

文章编号: 1000-324X(2004)02-0319-05

## NiO 掺杂对 PMS-PZ-PT 三元系陶瓷微结构和电性能的影响

龙纪文, 陈海葵, 周 飞, 孟中岩

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 201800)

**摘 要:** 探讨了 NiO 掺杂量对 PMS-PZ-PT 三元系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, 物相组成由四方相向三方相转变; NiO 在 PMS-PZ-PT 材料中的固溶度比较小; 当掺杂量为 0.02wt% 时,  $\epsilon_r$ ,  $d_{33}$ ,  $k_p$ ,  $Q_m$  等都有所提高, 从而能获得好的压电性能, 能满足超声马达实际使用的要求.

**关 键 词:** PMS-PZ-PT; NiO 掺杂; 压电性能; 超声马达

**中图分类号:** TQ 174, TM 282 **文献标识码:** A

## 1 引言

压电陶瓷振子作为超声马达 (USM) 的核心, 它将电能转换成振动的机械能, 因此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, 用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、较小的介质损耗、高功率密度和高的机械强度, 同时也要求有较好的时间和温度稳定性<sup>[2~4]</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, 损耗小等特点, 能适用于超声马达而日益受到人们的瞩目. 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>[1,4~8]</sup>, 但相对超声马达使用而言, 文献中  $k_p$  并不很高, 这影响超声马达的能量转换效率; 或是  $Q_m$  不高, 影响综合性能.  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的离子半径小, 经常被用作钙钛矿中的受主掺杂离子, 取代 B 位, 来改善材料的性能<sup>[9~11]</sup>. 本工作旨在探讨 NiO 掺杂对 PMS-PZ-PT 系压电陶瓷微观结构和性能的影响, 寻找一个压电性能良好的组分和工艺来优化 PMS-PZ-PT 的性能以适用于超声马达, 并探讨具有良好性能的原因.

## 2 实验

本课题组曾报道了在准同型相界附近,  $\text{Pb}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}\text{Zr}_{0.475}\text{Ti}_{0.475}\text{O}_3+0.2\text{wt}\%\text{CeO}_2$  系陶瓷具有良好的性能<sup>[1,4]</sup>. 故本实验的配方为:  $\text{Pb}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}\text{Zr}_{0.475}\text{Ti}_{0.475}\text{O}_3+0.2\text{wt}\%\text{CeO}_2+x\text{wt}\%\text{NiO}$  ( $x=0, 0.02, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$ ). 所用原料分别为化学纯  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiO}$  和分析纯  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ . 采用传统的电子陶瓷制备工

收稿日期: 2003-01-27, 收到修改稿日期: 2003-03-03

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

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

艺. 粉料在  $870^{\circ}\text{C}$  下进行预烧 2h, 干压成型后烧成, 烧成制度为  $1200^{\circ}\text{C}\times 2\text{h}$ , 烧成后的样品经过细磨成直径  $10\sim 11\text{mm}$ 、厚度  $0.5\text{mm}$  的圆片, 被银后在  $120^{\circ}$  的硅油中加电压  $3\text{kV}/\text{mm}$  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—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  $-Z$ , 再算出机电耦合系数  $k_p$  和机械品质因子  $Q_m$  以及压电常数  $d_{31}$ ; 同时测量样品在频率为  $1\text{kHz}$  时的电容  $C$  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 为不同 NiO 掺杂量的 XRD 图谱. 由图可见, 随着 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. 与此同时, 当掺杂量超过  $0.5\text{wt}\%$  时, 有第二相 NiO (无压电性能) 生成. 这是由于受主掺杂离子  $\text{Ni}^{2+}$  过多时, 为保持晶胞的电中性而使得氧空位过多, 会破坏氧八面体的基本结构, 出现新的晶相. 但是, 根据物理化学反应动力学理论, 氧八面体开始被破坏时, 形成新相所遇到的阻力很大, 所以进入  $B$  位的受主添加物就不会很多, 也即受主添加物在固溶体中只有很低的溶解度, 多余的添加物将在结晶过程中被排除到晶格以外, 最后聚集在晶界附近, 这样就不至于破坏钙钛矿的基本结构. 所以硬性掺杂镍离子在 PMS-PZ-PT 系陶瓷中有一定的固溶度, 故 PMS-PZ-PT 材料中 NiO 掺入量是比较小的.

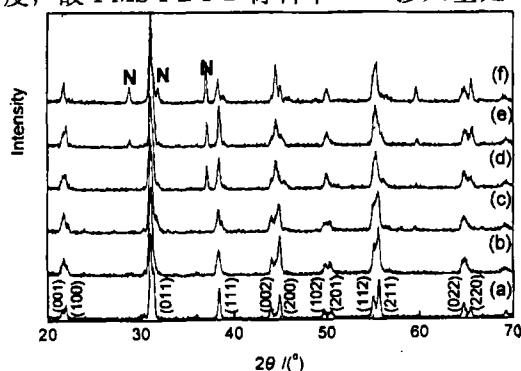


图 1 不同 NiO 掺杂量 PMS-PZ-PT 材料 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of PMS-PZ-PT ceramics with different doping amount of NiO

(a) 0wt%; (b) 0.02wt%; (c) 0.20wt%; (d) 0.50wt%; (e) 0.80wt%; (f) 1.00wt%; (N: NiO)

#### 3.3 NiO 掺杂量对 PMS-PZ-PT 材料介电和压电性能的影响

图 3 为不同 NiO 掺杂量陶瓷样品的介电常数  $\epsilon_r$  在不同频率下随温度的变化, 当 NiO 掺杂量为  $0.2\text{wt}\%$  时, 介电峰值最大, 这是由于此时正处于四方相和三方相共存的准同型相

#### 3.2 显微结构

图 2 为不同 NiO 含量烧结样品的自然表面 SEM 图片. 可以看出, 当 NiO 掺杂量为  $0.2\text{wt}\%$  时, 晶粒长得较大, 发育良好. 这可能是因为少量的 NiO 具有一定的烧结促熔作用. 但同时可以看到, 在晶界已聚集有少量的比大晶粒小很多的物质, 可能是玻璃相. 当掺杂量为  $0.5\text{wt}\%$  时, 晶粒尺寸变小, 这主要是由于硬性掺杂离子  $\text{Ni}^{2+}$  或  $\text{Ni}^{3+}$  ( $\text{Ni}^{2+}$  易被氧化为  $\text{Ni}^{3+}$ ) 在 PMS-PZ-PT 中的固溶度比较小 ( $<0.2\text{wt}\%$ ), 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. 这也从另外一方面说明了 PMS-PZ-PT 材料中掺入 NiO 量不宜多, 以低于  $0.2\text{wt}\%$  为佳.

界区. 随着 NiO 掺杂量的增加, 样品的居里温度降低, 由不掺杂时的  $295^{\circ}$  降低至掺杂量为 0.5wt% 时的  $281^{\circ}$ , 这是因为随着 NiO 掺杂量的增加, 物相由四方相向三方相转变, 晶体的

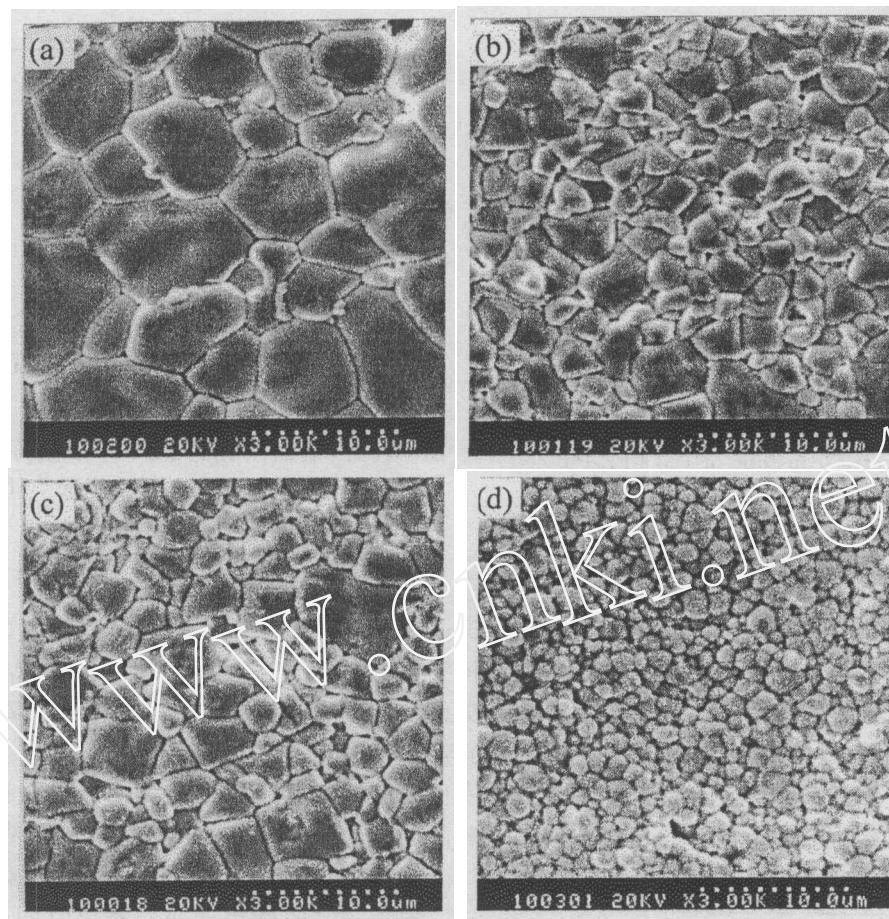


图 2 不同 NiO 掺杂量的 PMS-PZ-PT 材料的 SEM 图片

Fig. 2 SEM photographs of PMS-PZ-PT ceramics with different doping amounts of NiO

(a) 0wt%; (b) 0.02wt%; (c) 0.2wt%; (d) 0.5wt%

对称性提高, 晶轴比  $c/a$  减小, 更接近立方相, 提高了  $B$  位离子的有序度. 同时, 随着 NiO 掺杂量的增加, 介电峰展宽, 且介电常数的频率依赖性增强, 说明弥散特性增强, 从它的 XRD 图谱 (图 1) 可以明显看出有第二相的生成. 且由于混料不可能绝对均匀使得极性微区内掺杂离子的不均匀性, 从而降低了部分电畴的宽度, 使得同一微区内产生不同的电畴结构<sup>[3]</sup>, 正是这种成分的不均匀性和第二相的生成导致了弥散特性的增强.

图 4 为 PMS-PZ-PT 陶瓷烧结样品介电性能随 NiO 含量的变化曲线. 由图可见, 当 NiO 掺入量为 0.02~0.20wt% 时, 介电性能有所改善; 当 NiO 含量为 0.02wt% 时,  $\epsilon_r$  和  $\tan\delta$  分别为 1570 和 0.0038.

图 5 为 PMS-PZ-PT 陶瓷烧结样品压电性能随着 NiO 含量的变化曲线. 从图可以看出, 加入很少量的 NiO (0.02wt%), 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 410pC/N 提高到 436pC/N, 同时  $k_p$ 、 $-d_{31}$  (pC/N) 也有所提高, 分别达到 0.65 和 147. 这可能是因为少量的 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

验测得相对密度达到 97.8%。同时  $\text{Ni}^{2+}$  的离子半径小 (0.072nm), 且易被氧化为  $\text{Ni}^{3+}$ , 其离子

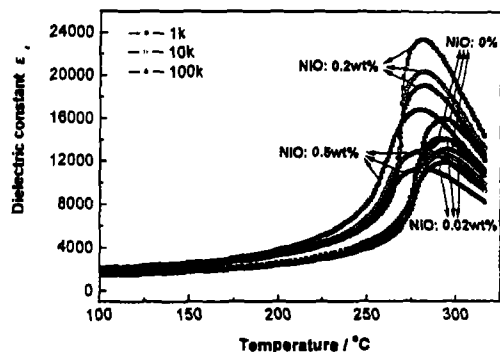


图 3 不同频率下 NiO 掺杂样品 (wt%) 的介电温谱图

Fig. 3 Dielectric constant of PMS-PZ-PT ceramics with different doping amounts of NiO as a function of temperatures measured at 1kHz, 10kHz, 100kHz

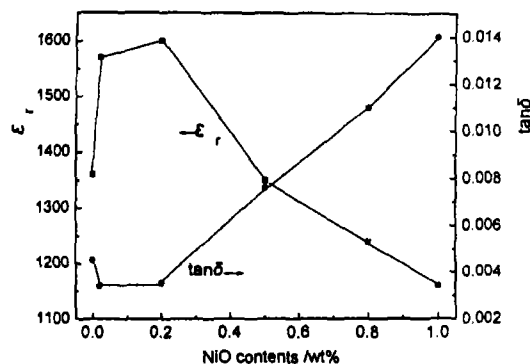
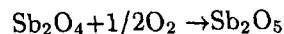


图 4 烧结样品介电性能随 NiO 含量的变化曲线  
Fig. 4 Dielectric properties of the PMS-PZ-PT samples as a function of NiO contents

半径 (0.062nm) 比  $\text{Ti}^{4+}$  (0.068nm)、 $\text{Zr}^{4+}$  (0.080nm) 的离子半径都小, 在低于固溶度的情况下更容易进入晶格, 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  $90^\circ$  转向由于会产生较大的内应力, 则比较困难, 当  $\text{Ni}^{2+}$  或  $\text{Ni}^{3+}$  取代  $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$  时, 晶胞产生畸变, 内应力减小, 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以通过下面的反应而仍然留在材料中 [8], 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

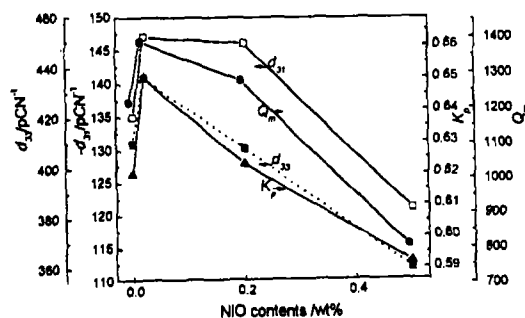
$\epsilon_r$ ,  $d_{33}$ ,  $k_p$  等值。同时, 虽然极化数量增加了, 但内摩擦变小, 弛豫时间变短, 从而  $Q_m$  也提高,  $\tan\delta$  有所下降。所以, 各项压电性能都得到了一定程度的提高。



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 ( $<0.2\text{wt}\%$ ), 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。

图 5 烧结样品压电性能随 NiO 含量的变化曲线  
Fig. 5 Piezoelectric properties of the PMS-PZ-PT samples as a function of NiO contents

改善后 PMS-PZ-PT 陶瓷 (掺杂量为 0.02wt%) 的压电性能优良, 优于同体系以往文献中报道的性能, 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, 在大功率器件如超声马达和压电变压器中将会有很好的应用前景。虽然文献 [5] 中的  $d_{33}$ ,  $Q_m$  值也比较高, 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.

#### 4 结论

1. 随着 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. 掺杂量应低于 0.2wt%, 否则会导致第二相的生成.

2. 少量的 NiO 具有一定的烧结助熔作用. 当 NiO 掺杂量为 0.2wt% 时, 介电峰值最大, NiO 掺杂使样品的居里温度降低, 介电峰展宽, 且介电常数的频率依赖性增强.

3. 加入少量的 NiO(0.02wt%), 可以提高材料的各项电性能, 其中  $\epsilon_r$ 、 $d_{33}$ (pC/N)、 $k_p$ 、 $-d_{31}$ (pC/N)、 $Q_m$ 、 $\tan\delta$  分别为 1570、436、0.65、147、1390、0.0038. 可以满足超声马达使用的要求, 是一种前景广阔的大功率压电器件材料.

#### 参考文献

- [1] 郭晓波, 陈海, 孟中岩 (GUO Xiao-Bo, et al). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2002, **30** (1): 125-127.
- [2] Ueha S, Tomikawa Y, Kurosawa M. *Ultrasonic Motors*, Oxford, Clarendon Press, 1993. 4-5.
- [3] Zheng H, Reaney I M, Lee W E, et al. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2001, **21**: 1371-1375.
- [4] Guo Xiaobo, Chen Haiyan, Meng Zhongyan. *Key Engineering Materials*, 2002, **224-226**: 1112-1115.
- [5] Li Longtu, Yao Yijin, Mu Zhenhan. *Ferroelectrics*, 1980, **28**: 403-406.
- [6] Nadolinsky M M, Vassileva T K, Vitkov P B, et al. *Ferroelectrics*, 1992, **129**: 141.
- [7] Gao Y, Chen Y H, Ryu J. *Appl. Phys.*, 2001, **40** (2A): 687-693.
- [8] Yoon Seok-Jin, Kang H W, Kucheiko S I, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** (9): 2473-2476.
- [9] 朱兴文, 孙振鹤, 王鸿 (ZHU Xing-Weng, et al). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1992, **20** (6): 532-536.
- [10] Nathalie Texier, Christian Courtois, et al. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2001, **21**: 1499-1502.
- [11] Pribosic I, Makovec D, Drofenik M. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2001, **21**: 1327-1331.

### Research on Microstructure and Piezoelectric Properties of PMS-PZ-PT Ceramics Doped with NiO

LONG Ji-Wen, CHEN Hai-Yan, ZHOU Fei, 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 were investigated systematically as a function of NiO-doping contents. Results show that, phases shift from tetragonal to rhombohedral phase with the increase of doping amounts, the solubility of NiO in PMS-PZ-PT ceramics is very small, and the composition with doping amount of 0.02wt% has superior piezoelectric properties. The modified compositions are practically suitable for ultrasonic motor (USM) applications.

**Key words** PMS-PZ-PT; NiO doping; piezoelectric properties; USM