

无铅钙钛矿陶瓷的电致伸缩效应

黄艳莉¹, 赵纯林^{1,2}, 吴家刚¹

(1. 四川大学材料科学与工程学院, 成都 611065; 2. 福州大学材料科学与工程学院, 福州 350108)

摘 要: 基于电致伸缩效应的微位移驱动器, 具有精度高、灵敏度高和滞后小等优点, 易于实现亚微米级的微量位移, 在精密定位和加工技术中得到了广泛的应用。电致伸缩效应是指电介质在电场作用下, 产生的应变正比于电场强度(或极化强度)的平方的现象, 在压电、铁电材料的机-电转换过程中起到了至关重要的作用。随着人们对环境可持续发展的重视, 无铅钙钛矿陶瓷的电致伸缩效应得到了研究者们的关注。首先综述了国内外电致伸缩效应的发展进程, 并提出了获得低滞后、大电致伸缩应变材料的设计思路, 总结了几类无铅电致伸缩陶瓷的最新研究进展, 并指出其各自优势及存在的不足。其次, 讨论了钙钛矿结构陶瓷的电致伸缩效应与压电效应、电卡效应之间的关系, 为增强压电、铁电陶瓷的压电和电卡性能提供了新的契机。最后, 根据存在的问题和面临的挑战提出展望, 以期推动电致伸缩陶瓷及其器件的发展和实用化进程。

关键词: 无铅钙钛矿陶瓷; 电致伸缩效应; 电致应变; 低滞后

中图分类号: TM282 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)03-0575-12

网络出版时间: 2022-01-24



Electrostrictive Effect of Lead-free Perovskite Ceramics

HUANG Yanli¹, ZHAO Chunlin^{1,2}, WU Jiagang¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 611065, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: The micro-displacement actuators based on the electrostriction are widely used in precision positioning and machining technology due to the merits of high accuracy, high sensitivity, low hysteresis and easy realization of the micro displacement in a submicron order. The electrostriction refers to a phenomenon that the strain is proportional to the square of electric field (or polarization) in dielectrics, which plays a crucial role in the electromechanical behavior of piezoelectric and ferroelectric materials. With particular emphasis on the sustainable development of environment, the electrostriction in lead-free perovskite ceramics has attracted a lot of attentions. In this review, recent development on the electrostriction was represented, and the design idea of materials with a low strain hysteresis and a large electrostrictive strain was discussed. Several kinds of lead-free electrostrictive ceramics were described, and their advantages and disadvantages were pointed out. Besides, the relationships among the electrostriction, piezoelectric effect and electrocaloric effect were discussed, providing an opportunity for further enhancing the piezoelectric and electrocaloric properties for piezoelectric and ferroelectric ceramics. In addition, the existing problems, challenges, and prospects were put forward to promote the development and practical application of electrostrictive ceramics and relative devices.

Keywords: lead-free perovskite ceramics; electrostriction; electro-strain; low hysteresis

精密定位技术, 尤其是微米、纳米级定位技术, 是 21 世纪现代科学和先进工业技术繁荣发展的关键技术之一, 被广泛应用于精密机械加工、纳米生物医学和航空航天等高新技术领域。其中, 具有高

分辨率和高定位精准性的微位移驱动器是精密定位技术的核心器件之一。传统的微位移驱动器利用机械传动、液压传动、磁致伸缩等技术, 虽可实现微量位移, 但是存在传动链长、结构复杂、易发

收稿日期: 2021-08-30。 修订日期: 2021-10-16。

基金项目: 国家自然科学基金(51972215); 国家自然科学基金国际合作项目(中英人才-牛顿高级学者基金)(52061130216)。

第一作者: 黄艳莉(1994—), 女, 博士研究生。

通信作者: 吴家刚(1979—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-08-30. Revised date: 2021-10-16.

First author: HUANG Yanli (1994—), female, Doctorial candidate.

E-mail: yanlihuangylh@163.com

Correspondent author: WU Jiagang (1979—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: wujiagang0208@163.com and msewujg@scu.edu.cn

热、分辨率和精度不高等缺点。压电式微位移驱动器, 因具有位移分辨率高、承载力大、体积小和无热效应等优点被广泛使用。但是压电材料在电场作用下存在铁电畴的翻转、畴壁移动和容性负载等现象, 导致固有的迟滞和蠕变特性出现, 给精密定位系统带来了挑战^[1]。1980 年, Cross 等在铌镁酸铅 $[\text{Pb}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3]$, PMN]陶瓷中发现了应变值超过 0.1%、无滞后的电致伸缩应变^[2–3], 引起了国内外科研人员和工业界的关注。

电致伸缩效应是存在于所有电介质材料的一种基本耦合效应。对于一般的压电材料, 在电场作用下产生的电致应变见下式^[4]:

$$S_{ij} = d_{ijk}E_k + M_{ijkl}E_kE_l + \dots \quad (1)$$

$$S_{ij} = g_{ijk}P_k + Q_{ijkl}P_kP_l + \dots \quad (2)$$

其中: d_{ijk} 和 g_{ijk} 为压电系数; P_k 和 P_l 为场致极化; Q_{ijkl} 和 M_{ijkl} 为电致伸缩系数。第 1 项是逆压电效应产生的应变; 第 2 项是电致伸缩效应产生的应变, 属于二级效应。电致伸缩应变比逆压电应变小很多; 但是对具有较大介电常数和电致伸缩系数的压电、铁电材料, 电致伸缩应变值将不可忽略。

电致伸缩材料的电致应变和电场的关系曲线呈现二次抛物线形状, 如图 1a 所示。在典型的压电材料中, 如具有高压电系数的 $0.82\text{Ba}(\text{Ti}_{0.89}\text{Sn}_{0.11})\text{O}_3-0.18(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ (BTS-0.18BCT, $d_{33}=700\text{pC/N}$) 压电陶瓷, 虽然在低电场下可获得超过 0.1% 的电致应变, 但是应变-电场($S-E$)曲线呈现出较大的应变滞后(H_{hyst})和负极应变(S_{neg})^[5]; 而硬性掺杂的锆钛酸铅(PZT)陶瓷虽然呈现出线性的 $S-E$ 曲线, 但其应变值偏低^[6], 如图 1b 所示, 这些都不利于微位移驱动器的应用。而作为高电容率电容器使用的 PMN 基弛豫铁电陶瓷, 经过 Cross 等的探索^[2–3], 在 $0.9\text{PMN}-0.1\text{PbTiO}_3$ (PMN-0.1PT)组分中发现了大的电致伸缩效应, 其纵向电致伸缩应变 S_{33} 超过 0.1% 且几乎无应变滞后(图 1b)。此外, 该组分的横向电致应变值(S_{12})远超过软性掺杂的 PZT 陶瓷, 且具有良好的温度稳定性和低的热膨胀系数, 在微位移驱动器中具有巨大的应用前景。随后, 研究者又研发了一系列具有优异性能的电致伸缩材料^[3,7–10], 如 PMN-PT-BZN、Ba 掺杂的 PZT(Ba:PZT)、La 掺杂的 PZT(La:PZT)陶瓷等, 并进行了掺杂改性、性能优化、机理探究和工艺探索等一系列研究, 促进了电致伸缩材料的实用化进程。基于电致伸缩材料制备的微位移驱动器, 具有应变量大、滞后小、重复性好等优点, 推动了新型微位移驱动器的发展和应用。

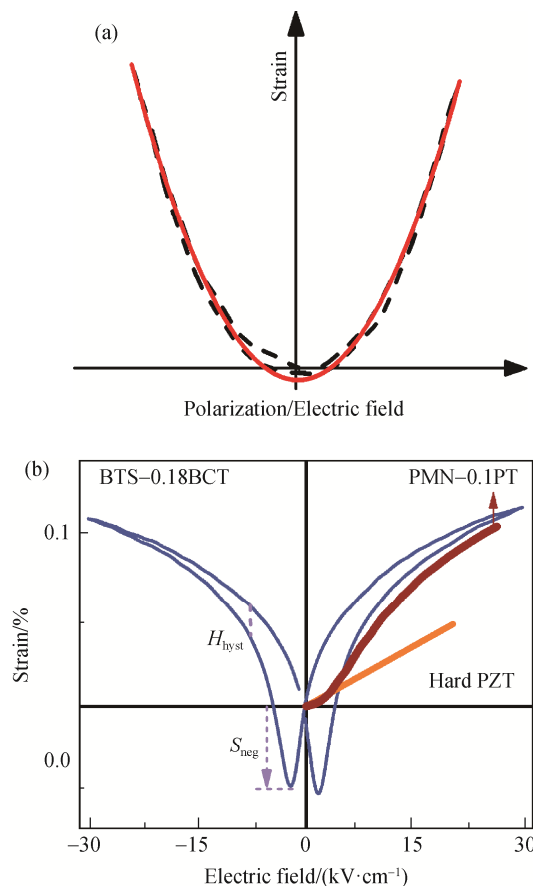


图 1 (a) 电致伸缩材料的应变和极化强度/电场强度之间的关系(b)典型压电陶瓷和电致伸缩陶瓷的 S_{33} 和电场之间的关系^[5–6]

Fig. 1 (a) Relationship between strain and polarization/electric field in electrostrictors (b) Relationship between S_{33} and electric field in classic piezoelectric and electrostrictive ceramics^[5–6]

图 2a~图 2e 统计了电致伸缩研究论文的发表情况。1980 年以前, 有关电致伸缩效应的研究论文较少。自从 Cross 等于 1980 年在 PMN 中发现了大电致伸缩应变, 电致伸缩效应逐步得到关注(图 2a)。国外在电致伸缩研究领域一直占主导地位, 中国在近 20 年开始迎头赶上(图 2b)。目前, 研究最多的电致伸缩材料包括陶瓷、单晶、薄膜和聚合物等。研究最广泛的是陶瓷基电致伸缩材料(图 2c)。近年来, 欧盟制定了《关于限制在电子电气设备中使用某些有害成分的指令》, 严禁电子设备中铅元素的使用。在法律法规和可持续发展政策的推动下, 无铅电致伸缩陶瓷的研究得到了快速发展, 目前主要包括钛酸钡(BaTiO_3 , BT)基、钛酸铋钠 $[(\text{Bi}, \text{Na})\text{TiO}_3]$ 基、铁酸铋(BiFeO_3 , BFO 或 BF)基、铌酸钾钠 $[(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3]$ 基、铌酸钠(NaNbO_3 , NN)基等, 如图 2d 和图 2e 所示。

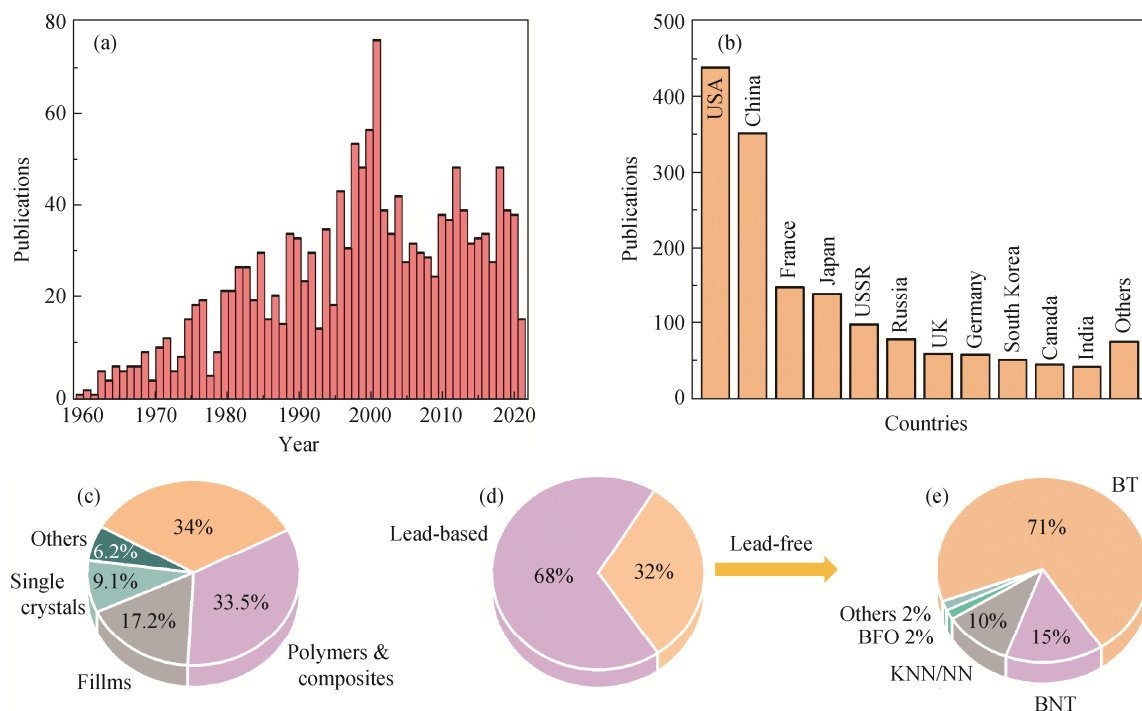


图 2 (a)~(b) Web of Science 核心数据库中关于电致伸缩研究论文的发表情况(c)~(e)电致伸缩材料的分类及其占比
Fig. 2 (a)~(b) Statistics of research papers on electrostrictive effect published on Web of Science core database (c)~(e) Classification and related proportion of electrostrictive materials

1 基本原理

1.1 电致伸缩系数的测量

电致伸缩系数可以通过测量材料的电致应变-极化/电场曲线、介电常数-应力曲线、铁电体的压电效应、晶格参数和直流偏置电场下的介电常数等方式得到^[4]。根据式(1)和式(2), 通过测量材料的应变-极化强度(S - P)曲线和 S - E 曲线来确定电致伸缩系数 Q , 是最直接、准确的方法。图 3a 为高压电性

BTS-0.18BCT 陶瓷和 BT 基弛豫铁电陶瓷的 S - P 曲线^[5]。在低电场时, BTS-0.18BCT 陶瓷由于铁电畴翻转与畴壁移动, 其 S - P 曲线呈现出较大滞后, 所以在曲线拟合时出现较大的偏差, 无法得出准确的 Q 值。因此, 在确定电致伸缩系数时, 应避免铁电畴翻转、畴壁移动以及电场诱导相变。图 3b 和图 3c 展示了铁电畴翻转对测量[001]方向上的纵向电致伸缩系数 Q_{33} 的影响^[4]。如果出现 180° 畴翻转, 其对应变和极化的贡献分别为 $2d_{33}E$ 和 $2P_s$ 。通常来

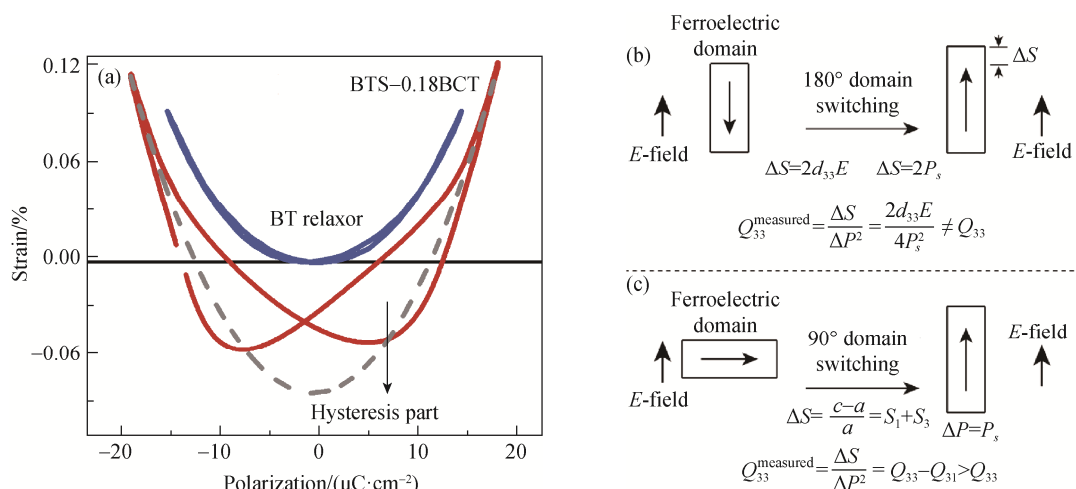


图 3 (a) BT 基高压电陶瓷和 BT 基弛豫铁电陶瓷的 S - P 关系曲线^[5] (b)~(c) 180° 和 90° 畴翻转对 Q_{33} 测量的影响^[4]
Fig. 3 (a) S - P curves of BT-based piezoelectric and relaxor ferroelectric ceramics^[5] (b)~(c) Effect of 180° and 90° domain switching on measuring Q_{33} ^[4]

说, $2d_{33}E$ 比 $4P_s^2/Q_{33}$ 小得多。因此, 180° 畴翻转会使得到的 Q_{33} 值偏低。相反, 由于沿垂直方向的偏振变化, 90° 畴翻转则会导致得到的 Q_{33} 偏高。总之, 在测量电致伸缩系数时, 要避免铁电畴翻转。此外, 在铁电相变过程中, 自发极化方向的变化也会影响测量结果。为了消除畴运动和相变的影响、得到较准确的电致伸缩系数, S - P 曲线的测量应在高温(高于 T_C , 顺电相)和高电场(畴运动被限制)下进行。

1.2 电致伸缩系数与电致应变

图 4a 总结了含铅和无铅电致伸缩陶瓷 Q_{33} 的平均值^[2, 11–15]。由图 4a 可以看出, Q_{33} 值都在 $0.02 \sim 0.06 \text{ m}^4/\text{C}^2$ 范围内, 且几乎不随温度变化。如图 4b 所示, 电致伸缩应变起源于外电场作用下, 由感应极化引起原子或离子偏离平衡位置的位移, 从而产生剩余极化和晶格畸变(应变)。因此, 电致伸缩系数与材料阳离子属性有关。在中心对称的 ABO_3 型钙钛矿晶体中, A 位和 B 位阳离子的平衡位置分别位于 O_{12} 和 O_6 多面体的中心。 A 位和 B 位阳离子在外电场作用下都会产生偏心位移。因此, 阳离子对极化率的贡献可由平均 Born 有效电荷 $\bar{Z}_{33}^*$ 进行估算^[16]。 $\bar{Z}_{33}^*$ 为极化对离子位移的导数, 描述铁电体中的自发极化现象。在施加电场 E_3 时, 单位体积的平均 S_{33} 和 P_3 可由 Boltzmann 分布计算^[15]:

$$S_{33} = \left(\frac{3gq^2}{4f^3r_0} \right) \cdot E_3^2 \quad (3)$$

$$P \left(\frac{A}{B} \right) = \bar{Z}_{33}^* \left(\frac{A}{B} \right) \cdot D \left(\frac{A}{B} \right) \quad (4)$$

式中: r_0 、 q 和 D 分别为平衡位置、阳离子电荷和偏离氧八面体中心的相对位移。系数 g 和系数 f 与阳离子的晶体结构和性质有关。因此, 当忽略晶格参数和不同体系间有序度的差异时, 每个单胞的 Q_{33} 与 $\sum q^2 / \bar{Z}_{33}^{*2}$ 有很强的相关性。图 4c 对比了典型钙钛矿体系的 Q_{33} 值与其相应的 $\sum q^2 / \bar{Z}_{33}^{*2}$ ^[15–16]。随着 $\sum q^2 / \bar{Z}_{33}^{*2}$ 值的增大, Q_{33} 也增大, 说明电致伸缩系数对材料的铁电相、反铁电相或者顺电相不敏感, 却对阳离子属性很敏感。这是由于阳离子与氧的离子键越强, $\sum q^2 / \bar{Z}_{33}^{*2}$ 值越大, 越能获得较大的 Q_{33} 。如对于 NN 基体系, 其大 Q_{33} 归因于强 A—O 离子键及 B 位阳离子位移产生的大极化响应 P_3 的共同作用, 并使 NN 具有较大的电致伸缩应变^[15]。

当然, 不仅要关注电致伸缩系数, 从应用上看更需要在低电场下产生足够大的、低滞后的电

致伸缩应变, 且具有良好的温度稳定性。图 4d 整理了不同钙钛矿型电致伸缩陶瓷的电致应变与滞

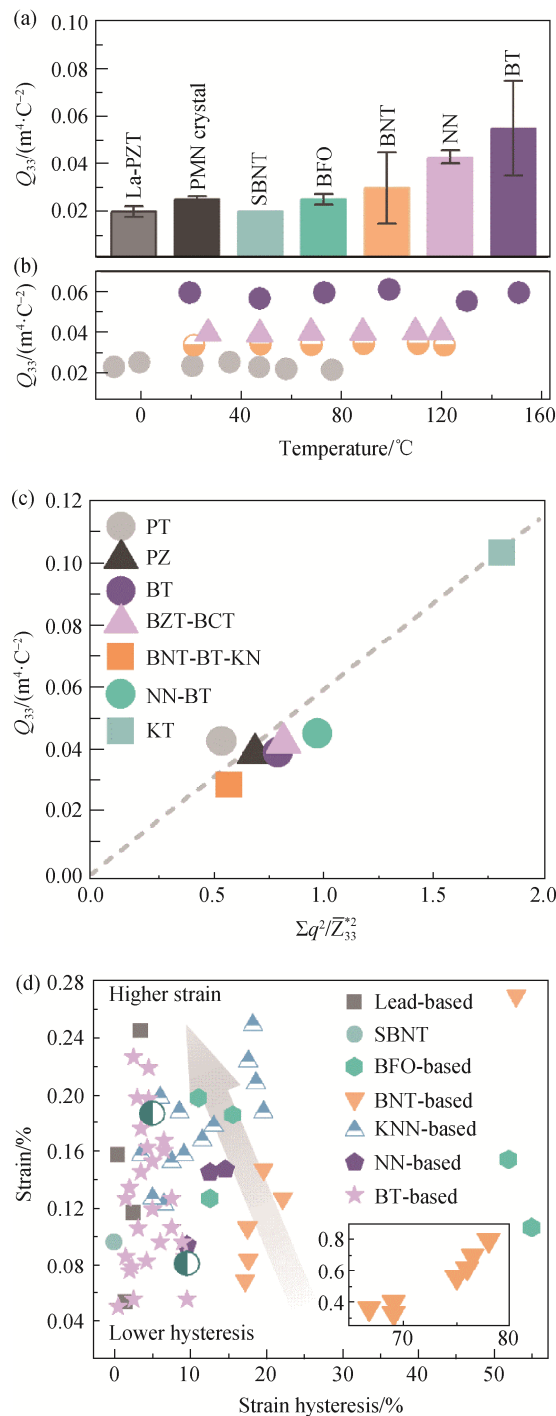


图 4 (a) 含铅和无铅电致伸缩陶瓷 Q_{33} 对比^[2, 11–15] (b) 不同电致伸缩陶瓷的 Q_{33} 随温度的变化 (c) 典型钙钛矿体系的 Q_{33} 与 $\sum q^2 / \bar{Z}_{33}^{*2}$ ^[15–16] (d) 不同钙钛矿型电致伸缩陶瓷的电致应变与应变滞后的对比^[11–13, 15, 17–23]

Fig. 4 (a) Comparison of Q_{33} between lead-based and lead-free electrostrictive ceramics^[2, 11–15] (b) Variation of Q_{33} with temperature (c) Q_{33} and $\sum q^2 / \bar{Z}_{33}^{*2}$ of classic perovskite systems^[15–16] (d) Comparison of strain and hysteresis in different perovskite electrostrictive ceramics^[2, 11–15, 17–23]

后值^[2,11-15,17-23]。根据应变滞后的大小,可分为 3 类:第 1 类,滞后在 0~10%之间,包括铅基、BT 基、部分 KNN 基和部分 NN 基陶瓷;第 2 类,滞后在 10%~20%之间,包括 NN 基、KNN 基、BFO 基和部分 BNT 基陶瓷;第 3 类,滞后大于 20%,主要是 BNT 基陶瓷。若想获得超过 0.1%的纯电致伸缩应变,不同体系需要的驱动电场也不相同:铅基陶瓷(如 PMN-0.1PT)的电场强度在 30 kV/cm 以下,BT 基陶瓷的电场强度为 40~60 kV/cm,BNT 基、NN 基和 BFO 基则需要 60 kV/cm 以上的电场强度。因此,在无铅电致伸缩陶瓷中,BT 基陶瓷的电致伸缩性能可以媲美铅基陶瓷,其应变滞后和驱动电场都较小。通过一定的组分设计和工艺优化,可在中等强度的电场下得到较大的电致伸缩应变(大于 0.2%),因此 BT 基陶瓷的电致伸缩效应被广泛研究。

2 材料体系

2.1 电致伸缩应变的调控方式

电致伸缩材料的应变可以表示为 $S=QP^2$,而场致极化强度又取决于介电常数,因此电致伸缩应变可以表示为^[4]:

$$S_{33}(E_0) = Q_{33}[P_3(E_0)]^2 = Q_{33}[\int_0^{E_0} \epsilon_{33}(E) \cdot dE]^2 \quad (5)$$

根据式(5),要获得大的电致伸缩应变,要求材料具有大的电致伸缩系数和较高的介电常数。电致伸缩效应来源于离子位移,因此一般需要通过调控晶胞离子属性来调控电致伸缩系数。同时,为了得到温度稳定的电致伸缩应变,需要材料的电致伸缩系数和介电常数也具有好的温度稳定性。此外,压电材料的电致应变主要源于逆压电效应、电致伸缩效应、非 180°畴翻转和电场诱导的相转变,而压电陶瓷的应变滞后主要源于非 180°畴的翻转和电场诱导的相转变^[24]。要想获得低滞后的电致应变,需要避免非 180°畴翻转的发生。典型压电陶瓷具有较大的畴尺寸,且其介电常数在相变处会发生急剧变化,因此表现出大滞后、温度稳定性差的场致应变性能。为了在压电陶瓷中得到低滞后、温度稳定的电致伸缩应变,一般的设计策略是通过化学改性等方式调控陶瓷的铁电畴尺寸,使其纳米化,甚至形成高活性的极性纳米微区(PNRs)^[24-27]。在这过程中,压电陶瓷会逐渐表现出弛豫特性,在相变附近的介电常数随温度的变化变得平缓,因此可获得温度稳定性良好的电致伸缩应变。通过离子掺杂、组分改性等方式,在压电陶瓷中诱导弛豫特性的出现并使陶瓷具有较高的电致伸缩系数和介电常数,则可获得低

滞后、温度稳定的高电致伸缩应变。

2.2 BT 基陶瓷

BT 陶瓷是经典的压电和铁电材料,具有高的介电常数和极化强度。室温下,BT 为铁电四方相结构,由于非 180°铁电畴翻转和畴壁移动,导致 $S-E$ 曲线呈现较大的滞后与负极应变,如图 5a 所示^[11]。若要在较低电场下得到低滞后的电致应变性能,可从组分改性(离子掺杂、添加氧化物或第二组元)、结构调控(晶粒尺寸、畴结构和不均匀结构调控等)诱导弥散性相变或弛豫特性的产生入手。

离子掺杂是最常用的化学改性方式。对于 BT 陶瓷来说,可进行 A 位掺杂、B 位掺杂或 A/B 位共掺杂,其中,又可分为等价掺杂与异价掺杂^[11,28]。离子掺杂可引起晶格畸变、缺陷产生或元素富集,导致陶瓷局域结构和局域电场不均匀,而局部不均匀会导致铁电畴尺寸纳米化、甚至 PNRs 的产生^[29]。离子掺杂诱导 BT 基陶瓷从铁电态过渡到弛豫态所需的掺杂量与掺杂元素的属性有关。BT 基陶瓷的介电弛散现象与介电弛豫特性的出现主要需要 2 个因素:随机场的出现和在介电最大处温度(T_m)以上 PNRs 的随机相互作用^[29-30]。在异价离子掺杂的 BT 基陶瓷体系中,只需要较低的掺杂量就能引起 BT 向弛豫态过渡。如 Li 等在高压电(1-x)Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_{3-x}(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ (BCTZ)陶瓷中掺入少量异价离子 Fe³⁺,陶瓷的 T_C 快速降低至室温附近,并出现弥散相变(图 5c),在室温下得到无滞后的电致伸缩应变(0.07%,30 kV/cm)(图 5d)和较高的 Q_{33} (0.04 m⁴/C²)^[31]。而在等价掺杂的 BT 基体系中,随机场的出现与纳米尺度内掺杂元素的富集有关。在杂质元素富集区域内被破坏的 Ti—O 键使得 PNRs 消失或者难以成核。此外,由于掺杂元素与 Ba 和 Ti 的半径尺寸不一致,在周围引起的晶格畸变使得电荷和局部电荷中心重新分配。上述情形都会产生局部随机场^[29]。等价掺杂产生的随机场比异价掺杂产生的随机场要弱,因此等价掺杂引起 BT 陶瓷从铁电态过渡到弛豫态所需的掺杂含量较高(通常大于 20%,摩尔分数)。常用的等价掺杂离子为 Ca²⁺、Sr²⁺、Sn⁴⁺、Hf⁴⁺、Zr⁴⁺等。Jin 等在 Sn 掺杂的 BaTi_{1-x}Sn_xO₃ 陶瓷中发现,在 x=0.11 时的介温峰会宽化,呈现出一定的介电弛散特性,最终在室温下得到无滞后的电致伸缩应变(0.08%,40 kV/cm)^[32], Q_{33} 为 0.04 m⁴/C²。Shi 等通过扫描电子显微镜和透射电子显微镜拍摄了 Ba(Ti_{0.8}Sn_{0.2})O₃ 陶瓷的高角度环形暗场像,发现 Sn 含量高的区域,B 位原子偏离中心位移量更小,说

明较高含量的掺杂离子对 BT 的取代会干扰周围的主晶格, 从而在掺杂离子周围的有限体积内形成极化簇, 即 PNRs^[33]。

除了离子掺杂, 与第二组元的互溶也能引起 BT 体系弛豫特性的出现。第二组元的典型代表为铋基化合物(BiMO_3 , M 为三价离子或平均价态为三价的多种离子组合)。铋离子最外层 6p 轨道的孤对电子与氧离子 2p 轨道杂化可以提升极化强度, 且多种异价离子的引入可以增强 BT 的弛豫特性。此外, 铋基化合物能降低烧结温度, 抑制晶粒生长和提升抗击穿电场强度。Lu 等研究了第二组元 $\text{Bi}(\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (BLN) 改性的 BT 基陶瓷($\text{BT}-x\text{BLN}$), 变化 x 的含

量, Q_{33} 在 $(0.035\sim 0.045) \text{ m}^4/\text{C}^2$ 之间变化。在 $\text{BT}-0.04\text{BLN}$ 陶瓷中, 虽然获得了较大的电致伸缩应变 (0.11% , 50 kV/cm), 但是陶瓷的介电常数随温度的升高发生明显的起伏(图 5e), 导致应变的温度稳定性较差(图 5f)。虽然 $\text{BT}-0.08\text{BLN}$ 陶瓷的介电常数和应变的温度稳定性变好, 但是由于较低的介电常数使应变值偏低 (0.02% , 50 kV/cm)(图 5f)^[34], 无法满足实际应用的需求。

虽然通过调控 BT 基陶瓷的弛豫特性可得到纯电致伸缩应变, 但难以对温度稳定性和应变值进行协同优化, 且电致伸缩系数的大小与材料的弛豫度相关性不强。因此需要采用新的设计思路

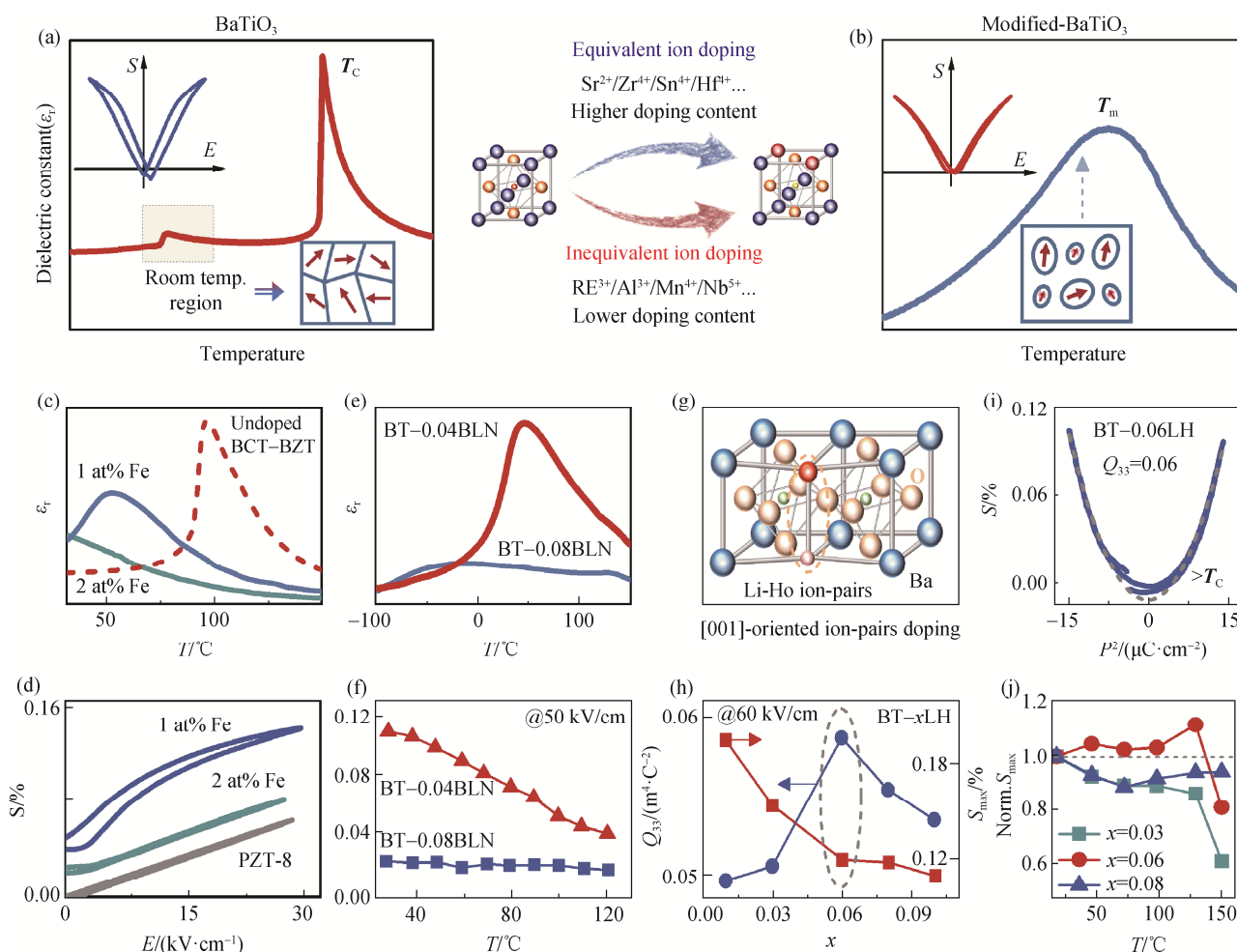


图 5 (a)~(b) 纯 BT 和 BT 基弛豫铁电陶瓷的介电常数随温度的变化示意图内插图分别为相应的 $S-E$ 曲线和畴结构示意图(c)~(d) Fe^{3+} 掺杂的 BCT-BZT 陶瓷的介电谱和单轴 $S-E$ 曲线^[31] (e)~(f) $\text{BT}-x\text{BLN}$ ($x=0.04, 0.08$) 陶瓷的介电谱和最大应变值随温度的变化^[34] (g)~(h) $\text{BT}-x\text{LH}$ 陶瓷晶格中沿 [001] 方向排布 $\text{Li}^+-\text{Ho}^{3+}$ 离子对的示意图、最大应变值和 Q_{33} 随组分的变化^[14] (i)~(j) $\text{BT}-0.06\text{LH}$ 陶瓷在 T_c 以上的 $S-P^2$ 拟合曲线和归一化的最大应变值随温度的变化^[14]

Fig. 5 (a)~(b) Sketch maps for temperature dependence of dielectric constant ϵ_r-T curves of pure BT and BT-based relaxor ferroelectric ceramics The insets show the corresponding $S-E$ curves and domain structure (c)~(d) ϵ_r-T and $S-E$ curves for Fe^{3+} -doped BCT-BZT ceramics^[31] (e)~(f) ϵ_r-T curves and the variation of $S_{\max}$ with T for $\text{BT}-x\text{BLN}$ ($x=0.04, 0.08$) ceramics^[34] (g)~(h) Schematic diagram of [001]- oriented $\text{Li}^+-\text{Ho}^{3+}$ ion-pairs in BT lattice and the variation of $S_{\max}$ and Q_{33} with x for $\text{BT}-x\text{LH}$ ceramics (i)~(j) $S-P^2$ curves above T_c and the variation of the normalized $S_{\max}$ with T for $\text{BT}-0.06\text{LH}$ ceramics^[14]

调控材料电致伸缩系数或畴结构, 以获得温度稳定性良好、低滞后的高电致伸缩应变。根据电致伸缩效应的经验性规律^[3], Q 的大小取决于钙钛矿材料中 B 位阳离子的有序程度。当 B 位阳离子有序排列时, 相邻的离子会规则地填补周围空间而形成紧密填充, 使 B 位离子的活动空间受限, 单位极化强度下的形变值更大, 因此电致伸缩系数增大。借鉴上述思路, 通过小半径离子对 BT 陶瓷的 A 位进行掺杂, 使 BT 晶胞压缩, Ti^{4+} 的活动空间受限, 从而提升 BT 的电致伸缩系数。如图 5g 所示, Huang 等通过 Li^+ 和 Ho^{3+} 对 BT 陶瓷的 Ba 位进行复合掺杂 $[\text{Ba}_{1-x}(\text{Li}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_x\text{TiO}_3, \text{BT}-x\text{LH}]$, 形成沿晶格 $[001]$ 方向择优排布的 $\text{Li}^+-\text{Ho}^{3+}$ 离子对, 引起铁电畴细化, 抑制电致应变的滞后行为。此外, 沿 $[001]$ 方向取向的离子对“压缩”了氧八面体, 使得 Ti^{4+} 在外电场作用下发生偏移时, 必定会引起氧八面体的畸变, 从而使得单位极化强度下的形变值增大, 因此促进了电致伸缩系数的增大。最终, 在最优组分 ($x=0.06$) 陶瓷中获得了兼具温度稳定 (室温约 $150\text{ }^\circ\text{C}$)、低滞后 ($<10\%$) 的高电致伸缩应变 ($0.12\sim 0.20\%$, 60 kV/cm), 同时获得高的电致伸缩系数 ($0.06\text{ m}^4/\text{C}^2$), 如图 5h~图 5j 所示。此外, 在 BT 基陶瓷中通过缺陷调控畴结构也能获得低滞后的大电致应变。通过异价掺杂引起随机场的出现, 可阻碍长程有序的铁电畴长大。例如, 引入 K^+ 和 Nb^{5+} , 可在 BT 基陶瓷的微区中形成点缺陷, 并诱导“受主-施主”型缺陷偶极子的形成, 阻碍铁电畴的长大, 从而在局部区域得到多相共存的玻璃铁电态相变, 使陶瓷在宽温度区域内得到大极化强度和高介电常数, 有利于获得温度稳定的大电致伸缩应变^[35]。另有学者在 BCZT 陶瓷四相点附近的组分引入点缺陷 (Bi^{3+}), 得到了具有稳定多相共存 (R 、 O 、 T) 微区的铁性玻璃态。这一多相共存铁性玻璃态具有低能垒、大饱和极化的特性, 有利于极性纳米畴的快速翻转, 因此得到了低滞后的大电致应变性能 (0.21% , 60 kV/cm)^[36]。在 BT 基电致伸缩陶瓷中, 诱导弛豫特性是增强陶瓷电致伸缩特性、降低应变滞后的主要方式, 但是陶瓷的过度弛豫化会使电致应变大大降低, 难以满足实际应用的需求。在 BT 基弛豫铁电体中构建高活性极性微区或纳米畴对电致伸缩特性的提升起到了重要作用, 如何有效调控极性微区的活性和尺寸以获得综合性能最优的电致伸缩应变性能, 需要更加深入和系统的研究。

2.3 BNT 基陶瓷

BNT 陶瓷是典型的弛豫铁电体。BNT 的弛豫相包括非遍历态弛豫态和遍历态弛豫态, 前者在电场作用下会不可逆地转变为长程铁电相, 而后者转变为铁电相的过程是可逆的^[27, 37]。BNT 在 T_m 以下具有四方相和三方相 2 种铁电相, 但其四方相是弱极性的弛豫相, 这导致其三方和四方相的转变弥散于很宽的温度范围内。在这一温区内, 极化 BNT 的剩余极化强度会在某一温度处急剧降低, 该温度称为退极化温度 (T_d), 如图 6a 所示。 T_d 以下, BNT 具有与硬性铁电体相似的电滞回线和应变曲线; T_d 附近, 在电场作用下发生弛豫相到铁电相的转变, 表现出与反铁电体类似的双电滞回线, 且具有大的应变响应 ($0.4\%\sim 0.8\%$) 和应变滞后 ($50\%\sim 80\%$); T_d 以上, 由于遍历弛豫态的特性, BNT 的电滞回线和应变曲线呈现出极小的剩余极化、剩余应变和低滞后现象^[27, 37~38]。

纯 BNT 陶瓷的电致伸缩效应较弱, 其 Q_{33} 在 $0.02\text{ m}^4/\text{C}^2$ 左右。为了实现线性、低滞回的应变, 需避免非 180° 畴翻转和电场诱导的不可逆相变。当处于完全的遍历弛豫态时, BNT 的场致应变主要由电致伸缩效应和电场诱导的完全可逆相变所贡献, 因此具有类似于电致伸缩效应的应变响应。将 BNT 基陶瓷中具有电致伸缩特征的场致应变均称为电致伸缩应变, 为了得到电致伸缩应变, 需将 BNT 基陶瓷的 T_d 调控至室温以下, 得到完全的遍历弛豫态。目前, 化学改性是调控 T_d 最有效的方式, 包括 A/B 位离子掺杂、添加第二组元等, 如图 6a 和图 6b 所示^[27, 37]。

已有一些工作通过化学改性调控 T_d 和弛豫状态来提升 BNT 基陶瓷的电致伸缩应变。Yin 等以 $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.72}\text{K}_{0.18}\text{Li}_{0.10})_{0.5}]\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$ (BNKLST) 陶瓷作为基体, 掺杂 Sr 、 Ba 、 Sb 、 Zr 、 Nb (SBSZN) 多种离子调控 T_d 至室温以下, 在高电场作用下得到了宽温度范围 ($25\sim 125\text{ }^\circ\text{C}$) 的大电致应变 (大于 $0.2\%\sim 0.4\%$, 120 kV/cm)、较低的滞后 (28%) 和较高的 Q_{33} ($0.03\sim 0.04\text{ m}^4/\text{C}^2$) (图 6c 和图 6d)^[38]。该工作还发现当遍历弛豫相占主导时能得到高 Q_{33} , 但过高的电场会使 Q_{33} 降低。这是因为 BNT 中类似电致伸缩的行为其实来源于短程关联的对称结构。这种结构下极化矢量对外电场会迅速响应, 表现出高 Q_{33} ; 但高电场下响应会减弱, 因此 Q_{33} 降低。此外, 有学者通过引入氧化物调控 BNT 基陶瓷中出现更多四方弛豫相的方式来优化电致伸缩应变。通过将 Ta_2O_5 引入到三方铁电相占主导的 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.72}\text{K}_{0.22}\text{Li}_{0.06})_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKLT) 陶瓷中, 使得

弱极性的四方相含量迅速增加, 从而提升陶瓷的弛豫性; 同时部分 Ta^{5+} 也可进入陶瓷的 B 位, 进一步促进陶瓷的弛豫化。最终, 在该体系中实现了 0.20% 的电致伸缩应变(60 kV/cm) (图 6e~图 6f)^[18]。另有学者利用稀土离子掺杂, 调控弛豫相的局域极化状态来提升 BNT 基陶瓷的电致伸缩应变。选取 Li^+ 、 K^+ 、 Sr^{2+} 、 Ta^{5+} 共掺的 BNT 基陶瓷(BNKLSTT)作为遍历弛豫态基体, 在 A 位上掺入 La^{3+} , 可在不改变遍历

弛豫态的前提下提高极性纳米微区的短程相关性, 减小弛豫相和铁电相转变的临界电场, 从而提高极化响应。最终, 在室温至 100 °C 内获得了约 0.3% 高电致伸缩应变(80 kV/cm) 和 8%~30% 的低滞后(图 6h~图 6j)^[39]。但是 BNT 基陶瓷要在较大的电场下(大于 60 kV/cm) 下才能获得较高的低滞后应变, 所以如何在较低电场下实现较大的应变, 是 BNT 基陶瓷需要解决的关键科学问题。

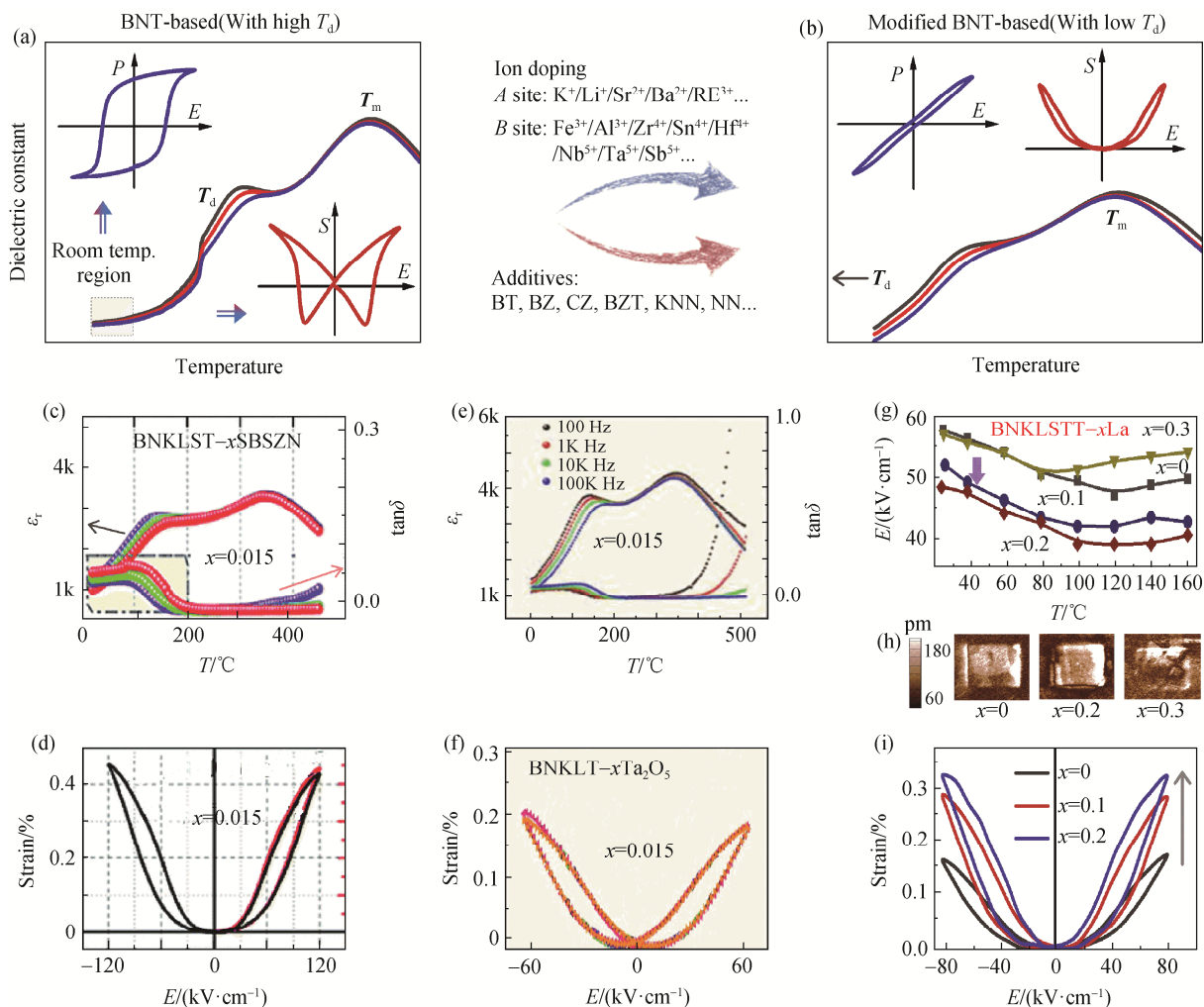


图 6 (a)~(b)具有高 T_d 和 T_d 低于室温的 BNT 基陶瓷的介电谱、电滞回线和 S - E 曲线示意图 (c)~(d) BNKLST- x SBSZN 陶瓷的介电谱和双轴 S - E 曲线^[38] (e)~(f)BNKLST- x Ta₂O₅ 陶瓷的介电/介损谱和双轴 S - E 曲线^[18] (g)~(i)BNKLSTT- x La 陶瓷的相变临界电场变化趋势、原位畴翻转实验和双轴 S - E 曲线^[39]

Fig. 6 (a)~(b) Schematics of ϵ_r - T curves for BNT-based ceramics with high T_d and T_d below room temperature. The insets show the corresponding P - E loops and S - E curves. (c)~(d) ϵ_r - T , $\tan\delta$ - T and bipolar S - E curves for BNKLST-0.15SBSZN ceramics^[38]. (e)~(f) ϵ_r - T , $\tan\delta$ - T and bipolar S - E curves for BNKLST- x Ta₂O₅ ceramics^[18]. (g)~(i) Variation of critical electric field of phase transition with temperature, domain switching experiments and bipolar S - E curves for BNKLSTT- x La ceramics^[39].

2.4 BFO 基陶瓷

BFO 是唯一一种在室温下兼具磁性和铁电性的单相多铁材料。由于 BFO 的烧结温度窗口过窄, 容易产生第二相, 且 Bi^{3+} 挥发和 Fe^{3+} 变价会导致大量的阳离子缺陷和氧空位, 最终使 BFO 陶瓷的漏电流

一般较大, 难以得到饱和的电滞回线^[40-41]。

目前, 研究者主要通过离子掺杂(La^{3+} 、 $\text{Mn}^{2+/3+}$ 、 Dy^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Ti^{4+} 等)和添加第二组元(BT、PT 和 PZ 等)等来提高 BFO 陶瓷的烧结特性和电学性能^[40, 42]。其中, 在 BF-BT 基陶瓷中, 研究者们发现组分改性

可使陶瓷从非遍历弛豫态向遍历弛豫态过渡, 从而降低应变滞后。Liu 等研究了 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{ZrO}_3$ (BCZ) 改性的 BF-BT- x BCZ 陶瓷, 发现 BCZ 的引入使体系从非遍历弛豫态向遍历弛豫态过渡, 从而获得了滞后较小 ($H_{\text{hyst}}=33\%$) 的高电致应变 (0.4%, 60 kV/cm) [13]。此外, Zheng 等通过压电力显微镜和 Raman 光谱等分析, 揭示了具有强压电响应极性团簇的晶粒 (保证强的极化强度) 和弱压电响应极性微区的晶粒 (保证极化快速响应) 共存的特殊结构, 是 BF-BT 基陶瓷介电弛豫的结构起源; 通过引入 $\text{Bi}_{1.05}(\text{Zn}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})\text{O}_3$ (BZH) 使体系弛豫化从而获得无负极应变、滞后降低 ($H_{\text{hyst}}=40\%$) 的大电致应变值 (0.18%, 60 kV/cm), 且 Q_{33} 为 $0.022 \text{ m}^4/\text{C}^2$ [20]。但是, 改性后的 BF-BT 基陶瓷仍然具有较大的应变滞后 (大于 30%)。在高温下, 部分 BF-BT 基陶瓷可以获得几乎无滞后的应变, 且应变最大值随着温度的升高而增大, 这在无铅陶瓷体系中尤为特别, 其物理机理需要进一步探究。因此, BF-BT 基陶瓷适用于制备在高温环境下 (大于 100 °C) 使用的微位移驱动器。

2.5 NN 和 KNN 基陶瓷

NN 属于类钙钛矿结构。在 T_c (约 345 °C) 以下, NN 只具有反铁电正交相 $Pbcm$ 和铁电三方相 $R3c$ [43]。NN 易与其它钙钛矿结构的组元形成弛豫固溶体, 如 NN-BT 和 NN- BaSnO_3 、NN- $\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ 、NN- $(\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{TiO}_3$ 等, 且表现出良好的压电、铁电和介电性能 [44-47]。如在 NN- x BT 基陶瓷中, 当 BT 含量为 22% 时, 陶瓷具有非遍历与遍历弛豫相共存的结构, 因此获得了具有较低滞后 (小于 15%) 的大应变 (0.22%, 100 kV/cm) 性能; 在处于遍历弛豫态的组分中 ($x=0.25$) 获得了纯电致伸缩应变 (0.15%, 100 kV/cm) 和大的电致伸缩系数 ($Q_{33}=0.046 \text{ m}^4/\text{C}^2$) [15]。Zuo 等利用高分辨原位同步辐射揭示了 NN-BT 基弛豫陶瓷中极性纳米微区具有局域四方对称性 [48]。由于没有 A 位孤对电子, NN 基陶瓷的铁电性仅由 B 位离子贡献。与同时具有 A 位和 B 位离子位移的铅基和铋基弛豫铁电体相比, NN 局域极化强度较小, 同时也具有更低的驱动电场、更低的应变值和应变滞后。此外, Qi 等深入研究了具有准同型相界的 NN-BT-CZ 基陶瓷的电致应变及其温度稳定性, 发现在相界面处可获得温度稳定性良好 (25~175 °C, $\pm 10\%$)、低滞后 (小于 13%) 的高电致应变 (0.15%, 60 kV/cm) [49]。利用组分设计调控 NN 基陶瓷中极性纳米微区的活性以及局域结构对称性, 以在低电场下实现高的电致应变, 是 NN 基陶

瓷需要解决的一个关键问题。

KNN 陶瓷是由反铁电相 NaNbO_3 和铁电相 KNbO_3 复合而成的二元体系陶瓷。当 NN 和 KN 的比例为 1:1 时, 陶瓷具有晶格常数不连续的 2 种铁电正交相形成的准同型相界, 并表现出增强的压电性能 [50]。因此, 绝大部分研究都是基于 $(\text{K}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{NbO}_3$ 及其附近的组分 [51-52]。通过添加 ABO_3 型组元, 可在 KNN 陶瓷中诱导出弛豫性。Bobnar 等研究了 KNN- x SrTiO₃ 陶瓷的电致伸缩特性, 当 $x=0.15$ 时, 陶瓷表现出明显的弛豫性和纯电致伸缩应变 (约 0.006%, 20 kV/cm) [53]。Wu 等在掺杂 $\text{BiNi}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_3$ (BNN) 的 KNN-BNN 基陶瓷中发现, 由于 A 位小半径离子的掺杂引起氧八面体的畸变, 使得 B 位离子的活动空间受到限制, 从而增强了该体系的电致伸缩应变 (从 0.045% 增加到 0.060%, 60 kV/cm) 和电致伸缩系数 (从 $0.032 \text{ m}^4/\text{C}^2$ 增加到 $0.045 \text{ m}^4/\text{C}^2$) [19]。通过添加第二组元, 调控 KNN 基材料的相转变温度, 可以在室温下构建出新型相界 (R-T 或 R-O-T), 从而实现增强的压电性能 (400~600 pC/N)。如果在相界面处适度引入弛豫结构, 或者通过缺陷调控畴结构, 在保持压电活性的同时降低畴翻转造成的应变滞后, 则可有希望在 KNN 基陶瓷中获得低滞后的大电致应变, 使 KNN 基陶瓷成为一种十分有前景的无铅电致伸缩陶瓷材料。

3 电致伸缩效应与宏观电学性能

3.1 压电效应

对于钙钛矿型压电材料, 本征贡献的压电系数 d_{33} 可以写成 [4]:

$$d_{33} = 2Q_{33}P_s\epsilon_{33} \quad (6)$$

式 (6) 说明压电材料压电系数的本征贡献 (内部贡献) 主要取决于电致伸缩效应、自发极化和介电响应。目前为止, 研究者们都是通过提高压电材料的介电常数来增强其压电性。构建准同型相界、多晶型相界和施主掺杂是最常用的方法, 这些方法确实实现了压电材料压电性能的大幅度提升。但是, 这些方法往往是以牺牲压电性能在温度、电场、应力场下的稳定性为代价。经过几十年的发展, 这些方法难以再大幅度增强压电材料的压电响应。由式 (6) 可知, 通过提高压电材料的电致伸缩系数也可增强其压电响应。但该方法没有引起研究者的关注, 与介电常数相比, 电致伸缩系数的调控比较困难。原因在于: 首先, 电致伸缩系数 Q 的大小和材料的铁电、反铁电和顺电态无关, 而与阳离子排列的有

序程度与属性有关,随着阳离子排列有序性的增加, Q 值按照无序、部分有序、单纯型和有序型增大;其次, Q 是一个与温度和相界类型无关的参数,因此对相界构建与否不敏感;最后,根据研究,电致伸缩系数 Q 与材料的介电常数成反比。如图 7a 所示,在对 PMN- x PT 单晶中的研究中,发现 Q_{33} 与 $Q_{33}^*(\epsilon_{33}^*/\epsilon_0)$ (压电响应)成正比例关系^[4,54]。虽然体系的介电常数在下降,但是 Q_{33} 的提升确实提高了压电响应。因此可进一步推断,如果 PMN- x PT 单晶的 Q_{33} 能够接近经典铁电晶体的 Q_{33} ,如 BT 和 PT 晶体,那么其压电响应预计可提高 40%~60%。

提高材料的电致伸缩系数,可通过改变 A 位和 B 位阳离子的电荷、质量和大小以调控 A 位或 B 位阳离子的有序度入手。此外,退火处理也可以改善 A 位、 B 位阳离子的有序度^[55–56]。电致伸缩系数的提高并不以牺牲压电的稳定性为前提,因为压电性提高不是来源于相界构建。从应用角度,通过提高电致伸缩系数来提升压电响应,具有一定的研究价值和应用前景,尤其是在宽温区或需要高温的应用中。

3.2 电卡效应

电卡效应(ECE)是指施加或移除电场时铁电体偶极矩的变化,引起熵变或温度变化的现象^[11,57]。根据热力学唯象理论,铁电材料的等温熵变 ΔS 可以用下式表示^[58]:

$$\Delta S = -1/2\beta D^2 \quad (7)$$

其中: D 为电位移矢量; β 为唯象系数,可被认为在一定 D 时材料 ECE 产生的效率。通常情况下,对于连续相变,式(7)又可以被写作 $\Delta S = -1/2\beta P^2$,即等温熵变和电致伸缩应变都与极化强度的平方成正比。Lu 等对 P(VDF-TrFE) 68%/32% 弛豫共聚物和 8/65/35 PLZT 陶瓷薄膜的电卡温变(ΔT)与电场强度之间关系的研究中,发现 ΔT 都与电场成二次方关系,且与电位移矢量的平方成正比^[58],如图 7b 和图 7c 所示。后续研究者又对 P(VDF-TrFE-CFE)三元共聚物的电致伸缩效应和电卡效应之间的内在关联做了一系列的研究与计算,发现电致伸缩系数 Q 与唯象系数 β 的商在经验上是一个常数,这说明电致伸缩系数越大,电卡效应越大^[59]。Zhang 等在 $(1-x)(\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2})\text{TiO}_3-x(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 无铅陶瓷中做了进一步的验证,发现电致伸缩应变的提升确实能够增强电卡效应^[60]。因此,电致伸缩系数的提升,为提高铁电材料的电卡效应开辟了新的途径。

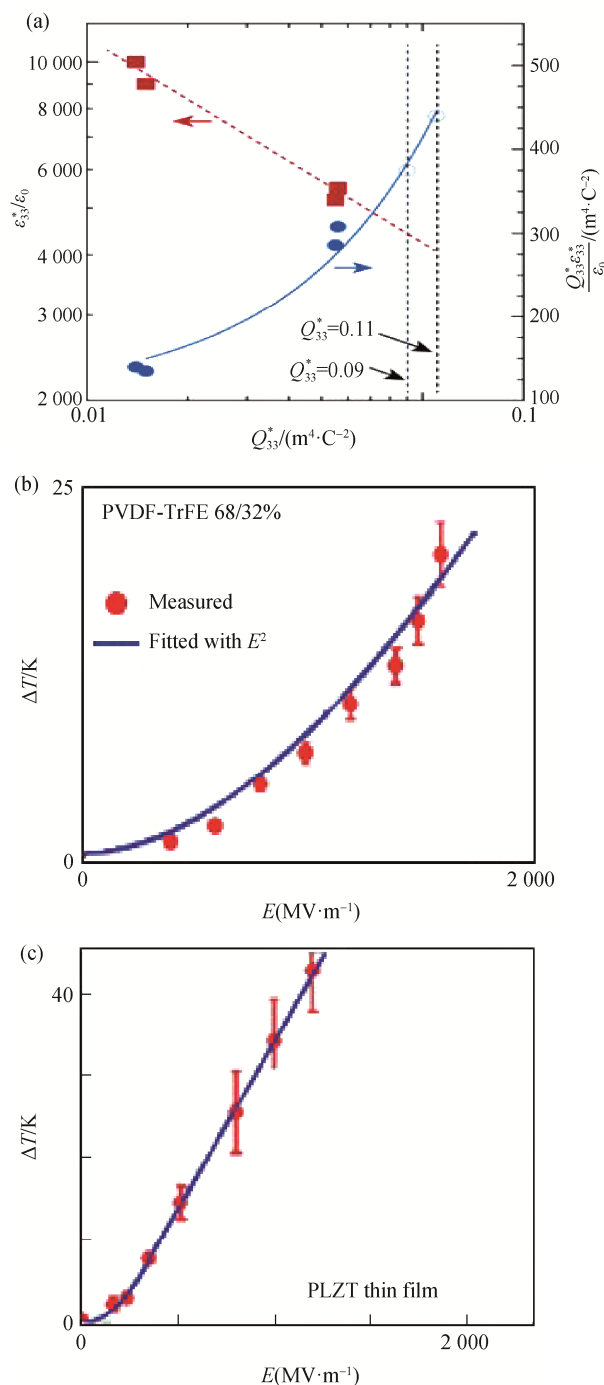


图 7 (a) PMN- x PT 单晶的介电常数(ϵ_{33}/ϵ_0)和压电响应($Q_{33}\epsilon_{33}/\epsilon_0$)与 Q_{33} 的关系^[4,54] (b)~(c) P(VDF-TrFE) 68%/32% 共聚物和 8/65/35 PLZT 薄膜的电卡绝热温变与电场的关系^[58]

Fig. 7 (a) Dielectric constant ϵ_{33}/ϵ_0 and $Q_{33}\epsilon_{33}/\epsilon_0$ as a function of Q_{33} for domain engineered PMN- x PT crystals^[4, 54] (b)~(c) Relationship between ΔT and E for P(VDF-TrFE) 68%/32% copolymer and 8/65/35 PLZT thin films^[58]

4 总结与展望

与压电效应相比,电致伸缩效应属于二级效应,往往被忽略。随着材料设计和制备技术的革新,大

电致伸缩效应的材料被相继报道, 电致伸缩效应的重要性得到进一步的关注。大电致伸缩材料的研发也为新型微位移驱动器的发展提供了契机。

针对电致伸缩效应与电致伸缩应变, 梳理了近年来无铅电致伸缩陶瓷的研究进展和调控电致伸缩特性的方法, 对比了几类无铅陶瓷的电致伸缩性能的优缺点。最后, 探究了电致伸缩系数与压电效应、电卡效应之间的关联性, 提供了增大电致伸缩系数以提高材料压电性或电卡熵变/温变的新思路。目前, BT、BNT、BFO 和铌酸盐基无铅块体陶瓷的电致伸缩效应研究已取得一定进展, 获得了与铅基电致伸缩陶瓷相媲美的电致伸缩性能, 但离电致伸缩效应的全面理解及其器件的有效研发还有一定的距离, 主要包括:

1) 大多数研究都是基于纵向电致伸缩系数 Q_{33} 和纵向应变 S_{33} , 而材料的电致伸缩系数是一个四阶张量。对于块体陶瓷, 横向电致伸缩系数 Q_{11} 和横向电致伸缩应变 S_{11} 也同样重要, 后续需深入该方面的研究。

2) 理清电致伸缩效应与其他电学性能之间(压电效应、电卡效应)的关系, 可为优化压电和电卡性能、寻找新型高性能压电陶瓷和电卡制冷材料提供新的设计思路。

3) 为提高电致伸缩驱动器的可靠性和耐久性、降低驱动电压以及增大位移量等, 需要对材料的制备工艺进行优化与革新, 例如采用湿化学法(水热法、溶胶凝胶法等)制备超细粉体、改善烧结工艺(热压烧结、放电等离子烧结和流延叠层式烧结)等。

4) 无铅电致伸缩陶瓷还处于材料研发阶段, 相关电致伸缩器件的设计和制备还鲜有报道, 需要加强对电致伸缩器件的研究, 推进其实用化进程。

参考文献:

- [1] UCHINO K. Piezoelectric actuators and ultrasonic motors[M]. Springer Science & Business Media, 1996.
- [2] CROSS L, JANG S, NEWNHAM R, et al. Large electrostrictive effects in relaxor ferroelectrics[J]. *Ferroelectrics*, 1980, 23(1): 187–191.
- [3] UCHINO K, NOMURA S, CROSS L E, et al. Electrostrictive effect in perovskites and its transducer applications[J]. *J Mater Sci*, 1981, 16(3): 569–578.
- [4] LI F, JIN L, XU Z, et al. Electrostrictive effect in ferroelectrics: An alternative approach to improve piezoelectricity[J]. *Appl Phys Rev*, 2014, 1(1): 011103.
- [5] ZHAO C, WU H, LI F, et al. Practical high piezoelectricity in barium titanate ceramics utilizing multiphase convergence with broad structural flexibility[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(45): 15252–15260.
- [6] 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.
- [7] LEUNG K, LIU S, KYONKA J. Large electrostrictive effect in Ba: PZT and its application[J]. *Ferroelectrics*, 1980, 27(1): 41–43.
- [8] KANG D H, LEE Y H, YOON K H. Phase transition, dielectric and electrostrictive behaviors in $(1-x)\text{PYN}-x\text{PMN}$ [J]. *J Mater Res*, 1998, 13(4): 984–989.
- [9] 王世蕃. 弛豫铁电体 PZT: La 陶瓷的电致伸缩效应的研究[J]. *压电与声光*, 1982, 5: 46–53.
WANG Shifan. Electrostrictive effects in relaxed ferroelectric PZT: La[J]. *Piezoelectr Acoustoopt*, 1982, 5: 46–53.
- [10] JIN L, LUO W, JING R, et al. High dielectric permittivity and electrostrictive strain in a wide temperature range in relaxor ferroelectric $(1-x)[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3]-x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ solid solutions[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(5): 5518–5524.
- [11] ZHAO C, HUANG Y, WU J. Multifunctional barium titanate ceramics via chemical modification tuning phase structure[J]. *InfoMat*, 2020, 2(6): 1163–1190.
- [12] ANG C, YU Z. High, purely electrostrictive strain in lead-free dielectrics[J]. *Adv Mater*, 2006, 18(1): 103–106.
- [13] LIU X, ZHAI J, SHEN B. Novel bismuth ferrite-based lead-free incipient piezoceramics with high electromechanical response[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(17): 5122–5130.
- [14] HUANG Y, ZHAO C, YIN J, et al. Giant electrostrictive effect in lead-free barium titanate-based ceramics via A-site ion-pairs engineering[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(29): 17366–17375.
- [15] ZUO R, QI H, FU J, et al. Giant electrostrictive effects of $\text{NaNbO}_3-\text{BaTiO}_3$ lead-free relaxor ferroelectrics[J]. *Appl Phys Lett*, 2016, 108(23): 232904.
- [16] ZHONG W, KING-SMITH R, VANDERBILT D. Giant LO-TO splittings in perovskite ferroelectrics[J]. *Phys Rev Lett*, 1994, 72(22): 3618.
- [17] JIN L, HUO R, GUO R, et al. Diffuse phase transitions and giant electrostrictive coefficients in lead-free Fe^{3+} -doped $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, 8(45): 31109–31119.
- [18] LI T, LIU C, KE X, et al. High electrostrictive strain in lead-free relaxors near the morphotropic phase boundary[J]. *Acta Mater*, 2020, 182: 39–46.
- [19] WU B, ZHAO C, HUANG Y, et al. Superior electrostrictive effect in relaxor potassium sodium niobate based ferroelectrics[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2020, 12(22): 25050–25057.
- [20] ZHENG T, WU J. Mesoscale origin of dielectric relaxation with superior electrostrictive strain in bismuth ferrite-based ceramics[J]. *Mater Horiz*, 2020, 7(11): 3011–3020.
- [21] JANG S, UCHINO K, NOMURA S, et al. Electrostrictive behavior of lead magnesium niobate based ceramic dielectrics[J]. *Ferroelectrics*, 1980, 27(1): 31–34.
- [22] LIU X, XUE S, MA J, et al. Electric-field-induced local distortion and large electrostrictive effects in lead-free NBT-based relaxor ferroelectrics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(14): 4631–4639.
- [23] LU X, HOU L, JIN L, et al. Origin of composition-insensitive electrostrictive coefficient and continuous decrease of domain wall density in $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{BaTiO}_3$ lead-free ferroelectrics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(9): 3127–3135.
- [24] HAO J, LI W, ZHAI J, et al. Progress in high-strain perovskite piezoelectric ceramics[J]. *Mat Sci Eng R*, 2019, 135: 1–57.

- [25] LI F, ZHANG S, DAMJANOVIC D, et al. Local structural heterogeneity and electromechanical responses of ferroelectrics: learning from relaxor ferroelectrics[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(37): 1801504.
- [26] YOSHIDA M, MORI S, YAMAMOTO N, et al. TEM observation of polar domains in relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [J]. *Ferroelectrics*, 1998, 217(1): 327–333.
- [27] ZHOU X, XUE G, LUO H, et al. Phase structure and properties of sodium bismuth titanate lead-free piezoelectric ceramics[J]. *Progress Mater Sci*, 2021, 100836.
- [28] ACOSTA M, NOVAK N, ROJAS V, et al. BaTiO_3 -based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives[J]. *Appl Phys Rev*, 2017, 4(4): 041305.
- [29] SHVARTSMAN V V, LUPASCU D C. Lead-free relaxor ferroelectrics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2012, 95(1): 1–26.
- [30] KLEEMANN W. The relaxor enigma-charge disorder and random fields in ferroelectrics[J]. *J Mater Sci*, 2006, 41(1): 129–136.
- [31] LI F, JIN L, GUO R P, et al. High electrostrictive coefficient Q_{33} in lead-free $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ [J]. *Appl Phys Lett*, 2014, 105(23): 232903–232903.
- [32] JIN L, QIAO J, HOU L, et al. A strategy for obtaining high electrostrictive properties and its application in barium stannate titanate lead-free ferroelectrics[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(17): 21816–21824.
- [33] SHI T, XIE L, GU L, et al. Why Sn doping significantly enhances the dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ [J]. *Sci Rep*, 2015, 5(1): 1–4.
- [34] LU X, WANG L, JIN L, et al. Ultra-low hysteresis electrostrictive strain with high thermal stability in $\text{Bi}(\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ -modified BaTiO_3 lead-free ferroelectrics[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 753: 558–565.
- [35] ZHANG L, LOU X, WANG D, et al. Glass–glass transitions by means of an acceptor–donor percolating electric-dipole network[J]. *Phys Rev Appl*, 2017, 8(5): 054018.
- [36] HE L, WANG D, XU M, et al. Large electrostrain with nearly-vanished hysteresis in eco-friendly perovskites by building coexistent glasses near quadruple point[J]. *Nano Energy*, 2021, 106519.
- [37] VIOLA G, TIAN Y, YU C, et al. Electric field-induced transformations in bismuth sodium titanate-based materials[J]. *Prog Mater Sci*, 2021, 122: 100837.
- [38] YIN J, LIU G, ZHAO C, et al. Perovskite $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$: a potential family of peculiar lead-free electrostrictors[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(22): 13658–13670.
- [39] DENG A, WU J. Optimized strain properties with small hysteresis in BNT-based ceramics with ergodic relaxor state[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(10): 5147–5154.
- [40] WU J, FAN Z, XIAO D, et al. Multiferroic bismuth ferrite-based materials for multifunctional applications: ceramic bulks, thin films and nanostructures[J]. *Prog Mater Sci*, 2016, 84: 335–402.
- [41] ROJAC T, KOSEC M, DAMJANOVIC D. Large electric-field induced strain in BiFeO_3 ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(12): 4108–4111.
- [42] WANG T H, TU C S, DING Y, et al. Phase transition and ferroelectric properties of $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ ceramics[J]. *Curr Appl Phys*, 2011, 11(3): S240–S243.
- [43] MISHRA S, CHOUDHURY N, CHAPLOT S, et al. Competing antiferroelectric and ferroelectric interactions in NaNbO_3 : Neutron diffraction and theoretical studies[J]. *Phys Rev B*, 2007, 76(2): 024110.
- [44] AYDI A, KHEMAKHEM H, BOUDAYA C, et al. New ferroelectric and relaxor ceramics in the mixed oxide system $\text{NaNbO}_3\text{--BaSnO}_3$ [J]. *Solid State Sci*, 2004, 6(4): 333–337.
- [45] XU H, NAVROTSKY A, SU Y, et al. Perovskite solid solutions along the $\text{NaNbO}_3\text{--SrTiO}_3$ join: phase transitions, formation enthalpies, and implications for general perovskite energetics[J]. *Chem Mater*, 2005, 17(7): 1880–1886.
- [46] WANG T, JIN L, LI C, et al. Relaxor ferroelectric $\text{BaTiO}_3\text{--Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ ceramics for energy storage application[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(2): 559–566.
- [47] XIE A, ZUO R, QIAO Z, et al. $\text{NaNbO}_3\text{--}(\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{TiO}_3$ lead-free relaxor ferroelectric capacitors with superior energy-storage performances *via* multiple synergistic design[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(28): 2101378.
- [48] ZUO R Z, QI H, FU J, et al. Multiscale identification of local tetragonal distortion in $\text{NaNbO}_3\text{--BaTiO}_3$ weak relaxor ferroelectrics by Raman, synchrotron X-ray diffraction, and absorption spectra[J]. *Appl Phys Lett*, 2017, 111(13): 132901.
- [49] QI H, ZUO R, FU J, et al. Thermally stable electrostrains of morphotropic $0.875\text{NaNbO}_3\text{--}0.1\text{BaTiO}_3\text{--}0.025\text{CaZrO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2017, 110(11): 032907.
- [50] EGERTON L, DILLON D M. Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium–sodium niobate[J]. *J Am Ceram Soc*, 1959, 42(9): 438–442.
- [51] TAO H, WU H, LIU Y, et al. Ultrahigh performance in lead-free piezoceramics utilizing a relaxor slush polar state with multiphase coexistence[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(35): 13987–13994.
- [52] 翟继卫, 刘百慧, 刘星, 等. 钙钛矿结构组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.
- [53] BOBNAR V, MALIČ B, HOLC J, et al. Electrostrictive effect in lead-free relaxor $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{--SrTiO}_3$ ceramic system[J]. *J Appl Phys*, 2005, 98(2): 024113.
- [54] LI F, ZHANG S, XU Z, et al. Composition and phase dependence of the intrinsic and extrinsic piezoelectric activity of domain engineered $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ crystals[J]. *J Appl Phys*, 2010, 108(3): 034106.
- [55] SETTER N, CROSS L. The role of *B*-site cation disorder in diffuse phase transition behavior of perovskite ferroelectrics[J]. *J Appl Phys*, 1980, 51(8): 4356–4360.
- [56] SETTER N, CROSS L. The contribution of structural disorder to diffuse phase transitions in ferroelectrics[J]. *J Mater Sci*, 1980, 15(10): 2478–2482.
- [57] 邹艺轩, 黄咏安, 钟米昌, 等. 基于水热合成粉末的 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 厚膜陶瓷及其大电卡效应[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(12): 1698–1703.
- ZHOU Yixuan, HUANG Yongan, ZHONG Michang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(12): 1698–1703.
- [58] LU S G, ROZIC B, ZHANG Q M, et al. Organic and inorganic relaxor ferroelectrics with giant electrocaloric effect[J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 97(16): 162904.
- [59] LU S G, XIONG H, WEI A, et al. Electrocaloric and electrostrictive effect of polar $\text{P}(\text{VDF--TrFE--CFE})$ terpolymers[J]. *J Ad Dielec*, 2013, 3(2): 1350015.
- [60] LI J, ZHAO X, XU Z, et al. Electrocaloric effect in lead-free relaxor $(1-x)(\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2})\text{TiO}_3-x(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ material system[J]. *Mater Lett*, 2017, 187: 68–71.