

*
锆钛酸铅压电陶瓷 PZT7 的形状记忆效应研究王佩红^{1,2}, 章 文¹, 田中克彦³, 戴旭涵², 赵小林²

(1. 安徽大学 物理与材料科学学院, 安徽 合肥 230039;

2. 上海交通大学 微纳科学技术研究院, 薄膜与微细加工技术教育部重点实验室, 上海 200240;

3. 立命馆大学 综合理工学研究机构, 草津 日本 525-8577)

摘 要: 提出了一种新的方法可以使锆钛酸铅压电陶瓷 PZT7 具有形状记忆效应。用自制的 Sawyer-Tower 电路测试得到 PZT7 方形样品发生极化反转对应的电场强度大约为 130kV/cm。当施加对称的饱和极化电压 370V 时, PZT7/Si (109/146 μ m) 悬臂梁端部的变形-电场曲线呈现典型的“蝴蝶”形状。在外电场为 0 时, 悬臂梁端部的变形为 0。如果施加不对称的极化电压, 悬臂梁端部的变形——电场曲线发生明显的变化。不同的反向极化电压使悬臂梁端部产生不同的变形, 而且, 电压和变形是一一对应的。因此, 在外电场为零时, PZT7/Si 悬臂梁可以具有多个不同的稳定位置, 表现出明显的形状记忆效应。实验表明, 对于长度为 15.5mm 的 PZT7/Si 悬臂梁而言, 当施加的反向极化电压从 120V 回到 0 时, 悬臂梁端部产生的变形最大, 为 68.5 μ m。

关键词: 压电陶瓷; PZT7; 形状记忆效应; 悬臂梁; 极化电压

中图分类号: TM 282

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2009) 07-1108-04

1 引 言

随着微机电系统 (microelectromechanical system, MEMS) 的迅速发展, 压电微驱动器由于具有低压驱动、快速响应、低功耗等优点, 正广泛地应用于 RF MEMS、微流体、微光学等领域^[1-4]。传统的压电驱动器主要是根据驱动电压和驱动位移之间的线性关系来工作, 所以, 驱动电压不能超过压电材料发生极化反转对应的电压。否则, 驱动器将无法正常工作。另外, 如果使压电材料产生彻底的极化反转, 根据压电材料的应变-电场曲线可知压电材料的变形为零, 导致其不能用于驱动应用。日本东京大学的 Morita 等人在 2007 年利用施加高压高温于压电材料的方法, 使压电材料的应变-电场曲线发生偏移^[5,9]。所以, 在外电场为 0 时, 压电材料有两个不同的稳定状态。此方法使压电材料具有明显的形状记忆效应。具有形状记忆效应的压电材料如果应用于驱动器, 会使驱动器的功耗进一

步降低, 并且不受驱动电压要小于材料极化反转电压的限制。因此, 研究压电材料的形状记忆效应并应用于微驱动器, 成为压电材料领域的一个前沿研究热点。

本文通过实验发现, 不对称的极化电压可以使锆钛酸铅压电陶瓷 PZT7 的应变-电场曲线发生明显变化。而且, 反向电压不同, 曲线形状不同。同时, 当外电场从非饱和反向极化电压回到 0 时, PZT7 的变形并不为 0。不同的反向非饱和极化电压会使 PZT7 产生不同的变形, 它们之间是一一对应的。实验表明非饱和和反向极化电压可以使 PZT7 具有形状记忆效应, 同时在外电场为 0 时, PZT7 可以具有多个稳定的变形。PZT7 的这种多稳态功能必然会在压电驱动器尤其是 MEMS 驱动器领域得到广泛的应用。

2 实验与测试

本文中使用的锆钛酸铅压电陶瓷为没有极化的大块 PZT7 (Murata Company Ltd., Japan), 厚度为 300 μ m。首先采用机械减薄并抛光的方法把大块 PZT7 减薄到 100 μ m 左右, 然后利用真空蒸镀技术在两面镀上 Al/Cr 层作为上下电极, 最后把大块 PZT7 切割成 7mm \times 7mm 大小的用于测试 $P-E$ 性能的样品。样品上表面的电极为直径 5mm 的圆形, 被 Al/Cr 覆盖的下表面为下电极。用自制的 Sawyer-Tower 电路来测试样品的 $P-E$ 迟滞回线。所施加电压的频率为 60Hz。

PZT7/Si 悬臂梁的制作方法如下: (1) 利用真空蒸镀技术在减薄的大块 PZT7 样品两面镀上 Al/Cr 层作为上下电极; (2) 把双面已经蒸镀电极的 PZT7 与厚度为 150 μ m 左右的 (100) 单晶硅片用高强度环氧树脂胶水粘在一起, 并施加压力使两者紧密结合; (3) 把粘合牢固的 PZT7/Si 切割成宽度相同的条状样品; (4) 把切割后的 PZT7/Si 的一端用高性能胶水固定到 PCB 底板上, 使之成为悬臂梁, 并制作用于测试的引线。

激光位移传感器 (LK-G30, Keyence Company Ltd., Japan) 用来测试 PZT7/Si 悬臂梁端部在外加电压作用下的位移。一量程为 DC 500V 的直流电源用

* 基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 资助项目 (2006A A04Z360); 国家留学基金资助项目 (2007100950); 安徽大学“质量工程”建设基金资助项目 (XJ200907)

收到初稿日期: 2008-12-22

收到修改稿日期: 2009-04-09

通讯作者: 王佩红

作者简介: 王佩红 (1978—), 男, 安徽阜阳人, 讲师, 在读博士, 师承赵小林教授, 从事压电材料特性和 MEMS 能量采集器研究

来提供测试所需的电压。用于测试的 PZT7/Si 悬臂梁宽度为 5.5mm, 可动部分的长度为 10.5 和 15.5 mm。激光束照在距离端部 0.5mm 的位置。整个实验测试装置如图 1 所示。

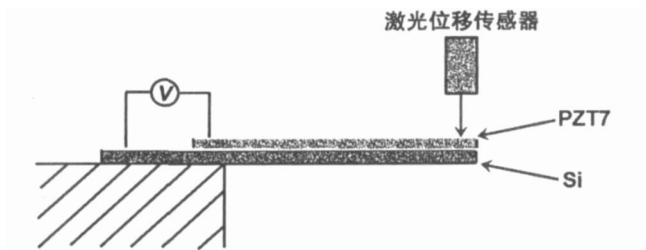


图 1 用于测试 PZT7/Si 悬臂梁端部位移的实验装置简图

Fig 1 Experiment setup for measuring the deflection of PZT7/Si cantilever's tip

3 结果与讨论

由于在后面计算 $P-E$ 迟滞回线的时候, 需要知道压电层的厚度, 所以, 首先要确定 PZT7/Si 悬臂梁各层的厚度。图 2 给出了悬臂梁横截面的光学照片图。从中可知, 压电层和硅基底的厚度分别为 109 和 $146\mu\text{m}$ 。

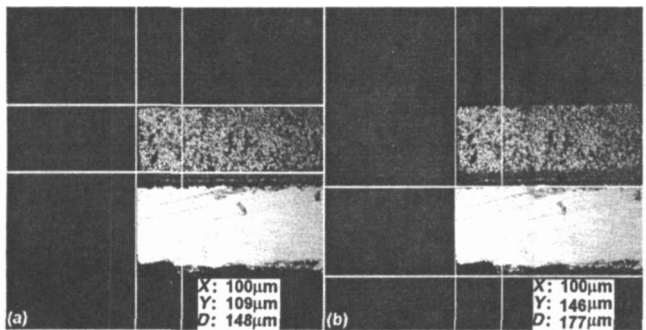


图 2 PZT/Si 悬臂梁横截面的光学照片图

Fig 2 Optical photographs of PZT/Si cantilever's cross-section

图 3 给出了用 Sawyer-Tower 电路测试得到的 PZT7 方形样品的 $P-E$ 迟滞回线。从中可以看出, 该样品中的极化反转是缓慢进行的, 并且, 发生极化反转对应的电场强度大约为 130kV/cm 。

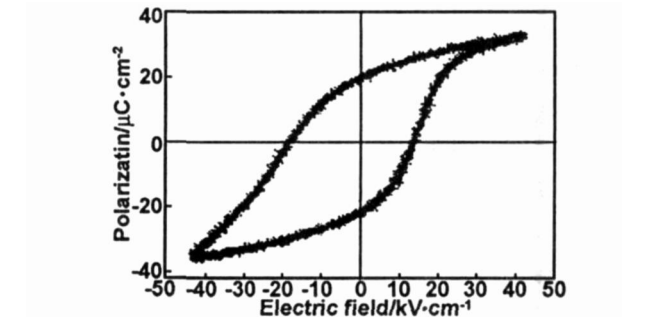


图 3 PZT7 的 $P-E$ 迟滞回线

Fig 3 $P-E$ hysteresis loop of PZT7 measured by Sawyer-Tower circuit

图 3 中的迟滞曲线稍微有点不对称, 原因可能有

两点: (1) 样品上下电极的面积大小不同; (2) 在做引线焊接的时候, 焊点大小不一。

图 4 给出了两种长度的 PZT7/Si 悬臂梁的端部在对称极化电压作用下的位移曲线图。从中可以看出两条曲线有以下几个共同点: (1) 两条曲线均为压电材料典型的“蝴蝶”曲线, 具有很好的对称性; (2) 在样品发生极化反转的时候, 悬臂梁端部的位移也发生变化。在极化反转前, 位移一直增加; 在发生极化反转后, 位移反向增加; (3) 两悬臂梁发生极化反转时对应的外加电压基本相同, 说明极化反转只与压电材料的性质有关, 与形状无关; (4) 在施加对称的极化饱和电压并变为 0 后, 悬臂梁端部回到初始位置。也就是说, 在施加电压前后的两个 0 电压状态, 悬臂梁的端部位置没有发生变化。因此, 施加对称的极化饱和电压不能使压电材料具有形状记忆效应。

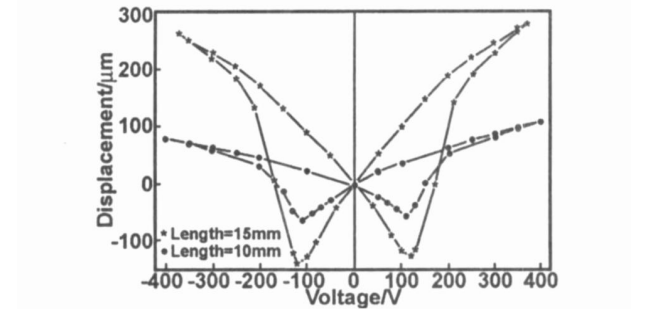


图 4 不同长度的 PZT7/Si 悬臂梁端部的位移与施加的对称饱和极化电压之间的关系曲线

Fig 4 Tip displacement of PZT7/Si cantilever as a function of symmetrical saturated voltage

两条曲线的区别在于相同的外加电压作用下悬臂梁端部的位移不相同。原因是两悬臂梁的长度不同, 分别是 10.5 和 15.5mm。悬臂梁越长, 弹性系数就会越小。因此, 变形量就会变大。

如果施加在 PZT7/Si 悬臂梁上的极化电压为非对称的, 那么, 悬臂梁端部的位移与外加电压之间的关系曲线将发生明显的变化, 如图 5 所示。在正向极化电压饱和, 反向极化电压最大为 110V 的情况下, 悬臂梁端部位移与外加电压之间的关系曲线见图 5(a)。当外加电压经历 $0 \sim -110 \sim 0\text{V}$ 这一变化过程时, 悬臂梁端部并没有回到初始位置, 而是到达一个新的稳定位置。两位置之间的距离为 $43.7\mu\text{m}$ 。如果再继续施加经历 $0 \sim 400 \sim 0\text{V}$ 这一变化的极化电压, 悬臂梁端部重新回到初始位置。图 5(b) 给出了反向极化电压最大为 150V 的情况下悬臂梁端部位移与外加电压之间的关系曲线。与图 5(a) 类似, 当外加电压从反向非饱和电压 150V 回到 0V 时, 悬臂梁端部也到达一个新的位置。此时, 新位置与初始位置之间的距离为 $22.3\mu\text{m}$ 。如果外加电压再从零增加到正向饱和极化电压再回到零, 悬臂梁端部将会回到初始位置。

图 5 表明, 当施加的反向非饱和极化电压从 -110 和 -150V 回到 0V 时, PZT7/Si 悬臂梁端部并没有回

到初始位置。新位置与初始位置之间存在位移差。这说明,施加非饱和极化电压可以使压电材料 PZT7 具有形状记忆功能。不同的反向非饱和极化电压对应着悬臂梁不同的变形状态。这些状态和初始状态是不同的。图 6 进一步证明这一结论。

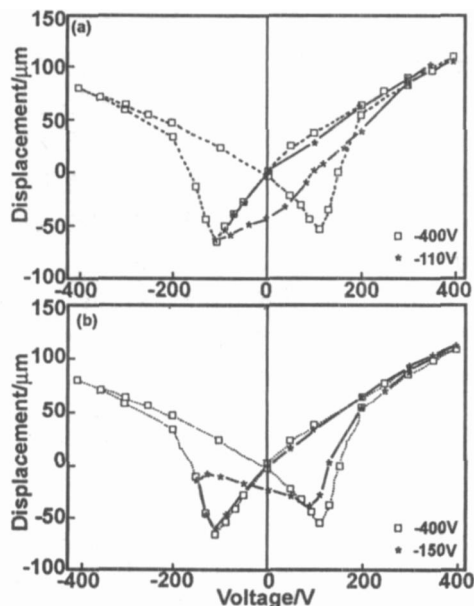


图 5 在非对称极化电压的作用下 PZT7/Si 悬臂梁端部位移与电压之间的关系

Fig 5 Tip displacement of PZT7/Si cantilever versus unsymmetrical applied voltage

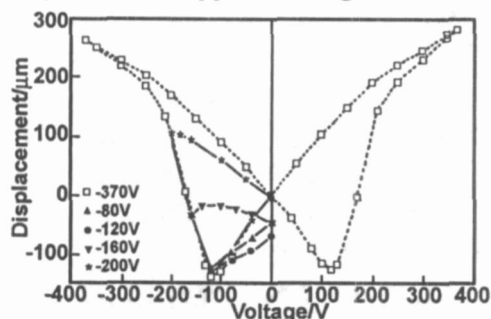


图 6 在不同的反向非饱和电压下,悬臂梁端部位移与电压之间的关系曲线

Fig 6 Tip's displacement of PZT7/Si cantilever versus different reverse unsaturated voltages

在反向极化电压分别为-80、-120、-160、-200和-370V的情况下,PZT7/Si悬臂梁(长度为15.5mm)端部位移与电压之间的关系曲线见图6。由于施加正向饱和极化电压即可使悬臂梁端部回到初始位置,图中只给出负方向的关系曲线。从中可以看出:(1)在反向电压增加到最大值之前,它们的路径都是相同的。在最大值之后,路径发生变化;(2)不同的反向非饱和极化电压使悬臂梁到达不同的稳定位置,这些稳定位置与初始位置之间的距离也是不相同的;(3)当反向极化电压等于PZT7的极化反转电压时,对应的稳定位置与初始位置的距离差是最大的。图6表明,不同的非饱和反向极化电压使PZT7/Si悬臂梁产生不同的变形,同时,不同的反向极化电压对应着悬臂梁

在零外场下不同的变形。这充分说明压电材料PZT7具有形状记忆效应。

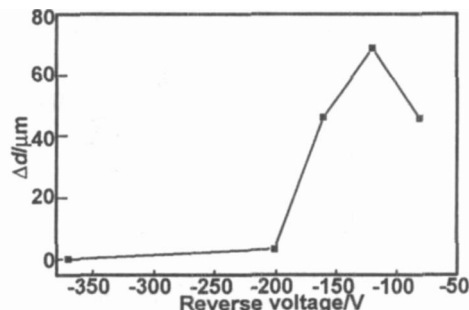


图 7 悬臂梁端部相对初始位置的位移差与反向极化电压之间的关系曲线

Fig 7 Displacement gap versus different reverse voltages

在不同的反向极化电压作用下,悬臂梁端部达到的稳定位置与初始位置的距离差和反向电压之间的关系曲线示于图7。该图表明,当反向极化电压接近极化饱和电压时,悬臂梁相对初始位置的变形较小。例如,在反向电压为-200V时,位移差仅为 $3.4\mu\text{m}$ 。然后,位移差随着反向电压的减小而迅速变大。在反向电压为-120V时,位移差达到最大值 $68.5\mu\text{m}$ 。随后位移差开始减小。因此,为了充分利用压电陶瓷PZT7的形状记忆效应,应该施加与极化反转电压相同的反向极化电压于该PZT7,那么,在外电场为零时,该压电陶瓷相对初始位置的变形才会最大。

4 结 论

给出一种使锆钛酸铅压电陶瓷PZT7具有形状记忆效应的新方法,并通过实验验证。

(1) 利用Sawyer-Tower电路测试得到厚度为 $109\mu\text{m}$ 的PZT7方形样品发生极化反转对应的电场强度大约为 130kV/cm 。

(2) 当施加对称的饱和极化电压370V于PZT7/Si($109/146\mu\text{m}$)悬臂梁上时,悬臂梁端部的位移与电压之间的曲线为典型的“蝴蝶”形状。当外电场为0时,悬臂梁的变形为0。

(3) 如果施加不对称的极化电压,PZT7/Si悬臂梁端部的位移与电压之间的曲线形状会发生很大的变化。在外电场为0时,悬臂梁端部的变形不为0。不同的反向极化电压对应不同的变形。如果再施加正向饱和极化电压,悬臂梁的变形会回到零。因此,在非饱和和反向极化电压的作用下PZT7表现出明显的形状记忆效应。同时,在外电场为零时,PZT7可以具有多个稳定的变形。

(4) 实验表明,对于长度为15.5mm的PZT7/Si悬臂梁而言,当施加的反向极化电压为120V时,悬臂梁端部产生的变形最大,为 $68.5\mu\text{m}$ 。

致谢:本论文中的所有实验都是在日本立命馆大学微系统技术研究所完成的,感谢杉山研究室成员在样品制备和实验测

试方面的大力帮助。另外,感谢日本村田制作研究所提供压电样品。

参考文献:

- [1] Lee H, Park J, Park Y. [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2007, 136(1): 282-290.
- [2] Rajgopal S, Knobloch A, Kennerly S, et al. Transducers' 07[C]. USA: IEEE, 2007. 743-746.
- [3] Kobayashi T, Tsaur J, Maeda R. [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2005, 44(9B): 7078-7082.
- [4] Kanno I, Tazawa Y, Suzuki T, et al. [J]. Microsystem Technologies, 2007, 13: 825-829.
- [5] Morita T, Kadota Y, Hosaka H. [J]. Applied Physics Letter, 2007, 90(082909): 1-3.
- [6] Morita T, Kadota Y, Hosaka H. 6th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics [C]. USA: IEEE, 2007. 721-724.

Fundamental study on lead zirconate titanate piezoelectric ceramics with shape memory effect

WANG Pei-hong^{1, 2}, ZHANG Wen¹, TANAKA Katsuhiko³, DAI Xu-han², ZHAO Xiao-lin²

(1. School of Physics and Material Science, Anhui University, Hefei 230039, China;

2. Key Laboratory for Thin Film and Microfabrication Technology of Ministry of Education, Research Institute of Micro/Nano Science and Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China;

3. Research Organization of Science and Technology, Ritsumeikan University, Kusatsu 525-8577, Japan)

Abstract: The fundamental study about shape memory effect of lead zirconate titanate piezoelectric ceramics (PZT7) was carried out and a new method to make PZT7 material have shape memory effect was presented in this paper. The fabricated piezoelectric actuators are PZT7/Si (100/150 μ m) cantilevers with width of 5.5mm and different lengths. The P-E hysteresis loop of PZT7 measured using Sawyer-Tower circuit shows that the coercive electric field of PZT7 is about 130kV/cm. When the voltage applied on the piezoelectric cantilever is saturated and symmetrical, the curve of piezoelectric strain versus electric field (D-E) is classical butterfly hysteresis one. However, the shape of D-E hysteresis loop has big change if the applied voltage is unsymmetrical. The piezoelectric cantilever may have multistable strain conditions after the applied unsaturated voltage return 0V from different voltages. Different unsaturated reverse voltages can make PZT7/Si cantilever being on different stable strain conditions. Therefore, unsaturated reverse voltages result in shape memory effect of PZT7. Experiments show that the PZT7/Si cantilever with length of 15.5mm and width of 5.5mm has biggest residual displacement and the tip's displacement is 68.5 μ m after the applied reverse voltage is changed from 120V to 0V.

Key words: piezoelectric ceramics; PZT7; shape memory effect; cantilever; polarized voltage

(上接第 1107 页)

Interlining thick film process and dielectric property of uncooled infrared detector

FAN Mao-yan^{1, 2}, JIANG Sheng-lin¹, XIE Tian-tian¹, ZHANG Yang-yang¹, ZHANG Li-fang²

(1. Department of Electronic Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

2. Yuxi Normal University, Yuxi 653100, China)

Abstract: The stable precursor gel of thick film is formed by uniform dispersion of nano-powder into the BST sol. The nano-powder is obtained by a new sol-gel method by means of 4mol% Mn doping, with Ba, Sr and manganese acetate as raw materials. In addition, Ba/Sr ratio is 60/40, 65/35 and 70/30, respectively. The BST thin film of with 0.4mol/L concentration is used to be the interlining between the thick films with different components. The BST dielectric-reinforced interlining thick film of around 6-10 μ m thickness is made in the composite LNO/Pt/Ti/SiO₂/Si bottom electrode by spin-coating process. The XRD measurement shows that the interlining thick film by 2h heating treatment at 650 $^{\circ}$ C is a single perovskite phase. The relative dielectric constant ϵ_r and dielectric loss $\tan \delta$ of the interlining thick film by two-hour heating treatment at 700 $^{\circ}$ C are approximately 1200 and 0.03 in the case of 25 $^{\circ}$ C and 1kHz, respectively. The dielectric-temperature change rate is over 1.2%/ $^{\circ}$ C within a wide range near 25 $^{\circ}$ C. The surface of BST interlining thick film is very smooth and compact without any fracture. Thus, the BST interlining thick film is seen as the preferable material for large UFPA.

Key words: infrared; new sol-gel process; LNO/Pt composite bottom electrode; interlining thick film; dielectric reinforcement