

# PNN/PZT系梯度功能压电材料的离子互扩散\*

朱信华

(南京大学固体微结构物理国家重点实验室 南京 210093)

徐捷 孟中岩

(上海大学材料科学与工程学院 上海 201800)

## 摘要

本文研究了PNN/PZT系梯度功能压电材料中,不同离子( $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ )的互扩散反应随扩散温度和扩散时间的变化规律.利用电子探针(EPMA)测量了离子的组份分布,确定了离子互扩散层的厚度.采用“薄板扩散叠加”模型,对 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Zr}^{4+}$ 离子的组份分布进行了计算机数值模拟,结果与EPMA实验相吻合.估算了离子的扩散系数与表观激活能,并对此进行了讨论.

**关键词** 离子互扩散, 组份分布, PNN/PZT系压电材料, 梯度功能材料

**分类号** TN 304

## 1 引言

梯度功能材料(FGM)是一类特殊的复合材料<sup>[1]</sup>,它是由两种或两种以上具有不同功能的材料所组成,在空间上材料之间的组份和显微结构梯度变化,从而消除宏观结合界面,并呈现出适应使用环境要求的梯度分布的功能.随着FGM的研究和开发,其应用领域不再局限于缓和热应力的超耐热型材料,已扩散到电子、光学、化学、生物医学等功能材料<sup>[2]</sup>.作者最近将FGM材料概念应用到压电陶瓷执行器中,采用组份梯度变化的FGM扩散层替代压电双晶片中的粘接剂,用于改善PNN-PZT系压电陶瓷执行器的可靠性<sup>[3]</sup>.理论分析结果表明<sup>[4]</sup>,梯度扩散层的形成厚度、组份分布及其微观结构的变化,不仅决定了PNN/PZT系梯度功能压电陶瓷材料的接合牢固性和相容性,而且还影响FGM压电陶瓷执行器的弯曲位移特性.因此在优化FGM压电执行器制备工艺之前,有必要研究PNN/PZT系FGM压电材料的离子互扩散规律,以达到控制互扩散层的形成厚度及其微观结构,实现优化制备工艺的目的.

本文给出了PNN/PZT系梯度功能压电材料离子互扩散的实验结果,利用EPMA测量了各扩散离子的浓度分布曲线,并对其进行了计算机数值模拟.确定了扩散层厚度随扩散时间的变化关系.估算了离子的扩散系数表观激活能.

\* 1997-04-07 收到初稿, 1997-05-26 收到修改稿  
国家自然科学基金资助课题(59282028)

## 2 实验过程

860°C 下保温 3h 预合成  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PNN) 和 PZT 粉末, 考虑到两种粉末的烧结收缩性能差异, 本文选择组份 A( $0.2PNN-0.8Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4}O_3)$ ) 和组份 B( $0.8PNN-0.2Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4}O_3)$ ) 构成一对互扩散偶, 用于研究 PNN/PZT 系梯度功能压电材料的离子互扩散. 按照相应的摩尔计量比混合已预烧好的 PNN 和 PZT 粉末组成 A、B 配方. 首先将 A 组份 (或 B 组份) 压制成圆片 (压力  $P=30MPa$ ,  $\phi=20mm$ ,  $t=4mm$ ), 然后将 B 组份 (或 A 组份) 填充到模具中, 在 30MPa 压力下冷压制成 A-B 互扩散偶 ( $\phi=20mm$ ,  $t=8mm$ ). 在 1200~1280°C 下烧结互扩散偶, 保温不同时间, 经退火、切割及抛光后制备成分析样品. 用 EPMA-8705QH 型电子探针, 沿样品横断面作定点测量离子的组份分布, 测量位移方向垂直于扩散层表面. 工作电压 20kV, 电流 2mA, 电子探针扫描步距为 10 $\mu m$ . 测量前, 样品横断面抛光、蒸碳.

## 3 结果与讨论

### 3.1 离子浓度分布的 EPMA 结果

用电子探针沿样品横断面的互扩散区域作线扫描, 不同离子 ( $Nb^{5+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Ti^{4+}$ ) 的特征 X 射线强度随线扫描位置的典型分布如图 1 所示 (扩散条件: 1250°C/2h). 由

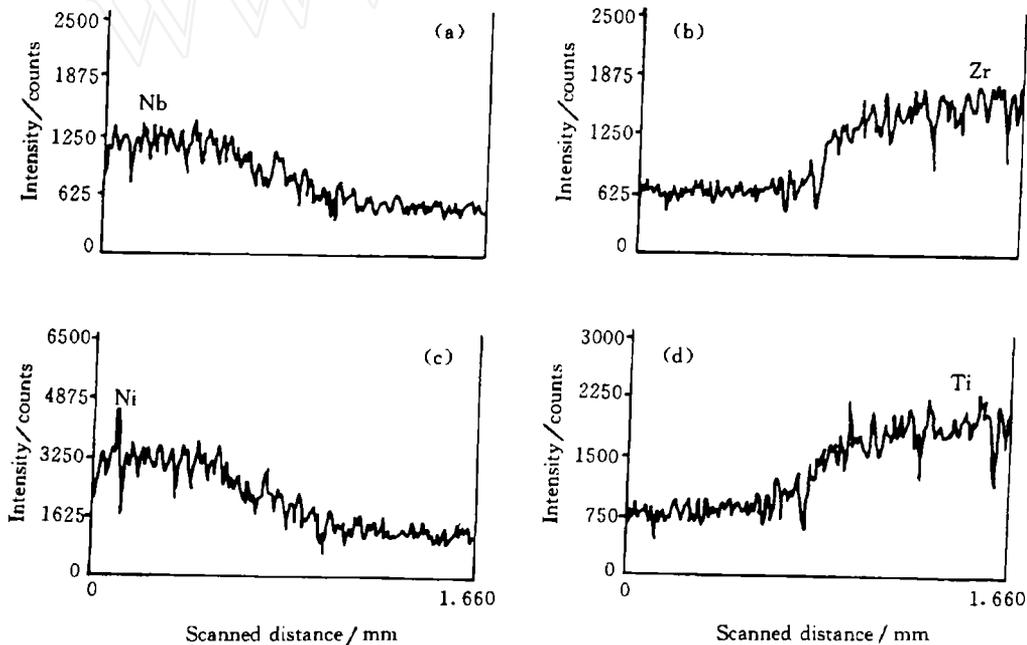


图 1 不同离子的特征 X 射线强度随测量距离的典型分布曲线

Fig.1 Typical distribution curves of the characteristic X-ray intensities for different ions versus the measured distance  
diffusion conditions: 1250°C/2h

图 1 可看出，离子的特征 X 射线强度分布由三部分组成，即两端各一个平台及中间一个梯度变化区域。两端的平台表征了扩散偶两边配方组成中的初始扩散离子浓度，中间梯度部

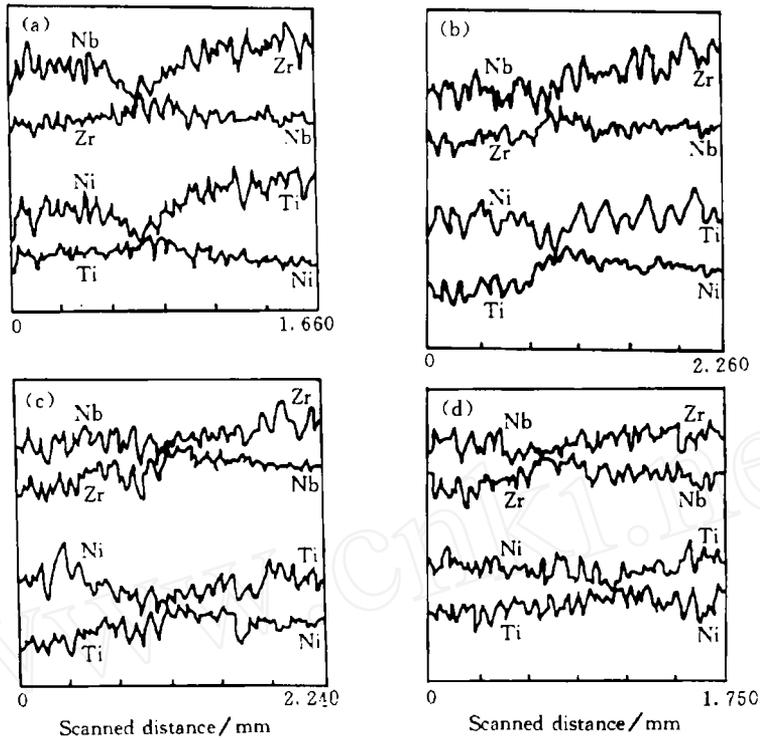


图 2 1250°C 时不同扩散时间的离子浓度线扫描谱线

Fig.2 Concentration distribution profiles for diffusion ions at 1250°C

(a) 120mins; (b) 240mins; (c) 360mins; (d) 480mins

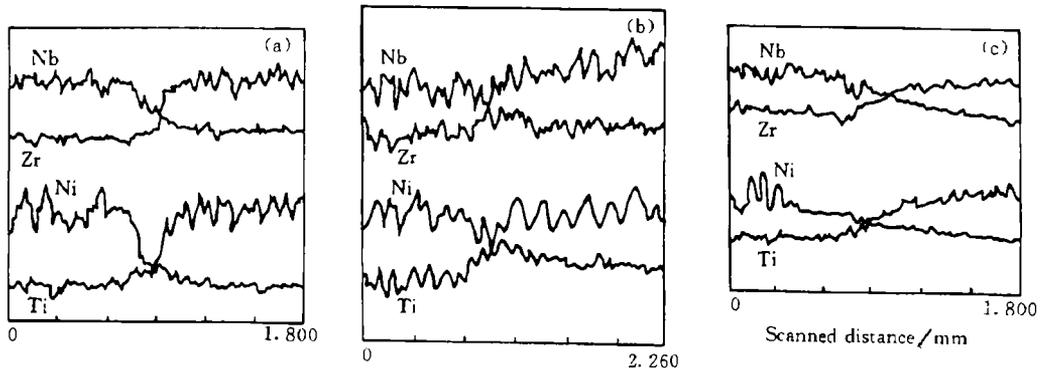


图 3 相同扩散时间不同扩散温度时离子浓度分布线扫描谱线

Fig.3 Concentration distribution profiles for diffusion ions

(a) 1200°C; (b) 1250°C; (c) 1280°C for 240min

分表征离子浓度的梯度变化。不同的离子，其互扩散层厚度亦不同。在相同扩散温度、不同

扩散时间下, 离子浓度分布 EPMA 线扫描谱线如图 2 所示. 从图中可以看出, 延长扩散时间, 离子扩散层厚度增加, 相同扩散时间、不同扩散温度下, 扩散偶的离子浓度分布线扫描谱线如图 3 所示. 随着扩散温度升高, 离子的互扩散程度亦增加. 比较图 2、3 可看出, 虽然延长扩散时间和升高温度均可使扩散层厚度增加, 但温度的作用效果比时间大得多.

### 3.2 离子浓度分布的数值模拟

由于互扩散层的厚度比扩散偶两侧的各自初始厚度小得多, 因此, 可以把扩散偶的离子互扩散看作一对半无限大区域的限定源扩散. 假定互扩散偶中某种扩散离子的初始浓度分布如图 4 所示, 相应的初始条件可表示为

$$\begin{cases} C = C_0, & X < 0, & t = 0 \\ C = C', & X > 0, & t = 0 \end{cases} \quad (C' > C_0) \quad (1)$$

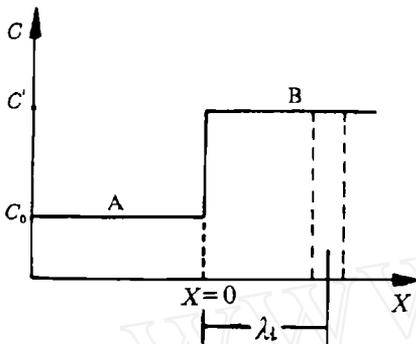


图 4 扩散偶 A-B 的某种扩散离子初始浓度分布示意图

Fig.4 Schematic diagram of the initial concentration distribution for a certain diffusion ion in the A-B diffusion couple

根据 Fick's 第二定律, 离子的扩散方程可表示为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left( D \frac{\partial C}{\partial X} \right) \quad (2)$$

若离子的扩散系数  $D$  与位置  $X$  无关, 则 (2) 式可写成

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (3)$$

在  $X > 0$  的区域, 扩散离子浓度均匀分布, 可以将它分割成  $N$  个薄板截面, 每薄板的厚度为  $\Delta\lambda$ , 横截面的面积为单位面积. 对每一个薄板截面, 可使用薄板扩散方程的高斯解. 若不考虑薄板扩散之间的相互影响, 利用线性叠加原理, 可得到整个浓度分布函数  $C(X, t)^{[5]}$

$$C(X, t) = C_0 + \frac{C' - C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \sum_{i=1}^N \Delta\lambda \exp\left[-\frac{(X - \lambda_i)^2}{4Dt}\right] \quad (4)$$

其中  $\lambda_i$  为第  $i$  个薄板中心到平面 ( $X=0$ ) 的距离,  $t$  为扩散时间.

当分割的薄板数  $N$  趋于无穷多时, 即  $N \rightarrow \infty, \Delta\lambda_i \rightarrow 0$  时, (4) 式求和, 可用积分形式表示, 即

$$C(X, t) = C_0 + \frac{C' - C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{(X - \lambda)^2}{4Dt}\right] d\lambda \quad (5)$$

令  $\frac{X - \lambda}{2\sqrt{Dt}} = \varepsilon$ , (5) 式可写成

$$C(X, t) = C_0 + \frac{C' - C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\frac{X}{2\sqrt{Dt}}} \exp[-\varepsilon^2] d\varepsilon \quad (6)$$

引入误差函数

$$\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\varepsilon^2) d\varepsilon \quad (7)$$

则 (6) 式可表示为

$$C(X, t) = C_0 + \frac{C' - C_0}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf}\left(\frac{X}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (8)$$

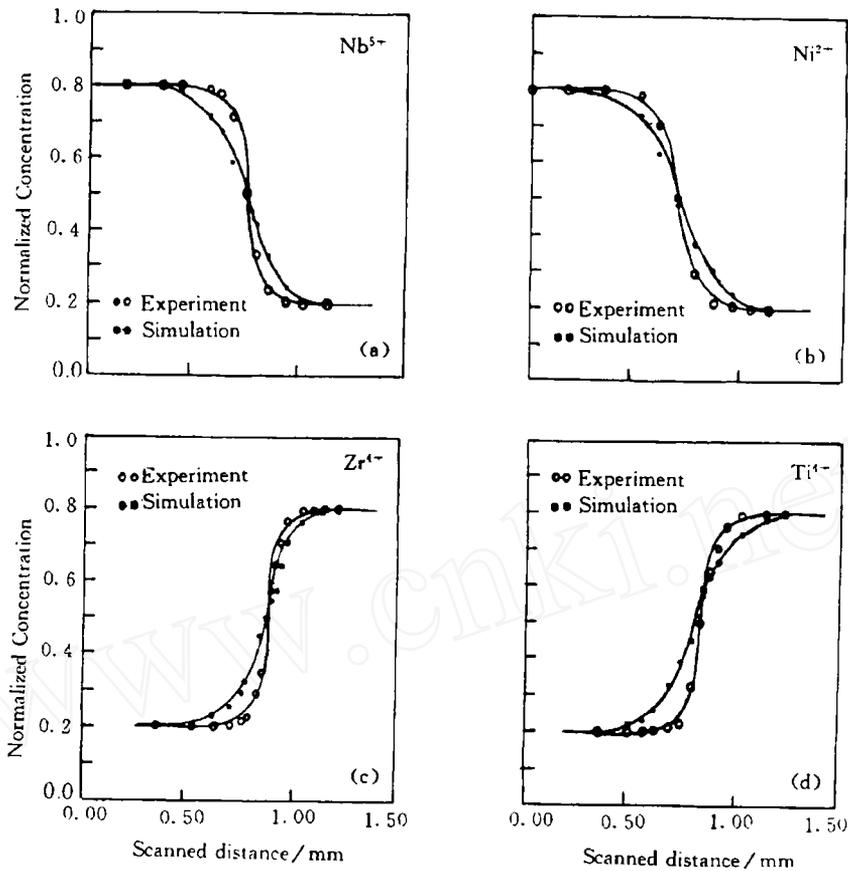


图 5 A-B 扩散偶中  $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  离子计算机数值模拟的归一化浓度分布曲线与 EPMA 实验的比较

Fig.5 Comparison between the normalized concentration distribution curves of  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$  ions numerically simulated by computer and that obtained from EPMA experiment

Diffusion conditions:  $1250^\circ\text{C}/2\text{h}$

如果离子的初始浓度分布与图 4 相反, 则边界条件变为

$$\begin{cases} C = C_0, & X > 0, & t = 0 \\ C = C', & X < 0, & t = 0 \end{cases} \quad (C' > C_0) \quad (9)$$

相应的离子浓度分布函数  $C(X, t)$  则变为

$$C(X, t) = C_0 + \frac{C' - C_0}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{X}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (10)$$

由 (8) 或 (10) 式可计算出离子浓度分布函数  $C(X, t)$ . 当  $C(X, t)$  趋向于  $C_0$  时, 由 (10) 式可得  $\operatorname{erf}\left(\frac{X}{2\sqrt{Dt}}\right) = 1$ . 查误差函数表可知  $\frac{X}{2\sqrt{Dt}} = 2.80$ , 利用  $X, t$  参数值则可估算离子的扩散系

数  $D$ , 结果如表 1 所示. 图 5 为理论数值计算拟合的  $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  离子的归一化浓度分布曲线, 图中并给出了 EPMA 实验测量结果作为对比, 二者基本吻合. 但从图 5 中可以看出, EPMA 实验确定的扩散层厚度, 比从理论数值计算得到的扩散层厚度小. 这是由于在理论数值计算过程中, 没有考虑固体材料离子扩散的具体微观机制, 并忽略了相邻薄板之间扩散的相互影响, 仅从离子浓度梯度分布出发, 在理想状态下进行数值模拟计算, 扩散比较容易进行. 事实上固体材料中的离子扩散, 不仅与离子的浓度分布有关, 而且与固体材料内部的缺陷 (如氧空位, 铅空位等) 和微观扩散机制有关. 由于存在空位扩散机制、填隙扩散机制及其它扩散机制, 固体材料中实际的离子扩散进行得相对缓慢些. 因此理论数值计算的扩散层厚度比实验测量的要大.

表 1 扩散离子的性能  
Table 1 Properties of the diffusion ions

Diffusion ions	Diffusion coefficient* $D/10^{-12}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	Diffusion rate constant* $k/10^{-12}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	Ionic radius $r/\text{\AA}$	Field strength of Dietzel	Activation energy $E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{Ni}^{2+}$	33.8	21.3	0.69	/	94.4
$\text{Nb}^{5+}$	22.6	17.5	0.70	1.13	171.7
$\text{Ti}^{4+}$	10.8	15.0	0.68	0.92	257.5
$\text{Zr}^{4+}$	9.9	9.3	0.80	/	325.8

\* Diffusion condition: 1250°C

### 3.3 扩散层的形成

由离子浓度分布的线扫描谱线可得到扩散层厚度. 图 6 给出 1250°C 时 A-B 扩散偶样品的扩散层厚度的平方 ( $d^2$ ) 与保温时间 ( $t$ ) 的关系. 从图 6 可以看出  $d^2$  与  $t$  呈线性关系<sup>[6]</sup>, 即

$$d^2 = kt \quad (11)$$

这表明扩散层的形成决定于离子的扩散, 式中  $k$  为扩散速率常数, 表征离子的扩散能力. 由图 6 中曲线的斜率可得  $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$  离子的扩散速率常数, 如表 1 所示. 可见四种离子的扩散系数排列顺序为  $D_{\text{Ni}^{2+}} > D_{\text{Nb}^{5+}} > D_{\text{Ti}^{4+}} > D_{\text{Zr}^{4+}}$ , 这与前面估算的顺序相一致. 四种扩散离子的半径大小如表 1 所示,  $\text{Zr}^{4+}$  离子半径最大, 它从 PZT 相 (组份 A) 扩散进入 PNN 相 (组份 B) 取代  $\text{Ni}^{2+}$  或  $\text{Nb}^{5+}$  离子时, 由于  $\text{Zr}^{4+}$  与  $\text{Ni}^{2+}$  或  $\text{Nb}^{5+}$  离子之间半径差别较大, 不相匹配, 因而阻碍了  $\text{Zr}^{4+}$  离子的扩散. 但对于  $\text{Ti}^{4+}$  离子而言, 情况恰好相反, 由于  $\text{Ti}^{4+}$  与  $\text{Ni}^{2+}$  或  $\text{Nb}^{5+}$  离子之间半径相匹配, 有利于  $\text{Ti}^{4+}$  离子的扩散, 因此,  $D_{\text{Ti}^{4+}} > D_{\text{Zr}^{4+}}$ . 由于  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Nb}^{5+}$  离子在氧八面体中具有不同的库仑势能, 而  $\text{Nb}^{5+}$  离子荷电量较多, 因此  $\text{Ni}^{2+}$  离子的扩散系数比  $\text{Nb}^{5+}$  离子大, 扩散相对容易些. 至于  $D_{\text{Nb}^{5+}} > D_{\text{Ti}^{4+}}$ , 作者认为是由于  $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$  离子具有不同的 Dietzel 场强 (Dietzel 场强定义为  $\frac{Z}{a^2}$ ,  $Z$  为阳离子荷电量,  $a$  为阳离子在氧八面体中与氧离子之间的距离). 离子的 Dietzel 场强越高, 其极化率也就越大. 具有较高极化率的阳离子, 容易使其周围的离子被极化变形, 从而减少扩散过程中的钉扎效应, 使扩散较为容易.  $\text{Nb}^{5+}$  离子的 Dietzel 场强比  $\text{Ti}^{4+}$  离子高, 因而  $D_{\text{Nb}^{5+}} > D_{\text{Ti}^{4+}}$ .

为了获得离子的表观激活能  $E_a$ , 可应用 Arrhenius 关系式:

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

式中  $k$  为离子扩散速率常数,  $R$  理想气体常数,  $T$  绝对温度.  $Ti^{4+}$  离子的  $\lg k$  与  $1/T$  呈线性关系, 如图 7 所示. 利用该曲线的斜率可以计算出  $Ti^{4+}$  离子的表观激活能  $E_a$ . 采用相同的方法, 可计算出其它扩散离子的表观激活能, 结果如表 1 所示. 离子的表观扩散激活能越高, 离子扩散就越难进行, 因而其扩散系数就越小, 这与理论分析相符合.

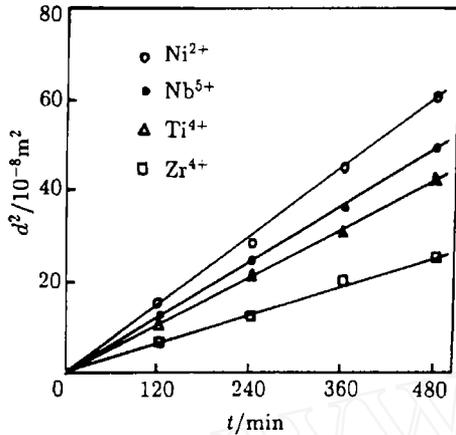


图 6 A-B 扩散偶的扩散层厚度的平方 ( $d^2$ ) 与保温时间的关系 (扩散温度:  $1250^\circ\text{C}$ )

Fig.6 Thickness square of the diffusion layer formed at  $1250^\circ\text{C}$  in the A-B diffusion couple as a function of time

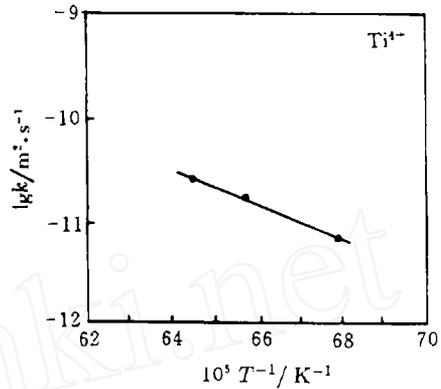


图 7 A-B 扩散偶的  $Ti^{4+}$  扩散速率常数的对数值 ( $\lg k$ ) 与温度倒数 ( $1/T$ ) 的典型曲线

Fig.7 Typical logarithm of the diffusion rate constant ( $\lg k$ ) for  $Ti^{4+}$  ion in the A-B diffusion couple versus the reciprocal temperature ( $1/T$ )

#### 4 结论

PNN/PZT 系梯度功能压电材料离子的互扩散结果表明,  $Nb^{5+}$ 、 $Ni^{2+}$  离子的扩散比  $Zr^{4+}$ 、 $Ti^{4+}$  离子快, 它们的扩散系数排序为  $D_{Ni^{2+}} > D_{Nb^{5+}} > D_{Ti^{4+}} > D_{Zr^{4+}}$ ; 利用薄板扩散叠加模型, 对扩散离子的浓度分布曲线进行了计算机数值模拟, 并与 EPMA 实验结果进行了比较, 二者基本吻合. 估算了  $Nb^{5+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Ti^{4+}$  离子的扩散系数和表观激活能.

#### 参 考 文 献

- 1 Takahashi H, Hashida T. *JSME International Journal, Series I* 1990, **33** (3), 281-287
- 2 宫本钦生. 电子材料, 1992, **1**: 53-58
- 3 Zhu X H, Wang Q, Meng Z Y. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1995, **14**: 516-518
- 4 Zhu X H, Meng Z Y. *Sensor & Actuators A: Physical*, 1995, **48**: 169-176
- 5 Shewmon P G. In: *Diffusion in Solids*, ed. New York: Mc Graw-Hill Book Company, Inc., 1963. Chapt. I.

6 Chawla K K. In: Ceramic Matrix Composites, ed. Chapman & Hall Press, London, 1995, Chapt. 5.4

## Ionic Interdiffusion of Functionally Gradient Piezoelectric Materials in PNN/PZT System

ZHU Xin-Hua

(National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University Nanjing 210093 China)

XU Jie MENG Zhong-Yan

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University Shanghai 201800 China)

### Abstract

The ionic interdiffusions for  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$  ions in the PNN/PZT functionally gradient piezoelectric materials were investigated as a function of diffusion temperature and time respectively. The ionic compositional distribution profiles were examined by electron probe microbeam analysis (EPMA), from which the thickness of the interdiffusion layers were determined. Based on a diffusion model of the overlapped diffusion solute from thin slab, the numerical simulation of the ionic concentration distributions for  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$  ions was carried out by computer, which was in agreement with the EPMA experimental result. The ionic diffusivities and apparent activation energies were estimated, and discussed.

**Key words** ionic interdiffusion, compositional distribution, piezoelectric materials, PNN/PZT system, functionally gradient materials