

铅基织构压电陶瓷研究进展

杨 帅, 王明文, 吴 杰, 李景雷, 高翔宇, 徐 卓, 李 飞

(西安交通大学电子科学与工程学院, 电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 铅基织构压电陶瓷由于具有优异的机电耦合性能、高性价比、组分均匀、形状可控等优点, 成为了近些年学术界和工业界所关注的热点材料, 也被认为是众多压电器件更新换代的关键材料。本工作介绍了铅基织构压电陶瓷的设计原理和制备技术, 分析了其相比于单晶及传统多晶陶瓷材料的特点和优势; 其次, 综述了铅基织构压电陶瓷制备方面的最新研究进展; 最后, 探讨了目前铅基织构压电陶瓷中存在的问题和未来发展所面临的挑战。

关键词: 织构压电陶瓷; 钛酸铅; 模板晶粒生长; 模板; 织构度

中图分类号: O482.41 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)03-0598-10

网络出版时间: 2022-01-24



Recent Progress on Textured Lead-Titanate Based Piezoelectric Ceramics

YANG Shuai, WANG Mingwen, WU Jie, LI Jinglei, GAO Xiangyu, XU Zhuo, LI Fei

(Electronic Materials Research Laboratory (Key Lab of Education Ministry), Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Textured piezoelectric ceramics have received considerable recent attention due to their superior electromechanical properties, low cost, uniform composition, shape-controlled fabrication process, *etc.*. In this review, the principles of design and preparation techniques of textured piezoelectric ceramics were introduced. The characteristics and advantages of textured ceramics were compared to those of single crystals and non-textured ceramics. Recent work on the fabrication of microcrystalline templates and textured lead-based piezoelectric ceramics was represented. In addition, the present issues and challenges of textured lead-based piezoelectric ceramics were also discussed.

Keywords: textured piezoelectric ceramics; lead-titanate; templated grain growth; template; texture degree

1880 年 Curie 兄弟在石英晶体中发现了压电效应, 向压电材料施加外力时, 材料会产生电荷或电压, 称之为正压电效应; 反之, 向压电材料施加电场时, 材料将会产生机械形变或应力, 称之为逆压电效应。利用这些特性, 压电材料已经广泛应用于各类换能器和传感器, 如医疗超声成像、无损检测、水声声呐以及精密驱动等^[1-10]。

目前, 常见的压电材料包含压电陶瓷、压电薄膜、压电单晶、压电聚合物等^[11-17]。其中, 压电陶瓷具有成本(原料成本, 工艺成本, 时间成本等)低、工艺简单以及容易异型共型制备等优点。目

前, 市场上使用的压电陶瓷主要为锆钛酸铅(PZT)系列陶瓷以及铅基弛豫铁电陶瓷。在优化压电性能的过程中, 研究学者发现压电陶瓷在获得高性能的同时总是伴随着 Curie 温度的下滑, 即压电性能与 Curie 温度存在制约关系。突破这种制约关系也成为了多年来压电材料领域的一个重要研究课题。20 世纪 90 年代, 弛豫铁电单晶的问世, 在一定程度上突破了这一制约关系。弛豫铁电单晶的压电性能(d_{33} : 1 500~2 000 pC·N⁻¹; 应变: 1.7%)和机电耦合系数(k_{33} : 90%~92%)相比于同组分、同相变温度陶瓷, 均有大幅提升, 是国际铁电领域的

收稿日期: 2021-08-10。 修订日期: 2021-08-31。

基金项目: 国家自然科学基金 (51922083)资助。

第一作者: 杨 帅(1993—), 男, 博士研究生。

通信作者: 李 飞(1983—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-08-10. Revised date: 2021-08-31.

First author: YANG Shuai (1993—), male, Doctoral candidate.

E-mail: yangshuai0061@163.com

Correspondent author: LI Fei (1983—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: ful5@xjtu.edu.cn

一次重大突破^[11-12]。研究发现, 弛豫铁电单晶高压电性能主要源于晶体的各向异性和极性纳米微区的存在^[18-20]。

从实际应用角度, 弛豫铁电单晶仍存在许多问题, 如生产成本高、组分分凝导致性能一致性不如传统压电陶瓷、相变温度较低、难以异型或共型制备等, 严重限制了弛豫铁电单晶在许多压电器件中的应用。为了获得具有与弛豫铁电单晶相似的压电性能, 同时尽量规避弛豫铁电单晶的上述问题, 近些年各国学者们开始重视织构压电陶瓷的研究工作。织构压电陶瓷是通过特定工艺使陶瓷晶粒定向排列, 从而获得尽可能接近单晶的压电系数和机电耦合系数。由于织构压电陶瓷(模板晶粒生长技术)与传统陶瓷(流延法)的制备方法类似, 因此, 从理论上讲, 织构压电陶瓷是可以在获得与单晶类似压电性能的同时, 实现低成本、高成分均匀性以及异性和共型制备。近几十年来, 织构压电陶瓷体系已经从 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 基^[21]铋层状结构和 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ 基^[22]铋青铜结构的非对称粒子体系拓展到 BaTiO_3 基^[23-24]、 $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ (KNN)基^[25]和 PbTiO_3 基^[26-28]钙钛矿相结构的任意形状粒子体系, 织构压电陶瓷体系种类得到丰富的同时, 织构压电陶瓷的取向度及压电性能也得到了明显的提升。

本工作将结合课题组的研究积累, 介绍近些年铅基织构压电陶瓷的研究进展, 同时对织构压电陶瓷中存在的问题进行讨论。

1 织构压电陶瓷的设计原理和织构度表征方法

多晶陶瓷材料中的陶瓷晶粒的取向被认为是随机分布的。然而, 在成型和烧结过程中, 施加一定的热、力、电、磁等特殊条件, 则会引导晶粒沿着某些方向排列或生长, 获得晶粒的择优取向, 这种现象称为织构。具有这种择优取向的压电陶瓷即织构压电陶瓷^[26]。图 1 为普通陶瓷、单晶和织构陶瓷的微观结构示意图。

1.1 织构压电陶瓷设计原理

弛豫铁电单晶具有很强的各向异性, 其不同相结构和不同晶向均会表现出不同的压电和介电性能。弛豫铁电单晶中, 三方(R)相、正交(O)相和四方(T)相的晶体沿<001>、<110>和<111>方向极化分别形成 4R、4O、1T、2R、1O、2T, 和 1R、3O、3T 的工程畴结构, 其中纵向压电系数(d_{33})最优的工

程畴是 4R 和 4O^[29-32]。通过晶体定向技术手段使得陶瓷晶粒沿着特定方向生长便可能获得与晶体类似的压电性能。如选择 R 相或者 O 相组分陶瓷, 沿<001>方向进行织构获得高度取向, 并且沿<001>方向进行极化则可以获得类单晶的纵向压电性能。沿<111>方向织构和极化的压电陶瓷则具有高的剪切压电性能, 即 d_{15} 和 k_{15} 提高^[33]。本工作将重点讨论沿<001>方向织构的压电陶瓷。

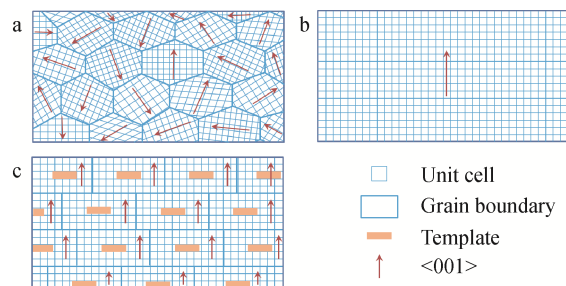
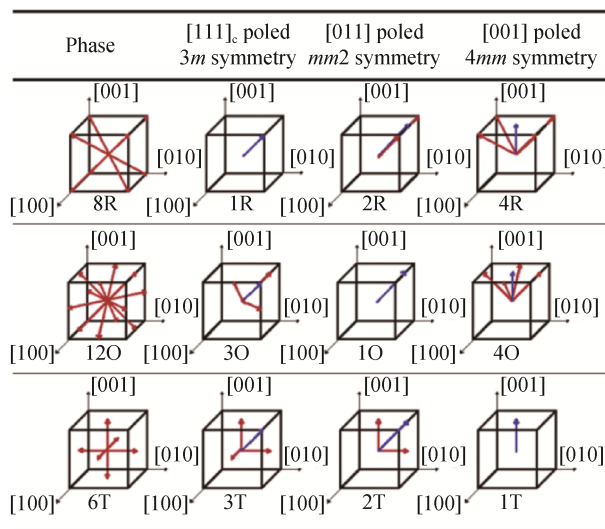


图 1 (a)普通陶瓷; (b)单晶; (c)织构陶瓷微观示意图
Fig. 1 Microscopic schematic diagram of (a) non-textured ceramic; (b) single crystal; (c) textured ceramic



Red arrows represents the polarization vector, and the blue arrows represents the direction of the electric field.

图 2 三方相、正交相和四方相沿<111>、<011>和<001>方向极化的工程畴图^[32]

Fig. 2 Domain engineered formed in rhombohedral (R), orthorhombic (O) and tetragonal (T) ferroelectric perovskites by poling at sufficiently high fields along <111>, <011> and <001> directions^[32]

1.2 织构度的表征方法

评价陶瓷择优取向度的方法有很多, 如 Lotgering 法、摇摆曲线(RC)法、背散射电子衍射 (EBSD)技术等。其中, Lotgering 方法具有快捷、简单、方便等优点, 是目前最常用的方法。这种方法是 Lotgering 于 1958 年提出来的^[34], 由于 X 射线

衍射峰的相对强度与晶粒取向相关, 因此可以通过测量 X 衍射峰相对强度来计算陶瓷织构度(F_{001}), 具体计算式子如下:

$$F_{001} = \frac{P - P_0}{1 - P_0}, P = \frac{\sum I_{(001)}}{\sum I_{(hkl)}}, P_0 = \frac{\sum I_{0(001)}}{\sum I_{0(hkl)}} \quad (1)$$

其中: P 和 P_0 分别对应应织构和随机取向陶瓷的(001)衍射峰强度与全部衍射峰强度和之比; I 和 I_0 分别为织构和随机陶瓷样品 X 射线衍射强度。 F_{001} 的值介于 0(随机取向)和 1(完美织构)之间。摇摆曲线法是用来描述特定晶面在样品中角发散大小的测试方法, 理想情况下(不考虑仪器宽化, 晶格畸变和晶粒细化因素而导致的衍射宽化), 当样品中的晶粒是随机取向时, 摇摆曲线为一条平行于横坐标的直线, 这样的摇摆曲线可以理解为一条半高宽为无限大的峰; 反之, 当样品严格一致取向时, 摇摆曲线中只有在横坐标为零时, 才会有衍射强度, 这样的摇摆曲线就是一条垂直于横坐标的直线, 即半高宽无限小; 织构陶瓷中所有的晶粒并非严格一致取向, 所以摇摆曲线半高宽的大小可以衡量织构陶瓷取向的好坏。也正是由于 Lotgering 方法过于简单, 通过这种方法计算的织构度并不十分准确。近些年报道的许多织构陶瓷的 Lotgering 因子已可达 99%, 但是摇摆曲线的半高宽介于 $5^\circ \sim 8^\circ$, 远高于单晶($<1^\circ$), 同时背散射电子衍射图片中观察到织构晶粒的取向也并非严格一致^[35–38]。说明 Lotgering 因子不能完全准确地评价织构度, 需要其他的测试方法来进行辅助, 如 EBSD 技术等。

2 织构压电陶瓷的制备技术

近几十年来, 研究学者已经开发出了一系列陶瓷织构技术, 如热处理织构技术^[39–40]、非等轴粒子取向固化(OCAP)技术^[41]、轧制辅助双轴织构基带(RABiTS)技术^[42]、强磁场定向技术^[43]、模板引导晶粒生长(TGG)技术^[33,35–38]和反应模板晶粒生长(RTGG)技术^[44–48]。热处理织构技术包含热压、热锻、热轧等, 是在高温条件下通过施加外力使晶粒内部产生位错运动和晶界滑移等, 从而使晶粒定向排列, 达到织构的效果; 非等轴粒子取向固化技术是利用流延或者挤压成型的方法将非等轴粒子定向排列, 然后通过烧结获得具有晶粒统一取向的织构陶瓷; 这 2 种方法都需要非等轴粒子作为陶瓷粉体, 所以应用范围受限。轧制辅助双轴织构基带技术按结构可分为基带层、缓冲层、基质层和保护层, 基带层是具有立方结构和高择优取向的金属

或金属合金, 缓冲层调节和控制基带层和基质层的晶格匹配度, 保护层是保护基质层免受污染和破坏, 这种技术通常采用惰性气氛烧结以免于基带层被氧化; 强磁场定向技术是利用强磁场诱导晶粒进行定向, 将配置好的悬浮液放置强磁场中静置定向并恒温干燥, 再经过烧结获得具有特定取向的织构陶瓷; 轧制辅助双轴织构基带和强磁场定向技术对设备及实验条件有严格要求, 并且择优取向度并不高, 所以这 2 种技术并未得到广泛应用。而模板晶粒生长和反应模板晶粒生长技术采用流延成型使模板定向排列在基质粉体中, 经过叠层、烧结后获得与模板相同取向的织构陶瓷, 这 2 种技术工艺简单、易获得高质量织构陶瓷、适用体系(模板和基质粉体的组合多样性)范围广且易工业化生产, 是现阶段织构压电陶瓷制备最常用的技术方法。

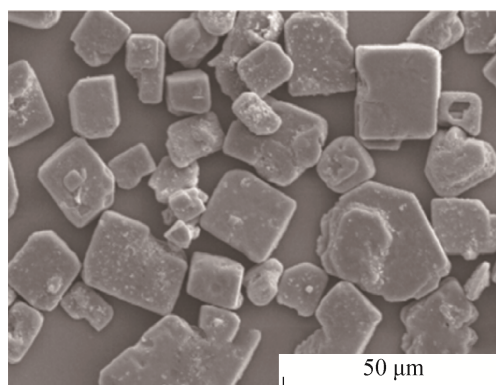
RTGG 技术是以材料的某种前驱体作为模板, 以材料的剩余组分作为基质粉体, 经过流延成型、叠层热压、高温排胶和烧结等流程, 其中在烧结的过程中, 模板定向且与晶粒进行固相反应^[45,48], 最终获得织构陶瓷。模板与基质粉体存在原位反应, 所以不易获得高的织构度。1998 年日本学者 Tani 等以片状 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 为模板, 利用 RTGG 技术成功制备了 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 基无铅压电陶瓷^[44], 其织构度可以达到 92%, 并且压电性能也有一定提升。但经过 20 多年的发展, RTGG 技术由于模板的限制, 可织构体系相对较少。所以, TGG 技术是目前制备铅基织构压电陶瓷的常用手段。

2.1 模板籽晶的制备与发展

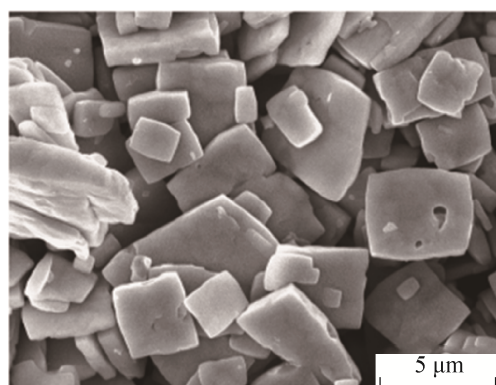
TGG 技术的核心是模板。经过研究学者长期实验和总结发现, 模板籽晶应满足以下要求^[26,32]:

1) 相对于基质粉体, 模板应具有稳定的化学和热学性质; 2) 在形貌方面, 模板需要具有较高的长厚比(~ 10), 以便于定向排列; 3) 模板与基质粉体的晶体结构应相似, 通常晶格失配度要小于 10%。

相对于无铅织构压电陶瓷, 可用于铅基织构压电陶瓷的模板较少, 一般为 $\text{BaTiO}_3(\text{BT})$ ^[49–51]、 $\text{SrTiO}_3(\text{ST})$ ^[52–54]、 $0.4(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{--}0.6\text{PbTiO}_3(\text{NBT--}0.6\text{PT})$ ^[38]和 $\text{PbTiO}_3(\text{PT})$ ^[55]。NBT–0.6PT 和 PT 模板报道的文献非常有限, 仅限于织构特定体系。铅基织构压电陶瓷最常用的模板是 BT 和 ST, 如图 3 所示。



(a) ST



(b) BT

图 3 ST^[53]和 BT^[51]模板
Fig. 3 Template of ST^[53] and BT^[51]

在织构陶瓷发展早期, 由于模板制备技术的限制, Sabolsky 等采用 Remeika 工艺制备 BT 模板, 这种模板尺寸较大(厚度约 50 μm, 长度约 100 μm), 导致织构晶粒也特别大(400~600 μm), 使得陶瓷的机械性能很差^[50, 56]。为了解决这个问题, Watari 等以 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 为前驱体, 采用 2 步熔盐法制备出尺寸较小(厚度: 2~5 μm, 长度: 10~20 μm)的 ST 模板^[52]。但是 ST 模板并没有大幅提高铅基织构压电陶瓷的织构度^[53, 57], 一方面是因为 ST 模板长厚比较小(约为 5), 在流延成型过程中不易定向排列; 另一方面是 ST 模板在铅基体系中不能稳定存在。Kwon 等指出, 同样尺寸的情况下, BT 模板应该比 ST 更加适合铅基陶瓷体系^[53]。

2007 年, 刘丹等通过拓扑化学法, 以 $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 为前驱体制备出了尺寸更小、长厚比更大(厚度约 0.5 μm, 长度为 5~10 μm)的 BT 模板^[51]。Yan 等采用 1% (体积分数) BT 模板, 制备出织构度高达 98% 的 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) 织构陶瓷^[58]。目前, 以 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 或为 $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 为前驱体制备的 BT 模板是用于织构铅基压电陶瓷体

系的主流模板。

2.2 模板引导晶粒生长技术

TGG 技术是将具有特定取向的模板、基质粉体、溶剂和有机物配制成浆料, 通过流延过程中刮刀与浆料之间的剪切力使得模板放平定向, 再经过高温烧结使得随机取向的基质粉体沿着模板定向生长, 最终获得织构化的陶瓷, 如图 4 所示。

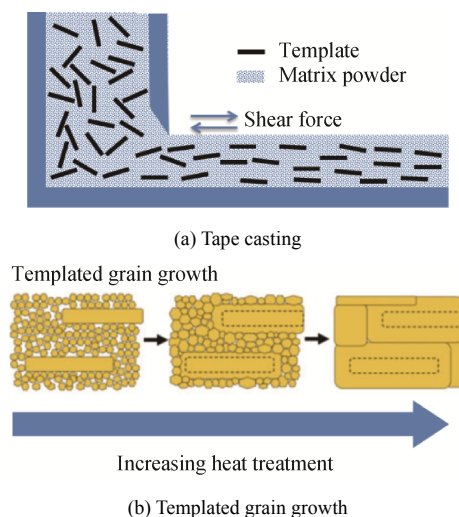


图 4 流延工艺和织构晶粒生长示意图^[59]

Fig. 4 Schematic diagram of tape casting and templated grain growth^[59]

当模板与基质粉体组分一致时, 称为同质织构^[45, 60], 在织构过程中只发生同质外延生长; 当模板与基质粉体组分不一致时, 称为异质织构^[33, 35~38]。在织构过程中首先基质粉体在异质模板上成核, 然后再进行外延生长。异质模板与基质粉体的晶格失配度应小于 10%, 否则将不能诱导基质粉体在模板上成核生长。同质织构的模板和基质粉体组分一致, 陶瓷性能不受模板影响。但是, 也正因为模板和基质粉体的组分一致, 在织构过程中模板并不一定能稳定存在, 这也使得目前同质织构陶瓷的织构度普遍不高(低于 95%)。相比之下, 异质织构具有模板选择灵活且易获得高的织构度(约 98%)的特点。当然, 异质模板的引入可能会影响基质陶瓷的性能。因此, 高质量织构陶瓷制备的一个关键是选用合适的模板籽晶。

3 铅基织构压电陶瓷

3.1 PMN-PT 体系织构陶瓷

1997 年, Park 等报道了具有超高压电性能的 PMN-PT 单晶^[11], 引发了研究学者对 PMN-PT 单晶的研究热潮, PMN-PT 自然成为最早被织构的铅基压电陶瓷体系。PMN-PT 织构陶瓷的性能如表 1 所示。

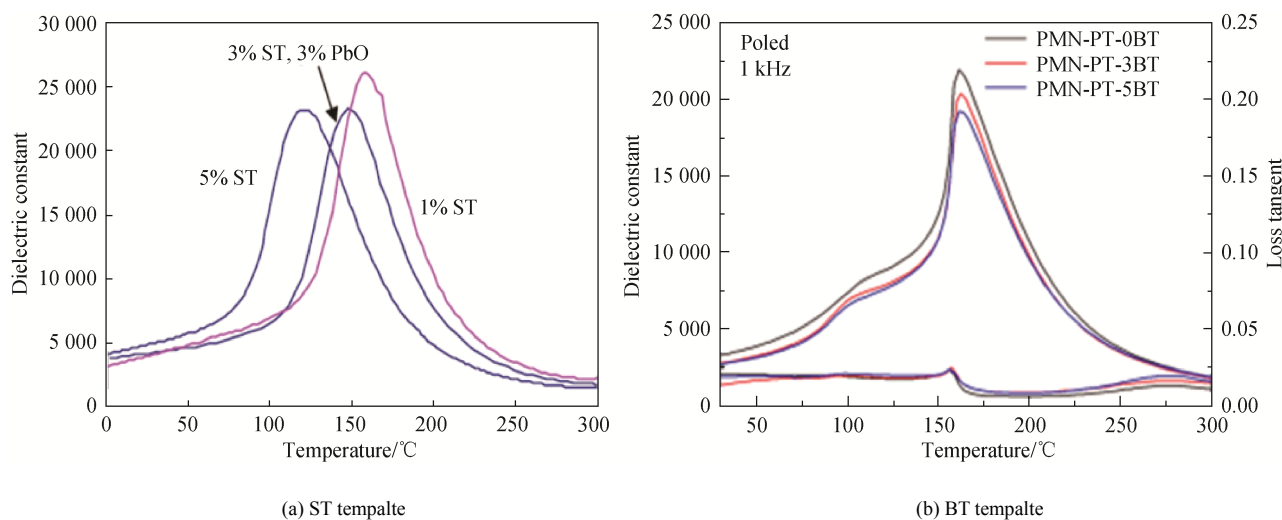
表 1 PMN-PT 织构压电陶瓷的性能参数表

Table 1 Properties are reported of textured PMN-PT ceramics

Sample	Template content	Template size/ μm	$F_{001}/\%$	$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$	ε_{33}	$T_{\text{r}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{C}}/^{\circ}\text{C}$
PMN-32PT ^[50]	5% BT	About 100	82	About 711 45 kV $\cdot\text{cm}^{-1}$	2 900	About 60	170
PMN-32.5PT ^[53]	3% ST	5–15	73	About 990 10 kV $\cdot\text{cm}^{-1}$	3 500		148
PMN-32.5PT ^[53]	5% ST	5–15	65	About 1 200 10 kV $\cdot\text{cm}^{-1}$	3 700		120
PMN-32.5PT ^[61]	5% BT	About 10	90	630	2 750	80	160
PMN-32.5PT ^[58]	1% BT	5–10	98	1 000	2 591	90	160
PMN-25PT ^[38]	7% NBT-PT	5–10	92	855	3 490	60	129

2001 年, Sabolsky 等制备了织构度 F_{001} 为 82% 的 PMN-35PT 织构陶瓷, 在 45 kV $\cdot\text{cm}^{-1}$ 的电场下应变可以达到 0.3%, 是同组分随机陶瓷的 2 倍^[50]。但是, 正如前面介绍, 过大的 BT 模板会导致超大的晶粒, 导致织构陶瓷的机械性能不佳。2005 年, Kwon 等^[53]和 Brosnan 等^[57]采用较小的 ST 模板制备了 PMN-32.5PT 织构陶瓷, 尽管在一定程度上优化了陶瓷的机械性能并且应变为 0.3%(50 kV $\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场下), 但是其 F_{001} 值仅 70%, 仍远低于期望值, 这也说明 PMN-PT 织构压电陶

瓷性能还有很大的上升空间。2012 年, Yan 等采用较高质量的 BT 模板获得了 F_{001} 为 98% 的较高质量的 PMN-32.5PT 织构陶瓷^[58], 其准静态 d_{33} 为 1 000 pC $\cdot\text{N}^{-1}$, 是同组分随机陶瓷的 2 倍, 随着 BT 模板含量的增加, d_{33} 和 ε_{33} 均不断下降, 这是由于 BT 模板的 d_{33} 和 ε_{33} 较低所导致的。相比于 ST 模板, 采用 BT 模板制备的 PMN-32.5PT 织构陶瓷 Curie 温度没有明显变化(见图 5), 这也说明与 ST 模板相比, BT 模板更适合织构铅基体系陶瓷^[53,61]。

图 5 采用 ST^[53]和 BT^[61]模板织构 PMN-32.5PT 陶瓷的介电温谱Fig. 5 Temperature dependence of dielectric constant of textured PMN-32.5PT with ST^[53] and BT^[61] templates

经过 10 余年的发展, $\langle 001 \rangle$ 取向 PMN-PT 织构陶瓷的压电性能得到了大幅提升, 但是 PMN-PT 陶瓷体系的 T_{r} 和 T_{C} 都相对较低, 限制了铅基织构压电陶瓷的温度稳定性。

3.2 具有高相变温度的铅基织构压电陶瓷研究进展

为了提升织构压电陶瓷的温度稳定性, 研究

人员在弛豫铁电陶瓷中添加了可以提升其 T_{r} 和 T_{C} 的元素, 如 In、Zr 及 Sc 等。表 2 为 Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃(PIN-PMN-PT)、Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbZrO₃-PbTiO₃(PMN-PZT) 和 Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃-PbTiO₃(PIN-PSN-PT) 等体系织构陶瓷的相关性能。

表 2 最新铅基织构压电陶瓷的性能参数表

Table 2 the properties are reported of the new textured ceramics

Sample	Template content	$F_{001}/\%$	$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$	ε_{33}	$E_C/(\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1})$	$T_{\text{tr}}/^\circ\text{C}$	$T_C/^\circ\text{C}$
PIN-PMN-PT ^[62]	5% BT	97	927	2 400	8.8	About 110	200
PIN-PMN-PT ^[63]	7% BT	95	780	2 850	10.6		225
Mn-PMN-PZT ^[64]	3% BT	93	720	3 700		About 120	210
PMN-PYN-PT ^[36]	3% BT	99	1 100	2 230	7.6	About 100	205
PIN-PSN-PT ^[37]	3% BT	99	850	2 120	6.8	About 170	261
PIN-PSN-PT ^[37]	5% BT	99	1 100	2 310	7.5	About 110	248

Chang 等采用 5% BT 模板制备了 0.28PIN-0.40PMN-0.32PT 织构陶瓷^[62], 其准静态 d_{33} 系数和矫顽场分别为 $927 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ 和 $8.8 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, 并且 T_{tr} 和 T_C 分别为 110°C 和 200°C , 相比于 PMN-PT 体系有了一定提升。Yan 等采用 3% BT 模板织构的 Mn 掺杂 0.4PMN-0.25PZ-0.35PT 陶瓷^[64], 准静态 d_{33} 系数为 $720 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$, k_{31} 系数为 53%, 远高于同组分普通陶瓷, 同时 T_{tr} 和 T_C 分别为 120°C 和 210°C 。近期, 杨等采用 BT 模板制备了 $F_{001}\sim 99\%$ 的 PIN-PSN-PT 织构陶瓷^[37], 其中模板含量为 3% 时, PIN-PSN-PT 织构陶瓷的应变为 0.38%

($30 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场下), 是同组分随机陶瓷的 2.5 倍, 且 k_{33} 系数在室温至 170°C (T_{tr}) 均高于 88%; 当模板含量为 5% 时, 织构陶瓷的准静态 d_{33} 系数高达 $1\,100 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$, 且 k_{33} 系数高达 90%, 与单晶相当。但是, 随着 BT 模板含量从 3% 提升至 7% 时, PIN-PSN-PT 织构陶瓷的 T_{tr} 从 170°C 大幅下滑至 50°C , 主要原因是 BT 在 PIN-PSN-PT 体系中存在一定程度的扩散(见图 6)。通过调整 PIN-PSN-PT 的成分和模板含量, 其相变温度 T_{tr} 可进一步提高至 200°C , 同时保持相对较高的机电耦合系数 ($k_{33}>85\%$)。

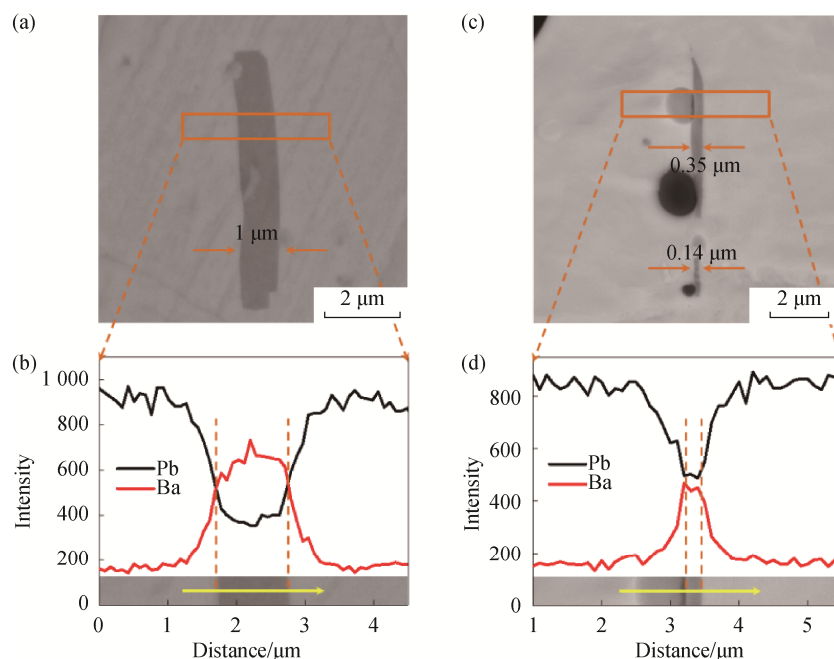


图 6 BT 模板在 PIN-PSN-PT 织构陶瓷中的扩散情况^[37], (a)和(c)截面 SEM 照片, (b)和(d)相应位置的 EDS 线扫数据
Fig. 6 Diffusion of BT template in PIN-PSN-PT textured ceramics^[37], (a) and (c) the SEM images of sample cross-sections, (b) and (d) EDS line scan data at corresponding positions

尽管添加上述元素可以提升铅基织构压电陶瓷的温度稳定性, 但也带来了织构方面的问题, 主要表现为模板引导晶粒生长的驱动力不足。在未添加助溶剂的条件下, 魏丹丹等采用 5% BT 模板制备的 0.36PIN-0.30PMN-0.34PT 织构陶瓷, 其 F_{001} 为

95%^[63]; Yan 等采用 5% BT 模板制备的 0.40PMN-0.25PZ-0.35PT 织构陶瓷, 其 F_{001} 仅为 93%^[64]; 本课题组采用 7% BT 模板制备的 0.190PIN-0.445PSN-0.365PT 织构陶瓷, F_{001} 仅 76%^[37]。这些织构压电陶瓷 F_{001} 值低的共同原因是

织构驱动力不足, 导致基质粉体不能完全沿着模板生长成织构陶瓷晶粒。

物质传输在液相中的扩散速率远高于固相, 晶界中液相的存在可加快晶界迁移和取向生长的速率, 表明液相助熔可提升织构晶粒生长的驱动力。如图 7 所示, Seabaugh 等描述了液相对模板诱导基质粉体织构生长的过程, 并且认为模板和基质粉体在液相层中的溶解度之差是驱动织构陶瓷晶粒生长驱动力^[60,65]。

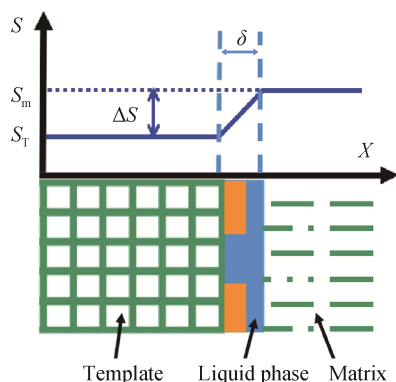


图 7 单晶模板诱导多晶液相生长模型示意图^[65]

Fig. 7 Schematic of single crystal growth into a polycrystalline matrix^[65]

织构陶瓷驱动力与助熔剂的熔点、助熔剂的含量有关, 一般助熔剂的熔点越低、含量越高, 织构

陶瓷的生长驱动力可能越大。对于铅基压电陶瓷, 常用液相助熔剂有 PbO 、 CuO 、 B_2O_3 和 LiCO_3 以及前面 2 种或多种组合助熔剂。Chang 等采用 CuO 作助熔剂织构了 PIN-PMN-PT 陶瓷^[62], 其织构度高达 98%。同时, 其采用 CuO 作助熔剂还成功制备了 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PYN-PT) 织构陶瓷^[36], 相比于未使用助熔剂的织构陶瓷, 织构度和压电性能都得到了大幅提升, 如图 8 所示。织构度方面, F_{001} 从 96% 提升至 99%, 摇摆曲线的半高宽从 8.7° 降低至 4.7°; 压电性能方面, 应变从 0.36% 提升至 0.66% ($50 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场下); 同时烧结温度也从 1200 °C 降低至 975 °C, 助熔效果显著。除此之外, 本课题组采用 CuO 、 B_2O_3 及 CuO 和 B_2O_3 共助熔剂均制备过 0.19PIN-0.445PSN-0.365PT 织构压电陶瓷^[37], 其中单独采用 B_2O_3 作助熔剂时, 由于 B_2O_3 的熔点非常低 (445 °C), 织构驱动力过高, 但是晶粒被熔化迹象明显了, 导致织构度偏低 (约 97.5%), 并且玻璃相的 B_2O_3 会使压电性能下降; 单独采用 CuO 作助熔剂时, 织构驱动力略微不足, 织构度偏低 (约 95%); 当使用 CuO 和 B_2O_3 共助熔剂, 驱动力足够, 获得了较高的织构度 (99%); 相比于未添加助熔剂的织构陶瓷 (76%), 织构度提升显著, 随着织构度的提升压电性能也有大幅提升。

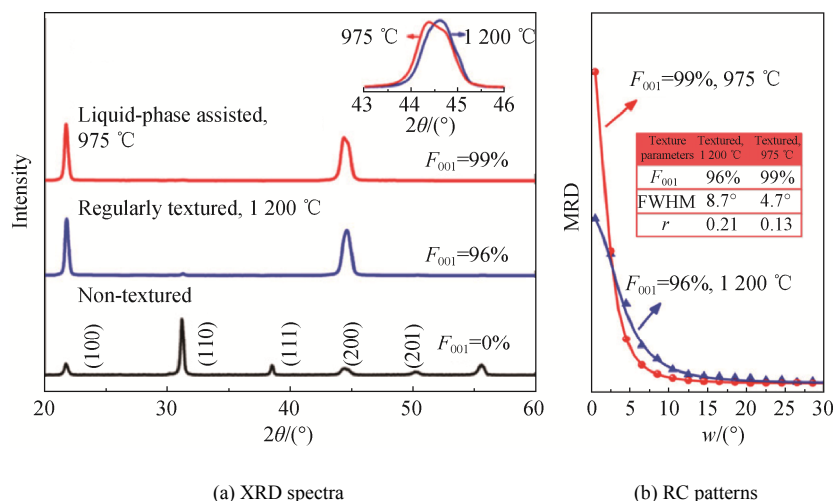


图 8 PMN-PYN-PT 织构陶瓷添加助熔剂前后的 XRD 谱和 RC 曲线^[36]

Fig. 8 (a) XRD spectra and (b) RC patterns of textured PMN-PYN-PT ceramics with and without sintered aids^[36]

3.3 目前存在的问题

尽管织构压电陶瓷的压电和机电耦合性能相比于其它陶瓷材料已有大幅提高, 但是织构陶瓷仍然存在以下亟待解决的关键技术和科学问题, 这些问题很大程度上影响了织构陶瓷在压电器件中的应用

前景。

1) 模板的平行度

模板在织构陶瓷中的平行度直接决定了织构陶瓷晶粒的取向度。尽管目前通过控制模板的质量和流延工艺可以获得织构度为 99% 的压电陶瓷, 但是

在织构陶瓷制备过程中存在膜厚不均匀、模板布朗运动的干扰及模板自身不平整等因素使得织构晶粒并非严格统一取向。这一现象体现在 XRD 摇摆曲线的半高宽上, 一般织构陶瓷的半高宽为 $5^{\circ}\sim 8^{\circ}$, 远高于同类型单晶, 如图 9a~图 9b。从压电性能上进行分析, 织构陶瓷压电和机电性能仍低于单晶, 且织构陶瓷的场致应变的滞后约

10%, 远高于单晶(约 4%), 如图 9c~图 9d, 这也与晶粒取向并非严格保持一致息息相关。未来, 可以通过优化模板制备工艺和流延成型工艺来提高模板表面平整度和膜厚的均匀性, 同时, 在此基础上结合强磁场定向技术, 并且在强磁场中进行烧结可以使模板获得更好的平行度, 从而获得高质量的织构陶瓷。

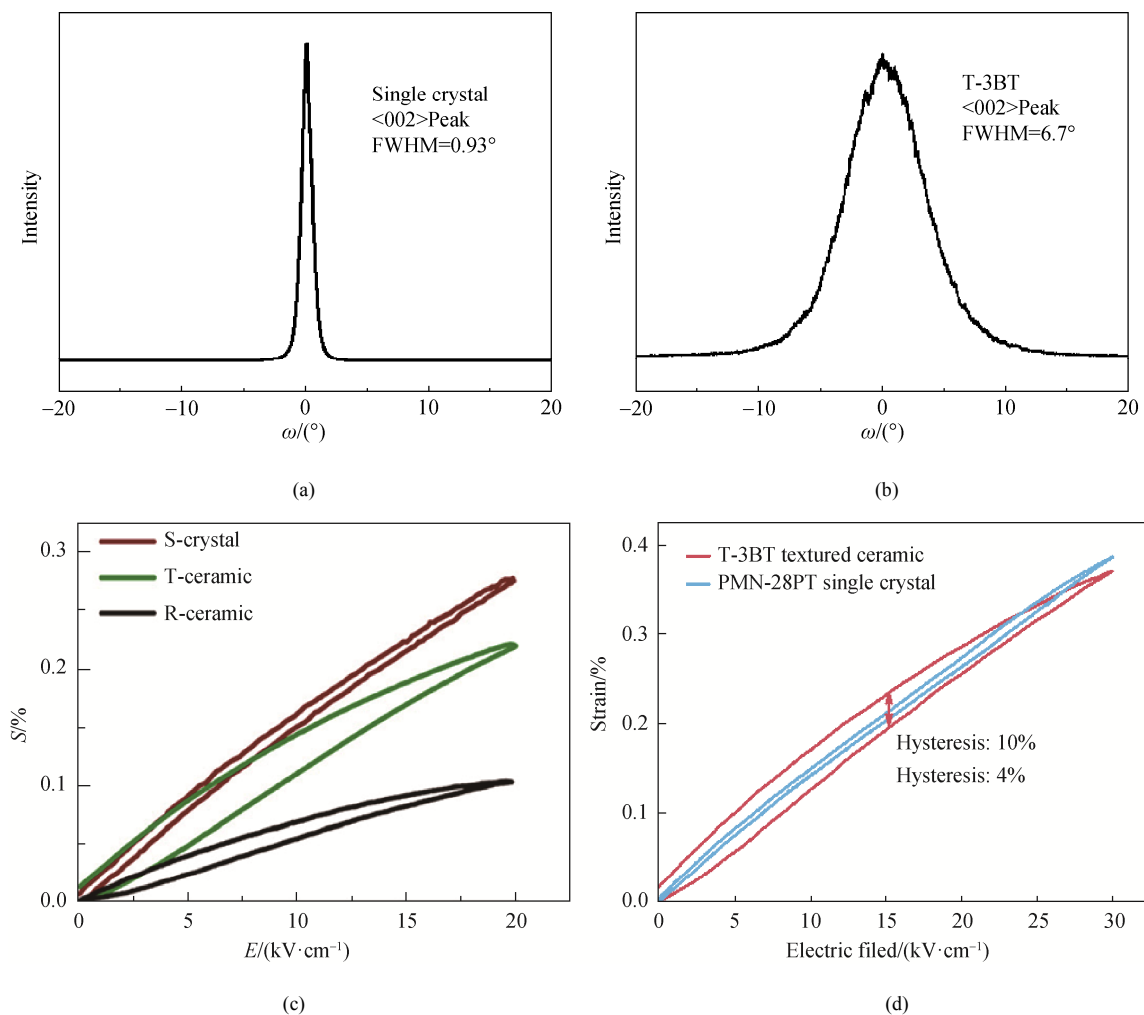


图 9 (a)单晶和(b) PIN-PSN-PT 织构陶瓷的 X 衍射摇摆曲线^[37], (c) PIN-PMN-PT^[62]和(d) PIN-PSN-PT^[37]织构陶瓷的场致应变曲线

Fig. 9 Rocking curve patterns of (a) single crystal and (b) textured PIN-PSN-PT ceramic with 3% BT template^[37], the electric-field-induced strains for (c) textured PIN-PMN-PT^[62]ceramic and (d) textured PIN-PSN-PT^[37]ceramic

2) 介电常数偏低

钛酸铅基织构陶瓷的自由介电常数通常在 2 000~3 500 之间, 低于普通陶瓷和同组分单晶。同时, 由于织构陶瓷具有较高的纵向机电耦合系数($k_{33}\sim 88\%$), 这也使得织构陶瓷的 ϵ_{33}^S 更低了 ($k_{33} = \sqrt{1 - \epsilon_{33}^S / \epsilon_{33}^T}$)。低的 ϵ_{33}^T 和 ϵ_{33}^S 限制了织构陶瓷在大功率超声器件的应用。织构陶瓷介电常数偏低与其微观结构息息相关, 包括: 晶粒尺寸较大、低介电常数模板存在、气孔偏多等。为了克服以上

问题, 未来可以尝试降低模板尺寸达到降低晶粒尺寸的目的, 同时结合等静压烧结工艺等降低陶瓷内部的气孔, 从而增大陶瓷的介电常数。

3) 模板质量及种类

铅基织构压电陶瓷常用的是 BT 模板, 随着织构体系的不断扩展, BT 在一些难织构的体系 (PMN-PZT, PIN-PSN-PT 等) 中存在一定程度扩散 (如图 6 所示), 这种扩散会大幅降低织构陶瓷的相变温度 T_{tr} , 从而影响织构陶瓷压电性能的温度稳

定性。因此, 急需发展微晶模板的制备技术, 制备更多种类的微晶模板材料, 如制备高质量的同质模板技术等。

4 总结

通过近些年各国学者的不断努力, 铅基织构压电陶瓷在织构质量和压电性能方面已取得了十分显著的进步, 表现出了很强的应用潜力。但目前织构压电陶瓷中仍然存在许多问题, 如模板质量仍需提高、模板种类亟需拓展、织构工艺需要进一步优化、介电常数过低的原因还不明确、压电器件所关心的其他性能参数(服役场条件性能变化、疲劳和老化特性等)仍缺乏系统研究等。

参考文献:

- [1] ZHANG Z, LI F, CHEN R, et al. High performance ultrasound needle transducer based on modified PMN-PT ceramic with ultrahigh clamped dielectric permittivity[J]. IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control, 2018, 65(2): 223–230.
- [2] 吴家刚. 铌酸钾钠基无铅压电陶瓷的发展与展望[J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 2019, 42(2): 143–154.
WU Jiagang. J Sichuan Norm Univ: Nat Sci (in Chinese) 2019, 42(2): 143–154.
- [3] GAO X, QIU C, LI G, et al. High output power density of a shear-mode piezoelectric energy harvester based on $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ single crystals[J]. Appl Energ, 2020, 271: 115193.
- [4] 刘亦轩, 李昭, 汤浩正, 等. 晶粒尺寸对钙钛矿型压电陶瓷压电性能的影响[J]. 物理学报, 2020, 69(21): 217704.
LIU Yixuan, LI Shao, TANG Haozheng, et al. Acta Phys Sin (in Chinese), 2020, 69(21): 217704.
- [5] 王婷, 李飞, 杜红亮, 等. 面向水声换能器的压电单晶复合材料设计研究[J]. 人工晶体学报, 2020, 49(6): 997–1003.
WANG Ting, LI Fei, DU Hongliang, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2020, 49(6): 997–1003.
- [6] JIANG C, MA C, LUO Q, et al. Piezoelectric and ferroelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}\text{-BaTiO}_3$ composite ceramics with Mg doping[J]. J Adv Dielect, 2019, 9(1): 1950005.
- [7] YAN C, LAM K H, DA N Z, et al. High performance relaxor-based ferroelectric single crystals for ultrasonic transducer applications[J]. Sensors, 2014, 14(8): 13730–13758.
- [8] 翟继卫, 刘百慧, 刘星, 等. 钙钛矿结构织构化无铅压电陶瓷的研究[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(9): 1220–1230.
ZHAI Jiwei, LIU Baihui, LIU Xing, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(9): 1220–1230.
- [9] 范学敏, 付鹏, 杜鹃, 等. (001)择优取向对 $0.935\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-}0.065\text{BaTiO}_3\text{-}0.01\text{Al}_6\text{Bi}_2\text{O}_{12}$ 无铅压电薄膜的结构和性能影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(2): 155–160.
Fan Xuemin, FU Peng, DU Juan, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(2): 155–160.
- [10] DA S, WERNECK M M. Optical high-voltage sensor based on fiber bragg grating and PZT piezoelectric ceramics[J]. IEEE T Instrum Meas, 2011, 60(6): 2118–2125.
- [11] PARK S E, SHROUT T R. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals[J]. J Appl Phys, 1997, 82(4): 1804–1811.
- [12] SERVICE R F. Shape-changing crystals get shifter[J]. Science, 1997, 275: 1878.
- [13] LI F, CABRAL M J, XU B, et al. Giant piezoelectricity of Sm-doped $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ single crystals[J]. Science 2019, 364(6437): 264–268.
- [14] LI F, LIN D, CHEN Z, et al. Ultrahigh piezoelectricity in ferroelectric ceramics by design[J]. Nat Mater, 2018, 17(4): 349–354.
- [15] MESSING G L, POTERALA S, CHANG Y, et al. Texture-engineered ceramics-property enhancements through crystallographic tailoring[J]. J Mater Res, 2017, 32: 3219–3241.
- [16] SARANYA D, CHAUDHURI A R, PARUI J, et al. Electrocaloric effect of PMN-PT thin films near morphotropic phase boundary[J]. B Mater Sci, 2009, 32(3): 259–262.
- [17] UEBERSCHLAG P. PVDF piezoelectric polymer[J]. Sensor Rev, 2001, 21(2): 118–126.
- [18] LI F, ZHANG S, YANG T, et al. The origin of ultrahigh piezoelectricity in relaxor-ferroelectric solid solution crystals[J]. Nat Commun, 2016, 7: 13807.
- [19] PHELAN D, STOCK C, RODRIGUE-RIVERA J A, et al. The role of random electric fields in relaxors[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2014, 111(5): 1754–1759.
- [20] XU G, ZHONG Z, BING Y, et al. Electric-field-induced redistribution of polar nano-regions in a relaxor ferroelectric[J]. Nat Mater, 2006, 5(2): 134–140.
- [21] TAKENAKA T, SAKATA K. Grain orientation and electrical properties of hot-forged $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics[J]. Jpn J Appl Phys, 1980, 19(1): 31–39.
- [22] DURAN C, TROLIER-MCKINSTRY S, MESSING G L. Fabrication and electrical properties of textured $\text{Sr}_{0.53}\text{Ba}_{0.47}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramics by templated grain growth[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 83(9): 2203–2213.
- [23] WEI Z, JING Y, YING X, et al. Fabrication of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ -textured ceramics templated by plate-like $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ particles[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 92(7): 1607–1609.
- [24] GAO X, DONG N, XIA F, et al. Impact of phase structure on piezoelectric properties of textured lead-free ceramics[J]. Crystals, 2020, 10(5): 367.
- [25] LI P, ZHAI J, SHEN B, et al. Ultrahigh piezoelectric properties in textured $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ -based lead-free ceramics[J]. Adv Mater, 2018, 30(8): 1705171.
- [26] MESSING G L, TROLIER-MCKINSTRY S, SABOLSKY E M, et al. Templated grain growth of textured piezoelectric ceramics[J]. Crit Rev Solid State, 2004, 29(2): 45–96.
- [27] WALTON R L, BROVA M J, WATSON B H, et al. Direct writing of textured ceramics using anisotropic nozzles[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 41(3): 1945–1953.
- [28] WATSON B H, BROVA M J, FANTON M, et al. Textured Mn-doped PIN-PMN-PT ceramics: harnessing intrinsic piezoelectricity for high-power transducer applications[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 41(2): 1270–1279.
- [29] ZHANG S, LI F. High performance ferroelectric relaxor- PbTiO_3 single crystals: status and perspective[J]. J Appl Phys, 2012, 111(3): 2–27.
- [30] LIU X, ZHANG S, LUO J, et al. A complete set of material properties of single domain $0.26\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-}0.46\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.28\text{PbTiO}_3$ single crystals[J]. Appl Phys Lett, 2010, 96(1): 064106.

- [31] LI F, ZAHNG S, LIN D, et al. Electromechanical properties of $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ – $(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – PbTiO_3 single crystals[J]. *J Appl Phys*, 2011, 109: 014108.
- [32] MORIANA A D, ZHANG S. Lead-free textured piezoceramics using tape casting: A review[J]. *J Materiomics*, 2018, 4: 277–303.
- [33] YAN Y, YANG L, YUAN Z, et al. Enhanced temperature stability in <111> textured tetragonal $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – PbTiO_3 piezoelectric ceramics[J]. *J Appl Phys*, 2015, 118: 104101.
- [34] LOTGERING F K. Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures-II[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1960, 16(1–2): 100–108.
- [35] YAN Y, ZHOU Y, PRIYA S. Enhanced electromechanical coupling in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – PbTiO_3 <001>_c radially textured cylinders[J]. *Appl Phys Lett*, 2014, 104(1): 012910.
- [36] CHANG Y, WU J, LIU Z, et al. Grain-oriented ferroelectric ceramics with single-crystal-like piezoelectric properties and low texture temperature[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2020, 12(34): 38415–38424.
- [37] YANG S, LI J, LIU Y, et al. Textured ferroelectric ceramics with high electromechanical coupling factors over a broad temperature range[J]. *Nat Commun*, 2021, 12: 1414.
- [38] POTERALA S F, TROLIER-MCKINSTRY S, MEYER R J, et al. Processing, texture quality, and piezoelectric properties of <001>_c textured $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{TiO}_3$ – $x\text{PbTiO}_3$ ceramics[J]. *J Appl Phys*, 2011, 110(1): 014105.
- [39] KIMURA T, YOSHIMOTO T, LIDA N, et al. Mechanism of grain orientation during hot-pressing of bismuth titanate[J]. *J Am Ceram Soc*, 1989, 72(1): 85–89.
- [40] GELFUSO M V, THOMAZINI D, EIRAS J A. Synthesis and structural, ferroelectric, and piezoelectric properties of $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(9): 2368–2372.
- [41] KIMURA T, YAMAGUCHI T. Fused salt synthesis of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [J]. *Ceram Int*, 1983, 9(1): 13–17.
- [42] GOYAL A, FEENSTRA R, LIST F A, et al. Using RABiTS to fabricate high-temperature superconducting wire[J]. *JOM*, 1999, 51(7): 19–23.
- [43] RATHENAU G W, SMIT J, STUYTS A L. Ferromagnetic properties of hexagonal iron-oxide compounds with and without a preferred orientation[J]. *Z Phys A: Hadrons Nucl*, 1952, 133: 250–260.
- [44] TANI T. Crystalline-oriented piezoelectric bulk ceramics with a perovskite-type structure[J]. *J Korean Phys Soc*, 1998, 32: S1217–S1220.
- [45] TAKEUCHI T, TANI T, SAITO Y. Piezoelectric properties of bismuth layer-structured ferroelectric ceramics with a preferred orientation processed by the reactive templated grain growth method[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1999, 38: 5553–5556.
- [46] SAITO Y, TAKAO H, TANI T, et al. Lead-free piezoceramics[J]. *Nature*, 2004, 432(7013): 84–87.
- [47] GAO F, CHENG L H, HONG R Z, et al. Fabrication and dielectric properties of textured $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 ceramics by RTGG method[J]. *J Mater Sci-Mater El*, 2008, 19(12): 1228–1232.
- [48] TAKEUCHI T, TANI T, SAITO Y. Unidirectionally textured $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics by the reactive templated grain growth with an extrusion[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2000, 39: 5577–5580.
- [49] REMEIK A J P, JACKSON W M. A method for growing barium titanate single crystals[J]. *J Am Chem Soc*, 1954, 76(3): 940–941.
- [50] SABOLSKY E M, JAMES A R, KWON S, et al. Piezoelectric properties of <001> textured $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – PbTiO_3 ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(17): 2551–2553.
- [51] LIU D, YAN Y K, ZHOU H P. Synthesis of micron-scale platelet BaTiO_3 [J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(4): 1323–1326.
- [52] WATARI K, BRAHMAROUTU B, MESSING G L, et al. Epitaxial growth of anisotropically shaped, single-crystal particles of cubic SrTiO_3 [J]. *J Mater Res*, 2011, 15(4): 846–849.
- [53] KWON S, SABOLSKY E M, MESSING G L, et al. High strain, <001> textured $0.675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – 0.325PbTiO_3 ceramics: templated grain growth and piezoelectric properties[J]. *J Am Ceram Soc*, 2005, 88(2): 312–317.
- [54] WU J, CHANG Y, LV W, et al. Topochemical transformation of single crystalline SrTiO_3 microplatelets from $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ precursors and their orientation-dependent surface piezoelectricity[J]. *CrystEngComm*, 2018, 20: 3084–3095.
- [55] YAN Y, ZHOU J E, MAURYA D, et al. Giant piezoelectric voltage coefficient in grain-oriented modified PbTiO_3 material[J]. *Nat Commun*, 2016, 7: 13089.
- [56] SABOLSKY E M, MESSING G L, TROLIER-MCKINSTRY S. Kinetics of templated grain growth of $0.65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – 0.35PbTiO_3 [J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 84(11): 2507–2513.
- [57] BROSNAN K H, MESSING G L, MEYER J R J, et al. Texture measurements in <001> fiber-oriented PMN-PT[J]. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89(6): 1965–1971.
- [58] YAN Y, WANG Y U, PRIYA S. Electromechanical behavior of [001]-textured $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – PbTiO_3 ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 100(19): 192905.
- [59] MESSING G L, POTERALA S, CHANG Y, et al. Texture-engineered ceramics-property enhancements through crystallographic tailoring[J]. *J Mater Res*, 2017, 32: 3219–3241.
- [60] SEABAUGH M M, KERSCHT I H, MESSING G L. Texture development by templated grain growth in liquid-phase-sintered α -Alumina[J]. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(5): 1181–1188.
- [61] YAN Y, CHO K, PRIYA S. Templated grain growth of <001>-textured $0.675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – 0.325PbTiO_3 piezoelectric ceramics for magnetic field sensors[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(6): 1784–1793.
- [62] CHANG Y, WATSON B, FANTON M, et al. Enhanced texture evolution and piezoelectric properties in CuO-doped $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ – $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – PbTiO_3 grain-oriented ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2017, 111(23): 232901.
- [63] WEI D, YUAN Q B, ZHANG G Q, et al. Templated grain growth and piezoelectric properties of <001>-textured PIN–PMN–PT ceramics[J]. *J Mater Res*, 2015, 30(14): 2144–2150.
- [64] YAN Y, CHO K H, PRIYA S. Piezoelectric properties and temperature stability of Mn-doped $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})$ – PbZrO_3 – PbTiO_3 textured ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 100(13): 132908.
- [65] 吴杰. PbTiO_3 基三元弛豫铁电陶瓷的晶向织构和电学性能研究[D]. 哈尔滨工业大学: 2019.
- WU Jie. Texture development and electrical properties of PbTiO_3 -based ternary relaxor ferroelectric ceramics (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.