

La_2O_3 掺杂对光固化增材制造锆钛酸铅压电陶瓷成形与电学性能的影响

贺俊超², 段文俊², 李 轩², 周士翔³, 龚小龙², 陈 鹏², 陈安南⁵, 吴甲民⁴,
闫春泽⁴, 孙华君¹, 刘 凯^{1,2}, 史玉升⁴

(1. 武汉理工大学, 硅酸盐科学与先进建材全国重点实验室, 中国 武汉 430070; 2. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 中国 武汉 430070; 3. 武汉理工大学交通与物流工程学院, 中国 武汉 430070; 4. 华中科技大学材料科学与工程学院, 材料成形与模具技术全国重点实验室, 中国 武汉 430074; 5. 香港城市大学机械工程系, 中国 香港 999007)

摘 要: 针对光固化增材制造 PZT 压电陶瓷在成形困难与电学性能不足方面的挑战, 本工作提出前驱体光固化-固相反应协同优化策略。以 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-PbCO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 为前驱体配制浆料, 通过光固化成形后在 1270 °C 进行固相反应烧结, 实现成形质量与电学性能的同时提升。结果表明, 在相同曝光条件下, 前驱体浆料的单层固化厚度约为 80 μm , 较预烧 PZT 粉体浆料(约 25 μm)提高约 2.2 倍。引入 La_2O_3 后, 光斑半宽 w_0 降低约 20%, 横向过曝得到有效抑制。3%(摩尔分数) La_2O_3 掺杂样品的剩余极化强度 P_r 与压电系数 d_{33} 分别达到 32.78 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 350.6 $\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$, 相较未掺杂样品分别提升约 6.6 倍与 70%, 并表现出 $\gamma \approx 1.85$ 的介电弛豫特征。 La_2O_3 在固化阶段通过增强局域光吸收抑制线宽扩展, 在烧结阶段通过晶粒与畴结构调控提升铁电与压电响应。基于该策略, 本工作制备了最小杆径约 450 μm 的桁架结构 PZT 压电陶瓷, 为光固化增材制造高性能复杂结构 PZT 器件的应用奠定了理论基础。

关键词: 光固化增材制造; 锆钛酸铅压电陶瓷; 成形精度; 电学性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)09-2974-15

网络出版时间: 2026-08-18



锆钛酸铅(PZT)压电陶瓷因其优异的机电耦合性能, 在传感、驱动及能量收集等领域具有广泛应用^[1-5]。随着相关器件向集成化、小型化与定制化方向发展, PZT 压电陶瓷器件对结构精细化与复杂化提出了更高要求。尤其在传感器、声学器件与能量收集系统中, 器件性能与几何形貌高度相关, 多孔结构^[6, 7]、曲面结构^[8-10]及周期孔阵列^[11, 12]等复杂几何构型被频繁采用。因此, 结构设计已成为提升器件综合性能的重要手段。然而, 陶瓷材料固有的高脆性限制了传统减材加工的适用范围, 该类工艺通常仅适用于制备圆柱体、立方体与环形等结构简单的器件, 复杂结构 PZT 压电陶瓷器件的高效制备仍面临显著挑战。

增材制造(AM)通过逐层堆积实现成形, 可直接制备形状复杂的陶瓷器件, 被认为是制备复杂构型 PZT 压电陶瓷的重要途径^[13-16]。在多种陶瓷增材制造技术中, 光固化成形(VPP)因具备较高的成形精度与良好的表面质量而受到广泛关注^[17-23]。然而, 现有 PZT 光固化体系通常采用预烧后的 PZT 粉体作为陶瓷填料。该类粉体折射率较高且对紫外光吸收较强, 易削弱光在浆料中的有效传播并限制固化深度, 进而引发层间结合不足与打印精度下降等问题。

针对上述限制, 已有研究主要从陶瓷相与光敏树脂体系 2 个方面进行改进: 1) 通过在 PZT 粉体表面引入聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯或可溶性淀粉等低折射率、弱吸收的有机组分, 以改善浆料中的

收稿日期: 2026-02-28。 修订日期: 2026-03-31。

基金项目: 国家重点研发计划青年科学家项目(2021YFB3703100); 国家自然科学基金(52202066); 2023 年湖北省重大攻关项目(JD) (2023BAA023)。

第一作者: 贺俊超(1996—), 男, 博士研究生。

通信作者: 刘 凯(1987—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2026-02-28. Revised date: 2026-03-31.

First author: HE Junchao (1996—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 335016@whut.edu.cn

Correspondent author: LIU Kai (1987—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: liukai19870222@163.com

光传播条件并提升固化深度^[24-26]; 2) 通过调节单体/低聚物组成, 并选用高分子量且反应活性更高的树脂体系以增强固化动力学, 从而提高层间结合^[27, 28]。尽管上述工作为复杂结构 PZT 器件的制备提供了有益参考, 但对 PZT 陶瓷浆料固化行为的整体改善仍较为有限。对于高固含量浆料体系, 优化固化性能与实现复杂结构的高精度成形仍然具有挑战, 同时成形后陶瓷的电学性能也难以稳定保障。

为进一步突破固化与成形瓶颈, 有研究提出以合成 PZT 的原始粉体作为填料配制浆料, 并结合 VPP 工艺实现 3D 打印成形的新策略^[29]。该策略认为铅源选择是影响固化行为的关键因素之一, 其中, 以碳酸铅(PbCO_3)替代 PbO 可显著提升浆料的固化性能, 从而改善可打印性; 同时, 引入 La_2O_3 以增强 PZT 陶瓷的电学性能。该工作为 VPP 高性能 PZT 压电陶瓷提供了重要思路。然而, 后续研究表明, PbCO_3 在高温过程中分解生成 PbO 与 CO_2 , 脱脂后易引入并残留较多孔隙, 且该类孔隙在后续烧结阶段难以完全消除, 最终导致烧结体电学性能下降(例如, 前驱体打印 PZT 的压电系数 d_{33} 约为 $200 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$, 而采用预烧粉体制备的 PZT 可达约 $350 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$)。此外, 稀土掺杂是否会进一步影响浆料的光固化动力学, 以及其是否会在烧结过程中影响晶粒生长、孔隙演化与相结构稳定性, 目前鲜见报道。综上, 现有“ PbCO_3 铅源-稀土掺杂”联合调控的光固化增材制造 PZT 体系, 虽然在可打印性方面展现出明显优势, 但同时也引入了孔隙残留、致密化受限及电学性能衰减等该体系自身带来的新问题。尤其是, 掺杂剂在该体系中究竟能否突破可打印性与电学性能的相互制约并实现对浆料光固化行为、烧结致密化过程及最终电学响应的协同调控仍不清晰。因此, 亟须围绕 La_2O_3 掺杂开展系统研究, 从粒径形貌、晶粒生长、相结构和畴结构等微观形貌出发, 揭示其对光固化行为及电学性能协同提升的内在机理, 从而为该策略走向高性能、可控制造提供理论依据与实验支撑。

本工作提出多功能 La_2O_3 掺杂协同提升无机前驱体光固化制备 PZT 压电陶瓷成形质量与电学性能的一体化策略。该策略在统一的工艺窗口内实现可打印性与电学性能的同步优化, 并进一步阐明 La_2O_3 掺杂在前驱体 VPP 增材制造过程中对打印精度与电学性能协同增强的作用机制。本工作围绕以下 3 个研究目标展开: 1) 基于 La_2O_3 掺杂引起的吸光能力增强, 系统解析其对局部光学衰减过程的影响,

并揭示其对横向固化扩展与成形精度的调控机制; 2) 通过对烧结过程中孔隙演化、晶粒生长行为及缺陷分布特征的对比研究, 明确 La_2O_3 掺杂对致密化过程的促进作用及其内在机理; 3) 从晶格畸变、铁电畴结构形貌与介电弛豫响应等多尺度角度出发, 揭示 La_2O_3 掺杂实现电学性能提升的结构-性能关联机制。总体而言, 本工作提出的协同策略可为高性能复杂结构压电器件的材料设计、结构设计与增材制造一体化提供理论依据与方法参考。

1 实验

1.1 原材料

粉体包括 ZrO_2 (99%, 质量分数)、 TiO_2 (98%)、 PbCO_3 (99%)、 La_2O_3 (99%)、 PbO ($\geq 99\%$)以及二苯基(2, 4, 6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(TPO), 均购自国药集团化学试剂有限公司。1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)与聚乙二醇 400(PEG400)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 改性环氧树脂购自上海引昌新材料有限公司; 分散剂(K3311)购自广州市晏古贸易有限公司。

1.2 光固化增材制造工艺

按 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ ($x=0$ 、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05, PLZT)的化学计量比, 使用高精度天平称取所需 ZrO_2 、 TiO_2 、 PbCO_3 、与 La_2O_3 粉末。其中, PbCO_3 过量 10%, ZrO_2 与 TiO_2 各过量 1%。称量后将粉末置于无水乙醇中高速球磨 10 h; 球磨粉体研磨过筛后与光敏树脂混合, 再球磨 8 h 以获得可打印陶瓷浆料。浆料固含量为 82%。光敏树脂中 TMPTA、PEG400、改性环氧树脂与 HDDA 的质量比为 3:3:3:1; TPO 占树脂总量的 3%; 分散剂用量为粉末总量的 2%。光固化 3D 打印设备(microArch® S240A)购自重庆摩方精密科技有限公司, 曝光功率 12 mW/mm^2 , 曝光时间 3.5 s。

1.3 后处理工艺

打印素坯采用两步脱脂工艺进行脱脂、排碳与预烧。首先在氮气气氛下以 $0.2 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 升温至 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 2 h, 随后以 $0.2 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 升温至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 2 h, 最后随炉冷却。氮气排胶后, 将样品置于马弗炉进行空气排碳与预烧: 从室温以 $0.5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 升温至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h, 再以 $1 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 升温至 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h。随后将预烧预制体以 $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 从室温升至 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h, 并继续以 $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 升温至 $1270 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h 完成烧结。烧结体采用丝网印刷涂覆银电极; 将试样固定于 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 油浴环境中, 在 3 kV/mm 电场

下极化 15 min, 得到极化后的 PZT 试样。

1.4 样品表征

烧结陶瓷的气孔率和相对密度采用阿基米德浸液法测定, 试样为直径 10 mm、厚度 2 mm 的圆片。每种成分测试 5 个试样, 并取平均值。粉体的光吸收率采用紫外-可见-近红外分光光度计 (UV-Vis-NIR, Lambda 750 S, 美国) 测量。烧结体表面微观结构采用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, SU8010, 日本) 观察。变温介电常数采用阻抗分析仪 (HP4980, Agilent, 中国) 测试。压电系数 d_{33} 采用准静态压电测试仪 (ZJ-6A, 中国科学院声学研究所, 中国) 测定。 $P-E$ 电滞回线采用精密铁电测试系统 (RTI-Multiferroic, Radiant Technologies, 美国) 表征。铁电畴结构采用压电力显微镜 (PFM, Nanoscope IV) 成像。晶体物相采用 X 射线衍射 (XRD, DX2700) 鉴定。纳米尺度畴形貌采用场发射透射电子显微镜 (TEM, JEM-F200) 观察。

2 结果与讨论

2.1 浆料固化性能与流变性能

为厘清掺杂效应对浆料固化深度和横向固化宽度的影响, 对比了掺杂 La_2O_3 与未掺杂时二者的光固化行为。常规 PZT 浆料固化与 La_2O_3 掺杂后浆料的固化单层厚度与如图 1a 所示: 采用预烧 PZT 粉体陶瓷浆料的固化厚度约为 25 μm , 采用前驱体体系制备的浆料, 其固化厚度约为 85 μm , 引入 La_2O_3 (PLZT) 后, 浆料固化深度约为 80 μm , 与未掺杂体系 (85 μm) 基本一致, 该结果表明, La_2O_3 并未削弱前驱体浆料原有的高固化能力, 为后续在保持成形稳定性的前提下开展成分设计与性能调控提供了工艺基础。

为进一步定量分析 La_2O_3 掺杂对前驱体光固化行为的影响, 本工作基于 Beer-Lambert 模型与高斯光斑宽度关系^[30, 31], 对不同配方浆料的固化深度与横向固化宽度进行拟合, 以评估掺杂对光穿透能力及有效光斑尺度的调控作用。

$$C_d = D_p \ln \left(\frac{E}{E_c} \right) = D_p \ln E - D_p \ln E_c \quad (1)$$

$$\left(\frac{W}{2} \right)^2 = w_0^2 \ln \left(\frac{E}{E_c} \right) = a \ln E + b \quad (2)$$

式中: 在固化深度模型中, C_d 为固化深度 (μm), 表示在给定面曝光能量 E 条件下, 浆料自受光表面沿光传播方向形成的有效固化层厚度, 即光能量衰减至临界曝光能量 E_c 时所对应的深度。 D_p 为光穿透深

度, 其大小与体系的光学衰减与散射行为密切相关, 可用于表征材料对入射光的衰减能力, D_p 增大意味着光在浆料中的有效传播距离增加, 从而有利于获得更大的固化厚度; E 为表面曝光能量 ($\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$), 表征到达树脂表面的实际能量输入; E_c 为临界曝光能量 ($\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$), 对应浆料产生可观测固化的最小能量密度, 即固化阈值, W 为横向固化宽度 (μm), 用于表征固化线条的尺度; w_0 为有效光斑半宽度 (μm), 反映固化线宽随曝光能量变化的敏感程度, 并可视作为表征横向能量分布与轮廓扩展趋势的关键参数。

式 (1) 表明, 仅当 $E > E_c$ 时, 体系才发生有效固化。固化厚度拟合结果与各浆料的 D_p 和 E_c 如图 1b 所示。常规 PZT 浆料的 D_p 仅为 9.94 μm , 而前驱体浆料 PZT、PLZT 的 D_p 均为 28~30 μm , 约为常规体系的 3 倍, 说明无机前驱体显著降低了固化波段的光学衰减, 提高了光在浆料中的有效穿透深度。2 种前驱体体系之间 D_p 无明显差异, 其临界曝光能量 E_c 也均处于 0.35~0.51 的同一量级, 说明不同掺杂组分在不显著改变固化阈值的前提下, 均能保持较高的纵向固化能力。

横向固化拟合结果进一步表明 (图 1c), 常规预烧 PZT 浆料的有效光斑半宽 w_0 约为 44 μm , 显著高于前驱体体系 PZT 与 PLZT 的 w_0 (分别约为 15.0 μm 与 13.7 μm)。同时, 常规 PZT 浆料的横向临界曝光能量 E_c 亦较高 ($10.6 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$), 表明其在形成稳定横向轮廓时需要更大的能量输入, 并更易发生横向能量扩散导致的过曝现象。相比之下, 前驱体体系在相近的横向 E_c (约 8.6~9.0 $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$) 条件下, 固化线宽随曝光能量的增长更为平缓, 体现出更好的横向尺寸可控性。进一步地, La_2O_3 掺杂后体系的 w_0 最小, 说明其对线宽扩展的抑制更为显著, 有利于复杂结构成形过程中尺寸保持与边界清晰度的提升。

为阐释上述差异的来源, 本工作对比分析了不同粉体在 405 nm 波长处的吸光度 (图 1d)。结果显示, La_2O_3 掺杂粉体的吸光度为 0.17, 明显高于未掺杂粉体的 0.07。该差异表明, La_2O_3 的引入增强了体系在 405 nm 激光照射下的光吸收能力, 从而提升了对局部光场分布的调控作用, 并为横向过曝抑制提供了光学基础。

由图 1 e~图 1f 可见, 不同 La_2O_3 掺杂量对前驱体浆料流变性能有较为明显的影响, 各组浆料的黏度均随着剪切速率的增加而下降, 表现出典型的剪切变稀行为, 说明该体系属于非牛顿流体, 这表明在剪切作用下, 浆料内部原有的颗粒聚集结构逐渐

被破坏, 颗粒排列趋于有序, 体系流动阻力随之减小。与此同时, 随着 La_2O_3 掺杂量的提高, 浆料在相同剪切速率下的黏度整体呈上升趋势, 尤其在低剪切速率范围内变化更为明显, 说明 La_2O_3 的引入增强了颗粒之间的相互作用, 使浆料内部结构更加稳定。由图 1f 进一步可以看出, 剪切应力随剪切速

率增加而持续升高, 且 La_2O_3 掺杂量越高, 剪切应力也越大, 这说明掺杂后浆料内部的结构强度有所提高, 在流动过程中需要更大的外力才能维持剪切变形。总体而言, La_2O_3 的加入增强了前驱体浆料的结构稳定性和抗剪切能力, 但并未改变其剪切变稀的基本流动特征。

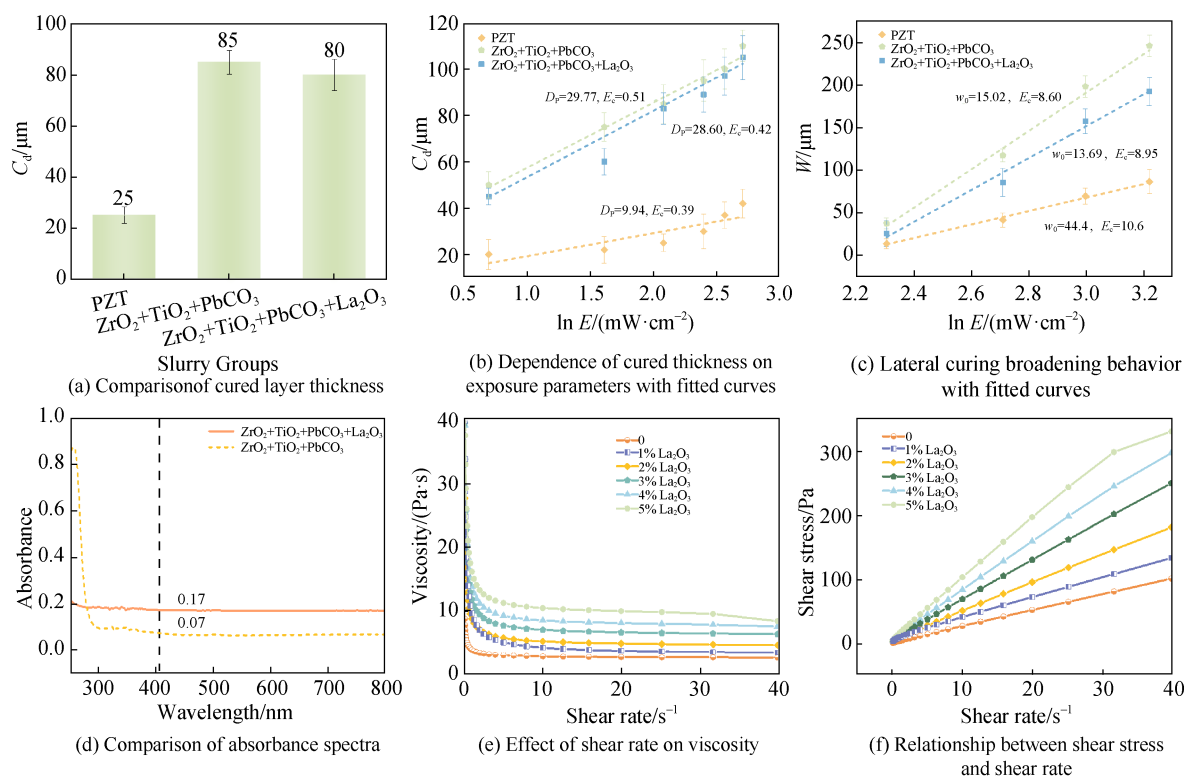


图 1 La_2O_3 掺杂对前驱体浆料固化行为和流变性能的影响

Fig. 1 Effects of La_2O_3 doping on curing behavior of precursor-based slurries and comparison of optical absorbance of corresponding powders

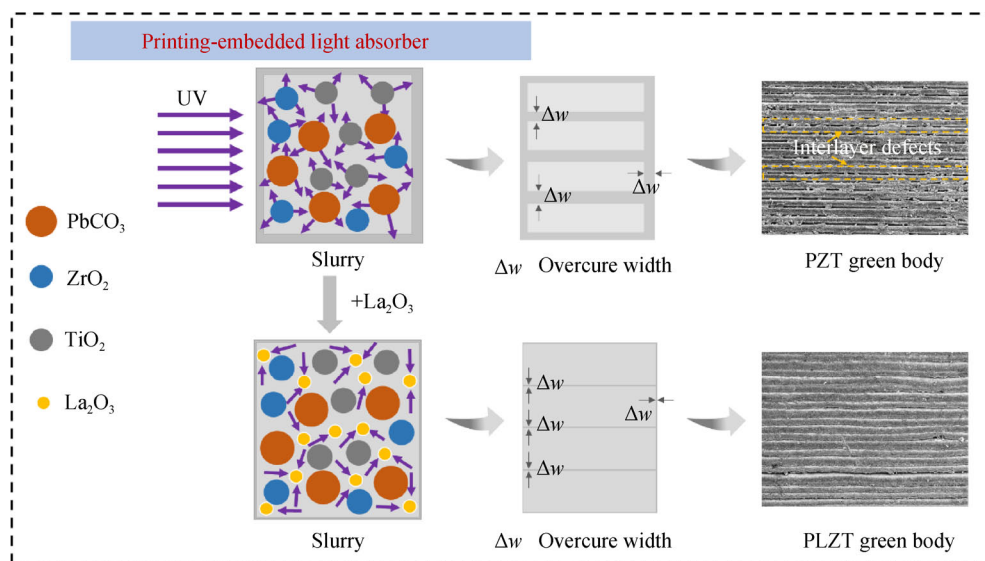
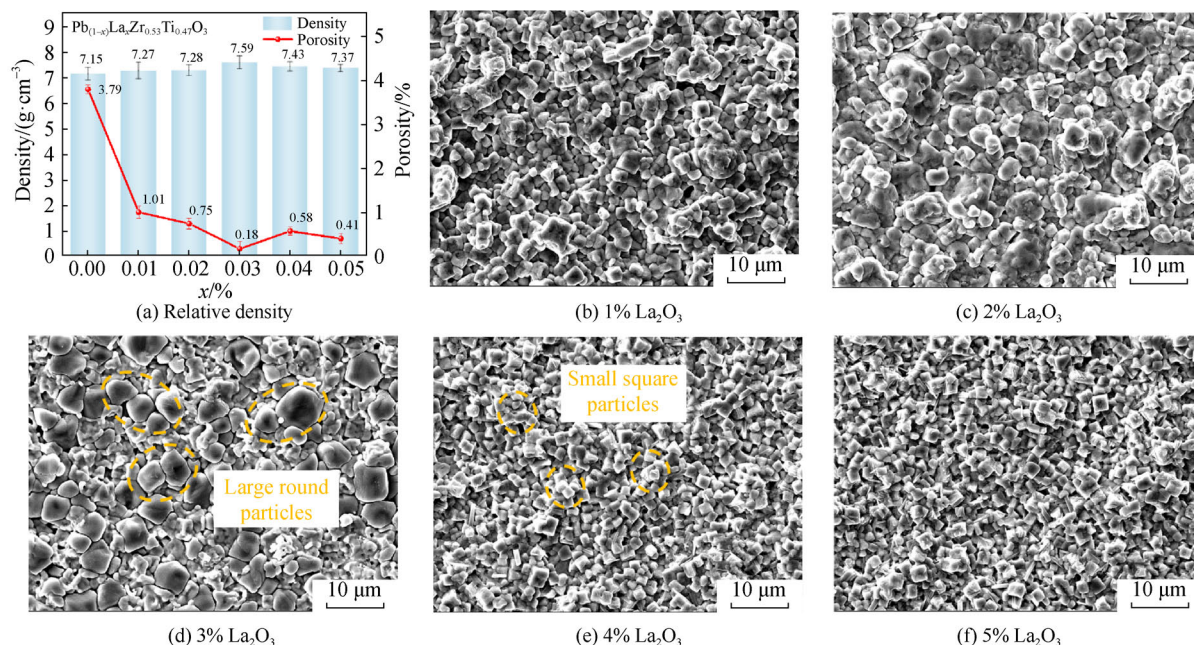
综合来看, 在流变性能方面, La_2O_3 掺杂提高了前驱体浆料的黏度与剪切应力, 增强了体系结构稳定性和抗剪切能力, 但浆料整体仍保持明显的剪切变稀特征, 从而保证了其在成形过程中的可流动性与加工适应性。在固化行为方面, La_2O_3 掺杂体系在保持较大 D_p 的同时进一步减小 w_0 , 降低坯体的横向过曝 (Δw), 兼具高固化厚度与低横向过曝的双重特征。这种横向光场收敛效应与在光敏体系中引入微量光吸收剂的作用相近, 可理解为 La_2O_3 掺杂在体系内部构建了内嵌光吸收调节机制, 从而在不显著提高固化阈值的前提下, 提高了光固化成形的尺寸精度与结构可控性(图 2)。

2.2 PZT 基压电陶瓷致密度和微观结构

图 3 为 La_2O_3 掺杂量对无机前驱体光固化增材制造 PZT 压电陶瓷烧结体相对密度和晶粒形貌的影响。由图 3a 可以看出, La^{3+} 的适量引入会推动致密

化过程, 使烧结体密度上升、孔隙率下降。当 La_2O_3 掺杂量从低到高增加时, 相对密度由 94.1% 逐步提升至 99.8%; 但当掺杂超过 3%(摩尔分数)后, 致密化增益开始减弱并转为回落, 相对密度下降至 97.6%。上述研究表明, La_2O_3 掺杂能促进烧结致密化, 更容易获得低孔隙率的高致密结构。

结合图 3b~图 3f 中不同 La_2O_3 掺杂样品的晶粒形貌及平均粒径统计结果, 可以对上述致密化行为做进一步说明。各样品晶粒整体均处于微米尺度, 平均晶粒尺寸分布在 1.27~2.30 μm 之间, 明显小于相同烧结条件下未掺杂 PZT 的晶粒尺寸(通常约 8~10 μm), 表明 La_2O_3 掺杂能够有效抑制晶粒异常长大。与此同时, 随着 La_2O_3 含量增加, 晶粒逐渐表现出更明显的晶面化生长特征, 晶面和棱角更加清晰, 外形也由相对不规则逐步趋于近似方形。

图2 La_2O_3 掺杂对局部光学衰减与横向固化行为的影响Fig. 2 Effect of La_2O_3 doping on local optical attenuation and lateral curing behavior

x—Mole fraction.

图3 La_2O_3 掺杂量对无机先驱体光固化增材制造 PZT 压电陶瓷烧结体相对密度和晶粒形貌的影响Fig. 3 Effect of La_2O_3 doping level on sintered relative density and grain morphology of PZT piezoelectric ceramics fabricated by inorganic-precursor vat photopolymerization additive manufacturing

掺杂含量较低时, La_2O_3 的加入有助于晶粒的均匀化生长, 并促进孔隙消除, 从而提高烧结体致密度; 当 La_2O_3 掺杂量超过 3% 后, 晶粒进一步细化, 棱角化特征增强, 表明过量 La_2O_3 可能在晶界附近富集, 并通过拖曳或钉扎作用限制晶界迁移。烧结后期, 残余孔隙需要随晶界移动并逐渐收缩、消除。晶界迁移受阻后, 部分孔隙会滞留在晶粒内部, 难以排出, 从而抑制烧结体的进一步致密化。因此, 晶界迁移受阻会使部分残余孔隙难以及时排

出, 进而削弱致密化增益并导致相对密度回落。因此, 3% 以上样品致密度下降并非单纯由烧结不足引起, 而更可能与过量 La_2O_3 导致的晶界迁移受限、晶粒生长受抑及残余孔隙滞留有关。

La_2O_3 掺杂对晶粒尺寸与形貌演化的作用机理如图 4 所示。由图 4 可见, 引入 La_2O_3 后, La^{3+} 通过 A 位取代进入 PZT 晶格, 不仅促进了晶格的收缩, 还加速了烧结过程, 这一过程使得物质能够更有效地在颗粒间迁移, 烧结颈的生长也因此得到促

进,从而加快了整体的烧结收缩速度,并有效地消除了孔隙,显著提高了材料的致密化程度。与此同时, La_2O_3 还对晶界迁移过程发挥了调控作用,改善了晶粒生长的均匀性。在传统烧结过程中,晶粒

往往会不均匀地长大,而 La_2O_3 的加入能够减少这种无序性,使晶粒长大过程变得更加受控,这不仅降低了晶粒间的尺寸差异,也确保了晶粒的均匀性,有助于获得更加理想的微观形貌。

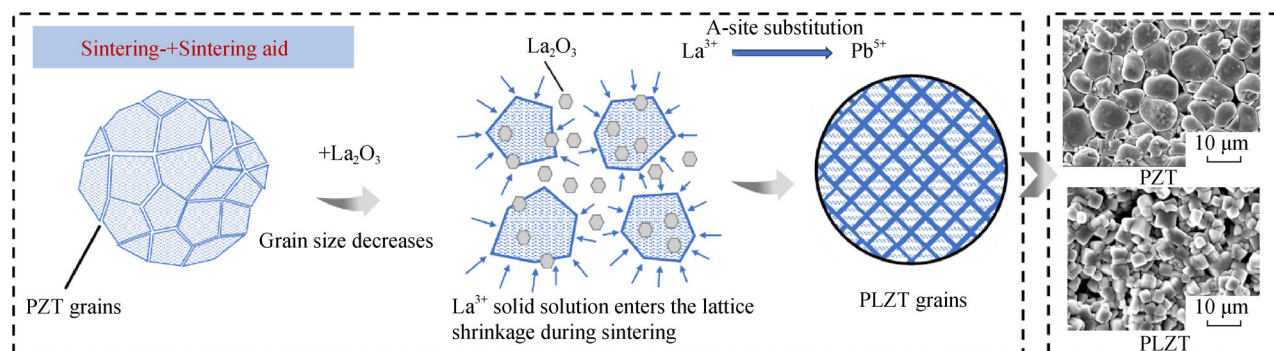


图 4 La_2O_3 掺杂对烧结过程中晶粒演化的影响

Fig. 4 Effect of La_2O_3 doping on grain evolution during sintering

2.3 PZT 压电陶瓷相结构及微观形貌

图 5 为不同 La_2O_3 掺杂量下 PLZT 烧结体的室温 XRD 谱。由图 5 可以看出,各样品衍射峰均与 PZT 钙钛矿结构的标准峰位相吻合,未出现可辨识

的杂相衍射峰,说明在本研究的掺杂范围内, La^{3+} 能够以固溶方式进入 PZT 晶格,体系始终保持以单一钙钛矿相为主的结构特征,这表明 La_2O_3 掺杂并未削弱基体相结构的稳定性。

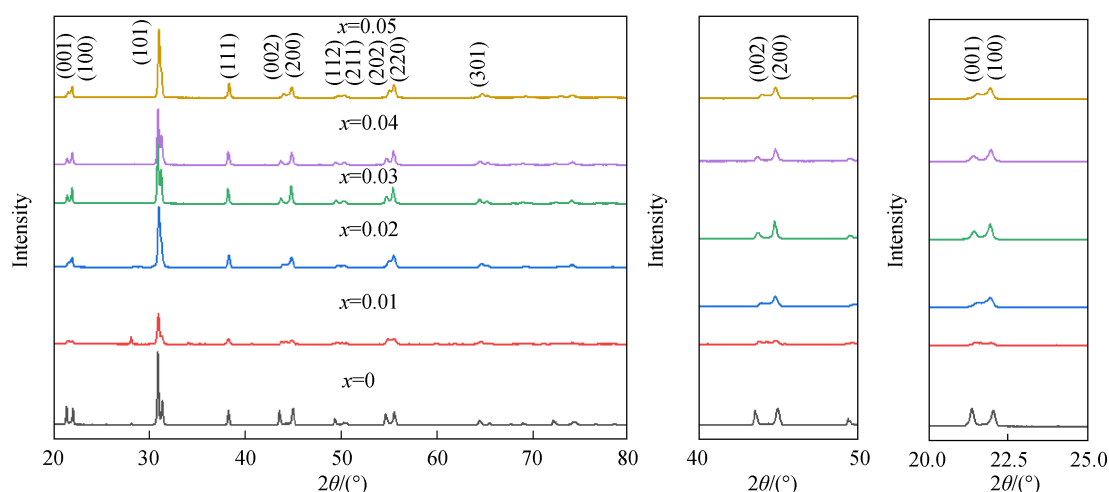


图 5 La_2O_3 掺杂后烧结体的室温 XRD 谱

Fig. 5 Room-temperature XRD patterns of sintered samples with La_2O_3 doping

为进一步辨析相结构特征,对局部峰形进行放大分析。在 $2\theta \sim 45^\circ$ 附近可观察到一定程度的分裂峰,该特征常被用于指示四方相(T)与三方相(R)相关结构单元的共存,但此角度附近的(200)与(002)峰本身也仅对应四方相的特征分裂,因此,单凭该区间 XRD 谱并不足以作为 R 相存在的直接证据。相比之下, $2\theta \sim 22^\circ$ 附近出现更清晰的分裂峰,对应(001)与(100)特征衍射,更能反映 R 相相关组分的引入^[32]。综合 22° 与 45° 2 个特征区间的峰形信息,可以认为 PLZT 在室温下仍以钙钛矿主相为基础,并呈现 T/R 相关结构特征的并存状态,整体处于或接近 MPB

区域。

相结构向 MPB 区域靠近并不必然伴随致密化程度的持续提高。结合前述 SEM 表征结果可知,PLZT 样品晶粒总体仍处于微米尺度,并随 La_2O_3 掺杂量增加逐步呈现更显著的晶面化生长趋势。晶面化特征的增强通常与晶界迁移受限相关,同时可能降低局部扩散过程的均匀性。基于此,在较高 La_2O_3 掺杂条件下,致密化过程更易提前进入动力学受限状态并呈现平台化特征,表现为致密化增益趋于饱和,该趋势与密度及孔隙率的变化结果一致,并相互印证。

基于图 5 的室温 XRD 数据, 本工作进一步对其进行了 Rietveld 精修, 均采用 $P4mm$ (四方相, T 相)+ $R3c$ (三方相, R 相)的两相模型进行拟合。各样品实验谱线与拟合谱线吻合良好, 如图 6 所示。由

图 6 可见, 差谱在零线附近小幅波动, 且未出现额外杂相峰, 表明 La^{3+} 掺杂在本研究范围内均实现固溶, 烧结体保持纯钙钛矿结构, 总体表现为 T/R 两相共存的结构特征。

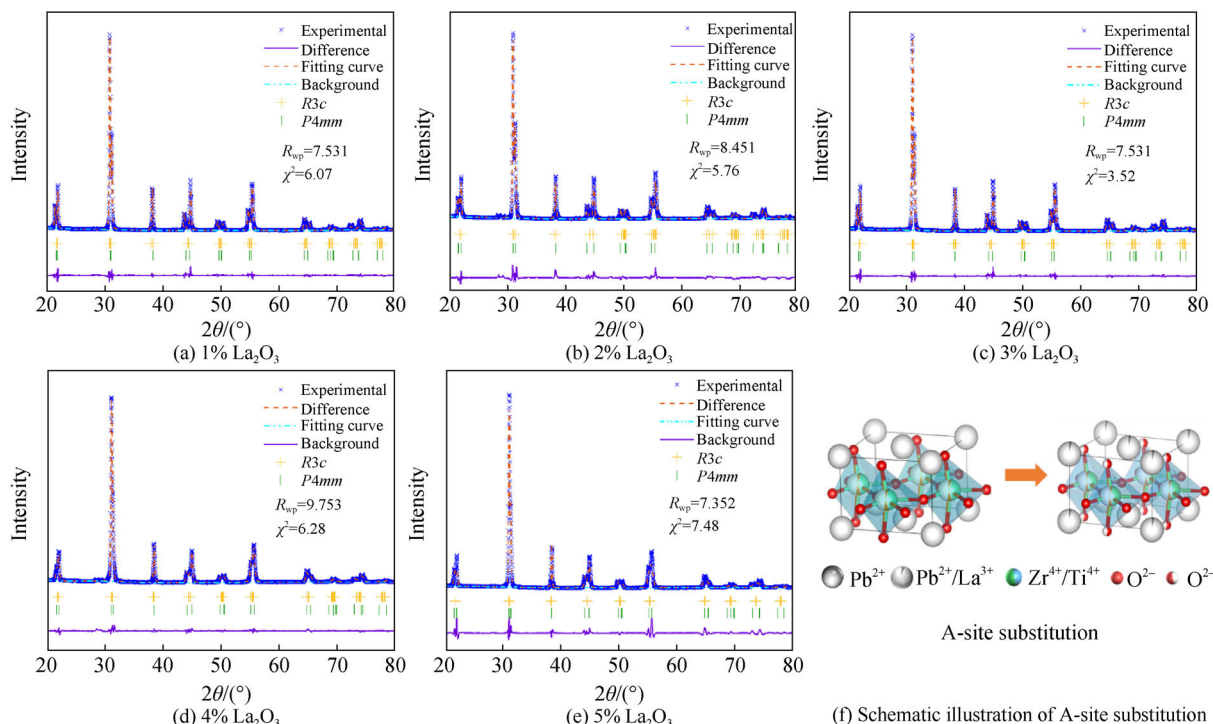


图 6 不同掺杂量下 PLZT 烧结体的 XRD 精修谱

Fig. 6 Rietveld-refined XRD patterns of PLZT ceramics with different La_2O_3 contents

从拟合优度参数来看, 掺杂样品的 R_{wp} 与 χ^2 均处于可接受范围(La_2O_3 : $R_{\text{wp}} \approx 7.35 \sim 9.75$, $\chi^2 \approx 3.52 \sim 7.48$)。其中, 当 La_2O_3 掺杂量为 3% 时, R_{wp} 进一步降低, 表明该条件下的拟合一致性相对更优(图 6c)。Rietveld 精修结果显示, 在本文所考察的掺杂范围内, La_2O_3 的引入未产生可检测的杂相。材料仍保持钙钛矿主相结构, 并在室温下维持四方相与三方相共存的相结构特征, 整体表现为接近形变相界(MPB)的相态分布。

可通过结合结构示意图进一步理解其掺杂方式。图 6f 给出了 La^{3+} 在 A 位取代 Pb^{2+} 的晶格占位示意图。由图 6f 可见, La_2O_3 掺杂后, La^{3+} 主要以 A 位固溶取代形式进入钙钛矿晶格, 从而引入局部结构扰动并伴随电荷补偿过程。在保持钙钛矿框架稳定的前提下, 该固溶机制可调控 T/R 共存状态及晶格畸变程度, 为后续极化行为与电学性能优化提供结构基础^[33, 34]。

基于 Rietveld 精修结果, 本工作进一步计算了 La_2O_3 掺杂后烧结体中 R 相与 T 相的相含量变化, 其演化规律如图 7 所示。由图 7 可见, 未掺杂样品

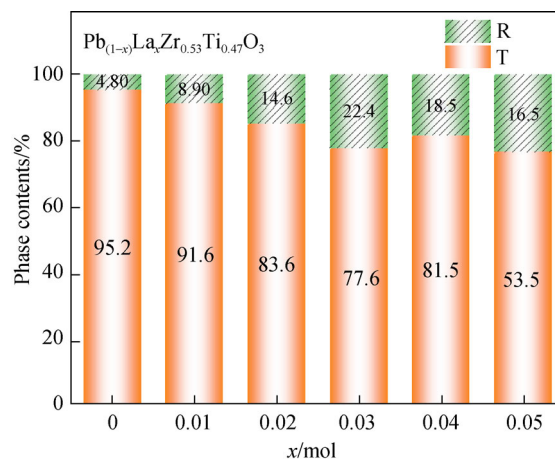


图 7 烧结体三方相和四方相含量随 La_2O_3 掺杂量的变化
Fig. 7 Variation of rhombohedral and tetragonal phase fractions in sintered ceramics as a function of La_2O_3 doping level

以四方相为主, T 相含量约为 95.2%, R 相仅约占 4.8%。随着 La^{3+} 的引入, R 相比比例显著增加且 T 相应降低, 表明掺杂推动相结构由单一四方相主导逐步向 T/R 两相共存状态演化, 整体趋势接近 MPB 特征。在所研究的掺杂范围内, R 相含量在中等掺

杂水平附近达到最大值。当 $x(\text{La})=0.03$ 时, R 相含量最高, 约为 22.4%, 对应 T 相约为 77.6%。当掺杂量进一步提高时, R 相比比例出现回落, 稳定在 16%~19% 的区间内。

2.4 PZT 压电陶瓷电学性能

室温下 La_2O_3 掺杂样品的 P - E 电滞回线, 以及

由此回线提取的剩余极化强度 P_r 与矫顽场 E_c 如图 8 所示。由图 8 可见, 未掺杂样品的电滞回线整体细长、饱和呈度不足, 铁电响应较弱: 其 P_r 仅约 $4.07\sim 4.31\ \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, E_c 约 $0.78\ \text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$, 说明畴翻转受限, 极化过程同时受到缺陷相关钉扎与组织不均匀性的约束, 可逆/不可逆极化影响均较小。

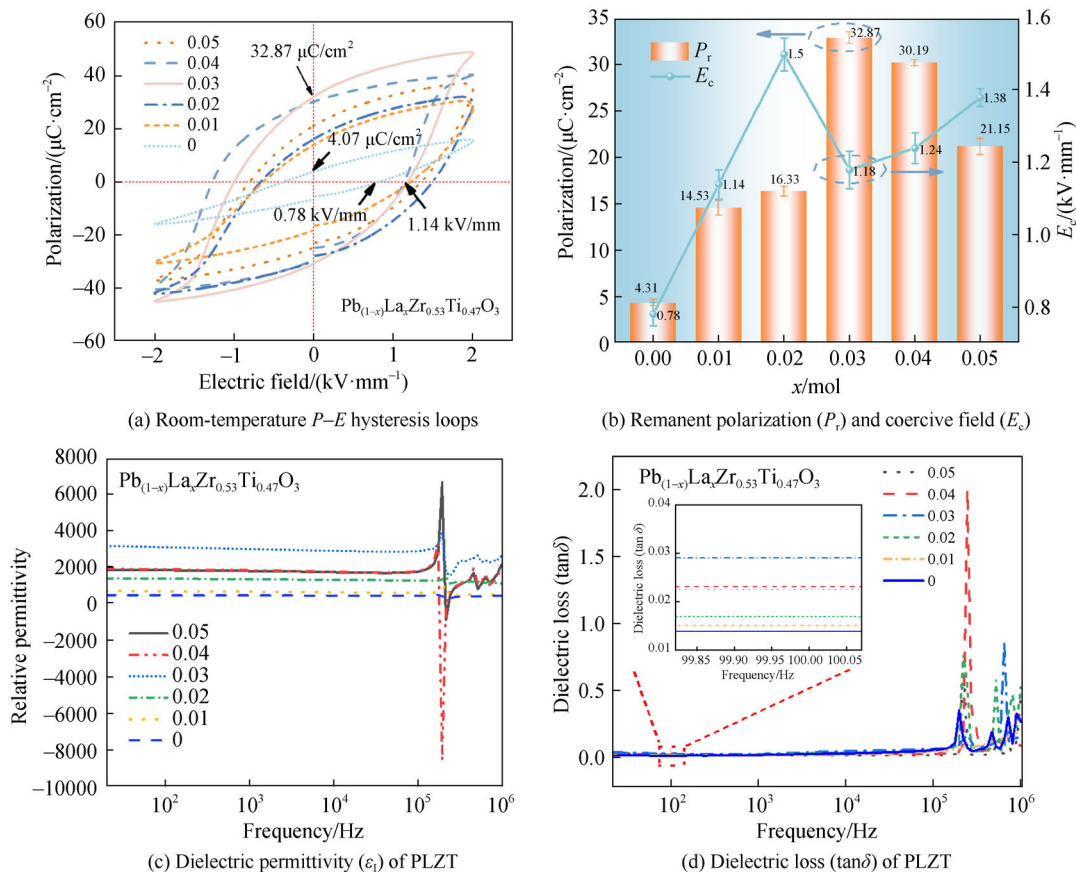


图 8 La_2O_3 掺杂后烧结体铁电与介电性能变化规律

Fig. 8 Changes in ferroelectric and dielectric properties of the sintered ceramics after La_2O_3 doping

La_2O_3 引入后, 样品的 P - E 回线整体更为饱满, 剩余极化强度 P_r 随掺杂量增加显著提升, 并在高掺杂区间出现回落。统计结果表明, 当 La_2O_3 含量由 0 增至 0.01 与 0.02 时, P_r 由 $4.31\ \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 分别提高至 $14.53\ \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 与 $16.33\ \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$; 当掺杂量达到 0.03 时, 极化性能达到最优, P_r 升至 $32.87\ \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, 同时矫顽场 E_c 约为 $1.18\ \text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ 。进一步将掺杂量提高至 0.04 与 0.05 后, P_r 分别降低至 $30.19\ \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 与 $21.15\ \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ (图 8a~图 8b)。

该“先增后降”的变化趋势通常与 La^{3+} 取代 A 位 Pb^{2+} 所引发的缺陷补偿机制相关。适量掺杂条件下, A 位取代伴随 Pb 空位的形成, 可在一定程度上抑制氧空位生成, 从而减弱氧空位与畴壁之间的钉扎作用, 降低畴翻转能垒并促进极化过程的充分进行。相反, 当掺杂量过高时, 过量 Pb 空位及其相关缺陷

复合体可能引入更强的局域内建电场或造成更强的缺陷钉扎效应, 进而限制可逆畴翻转并增强弛豫化倾向, 最终表现为 P_r 的下降。

图 8c~图 8d 为不同 La_2O_3 含量烧结体的介电常数 ϵ_r 与介电损耗 $\tan\delta$ 的频率响应。由图 8c~图 8d 可见, 2 类样品在 $10^2\sim 10^5\ \text{Hz}$ 区间内介电参数变化幅度较小, 仅表现出轻微频散; 当频率接近 $10^5\sim 10^6\ \text{Hz}$ 时, ϵ_r 与 $\tan\delta$ 出现尖峰或突变, 且部分组分在约 $10^5\ \text{Hz}$ 附近更为显著, 该异常主要与压电陶瓷的电-机耦合谐振/反谐振响应相关, 其表征对象更接近结构振动行为而非本征介电极化过程。基于此, 本工作对掺杂效应的分析主要采用中低频 ($10^2\sim 10^5\ \text{Hz}$) 平台区数据, 以尽量降低谐振因素的干扰。

在平台区内, ϵ_r 随 La_2O_3 含量呈现明确的“升高-回落”规律, 并与 P - E 回线中 P_r 的变化趋势一致 (图

8c)。以 $10^3 \sim 10^4$ Hz 为例, 未掺杂样品的 ε_r 约为 $4 \times 10^2 \sim 6 \times 10^2$; 当 La_2O_3 含量增至 0.01 与 0.02 时, ε_r 分别提高至约 7×10^2 与 1.1×10^3 ; 当掺杂量为 0.03 时, ε_r 显著提升至 $3.0 \times 10^3 \sim 3.3 \times 10^3$; 继续增加至 0.04 与 0.05 后, ε_r 回落至 $1.8 \times 10^3 \sim 2.1 \times 10^3$ 。损耗方面, 平台区 $\tan\delta$ 总体保持在较低水平(图 8d), 大致分布于 0.03~0.05: 未掺杂样品约为 0.03, 随掺杂略有上升, 在 $\text{La}_2\text{O}_3=0.04$ 附近约为 0.05。上述结果表明, 适量 La_2O_3 掺杂可在未显著增加介电损耗的条件下显著增强介电极化能力, 该规律可从缺陷调控与相结构演化的耦合效应的角度进行解释。 La^{3+} 进入 A 位取代 Pb^{2+} 后, 伴随 Pb 空位补偿, 可抑制与氧空位相关的缺陷形成并削弱畴壁钉扎, 使外加电场更易驱动极化响应; 同时, XRD 所揭示的 T/R 共存特征表明体系向 MPB 区域靠近, 相共存有助于提供更多可切换的极化取向, 从而推动 ε_r 增大^[35, 36]。当 La_2O_3 含量进一步升高时, 空位缺陷与局域随机场效应可能累积并重新限制畴壁运动, 使 ε_r 的增益难以维持, 该趋势与高掺杂区间 P_r 的回落相一致。

压电系数 d_{33} 作为介电极化与铁电畴响应在机电耦合层面的综合表征, 可更直接反映掺杂对材料功能输出的实际增益。图 9 为 La_2O_3 掺杂量对烧结体 d_{33} 的影响规律。由图 9 可见, d_{33} 随掺杂量变化同样呈现先升高后回落的趋势, 说明 La_2O_3 掺杂能够在一定成分窗口内有效提升压电响应; 当掺杂超过该窗口后, 缺陷与结构因素引入的限制效应增强,

从而抵消性能增益。

未掺杂样品烧结体的压电系数 d_{33} 约为 $205 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$ 。引入 La_2O_3 后, d_{33} 随掺杂量增加显著提高: 当 $x=0.01$ 与 $x=0.02$ 时, d_{33} 分别增至 $289 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$ 与 $324 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$; 当 $x=0.03$ 时达到峰值 $350.6 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$ 。继续将掺杂量提高至 $x=0.04$ 与 $x=0.05$ 后, d_{33} 出现回落, 分别为 $291 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$ 与 $308 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$, 整体呈现与前述铁电与介电表征一致的“提升–回落”变化规律。

最优掺杂区间与铁电、介电结果具有良好一致性。在 $x=0.03$ 附近, 样品的 P_r 明显增强, 同时相结构更接近 T/R 相共存状态, 使可切换的极化取向增加, 并有利于外加电场下畴壁的有效调动。此外, La^{3+} 以 A 位取代形式进入晶格后可调节缺陷化学, 抑制不利缺陷生成并削弱畴壁钉扎效应, 从而促进极化翻转的充分进行, 进而实现压电响应的同步提升。相反, 在更高掺杂量条件下, 空位缺陷及其诱发的局域随机场效应逐步累积, 畴壁运动再次受到限制, 最终导致 d_{33} 的下降。

将本工作与已报道的增材制造 PZT 材料的 d_{33} 进行对比(图 9b)。由图 9b 可见, 复合材料体系的 d_{33} 整体偏低^[17, 23, 37], 直写成型技术(DIW)制备的 PZT 压电陶瓷通常处于中等水平^[13–15, 38], 而基于 VPP 的增材制造 PZT 压电陶瓷总体可获得更高的压电性能^[25, 26, 29, 39]。在此背景下, 本工作所得 d_{33} 已接近传统 PZT5 的典型水平, 表明该策略能够实现较为突出的综合压电响应。

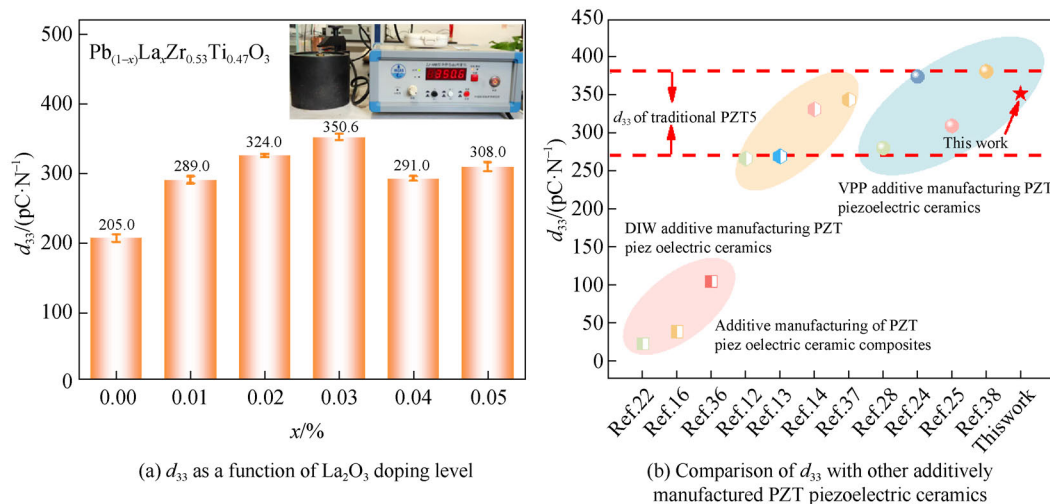


图 9 烧结体的压电系数 d_{33} 变化规律及与其他增材制造 PZT 压电陶瓷 d_{33} 的对比图

Fig. 9 Variation of piezoelectric coefficient d_{33} of sintered ceramics and comparison of d_{33} with other additively manufactured PZT piezoelectric ceramics

上述电学性能均随掺杂量的增加出现不同程度的下降。除了缺陷过量累积、致密化窗口偏离等外在因素外^[34, 35], 材料本征有序性被进一步打散后,

体系的介电弛豫效应可能增强^[36], 从而削弱宏观可切换极化对性能的影响。为验证这一判断, 图 10a~图 10d 给出了未掺杂 PZT 以及 La_2O_3 掺杂样品在 1、

10、100 kHz 与 1 MHz 下的介电常数 $\varepsilon-T$ 曲线。由图 10 a~图 10 d 可见, 未掺杂 PZT 在 $T_c \approx 380^\circ\text{C}$ 附近呈现尖锐且强度较高的介电峰, 峰值接近 4.0×10^4 数量级, 体现出典型的正常铁电体长程有序-无序相变特征。引入 La_2O_3 后, 介电峰逐渐展宽, 且频率色散现象明显增强: 随着测试频率升高, 峰温向高温方向移动, 同时峰值显著降低。

不同掺杂量样品的对比进一步佐证了上述趋势。以 0.01La、0.03La 与 0.05La 为例, 随 La_2O_3 含量提高, 介电峰的弥散程度持续增强, 最大介电常数由 10^4 数量级逐步回落。总之, La_2O_3 掺杂削弱了正常铁电相变所依赖的长程有序性, 使相变由“尖锐集中”的特征向“弥散分布”转变, 并推动体系介电响应逐渐呈现弥散相变乃至弛豫铁电特征。

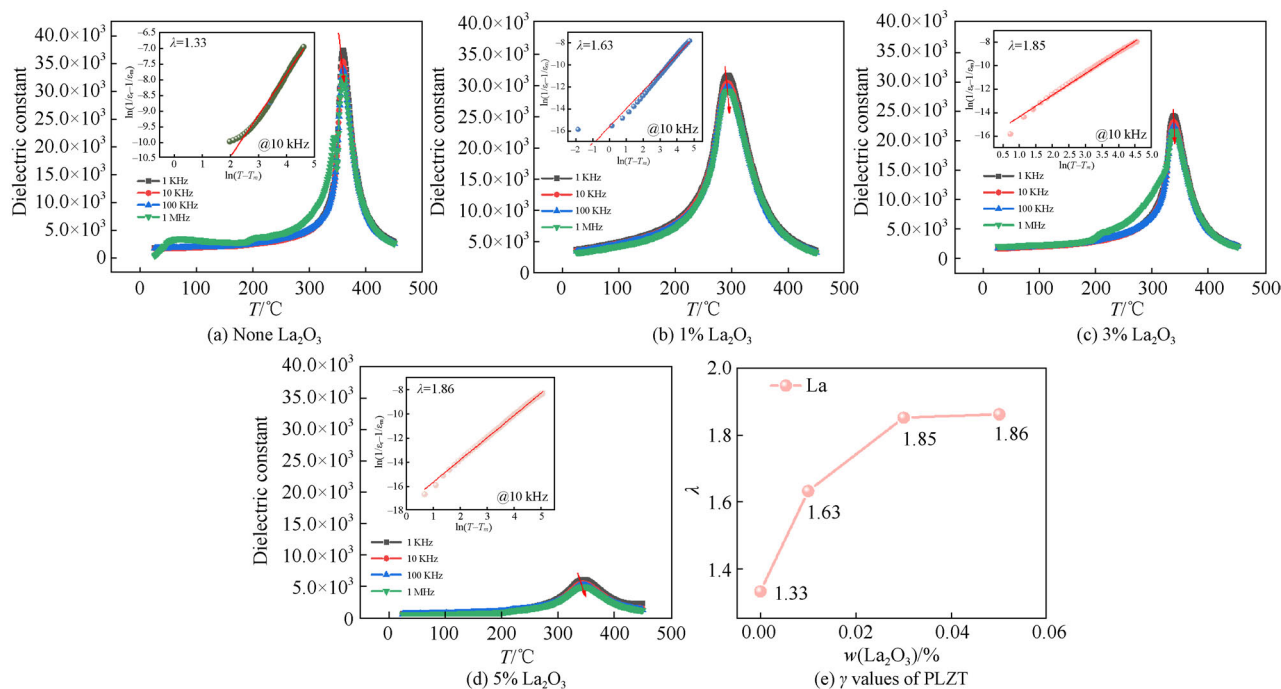


图 10 PZT 和 PLZT 在 1、10、100 kHz 和 1 MHz 频率下介电常数 ε 和温度 T 的关系与扩散度

Fig. 10 Temperature dependence of dielectric permittivity (ε) and diffuseness for PZT and PLZT measured at 1, 10, 100 kHz, and 1 MHz

为定量表征扩散相变与弛豫程度, 本工作采用修正的居里-魏斯定律对扩散度 γ 进行拟合^[32, 40, 41]:

$$\frac{1}{\varepsilon_r} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \quad (1 \leq \gamma \leq 2) \quad (3)$$

式中: ε_r 为温度 T 下介电常数; ε_m 为最大介电常数; T_m 为对应温度; C 为常数。铁电体与理想弛豫体的 γ 分别接近 1 与 2。图 10 a~图 10 d 插图给出了 $\ln(1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m)$ 与 $\ln(T - T_m)$ 的线性拟合结果, 斜率即为 γ , 未掺杂 PZT 的 γ 为 1.33, 显示以正常铁电相变为主, 随着 La_2O_3 的加入, γ 分别升高至 1.63(0.01La)、1.85(0.03La)和 1.86(0.05La)(图 10 d), 说明 La_2O_3 掺杂显著增强了扩散相变与弛豫特征。

结合前述相结构演化与缺陷化学分析, 弛豫行为的增强可归因于“成分无序-随机场”效应的逐步累积。 La^{3+} 进入 A 位取代 Pb^{2+} 不仅引入 A 位占位无序, 同时伴随空位补偿过程, 从而导致局域电荷分

布的不均衡加剧, 并使晶格畸变呈现更大的空间起伏。在此作用下, 原本连续的长程铁电畴结构更易被破坏, 体系倾向于形成尺度更小、空间分布更离散的极化纳米区。相应地, 材料对外加电场的响应机制由以长程畴翻转为主逐步转向局域化、可逆性更强的极化过程。

上述微观演化与实验表征结果相一致: 介电峰随掺杂逐渐展宽, 峰温随频率升高向高温侧移动, 同时弥散系数 γ 持续增大。由于极化机制向可逆化与局域化方向转变, 当掺杂量超过性能最优窗口后, 稳定畴翻转对宏观响应的影响受到削弱, 进而导致 P_r 、 ε_r 与 d_{33} 出现一致性回落。由此可见, 图 10 所示结果构成了较为直接的关联证据: 介电弛豫特征增强往往与宏观铁电/压电有效响应的衰减相关。随着掺杂量进一步提高, γ 向 2 逼近, 弛豫行为更为显著, 材料整体电学性能亦更易出现退化

趋势。

2.5 铁电畴微观结构

掺杂引发的压电性能提升与介电弛豫增强，宏观表现为 2 类电学响应的变化，微观尺度表现为铁电畴结构的尺度被重新分配，畴壁密度以及畴壁在外场下的可切换性也随之发生调整。为了更直观地捕捉 La_2O_3 掺杂对畴结构的调控作用，本工作采用 PFM 对未掺杂 PZT 与 0.03La 烧结体的介观畴构型

进行了表征，相关结果见图 11。由图 11 可见，未掺杂 PZT 主要由尺度较大的不规则宏观畴构成(图 11a、图 11d)。该样品的畴边界相对粗大，且畴分布呈现较明显的不均匀性。相比之下，当掺杂量为 0.03La 时，畴结构表现出显著的细化特征：样品在保留部分宏观畴的同时，出现大量尺度更小的介观畴(图 11e、图 11h)，畴壁数量明显增加，畴尺度分布更细密且更均匀。

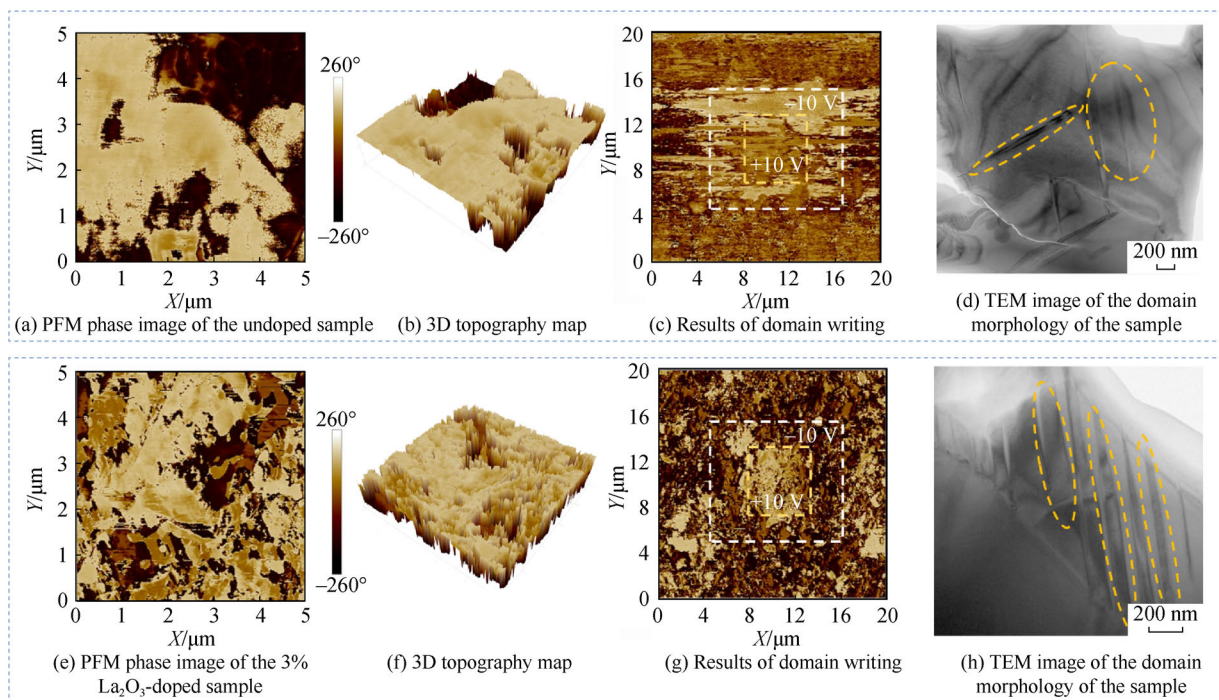


图 11 La_2O_3 掺杂对畴结构形貌的影响

Fig. 11 Effect of La_2O_3 doping on domain structure morphology

通常情况下，畴尺度细化与畴壁密度提高表明单位体积内可参与外场响应的畴变体与畴壁数量增加，从而更有利于畴壁位移等外场可激发过程的贡献，进而为压电活性的提升提供直接的微观结构基础^[42, 43]。与此同时，畴结构细化往往与局域无序增强相伴，极化响应更易呈现局域化与可逆化特征，这一趋势与前述弥散参数 γ 升高所指示的介电弛豫行为一致。

为了进一步比较畴的可切换性，图 11c、图 11g 为相同直流偏压条件下的写畴结果(外框为 -10 V 写入区域，内部 $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ 为 $+10\text{ V}$ 写入区域)。由图 11c、图 11g 可见，未掺杂样品在 $\pm 10\text{ V}$ 作用后仅出现有限的畴反转，写入区域的相位对比并不清晰，说明畴壁更易受到钉扎，翻转势垒相对较高。0.03La 样品的写畴相位反转则更为明显，反映出掺杂后畴翻转阻力降低、局域响应更积极，畴可切换性随之增强，局域极化也更充分。这个结果与宏观测试中

0.03La 同时获得最高 P_r 与最高 d_{33} 的趋势一致，表明其优异电学性能建立在“畴结构细化化”与“畴翻转更充分”的微观基础之上。

畴结构差异在 TEM 表征中亦得到进一步印证(图 11d、图 11h)。未掺杂样品以较大尺度的畴/畴束为主，畴条纹间距相对较大，反映出畴尺度偏粗且分布相对集中。引入 La_2O_3 后，畴条纹明显增密，表明畴尺度发生细化并呈现更高的空间分辨率。其中，0.03La 样品的细微畴特征最为显著，其畴结构分布更为均匀且畴密度更高，进一步说明适量 La_2O_3 掺杂能够有效调控畴结构细化与均匀化。

畴尺度的演化与晶粒尺寸变化呈现一致性趋势。未掺杂样品在相同烧结条件下晶粒长大更为充分，粒径约为 $8\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ ；而 La_2O_3 掺杂对晶粒生长具有明显抑制作用，使晶粒显著细化。尤其在 La 含量约为 3% 时，晶粒尺寸降至更小范围，前述统计结果表明其平均粒径为 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 。细晶结构一方面

增加了晶界数量并强化几何约束,从而削弱宏观畴的连续性并促进畴结构细化;另一方面,细化的晶粒尺度有利于多畴变体的共存与重排,进而提高畴

壁密度并促成高密度细微畴网络的形成,使畴偏转过程更易在外场作用下被激发(图 12),从而有助于提升小信号压电响应。

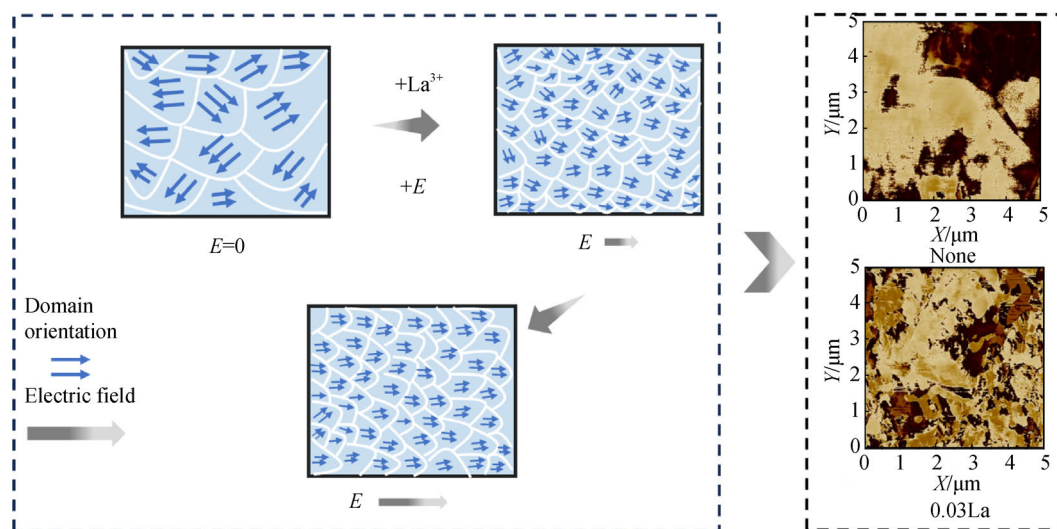
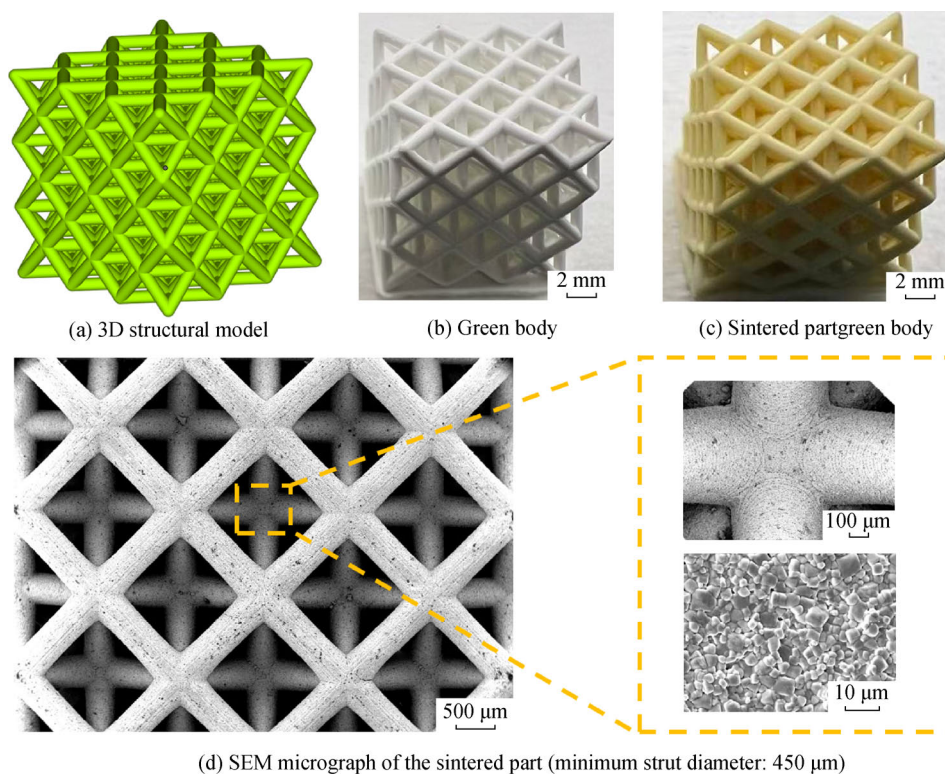


图 12 La_2O_3 掺杂对前驱体光固化成形 PZT 基压电陶瓷相结构及畴翻转影响机理

Fig. 12 Mechanism by which La_2O_3 doping influences phase structure and domain switching of PZT-based piezoelectric ceramics fabricated by precursor-based vat photopolymerization

在上述材料与工艺基础上,本工作制备了孔隙率约 50%、总体尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的八面体桁架结构,其三维模型如图 13a 所示。图 13b 与图 13c 分别为该结构的素坯与烧结体实物图。由

图 13b 与图 13c 可见,烧结后样件整体形貌保持完整,桁架单元未见明显塌陷或畸变。图 13d 为烧结体的微观形貌图、局部放大图及其截面图。由图 13d 可见,桁架杆体表面连续,节点连接界面清晰,表明



(d) SEM micrograph of the sintered part (minimum strut diameter: $450\text{ }\mu\text{m}$)

图 13 八面体桁架结构模型、素坯及烧结体图片

Fig. 13 Octahedral lattice structure model and images of the green body and sintered part

烧结后结构仍具有良好的几何保持性。截面图中晶粒形貌完整,晶界清晰,表明样品烧结较为充分,具有良好的致密性。其中,最小杆径尺寸约为 $450\text{ }\mu\text{m}$,说明该工艺能够实现细小特征的稳定成形。

3 结论

本工作提出并系统验证了一种面向 La_2O_3 掺杂 PZT 压电陶瓷的光固化增材制造新路径,实现了成形精度与电学性能的协同优化。研究以 $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2\text{--PbCO}_3\text{--La}_2\text{O}_3$ 无机前驱体浆料为基础,通过降低固化波段的光学衰减显著改善光固化行为,使单层固化深度由预烧 PZT 浆料的约 $25\text{ }\mu\text{m}$ 提升至 $80\text{--}90\text{ }\mu\text{m}$,光穿透深度相应提高至约 3 倍;同时,有效光斑半宽的收缩为高精度复杂结构成形提供了支撑,进而实现最小杆径约 $450\text{ }\mu\text{m}$ 的桁架结构稳定制备。在光固化阶段, La_2O_3 的引入对局部光学衰减与横向固化扩展表现出显著调控效应,可视为在浆料内部形成内嵌式光吸收调节机制:在维持较大固化深度的前提下,该机制有效抑制横向过曝光引起的线宽扩张,从而增强线宽控制能力并提升尺寸一致性。在烧结阶段, La_2O_3 掺杂主要通过显微结构演化与缺陷状态的协同调控促进性能提升:一方面抑制晶粒异常长大并推动致密化进程。另一方面通过调控晶格畸变与缺陷化学改善极化行为及畴响应特征,从而实现电学性能的整体增强;其中,3% La_2O_3 样品获得最优综合性能,剩余极化强度 $P_r \approx 32.87\text{ }\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、压电常数 $d_{33} \approx 350.6\text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$,且矫顽场 E_c 维持在 $1.1\text{--}1.2\text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ 的适宜区间。综上, La_2O_3 掺杂在成形阶段提升了 PZT 陶瓷的尺寸精度与工艺可控性,并在烧结阶段提供了可调的结构–性能优化途径,使基于前驱体光固化增材制造获得的 PZT 陶瓷兼具高精度、高致密度与优良电学性能,为高性能压电器件的一体化设计与可靠制备提供了可行的技术路线。

参考文献:

- [1] CHEN A N, SU J, ZHOU M R, et al. Biocompatible piezoelectric lattice materials with ultrasound-regulated multimodal responses[J]. *Mater Sci Eng R Rep*, 2025, 162: 100876.
- [2] GAO Z Y, LEI Y, LI Z M, et al. Artificial piezoelectric metamaterials[J]. *Prog Mater Sci*, 2025, 151: 101434.
- [3] YANG Y, YING L, WANG D, et al. High-performance lead-free ceramics with simultaneously high piezoelectricity and high mechanical quality factor[J]. *Adv Mater*, 2025, 37(27): 2419325.
- [4] SHEN J, ZENG Y C, LI Q Z, et al. Convenient folding-hot-pressing fabrication and enhanced piezoelectric properties of high β -phase-content poly(vinylidene fluoride) films[J]. *Interdiscip Mater*, 2024, 3(5): 715–725.
- [5] CHEN A N, WANG Z Q, GUAN Z Z, et al. Echinoderm stereom gradient structures enable mechanoelectrical perception[J]. *Nature*, 2026, 651(8105): 371–376.
- [6] LEI Y, GAO Z Y, GAN G H, et al. A high-sensitivity, broadband (1_A , 1_B)-3 single-crystal composite ultrasonic transducer[J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 35(11): 2417084.
- [7] YAN M Y, LIU S W, XU Q Q, et al. Enhanced energy harvesting performance in lead-free multi-layer piezoelectric composites with a highly aligned pore structure[J]. *Nano Energy*, 2023, 106: 108096.
- [8] MA W G, ZHENG K, QUAN Y, et al. High-precision complex structured Sm-PMN-PT ceramics with large piezoelectric response manufactured by vat photopolymerization[J]. *Addit Manuf*, 2024, 84: 104116.
- [9] DIDILIS K, SELICANI G V, TINTI V B, et al. Topology-driven electromechanical actuation in 3D-printed TPMS piezoelectric ceramics[J]. *Acta Mater*, 2026, 303: 121724.
- [10] XU H, XIE Y M, CHAN R, et al. Piezoelectric properties of triply periodic minimum surface structures[J]. *Compos Sci Technol*, 2020, 200: 108417.
- [11] YE J J, GONG H Y, ZHANG Y, et al. Piezoelectric ceramics with hierarchical macro- and micro-pore channels for sensing applications[J]. *Addit Manuf*, 2024, 79: 103915.
- [12] XU H, SHANG B W, LV X B, et al. Effect of bicontinuous minimal surface meso-scale geometry on piezoelectric performances of piezoelectric composites[J]. *Mater Today Commun*, 2023, 36: 106462.
- [13] LI Z Y, LI J, LUO H, et al. Direct ink writing of 3D piezoelectric ceramics with complex unsupported structures[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(9): 3841–3847.
- [14] LI J, YAN M Y, ZHANG Y, et al. Optimization of polarization direction on 3D printed 3-3 piezoelectric composites for sensing application[J]. *Addit Manuf*, 2022, 58: 103060.
- [15] HOSSAIN S S, JANG S, PARK S, et al. Understanding ink design and printing dynamics of extrusion-based 3D printing: Defect-free dense piezoelectric ceramics[J]. *J Manuf Process*, 2023, 92: 1–11.
- [16] SUN D W, LU Y, KARAKI T. Review of the applications of 3D printing technology in the field of piezoelectric ceramics[J]. *Resour Chem Mater*, 2023, 2(2): 128–142.
- [17] WANG L, WANG K, SHI S, et al. 3D printed 0–3 type piezoelectric composites with high voltage sensitivity[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(9): 12559–12568.
- [18] HE Q Q, ZENG Y S, JIANG L M, et al. Growing recyclable and healable piezoelectric composites in 3D printed bioinspired structure for protective wearable sensor[J]. *Nat Commun*, 2023, 14: 6477.
- [19] HU X P, LI X S, YAN K, et al. Fabrication of porous PZT ceramics using micro-stereolithography technology[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(22): 32376–32381.
- [20] KIM I, KIM S, ANDREU A, et al. Influence of dispersant concentration toward enhancing printing precision and surface quality of vat photopolymerization 3D printed ceramics[J]. *Addit Manuf*, 2022, 52: 102659.
- [21] LU H T, CUI H C, LU G X, et al. 3D Printing and processing of miniaturized transducers with near-pristine piezoelectric ceramics for localized cavitation[J]. *Nat Commun*, 2023, 14: 2418.
- [22] ZHENG K, DING D F, QUAN Y, et al. 3D printing orientation controlled PMN-PT piezoelectric ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(6): 2408–2416.
- [23] WANG L, MA Y, WANG K, et al. Fabrication of a pressure sensor

- using 3D printed light-cured piezoelectric composites[J]. *Sens Actuata A Phys*, 2023, 362: 114586.
- [24] LIU C L, DU Q P, WU J M, et al. Preparation of porous lead zirconate titanate piezoelectric ceramics *via* vat photopolymerization combined with burnt polymer spheres technique[J]. *Addit Manuf*, 2024, 91: 104326.
- [25] LIU C L, DU Q P, ZHOU H, et al. 3D printing of lead zirconate titanate piezoelectric ceramics *via* digital light processing (DLP)[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(17): 28492–28499.
- [26] LIU C L, DU Q P, ZHOU H, et al. Influence of polyethylene content on preparation and properties of lead zirconate titanate piezoelectric ceramics *via* vat photopolymerization[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(1): 438–445.
- [27] HE J C, YU W K, SUN C, et al. Enhanced curing and electrical properties of additively manufactured PZT piezoelectric ceramics by multi-component composite resins[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2025, 45(12): 117437.
- [28] MA W G, WANG C M, WANG X R, et al. Multifarious strategies for resolving the deep-curing challenges of PZT piezoceramics slurry in vat photopolymerization[J]. *J Am Ceram Soc*, 2025, 108(10): e70067.
- [29] LIU C L, DU Q P, WU J M, et al. Novel 3D printed PZT-based piezoceramics for piezoelectric energy harvesting *via* digital light processing[J]. *Chem Eng J*, 2024, 492: 152004.
- [30] SHI Z G, WU J M, FANG Z Q, et al. Particle surface oxidation modification and particle gradation strategy for the preparation of high-strength SiC ceramics *via* vat photopolymerization[J]. *Addit Manuf*, 2024, 84: 104118.
- [31] TOMECKOVA V, HALLORAN J W. Predictive models for the photopolymerization of ceramic suspensions[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2010, 30(14): 2833–2840.
- [32] GU C M, PENG W, SHI L Z, et al. Superior piezoelectric and mechanical properties in low-temperature sintered PNN–PZT ceramics *via* compositional design[J]. *Ceram Int*, 2025, 51(28): 58902–58910.
- [33] QIAO X J, ZHANG H Y, GUO T, et al. Robust energy storage property of La-doped PZT films within a wide temperature range[J]. *ACS Omega*, 2024, 9(5): 5780–5787.
- [34] GÖZÜAÇIK N K, BAYIR M Ç, OKATAN M B, et al. Enhancement of the electrocaloric effect in $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ ceramics *via* La doping: Driven by phase co-existence or defect effects?[J]. *Acta Mater*, 2022, 225: 117559.
- [35] O'MALLEY C J, TANG X Y, KOVAL V, et al. Unveiling the mechanism of substitution-induced high piezoelectric performance in PLZT ceramics[J]. *J Adv Ceram*, 2025, 14(7): 9221097.
- [36] TAI D Q, LI B, XUE H Y, et al. BiFeO_3 – BaTiO_3 ferroelectrics: Decrypting the mechanism of rare earth doping-induced electrical property discrepancy *via* scaling behavior and multi-level structure[J]. *Acta Mater*, 2024, 262: 119411.
- [37] LIU K, ZHANG Q Q, ZHOU C Y, et al. 4D printing of lead zirconate titanate piezoelectric composites transducer based on direct ink writing[J]. *Front Mater*, 2021, 8: 659441.
- [38] LIU K, XIA Y H, ZHANG Q Q, et al. Effect of the slurry composition on the piezoelectric properties of PZT ceramics fabricated *via* materials extrusion 3D printing[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(12): 20024–20033.
- [39] WU Z P, CHEN L L, ZOU Z L, et al. 3D-printed PMN-PT ceramics for piezoelectric composite applications[J]. *Ceram Int*, 2025, 51(22): 36123–36133.
- [40] CHEN Y, LI L F, MI L, et al. Doping effects and role conversion of CeO_2 in 0.3PZN–0.7PZT ternary piezoelectric ceramics with enhanced electrical properties[J]. *J Rare Earths*, 2025, 43(5): 1035–1045.
- [41] LIU H, LUO Y X, CHEN H, et al. Improvement of piezoelectric properties of PZT-based low-temperature-sintered ceramics through heterovalent ion doping[J]. *J Am Ceram Soc*, 2025, 108(4): e20296.
- [42] LENG S L, YE F, WAN S Q, et al. Optimizing piezoelectric properties and temperature stability *via* Nb_2O_5 doping in PZT-based ceramics[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(23): 39479–39487.
- [43] NAEEM F, SALEEM M, JABBAR H, et al. Enhanced ferroelectric and dielectric properties of niobium-doped lead-free piezoceramics[J]. *Materials*, 2023, 16(2): 477.

作者贡献声明:

贺俊超: 论文构思、设计研究方法和实验方案、撰写初稿

段文俊: 软件使用、验证、绘制图表

李 轩: 软件使用、验证、绘制图表

周士翔: 数据管理、分析/综合数据并推导结论

龚小龙: 数据管理、分析/综合数据并推导结论

陈 鹏: 数据管理、分析/综合数据并推导结论

陈安南: 软件使用、验证、绘制图表

吴甲民: 提供资源、获取资助

闫春泽: 提供资源、获取资助、项目管理

孙华君: 论文构思、设计研究方法和实验方案

刘 凯: 提供资源、获取资助、项目管理、监督指导、审阅与修订

史玉升: 提供资源、获取资助、项目管理

Effect of La_2O_3 Doping on Forming and Electrical Properties of PZT Piezoelectric Ceramics Fabricated *via* Photopolymerization Additive Manufacturing

HE Junchao², DUAN Wenjun², LI Xuan², ZHOU Shixiang³, GONG Xiaolong², CHEN Peng², CHEN Annan⁵, WU Jiamin⁴,
YAN Chunze⁴, SUN Huajun¹, LIU Kai^{1,2}, SHI Yusheng⁴

(1. State Key Laboratory of Silicate Science and Advanced Building Materials, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 3. School of Transportation and Logistics Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 4. School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology; State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Wuhan 430074, China; 5. Department of Mechanical Engineering, City University of Hong Kong, Hong Kong 999007, China)

Extended Abstract

Introduction Lead zirconate titanate (PZT) piezoceramics are widely used in sensors, actuators, and energy harvesters because of their intense electromechanical coupling. As device designs shift toward porous structures, curved parts, and lattice architectures, conventional ceramic processing becomes less practical due to the brittleness, tooling limits, and mold cost. Vat photopolymerization (VPP) additive manufacturing can produce high-resolution parts with a good surface quality, yet PZT printing is often limited by poor curing. Pre-sintered PZT powders can absorb and scatter UV light, which reduces curing depth, weakens interlayer bonding, and causes lateral overcuring that blurs feature edges.

To mitigate these issues, this study was to introduce an integrated “inorganic-precursor photopolymerization + solid-state reaction” route. $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2\text{--PbCO}_3$ -based precursors could replace presintered PZT to improve optical penetration and curing stability during VPP. Meanwhile, La_2O_3 served as a multifunctional dopant to favor sharpen printed features *via* limiting lateral curing spread, promoted densification, refined grains, and tuned tetragonal–rhombohedral coexistence toward an MPB-adjacent state during sintering. This study could provide a practical way to improve both printability and ferroelectric/piezoelectric performance.

Methods $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ (*i.e.*, $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) precursor powders were prepared *via* stoichiometric mixing of ZrO_2 , TiO_2 , PbCO_3 and La_2O_3 and subsequent grinding to ensure the homogeneity. The photocurable slurries with 82% solids were formulated by a TMPTA/PEG400/modified epoxy/HDDA resin system (in a mass ratio of 3 : 3 : 3 : 1), TPO photoinitiator (3% relative to resin), and dispersant (2% relative to powders). The VPP printing was conducted at $12\text{ mW}\cdot\text{mm}^{-2}$ with an exposure for 3.5 s per layer. The printed parts were subjected to a staged debinding-calcination-sintering, including debinding in N_2 to $350\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h and $600\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h under slow heating to mitigate cracking, followed by air burnout/calcination with holds at $600\text{ }^\circ\text{C}$ and $850\text{ }^\circ\text{C}$ and final sintering at $1270\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h. Silver electrodes were screen-printed, and the samples were poled in an oil bath under $3\text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ at $140\text{ }^\circ\text{C}$ for 15 min. The curing depth and lateral linewidth were quantified *via* the Beer-Lambert and Gaussian beam fitting. The density/porosity, scanning electron microscopy (SEM) images, X-ray diffraction (XRD) patterns (rietveld refinement), P – E loops, dielectric spectroscopy, d_{33} , and the relaxor diffuseness parameter γ were employed to establish the process-structure-property relationships.

Results and discussion Once presintered PZT powders are replaced by inorganic precursors, the most immediate change appears in curing robustness. Under identical exposure conditions, the single-layer curing thickness increases from $25\text{ }\mu\text{m}$ to $80\text{--}85\text{ }\mu\text{m}$, while the optical penetration depth D_p increases from $9.94\text{ }\mu\text{m}$ to $28\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$. With much weaker attenuation in the curing band, the chronic issues of insufficient through-thickness curing and limited interlayer bonding are substantially relieved. A stronger curing does not occur at the cost of poorer fidelity. Lateral broadening becomes easier to restrain. The effective beam half-width w_0 decreases from $44\text{ }\mu\text{m}$ in a conventional slurry to $15.0\text{ }\mu\text{m}$ in the precursor system, and further decreases to $13.7\text{ }\mu\text{m}$ after La_2O_3 addition, making the linewidth less sensitive to exposure energy and reducing overcuring-driven edge blurring.

La_2O_3 affects printing and sintering, but its sintering benefit appears only within a limited range. The densification improves as La_2O_3 increases, and then declines as the dopant is excessive. The relative density increases from 94.1 to 99.8% and decreases to 97.6% when La_2O_3 exceeds 3%. In parallel, La_2O_3 strongly refines the microstructure, keeping grains with the sizes of $1.27\text{--}2.30\text{ }\mu\text{m}$, while undoped PZT reaches $8\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ under the same conditions, indicating a suppressed abnormal grain growth. The Rietveld refinement shows a single perovskite phase for all the compositions, with MPB-type tetragonal-rhombohedral coexistence. The rhombohedral fraction increases to 22.4% as $x = 0.03$ (tetragonal of 77.6%) and then decreases at a higher x , indicating an optimal coexistence as $x = 0.03$.

The electrical properties follow the same peak behavior. The undoped ceramics show low P_r (*i.e.*, $4.07\text{--}4.31\text{ }\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) and E_c of $0.78\text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$, whereas La doping boosts P_r to $32.87\text{ }\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ and E_c to $1.18\text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ as $x = 0.03$. The dielectric response remains stable from 10^2 to 10^5 Hz , with $\epsilon_r \approx (3.0\text{--}3.3) \times 10^3$ and $\tan\delta \approx 0.03\text{--}0.05$. The piezoelectric coefficient d_{33} increases from 205 to $350.6\text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ as $x = 0.03$, then decreases at a higher x . The relaxor behavior strengthens as well, with γ rising from 1.33 to 1.85 as $x = 0.03$ (1.86 as $x = 0.05$). The PFM and TEM images indicate that a moderate La_2O_3 enhances domain switching, while an excess La_2O_3 increases disorder and random-field effects, weakening ferroelectric order and reducing P_r , ϵ_r , and d_{33} beyond the optimum.

Conclusions This work combined precursor-assisted VPP printing with solid-state reaction sintering to improve curing stability, dimensional accuracy, and electromechanical performance in PLZT. The precursor increased curing depth, La_2O_3 limited lateral curing, and the dopant refined grains and supported MPB-adjacent phase coexistence during sintering. The overall performance became optimum as $x = 0.03$, where P_r , d_{33} , and ϵ_r increased, while dielectric loss was low, although the more relaxor-like behavior indicated a trade-off between higher response and greater disorder.

Keywords vat photopolymerization additive manufacturing; lead zirconate titanate piezoelectric ceramics; dimensional accuracy; electrical properties