

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2019.02.004

锆钛酸铅压电陶瓷的制备工艺研究

包秀兰, 陈燕, 吉红伟, 杨玉平, 伍尚华
(广东工业大学 机电工程学院, 广东 广州 510006)

摘要: 锆钛酸铅(PZT)陶瓷是一类重要的铁电、压电、介电材料, 具有较高的压电常数和机电耦合系数, 是制备超声换能器、压电变压器、滤波器和压电蜂鸣器等器件的基础材料, 在电子信息、机械工业、仪器仪表等领域占有重要地位。本文对锆钛酸铅粉体的合成以及其压电陶瓷的成型、烧结等制备工艺进行了国内外研究现状综述, 并对锆钛酸铅陶瓷未来的发展方向进行了展望。

关键词: 锆钛酸铅; 粉体合成; 固体无模成型; 低温烧结

中图分类号: TQ174.75

文献标识码: A

文章编号: 1000-2278(2019)02-0153-06

Review on the Preparations of Lead Zirconate Titanate Ceramics

BAO Xiulan, CHEN Yan, JI Hongwei, YANG Yuping, WU Shanghua

(School of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China)

Abstract: Lead zirconate titanate (PZT) ceramics are typical ferroelectric, piezoelectric and dielectric materials, with high piezoelectric constant and electromechanical coupling coefficient. They are the basic materials for many mechanic and electronic devices, such as ultrasonic transducer, piezoelectric transformer, filter and piezoelectric buzzer. They play an important role in the fields of electronic information, mechanical industry, instruments and meters. This review summarizes the researches on the preparing process of lead zirconate titanate ceramics, including the synthesis of lead zirconate titanate powder, the molding and sintering of the PZT ceramics. The future developments of the lead zirconate titanate ceramics are also discussed at the end.

Key words: lead zirconate titanate; synthesis of PZT powder; rapid prototyping; low temperature sintering

0 引言

1954年, 美国Jaffe B等发现了 $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ 系固溶体(PZT), 它具有压电性、介电性以及弹性^[1]。与其他压电材料相比, 锆钛酸铅压电陶瓷具有较高的居里温度(380 °C)和压电常数, 易掺杂改性、稳定性好等优点^[2-3], 在电子信息、机械工业、仪器仪表等领域具有很重要的地位, 是制备滤波器、变压器、超声换能器和电光、光声器件等大部分电子产品的基础材料。压电陶瓷的制备工艺很大程度上决定了陶瓷的最终性能, PZT陶瓷的制备工艺一般包括粉体合成、陶瓷的成型及烧结三大部分, 每一部分制备工艺对陶瓷最终的质量都有着至关重要的影响。

PZT粉体合成是制备PZT陶瓷的基础, PZT粉体

合成方法包括固相反应法和湿化学合成法, 为制得具有粒径分布均匀、范围窄、粒径小、纯度高、烧结性能好等优良特性的PZT粉体, 研究者在传统粉体合成工艺基础上进行了大量的探索, 得到了如机械化学固相反应法^[4]、水溶性共沉淀方法^[5]、微波-水热法^[6]、溶剂热合成法^[7]以及氧化剂过氧化氢合成法^[8]等新粉体合成工艺。

成型是陶瓷制备过程中必不可少的一环, 随着微电子机械系统(MEMS)技术的快速发展, 人们对微型电子器件的需求日益剧增^[9-11]。而传统成型工艺制备结构复杂、精密、微型尺寸的压电陶瓷不仅工艺复杂、成本高、周期长且依赖于模具^[12-13]。固体无模成型法(Solid Freeform Fabrication, SFF)由于不需要模具且成型速度快、精度高, 可以直接制

收稿日期: 2018-09-23。

修订日期: 2018-11-27。

基金项目: 2016年广东省前沿与关键技术创新专项资金(2016B090915002); 广东省引进创新创业团队项目(2016ZT06G375); 国家自然科学基金青年项目(11804059); 2017年广东工业大学研究生创新项目(2017YJSCX004)。
通信联系人: 陈燕(1983-), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2018-09-23.

Revised date: 2018-11-27.

Correspondent author: CHEN Yan(1983-), female, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: yanchen@gdut.edu.cn

备出几何结构复杂的微型精密陶瓷, 备受国内外研究者关注^[14-15]。

烧结是继陶瓷成型工艺后又一重要且产生质变的一环, PZT的烧结温度在1300℃左右, 而PbO在800℃便会挥发。PbO挥发不仅会降低材料的致密度、性能以及烧结活性等, 同时会污染环境。因此学者们对实现PZT陶瓷的低温烧结进行了大量研究, 实现PZT陶瓷的低温烧结不仅可以有效防止PbO挥发, 同时可以降低烧结能耗, 实现多层压电器件的电极与陶瓷的共烧结, 降低器件成本^[16]。

本文主要阐述了PZT陶瓷制备工艺过程的粉体合成、陶瓷成型及烧结三大工艺的原理和特点, 综述了每一工艺的国内外最新研究现状, 并对PZT陶瓷的未来研究方向进行了展望。

1 PZT粉体的合成

PZT粉体的性能决定了其陶瓷的性能, 因此PZT粉体合成工艺对其压电陶瓷性能的影响至关重要。目前, PZT粉体的合成方法分为两大类, 固相反应法和湿化学合成法, 湿化学合成法又分为溶胶-凝胶((Sol-Gel)法、水热合成法和化学共沉淀法。

1.1 固相反应法

固相反应法是制备陶瓷粉末的传统方法, 具有工艺简单、生产成本低等特点, 在工业生产上具有广泛的应用。但该合成方法也具有显著的缺点。由于采用机械球磨的方法混合原料, 不仅易引入球磨介质, 且不易混合均匀, 得到的产物不纯, 且合成温度较高, 粉体颗粒较粗等。

为了保留固相反应法工艺简单、成本低的优点, 同时解决其合成温度高、合成粉体颗粒粗及铅挥发等问题, 研究者们对机械化学固相反应法合成PZT粉体进行了一系列的研究。机械化学固相反应法是以机械能代替热能激活反应物进行固相反应, 将反应物经湿法球磨混合均匀后, 再置于高速摇摆磨或行星球磨机中干法球磨反应合成粉体。Praveenkumar B等^[4]以甲苯为溶剂, 将PbO、ZrO₂、TiO₂和La₂O₃混合置于高能行星球磨机中, 以250 r/min的转速球磨30 h获得部分已转变成钙钛矿结构的纳米(约25 nm)PLZT粉体。Kumar A等^[7]采用相同的原料和方法, 优化实验参数, 在150 r/min的转速下, 球磨5 h制得了与上述结构和粒径相似的纳米PLZT粉体。

1.2 湿化学合成法

相比于固相反应法, 湿化学合成法可以实现原

料在分子或原子水平上的混合, 混合得更均匀, 且反应进程能精确控制, 合成温度也较固相法低, 合成的粉体超细且具有良好的烧结活性。

1.2.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是一种较为新兴的粉体合成法。溶胶-凝胶法制备粉体具有合成温度低(300-750℃), 粒径分布均匀、范围窄、粒径小(可达十几纳米)、纯度高等优点。但该方法合成PZT粉体仍然有所不足, 如合成工艺复杂、对条件要求严格、合成周期长以及煅烧温度仍较高等。目前, 国内外对溶胶-凝胶法合成PZT粉体的研究主要集中在选择合适的原料和溶剂以降低水解和缩聚的反应速率形成稳定、均匀的凝胶, 以及降低粉体的合成温度。Hu Y H等^[18]以醋酸铅、异丙基钛和正丙醇锆为原料, 乳酸作为稳定剂, 乙二醇作为络合剂, 醋酸和去离子水作为溶剂, 形成凝胶, 在750℃的温度下煅烧得到了粒径为100 nm的PZT(95/5)粉。Rodríguez-Aranda M C等^[19]在上述原料和溶剂的条件下, 以四异丙醇钛的形式引入钛, 在300-800℃的温度下退火处理, 制得粒径为578-611 nm的PZT粉。Fernández C P等^[20]采用乙酰丙酮作为络合剂降低水解速率, 以钛酸正丁酯、正丁醇锆、硝酸铁、硝酸钴为原料, 制备出粒径约为250 nm的磁电两相复合PZT/Fe₂CoO₄粉。

1.2.2 化学共沉淀法

化学共沉淀法是制备含有两种及以上金属元素的复合氧化物超细粉体的常用方法。共沉淀法合成粉体具有煅烧温度低、工艺简单、合成周期短等优点, 合成的粉体化学成分均一、粒径分布窄且均匀。但共沉淀法合成的粉体易形成团聚且化学组成不均匀。目前, 国内外对共沉淀法合成PZT粉体的研究主要集中在选择合适的原料、沉淀剂, 控制操作条件以得到组成均匀、无团聚的共沉淀物, 以及用低的煅烧温度合成超细粉体。Kong L等^[6]采用新的水溶性共沉淀方法, 以水稳定的钛酸酯螯合物TYZOR®TE代替易水解的四氯化钛等前驱体, 水合硝酸氧锆和硝酸铅分别为锆和铅的前驱体, 氨水为沉淀剂, 控制溶液的pH值在8.9-9.1范围内, 将所得沉淀物在550℃下煅烧后, 获得钙钛矿结构的PZT粉体。Janrao P S等^[21]采用醋酸铅、硝酸镧、正丙醇锆、钛酸四异丙酯为前驱体, 前驱体溶液在60℃下搅拌20 min后, 加入pH=12的氢氧化钠溶液升温到80℃继续搅拌沉淀, 将所得的沉淀物在800℃煅烧得到近准同型相界的掺镧PZT粉体。

1.2.3 水热合成法

水热合成法是氧化物在100-1000℃的温度和

1 MPa–1 GPa的压力条件下的水溶液中发生化学反应合成粉体的方法。水热合成法反应速度快,可以快速合成化学组成均一的超细粉体,且可以通过控制反应时间控制粉体的分散性和粒径。周盈盈等^[22]以钛酸四正丁酯、八水氧氯化锆、硝酸铅作为反应前驱物,氢氧化钾作为矿化剂,氨水为沉淀剂采用两步水热法合成了PZT($Zr/Ti = 52/48$)粉体(粒径约1–2 μm)。基于水热合成法,又发展起了微波–水热法和溶剂热合成法。微波–水热法是基于传统的水热合成法,利用微波对溶液进行搅拌和加热的合成法。微波–水热合成法具有升温速度快、加热均匀、无温度梯度等优点,因此在制备PZT陶瓷粉上也有研究报道。Oliveira C A等^[6]采用八水氧氯化锆、硝酸铅、二氧化钛为原料,氢氧化钾作为矿化剂,在180 $^{\circ}\text{C}$ 的微波炉(2.45 GHz, 600 W)中反应2 h,制得粒径约为1–3 μm 的PZT粉体。溶剂热合成法与水热合成法的区别是溶剂热合成法中的溶剂不是水,而是有机溶剂或非水溶媒,反应物分散在有机溶剂中变得活泼易于发生反应。溶剂热合成法具有制备过程简单且易于控制、合成温度低、合成粉体分散性好等优点。刘军等^[7]采用氧氯化锆、四氯化钛、醋酸铅为原料,氨水为沉淀剂,加入醇水溶液进行分散,经过溶剂热反应后制得粒径均匀的钙钛矿结构PZT粉体。

采用以上三种湿化学合成法合成PZT粉体中往往残留有碳、卤化物等杂质,影响材料的性能。氧化剂过氧化氢合成法(Oxidant Peroxide Method, OPM)是一种合成基于铅或铋的铁电氧化物粉体的新方法,通过铅离子与某些水溶性过氧化物之间发生的氧化–还原反应形成非晶的活性粉体,经过适当的热处理,即可得到所合成的铁电氧化物粉体。Gonçalves M D等^[8]以水合硝酸锆、氧化镧、硝酸、钛单质粉末、过氧化氢、氨水、硝酸铅为原料,采用OPM法合成了具有钙钛矿结构的掺镧的PZT粉体,具有均一性和良好的烧结活性。OPM合成法在稀土元素掺杂PZT粉体的合成等领域具有广阔前景。

2 PZT陶瓷的成型工艺

传统的PZT陶瓷成型工艺主要有轧膜成型、干压成型、静水压成型、流延成型以及注射成型。轧膜成型、干压成型、静水压成型、流延成型的成型工艺复杂、效率低,且难以制备出几何形状复杂的PZT器件。相较于前几种成型方法,注射成型法可以成型出几何形状相对复杂且精度相对高的陶瓷零部

件,但依然摆脱不了传统成型方法需要模具束缚。

固体无模成型是一种新兴的陶瓷成型技术,与传统的成型技术相比,无模成型过程中不需要任何模具或辅助工具,且可以直接快速成型出多材料、高精度、复杂结构、微尺寸的陶瓷器件。陶瓷的固体无模成型通常包括立体光刻成型技术(Stereolithography Apparatus, SLA)、喷墨打印技术(Ink-Jet Printing)、直写成型技术(Direct Writing)、熔化沉积技术(Fused Deposition of Ceramics, FDC)等。

2.1 立体光刻技术

采用立体光刻技术成型PZT压电陶瓷零件的具体工艺流程为:首先将PZT陶瓷粉与光敏树脂配制成PZT陶瓷浆料,球磨混合均匀后置于立体光刻设备中工作台内,然后将所需成型零件通过CAD软件建立出对应的三维模型,软件根据设置的层厚对模型进行切片,即可得到激光束在每一层的x、y方向的扫描数据以及工作台在z轴的升降位移数据。最后,CAD软件将这些数据传入立体光刻机中,设备即可按照对应数据实现对零件的打印成型。由于PZT陶瓷粉密度大,与树脂混合易产生沉降,且PZT粉折射率高,与树脂折射率相差较大,固化深度较小。因此,相对于其它陶瓷,PZT陶瓷的光固化成型相对困难^[23],目前国内外对PZT陶瓷的光固化成型研究还处于初级阶段。

Chu G T等^[23]研究表明,由于PZT折射率较高,难以用直接SLA法成型,他们先采用SLA法制备出环氧树脂模具,然后将PZT陶瓷悬浮液浇注到模具里进行热固化,随后除去模具并烧结(即间接SLA法),制得PZT压电陶瓷致动器。随后,Sun C等^[24]采用蒙特卡罗射线追踪法研究了材料性能对陶瓷微立体光固化成型(Micro-Stereolithography, μSL)过程中光散射的影响。研究得出:由于PZT陶瓷颗粒与光敏树脂折射率之差较大($\Delta n = 1$),且PZT颗粒平均粒径与紫外光波长相差较大(636 μm),与二氧化硅和氧化铝相比,PZT陶瓷溶液的光散射强度居中,并采用此方法成功制备出内径为100 μm ,外径350 μm ,高为400 μm 的PZT微管陶瓷坯体。Dufaud O等^[25]研究了适用于立体光刻成型的PZT陶瓷溶液的流变性能。将固相含量为45.5 vol%的陶瓷溶液在最佳成型条件下制备出1–3型PZT陶瓷棒,在低于950 $^{\circ}\text{C}$ 的富铅气氛下烧结,得到致密度为94.7%的PZT陶瓷。之后,该课题组^[26]又报道了PZT陶瓷溶液中的氧扩散对SLA成型精度的影响,分别研究了实验的操作条件(氧分压、温度)和溶液的组成成分(粘度、固相含量、除氧剂)对成型时的

固化宽度的影响。Yang Y等^[27]采用SLA工艺制备了具有高介电性的电容器。当陶瓷溶液的固相含量为18vol%时,制备出的电容器在频率为100 Hz时的介电常数和介质损耗分别为120和0.028,当电流密度为0.5 A·g⁻¹时电容器的比电容为63 F·g⁻¹。循环伏安曲线表明3D打印的电容器具有低的电阻和理想的电容性。

2.2 喷墨打印成型技术

喷墨打印成型技术的工作原理是将配制好的陶瓷墨水经过喷头加压喷出,喷出的墨水滴沉积在由计算机控制的某一空间位置,这样层层堆积,完成陶瓷成型。Derby B等^[28]课题组较早地开始研究采用喷墨打印法成型PZT陶瓷,起初他们以较低固相含量(2.2vol%)的PZT陶瓷溶液为原料,采用此方法打印出复杂的二维形状PZT陶瓷,但打印层数不能超过20层。之后,该课题组又研究了混合时间、分散剂含量、固相含量以及磨料方法等溶液制备工艺参数对PZT陶瓷溶液粘度的影响,最后制备了两种不同工作温度下的高固相含量(30 vol%)、低粘度的PZT陶瓷溶液,并成功地通过了喷墨打印试验^[29-30]。随后该小组又通过研究分散剂和溶剂组成制得了可用于喷墨打印的固相含量高达40 vol%的PZT陶瓷溶液,并且采用固相含量为35 vol%的PZT陶瓷溶液打印出的陶瓷坯体经烧结后几乎达到全致密(孔隙率小于1%)^[31]。Noguera R等^[32-33]以10 vol%的PZT溶液为原料,并通过调整喷头的驱动参数来控制喷射和冲击现象,采用喷墨打印法制备出了1-3型PZT陶瓷微柱坯体,经烧结后陶瓷微柱致密,这种压电陶瓷结构有可能制成高频超声换能器进而提高超声探头的空间分辨率。

目前,在PZT陶瓷的快速成型应用中,由于其成型原理是逐层叠加,而且制备的陶瓷原料中含有大量的溶剂,会导致成型出的陶瓷毛坯在经脱脂、烧结后会产生变形、裂纹和孔隙等缺陷,进而导致其介电和压电性能不如传统成型工艺成型的陶瓷,而如果减小陶瓷溶液中的溶剂浓度,成型的难度则会随之增加。目前,对PZT陶瓷的快速成型研究主要集中在调整PZT陶瓷浆料的配方和成型工艺参数以提高其成型陶瓷质量。

3 PZT陶瓷的低温烧结

烧结是PZT陶瓷制备工艺中非常重要的一环,所制成陶瓷质量的优劣在很大程度上取决于其烧结过程。前面工艺中所合成粉的优劣和成型效果也会影响烧成效果。

目前实现PZT的低温烧结可以通过两种方法:一种是在制粉工艺或烧结工艺上改进,但降温幅度小且有限。第二,在材料中加入添加物,但添加物的引入往往会降低陶瓷的电学性能,因此,如何实现在降低烧结温度的同时使陶瓷具有优良的电学性能是目前研究者们拟解决的关键问题。这些添加物在PZT中主要通过三种方式降低烧结温度:一种方式是添加物与烧结主相形成固溶体,如MnO₂、Bi₄Ti₃O₁₂、Ba₂TiSi₂O₈、BaCu_{0.5}W_{0.5}O₃(BCW)、BiFeO₃(BF)等,它们进入PZT中使主晶相产生晶格畸变进而促进离子扩散降低烧结温度。Chua B W等^[34]通过添加MnO₂、Bi₄Ti₃O₁₂和Ba₂TiSi₂O₈复合掺杂剂,实现了在1050 °C的低温下制备了性能优异的PZT陶瓷,这些掺杂剂的加入与烧结主体形成固溶体,不仅可以降低烧结温度,并且显著改善了材料的压电性能,但这种方法降温幅度有限。Oh Y K等^[35]向Pb(Mg, W)O₃-Pb(Ni, Nb)O₃-Pb(Zr, Ti)O₃陶瓷中同时添加Li₂CO₃、CaCO₃和BiFeO₃在920 °C下烧结得到的陶瓷具有优异的压电性能,并研究了BiFeO₃含量对材料电学性能的影响。

第二种方式是添加物与烧结主体形成液相,如低熔点的添加物, Li₂CO₃, Bi₂O₃, CdO, Pb₃O₄和Ba(W_{1/2}Cu_{1/2})O₃等,它们进入PZT中在烧结前期形成了液相,促使晶粒重排和强化接触,加速气孔的排除和晶粒生长,促进烧结进行,这种添加物降温幅度较大,但残留在材料中的添加物会影响材料性能。晁小练^[36]通过向PZT-PMN-PZN中添加ZnO-Li₂CO₃、Pb₃O₄和Ba(W_{1/2}Cu_{1/2})O₃添加剂,使陶瓷形成液相烧结,进而将烧结温度降至920 °C,可获得纯钙钛矿相结构,同时也获得较佳的综合电性能。Sangawar S R等^[37]向掺镧的PZT陶瓷中添加玻璃料LiBiO₂(Li₂CO₃+Bi₂O₃)使材料烧结温度降至1000 °C,但其压电性和介电性相比传统1270 °C烧结的PZT陶瓷有所恶化。郑阳^[38]向掺钐的PZT陶瓷中加入玻璃助烧剂LBBS将材料的烧结温度从1200 °C降至900 °C, LBBS的加入提高了材料的介电性能,但降低了压电性能。Shi X M等^[39]向Pb(Zr_{0.965}Ti_{0.035})O₃中加入CdO形成液相将材料烧结温度从1350 °C降至1100 °C,但随着CdO加入,材料的电学性能也有所恶化。

最后一类添加物,如CuO、Li₂CO₃、V₂O₅等,它们进入PZT中,在烧结初期,添加物形成液相促进烧结,在烧结后期又被吸入主晶相中取代原固溶体中离子实现改性,这种添加物可以在降低烧结温度的同时提高材料的性能,因而是低

温烧结PZT的一种理想方法。Siddiqui M等^[40]向 $\text{Pb}_{0.93}\text{La}_{0.02}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (PLSZT)陶瓷中掺杂低熔点的 Li_2CO_3 (720 °C), 当 Li_2CO_3 浓度为1 mol%时, 烧结温度为850 °C时, 获得单一钙钛矿结构的PLSZT陶瓷。Yoon S J等^[41]研究得出当CuO添加量为1wt.%时, $0.90\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3-0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3-0.05\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的烧结温度可以降至900 °C, 但电学性能中等, 添加 Bi_2O_3 适当提高了材料电学性能。随后, Dinh Gio P等^[42]系统地研究了CuO对 $0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3-0.125\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.075\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 陶瓷结构和性能的影响, 研究表明CuO进入材料中在烧结初期与PbO形成低共熔物, 促进烧结, 后期 Cu^{2+} 进入B位实现对材料改性, 当CuO含量为0.125wt.%, 烧结温度为850 °C时, 材料获得了优良的电学性能。

4 展望

PZT压电陶瓷具有优异的压电与介电性能, 在光学、声学、电子科学领域都有广泛应用, 是应用最多的一种压电材料, 其在未来的发展方向主要集中在以下几个方面:

(1)复杂结构PZT的快速成型。快速成型技术不需模具和机械加工直接成型出形状复杂的陶瓷器件和多功能性的复合材料, 能大大提高PZT陶瓷生产效率、节约制造成本。

(2)对低温烧结PZT陶瓷的深入研究。目前PZT的低温烧结技术还不能彻底解决铅挥发问题, 需进一步研究降低烧结温度, 在保证材料的优异性能的同时节约生产成本、提高生产效率并有利于环保。

(3)发展性能优异的无铅系列压电陶瓷。深入研究无铅系列压电陶瓷, 使其性能可以与PZT陶瓷性能媲美, 代替PZT陶瓷在各领域中的角色。

(4)发展多功能铁电/铁磁复合材料, 在磁传感器、微波器件、反馈系统、微位移器、信息存储器等领域具有广阔的前景。

参考文献:

- [1]JAFTE B, ROTH R S, MARZULLO S. Piezoelectric properties of lead zirconate - lead titanate solid- solution ceramics[J]. Journal of Applied Physics, 1954, 25(6): 809-810.
- [2]LIU W, LIU W T, WANG Y Z, et al. Piezoelectric and mechanical properties of CaO reinforced porous PZT ceramics with one-dimensional pore channels[J]. Ceramics International, 2017, 43(2): 2063-2068.
- [3]KALEM V, ÇAM İ, TIMUÇIN M. Dielectric and piezoelectric properties of PZT ceramics doped with strontium and lanthanum [J]. Ceramics International, 2011, 37(4): 1265-1275.
- [4]PRAVEENKUMAR B, KUMAR H H, KHARAT D K, et al. Investigation and characterization of La-doped PZT nanocrystalline ceramic prepared by mechanical activation route [J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 112(1): 31-34.
- [5]KONG L, KARATCHEVTSEVA I, HOLMES R, et al. New synthesis route for lead zirconate titanate powder[J]. Ceramics International, 2016, 42(6): 6782-6790.
- [6]OLIVEIRA C A, LONGO E, VARELA J A, et al. Synthesis and characterization of lead zirconate titanate (PZT) obtained by two chemical methods[J]. Ceramics International, 2014, 40(1, Part B): 1717-1722.
- [7]刘军, 韩晓春, 田沃, 等. 溶剂热法合成PZT粉体的研究[J]. 稀有金属材料与工程. 2013, (S1): 41-44.
LIU J, HAN X C, TIAN W, et al. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, (S1): 41-44.
- [8]GONÇALVES M D, CAMARGO E R. Lanthanum-doped PZT synthesized by the oxidant peroxide method and sintered by conventional and microwave routes[J]. Ceramics International, 2017, 43(3): 3004-3009.
- [9]GREVE D W, OPPENHEIM I J. MEMS ultrasonic transducer for monitoring of steel structures[J]. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2002, 4696: 256-264.
- [10]JAIN A, GREVE D W, OPPENHEIM I J. A MEMS phased array transducer for ultrasonic flaw detection[C]// Sensors, 2002 IEEE. Proceedings of IEEE, 2002, 1: 515-520.
- [11]LAY H S, QIU Y, AL-RAWHANI M, et al. Progress towards a multi-modal capsule endoscopy device featuring microultrasound imaging [C]// Ultrasonics Symposium. IEEE, 2016.
- [12]LI L, XU Z, XIA S, et al. PIN-PMN-PT single-crystal-based 1-3 piezoelectric composites for ultrasonic transducer applications[J]. Journal of Electronic Materials, 2013, 42(8): 2564-2569.
- [13]ZHOU P, HONG DU J. Research on polymerization of PMN-PZT piezoelectric ceramic by gelcasting using NMAM system [J]. Advanced Materials Research, 2013: 312-315.
- [14]BOURELL D L, BEAMAN J J, MARCUS H L, et al. Solid freeform fabrication: An advanced manufacturing approach [C]// Proceeding of the Solid Freeform Fabrication Symposium, University of Texas, Austin, TX, 1990: 1-7.
- [15]李亚运. 陶瓷无模直写成型技术的研究[D]. 北京: 清华大学博士学位论文, 2015.
- [16]朱福莉. 低温共烧PZT基压电陶瓷的研究及多层器件的制备 [D]. 南京: 南京航空航天大学硕士学位论文, 2015.
- [17]KUMAR A, PRASAD V V B, RAJU K C J, et al. Lanthanum

- induced diffuse phase transition in high energy mechanochemically processed and poled PLZT 8/60/40 ceramics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 654: 95–102.
- [18] HU Y H, YAO H Y, YU Z J, et al. Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ nano-powder and its structural stability of perovskite[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2016, 45(3): 571–574.
- [19] RODRÍGUEZ-ARANDA M C, CALDERÓN-PI A F, HERNÁNDEZ-LANDAUVERDE M A, et al. Photoluminescence of sol – gel synthesized PZT powders[J]. *Journal of Luminescence*, 2016, 179: 280–286.
- [20] FERNÁNDEZ C P, ZABOTTO F L, GARCIA D, et al. In situ sol-gel co-synthesis at as low hydrolysis rate and microwave sintering of PZT/ Fe_2CoO_4 magnetoelectric composite ceramics [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(8): 5925–5933.
- [21] JANRAO P S, MATHE V L. Phase tuning in lanthanum doped lead zirconate titanate near morphotropic phase boundary using chemical co-precipitation route and their dielectric properties [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(1): 1078–1085.
- [22] 周盈盈, 高小琴, 常钢, 等. 高性能锆钛酸铅(PZT)粉体的水热法合成及其压电陶瓷性能研究[J]. *湖北大学学报(自然科学版)*, 2016, (02): 91–96.
- ZHOU Y Y, GAO X Q, CHANG G, et al. *Journal of Hubei University (Natural Science Edition)*, 2016, (02): 91–96.
- [23] CHU G T, BRADY G A, MIAO W, et al. Ceramic SFF by direct and indirect stereolithography[J]. *MRS Proceedings*, 1998: 542.
- [24] SUN C, ZHANG X. The influences of the material properties on ceramic micro-stereolithography[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2002, 101(3): 364–370.
- [25] DUFAUD O, MARCHAL P, CORBEL S. Rheological properties of PZT suspensions for stereolithography[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22(13): 2081–2092.
- [26] DUFAUD O, CORBEL S. Oxygen diffusion in ceramic suspensions for stereolithography[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2003, 92(1–3): 55–62.
- [27] YANG Y, CHEN Z, SONG X, et al. Three dimensional printing of high dielectric capacitor using projection based stereolithography method[J]. *Nano Energy*, 2016, 22: 414–421.
- [28] WINDLE J, DERBY B. Ink jet printing of PZT aqueous ceramic suspensions[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1999, 18(2): 87–90.
- [29] DERBY B, LEE D H, WANG T, et al. Development of PZT suspensions for ceramic ink-jet printing[J]. *MRS Proceedings*, 2002: 758.
- [30] LEE D H, DERBY B. Preparation of PZT suspensions for direct ink jet printing[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(6): 1069–1072.
- [31] WANG T, DERBY B. Ink-jet printing and sintering of PZT[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(8): 2053–2058.
- [32] NOGUERA R, LEJEUNE M, CHARTIER T. 3D fine scale ceramic components formed by ink-jet prototyping process[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25(12): 2055–2059.
- [33] LEJEUNE M, NOGEURA R, MOUGENOT M, et al. Processing of ceramics by ink-jet printing[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29: 905–911.
- [34] CHUA B W, LU L, LAI M O, et al. Investigation of complex additives on the microstructure and properties of low-temperature sintered PZT using the Taguchi method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 386(1–2): 303–310.
- [35] OH Y K, YOO J, PARK M H, et al. Dielectric and piezoelectric properties of PMW-PNN-PZT ceramics sintered at low temperature with high d33 piezoelectric coefficient[C]// *Applications of Ferroelectrics Held Jointly with 2012 European Conference on the Applications of Polar Dielectrics and 2012 International Symp Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials*, IEEE, 2012: 1–2.
- [36] 晁小练. 低温烧结PZT基压电陶瓷材料的研究及器件开发[D]. 陕西师范大学, 2010.
- [37] SANGAWAR S R, PRAVEENKUMAR B. Structural and electrical properties of low temperature sintered PZT ceramics [J]. *Ferroelectrics*, 2017, 517(1): 66–74.
- [38] 郑阳. 钕掺杂PZT基压电陶瓷的低温烧结[J]. *现代盐化工*, 2018, (01): 7–10.
- ZHENG Y. *Modern Salt and Chemical Industry*, 2018, (01): 7–10.
- [39] SHI X, CUI H, ZENG T, et al. Low-temperature sintering of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x)(\text{Zr}_{0.965}\text{Ti}_{0.035})\text{O}_3$ ferroelectric ceramics for multilayer device application [J]. *Advances in Applied Ceramics*, 2017, 116(5): 1–5.
- [40] SIDDIQUI M, MOHAMED J J, AHMAD Z A. Piezoelectric and dielectric properties of $\text{Pb}_{0.93}\text{La}_{0.02}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ceramics doped with Li_2CO_3 at low sintering temperature [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(2): 2644–2649.
- [41] YOON S J, CHOI J W, CHOI J Y, et al. Influences of donor dopants on the properties of PZT-PMS-PZN piezoelectric ceramics sintered at low temperatures[J]. *Journal- Korean Physical Society*, 2010, 57(4): 863–867.
- [42] GIO P D, VUONG L D, HOA H T T. Electrical properties of CuO-doped PZT-PZN-PMnN piezoelectric ceramics sintered at low temperature[J]. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2014, 02(11): 20–27.