

用于能量收集器的不锈钢基 PZT 厚膜制备研究

崔林,王士军,陈伟,张临松

(山东理工大学 机械工程学院,山东 淄博 255049)

摘要:采用了溶胶-凝胶技术在不锈钢基体上制备了厚为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、结构致密的锆钛酸铅(PZT)厚膜。研究了不同退火条件对厚膜结晶状况的影响,X射线衍射分析表明,采用 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火处理 20 min 后得到了 PZT 厚膜的纯钙钛矿相结构。厚膜的电学性能测试结果显示,厚膜的剩余极化强度(P_r)为 $7.5\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$,矫顽场强(E_c)为 $7.2\text{ V}/\mu\text{m}$,压电常数(d_{33})为 $73\text{ pC}/\text{N}$ 。设计制作了长 20 mm 、宽 4 mm 的压电悬臂梁结构振动能量收集器。输出性能测试结果显示,振动频率为 95 Hz ,采集器输出电压最高,输出电压值为 862 mV 。

关键词:锆钛酸铅(PZT);厚膜;溶胶-凝胶法;电学性能;振动能量收集器

中图分类号: TN384; TM215

文献标识码: A

DOI: 10.11977/j.issn.1004-2474.2018.04.029

Investigation on Fabrication of Stainless Steel Based PZT Thick Film for Energy Harvester

CUI Lin, WANG Shijun, CHEN Wei, ZHAN Linsong

(School of Mechanical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: A dense PZT thick film with a thickness of $10\text{ }\mu\text{m}$ was prepared on a stainless steel substrate using a Sol-Gel technique. The effects of annealing conditions on the crystallization of thick films were investigated. X ray diffraction analysis showed that the pure perovskite phase of the PZT thick films was obtained after annealing at $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ with 20 min . The electrical properties of the films showed that the residual polarization (P_r) was $7.5\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$, the coercive field strength (E_c) was $7.2\text{ V}/\mu\text{m}$, and the piezoelectric constant (d_{33}) was $73\text{ pC}/\text{N}$. A vibration energy harvester with piezoelectric cantilever structure of length of 20 mm and width of 4 mm was designed and manufactured. The output performance test results showed that the vibration frequency was 95 Hz , the collector output voltage was the highest, and the output voltage value was 862 mV .

Key words: lead zirconate titanate(PZT); thick films; Sol-Gel method; electrical property; vibration energy harvester

0 引言

锆钛酸铅(PZT)作为一种典型的钙钛矿结构材料,因其良好的铁电、压电、介电等电学性能而获得广泛研究和应用。PZT 压电厚膜是厚为 $10\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 的膜结构材料,它兼顾了块体材料和薄膜的优点,具有驱动力高,工作电压低,工作频率宽及易于兼容等优点^[1],已成为微机电系统(MEMS)中最有前途的传感和驱动材料之一。

目前常见的 PZT 厚膜制备方法有丝网印刷法^[2]、流延法^[3]、电泳沉积法^[4]及块体减薄^[5]法等。丝网印刷和流延法通常是将 PZT 粉末和有机溶剂混合成的浆料,制备出一定厚度的湿膜,然后经过烘干、去胶、烧结等工艺成膜。但是存在高质量浆料制

备难,烧结温度高($>850\text{ }^{\circ}\text{C}$),制备的厚膜致密性较差等不足。电泳沉积法是利用 PZT 颗粒在电场中的移动来完成厚膜的沉积制备的。PZT 颗粒在与丙酮、水等极性介质的接触交界面上发生电离而产生表面自由电荷,携带电荷的 PZT 颗粒将会在外电场的“牵引”作用下发生定向移动,沉积于附有相反极性电荷的电极板上而获得一定厚度和结构形态的膜材料。沉积过程常出现其他电化学反应,进而影响成膜质量。机械磨削减薄块体材料来制备厚膜材料的厚膜,厚度很难达到 $100\text{ }\mu\text{m}$ 及以下,且厚膜成品率低,后续处理工艺极其复杂。

溶胶-凝胶(Sol-Gel)法是一种已经成熟应用于薄膜制备的方法,其基本原理是以金属醇盐或无机物作为前驱体,并将其混合于液相中经过水解、缩合

收稿日期:2017-10-22

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(51505265)

作者简介:崔林(1992-),男,山东莱芜人,硕士生,主要从事压电材料及器件的研究, E-mail: 215238870@qq.com。通信作者:王士军(1969-),男,山东菏泽人,副教授,博士,主要从事压电材料及器件的研究。 E-mail: Wsjwang2008@126.com。

反应,形成溶胶体。溶胶体经过陈化处理及胶粒间的聚合反应,逐步形成具有稳定三维网格结构的凝胶体,凝胶体经过热解、烧结固化处理形成稳定膜结构^[6-7]。基于对薄膜的制备工艺原理,将PZT粉末与PZT溶胶充分混合,获得PZT复合浆料,然后将其反复旋涂在基片上形成所需厚度的湿膜。最后经过干燥热解、烧结固化即可得到一定厚度的PZT厚膜。

本文制备了PZT悬浮液,利用Sol-Gel技术在不锈钢基体上制备PZT厚膜,研究了不同退火条件对厚膜结晶状况的影响,获得了纯钙钛矿相结构的PZT厚膜,测试了其电学性能。制作了悬臂梁式的压电振动能量收集器,测试了其性能。

1 实验

将PZT溶胶和PZT粉末混合制得的悬浮液作为厚膜制备的浆料。图1为PZT厚膜的制备流程。PZT悬浮液由9 mL溶胶和12 g粉末混合而成。其中,PZT溶胶的配制以异丙醇钛、正丙醇锆、乙酸铅三水化合物为原料,以冰醋酸、异丙醇为溶剂。首先将4 g异丙醇钛和5.5 g正丙醇锆混合搅拌10 min,然后加入溶剂以及10.2 g乙酸铅三水化合物,将混合后的溶液在50 ℃下搅拌至乙酸铅三水化合物完全溶解。最后加入溶剂,调节溶胶的浓度为0.45 mol/L。PZT粉末则选用河北宏声有限公司的预烧结PZT粉末。

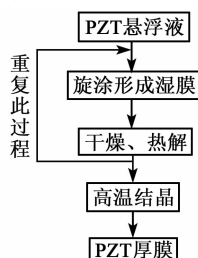


图1 PZT厚膜制备流程图

实验采用厚为30 μm的430不锈钢作为基体,将其分别在丙酮、无水乙醇溶液中超声清洗20 min,以除去表面的污物。最后用去离子水反复清洗并放置于烘箱中烘干。实验采用旋涂法进行PZT厚膜的制备,其工艺参数为:转速2 000 r/min,时间30 s。

每完成一层湿膜的旋涂,将其分别置于100 ℃、250 ℃、400 ℃的烘箱内1 min,以去除厚膜中的有机溶剂,释放厚膜的残余应力。为了研究热处理温度对PZT厚膜结晶状况的影响,制备的PZT厚膜分别在500 ℃、600 ℃、700 ℃、800 ℃进行20 min高温结晶处理,采用X线衍射仪(XRD)分别进行厚膜晶相分析。

为了测试PZT厚膜的电学性能,采用蒸镀法在PZT厚膜表面镀直径 $\varnothing$ 20 mm、30 nm/200 nm厚的Ti/Pt膜,作为厚膜的上电极。厚膜的微观形貌是通过扫描电子显微镜获得的,厚膜的铁电性能是通过Sawyer-Tower电路测试得到的,厚膜的压电常数(d_{33})是利用YE2730A型 d_{33} 压电常数测试仪进行测量的。

2 结果与讨论

2.1 不同退火温度对PZT厚膜结晶状况的影响

退火温度是影响PZT厚膜晶相和形貌的重要工艺参数。温度太低,晶粒得不到足够的生长,厚膜致密度不高,温度过高,厚膜易出现杂相,电极材料易被损伤。本节选择了500 ℃、600 ℃、700 ℃、800 ℃4组退火温度,探究了退火温度对PZT厚膜结晶状况的影响规律。具体的退火工艺过程为:将PZT厚膜置于马弗炉中以5 ℃/min的升温速率至500 ℃、600 ℃、700 ℃、800 ℃,保温20 min后随炉冷却至室温。图2为PZT厚膜于不同温度退火后得到的XRD图谱。

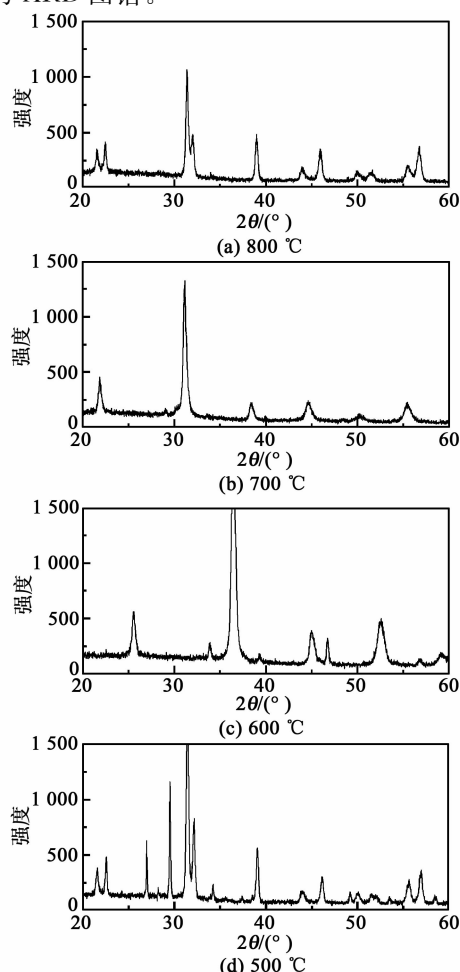


图2 PZT厚膜于不同温度退火后得到的XRD图谱

由图 2 可知,500 ℃和 600 ℃退火 20 min 后 PZT 厚膜存在衍射杂峰,结晶度较差。在 700 ℃退火后 PZT 厚膜已得到完全钙钛矿结构,无焦绿石相。800 ℃退火又出现了杂相,这可能是由于过高的温度使部分 Pb 以 PbO 的形式挥发形成 Pb 空位,破坏了厚膜的钙钛矿结构。同时当退火温度过高时,衬底、Pt 电极和 PZT 厚膜之间的互相扩散严重。

为了进一步优化厚膜的退火温度,对不锈钢基 PZT 厚膜进行了 630 ℃、670 ℃两组退火温度的对比(见图 3),由图 3 可知,630 ℃退火 20 min 后 PZT 厚膜存在衍射杂峰,670 ℃退火 20 min 后 PZT 厚膜获得了纯钙钛矿相。实际退火过程中,当退火温度大于 700 ℃时,由于不锈钢衬底厚度太薄,厚膜在烧结过程中产生了较大的应力,导致样品产生明显的翘曲现象。所以从厚膜相变和抑制样品热变形两个角度考虑选定 670~700 ℃为不锈钢基 PZT 厚膜较合适的退火温度。

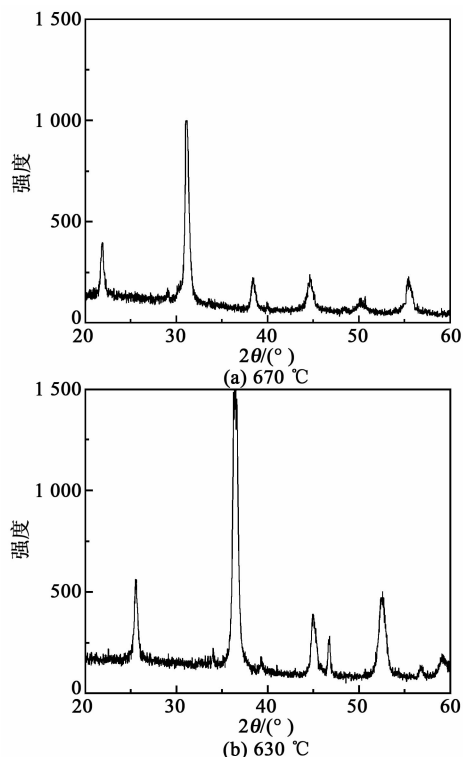


图 3 PZT 厚膜于 630 ℃、670 ℃退火 20 min 后得到的 XRD 图谱

图 4 为 PZT 厚膜在不同温度退火后的表面扫描电镜(SEM)图片。在 630 ℃、670 ℃和 700 ℃退火后,PZT 厚膜表面颗粒间的连接和吞并很少,处于简单的堆积状态。670~700 ℃退火后的 PZT 厚膜内部的钙钛矿结构较疏松。800 ℃退火后,PZT

厚膜表面颗粒间开始出现相互连接状,颗粒边界变的圆润。同时观察到,厚膜表面存在较少的微孔隙,局部存在微裂纹。这主要是高温结晶处理时溶胶的收缩产生了较大的应力造成的。

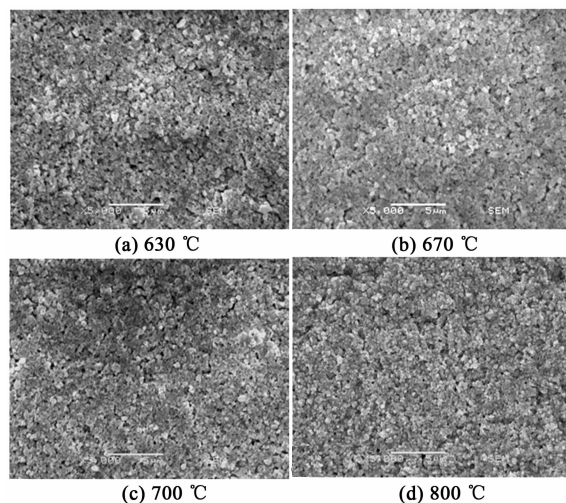


图 4 PZT 厚膜于不同退火温度退火后的表面 SEM 图

本文最终选定 700 ℃作为本实验中不锈钢基 PZT 厚膜退火温度。图 5 为 700 ℃退火处理后不锈钢基 PZT 厚膜实物图。由图可知,10 μm 厚的 PZT 厚膜较可靠的沉积在 30 μm 厚的不锈钢基片上,并未随不锈钢的弯折而脱落。



图 5 不锈钢基 PZT 厚膜实物图

2.2 PZT 厚膜的电学性质测试

图 6 为测得的不锈钢基 PZT 厚膜的电滞回线。PZT 厚膜的剩余极化强度 P_r 约为 $7.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,矫顽场强 E_c 约为 $7.2 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。图 7 为测得的 PZT 厚膜的 d_{33} 随着极化电场变化而变化的情况。当极化场强小于 $12 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时, d_{33} 随着极化电场的增加而迅速增大。这是因为此时 PZT 厚膜中存在大量空间电荷,且极易沿外电场取向^[8]。当外加电场的持续增加而趋近于 $12 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时, d_{33} 的增加趋势变缓。这是因为空间电荷趋近完全取向,此时材料主要表现为自发极化。当极化电场为 $12 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时,PZT

厚膜的极化逐渐趋于充分。当极化电场大于 $12 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时, PZT 厚膜开始出现击穿现象。在极化电场为 $12 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时, PZT 厚膜的 d_{33} 最高为 73 pC/N 。

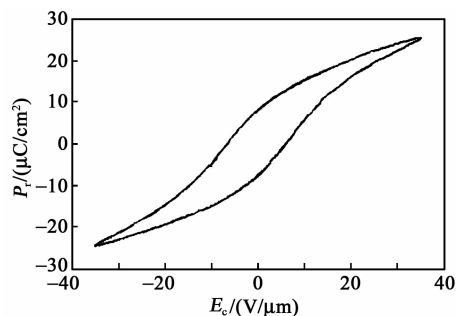


图6 PZT 厚膜的电滞回线

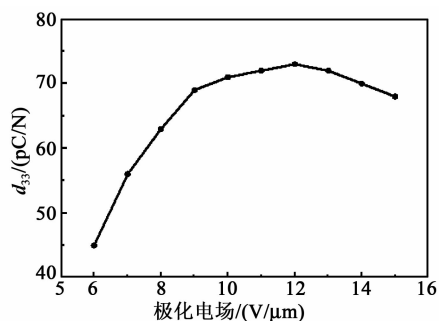


图7 不同极化电场下 PZT 厚膜的压电常数

2.3 梁式能量收集器制作及测试

悬臂梁式结构是压电振动能量收集器常见的结构形式^[9-10]。本文设计制作了悬臂梁结构(见图8), 不锈钢作为基体和下电极, PZT 厚膜为压电驱动部分, Ti/Pt 膜为上电极。以不锈钢为基底的悬臂梁式能量收集器, 悬臂梁的总尺寸为 $20 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 40 \mu\text{m}$, 其中 PZT 厚膜厚为 $10 \mu\text{m}$ 。在悬臂梁的前端部分添加了一个质量为 250 mg 的橡胶质量块, 以降低悬臂梁的谐振频率, 提高其输出功率, 将制作好的悬臂梁能量收集器夹持固定在激振台上。由 AFG2021 信号发生器产生一正弦信号, 经 YE5871A 功率放大器驱动 JZK 振动台, 不锈钢悬臂梁随振动台一起振动, 用 TDS1002 示波器测量出其输出电压。调节信号发生器的信号频率为 $1 \sim 300 \text{ Hz}$, 测得开路电压与激振频率的关系曲线如图9所示。在振动频率为 $90 \sim 97 \text{ Hz}$ 时, 输出电压相对较高。在 95 Hz 时采集器输出电压为 862 mV 。

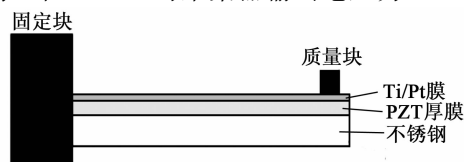


图8 压电悬臂梁结构示意图

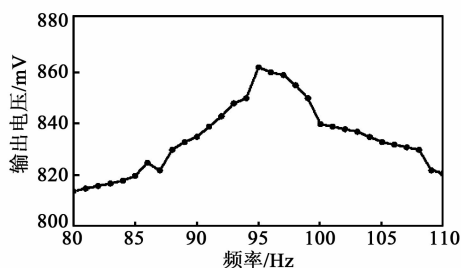


图9 不同频率下的输出电压

3 结束语

本文配制了 PZT 溶胶, 并将 PZT 溶胶和 PZT 粉末混合制备了 PZT 复合悬浮液; 溶胶-凝胶法在 $30 \mu\text{m}$ 厚的不锈钢基体上制备了 $10 \mu\text{m}$ 厚的 PZT 厚膜; 研究了不同退火条件对厚膜结晶状况的影响; 对厚膜的性质进行了电学测试分析, 制作并测试了压电悬臂梁结构振动能量收集器。

1) 退火温度影响着 PZT 厚膜的晶相变化, 在 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下退火 20 min , 不锈钢基体 PZT 厚膜获得了纯钙钛矿结构。

2) 电学性能测试表明, $10 \mu\text{m}$ 不锈钢基 PZT 厚膜的剩余极化强度 P_r 约为 $7.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场强 E_c 约为 $7.2 \text{ V}/\mu\text{m}$, 压电常数 d_{33} 为 73 pC/N 。

3) 制作了压电悬臂梁式振动能量收集器, 在测试频率为 95 Hz 时, 能量收集器输出电压为 862 mV 。

参考文献:

- [1] 夏冬林, 刘梅冬, 徐慢, 等. PZT 铁电薄膜及其制备技术研究进展[J]. 材料导报, 2004, 18(10): 64-67.
XIA Donglin, LI Meidong, XU Man, Progress in PZT ferroelectric thin or thick films and preparation technology[J]. Materials Review, 2004, 18(10): 64-67.
- [2] LOU-MOELLER R, HINDRICHSEN C C, THAM-DRUP L H, et al. Screen-printed piezoceramic thick films for miniaturised devices[J]. Journal of Electroceramics, 2007, 19(4): 333-338.
- [3] FAN K K, WANG Y P, YANG Y. Co-firing of PZT-PMS-PZN/Ag multilayer actuator prepared by tape-casting method [J]. Energy Harvesting and Systems, 2015, 2(3/4): 113-117.
- [4] ABELLARD A P, KUSCER D, LETHIECQ M, et al. Processing and electromechanical properties of lead zirconate titanate thick films by electrophoretic deposition [J]. Advances in Applied Ceramics, 2015, 114(4): 198-204.