

文章编号: 1000-324X(2004)01-0101-06

## 掺杂对 PMS-PZ-PT 三元系材料微结构和电性能的影响

龙纪文, 陈海葵, 孟中岩  
(上海大学材料科学与工程学院, 上海 201800)

**摘要:** 探讨了  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  掺杂量对三元系 PMS-PZ-PT 陶瓷的微观结构和电性能的影响. 实验结果表明: 随着掺杂量的增加, 有一个共同的规律: 物相组成由四方相向三方相转变; 掺杂物在 PMS-PZ-PT 材料准同型相界区的固溶度比较小; 适当的少量掺杂使  $\epsilon_r$ 、 $d_{33}$ 、 $K_p$  等都有所提高. 所不同的是, 少量硬性掺杂和取代能提高  $Q_m$ , 而软性掺杂材料的  $Q_m$  值却随着掺杂量的增加一直下降. 改性后的组分具有良好的压电性能, 能更好的满足超声马达实际使用的要求.

**关键词:** 掺杂; PMS-PZ-PT; 压电性能; 超声马达

**中图分类号:** TQ174 **文献标识码:** A

### 1 引言

随着现代科学技术的飞速发展, 许多机电设备和器件都在向着微型化、集成化和智能化的方向发展, 超声马达 (Ultrasonic Motor 简称 USM) 就是为了适应这种需要而发展起来的. 压电陶瓷振子作为超声马达的核心, 它是能量转换的元件, 将电能转换成振动的机械能, 压电陶瓷性能的优劣直接关系到整个超声马达性能的好坏<sup>[1,2]</sup>.

一般来说, 对于压电超声马达的陶瓷材料, 要求有较高的压电常数  $d_{33}$ 、较高的机电耦合系数  $K_p$  和高的机械品质因子  $Q_m$ 、较小的介质损耗角正切、高功率密度和高的机械强度, 同时也要求有良好的时间和温度稳定性<sup>[1~3]</sup>. 处于准同型相界附近的铋锰锆钛酸铅系压电陶瓷  $x\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3-y\text{PbZrO}_3-z\text{PbTiO}_3$  (PMS-PZ-PT) 具有良好的介电和压电性能, 可同时获得高  $Q_m$  和高  $K_p$  值, 且还具有谐振频率的时间温度稳定性好, 损耗也小等特点, 能适用于超声马达而日益受到人们的瞩目. 从四川压电与声光技术研究所发明该系列开始<sup>[4]</sup>, 以及九十年代以来通过各种稀土元素如  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Yb}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  的掺杂, 到目前为止, 对 PMS-PZ-PT 三元系的压电陶瓷的研究已经不少<sup>[1~11]</sup>, 但还没有关于掺杂对 PMS-PZ-PT 三元系陶瓷微观结构和电性能的影响的报道, 特别是有关这一方面的系统报道. 本工作旨在探讨软、硬性掺杂和取代及其数量对处于准同型相界 PMS-PZ-PT 系压电陶瓷微观结构和性能的影响, 得到关于 PMS-PZ-PT 中取代掺杂的难易程度及其决定因素的一些规律性的认识; 寻找压电性能良好的组分和工艺来优化 PMS-PZ-PT 的性能以适应于超声马达等应用, 并探讨组分具有良好性能的原因.

### 2 实验

本组已有报道, 在准同型相界附近  $\text{Pb}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}\text{Zr}_{0.475}\text{Ti}_{0.475}\text{O}_3 + 0.2\text{wt}\%$

收稿日期: 2003-01-07, 收到修改稿日期: 2003-02-27

基金项目: 国家自然科学基金 (59782009); 上海市自然科学基金 (00JC14055)

作者简介: 龙纪文 (1973-), 男, 硕士研究生. E-mail: ljw0408@sohu.com.

CeO<sub>2</sub>(后面用 PSMSC 表示) 具有良好的性能, 其  $K_p$  和  $Q_m$  值都比较高<sup>[1,2]</sup>. 故本实验的配方为: PSMSC+ $x/2\text{mol}\%$ Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $x=0, 0.1, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0$ ); PSMSC+ $y\text{wt}\%$ NiO ( $y=0, 0.02, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$ ); PSMSC+ $z\text{wt}\%$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $z=0, 0.02, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$ ). 所用原料分别为化学纯 PbO, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO 和分析纯 SrCO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>. 采用传统的电子陶瓷制备工艺. 配料时加入 4wt% 的过量 PbO 以补偿预烧和烧结时的挥发. 粉料在 870°C 下进行预烧 2h, 干压成型后烧成, 烧成制度为 1200°C×2h, 烧成后的样品经过打磨、抛光成直径 10mm、厚度 0.5mm 的圆片, 被银后在 120°C 的硅油中加电压 3kV/mm 极化 20min. 放置 24h 后测其性能.

采用 Archimedes 法测样品的体积密度, 用谐振一反谐振法由 Agilent4294A 精密阻抗分析仪测谐振频率和反谐振频率及相应的阻抗  $|Z|$ , 算出机电耦合系数  $K_p$  和机械品质因子  $Q_m$ , 同时测量样品的电容  $c$  和介电损耗  $\tan\delta$ , 再算出相对介电常数  $\epsilon_r$ . 压电常数  $d_{33}$  由 ZJ-2 型准静态  $d_{33}$  测量仪测出. 通过 X 射线衍射 (XRD) (Rigaku Dmax-rC, Japan.) 图谱对材料进行物相分析; 采用扫描电镜 (SEM, S-520) 对材料进行微结构分析.

### 3 结果和讨论

#### 3.1 物相分析

图 1~3 分别为不同 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO 掺杂量的 XRD 图谱. 由图可见, 随着 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiO 掺杂量的增加, 陶瓷材料物相由四方相过渡到四方相和三方相共存的准同型相界区, 最后转变为三方相. 随着 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量的增加, 陶瓷材料物相有一个由四方相过渡到四方相和三方相共存的准同型相界区的趋势.

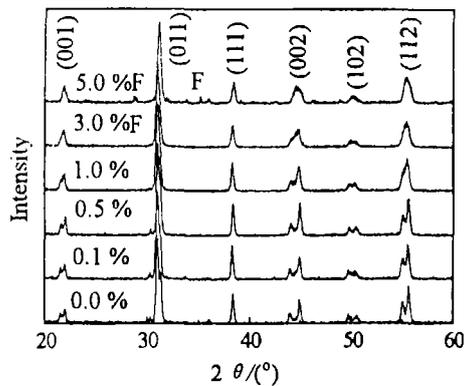


图 1 不同 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 掺杂量 (mol%)PMS-PZ-PT 陶瓷 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of PMS-PZ-PT ceramics with different doping amount of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(mol%)

F: Fluorite phase

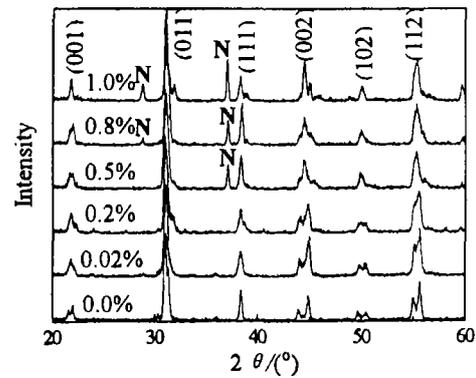


图 2 不同 NiO 掺杂量 (wt%)PMS-PZ-PT 陶瓷 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns of PMS-PZ-PT ceramics with different doping amount of NiO

N: NiO, Ni<sub>4</sub>ZrO

从图 1~3 还可以看出, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的掺杂量不宜多, >3mol% 时会导致无压电性能的第二相萤石相<sup>[12]</sup>生成, 从而会使材料的压电性能下降. 同样, 当 NiO 掺杂量超过 0.5wt%(相当于 2.27mol%) 时, 有第二相 NiO 和 Ni<sub>4</sub>ZrO (无压电性能) 生成. 这是由于硬性掺杂镍离子在

PMS-PZ-PT 系陶瓷中有一定的固溶度; 当镍离子掺入量低于固溶度时进入晶格而形成有限固溶体. 超过固溶度时则大量聚集在晶界上, 而不是进入晶格, 从而会导致新相的生成. 故 PMS-PZ-PT 材料中 NiO 掺入量也是比较小的. 相反,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  掺杂的陶瓷中没有发现有明显的新相生成, 可见其固溶度比 NiO 大.

在 PMS-PZ-PT 材料中,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  比  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和 NiO 的固溶度大得多, 是由于前者的金属离子半径比后两者的金属离子半径小得多(它们分别为 60、70、72pm), 也比  $\text{Zr}^{4+}$ (80pm) 和  $\text{Ti}^{4+}$ (68pm) 的离子半径小得多, 所以  $\text{Fe}^{3+}$  在进入钛位或锆位时所需越过的势垒  $E_a$  很小. 这样,  $\text{Fe}^{3+}$  进入晶格时遇到的阻力就很小, 其固溶度自然就比后两者大得多.

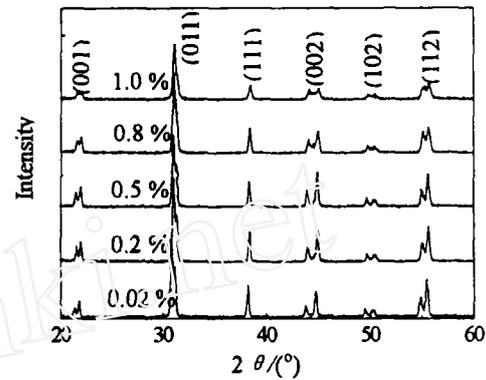


图 3 不同  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  掺杂量 (wt%) PMS-PZ-PT 陶瓷 X 射线衍射图谱

Fig. 3 XRD patterns of PMS-PZ-PT ceramics with different doping amount of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (wt%)

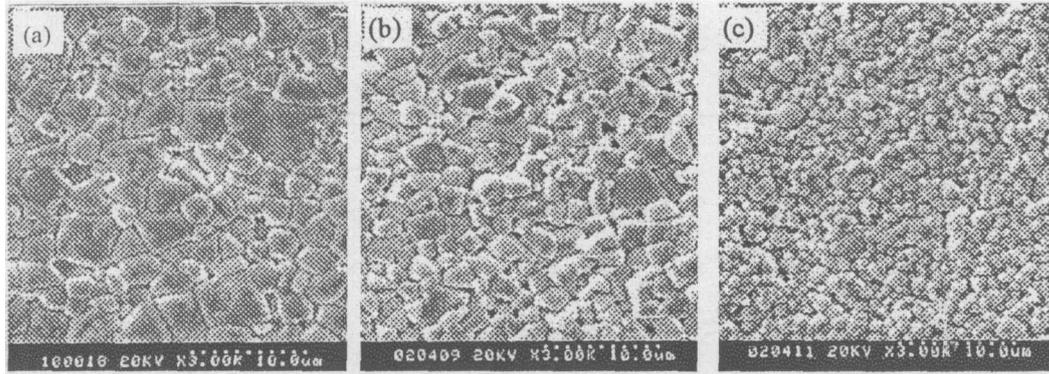


图 4 不同铌掺杂量 PMS-PT 陶瓷的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of PMS-PZ-PT ceramics with different Nb-doped compositions

(a)  $x=0.0\text{mol}\%$ ; (b)  $x=1.0\text{mol}\%$ ; (c)  $x=3.0\text{mol}\%$

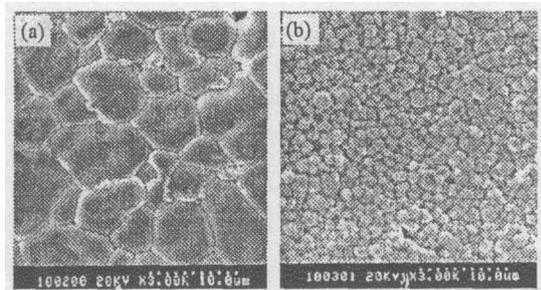


图 5 不同 NiO 掺杂量 PMS-PZ-PT 陶瓷的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photographs of PMS-PZ-PT ceramics with different doping amounts of NiO

(a) 0.2wt%; (b) 0.5wt%

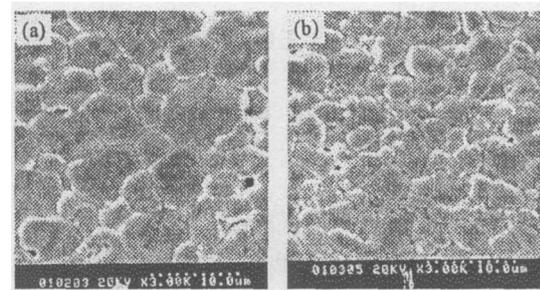


图 6 不同  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  掺杂量 PMS-PZ-PT 陶瓷的 SEM 照片

Fig. 6 SEM photographs of PMS-PZ-PT ceramics with different doping amounts of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

(a) 0.2wt%; (b) 0.5wt%

### 3.2 微观结构

图 4~6 为不同掺杂物的烧结样品的自然表面 SEM 照片. 可以看出, 在掺  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  样品

中,随着掺杂量的增加,平均晶粒尺寸变小,这可能是由于晶界处萤石相的生成会阻止晶粒的长大.而当  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{NiO}$  掺杂量为 0.2wt% 时,晶粒长得最大,发育良好,这可能是由于少量的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{NiO}$  具有一定的烧结促熔作用;当掺杂量增加时,晶粒却变小,这主要是由于硬性掺杂离子  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  在 PMS-PZ-PT 中有一定的固溶度(低于 0.2wt%),掺杂量增加,掺杂离子会聚集在晶界上,而不是进入晶格,从而抑制了晶粒的长大.可以明显地看到,在掺  $\text{NiO}$  样品的晶界上已聚集有少量的比大晶粒小很多的物质,可能是玻璃相,这进一步证明了由于  $\text{Ni}^{2+}$  的离子半径大,而导致其固溶度小以及第二相的生成.

### 3.3 掺杂量对 PMS-PZ-PT 材料介电和压电性能的影响

图 7~9 为 PMS-PZ-PT 陶瓷烧结样品介电和压电性能随不同掺杂物含量的变化曲线.

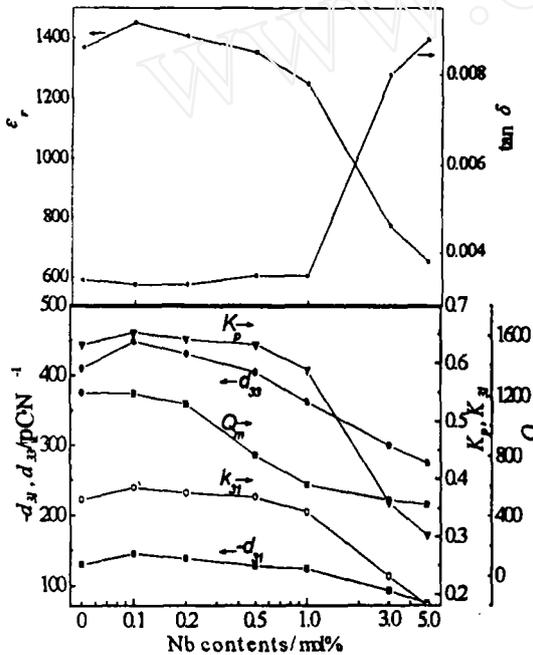


图 7 烧结样品介电和压电性能随铌掺杂量的变化曲线  
Fig. 7 Dielectric and piezoelectric properties of sintered samples as a function of Nb-doped contents

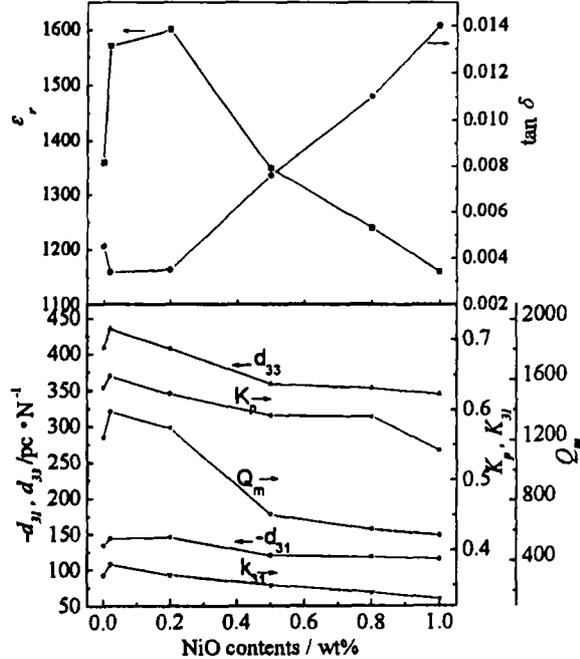


图 8 烧结样品介电和压电性能随镍掺杂量的变化曲线  
Fig. 8 Dielectric and piezoelectric properties of the sintered samples as a function of NiO doping amounts

由图可见,当  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  掺入量为 0.1mol% 时,  $\text{NiO}$  掺入量为 0.02~0.20wt% 时,或  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  掺入量为 0.02wt% 时,介电性能有所改善,改善后的  $\epsilon_r$  和  $\tan\delta$  列于表 1 中.

从图 7 可以看出,掺入 0.1mol% 的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  时,  $d_{33}$ ,  $-d_{31}$ ,  $K_p$ ,  $K_{31}$  得到了一定程度的优化,分别为 450 pC/N, 145 pC/N, 0.65, 0.39;  $Q_m$  却一直在下降,但掺杂量为 0.1mol% 时,  $Q_m$  下降很小,为 1210. 所以,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  掺入量为 0.1mol% 的组性能仍然是优良的. 这主要是由于掺入少量的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  有一定的烧结助熔作用,有利于晶粒的均匀生长. 这样极化变得容易,性能得到优化;同时,随着极化数量的增加内摩擦也增加,故  $Q_m$  降低. 但随着掺杂量的增加,会有萤石相的生成,致使各项压电性能的下降.

从图 8 可以看出,加入 0.02wt%  $\text{NiO}$ ,可以提高材料的各项压电性能,其中  $Q_m$  由 1220 提高到 1390,  $d_{33}$  由 410 pC/N 提高到 436pC/N,同时  $K_p$ 、 $K_{31}$ 、 $-d_{31}$ (pC/N) 也有所提高. 这是

因为少量的 NiO 有助熔作用, 有利于烧结, 使得晶粒发育良好, 样品比较致密, 实验测得理论密度达到 97%. 同时  $\text{Ni}^{2+}$  的离子半径小 (72pm), 且易被氧化为  $\text{Ni}^{3+}$ , 其离子半径 (62pm) 比  $\text{Ti}^{4+}$  (68pm)、 $\text{Zr}^{4+}$  (80pm) 的离子半径都小, 较容易进入晶格, 产生氧空位. 对于晶格结构完整的材料, 电畴做  $180^\circ$  转向比较容易, 但做  $90^\circ$  转向由于产生较大的内应力, 则比较困难, 当  $\text{Ni}^{2+}$  或  $\text{Ni}^{3+}$  取代  $\text{Ti}^{4+}$  (68pm)、 $\text{Zr}^{4+}$  时, 晶胞产生畸变, 内应力减少, 从而使  $90^\circ$  转向容易. 另外, 受主掺杂产生氧空位时多余的氧可通过下面的反应而仍然留在材料中 [7],

$$\text{Sb}_2\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5$$

使得晶格畸变又不至于过大而导致晶格过于收缩. 这样都有利于正负离子的相对位移和电畴的转向, 使得极化变得更为容易, 从而提高  $\epsilon_r$ ,  $d_{33}$ ,  $K_p$  等值. 同时, 虽然极化数量增加了, 但内摩擦变小, 迟豫时间变短, 从而  $Q_m$  也提高,  $\tan\delta$  有所下降. 所以, 各项压电性能都得到了一定程度的提高. 然而, 当 NiO 掺杂量  $>0.2\text{wt}\%$  时, 各项介电和压电性能都显著下降. 这可能是由于硬性掺杂镍离子在 PMS-PZ-PT 陶瓷中的固溶度小 ( $<0.2\%$ ), 掺杂量增加时, 掺杂离子会聚集在晶界上, 而不是进入晶格, 使得晶粒变小; 从 XRD 图谱可以明显看出第二相的生成. 这些都会导致压电性能的显著下降.

从图 9 可以看出, 掺  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与掺 NiO 的各项压电性能变化规律相似, 它们都是硬性掺杂, 其规律性变化的原因也是相似的. 当  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  掺杂量为  $0.02\text{wt}\%$  时, 各项压电性能都得到了改善, 不过其改善后的综合性能稍逊于用 NiO 优化后的性能.

表 1 列出了优化后 PMS-PZ-PT 陶瓷的各项电性能. 可以看出, 本实验研制出的三种压电陶瓷性能优良,  $d_{33}$ ,  $d_{31}$ ,  $K_p$ ,  $Q_m$  都比较高, 优于同体系以往文献中报道的数据. 虽然文献 [4] 中的  $d_{33}$ ,  $Q_m$  也比较高, 但  $d_{31}$  低,  $d_{33}/d_{31}$  达 4.4, 离经验关系  $d_{33} \approx 2d_{31}$  甚远; 且  $\tan\delta$  比较大, 影响综合性能, 这不利于超声马达.

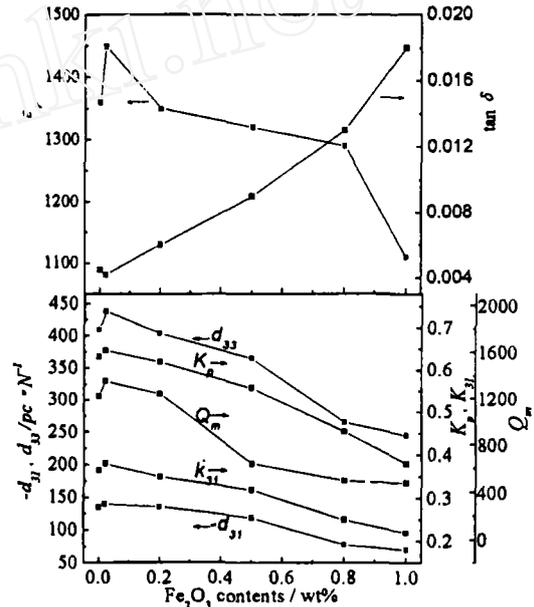


图 9 烧结样品介电压电性能随铁掺杂量的变化曲线

Fig. 9 Dielectric and piezoelectric properties of the sintered samples as a function of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  doping amounts

表 1 掺杂优化后的 PMS-PZ-PT 陶瓷电性能

Table 1 Optimized properties of PMS-PZ-PT with different dopants

	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\epsilon_r$	$\tan\delta$	$K_p$	$K_{31}$	$Q_m$	$d_{33}/\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$	$-d_{31}/\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$
PSMSC+0.1mol% $\text{Nb}_2\text{O}_5$	7.84	1448	0.0036	0.65	0.39	1210	450	145
PSMSC+0.02wt%NiO	7.84	1570	0.0038	0.65	0.38	1570	436	144
PSMSC+0.02wt% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	7.83	1450	0.0042	0.65	0.38	1350	438	140

通过改性得到了性能优良的 PMS-PZ-PT 陶瓷, PSMSC+0.1mol% $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , PSMSC+0.02wt% NiO, PSMSC+0.02wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的压电性能可以满足超声马达的使用要求. 若其他性能如温度稳定性和时间稳定性也良好或能得到一定程度的提高, 那么, 它在超声马达中将会有很好

的应用前景.

#### 4 结论

1. 在 PMS-PZ-PT 的准同型相界区随着掺杂量的增加, 物相组成由四方相向三方相转变.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  掺杂量应低于 3mol%,  $\text{NiO}$  掺杂量应低于 0.2wt%, 否则会导致第二相的生成. 而  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的固溶度相对较大.

2. 少量掺杂具有一定的烧结助熔作用.  $\text{NiO}$  或  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  掺杂量为 0.2wt% 时, 晶粒长得较大, 发育良好.

3. 加入少量的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 可以优化材料的综合性能. 改性 PMS-PZ-PT 压电陶瓷的综合性能优于文献中已报道的数据, 可以满足超声马达等使用的要求, 是一种前景广阔的超声马达用压电陶瓷材料.

#### 参考文献

- [1] 郭晓波, 陈海英, 孟中岩 (GUO Xiao-Bo, *et al.*). 硅酸盐学报 (Journals of the Chinese Ceramic Society), 2002, **30** (1): 125-127.
- [2] Guo Xiaobo, Chen Haiyan, Meng Zhongyan. *Key Engineering Materials*, 2002, **224-226**: 112-1115.
- [3] 顾威, 桂治轮, 李龙土, 等. 硅酸盐通报, 1994, (3): 24-27.
- [4] Li Longtu, Yao Yijin, Mu Zhenhan. *Ferroelectrics*, 1980, **28**: 403-406.
- [5] Nadoliisky M M, Vassileva T K, Vitkov P B, *et al.* *Ferroelectrics*, 1992, **129**: 141-146.
- [6] 河合英正, 等. NEC 技报, 1996, **49** (10): 135-138.
- [7] Yoon Seok-Jin, Kang H W, Kucheiko S I, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** (9): 2473-2476.
- [8] Lee D L, Kwon S S, Jeong S H, *et al.* 1998 IEEE Int'l Conf. on Conduction and Breakdown in Solid Dielectric [C]. Sweden: Vasteras, 1998. 381-384.
- [9] Lee D J, Shin D W, Jeong S H, *et al.* Proc. 5th Inter. Conf. Proper. and Appl. Dielectric Mater. [C]. 875-878.
- [10] Sasaki, Yasuhiro, Ochi, *et al.* Piezoelectric ceramic material decreased in content from stoichiometry for vibration in wide frequency range at high electromechanical converting efficiency[P]. United States, 5759433. Jun.2, 1998.
- [11] Gao Y, Chen Y H, Ryu J. *Appl. Phys*, 2001, **40** (2A): 687-693.
- [12] Pereira M, Peixoto A G, Gomes M J M. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2001, **21**: 1353-1356.

### Effects of Doping on Microstructure and Piezoelectric Properties of PMS-PZ-PT Ceramics

LONG Ji-Wen, CHEN Hai-Yan, MENG Zhong-Yan

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

**Abstract:** The microstructure and piezoelectric properties of  $\text{Pb}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_x(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{1-x}\text{O}_3$  ceramics with different dopants of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and doping amounts were investigated. Results show that phases shift from tetragonal phase to rhombohedral phase with the increase of doping amounts. The solubility of B-site dopants in PMS-PZ-PT ceramics is very small. The compositions with small doping amount have optimized property values of  $d_{33}$ ,  $K_p$  and  $Q_m$ . The  $Q_m$  can be improved with small amount of acceptor dopants, but decreases all through with the increase of Nb-doping concentration. The modified compositions have superior piezoelectric properties, so they are practically suitable for the applications in ultrasonic motors.

**Key words** doping; PMS-PZ-PT; piezoelectric properties; ultrasonic motors