先进陶瓷

DOI: 10.16521/j.cnki.issn.1001-9642.2019.11.001

锆钛酸铅压电陶瓷在换能器领域的热点应用与材料研究前沿

林铭1,石棋1,徐锦生2,雷勉民3

(1. 景德镇陶瓷大学 研究生院, 景德镇 333403;

2. 宁波凯普电子有限公司、宁波 315000;

3. 景德镇柏莱德电子有限公司, 景德镇 333426)

摘要: 综述了近年PZT 系压电陶瓷换能器的应用热点以及PZT 系压电陶瓷材料研究前沿,认为,规模化应用已经显著推动我国电声及超声换能元器件的制造水平,快速缩小了与国外同类产品间的差异;薄膜、大功率压电材料、压电复合材料以及其它方面的研究方兴未艾,材料与器件研究尚待突破。

关键词:PZT 系压电陶瓷换能器;电声器件;超声雾化;压电薄膜;大功率压电材料;压电;复合材料

中图分类号:TQ174.75⁺8 文献标识码:A 文章编号:1001-9642(2019)11-0001-05

Hot Applications in Transducer Field and Leading-Edge Material Research of Lead Zirconate Titanate (PZT) Piezoelectric Ceramics

LIN Ming¹, Shi Qi¹, XU Jinsheng², LEI Mianmin³

(1.School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, China;
2.Ningbo Kepo Company, Ningbo 315000 China;
3.JingDezhen Brother Electrical Co., LTD, Jingdezhen 333426 China)

Abstract: In this paper, we summarize the hot application of PZT piezoelectric ceramics transducer and leading—edge material research of PZT piezoelectric ceramic in recent years, and think that large—scale applications have significantly promoted the manufacturing level of electroacoustic and ultrasonic transducers elements in China, rapidly narrowing the differences with similar products abroad; the research of thin film, high power piezoelectric materials, piezoelectric composites and other research are in the ascendant, and the research of materials and devices still need to break through.

Key words: PZT piezoelectric ceramics transducer; Electroacoustic elements; Ultrasonic atomization; Piezoelectric thin film; High power piezoelectric materials; Piezoelectric; Composites material

0 引 言

锆钛酸铅 (PZT) 压电陶瓷元器件是智能设备的核心基础,当今智能与信息社会的迅猛发展大大推进了其规模化应用,同时新的应用要求又促使 PZT 材料的研究更广泛更深入更前沿。我国是当今世界 PZT 压电陶瓷第一生产大国, PZT 压电陶瓷研究方兴未艾。

收稿日期:2019-05-08

1 PZT 压电陶瓷换能器的热点应用

1.1 压电式蜂鸣器和压电式报警器

压电蜂鸣器、报警器与节能降耗的信息社会高度 契合,已经培育出巨大的市场。不完全统计,压电蜂鸣器目前年用量有几十亿只,价值约5亿元。压电式 报警器年销量在几亿只,产值十几亿元。压电式报警器要求更高,目前国内只有 4 ~ 5 家规模化生产企业,国外也只有日本的村田公司在生产,国产产品种类和数量都超过了日本,高端报警器水平与日本村田相当,汽车专用报警器世界上只有我国一家企业实现了批量生产,产品耗电量低,在新能源汽车上使用前景十分广阔。

1.2 PZT 压电陶瓷 KHz 和 MHz 级陶瓷雾化片

谐振频率 150 kHz ~ 180 kHz 的微孔雾化器,解决了低压驱动,多向雾化,随身携带等问题,近年在美容和医疗¹¹¹等领域的用量呈暴发式增长,最典型的产品手持式脸部补水仪约有 1 亿只的年使用量,产值在 100 亿元左右。其雾化性能主要受到 PZT 材料性能、金属基片上微孔的数量、孔径大小及形状等因素的影响。目前应用上要继续努力解决不能连续工作、使用寿命较短、对水质敏感等问题。MHz 级陶瓷雾化片主要有 1.7 MHz 或 2.4 MHz,功率较大,破雾力强。高频振动同时释放出负离子,有效净化空气。比较加热雾化,节省 90% 的能源,但是雾化方向单一朝上,难于小型化。目前的主导产品是家用加湿器,每年约有亿台市场需求,约 500 亿元产值。

无论是兆级陶瓷雾化还是微孔雾化,雾滴的尺寸为微米级,达不到人体皮肤直接吸收的纳米级别,这是 PZT 雾化产业升级的最大技术问题。提高谐振频率或功率输出是细化雾滴的途径,兆级雾化片属厚度方向上的振动,减薄瓷片厚度是提高其谐振频率的有效方法,因此材料的强度、柔顺系数需要提高。从陶瓷性能方面看,需要提高材料的 Qm 值和介电常数,配方中添加适量的 Mn 和 Ce^[2],但限于压电陶瓷单位体积可释放的能量,功率提高受到限制。

1.3 PZT 压电陶瓷超声波清洗器

节能环保的 PZT 陶瓷超声清洗技术在工业上早就得到应用 ^[3],频率为 20 kHz 时适宜清洗器件表面。频率为 40 kHz 左右,穿透力较强,宜清洗表面形状复杂或有盲孔的工件 ^[4]。近年引入到家用电器行业,拓展出一个巨大的超声波清洗的应用市场。国内超声清洗用陶瓷元件多选用 PZT8 配料,材料的 Qm 值要高,电极化损耗一般不能超过 5%。为获取较高的功率,径向振动的 PZT 系陶瓷元件尺寸较大,产品的平均使用寿命约 1 年,而德国产品可用 3 年,高功率振动易发热致陶瓷元件碎裂或退极化,是 PZT8 材料损坏的主因。业界认为,国内对压电陶瓷专用原材缺乏研究,粉料的粒度和粒型各异、成型方式和烧成工艺各行其是,材料的晶粒与致密度均不相同,是材料的机电性能不佳的主因。

纵观国内外现状认为,超声雾化器件规模化应用,极大地提升了我国 PZT 陶瓷元器件压电性能的稳定性及制备工艺水平,并促进了诸如压电陶瓷专用原材料、自动化生产设备、金属片、胶水、微电路设计等等相关行业领域的技术进步,超声雾化器件必将与规模化应用较早的压电陶瓷电声元器件一样,在不久的将来赶超世界一流水平。

2 PZT 压电陶瓷材料研究前沿

2.1 PZT 薄膜

随着微机电系统 (MEMS) 技术快速发展, 压电薄 膜的研究和发展备受重视[5,6]。压电薄膜的制备主要有 溅射法、溶胶 - 凝胶法、水热法等[7,8],制膜工艺的 不同会影响薄膜的内应力状态,从而改变薄膜的性质。 2008 年 P. Muralt 等人 [9] 采用溶胶 - 凝胶方法在硅单 晶上沉积出厚度 1 μ m 的 PZT 压电薄膜作为定子,与 采用激光切割法制备出的直径 2.5 mm 的转子相结合 得到了转速可达 200 rad/s 的压电微马达。在高分辨 力高频三维医学成像、高防伪手机解锁等领域[10-12], 微机电压电超声换能器 (pMUT) 相比传统器件集成度 高、易阵列化且工艺精度高,成为一个重要的研究方 向[13,14]。清华大学任天令课题组[15]于 2018 年设计并 制造出基于溶胶凝胶法制备PZT以及深硅刻蚀技术 的新型高密度 pMUT 阵列,该 64×4 阵列尺寸为 100 μm×100 μm, 共振频率为 0.753 MHz, 压电性能 良好且填充系数较高,约为69.4%,具有好的应用前 景。但该装置在接收放大电路和机电耦合效率方面仍 需进一步改进。

PZT 在 pMUT 的应用中需要设置合理的声学匹配层,如果声阻抗匹配有误将导致超声检测的分辨率和灵敏度大大降低^[16],其次,薄膜压电性能还需要通过改善工艺或掺杂得到进一步提高,以及为更好地与 MEMS技术相容,薄膜沉积技术有待更多创新与突破^[17]。

2.2 PZT 大功率压电陶瓷

追求材料性能极限化、制备出性能更优良的 PZT 压电陶瓷一直是材料研究的热点。当施加强电场或强机械驱动时,为保证高转换效率的同时避免产生大量热并保持小的强场非线性,大功率压电陶瓷需要保持大的机械品质因数 Q_m ,较低的介电损耗 $tan \delta$ 以及较大的压电常数 d_{33} 与机电耦合系数 $K_p^{[18]}$,从而在变压器、发射型超声换能器等领域中发挥重要作用。

目前常见的大功率压电陶瓷材料中,锑锰锆钛酸铅(PMS-PZT)及铌锰锆钛酸铅(PMnN-PZT)都有较高的机械品质因数 Q_m 和较低的介电损耗,PMS-

PZT三元系压电陶瓷压电性能良好、具有较好的老 化性能及温度稳定性[19-21]; PMnN-PZT 压电陶瓷强 场特性优异, K_D值高[22,23]。早在1994年清华大学李 龙土等人[24]研究了 CeO, 掺杂下锑锰锑钴锆钛酸铅 Pb[(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_v(Co_{1/3}Sb_{2/3})_v Ti_v Zr_w]O₃, 发现 CeO₂ 有助于晶粒细化和均匀, 损耗特性较理想, 不足的是 其压电性能不是很理想; Yang G等人[25] 在 2008 年 通过在 PZT 陶瓷上逐步增加施加的压力,成功实现 在强场范围内使强场介电常数由非线性转变为线性 的突破性进展; Nguyen 等人 [26] 在 2014 年研究了锆 钛 比 对 0.9Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃-0.07Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.03Pb(Sb, aNb, a)O(PZT-PMnN-PSN) 陶 瓷 相 变 边界区的影响,发现当 Zr/Ti 比值为 49/51,陶瓷具 有最佳的机电性能: $K_p=0.61$, $d_{31}=-236$ pC/N, Q_m=2400。此外,合适的制备工艺有助于提高材料相 关性能, 比如加入低温共烧助剂能保证较好的压电介 电性能;热压成型可以使材料具备较高的致密度,形 成致密的晶界,从而有利于高 Qm 的压电材料的制备 [27]

对于基于 PZT 与弛豫铁电体复合的多元系压电陶瓷,组分越多越会引起烧结工艺不稳定,形成非铁电相,且具有复杂的非线性关系,因此多元系功率陶瓷的系统规律研究及性能优化仍然兼具挑战和机遇。此外,目前少有人关注强场下的介电损耗和介电常数的稳定性,在未来应当需要引起足够的重视^[28]。

2.3 PZT 压电陶瓷 / 聚合物复合材料

压电陶瓷/聚合物复合材料由于具有介电强度高、柔韧性好、声阻抗低等优点,在制造柔性、大面积膜状及复杂结构的压电器件方面相比脆性的压电陶瓷更有优势^[29],可广泛应用于开发水声换能器、检测声学换能器等各种声学器件,成为研究热点。

压电复合材料的连通性决定着材料中的应力分布形式和电场通路,其中使用较多并且研究报道较多的包括 2-2型、1-3型、3-3型压电复合材料,尤其具有并联 1-3型和串联 2-2型复合材料结构特点的弧形1-3-2型压电复合材料已成为新的研究热点[30-32]。

对于 PZT 压电陶瓷 / 聚合物复合材料,常见复合材料基体选用聚偏氟乙烯 (PVDF)、环氧树脂 (EP)、聚氨酯 (PU)、有机硅聚合物 (SI)等。近年来有机硅聚合物基体压电陶瓷具备良好的柔韧性及热稳定性、价格低廉、加工方便,可在 -100 ~ 250 ℃范围内长期使用而备受关注 [33]。Sharma 等人 [34]于 2012 年将不同体

积分数的 PZT 和 Fe 颗粒与聚二甲基硅氧烷(PDMS)基质共混,制备出 PZT/PDMS 柔性压电复合材料,发现该复合材料具有良好的减震性能,在极化后随着 PZT 体积分数增加(临界 32%)表现出了比单一 PZT 材料更好的压电性能。此外,β 晶型的 PVDF(β - PVDF)是至今发现的压电性能最好的高分子材料,得到广泛研究 $^{[35,36]}$ 。南京工业大学刘卉等人 $^{[37]}$ 于 2016年采用热压工艺制备具有 β β 9

2.4 其 他

基于 PZT 压电陶瓷的发展现状,其研究热点主要还包括以下方面:

- (1) 能量收集用压电陶瓷。将材料功能特殊化,应用于节能等特定场合已成为一种重要趋势。压电能量收集装置要求材料具有高的机电转换系数 $d \cdot g$,PZT 材料中具有代表性的有 $xPb(Zr,Ti)O_3-yPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-(1-x-y)Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3(PZT-PZN-PNN) 体系压电陶瓷,因其具有良好压电性能,并能在较大的范围内调整性能 <math>^{[38-40]}$,目前材料的机电转换系数 $(d \cdot g)$ 可以达到 1×10^{-10} m²·N $^{-1}$ 以上。
- (2) 反铁电材料。人们通过诱导相变并利用相变中的自发极化发展了反铁电压电陶瓷的应用,实现了爆电换能、机电和热电换能等各种创新应用,典型的材料有 $Pb_{1-x}La_x(Zr_{1-y}Ti_y)O_3(PLZT)$ 、 $Pb(Zr,Sn,Ti)O_3(PZST)$ 体系等[41,42]。
- (3)细晶粒压电陶瓷。传统微米级的压电陶瓷晶粒已经难以满足微机电系统以及高频器件的需要,因此晶粒需要由微米级向纳米级发展,这有助于降低烧结温度,提升材料性能。随着纳米技术的进步,纳米压电陶瓷可以应用于高频换能器、高功能微器件以及大功率超声焊接技术等甚至更多领域^[43]。

3 结 论

电声、超声及雾化元件的规模化应用是行业多年 坚持 PZT 压电陶瓷研究生产的良好回报,将对我国 智能化发展提供核心竞争力,并为满足新应用要求的 PZT 材料的前沿研究提供强有力的支撑,我国 PZT 压 电陶瓷行业前途光明。

参考文献:

- [1] 江峰. 压电陶瓷超声雾化器研究 [D]. 南京: 南京航空航天 大学, 2014:1-3.
- [2] 鞠超,徐东宇,孙兆海,等.大功率收发兼备压电陶瓷材料的制备与性能研究[J].现代技术陶瓷,2010,31(03):8-12.
- [3] D.H.Me Queen, B. Allard. Electrochemical evaluation of ultra Sonic cleaning: the Galvani Potential[J]. Ultrasonies, 1986, 24(1):49-52.
- [4] 康永,郑莉,邵世权.超声波清洗技术研究进展[J].清洗世界,2012,28(04):12-16.
- [5] 温建强,章力旺.压电材料的研究新进展[J].应用声学,2013,32(05):413-418.
- [6] Trolier-Mckinstry S, Muralt P. Thin Film Piezoelectrics for MEMS[J]. Journal of Electroceramics, 2004,12(1-2):7-17.
- [7] Sanchez L M, Potrepka D M, Fox G R, et al. Optimization of PbTiO₃ seed layers and Pt metallization for PZT-based piezo MEMS actuators[J]. Journal Of Materials Research, 2013, 28(14):1920-1931.
- [8] 许文才. 锆钛酸铅压电薄膜的制备和表征 [D]. 大连: 大连 理工大学,2017:4-9.
- [9] Muralt, Paul. Piezoelectrics in Micro and Nanosystems: Solutions for a Wide Range of Applications[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2008, 8(5):2560-2567.
- [10] Lethiecq M,Levassort F,Certon D,et al.Piezoelectric transducer design for medical diagnosis and NDE[M]// Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications.Springer US,2008,pp.191-215.
- [11] Smyth K M, Sodini C G, Kim S G. High electromechanical coupling piezoelectric micromachined ultrasonic transducer (PMUT) elements for medical imaging[C]//International Conference on Solid-state Sensors.IEEE, 2017;966–969.
- [12] Jiang X,Tang H Y,Lu Y,et al. Ultrasonic Fingerprint Sensor with Transmit Beamforming Based on a PMUT Array Bonded to CMOS Circuitry[J].IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control, 2017, 64(9):1401–1408.
- [13] Muralt P, Ledermann N, Paborowski J, et al. Piezoelectric micromachined ultrasonic transducers based on PZT thin films[J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, 2005, 52(12); 2276-2288.
- [14] Akasheh F, Myers T, Fraser J D, et al. Development of piezoelectric micromachined ultrasonic transducers[J]. Sensors and Actuators A (Physic al), 2004, 111(2-3):275-287.
- [15] Ling J, Chen Y Q, Chen Y, et al. Design and Characterization of High-Density Ultrasonic Transducer Array[J]. IEEE Sensors Journal, 2018,

- 18(6):2285-2290.
- [16] 刘鑫鑫. 氮化铝薄膜 MEMS 压电超声换能器设计及应用 [D]. 杭州: 浙江大学, 2019:9-11.
- [17] 栾桂冬. 压电 MEMS 超声换能器研究进展[J]. 应用声学,2012,31(03);161-170.
- [18] Wu Q C, Hao M M, Zeng Z Q, et al. Nonlinear dielectric effect of Fe₂O₃-doped PMS?PZT piezoelectric ceramics for high-power applications[J]. Ceramics International, 2017;S0272884217309203.
- [19] Gao Y, Uchino K, Viehland D. Effects of rare earth metal substituents on the piezoelectric and polarization properties of Pb(Zr, Ti)O[sub3]—Pb(Sb, Mn)O[sub3] ceramics[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 92(4):2094–2099.
- [20] Zhu Z G,Li G R,Xu Z J,et al.Effect of PMS modification on dielectric and piezoelectric properties in x PMS-(1-x) PZT ceramics[J]. Journal of Physics D:Applied Physics, 2005, 38, (9):1464.
- [21] Qiu Y, Gigliotti, James, Wallace, Margeaux, et al. Piezoelectric Micromachined Ultrasound Transducer (PMUT) Arrays for Integrated Sensing, Actuation and Imaging[J]. Sensors, 2015, 15(4):8020-8041.
- [22] 李宝山.PMnN-PZT功率压电陶瓷制备、性能优化及大功率特性表征[D].上海:中国科学院上海硅酸盐研究所, 2006:1-4.
- [23] Li. BS, Effect of Sr doping on piezoelectric properties of Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zr,Ti)O₃ ceramics, High-performance ceramics III, 2005, 280-283:201-204.
- [24] Gu W.Study on High Qm, Low Dielectric Loss Piezoelectric Ceramics Materials[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 1994, 3:005.
- [25] Yang G, Yue Z, Ji Y, et al. Dielectric nonlinearity of stack piezoelectric actuator under the combined uniaxial mechanical and electric loads[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104(7):074116.
- [26] Dinh Tung Luan, Nguyen, Vuong, Le Dai, Van Chuong, Truong, et al. Structure and Physical Properties of PZT-PMnN-PSN Ceramics Near the Morphological Phase Boundary[J]. Advances in Materials Science & Engineering, 2014, 2014(5):1-8.
- [27] 晏伯武.大功率铅基压电陶瓷材料的研究进展[J]. 佛山陶 瓷,2007(05):34-39.
- [28] 吴秋晨.应用于大功率水声换能器的 PMS-PZT 压电陶瓷的强场效应研究[D].武汉:华中科技大学,2018:17-18.
- [29] Yang Y,Jung J H,Yun B K,et al.Flexible Pyroelectric Nanogenerators using a Composite Structure of Lead-Free KNbO₃ Nanowires[J]. Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.),2012, 24(39):5357-5362.
- [30] Sakthivel M, Arockiarajan A. An effective matrix poling characteristics of 1-3-2 piezoelectric

- composites[J]. Sensors and Actuators A Physical, 2011.167(1).34-43.
- [31] Pakam N, Arockiarajan A. Study on effective properties of 1-3-2 type magneto-electro-elastic composites[J]. Sensors & Actuators A Physical, 2014, 209(3):87-99.
- [32] 鲜晓军,林书玉,唐平.1-3-2型弧形压电陶瓷复合材料与换能器研究[J].南京大学学报(自然科学),2015,51(06):1148-1152.
- [33] Wilder E A,Guo S,Lingibson S,et al.Measuring the Modulus of Soft Polymer Networks via a Buckling—Based Metrology[J].Macromolecules,2006,39(12):4138.
- [34] Sharma S K, Gaur H, Kulkarni M, et al. PZT PDMS composite for active damping of vibrations[J]. Composites Science and Technology, 2013, 77:42–51.
- [35] Zhu G D,Zeng Z G,Zhang L,et al.Piezoelectricity in β-phase PVDF crystals: A molecular simulation study[J]. Computational Materials Science, 2009, 44(2):224-229.
- [36] Chu B, Zhou X, Ren K, et al A dielectric polymer with high electric energy density and fast discharge speed[J]. Science, 2006, 313(5785): 334–336.
- [37] 刘卉,刘云飞,吕忆农,等.高压电性能和介电性能 0-3型 PZT/PVDF 压电复合陶瓷的制备 [J]. 南京工业大学学报(自然科学版),2016,38(04):28-32+50.

- [38] Yoon M-S, Jang H M.Relaxor-normal ferroelectric transition in tetragonal-rich field of Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3}) O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ system [J]. Journal of Applied Physics, 1995, 77(8): 3991.
- [39] Pan J-S,Zhang X-W.Structural phase-transition region and electrical properties of Pb(Ni_{1/3}NbNb_{2/3}) O₃-Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3}O₃-PbTiO₃ ceramics [J].Journal of Applied Physics, 2006, 99(3):034106.
- [40] 沈钦龙.PZN-PNN-PZT 压电陶瓷材料在能量收集装置中应用[D]. 南京:南京航空航天大学,2015:7-9.
- [41] Xu Zhuo, Feng Yujen, Zheng Shuguang, Phase transition and dielectric properties of La-doped Pb(Zr,Sn,Ti)O₃ antiferroelectric ceramics under hydrostatic pressure and temperature, Applied Physics, 2002, 92(5): 2663–2667.
- [42] Seema Sharma, Ravindra, Singh T C, Chandra Synthesis structural and electrical properties of La modified PZT system, Computational Materials Science, 2006, 37:86–89.
- [43] Szymczak L,Z.Ujma,M.Adamczyk,et al.Effect of Nb-doping on the microstructure and dielectric properties of (Ba_{0.80}Sr_{0.20})TiO₃ ceramics[J].Ceramics Int ernational,2008,34(8):1993-2000.
- [44] 郑阳 .PZT 基压电陶瓷的低温烧结及其应用 [D]. 成都:电子科技大学,2018:2-4.