

Application of Flexible $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ Thin Film in Passive Structure Health Monitoring

Xinna Shi*, Daning Shi, Hao Yang

College of Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing Jiangsu
Email: *sxn121@163.com

Received: Feb. 21st, 2020; accepted: Mar. 6th, 2020; published: Mar. 13th, 2020

Abstract

Lead zirconium titanate ($\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$, PZT) epitaxial thin films grown along (111) direction can be successfully prepared by pulsed laser deposition. The mica substrate has been mechanically stripped to obtain a flexible PZT film. Meanwhile, the piezoelectric coefficient d_{33} (24 pm/V) of the rigid PZT epitaxial thin film was tested and compared with that of the thin film after mechanical stripping (110 pm/V). It was found that the piezoelectric coefficient of the flexible PZT thin film was larger than that of the rigid PZT thin film. In structural health monitoring, passive monitoring is widely used in aircraft, spacecraft and large equipment. In this paper, flexible PZT thin film was used to realize passive monitoring, in which the peak value of piezoelectric film under two kinds of energy shocks can be amplified by charge amplifier by 100 times to achieve basically the same effect of piezoelectric ceramics in passive monitoring. The results proved that piezoelectric film can be used in the application of passive impact monitoring.

Keywords

Flexible PZT Film, Piezoelectric, Lamb Wave, Passive Monitoring

柔性 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 薄膜在被动结构健康监测方面的应用

时鑫娜*, 施大宁, 杨浩

南京航空航天大学理学院, 江苏 南京
Email: *sxn121@163.com

*通讯作者。

收稿日期：2020年2月21日；录用日期：2020年3月6日；发布日期：2020年3月13日

摘要

本文利用脉冲激光沉积技术成功制备了沿(111)外延生长的锆钛酸铅($\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$, PZT)薄膜, 选用的衬底材料为层状可剥离氟晶云母(mica)。mica衬底通过机械剥离可得到柔性的PZT外延薄膜。同时测试了刚性PZT外延薄膜样品压电系数 d_{33} (24 pm/V), 并与机械剥离刚性云母衬底后薄膜的压电系数(110 pm/V)进行了对比, 发现柔性PZT薄膜的压电系数大于刚性PZT薄膜的压电系数。在结构健康监测中, 被动监测手段广泛应用于飞行器、航天器、大型设备中。本文报道了利用柔性PZT薄膜实现被动监测, 其中, 压电薄膜在两种能量冲击下的峰值在经过电荷放大器放大100倍后可以实现压电陶瓷在被动监测中基本一致的效果, 证明压电薄膜可以向被动冲击监测的应用方向上使用。

关键词

柔性PZT薄膜, 压电性, Lamb波, 被动监测

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

柔性压电薄膜相较于压电陶瓷最大的优势是在发生形变时其电学性能能够保持相对稳定的状态, 同时又因为能够很好地与被测材料贴合, 因而具有更为广阔的应用前景。关于柔性电子器件的研究开始于二十世纪 90 年代, 至今在很多领域已经成功实现实际应用。

自 1947 年科学家在 BaTiO_3 材料中发现了强压电响应后, 使得压电材料的发展进入一个新的征程; 1954 年, 在锆钛酸铅($\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$) [1] [2] [3]材料中也发现了压电性, 同时通过对比发现 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 材料的机电耦合系数、居里温度以及性能和成分可控性远远优于钛酸钡(BaTiO_3)压电陶瓷。所以人们在压电传感领域更多的是采用 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 作为传感元件。近年来, 实现柔性功能氧化物薄膜在柔性传感器中的应用已经取得了一些进展。例如基于功能氧化物 PZT 压电薄膜的柔性传感器, Qi Y 和 Feng X 等人在 2011 年, 率先报道了通过转印技术将 PZT 薄膜转移至柔性且可延展的 PDMS 基底上, 形成可延展的波纹结构, 该实验的完成为柔性压电薄膜的实际应用提供了可能[4] [5]。但有一个不可忽视的问题是由于基底材料本身的限制, 在实际应用过程中对于压电传感器的工作环境提出了更多的要求, 如转移后的柔性薄膜材料高温耐受性差、易损坏、易腐蚀等。

在过去的几十年里, 无损检测对于造价昂贵的航空航天工业至关重要, 因为一些不易发现或者容易忽视的损伤都可能导致灾难性的故障。以往的一些监测方法例如水超声和 x 射线检测价格昂贵, 不能作为日常监测手段。而 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 压电陶瓷材料又因为其本身硬度大、质量重等特点不能监测形状复杂的飞机结构, 为了解决这一问题, 出现了许多利用 PVDF (Polyvinylidene Fluoride)等有机压电传感器接收声表面波信号进行结构健康监测的工作。与压电陶瓷相比 PVDF 重量轻、厚度薄, 具有良好的机械强度和韧性可以制成不同规格的传感器。但是众所周知, 有机材料的压电性能远不如氧化物材料, 而且稳定性差不耐高温, 于是也出现了上文中提到的同样的问题。因此, 柔性氧化膜为无损检测系统传感器提

供了一种新的选择。本文中选用的是压电响应系数大、质量轻、易弯曲的 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 压电薄膜应用于飞机机翼机构健康监测领域的传感器, 根据与结构的结合方式可以分为嵌入式和粘贴式两种类型。本文中我们主要研究的是粘贴式传感器, 实验方式是将压电传感器粘贴于结构表面, 利用模拟冲击产生激励信号, 压电薄膜将冲击信号转化为电信号后对冲击信号进行分析[6] [7]。

2. 实验

2.1. 柔性 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 薄膜的制备

薄膜制备过程中的沉积参数对 PZT 薄膜的微观结构、表面形貌、结晶质量以及晶体取向都有很大影响, 进而影响到其性能。因此想要得到高质量高性能的 PZT 外延薄膜, 必须有合适的生产制备工艺。实验中以氟晶云母(mica)为衬底材料, BTO 为缓冲层, SRO 为底电极, 利用 PLD 沉积腔内的多靶支架, 来实现 SRO/BTO/PZT 的逐层沉积, PZT 层的沉积温度为 600°C 、腔内氧压为 15 Pa 、激光能量为 165 mJ 、脉冲频率为 4 Hz 、沉积时间为 40 min 。此时的 PZT 薄膜因沉积在刚性云母上而不具备柔性, 当我们对衬底材料 mica 进行机械剥离至厚度为几十微米时 PZT 薄膜便可以展现出柔性。

2.2. 柔性 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 薄膜的压电性表征

利用压电力显微镜(piezoresponse force microscopy, PFM) [8]对 PZT 薄膜进行压电性测试, 可以得到“蝴蝶曲线”即振幅随着电压的转变而转变的曲线。为了探究云母衬底对 PZT 薄膜压电性的影响, 我们采用剥离云母衬底的方法将薄膜剥至十几微米左右的厚度, 直到达到可以任意弯曲的状态, 再次进行压电性测试。

2.3. 柔性 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 薄膜在被动结构健康监测方面的应用

在铝板上的被动监测技术的基本原理主要分为三大步骤[9] [10] [11]: 首先, 粘贴在铝板上的压电感应元件处于待机状态; 然后当有外部冲击作用在铝板上时, 压电感应元件接收到冲击信号并将信号转化为带有损伤信息的电信号传导到检测系统; 最后检测系统对接收到的信号进行技术处理, 可以分析损伤距离及冲击强度[12] [13]。由于在试验过程中可以直接测试压电材料的 d_{33} 特性而很难测试其 d_{31} , 故而为证明柔性 PZT 压电薄膜的 d_{31} 特性, 即在水平“1”方向给予冲击, 在竖直“3”方向输出响应电信号, 在进行冲击测试前, 先对实验中制备的薄膜样品进行拉伸测试, 随后进行冲击测试。

3. 结果与讨论

在对薄膜的性能进行测试前, 对其表面形貌的表征是必不可少的环节。

如图 1(a)为 AFM 对其薄膜厚度的表征, 在激光频率为 4 Hz , 生长 40 min 后, PZT 的薄膜厚度约为 60 nm ; 为了观察 PZT 薄膜表面是否均匀平整, 利用原子力显微镜(AFM)的轻敲模式对 PZT 薄膜样品的表面形貌进行表征结果如图 1(b)所示, 扫描频率为 2 Hz , 分别扫描了 PZT 薄膜 $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ 的范围, 结果显示样品的平均表面粗糙度(Ra)为 3.490 nm , 均方根粗糙度(Rrms)为 2.790 nm ; 利用 X 射线衍射仪(XRD)对 PZT/SRO/BTO/mica 薄膜样品的生长取向进行分析。

如图 2(a)是 PZT 薄膜的 θ - 2θ 衍射图, 将衍射结果与 PDF 卡进行对比可以看出, 除了基底(mica)沿(001)取向的衍射峰外仅出现 PZT(111)、SRO(111)、BTO(111)衍射峰, 无其他杂峰。图 2(b)是 PZT/SRO/BTO/mica 薄膜样品的 Φ 扫描图, 图中可以看出 PZT (033)方向、SRO (033)方向、BTO (033)方向以及 mica (069)方向均有六个衍射峰, 衍射峰之间的间隔为 60° , 且 mica、PZT、SRO、BTO 衍射峰的位置是一一对应的。

为了表征薄膜的电学性质利用压电力显微镜(PFM)对 PZT 薄膜进行压电性测试, 图 3 是将云母衬底

剥离前后测得的振幅曲线, 从测试结果中可以看到, 剥离衬底前后测得的“蝴蝶曲线”都具有很好的对称性, 矫顽电压的大小为 5 V, 在最大电压达到 10 V 时, 形变量由 24 pm 变为 110 pm 左右, 上实验结果表明, 基底的剥离有使 PZT 的压电性变好的趋势。

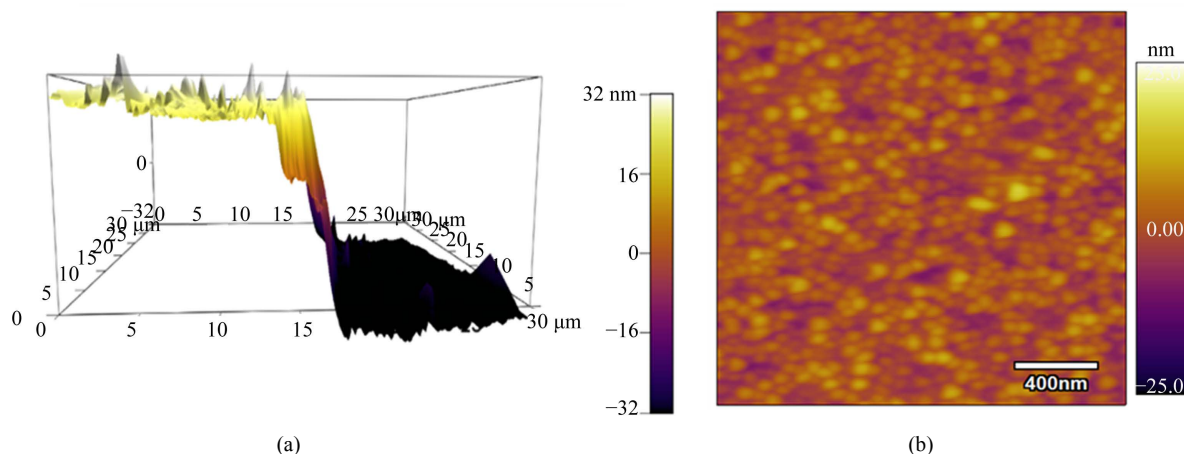


Figure 1. (a) 3D diagram of film thickness; (b) top-view AFM image
图 1. (a) 薄膜厚度 3D 图; (b) AFM 扫描平面图

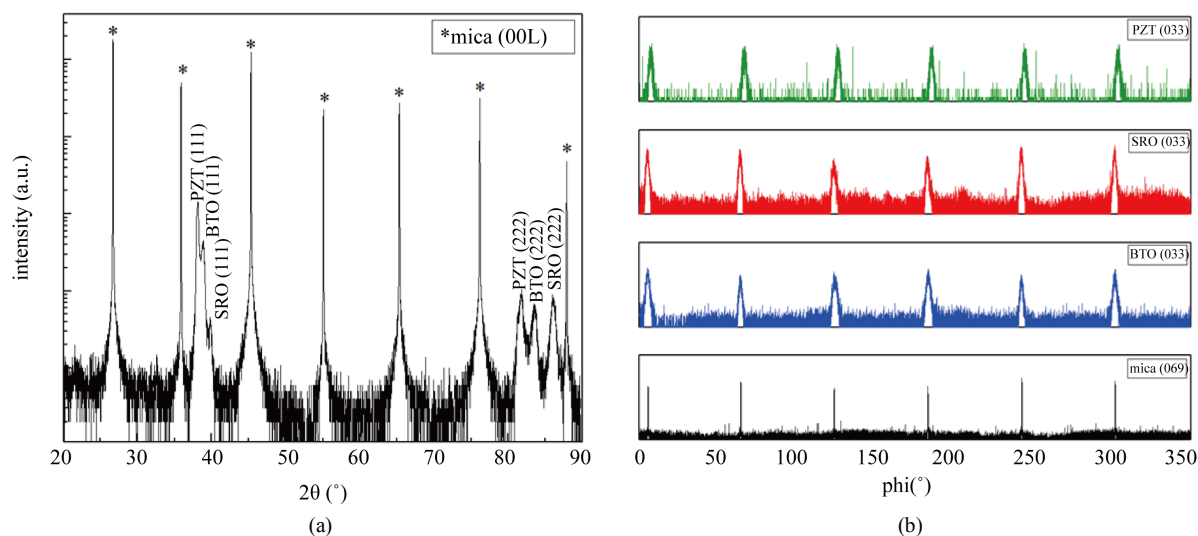


Figure 2. (a) 2θ - θ diffraction pattern of PZT/SRO/BTO/mica thin film; (b) Φ scan of PZT/SRO/BTO/mica film
图 2. (a) PZT/SRO/BTO/mica 薄膜样品的 2θ - θ 衍射图; (b) PZT/SRO/BTO/mica 薄膜样品的 Φ 扫描图

为了进一步研究柔性 PZT 薄膜在被动结构健康监测方面的应用, 以压电薄膜为接收元件进行了冲击测试, 如图 4(a) 为被动监测原理图, 图 4(b) 为实验装置图。在进行冲击测试前为证明柔性 PZT 压电薄膜的 d_{31} 特性, 先对实验中制备的薄膜样品进行拉伸测试。将压电薄膜贴在拉伸试验件(铝条)上, 实验装置如图 4(c) 所示, 试验件在拉伸过程中可以在“1 方向”产生很大的应变, 在“3 方向”输出较大的电学信号, 从而可以对压电薄膜的 d_{31} 。

实验结果如图 5 所示。图 5(a) 为压电薄膜输出的原始信号图其响应信号的主频率为 10 kHz, 但有噪声夹杂在其中, 所以对信号进行了 FFT 变换, 得到图 5(b) 所示的频谱图, 从图中可以看到, 响应信号的主频率确实为 10 kHz, 与正弦载荷的频率吻合, 另外有 50 kHz 的工频干扰; 响应信号的幅值峰值经电荷

放大器放大后在 1.3 V 左右；在正弦载荷加载的情况下，示波器上可以采集到压电薄膜的响应信号，且频率与正弦载荷的频率吻合，可以证明其 d_{31} 特性。

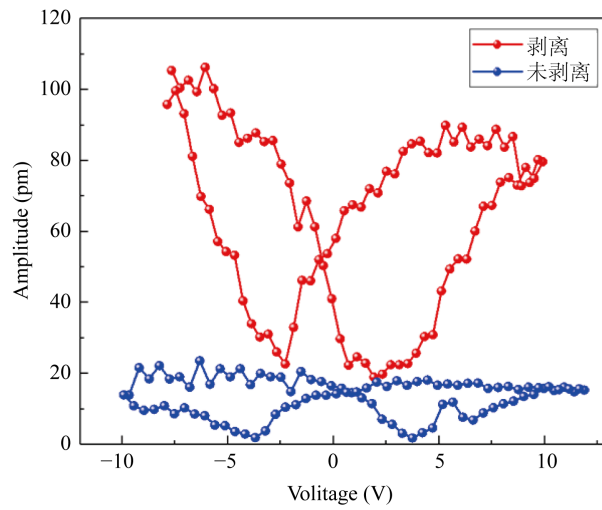


Figure 3. The comparison of butterfly loops before and after stripping mica substrate

图 3. 剥离云母衬底前后蝴蝶曲线对比

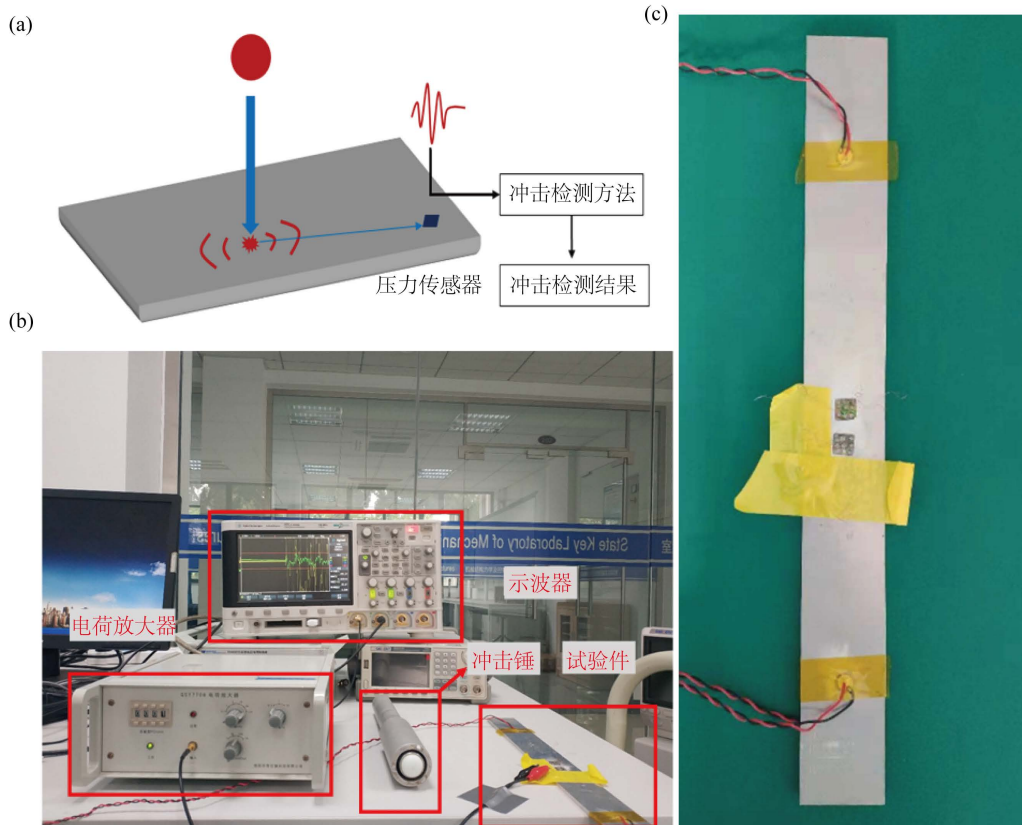


Figure 4. (a) The diagram of passive monitoring technology system; (b) Diagram of impact test equipment; (c) Diagram of tensile test

图 4. (a) 被动监测测试系统；(b) 冲击测试实验装置图；(c) 拉伸测试示意图

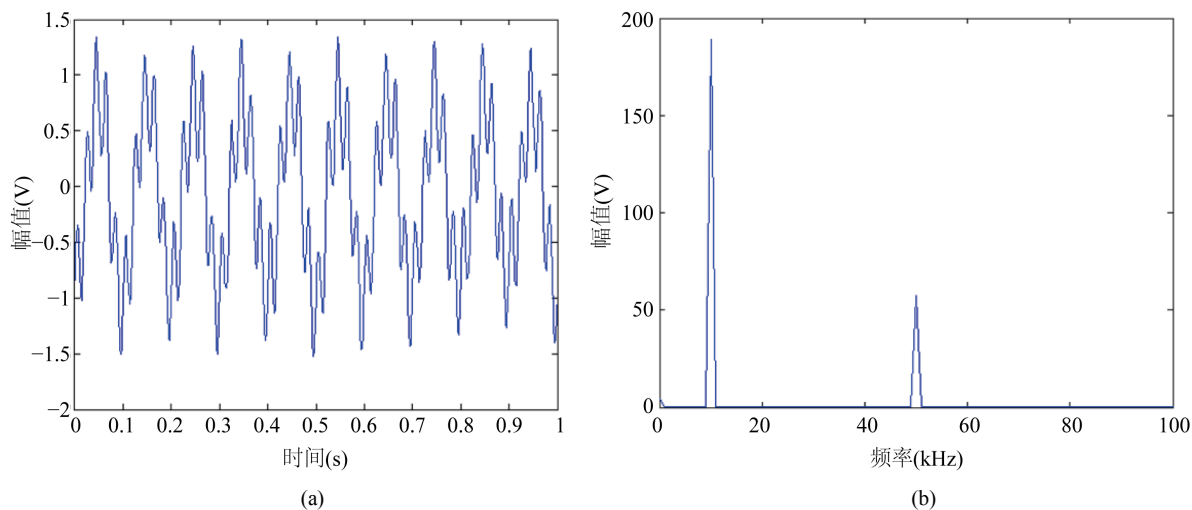


Figure 5. (a) The output response of piezoelectric films under sinusoidal charge; (b) The spectrum of piezoelectric film response signals

图 5. (a) 正弦电荷加载下压电薄膜的输出响应信号; (b) 压电薄膜响应信号频谱

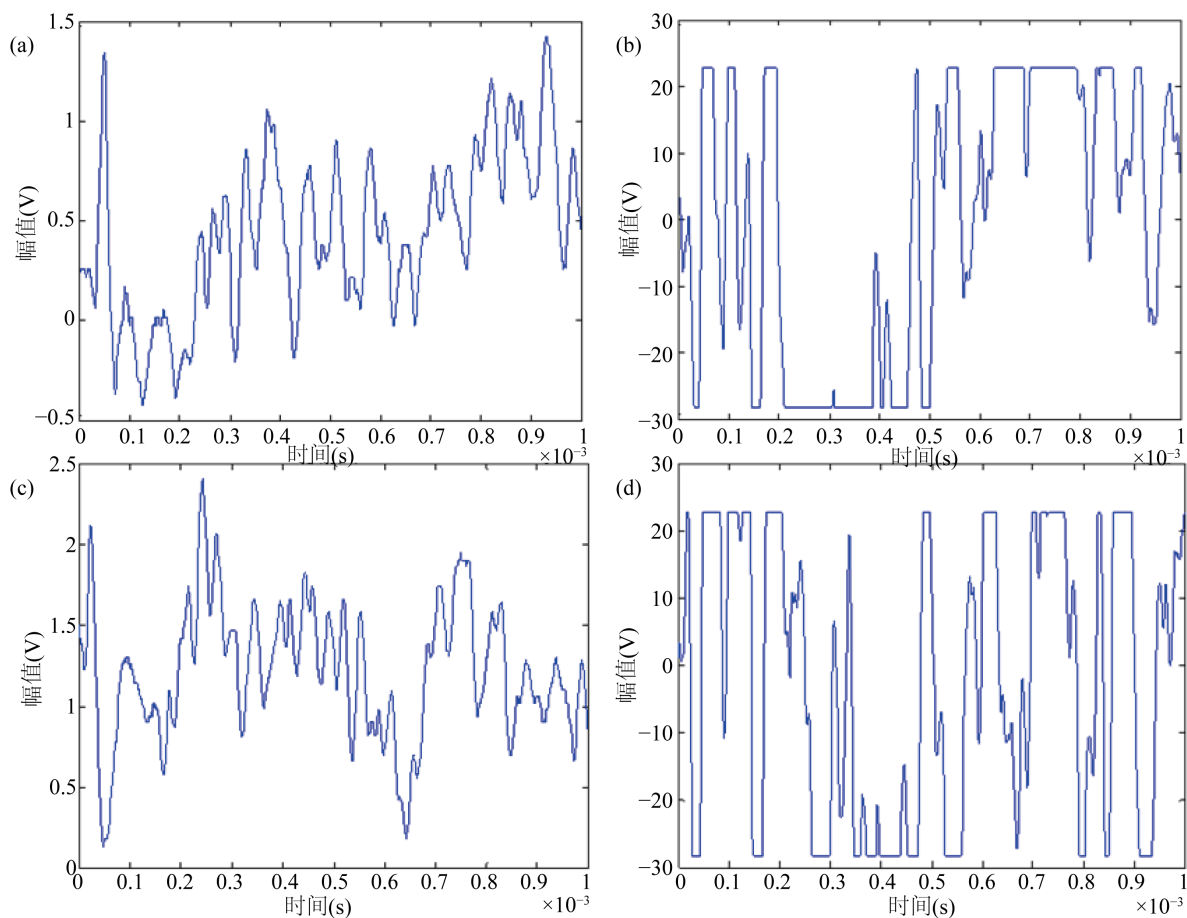


Figure 6. (a) Response signal of piezoelectric film under 0.21 J; (b) Response signal of piezoelectric ceramic under 0.21 J; (c) Response signal of piezoelectric film under 0.62 J; (d) Response signal of piezoelectric ceramic under 0.62 J

图 6. (a) 0.21 J 冲击能量下压电薄膜响应信号; (b) 0.21 J 冲击能量下压电陶瓷响应信号; (c) 0.62 J 冲击能量下压电薄膜响应信号; (d) 0.62 J 冲击能量下压电陶瓷响应信号

随后进行冲击测试实验,采集到的响应信号如图6所示,其中(a)、(b)分别为0.21J冲击能量下压电薄膜和压电陶瓷的响应信号,(c)、(d)分别为0.62J冲击能量下压电薄膜和压电陶瓷的响应信号,(b)、(d)中由于压电陶瓷片的冲击响应信号峰值超过了示波器最大量程,所以出现了饱和情况。压电薄膜在两种能量冲击下的峰值在经过电荷放大器放大100倍后分别为1.5和2.5V左右,比压电陶瓷的信号峰值小20~30倍左右,这种差异是薄膜材料与陶瓷材料的固有差值,证明压电薄膜可以向被动冲击监测的应用方向上使用。

4. 结论

利用脉冲激光沉积(PLD)技术通过不断调整沉积的工艺参数,找到最优且稳定可重复的沉积工艺。首先选择了衬底材料为层状的耐高温氟晶云母($\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$, mica),再者选择合适的缓冲层材料 BaTiO_3 (BTO),并且以 SrRuO_3 (SRO)为底部电极材料,成功制备出 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ (PZT)/SRO/BTO/mica外延薄膜。利用AFM对薄膜的厚度、表面形貌进行表征,接着利用XRD对薄膜微观结构进行表征证明了其外延性。测试了剥离云母衬底前后的压电性,剥离后的样品由于去掉了衬底夹持作用使得压电响应变大。在被动监测实验中,压电薄膜在两种能量冲击下的峰值在经过电荷放大器放大100倍后比压电陶瓷的信号峰值小20~30倍左右,由此可以证明,压电薄膜可代替压电陶瓷在结构健康监测方面的应用。

参考文献

- [1] Radisavljevic, B., Whitwick, M.B., Kis, A., *et al.* (2011) Integrated Circuits and Logic Operations Based on Single-Layer MoS₂. *ACS Nano*, **5**, 9934-9938 <https://doi.org/10.1021/nm203715c>
- [2] Liu, W., Song, M.S., Kong, B., *et al.* (2017) Flexible and Stretchable Energy Storage: Recent Advances and Future Perspectives. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1603624. <https://doi.org/10.1002/adma.201603436>
- [3] Jaffe, B., Cook, W.R. and Jaffe, H. (1971) Piezoelectric Ceramics. Academic Press, London, 53. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-379550-2.50009-0>
- [4] Qi, Y., Kim, J., Nguyen, T.D., *et al.* (2011) Enhanced Piezoelectricity and Stretchability in Energy Harvesting Devices Fabricated from Buckled PZT Ribbons. *Nano Letters*, **11**, 1331-1336. <https://doi.org/10.1021/nl104412b>
- [5] Feng, X., Yang, B.D., Liu, Y., *et al.* (2011) Stretchable Ferroelectric Nanoribbons with Wavy Configurations on Elastomeric Substrates. *ACS Nano*, **5**, 3326-3332. <https://doi.org/10.1021/nm200477q>
- [6] Worden, K., Manson, G., *et al.* (2000) Detection of Defects in Composite Plates Using Lamb Waves and Novelty Detection. *International Journal of Systems Science*, **31**, 13. <https://doi.org/10.1080/00207720050197785>
- [7] Balageas, M.L.D. (2001) Structural Health Monitoring System Based on Diffracted Lamb Wave Analysis by Multiresolution Processing. *Smart Materials and Structures*, **10**, 504-511. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/10/3/312>
- [8] Kalinin, S.V., Rodriguez, B.J., Jesse, S., *et al.* (2007) Nanoscale Electromechanics of Ferroelectric and Biological Systems: A New Dimension in Scanning Probe Microscopy. *Annual Review of Materials Research*, **37**, 189-238. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.37.052506.084323>
- [9] Berlincourt, H.J.D.A. (1965) Piezoelectric Transducer Materials. *Jaffe and Berlincourt: Piezoelectric Transducer Materials*, **53**, 15. <https://doi.org/10.1109/PROC.1965.4253>
- [10] Zhang, Q.Q. (2003) Lead Zirconate Titanate Films for d33 Mode Cantilever Actuators. *Sensors and Actuators A: Physical*, **105**, 91-97. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(03\)00068-2](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(03)00068-2)
- [11] N, H., Kindel, R. and Ghandi, K. (1993) Improving Transverse Actuation of Piezoceramics Using Interdigitated Surface Electrodes. *Smart Structures and Intelligent Systems*, **1917**, 12.
- [12] Prakruthi Hareesh, I.M., Yang, S. and De Voe, D.L. (2012) Transverse Interdigitated Electrode Actuation of Homogeneous Bulk PZT. *Journal of Microelectromechanical System*, **21**, 6. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2012.2211575>
- [13] Giurgiutiu, V. (2005) Tuned Lamb Wave Excitation and Detection with Piezoelectric Wafer Active Sensors for Structural Health Monitoring. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **16**, 291-305. <https://doi.org/10.1177/1045389X05050106>