

特约专栏

一种低温共烧压电陶瓷的制备

陈 静, 王一平, 杨 颖, 陈 吉, 顾新云

(南京航空航天大学航天工程学院 机械结构力学及控制国家重点实验室, 江苏 南京 210016)

摘 要: 压电陶瓷多层膜的低温共烧特性及压电性能密切依赖于其成分。采用调节压电材料成分, 以 $0.90\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3 - 0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.05\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 四元体系为研究对象, 同时添加烧结助剂 CuO 来实现多层膜的低温烧结。对多层膜的流延、排胶、烧结、极化等工艺进行探索以优化工艺参数, 最终获得 850°C 烧结温度下的高致密度多层压电陶瓷。压电性能的测试表明三层结构的压电多层膜陶瓷表观 d_{33} 达 873pC/N , 远高于同成分单层陶瓷 306pC/N 的 d_{33} 值。采用多普勒激光测振仪进行扫频实验, 测定了多层陶瓷纵向振动速度的频谱, 确定了基于该多层膜压电振子的最优谐振频率。

关键词: 低温共烧陶瓷(LTCC); 压电陶瓷; 多层膜

中图分类号: TQ174.758 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2012)04-0030-04

Piezoelectric Ceramic Multilayers Prepared by a Low-Temperature Co-Firing Process

CHEN Jing, WANG Yiping, YANG Ying, CHEN Ji, GU Xinyun

(State Key Laboratory of Mechanics and Control of Mechanical Structures, College of Aerospace Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: In this research, piezoelectric ceramic multilayers based on $0.90\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3 - 0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.05\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ quaternary system with silver inner electrodes have been successfully prepared. The process of tape casting, sintering, and poling are intensively investigated. The sintering temperature for the multilayers has been lowered to 850°C by using CuO as the additive. High density is obtained in the multilayer structures even at this low sintering temperature. The piezoelectric measurements display that the ceramic with 3 layers presents piezoelectric coefficient d_{33} of 873pC/N , which is almost linear with the d_{33} value of 306pC/N of the monolayer ceramic. The fabricated ceramic multilayers can be beneficial to the integration of the piezoelectric devices.

Key words: low temperature co-firing(LTCC); piezoelectric; multilayer ceramics

1 前 言

相对于传统烧结, 低温共烧多层压电陶瓷具有多种优势: ①烧结温度低, 减少了压电材料中低熔点氧化铅的挥发, 从而彻底解决化学计量比偏离的问题^[1]; ②基于多层压电陶瓷的微电机和作动器具有更低的驱动电压, 且响应时间的稳定值小于同等条件下使用单层压电陶瓷材料的器件^[2]; ③易于集成, 具有更高的整体性能和使用稳定性^[3]; ④可靠性高, 耐高温、高湿、冲振, 可应用于恶劣环境^[3]。因而利用多层压电陶瓷制备的功能元器件具有潜在的技术优越性。本文以制备性能优异

的多层压电陶瓷为研究对象。

2 低温烧结实现途径及优缺点

2.1 低温烧结的实现途径

目前, 国内外有关低温烧结的研究很多, 通常都是通过添加烧结助剂和改善工艺两个方面进行, 主要包括以下几种途径^[4-7]: ①通过添加烧结助剂降低烧结温度; ②通过物理或化学方法, 提高粉体烧结活性; ③改进烧结工艺, 如采用热压烧结等。

2.2 各种低温烧结途径优缺点比较

上述压电陶瓷材料的低温烧结方法具有各自的优缺点: 添加烧结助剂的方法包括形成固溶体、形成液相、掺杂低熔点添加物来降低烧结温度等。形成固溶体的方式, 降低烧结温度的幅度较小, 一般在 200°C 以内。形成液相降低烧结温度的效果更明显, 但低熔点生成物会使材料性能下降。添加低熔点添加物, 可以同时实现大

收稿日期: 2012-01-29

基金项目: 科技部973计划项目(2012CB619406), 教育部博士学科点专项科研基金新教师基金课题(20103218120003)

作者简介: 陈 静, 女, 1982年生, 硕士

通信作者: 王一平, 男, 1972年生, 教授, 硕士生导师

幅度降低烧结温度和提高材料的压电性能,且成本低廉、工艺简单,是目前实现压电陶瓷低温烧结的理想方法;采用物理或化学法制备活性较高的粉末,通常其烧结温度仍高于1 000 ℃,且难以实现大批量制备,成本较高;改进烧结工艺,对设备的要求较高,实际生产相当困难,很难投入工业生产,并且降温幅度有限。

本实验从调整压电材料的成分入手,以四元系压电陶瓷 $0.90\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3-0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3-0.05\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 为研究对象,同时采用添加低熔点添加剂 CuO 来实现以 Ag 为内电极的多层膜压电陶瓷的低温烧结^[8],并获得了较好的综合压电性能。

3 陶瓷制备

3.1 多层陶瓷内部结构

图1是多层膜压电陶瓷的内部结构。叠层采用交叉状结构,各电极层交错排列,同一极的电极层在端部连通,端部电压通过层状电极作用在每一层陶瓷厚膜上。

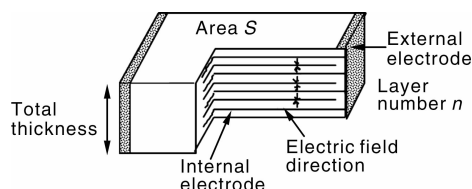


图1 多层膜压电陶瓷内部结构图

Fig. 1 Inner structures of multilayer ceramics

3.2 工艺

多层膜压电陶瓷制备工艺流程如图2所示。

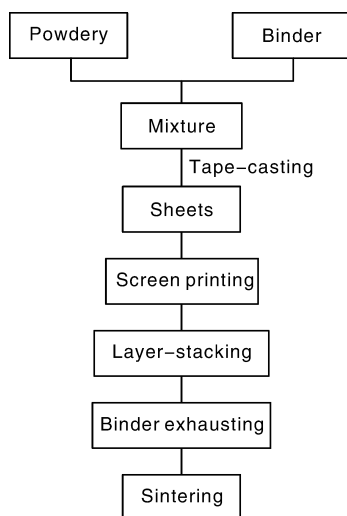


图2 多层陶瓷工艺流程图

Fig. 2 Process flow of multilayer ceramic preparation

3.2.1 粉体的制备

具体制备粉体的流程为：起始粉末按化学计量比称

量后一次球磨24 h, 850 ℃预烧4 h, 之后添加CuO, 二次球磨48 h^[8]。

3.2.2 流延浆料的制备

本实验采用以体积比为7:3的丁酮和无水乙醇为混合溶剂, 4.17%的聚乙烯醇缩丁醛(PVB)为粘结剂, 邻苯二甲酸二丁酯为增塑剂, 0.75%的玉米油为分散剂配制该压电陶瓷粉末流延浆料^[9]。

3.2.3 多层陶瓷的层积成形

为了防止分层现象,有效的方法是优化叠层条件(温度和压力),本实验采用单向压力进行热压,层压30 MPa,温度为50 ℃左右,一次性叠层。

3.2.4 多层陶瓷的排胶

传统的压电陶瓷的排胶温度很高,通常升温至850 ℃,而低温共烧陶瓷的烧结温度低,因此不能采用传统的排胶工艺;前期文献中出现的多层排胶工艺为:在120~410 ℃之间经过一个缓慢的升温保温过程,尽量降低温度变化速率,消除应力,防止分层开裂,排胶过程30 h以上^[2]。本实验采用一种改进的排胶工艺,具体升温制度如表1所示。

表1 排胶工艺

Temperature range/℃	Heating rate /℃ · h ⁻¹	Holding time/min
18 ~ 80	100	0
80 ~ 100	60	20
100 ~ 410	20	30
410 ~ 550	30	480

该方法延长了410~550 ℃温度区间的保温时间,确保有机物完全挥发,以便后续烧结获得高致密度的陶瓷结构。

3.2.5 陶瓷的烧结

流延生片尺寸较薄,直接烧结会引起变形和开裂。为消除烧结过程中可能的变形和开裂,本研究采用Z轴负重烧结,材料烧结温度为850 ℃,保温4 h。

3.2.6 极化

本实验采用万能击穿装置,陶瓷多层膜置于80 ℃的硅油中,预热1 min后开始极化。由于多层结构中每一单层较薄,漏电流大,极化过程中为了减少陶瓷片击穿,直流极化电压从10 V开始,保持1 min后再提高电压值10 V,直至最大极化电场3~4 kV/mm,30 min后取出擦干,放置24 h后测试其性能。

4 结果分析

4.1 多层陶瓷的晶体结构

图3是样品预烧和烧结后的XRD谱图,可以看出,

850 ℃ 下的预烧粉末与添加 CuO 助剂的烧结样品的 XRD 结果均呈现单一的钙钛矿结构, 在 (001)、(100), (002)、(200), (102)、(201), (112)、(211) 等衍射面处, 衍射峰呈现类似的劈裂形貌。这一衍射结果与前述报导的 0.90PZT-0.05PMS-0.05PZN 基体的 X-射线衍射结果一致^[8], 表明 CuO 作为烧结助剂加入, 并没有大量固溶于 0.90PZT-0.05PMS-0.05PZN 基体中而引起基体的晶格畸变。

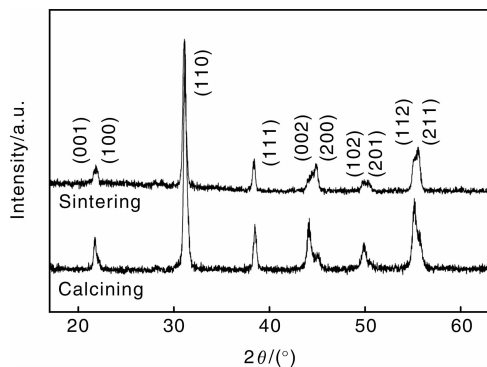


图 3 样品预烧和烧结后的 XRD 结果

Fig. 3 XRD patterns for pre-calcined and sintered samples

4.2 多层陶瓷的微观形貌

图 4 和图 5 分别是多层压电陶瓷断口不同放大倍率的 SEM 照片。从图 4 可以看出, 样品具有等轴晶粒, 显微组织致密, 没有封闭气孔。从图 5 可见, 试样断口形貌部分具有穿晶断裂, 说明陶瓷烧结良好, 晶界结合强度较高, 可以满足功能元器件的应用需求。

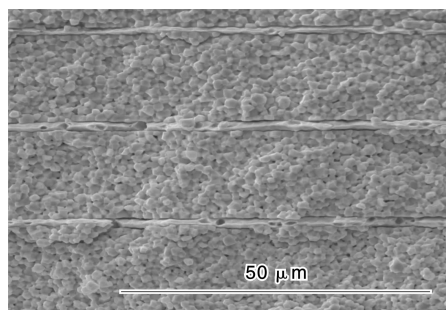


图 4 多层陶瓷断口的 SEM 照片

Fig. 4 Cross-section micrograph of multilayer ceramics

4.3 压电性能结果分析

4.3.1 d_{33} 的结果分析

表 2 给出了单层和多层陶瓷 d_{33} 的测定结果, 可以看出, 材料的压电常数 d_{33} 随层数的变化基本呈线性关系, 由于压电常数是压电体把机械能转变为电能或把电能转变成机械能的转换系数, 它反应压电材料弹性性能与介电性能之间的耦合关系, 压电多层膜的效应是单层材料的叠加, 因此, 其压电系数与层数呈现线性关系。

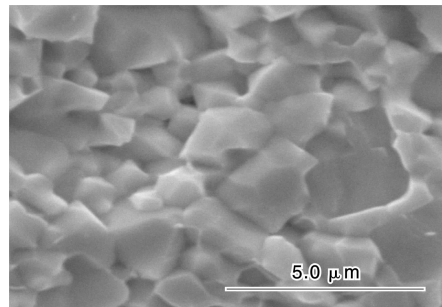


图 5 陶瓷断口的 SEM 照片

Fig. 5 SEM micrograph of the fracture section of multilayer ceramics

3 层结构的压电多层膜, 其表面压电常数 d_{33} 达 873 pC/N。多层压电陶瓷高的压电常数, 是减小压电作动器的体积, 降低器件的驱动电压, 提高作动器设计的自由度的关键参数, 进而促进陶瓷器件向小型化、微型化方向发展。

表 2 相同尺寸的单层和多层陶瓷 d_{33} 测定结果

Table 2 Measurement results of d_{33} of monolayer and multilayer piezoelectric ceramics with identical size

Structure	Layer number	$d_{33}/\text{pC} \cdot \text{N}^{-1}$
Monolayer	1	306
Multilayer	3	873

4.3.2 压电振子频率特性分析

材料表面振动速度频谱测试是为了获得各阶振动模态的谐振频率和峰值以及观察相应的振型。超声电机等器件中, 作为核心的压电振子的工作频率, 振型和谐振峰是否纯净, 对于电机运行影响很大, 因此, 扫频曲线的纯净度本身可作为评价电机优劣的一个重要参数。图 6 是多层膜陶瓷压电振子的频率特性扫频曲线, 从图 6 可见, 在 25.4 kHz, 47.5 kHz 和 94.7 kHz 左右各有几个峰值出现。在其最佳工作频率 47.5 kHz 处, 可以获得高出非谐振状态下 2 倍的振动速度。

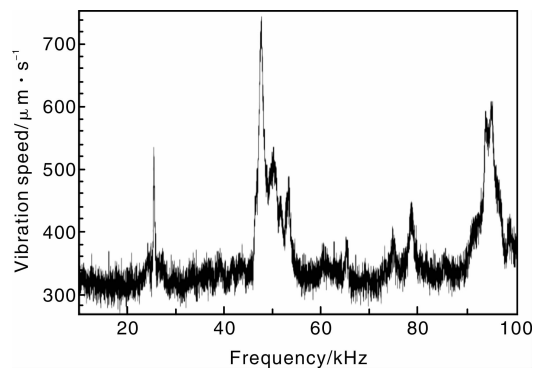


图 6 压电振子频率特性扫频曲线

Fig. 6 Characteristic of vibration frequency of multilayers piezoelectric oscillator

5 结 论

根据实验制定出了最佳的工艺流程,采用 CuO 作为烧结助剂,在 850 ℃ 烧结温度下成功合成高致密度的 $0.90\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3-0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3-0.05\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 四元体系多层压电陶瓷。与同成分单层陶瓷块体相比,多层陶瓷的压电系数与层数呈近似线性增加,因而具有更大的优越性,有利于功能元器件的小型化和集成化。

参考文献 References

- [1] Fu Jian(傅 剑), Li Chengen(李承恩), Zhao Meiyu(赵梅瑜), et al. 低温烧结 PZT 压电陶瓷研究进展[J]. *Materials Review* (材料导报), 2000, 14(1): 38-39.
- [2] Meng Xiangning(孟祥宇), Chu Xiangcheng(褚祥诚), Bi Xiaopeng(毕晓鹏), et al. 应用于微电机的共烧多层压电陶瓷的制备及分析[J]. *Journal of Synthetic Crystals* (人工晶体学报), 2009, 38(Suppl.): 73-76.
- [3] Yoshihiko Imanaka. *Multilayered Low Temperature Cofired Ceramics (LTCC) Technology*[M]. Japan: Springer, 2004.
- [4] Ma Yuang(马 元), Shen Jianxing(沈建兴), Yan Chunlei(闫春蕾). PZT 压电陶瓷液相低温烧结技术的研究进展[J]. *Journal of Shandong Institute of Light Industry* (山东轻工业学院学报), 2008, 22(4): 15-18.
- [5] Corker D L, Whatmore R W, Ringgaard E, et al. Liquid-Phase Sintering of PZT Ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2000, 20: 2 039~2 045.
- [6] Nielsen E R, Ringgaard E, Kosec M. Liquid-Phase Sintering of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ Using $\text{PbO}-\text{WO}_3$ Additive[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2002, 22: 1 847-1 855.
- [7] Lu P X, Zhu M K, Xu D H, et al. Low-Temperature Sintering of PNW-PMN-PZT Piezoelectric Ceramics[J]. *J Mater Res*, 2007, 22(9): 2 410-2 415.
- [8] Wan Dandan(万丹丹). *Study of Low Temperature Sintering and Doping Modification of PZT-PMS-PZN Based High Power Piezoelectric Ceramics* (PZT-PMS-PZN 基大功率压电陶瓷的低温烧结及掺杂改性研究)[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astoonautics, 2010.
- [9] Li Yongjun(李勇君), Qiu Jinhao(裘进浩), Zhu Kongjun(朱孔军), et al. PNN-PZT 陶瓷流延浆料流变性能研究[J]. *Electronic Elements and Materials* (电子元件与材料), 2008, 27(12): 15-18.



高性能压电材料制备技术及其应用

本项目在研究压电材料各向异性和微结构相图基础上,针对钙钛矿结构压电陶瓷和有机压电聚合物,采用独特工艺,制备了高性能低成本压电陶瓷,实现了新型陶瓷成分设计、微结构表征和性能优化;结合第一性原理密度泛函方法,建立了高性能有机压电聚合物的组织设计、结构调控、性能分析的理论和准则。该制备技术获国家发明专利2项。

性能指标

(1)压电常数达到最大值 22 pc/N,其压电性能稳定温度达到了 550 ℃,大大提高了该体系材料在下一代航空发动机等中高温压电传感器方面的应用前景,也是一类系列宽使用温区的智能执行器系统关键新材料;(2)获得了机械品质因数达 1 250 的无铅铌压电材料配方体系,适合应用于中频压电陶瓷滤波器;(3)提出了新型压电材料性能设计的理论方法,预测结果与实验数据一致,对研究先进高压脉冲爆电电源、点火等关键设备提供技术支撑,并有望为应用于武器装备的低频水下声纳探测器提供新型压电材料。

特 点

宽使用温区,环保型配方,高性能指标。

适用范围

适用于高技术电子信息系统的滤波器/传感器/换能器。

合作方式 技术转让

联系电话 029-86226599

联系人 赵先生