

# 高于居里温度极化的硬性 PZT 压电陶瓷的制备 及叠层驱动器性能研究

江 强<sup>1,2</sup>, 施立志<sup>1</sup>, 陈政燃<sup>1</sup>, 周志勇<sup>1</sup>, 梁瑞虹<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 中国科学院无机功能材料与器件重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院大学 材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

**摘 要:** 压电叠层驱动器具有低驱动电压、大位移的特点, 被广泛应用于诸多领域。作为目前压电叠层驱动器中最常使用的材料, 软性锆钛酸铅(PZT)陶瓷较大的介电常数和损耗往往会导致较高的功耗和发热量, 进而影响驱动器的疲劳特性和稳定性。为了制备出低发热量、适用于压电叠层驱动器的压电陶瓷, 本工作选取 Mn 掺杂(摩尔分数)的  $\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.02}\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3\text{-}0.6\%\text{MnCO}_3$ (PSN-PZT)硬性压电陶瓷作为基体材料, 通过掺入一定含量的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  烧结助剂来降低陶瓷的烧结温度, 并采用高于居里温度极化工艺进一步提升陶瓷的电学性能。最后采用该材料, 利用流延工艺制备出压电叠层驱动器, 并与相同工艺制备的  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.25}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})_{0.75}\text{O}_3$ (PMN-PZT)驱动器进行比较。结果显示,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  通过引入液相烧结的方式将 PSN-PZT 陶瓷烧结温度降低至 1050 °C。当  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  含量为 0.1%(质量分数)时, 高于居里温度极化的 PSN-PZT 陶瓷电学性能最优, 其压电系数( $d_{33}$ )和 2 kV/mm 电场下的单极应变分别为 388 pC/N 和 0.13%。在 200 Hz 下, PSN-PZT 驱动器温升比 PMN-PZT 驱动器低大约 20 °C, 且经过  $5 \times 10^6$  次循环后应变仅降低 6%。这表明  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  低温烧结的 PSN-PZT 陶瓷不仅具备不错的压电性能, 而且在发热和疲劳特性方面有较大优势, 在大功率、高频等苛刻工况中有潜在的应用前景。

**关 键 词:** 硬性 PZT; 低温烧结; 压电叠层驱动器; 温升; 疲劳特性

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)10-1091-09

## Preparation and Properties of Hard PZT Piezoelectric Ceramics Poled above Curie Temperature and Multilayer Actuators

JIANG Qiang<sup>1,2</sup>, SHI Lizhi<sup>1</sup>, CHEN Zhengran<sup>1</sup>, ZHOU Zhiyong<sup>1</sup>, LIANG Ruihong<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Inorganic Functional Materials and Devices of CAS, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Piezoelectric multilayer actuators feature large displacement generation at a relatively low driving voltage and are widely used in various fields. As the most commonly used material in multilayer actuators, soft lead zirconate titanate (PZT) ceramics have higher dielectric constant and loss, which often lead to higher power consumption and heat generation that in turn affect fatigue characteristics and stability of piezoelectric multilayer

收稿日期: 2024-04-02; 收到修改稿日期: 2024-05-05; 网络出版日期: 2024-05-16

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFF0709702); 国家自然科学基金(U2241242)

National Key R&D Program of China (2022YFF0709702); National Natural Science Foundation of China (U2241242)

作者简介: 江 强(1997-), 男, 硕士研究生. E-mail: jiangqiang2009@126.com

JIANG Qiang (1997-), male, Master candidate. E-mail: jiangqiang2009@126.com

通信作者: 梁瑞虹, 研究员. E-mail: liangruihong@mail.sic.ac.cn

LIANG Ruihong, professor. E-mail: liangruihong@mail.sic.ac.cn

actuators. In this work, Mn-doped (in mole fraction)  $\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.02}\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3\text{-0.6\%MnCO}_3$  (PSN-PZT) hard ceramic was selected as base material in order to prepare piezoelectric ceramics that have low heat generation and are suitable for the application of piezoelectric multilayer actuator. Certain amount of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  was doped as sintering aid for lowering sintering temperature of ceramics, and above-Curie-temperature polarization was utilized to enhance electric properties of ceramics. Eventually, multilayer actuator composed of this material was fabricated *via* tape-casting process and compared with  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.25}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})_{0.75}\text{O}_3$  (PMN-PZT) actuator prepared with the same parameters. The results indicated that the sintering temperature of PSN-PZT ceramic was decreased to 1050 °C due to  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  sintering aid, which introduced liquid sintering during the sintering process. PSN-PZT ceramics poled above the Curie temperature obtained optimal electric performance with 0.1% (in mass)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  doping, and the piezoelectric coefficient ( $d_{33}$ ) and unipolar strain at 2 kV/mm reached 388 pC/N and 0.13%, respectively. The results of temperature rise and strain degradation of both multilayer actuators indicated that the temperature rise of hard PSN-PZT actuator was about 20 °C lower than that of PMN-PZT actuator under 200 Hz and the strain decreased by 6% after  $5 \times 10^6$  cycles. It indicates that PSN-PZT ceramics with  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  doping for lowering sintering temperature have some advantages in heat generation and fatigue characteristic while having descent piezoelectric properties, which endows it an important potential application in high-power, high-frequency and other demanding working conditions.

**Key words:** hard PZT; low-temperature sintering; piezoelectric multilayer actuator; temperature rise; fatigue characteristic

压电陶瓷材料能够实现电能和机械能的相互转换,在换能器、传感器、驱动器等领域得到广泛应用。相较于传统的电磁驱动器,使用压电陶瓷制备的压电驱动器具有较高的分辨率、较大的推力、极短的响应时间等优点。然而,随着精密驱动技术的飞速发展,对驱动器小型化、高性能的需求越来越大,传统的块体压电驱动器需要较大的电压来产生较大的位移,已经不适合这类场景。为了解决这个问题,科研人员设计出具备多层陶瓷结构的压电叠层驱动器<sup>[1-3]</sup>。压电叠层驱动器通过内电极和陶瓷交替堆叠的结构,来实现在较小的电压下产生较大的位移<sup>[4-5]</sup>。

性能良好的压电叠层驱动器需要压电陶瓷材料具备两个特性。一是基体陶瓷材料具备优异的电致应变性能。在目前已经开发的压电陶瓷材料中,铅钛酸铅(PZT)因其优异的压电性能、较低的生产成本等优点,直至今日仍在众多领域中有着广泛的应用<sup>[6-7]</sup>。PZT能够通过元素掺杂来实现改性,得到不同性能特点、适用于不同领域的材料。根据掺杂元素的不同,PZT陶瓷材料可分为软性PZT和硬性PZT。软性PZT主要通过施主掺杂获得,而硬性PZT则通过受主掺杂获得。软性PZT陶瓷因其出色的压电和电致应变特性,目前已广泛应用于压电叠层驱动器。然而,它们的高介电常数和高损耗往往会导致更

高的功耗和发热量,进而影响驱动器的疲劳特性,造成周期性失效<sup>[8]</sup>。硬性PZT陶瓷具有较低的介电损耗和较高的机械品质因数,因此发热量相较于软性PZT少,适用于大功率器件,但较低的压电和应变性能限制了其在压电叠层驱动器中的应用<sup>[9]</sup>。二是使用合适的低温烧结工艺,在实现PZT陶瓷低温烧结的同时尽可能维持其电学性能。使用低温烧结的原因在于驱动器的堆叠结构要求将陶瓷和金属电极进行共烧。过去,许多公司使用一些昂贵的高熔点金属材料(如铂和钽)作为内电极。然而,现在大部分公司倾向于使用银、铜这类成本较低、熔点较低的金属材料<sup>[10-11]</sup>,这就需要降低陶瓷材料烧结温度来与之匹配。因此,压电陶瓷的低温烧结是该领域的研究重点之一。目前有多种方法可以降低烧结温度,使其与内电极材料成功共烧。其中,最主要的方法是加入烧结助剂。大部分烧结助剂可以在PZT陶瓷烧结过程中促进液相的形成,从而在更低的温度下使原材料成瓷<sup>[12]</sup>。许多金属氧化物和化合物都能作为烧结助剂,包括 $\text{Li}_2\text{O}$ <sup>[13]</sup>、 $\text{CuO}$ <sup>[14]</sup>、 $\text{CuO-ZnO}$ <sup>[15]</sup>、 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ <sup>[16]</sup>、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ <sup>[17]</sup>、 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Pb}_3\text{O}_4$ <sup>[18]</sup>、 $\text{PbO-WO}_3$ <sup>[19]</sup>等。然而,采用这些烧结助剂对PZT进行低温烧结时可能会降低陶瓷材料的电学性能。因此,要制造性能良好的叠层驱动器,需要采用新方法来提高低温烧结压电陶瓷材料的综合性能。

综上所述, 为了满足高频、高功率等较为苛刻的工况应用需求, 本研究选择 Mn 掺杂硬性铌锆钛酸铅(PSN-PZT)压电陶瓷作为基体材料, 并选择  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  作为烧结助剂, 采用高于居里温度特殊极化工艺, 实现兼具低烧结温度和高压电性能的硬性压电陶瓷材料。进一步采用该低烧材料和软性 PZT 压电陶瓷, 基于流延工艺制备出压电叠层驱动器, 研究并比较两者在温升和性能衰减方面的特性。

## 1 实验方法

采用上海国药集团分析纯的  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  为原料, 通过固相反应法制备  $\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.02}\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 - 0.6\%\text{MnCO}_3 - x\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 其中  $x=0.05\%$ 、 $0.1\%$ 、 $0.2\%$ 、 $0.3\%$ 、 $0.5\%$ (质量分数)。

首先, 将原料(除  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  外)按化学计量比称量, 装入球磨罐, 并加入适量的水和玛瑙球, 行星球磨 4 h。干燥后以  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率, 在  $850\text{ }^\circ\text{C}$  下保温 2 h 进行预合成。随炉冷却后将粉体和称量好的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  一同装入球磨罐中, 并加入适量的酒精和玛瑙球, 行星球磨 6 h。在干燥后的陶瓷粉料中加入质量分数 6% 的聚乙烯醇(PVA)黏结剂进行造粒。造好的陶瓷粒使用干压工艺压制成型直径  $\sim 13\text{ mm}$ 、厚度  $\sim 2\text{ mm}$  的圆片。圆片先在  $650\text{ }^\circ\text{C}$  下保温 1 h 进行排塑, 随后在  $1010\sim 1070\text{ }^\circ\text{C}$  下烧结 4 h, 得到结构致密的陶瓷片。烧结后的陶瓷样品使用 X 射线衍射仪(XRD, Panalytical Aeris)分析相结构。使用阿基米德排水法测量陶瓷样品的密度。使用扫描电子显微镜(SEM, 日立 TM-3000)分析样品的表面形貌。

为了测试高于居里温度极化下的陶瓷样品的电学性能, 并与常规极化下的样品对比, 将样品厚度磨平至  $\sim 0.5\text{ mm}$ , 样品两面均涂银, 并在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  下烧银 15 min。随后, 对于常规极化样品, 将 PZT 陶瓷置于  $120\text{ }^\circ\text{C}$  的硅油内, 在  $4\text{ kV}/\text{mm}$  的直流电场驱动下, 极化 30 min; 对于高于居里温度极化样品, 将 PZT 陶瓷置于马弗炉中加热至  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , 加上  $500\text{ V}/\text{mm}$  直流电场后随炉冷却至室温。极化后样品的压电系数  $d_{33}$  由准静态压电测试仪(中国科学院声学研究所 ZJ-3 型)测量, 采用阻抗分析仪(Keysight E4990)测量样品的谐振频率和反谐振频率, 并以此计算出样品的机电耦合系数  $k_p$  和机械品质因子  $Q_m$ 。使用铁电分析仪(aixACCT TF Analyzer 2000E)测量陶瓷样品在  $2\text{ kV}/\text{mm}$  电场下的单极应变。样品的介电损耗  $\tan\delta$  则由 LCR 测量仪(Keysight E4980)测量。

为了制备压电叠层驱动器, 将合成的陶瓷粉体与质量分数 0.5% 的玉米油分散剂和体积比为 8 : 2

的乙醇-丁酮复合溶剂混合, 球磨 24 h 后取出, 加入质量分数 5% 的聚乙烯醇缩丁醛黏结剂和质量分数 1.5% 的邻苯二甲酸二甲酯增塑剂后再次球磨 24 h。浆料经过两次球磨后通过流延工艺制备得到叠层用的陶瓷生坯。使用丝网印刷工艺将 80Ag-20Pd 内电极印刷在陶瓷生坯上, 印刷后的陶瓷生坯交错叠堆并通过热压工艺压制成型, 热压温度为  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , 压力为  $40\text{ MPa}$ 。热压后, 将其切割成  $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}$  的小块。这些小块先以  $0.2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  速率升温至  $720\text{ }^\circ\text{C}$ , 保温 1 h, 排除有机物后冷却至室温, 再升至  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ , 烧结 4 h。在  $120\text{ }^\circ\text{C}$  的硅油中以  $4\text{ kV}/\text{mm}$  的电场极化涂覆 Ag/Pd 外电极 30 min。每个驱动器由 5 个小块黏结、封装、焊接导线而成, 包含 160 个有效层, 每层厚度约为  $75\text{ }\mu\text{m}$ 。最后采用 PMN-PZT 陶瓷材料, 利用相同工艺制备出  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.25}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})_{0.75}\text{O}_3$ (PMN-PZT) 叠层驱动器作为实验的比较对象。驱动器由动态驱动器控制器(哈尔滨芯明天 E01.C1)驱动。使用 K 型热电偶测量驱动器在交流负载下的温度。在静态驱动器控制器(哈尔滨芯明天 E01.C1)驱动下, 用电感式 LVDT 测微仪(哈尔滨芯明天 LD1)测量驱动器在  $2\text{ kV}/\text{mm}$  电场下的单极应变。驱动器的介电损耗  $\tan\delta$  和电容  $C$  由 LCR 测量仪(Keysight E4980)测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PSN-PZT 低烧陶瓷性能

不同含量的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  烧结助剂和不同温度烧结的 PSN-PZT 陶瓷的密度如图 1 所示。从图中可以看出,  $0.3\%\text{ Li}_2\text{CO}_3$  陶瓷样品的密度最大, 随后, 密度随着  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  含量增大略有下降。值得注意的是,  $0.1\%\text{ Li}_2\text{CO}_3$  陶瓷样品经  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  烧结后的密度约为  $7.75\text{ g}/\text{cm}^3$ 。因此, 添加  $0.1\%$  以上的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和采用  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  以上的烧结温度, 可以获得结构致密的陶

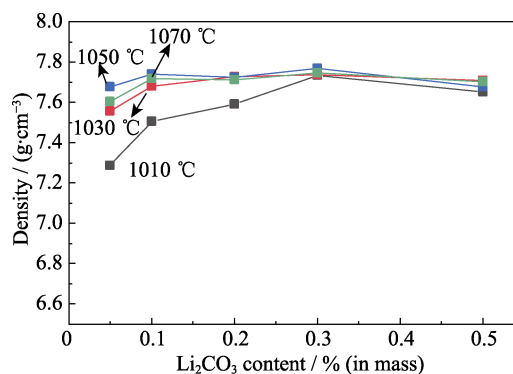


图 1 不同烧结温度和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  含量的 PSN-PZT 陶瓷样品密度  
Fig. 1 Densities of PSN-PZT samples with variation of sintering temperature and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  addition

瓷材料。由此可见,适量的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  烧结助剂大大降低了烧结温度,提高了陶瓷的致密度和烧结性能<sup>[20]</sup>。这是因为  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  熔点较低( $723\text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[21]</sup>,在烧结过程中形成液相,润湿并覆盖颗粒表面,加速物质的溶解和传输,从而降低烧结温度,改善陶瓷的烧结性能。

PSN-PZT 陶瓷粉末的 XRD 图谱如图 2 所示。从图中可以看出,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  质量分数在 0.5% 以下的陶瓷样品都呈现出单一的纯钙钛矿结构,说明在烧结的最后阶段,  $\text{Li}^+$  进入晶格中,不产生第二相。 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  质量分数为 0.5% 时,在  $2\theta=10^\circ\sim 20^\circ$  之间有尖峰,与 PDF 卡片对比发现其与  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (PDF#35-0782) 较为相符,说明过量的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  无法在烧结的最后阶段完全进入陶瓷晶格中,导致生成第二相,这对材料

性能可能产生不利影响。PSN-PZT 样品在  $2\theta=43^\circ\sim 47^\circ$  范围的局部放大 XRD 图谱如图 2(b) 所示。可以看到,随着  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  含量增大,该区域的衍射峰由明显的双衍射峰逐渐向单一衍射峰合并,这表明随着  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  含量增大,PSN-PZT 陶瓷由四方相向三方相转变。

PSN-PZT 陶瓷经  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  烧结的表面形貌 SEM 照片和晶粒尺寸分布如图 3 所示。从图中可以看出所有陶瓷样品都具有致密的结构和均匀的晶粒形状,陶瓷的晶粒尺寸随着  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  含量的增大而增大,这表明  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  促进了 PSN-PZT 陶瓷晶粒的生长。这是因为  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  在  $723\text{ }^\circ\text{C}$  熔化为液相,促使晶粒重排,同时液相填充在晶粒间隙中,可以降低晶界能,促进离子扩散和晶界移动,从而促进晶粒生长<sup>[22-23]</sup>。

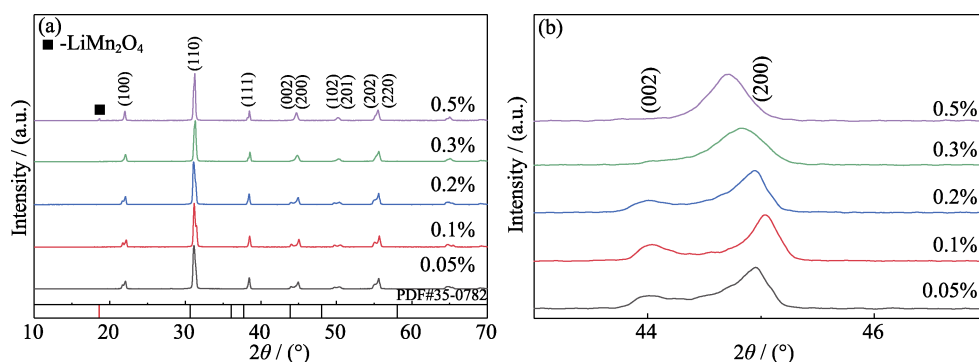


图 2 不同  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  含量的 PSN-PZT 陶瓷样品的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of PSN-PZT samples with different  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  additions  
(a)  $2\theta=10^\circ\sim 70^\circ$ ; (b)  $2\theta=43^\circ\sim 47^\circ$

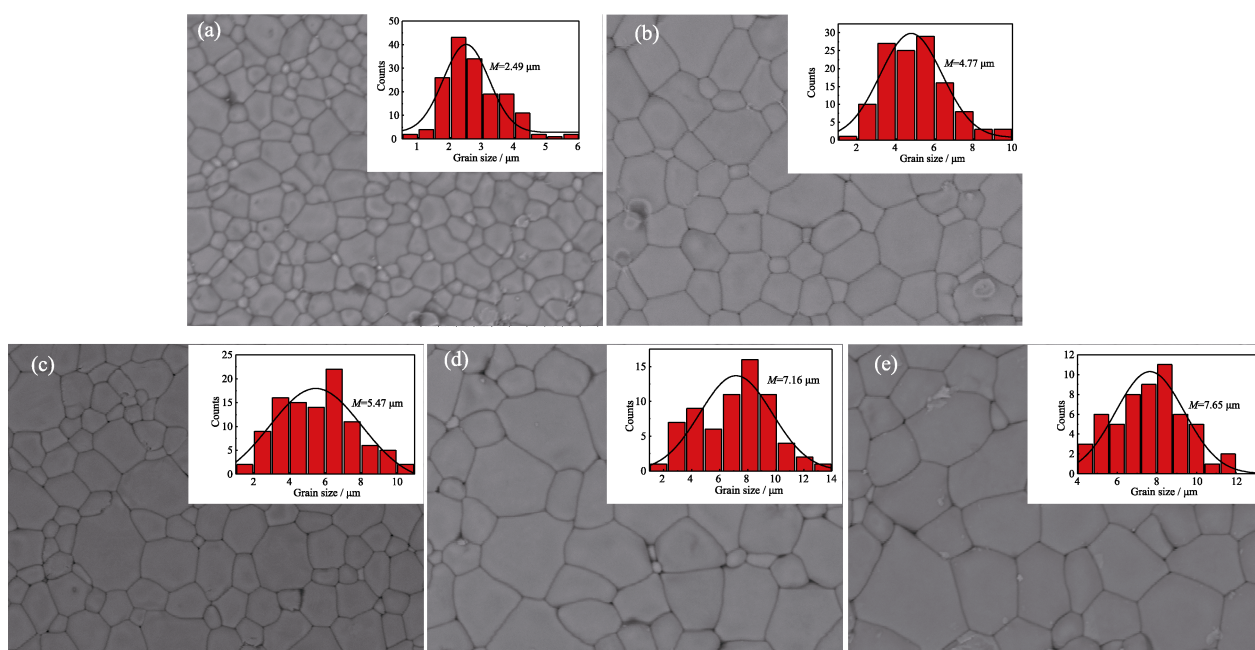


图 3 不同  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  含量的 PSN-PZT 陶瓷样品表面形貌及晶粒尺寸分布图  
Fig. 3 Surface morphologies and distributions of grain sizes of PSN-PZT samples with different  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  additions  
(a) 0.05%; (b) 0.1%; (c) 0.2%; (d) 0.3%; (e) 0.5%.  $M$ : Mean particle diameter



关于晶粒尺寸对 PZT 陶瓷压电性能的影响, 通常认为晶粒尺寸越小, 晶界引起的机械应力越大, 较大的机械应力阻碍了畴壁翻转, 导致压电性能和应变能力降低<sup>[24]</sup>。然而, 一味地增大晶粒尺寸并不意味着压电性能一直增加, 因为晶粒尺寸的增大也会导致畴尺寸增大, 而具有大尺寸的铁电畴在极化电场下难以翻转。因此, 需要适当的晶粒尺寸, 即需要控制  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  含量来使 PZT 陶瓷性能达到最佳。

不同  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  含量和烧结温度下, PSN-PZT 陶瓷样品的压电系数  $d_{33}$  和 2 kV/mm 电场下的单极应变如图 4 所示。可以看出, 少量的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  可以明显改善 PSN-PZT 陶瓷在低烧结温度下的压电性能。0.1%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  陶瓷样品的  $d_{33}$  和应变达到最大值, 分别为 280 pC/N 和 0.09%。不同  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  含量的 PSN-PZT 陶瓷的机电耦合系数  $k_p$ 、机械品质因子  $Q_m$  和介电损耗  $\tan\delta$  如图 5 所示。0.2%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  陶瓷样品的  $k_p$  和  $Q_m$  达到最大值, 分别为 56% 和 510。添加质量分数 0.1% 的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  时, 介电损耗  $\tan\delta$  达到最低值 0.39%。这种性能变化的原因之一在于  $\text{Li}^+$  的掺杂。 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  由于熔点较低(723 °C)形成液相, 显著促进了烧结过程, 在烧结的最后阶段,  $\text{Li}^+$  进入到钙钛矿晶格中。Randall 等<sup>[25]</sup>研究发现  $\text{Li}^+$  更倾向于进入钙钛矿的 B 位中, 此时由于  $\text{Li}^+$  价态低, 形成受主掺杂的效果。 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  质量分数从 0.1% 增大到 0.5% 时, PSN-PZT 陶瓷样品的  $d_{33}$ 、应变等压电性能逐渐下降。至于  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  质量分数从 0.05% 增大到 0.1% 时性能的大幅改善, 可归结于烧结助剂  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  含量增多强化了液相烧结程度<sup>[26]</sup>, 使得烧结过程中产生的液相增多, 进一步促进了晶粒重排和离子扩散, 促进了晶粒生长, 减少了气孔数量, 提高了陶瓷的致密度, 从而提高了陶瓷性能。

通过常规极化和高于居里温度极化得到的 PSN-PZT 陶瓷样品的压电系数  $d_{33}$  如图 6(a) 所示。

从图中可以看到, 通过常规极化和高于居里温度极化工艺, 掺入 0.1%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  陶瓷样品的压电系数  $d_{33}$  分别达到 280 和 388 pC/N。两种极化工艺得到的 PSN-PZT 陶瓷样品(添加质量分数 0.1%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )在不同电场下的单极应变如图 6(b) 所示。可以看到, 在相同电场下, 高于居里温度极化样品的应变为 0.13%, 比常规极化样品的 0.10% 提高 30%。由此可见, 通过高于居里温度极化的工艺, 硬性 PSN-PZT 陶瓷获得比常规极化工艺更高的压电性能。在常规极化工艺下, PZT 陶瓷通过外加的强电场来驱动铁电畴转向。但是由于硬性 PZT 是受主掺杂, 会产生缺陷偶极子, 缺陷偶极子会钉扎畴壁, 导致铁电畴翻转困难<sup>[27]</sup>。因此, 硬性 PZT 极化后的铁电畴取向难以统一, 压电性能较差。在高于居里温度极化工艺下, 陶瓷被加热到居里温度以上后冷却到室温。在这个过程中发生顺电-铁电相转变, 新的铁电畴生成且取向更倾向于外加电场的方向, 因此该极化工艺得到的陶瓷的铁电畴取向较常规极化更加统一, 压电性能得到进一步提高<sup>[28]</sup>。PSN-PZT 陶瓷经常规极化和高于居里温度极化后样品的铁电畴结构的压电响应力显微镜(PFM)表征测试结果及相位分布图如图 7 所示, 可以看到, 相较于常规极化样品, 高于居里温度极化样品的铁电畴取向更为一致, 符合上述理论。

表 1 对比了本研究与其他相关文献报道的材料性能。从表中可以看到, 本工作获得的材料不仅烧结温度更低, 而且在应变、介电损耗等方面都有非常明显的优势。针对压电叠层驱动器应用中最为重要的应变性能来说, 本材料应变参数达到了基本要求, 同时较低的介电损耗保证了低发热量, 适用于高频、高功率等较为苛刻的工况场景的应用。

## 2.2 驱动器温升及应变衰减

图 8 展示了硬性 PSN-PZT 和 PMN-PZT 压电叠

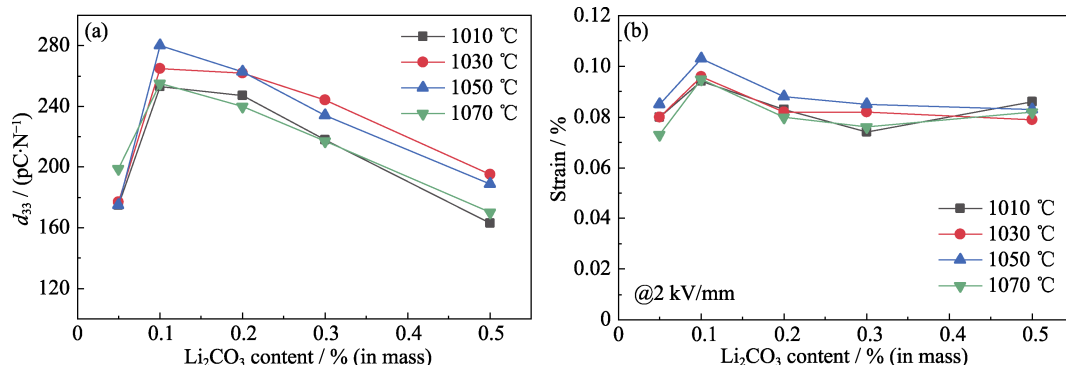


图 4 PSN-PZT 陶瓷样品的性能随烧结温度和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  含量的变化曲线

Fig. 4 Change of properties of PSN-PZT samples with  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  addition and sintering temperature  
(a) Piezoelectric coefficient  $d_{33}$ ; (b) Unipolar strain at 2 kV/mm

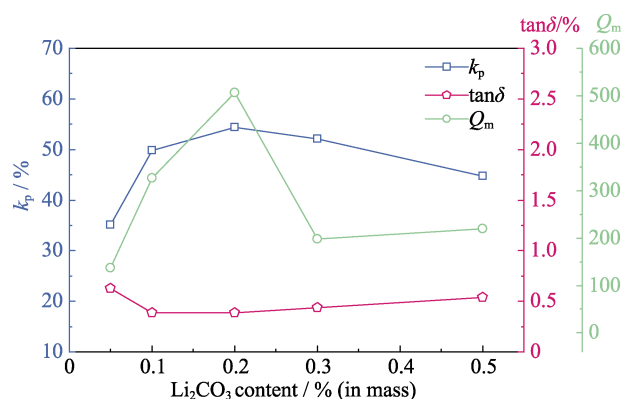


图 5 PSN-PZT 陶瓷样品机电耦合系数  $k_p$ 、机械品质因子  $Q_m$  和介电损耗  $\tan\delta$  随  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  含量的变化图

Fig. 5  $k_p$ ,  $Q_m$ , and  $\tan\delta$  of PSN-PZT samples with different  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  additions

层驱动器的照片。为了方便二者比较,两种驱动器的尺寸均为  $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 12\text{ mm}$ ,陶瓷层厚度均为  $75\text{ }\mu\text{m}$ 。硬性 PSN-PZT 和 PMN-PZT 压电叠层驱动器的微观结构 SEM 表征结果如图 9 所示。可以看到,两者无分层等缺陷,内电极与陶瓷层结合良好。叠层驱动器内部的陶瓷晶粒比陶瓷圆片样品的小,这是因为叠层驱动器烧结过程是陶瓷与内电极紧密结合共烧,氧化气氛不足导致陶瓷晶粒生长速率降低。值得注意的是内电极并非连续的,这是因为内电极

浆料中掺入了一定的陶瓷粉体,在烧结过程中这些粉体也参与到烧结过程中,粉体晶粒生长并与上下陶瓷层相连。虽然这对驱动器性能有一定影响,但也保证了陶瓷与内电极的紧密结合,避免了分层缺陷。硬性 PSN-PZT 和 PMN-PZT 叠层驱动器的介电性能如表 2 所示。可以发现,在介电损耗和电容方面,硬性 PSN-PZT 驱动器优于 PMN-PZT 驱动器。

在  $150\text{ V}$  驱动电压和不同频率下,两个驱动器的温升情况如图 10 所示。从图中可以看出,在相同的驱动电压和频率下,硬性 PSN-PZT 驱动器的温升明显低于 PMN-PZT 驱动器。在  $200\text{ Hz}$  的驱动频率下,硬性 PSN-PZT 驱动器的温度最终达到  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ,而 PMN-PZT 驱动器的温度最终达到  $102\text{ }^\circ\text{C}$ 。而且,驱动频率越高,两个驱动器的温升差距越大。器件发热与一系列因素有关,两种器件参数、操作条件相同,因此该结果更有可能是材料属性(如介电参数)差异所导致的<sup>[35]</sup>。

在  $150\text{ V}$  驱动电压和  $200\text{ Hz}$  驱动频率下,硬性 PSN-PZT 驱动器和 PMN-PZT 驱动器的应变衰减如图 11 所示。可以看到,在相同的驱动频率和循环次数下,硬性 PSN-PZT 驱动器的应变衰减比 PMN-PZT 驱动器小。在  $200\text{ Hz}$  下,硬性 PSN-PZT 驱动器的应变降至初始应变的  $94\%$ ,而 PMN-PZT 驱动器的

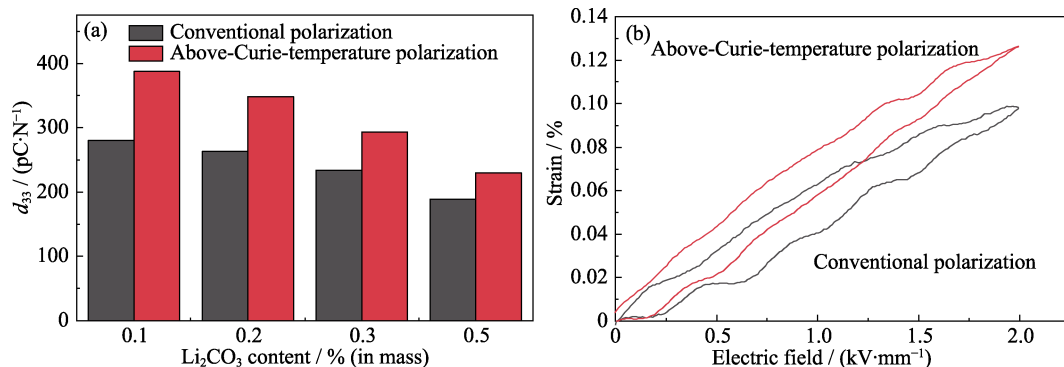


图 6 常规极化和高于居里温度极化不同  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  含量 PSN-PZT 陶瓷样品的性能变化图

Fig. 6 Properties of PSN-PZT samples with different  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  additions under conventional polarization and above-Curie-temperature polarization

(a) Piezoelectric coefficient  $d_{33}$ ; (b) Unipolar strain

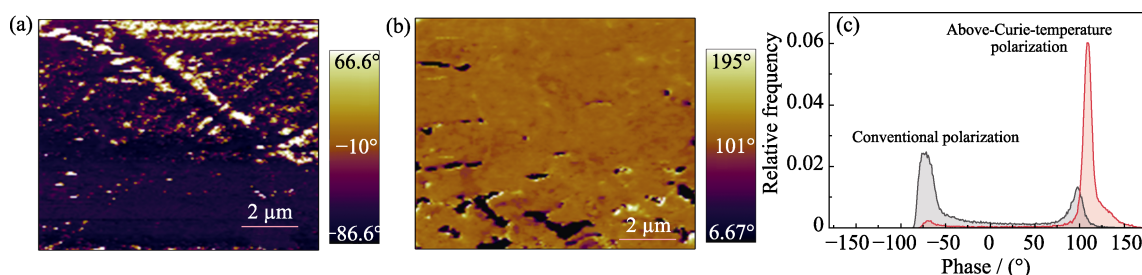


图 7 常规极化和高于居里温度极化 PSN-PZT 陶瓷样品铁电畴结构图(a, b)和相位分布图(c)

Fig. 7 Diagrams of domain structures (a, b) of PSN-PZT samples under conventional polarization (a) and above-Curie-temperature polarization (b), and their corresponding distributions of phases (c)

表 1 本研究及文献报道的压电陶瓷性能对比

Sample	Sintering temperature/°C	$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$	$k_p$	$\tan\delta/\%$	Strain/%@2 kV/mm	Ref.
PSN-PZT-MnCO <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1050	388	0.66	0.30	0.13	This Work
PZT	1250	210	0.52	1.2	—	[29]
PZT-Mn	1230	180	0.62	0.80	—	[30]
PMS-PZT	1240	374	0.60	0.41	—	[31]
PZT4	>1200	289	0.70	0.4	0.02	[32]
PZT-PbO-WO <sub>3</sub>	~1100	—	0.25	0.35	—	[19]
PZT-ZnO	1150	240	0.50	1.2	—	[33]
PBaSrZT-LiBiO <sub>2</sub> -CuO-MnCO <sub>3</sub>	900	255	0.58	0.58	—	[34]

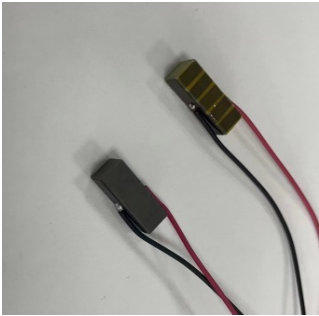


图 8 硬性 PSN-PZT 压电叠层驱动器(右)和 PMN-PZT 压电叠层驱动器(左)照片  
Fig. 8 Photographs of the hard PSN-PZT multilayer actuator (right) and the PMN-PZT multilayer actuator (left)

应变则降至原来的 87%。器件的衰减和疲劳特性与基体材料和器件结构等相关, 两种器件使用同一工艺和相同的工艺参数制备, 因此二者衰减和疲劳特性的差异是由基体材料所决定的。成分、晶体结构、

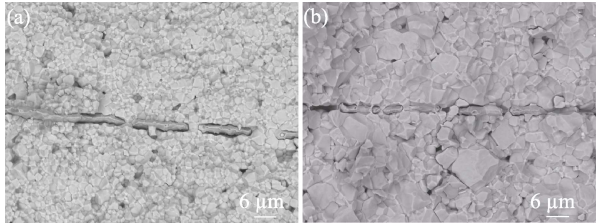


图 9 硬性 PSN-PZT(a)和 PMN-PZT(b)压电叠层驱动器的 SEM 照片  
Fig. 9 SEM images of the hard PSN-PZT actuator (a) and PMN-PZT actuator (b)

表 2 硬性 PSN-PZT 和 PMN-PZT 驱动器的介电性能  
Table 2 Dielectric properties of the hard PSN-PZT and PMN-PZT actuators

Sample	$C/\mu\text{F}$	$\tan\delta/\%$
Hard PSN-PZT actuator	0.32	0.45
PMN-PZT actuator	0.71	2.29

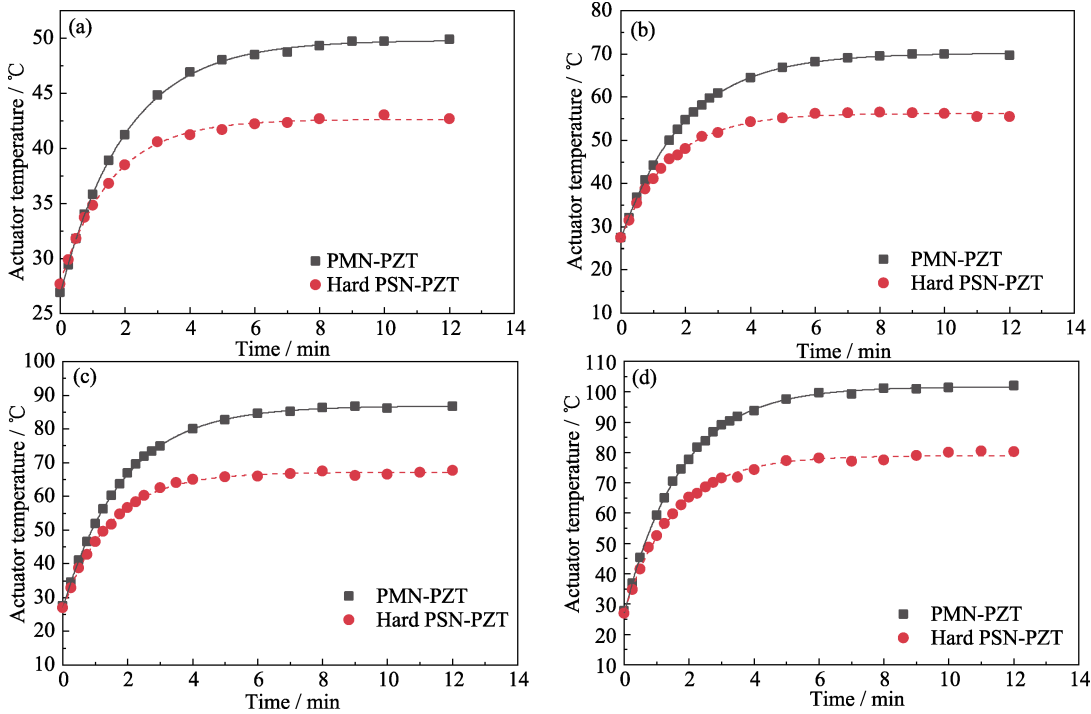


图 10 150 V 驱动电压下硬性 PSN-PZT 和 PMN-PZT 压电叠层驱动器在不同频率下的温升  
Fig. 10 Temperature rise of the hard PSN-PZT actuator and PMN-PZT actuator under 150 V driving voltage and various frequencies  
(a) 50 Hz; (b) 100 Hz; (c) 150 Hz; (d) 200 Hz



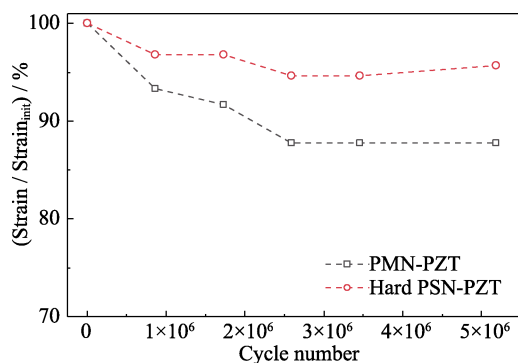


图 11 硬性 PSN-PZT 和 PMN-PZT 压电叠层驱动器在 150 V 驱动电压和 200 Hz 频率下的应变衰减

Fig. 11 Strain degradation of the hard PSN-PZT actuator and PMN-PZT actuator under 150 V driving voltage and 200 Hz driving frequency

晶粒尺寸等都会影响材料性能, 乃至器件的衰减和疲劳特性<sup>[36]</sup>。

### 3 结论

本工作选用 Mn 掺杂的 PSN-PZT 硬性压电陶瓷作为基体材料, 通过掺入一定量的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  作为烧结助剂, 降低了 PSN-PZT 陶瓷的烧结温度, 同时通过高于居里温度极化工艺提升了陶瓷的电学性能。最后采用该材料, 利用流延工艺制备出压电叠层驱动器, 并与相同工艺制备的 PMN-PZT 驱动器进行比较。主要结论如下:

1) 掺入  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  促使晶体结构产生了四方相向三方相的转变。微观结构上, 较低熔点的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  在烧结过程中熔化生成液相, 液相促进晶粒重排, 同时降低晶界能, 加速离子扩散和晶界移动, 从而促进晶粒生长。在烧结温度 1050 °C,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  质量分数 0.1% 条件下, PSN-PZT 陶瓷电学性能最优, 此时压电系数  $d_{33}$  为 280 pC/N, 介电损耗  $\tan\delta$  为 0.39%, 2 kV/mm 电场下的单极应变为 0.10%。

2) 高于居里温度极化的 PSN-PZT 陶瓷的压电系数  $d_{33}$  和 2 kV/mm 电场下的单极应变分别为 388 pC/N 和 0.13%, 相较常规极化样品分别提升了 39% 和 30%。提升的原因在于高于居里温度极化工艺通过在陶瓷的顺电-铁电相变过程中加上外电场, 引导新生成的铁电畴向外电场方向取向, 从而提高陶瓷的极化程度和电学性能。PFM 表征结果表明高于居里温度极化样品的铁电畴取向相较常规极化样品更为一致, 符合该理论。

3) 压电叠层驱动器在交流负载下的温升和应变衰减数据表明, 在 200 Hz 下, PSN-PZT 压电叠层驱动器温升比 PMN-PZT 压电叠层驱动器低大约

20 °C, 且经过  $5 \times 10^6$  次循环后应变仅降低 6%。这说明  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  低温烧结的 PSN-PZT 陶瓷不仅具备不错的压电性能, 而且在发热和疲劳特性方面有较大优势, 在大功率、高频等苛刻环境中具有潜在的应用前景。

### 参考文献:

- [1] TAKAHASHI S. Multilayer piezoelectric ceramic actuators and their applications. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1985, **24**: 41.
- [2] PRITCHARD J, BOWEN C R, LOWRIE F. Multilayer actuators. *British Ceramic Transactions*, 2001, **100**(6): 265.
- [3] RANDALL C A, KELNBERGER A, YANG G Y, *et al.* High strain piezoelectric multilayer actuators—a material science and engineering challenge. *Journal of Electroceramics*, 2005, **14**(3): 177.
- [4] SHERRIT S, JONES C M, ALDRICH J B, *et al.* Multilayer Piezoelectric Stack Actuator Characterization. SPIE Smart Structures and Materials + Nondestructive Evaluation and Health Monitoring, San Diego, 2008: 53.
- [5] OHASHI J, FUDA Y F Y, OHNO T O T. Multilayer piezoelectric ceramic actuator with interdigital internal electrodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1993, **32**: 2412.
- [6] FURUKAWA T, ISHIDA K, FUKADA E. Piezoelectric properties in the composite systems of polymers and PZT ceramics. *Journal of Applied Physics*, 1979, **50**(7): 4904.
- [7] BERLINCOURT D. Piezoelectric ceramics: characteristics and applications. *Journal of the Acoustical Society of America*, 1981, **70**(6): 1586.
- [8] HOFFMANN M J, HAMMER M, ENDRIS A, *et al.* Correlation between microstructure, strain behavior, and acoustic emission of soft PZT ceramics. *Acta Materialia*, 2001, **49**(7): 1301.
- [9] NGUYEN T N, THONG H C, ZHU Z X, *et al.* Hardening effect in lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of Materials Research*, 2021, **36**: 996.
- [10] WANG S F, DOUGHERTY J P, HUEBNER W, *et al.* Silver-palladium thick-film conductors. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, **77**(12): 3051.
- [11] GAO L, GUO H, ZHANG S, *et al.* Base metal co-fired multilayer piezoelectrics. *Actuators*, 2016, **5**(1): 8.
- [12] CORKER D L, WHATMORE R W, RINGGAARD E, *et al.* Liquid-phase sintering of PZT ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, **20**(12): 2039.
- [13] LEE J S, PARK E C, LEE S H, *et al.* Conduction analysis of  $\text{Li}_2\text{O}$  doped  $0.2[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})]-0.8[\text{PbTiO}_3-\text{PbZrO}_3]$  ceramics fabricated by columbite precursor method. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, **90**(2/3): 381.
- [14] LEE J Y, CHOI J W, KANG M G, *et al.* Effect of CuO addition on sintering temperature and piezoelectric properties of  $0.05\text{Pb}-(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3-0.95\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3+0.7\text{wt.}\%\text{Nb}_2\text{O}_5+0.5\text{wt.}\%\text{MnO}_2$  ceramics. *Journal of Electroceramics*, 2009, **23**(2/3/4): 572.
- [15] AHN C W, NAHM S, RYU J, *et al.* Effects of CuO and ZnO additives on sintering temperature and piezoelectric properties of  $0.41\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.36\text{PbTiO}_3-0.23\text{PbZrO}_3$  ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2004, **43**: 205.
- [16] ZENG Y, YAO F, ZHANG G, *et al.* Effects of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$  additions on dielectric and pyroelectric properties of Mn doped  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})\text{O}_3$  thick films. *Ceramics International*, 2013, **39**(4): 3709.
- [17] CHEN H, PU T, FAN S, *et al.* Enhanced electrical properties in low-temperature sintering PNN-PMW-PZT ceramics by  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  doping. *Materials Research Bulletin*, 2022, **146**: 111576.



- [18] CHAO X, YANG Z, LI G, *et al.* Fabrication and characterization of low temperature sintering PMN-PZN-PZT step-down multilayer piezoelectric transformer. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2008, **144(1)**: 117.
- [19] NIELSEN E R, RINGGAARD E, KOSEC M. Liquid-phase sintering of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> using PbO-WO<sub>3</sub> additive. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, **22(11)**: 1847.
- [20] YOO J, LEE C, JEONG Y, *et al.* Microstructural and piezoelectric properties of low temperature sintering PMN-PZT ceramics with the amount of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> addition. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, **90(2/3)**: 386.
- [21] DONNELLY N J, SHROUT T R, RANDALL C A. Properties of (1-x)PZT-xSKN ceramics sintered at low temperature using Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91(7)**: 2182.
- [22] PU T, CHEN H, XING J, *et al.* High piezoelectricity of low-temperature sintered Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-added PNN-PZT relaxor ferroelectrics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, **33(8)**: 4819.
- [23] GERMAN R M, SURI P, PARK S J. Liquid phase sintering. *Journal of Materials Science*, 2009, **44**: 1.
- [24] PICHT G, KHANSUR N H, WEBBER K G, *et al.* Grain size effects in donor doped lead zirconate titanate ceramics. *Journal of Applied Physics*, 2020, **128(21)**: 214105.
- [25] RANDALL C A, WANG S F, LAUBSCHER D, *et al.* Structure property relationships in core-shell BaTiO<sub>3</sub>-LiF ceramics. *Journal of Materials Research*, 1993, **8(4)**: 871.
- [26] ZHANG Q, YUE Y, NIE R, *et al.* Achieving both high  $d_{33}$  and high  $T_c$  in low-temperature sintering Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb-(Zr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> ceramics using Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Materials Research Bulletin*, 2017, **85**: 96.
- [27] DU G, LIANG R H, LI T, *et al.* Recent progress on defect dipoles characteristics in piezoelectric materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28(2)**: 123.
- [28] LI B, BLENDALL J E, BOWMAN K J. Temperature-dependent poling behavior of lead-free BZT-BCT piezoelectrics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94(10)**: 3192.
- [29] DONG D, MURAKAMI K, KANEKO S, *et al.* Piezoelectric properties of PZT ceramics sintered at low temperature with complex-oxide additives. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1993, **101(1178)**: 1090.
- [30] EYRAUD L, GUIFFARD B, LEBRUN L, *et al.* Interpretation of the softening effect in PZT ceramics near the morphotropic phase boundary. *Ferroelectrics*, 2006, **330(1)**: 51.
- [31] ZHU Z G, LI B S, LI G R, *et al.* Microstructure and piezoelectric properties of PMS-PZT ceramics. *Materials Science and Engineering: B*, 2005, **117(2)**: 216.
- [32] ZHANG S, LIM J B, LEE H J, *et al.* Characterization of hard piezoelectric lead-free ceramics. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2009, **56(8)**: 1523.
- [33] LI H B, LI Y, WANG D W, *et al.* Effects of ZnO nanoneedles addition on the mechanical and piezoelectric properties of hard PZT-based composites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2013, **24**: 1463.
- [34] DU Z, ZHAO C, THONG H C, *et al.* Effect of MnCO<sub>3</sub> on the electrical properties of PZT-based piezoceramics sintered at low temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **801**: 27.
- [35] ZHENG J, TAKAHASHI S, YOSHIKAWA S, *et al.* Heat generation in multilayer piezoelectric actuators. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, **79(12)**: 3193.
- [36] YANG G, YUE Z X, LI L T. Research progress on the characteristics and mechanism of applied field-induced fatigue in piezoelectric ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, **22(1)**: 1.