

# 基于 MPB 线性规则设计的 PIN-PZN-PZ-PT 压电陶瓷结构与性能研究

许晓宇<sup>1</sup>, 周黎阳<sup>2</sup>, 冯晓颖<sup>1</sup>, 王挥<sup>2</sup>, 阎彬<sup>2</sup>, 许杰<sup>1</sup>, 高峰<sup>1</sup>

(1. 西北工业大学 材料学院, 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072; 2. 中国航天科技集团有限公司第九研究院第七七一研究所, 西安 710065)

**摘要:** 高性能压电陶瓷在现代机电系统中具有不可替代的重要作用,  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  (PIN-PZN-PZ-PT) 这类多组分材料因其在准同型相界 (MPB) 处所呈现出的独特性能而备受关注。本工作通过精细调控  $\text{PbTiO}_3$  (PT) 的含量, 设计并优化 PIN-PZN-PZ-PT 陶瓷的 MPB 组分, 以实现压电性能与热稳定性的双重提升。采用传统固相反应法制备陶瓷, 依据线性组合规则预测各组分对 MPB 位置的贡献, 通过 X 射线衍射 (XRD) 对晶相结构进行验证, 并开展全面的电学性能测试, 主要测定压电常数 ( $d_{33}$ ) 和居里温度 ( $T_C$ )。实验结果表明, MPB 位置明显受 PT 含量的影响: 随着 PT 比例的增加, 陶瓷中三方相逐步减少, 而四方相逐渐占据主导地位, 导致晶相平衡发生明显转变。具体而言, 不同体系中最优 MPB 组分范围分别为:  $(1-x)(0.3\text{PIN}-0.6\text{PZN}-0.1\text{PZ})-x\text{PT}$  中  $x=0.245\sim 0.265$ ;  $(1-x)(0.3\text{PIN}-0.5\text{PZN}-0.2\text{PZ})-x\text{PT}$  中  $x=0.290\sim 0.330$ ; 以及  $(1-x)(0.3\text{PIN}-0.4\text{PZN}-0.3\text{PZ})-x\text{PT}$  中  $x=0.305\sim 0.345$ 。其中,  $0.735(0.3\text{PIN}-0.6\text{PZN}-0.1\text{PZ})-0.265\text{PT}$  样品表现最佳, 其  $d_{33}$  达到 425 pC/N,  $T_C$  高达 253 °C。这些结果表明, 通过精确调控 PT 含量, 可以有效控制 MPB 处的晶相平衡, 从而显著提升压电性能。综上所述, 本研究成功确定了 PIN-PZN-PZ-PT 陶瓷的最优 MPB 组分, 充分展示了其在高性能压电应用中的巨大潜力, 并为后续工艺改进和材料长期稳定性研究提供了坚实基础。

**关键词:** 准同型相界; 压电常数; 居里温度; 相结构; 钙钛矿

中图分类号: TM282 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)11-1285-08

## Microstructure and Properties of PIN-PZN-PZ-PT Piezoelectric Ceramics Designed by MPB Linear Rules

XU Xiaoyu<sup>1</sup>, ZHOU Liyang<sup>2</sup>, FENG Xiaoying<sup>1</sup>, WANG Hui<sup>2</sup>, YAN Bin<sup>2</sup>, XU Jie<sup>1</sup>, GAO Feng<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. 771st Research Institute, China Aerospace Science and Technology Corporation Ninth Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** High-performance piezoelectric ceramics are indispensable in modern electromechanical systems, and multi-component materials like quaternary  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  (PIN-PZN-PZ-PT) have attracted significant attention due to their unique properties at the morphotropic phase boundary (MPB). However, to achieve enhanced piezoelectric and thermal performance by design and optimization for MPB compositions through

收稿日期: 2025-03-08; 收到修改稿日期: 2025-04-13; 网络出版日期: 2025-06-10

基金项目: 国家自然科学基金(52272123) National Natural Science Foundation of China (52272123)

作者简介: 许晓宇(1998-), 男, 博士研究生. E-mail: x2584186142@126.com

XU Xiaoyu (1998-), male, PhD candidate. E-mail: x2584186142@126.com

通信作者: 高峰, 教授. E-mail: gaofeng@nwpu.edu.cn

GAO Feng, professor. E-mail: gaofeng@nwpu.edu.cn

precisely adjusting the  $\text{PbTiO}_3$  (PT) content is facing major challenges. Here, the ceramics were synthesized using a conventional solid-state reaction method, and the MPB compositions were initially predicted by employing a linear combination rule that accounts for the contributions of each component. The predicted phases were then confirmed by X-ray diffraction (XRD) analysis, followed by comprehensive electrical tests to measure the piezoelectric constant ( $d_{33}$ ) and Curie temperature ( $T_C$ ). Experimental results reveal that the MPB position is strongly influenced by PT content. As the PT fraction increases, the rhombohedral phase gradually decreases while the tetragonal phase becomes predominant, thus shifting the phase equilibrium. Specifically, the optimal composition ( $x$ ) ranges are 0.245–0.265 for  $(1-x)(0.3\text{PIN}-0.6\text{PZN}-0.1\text{PZ})-x\text{PT}$ , 0.290–0.330 for  $(1-x)(0.3\text{PIN}-0.5\text{PZN}-0.2\text{PZ})-x\text{PT}$ , and 0.305–0.345 for  $(1-x)(0.3\text{PIN}-0.4\text{PZN}-0.3\text{PZ})-x\text{PT}$ . Notably, the 0.735(0.3PIN-0.6PZN-0.1PZ)-0.265PT sample exhibits superior performance with a  $d_{33}$  of 425 pC/N and a  $T_C$  of 253 °C. These findings demonstrate that precise modulation of the PT content is crucial for controlling the phase balance at the MPB and thereby optimizing the piezoelectric properties. In conclusion, this study successfully identifies the optimal MPB compositions for PIN-PZN-PZ-PT ceramics, highlighting their promising potential for advanced piezoelectric applications and laying a solid foundation for future process improvements and long-term stability research.

**Key words:** morphotropic phase boundary; piezoelectric constant; Curie temperature; phase structure; perovskite

压电材料因其独特的机电耦合特性一直备受关注。近年来,随着汽车、深海通讯和航天航空等领域的快速发展,对压电器件的稳定性提出了更高的要求<sup>[1]</sup>。其中,高温稳定性的压电材料在高端制造领域受到极大关注<sup>[2]</sup>。然而,目前仍难以实现同时具备高压电常数和高居里温度的压电材料。因此,如何在同一材料中兼顾高压电性能和高居里温度,已成为当前研究的重点。准同型相界(MPB)的存在使得基于 MPB 的铁电固溶体的压电性能相比非 MPB 铁电材料有了显著的提升<sup>[3]</sup>,这也极大地引起了研究者的兴趣。通常,最高的压电和介电性能出现在 MPB 及其附近的组分中<sup>[4]</sup>。因此,通过 MPB 设计多元压电陶瓷是获取高性能压电材料的有效方式。

目前,多元压电陶瓷 MPB 的研究大多集中在三元体系。例如, Wang 等<sup>[5]</sup>研究了 PIN-PMN-PT 三元陶瓷在 MPB 处的电学性能,在 MPB 组成为 0.36PIN-0.30PMN-0.34PT 的样品中,  $d_{33}$  为 450 pC/N, 机电耦合系数( $k_p$ )为 0.49,  $T_C$  为 205 °C。Wu 等<sup>[6]</sup>对三元  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  的研究发现,当 PIN 含量为 0.16 时,材料获得了优异的压电性能:  $d_{33}$  为 505 pC/N,  $T_C$  为 199 °C。尽管三元压电陶瓷能够实现较高的压电常数和居里温度,但要满足高的压电常数和温度稳定性的要求,仍面临挑战。为了解决这一问题,研究者们逐渐转向四元压电陶瓷体系。通过引入额外的组分,四元体系能够进一步优化多种性能,尤其是在压电常数、居里温度和高温稳定性方面的综合表现。例如,将 PIN 弛豫铁电体引入 PZT 基陶瓷中<sup>[7]</sup>,不仅有效提高了居

里温度,还保持了较高的压电常数。近年来, PIN-PT<sup>[8]</sup>和 PIN-PMN-PZ-PT<sup>[9]</sup>等陶瓷材料的研究表明,含有 PIN 组元的四元体系能够同时实现更高的压电常数和更优异的居里温度,具有较强的综合性能优势。

本工作以 PIN-PZN-PZ-PT 四元压电陶瓷固溶体系为研究对象,结合 MPB 线性组合规则设计了 3 组不同配比的压电材料,研究 MPB 附近组分 PIN-PZN-PZ-PT 陶瓷的微观组织结构及其压电、铁电和介电性能,以获得兼具高压电常数和高温居里温度的压电陶瓷。

## 1 实验方法和组分设计

### 1.1 实验方法

本研究基体材料组成为  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ (PIN-PZN-PZ-PT, 记为 PIZZT), PIZZT 压电陶瓷通过固相法制备。以  $\text{PbO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  为原料,首先,用  $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和  $\text{In}_2\text{O}_3$  分别在 1000 和 1100 °C 条件下反应 6 h 制备  $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$  和  $\text{InNbO}_4$  前驱体;将制备好的  $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$  和  $\text{InNbO}_4$  与  $\text{PbO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  按化学计量比混合加入乙醇介质,球磨 24 h,烘干后分别在 750、800 和 850 °C 下预烧 4 h,然后二次球磨 24 h,烘干后添加 5% 的聚乙烯醇(PVA)水溶液造粒,在 10 MPa 压力下压制成  $\phi 12 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  规格圆片状坯体,素胚在 600 °C 下保温 2 h 除去有机物,分别在 1100、1150、1200 °C 保温 2 h 烧结成瓷。打磨抛光后涂敷银电极,在 120 °C 硅油中以 3 kV/mm 极化

20 min。极化后的陶瓷片静置 24 h 后测量电学性能。

用阿基米德法测量了压电陶瓷的密度。使用 X 射线衍射仪(Panalytical, Cu K $\alpha$ 1 辐射)分析相结构, 测量范围  $2\theta=10^{\circ}\sim90^{\circ}$ 。通过扫描电子显微镜(SEM, Gemini SEM 500, Carl Zeiss, 德国)研究微观结构。使用 LCR 分析仪(HP4274A, Hewlett-Packard, Palo Alto, CA)在未极化的样品上测量温度相关的介电常数( $\epsilon_r$ )和介电损耗( $\tan\delta$ )。样品在室温下以 3 kV/mm 的电压在硅油浴中极化 200 min 后, 用准静态压电  $d_{33}$  计(中国 ZJ-3A)测量压电常数( $d_{33}$ )。机电耦合因子( $k_p$ )和机械品质因数( $Q_m$ )通过谐振和反谐振方法计算, 该方法利用阻抗分析仪(HP 4980A)的阻抗/相位角测量。使用铁电测试仪(德国, TF2000FE)在 1 Hz 下测量了陶瓷的极化电场磁滞( $P$ - $E$ )回线、电流-电压( $I$ - $E$ )曲线和应变电场( $S$ - $E$ )曲线。

1.2 MPB 线性组合规则设计 PIN-PZN-PZ-PT 组分

图 1 为 PIN-PZN-PZ-PT 四元系压电陶瓷的 MPB 组分示意图。其中 PZ/PT 的 MPB 比例为 53/47, PIN/PT 的 MPB 比例为 63/37, PZN/PT 的 MPB 比例为 91/9。则 PIN-PZN-PZ-PT 四元压电陶瓷 MPB 可能存在的位置可以通过线性组合规则进行设计, 如公式(1, 2)所示<sup>[10]</sup>:

$$1-x = \frac{1}{\frac{s_1}{1-x_1} + \frac{s_2}{1-x_2} + \frac{s_3}{1-x_3}} \tag{1}$$

$$s_1 + s_2 + s_3 = 1 \tag{2}$$

其中,  $x$  为 PT 含量,  $x_1$ 、 $x_2$  和  $x_3$  是在各自的 MPB 成分下 PIN-PT、PZN-PT 和 PZ-PT 系统中的 PT 含量,  $s_1$ 、 $s_2$  和  $s_3$  分别是 PIN、PZN 和 PZ 的含量。

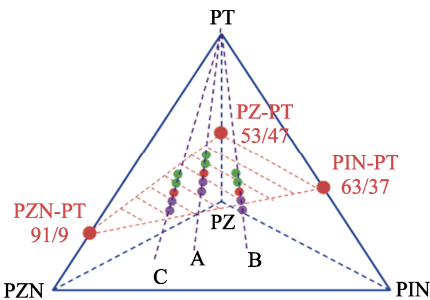


图 1 PIN-PZN-PZ-PT 四元系压电陶瓷的 MPB 组分示意图  
Fig. 1 Schematic diagram of a MPB component for PIN-PZN-PZ-PT quaternary piezoelectric ceramics

本研究通过线性组合规则设计了三组可能处于 MPB 附近的 $(1-x)(s_1\text{PIN}-s_2\text{PZN}-s_3\text{PZ})-x\text{PT}$  四元压电

陶瓷组分, 其中由于 PIN 含量过多会导致压电性能恶化, 所以设  $s_1$  为 0.3; PZN 具有较高的居里温度, 所以  $s_2$  选择为 0.4、0.5、0.6;  $s_3$  随  $s_1$  和  $s_2$  而变化,  $s_1$ 、 $s_2$  和  $s_3$  的取值如表 1 所示。PT 作为体系中唯一四方相, 其含量对于 MPB 的设计影响很大, 通常在 0.2~0.4 范围, 因此,  $x$  选在 0.3 附近。材料组成设计如下:

- A:  $(1-x)(0.3\text{PIN}-0.6\text{PZN}-0.1\text{PZ})-x\text{PT}$ , ( $x=0.205$ 、0.225、0.245、0.265、0.285; 标记为 A205~A285)。
- B:  $(1-x)(0.3\text{PIN}-0.5\text{PZN}-0.2\text{PZ})-x\text{PT}$ , ( $x=0.290$ 、0.310、0.330、0.350、0.370; 标记为 B290~B370)。
- C:  $(1-x)(0.3\text{PIN}-0.4\text{PZN}-0.3\text{PZ})-x\text{PT}$ , ( $x=0.285$ 、0.305、0.325、0.345、0.365; 标记为 C285~C365)。

2 结果与讨论

2.1 显微组织结构

图 2 为 PIZZT 压电陶瓷  $2\theta=20^{\circ}\sim60^{\circ}$  的 XRD 图谱。从图中明显可以看出各组样品均呈现钙钛矿结构, 但是伴随着微量的焦绿石相产生, 这是因为在烧结过程中 PbO 与  $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$  和  $\text{InNbO}_4$  生成焦绿石相( $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ )<sup>[11]</sup>。在 A、B、C 三组样品中, 随着 PT 含量的增加, 各个样品的衍射峰逐渐变宽和分裂, 表明陶瓷由三方相向四方相转变。可以通过  $2\theta=45^{\circ}$  处的(200)衍射峰的变化来识别向结构的转变<sup>[12]</sup>。以 A 组样品为例, 在 A205 处为明显的单峰, 对应于三方相。随着 PT 含量的增加, 衍射峰开始变宽, 最终在 A285 时为明显的双峰, 对应于四方相, 表明在这两个组分中间存在三方相和四方相共存的情况, 即 A 组样品中 MPB 所在的位置。B 组和 C 组呈现出同样的现象, 表明在 B 组和 C 组样品的组分中均存在三方相和四方相共存的 MPB。

在分析样品中两相的含量时可以通过高斯函数将(200)衍射峰拟合成 $(200)_T$ 、 $(200)_R$ 和 $(002)_T$ 三个峰, 其中 $(200)_T$ 和 $(002)_T$ 代表四方相的特征峰,  $(200)_R$ 代

表 1 PIN-PZN-PZ-PT 压电陶瓷的组分设计  
Table 1 Composition design of PIN-PZN-PZ-PT piezoelectric ceramics

| Sample | $s_1$ | $s_2$ | $s_3$ | $x$         | Sample's label |
|--------|-------|-------|-------|-------------|----------------|
| A      | 0.3   | 0.6   | 0.1   | 0.205~0.285 | A205~A285      |
| B      | 0.3   | 0.5   | 0.2   | 0.290~0.370 | B290~B370      |
| C      | 0.3   | 0.4   | 0.3   | 0.285~0.365 | C285~C365      |

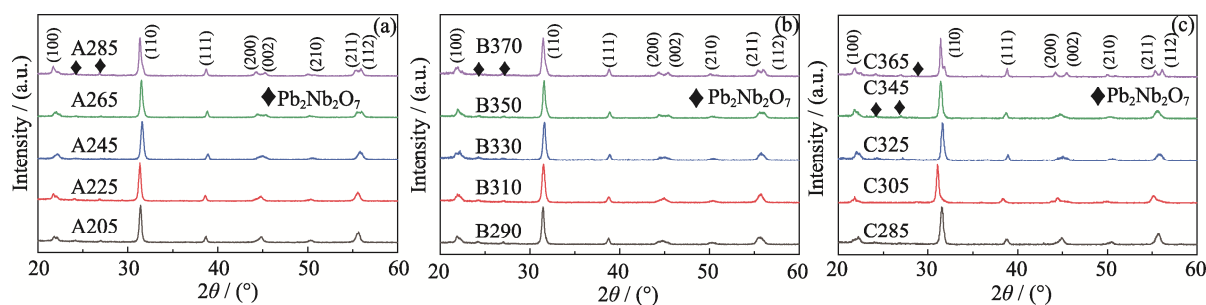


图 2 PIZZT 陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of PIZZT ceramics

(a) A205–A285; (b) B290–B370; (c) C285–C365

表三方相的特征峰。三方相和四方相的相对含量可以通过公式(3)计算<sup>[13]</sup>:

$$\frac{T}{R} = \frac{I_{(200)T} + I_{(002)T}}{I_{(200)R}} \quad (3)$$

其中, T 和 R 分别代表四方相和三方相,  $I_{(200)T}$  和  $I_{(002)T}$  为  $(200)_T$  和  $(002)_T$  的衍射强度,  $I_{(200)R}$  为  $(200)_R$  的衍射强度。对各样品在  $2\theta=45^\circ$  处的衍射峰进行分峰拟合, 结果如图 3 所示, (a~c) 分别为样品 A205~A285、B290~B370、C285~C365。各样品三方相和四方相的相对含量如表 S1 所示。A205 的四方相含量为 0, 三方相含量为 100%, 为单一三方相。随着 PT 含量的增加, A225 开始出现四方相, 此时四方相含量仅为 33%, 远小于三方相含量。在 A285 中四方相含量增加到 81%, 三方相含量为 19%, 此时四方相含量远大于三方相。在 A245 和 A265 样品中三方相和四方相呈现明显共存状态, 表明 A245 和 A265 样品的组成位于 MPB 范围。同理, 在 B 组和 C 组中处于 MPB 范围的样品为 B290、B310 和 B330, C305、C325 和 C345。

图 S1(a~c)分别为 A205~A285、B290~B370 和 C285~C365 的 SEM 照片。所有样品的晶粒都生长良好, 呈现明显的等轴晶形貌。A 组各样品晶粒结合紧密, 无明显气孔。B 组和 C 组样品中有少量气孔存在。样品的平均晶粒尺寸都在 2~3  $\mu\text{m}$  之间, 如图 S2 所示。图 S3 为 PIZZT 陶瓷的密度图, A 组样品整体表现出较高的密度, B 组和 C 组样品整体密度相比于 A 组较低, 与 SEM 照片中的结果相一致。

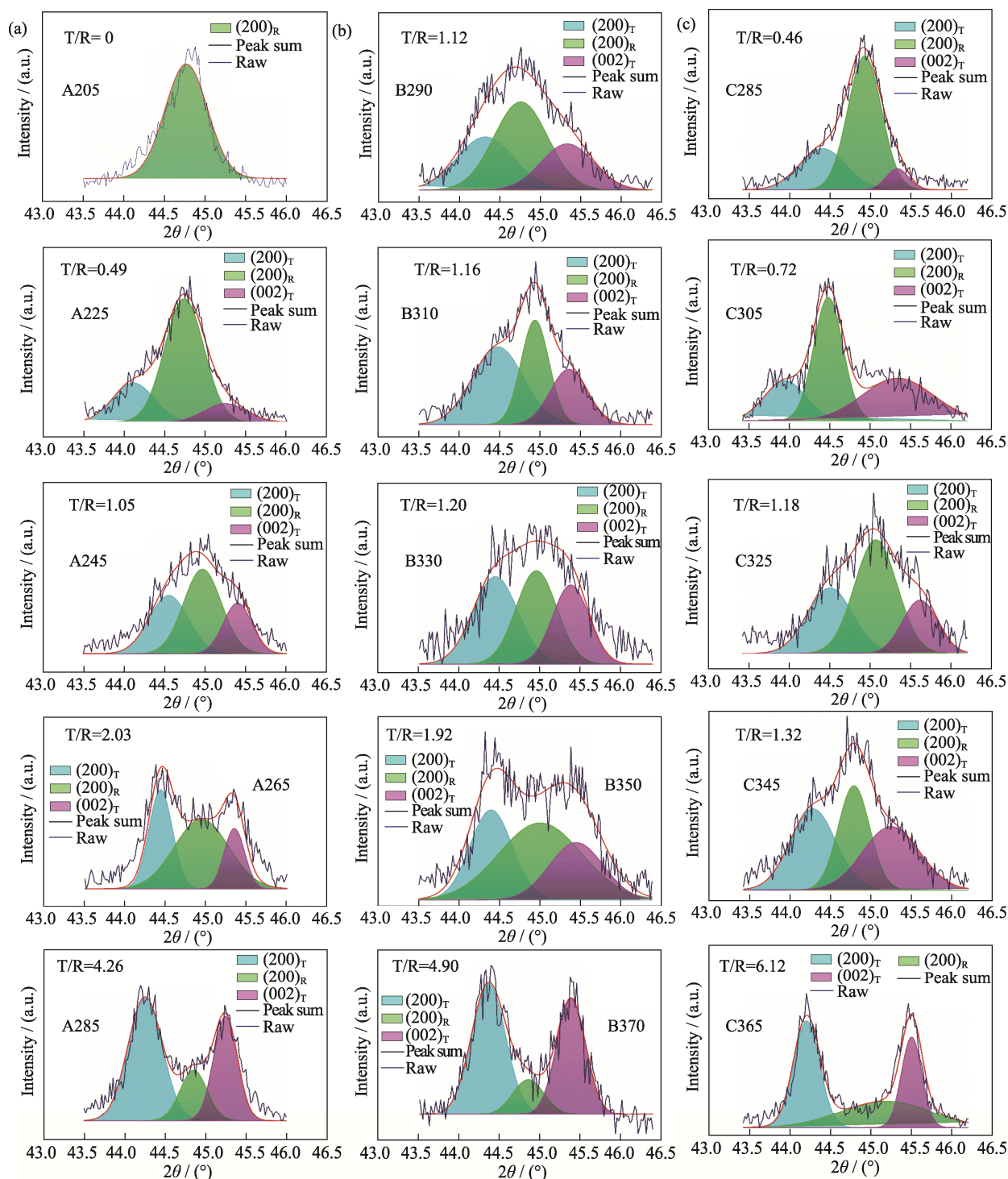
## 2.2 电学性能

图 4 是 PIZZT 陶瓷的介电常数和介电损耗随组分变化的关系曲线。随着 PT 含量的增加, 三组样品的介电常数均呈现先增高后降低的趋势, 最高点分别为 A265、B310 和 C305, 介电常数分别为 3146、2365 和 1758。B 组中 B290 和 B330 也表现出较高的介电常数, 分别为 2118 和 2311。通常, 在 MPB

附近压电陶瓷处于三方相和四方相共存状态, 具有十四个可能的极化方向, 电畴易于旋转, 电学性能最佳<sup>[14]</sup>, 表明 A265、B290、B310、B330、C305 分别位于各组样品中的 MPB 附近。

图 5(a~c)为 PIZZT 陶瓷的介电常数和损耗随温度变化的关系曲线, 图 5(d)为 PIZZT 陶瓷的居里温度随组分变化的关系曲线。从图中可以看出三组样品的介电峰均随 PT 含量的升高向高温方向移动, 代表居里温度的升高。从图 5(d)可以看出三组样品的居里温度均随 PT 含量的增加单调增加, 分别在 PT 含量最高的组分取得最大值, A285 为 268  $^\circ\text{C}$ , B370 为 308  $^\circ\text{C}$ , C365 为 317  $^\circ\text{C}$ 。这主要是因为 PT 的居里温度为 490  $^\circ\text{C}$ <sup>[15]</sup>, 高于 PIZZT 陶瓷中其它组元的居里温度。而 A265、A285 和全部 B 组、C 组样品的居里温度均高于 250  $^\circ\text{C}$ 。

图 6 为 PIZZT 陶瓷的  $P$ - $E$  回线。不同组分的压电材料具有不同的本征极化方向和电畴结构, 受这些因素影响  $P$ - $E$  回线呈现出不同的形状。A 组样品均呈现出饱和的  $P$ - $E$  回线, B 组和 C 组样品随 PT 含量增加  $P$ - $E$  回线由饱和状态变得越来越不饱和。这是因为 PT 含量越高, 样品中四方相含量越高, 由于四方相对畴壁的箍筋作用, 使得需要更大的电场才能获得饱和的电滞回线<sup>[16]</sup>。样品的剩余极化强度( $P_r$ )和矫顽场( $E_c$ )随压电陶瓷成分变化的关系如图 7 所示。从中可见, A 组样品中剩余极化强度随着 PT 含量的增加而缓慢增加, 在 A245 处达到最大值 36.19  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 然后开始降低, 并且在 A265 处仍保持较高的剩余极化强度(34.04  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )。B 组样品中剩余极化强度均随着 PT 含量的增加单调减小, 最大值在组分 B290 出现, 为 32.99  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。C 组样品中剩余极化强度随着 PT 含量先保持平缓然后降低, 在 C285 和 C305 处均有较高剩余极化强度, 分别为 37.11 和 37.14  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 而所有样品的矫顽场则随着 PT 含量的增加而增大。

图 3 PIZTT 陶瓷在  $2\theta=43.5^\circ\sim 46.2^\circ$  的 XRD 峰位拟合图谱Fig. 3 XRD peak fitting patterns of PIZTT ceramics at  $2\theta=43.5^\circ\sim 46.2^\circ$ 

(a) A205–A285; (b) B290–B370; (c) C285–C365. Colorful figures are available on website

图 S4 为 PIZTT 陶瓷的  $S-E$  回线, 在铁电畴和畴壁运动的影响下所有曲线均表现出蝴蝶状。从中可见, 三组样品中各组分电致应变均随着 PT 含量的增加先增大后减小, 在 A265、B330 和 C325 组分获得最大值, 分别为 0.090%、0.089% 和 0.11%。如图 8 所示, A265、B330 和 C325 样品的逆压电系数  $d_{33}^*$  分别为 300、296 和 366 pm/V。

图 9 为 PIZTT 陶瓷的  $d_{33}$ 、 $k_p$  和  $Q_m$ , 由图可见, A 组中各组分  $d_{33}$  和  $k_p$  随 PT 含量的增加呈现先增加后减小的趋势, 在 A265 处取得最大值, 分别为 425 pC/N 和 0.51。B 组中各组分  $d_{33}$  和  $k_p$  随 PT 含量的增加单调减小, 在 B290 处获得最大值, 其值分别为 360 pC/N 和 0.46。C 组中各组分  $d_{33}$  和  $k_p$  随 PT 含量的增加变化不大, 在 C305 处得到最大值, 分别为

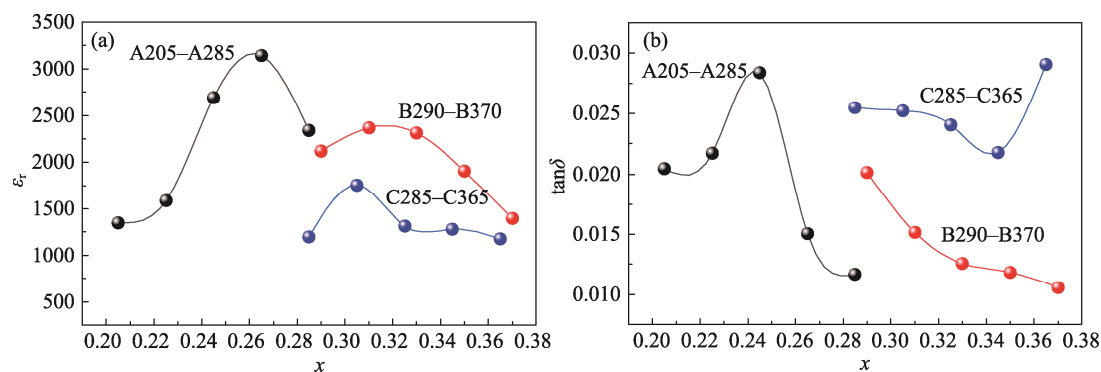


图 4 PIZZT 陶瓷随 PT 含量变化的介电性能

Fig. 4 Dielectric properties of PIZZT ceramics as a function of PT content

(a) Dielectric constant; (b) Dielectric loss tangent

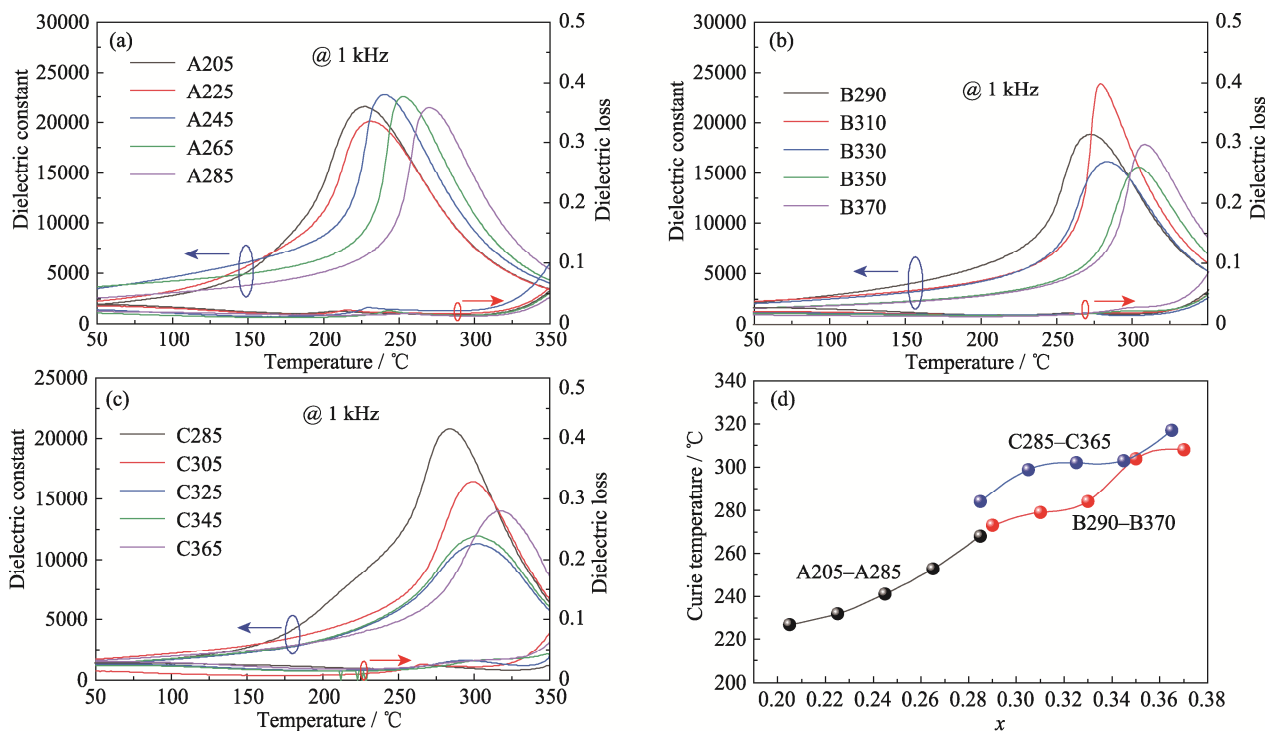
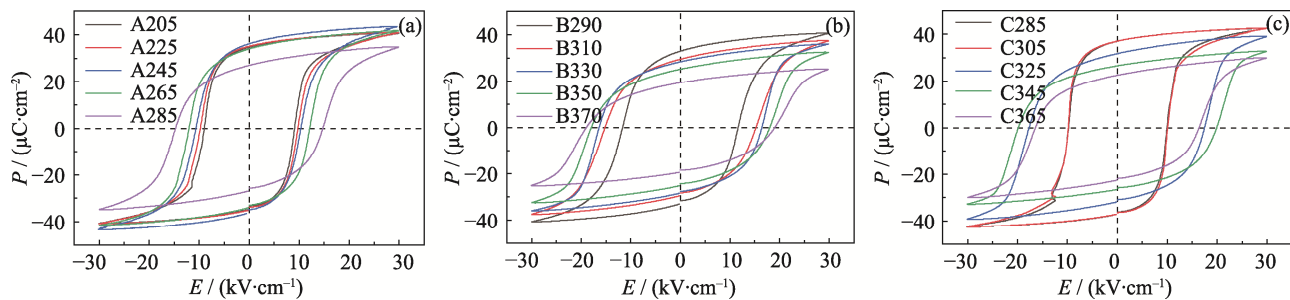


图 5 PIZZT 陶瓷的介电温谱和居里温度

Fig. 5 Temperature dependent on dielectric properties and Curie temperature of PIZZT ceramics

(a) A205-A285; (b) B290-B370; (c) C285-C365; (d) Curie temperatures of A, B and C. Colorful figures are available on website

图 6 PIZZT 陶瓷的  $P$ - $E$  回线Fig. 6  $P$ - $E$  loops of PIZZT ceramics

(a) A205-A285; (b) B290-B370; (c) C285-C365. Colorful figures are available on website

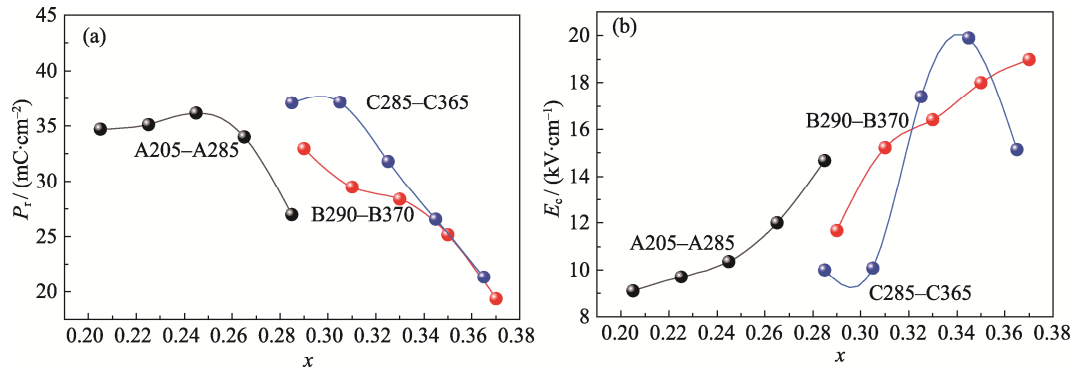


图 7 PIZTT 陶瓷随 PT 含量变化的铁电性能  
Fig. 7 Ferroelectric performance of PIZTT ceramics as a function of PT content  
(a)  $P_r$ ; (b)  $E_c$

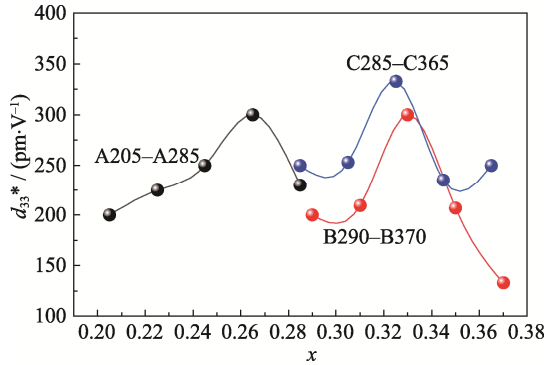


图 8 PIZTT 陶瓷的  $d_{33}^*$  随 PT 含量变化图  
Fig. 8 Changes in  $d_{33}^*$  of PIZTT ceramics with PT content

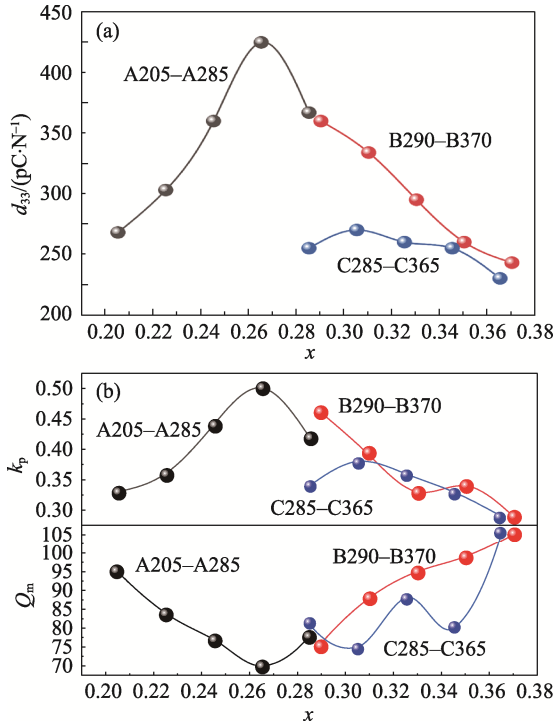


图 9 PIZTT 陶瓷随 PT 含量变化的压电性能  
Fig. 9 Piezoelectric properties of PIZTT ceramics as a function of PT content  
(a)  $d_{33}$ ; (b)  $k_p$  and  $Q_m$

270 pC/N 和 0.38。由于 A265、B290 和 C305 材料组成均处于 MPB 位置, 因而其  $d_{33}$  和  $k_p$  均取得最大值。而  $Q_m$  的变化趋势与  $k_p$  相反。所有样品的电学性能如表 2 所示, 其中 A265 样品的综合性能最佳, 压电常数为 425 pC/N, 居里温度为 253 °C。表 3 比较了各种常见 PZT 基压电陶瓷的压电常数、居里温度。很明显, PMN-PT、PIN-PMN-PT 和 PNN-PZT 等陶瓷具有较高的压电常数, 它们都具有相对较低的居里温度( $T_C < 250$  °C)。尽管本工作中所制备的 PIZTT 陶瓷在单一性能(压电常数或居里温度)上有一定差距, 但是在兼顾居里温度和压电常数的情况下仍然具有一定的优势, 具有较高的居里温度(253 °C), 以及较高的压电常数(425 pC/N)。这种特性的组合增强了它们在高温环境下的潜在应用。

| 表 2 PIZTT 陶瓷的压电性能                                  |              |                        |                                          |                                        |                                          |       |  |
|----------------------------------------------------|--------------|------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|-------|--|
| Table 2 Piezoelectric properties of PIZTT ceramics |              |                        |                                          |                                        |                                          |       |  |
| Sample                                             | $\epsilon_r$ | $T_C / ^\circ\text{C}$ | $P_r / (\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2})$ | $E_c / (\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1})$ | $d_{33} / (\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$ | $k_p$ |  |
| A205                                               | 1346         | 227                    | 34.7                                     | 9.1                                    | 168                                      | 0.33  |  |
| A225                                               | 1588         | 232                    | 35.1                                     | 9.7                                    | 303                                      | 0.36  |  |
| A245                                               | 2686         | 241                    | 36.2                                     | 10.4                                   | 360                                      | 0.44  |  |
| A265                                               | 3146         | 253                    | 34.1                                     | 12.2                                   | 425                                      | 0.50  |  |
| A285                                               | 2337         | 268                    | 27.1                                     | 14.7                                   | 367                                      | 0.42  |  |
| B290                                               | 2118         | 273                    | 33.1                                     | 11.7                                   | 360                                      | 0.46  |  |
| B310                                               | 2365         | 284                    | 29.5                                     | 15.2                                   | 334                                      | 0.39  |  |
| B330                                               | 2311         | 279                    | 28.4                                     | 16.4                                   | 295                                      | 0.33  |  |
| B350                                               | 1903         | 304                    | 25.2                                     | 18.2                                   | 260                                      | 0.34  |  |
| B370                                               | 1400         | 308                    | 19.4                                     | 19.1                                   | 243                                      | 0.29  |  |
| C285                                               | 1198         | 284                    | 37.11                                    | 10.0                                   | 255                                      | 0.34  |  |
| C305                                               | 1758         | 299                    | 37.14                                    | 10.1                                   | 270                                      | 0.38  |  |
| C325                                               | 1312         | 302                    | 31.8                                     | 17.4                                   | 260                                      | 0.36  |  |
| C345                                               | 1281         | 303                    | 26.59                                    | 19.9                                   | 255                                      | 0.33  |  |
| C365                                               | 1179         | 317                    | 21.36                                    | 15.14                                  | 230                                      | 0.29  |  |

表 3 铅基压电陶瓷性能比较  
Table 3 Comparison of lead-based piezoelectric ceramic properties

| Designation | $T_C/^\circ\text{C}$ | $d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$ | $k_p$ | $\varepsilon_r$ | Ref.      |
|-------------|----------------------|----------------------------------------|-------|-----------------|-----------|
| PMN-PT      | 159                  | 663                                    | —     | 5260            | [4]       |
| PMN-PIN-PT  | 245                  | 450                                    | 0.49  | 2970            | [6]       |
| PNN-PZ-PT   | 115                  | 986                                    | 0.693 | 9015            | [13]      |
| PNN-PH-PT   | 110                  | 970                                    | 0.65  | 6000            | [15]      |
| Sr-PMN-PT   | 210                  | 630                                    | 0.52  | 4000            | [3]       |
| Sm-PMN-PT   | 89                   | 1510                                   | —     | 13000           | [11]      |
| PIN-PMN-PT  | 245                  | 450                                    | 0.49  | 2970            | [5]       |
| PZW-PMN-PZT | 150                  | 450                                    | —     | 3811            | [17]      |
| PZT-5A      | 360                  | 390                                    | 0.5   | 1750            | [18]      |
| PZT-5H      | 193                  | 590                                    | 0.64  | 3300            | [18]      |
| PMN-PZ-PT   | 230                  | 661                                    | 0.63  | 2441            | [19]      |
| PIN-PMN-PT  | 219                  | 505                                    | 0.62  | 2120            | [20]      |
| PIN-PSN-PT  | 280                  | 360                                    | —     | —               | [21]      |
| PIZZT       | 253                  | 425                                    | 0.50  | 3146            | This work |

### 3 结论

本研究结合相图和 MPB 线性组合的方法设计了三组 PIN-PZN-PZ-PT 压电陶瓷, 结果表明随着 PT 含量的增加, 样品中三方相含量不断减少, 四方相含量不断增加,  $(1-x)(0.3\text{PIN}-0.6\text{PZN}-0.1\text{PZ})-x\text{PT}$  样品的 MPB 组分范围为  $x=0.245\sim 0.265$ ;  $(1-x)(0.3\text{PIN}-0.5\text{PZN}-0.2\text{PZ})-x\text{PT}$  样品的 MPB 组分范围为  $x=0.290\sim 0.330$ ;  $(1-x)(0.3\text{PIN}-0.4\text{PZN}-0.3\text{PZ})-x\text{PT}$  样品的 MPB 组分范围为  $x=0.305\sim 0.345$ 。PIN-PZN-PZ-PT 压电陶瓷组成在 MPB 组分范围获得最佳压电性能, 陶瓷样品的  $d_{33}$  为  $168\sim 425\text{ pC/N}$ ,  $k_p$  为  $0.29\sim 0.50$ ,  $\varepsilon_r$  为  $1179\sim 3146$ ,  $T_C$  为  $227\sim 317^\circ\text{C}$ ; 其中 A265 样品的综合性能最佳, 其  $d_{33}$  为  $425\text{ pC/N}$ ,  $k_p$  为  $0.50$ ,  $\varepsilon_r$  为  $3146$ ,  $T_C$  为  $253^\circ\text{C}$ , 在保持高压电常数的前提下有效提升了材料的居里温度。

### 补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250098> 查看。

### 参考文献:

- [1] EITEL R E, RANDALL C A, SHROUT T R, *et al.* New high temperature morphotropic phase boundary piezoelectrics based on  $\text{Bi}(\text{Me})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  ceramics. *Journal of Applied Physics*, 2001, **40**(10): 5999.
- [2] ZHANG S J, LEE S M, KIM D H, *et al.* Electromechanical properties of PMN-PZT piezoelectric single crystals near morphotropic phase boundary compositions. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90**(12): 3859.
- [3] LI F, ZHANG S J, YANG T N. The origin of ultrahigh piezoelectricity in relaxor-ferroelectric solid solution crystals. *Nature Communications*, 2016, **7**: 13807.
- [4] YAMAMOTO N, YAMASHITA Y, HOSONO Y, *et al.* Electrical and physical properties of repled PMN-PT single crystal sliver transducer. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2013, **200**(1): 16.
- [5] WANG D, CAO M, ZHANG S J, *et al.* Phase diagram and properties of  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  polycrystalline ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, **32**(2): 433.
- [6] WU J, CHANG Y F, YANG B, *et al.* Densification behavior and electrical properties of CuO-doped  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  ternary ceramics. *Ceramics International*, 2016, **42**(6): 7223.
- [7] ZHAO L Y, HOU Y D, CHANG L M, *et al.* Microstructure and electrical properties of 0.5PZN-0.5PZT relaxor ferroelectrics close to the morphotropic phase boundary. *Journal of Materials Research*, 2011, **24**(6): 2029.
- [8] RAMESH G, RAMACHANDRA M S, SIVASUBRAMANIAN V, *et al.* Electrocaloric effect in  $(1-x)\text{PIN}-x\text{PT}$  relaxor ferroelectrics. *Journal of Alloys Compounds*, 2016, **663**: 444.
- [9] QI X D, SUN E W, WANG J J, *et al.* Electromechanical properties of Mn-doped  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  piezoelectric ceramics. *Ceramics International*, 2016, **42**(14): 15332.
- [10] LUO N, ZHANG S J, QIANG L, *et al.* New  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  quaternary ceramics: morphotropic phase boundary design and electrical properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(24): 15506.
- [11] LI C C, XU B, LIN D B. Atomic-scale origin of ultrahigh piezoelectricity in samarium-doped PMN-PT ceramics. *Physical Review B*, 2020, **101**(14): 140102.
- [12] FENG X Y, LIU J T, GAO F, *et al.* Effect of sintering atmosphere on the microstructure and electrical properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, **33**: 11613.
- [13] FENG X Y, LI L L, XU X Y, *et al.* Microstructure evolution and properties of textured,  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics with plate-like  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$  template. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, **1002**: 175439.
- [14] LI F, ZHANG S J, XU Z. Piezoelectricity-an important property for ferroelectrics during last 100 years. *Acta Physica Sinica*, 2020, **69**(21): 217703.
- [15] XU X Y, FENG X Y, GAO F, *et al.* Phase structure and electrical properties of  $0.28\text{PIN}-0.32\text{PZN}-(0.4-x)\text{PT}-x\text{PZ}$  piezoelectric ceramics. *Crystals*, 2023, **13**(9): 1362.
- [16] LIM J B, ZHANG S J, SHROUT T R. Modified  $\text{Pb}(\text{Yb,Nb})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  ternary system for high temperature applications. *Ceramics International*, 2012, **38**(1): 277.
- [17] YOO J Y, LEE S H, LEE K S. Piezoelectric and dielectric properties of low temperature sintering  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  ceramics. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 2008, **9**(3): 91.
- [18] GUO Q H, LI F, XIA F Q, *et al.* Piezoelectric ceramics with high piezoelectricity and broad temperature usage range. *Journal of Materials*, 2021, **7**: 683.
- [19] WANG P B, GUO Q H, LI F, *et al.*  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  ternary ceramics with temperature-insensitive and superior piezoelectric property. *Journal of European Ceramic Society*, 2022, **42**: 3848.
- [20] WEI D D, HUANG H. Low-temperature sintering and enhanced piezoelectric properties of random and textured PIN-PMN-PT ceramics with  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, **100**(3): 1073.
- [21] LIN D, ZHANG S J, GORZKOWSKI E, *et al.* Investigation of morphotropic phase boundaries in PIN-PSN-PT relaxor ferroelectric ternary systems with high  $T_{r1}$  and  $T_c$  phase transition temperatures. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37**(8): 2813.

补充材料:

基于 MPB 线性规则设计的 PIN-PZN-PZ-PT  
压电陶瓷结构与性能研究

许晓宇<sup>1</sup>, 周黎阳<sup>2</sup>, 冯晓颖<sup>1</sup>, 王 挥<sup>2</sup>, 阎 彬<sup>2</sup>, 许 杰<sup>1</sup>, 高 峰<sup>1</sup>

(1. 西北工业大学 材料学院, 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072; 2. 中国航天科技集团有限公司第九研究院 第七七一研究所, 西安 710065)

表 S1 A、B、C 三组中各样品三方相和四方相的相对含量  
Table S1 Rhombohedral and tetragonal phase content of A, B and C

| Sample classification | Sample | T/% | R/% | Sample classification | Sample | T/% | R/% |
|-----------------------|--------|-----|-----|-----------------------|--------|-----|-----|
| A                     | A205   | 0   | 100 | C                     | C285   | 32  | 68  |
|                       | A225   | 33  | 67  |                       | C305   | 42  | 58  |
|                       | A245   | 48  | 52  |                       | C325   | 53  | 47  |
|                       | A265   | 67  | 33  |                       | C345   | 57  | 43  |
|                       | A285   | 81  | 19  |                       | C365   | 86  | 14  |
| B                     | B290   | 53  | 47  |                       |        |     |     |
|                       | B310   | 54  | 46  |                       |        |     |     |
|                       | B330   | 56  | 44  |                       |        |     |     |
|                       | B350   | 66  | 34  |                       |        |     |     |
|                       | B370   | 83  | 17  |                       |        |     |     |

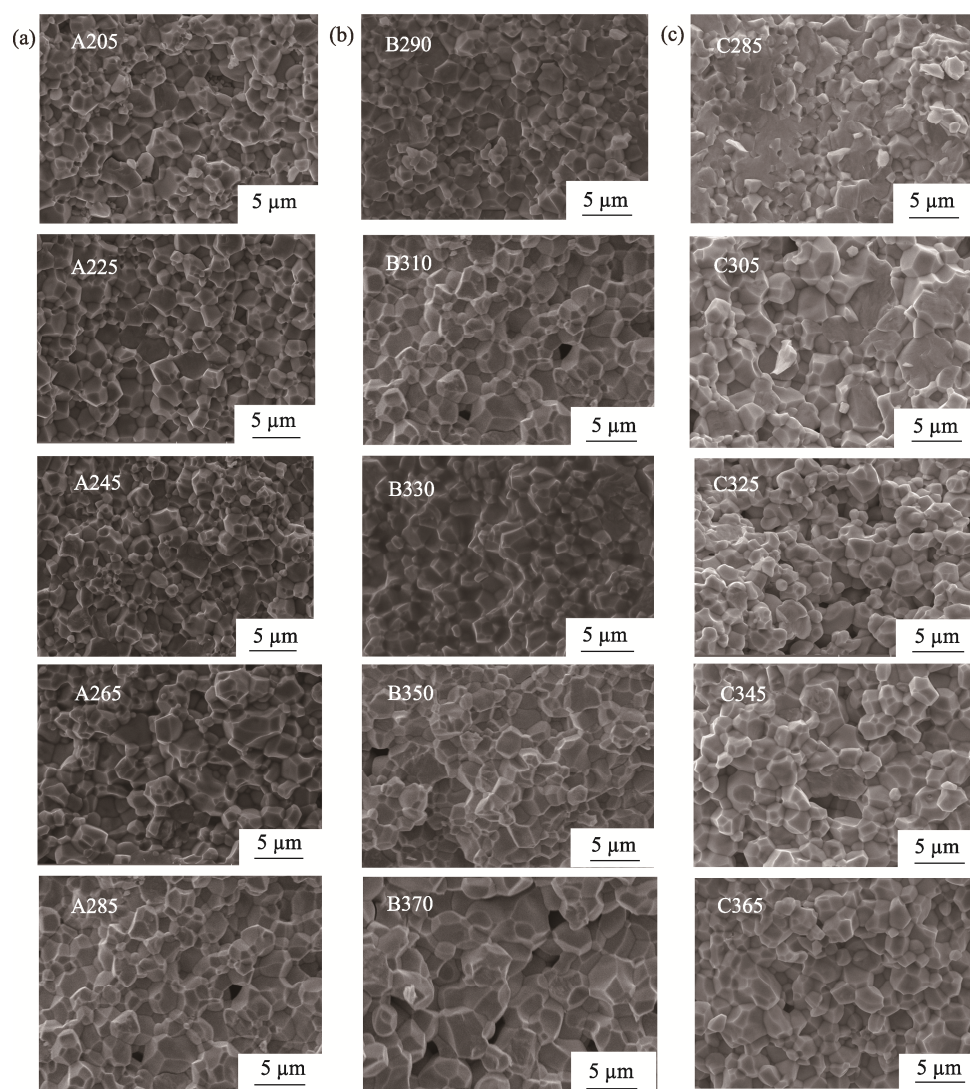


图 S1 PIZZT 陶瓷的 SEM 照片

Fig. S1 SEM images of PIZZT ceramics

(a) A205–A285; (b) B290–B370; (c) C285–C365

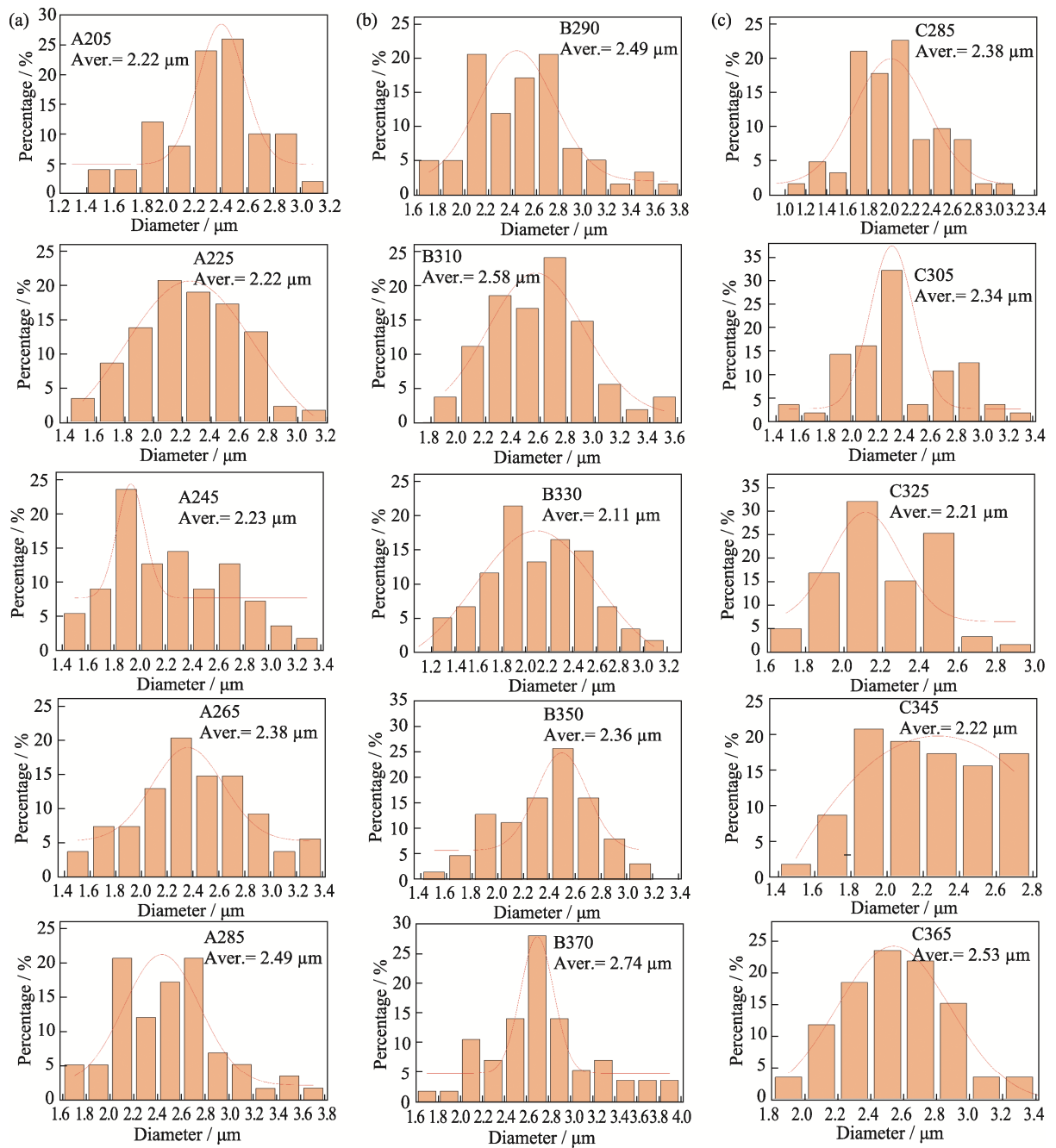


图 S2 PIZZT 陶瓷的晶粒尺寸分布图

Fig. S2 Grain size distribution of PIZZT ceramics

(a) A205–A285; (b) B290–B370; (c) C285–C365

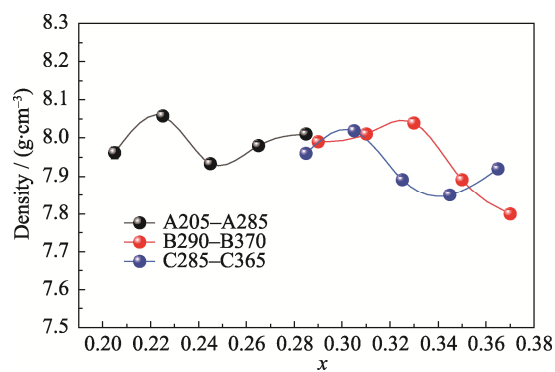


图 S3 PIZT 陶瓷随 PT 含量变化的密度

Fig. S3 Densities of PIZT ceramic as a function of PT content

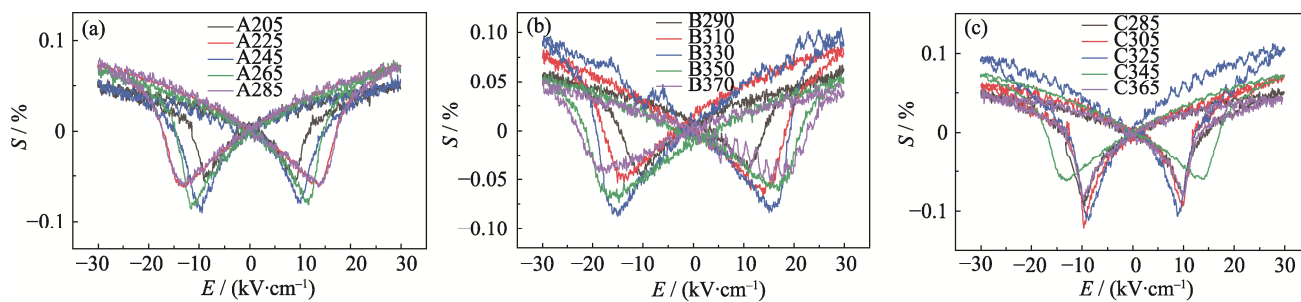


图 S4 PIZT 陶瓷的电致应变

Fig. S4 Electrostriction of PIZT ceramics

(a) A205–A285; (b) B290–B370; (c) C285–C365