

文章编号: 1000-324X(2006)02-0448-05

PZT/Ag 功能复合材料的介电常数异常

张海龙^{1,2}, 李敬锋¹, 张波萍²

(1. 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084; 2. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 以 PZT 和纯 Ag 粉末为原料, 在 1200°C 下用普通粉末烧结工艺制备了 PZT/Ag 复合材料. 尽管烧结温度超过了 Ag 的熔点, Ag 粉末并未氧化, 也未与 PZT 相中的 Pb 发生反应形成合金, 而是以单质 Ag 的形式弥散分布在 PZT 基体中, 并且 PZT/Ag 界面结合良好, 同时发现有微量的 Ag 替代 Pb 进入了 PZT 的晶格位置. 在 0~15vol% Ag 成分范围内研究了 PZT/Ag 功能复合材料的介电性能, 发现其介电常数 ϵ_r 随 Ag 含量的变化表现为先降后升 (临界成分点: 1vol% Ag) 的趋势, 并不符合用于预测介电体中添加导电第二相引起介电常数增加的经典 Maxwell 方程. 在钙钛矿结构 A 位离子取代和渗流效应的理论基础上解释了上述介电常数的异常变化, 认为是由于在低成分范围内, Ag^+ 取代 Pb^{2+} 降低介电常数 ϵ_r 并起主导作用; 随着 Ag 含量的增加, Ag 第二相颗粒之间建立的有效介电场增加了介电常数并逐渐起主导作用.

关键词: PZT/Ag; 复合材料; 介电常数

中图分类号: TQ 174, TM 22 **文献标识码:** A

1 引言

为了解决传统的双晶片型压电驱动器粘结界面的开裂失效问题, 功能梯度结构 (FGM) 压电陶瓷驱动器设计与制备近来受到关注^[1~3]. 通过优化设计, 可以赋予驱动器成分梯度复合层不同的压电性能, 使得各成分层在外电场作用下由于压电效应产生相互协调的应变变量, 从而可减缓或消除界面处的应力集中. 其中, 陶瓷/金属功能梯度压电驱动器^[4,5]是通过在压电陶瓷基体中添加金属第二相来调控各成分层的压电性能, 它不仅解决了界面开裂的问题, 而且由于金属第二相的加入还增加了陶瓷基体的断裂韧性, 改善了压电驱动器的服役性能.

陶瓷/金属功能梯度压电驱动器各成分层的压电性能同该层的介电性能密切相关, 陶瓷/金属复合材料的相关介电、压电性能变化规律是进行成分梯度优化设计的数据基础. 因此, 有必要系统考察不同成分范围内陶瓷/金属功能复合材料的介电、压电性能变化规律. 相关研究曾报道了不同的陶瓷 (介电体)/金属复合体系在大成分范围 (>5vol%) 内由于渗流效应引起的介电常数升高^[6,7], 但缺乏小成分范围内的相关数据. 事实上, 第二相金属掺杂在不同的陶瓷/金属复合体系中对于介电常数的影响规律也是不同的. 本文选择 PZT/Ag 作为研究体系 (其铁电、压电性能的研究已在另文报道^[8]), 将在较宽的成分范围内 (0~15

收稿日期: 2005-03-28, 收到修改稿日期: 2005-05-30

基金项目: 国家自然科学基金 (50325207, 50402002); 博士后科学基金 (2004036047)

作者简介: 张海龙 (1975-), 男, 博士后. 通讯联系人: 李敬锋. E-mail: jingfeng@mail.tsinghua.edu.cn

vol% Ag) 系统地研究 PZT/Ag 复合材料的介电性能随 Ag 含量的变化规律, 为陶瓷 / 金属功能梯度压电驱动器的微结构设计提供相关的电学性能数据.

2 材料及实验方法

实验所用的原材料为 PZT 粉末 (Zr/Ti 比: 0.516/0.484; 平均粒径: $0.97\mu\text{m}$; PZT-LQ, Sakai 化学工业公司, 日本) 和 Ag 粉末 (纯度: 99.9%; 平均粒径: $2\mu\text{m}$; 高纯度化学品公司, 日本). 在 0~15vol% Ag 成分范围内, PZT 和 Ag 粉末充分研磨混合后在 100MPa 下压模, 随后在 200MPa 下进行冷等静压处理. 试样在封闭的氧化铝坩埚内进行烧结, 并在试样周围放置 PbZrO_3 粉末防止试样中 Pb 的过量挥发, 在 1200°C 下保温 1h.

烧结后得到的样品尺寸约为 $\phi 13\text{mm} \times 1.5\text{mm}$, 用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku, D/max-RB, Japan) 检测 PZT/Ag 复合材料的相结构, 用光镜观察 Ag 第二相的分布, 在扫描电镜下用能谱进行元素线扫描以探测 Ag 元素在 PZT 基体中的分布情况. 在室温下用阻抗分析仪 (HP 4294A, Hewlett-Packard, US) 测试圆片状样品的介电常数.

3 实验结果和讨论

图 1 为烧结后 PZT/Ag 复合材料的 XRD 图谱. 由图 1 可见, 尽管复合材料的烧结温度远高于银的熔点 (961°C), 但并未观察到 Ag 的氧化物或者 Ag 与 PZT 中的 Pb 发生反应形成合金, 不同成分复合材料中的 Ag 均以单质形式存在, 且随着 Ag 含量的增加, 在四个衍射峰位置 ($2\theta=38.3$ 、 44.5 、 64.7 、 77.6°) Ag 的衍射强度逐渐增加. 图 2 中的显微照片清楚地表明了 PZT/Ag 复合材料中 Ag 第二相颗粒的分布情况. 由图 2(b) 可见, Ag 颗粒弥散分布在 PZT 基体中且 Ag 颗粒的大小不一, 其中较大的 Ag

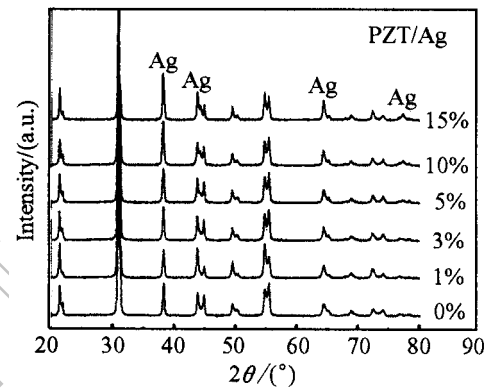


图 1 烧结后 PZT/Ag 复合材料的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of PZT/Ag composites after sintering

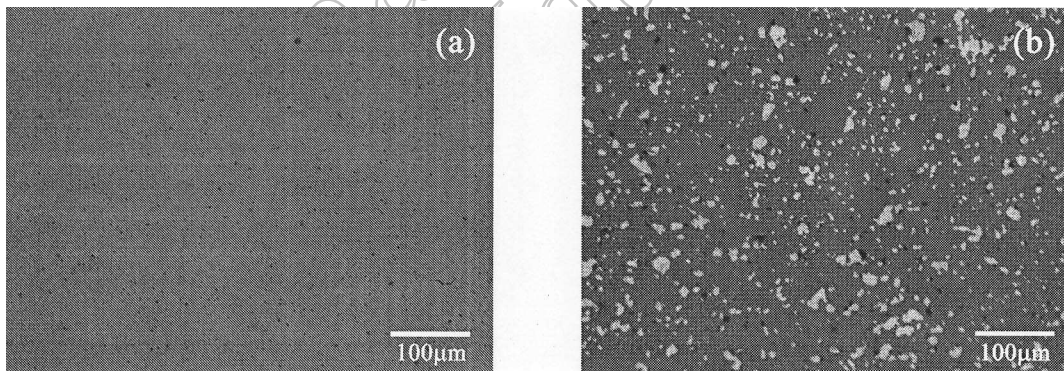


图 2 PZT/Ag 复合材料的光镜显微照片

Fig. 2 OM images showing microstructures of the PZT/Ag composites

(a) PZT; (b) PZT-15vol% Ag

颗粒是由于在烧结过程中 Ag 的扩散团聚形成. 在以前的研究中发现^[8], 随着 Ag 含量的增

加, Ag 颗粒之间的距离逐渐减小, 例如在 PZT-15vol%Ag 复合材料中, 部分尺寸较大的 Ag 颗粒相互连接而在局部形成了连通的网状结构. 图 3 为 PZT/Ag 复合材料的扫描电镜观察结果. 图 3 中的 SEM 照片清楚地显示了 PZT 基体中的 Ag 第二相颗粒, 可以发现 Ag 与 PZT 基体的界面结合牢靠, 无明显的裂缝、夹杂等缺陷存在. 图 3 中 Ag 成分的线扫描表明, 少量的 Ag 进入了 PZT 的晶格之中. 由于 Ag^+ 半径 (1.26\AA) 和 Pb^{2+} 半径 (1.20\AA) 非常接近^[9], 因而 Ag^+ 很容易在复合钙钛矿结构 (ABO_3) 的 A 位取代 Pb^{2+} , 这同时也有助于 Ag^+ 沿 PZT 的晶格进行扩散. 另一方面, Ag 沿 PZT 晶界也具有很高的扩散速率, 因此, 在烧结过程中 Ag 可在 PZT 基体中广泛地分布, 进而影响 PZT 基体的相关电学性能变化.

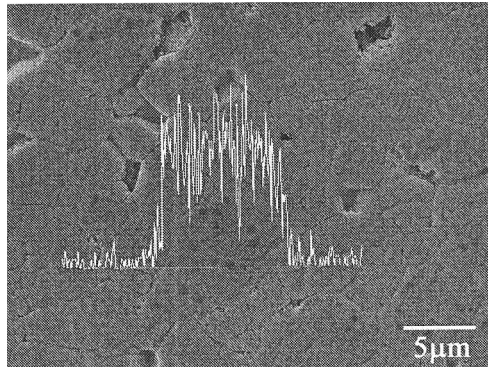


图 3 PZT 基体中 Ag 第二相颗粒的元素线扫描

Fig. 3 Ag element distribution across a Ag particle embedded in the PZT matrix

式中 ϵ_p 和 $\epsilon(V)$ 分别为纯 PZT 以及 PZT/Ag 复合材料的介电常数, V 为 Ag 第二相的体积分数. 图 5 中虚线为根据 Maxwell 方程的理论预测结果, 实线为除了纯的 PZT 外其他几个含 Ag 样品的拟合结果, 两条线在 0~15vol% Ag 范围内近似平行. 可以看到, PZT/Ag 复合材料的介电常数变化并不符合 Maxwell 方程, 该介电常数的异常变化可以根据相关理论做出解释.

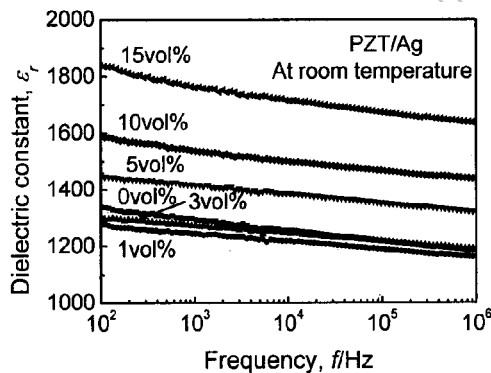


图 4 PZT/Ag 复合材料的介电常数 ϵ_r 随测试频率 f 的变化

Fig. 4 Changes in dielectric constant ϵ_r of PZT/Ag composites with the measuring frequency f

图 4 为 PZT/Ag 复合材料的介电常数随测试频率的变化, 不同成分 Ag 含量复合材料的介电常数 ϵ_r 均随测试频率 f 的增加而下降, 原因是某些松弛极化机制受到了电场频率的影响^[10]. 图 5 为 PZT/Ag 复合材料的静态介电常数 $\epsilon_r(f=1\text{ kHz})$ 随 Ag 含量的变化. 由图 5 可见, 当 Ag 含量增加至 1vol% 时, 复合材料的介电常数下降; 当 Ag 含量 >1vol% 时, 介电常数开始逐渐上升并直至 15vol% Ag. 一般而言, 添加导电第二相的介电体的介电常数可以根据 Maxwell 方程来进行较好的预测^[7]:

$$\epsilon(V) = \frac{1 + 2V}{1 - V} \epsilon_p \quad (1)$$

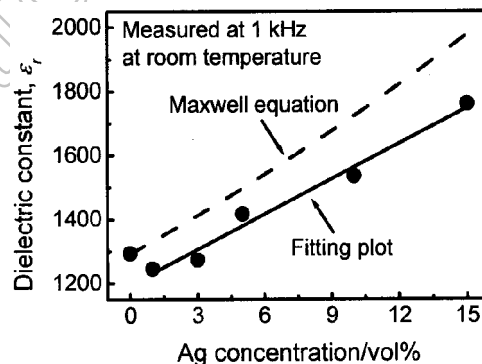


图 5 PZT/Ag 复合材料的介电常数 ϵ_r 随 Ag 含量的变化

Fig. 5 Dielectric constant ϵ_r of PZT/Ag composites as a function of Ag concentration

图 6(a) 所示为复合钙钛矿结构 (ABO_3) 示意图. 掺杂金属离子能否取代钙钛矿结构的

A、B 位置, 以及取代 A 位还是 B 位, 均取决于掺杂金属离子半径与 A 位或 B 位离子半径的差异. 如前所述, Ag^+ 半径和 Pb^{2+} 半径非常接近, 因而 Ag^+ 很容易取代 A 位的 Pb^{2+} , 其离子取代反应式可以表示为:



又因为 Ag^+ 的电负性 (7.576eV) 远小于 Pb^{2+} 的相应值 (15.032eV), 所以 Ag^+ 取代 Pb^{2+} 后会对钙钛矿结构中的氧八面体产生影响, 进而影响氧八面体中心 Ti^{4+} 的离子位移量, 最终降低了 PZT 基体的介电常数. 另一方面, 第二相金属的弥散分布引起的渗流效应又会增加复合材料的介电常数. PZT 基体中 Ag 颗粒的分布情况可由图 6(b) 所示模型来表示^[7]: 随着 Ag 含量的增加, 部分 Ag 颗粒相互接触形成局部网络^[8]. 非接触的两个 Ag 颗粒及其之间的电介质可视为一个电容器系统, 即 Ag 颗粒可看作为电容器的电极, 而整个复合材料可看作不同 Ag 颗粒之间形成的电容器的串、并联组合, 如图 6(c) 所示. 电容器串、并联组合的结果, 大大增加了 PZT/Ag 复合材料的介电常数.

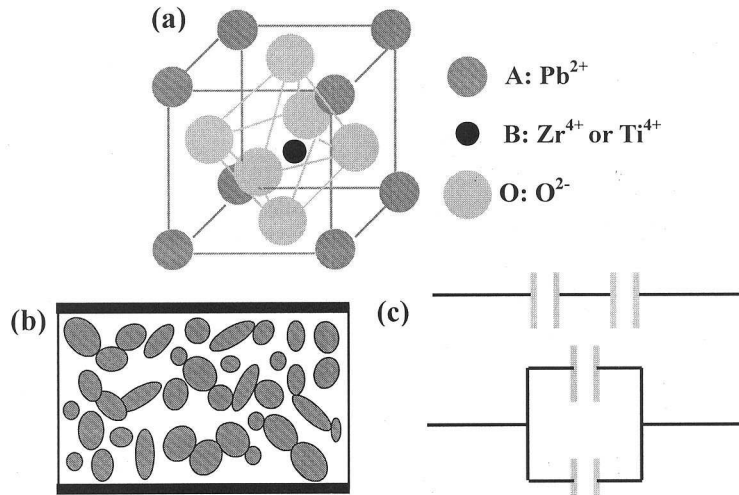


图 6 PZT/Ag 复合材料介电常数变化的理论解释

Fig. 6 Explanation of changes in dielectric constant of PZT/Ag composites

(a) Schematic illustration of the complex perovskite ABO_3 ; (b) A model of the percolation theory^[7]; (c) Schematic representation of the effective dielectric field

综上所述, Ag^+ 离子取代效应和 Ag 颗粒渗流效应均将影响 PZT/Ag 复合材料的介电常数变化. 据报道 Ag^+ 在 PZT 陶瓷中的溶解度约为 0.2mol%^[11], 因此, 在本文所研究的整个成分范围 (0~15vol% Ag) 内, Ag^+ 离子取代引起的介电常数降低效应将始终存在. 在较低的成分范围内 (<5vol% Ag), 由于少量 Ag 颗粒基于渗流效应引起的介电常数增加尚不明显, 因此复合材料的介电常数呈现降低的趋势; 随着 Ag 含量的增加, 介电常数开始大幅增加并掩盖了 Ag^+ 离子取代效应引起的介电常数降低, 因此 PZT/Ag 复合材料的介电常数开始大幅增加, 并且该变化趋势与 Maxwell 方程的预测相一致. 因此, 图 5 中所示的 PZT/Ag 复合材料介电常数的变化是 Ag^+ 离子取代效应和 Ag 颗粒渗流效应两种物理机制共同作用的结果, 这样的解释可以类推到其他相关的陶瓷 / 金属复合体系的介电常数变化.

4 结论

1. 以 PZT 和纯 Ag 粉末作为原料, 用普通烧结方法制备了 PZT/Ag 复合材料, 其中 Ag 以单质形式存在且 Ag 第二相颗粒与 PZT 基体之间的界面结合良好.

2. PZT/Ag 功能复合材料的介电常数 ϵ_r 随 Ag 含量的变化表现为先降后升 (临界成分点: 1vol% Ag) 的趋势, 并不符合经典的 Maxwell 关系. 根据离子取代和渗流效应对介电常数的上述变化趋势进行了理论解释: Ag^+ 取代 Pb^{2+} 最初降低了 PZT 基体的介电常数, 随着 Ag 含量的增加, Ag 颗粒之间建立的有效介电场增加了复合材料的介电常数并逐渐起主导作用.

参考文献

- [1] Zhu X H, Meng Z Y. *Sensors and Actuators A*, 1995, **48** (3): 169–176.
- [2] Wu C C M, Kahn M, Moy W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79** (3): 809–812.
- [3] Taya M, Almajid A A, Dunn M, et al. *Sensors and Actuators A*, 2003, **107** (3): 248–260.
- [4] Li J F, Takagi K, Terakubo N, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79** (15): 2441–2443.
- [5] Zhang H L, Li J F. *Key Eng. Mater.*, 2005, **280-283**: 1913–1916.
- [6] Lin Y H, Nan C W, Wang J F, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **87** (4): 742–745.
- [7] Pecharroman C, Esteban-Betegon F, Bartolome J F, et al. *Adv. Mater.*, 2001, **13** (20): 1541–1544.
- [8] Zhang H L, Li J F, Zhang B P. "Sintering and piezoelectric properties of PZT/Ag co-fired composites", submitted to *J. Am. Ceram. Soc.*, in press.
- [9] Shannon R D. *Acta Crystallogr., Sect. A, Found. Crystallogr.*, 1976, **32**: 751–767.
- [10] 关振铎, 张中太, 焦金生. 无机材料物理性能, 第一版. 北京: 清华大学出版社, 1992. 292–297.
- [11] Slinkina M V, Dontsov G I, Zhukovsky V M. *J. Mater. Sci.*, 1993, **28** (19): 5189–5192.

Dielectric Constant Anomaly in PZT/Ag Functional Composites

ZHANG Hai-Long^{1,2}, LI Jing-Feng¹, ZHANG Bo-Ping²

(1. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology, Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The PZT/Ag composites were fabricated *via* conventional powder processing at 1200°C by using PZT and Ag powders as the starting materials. Although the sintering temperature being higher than melting point of Ag, the pure Ag particles were homogeneously dispersed in the PZT matrix with sound PZT/Ag interfaces, and no metallic alloys between Ag and Pb were formed. At the same time, a small quantity of Ag was found to diffuse into the Pb-lattice. In the range of 0~15vol% Ag, the dielectric properties of the PZT/Ag composites were investigated. The results show that the relative dielectric constant ϵ_r first decreases when Ag concentration is <1vol%, and then increases gradually up to 15vol%. This dielectric constant anomaly was explained on the basis of A-site cation substitution of perovskite structure as well as the percolation theory. In the lower Ag concentrations, the Ag^+ substitutes Pb^{2+} and decreases the dielectric constant and this is the dominant mechanism; with the increase in Ag concentration, the effective dielectric field is established to increase the dielectric constant and it gradually becomes the dominant mechanism.

Key words PZT/Ag; composite; dielectric constant