

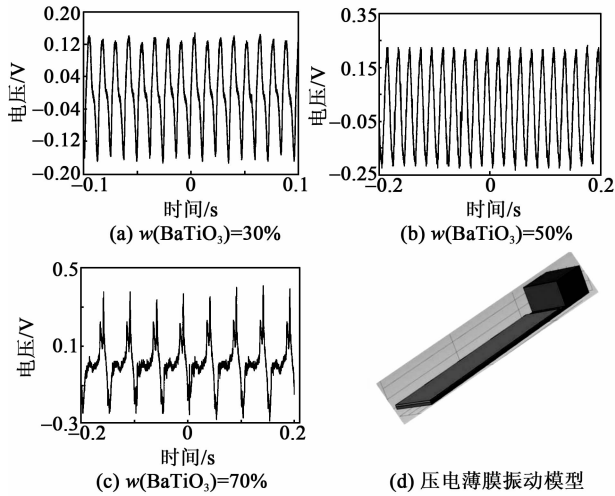


图 3 不同质量分数 BaTiO₃ 的压电薄膜振动时的电压输出特性与压电薄膜振动模型

图 4(a)~(c)为在同一条件下受到同样大小、频率的外力敲击时的输出电压随时间变化的波形。由图可看出,电压的峰值随着 BaTiO₃ 质量分数的增加,呈现逐渐增加的趋势(从 0.14 V 到 0.65 V,最后增加到 2.42 V)。同时,输出波形中出现电压较小的杂峰,且杂峰的电压也随着 BaTiO₃ 质量分数的增加而增大。杂峰的产生是在敲击过程中放置压电薄膜片的平台产生轻微振动,继而对压电薄膜片产生轻微影响,进一步产生微小杂峰。

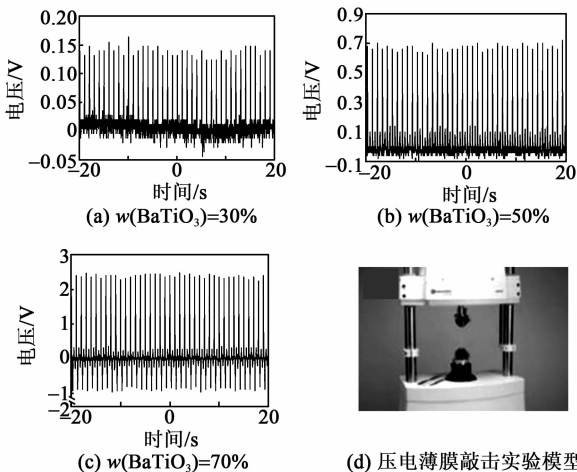


图 4 在敲击实验下,不同质量分数 BaTiO₃ 的压电薄膜的电压输出特性图及压电薄膜敲击实验模型

图 5 为通过循环测试验证了 BaCO₃ 压电薄膜的持久性和可靠性。本次测试时间为 200 s,其中压电薄膜输出的开路电压相对较稳定。结果验证了本实验制备的 BaCO₃ 薄膜有较好的耐久性和可靠性。

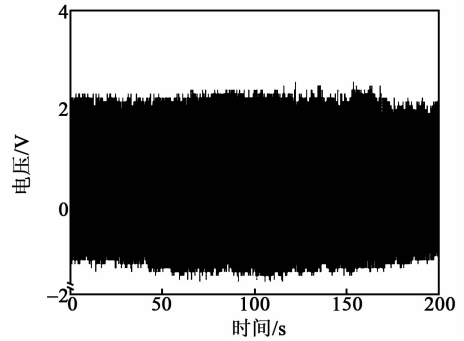


图 5 BaTiO₃ 压电薄膜耐久性测试

3 结束语

本文通过 PDMS 和固相法合成的 BaTiO₃ 粉末制备不同质量分数 BaTiO₃ 的压电复合薄膜。采用 SEM 分析制备的压电复合薄膜,说明制备的复合薄膜具有良好的结构。设计了测试电路,测试并分析了在受到周期振动和外力敲击下复合薄膜的输出电压波形。电压测试证明:所制备的复合薄膜材料具有良好的压电特性,同时测试了 3 组压电复合薄膜的压电性,当 $w(\text{BaTiO}_3) = 70\%$ 时, BaTiO₃ 压电薄膜材料性能最好;同时验证了压电薄膜的耐久性和可靠性。

参考文献:

- [1] SHASHANK P, INMAN D. Energy harvesting technology[M]. New York: Springer, 2009.
- [2] 李光耀,王晓蕾,杨杰. 低频压电式 MEMS 振动能量采集器研究[J]. 压电与声光, 2016, 38(3): 487-491.
LI Guangyao, WANG Xiaolei, YANG Jie. Research on low frequency piezoelectric MEMS vibration energy collector[J]. Piezoelectrics & Acousto-optics, 2016, 38(3): 487-491.
- [3] 何挺,马剑强,刘莹,等. 一种基于梯形压电悬臂梁的能量采集器研究[J]. 压电与声光, 2012, 34(6): 872-876.
HE Ting, MA Jianqiang, LIU Ying, et al. Research on energy collector based on trapezoidal piezoelectric cantilever beam[J]. Piezoelectrics & Acousto-optics, 2012, 34(6): 872-876.
- [4] CHEN Xi, XU Shiyong, YAO Nan, et al. 1.6 V nanogenerator for mechanical energy harvesting using PZT nanofibers[J]. Nano Lett, 2010, 10(6): 2133-2137.
- [5] LIN Zonghong, YANG Ya, WU Y M, et al. BaTiO₃ nanotubes-based flexible and transparent nanogenerators [J]. J Phys Chem Lett, 2012, 3(23): 3599-3604.
- [6] HAN Mengdi, ZHANG Xiaosheng, MENG Bo, et al. r-shaped hybrid nanogenerator with enhanced piezoelectricity[J]. ACS Nano, 2013, 7(10): 8554-8560.
- [7] 刘春英,柳云骐,安长华,等. 四方相钛酸钡超细粉体的水热合成研究[J]. 无机盐工业, 2012, 44(3): 16-18.
LIU Chunying, LIU Yunqi, AN Changhua, et al. Study on hydrothermal synthesis of tetragonal barium titanate ultrafine powder [J]. Inorganic Salt Industry, 2012, 44(3): 16-18.