

压力辅助烧结钙钛矿型压电陶瓷

朱东泽¹, 刘亦轩^{1,2}, 黄浩峰¹, 钟子晴¹, 蔡贤先¹, 逯景桐¹, 徐 泽¹, 蒋昱奇¹, 王 轲^{1,2}

(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. 乌镇实验室先进功能陶瓷材料研究中心, 浙江 嘉兴 314500)

摘 要: 压电陶瓷通过压电效应实现机械能和电能的相互转换, 是一类重要的功能陶瓷。目前部分压电陶瓷仍存在难烧结、元素挥发等问题, 而压力辅助烧结技术可以通过外加压力促进烧结过程, 从而有效调控压电陶瓷的电学性能。本文聚焦于钙钛矿型压电陶瓷制备中应用较多的 3 种压力辅助烧结技术(即热压烧结、热等静压烧结和放电等离子烧结), 对提升压电陶瓷致密度、调控晶粒尺寸、缺陷调控、织构化以及制备复杂微结构等研究议题进行了综述, 并对压力辅助烧结钙钛矿型压电陶瓷的未来研究方向做出了展望。

关键词: 压力辅助烧结; 压电陶瓷; 热压烧结; 晶粒尺寸; 缺陷调控

中图分类号: TQ174.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)02-0451-20

网络出版时间: 2024-11-14



压电陶瓷可以通过压电效应实现机械能和电能的相互转换^[1-2], 被广泛应用于传感器、换能器和致动器等各类器件^[3-5]。其中, 以锆钛酸铅($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, PZT)陶瓷为代表的钙钛矿型压电陶瓷是目前应用最广泛、研究最多的压电陶瓷^[6]。由于 PZT 陶瓷具有十分优异的压电性能和温度稳定性, 还可以通过掺杂实现电学性能的硬性或软性调控满足以不同的应用需求。因此 PZT 陶瓷自 1955 年 Jaffe 等^[2]发现以来, 已经牢牢占据压电市场几十年之久。

然而, PZT 陶瓷含有大量的铅元素, 其在高温烧结过程中的挥发和不当的回收处理会对人体健康和环境产生严重危害^[7-8]。随着人们环保意识的增强和对健康的逐渐重视, 含铅材料的使用受到了越来越多的限制, 如欧盟在 2006 年通过并实施的 WEEE 指令(全称《废弃电器电子设备指令》)和 RoHS 指令(全称《电器电子设备中限制使用某些有害物质指令》)等^[9]。限铅法令的颁布引起了新一轮无铅压电材料研究的热潮, 其中主要体系包括铌酸钾钠($(\text{K,Na})\text{NbO}_3$, KNN), 钛酸钡(BaTiO_3 , BT)和钛酸

铋钠($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, BNT)基压电陶瓷^[10-12]。近年来, 无铅压电材料研究取得了一系列重要进展: 压电系数 d_{33} 大于 500 pC/N 且具有良好温度稳定性的高性能 KNN 基无铅压电陶瓷在传感领域中展现出巨大潜力^[13-14]; 通过化学改性得到的具有超高场致应变的 BNT 基无铅压电陶瓷有望在驱动器中应用^[15]。受主掺杂改性的无铅压电陶瓷在水声换能器等应用中表现出低损耗和优异的大功率性能^[8, 16]。

为进一步提高无铅压电陶瓷的品质, 推动压电器件的无铅化进程, 明确认识压电陶瓷的构效关系至关重要。压电陶瓷的性能和晶粒尺寸、缺陷、孔洞等微观结构密切相关, 而陶瓷的微观结构又受烧结、化学计量比、元素掺杂等一系列因素影响。其中烧结过程受到粉体质量、温度、时间、压力、气氛等多种因素的影响, 可以通过改变烧结的驱动力, 调控最终的陶瓷结构。陶瓷烧结的驱动力可分为粉体的表面能、烧结中的化学反应和烧结中的外部压力^[17], 而陶瓷的烧结过程又可以进一步根据孔隙和粉体颗粒之间的连通性划分为烧结初期、烧结中期

收稿日期: 2024-07-02。 修订日期: 2024-08-02。

基金项目: 国家自然科学基金(52032005, 52302148)。

第一作者: 朱东泽(2002—), 男, 博士研究生。

通信作者: 刘亦轩(1995—), 男, 博士, 助理研究员;

王 轲(1983—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2024-07-02. Revised date: 2024-08-02.

First author: ZHU Dongze (2002—), male, Doctoral candidate.

E-mail: zdz24@mails.tsinghua.edu.cn

Correspondent author: LIU Yi-Xuan (1995—), male, Ph.D., Assistant Research Fellow.

WANG Ke (1983—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: liuyx2022@mail.tsinghua.edu.cn; wang-ke@tsinghua.edu.cn

和烧结后期^[18],如图 1a 所示。在烧结初期,相邻粉体颗粒之间通过烧结颈相互连接,形成相对密度为 60%~70%的多孔颗粒网络。在烧结中期,陶瓷随着致密化速率的增加而快速收缩,孔洞逐渐减小且不再连通,形成闭孔,这一阶段中陶瓷的相对密度通常为 92%~95%。在烧结后期,致密化速率急剧下降,闭孔收缩、消失或合并长大,晶界发生迁移晶粒长大。

固态烧结过程的本质是物质的输送。如图 1b 所示,物质可通过晶格扩散(从晶界)、晶界扩散、塑性流动、表面扩散、晶格扩散(从表面)、气相传质 6 种机制进行。虽然这 6 种机制均促进烧结颈的生长,但其中只有晶界扩散、晶格扩散(从晶界)和塑性流动有助于致密化,如果这些过程受到限制,就会导致陶瓷最终孔洞多、质量低的情况。部分无铅压电陶瓷在普通烧结过程中就存在致密化困难、元素挥发、晶粒异常长大等问题^[19–22]。以 KNN 陶瓷为例,由于其烧结过程复杂,人们一般以简单的铌酸钠(NaNbO_3 , NN)陶瓷为模型进行研究^[12, 16]。从 NN 陶瓷的烧结行为(见图 1c)来看^[23–24],亚微米级粉末和纳米级粉末在烧结初期均发生了晶粒快速长大,表明非致密化的物质输送机制在烧结

初期已被激活。该现象被认为和 NN 的低表面扩散激活能相关(NN 表面扩散激活能为 50~60 kJ/mol^[25],常见的 Al_2O_3 陶瓷则为 536 kJ/mol^[26])。由于早期的晶粒生长消耗了大量的粉体表面能,降低了后续致密化过程的驱动力,最终导致了 KNN 体系陶瓷的低致密度。此外, KNN 陶瓷的普通烧结温度十分接近固液相线(1140 °C)^[27–28],高烧结温度使 K、Na 元素大量挥发,导致钨青铜结构的第二相 $\text{K}_6\text{Nb}_{10.88}\text{O}_{30}$ ^[28]或 $\text{K}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ ^[29]的出现。而且由于烧结窗口较窄,烧结过程中容易产生液相,也更容易引起晶粒异常长大。以上烧结问题导致以 KNN 基为代表的无铅压电陶瓷可重复性差、漏电流高、击穿场强低和压电性能劣化等一系列问题,阻碍了无铅压电陶瓷真正走向实际应用。

为了解决上述问题,一个有效的解决方案是在烧结过程中提供更大的驱动力来促进陶瓷的致密化。压力辅助烧结(PAS)是指在烧结过程中通过额外提供压力的烧结方法。在陶瓷烧结过程中,外加压力会提供一定的烧结驱动力,促进烧结中期和烧结后期的晶格与晶界扩散,进而使致密化速率显著高于粗化速率,同时显著降低烧结温度,有利于得到致密、小晶粒的陶瓷^[30]。Jaeger 和 Egerton

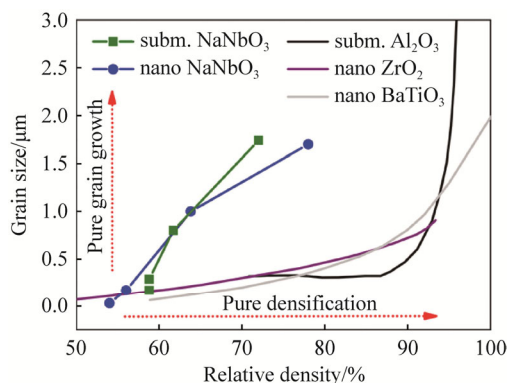
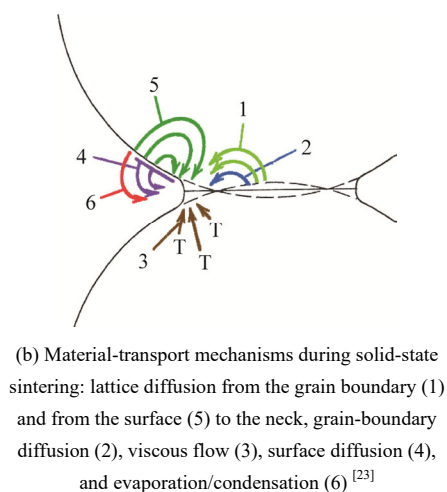
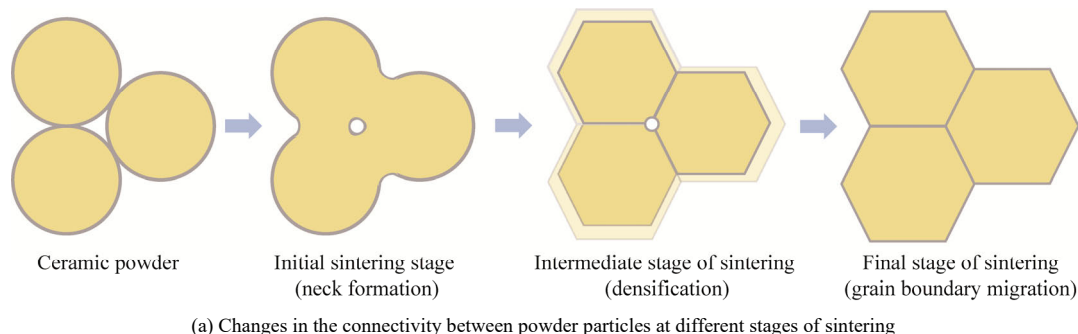


图 1 陶瓷烧结过程和烧结驱动力示意图

Fig. 1 Diagram of the ceramic sintering process and the driving forces of sintering

于 1962 年首次报道了使用热压法烧结制备纯 KNN 陶瓷的工作, 其相对密度高达 99%, 同时压电常数 d_{33} 也提升至 160 pC/N^[31]。此后人们广泛研究了各种压力辅助烧结技术在 KNN、BT 等多种无铅压电陶瓷体系中的应用与影响^[32-37]。压力辅助烧结不仅为解决无铅压电陶瓷的烧结难题提供了一种可行的方案, 也拓展了对压电陶瓷性能的调控方法。

1 压力辅助烧结技术

Wollaston 于 1829 年首次报道了压力辅助烧

结实验^[38], 至今已经发展出多种压力辅助烧结技术。包括热压烧结(HP)、热等静压烧结(HIP)、放电等离子烧结(SPS)、水热辅助冷烧(HHP)以及和其他技术结合延伸出的放电等离子闪烧(FSPS)等^[30]。压力辅助烧结的核心在于在烧结过程中提供额外的压力作为烧结驱动力, 但在加压方式、加热方式等方面存在一定差异。目前在压电陶瓷烧结领域应用最为广泛的压力辅助烧结技术有热压烧结、热等静压烧结和放电等离子烧结, 其简要结构如图 2 所示。本节对这 3 种烧结技术进行简要介绍。

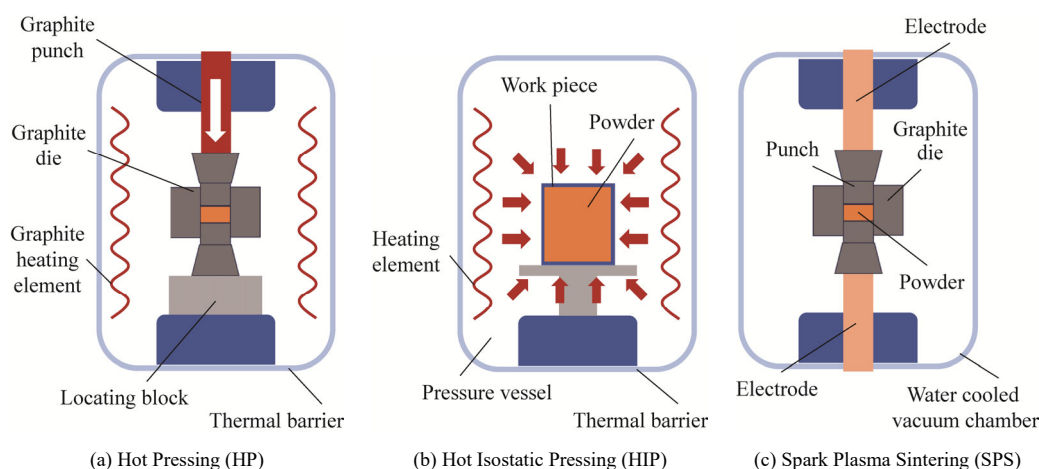


图 2 压力辅助烧结技术示意图
Fig. 2 Diagram of pressure-assisted sintering technology

1.1 热压烧结

热压烧结一般使用液压装置并通过压杆对样品施加单轴压力, 使用石墨等加热单元控制温度。此外还装配有气氛、温度、压力、位移等参数控制和检测装置。热压烧结过程中所使用的石墨模具结构如图 3a 所示。为避免烧结后样品与模具粘连, 在装样过程中, 需要使用碳纸将陶瓷粉体与模具内壁及上下端进行隔离。为防止石墨模具在高温下与炉腔内气氛发生反应, 在烧结前需要将炉腔抽至真空并充入氩气。陶瓷在石墨模具和惰性气氛下进行烧结时将不可避免地出现渗碳现象和晶格氧的缺失, 因此需要对烧结后的陶瓷在含氧气氛下进行退火处理, 使陶瓷氧化并消除因外加压力而产生的残余内应力^[33]。在氧化性气氛下进行热压烧结, 可减少烧结的后处理步骤, 但需要相应更换能在高温高压条件下耐受氧化性气氛的模具。Kang 等^[39]报道了使用氧化铝模具实现在含氧气氛下进行热压烧结 BiFeO₃-BaTiO₃ 陶瓷, 说明了替换石墨模具和其他石墨材料配件实现氧气氛烧结的可行性。此外,

在热压烧结过程中, 一般通过压杆施加恒定的单轴压力, 但也有研究人员报道了可以通过振荡热压烧结法制备 KNN 陶瓷, 振荡压力能引起更加剧烈的塑性变形, 进一步抑制晶粒生长, 提高陶瓷致密度和机械性能^[40-41]。

1.2 热等静压烧结

热等静压烧结由压力容器、炉腔、加热元件、压力系统等装置组成, 通过氦气、氩气等气体介质对烧结样品施加压力, 施加的压力可达 200~300 MPa, 最高加热温度超过 1000 °C^[42]。热等静压烧结通过气体传递压力, 在烧结过程中样品表面各处受到的压力相等, 其对粉体产生的压力对致密化速率的影响和热压烧结类似^[43]。均匀的压力能使坯体在烧结过程中各部分收缩一致, 在烧结前后形状基本保持不变, 因此热等静压可以用于制备精密、复杂形状的陶瓷^[44-45]。气体还是烧结过程中的传热介质之一, 相比于氩气, 氦气的导热性更好, 可以使炉腔内的温度更加均匀, 更好地实现温度控制^[46]。在高温烧结时, 气体可能与样品发生反应, 使用氩

气/氧气混合气体作为压力介质可以抑制陶瓷等材料在烧结过程中的还原反应。

热等静压的烧结工艺分为包套烧结工艺与无包套烧结工艺。对预成型的陶瓷样品进行热等静压烧结前,通常需要使用包套进行封装处理以密封样品表面的孔隙,使等静压可以正确施加在样品表面,如图 3b 所示。对包套材料的基本要求是可以承受烧结过程中的高压高温,气密性良好并具有一定的塑性,且不与烧结粉体发生反应或扩散,常用材料包

括石英、低碳钢、镍合金以及钽、钼、钨等难熔金属^[46–48]。包套烧结适用于绝大多数粉体,且可以实现很高的致密度,但烧结温度和烧结压力也会受到包套材料的限制。此外,如果烧结样品只有封闭孔洞,也可以采用无包套烧结法(见图 3c)。样品内部的封闭孔洞可以在热等静压烧结过程中通过扩散消除,但该工艺无法消除与外界连通的开放型孔洞。无包套烧结对样品烧结前的致密度要求较高,因此不能用于粉末或难致密化陶瓷。

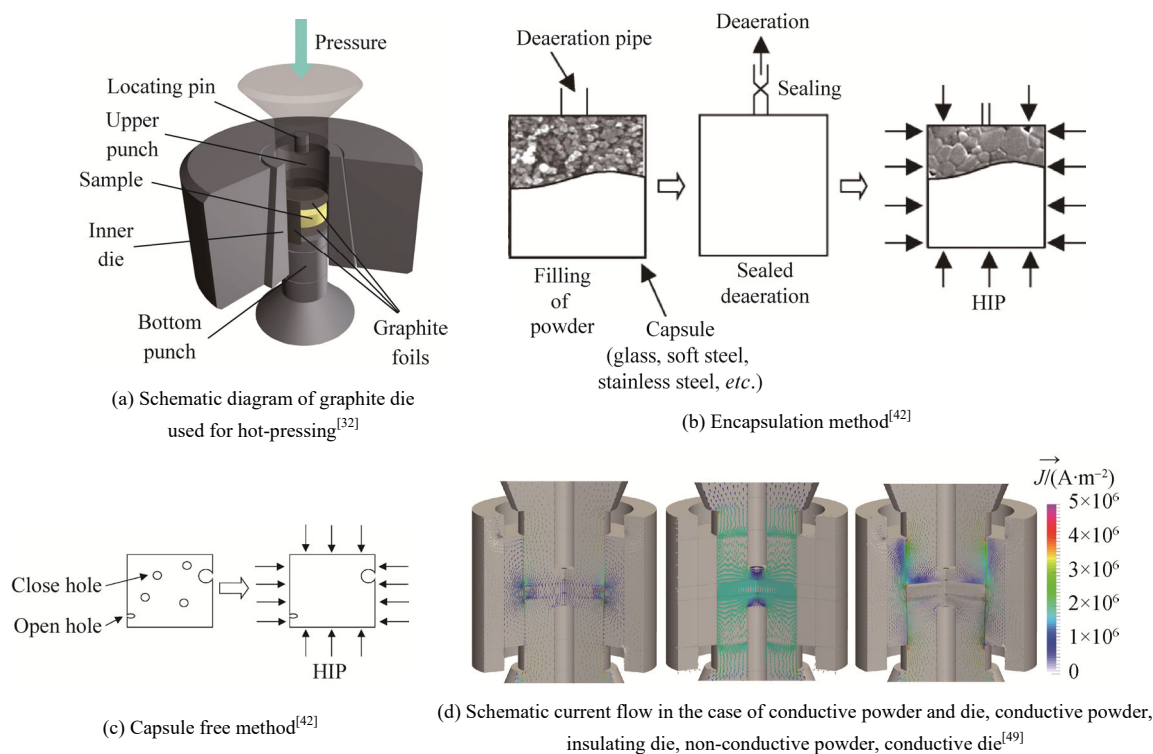


图 3 石墨模具、包套烧结、无包套烧结及 SPS 电流模式示意图

Fig. 3 Schematic diagram of graphite die, encapsulation sintering, capsule free sintering and SPS current modes

1.3 放电等离子烧结

放电等离子烧结也被称为场辅助烧结技术,其在烧结过程中同时使用低压直流脉冲电流和压力辅助^[50–51]。放电等离子烧结装置由压力系统(其中压杆也用作电极)、可调控气氛的炉腔、脉冲直流发生器等部分组成。由于通电部分具有良好的导电性,施加低电压(一般低于 10 V)即可产生大电流(一般为 1 kA 至 10 kA),利用电流产生的焦耳热实现快速升温(高达 1000 °C/min)^[52],同时冷却速率也达到 150 °C/min,其高升温、降温速率显著缩短了烧结时间。SPS 技术的压力系统与热压烧结类似,同样使用压杆施加单轴压力以促进致密化,最大载荷一般在 50~250 kN 之间^[49]。

放电等离子烧结的粉末装填方式与热压烧结类

似。根据粉体和模具的导电性,烧结过程中的电流模式可分为 3 种,即粉体与模具均导电、粉体导电模具绝缘、粉体绝缘模具导电,分别如图 3d~图 3f 所示。当粉体导电、模具绝缘时(见图 3e),可以使电流强制通过粉体,得到最高的粉体电流密度。但由于粉体内部的不均匀,电流密度在粉体内也不均匀,进而在粉体内部产生不均匀的焦耳热,可能导致局部过热,出现部分熔化和再结晶的现象^[53–54]。当粉体绝缘、模具导电时(见图 3f),粉体在无电流通过的情况下进行烧结,此时类似于热压烧结,但依然可以实现对粉体极高的加热速率。即使粉体本身导电,也可以通过在粉体上下端附加云母片等绝缘材料实现相同效果。放电等离子烧结一般在真空^[55–56]、惰性或还原性气氛下进行,一般使用导电的石墨模

具, 因此烧结过程中也会出现渗碳现象, 烧结完成后样品同样需要在含氧气氛下进行退火处理。

2 压力辅助烧结技术在压电陶瓷中的应用与影响

相较于普通烧结方式, 压力辅助烧结具有烧结压力这一项额外的烧结参数, 因此可以更灵活地控制烧结过程从而实现压电陶瓷的致密度、晶粒尺寸和晶粒取向等微观结构的精确调控。此外, 压力辅助烧结往往和气氛烧结相结合, 通过调节烧结过程中的气氛也可以进一步对材料内部缺陷进行调控。除了上述共同的优点之外, 不同的压力辅助烧结技术也有自己的独特优势, 如放电等离子烧结可以实现超高升温速率, 从而极大缩短烧结时间, 热等静压烧结施加的均匀压力可以使材料收缩保持一致, 在烧结前后保持形状一致。以上特点使压力辅助烧结在压电陶瓷领域有着广阔的应用, 本节也将从提升压电陶瓷致密度、调控晶粒尺寸、缺陷调控、织构化、提升光学性能、制备复杂微结构 6 方面介绍压力辅助烧结技术在压电陶瓷中的应用与影响。

2.1 提高致密度

在陶瓷烧结初期与中期, 原子发生短程扩散, 粉体颗粒之间形成烧结颈并发生致密化过程。温度与压力均是该阶段的烧结驱动力, 但原理有一定差异: 温度升高增强陶瓷粉体内部的原子热运动, 进而促进原子的扩散并加快界面反应, 同时颗粒之间的局部区域可能会熔化而形成烧结颈。压力可以增加陶瓷颗粒之间的接触区域, 缩短粉体界面原子间距, 使更多的原子可以在扩散自由程内相互作用, 从而促进扩散与晶界的形成。此外, 压力引起的压

实效应与塑性变形会使得粉体相互配合得更加紧密, 极大减少孔隙。在烧结后期, 即晶粒生长与晶界迁移阶段, 原子的长程扩散占据主导, 压力在原子的长程扩散方面并不能提供足够的驱动力, 此时温度对晶粒生长与晶界迁移起到了决定性作用。

KNN($(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$)陶瓷是一种典型的难致密化压电陶瓷。KNN 陶瓷在烧结初期就会发生晶粒快速长大, 消耗大量粉体表面能, 导致陶瓷在烧结中期因缺乏烧结驱动力而无法完全致密化。此外, KNN 陶瓷在普通烧结过程中的烧结温度较高, 接近固液相线, 容易出现液相导致不可控的晶粒异常长大, 使孔隙与晶界的扩散路程增加或形成晶内孔, 阻碍致密化进程^[24]。同时, KNN 陶瓷中的 K、Na 元素大量挥发, 在陶瓷基体中形成第二相。因此, 纯 KNN 陶瓷难以通过普通烧结达到理想的致密度, 这将极大地影响 KNN 陶瓷的压电性能与实际应用中的可靠性。化学掺杂是 KNN 体系中一种相对通用且低成本的提高致密度的方法, 如掺杂 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 等 A 位施主掺杂剂^[57-58]或 Zr^{4+} 、 Ti^{4+} 等 B 位受主掺杂剂^[59], 以及与 LiNbO_3 、 LiTaO_3 等形成固溶体^[60]。化学掺杂可以在一定程度上提高 KNN 陶瓷密度, 但仍然难以实现完全致密化, 且引入额外的元素也可能产生第二相和异常晶粒长大等问题。而压力辅助烧结可以在不进行化学掺杂的情况下降低烧结温度, 从而抑制碱金属元素的挥发和提高致密度。表 1 为通过不同烧结方法制备的 KNN 陶瓷的相对密度和性能。由表 1 可知, 利用压力辅助烧结技术可以得到相对密度超过 99% 的 KNN 陶瓷, 且介电常数、压电常数 d_{33} 等参数相对于普通烧结也有较大提升。对于致密度和介电常数之间的关系, Banno 等^[61]针对闭口气孔为主的陶瓷建立了 Banno 修正立方体理

表 1 不同烧结方法制备的 KNN 陶瓷相对密度及性能

Table 1 Relative density and properties of KNN ceramics prepared by different sintering methods

Sintering method	Procedure	Relative density/%	$d_{33}/\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$	$\tan \delta$	ε_r	Ref.
Ordinary sintering	1060 °C/2 h	94.9	120			[62]
	1140 °C/2 h	~95.0	90	0.030	440	[63]
	1114 °C/2 h	95.3	110	~0.050	<500	[64]
Hot press sintering	860 °C/2 h	99.6	142	0.049	568	[40]
	1100 °C/20 min	98.9	160		420	[31]
	975 °C/1 h	97.0	151	0.020	838	[65]
Hot isostatic sintering		99.8		0.035	470	[66]
	1080 °C/30 min	99.4				[67]
Spark plasma sintering	920 °C/5 min	99.1	148	0.036	606	[68]
	920 °C/5 min	96.0		0.020	229	[69]

论模型, 并提出了式(1):

$$\varepsilon_{33}^* = \varepsilon_{33} \left[1 + \frac{1}{p^{1/3} (\varepsilon_{33} / \varepsilon_0 - 1) K_s^{2/3} + 1} \frac{p^{2/3}}{K_s^{2/3}} - \frac{p^{2/3}}{K_s^{2/3}} \right] \quad (1)$$

其中: ε_{33}^* 为陶瓷的介电常数; ε_{33} 为完全致密陶瓷的介电常数; p 为陶瓷的孔隙率; K_s 为孔形状因子。当致密陶瓷的介电常数足够大时, 式(1)可简化为:

$$\varepsilon_{33}^* = \varepsilon_{33} \left[1 - \frac{p^{2/3}}{K_s^{2/3}} \right] \quad (2)$$

当陶瓷相对密度提高时, 孔隙率也会相应降低, 由式(1)和式(2)可以看出陶瓷的介电常数随孔隙率的降低而提高, 与表 1 中 KNN 陶瓷介电常数随相对密度提高而提高的趋势相符。同时, 陶瓷内部的孔洞周围会存在一定的内应力和应变^[70], 微观应力产生的钉扎效应会阻碍畴壁翻转。因此致密度更高的 KNN 陶瓷内部由于孔洞引起的钉扎作用更弱, 压电常数 d_{33} 也相应提高。

KNN 陶瓷的热压烧结可追溯到 1962 年, Jaeger 等^[31]首次系统研究了在热压烧结过程中压强、烧结温度和保温时间对 KNN 陶瓷相对密度的影响, 并提出了热压烧结驱动 KNN 陶瓷致密化的理论。他们还研究了热压烧结的不同 K/Na 化学计量比的 KNN 陶瓷的电学性能, 在 K/Na 摩尔比=50:50 处, 将径向机电耦合系数从 0.32 提升至 0.48。1967 年, Heartling^[66]进一步研究了热压烧结的不同 K/Na 化学计量比 KNN 陶瓷的介电常数、剩余极化强度、矫顽场等铁电性能。近期, Liu 等^[33]研究了热压烧

结高性能纯 KNN 陶瓷, 在 30 MPa 的单轴压力, 900 °C 保温 2 h 的条件下, 获得了晶粒大小约为 0.5 μm 且未出现异常晶粒长大的纯 KNN 陶瓷 (见图 4a), 其相对密度高达 99.8% 并且相对于普通烧结 (见图 4b) 孔洞明显减少。

放电等离子烧结与传统的热压方法有相似之处, 均在烧结过程中对样品施加单轴压力, 但放电等离子烧结通过脉冲直流电通过模具或粉体时产生的焦耳热对粉体进行加热, 可以实现超高升温速率, 从而大幅缩短烧结时间。2006 年, Li 等^[68, 71]系统研究了 (K, Na)NbO₃ 基陶瓷的放电等离子烧结, 及其电学和力学性能。成功在 920 °C 的低温下烧结出相对密度超过 99% 的 K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ 陶瓷, 其晶粒大小约为 0.5 μm (见图 4c 与图 4d), 并将压电常数 d_{33} 由常压烧结的 80 pC/N 提高到 148 pC/N。研究还发现, SPS 制备的 (K, Na)NbO₃-LiTaO₃ 陶瓷具有优异的力学性能, 其断裂强度 σ_f (102.8 MPa) 比固相法烧结的样品提高了 50% 以上。

相较于热压烧结和放电等离子烧结的单轴压力, 热等静压烧结通过气体介质实现了样品表面的均匀压力, 但其压力提供的额外烧结驱动力对陶瓷致密化的促进作用与前两者类似。Maiwa^[72]在不同烧结温度下通过热等静压和普通烧结制备了一系列 KNN 陶瓷, 通过烧结温度为 1000 °C 的样品断面的扫描电子显微镜照片 (见图 4e 和图 4f) 可以看出, 热等静压 KNN 陶瓷的孔洞均有所减少, 且在 1000 °C

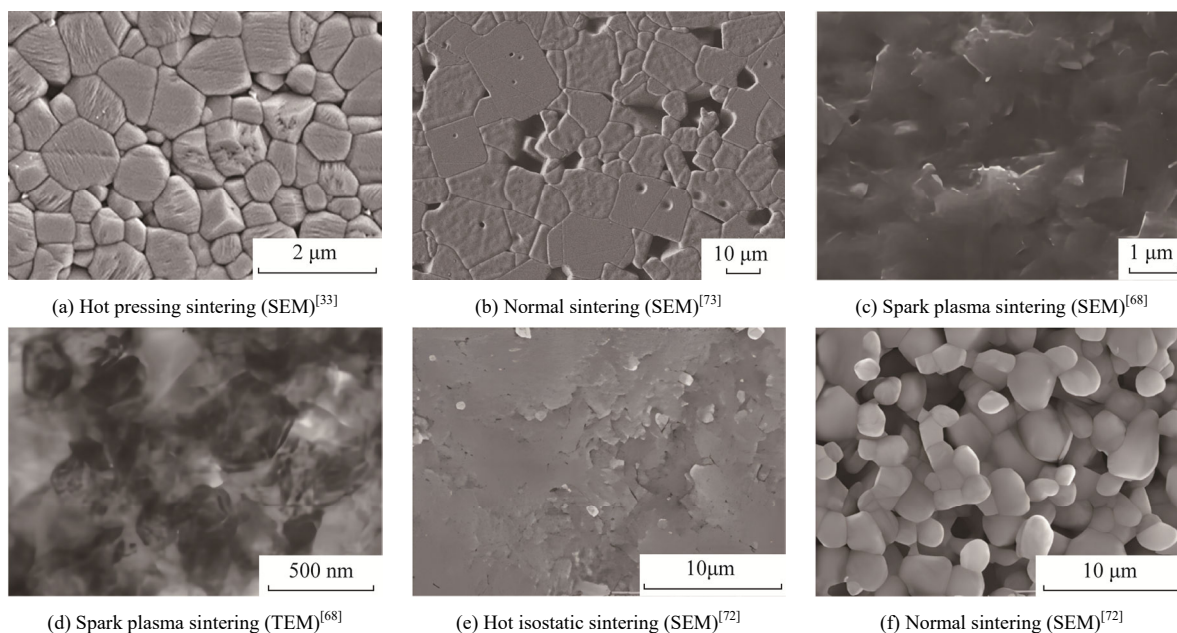


图 4 不同烧结方法制备的 KNN 陶瓷的扫描电子显微镜和透射电子显微镜照片
Fig. 4 SEM and TEM images of KNN ceramics prepared by different sintering methods

进行热等静压烧结的样品晶粒尺寸显著减小。

在 KNN 陶瓷以外, 热压烧结、放电等离子烧结和热等静压烧结同样可以用于提升钛酸铋钠基陶瓷、钛酸钡基陶瓷的致密度。由于铋层状结构陶瓷的晶粒呈片层状, 其粉体生坯难以完全压实, 使烧结过程中物质输送受阻, 导致陶瓷孔隙率较高^[74-75]。而压力辅助烧结可以增加粉体间的接触面积, 缩短界面原子间距, 促进扩散与晶界的形成, 从而显著降低陶瓷孔隙率。如表 2 所示, 普通烧结制备的 BNT($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$)陶瓷的孔隙率一般大于 10%, 而通过压力辅助烧结可以得到孔隙率低至 1% 的高致密度 BNT 陶瓷。对于钛酸钡基陶瓷, 在不考虑晶粒尺寸的情况下, 普通烧结在一定温度下可以得到高致密度的陶瓷(相对密度约 98%)。压力辅助烧结对 BT(BaTiO_3)陶瓷致密度提升的效果(相对密度约 99%)相对有限, 但压力辅助烧结在制备高致密度、小晶粒 BT 陶瓷上有着独特优势。

表 2 不同烧结方法制备的 BNT 陶瓷和 BT 陶瓷

Table 2 BNT ceramics and BT ceramics prepared by different sintering methods

Sintering method	Porosity of BNT/%	Relative density of BT/%
Ordinary sintering	>10 ^[74, 76]	~98 ^[77-79]
Pressure assisted sintering	~1 ^[74, 80]	~99 ^[81-84]

2.2 调控晶粒尺寸

在烧结过程中, 烧结温度和烧结时间对晶粒生长的影响较大。当烧结时间极短, 烧结停留在烧结中期, 此时陶瓷发生初步致密化, 粉体颗粒之间形成晶界, 但未发生晶粒生长。此时陶瓷晶粒尺寸分布与粉体粒径分布相同。当烧结温度进一步延长, 若烧结温度不足以促使原子进行长程扩散, 则延长保温时间并不会使晶粒进一步生长; 若烧结温度足以推动原子进行长程扩散, 在晶粒生长到达平衡前, 保温时间越长, 晶粒尺寸越大。压力辅助烧结可以在利用压力实现在快速致密化的同时显著降低烧结温度, 抑制晶粒生长。Liu 等^[33]通过惰性热压烧结, 在 30 MPa 的压强下, 将纯 KNN 的烧结温度从常压烧结 1080 °C 降低为 900 °C; Buscaglia 等^[79]通过放电等离子烧结, 在 100 MPa 的压强下, 将 BT 的烧结温度从常压烧结约 1300 °C 降低为 800~1000 °C。

由于压力辅助烧结技术在控制晶粒生长上的优势, 在压电陶瓷的晶粒尺寸效应研究中, 压力辅助烧结是一种非常重要的手段。首先, 压力辅助烧结可以制备高致密度低孔隙率的陶瓷, 改善陶瓷的综

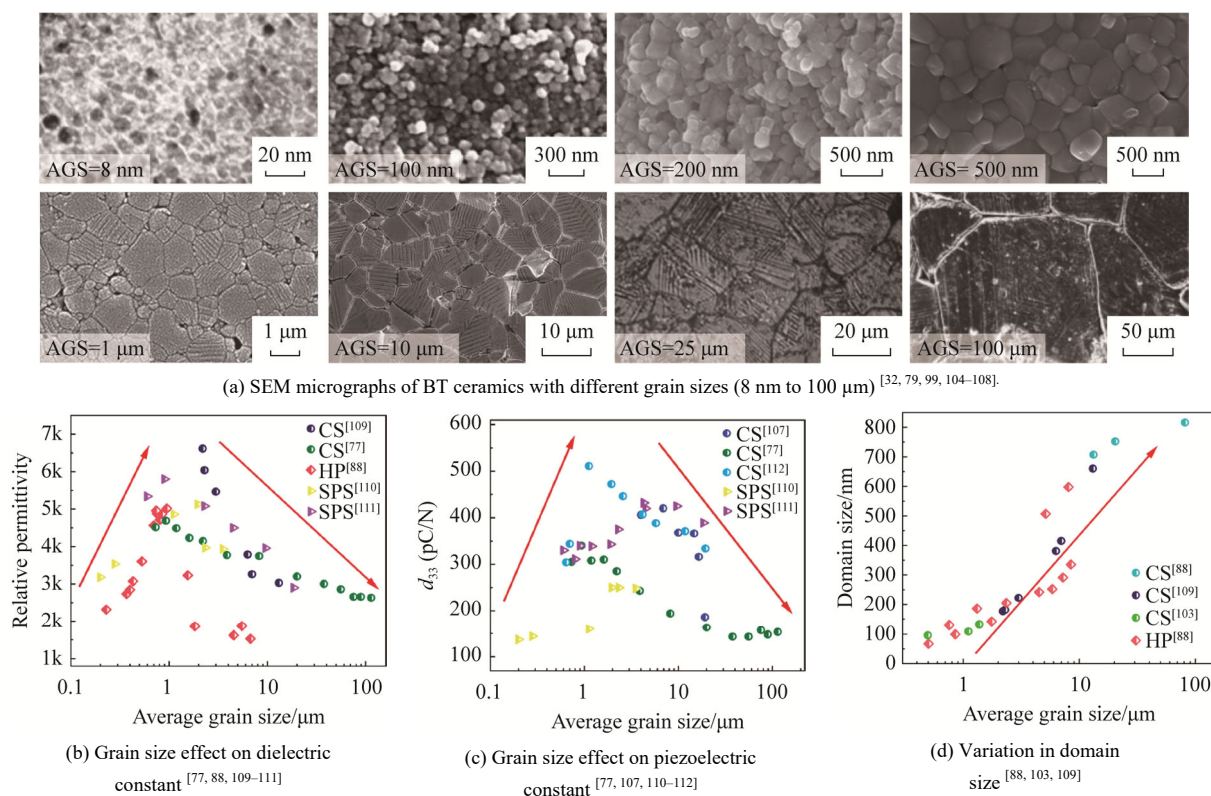
合性能, 避免低致密度导致的漏电流等问题。其次, 压力所提供的烧结助力可以大幅降低烧结温度, 并抑制元素挥发, 减少陶瓷中缺陷。压力辅助烧结的烧结参数可调节范围广, 可通过调节温度、时间和压力在更大范围内控制晶粒尺寸。表 3 统计了 BT、PZT 与 KNN 材料体系中压力辅助烧结技术制备的陶瓷晶粒尺寸范围。压力辅助烧结在 BT、PZT 与 KNN 陶瓷的晶粒尺寸效应的研究中均发挥了重要作用。

表 3 不同烧结方法制备的压电陶瓷典型晶粒尺寸

Table 3 Typical grain sizes of piezoelectric ceramics prepared by different sintering methods

Sintering method ^[85]	Crystal size/ μm		
	BT	PZT	KNN
Ordinary sintering	0.5–100.0 ^[77, 79]	1–10 ^[86]	0.5–4.0 ^[87]
Hot press sintering	0.3–16.3 ^[88-89]	2–5 ^[90]	0.31–2.00 ^[33, 91]
Hot isostatic sintering	0.32–47.40 ^[82, 92]	2–10 ^[34, 85, 93]	0.34–10.00 ^[68, 72]
Spark plasma sintering	0.02–1.20 ^[79, 84, 94]	0.3–0.5 ^[95-96]	0.2–8.0 ^[70, 97-98]

BT 陶瓷的压电性能和介电性能与晶粒尺寸密切相关。图 5a 为不同晶粒尺寸的 BT 陶瓷的显微形貌。研究者们利用不同的粉体粒径和烧结手段实现了从 40 nm 到 100 μm 的巨大晶粒尺寸跨度。Hoshina^[99]总结发现, 随 BT 晶粒尺寸增大, 介电常数与压电常数 d_{33} 均先增大后减小, 且二者的转折点相近, 均在大约 1 μm 处取得最大值。这一规律与 Arlt 等^[88]提出的介电性能晶粒尺寸效应的畴壁贡献模型吻合良好, 是畴壁宽度和畴壁密度的变化的共同作用。此外人们还针对 BT 陶瓷的介电性能晶粒尺寸效应提出了内应力模型^[100]和晶界层模型^[101]。压电常数随晶粒尺寸的变化趋势与介电常数相似, Tan 等^[102]认为在小晶粒中存在更多的可逆非 180°畴, 但晶界对畴壁翻转的限制也会更加显著; 而在大晶粒陶瓷中, 晶界对畴壁的限制减弱, 但其可逆非 180°畴的数量也会减少, 因此在晶粒尺寸适中的陶瓷中可以获得最大的压电常数。如图 5b–图 5d 所示, 刘亦轩等^[103]总结了最近几十年的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, 并标注了原料粉体的大致粒径与烧结方式。随着晶粒尺寸的增加, 电畴尺寸增加, 介电常数与压电常数 d_{33} 呈现先增大后减小的趋势, 与之前 Hoshina^[99]总结的规律一致, 这说明压力辅助烧结在晶粒尺寸的研究中起到了重要作用。尤其是在制备约 100 nm 的超细晶粒陶瓷的工作中, 压力辅助烧结相较于常



AGS is average grain size.

图5 BT陶瓷的晶粒尺寸效应
Fig. 5 Grain size effect of BT ceramics

压烧结具有巨大优势。同时，压电陶瓷的电学性能不仅仅与晶粒尺寸有关，也和相结构、缺陷、电畴等因素密切相关，但这些因素又会直接受到烧结方法的影响。压力辅助烧结方法可以通过调节温度、压力、时间等烧结参数实现较大范围的晶粒尺寸调控，从而提供理想的材料模型来系统研究难烧结压电体系的晶粒尺寸效应。

在PZT体系中，由于其四方相和菱方相共存的准同型相界(MPB)的复杂性与特殊性，其晶粒尺寸效应与BT陶瓷并不完全相同。在早期研究中发现：PZT陶瓷的晶粒尺寸越大，压电性能往往越高^[113–115]。例如，在通过热压烧结的La掺杂的PZT陶瓷中^[115]，随着晶粒尺寸从1 μm增大至4 μm，其压电常数 d_{31} 越高。但Kim等^[116]发现，晶粒尺寸位于1~2 μm与晶粒尺寸位于5~10 μm的PZT具有相当的压电性能；Zhang等^[117]发现亚微米晶粒PZT(0.5~1.5 μm)的压电响应远高于大晶粒样品(3~15 μm)。即使目前还未建立普适的PZT的晶粒尺寸效应模型，但学者们从自身工作出发也提出了一些解释与模型，如空间电荷模型^[115, 118–120]与晶粒尺寸的本征/非本征效应^[86, 121–123]。Schultheiß等^[123]指出，晶粒尺寸对压电性能的作用机理十分复杂，如晶粒尺

寸的减小会带来内应力^[123–124]、晶粒间的相互耦合^[122]、局部电场分布不均匀^[125]等，这些因素会再次作用于压电性能。同时，PZT陶瓷的制备条件与过程也会对缺陷种类和浓度、化学成分均匀性等产生巨大影响^[126–127]，进而影响对晶粒尺寸效应的研究。

在KNN体系中，纯KNN陶瓷难烧结阻碍了对晶粒尺寸效应的深入研究。根据Cho等^[128]的计算，KNN各晶面自由能差异显著，导致其在晶面择优生长，因此为方形晶粒，导致KNN粉体在常压烧结中难以紧密排列和致密化。目前可以制备高致密度KNN陶瓷的方法主要有2种，第1种是采用化学改性的手段^[14, 129–130]，破坏其原有的晶体结构，降低各晶面自由能差异，避免其方形生长；第2种是采用压力辅助烧结，在帮助粉体实现更加致密的堆积排列的同时为粉体烧结提供了额外的烧结助力。Yang等^[91]采用热压烧结、微波烧、常规烧、两步烧结或以上2种方法相结合的方法制备了晶粒尺寸为0.31~3.83 μm的化学掺杂(Bi、Sb、Hf、Ca、Zr和Ti)KNN陶瓷。晶粒尺寸与压电性能变化如图6a~图6e所示，当晶粒尺寸小于1 μm时，压电系数 d_{33} 和平面机电耦合系数 k_p 的

数值首先急剧上升, 而后在晶粒尺寸为 $2.55 \sim 3.04 \mu\text{m}$ 时略有上升, 当晶粒尺寸大于 $3.31 \mu\text{m}$ 时, 二者基本保持不变。该工作指出, 相变是影响 KNN 陶瓷性能变化的核心因素, 即随着晶粒尺寸的增加, 相结构由单一的菱方相转变为菱方-四方相共存。相界诱导出了大量的条状纳米畴(见图 6f 与图 6g), 从而提高了压电响应。但利用化学掺杂 KNN 来研究晶粒尺寸效应会导致难以判断性能的

变化是来源于晶粒尺寸效应或是化学掺杂。而 Eriksson 等^[131]通过 SPS 在不同的烧结温度下制备了晶粒尺寸为 $0.35 \sim 1.00 \mu\text{m}$ 的纯 KNN 陶瓷。随着晶粒尺寸的减小, 压电常数 d_{33} 逐渐升高, 当晶粒尺寸为 $0.35 \mu\text{m}$ 时, d_{33} 最大为 160 pC/N 。铁电畴尺寸随晶粒尺寸的减小而减小, 在 200 nm 晶粒中仍可见非 180° 铁电畴壁(见图 6h), 电畴尺寸与晶粒尺寸具有很强的相关性(见图 6i)。

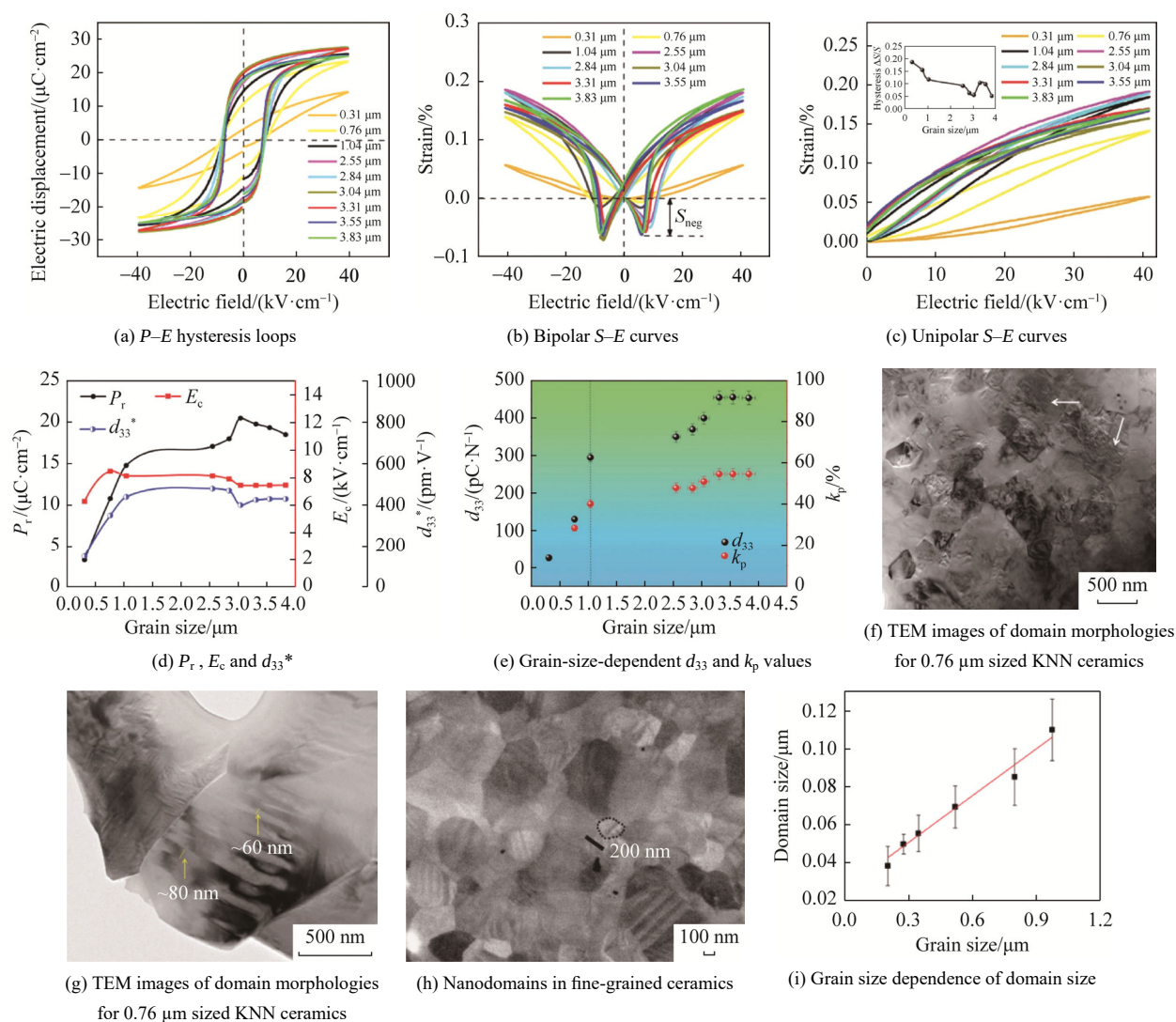


图 6 KNN 陶瓷的晶粒尺寸效应^[91, 131-132]

Fig. 6 Grain size effect of KNN ceramics^[91, 131-132]

2.3 缺陷调控

缺陷对压电陶瓷压电、介电等性能都有重要影响, 在过去几十年间人们对压电陶瓷中的缺陷进行了广泛的研究^[132-134]。大多数缺陷调控是通过等价掺杂^[135-137]或异价掺杂^[138-139]来实现的, 但在高温烧结过程中的元素挥发也会带来一定量的本征缺陷, 如 PZT 陶瓷中铅元素挥发和 KNN 陶瓷中钾、钠元

素的挥发都会产生一定量的 A 位空位和氧空位。由于普通烧结过程中的温度限制, 难以对本征缺陷进行调控和研究。压力辅助烧结通过外加压力提供额外的烧结驱动力, 可以将烧结温度降低 $100 \sim 200^\circ\text{C}$, 这为调控本征缺陷提供了一种可行的方法。此外, 压力辅助烧结一般在可控气氛中进行, 通过调节烧结气氛以及后续退火处理气氛也能进一步调

控陶瓷中的缺陷。压力辅助烧结制备出的高致密度、均匀晶粒和低元素挥发的陶瓷也有利于排除其他因素的干扰,从而深入探究缺陷对于陶瓷性能的影响。

在 KNN 陶瓷高温烧结过程中,碱金属元素 K、Na 容易以氧化物的形式挥发,产生 Schottky 缺陷(氧空位和 A 位空位),缺陷浓度和烧结温度成正相关。基于此, Liu 等^[33]利用热压烧结在 900~1000 °C 内制备了纯($K_{0.5}Na_{0.5}$)NbO₃ 压电陶瓷(HP-KNN-900、HP-KNN-950、HP-KNN-1000 的烧结温度分别为 900、950、1000 °C),得到了含有不同本征缺陷浓度的 KNN 陶瓷,其单极应变测试结果如图 7a 所示。随热压烧结温度的提高, KNN 陶瓷的单极应变得到显著提升,同时 HP-KNN-1000 的单极应变温度稳定性也得到了一定提高(见图 7b)。该工作对这种现象的解释为:在从高温(Curie 温度以上)冷却的过程中,由于烧结过程中元素挥发产生的本征缺陷,如氧空位,会倾向于移动到畴壁等自由能较低的区域,导致部分畴壁处出现缺陷聚集现象。缺陷对于畴壁的钉扎效应会使得这些畴壁处于“冻结”状态,难以翻转。而这些“冻结”的畴壁可以为可逆非 180°

畴的翻转提供额外的回复力,从而提高陶瓷的压电常数 d_{33}^* 。在热压烧结过程中,气氛对陶瓷内部缺陷和元素价态也有一定影响。Kang 等^[39]利用氧化铝模具实现了氧气热压烧结 BiFeO₃-BaTiO₃(BF-BT)压电陶瓷。在氧气氛围和低烧结温度共同作用下, BF-BT 陶瓷在烧结过程中晶格氧的逸出和 Fe³⁺的还原都得到了抑制,在获得高致密度、均匀晶粒的同时将电阻率提高了约 2 个数量级,如图 7c 所示。

受主掺杂是压电陶瓷硬化调控的一类重要方法^[140],但通过受主掺杂提高压电陶瓷机械品质因数 Q_m 的同时也会导致压电常数 d_{33} 的显著下降^[141–142]。Liu 等^[143]报道了通过惰性气氛热压烧结和气氛退火调控纯 KNN 陶瓷的氧空位浓度,实现了在提升 Q_m 的同时, d_{33} 维持稳定。在该工作中,热压烧结过程中的惰性气氛使 KNN 陶瓷在烧结过程中失去大量晶格氧,产生氧空位和电子。在氧气和空气退火的后处理过程中,氧分压的差异导致了陶瓷氧空位浓度的不同。具有更多氧空位的空气退火样品(HP-KNN-Air)的矫顽场 E_c 明显高于氧气退火样品(HP-KNN-O₂),如图 7d 所示。同时,氧气退火样品

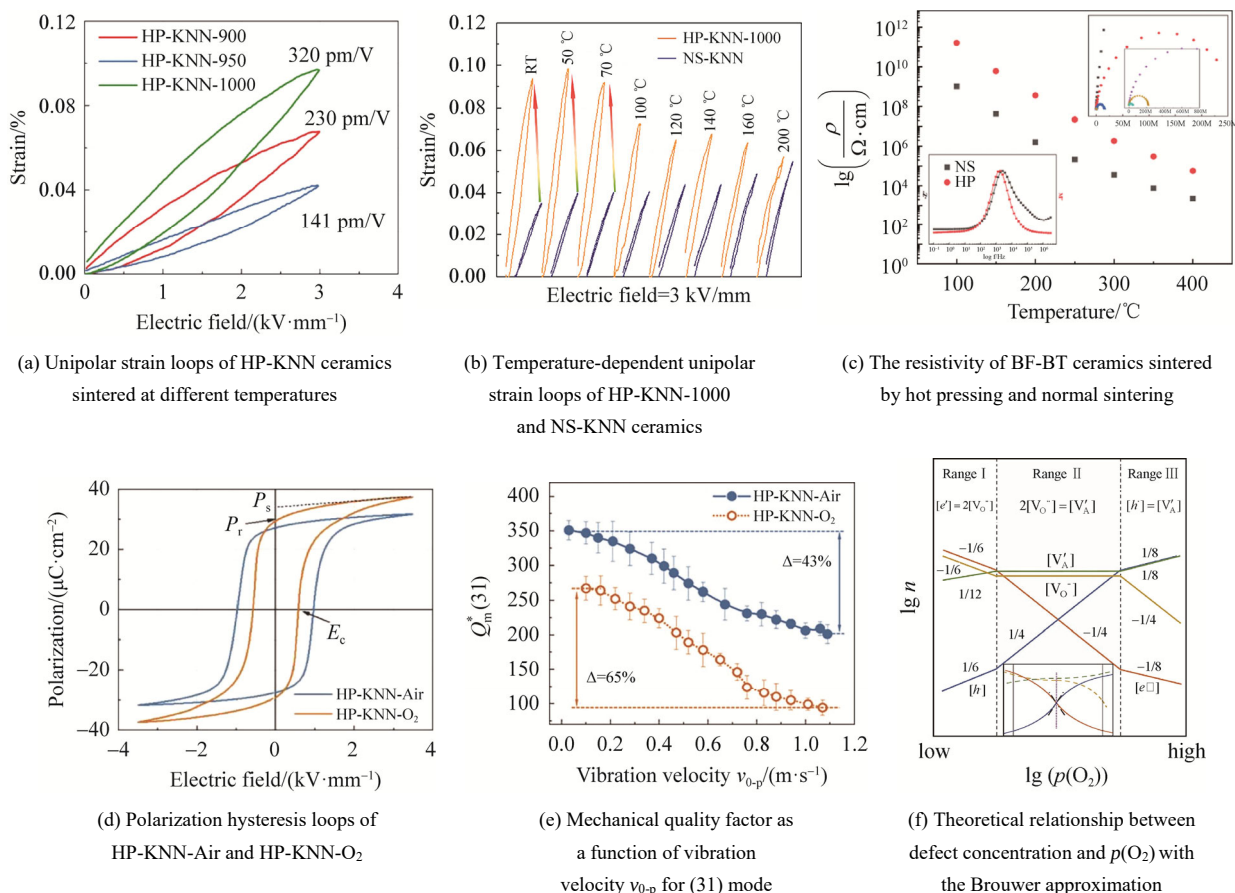


图 7 通过缺陷调控压电陶瓷性能^[33, 39, 144–145]

Fig. 7 Enhancing the properties of piezoelectric ceramics through defect regulation^[33, 39, 144–145]

的 Q_m 与 Q_m 随振动速度的稳定性都得到了提高(见图 7e)。矫顽场的提高被认为是氧空位对畴壁的钉扎效应所致, 即氧空位抑制了畴壁运动, 畴壁钉扎降低了畴壁运动带来的损耗, 进而提高了材料的 Q_m 。相对于受主掺杂硬化调控, 该工作没有引入受主中心, 避免了其对材料极化的削弱和 d_{33} 的下降, 实现了对 Q_m 和 d_{33} 的协同调控。

为进一步深入研究缺陷含量和压电陶瓷性能的关系, Xu 等^[144]以热压烧结的高致密纯 KNN 陶瓷为研究对象, 基于缺陷化学平衡建立了钙钛矿型陶瓷中缺陷(A 位空位, 氧空位)、电导率和氧分压之间的理论关系(见图 7f)。基于该理论关系, 该工作将 d_{33} 性能的提升归因于浓度更低的 A 位缺陷弱化了陶瓷中因本征缺陷引起的钉扎效应。

2.4 织构化压电陶瓷

由于铁电材料的晶体各向异性, 铁电单晶往往具有比铁电陶瓷更加优异的性能^[145-147]。而织构化陶瓷可以在沿织构方向构建与单晶类似的微观结构, 从而改善其性能, 如织构化弛豫 $PbTiO_3$ 陶瓷在沿其织构方向进行极化时, 其压电常数 d_{33} 可提升至一般弛豫 $PbTiO_3$ 陶瓷的 2 到 5 倍, 达到单晶的 70% 左右^[148-149], 而高度织构化陶瓷的机电耦合系数 k_{33} 几乎与单晶相同^[150-151]。织构化陶瓷制备技术主要有磁场取向(MA), 热压烧结和模板晶粒生长(TGG) 3 种方法。TGG 技术是目前制备钙钛矿型织构化压电陶瓷的主流技术, 其应用范围十分广泛, 可以通过 TGG 制备织构化 BT、KNN、BNT、PZT、PMN 以及二元或三元体系等压电陶瓷^[152]。而热压烧结主要利用单轴应力来实现晶粒的取向生长, 因此利用热压烧结实现织构化要求材料的晶格结构具有一定的不对称性^[153-154]。如铋层状结构压电陶瓷在热压烧结过程中会倾向于沿 a 轴和 b 轴生长, 形成与压力方向平行的 c 轴织构化。大多数钙钛矿型压电陶瓷的晶格结构对称性较高, 在热压烧结过程中难以发生织构化, 因此通过压力辅助烧结技术制备织构化压电陶瓷的研究集中于铋层状压电陶瓷。

铋层状铁电材料的铁电-顺电转变温度较高, 适合用作高温压电材料^[155]。然而其层状晶体生长使陶瓷粉末的难以压实, 导致陶瓷多孔, 在实际应用中很难获得机械稳定且致密的陶瓷。因此, Moure^[156]采用热压后的再结晶过程来控制微观结构, 得到高密度的陶瓷和受控的晶粒尺寸, 如图 8a 所示为铋层状结构陶瓷在热压下片

层晶粒的理想取向。Li 等^[157]利用压力辅助放电等离子烧结方法, 制备了具有高度晶粒取向的 $Sr_2Bi_4Ti_5O_{18}$ 织构化陶瓷。图 8b 和图 8c 为与压力方向垂直和平行的 SBT 织构陶瓷的形貌, 其中晶粒呈板状, 其 $a-b$ 轴沿着与压力方向垂直的方向排列。所制备的陶瓷表现出晶体各向异性, 其在垂直于施加压力方向上测量的陶瓷介电常数、压电常数($d_{33}=27.6$ pC/N)和铁电剩余极化 P_r [$\perp$] (29.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $\perp$ 表示测试方向与压力方向垂直)明显高于沿平行方向的介电常数、压电常数($d_{33}=5.6$ pC/N)和剩余极化 P_r [$\parallel$] (5.9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $\parallel$ 表示测试方向与压力方向平行)。Zhang 等^[37]采用普通烧结和热压烧结 2 种方法制备了 Bi_3NbTiO_9 陶瓷。结果表明, 热压烧结样品(BNT-HP)中的板状晶粒沿压轴堆积且晶粒有明显板状取向(见图 8f), 与普通烧结样品(BNT-OF) (见图 8e)中随机取向的板状晶粒形成对比。热压样品的介电、压电性能均表现出显著的各向异性(见表 4)。受晶粒取向的影响, 与未取向的普通烧结样品相比, 热压烧结样品中的晶粒取向在垂直于压轴的方向上产生了更高的剩余极化 P_r (5.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)和压电常数 d_{33} ($d_{33}=14$ pC/N), 如图 8d 所示。

除铋层状结构压电陶瓷外, Nie 等^[36]报道了通过热压烧结制备的 PLZT 透明陶瓷在压力平行方向和垂直方向的晶格常数、透光率和对比度存在一定差异。如图 8g 所示, 随着 La 含量的增加, c/a 趋近于 1, 但所有平行于压力方向的样品的 c/a 都更低, 这可能是由于在高温烧结过程中巨大的外加压力在平行方向的晶胞引入了更大的内应力, 使平行方向上发生了更严重的结构畸变。在光学性能上, 所有垂直于压力方向的样品的透光率和对比度均高于平行于压力方向的样品(见图 8h 和图 8i), 光学性能的差异可能和平行方向更加严重的各向异性相关。

2.5 透明压电陶瓷

压力辅助烧结技术还促进了透明压电陶瓷领域的发展。自 Heartling 等^[158]于 1971 年首次报道了使用热压烧结制备(Pb, La)(Zr, Ti) O_3 (PLZT)透明压电陶瓷以来, PLZT 陶瓷就因其优异的光电性能而受到广泛关注和研究^[159-161]。高透明度是获得优良光电性能的前提, 而晶界和内部微孔对陶瓷透明度影响很大, 即使是极低含量的微孔也会使入射光发生散射^[162]。因此, 可以制备高致密度陶瓷的在透明压电陶瓷领域得到了广泛应用和研究。

Heartling 等^[158]首先使用热压烧结(14 MPa,

1100 °C, 16 h)制备了 PLZT 透明压电陶瓷, 并研究 La 掺杂量对陶瓷介电、光电性能的影响。随后又优化了粉体和热压烧结温度, 进一步提高了 PLZT 的光电性能^[163]。Nie 等^[36]则研究了 PLZT 陶瓷在热压烧结过程中因单轴压力引起的各向异性, 测试结果表明垂直于压力方向的入射光的透射率总体高于平行于压力方向, 结合晶体学表征, 研究者认为透射率在平行和垂直方向上的差异主要源于单轴压力使

晶粒尺寸出现各向异性。以压力方向为法线的平面上的晶粒尺寸更小, 即有更多的晶界和晶界引起的散射。在 PLZT 陶瓷中, 一般会额外加入 8%~10% 的 PbO 以弥补 Pb 在烧结过程中的损失。Cheng 等^[164]通过真空/氧气气氛交替的热压烧结, 在仅添加 2% 过量 PbO 的情况下得到了高透光率的 PLZT 陶瓷, 有效减少了 PbO 的使用量, 有利于降低 PLZT 陶瓷在生产过程中的污染。

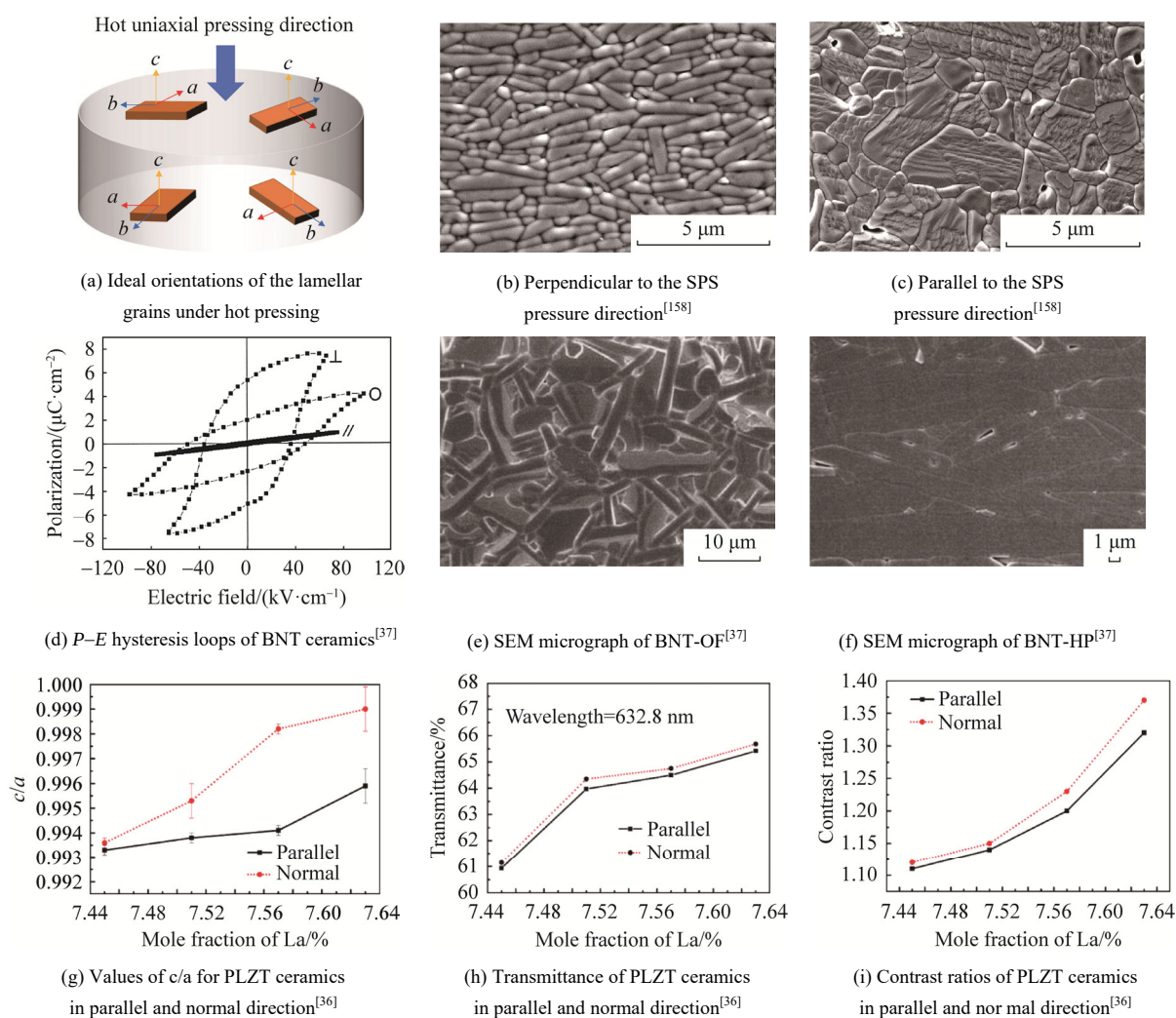


图 8 结构化陶瓷的结构及性能
Fig. 8 Microstructure and properties of textured ceramics

表 4 普通烧结和热压烧结 BNT 陶瓷的介电和压电性能^[37]

Table 4 Dielectric and piezoelectric properties of BNT ceramics prepared by conventional sintering and hot pressing^[37]

Sample preparation methods and orientation	Unpolarized		Polarized		
	ϵ	$\tan \delta$	ϵ	$\tan \delta$	$d_{33}/(\text{pC} \cdot \text{N}^{-1})$
Pressureless sintering	108	0.003	102	0.002	7
Hot pressing sintering[⊥]	125	0.007	121	0.003	14–15
Hot pressing sintering[//]	117	0.004	91	0.004	3–4

虽然热压烧结可以促进 PLZT 陶瓷的致密化, 但较长的烧结时间会导致晶粒过大, 导致陶瓷铁电性能和机械强度的降低^[162]。而放电等离子烧结技术因其极高的升温速率, 可以实现快速烧结 PLZT 陶瓷, 从而抑制晶粒生长。Liu 等^[35]分别通过氧气烧结(PLZT-AS)和放电等离子烧结(PLZT-SPS)制备了 PLZT 陶瓷, 如图 9a 所示, SPS 制备的样品相对密度略有提升(99.5%, 氧气烧结为 97.8%), 但透光率

显著提高。由二者的扫描电子显微镜照片可以看到氧气烧结样品(见图 9b)的晶粒较大且不均匀, 尺寸范围为 $1\sim 5\ \mu\text{m}$, SPS 制备的样品晶粒更小且均匀, 平均晶粒尺寸为 $1\ \mu\text{m}$ (见图 9c)。如图 8d 所示, SPS 样品的介电常数在高低频范围内始终高于气氛烧结样品, 且在高频范围内更加稳定。同时 SPS 样品的光致伸缩效应也更加显著, 如图 8e~图 8f 所示, 在 $600\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 的光强下, SPS 样品的应变(10.84×10^{-3})达到了气氛烧结样品(7.74×10^{-3})的 1.4 倍。该工作认为 SPS 样品的综合性能的提高主

要来源于 SPS 烧结使 PLZT 陶瓷在晶粒尺寸降低的同时保持高致密度以及较少的缺陷。Wu 等^[95]则进一步研究了 SPS 烧结温度对 PLZT 陶瓷透光率的影响, 在 $700\sim 950\ ^\circ\text{C}$ 的烧结温度范围内制备了一系列样品, 并在 $800\ ^\circ\text{C}$ 得到了最高透光率。Zu 等^[165]研究了 SPS 烧结过程中外加压力对 PLZT 陶瓷微观结构和性能的影响, 发现随外加压力增大, La 离子对 Pb 离子的取代会受到抑制, 进而导致晶格变形, 并在外加压力为 $30\ \text{MPa}$ 时得到了最高的光致发光性能。

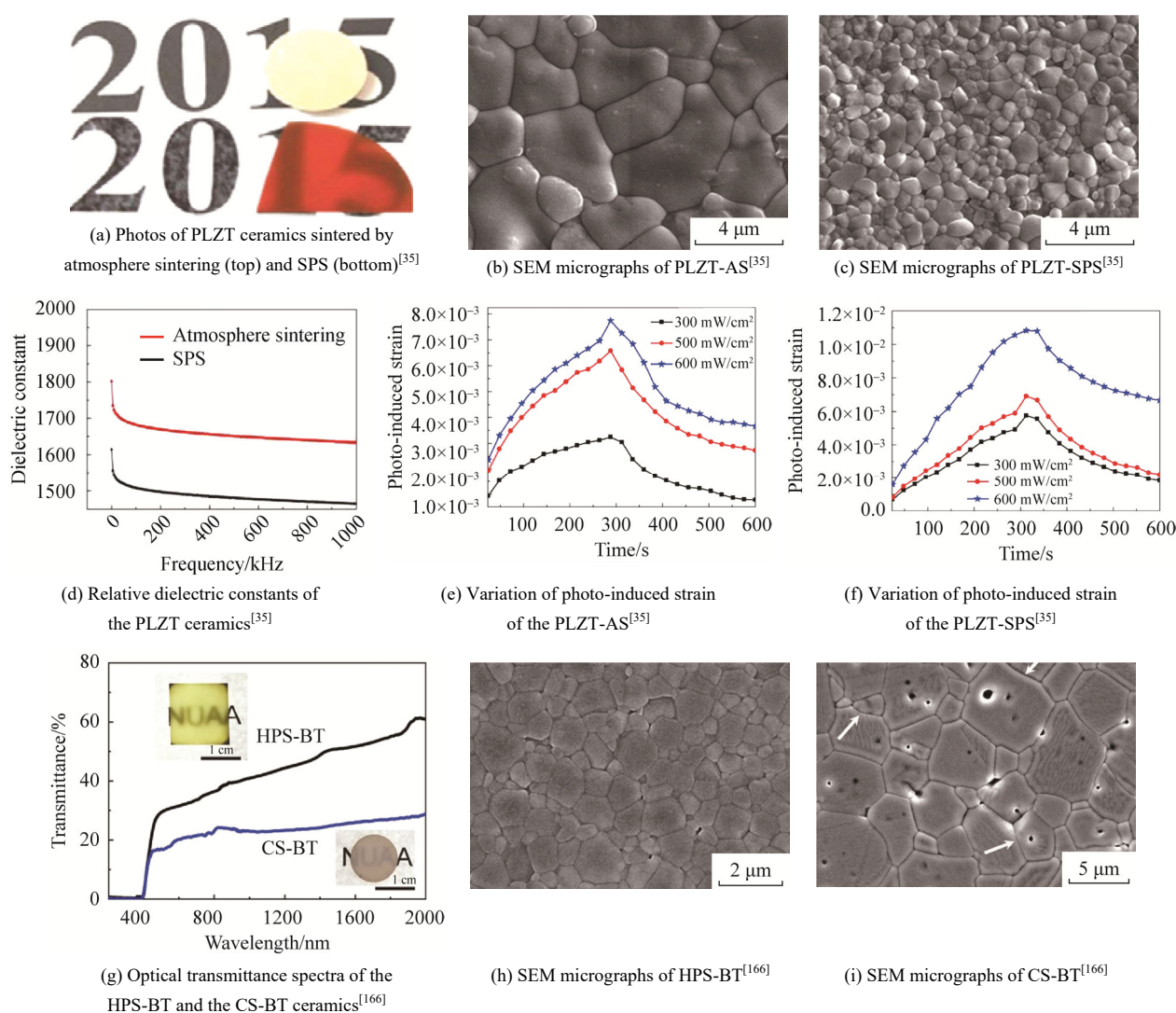


图 9 透明压电陶瓷微观结构及性能

Fig. 9 Microstructure and properties of transparent piezoelectric ceramics

除 PLZT 透明压电陶瓷体系外, Yan 等^[166]利用热压烧结($60\ \text{MPa}$, $950\ ^\circ\text{C}$, $1\ \text{h}$)制备了兼具透明度和高压电性能的 BaTiO_3 陶瓷。图 9g 为普通烧结(CS-BT)和热压烧结(HPS-BT)制备的 BT 陶瓷的透光光谱, 在 $400\sim 2000\ \text{nm}$ 的波长范围内, HPS-BT

的透光率都明显高于 CS-BT。二者的扫描电子显微镜照片(见图 9h 与图 9i)显示热压烧结显著减少了晶粒内孔洞, 同时晶粒尺寸明显减小(HPS-BT 的平均晶粒尺寸约为 $1.2\ \mu\text{m}$, CS-BT 的平均晶粒尺寸约为 $6\ \mu\text{m}$), 无孔洞和小晶粒均有利于提高 BT 陶瓷

透明度。然而该工作认为透光率的显著提升主要源于小晶粒尺寸引起的弛豫现象，弛豫现象降低了铁电畴的各向异性，从而降低光的散射并提高透光率。

2.6 制备复杂微结构压电陶瓷

利用压电效应，压电材料可以将电信号与超声波进行相互转化。基于此已经开发出用于医学成像的压电换能器，该器件能够将电脉冲信号产生的超声波发射到人体组织中，并接收器官等反射的超声波。由于高机电耦合系数，PZT 陶瓷是目前超声换能器中应用最为广泛的压电陶瓷，但包括 PZT 陶瓷在内的大多数压电陶瓷的声阻抗远高于人体组织的声阻抗。声阻抗不匹配会导致超声信号在换能器/人体界面处产生较大损耗，并降低成像灵敏度。为实现良好的声阻抗匹配，通常采用 1-3 型 PZT/聚合物复合材料，即将微型 PZT 棒阵列嵌入在三维聚合物基质中^[167–169]。为了获得足够的分辨率，复合换能器的谐振频率需要高达数十兆赫，这就要求 PZT 棒具有足够高度^[167]。但为了抑制 PZT 棒之间的相互干扰，PZT 棒的直径和间距需要尽可能小。因此高性能换能器需要制造高纵横比的微型 PZT 棒阵列。

传统的微型 PZT 棒阵列制备方法有切割法和粉末成型法^[170]。切割法指使用金刚石锯在 PZT 陶瓷

上切割深槽成型，可以实现宽约 50 μm 、纵横比约 10 的阵列。但进一步增加纵横比会受到锯片厚度、强度和 PZT 陶瓷脆性的限制。粉末成型法一般采用消失模铸造工艺，该工艺将 PZT 浆料浇铸到塑料模具中，干燥后高温去除塑料模具，之后在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上进行烧结^[171]。但当 PZT 棒直径小于 20 μm ，纵横比大于 6 时，PZT 棒将在烧结过程中因不均匀收缩而产生明显的变形。Wang 等^[45]则提出了一种利用热等静压烧结和硅模具制备高精度、高纵横比的复杂微结构 PZT 压电陶瓷的方法。该方法首先通过光刻制备具有负片结构的硅模具，再将 PZT 粉末与聚乙烯醇(PVA)水溶液混合得到的 PZT 浆料浇铸到硅模具中。干燥后将模具整体嵌入氮化硼(BN)粉末中，并使用玻璃管进行封装。封装后利用热等静压烧结技术完成烧结(见图 10a)，最后使用二氟化氙(XeF_2)气体蚀刻去除硅模具，从而得到高纵横比的微型 PZT 棒阵列(见图 10b)。PZT 棒宽仅 7 μm ，高度达到 90 μm ，纵横比约 12:1。这是由于在热等径压的压力作用下，PZT 粉末完全填充了硅模具中的孔洞，最终得到的 PZT 棒阵列没有发生任何变形，准确地反映了硅模具的结构。Lee 等^[172]也利用了类似的方法制备了微观结构清晰的微型多层硅/PZT 致动器(见图 10c)。

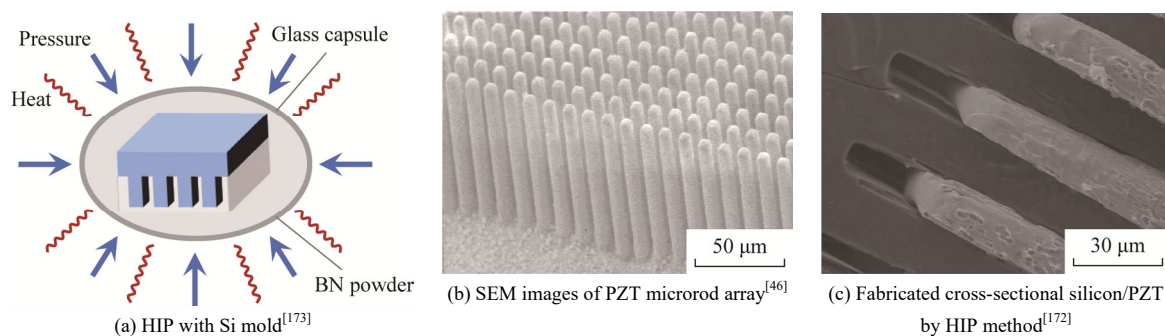


图 10 热等静压烧结制备复杂微结构压电陶瓷

Fig. 10 Preparation of complex microstructured piezoelectric ceramics via HIP

目前在无铅压电陶瓷体系中尚无类似方法的报道，但在未来无铅压电陶瓷面向应用的研究中，压力辅助烧结技术或许可以展现出巨大潜力^[174]。

3 结论与展望

本文介绍了用于压电陶瓷材料制备的 3 种重要压力辅助烧结技术，总结了压力辅助烧结在提高压电陶瓷致密度、调控晶粒尺寸、缺陷工程等领域的应用与影响。压力辅助烧结通过压力所提供的额外烧结驱动力有效地促进了陶瓷的致密化，为制备高

致密度、高性能压电陶瓷提供可行方案。此外压力辅助烧结提供了灵活控制的烧结温度和时间，可制备出高致密度、晶粒尺寸不同的压电陶瓷，为晶粒尺寸效应的研究和应用提供了理想研究对象。压力辅助烧结还可结合烧结气氛、电流等物理场，实现对材料中缺陷和元素价态的调控。同时，单轴压力还能在部分压电陶瓷中引入织构。因此，压力辅助烧结有望实现对压电陶瓷致密度、晶粒尺寸、缺陷、晶粒取向的协同调控，进而实现对材料机械、介电、压电、光学等性能的综合改性。

值得关注的是,受制于烧结装置和模具材料的限制,压力辅助烧结的过程难以精确控制。由压力或电流分布不均匀引起的陶瓷性质不均匀的问题亟待解决。面向基础科学研究来说,压力辅助烧结可赋予压电陶瓷新奇的物性。但深入理解这些新奇物性必须首先明确压电陶瓷的烧结行为。因此,开发原位烧结表征设备可以助力全面理解压力、烧结行为、物性三者之间的关联。面向实际应用来说,较高的生产成本是阻碍压力辅助烧结迈向压电陶瓷规模化生产应用的关键因素,需要通过创新设备的结构与优化控制系统来攻克上述技术挑战。

参考文献:

- [1] RÖDEL J, LI J F. Lead-free piezoceramics: Status and perspectives[J]. *MRS Bull*, 2018, 43(8): 576–580.
- [2] JAFFE B, COOK W R JR, JAFFE H. The piezoelectric effect in ceramics[J]. *Piezoelectric Ceram*, 1971: 7–21.
- [3] SETTER N. Piezoelectric materials in devices[M]. S.I.: s.n., 2002.
- [4] THONG H C, ZHAO C L, ZHOU Z, et al. Technology transfer of lead-free (K, Na)NbO₃-based piezoelectric ceramics[J]. *Mater Today*, 2019, 29: 37–48.
- [5] KORUZA J, BELL A J, FRÖMLING T, et al. Requirements for the transfer of lead-free piezoceramics into application[J]. *J Materiomics*, 2018, 4(1): 13–26.
- [6] HAERTLING G H. Ferroelectric ceramics: history and technology[J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(4): 797–818.
- [7] WU Y Q, SOON P S, LU J T, et al. Life cycle assessment of lead-free potassium sodium niobate versus lead zirconate titanate: Energy and environmental impacts[J]. *EcoMat*, 2024, 6(5): e12450.
- [8] LIU H, LIU Y X, SONG A Z, et al. (K, Na)NbO₃-based lead-free piezoceramics: One more step to boost applications[J]. *Natl Sci Rev*, 2022, 9(8): nwac101.
- [9] BELL A J, DEUBZER O. Lead-free piezoelectrics—The environmental and regulatory issues[J]. *MRS Bull*, 2018, 43(8): 581–587.
- [10] ZHANG Y C, LI J F. Review of chemical modification on potassium sodium niobate lead-free piezoelectrics[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(15): 4284–4303.
- [11] WU J G, XIAO D Q, ZHU J G. Potassium-sodium niobate lead-free piezoelectric materials: Past, present, and future of phase boundaries[J]. *Chem Rev*, 2015, 115(7): 2559–2595.
- [12] SHROUT T R, ZHANG S J. Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?[J]. *J Electroceram*, 2007, 19(1): 113–126.
- [13] LIU Q, ZHANG Y C, GAO J, et al. High-performance lead-free piezoelectrics with local structural heterogeneity[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(12): 3531–3539.
- [14] LIU Q, ZHANG Y C, GAO J, et al. Practical high-performance lead-free piezoelectrics: Structural flexibility beyond utilizing multiphase coexistence[J]. *Natl Sci Rev*, 2020, 7(2): 355–365.
- [15] LIU X M, TAN X L. Giant strains in non-textured (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-based lead-free ceramics[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(3): 574–578.
- [16] RÖDEL J, JO W, SEIFERT K T P, et al. Perspective on the development of lead-free piezoceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92(6): 1153–1177.
- [17] RAHAMAN M N. *Ceramic Processing and Sintering*[M]. S.I.: CRC Press, 2017.
- [18] BERNACHE-ASSOLLANT D. *Chimie physique du frittage*[M]. Hermes, 1993.
- [19] MALIC B, BENCAN A, ROJAC T, et al. Lead-free piezoelectrics based on alkaline niobates: Synthesis, sintering and microstructure[J]. *Acta Chim Slov*, 2008, 55(4): 719–726.
- [20] ACKER J, KUNGL H, HOFFMANN M J. Influence of alkaline and niobium excess on sintering and microstructure of sodium-potassium niobate (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(5): 1270–1281.
- [21] WANG Y L, DAMJANOVIC D, KLEIN N, et al. Compositional inhomogeneity in Li- and Ta-modified (K, Na)NbO₃ ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(11): 3485–3489.
- [22] ROJAC T, BENČAN A, URŠIČ H, et al. Synthesis of a Li- and Ta-modified (K, Na)NbO₃ solid solution by mechanochemical activation[J]. *J Am Ceram Soc*, 2008, 91(11): 3789–3791.
- [23] KINGERY W D, BOWEN H K, UHLMANN D R. *Introduction to ceramics*[M]. John Wiley & Sons, 1976.
- [24] MALIČ B, KORUZA J, HREŠČAK J, et al. Sintering of lead-free piezoelectric sodium potassium niobate ceramics[J]. *Materials*, 2015, 8(12): 8117–8146.
- [25] KORUZA J, MALIČ B. Initial stage sintering mechanism of NaNbO₃ and implications regarding the densification of alkaline niobates[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2014, 34(8): 1971–1979.
- [26] GERMAN R M. *Sintering theory and practice*[M]. New York: Wiley, 1996.
- [27] MALIC B, JENKO D, BERNARD J, et al. Synthesis and sintering of (K, Na)NbO₃ based ceramics[J]. *MRS Online Proc Libr*, 2003, 755(1): 44.
- [28] JENKO D, BENCAN A, MALIC B, et al. Electron microscopy studies of potassium sodium niobate ceramics[J]. *Microsc Microanal*, 2005, 11(6): 572–580.
- [29] MADARO F, SÄTERLI R, TOLCHARD J R, et al. Molten salt synthesis of K₄Nb₆O₁₇, K₂Nb₄O₁₁ and KNb₃O₈ crystals with needle- or plate-like morphology[J]. *Cryst Eng Comm*, 2011, 13(5): 1304–1313.
- [30] BIESUZ M, GRASSO S, SGLAVO V M. What's new in ceramics sintering? A short report on the latest trends and future prospects[J]. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2020, 24(5): 100868.
- [31] JAEGER R E, EGERTON L. Hot pressing of potassium-sodium niobates[J]. *J Am Ceram Soc*, 1962, 45(5): 209–213.
- [32] ZHANG J L, JI P F, WU Y Q, et al. Strong piezoelectricity exhibited by large-grained BaTiO₃ ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2014, 104(22): 222909.
- [33] LIU Y X, THONG H C, CHENG Y Y S, et al. Defect-mediated domain-wall motion and enhanced electric-field-induced strain in hot-pressed K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics[J]. *J Appl Phys*, 2021, 129(2): 024102.
- [34] LI J F, WANG S N, WAKABAYASHI K, et al. Properties of modified lead zirconate titanate ceramics prepared at low temperature (800°C) by hot isostatic pressing[J]. *J Am Ceram Soc*, 2000, 83(4): 955–957.
- [35] LIU K, WANG W, LIU Q, et al. Photostriction properties of PLZT (4/52/48) ceramics sintered by SPS[J]. *Ceram Inter*, 2019, 45(2): 2097–2102.
- [36] NIE L T, HE X Y, CHANG C K, et al. Effect of anisotropy on the ferroelectric, optical, and electro-optic properties of PLZT transparent ceramics prepared by uniaxial hot-press sintering techniques[J]. *Opt Mater Express*, 2016, 6(11): 3565.

- [37] ZHANG Z, YAN H X, XIANG P H, et al. Grain orientation effects on the properties of a bismuth layer-structured ferroelectric (BLSF) $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$ solid solution[J]. *J Am Ceram Soc*, 2004, 87(4): 602–605.
- [38] WOLLASTON W H. I. The Bakerian Lecture.—On a method of rendering platina malleable[J]. *Phil Trans R Soc*, 1829, 119: 1–8.
- [39] KANG W S, GUO X J, ZHOU Z Y, et al. Enhanced resistivity and strain stability of BiFeO_3 – BaTiO_3 ceramics by hot-press sintering in oxygen atmosphere[J]. *J Am Ceram Soc*, 2023, 106(10): 5846–5854.
- [40] LI Z X, SUN H J, LIU X F, et al. High performance lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ piezoelectric ceramics obtained via oscillatory hot-pressing[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(8): 11617–11621.
- [41] XIE Z P, LI S, AN L N. A novel oscillatory pressure-assisted hot pressing for preparation of high-performance ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2014, 97(4): 1012–1015.
- [42] BOCANEGRA-BERNAL M H. Hot Isostatic Pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics[J]. *J Mater Sci*, 2004, 39(21): 6399–6420.
- [43] ZIEGLER G, HEINRICH J, WÖTTING G. Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride[J]. *J Mater Sci*, 1987, 22(9): 3041–3086.
- [44] ZIMMERMAN F. Isostatic pressing offers production advantages for complex shapes[J]. *Ceram Ind*, 1998, 148(3): 33–37.
- [45] WANG S N, LI J F, WAKABAYASHI K, et al. Lost silicon mold process for PZT microstructures[J]. *Adv Mater*, 1999, 11(10): 873–876.
- [46] MORGAN W R, SANDS R L. Isostatic compaction of metal powders[J]. *Metall Rev*, 1969, 14(1): 85–102.
- [47] ATKINSON H, RICKINSON B. The Adam Hilger Series on New Manufacturing Processes and Materials[J]. *Hot Isostatic Proc*, 1991: 1–71.
- [48] Heinrich J, Bohmer M. Microstructure and mechanical properties of hot-isostatic-pressed silicon nitride[C]//Proc. 11 th International Conf. on Science of Ceramics held at Stenungsund, Sweden, June 14–17, 1981: 439.
- [49] GUILLON O, GONZALEZ-JULIAN J, DARGATZ B, et al. Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments[J]. *Adv Eng Mater*, 2014, 16(7): 830–849.
- [50] MUNIR Z A, ANSELM-TAMBURINI U, OHYANAGI M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method[J]. *J Mater Sci*, 2006, 41(3): 763–777.
- [51] MUNIR Z A, QUACH D V, OHYANAGI M. Electric field and current effects on sintering[M]//Engineering Materials. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012: 137–158.
- [52] SUAREZ M, FERNANDEZ A, MENENDEZ J L, et al. Challenges and opportunities for spark plasma sintering: A key technology for a new generation of materials[J]. *Sinter Appli*, 2013, 13: 319–342.
- [53] MCWILLIAMS B, ZAVALIANGOS A. Multi-phenomena simulation of electric field assisted sintering[J]. *J Mater Sci*, 2008, 43(14): 5031–5035.
- [54] SCHWESIG D, SCHIERNING G, THEISSMANN R, et al. From nanoparticles to nanocrystalline bulk: Percolation effects in field assisted sintering of silicon nanoparticles[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(13): 135601.
- [55] ANGERER P, YU L G, KHOR K A, et al. Spark-plasma-sintering (SPS) of nanostructured titanium carbonitride powders[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2005, 25(11): 1919–1927.
- [56] LANGER J, QUACH D V, GROZA J R, et al. A comparison between FAST and SPS apparatuses based on the sintering of oxide ceramics[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2011, 8(6): 1459–1467.
- [57] KOSEC M, KOLAR D. On activated sintering and electrical properties of NaKNbO_3 [J]. *Mater Res Bull*, 1975, 10(5): 335–339.
- [58] MALIC B, BERNARD J, HOLC J, et al. Alkaline-earth doping in (K, Na) NbO_3 based piezoceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2005, 25(12): 2707–2711.
- [59] VENDRELL X, GARCÍA J E, BRIL X, et al. Improving the functional properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ piezoceramics by acceptor doping[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2015, 35(1): 125–130.
- [60] WANG K, LI J F. Low-temperature sintering of Li-modified (K, Na) NbO_3 lead-free ceramics: Sintering behavior, microstructure, and electrical properties[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(4): 1101–1107.
- [61] BANNON H. Effects of shape and volume fraction of closed pores on dielectric, elastic, and electromechanical properties of dielectric and piezoelectric ceramics: A theoretical approach[J]. *Am Ceram Soc Bull*, 1987, 66(9): 1332–1337.
- [62] LI J F, ZHEN Y H, ZHANG B P, et al. Normal sintering of (K, Na) NbO_3 -based lead-free piezoelectric ceramics[J]. *Ceram Int*, 2008, 34(4): 783–786.
- [63] LIU C, LIU P, KOBAYASHI K, et al. Enhancement of piezoelectric performance of lead-free NKN-based ceramics via a high-performance flux— $\text{NaF-Nb}_2\text{O}_5$ [J]. *J Am Ceram Soc*, 2013, 96(10): 3120–3126.
- [64] BIROL H, DAMJANOVIC D, SETTER N. Preparation and characterization of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2006, 26(6): 861–866.
- [65] LIU X, CHEN X M, LIU M D, et al. Improved dielectric and ferroelectric properties of fine-grained $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics via hot-press sintering[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(8): 11615–11622.
- [66] HAERTLING G H. Properties of hot-pressed ferroelectric alkali niobate ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 1967, 50(6): 329–330.
- [67] Bahanuridin F K, Mohamed J J, Ahmad Z A. Effect of Sintering Temperature on Structure and Dielectric Properties of Lead Free $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ Prepared via Hot Isostatic Pressing[C]//Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, 2017, 888: 42–46.
- [68] LI J F, WANG K, ZHANG B P, et al. Ferroelectric and piezoelectric properties of fine-grained $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark plasma sintering[J]. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89(2): 706–709.
- [69] BAH M, GIOVANNELLI F, SCHOENSTEIN F, et al. High electromechanical performance with spark plasma sintering of undoped $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(5): 7473–7480.
- [70] CARROLL M M, HOLT A C. Static and dynamic pore-collapse relations for ductile porous materials[J]. *J Appl Phys*, 1972, 43(4): 1626–1636.
- [71] ZHANG B P, LI J F, WANG K, et al. Compositional dependence of piezoelectric properties in $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{NbO}_3$ lead-free ceramics prepared by spark plasma sintering[J]. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89(5): 1605–1609.
- [72] MAIWA H. Dielectric and electromechanical properties of (K, Na) NbO_3 Ceramics prepared by hot isostatic pressing[J]. *Ferroelectrics*, 2016, 491(1): 71–78.
- [73] HREŠČAK J, BENCAN A, ROJAC T, et al. The influence of different niobium pentoxide precursors on the solid-state synthesis of potassium sodium niobate[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2013, 33(15/16): 3065–3075.
- [74] MOURE A, CASTRO A, PARDO L. Improvement by recrystallisation of Aurivillius-type structure piezoceramics from

- mechanically activated precursors[J]. *Acta Mater*, 2004, 52(4): 945–957.
- [75] ZHU W, SHEN Z Y, DENG W, et al. A review: (Bi, Na)TiO₃ (BNT)-based energy storage ceramics[J]. *J Materomics*, 2024, 10(1): 86–123.
- [76] PARDO L, CASTRO A, MILLÁN P, et al. (Bi₃TiNbO₉)_x(SrBi₂Nb₂O₉)_{1-x} aurivillius type structure piezoelectric ceramics obtained from mechanochemically activated oxides[J]. *Acta Mater*, 2000, 48(9): 2421–2428.
- [77] ZHENG P, ZHANG J L, TAN Y Q, et al. Grain-size effects on dielectric and piezoelectric properties of poled BaTiO₃ ceramics[J]. *Acta Mater*, 2012, 60(13/14): 5022–5030.
- [78] HIRUMA Y, AOYAGI R, NAGATA H, et al. Piezoelectric properties of BaTiO₃-(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ ferroelectric ceramics[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2004, 43(11A): 7556–7559.
- [79] BUSCAGLIA V, BUSCAGLIA M T, VIVIANI M, et al. Grain size and grain boundary-related effects on the properties of nanocrystalline Barium titanate ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2006, 26(14): 2889–2898.
- [80] MOURE A, CASTRO A, PARDO L. Aurivillius-type ceramics, a class of high temperature piezoelectric materials: Drawbacks, advantages and trends[J]. *Prog Solid State Chem*, 2009, 37(1): 15–39.
- [81] EPHERRE R, LESSEUR J, ALBINO M, et al. Adjustable dielectric properties of BaTiO₃ containing MgO inclusions deformable under Spark Plasma Sintering[J]. *Scr Mater*, 2016, 110: 82–86.
- [82] MAIWA H. Piezoelectric properties of BaTiO₃ ceramics prepared by hot isostatic pressing[J]. *J Ceram Soc Jpn*, 2013, 121(1416): 655–658.
- [83] HIRATA Y, NITTA A, SAMESHIMA S, et al. Dielectric properties of Barium titanate prepared by hot isostatic pressing[J]. *Mater Lett*, 1996, 29(4–6): 229–234.
- [84] DENG X Y, WANG X H, WEN H, et al. Phase transitions in nanocrystalline Barium titanate ceramics prepared by spark plasma sintering[J]. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89(3): 1059–1064.
- [85] Ewsuk K G, Messing G L. Isostatic Hot Pressing of Sintered Lead Zirconate Titanate[C]/Proceedings of the 5th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1981, 2: 450–455.
- [86] RANDALL C A, KIM N, KUCERA J P, et al. Intrinsic and extrinsic size effects in fine-grained morphotropic-phase-boundary lead zirconate titanate ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81(3): 677–688.
- [87] LIU Y X, THONG H C, ZHAO C L, et al. Influence of trace zirconia addition on the properties of (K, Na)NbO₃ solid solutions[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(23): 6914–6923.
- [88] ARLT G, HENNINGS D, DE WITH G. Dielectric properties of fine-grained Barium titanate ceramics[J]. *J Appl Phys*, 1985, 58(4): 1619–1625.
- [89] WANG W, HE J Y, SUN Q F, et al. Enhanced piezoelectric properties and temperature stability of 0.5BZT-0.5BCT ceramic induced by using three-step synthesizing method[J]. *ECS J Solid State Sci Technol*, 2019, 8(9): N134–N139.
- [90] MARTIRENA H T, BURFOOT J C. Grain-size and pressure effects on the dielectric and piezoelectric properties of hot-pressed PZT-5[J]. *Ferroelectrics*, 1974, 7(1): 151–152.
- [91] YANG W W, LI P, WU S H, et al. A study on the relationship between grain size and electrical properties in (K,Na)NbO₃-based lead-free piezoelectric ceramics[J]. *Adv Elect Mater*, 2019, 5(12): 1900570.
- [92] MAIWA H. Dielectric and electromechanical properties of BaTiO₃ ceramics prepared by hot isostatic pressing[J]. *Ferroelectrics*, 2014, 463(1): 15–24.
- [93] EWSUK K G, MESSING G L. Densification of sintered lead zirconate titanate by hot isostatic pressing[J]. *J Mater Sci*, 1984, 19(5): 1530–1534.
- [94] LUAN W L, GAO L, KAWAOKA H, et al. Fabrication and characteristics of fine-grained BaTiO₃ ceramics by spark plasma sintering[J]. *Ceram Int*, 2004, 30(3): 405–410.
- [95] WU Y J, LI J, KIMURA R, et al. Effects of preparation conditions on the structural and optical properties of spark plasma-sintered PLZT (8/65/35) ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2005, 88(12): 3327–3331.
- [96] NIEMIEC P, BOCHENEK D, BRZEZIŃSKA D. Effect of various sintering methods on the properties of PZT-type ceramics[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(22): 35687–35698.
- [97] SHEN Z Y, LI J F, WANG K, et al. Electrical and mechanical properties of fine-grained Li/Ta-modified (Na, K)NbO₃-based piezoceramics prepared by spark plasma sintering[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(5): 1378–1383.
- [98] ZHEN Y H, LI J F, WANG K, et al. Spark plasma sintering of Li/Ta-modified (K, Na)NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics: Post-annealing temperature effect on phase structure, electrical properties and grain growth behavior[J]. *Mater Sci Eng B*, 2011, 176(14): 1110–1114.
- [99] HOSHINA T. Size effect of Barium titanate: Fine particles and ceramics[J]. *J Ceram Soc Japan*, 2013, 121(1410): 156–161.
- [100] BUESSEM W R, CROSS L E, GOSWAMI A K. Phenomenological theory of high permittivity in fine-grained Barium titanate[J]. *J Am Ceram Soc*, 1966, 49(1): 33–36.
- [101] CURECHERIU L, BUSCAGLIA M T, BUSCAGLIA V, et al. Grain size effect on the nonlinear dielectric properties of Barium titanate ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 97(24): 242909.
- [102] TAN Y Q, ZHANG J L, WANG C L, et al. Enhancement of electric field-induced strain in BaTiO₃ ceramics through grain size optimization[J]. *Phys Status Solidi A*, 2015, 212(2): 433–438.
- [103] 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): 80–98.
- LIU Yixuan, LI Zhao, TANG Haozheng, et al. *Acta Phys Sin*, 2020, 69(21): 80–98.
- [104] HUAN Y, WANG X H, FANG J, et al. Grain size effect on piezoelectric and ferroelectric properties of BaTiO₃ ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2014, 34(5): 1445–1448.
- [105] WANG X H, DENG X Y, WEN H, et al. Phase transition and high dielectric constant of bulk dense nanograin Barium titanate ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(16): 162902.
- [106] TAKAHASHI H, NUMAMOTO Y, TANI J J, et al. Lead-free Barium titanate ceramics with large piezoelectric constant fabricated by microwave sintering[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2006, 45(1L): L30.
- [107] SHAO S F, ZHANG J L, ZHANG Z, et al. High piezoelectric properties and domain configuration in BaTiO₃ ceramics obtained through the solid-state reaction route[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2008, 41(12): 125408.
- [108] GHOSH D, SAKATA A, CARTER J, et al. Ferroelectric materials: Domain wall displacement is the origin of superior permittivity and piezoelectricity in BaTiO₃ at intermediate grain sizes[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(7): 884.
- [109] HOSHINA T, TAKIZAWA K, LI J Y, et al. Domain size effect on dielectric properties of Barium titanate ceramics[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2008, 47(9S): 7607.
- [110] GHOSH D, SAKATA A, CARTER J, et al. Domain wall displacement is the origin of superior permittivity and piezoelectricity

- in BaTiO₃ at intermediate grain sizes[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(7): 885–896.
- [111] TAN Y Q, ZHANG J L, WU Y Q, et al. Unfolding grain size effects in Barium titanate ferroelectric ceramics[J]. *Sci Rep*, 2015, 5: 9953.
- [112] DAI B W, ZHENG P, BAI W F, et al. Direct and converse piezoelectric grain-size effects in BaTiO₃ ceramics with different Ba/Ti ratios[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(12): 4212–4219.
- [113] MARTIRENA H T, BURFOOT J C. Grain-size effects on properties of some ferroelectric ceramics[J]. *J Phys C Solid State Phys*, 1974, 7(17): 3182–3192.
- [114] WESTON T B, WEBSTER A H, MCNAMARA V M. Lead zirconate-lead titanate piezoelectric ceramics with iron oxide additions[J]. *J Am Ceram Soc*, 1969, 52(5): 253–257.
- [115] OKAZAKI K, NAGATA K. Effects of grain size and porosity on electrical and optical properties of PLZT ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 1973, 56(2): 82–86.
- [116] KIM S, LEE G S, SHROUT T R, et al. Fabrication of fine-grain piezoelectric ceramics using reactive calcination[J]. *J Mater Sci*, 1991, 26(16): 4411–4415.
- [117] ZHANG Z W, RAJ R. Influence of grain size on ferroelastic toughening and piezoelectric behavior of lead zirconate titanate[J]. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(12): 3363–3368.
- [118] OKAZAKI K, SAKATA K. Space charge polarization and aging of barium titanate ceramics[J]. *Electro Jpn*, 1962, 7: 13–18.
- [119] LIU W, XU J, LV R F, et al. Effects of sintering behavior on piezoelectric properties of porous PZT ceramics[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(1): 2005–2010.
- [120] GENENKO Y A, GLAUM J, HOFFMANN M J, et al. Mechanisms of aging and fatigue in ferroelectrics[J]. *Mater Sci Eng B*, 2015, 192: 52–82.
- [121] EITEL R E, SHROUT T R, RANDALL C A. Nonlinear contributions to the dielectric permittivity and converse piezoelectric coefficient in piezoelectric ceramics[J]. *J Appl Phys*, 2006, 99(12): 124110–124117.
- [122] HOFFMANN M J, HAMMER M, ENDRIS A, et al. Correlation between microstructure, strain behavior, and acoustic emission of soft PZT ceramics[J]. *Acta Mater*, 2001, 49(7): 1301–1310.
- [123] SCHULTHEISS J, CHECCHIA S, URŠIČ H, et al. Domain wall-grain boundary interactions in polycrystalline Pb(Zr_{0.7}Ti_{0.3})O₃ piezoceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(12): 3965–3973.
- [124] BELL A J, MOULSON A J, CROSS L E. The effect of grain size on the permittivity of BaTiO₃[J]. *Ferroelectrics*, 1984, 54(1): 147–150.
- [125] ZHUKOV S, KUNGL H, GENENKO Y A, et al. Statistical electric field and switching time distributions in PZT 1Nb₂Sr ceramics: Crystal- and microstructure effects[J]. *J Appl Phys*, 2014, 115(1): 014103.
- [126] DAMJANOVIC D, DEMARTIN M, SHULMAN H S, et al. Instabilities in the piezoelectric properties of ferroelectric ceramics[J]. *Sens Actuata A Phys*, 1996, 53(1–3): 353–360.
- [127] HÄRDTL K H, RAU H. PbO vapour pressure in the Pb(Ti_{1-x})O₃ system[J]. *Solid State Commun*, 1969, 7(1): 41–45.
- [128] CHO C R, GRISHIN A. Background oxygen effects on pulsed laser deposited Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ films: From superparaelectric state to ferroelectricity[J]. *J Appl Phys*, 2000, 87(9): 4439–4448.
- [129] ZHENG T, WU J G, XIAO D Q, et al. Recent development in lead-free perovskite piezoelectric bulk materials[J]. *Prog Mater Sci*, 2018, 98: 552–624.
- [130] ZHANG M H, LIU Y X, WANG K, et al. Origin of high electromechanical properties in (K, Na)NbO₃-based lead-free piezoelectrics modified with BaZrO₃[J]. *Phys Rev Mater*, 2020, 4(6): 064407.
- [131] ERIKSSON M, YAN H X, VIOLA G, et al. Ferroelectric domain structures and electrical properties of fine-grained lead-free sodium potassium niobate ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(10): 3391–3396.
- [132] FENG Y, WU J G, CHI Q G, et al. Defects and aliovalent doping engineering in electroceramics[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(3): 1710–1787.
- [133] ZHAO Z H, DAI Y J, HUANG F. The formation and effect of defect dipoles in lead-free piezoelectric ceramics: A review[J]. *Sustain Mater Technol*, 2019, 20: e00092.
- [134] CEN Z Y, FENG M Y, CAO F Z, et al. Improving high-field strain and temperature stability on KNN-based ceramics sintered in reducing atmosphere via defect engineering[J]. *J Materiomics*, 2024, 10(6): 1165–1175.
- [135] ZHANG L L, WANG X S, YANG W, et al. Structure and relaxor behavior of BaTiO₃-CaTiO₃-SrTiO₃ ternary system ceramics[J]. *J Appl Phys*, 2008, 104(1): 014104.
- [136] WANG X S, YAMADA H, XU C N. Large electrostriction near the solubility limit in BaTiO₃-CaTiO₃ ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86(2): 014104.
- [137] ZHU L F, ZHANG B P, ZHAO L, et al. High piezoelectricity of BaTiO₃-CaTiO₃-BaSnO₃ lead-free ceramics[J]. *J Mater Chem C*, 2014, 2(24): 4764–4771.
- [138] MAĆZKA M, SIERADZKI A, BONDZIOR B, et al. Effect of aliovalent doping on the properties of perovskite-like multiferroic formates[J]. *J Mater Chem C*, 2015, 3(36): 9337–9345.
- [139] CASILLAS-TRUJILLO L, ANDERSSON D A, DORADO B, et al. Intrinsic defects, nonstoichiometry, and aliovalent doping of ABO perovskite scintillators[J]. *Phys Status Solidi B*, 2014, 251(11): 2279–2286.
- [140] MOROZOV M I, DAMJANOVIC D. Hardening-softening transition in Fe-doped Pb(Zr, Ti)O₃ ceramics and evolution of the third harmonic of the polarization response[J]. *J Appl Phys*, 2008, 104(3): 034107.
- [141] PARK H Y, SEO I T, CHOI M K, et al. Microstructure and piezoelectric properties of the CuO-added (Na_{0.5}K_{0.5})(Nb_{0.97}Sb_{0.03})O₃ lead-free piezoelectric ceramics[J]. *J Appl Phys*, 2008, 104(3): 034103.
- [142] YANG S L, TSAI C C, HONG C S, et al. Effects of sintering aid CuTa₂O₆ on piezoelectric and dielectric properties of sodium potassium niobate ceramics[J]. *Mater Res Bull*, 2012, 47(4): 998–1003.
- [143] LIU Y X, QU W B, THONG H C, et al. Isolated-oxygen-vacancy hardening in lead-free piezoelectrics[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(29): e2202558.
- [144] XU Z, LIU Y X, AZADEH M, et al. Identifying the interfacial polarization in non-stoichiometric lead-free perovskites by defect engineering[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2023, 62(9): e202216776.
- [145] SUN E W, CAO W W. Relaxor-based ferroelectric single crystals: Growth, domain engineering, characterization and applications[J]. *Prog Mater Sci*, 2014, 65: 124–210.
- [146] ZHANG S J, LI F. High performance ferroelectric relaxor-PbTiO₃ single crystals: Status and perspective[J]. *J Appl Phys*, 2012, 111(3): 52968948.
- [147] KOU Q W, YANG B, SUN Y, et al. Tetragonal (Ba, Ca) (Zr, Ti)O₃ textured ceramics with enhanced piezoelectric response and superior temperature stability[J]. *J Materiomics*, 2022, 8(2): 366–374.
- [148] MESSING G L, TROLIER-MCKINSTRY S, SABOLSKY E M, et al. Templated grain growth of textured piezoelectric ceramics[J]. *Crit Rev Solid State Mater Sci*, 2004, 29(2): 45–96.

- [149] MESSING G L, POTERALA S, CHANG Y F, et al. Texture-engineered ceramics—Property enhancements through crystallographic tailoring[J]. *J Mater Res*, 2017, 32(17): 3219–3241.
- [150] CHANG Y F, WU J, LIU Z, et al. Grain-oriented ferroelectric ceramics with single-crystal-like piezoelectric properties and low texture temperature[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(34): 38415–38424.
- [151] YANG S, LI J L, LIU Y, et al. Textured ferroelectric ceramics with high electromechanical coupling factors over a broad temperature range[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 1414.
- [152] WU J, ZHANG S J, LI F. Prospect of texture engineered ferroelectric ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2022, 121(12): 120501.
- [153] DHARMENDRA C, RAO K P, PRASAD Y V R K, et al. Hot working mechanisms and texture development in Mg-3Sn-2Ca-0.4Al alloy[J]. *Mater Chem Phys*, 2012, 136(2/3): 1081–1091.
- [154] SEMIATIN S L, BIELER T R. Effect of texture and slip mode on the anisotropy of plastic flow and flow softening during hot working of Ti-6Al-4V[J]. *Metall Mater Trans A*, 2001, 32(7): 1787–1799.
- [155] LIU Y C, ZHANG H J, SHI W M, et al. Ultra-low strain hysteresis in BaTiO₃-based piezoelectric multilayer actuators via microstructural texture engineering[J]. *J Materiomics*, 2025, 11(2): 100882.
- [156] MOURE A. Review and perspectives of aurivillius structures as a lead-free piezoelectric system[J]. *Appl Sci*, 2018, 8(1): 62.
- [157] LI Z, QI W Z, CAO J, et al. Spark plasma sintering of grain-oriented Sr₂Bi₄Ti₅O₁₈ aurivillius phase ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 782: 6–9.
- [158] HAERTLING G H, LAND C E. Hot-pressed (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ ferroelectric ceramics for electrooptic applications[J]. *J Am Ceram Soc*, 1971, 54(1): 1–11.
- [159] 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.
- [160] PARK S E, SHROUT T R. Characteristics of relaxor-based piezoelectric single crystals for ultrasonic transducers[J]. *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Contr*, 1997, 44(5): 1140–1147.
- [161] MILISAVLJEVIC I, ZHANG M, JIANG Q H, et al. Transparent Electro-Optic Ceramics: Processing, materials, and applications[J]. *J Materiomics*, 2025, 11(2): 100872.
- [162] CHOI J J, RYU J, KIM H E. Microstructural evolution of transparent PLZT ceramics sintered in air and oxygen atmospheres[J]. *J Am Ceram Soc*, 2001, 84(7): 1465–1469.
- [163] HAERTLING G H. Improved hot-pressed electrooptic ceramics in the (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ system[J]. *J Am Ceram Soc*, 1971, 54(6): 303–309.
- [164] CHENG H J, HE X Y, ZENG X, et al. A novel vacuum/oxygen hot press sintering approach for the fabrication of transparent PLZT (7.4/70/30) ceramics[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(7): 9620–9626.
- [165] ZU D, ZHANG Y X, LI H R, et al. Sintering pressure of SPS-inducing lattice deformation enhances ferroelectric and photoluminescence properties of PLZT ceramics[J]. *J Mater Res*, 2023, 38(11): 2894–2907.
- [166] YAN K, CHEN X L, WANG F F, et al. Large piezoelectricity and high transparency in fine-grained BaTiO₃ ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2020, 116(8): 082902.
- [167] SMITH W A. The role of piezocomposites in ultrasonic transducers[C]//Proceedings., IEEE Ultrasonics Symposium. Montreal, QC, Canada. IEEE, 1989: 755–766.
- [168] HIRATA Y, NUMAZAWA T, TAKADA H. Effects of aspect ratio of lead zirconate titanate on 1-3 piezoelectric composite properties[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1997, 36(9S): 6062.
- [169] GURURAJA T R, SCHULZE W A, CROSS L E, et al. Piezoelectric composite materials for ultrasonic transducer applications. part II: Evaluation of ultrasonic medical applications[J]. *IEEE Trans Sonics Ultrason*, 1985, 32(4): 499–513.
- [170] JANAS V F, SAFARI A. Overview of fine-scale piezoelectric ceramic/polymer composite processing[J]. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(11): 2945–2955.
- [171] LUBITZ K, WOLFF A, PREU G, et al. Pcl2: New piezoelectric composites for ultrasonic transducers[J]. *Ferroelectrics*, 1992, 133(1): 21–26.
- [172] LEE S H, MAEDA R, ESASHI M. Microfabrication of thick and bulk PZT materials for piezoelectric actuator[C]//SPIE Proceedings, Nano- and Microtechnology: Materials, Processes, Packaging, and Systems. Melbourne, Australia. SPIE, 2002.
- [173] WANG S N, LI J F, WATANABE R, et al. Fabrication of lead zirconate titanate microrods for 1–3 piezocomposites using hot isostatic pressing with silicon molds[J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(1): 213–215.
- [174] 吴家刚, 王轲, 李飞. 先进铁电电压陶瓷材料[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(3): 555.
- WU Jiagang, WANG Ke, LI Fei. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(3): 555.

Pressure-Assisted Sintering of Perovskite Piezoelectric Ceramics

ZHU Dongze¹, LIU Yixuan^{1,2}, HUANG Haofeng¹, ZHONG Ziqing¹, CAI Xianxian¹, LU Jingtong¹,
XU Ze¹, JIANG Yuqi¹, WANG Ke^{1,2}

(1. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Research Center for Advanced Functional Ceramics, Wuzhen Laboratory, Jiaxing 314500, Zhejiang, China)

Extended Abstract

Piezoelectric ceramics, which enable the mutual conversion of mechanical and electrical energy via the piezoelectric effect, are indispensable for various industries, including robotics, communications, biomedicine engineering, etc. Currently, some piezoelectric ceramics face challenges such as difficulty in sintering and element volatilization. Pressure-assisted sintering (PAS) technology can promote the sintering process with the application of external pressure, thereby effectively engineering the electrical properties of piezoelectric ceramics. In this review, three commonly used pressure-assisted sintering techniques in the preparation of perovskite piezoelectric ceramics are highlighted, i.e., hot pressing sintering, hot isostatic pressing sintering, and spark plasma sintering.

Hot pressing sintering, which applies a single-axis pressure during the sintering phase, is particularly adept at grain alignment

and the fabrication of textured ceramics with directional property enhancement. Hot isostatic pressing sintering applies pressure uniformly in all directions, ensuring homogenous densification and the precise maintenance of complex structure dimensions. This method is invaluable for the creation of precision components where dimensional integrity is non-negotiable. HIP further enables the sintering of ceramics at reduced temperatures and shortened durations, thereby curtailing energy expenditure and averting excessive grain coarsening. Spark plasma sintering is characterized by its expedited heating rates and abbreviated sintering cycles, facilitated by the passage of pulsed direct current through the powder compact. This approach not only catalyzes swift densification but also promotes the development of fine-grained microstructures by curbing grain expansion. SPS is especially beneficial for crafting ceramics with exceptional strength and electrical properties.

The advantages for enhancement of ceramic density, grain size, and defect engineering, texturing, as well as preparation of complex microstructures are demonstrated compared with conventional sintering. This review underscores the substantial benefits of PAS in bolstering ceramic density, a parameter of paramount importance to the mechanical and electrical properties of piezoelectric ceramics. The uniform density attainable through PAS is instrumental in enhancing performance and reliability. Moreover, the controlled sintering milieu in PAS is conducive to the precise manipulation of grain size, a factor with a significant bearing on piezoelectric performance. Fine-grained ceramics yielded via PAS have demonstrated superior functionality when juxtaposed with their coarse-grained analogs. Defect engineering represents another critical arena where PAS exerts a substantial influence. By moderating sintering temperatures and maintaining a controlled atmosphere, PAS minimizes the emergence of defects, such as vacancies and dislocations, which can diminish the efficacy of piezoelectric ceramics. The capacity to regulate defect concentration and type within the material is paramount for optimizing its electrical properties, including dielectric constant and piezoelectric coefficients. Furthermore, PAS has unveiled remarkable potential in the realm of complex microstructure fabrication, indispensable for state-of-the-art applications like high-frequency ultrasound transducers.

The review also probes potential future research trajectories for PAS in perovskite piezoelectric ceramics. There is an imperative need for deeper exploration into the fundamental mechanisms governing sintering behavior under pressure-assisted conditions. Gaining insights into these mechanisms is vital for devising more efficient sintering protocols and achieving material property enhancements. Additionally, there is a burgeoning interest in the development of in-situ monitoring techniques, capable of furnishing real-time sintering process feedback, thereby enabling more precise control over the final ceramic properties.

Despite its considerable merits, the scalability and economic implications of PAS must be deliberated to facilitate broader industrial implementation. Pressure-assisted sintering has validated its transformative potential in the realm of perovskite piezoelectric ceramic fabrication, offering meticulous control over microstructure and material properties. As investigative endeavors in this domain persist, PAS is poised to assume a central role in the genesis of next-generation piezoelectric materials.

Summary and prospects Pressure-assisted sintering effectively promotes ceramic densification by providing additional sintering driving force, offering a feasible method for the fabrication of piezoelectric ceramics with high density and performance. Furthermore, Pressure-assisted sintering allows for flexible control of sintering temperature and time, which enables the preparation of high-density ceramics with varying grain sizes. Additionally, pressure-assisted sintering can combine with sintering atmospheres, electric currents, and other physical fields to engineer the defects. Uniaxial pressure can also introduce texture in some piezoelectric ceramics. Therefore, pressure-assisted sintering is expected to achieve synergistic regulation of density, grain size, defects, and grain orientation in piezoelectric ceramics, thereby comprehensively enhancing the mechanical, dielectric, piezoelectric, and optical properties of the material.

However, precisely controlling the process of pressure-assisted sintering is challenging due to limitations in sintering equipment and mold materials. The issue of reproducibility caused by inhomogeneous pressure or current distribution deserves concern. For fundamental scientific research, pressure-assisted sintering can bring novel physical properties to piezoelectric ceramics. The clear demonstration of the sintering behavior of piezoelectric ceramics is the prerequisite for the in-depth understanding of these properties. Therefore, developing in-situ sintering characterization may assist in fully understanding the relationships among pressure, sintering behavior, and physical properties. For practical applications, high cost is the most significant barrier to scaling up pressure-assisted sintering for piezoelectric ceramics. The improvement in equipment and optimization of control systems are in high demand to overcome these technical challenges.

Keywords pressure-assisted sintering; piezoelectric ceramics; hot-pressing; grain size; defect engineering