

晶粒尺寸对钙钛矿型压电陶瓷压电性能的影响

刘亦轩 李昭 汤浩正 逯景桐 李敬锋 龚文 王轲

Grain size effect on piezoelectric performance in perovskite-based piezoceramics

Liu Yi-Xuan Li Zhao Tong Hao-Cheng Lu Jing-Tong Li Jing-Feng Gong Wen Wang Ke

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 217704 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201079

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201079>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高居里温度铋层状结构钛酸铋($\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$)的压电、介电和铁电特性

Piezoelectric, dielectric, and ferroelectric properties of high Curie temperature bismuth layer-structured bismuth titanate-tantalate ($\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$)

物理学报. 2019, 68(14): 147701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190222>

Mn掺杂对 KNbO_3 和 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ 无铅钙钛矿陶瓷铁电电压电性能的影响

Effect of manganese doping on ferroelectric and piezoelectric properties of KNbO_3 and $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead-free ceramics

物理学报. 2020, 69(12): 127705 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200277>

钙钛矿薄膜气相制备的晶粒尺寸优化及高效光伏转换

Optimization of grain size to achieve high-performance perovskite solar cells in vapor deposition

物理学报. 2019, 68(7): 078801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182221>

高性能铌酸钾钠基无铅陶瓷的压电和电卡性能

Piezoelectric and electrocaloric properties of high performance potassium sodium niobate-based lead-free ceramics

物理学报. 2020, 69(21): 217705 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200540>

铌酸钾钠基无铅压电陶瓷的高压电活性研究进展

Research progress of high piezoelectric activity of potassium sodium niobate based lead-free ceramics

物理学报. 2020, 69(12): 127707 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200288>

多孔钛酸钡陶瓷制备及其增强的压电灵敏性

Preparation of porous barium titanate ceramics and enhancement of piezoelectric sensitivity

物理学报. 2019, 68(5): 057701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181790>

百岁铁电: 新材料、新应用专题

晶粒尺寸对钙钛矿型压电陶瓷压电性能的影响*

刘亦轩¹⁾ 李昭¹⁾ 汤浩正¹⁾ 逯景桐¹⁾ 李敬锋¹⁾ 龚文^{2)†} 王轲^{1)‡}

1) (清华大学材料学院, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

2) (浙江清华长三角研究院, 先进陶瓷材料与器件研究中心, 嘉兴 314006)

(2020 年 7 月 7 日收到; 2020 年 7 月 29 日收到修改稿)

压电陶瓷能够通过正/逆压电效应实现电能与机械能之间的相互转化, 在电子信息、通信、传感等领域中具有广阔的应用前景. 压电陶瓷的压电性能对晶粒尺寸极为敏感, 其晶粒尺寸效应的研究受到了广泛关注. 本文对目前应用较多的几类钙钛矿型压电陶瓷, 包括钛酸钡、锆钛酸铅、铌酸钾钠、钛酸铋钠陶瓷的压电性能晶粒尺寸效应的研究与进展进行了综述; 总结了这些体系中晶粒尺寸的调控方法, 晶粒尺寸效应的表现规律, 同时回顾了相关物理模型与理论机制. 本文为系统理解压电性能的晶粒尺寸效应提供了指导, 并对压电陶瓷晶粒尺寸效应的未来研究方向做出了展望.

关键词: 压电陶瓷, 压电性能, 晶粒尺寸调控, 晶粒尺寸效应**PACS:** 77.84.-s, 77.84.Cg, 77.80.Dj**DOI:** 10.7498/aps.69.20201079

1 引言

压电陶瓷是一类通过压电效应实现电能与机械能相互转化的重要功能陶瓷^[1,2], 广泛应用于信息传感、医疗健康、军工国防、航空航天等领域^[3,4]. 至今, 研究最多的压电材料是具有钙钛矿结构的压电陶瓷, 其通式为 ABO_3 . 1946 年, 人们在钛酸钡 ($BaTiO_3$, BT) 陶瓷上施加直流高压电场使其自发极化择优取向, 显示出了压电性, 标志着压电陶瓷走进历史舞台^[5,6]. 随后, 美国、日本等国家将 BT 陶瓷应用于超声换能器、压力传感器、滤波器与谐振器等各种压电器件, 压电材料及其应用取得了划时代的进展^[7]. 1955 年, 美国 Jaffe 等^[1] 发现了性能优越的锆钛酸铅 ($Pb(Zr, Ti)O_3$, PZT) 陶瓷, 其在换能器、驱动器中迅速实现了商用化应用^[8,9]. 时至今日, PZT 压电陶瓷依然占据着压电应用的主要市场, 其科学研究仍然被高度关注.

然而, 由于 PZT 陶瓷中铅的易挥发性和高毒性、人们环保意识的增强及社会可持续发展的要求, 各国纷纷制定法令法规限制 PZT 陶瓷在电子材料中的使用. 欧盟 RoHS 2.0 版指令规定 2021 年欧盟市场将不再豁免部分铅基压电产品^[10]. 近年来, 随着对无铅压电陶瓷研究的投入, 以铌酸钾钠 ($(K, Na)NbO_3$, KNN), 钛酸铋钠 ($Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$, BNT), 铁酸铋 ($BiFeO_3$, BFO) 为代表的新型无铅压电陶瓷在性能上有了巨大突破, 成为了有望替代 PZT 的理想材料^[11–13]. Liu 等^[14,15] 利用晶格软化得到了兼具高压电系数 ($d_{33} > 500$ pC/N) 和优异温度稳定性的 KNN 基无铅压电陶瓷. Liu 和 Tan^[16] 利用化学改性的方法, 成功将 BNT 基无铅压电陶瓷的逆压电系数 d_{33}^* 提升至 1400 pm/V, 获得了超高的场致应变. 时至今日, 高性能无铅压电陶瓷应用在诸如大功率器件、多层致动器等方面所表现出的性能甚至优于 PZT 陶瓷^[17,18].

压电陶瓷的介电、压电及铁电性能均会随着其

* 国家自然科学基金优秀青年科学基金 (批准号: 51822206)、国家自然科学基金 (批准号: 51972005) 和科学挑战专题 (批准号: TZ2018003) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gongwen@tsinghua-zj.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wang-ke@tsinghua.edu.cn

晶粒尺寸的改变而改变, 这种物理现象被称作压电陶瓷的晶粒尺寸效应. 随着电子工业的需要和陶瓷制备技术的发展, 压电器件呈现微型化、薄层化和高集成的发展趋势. 压电陶瓷的晶粒尺寸效应也受到了越来越多的关注^[19]. 在过去 60 年中, 压电陶瓷的晶粒尺寸对介电性能的影响已经被广泛报道, 其中不乏系统全面的综述研究^[20–25]. 而对压电陶瓷晶粒尺寸对压电性能影响的研究起步较晚. 一些报道显示, 晶粒尺寸对压电性能的影响与对介电性能的影响类似^[26,27]. 然而, 压电陶瓷需要极化才能显示出宏观压电性能. 因此, 相比于介电性能的晶粒尺寸效应, 压电性能的晶粒尺寸效应会更加复杂.

事实上, 一些研究表明压电性能的晶粒尺寸效应与陶瓷制备过程, 如制备方法、烧结工艺等因素都有密切联系^[28–31]. 充分理解压电陶瓷中压电性能晶粒尺寸效应对发展下一代微型器件意义重大, 但目前尚无综述对上述问题进行系统地总结和讨论. 为此, 本文对 BT 和 PZT, 以及以 KNN 和 BNT 为代表的高性能无铅压电陶瓷的晶粒尺寸对压电性能影响的研究工作进行总结. 同时, 本文还归纳了这些体系中晶粒尺寸的调控方法, 以期其他压电陶瓷体系的晶粒尺寸调控提供借鉴. 最后, 本文指出了无铅压电陶瓷中压电晶粒尺寸效应研究的一些难点与挑战, 并对未来压电性能晶粒尺寸效应的研究方向做出展望 (图 1).

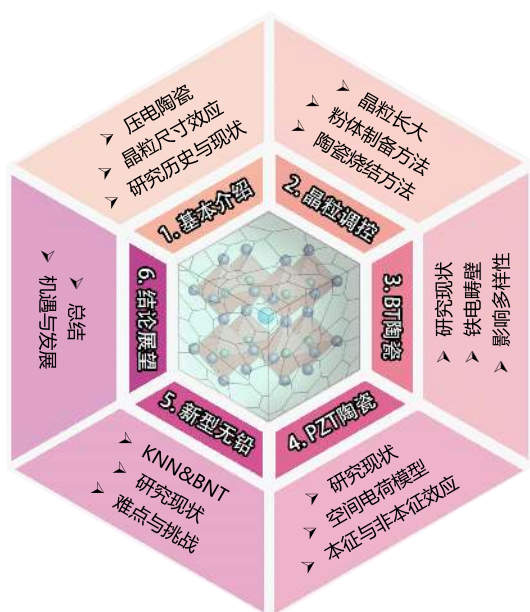


图 1 本综述行文结构与主要内容

Fig. 1. Outline of this review.

2 压电陶瓷晶粒尺寸调控进展

实现晶粒尺寸的有效调控是研究压电性能晶粒尺寸效应的基础. 为此, 研究人员开发了多种技术来制备从纳米晶到微米晶的压电陶瓷. 本小节将简要介绍烧结过程中晶粒长大的相关基础背景, 总结压电陶瓷晶粒尺寸的调控方法.

2.1 晶粒的长大

陶瓷烧结的驱动力是粉体颗粒的表面能趋向降低, 而烧结过程可以描述为紧实的粉体在能量的驱动下转变为致密多晶陶瓷的不可逆热力学过程. 一般来讲, 陶瓷烧结过程可以划分为 3 个阶段: 烧结初期、烧结中期和烧结末期. 如图 2 所示, 在烧结初期, 粉体颗粒之间相互接触形成颈部; 在烧结中期, 致密化速率增加, 陶瓷快速收缩; 在烧结后期, 致密化速率急速下降, 晶界迁移并导致陶瓷晶粒长大, 改变该时期的能量可显著影响陶瓷的晶粒尺寸^[32]. 研究压电陶瓷晶粒尺寸效应的前提是制备

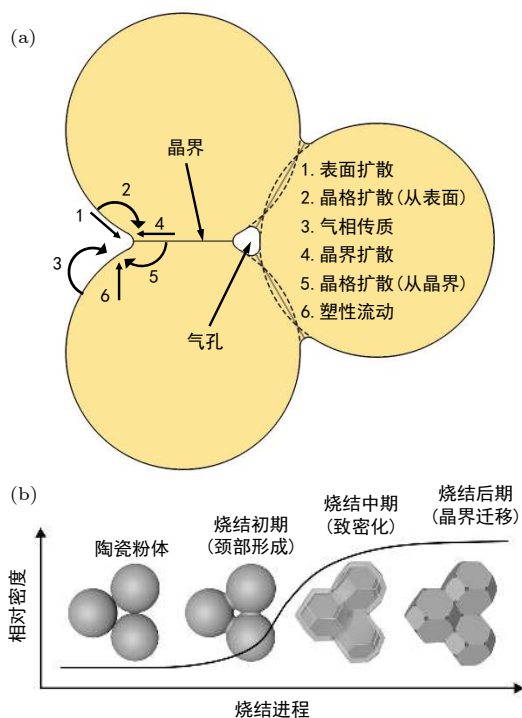


图 2 (a) 六种烧结机制的扩散路径; (b) 烧结过程中致密化与晶粒长大示意图, 黑色曲线表示相对密度的变化

Fig. 2. (a) Six possible sintering mechanisms; (b) schematic view of the powder evolution at different stages during sintering; the black curve corresponds to the variation of relative density.

致密的压电陶瓷样品^[33]. 因此, 陶瓷的致密化过程和晶粒长大过程成为了晶粒尺寸调控中关注的重点.

2.2 晶粒尺寸调控方法

如前所述, 陶瓷粉体的粒径、烧结过程的外场、烧结条件都会显著影响陶瓷的晶粒尺寸. 因此, 可以从调节陶瓷粉体粒径、使用不同陶瓷烧结方法及改变烧结条件 (烧结温度、保温时间等) 来调控压电陶瓷的晶粒尺寸.

2.2.1 粉体制备方法与最细粉体粒径

陶瓷粉体的粒径主要受粉体制备方法影响, 采用不同粉体制备方法得到的压电陶瓷粉体粒径差别很大. 表 1 总结了不同制备方法得到的压电陶瓷

的粉体粒径^[34–50].

总的来说, 通过固相反应合成可以制备微米级的压电陶瓷粉体, 而通过液相法可以制备粒径在 100 nm 以下的压电陶瓷粉体^[38–40,43,45,46]. 其中水热法可以合成几十纳米的高纯度陶瓷粉体^[39,40], 醇盐法可以制备粒径在几纳米到几十纳米范围内连续可调的陶瓷粉体^[43], 而微乳液法甚至可以制备粒径在 10 nm 以下的陶瓷粉体^[45,46]. 随着粉体制备技术的不断发展, 制备更细粉体的方法相继被报道, 例如, Bansal 等^[49] 和 Nuraje 等^[50] 分别利用生物法和模板法制备出了 4 nm 和 6 nm 粒径的 BT 陶瓷粉体.

2.2.2 烧结方法与晶粒尺寸

压电陶瓷粉体需要经过烧结才能获得致密的陶瓷样品. 不同的烧结方法可以影响晶粒长大过程, 从而显著改变压电陶瓷的晶粒尺寸. 常用的烧结方法有普通烧结法 (conventional sintering, CS)、两步法烧结 (two-step sintering, TSS); 基于特定外场辅助的热压烧结 (hot pressing, HP)、热等静压烧结 (hot isostatic pressing, HIP)、微波烧结 (microwave sintering, MS)、等离子放电烧结 (spark plasma sintering, SPS) 及近些年新兴的闪速烧结 (flash sintering, FS) 等. 表 2 展示了不同烧结方法在 BT, PZT 和 KNN 体系压电陶瓷制备中的应用及其晶粒尺寸^[23,25,27,51–75].

从表 2 可以看出, 普通烧结很难实现晶粒尺寸在 0.5 μm 以下压电陶瓷的制备. 通过特殊的烧结方法, 例如两步法烧结可以显著减小晶粒尺寸. 这是因为, 在大部分两步法烧结的后期, 较低的烧结温度抑制了晶界的快速迁移, 陶瓷依靠晶界扩散的

表 1 不同粉体制备方法与最细粉体粒径
Table 1. Ceramic powders prepared by using different approaches.

分类	制备方法	最细粉体粒径/nm	文献
气相法	气相合成法	~100	[34]
固相法	固相反应合成法	100	[35]
	研磨-离心法	300	[36]
	高能球磨法	16	[37]
液相法	溶胶-凝胶法	38	[38]
	水热法	<100	[39,40]
	微波水热法	30	[41]
	溶剂热合成法	20	[42]
	醇盐法	5	[43]
	水解法	100	[44]
	微乳液法	<10	[45,46]
	低温直接合成法	<10	[47,48]
其他方法	生物法	4	[49]
	微模板法	6	[50]

表 2 不同烧结方法与晶粒尺寸
Table 2. Grain size variation among BT, PZT, and KNN ceramics prepared by using different sintering techniques.

烧结方法	晶粒尺寸/ μm		
	BT	PZT	KNN
普通烧结	0.5—100 ^[51,52]	1—10 ^[25]	0.5—4 ^[53]
两步法烧结	0.005—8.6 ^[27,54]	1.6—6.4 ^[55]	1.6—3.8 ^[56,57]
热压烧结	0.3—1.2 ^[23]	2—5 ^[58]	~0.31 ^[57]
热等静压烧结	0.32—47.3 ^[59,60]	2—4 ^[61]	~0.34 ^[62]
微波烧结	~3.4 ^[63]	~2 ^[64]	<1 ^[65]
等离子放电烧结	0.02—1.2 ^[52,66,67]	0.3—0.5 ^[68]	0.2—1 ^[69-71]
闪速烧结	0.3—0.4 ^[72]	#0.168—1.4 (AC) ^[73] 0.269—4 (DC) ^[74]	* < 0.5 & 4 ^[75]

注: #AC指在交流电场下的闪速烧结, DC指在直流电场下的闪速烧结; *晶粒尺寸呈现双峰分布.

传质过程实现致密化. 近二十年来, 应用外场 (压力场、电场、微波等) 的 HP, HIP, SPS 及 FS 新型烧结方法在小晶粒压电陶瓷制备方面显示出独特的优势. 这些特殊烧结方法在 BT, PZT 和 KNN 等其他无铅压电陶瓷中均有报道^[23,56–75], 充分说明了其在压电陶瓷制备工艺中的有效性和普适性. 通过结合超细纳米粉体制备技术与特殊烧结方法, 已经可以制备出晶粒小至几十甚至几纳米的压电陶瓷^[54], 为研究压电陶瓷中的晶粒尺寸效应提供了保障.

2.2.3 烧结条件与晶粒尺寸

随着烧结温度的升高, 压电陶瓷的晶粒尺寸会逐渐增大. 因此, 改变烧结过程中的烧结温度可显著影响压电陶瓷的晶粒形貌与尺寸. Tan 等^[28]通过改变常压烧结的烧结温度, 在 1230—1350 °C 烧结 2 h, 制备出晶粒尺寸在 1.3—32 μm 之间的 BT 压电陶瓷. Lucuta 等^[76]利用常压烧结, 在 900—1250 °C 的烧结温度区间内烧结 2 h, 得到了晶粒尺寸为 2—20 μm 的 PZT 陶瓷. 类似的结果也在 BNT^[77], KNN^[78] 等其他无铅压电体系中被广泛报道. 值得注意的是, KNN 体系压电陶瓷的烧结温度范围非常窄, 相比于其他体系 200 °C 以上的烧结温度窗口, KNN 体系的烧结窗口只有 50 °C. 所以, 对于普通常压烧结法, 很难通过改变烧结温度来大范围调控 KNN 体系压电陶瓷的晶粒尺寸^[79].

通常在某一烧结温度下, 陶瓷的晶粒尺寸存在最大值. 当晶粒没有长到该最大尺寸时, 增加保温时间有助于晶粒的进一步生长. Zheng 等^[51]通过保持 1450 °C 的烧结温度, 将保温时间从 2 h 延长至 20 h, 最终得到的 BT 陶瓷的晶粒尺寸从 74 μm 增至 115 μm . 与其他体系不同, KNN 体系压电陶瓷的晶粒尺寸的增大较难通过改变保温时间来实现. Marcos 等^[80]使用传统常压烧结方法, 在 1125 °C 下保温 1—16 h, 陶瓷的晶粒尺寸从 1.36 μm 增至 1.70 μm , 调控范围不足 0.4 μm . 另外, 在烧结温度下长时间的保温会导致 KNN 体系中 K 和 Na 元素的严重挥发, 显著降低其压电性能^[81].

3 钛酸钡陶瓷中压电性能的晶粒尺寸效应

由于 BT 陶瓷早期应用在电容器中, 人们最先

关注的是其介电性能的晶粒尺寸效应^[20,22,23,82,83]. 针对介电性能晶粒尺寸效应, 人们先后提出了不同的物理模型, 包括内应力模型^[83]、90°畴模型^[23]和晶界层模型^[84]. 除此之外, 对 BT 陶瓷铁电性消失的临界晶粒尺寸的认识也随着纳米陶瓷制备技术的发展而不断深入^[54,66,85]. 随着 BT 压电性能的标志性突破^[86]和传感与存储应用的需要^[87], 人们开始关注晶粒尺寸对压电性能的影响. 通过晶粒尺寸调控, BT 陶瓷的压电常数 d_{33} 可以从 190 pC/N 提升至 400 pC/N 以上^[1,27,51,88–93]. 因此, 晶粒尺寸调控被认为是提升 BT 陶瓷压电性能的有效方法, 掌握其晶粒尺寸对压电性能的影响关系至关重要. 本小节将总结对比有关 BT 陶瓷压电性能晶粒尺寸效应的研究工作, 并讨论几种主流的观点和解释.

3.1 晶粒尺寸对压电性能的影响

图 3 (a) 展示了 BT 陶瓷典型的晶粒尺寸及形貌^[27,30,52,54,63,93–95]. 利用不同的粉体制备方法结合多种烧结手段可以制备小至几纳米, 大至几十微米晶粒尺寸的致密 BT 陶瓷. 可以在较大尺寸的晶粒 (腐蚀后) 中观察到条带状、鱼骨状和水印状的铁电畴. 对于室温下相结构为四方相的 BT 陶瓷来说, 通常认为条形畴是由 90°畴组成, 而水印状畴是由 180°畴组成, 畴壁两侧的自发极化方向分别成 90°和 180°夹角^[96,97]. Hoshina^[98]通过总结其课题组十年来的研究发现, BT 陶瓷 d_{33} 随晶粒尺寸的变化与 ϵ 随晶粒尺寸的变化存在相似的趋势. 二者在晶粒尺寸为几百纳米到几十微米的范围内都呈现先升高后降低的趋势, 并在 $\sim 1 \mu\text{m}$ 处获得最大值, 如图 3 (b) 所示. Hoshina^[98]很好地验证了 Arlt 等^[23]提出的介电性能晶粒尺寸效应的畴壁贡献模型, 并认为该现象是由畴壁宽度和畴壁密度的变化共同导致的.

具有较大场致应变的 BT 陶瓷在微型驱动功能器件中有着广泛的应用. 大信号 d_{33}^* 和应变变量 S 是驱动器中的关键参数. 图 3 (c)—(e) 分别是晶粒尺寸范围为 0.6—10 μm 的 BT 陶瓷电滞回线 (P - E)、双轴应变曲线 (S - E) 及单轴应变曲线^[99]. 随着晶粒尺寸的增大, BT 陶瓷的剩余极化强度 P_r 逐渐增加, 而矫顽场 E_c 逐渐降低. 通常认为, 较小的 P_r 或较大的 E_c 反映畴翻转过程中具有较大的阻力, 该阻力可能来源于小尺寸晶粒样品中晶界

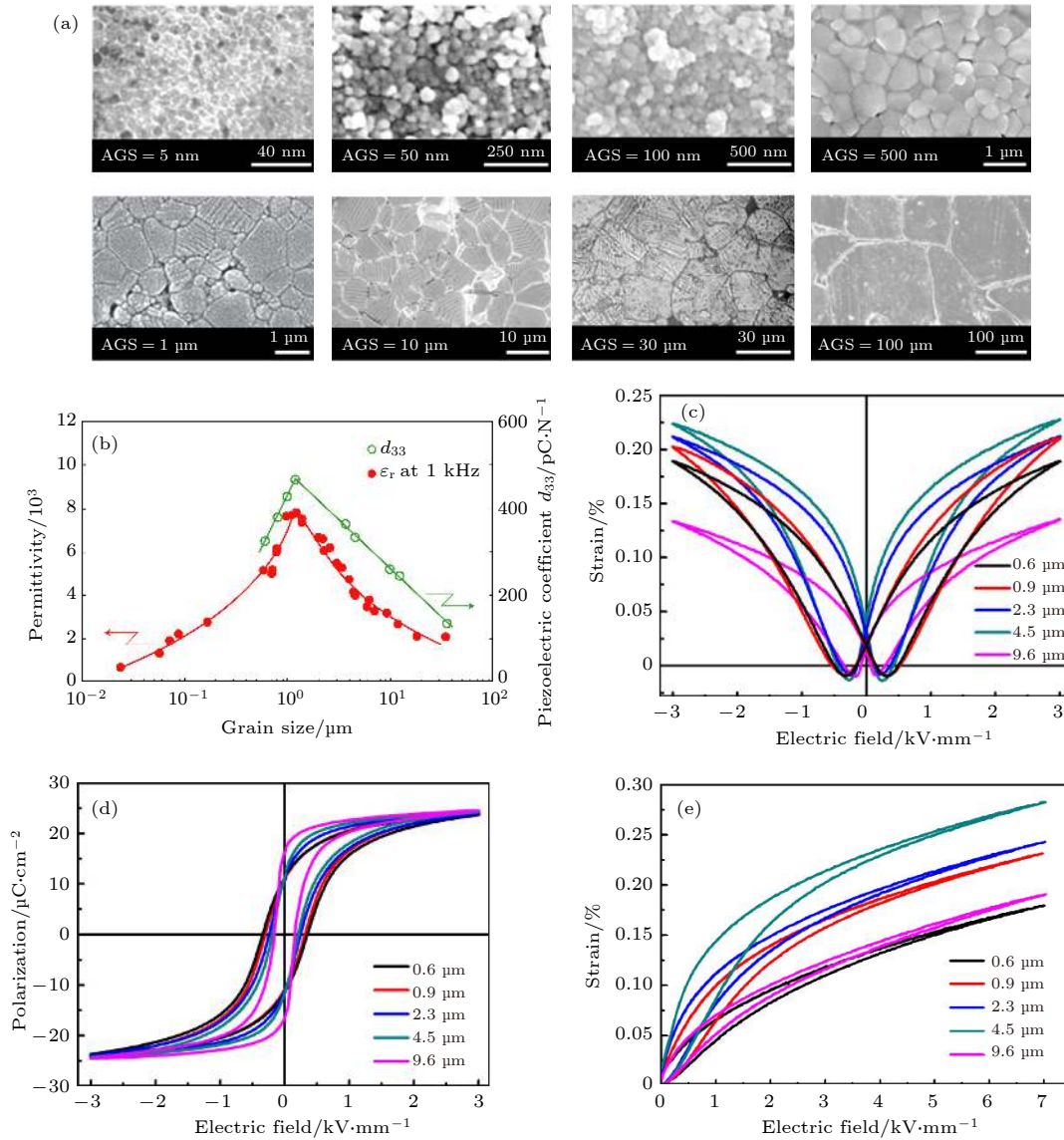


图 3 BT 压电陶瓷的晶粒形貌及晶粒尺寸对压电性能的影响 (a) BT 陶瓷中不同尺寸 (5 nm—100 μm) 晶粒的扫描电子显微镜照片 [27,30,52,54,63,93-95]; (b) 典型 BT 陶瓷中 ϵ 与 d_{33} [98]; (c) 双向极化应变曲线; (d) 电滞回线; (e) 单向极化应变曲线随晶粒尺寸的变化 [99]

Fig. 3. The grain size effect on BT ceramics: (a) A wide range of grain size varying from 5 nm to 100 μm can be obtained in BT ceramics [27,30,52,54,63,93-95]; (b) ϵ and d_{33} [98]; (c) bipolar strain curve; (d) hysteresis loop; (e) unipolar strain loop measured as a function of grain size [99].

对畴翻转的限制 [100]。 S - E 曲线和单轴应变曲线随晶粒尺寸的变化表现出相同的趋势: 随着晶粒尺寸的增大, 最大应变和由此计算出的逆压电常数 d_{33}^* 都表现出先升高后降低的趋势。一般来说, 电场诱导的应变主要包含逆压电效应和非 180°畴翻转两方面的贡献 [100]。 Tan 等 [99] 认为该现象出现的原因: 小尺寸晶粒中存在更多的可逆非 180°畴, 但会受到晶界更强的限制作用; 在大尺寸晶粒的样品中, 晶界对电畴翻转的限制作用减弱, 但其可逆非 180°畴的数量会减少。 因而在尺寸晶粒适中

(4.5 μm) 的样品中可获得场致应变和 d_{33}^* 的峰值。

3.2 铁电畴与压电性能晶粒尺寸效应

图 4 (a)—(c) 总结了 40 年中代表性工作中的压电陶瓷的介电常数 ϵ 、电畴尺寸 w 、压电系数 d_{33} 随晶粒尺寸的变化 [22,23,28,51,63,67,86,93,95-97,101-117]。 不难看出, 电畴尺寸会随着晶粒尺寸的增大而增大。 1985 年 Arlt 等 [23] 就从弹性能和畴壁能的角度对其进行了深入地讨论, 认为电畴对 BT 陶瓷介电性能晶粒尺寸效应起关键作用 [23]。 对比图 4 (b)

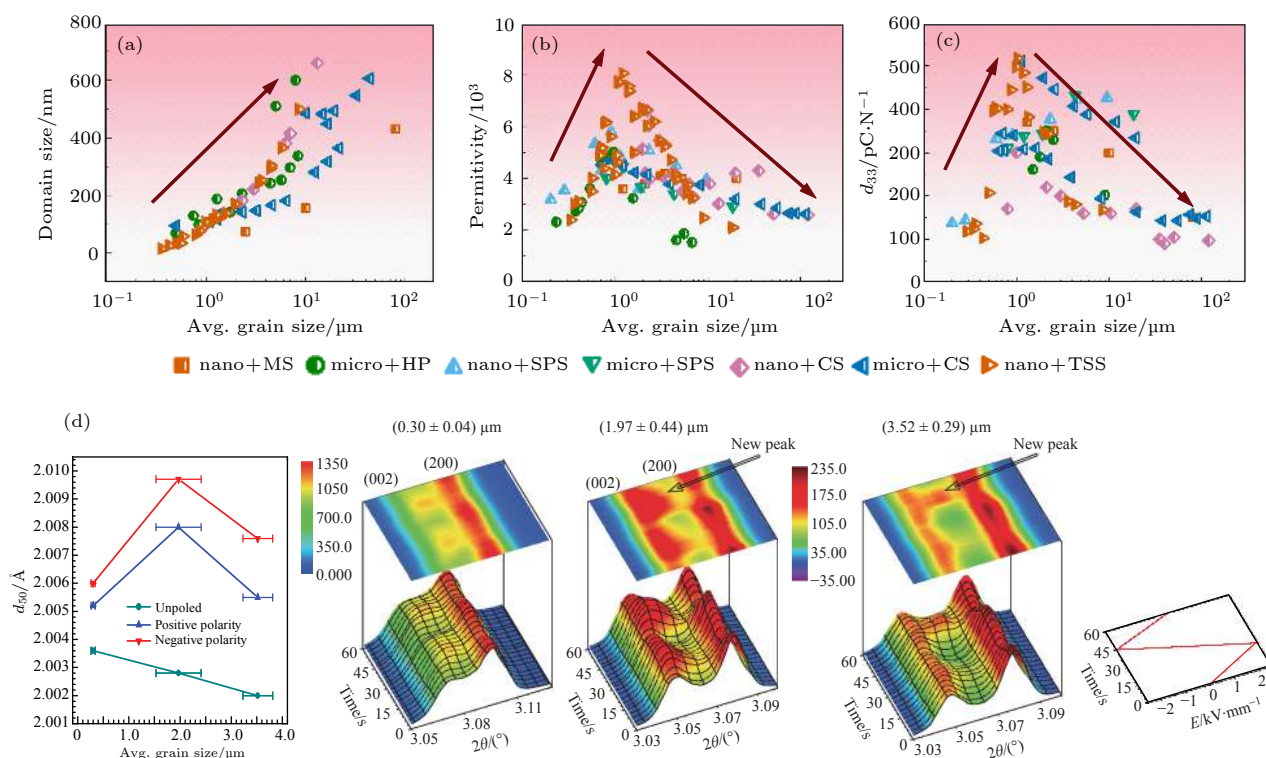


图 4 BT 陶瓷中 (a) 畴尺寸、(b) 介电常数 ε 及 (c) 压电常数 d_{33} 随晶粒尺寸的变化趋势; (d) 高能 X 射线衍射图谱显示不同晶粒尺寸的 BT 陶瓷中平均晶面间距及 (002) 和 (200) 衍射峰强度在电场激励下的变化^[95]。“nano”, “micro” 分别表示纳米级和微米级粒径的 BT 陶瓷粉体; “MS”, “HP”, “SPS”, “CS” 和 “TSS” 分别表示微波烧结、热压烧结、等离子放电烧结、普通烧结及两步法烧结方法

Fig. 4. (a) Ferroelectric domain size, (b) ε , and (c) d_{33} of BT ceramics summarized as a function of grain size; (d) extrinsic contribution was found maximized when the grain size of BT ceramic is around 2 μm in a high-energy XRD measurement^[95]. Note: “nano” and “micro” implies that the raw materials are nano-sized and micro-sized BaTiO₃ powders. “MS”, “HP”, “SPS”, “CS”, and “TSS” represents the microwave sintering, hot-pressing, spark plasma sintering, conventional sintering and two-step sintering, respectively.

和图 4(c) 可以发现, d_{33} 随晶粒尺寸的变化与 ε 随晶粒尺寸的变化趋势大致相同, 随晶粒尺寸减小也呈现先升高后降低的趋势. 多数研究者认为, 随着晶粒尺寸减小至几微米, 晶粒内的电畴尺寸随之减小. 小尺寸的畴更容易在外场下响应, d_{33} 会随之升高. 当晶粒尺寸进一步减小到某一临界值以下时, 虽然电畴尺寸依然会继续减小, 但单位晶粒内电畴密度会显著下降, d_{33} 会随之降低^[27,86,93,111,112]. 除此之外, Ghosh 等^[95] 进一步利用原位电场高能 X 射线衍射 (XRD) 的方法, 研究了大电场和小电场激励下不同晶粒尺寸的 BT 陶瓷相结构和畴翻转, 如图 4(d) 所示. 他们发现: 电场作用下的畴壁运动对晶粒尺寸有很强的依赖关系. 在晶粒尺寸适中的样品中 (1—2 μm) 畴壁的运动最为强烈, 宏观压电响应也达到最大. 由此说明电场下的畴壁运动是影响 BT 陶瓷介电与压电性能的关键因素. 该结果不仅为先前提出的 90°电畴模型提供了直接的实验证据, 还指出畴壁运动是 BT 陶瓷压电晶粒尺寸

效应的物理基础.

3.3 压电性能晶粒尺寸效应的差异

尽管通过不同方法制备的 BT 陶瓷介电常数的最大值有所差异 (4000—8000), 但介电常数随晶粒尺寸的变化却呈现相同的趋势^[22,23,63,96,101–106]. 但 BT 陶瓷的压电性能随晶粒尺寸的变化却在不同研究中表现得更为复杂^[28,30,51,92,93,106,112,118–120]. 这些差异有可能来源于陶瓷粉体制备方法、陶瓷烧结方式及相结构的不同^[51,93,106,112,119,120]. 除此之外, 原始粉料的粒度及形貌也会显著影响 BT 陶瓷的压电晶粒尺寸效应^[29].

3.3.1 ε 与 d_{33} 峰值晶粒尺寸

如前所述, 大多数的 BT 陶瓷 d_{33} 会随晶粒尺寸的增大出现极大值, 该晶粒尺寸与介电常数出现极大值时的晶粒尺寸相近. 然而, 在以水热法制备的纳米 BT 粉体并通过 SPS 烧结得到的 BT 陶瓷

中, d_{33} 和 ϵ 随晶粒尺寸变化趋势之间存在较大差异: 在晶粒尺寸为 $1\ \mu\text{m}$ 附近处其 ϵ 取得极大值, 但其 d_{33} 随晶粒尺寸增大呈现单调升高的趋势^[28]. Ding 等^[106] 使用超细 BT 陶瓷粉体, 结合常压烧结法和两步法烧结, 制备出 $0.56\text{--}120\ \mu\text{m}$ 的致密 BT 陶瓷. 其介电常数最大值出现的晶粒尺寸为 $1.1\ \mu\text{m}$, 而 d_{33} 最大值出现的晶粒尺寸为 $8.9\ \mu\text{m}$. Zhang 等^[30] 也在热压 BT 陶瓷中发现类似的现象. 在上述工作中, 压电与介电最优值的晶粒尺寸之间差异的来源被认为是极化后压电陶瓷不同的剩余极化强度^[30].

3.3.2 原始粉料、Ba/Ti 比与压电性能晶粒尺寸效应

在一些研究中发现, 原始粉料之间的差异包括纯度、粒度也会影响 BT 陶瓷的压电性能晶粒尺寸效应^[29]. Wang 等^[29] 使用不同粒径的 BaCO_3 粉体与 TiO_2 粉体, 采用普通常压烧结法制备了 $1\text{--}7\ \mu\text{m}$ 晶粒尺寸的 BT 陶瓷. 通过研究其晶粒尺寸与 d_{33} 之间的关系发现: TiO_2 原始粉料的粒径不会影响 d_{33} 随晶粒尺寸变化的趋势, 但会影响 d_{33} 的数值; 而 BaCO_3 原始粉料的粒径的差异会造成 d_{33} 随晶粒尺寸变化趋势的不同. 除此之外, Dai 等^[115] 研究了不同 Ba/Ti 比的 BT 陶瓷压电性能与晶粒尺寸的依赖关系. 对于不同 Ba/Ti 的样品, d_{33}^* 随晶粒尺寸变化趋势有较大差异. 对于富 Ba 的样品, d_{33}^* 随晶粒尺寸增大先升高后降低, 在晶粒尺寸为 $1\ \mu\text{m}$ 处取得峰值. 然而, 对于富 Ti 的样品, d_{33}^* 随晶粒尺寸的增大而单调升高. 通过电畴形貌表征及铁电性能测试, 该现象被认为是不同的畴结构和最大剩余极化强度所致^[115]. 在 Sapkota 等^[121] 的工作中也发现类似的现象, 并认为 Ti 过量导致氧空位的出现会引发畴的钉扎效应, 进而导致不同 Ba/Ti 比样品 d_{33}^* 随晶粒尺寸变化趋势的不同.

3.3.3 陶瓷粉体粒径/烧结方法与压电性能晶粒尺寸效应

一般来说, BT 陶瓷^[23,63,67,86,102,103] 的 ϵ 随晶粒尺寸的变化规律不随原料粒径和制备方式的不同而改变. 但其 d_{33} 随晶粒尺寸的变化规律却在不同粉体粒径和烧结方式得到的 BT 陶瓷之间存在较大差异^[51,93,106,112]. Shao 等^[93] 与 Zheng 等^[51] 分别使用粒径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 和 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下的陶瓷粉体, 通过相同过程的普通烧结法制备了 BT 陶瓷. 其 d_{33}

最大值对应的晶粒尺寸分别为 $0.94\ \mu\text{m}$ 和 $3.5\ \mu\text{m}$. 通过分析极化后 BT 陶瓷的 90° 畴尺寸与平均晶粒尺寸的关系发现, 二者之间压电性能随晶粒尺寸变化的差异主要是由于极化后陶瓷中 90° 电畴宽度不同引起的^[51]. Ding 等^[106] 和 Huan 等^[112] 也发现类似的现象, 并进一步认为: 极化后的 BT 陶瓷中, 畴壁密度在压电性能晶粒尺寸效应中起着重要作用.

除此之外, 采用相同粒径粉体而通过不同烧结方式得到的 BT 陶瓷中, 压电性能晶粒尺寸效应也呈现出显著差异. 在 Tan 等^[28] 的工作中, 虽然介电尺寸效应在不同烧结方式之间保持了很好的一致性, 但压电晶粒尺寸效应存在明显的差别, 如图 5 (a) 所示. 对于普通烧结的 BT 样品, d_{33} 在晶粒尺寸为 $1.3\ \mu\text{m}$ 时达到最大值, 并随着晶粒尺寸的增加而单调降低; 但对于 SPS 的 BT 样品, d_{33} 随晶粒尺寸的增大呈现先升高后降低的趋势, 并在 $4.3\ \mu\text{m}$ 处达到最大值. 他们通过进一步表征电畴尺寸、介温特性、铁电性能等信息, 认为剩余极化强度和缺陷影响了不同烧结方法制备的 BT 陶瓷中的压电性能晶粒尺寸效应^[28].

3.3.4 相结构与压电性能晶粒尺寸效应

相界调控被认为是提升 BT 陶瓷压电性能的有效手段^[122–128]. 相比室温下为四方相的纯 BT 陶瓷, 相界调控后的 BT 基陶瓷在室温下往往呈现不同的相结构^[120,129,130], 其晶粒尺寸对压电性能的影响也会不同. 图 5 (b) 显示的是 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.96}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ (BTS) 和 $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ (BCZT) 陶瓷中, d_{33} 和 d_{33}^* 随晶粒尺寸的变化^[119,120]. 其中 BTS 为室温下正交-四方相共存的相结构, BCZT 在室温下为菱方-四方相共存的相结构. 随着晶粒尺寸的增大, 二者的 d_{33} 都单调升高, 但 d_{33}^* 的变化趋势差异很大. BTS 陶瓷的 d_{33}^* 随晶粒尺寸增大先升高后降低, 而 BCZT 陶瓷的 d_{33}^* 随晶粒尺寸增大单调升高. 对于 BTS 陶瓷来讲, 大尺寸晶粒中获得的高 d_{33} 归因于极化后电畴沿电场方向较高的取向度, 而适中尺寸的晶粒 ($2.2\ \mu\text{m}$) 中获得 d_{33}^* 最大值则是晶界约束和可逆非 180° 畴翻转之间相互作用的结果^[120]. 而对于 BCZT 来说, d_{33} 和 d_{33}^* 单调增加是因为增强的畴翻转活性和减小的剩余应力^[119]. 不可否认的是, 尽管 BT 基陶瓷中的压电性能晶粒尺寸效应表现不同, 物理机制也存在差异, 调控其晶粒尺寸仍是提升其压电性能的有效手段.

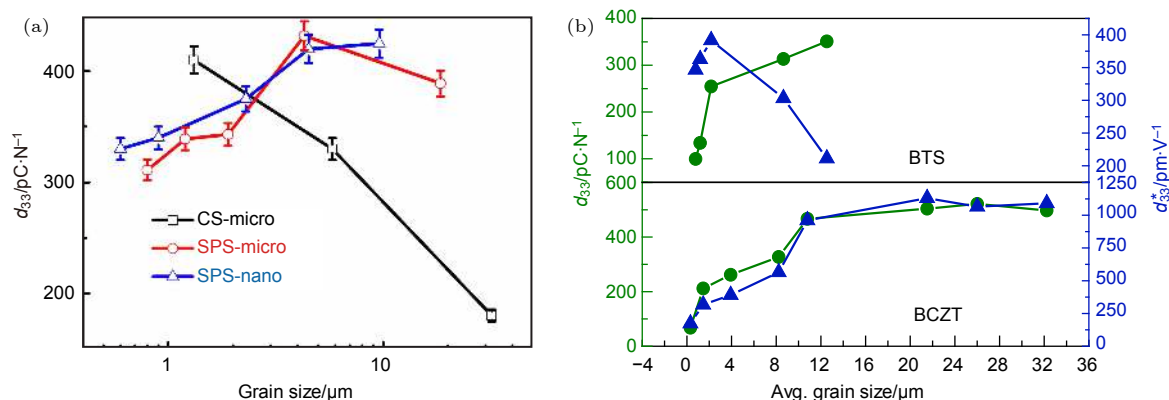


图 5 采用不同方法制得的 BT 陶瓷和带有不同相结构的 BT 陶瓷中, 晶粒尺寸效应呈现显著的不同 (a) 不同陶瓷粉体粒径和烧结方法制备 BT 陶瓷中 d_{33} 随晶粒尺寸的变化趋势^[28]; (b) $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.96}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ (BTS) 和 $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ (BCZT) 陶瓷中 d_{33} 与 d_{33}^* 随晶粒尺寸的变化趋势^[119,120]

Fig. 5. Grain size effect can be different among BT ceramics with virous phase structure and by different preparation method: (a) Grain size dependence of d_{33} of BT ceramics prepared by using different sintering method^[28]; (b) d_{33} and d_{33}^* of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.96}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$, $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ceramics with different average grain sizes^[119,120].

4 锆钛酸铅陶瓷中压电性能的晶粒尺寸效应

PZT 是具有钙钛矿结构的二元固溶体, 通过调控组分中的 Zr/Ti 比, 可以在室温下构建出四方相和菱方相共存的准同型相界 (MPB), 从而有效地提高压电性能. 作为市场上主流的压电陶瓷材料, 数十年来研究者对 PZT 中的晶粒尺寸效应开展了大量的研究. 与 BaTiO_3 不同的是, 有关 PZT 的研究大多集中在 MPB 相界处. 因此在 BaTiO_3 中提出的一些理论和模型很难直接应用于 PZT 的晶粒尺寸效应研究中. 本小节将回顾 PZT 中有关晶粒尺寸效应的重点工作.

4.1 晶粒尺寸对压电性能的影响

在早期的研究中, PZT 陶瓷的压电响应被认为会随着晶粒尺寸的增长而提高, 即在粗晶粒陶瓷样品中更容易获得高压电响应^[21,131,132]. 例如, Weston 等^[131]通过在 PZT 陶瓷中掺入 Fe 显著减小了晶粒尺寸, 但观察到材料的机电耦合系数 (k_p) 随晶粒尺寸的减小而逐渐降低. 在 La 掺杂的 PZT 中, Okazaki 和 Nagata^[132]通过控制热压烧结的温度和时间制备出晶粒尺寸介于 1—4 μm 的陶瓷样品, 且发现样品的剩余极化强度 (P_r)、压电常数 (d_{31}) 和 k_p 随晶粒尺寸的增大而升高. Martirena 和 Burfoot^[21]通过控制热压烧结的温度, 在 Nb 掺杂的 PZT 中也得到了类似的结论, 即随着晶粒尺

寸 (1.8—4.6 μm) 的增大, 压电响应逐渐增强.

然而, 越来越多的研究显示, 压电响应的最优值并非只能在大晶粒样品中获得^[133–136]. 例如, Kawamura 等^[133]和 Ichinose 等^[134]发现在晶粒尺寸适中 (3 μm) 的 PZT 陶瓷中, 其 d_{31} 和 k_p 达到峰值; Kim 等^[135]发现晶粒尺寸为 1—2 μm 与晶粒尺寸为 5—10 μm 的 PZT 陶瓷具有相当的压电响应; Zhang 和 Raj^[136]甚至在尺寸介于 0.5—1.5 μm 的亚微米晶粒 PZT 陶瓷中发现了远高于大晶粒 (3—15 μm) 样品的压电响应; 在一些研究中还发现当晶粒尺寸超过 10 μm 甚至更大时, 压电性能会显著降低^[136,137]. 除此之外, 由前一节的讨论中我们得出, 铁电陶瓷电畴尺寸与晶粒尺寸紧密相关, 因此压电性能的变化与电畴尺寸有着密不可分的联系. 有趣的是, 与小尺寸电畴通常导致高压电活性的传统认知不同, 文献^[51, 106, 138]在 PMN-PT 晶体中发现增大的电畴尺寸可以导致更高的压电活性. 多年来, 学者们提出过很多理论和模型来解释晶粒尺寸对 PZT 陶瓷压电性能的影响, 以下内容将对这些机制进行介绍.

4.2 空间电荷模型与压电性能晶粒尺寸效应

“空间电荷模型” (space-charge layer model) 最早在研究 BaTiO_3 陶瓷的老化行为中被提出^[139]. Okazaki 和 Nagata^[132]将该模型引入了 PZT 陶瓷晶粒尺寸效应的研究中, 如图 6 (c) 所示. Okazaki

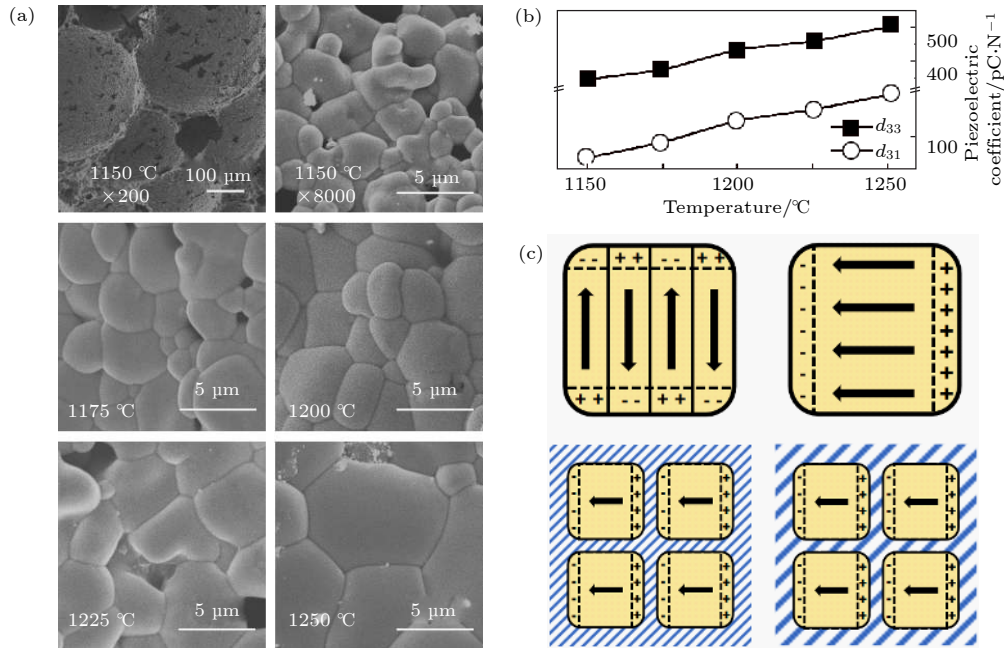


图 6 (a) 通过控制烧结温度获得晶粒尺寸不同的 PZT 陶瓷^[141]; (b) d_{33} 和 d_{31} 随烧结温度的变化^[141]; (c) 晶粒尺寸效应的“空间电荷模型”^[132]

Fig. 6. (a) Grain size evolution in PZT ceramics as a function of sintering temperature^[141]; (b) piezoelectric coefficients of PZT ceramics measured as a function of sintering temperature^[141]; (c) illustration of the “space-charge model”^[132].

和 Nagata 认为: 陶瓷在老化过程中由杂质离子或空位形成的空间电荷层一般存在于晶界和畴壁处, 在极化过程中会形成与外场方向相反的内电场来阻碍畴壁的运动. 随着晶粒尺寸减小, 晶界数量增加, 该内电场的强度也会变大. 因此在小晶粒中畴的翻转会受到更多的阻碍, 导致剩余极化强度和压电常数等的降低. 随后, Yang 等^[140] 和 Liu 等^[141] 的实验现象也印证了该结论. Liu 等^[141] 通过控制烧结温度得到了晶粒尺寸介于 1.25—5.93 μm 的 PZT 陶瓷, 其晶粒尺寸随着烧结温度的增长而逐渐变大, 如图 6 (a) 所示. 图 6 (b) 显示了 d_{33} 和 d_{31} 随着烧结温度的变化趋势, 可以看出压电常数随着晶粒尺寸 (烧结温度) 的增长而逐渐提高. 值得一提的是, 由于受主掺杂作用而产生用于补偿电性的电荷会富集在晶界, 对电畴产生夹持作用. 在 Genenko 等^[142] 的综述工作中对该现象和机理进行了详细的描述和分析, 这种富集电荷的晶界层模型通常被认为是 PZT 陶瓷压电硬化效应的机理之一.

从“空间电荷模型”出发, 可以得到压电陶瓷的晶粒尺寸与压电性能之间的关系: 即晶粒尺寸越大, 压电响应 (d_{33} , d_{31} 和 k_p 等) 越高. 然而, 如 4.1 节中所提到的, PZT 陶瓷的压电响应并非随着晶粒尺寸的增长而不断增长. 为此, 很多学者尝试从其

他角度, 如本征和非本征贡献来理解压电陶瓷中晶粒尺寸对压电性能的影响.

4.3 晶粒尺寸的本征与非本征效应

压电陶瓷的压电响应主要来自两方面的贡献: 1) 晶格畸变, 即本征贡献; 2) 畴壁的不可逆移动, 即非本征贡献^[25,143]. Randall 等^[25] 在 Nb 掺杂 PZT 陶瓷的研究中发现晶粒尺寸的改变会对压电陶瓷的本征和非本征贡献都产生影响. 对于本征贡献而言, 当晶粒尺寸小于 0.8 μm 时, 陶瓷的 P_r 急速下降, 如图 7 (a) 所示. 同时, 晶体的四方性 (四方性用 c/a 来描述, c/a 越大则表示四方性越大^[144]) 会显著降低. 但在粒径大小相近的粉末样品中并未观察到此现象, 如图 7 (b) 所示. Randell 等^[25] 认为当晶粒尺寸小于 0.8 μm 时, 陶瓷中显著存在的应力, 降低了晶胞极化, 并由此认为该尺寸是本征压电贡献开始受到抑制的标志. 该效应被称为“晶粒尺寸的本征效应”^[25].

而对于非本征贡献而言, Randell 等^[25] 在该工作中发现: 当晶粒尺寸小于 2 μm 时, 陶瓷的静水压电常数 d_h ($d_h = d_{33} - 2d_{31}$) 逐渐减小, 如图 7 (a) 所示. 此外, 当晶粒尺寸小于 2 μm 时, 极易出现单畴晶粒. 这种情况下的晶界会对畴壁施加很强的夹

持力,使得畴重新取向更加困难并严重地限制了畴壁的运动.该尺寸被认为是非本征贡献开始受到抑制的临界晶粒尺寸.总的来说,此时晶粒尺寸以下两种方式影响了压电响应的非本征贡献:1)降低畴的取向程度,从而剩余极化减小;2)降低畴壁的迁移率,从而介电常数和压电常数减小^[25].该效应被称为“晶粒尺寸的非本征效应”^[25].

不同相结构的PZT陶瓷中本征和非本征贡献的比例不同^[142,145].对于具有单一相结构(四方相或菱方相)的陶瓷来说,非本征贡献的比例随着菱方相含量的增加而增加^[145];而对于处于MPB相界的PZT基压电陶瓷来说,非本征贡献可高达50%—80%^[142].晶粒尺寸与畴尺寸之间有如下的关系^[25,146,147]:

$$(\text{晶粒尺寸}) \propto (\text{畴尺寸})^m \quad (1)$$

Cao 和 Randall^[147]通过实验得出:对于晶粒

尺寸介于1—10 μm 的PZT陶瓷来说, m 可以近似取值1/2;当晶粒尺寸大于10 μm 和小于1 μm 时, m 的值分别小于1/2和大于1/2.这意味着在晶粒尺寸小于1 μm 的细晶粒陶瓷中,晶粒尺寸对畴尺寸的制约作用更强.这种偏差被认为是由于界面处微观应力的变化而导致的^[148,149].近期Schultheiß等^[150]通过控制烧结的温度和时间,得到了晶粒尺寸介于3.9—10.4 μm 的PZT陶瓷.并且发现了陶瓷的 d_{33}^* 会随着晶粒尺寸的减小而下降:晶粒尺寸从10.4 μm 降到3.9 μm ,负向应变 S_{neg} 降低了40%,双轴应变 S_{bip} 降低了25%,如图7(e)所示.值得注意的是,该工作通过一系列表征方法确认了陶瓷样品的相结构、相变过程及空位浓度的一致性,避免了晶粒尺寸效应与其他效应的混淆.进一步通过Williamson-Hall分析得出:当晶粒尺寸从10.4 μm 降低到3.9 μm 时,微观应力增加了

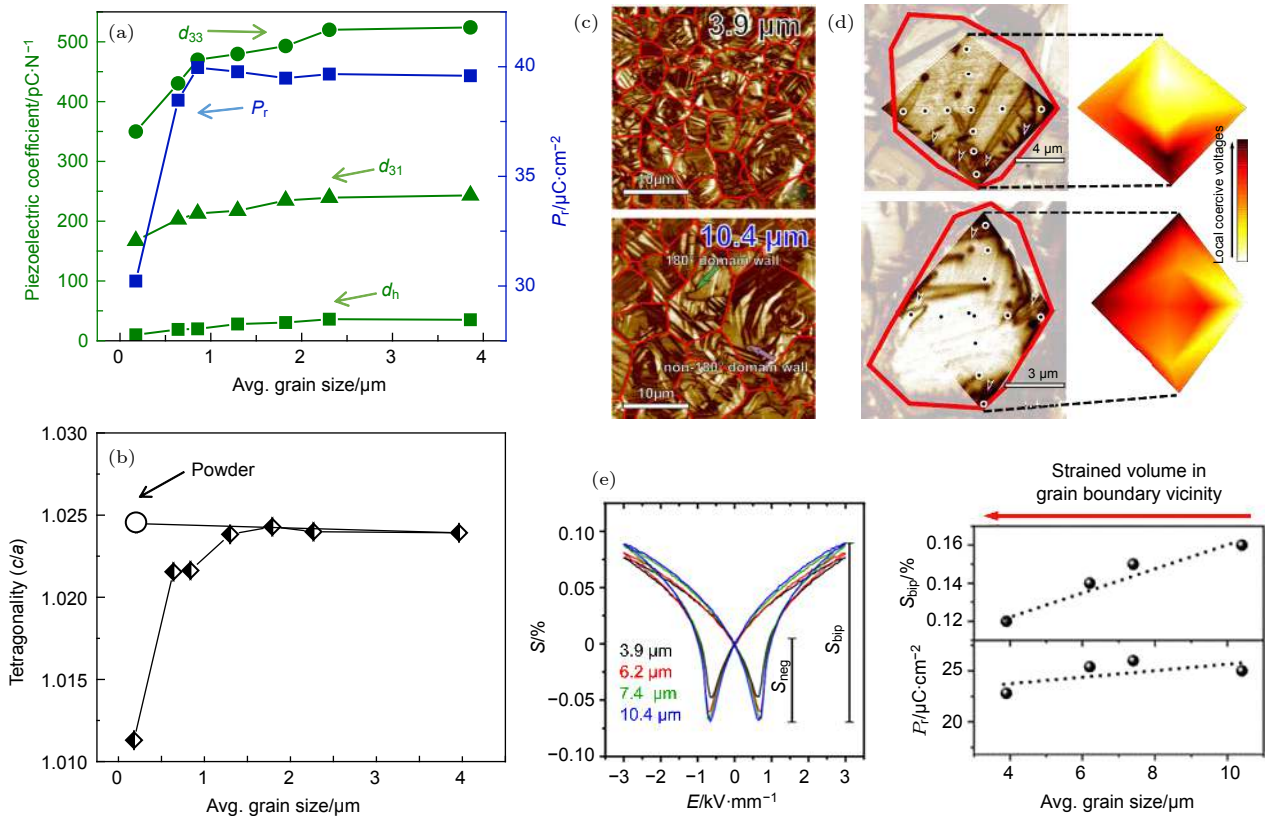


图7 (a) PZT陶瓷的 d_{33} , d_{31} , d_h 和 P_r 与晶粒尺寸的关系^[25]; (b) PZT陶瓷的晶体四方性 c/a 与晶粒尺寸的关系^[25]; (c) 晶粒尺寸为3.9 μm 和10.4 μm 的PZT陶瓷的压电力显微镜(PFM)图^[150]; (d) 在细晶粒陶瓷的晶界上观察到比较强烈的局部矫顽场^[150]; (e) 不同晶粒尺寸PZT陶瓷样品经过2000次电循环去老化后测量的电致应变曲线(左), 双极化应变 S_{bip} 和 P_r 与晶粒尺寸的关系(右)^[150].

Fig. 7. (a) d_{33} , d_{31} , d_h , and P_r of PZT ceramics measured as a function of grain size^[25]; (b) c/a ratio measured as a function of grain size^[25]; (c) PFM amplitude images of PZT samples with average grain sizes of 3.9 μm and 10.4 μm ^[150]; (d) stronger local coercive voltages can be obtained at the grain boundary in the fine grain^[150]; (e) bipolar strain and P_r of PZT ceramics measured as a function of grain size after de-aging^[150].

10%. 同时, 从图 7 (c) 还观察到, 平均晶粒尺寸为 $3.9\ \mu\text{m}$ 的陶瓷中的畴壁密度 ($1.94\ \text{畴壁}/\mu\text{m}^2$) 远高于平均晶粒尺寸为 $10.4\ \mu\text{m}$ 的陶瓷中的畴壁密度 ($1.09\ \text{畴壁}/\mu\text{m}^2$), 且在平均晶粒尺寸为 $10.4\ \mu\text{m}$ 的陶瓷晶界处观察到了较高的局部矫顽场, 如图 7 (d) 所示. 该工作证实了晶界与畴壁之间存在的微观应力可以影响畴壁的运动; 而随着晶粒尺寸减小而逐渐增加的微观应力是小晶粒 PZT 陶瓷中大信号压电性能降低的主要原因 [150].

Schultze 等 [150] 在该工作中还指出, PZT 陶瓷中晶粒尺寸对压电性能的作用机理十分复杂. 晶粒尺寸的减小会同时伴随着许多其他参数变化, 例如晶粒间的耦合作用 [144]、内应力 [151]、局部电场分布不均匀 [152] 及畴壁-晶粒边界相互作用 [153]. 除此之外, 不同晶粒尺寸的 PZT 陶瓷往往通过不同的制备条件来获得, 而不同的制备条件通常会导致陶瓷的缺陷和化学成分均匀性产生较大差异 [154–157]. 因此, 在分析晶粒尺寸对 PZT 陶瓷材料压电性能的影响时必须仔细考量这些影响因素.

5 其他无铅压电陶瓷中压电性能的晶粒尺寸效应

为了取代含铅的 PZT 压电陶瓷, 无铅压电材料的研发是近 20 年来压电领域中的热门研究课题, 其中几种主要的无铅压电材料包括 KNN, BNT, BFO 等体系. 这些材料的研究重点主要集中在各方面电学性能提升的调控方式及其物理机制的解释. 相对于传统的 BT 与 PZT 压电陶瓷, 这些材料中有关晶粒尺寸效应的系统性研究数量较少. 本小节将会回顾过去 20 年中, KNN 基与 BNT 基压电材料中有关晶粒尺寸调控及其对压电性能影响的重点工作.

5.1 KNN 基压电陶瓷中压电性能晶粒尺寸效应

5.1.1 KNN 基压电陶瓷晶粒尺寸调控

第 2 节提到, 压电陶瓷晶粒尺寸的调控可以通过调节陶瓷粉体粒径、改变烧结方式及烧结温度来实现. 在 KNN 体系中, 除了上述方式之外, 化学改性也会影响陶瓷的晶粒生长方式与最终烧结后陶瓷的晶粒尺寸. 大量研究表明, 化学改性是提升 KNN 基压电陶瓷电学性能的重要手段 [12,15,158]. 然

而, 由于不同元素之间的扩散系数的差异, 化学改性也会显著影响陶瓷的烧结过程, 引起晶粒生长速率变快或变慢, 最终导致晶粒尺寸的变化.

Hreščak 等尝试在 KNN 陶瓷中添加了 Sr^{2+} 元素进行施主掺杂 [159]. Sr^{2+} 离子会占据 KNN 钙钛矿结构中的 A 位, 使得微观晶格应变增高, KNN 从原来的单斜相结构转变为立方相结构. 当掺杂量大于特定阈值 (2%) 之后, Sr^{2+} 会在晶界处发生偏析并形成第二相来释放内应力. 该现象导致低角度晶界的形成, 从而限制晶粒生长并使陶瓷的平均晶粒尺寸大幅减小. 近期有许多类似的工作表明, 基于 Sr 的化合物, 如 SrTiO_3 [160,161] 与 $\text{Sr}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ [162], 也可以促进 KNN 基陶瓷的致密化, 并实现了亚微米级晶粒尺寸的调控. 高密度、细化的晶粒与接近立方相的结构使得这类陶瓷在能量储存、电卡效应、电光效应等方面具有巨大的应用潜力. 除此之外, 改变 KNN 陶瓷组分的 K/Na 比 [163] 与化学计量比 [164] 也能显著影响晶粒的生长过程, 改变晶粒的尺寸.

利用化学改性进行晶粒尺寸调控会给晶粒尺寸效应的研究工作带来混淆. 研究人员无法准确判断出材料性能变化究竟来源于晶粒尺寸效应还是化学掺杂效应. 相对而言, 从制备工艺的角度进行控制更有利于晶粒尺寸效应的研究. Eriksson 等 [165] 利用 SPS 的方式, 通过调节烧结温度, 制备出了一系列不同晶粒尺寸 ($0.20\text{--}0.98\ \mu\text{m}$) 的 KNN 陶瓷. 研究发现, 晶粒尺寸约为 $1\ \mu\text{m}$ 时, KNN 陶瓷的 d_{33} 只有 $123\ \text{pC/N}$; 随着晶粒尺寸的减小, d_{33} 呈现先升高后降低的趋势, 当晶粒尺寸约为 $0.35\ \mu\text{m}$ 时, 压电系数 d_{33} 达到极大值 ($160\ \text{pC/N}$). 同时, 他们发现畴尺寸与晶粒呈明显的正相关性. 当晶粒尺寸小于 $0.2\ \mu\text{m}$ 时, 晶粒中出现了类似单畴的结构, 导致性能大幅降低. 另一方面, Kakimoto 等 [166] 利用离心法的方式从预烧粉末中分离出尺寸在 $0.3\text{--}5\ \mu\text{m}$ 的陶瓷粉末再分别于相同条件下进行 SPS, 制备出了晶粒尺寸为 $0.5\text{--}4.8\ \mu\text{m}$ 的陶瓷. 与 Eriksson 等 [165] 的工作相比, 该制备方式有效地避开了无关因素对晶粒尺寸效应研究的干扰, 包括低温烧结时陶瓷致密度较低及高温烧结时碱金属元素的挥发等. 与传统 BT 陶瓷中晶粒尺寸效应的研究类似, 也有一些研究者尝试使用热压法 [167] 与两步烧结法 [168] 对 KNN 基陶瓷进行晶粒尺寸调控.

5.1.2 非本征贡献与压电性能晶粒尺寸效应

如前所述, 畴壁密度在 BT 和 PZT 压电陶瓷中扮演了非常重要的角色, 在 KNN 压电陶瓷中也是如此. Qin 等^[169]对 KNN 陶瓷进行了电畴表征与 Rayleigh 分析, 发现由畴壁引起的非本征贡献可高达 70%. 较高的畴壁密度有利于降低畴反转的自由能势垒, 从而提高材料的压电活性. 正如前面提到 Ericsson 等^[165]在 KNN 体系中发现了畴尺寸与晶粒尺寸之间的正相关性, Esin 等^[170]也在 Sr 掺杂的 KNN 陶瓷中观察到了类似的现象. 不仅如此, 通过 PFM 还在材料中观察到了导电畴壁, 如图 8 (a) 所示. 且该单位体积内导电畴壁的含量随晶粒尺寸的减小而增加. 空间电荷会偏向聚集在这些特殊的畴壁位置上形成空间电荷极化机制, 所以导致了陶瓷中出现较高的介电常数, 这或许是 KNN 基压电陶瓷中非本征贡献的另一机制.

KNN 基陶瓷高性能的获得绝大部分得益于室温下多种相界的构建^[171]. Yang 等^[57]综合利用多种烧结方式制备了不同晶粒尺寸的 KNN 基陶瓷 (0.31—3.83 μm), 他们发现当晶粒尺寸小于 1 μm 时, KNN 陶瓷呈现菱方相结构; 随着晶粒尺寸增加, 陶瓷结构则转变为菱方相与正交相两相共存的

相界. 相界的出现使得陶瓷内部出现大量的条状纳米畴, 进而促进了陶瓷的铁电与压电性能, 如图 8 (b) 所示. Cen 等^[172]也发现晶粒尺寸的变化会使得相结构发生显著的改变, 导致材料的各项性能发生变化. 除此之外, Li 等^[173]与 Hagh 等^[174]分别报道了 Cu 掺杂的硬性 KNN 陶瓷的晶粒尺寸随着掺杂量增加而增大的现象. 一般来说, 强烈的内偏场被认为是导致硬性陶瓷中较高机械品质因素 (Q_m) 的根本原因^[175]. Li 等^[173]针对该机制提出了一个有趣的物理模型: 内偏场是由于空间电荷在晶粒的两侧聚集所形成的电场; 在缺陷浓度相同的情况下, 晶粒增大会导致该内偏场的降低, 从而造成 Q_m 的下降.

5.1.3 晶粒尺寸研究的难点

与 BT 和 PZT 体系相比, KNN 体系中晶粒尺寸效应相关的研究数量比较少, 除了其投入的科研时间较短之外, 另一个关键原因极有可能是其非常高的制备难度. 换句话说, 制备一系列晶粒尺寸均匀可调的致密 KNN 压电陶瓷较为困难. Zhen 和 Li^[176]早在 2007 年时就在 KNN 陶瓷中发现了异常晶粒长大与核壳结构的现象, 如图 9 (a) 所示. 该工作指出异常晶粒长大的现象来源于高温烧结

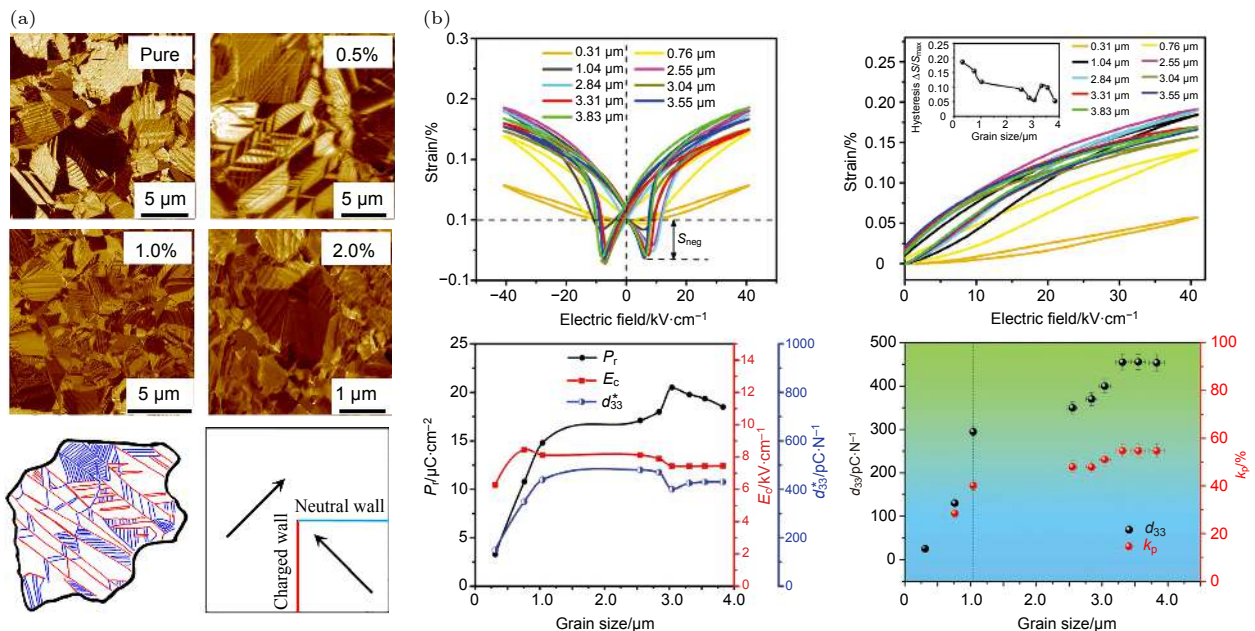


图 8 (a) KNN- x Sr 陶瓷中铁电畴尺寸随着晶粒尺寸的变化; 在总体畴壁密度提升的同时, 导电畴壁的数量也大幅增加^[170]; (b) KNN 基陶瓷的铁电与压电性能随着晶粒尺寸的变化^[171]

Fig. 8. (a) Variation of domain size as a function of grain size in KNN- x Sr ceramics; an increased amount of conductive domain wall is observed as the grain size decreases^[170]; (b) evolution of ferroelectric and piezoelectric properties as a function of grain size in KNN-based ceramics^[171].

时液相的形成. Fisher 和 Kang^[177] 尝试使用不同的气氛烧结方式对异常晶粒长大的现象进行调控, 如图 9 (b) 所示. 他们发现还原气氛下烧结能够有效改善异常晶粒长大的现象, 并认为该效果是由缺陷数量的增加从而导致刃自由能 (edge free energy) 与二维成核晶粒成长机制的驱动力大幅降低所致. 不同于陶瓷烧结过程中晶粒的异常长大, Thong 等^[178] 近期在 KNN 预烧粉末中观察到了预烧粉末的异常长大, 如图 9 (c) 所示. 并认为其原因是单斜相的五氧化二铌 ($M\text{-Nb}_2\text{O}_5$) 作为原材料, 导致了成分不均匀与两相分离 (类铌酸钾与类铌酸钠) 的出现所致^[178]. 他们进一步发现将这些粉末烧结后, 陶瓷中会继续保留着这种成分不均匀性, 使得材料出现多种不同的铁电相, 并推测该现象与元素的扩散动力学有着密切关系^[179]. 目前, 仍有一些团队在积极地尝试解决 KNN 晶粒异常长大的问题^[180]. 根据 Cho 与 Grishin^[181] 的计算, 由于各晶面自由能存在显著的区别, KNN 晶粒总是会沿着 {001} 晶面生长, 导致晶粒为特殊的立方形. 按照烧结的理论, 方形晶粒的特征有可能导致烧结前粉末无法在坯体空间紧密排列, 从而导致最终较低的烧结密度. 我们认为这也有可能是 KNN 基陶瓷烧结温度区间非常窄的原因之一. 然而这些假设仍需

要系统性的实验进一步验证. 毋庸置疑的是, 制备工艺的逐渐进步与稳定将有利于未来对 KNN 压电陶瓷中晶粒尺寸效应的系统性研究.

5.2 BNT 基压电陶瓷中压电性能晶粒尺寸效应

5.2.1 BNT 基压电陶瓷晶粒尺寸调控

BNT 是一种弛豫铁电材料, 室温极化会促使弛豫相到铁电相相变过程的发生且过程不可逆, 称之为非遍历 (non-ergodic) 弛豫铁电体^[182]. 发生相变的过程中产生的巨大场致应变有利于其在压电驱动器方面的应用, 然而由于非遍历相变的过程是不可逆的, 限制了 BNT 的使用. 于是, 科学家们对纯的 BNT 进行掺杂改性, 使其相变过程可逆, 称之为遍历 (ergodic) 弛豫铁电体, 以便能够反复利用其巨大场致应变的特性. 另外, 由于纯的 BNT 的退极化温度只有为 200 °C, 压电常数只有 70 pC/N; 大量的科学工作专注于掺杂改性, 目标在于获得较高的压电常数与退极化温度. 与 KNN 体系相似, 化学掺杂也会对 BNT 的晶粒生长方式带来显著影响, 典型的掺杂组分包括 BaTiO_3 与 $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ ^[183].

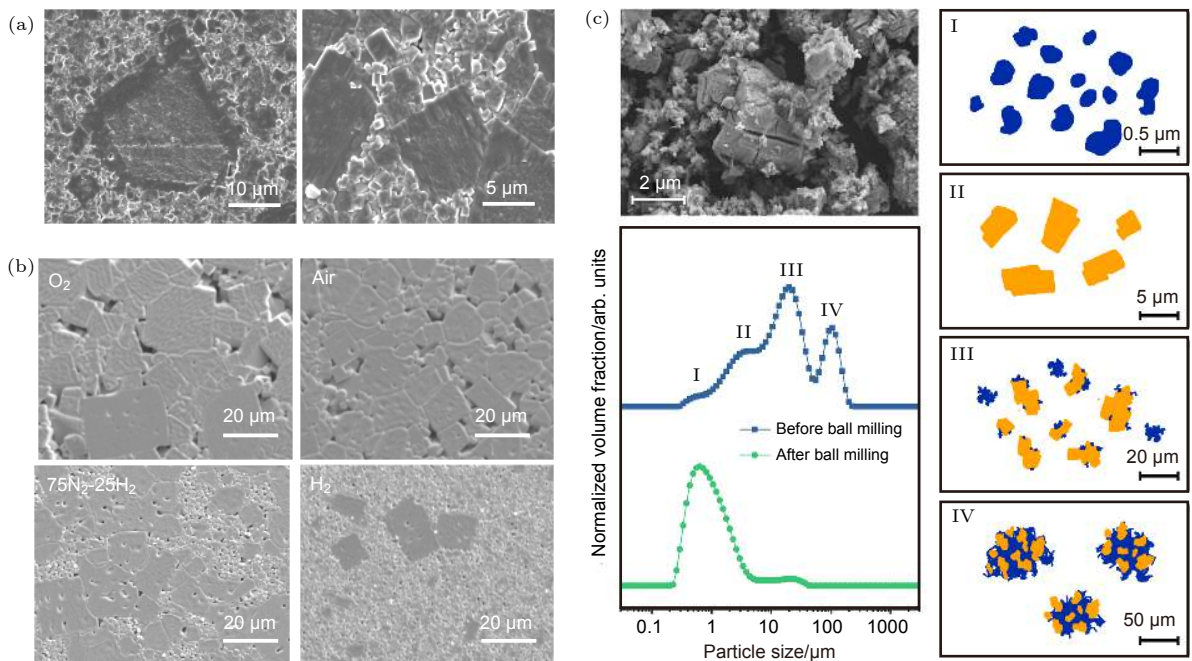


图 9 (a) KNN 陶瓷在高温烧结过程中产生液相导致的异常晶粒长大^[176]; (b) 通过改变烧结气氛可以抑制陶瓷中的异常晶粒长大^[177]; (c) 在 KNN 基陶瓷预烧粉末中观察到的异常晶粒长大^[178]

Fig. 9. (a) Abnormal grain growth in sintered KNN ceramics caused by the formation of the liquid phase at high temperature^[176]; (b) abnormal grain growth in sintered ceramics can be suppressed by controlling sintering atmosphere^[177]; (c) irregular grain growth observed in calcined KNN-based ceramic powder^[178].

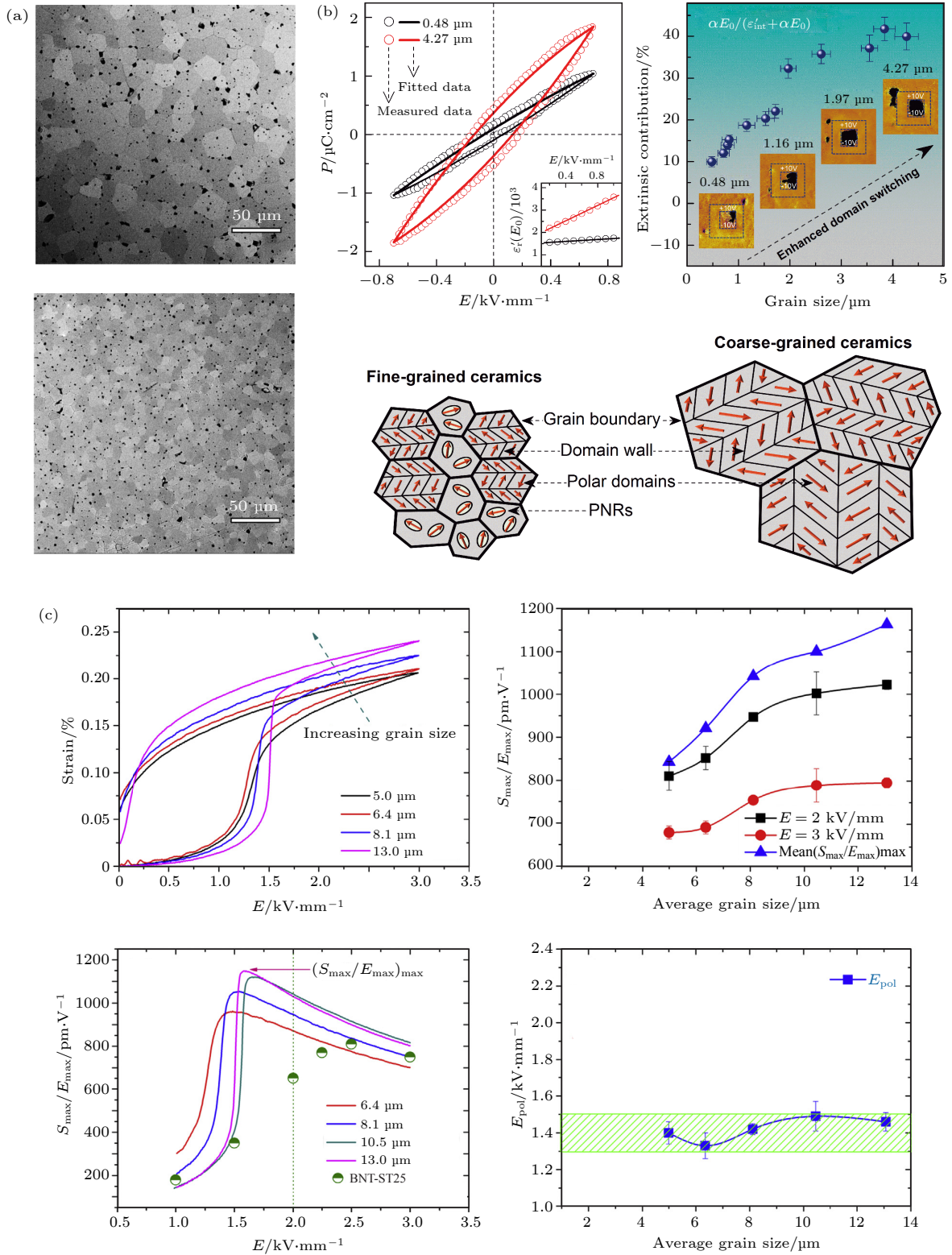


图 10 (a) 利用闪速烧结方式制备细晶粒 BNT 基陶瓷^[191]; (b) BNT 基陶瓷中晶粒尺寸效应的物理模型^[196]; (c) BNT 基陶瓷的压电性能随晶粒尺寸的变化^[197]

Fig. 10. (a) Fine-grained BNT-based ceramics prepared by flash sintering^[191]; (b) a qualitative model of the grain size effect in BNT-based ceramics^[196]; (c) variation of piezoelectric properties of BNT-based ceramics as a function of grain size^[197].

2001 年 Nagata 和 Takenaka^[184] 就对 MnCO_3 掺杂的 BNT 陶瓷进行了研究. 他们发现 Mn 元素会进入钙钛矿中的 A 位导致 Bi 的析出, 形成第二

相并影响晶粒的生长. 2002 年, Yi 等^[185] 发表了 La 掺杂 BNT 陶瓷的研究. 他们发现 La 元素也进入到了 A 位形成施主掺杂, 导致 B 位空穴的形成.

La 与 B 位空穴形成缺陷对并集中在晶界上, 大幅降低了晶界迁移速率, 降低晶粒长大速率并提高致密度. Naderer 等^[186]、Qiao 等^[187]与 Seo 等^[188]则分别对不同 BNT 基陶瓷的化学计量比进行了调控, 发现化学计量比的调控对晶粒的生长行为也有显著的影响. 值得注意的是, Naderer 等^[186]发现无论缺量或是过量的 Ti 元素对 BNT 陶瓷的性能仅有些微的影响. 因此, 该方法被认为是调控 BNT 晶粒尺寸的有效方式.

除了通过改变烧结温度来调控 BNT 陶瓷的晶粒尺寸之外^[77,189,190], 新型烧结方式也在晶粒尺寸调控方面显示出巨大潜力. Taghaddos 等^[191]利用闪烧的方式制备了细晶粒的 Mn 掺杂 BNT 基陶瓷并大幅降低陶瓷中的孔洞尺寸, 同时有效降低了元素的挥发, 如图 10(a) 所示. 近年来, 随着工艺发展成熟, 织构陶瓷的研究也逐渐增多^[192,193]. 为了放大沿特定取向的性能, 织构陶瓷的晶粒都会定向排列. 因此, 晶面能的各向异性往往也会跟着放大, 导致陶瓷中条状或片状晶粒的形成. 我们认为, 织构陶瓷中晶粒尺寸的调控与其晶粒尺寸效应对陶瓷性能的影响会是一个非常有趣的研究方向.

5.2.2 晶粒尺寸变化对 BNT 陶瓷压电性能的影响

BNT 的相结构一直是个复杂却备受人们关注的课题, Paterson 等^[182]对其进行了详细地综述. 最初阶段, 人们认为它拥有立方相结构, 随着后来在利用 XRD 对 BNT 单晶表征的过程中发现其相结构更接近于菱方相. 然而, 在进一步利用高分辨率 XRD 进行分析时却发现了短程有序的单斜相晶格畸变. 后续仍有非常多关于 BNT 相结构表征的工作. Veera Gajendra Babu 等^[194]研究了晶粒尺寸对 BNT-BKT 陶瓷的相结构变化, 发现当晶粒尺寸从 0.58 μm 增加至 1.83 μm 时, 相结构由原来的菱方相转变为单斜相, 且大幅提升了材料的铁电电压性. 类似的晶粒尺寸导致相变的现象也曾其他的无铅体系 (如 NaNbO_3 ^[195]) 被报道.

近 5 年来也有不少关于晶粒尺寸对 BNT 基陶瓷性能影响的工作^[196–199]. 这些工作似乎都得到一个比较一致的结论, 即较大晶粒尺寸有利于提升 BNT 陶瓷的铁电与压电特性, 如图 10 (b) 和图 10 (c) 所示. 以 Li 等^[197]的工作为例, 当晶粒尺寸从 5 μm 增加至 13 μm 时, 陶瓷的场致应变获得

了接近 40% 的提升. Liu 等^[196]则提出材料的畴结构对晶粒尺寸有较强的依赖性, 即大晶粒尺寸有助于稳定陶瓷中的铁电畴结构, 从而提高材料的压电响应.

通过对以 KNN 和 BNT 为代表的无铅压电陶瓷晶粒尺寸压电性能影响研究成果的总结, 不难从中发现, 这些无铅压电陶瓷与铅基压电陶瓷中的压电性能晶粒尺寸效应不尽相同. 导致这些差异的因素有很多, 比如组分、相结构、缺陷及成分均匀性的差异等. 这些因素的变化都会直接改变压电陶瓷材料的非本征贡献, 进而显著影响其压电晶粒尺寸效应. 所以必须强调的是, 看待这些工作的结论时必须同时考量其他实验变量, 这些都会对材料的性能造成影响, 为晶粒效应的研究带来挑战.

6 结 论

本文全面综述了 BT, PZT, KNN 和 BNT 钙钛矿压电陶瓷中的压电性能晶粒尺寸效应的研究进展, 系统地总结了不同体系中的晶粒尺寸调控方法, 详细介绍了晶粒尺寸对压电性能的影响, 并对几种理论机制进行了阐述. 总体看来, 铁电畴在不同体系的压电性能晶粒尺寸效应中起着关键作用. 同时, 掺杂改性或制备工艺不同会引起材料本身的相结构、畴结构、缺陷及化学成分的改变, 这些因素也会影响材料中畴的响应, 从而间接对压电性能的晶粒尺寸效应产生影响. 虽然在不同体系中压电晶粒尺寸效应表现各异, 但不可否认的是, 调节晶粒尺寸是调控其压电性能的有效手段. 深入研究相关理论机制从而推动晶粒尺寸调控工程的进步将是未来研究的热点方向. 我们希望此综述能够帮助相关科研工作者加深对压电陶瓷材料中压电性能晶粒尺寸效应的认识与理解, 为进一步开发高性能压电材料提供借鉴.

感谢西安交通大学材料科学与工程学院的姚方周博士的帮助, 四川大学材料科学与工程学院赵纯林博士和浙江清华长三角研究院吴超峰博士的大力支持和讨论.

参考文献

- [1] Jaffe B, Cook Jr W R, Jaffe H 1971 *Piezoelectric Ceramics* (Elsevier)
- [2] Röedel J, Li J F 2018 *MRS Bull.* **43** 576

- [3] Thong H C, Zhao C, Zhou Z, Wu C F, Liu Y X, Du Z Z, Li J F, Gong W, Wang K 2019 *Mater. Today* **29** 37
- [4] Koruza J, Bell A J, Frömling T, Webber K G, Wang K, Rödel J 2018 *J. Materiomics* **4** 13
- [5] Wul B 1946 *Nature* **157** 808
- [6] Roberts S 1947 *Phys. Rev.* **71** 890
- [7] Haertling G H 1999 *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 797
- [8] Jaffe B, Roth R, Marzullo S 1955 *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **55** 239
- [9] Rödel J, Webber K G, Dittmer R, Jo W, Kimura M, Damjanovic D 2015 *J. Eur. Ceram. Soc.* **35** 1659
- [10] EU-Directive 2002/95/EC, European Commission, (2003), <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32002L0095>
- [11] Wu J, Xiao D, Zhu J 2015 *Chem. Rev.* **115** 2559
- [12] Zheng T, Wu J, Xiao D, Zhu J 2018 *Prog. Mater. Sci.* **98** 552
- [13] Zhang Y, Li J F 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 4284
- [14] Liu Q, Zhang Y, Gao J, Zhou Z, Wang H, Wang K, Zhang X, Li L, Li J F 2018 *Energy. Environ. Sci.* **11** 3531
- [15] Liu Q, Zhang Y, Gao J, Zhou Z, Yang D, Lee K Y, Studer A, Hinterstein M, Wang K, Zhang X 2020 *Natl. Sci. Rev.* **7** 355
- [16] Liu X, Tan X 2016 *Adv. Mater.* **28** 574
- [17] Lee H J, Ural S O, Chen L, Uchino K, Zhang S J 2012 *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 3383
- [18] Hao J, Li W, Zhai J, Chen H 2019 *Mater. Sci. Eng. R. Rep.* **135** 1
- [19] Jillek W, Yung W 2005 *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **25** 350
- [20] Kniekamp H, Heywang W 1954 *Z. Angew. Phys.* **6** 385
- [21] Martirena H, Burfoot J 1974 *J. Phys. C: Solid. State. Phys* **7** 3182
- [22] Kinoshita K, Yamaji A 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 371
- [23] Arlt G, Hennings D, De With G 1985 *J. Appl. Phys.* **58** 1619
- [24] Ghayour H, Abdellahi M 2016 *Powder Technol.* **292** 84
- [25] Randall C A, Kim N, Kucera J P, Cao W, Shrout T R 1998 *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 677
- [26] Pramanik R, Sahukar M K, Mohan Y, Praveenkumar B, Sangawar S R, Arockiarajan A 2019 *Ceram. Int.* **45** 5731
- [27] Huan Y, Wang X, Fang J, Li L 2014 *J. Eur. Ceram. Soc.* **34** 1445
- [28] Tan Y, Zhang J, Wu Y, Wang C, Koval V, Shi B, Ye H, McKinnon R, Viola G, Yan H 2015 *Sci. Rep.* **5** 9953
- [29] Wang J, Zheng P, Yin R, Zheng L, Du J, Zheng L, Deng J, Song K, Qin H 2015 *Ceram. Int.* **41** 14165
- [30] Zhang J L, Ji P F, Wu Y Q, Zhao X, Tan Y Q, Wang C L 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 222909
- [31] Men T L, Yao F Z, Zhu Z X, Wang K, Li J F 2016 *J. Adv. Dielectr.* **6** 1650013
- [32] Rahaman M N 2003 *Ceramic Processing and Sintering* (CRC Press)
- [33] Malič B, Koruza J, Hreščak J, Bernard J, Wang K, Fisher J G, Benčan A 2015 *Materials* **8** 8117
- [34] Watanabe A, Fukui T, Nogi K, Kizaki Y, Noguchi Y, Miyayama M 2006 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **114** 97
- [35] Hsiang H I, Yen F S 1996 *J. Am. Ceram. Soc.* **79** 1053
- [36] Kakimoto K i, Shinkai Y 2011 *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** 09NC13
- [37] Nath A, Jiten C, Singh K C 2010 *Physica. B Condens. Matter.* **405** 430
- [38] Guo H F, Zhang X T, Liu B, Li Y C, Huang Y B, Du Z L 2004 *Acta Physico-chimica Sinica* **20** 113 (in Chinese) [郭惠芬, 张兴堂, 刘兵, 李蕴才, 黄亚彬, 杜祖亮 2004 物理化学学报 **20** 113]
- [39] Lu S W, Lee B I, Wang Z L, Samuels W D 2000 *J. Cryst. Growth* **219** 269
- [40] Tokita K, Sato S 2006 *Key Eng. Mater* **301** 219
- [41] Guo L, Luo H, Gao J, Guo L, Yang J 2006 *Mater. Lett.* **60** 3011
- [42] Chen D, Jiao X 2000 *J. Am. Ceram. Soc.* **83** 2637
- [43] Mazdiyassni K S, Dolloff R, Smith J 1969 *J. Am. Ceram. Soc.* **52** 523
- [44] Shiratori Y, Magrez A, Pithan C 2004 *Chem. Phys. Lett.* **391** 288
- [45] Pithan C, Shiratori Y, Waser R, Dornseiffer J, Haegel F H 2006 *J. Am. Ceram. Soc.* **89** 2908
- [46] Wei X, Xu G, Ren Z, Wang Y, Shen G, Han G 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 315
- [47] Viviani M, Lemaitre J, Buscaglia M, Nanni P 2000 *J. Eur. Ceram. Soc.* **20** 315
- [48] Wada S, Chikamori H, Noma T, Suzuki T 2000 *J. Mater. Sci.* **35** 4857
- [49] Bansal V, Poddar P, Ahmad A, Sastry M 2006 *J. Am. Ceram. Soc.* **128** 11958
- [50] Nuraje N, Su K, Haboosheh A, Samson J, Manning E P, Yang N I, Matsui H 2006 *Adv. Mater.* **18** 807
- [51] Zheng P, Zhang J L, Tan Y Q, Wang C L 2012 *Acta Mater.* **60** 5022
- [52] Buscaglia V, Buscaglia M T, Viviani M, Mitoseriu L, Nanni P, Trefiletti V, Piaggio P, Gregora I, Ostapchuk T, Pokorný J, Petzelt J 2006 *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** 2889
- [53] Liu Y X, Thong H C, Zhao C, Liu Q, Xu X, Wang K, Li J F 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 6914
- [54] Wang X, Deng X, Wen H, Li L 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 162902
- [55] Moetakef P, Nemati Z A 2008 *Sens. Actuators. A: Phys.* **141** 463
- [56] Wu J, Wang Y 2014 *Dalton. Trans.* **43** 12836
- [57] Yang W, Li P, Wu S, Li F, Shen B, Zhai J 2019 *Adv. Electron. Mater.* **5** 1900570
- [58] Martirena H, Burfoot J 1974 *Ferroelectrics* **7** 151
- [59] Maiwa H 2013 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **121** 655
- [60] Maiwa H 2014 *Ferroelectrics* **463** 15
- [61] Li J F, Wang S, Wakabayashi K, Esashi M, Watanabe R 2000 *J. Am. Ceram. Soc.* **83** 955
- [62] Maiwa H 2016 *Ferroelectrics* **491** 71
- [63] Takahashi H, Numamoto Y, Tani J, Matsuta K, Qiu J, Tsurekawa S 2005 *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** L30
- [64] Sharma P K, Ounaies Z, Varadan V V, Varadan V K 2001 *Smart Mater. Struct.* **10** 878
- [65] Bafandeh M R, Gharahkhani R, Abbasi M H, Saidi A, Lee J S, Han H S 2014 *J. Electroceram.* **33** 128
- [66] Deng X, Wang X, Wen H, Kang A, Gui Z, Li L 2006 *J. Am. Ceram. Soc.* **89** 1059
- [67] Luan W, Gao L, Kawaoka H, Sekino T, Niihara K 2004 *Ceram. Int.* **30** 405
- [68] Wu Y J, Li J, Kimura R, Uekawa N, Kakegawa K 2005 *J. Am. Ceram. Soc.* **88** 3327
- [69] Shen Z Y, Li J F, Wang K, Xu S, Jiang W, Deng Q 2010 *J. Am. Ceram. Soc.* **93** 1378
- [70] Zhen Y, Li J F, Wang K, Yan Y, Yu L 2011 *Mater. Sci. Eng. B* **176** 1110
- [71] Li J F, Wang K, Zhang B P, Zhang L M 2006 *J. Am. Ceram. Soc.* **89** 706
- [72] M'Peko J C, Francis J S, Raj R 2014 *J. Eur. Ceram. Soc.* **34** 3655
- [73] Su X, Jia Y, Han C, Hu Y, Fu Z, Liu K, Yu Y, Yan X,

- Wang Y 2019 *Ceram. Int.* **45** 5168
- [74] Su X, Bai G, Jia Y, Wang Z, Wu W, Yan X, Ai T, Zhao P, Zhou L 2018 *J. Eur. Ceram. Soc.* **38** 3489
- [75] Serrazina R, Dean J S, Reaney I M, Pereira L, Vilarinho P M, Senos A M O R 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 14334
- [76] Lucuta P G, Constantinescu F, Barb D 1985 *J. Am. Ceram. Soc.* **68** 533
- [77] Pookmanee P, Rujijanagul G, Ananta S, Heimann R B, Phanichphant S 2004 *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** 517
- [78] Du H, Tang F, Luo F, Zhu D, Qu S, Pei Z, Zhou W 2007 *Mater. Res. Bull.* **42** 1594
- [79] Stojanovic B 2018 *Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides* (Elsevier)
- [80] Rubio Marcos F, Marchet P, Merle Méjean T, Fernandez J 2010 *Mater. Chem. Phys.* **123** 91
- [81] Popović A, Bencze L, Koruza J, Malič B 2015 *RSC Advances* **5** 76249
- [82] Lin S, Lv T, Jin C, Wang X 2006 *Phys. Rev. B* **74** 134115
- [83] Buessem W R, Cross L E, Goswami A K 1966 *J. Am. Ceram. Soc.* **49** 33
- [84] Curecheriu L, Buscaglia M T, Buscaglia V, Zhao Z, Mitoseriu L 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 242909
- [85] Deng X, Wang X, Chen L, Wen H, Li L 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 152901
- [86] Hoshina T, Takizawa K, Li J, Kasama T, Kakemoto H, Tsurumi T 2008 *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 7607
- [87] Wada S, Takeda K, Muraishi T, Kakemoto H, Tsurumi T, Kimura T 2007 *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** 7039
- [88] Shen Z Y, Li J F 2010 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **118** 940
- [89] Aizawa T, Fujii I, Ueno S, Wada S 2018 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **126** 311
- [90] Karaki T, Yan K, Adachi M 2007 *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** 7035
- [91] Karaki T, Yan K, Adachi M 2008 *Appl. Phys. Express* **1** 111402
- [92] Ma N, Zhang B P, Yang W G, Guo D 2012 *J. Eur. Ceram. Soc.* **32** 1059
- [93] Shao S, Zhang J, Zhang Z, Zheng P, Zhao M, Li J, Wang C 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 125408
- [94] Zhao Z, Buscaglia V, Viviani M, Buscaglia M T, Mitoseriu L, Testino A, Nygren M, Johnsson M, Nanni P 2004 *Phys. Rev. B* **70** 024107
- [95] Ghosh D, Sakata A, Carter J, Thomas P A, Han H, Nino J C, Jones J L 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 884
- [96] Arlt G, Sasko P 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 4956
- [97] Arlt G 1990 *J. Mater. Sci.* **25** 2655
- [98] Hoshina T 2013 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **121** 156
- [99] Tan Y, Zhang J, Wang C, Viola G, Yan H 2014 *Physica Status Solidi A* **212** 433
- [100] Jo W, Dittmer R, Acosta M, Zang J, Groh C, Sapper E, Wang K, Rödel J 2012 *J. Electroceram.* **29** 71
- [101] Frey M H, Xu Z, Han P, Payne D A 1998 *Ferroelectrics* **206** 337
- [102] Polotai A V, Ragulya A V, Randall C A 2003 *Ferroelectrics* **288** 93
- [103] Deng X, Wang X, Wen H, Chen L, Chen L, Li L 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 252905
- [104] Karaki T, Yan K, Miyamoto T, Adachi M 2007 *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** L97
- [105] Hoshina T, Kigoshi Y, Hatta S, Takeda H, Tsurumi T 2009 *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** 09KC01
- [106] Ding S H, Song T X, Yang X J, Luo G H 2010 *Ferroelectrics* **402** 55
- [107] Curecheriu L, Balmus S B, Buscaglia M T, Buscaglia V, Ianculescu A, Mitoseriu L 2012 *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 3912
- [108] Guo F Q, Zhang B H, Fan Z X, Peng X, Yang Q, Dong Y X, Chen R R 2016 *J. Mater. Sci: Mater. Elec* **27** 5967
- [109] Shi Y, Pu Y, Cui Y, Luo Y 2017 *J. Mater. Sci: Mater. Elec* **28** 13229
- [110] Takahashi H, Numamoto Y, Tani J, Tsurekawa S 2006 *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** 7405
- [111] Takahashi H, Numamoto Y, Tani J, Tsurekawa S 2007 *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** 7044
- [112] Huan Y, Wang X, Fang J, Li L 2013 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 3369
- [113] Mudinepalli V R, Feng L, Lin W C, Murty B S 2015 *J. Adv. Ceram.* **4** 46
- [114] Dai B, Hu X, Yin R, Bai W, Wen F, Deng J, Zheng L, Du J, Zheng P, Qin H 2017 *J. Mater. Sci: Mater. Elec* **28** 7928
- [115] Dai B, Zheng P, Bai W, Wen F, Li L, Wu W, Ying Z, Zheng L 2018 *J. Eur. Ceram. Soc.* **38** 4212
- [116] Li X, Wang J 2016 *Smart Mater. Struct.* **26** 015013
- [117] Khanal G P, Kim S, Kim M, Fujii I, Ueno S, Wada S 2018 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **126** 536
- [118] McNeal M P, Jang S J, Newnham R E 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 3288
- [119] Hao J, Bai W, Li W, Zhai J 2012 *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 1998
- [120] Tan Y, Viola G, Koval V, Yu C, Mahajan A, Zhang J, Zhang H, Zhou X, Tarakina N V, Yan H 2019 *J. Eur. Ceram. Soc.* **39** 2064
- [121] Sapkota P, Ueno S, Fujii I, Khanal G P, Kim S, Wada S 2019 *Jpn. J. Appl. Phys.* **58** SLLC05
- [122] Liu W, Ren X 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 257602
- [123] Zhao C, Wu H, Li F, Cai Y, Zhang Y, Song D, Wu J, Lyu X, Yin J, Xiao D, Zhu J, Pennycook S J 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 15252
- [124] Yao Y, Zhou C, Lv D, Wang D, Wu H, Yang Y, Ren X 2012 *EPL (Europhysics Letters)* **98** 27008
- [125] Zhou P F, Zhang B P, Zhao L, Zhao X K, Zhu L F, Cheng L Q, Li J F 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 172904
- [126] Zhu L F, Zhang B P, Zhao X K, Zhao L, Zhou P F, Li J F 2012 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 241
- [127] Zhao L, Zhang B P, Zhou P F, Zhu L F, Wang N 2016 *Ceram. Int.* **42** 1086
- [128] Zhu L F, Zhang B P, Zhao L, Li S, Zhou Y, Shi X C, Wang N 2016 *J. Eur. Ceram. Soc.* **36** 1017
- [129] Zhang L, Zhang M, Wang L, Zhou C, Zhang Z, Yao Y, Zhang L, Xue D, Lou X, Ren X 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 162908
- [130] Brajesh K, Tanwar K, Abebe M, Ranjan R 2015 *Phys. Rev. B* **92** 224112
- [131] Weston T, Webster A, McNamara V 1969 *J. Am. Ceram. Soc.* **52** 253
- [132] Okazaki K, Nagata K 1973 *J. Am. Ceram. Soc.* **56** 82
- [133] Kawamura Y, Matsumoto N, Kamataki H, Mukae K 1989 *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** 77
- [134] Ichinose N, Kimura M 1991 *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** 2220
- [135] Kim S, Lee G, Shrout T R, Venkataramani S 1991 *J. Mater. Sci.* **26** 4411
- [136] Zhang Z, Raj R 1995 *J. Am. Ceram. Soc.* **78** 3363
- [137] Roy Chowdhury P, Deshpande S B 1987 *J. Mater. Sci.* **22** 2209
- [138] Qiu C, Wang B, Zhang N, Zhang S, Liu J, Walker D, Wang Y, Tian H, Shrout T R, Xu Z 2020 *Nature* **577** 350
- [139] Okazaki K, Sakata K 1962 *Electrotechn. J. Jpn.* **7** 13

- [140] Yang A, Wang C A, Guo R, Huang Y, Nan C W 2010 *Ceram. Int.* **36** 549
- [141] Liu W, Xu J, Lv R, Wang Y, Xu H, Yang J 2014 *Ceram. Int.* **40** 2005
- [142] Genenko Y A, Glaum J, Hoffmann M J, Albe K 2015 *Mater. Sci. Eng., B* **192** 52
- [143] Eitel R, Shrout T R, Randall C A 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 124110
- [144] Hoffmann M, Hammer M, Endriss A, Lupascu D 2001 *Acta Mater.* **49** 1301
- [145] Damjanovic D, Demartin M 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 4943
- [146] Kittel C 1946 *Phys. Rev* **70** 965
- [147] Cao W, Randall C A 1996 *J. Phys. Chem. Solids* **57** 1499
- [148] Marincel D M, Zhang H, Kumar A, Jesse S, Kalinin S V, Rainforth W, Reaney I M, Randall C A, Troler-McKinstry S 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 1409
- [149] Wicks S, Anbusathiah V, Nagarajan V 2007 *Nanotechnology* **18** 465502
- [150] Schultheiß J, Checchia S, Uršič H, Frömling T, Daniels J, Malič B, Rojac T, Koruza J 2020 *J. Eur. Ceram. Soc.* **40** 3965
- [151] Bell A, Moulson A, Cross L 1984 *Ferroelectrics* **54** 147
- [152] Zhukov S, Kungl H, Genenko Y A, von Seggern H 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 014103
- [153] Huey B D, Nath Premnath R, Lee S, Polomoff N A 2012 *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 1147
- [154] Damjanovic D, Demartin M, Shulman H, Testorf M, Setter N 1996 *Sens. Actuators. A: Phys.* **53** 353
- [155] Härdtl K, Rau H 1969 *Solid State Commun.* **7** 41
- [156] Babushkin O, Lindbäck T, Luc J C, Leblais J Y 1996 *J. Eur. Ceram. Soc.* **16** 1293
- [157] Lal R, Gokhale N, Krishnan R, Ramakrishnan P 1989 *J. Mater. Sci.* **24** 2911
- [158] Zhang M H, Liu Y X, Wang K, Koruza J, Schultheiß J 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 064407
- [159] Hreščak J, Dražić G, Deluca M, Arčon I, Kodre A, Dapiaggi M, Rojac T, Malič B, Bencan A 2017 *J. Eur. Ceram. Soc.* **37** 2073
- [160] Yang Z, Du H, Qu S, Hou Y, Ma H, Wang J, Wang J, Wei X, Xu Z 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 13778
- [161] Koruza J, Rožič B, Cordoyiannis G, Malič B, Kutnjak Z 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 202905
- [162] Kosec M, Bobnar V, Hrovat M, Bernard J, Malic B, Holc J 2004 *J. Mater. Res.* **19** 1849
- [163] Wang R, Xie R, Sekiya T, Shimojo Y 2004 *Mater. Res. Bull.* **39** 1709
- [164] Acker J, Kungl H, Hoffmann M J 2010 *J. Am. Ceram. Soc.* **93** 1270
- [165] Eriksson M, Yan H, Viola G, Ning H, Gruner D, Nygren M, Reece M J, Shen Z 2011 *J. Am. Ceram. Soc.* **94** 3391
- [166] Kakimoto K i, Kaneko R, Kagomiya I 2012 *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** 09LD06
- [167] Haertling G 1967 *J. Am. Ceram. Soc.* **50** 329
- [168] Fang J, Wang X, Tian Z, Zhong C, Li L, Zuo R 2010 *J. Am. Ceram. Soc.* **93** 3552
- [169] Qin Y, Zhang J, Yao W, Wang C, Zhang S 2015 *J. Am. Ceram. Soc.* **98** 1027
- [170] Esin A, Alikin D, Turygin A, Abramov A, Hreščak J, Walker J, Rojac T, Bencan A, Malic B, Kholkin A 2017 *J. Appl. Phys.* **121** 074101
- [171] Wang K, Malič B, Wu J 2018 *MRS Bull.* **43** 607
- [172] Cen Z, Yu Y, Zhao P, Chen L, Zhu C, Li L, Wang X 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 1379
- [173] Li E, Kakemoto H, Hoshina T, Tsurumi T 2008 *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 7702
- [174] Hagh N M, Kerman K, Jadidian B, Safari A 2009 *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** 2325
- [175] Han H S, Koruza J, Patterson E A, Schultheiß J, Erdem E, Jo W, Lee J S, Rödel J 2017 *J. Eur. Ceram. Soc.* **37** 2083
- [176] Zhen Y, Li J F 2007 *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 3496
- [177] Fisher J G, Kang S J L 2009 *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** 2581
- [178] Thong H C, Xu Z, Zhao C, Lou L Y, Chen S, Zuo S Q, Li J F, Wang K 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 836
- [179] Thong H C, Zhao C, Zhu Z X, Chen X, Li J F, Wang K 2019 *Acta Mater.* **166** 551
- [180] Pop-Ghe P, Stock N, Quandt E 2019 *Sci. Rep.* **9** 1
- [181] Cho C R, Grishin A 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 4439
- [182] Paterson A R, Nagata H, Tan X, Daniels J E, Hinterstein M, Ranjan R, Groszewicz P B, Jo W, Jones J L 2018 *MRS Bull.* **43** 600
- [183] Takenaka T, Nagata H, Hiruma Y 2008 *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 3787
- [184] Nagata H, Takenaka T 2001 *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** 1299
- [185] Yi J Y, Lee J K, Hong K S 2002 *J. Am. Ceram. Soc.* **85** 3004
- [186] Naderer M, Kainz T, Schütz D, Reichmann K 2014 *J. Eur. Ceram. Soc.* **34** 663
- [187] Qiao X S, Chen X M, Lian H L, Zhou J P, Liu P 2016 *J. Eur. Ceram. Soc.* **36** 3995
- [188] Seo I T, Steiner S, Frömling T 2017 *J. Eur. Ceram. Soc.* **37** 1429
- [189] Zhang Y R, Li J F, Zhang B P 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 2716
- [190] Cernea M, Galassi C, Vasile B S, Capiiani C, Berbecaru C, Pintilie I, Pintilie L 2012 *J. Eur. Ceram. Soc.* **32** 2389
- [191] Taghaddos E, Charalambous H, Tsakalakos T, Safari A 2019 *J. Eur. Ceram. Soc.* **39** 2882
- [192] Bai W, Chen D, Zheng P, Xi J, Zhou Y, Shen B, Zhai J, Ji Z 2017 *J. Eur. Ceram. Soc.* **37** 2591
- [193] Si Y, Li Y, Li L, Li H, Zhao Z, Dai Y 2020 *J. Am. Ceram. Soc.* **103** 1765
- [194] Veera Gajendra Babu M, Bagyalakshmi B, Pathinettam Padiyan D, Ren Y, Sundarakannan B 2017 *Scripta Mater.* **141** 67
- [195] Koruza J, Groszewicz P, Breitzke H, Buntkowsky G, Rojac T, Malič B 2017 *Acta Mater.* **126** 77
- [196] Liu X, Xue S, Wang F, Zhai J, Shen B 2019 *Acta Mater.* **164** 12
- [197] Li H L, Liu Q, Zhou J J, Wang K, Li J F, Liu H, Fang J Z 2016 *J. Eur. Ceram. Soc.* **36** 2849
- [198] Khatua D K, Mehrotra T, Mishra A, Majumdar B, Senyshyn A, Ranjan R 2017 *Acta Mater.* **134** 177
- [199] Muthuramalingam M, Ruth D J, Babu M V G, Ponpandian N, Mangalaraj D, Sundarakannan B 2016 *Scripta Mater.* **112** 58

SPECIAL TOPIC—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

Grain size effect on piezoelectric performance in perovskite-based piezoceramics*

Liu Yi-Xuan¹⁾ Li Zhao¹⁾ Thong Hao-Cheng¹⁾ Lu Jing-Tong¹⁾
Li Jing-Feng¹⁾ Gong Wen^{2)†} Wang Ke^{1)‡}

1) (*State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science
and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

2) (*Advanced Ceramic Materials & Devices Research Center, Yangtze Delta Region Institute
of Tsinghua University, Jiaxing 314006, China*)

(Received 7 July 2020; revised manuscript received 29 July 2020)

Abstract

Piezoelectric ceramics is a versatile functional material that can realize interconversion between electrical energy and mechanical energy. As the electrical properties of piezoelectric ceramics are extremely sensitive to the grain size variation, the investigation of grain size effect has attracted much attention. In this paper, the recent research progress of the grain size effect on perovskite piezoelectric ceramics, including barium titanate (BT), lead zirconate titanate (PZT), potassium sodium niobate (KNN), and sodium bismuth titanate (BNT), is comprehensively reviewed. We especially focus on topics including feasible ways of fabricating piezoelectric ceramics with the desired grain sizes, the influence of the grain size effect on piezoelectric properties, and the corresponding physical mechanisms. This review would be beneficial to understanding the influence of the grain size effect on piezoelectric properties. The review concludes with the prediction of the further investigation on the grain size effect.

Keywords: piezoelectric ceramics, piezoelectric properties, grain size controlling, grain size effect

PACS: 77.84.-s, 77.84.Cg, 77.80.Dj

DOI: 10.7498/aps.69.20201079

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51822206), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51972005), and the Science Challenge Project, China (Grant No. TZ2018003).

† Corresponding author. E-mail: gongwen@tsinghua-zj.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: wang-ke@tsinghua.edu.cn