

溶胶-凝胶法合成 PZT-TiNi 复合膜

Preparation of PZT-TiNi Using Sol-Gel Techniques

李欣山 程晋荣 孟中岩 (上海大学)

Li Xinshan Cheng Jinrong Meng Zhongyan (Shanghai University)

[摘要] 以醋酸铅、异丙醇锆和钛酸正丁酯为先驱物, 利用溶胶-凝胶技术在 TiNi 形状记忆合金箔基片上成功合成 PZT 铁电陶瓷薄膜, 并研究了 PZT 薄膜的晶化过程。结果表明, 所得 PZT 薄膜属钙钛矿结构无裂纹, 与 TiNi 合金基片结合牢固。

关键词 锆钛酸铅陶瓷薄膜 溶胶-凝胶法 形状记忆合金

[Abstract] Piezoelectric Pb (Zr, Ti) O₃ thin films on shape memory alloy TiNi substrates prepared by sol-gel process were investigated. Lead acetate, zirconium isopropoxide and titanium n-butyloxydissolved respectively in a solvent were mixed under nitrogen to form a precursor solution. The resultant solution was spun onto the TiNi SMA substrates at 2000 r/min for 30s. The amorphous thin films were crystallized by annealing at an appropriate temperature in air. It was found that the crack-free PZT thin films were of good mechanical bonding with the TiNi substrates.

Keywords PZT thin film sol-gel process shape memory alloy

1 前言

智能材料通过其内部控制机制可同时获得传感和驱动功能, 譬如形状记忆合金、压电材料等。而将形状记忆合金与压电陶瓷复合起来又可获得一系列的智能材料。这种复合结构将为探索新的微型传感-驱动结构或器件提供机会, 因为它可以充分利用压电材料响应快、铁电材料应力与应变大的优点。在诸多形状记忆合金中, TiNi 合金因其性能优异而应用最广^[1]。具有化学计量比的 TiNi 形状记忆合金转变温度为 30~80℃, 如果每次应变不超过 2%, 那么它可进行数千万次循环。同时许多铁电材料包括 BaTiO₃, PbTiO₃, Pb(Zr, Ti)O₃ (PZT) 和 PLZT 在内都显示形状记忆效应^[3,5], 并且因为其压电和热释电性能而用作传感器和驱动器。所以选择 TiNi 形状记忆合金与 PZT 铁电陶瓷复合极具代表性^[2]。本文报道利用溶胶-凝胶技术在 TiNi 形状记忆合金箔上沉积 PZT 薄膜的实验研究结果。

2 实验方法

利用溶胶-凝胶法在 TiNi 形状记忆合金箔片上沉积 Pb (Zr, Ti) O₃ 薄膜, 其过程如图 1 所示。以醋酸铅、异丙醇锆和钛酸正丁酯为先驱物, 乙二醇独甲醚为溶剂

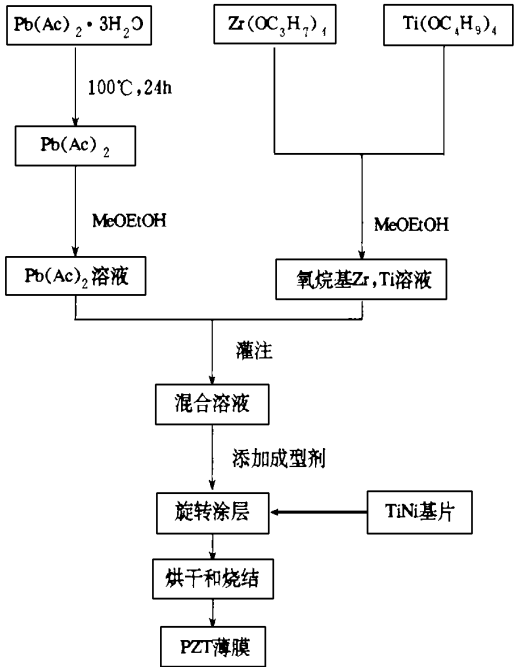


图1 溶胶-凝胶法沉积 PZT 薄膜流程图

Fig. 1 Flow diagram of sol-gel growth process for PZT thin film deposition

配成浓度约为 0.3M 的溶液,经适当方法水解后成为溶胶,加入稳定剂后贮存备用。将面积 1 cm^2 左右的 TiNi 合金箔放入适当比例的 HNO_3 和 HF 的水溶液中去除氧化皮,然后抛光、清洗、干燥。利用甩胶法涂膜 (2000 r/min , 30 s),所涂薄膜置于空气中继续水解成凝胶,并干燥,然后在空气或氮气气氛下于 $600 \sim 750^\circ\text{C}$ 热处理 $20 \sim 60\text{ min}$ 。薄膜微观结构由 X 射线分析 (XRD) 和电子扫描显微镜 (SEM) 确定。

3 结果与讨论

如图 2 所示,在 $100\% \text{ RH}$, 20°C 环境条件下,在反应的初期, PZT 先驱物溶液体系粘度增加很小, 40 h 内仅增加 10% 左右;而 95 h 以后体系粘度急剧增大,并在 110 h 完全凝胶化。这正是溶胶-凝胶过程的反映,即溶液中醇盐离子发生水解、胶核形成并逐步长大和网络化的过程。利用这一变化规律,可以准确把握甩胶的时机。

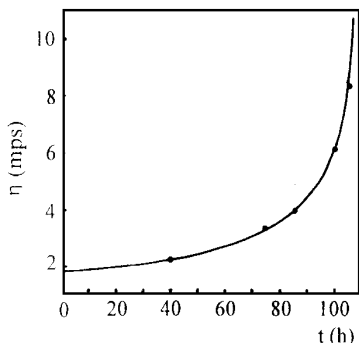


图 2 PZT 溶液的粘度变化曲线
Fig. 2 The viscosity curve of PZT sol

为了进一步探讨前驱体凝胶分解过程和 PZT 晶体形成机制,实验中对其进行了 DTA/TG 分析,结果如图 3 所示。从中可知,在 152°C 和 170°C , DTA 曲线存在两个巨大的吸热峰;并且从 66°C 开始到 249°C 止, TG 曲线陡降很多,然后逐渐平缓。这分别对应于凝胶中结构水和乙二醇甲醚的释去。同时紧接着在 288°C 和 536°C 有两个放热峰,它们分别对应于 PZT 体系中焦氯石相的产生以及焦氯石相向钙钛矿相的转变过程。可见溶胶-凝胶途径的 PZT 晶化温度非常低。

图 4 所示为不同温度热处理的在不同基片上的 PZT 薄膜的 XRD 曲线。发现当热处理温度为 650°C 时, TiNi 基片上的 PZT 薄膜已明显形成钙钛矿结构,而玻璃基片样品的 PZT 晶体特征峰却非常弱。这说明基片的晶格结构是有利于 PZT 钙钛矿相的形成的,但其 XRD 主

峰属于化合物 Ni_3Ti ,而不是属于 TiNi 。说明基片发生了从 TiNi 相向 Ni_3Ti 相的转变。事实上高温时 (500°C) Ni_3Ti 的 Gibbs 自由能低于 TiNi (分别为 -251.4 和 -122.4 kJ/mol)^[2],所以可以设想当热处理温度高于 500°C 时, TiNi 组成发生分解,而形成更稳定的 Ni_3Ti 相。另外, XRD 谱显示出一定数量的 TiO_2 峰和 Ni_2O_3 峰,说明当样品在 $600 \sim 750^\circ\text{C}$ 热处理时,基片中的 Ti 和 Ni 已被部分氧化。

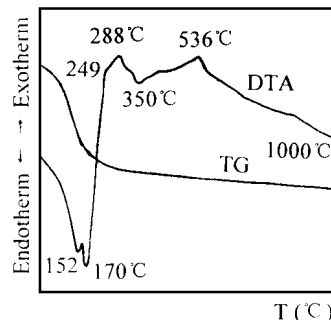


图 3 PZT 凝胶的 DTA/TG 分析曲线

Fig. 3 The DTA/TG analysis of PZT gel

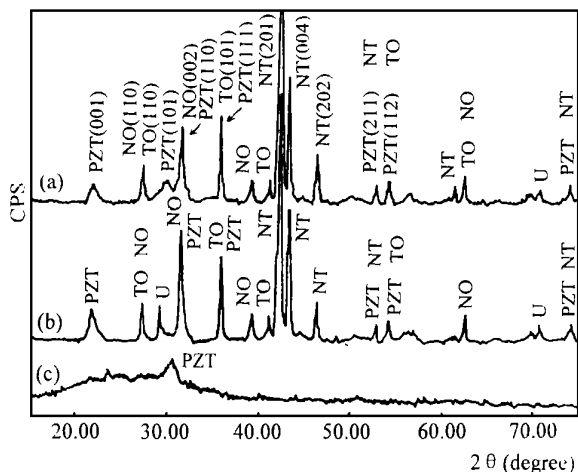


图 4 PZT 薄膜样品的 XRD 谱

Fig. 4 XRD pattern of the PZT thin films: (a) and (b) deposited on TiNi substrates, annealed at 650°C and 700°C respectively, (c) deposited on glass substrates, annealed at 650°C

图 5 为沉积在 TiNi 基片上的 PZT 薄膜的 SEM 显微照片。其中图 5a, b, c 分别为在 600°C , 650°C 和 700°C 热处理 0.5 h 溶胶中添加甲酰胺甩胶样品的显微形貌。在这种情况下,裂纹被甲酰胺有效抑制;并且随着热处理温度升高,少数大的晶粒区也随之长大。而在图 5d 的情况下,薄膜显微形貌呈岛状,其大小平均约 $10\mu\text{m}$,并且分布不好。这是由于在未加甲酰胺时溶胶表面张力

大, 薄膜在溶胶-凝胶过程中发生破裂所致。剥离实验表明 PZT 薄膜不能从 TiNi 基片上剥去, 这证明 PZT 薄膜与 TiNi 基片之间有极好的机械结合力。

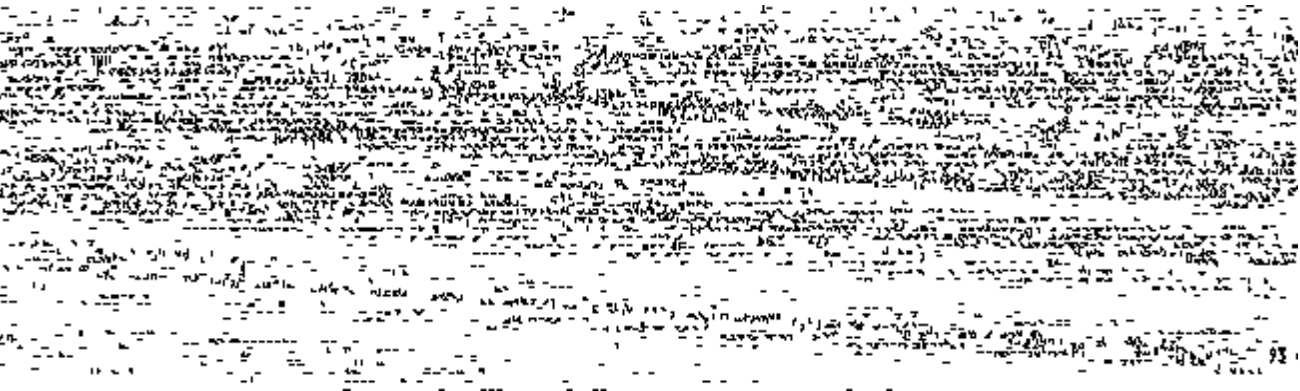


图5 PZT 薄膜的 SEM 显微形貌

Fig. 5 SEM micrographs of PZT films on TiNi substrates
(a) (b) (c) annealed at 600 , 700 and 750 ,
added formamide, (d) annealed at 700 , no formamide

4 结论

通过溶胶-凝胶工艺可以在 TiNi 形状记忆合金基片上合成 PZT 铁电薄膜。XRD 分析证实 TiNi 基片上的 PZT 薄膜呈钙钛矿结构。这种 PZT 薄膜无裂纹, 难以从 TiNi 基片上剥离。甲酰胺在薄膜干燥过程中防止裂纹产生方面起着极其重要的作用。

参考文献

1 P. Jardine. Smart. Mater. Struct., 1994, 3: 140 ~ 146
2 G. Mercado, A. P. Jardine. J. Intelligent Mater. & Structures, 1995, 6: 62 ~ 70
3 E. Cross. J. Intelligent Materials Systems & Structures, 1995, 6: 55 ~ 61
4 K. Kwok, S. B. Desu. J. Mater. Res., 1994, 9 (7): 1728 ~ 1733
5 A. B. Schaufele and K. H. Hardtl. J. Am. Ceram. Soc., 1996, 79 (10): 2637 ~ 2640
6 M. Narkis, A. Ram, F. Flanshner. Polym. Eng. Sci. 1978, 18: 649
7 G. Yang, Polym. Comm. 1997, 18: 484
8 G. Yang, R. Teng, P. Xiao. Polym. Comm. 1997, 18: 477
9 H. Tang, et al. J. Appl. Polym. Sci., 1994, 51: 1159
10 雷景新, 徐僖. 高分子材料科学与工程, 1996, 12 (1): 101
11 雷景新, 徐僖. 高分子材料科学与工程, 1996, 12 (3):

稿件收到日期: 1998. 2. 3
改稿收到日期: 1998. 9. 4
李欣山, 男, 副教授, 1993年获工学博士学位, 现于上海大学 (嘉定校区) 材料系工作 (邮编201800)。

* * * * *

(上接第45页)

94
38 徐僖, 雷景新. 高分子材料科学与工程, 1996, 12 (4): 74

稿件收到日期: 1998. 5. 28
修改稿收到日期: 1998. 11. 2
张剑锋, 男, 1972年10月生, 于浙江大学高分子科学与工程学系攻读博士学位。现师从益小苏教授、郑强教授进行新型填充聚烯烃功能高分子材料结构与性能研究 (邮编310027)。