

PZT 陶瓷的低温烧结研究进展

姜 昆^{1,5}, 李乐天^{1,5}, 郑木鹏², 胡永明¹, 潘勤学³, 吴超峰⁴, 王 轲⁵

(1. 湖北大学 微电子学院, 微纳电子材料与器件湖北省重点实验室, 武汉 430062; 2. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124; 3. 北京理工大学 机械与车辆学院, 北京 100081; 4. 桐乡清锋科技有限公司, 嘉兴 314501; 5. 清华大学 材料科学与工程学院, 北京 100084)

摘 要: $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) 陶瓷以其优异的压电、铁电和热释电性能, 在国防、医疗、通信及能源转换等领域发挥着至关重要的作用。然而 PZT 陶瓷的烧结温度通常超过 1200 °C, 这不仅能源消耗高, 还会造成 PbO 大量挥发, 使 PZT 陶瓷偏离化学计量比而影响其电学性能。此外, 压电叠层器件的迅速发展还进一步要求 PZT 陶瓷能与成本较低的金属电极在低温下进行共烧。针对上述问题, 研究人员对 PZT 压电陶瓷的低温烧结进行了深入研究, 将 PZT 陶瓷的烧结温度降低至 1000 °C 以下。本文从 PZT 陶瓷的结构特点、物理性能出发, 对低温烧结技术在 PZT 陶瓷领域的研究现状进行了综述, 基于低温烧结原理介绍了特种烧结技术(放电等离子体烧结、热压烧结和冷烧结)和引入助烧剂(形成固溶体、液相烧结和过渡液相烧结)的低温烧结现状, 系统总结了上述烧结技术对 PZT 压电陶瓷微观结构和电学性能的影响规律。针对引入助烧剂导致电学性能劣化的问题及可能的解决途径进行了探讨, 并对 PZT 陶瓷低温烧结技术的发展趋势进行了展望。

关 键 词: PZT; 低温烧结; 压电陶瓷; 钙钛矿; 综述

中图分类号: TM283 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)06-0627-12

Research Progress on Low-temperature Sintering of PZT Ceramics

JIANG Kun^{1,5}, LI Letian^{1,5}, ZHENG Mupeng², HU Yongming¹,
PAN Qinxue³, WU Chaofeng⁴, WANG Ke⁵

(1. Hubei Key Laboratory of Micro-Nanoelectronic Materials and Devices, School of Microelectronics, Hubei University, Wuhan 430062, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 3. School of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 4. Tongxiang Tsingfeng Technology Co., Ltd., Jiaxing 314501, China; 5. School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) ceramics play a crucial role in fields such as national defense, healthcare, communication, and energy conversion due to their excellent piezoelectric, ferroelectric, and pyroelectric properties. However, the sintering temperature of PZT ceramics usually exceeds 1200 °C, resulting in high energy consumption and a large amount of PbO volatilization. This volatilization disrupts the stoichiometric balance of PZT ceramics, thereby adversely affecting their electrical properties. Moreover, the rapid development of piezoelectric multilayer

收稿日期: 2024-12-10; 收到修改稿日期: 2025-02-25; 网络出版日期: 2025-03-06

基金项目: 国家自然科学基金(U24A20203, 52472117); 国家重点研发计划(2020YFA0711700)

National Natural Science Foundation of China (U24A20203, 52472117); National Key R&D Program of China (2020YFA0711700)

作者简介: 姜 昆(2000–), 男, 硕士研究生. E-mail: 202321119012904@stu.hubu.edu.cn

JIANG Kun (2000–), male, Master candidate. E-mail: 202321119012904@stu.hubu.edu.cn

通信作者: 郑木鹏, 副研究员. E-mail: mpzheng@bjut.edu.cn; 胡永明, 教授. E-mail: huym@hubu.edu.cn

ZHENG Mupeng, associate professor. E-mail: mpzheng@bjut.edu.cn;

HU Yongming, professor. E-mail: huym@hubu.edu.cn.

devices further requires PZT ceramics to be co-sintered with low-cost metal electrodes at low temperatures. To address these challenges, researchers have extensively investigated the low-temperature sintering of PZT piezoelectric ceramics, successfully reducing the sintering temperature of PZT ceramics to below 1000 °C, which has attracted widespread attention. Starting from the structural characteristics and physical properties of PZT ceramics, this article reviews the current research status of low-temperature sintering technology in the field of PZT ceramics. It mainly introduces the current status of low-temperature sintering techniques, including spark plasma sintering, hot-pressing sintering, cold sintering, as well as the use of sintering aids such as forming solid solutions, liquid-phase sintering, and transient liquid-phase sintering. The influence of these sintering techniques on the microstructure and electrical properties of PZT piezoelectric ceramics is systematically summarized. The issue of electrical performance degradation caused by sintering aids and possible solutions are analyzed. At last, future development trends of low-temperature sintering technologies for PZT ceramic are explored.

Key words: PZT; low-temperature sintering; piezoelectric ceramic; perovskite; review

压电陶瓷是一种能够实现机械能和电能相互转换的重要功能材料,广泛应用于传感器、制动器和换能器等电子器件,是电子信息、医疗健康、航空航天等领域不可替代的关键材料^[1-5]。随着科学技术的飞速发展,对压电陶瓷也提出了更高的要求。目前,压电陶瓷应用领域占主导地位的仍然是 PZT 陶瓷及在其基础上发展而来的三元系、四元系等陶瓷。PZT 压电陶瓷的历史可以追溯到 20 世纪 50 年代,美国科学家 Jaffe 等^[6-7]发现铁电体 PbTiO_3 与反铁电体 PbZrO_3 可以形成连续固溶体,并且在准同型相界 (Morphotropic Phase Boundary, MPB) 附近的组分具有优异的压电性能。这一发现标志着 PZT 压电陶瓷的诞生,大大加快了压电陶瓷应用的进程。时至今日, PZT 基压电陶瓷因其优异的综合性能仍然在压电陶瓷市场占据重要地位。据悉, 2023 年全球 PZT 压电陶瓷市场销售额达到了 57 亿美元, 预计 2030 年将达到 80 亿美元, 年复合增长率为 4.3%^[8]。

PZT 压电陶瓷的烧结温度一般都在 1200 °C 以上, 需要消耗大量能源。此外高温烧结时, 铅的严重挥发会造成 PZT 陶瓷偏离化学计量比而影响其电学性能^[9-10], 同时挥发出的有毒的铅会对环境造成污染, 损害人类健康。目前, PZT 陶瓷的烧结主要采用埋烧法、气氛法以及过量 PbO 补偿法等^[11-13], 这些方法可解决烧结过程中铅挥发导致的化学计量比偏离问题, 但并不能降低陶瓷的烧结温度, 减少能源的消耗及其对环境和人类健康造成的危害。此外, 随着压电叠层器件的迅速发展, 对 PZT 陶瓷的低温烧结提出了新的要求。压电叠层器件的堆叠结构要求陶瓷和金属电极进行共烧, 为了降低器件成本, 使用 Ag (熔点 961 °C)、 Cu (熔点 1084 °C) 等廉价金属材料作为内电极成为目前重要的发展方向, 这就迫

切需要降低 PZT 陶瓷的烧结温度来与之匹配。因此, 实现 PZT 陶瓷的低温烧结具有重要的经济价值和社会意义。

目前, PZT 陶瓷的低温烧结主要通过特种烧结技术和添加助烧剂来实现, 其中添加助烧剂是降低 PZT 烧结温度的主要途径。该方法不仅能显著降低陶瓷的烧结温度, 还具有成本低廉、工艺简单的优点, 但会使 PZT 陶瓷的压电性能劣化。因此, 如何在降低 PZT 陶瓷烧结温度的同时保持优异的压电性能, 仍然是 PZT 陶瓷低温烧结研究面临的一项重大挑战。本文详细综述了 PZT 陶瓷低温烧结的工艺技术及添加助烧剂实现低温烧结的烧结机制, 总结了低温烧结 PZT 陶瓷材料的研究现状, 针对添加助烧剂恶化压电性能的问题及其解决途径进行了探讨, 并对 PZT 低温烧结技术未来的发展趋势进行了展望。

1 PZT 陶瓷的基本特性

1.1 化学组成

$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 是由铁电体 PbTiO_3 和反铁电体 PbZrO_3 两种钙钛矿结构化合物形成的二元系固溶体。在 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 中, 随着 x 的增加(即 Zr/Ti 比例变化), PZT 的相结构发生变化。当 $0 < x < 0.53$ 时, 晶体点群为 4mm; 当 $0.53 < x < 0.95$ 时, 晶体点群为 3m; 当 $0.95 < x < 1$ 时, 晶体点群为 mmm。图 1 为 PZT 固溶体的二元相图^[14]。从图中可以看出, 在 $x=0.53$ 附近存在一条近乎垂直的 MPB, MPB 的右侧为铁电四方相区, 左侧为铁电三方相区。大量实验证明^[15-16], PZT 中的 MPB 并不是一条几何线, 而是具有一定宽度, 在 MPB 附近的组分都具有优异的压电性能。此外, 由于 MPB 近乎垂直, 所以 PZT 陶瓷的电学性能

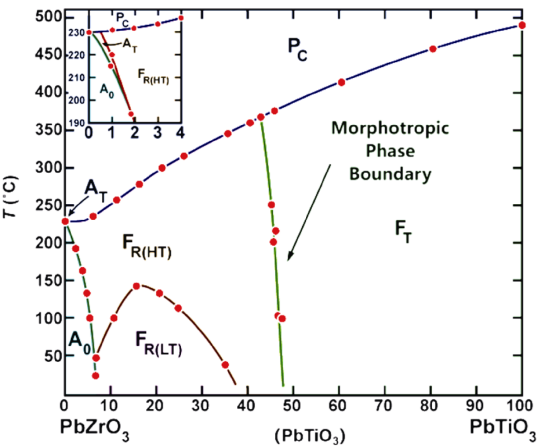


图 1 PZT 固溶体相图^[14]
Fig. 1 Phase diagram of PZT solid solution^[14]

还具有良好的温度稳定性。

1.2 物理性能

PZT 陶瓷作为一种重要的功能陶瓷,被广泛应用于滤波器、振荡器、换能器和传感器等电子器件制造领域。通过掺杂技术,可以定向调控 PZT 陶瓷的电学性能,满足不同器件对于电学参数的需求。目前,对 PZT 压电陶瓷的掺杂改性主要分为“软化”和“硬化”两种。“软化”通常采用施主掺杂的方式,选择离子半径与电负性相近的元素,用高价阳离子取代 A 位或 B 位离子(如三价离子 La³⁺^[17]、Sm³⁺^[18]、Bi³⁺^[19]取代 Pb²⁺,五价离子 Nb⁵⁺^[20]取代 Zr⁴⁺或 Ti⁴⁺)。在 PZT 中,高价离子取代低价离子会产生多余的正电荷,从而在晶体中产生大量平衡电价的 Pb 空位。Pb 空位可以在一定程度上减少由逆压电效应产生的机械应力和形变,降低电畴翻转的势垒,使电畴容易定向,因此称之为“软化”。“软化”通常会使得压电陶瓷的平面机电耦合系数 k_p 、压电系数 d_{33} 、相对介电常数 ϵ_r 显著提高,但其机械品质因数 Q_m 、介电损耗 $\tan\delta$ 会降低。

“硬化”通常采用受主掺杂,使用低价阳离子取代 A 位或 B 位离子(如 Nd³⁺^[21]、Cr³⁺^[22]或 Mn³⁺/Mn²⁺^[23-24]取代 Zr⁴⁺或 Ti⁴⁺等)。在 PZT 中,低价离子取代高价离子会产生多余的负电荷,从而在晶体中产生大量平衡电价的氧空位。氧空位会导致氧八面体畸变,产生“钉扎效应”,阻碍畴壁运动,使材料变“硬”,因此称之为“硬化”。“硬化”压电陶瓷的 Q_m 往往会大幅上升,矫顽场 E_c 增大,但其它压电性能会显著降低。

目前商用压电陶瓷市场中的代表性压电陶瓷,如 PZT-4、PZT-8、PZT-5、PZT-5H 等均为掺杂改性 PZT 陶瓷,可满足不同领域对压电陶瓷的性能需求。表 1 为几种典型商用 PZT 陶瓷的电学性能。

表 1 商用 PZT 陶瓷的电学性能					
Table 1 Electrical properties of commercial PZT ceramics					
Material	$d_{33}/$ (pC·N ⁻¹)	k_p	Q_m	Curie temperature/°C	$\tan\delta/\%$
PZT-4	300	0.60	600	320	0.5
PZT-8	200	0.50	1000	300	0.3
PZT-5	400	0.60	80	260	2.0
PZT-5H	700	0.70	70	200	2.0

2 低温烧结 PZT 陶瓷的研究进展

烧结是制备高质量 PZT 陶瓷的关键步骤。经过造粒成型后,粉体颗粒之间仅有点接触,导致坯体强度比较低。通过烧结,颗粒间的接触增多,坯体强度大大增加。在烧结过程中,粉体的表面能降低,被能量较低的晶界能所取代,坯体发生收缩并致密化,从而使系统能量降低,烧结后的陶瓷热力学性能更加稳定。因此,陶瓷烧结的驱动力主要来自于粉体颗粒表面能的降低。理论上,陶瓷烧结过程是自发进行的,但实际中需要施加外部作用,通过提高原子迁移率来促进烧结过程。因此,高温并不是烧结致密化的必要条件,通过调整材料组成(如引入低熔点助烧剂)或施加外部作用(如压力、电场等)可大幅降低 PZT 陶瓷的烧结温度。根据所施加的外部作用(溶剂、压力、电场、温度),烧结技术可分为不同类型,如图 2 所示^[25]。

1980 年,日本电气株式会社的 Takahashi^[26]通过引入 PbF₂+NaF,成功将 PZT 陶瓷的烧结温度从 1290 °C 降低至 800 °C。但由于陶瓷电学性能严重劣化,Takahashi 并未深入探究烧结机理。随后,研究人员通过添加助烧剂来降低 PZT 陶瓷的烧结温度,并取得了重要进展。1990 年,清华大学李龙土院士团队^[27]通过添加少量低熔点玻璃相材料

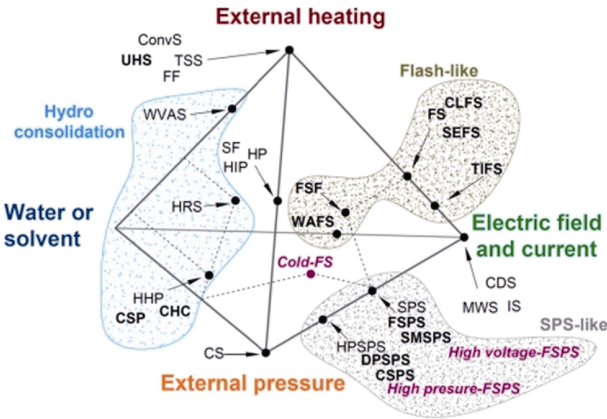


图 2 烧结四元图^[25]
Fig. 2 Quaternary diagram of sintering^[25]

($\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO}$)成功将 PZT 陶瓷的烧结温度从 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 降至 $960\text{ }^\circ\text{C}$, 并且陶瓷电学性能未出现明显劣化。研究人员认为低熔点玻璃相材料在烧结初期和中期会形成液相, 促进致密化; 而在烧结后期, 会进入钙钛矿晶格, 改善材料电学性能。近年来, 随着科技的不断发展, 各种新型烧结技术不断出现, 研究人员对 PZT 压电陶瓷的低温烧结进行持续研究和探索。后文将从特种烧结技术和添加助烧剂两个方面对 PZT 陶瓷的低温烧结展开介绍。

2.1 特种烧结技术

传统烧结(Conventional Sintering, CS)技术将温度作为唯一促进烧结的外界因素, 而特种烧结技术则是引入电场、压力、溶剂等外部作用, 共同改善烧结热力学和动力学条件^[25]。已经广泛报道的低温烧结技术主要有放电等离子体烧结(Spark Plasma Sintering, SPS)^[28-31]、热压烧结(Hot Pressing, HP)^[32-34]、冷烧结(Cold Sintering, CSP)^[35-37]、闪烧结(Flash Sintering, FS)^[38-40]等。其中, SPS 和 HP 技术因烧结温度低、烧结体致密度高、工程应用价值大而受到广泛关注; CSP 技术因操作方便、设备简单、烧结温度低而成为目前极低温烧结的研究热点。本文将重点总结 SPS、HP 和 CSP 在 PZT 陶瓷低温烧结领域的应用。

2.1.1 放电等离子体烧结(SPS)

SPS 是基于脉冲放电初期粉体产生的火花放电现象(瞬间形成高温等离子体), 利用瞬时高温场实现致密化的快速烧结技术。SPS 过程不仅通过焦耳热和加压造成的塑性变形来促进烧结, 还在粉体颗粒间产生直流脉冲电压, 利用颗粒间放电的自发热作用进一步促进烧结。与 CS 相比, SPS 具有升温速度快、加热时间短、烧结温度低等优势, 可以使粉末在相对较低的温度和更短的时间内达到致密(相对密度可达 99%)。

Cheng 等^[41-42]使用 SPS 技术在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 低温下制备了 $0.95\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3\text{-}0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMnN-PZT)陶瓷, 该陶瓷表现出优异的电学性能(d_{33} 、 k_p 和 $\tan\delta$ 分别为 411 pC/N 、 0.585 和 0.19%)。Liu 等^[43]分别使用 SPS 和 CS 技术在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 5 min 和 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 8 h , 制备了 $\text{Pb}_{1.01}\text{La}_{0.04}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (PLZT)陶瓷, 并对两种陶瓷进行了精细的微观形貌表征和电学性能分析。对比扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)照片发现, 两种陶瓷的晶粒尺寸相差较大(图 3)。CS 陶瓷的平均晶粒尺寸约为 $5\text{ }\mu\text{m}$, 而 SPS 陶瓷仅约为 $1\text{ }\mu\text{m}$, 表明 SPS 技术在降低陶瓷烧结温度和细化陶瓷晶粒方面

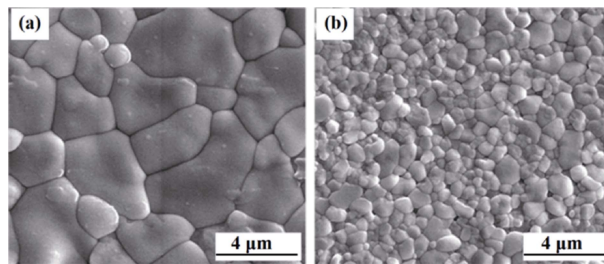


图 3 (a) CS 和(b) SPS 制备的 PLZT 陶瓷的 SEM 照片^[43]
Fig. 3 SEM images of PLZT ceramics prepared by (a) CS and (b) SPS^[43]

具有显著优势。在电场强度均为 80 kV/cm 的条件下, SPS 陶瓷的剩余极化强度 P_r 为 $34.72\text{ }\mu\text{C/cm}^2$, E_c 为 32.16 kV/cm ; 而 CS 陶瓷的 P_r 为 $25.13\text{ }\mu\text{C/cm}^2$, E_c 为 37.24 kV/cm 。相比之下, SPS 陶瓷的电学性能更为优异。

2.1.2 热压烧结(HP)

HP 是将陶瓷粉料填充入模具内, 再从单轴方向边加压(约几十兆帕)边加热, 促使粉料加速流动、重排和致密化, 使陶瓷同时完成成型和烧结的一种重要烧结方法。由于加热和加压同时进行, 粉料处于热塑性状态, 有助于颗粒接触扩散、流动传质过程, 所以 HP 的成型压力仅为普通成型压力的 $1/10$, 同时该方法还能显著降低材料的烧结温度, 缩短烧结时间, 并抑制晶粒长大, 获得细晶且致密的块体材料。

早在 1971 年, Haertling 等^[44]通过 HP 技术在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 、约 14 MPa 压力条件下保温 16 h , 制备了高致密度的 $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,T i})\text{O}_3$ 陶瓷。样品的相对密度高达 99% , 表现出良好的光透过性。2023 年, Niemiec 等^[32]采用 HP 技术在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 、 20 MPa 压力条件下对 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.49}\text{Ti}_{0.51})_{0.94}\text{Mn}_{0.015}\text{Sb}_{0.01}\text{W}_{0.015}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_3$ 陶瓷粉体保温 1 h , 成功制备了高致密度、晶粒尺寸为 $0.73\text{ }\mu\text{m}$ 的陶瓷。与采用 CS 技术在 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 2 h 制备的陶瓷相比, HP 陶瓷的 d_{33} (约 232 pC/N)大于 CS 陶瓷(182 pC/N)。

2.1.3 冷烧结(CSP)

CSP 将适量的溶剂加入陶瓷粉体, 使颗粒表面均匀润湿, 来促进液相与固相之间的紧密接触; 然后将润湿的陶瓷原料倒入室温或经预热后的模具, 通过机械施加单轴压力以及利用上下热压板加热($<400\text{ }^\circ\text{C}$), 得到结构较为致密的陶瓷烧结体。该技术 2016 年由美国宾州州立大学的 Randall 教授团队^[45-46]提出, 该团队借助 CSP 实现了多种陶瓷材料的低温烧结(室温至 $300\text{ }^\circ\text{C}$)。随后, 来自世界各地的研究团队也陆续采用该方法成功实现了多种陶瓷和

复合材料的低温致密化^[35, 47-52]。CSP 技术为 PZT 陶瓷的低温烧结提供了新的思路。

然而, 由于 PZT 在水中的溶解度有限, 并且 Pb^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Ti^{4+} 等离子的溶解速率不一致, 因此难以用水作为溶剂进行 PZT 的 CSP。2018 年, Wang 等^[53]以 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液作为中间液相, 同时施加 500 MPa 的单轴压力, 在 300 °C 下成功制备出致密度较高的 PZT 陶瓷。所制得陶瓷的相对密度为 89%, 但 ϵ_r 仅为 200, d_{33} 仅约为 4 pC/N。进一步经过 900 °C 退火处理, PZT 陶瓷的相对密度提高到 99%, ϵ_r 增加到 1300, d_{33} 提高到 197 pC/N。对比透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 照片发现, 在 300 °C 进行 CSP 时, PZT 晶体被大量富铅的非晶相包覆(图 4(a~d)), 因此电学性能较差; 后续退火处理消除了杂相, 使非晶相结晶(图 4(e~l)), 从而改善

了陶瓷的电学性能。

2.1.4 其它烧结技术

随着人们对烧结原理探究的不断深入, 更多特种烧结技术被用于 PZT 陶瓷的低温烧结。例如, Niu 等^[54]采用 FS 技术成功制备了高密度 PZT 陶瓷。对陶瓷坯体通入电流密度为 20 mA/mm² 的电流后, 样品在数秒内从室温升温至 1056.2 °C, 然后在 10 s 内降温至 997.8 °C, 保温 300 s 后, 制得相对密度达到 98.1% 的 PZT 陶瓷, 且其 d_{33} 也较高(273 pC/N)。FS 技术在 PZT 陶瓷的低温烧结方面展示了巨大潜力。

2.2 添加助烧剂

自 20 世纪 80 年代后期以来, 通过添加助烧剂来降低 PZT 陶瓷烧结温度的研究迅速发展。加入助烧剂可以降低陶瓷粉体的烧结温度, 而且该方法成本低廉、操作简单, 可以节约能源并降低生产成

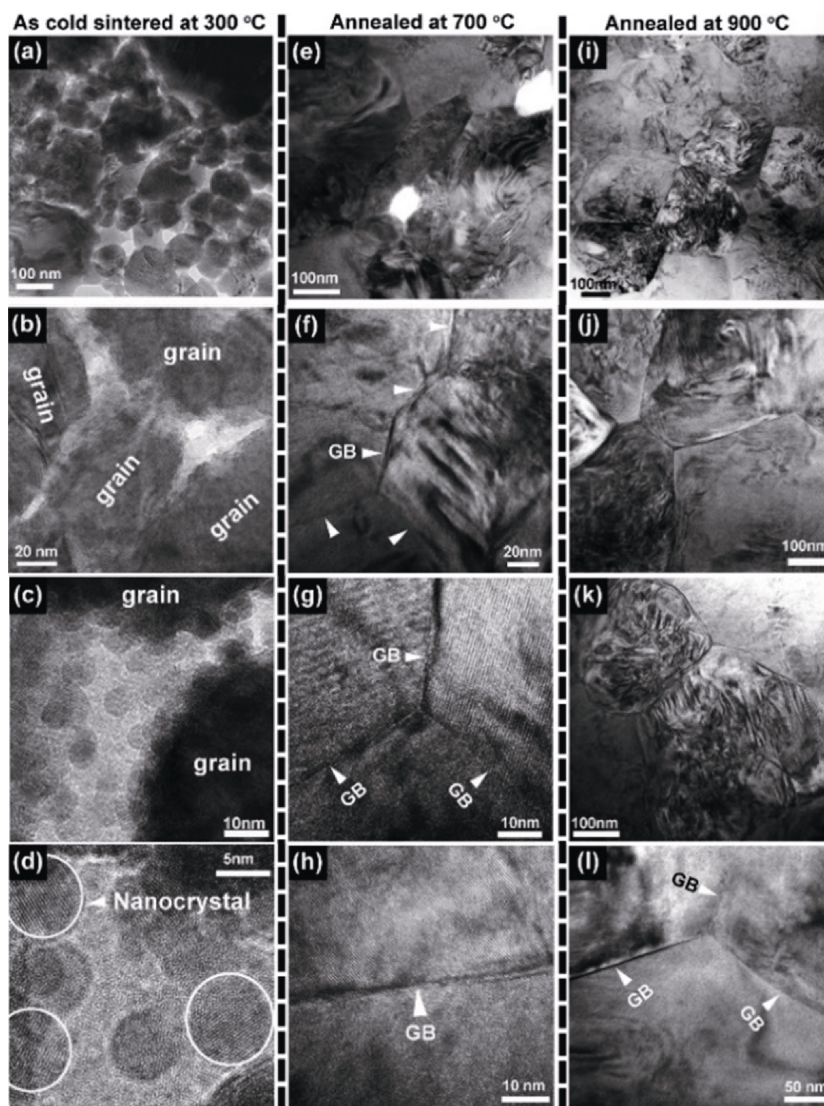


图 4 PZT 陶瓷的明场 TEM 照片^[53]

Fig. 4 TEM bright-field images of PZT ceramics^[53]

(a-d) Cold sintering at 300 °C; (e-h) Annealing at 700 °C; (i-l) Annealing at 900 °C

本^[55-60]。助烧剂在烧结过程中能够产生多种效应,促进陶瓷颗粒之间的结合和致密化,提高 PZT 陶瓷的压电性能等。接下来重点介绍一些常用助烧剂,并对其助烧机理进行归纳总结。

2.2.1 助烧剂的种类

通常选取的助烧剂主要分为以下几种: ①氧化物,以金属氧化物居多,其中阳离子的离子半径、电负性与 Pb 离子相近,如 Bi_2O_3 、 CuO 等; ②氟化物,此类物质熔点较低,在烧结过程中会产生液相,如 LiF 等; ③盐类化合物,如 LiBiO_2 、 $\text{Ba}(\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3})\text{O}_3$ 、 Li_2CO_3 等; ④低熔点玻璃相材料,如 B_2O_3 - Bi_2O_3 - CdO 、 Bi_2O_3 - SiO_2 - PbO 等。加入助烧剂可以显著降低烧结温度,但不同种类助烧剂的助烧机理并不相同,大致可分为形成固溶体、液相烧结、过渡液相烧结等。接下来分别介绍这些作用机理及其对 PZT 陶瓷的电学性能和微观形貌的影响。

2.2.2 形成固溶体

当助烧剂与 PZT 相的晶型、电价、离子半径相近时,其在烧结过程中会与 PZT 晶体发生离子置换,导致主晶相晶格畸变和缺陷增多,使一部分结构单元处于非平衡态,能量升高,便于移动而促进烧结。自 20 世纪 60 年代起^[61],研究人员为了进一步提升 PZT 陶瓷的压电性能,尝试将铅基弛豫铁电体(通式为 $\text{Pb}(\text{B}_1, \text{B}_2)\text{O}_3$)作为第三组元与 PZT 复合,构建以 PZT 为基体的新型三元系压电陶瓷材料。相比于 PZT 二元系, $\text{Pb}(\text{B}_1, \text{B}_2)\text{O}_3$ -PZT 三元系除了压电性能优异,烧结温度也极具优势。由于多种氧化物的出现以及固溶体的形成,体系的最低共熔点降低,陶瓷的烧结温度也显著下降^[62]。其中, $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN)弛豫铁电体可与 PZT 互溶生成稳定的钙钛矿结构。大量研究发现^[63-65],将 PZN 与 PZT 复合后,可以显著提高材料体系的烧结特性,降低其烧结温度,一般在 $950\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结就可以获得致密陶瓷。韩国首尔国立大学的 Seo 等^[66]详细研究了 PZN 与 PZT 形成固溶体后的烧结行为和电学性能,发现随着 PZN 含量增加,陶瓷的致密化温度显著下降。图 5 为 $880\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 4 h 制备的 $x\text{PZN}-(1-x)\text{PZT}$ 陶瓷的密度变化曲线。当 PZN 摩尔分数为 40% 时,陶瓷在 $880\text{ }^\circ\text{C}$ 低温下即可烧结致密,其相对密度高达 97%,并表现出优异的电学性能(d_{33} 为 460 pC/N , k_p 为 0.6)。

2.2.3 液相烧结

液相烧结通常是通过添加低熔点助烧剂或调节助烧剂的比例,以形成低共熔点相,使烧结过程中形成液相,所得陶瓷的烧结温度显著低于 CS 陶瓷。烧结过程中出现液相能够润湿陶瓷颗粒,并填充颗

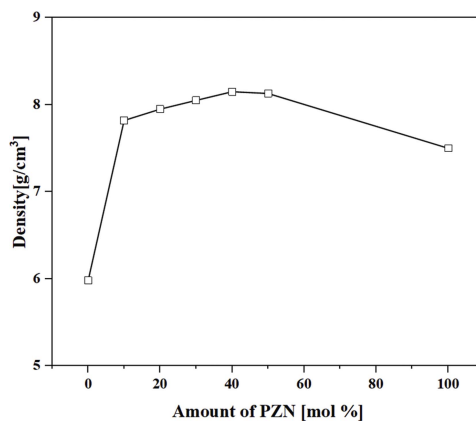
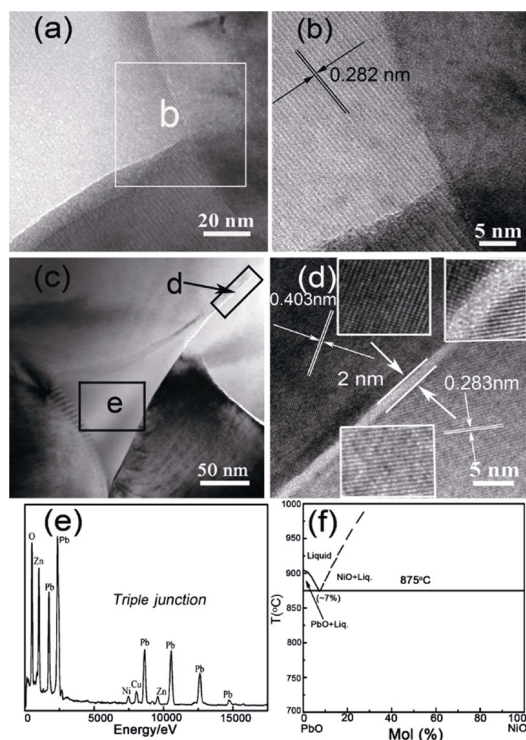


图 5 $880\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 4 h 烧结 $x\text{PZN}-(1-x)\text{PZT}$ 陶瓷的密度^[66]

Fig. 5 Densities of $x\text{PZN}-(1-x)\text{PZT}$ ceramics sintered at $880\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h^[66]

粒间的孔隙,从而在颗粒间产生毛细管力。毛细管力促使颗粒发生流动和重排。同时,液相的存在使传质过程在液相和固相界面上进行,小颗粒逐渐溶解直至消失,而大颗粒则不断长大,该传质方式称为溶解-沉淀传质。液相可提高晶界迁移率,促使气孔充分排除,从而促进烧结致密化,达到降低烧结温度的目的。但是,在烧结后期,过多的液相会残留在晶界处形成第二相,这显著影响了 PZT 陶瓷的电学性能。

2007 年, Hou 等^[67]采用固相烧结法并添加助烧剂 Li_2CO_3 来降低 PZT 陶瓷的烧结温度。研究发现,当 Li_2CO_3 添加量为 0.5% (质量分数) 时,陶瓷的烧结温度从 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 降低至 $950\text{ }^\circ\text{C}$, 相对密度达到 98%。进一步提高 Li_2CO_3 含量后,陶瓷的相对密度基本保持不变,而电学性能却由于出现大量第二相而严重劣化。2013 年, Zheng 等^[68]在研究 NiO 掺杂 PZT 陶瓷时发现, NiO 在 PZT 中的固溶极限仅约为 0.3% (质量分数)。超过该限度后,过量 NiO 与晶界区的 PbO 在 $875\text{ }^\circ\text{C}$ 会形成低共熔点相(图 6)。由于液相润湿的晶界比普通晶界具有更低的晶界迁移能,所以在 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 的烧结温度下,液相烧结 PZT 陶瓷的晶粒显著增大。进一步研究发现, NiO 掺杂量超过 0.3% 后, PZT 陶瓷的 d_{33} 和 k_p 开始迅速降低,从掺杂 0.3% 时的 350 pC/N 和 0.55 降低至掺杂 1% 时的 250 pC/N 和 0.45。上述电学性能的劣化与液相烧结导致的第二相密切相关^[69]。通过显微结构分析发现,当 NiO 添加量超过固溶极限(0.3%)后, Ni^{2+} 在晶界区聚集,并与晶界区的 Zn^{2+} 、 Ti^{4+} 等离子发生反应,生成六方钛铁矿结构的 $(\text{Zn}, \text{Ni})\text{TiO}_3$ 相。该相是非铁电体,其 ϵ_r 较低,并且作为一种重要的微波介质材料, $(\text{Zn}, \text{Ni})\text{TiO}_3$ 相的生成会显著劣化 PZT 陶瓷的压电性能。

图6 NiO 掺杂 PZN-PZT 陶瓷的显微结构^[68]Fig. 6 Microstructure of NiO-doped PZN-PZT ceramics^[68]

(a) TEM image of pure 0.2PZN-0.8PZT specimen; (b) High resolution TEM (HRTEM) image of the interface region between PZN-PZT grains without NiO addition; (c) TEM image of 1.0% NiO-doped 0.2PZN-0.8PZT specimen; (d) HRTEM image of the interface region between PZT-PZT grains with 1.0% NiO addition; (e) Energy dispersive X-ray (EDX) spectrum of the triple junction of 1.0% NiO-doped 0.2PZN-0.8PZT specimen with the Cu peak indicating the sample holder; (f) Partial phase equilibrium diagram of PbO-NiO system

2.2.4 过渡液相烧结

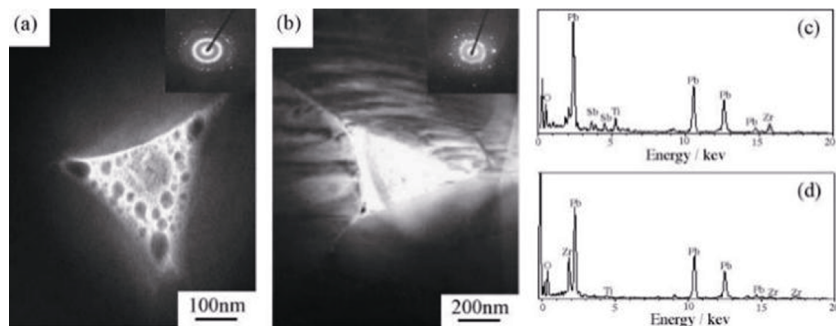
通过选择合适的低熔点助烧剂及其添加量, 在烧结初期形成液相, 促使晶粒重排; 在烧结后期, 这种液相在高温作用下会挥发或固溶进入主晶相晶格中, 起到掺杂改性的作用。这类低熔点助烧剂既能大幅度降低陶瓷烧结温度, 又能避免因引入助烧

剂而生成的第二相, 从而在降低烧结温度的同时保持陶瓷组分的优异压电性能。形成过渡液相烧结需要满足以下两个条件: (1)在较低烧结温度下形成液相, 且液相能使 PZT 晶粒良好湿润; (2)液相与 PZT 必须有适当的溶解度, 在烧结后期液相可以被吸入 PZT 主晶格。

Yoo 等^[70]为了开发用于多层压电变压器的低温烧结陶瓷, 制备了 Li_2CO_3 和 Bi_2O_3 作为助烧剂的 $\text{Pb}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.07}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})_{0.93}\text{O}_3$ (PMN-PZT) 陶瓷。引入 Li_2CO_3 和 Bi_2O_3 使 PMN-PZT 陶瓷在 940 °C 低温下即可实现致密化, 相对密度达到 96%, 并具备优异的压电和介电性能。这是由于 Li_2CO_3 和 Bi_2O_3 在烧结过程中首先形成 LiBiO_2 液相, 降低了陶瓷的烧结温度; 而在烧结后期, Bi^{3+} 和 Li^+ 分别取代 Pb^{2+} 和 Ti^{4+} , 同时起到硬性掺杂和软性掺杂的作用, 从而提高了 PZT 陶瓷的电学性能。

Zhu 等^[71]在研究烧结温度对 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbZrO_3 - PbTiO_3 (PMS-PZT) 陶瓷的微观结构和压电性能的影响时发现, 在 1100~1300 °C 的宽温度范围内均可烧结形成高致密 PMS-PZT 陶瓷, 而且 1100 °C 烧结得到的陶瓷的压电性能 ($d_{33}=310$ pC/N, $k_p=0.53$, $Q_m=1755$) 与最佳烧结温度 1240 °C 下获得的性能 ($d_{33}=374$ pC/N, $k_p=0.60$, $Q_m=1250$) 接近。研究发现, PbO 与 Sb_2O_3 在较低烧结温度 (1100~1150 °C) 下能形成过渡液相 (如图 7(a, c) 所示, 晶界区域存在 Sb^{3+}), 从而促进陶瓷的致密化。随着烧结温度升高 (1240~1260 °C), 过渡液相中的 Sb^{3+} 重新进入主晶相 (如图 7(b, d) 所示, 晶界区域不存在 Sb^{3+})。

2021 年, Li 等^[72]在研究 PMS-PZT 陶瓷的过渡液相烧结时发现, CuO 和 Bi_2O_3 共掺杂不仅可以显著降低陶瓷的烧结温度 (从 1190 °C 降低至 1050 °C), 而且 Cu^{2+} 和 Bi^{3+} 通过取代 A 位的 Pb^{2+} , 诱导晶格收缩并降低畸变, 同时获得了优异的压电系数和机械

图7 PMS-PZT 陶瓷的晶界结构表征^[71]Fig. 7 Characterizations of grain boundary of PMS-PZT ceramics^[71]

(a, b) TEM images and selected-area diffraction patterns of grain boundary in ceramics sintered at (a) 1100 and (b) 1260 °C;
(c, d) Energy dispersive spectrometer (EDS) spectra of grain boundary in ceramics sintered at (c) 1100 and (d) 1260 °C

品质因数($d_{33}=410$ pC/N, $Q_m=1478$)。研究还发现, 部分 Bi_2O_3 代替 CuO 作为助烧剂, 不仅可以促进样品致密化, 而且可以有效抑制晶粒的生长。这是由于烧结过程中形成的液相性质发生变化, 基于溶解-沉淀传质机制, 小尺寸的陶瓷颗粒在 $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3$ 液相中的溶解度小于 CuO 液相, 从而抑制了陶瓷晶粒生长。

3 低温烧结 PZT 陶瓷在叠层压电驱动器中的应用

压电陶瓷驱动器具有控制精度高(纳米级)、响应速度快(毫秒级)、输出力大等优势, 可应用于航空航天、汽车、精密光学仪器、微电子机械、生物医学、机器人以及消费电子(如手机、数码相机、摄像机)等领域^[73-78]。然而, 随着精密驱动技术的飞速发展, 对小型化、高性能驱动器的需求越来越大, 传统块体压电驱动器已不适合这类场景。为了解决这个难题, 科研人员设计出具备多层陶瓷结构的压电叠层驱动器, 利用内电极和陶瓷交替堆叠的结构, 在较小的电压下实现较大的位移。

性能良好的压电叠层驱动器需要压电陶瓷具备两个关键特性: 一是具备优异的压电/电致伸缩性能, 以实现优异的驱动性能; 二是具有较低的烧结温度。这是因为驱动器的堆叠结构要求陶瓷和金属电极实现共烧结。为了降低器件成本, 现有大部分公司倾向于使用 Ag (熔点 961°C)、 Cu (熔点 1084°C) 等廉价金属材料作为内电极, 这就需要降低陶瓷材料的烧结温度来与之匹配。

2016 年, Seo 等^[79]开发了一种由 0.5%(摩尔分数) CuO 改性的 $0.69\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3-0.31[\text{Pb}(\text{Zn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3(0.5\text{CPZT-PZNN})$ 叠层陶瓷(Multilayer Ceramic, MLC)组成的压电驱动器, 该叠层陶瓷由三层 0.5CPZT-PZNN 陶瓷与两层 Ag 电极在 900°C 下共烧获得, 其结构如图 8 所示。研究表明, 叠层陶瓷中 Ag 电极与 0.5CPZT-PZNN 陶瓷层之间没有明显的相互扩散, 即使经过 10^6 次循环后, 叠层压电驱动器仍然表现出 $\pm 300\text{ }\mu\text{m}$ 的高自由行程, 显示出低烧 0.5CPZT-PZNN 陶瓷在叠层压电驱动器中的重要应用潜力。

2024 年, Zhang 等^[80]通过在 $\text{Pb}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.3}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{0.7}\text{O}_3(\text{PNN-PZT-0.02Sr})$ 陶瓷中引入 $\text{Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ 助烧剂, 同时实现了高压电响应和低共烧温度。研究发现, 在 920°C 低温

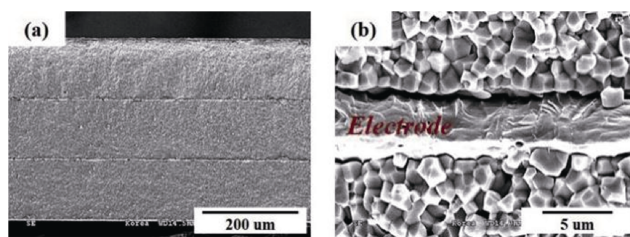


图 8 叠层结构压电陶瓷的 SEM 照片^[79]

Fig. 8 SEM images of multilayer structure of piezoelectric ceramics^[79]

(a) Three-layer MLC sintered at 900°C ; (b) Interface between Ag electrode and ceramic layers

下可以烧结得到具有优异压电性能($d_{33}=683$ pC/N, $k_p=0.64$)的陶瓷。进一步使用流延工艺, 制备了 50 层 PNN-PZT-0.02Sr 陶瓷/ Ag 电极的叠层结构, 并分别在 900 、 920 、 940 、 960 、 980°C 温度下共烧, 成功制造出低温共烧压电陶瓷。图 9 为不同温度共烧的叠层陶瓷的 SEM 照片和 Ag 元素分布能谱图。从图中可以观察到相邻 Ag 电极之间的陶瓷厚度为 $110\text{ }\mu\text{m}$; Ag 元素主要集中在电极层, 未扩散到陶瓷层中。当共烧温度为 940°C 时, 陶瓷与 Ag 电极之间结合良好, Ag 层沿陶瓷层界面均匀分布, 无明显孔洞、团聚或分层等缺陷。此外, 它还具有较高的最大位移($\geq 20\text{ }\mu\text{m}$)、高刚度($118.5\text{ N}/\mu\text{m}@150\text{ V}$)、优异的热稳定性和 10^9 次循环的可靠性。值得注意的是, 残留的玻璃相助烧剂也会造成高介电损耗。

4 总结与展望

PZT 陶瓷作为压电陶瓷材料的重要代表, 在商用压电陶瓷领域占据主导地位, 特别是在叠层陶瓷制备中, 通过降低 PZT 陶瓷的烧结温度可以实现陶瓷与 Ag 、 Cu 等成本较低的金属电极共烧, 从而大幅度降低器件成本, 这对于推动高性能、低成本压电器件的产业化进程具有重要意义。

近年来, 随着科技的不断发展, 各种新型烧结技术相继涌现, 研究人员通过特种烧结技术对 PZT 压电陶瓷的低温烧结进行了深入研究和探索。尽管特种烧结技术能够显著降低 PZT 陶瓷的烧结温度, 但在实际应用中仍存在一些亟待解决的问题。一方面, 其工艺复杂, 需使用专业的烧结设备并采用复杂的烧结工艺, 且在烧结过程中需要精准调控压力、电场/电压、温度等参数。另一方面, 生产成本低, 许多特种烧结技术依赖于高压促进烧结, 而烧结模具不仅要求具备优异的耐高温性能, 还需具备良好的抗压强度和耐磨性, 以延长模具的使用寿命。通过添加助烧剂, 可显著降低陶瓷的烧结温度,

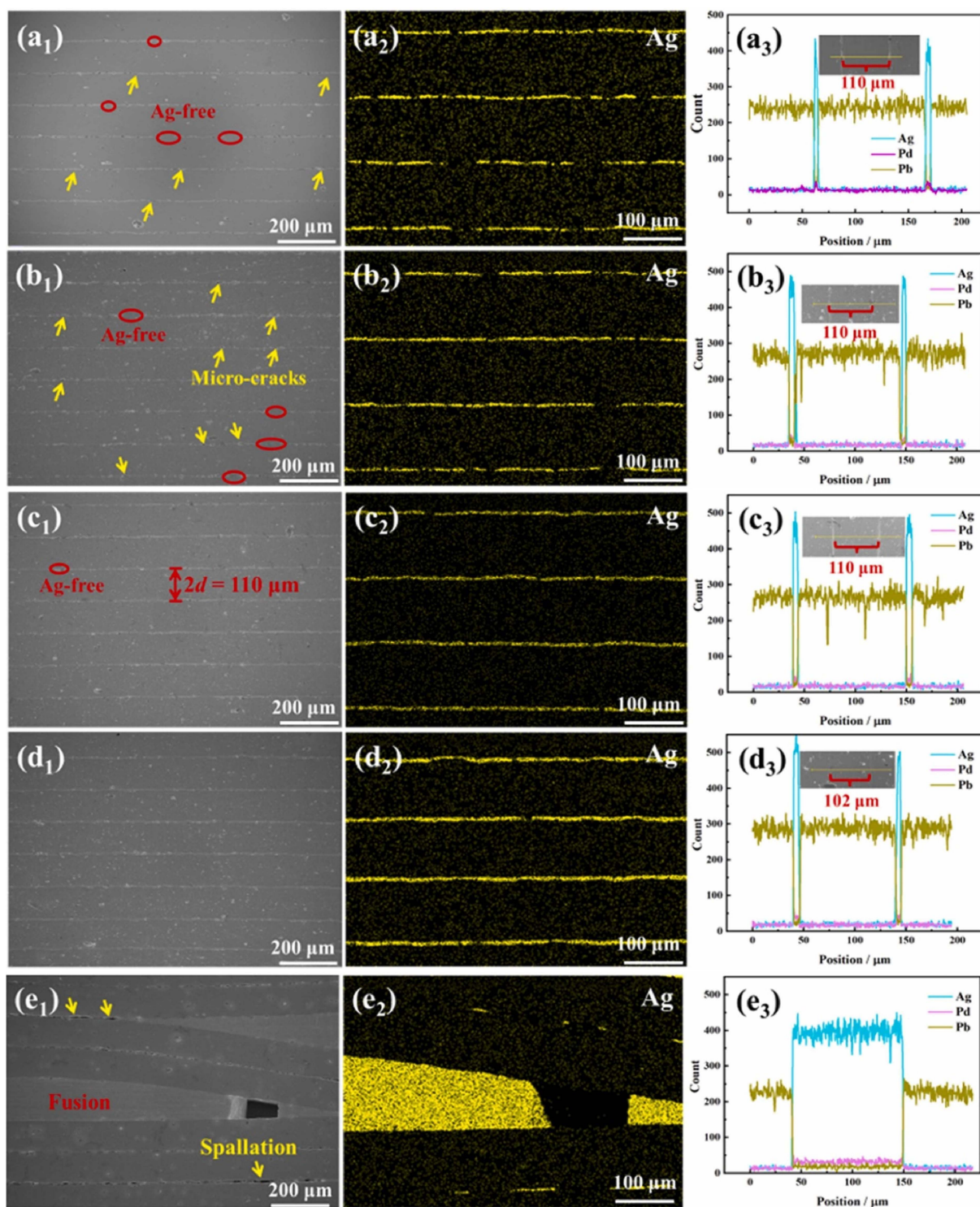


图 9 不同共烧温度下 MLCs 的 SEM 照片和 Ag 元素分布^[80]

Fig. 9 SEM images and Ag elemental distributions of MLCs co-fired at varying temperatures^[80]

(a₁-a₃) 900 °C; (b₁-b₃) 920 °C; (c₁-c₃) 940 °C; (d₁-d₃) 960 °C; (e₁-e₃) 980 °C

无需依赖特种烧结设备, 这一策略在许多材料系统中得到了充分验证。目前, 添加助烧剂的烧结机理主要包括形成固溶体、液相烧结和过渡液相烧结等。其中, 过渡液相烧结不仅能够显著降低陶瓷的烧结温度, 还能有效避免过量液相引起的第二相对陶瓷压电性能的劣化。表 2 总结了不同烧结技术制备 PZT

陶瓷的烧结温度及其优缺点对比。

低温烧结 PZT 陶瓷的未来发展方向包括:

(1) 开发新型陶瓷低温烧结技术, 综合利用液相、压力、温度、电场等外部作用, 如液相闪烧技术等; 同时需要解决新型烧结技术成本高、工艺复杂、大规模应用困难等问题。

表 2 不同烧结技术制备 PZT 陶瓷的烧结温度及其优缺点对比
Table 2 Comparison of sintering temperature and advantages and disadvantages of PZT ceramics prepared by different sintering techniques

Sintering method	Principle of low-temperature sintering	Sintering temperature/°C	Advantages	Disadvantages
SPS	Pulse current heating+ pressure	900–1000	Low sintering temperature, short sintering time, high dense fine-grained structure	High equipment cost, complicated process
HP	Heating+pressure	1000–1200	Moderate sintering temperature, short sintering time, excellent electrical property, high density	Complicated equipment, high mold requirements, high cost
CSP	Liquid phase sintering+ pressure	200–400	Extremely low sintering temperature, short sintering time, simple equipment	High pressure requirement, uneven microstructure, poor mechanical and electrical properties
Introducing sintering additives	Formation of solid solution	950–1100	Reduced sintering temperature, increased density	Introducing impurities affects electrical properties, high requirements for composition control
	Liquid phase sintering	950–1100	Reduced sintering temperature, increased density	Introducing impurities affects electrical properties, high requirements for composition control
	Transient liquid phase sintering	950–1100	Reduced sintering temperature, increased density, optimized electrical performance	High requirements for composition control

(2)高效调控多种助烧剂配合使用, 通过“过渡液相”降低 PZT 陶瓷的烧结温度, 并定向调控低烧陶瓷的压电性能, 协同优化 PZT 陶瓷电学性能-烧结温度。

(3)通过机器学习等先进材料设计方法对 PZT 陶瓷低温烧结实验数据进行归纳总结, 探究助烧剂对 PZT 陶瓷的烧结温度、电学性能的影响规律, 以指导助烧剂的选择与应用。

参考文献:

[1] HAO J G, LI W, ZHAI J W, *et al.* Progress in high-strain perovskite piezoelectric ceramics. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2019, **135**: 1.

[2] ZHENG T, WU J G, XIAO D Q, *et al.* Recent development in lead-free perovskite piezoelectric bulk materials. *Progress in Materials Science*, 2018, **98**: 552.

[3] CHEN L, LIU H, QI H, *et al.* High-electromechanical performance for high-power piezoelectric applications: fundamental, progress, and perspective. *Progress in Materials Science*, 2022, **127**: 100944.

[4] DONG Y Z, ZOU K, LIANG R H, *et al.* Review of BiScO₃-PbTiO₃ piezoelectric materials for high temperature applications: fundamental, progress, and perspective. *Progress in Materials Science*, 2023, **132**: 101026.

[5] WANG B, LIU W, ZHAO T L, *et al.* Promising lead-free BiFeO₃-BaTiO₃ ferroelectric ceramics: optimization strategies and diverse device applications. *Progress in Materials Science*, 2024, **146**: 101333.

[6] JAFFE B, ROTH R S, MARZULLO S. Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics. *Journal of Applied Physics*, 1954, **25**(6): 809.

[7] JAFFE B, ROTH R S, MARZULLO S. Properties of piezoelectric ceramics in the solid-solution series lead titanate-lead zirconate-lead oxide: tin oxide and lead titanate-lead hafnate. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1955, **55**(5): 239.

[8] 北京恒州博智国际信息咨询有限公司. 2024—2030 年全球与中国压电陶瓷行业调研及趋势分析报告: 3889852, 北京: 北京恒州博智国际信息咨询有限公司, 2024: 122.

[9] KINGON A I, CLARK J B. Sintering of PZT ceramics: II, effect of PbO content on densification kinetics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1983, **66**(4): 256.

[10] RYU J, CHOI J J, KIM H E. Effect of heating rate on the sintering behavior and the piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, **84**(4): 902.

[11] FAN H Q, KIM H E. Effect of lead content on the structure and electrical properties of Pb((Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.5}(Zr_{0.47}Ti_{0.53})_{0.5})O₃ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, **84**(3): 636.

[12] HOU Y D, ZHU M K, WANG H, *et al.* Effects of atmospheric powder on microstructure and piezoelectric properties of PMZN-PZT quaternary ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, **24**(15/16): 3731.

[13] KONG L B, MA J, HUANG H, *et al.* Effect of excess PbO on microstructure and electrical properties of PLZT7/60/40 ceramics derived from a high-energy ball milling process. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, **345**(1/2): 238.

[14] JAFFE B, COOK W R, JAFFE H. The piezoelectric effect in ceramics//JAFFE B, COOK W R, JAFFE H. Piezoelectric ceramics. New York: Elsevier, 1971: 7–21.

[15] SOARES M R, SENOS A M R, MANTAS P Q. Phase coexistence region and dielectric properties of PZT ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, **20**(3): 321.

[16] GUO R, CROSS L E, PARK S E, *et al.* Origin of the high piezoelectric response in PbZr_{1-x}Ti_xO₃. *Physical Review Letters*, 2000, **84**(23): 5423.

- [17] GENG W P, LIU Y, MENG X J, *et al.* Giant negative electrocaloric effect in antiferroelectric La-doped $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ thin films near room temperature. *Advanced Materials*, 2015, **27**(20): 3165.
- [18] BABU T A, RAMESH K V, BADAPANDA T, *et al.* Structural and electrical studies of excessively Sm_2O_3 substituted soft PZT nanoceramics. *Ceramics International*, 2021, **47**(22): 31294.
- [19] YAN S H, SUN C C, CUI Q Y, *et al.* Dielectric, piezoelectric and DC bias characteristics of Bi-doped PZT multilayer ceramic actuator. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, **255**: 123605.
- [20] ZHAO C H, HOU D, CHUNG C C, *et al.* Deconvolved intrinsic and extrinsic contributions to electrostrain in high performance, Nb-doped $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ piezoceramics ($0.50 \leq x \leq 0.56$). *Acta Materialia*, 2018, **158**: 369.
- [21] LI Q, WANG X, WANG F A, *et al.* Effect of neodymium substitution on crystalline orientation, microstructure and electric properties of Sol-Gel derived PZT thin films. *Ceramics International*, 2018, **44**(7): 7709.
- [22] GUPTA A K, SIL A. Dielectric and energy storage characteristics of 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 wt% Cr_2O_3 doped $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ ceramics synthesized by spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering: B*, 2022, **281**: 115738.
- [23] THAKRE A, KUMAR A, JEONG D Y, *et al.* Enhanced mechanical quality factor of 32 mode Mn doped $71\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 29PbZrTiO_3 piezoelectric single crystals. *Electronic Materials Letters*, 2020, **16**(2): 156.
- [24] LI L L, LIU J T, XU J, *et al.* Effect of MnO_2 on the microstructure and electrical properties of $0.83\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ - $0.11\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.06\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ piezoelectric ceramics. *Ceramics International*, 2020, **46**(1): 180.
- [25] BIESUZ M, GRASSO S, SGLAVO V M. What's new in ceramics sintering? A short report on the latest trends and future prospects. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2020, **24**(5): 100868.
- [26] TAKAHASHI S. Sintering $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics at low temperature. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1980, **19**(4): 771.
- [27] LI L T, DENG W T, CHAI J H, *et al.* Lead zirconate titanate ceramics and monolithic piezoelectric transformer of low firing temperature. *Ferroelectrics*, 1990, **101**(1): 193.
- [28] ZHENG M P, HOU Y D, YAN X D, *et al.* A highly dense structure boosts energy harvesting and cycling reliabilities of a high-performance lead-free energy harvester. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5**(31): 7862.
- [29] LI C C, YIN C Z, KHALIQ J, *et al.* Ultralow-temperature synthesis and densification of $\text{Ag}_2\text{CaV}_4\text{O}_{12}$ with improved microwave dielectric performances. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, **9**(43): 14461.
- [30] LIU J, SHEN Z J, NYGREN M, *et al.* SPS processing of bismuth-layer structured ferroelectric ceramics yielding highly textured microstructures. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, **26**(15): 3233.
- [31] ZHANG S P, WANG X H, WANG H, *et al.* Grain boundary region and local piezoelectric response of BiScO_3 - PbTiO_3 nanoceramics prepared by combination of SPS and two-step sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, **34**(10): 2317.
- [32] NIEMIEC P, BOCHENEK D, BRZEZIŃSKA D. Effect of various sintering methods on the properties of PZT-type ceramics. *Ceramics International*, 2023, **49**(22): 35687.
- [33] AMORÍN H, RICOTE J, JIMÉNEZ R, *et al.* Submicron and nanostructured $0.8\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.2PbTiO_3 ceramics by hot pressing of nanocrystalline powders. *Scripta Materialia*, 2008, **58**(9): 755.
- [34] BRZEZIŃSKA D, BOCHENEK D, ZUBKO M, *et al.* Properties of Sn-doped PBZT ferroelectric ceramics sintered by hot-pressing method. *Materials*, 2024, **17**(20): 5072.
- [35] DENG B Y, MA Y M, CHEN T X, *et al.* Elevating electrical properties of $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ ceramics via cold sintering process and post-annealing. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, **105**(1): 461.
- [36] GALOTTA A, SGLAVO V M. The cold sintering process: a review on processing features, densification mechanisms and perspectives. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(16): 1.
- [37] SI M M, HAO J Y, ZHAO E D, *et al.* Preparation of zinc oxide/poly-ether-ether-ketone (PEEK) composites via the cold sintering process. *Acta Materialia*, 2021, **215**: 117036.
- [38] JIA Y J, SU X H, WU Y J, *et al.* Fabrication of lead zirconate titanate ceramics by reaction flash sintering of PbO - ZrO_2 - TiO_2 mixed oxides. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**(13): 3915.
- [39] ARYA K S, SINGH R P, CHAKRABARTI T. Novel liquid-phase flash sintering of lead zirconate titanate piezo-ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2024, **107**(12): 8007.
- [40] ARYA K S, KALYANI A K, CHAKRABARTI T. Flash sintering of lead zirconate titanate (PZT) with minimal lead oxide loss and enhanced dielectric properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, **44**(5): 2797.
- [41] CHENG L Q, XU Z, THONG H C, *et al.* Influence of spark plasma sintering temperature on piezoelectric properties of PZT-PMnN piezoelectric ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, **30**(6): 5691.
- [42] CHENG L Q, XU Z, ZHAO C L, *et al.* Significantly improved piezoelectric performance of PZT-PMnN ceramics prepared by spark plasma sintering. *RSC Advances*, 2018, **8**(62): 35594.
- [43] LIU K, WANG W, LIU Q, *et al.* Photostriction properties of PLZT $(4/52/48)$ ceramics sintered by SPS. *Ceramics International*, 2019, **45**(2): 2097.
- [44] HAERTLING G H, LAND C E. Hot-pressed $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ferroelectric ceramics for electrooptic applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 1971, **54**(1): 1.
- [45] GUO H Z, BAKER A, GUO J, *et al.* Cold sintering process: a novel technique for low-temperature ceramic processing of ferroelectrics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, **99**(11): 3489.
- [46] GUO D J, GUO D H, BAKER A L, *et al.* Cold sintering: a paradigm shift for processing and integration of ceramics. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **55**(38): 11457.
- [47] YANG C, LI J P, SHI H F, *et al.* Effects of the liquid phase content on the microstructure and properties of the ZrW_2O_8 ceramics with negative thermal expansion fabricated by the cold sintering process. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40**(15): 6079.
- [48] HÉRISSON DE BEAUVOIR T, TSUJI K, ZHAO X T, *et al.* Cold sintering of ZnO -PTFE: utilizing polymer phase to promote ceramic anisotropic grain growth. *Acta Materialia*, 2020, **186**: 511.
- [49] LI Y Q, ZHENG M P, ZHU M K, *et al.* Microwave dielectric properties and low-temperature sintering mechanism in $(\text{Ca}, \text{Bi})(\text{Mo}, \text{V})\text{O}_4$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **889**: 161644.
- [50] LI Y Q, ZHENG M P, ZANG M Y, *et al.* Cold sintering co-firing of $(\text{Ca}, \text{Bi})(\text{Mo}, \text{V})\text{O}_4$ -PTFE composites in a single step. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, **105**(10): 6262.
- [51] TSUJI K, FAN Z M, BANG S H, *et al.* Cold sintering of the ceramic potassium sodium niobate, $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$, and influences on piezoelectric properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42**(1): 105.
- [52] WANG D X, DURSUN S, GAO L S, *et al.* Fabrication of bimorph lead zirconate titanate thick films on metal substrates via the cold sintering-assisted process. *Acta Materialia*, 2020, **195**: 482.
- [53] WANG D X, GUO H Z, MORANDI C S, *et al.* Cold sintering and

- electrical characterization of lead zirconate titanate piezoelectric ceramics. *APL Materials*, 2018, **6(1)**: 016101.
- [54] NIU L, HAN X T, WANG H T, *et al.* Flash sintering of lead zirconate titanate ceramics under high voltage at room temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, **44(10)**: 6169.
- [55] KAMIYA T, SUZUKI T, TSURUMI T, *et al.* Effects of manganese addition on piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1992, **31(9S)**: 3058.
- [56] WANG H H, MA M, XIA S, *et al.* Giant piezoelectric properties of the [110]-oriented PZT-5H single crystals grown by solid state crystal growth. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, **11(7)**: 2664.
- [57] GAO X Y, JIN H N, XIN B J, *et al.* Low temperature sintering of Li_2CO_3 added $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{-Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics with high piezoelectric properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **892**: 162132.
- [58] SANGAWAR S R, PRAVEENKUMAR B. Structural and electrical properties of low temperature sintered PZT ceramics. *Ferroelectrics*, 2017, **517(1)**: 66.
- [59] 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.
- [60] KIM B S, JI J H, KOH J H. Improved strain and transduction values of low-temperature sintered CuO-doped PZT-PZNN soft piezoelectric materials for energy harvester applications. *Ceramics International*, 2021, **47(5)**: 6683.
- [61] OUCHI H, NAGANO K, HAYAKAWA S. Piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ solid solution ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1965, **48(12)**: 630.
- [62] 侯冬, 郑木鹏. 压电陶瓷掺杂调控. 北京: 科学出版社, 2018.
- [63] ZHANG J B, LIU H, SUN S D, *et al.* Crystal structure and actuation mechanisms in morphotropic phase boundary $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ piezoelectric ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, **104(6)**: 2621.
- [64] CHANG L M, HOU Y D, ZHU M K, *et al.* Effect of sintering temperature on the phase transition and dielectrical response in the relaxor-ferroelectric-system 0.5PZN-0.5PZT. *Journal of Applied Physics*, 2007, **101(3)**: 034101.
- [65] ZHENG M P, HOU Y, ZHU M K, *et al.* Shift of morphotropic phase boundary in high-performance fine-grained PZN-PZT ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, **34(10)**: 2275.
- [66] SEO S B, LEE S H, YOON C B, *et al.* Low-temperature sintering and piezoelectric properties of $0.6\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3\text{-}0.4\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, **87(7)**: 1238.
- [67] HOU Y D, CHANG L M, ZHU M K, *et al.* Effect of Li_2CO_3 addition on the dielectric and piezoelectric responses in the low-temperature sintered 0.5PZN-0.5PZT systems. *Journal of Applied Physics*, 2007, **102(8)**: 084507.
- [68] ZHENG M P, HOU Y D, GE H Y, *et al.* Effect of NiO additive on microstructure, mechanical behavior and electrical properties of 0.2PZN-0.8PZT ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, **33(8)**: 1447.
- [69] ZHENG M P, HOU Y D, GE H Y, *et al.* The formation of $(\text{Zn, Ni})\text{TiO}_3$ secondary phase in NiO-modified $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ ceramics. *Scripta Materialia*, 2013, **68(9)**: 707.
- [70] YOO J, LEE C, JEONG Y, *et al.* Microstructural and piezoelectric properties of low temperature sintering PMN-PZT ceramics with the amount of Li_2CO_3 addition. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, **90(2/3)**: 386.
- [71] 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.
- [72] LI S, FU J, ZUO R Z. Middle-low temperature sintering and piezoelectric properties of CuO and Bi_2O_3 doped PMS-PZT based ceramics for ultrasonic motors. *Ceramics International*, 2021, **47(14)**: 20117.
- [73] LI J P, HUANG H, MORITA T. Stepping piezoelectric actuators with large working stroke for nano-positioning systems: a review. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2019, **292**: 39.
- [74] TAMBURRANO P, SCIATTI F, PLUMMER A R, *et al.* A review of novel architectures of servovalves driven by piezoelectric actuators. *Energies*, 2021, **14(16)**: 4858.
- [75] GAO X Y, YANG J K, WU J G, *et al.* Piezoelectric actuators and motors: materials, designs, and applications. *Advanced Materials Technologies*, 2020, **5(1)**: 1900716.
- [76] AABID A, HRAIRI M, ALI S J M, *et al.* Review of piezoelectric actuator applications in damaged structures: challenges and opportunities. *ACS Omega*, 2023, **8(3)**: 2844.
- [77] CHEN J Y, TEO E H T, YAO K. Electromechanical actuators for haptic feedback with fingertip contact. *Actuators*, 2023, **12(3)**: 104.
- [78] MA X F, LIU J K, ZHANG S J, *et al.* Recent trends in bionic stepping piezoelectric actuators for precision positioning: a review. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2023, **364**: 114830.
- [79] SEO I T, LEE T G, KIM D H, *et al.* Multilayer piezoelectric haptic actuator with CuO-modified PZT-PZNN ceramics. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2016, **238**: 71.
- [80] ZHANG J, CHEN Y J, GUO Y X, *et al.* Low-temperature co-fired PNN-PZT-based multilayer piezoelectric actuator with low cost and high reliability. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, **44(15)**: 116744.