

晶粒尺寸对细晶钛酸钡陶瓷介电、压电和铁电性能的影响

黄咏安, 路 标, 邹艺轩, 李丹丹, 姚英邦, 陶 涛, 梁 波, 鲁圣国

(广东工业大学 材料与能源学院, 广东省智能材料和能量转化器件工程技术研究中心, 广东省功能软凝聚态物质重点实验室, 广州 510006)

摘 要: 以采用水热法制备的 BaTiO_3 粉体作为原料, 利用普通烧结法和两步烧结法制备出晶粒尺寸为 $0.25\sim 10.15\ \mu\text{m}$ 的 BaTiO_3 陶瓷, 研究了晶粒尺寸效应对 BaTiO_3 陶瓷的介电、压电以及铁电性能的影响。结果表明: BaTiO_3 陶瓷的四方相含量随着陶瓷晶粒尺寸的增大而增加; 当晶粒尺寸在 $1\ \mu\text{m}$ 以上时, 室温相对介电常数(ϵ')和压电系数(d_{33})随着晶粒尺寸的减小而增大, 并在晶粒尺寸为 $1.12\ \mu\text{m}$ 时分别达到最大值 5628 和 $279\ \text{pC/N}$, 然后两者随着晶粒尺寸的进一步减小而迅速下降。 BaTiO_3 陶瓷的剩余极化强度 P_r 随晶粒尺寸的增大而提高, 而矫顽场 E_c 却呈现出相反的趋势。晶粒尺寸对介电性能和压电性能的影响是由于 90° 畴尺寸和晶界数量的变化。晶粒的晶体场和晶粒表面钉扎作用的变化影响了畴, 进而改变电滞回线。

关 键 词: 钛酸钡; 晶粒尺寸; 两步烧结; 介电; 压电; 铁电

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Grain Size Effect on Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Property of BaTiO_3 Ceramics with Fine Grains

HUANG Yong-An, LU Biao, ZOU Yi-Xuan, LI Dan-Dan, YAO Ying-Bang,
TAO Tao, LIANG Bo, LU Sheng-Guo

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Functional Soft Condensed Matter, Guangdong Provincial Research Center on Smart Materials and Energy Conversion Devices, School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: A series of highly dense barium titanate (BaTiO_3) ceramics with average grain size ranging from $0.25\ \mu\text{m}$ to $10.15\ \mu\text{m}$ were prepared by either conventional sintering or a two-step sintering method, using ultrafine BaTiO_3 powders prepared by hydrothermal approach. The impact of grain size on dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties of BaTiO_3 ceramics was investigated. Results indicate that the tetragonal phase of BaTiO_3 ceramics increases with the increase of grain size. When the averaged grain size is above $1\ \mu\text{m}$, the relative dielectric constant (ϵ') and piezoelectric coefficient (d_{33}) at room temperature increase firstly with the decrease of grain size, with the maximum values of 5628 and $279\ \text{pC/N}$, respectively, at the grain size of $1.12\ \mu\text{m}$, and then decrease rapidly with further decrease of the grain size. The remanent polarization P_r of BaTiO_3 ceramics rises with the increase of grain size, but the coercive field E_c exhibits opposite tendency. The variation of dielectric and piezoelectric properties resulted from the change of grain size is regarded as the impact of 90° domain size and the number of

收稿日期: 2017-06-08; 收到修改稿日期: 2017-11-08

基金项目: 国家自然科学基金委-广东省联合基金(U1501246); 国家自然科学基金(51372042); 广东省自然科学基金重大基础研究培育项目(2015A030308004)

The Guangdong Joint Funds from the National Science Foundation of China (U1501246); National Natural Science Foundation of China (51372042); Guangdong Natural Science Foundation (2015A030308004)

作者简介: 黄咏安(1991-), 男, 硕士研究生. E-mail: wangyongan_gdut@163.com

通讯作者: 鲁圣国, 教授. E-mail: sglu@gdut.edu.cn

the grain boundaries, while the change of hysteresis loops is due to the change of the crystal field in the grains and the “pinning” effect of the surface layer on the grains.

Key words: barium titanate; grain size; two-step sintering; dielectricity; piezoelectricity; ferroelectricity

钛酸钡(BaTiO_3)因为具有优良的介电、压电以及铁电性能而被广泛应用于多层陶瓷电容器、铁电存储器、传感器和电光器件等,是电子功能陶瓷中最重要的材料之一。晶粒尺寸效应的研究从上世纪 50 年代开始,Heywang 等^[1]发现当 BaTiO_3 陶瓷的晶粒尺寸在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右时,介电常数将达到最大值。对于晶粒尺寸大于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的 BaTiO_3 粗晶陶瓷,其室温介电常数 ϵ' 为 1500~2000,随着晶粒尺寸的减小, BaTiO_3 陶瓷的室温介电常数 ϵ' 随之提高,并在 $0.8\sim 1.1\text{ }\mu\text{m}$ 的晶粒尺寸范围达到最大值 5000,但随着晶粒尺寸进一步减小,介电常数 ϵ' 将快速下降^[2-4]。另外,近几十年来的研究认为, BaTiO_3 陶瓷只具有较低的压电性能,其压电系数 d_{33} 约为 191 pC/N ,明显小于商业用 PZT 陶瓷的压电系数^[5]。然而,最近实验发现当 BaTiO_3 陶瓷晶粒尺寸减小到 0.94 、 1 和 $1.6\text{ }\mu\text{m}$ 时,压电系数 d_{33} 可以达到 338、500 和 460 pC/N ^[6-8]。综合国内外的研究可以发现,通过控制晶粒尺寸大小来增强 BaTiO_3 陶瓷的介电和压电性能是一种切实可行的方法。但是关于 BaTiO_3 陶瓷的介电、压电和铁电晶粒尺寸效应的系统研究的报道并不多见,特别是对于晶粒尺寸在 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下的 BaTiO_3 陶瓷。

为了研究 BaTiO_3 陶瓷的晶粒尺寸效应,首先需要制备出不同晶粒尺寸的致密细晶陶瓷。虽然等离子放电烧结和微波烧结被广泛应用于细晶陶瓷的制备,但会在陶瓷中产生大量的空隙和缺陷,导致陶瓷容易在高电压极化过程中被击穿。近年来,研究提出了两步烧结法,该方法能制备出高密度和细晶粒的高性能 BaTiO_3 陶瓷^[9-10]。其原理是先把样品加热到较高的温度得到 75% 以上的致密度,然后快速降温到较低的烧结温度并保持一段时间,发生沿晶界的扩散传质,直到陶瓷样品完全致密^[11]。实验证明,通过改变两步烧结法中第一阶段与第二阶段的温度可以有效控制陶瓷的晶粒尺寸和致密度,得到致密的细晶陶瓷。

本工作将使用普通烧结法和两步烧结法制备出晶粒尺寸范围为 $0.25\sim 10.15\text{ }\mu\text{m}$ 的 BaTiO_3 陶瓷,并系统研究晶粒尺寸对 BaTiO_3 陶瓷的晶体结构、相变温度以及介电、压电和铁电性能的影响。

1 实验方法

1.1 样品制备

实验中使用水热法制备的纳米级钛酸钡粉体作

为原材料,其四方相单胞的长/宽比(c/a) = 1.0073, Ba/Ti 摩尔比约为 1.005,平均粒径为 86 nm 。 BaTiO_3 粉体用 5wt% 的聚乙烯醇缩丁醛(PVB)作为粘合剂进行造粒,先使用油压机于 50 MPa 压力下压制 2 min ,制成 $\Phi 15\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 的陶瓷生坯;再经冷等静压机在 200 MPa 的高压下压制 5 min ,得到更为致密的陶瓷生坯。分别采用普通烧结法和两步烧结法对不同晶粒尺寸的 BaTiO_3 陶瓷进行烧结。普通烧结法(一步烧结法)选取烧结温度为 $1250\sim 1325\text{ }^\circ\text{C}$,时间为 $2.5\sim 3\text{ h}$;两步烧结法的第一阶段温度 T_1 为 $1250\sim 1300\text{ }^\circ\text{C}$,第二阶段温度 T_2 为 $800\sim 950\text{ }^\circ\text{C}$,先以 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 速度升温到 T_1 但不保温,紧接着以 $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ 速度降温到 T_2 并保温 15 h 后随炉冷却。得到的陶瓷片双面涂覆银电极后用于性能测试。

1.2 性能测试

利用 D/MAX-UltimaIV 型 X 射线衍射仪对陶瓷样品进行物相分析,其中 X 射线波长 $\lambda=0.15406\text{ nm}$,电压 40 kV ,电流 30 mA ,扫描速度 $2\text{ }^\circ/\text{min}$,扫描角度 $20\sim 70\text{ }^\circ$ 。用 Hitachi-SU8010 场发射扫描电子显微镜分析陶瓷表面的微观形貌,并选取 50 个晶粒计算陶瓷的平均晶粒尺寸;用阿基米德法测试陶瓷块体的密度。用 HP 4284A 型 LCR 精密阻抗分析仪在 1 kHz 、 1 V 的条件下测试圆片电容器的介电-温度特性($-50\text{ }^\circ\text{C}\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$),升温速度为 $1\text{ }^\circ\text{C/min}$ 。利用 FJH-3/20 kV 型极化装置对陶瓷样品施加 4 MV/m 的直流电场极化 15 min ,将已经极化的陶瓷样品放置 24 h 后采用准静态 d_{33} 测量仪(ZJ-3AN)在室温下测试压电常数 d_{33} ;利用 RADIANT RT-66A 铁电分析仪在室温下测试陶瓷样品的电滞回线。

2 结果和讨论

2.1 BaTiO_3 陶瓷的微观结构分析

利用两步烧结法制备五组小晶粒陶瓷样品,平均晶粒尺寸分别为 0.25 、 0.34 、 0.48 、 0.76 和 $1.12\text{ }\mu\text{m}$ 。利用普通烧结法制备四组大晶粒陶瓷样品,平均晶粒尺寸分别为 2.4 、 4.61 、 7.24 和 $10.15\text{ }\mu\text{m}$ 。陶瓷样品的烧结温度、相对密度以及平均晶粒尺寸如表 1 所示,其中相对密度是根据纯 BaTiO_3 陶瓷的理论密度 6.08 g/cm^3 来计算的。表中显示两步烧结法得到的细晶陶瓷样品的相对密度均超过 95%,说明两步烧结法可以有效地制备出高致密度的 BaTiO_3 细晶陶瓷。

表 1 不同烧结方法制备的 BaTiO₃ 陶瓷的
相对密度及平均晶粒尺寸
Table 1 Relative density and average grain size of BaTiO₃
ceramics prepared by different sintering methods

$T_1/^\circ\text{C}$	t_1/h	$T_2/^\circ\text{C}$	t_2/h	$\rho_\text{o}/\%$	GS/ μm
1250	0	800	15	95.1	0.25
1250	0	850	15	95.6	0.34
1250	0	950	15	96.2	0.48
1275	0	950	15	96.9	0.76
1300	0	950	15	97.5	1.12
1250	3.0	0	0	97.3	2.40
1275	2.5	0	0	97.8	4.61
1300	3.0	0	0	98.2	7.24
1325	3.0	0	0	98.3	10.15

Note: t_1 -holding time of the first step of two-step sintering; t_2 -holding time of the second step of two-step sintering

不同晶粒尺寸的 BaTiO₃ 陶瓷微观结构如图 1 所示。虽然采用两步烧结法制备的 250 和 340 nm 细晶陶瓷的晶粒尺寸均匀, 但晶粒之间存在少量气孔, 导致这两个陶瓷样品的相对密度分别只有 95.1%和 95.6%。当两步烧结法中第二阶段的温度提高到 950℃时, 晶粒尺寸增大到 480 nm, 相对密度有所提高。Wang 等^[12]认为两步烧结法中第一阶段的烧结温度对陶瓷晶粒尺寸有很大影响, 而第二阶

段的烧结主要是提高陶瓷的致密度。因此为了利用两步烧结法制备晶粒尺寸更大的陶瓷, 在第二阶段温度保持在 950℃的情况下, 可以通过提高第一阶段烧结温度, 从 1250℃提高到 1275℃, 得到晶粒尺寸为 760 nm 的陶瓷。继续升高第一阶段温度到 1300℃, 得到晶粒尺寸为 1.12 μm 的陶瓷, 且 SEM 形貌分析显示晶粒尺寸均匀, 没有明显过大或过小的晶粒。采用传统的普通烧结法制备出微米级的 BaTiO₃ 陶瓷, 当烧结温度从 1200℃提高到 1350℃, 陶瓷晶粒尺寸改变较大, 从 2.4 μm 增大到 10.15 μm , 且没出现过烧现象。陶瓷的相对密度均达到了 97%以上, 且当烧结温度提高到 1300℃以上, 陶瓷样品的相对密度基本保持不变。

2.2 BaTiO₃ 陶瓷的 XRD 分析

不同晶粒尺寸 BaTiO₃ 陶瓷样品的 XRD 图谱如图 2(a)所示。XRD 图谱显示八组样品均为纯 BaTiO₃, 并没有出现杂相, 且衍射峰强度随着晶粒尺寸的增大而变强。从图 2(b)的局部放大 XRD 图谱可以看出样品在 $2\theta=45^\circ$ 处的衍射峰均分裂为(002)和(200)两个峰, 说明陶瓷样品都是四方相 BaTiO₃ 结构。进一步观察可知(002)衍射峰朝低角度偏移, 而(200)衍射峰朝高角度偏移, 说明晶格常数 c 值在增大, 而晶格常数 a 值在减小。

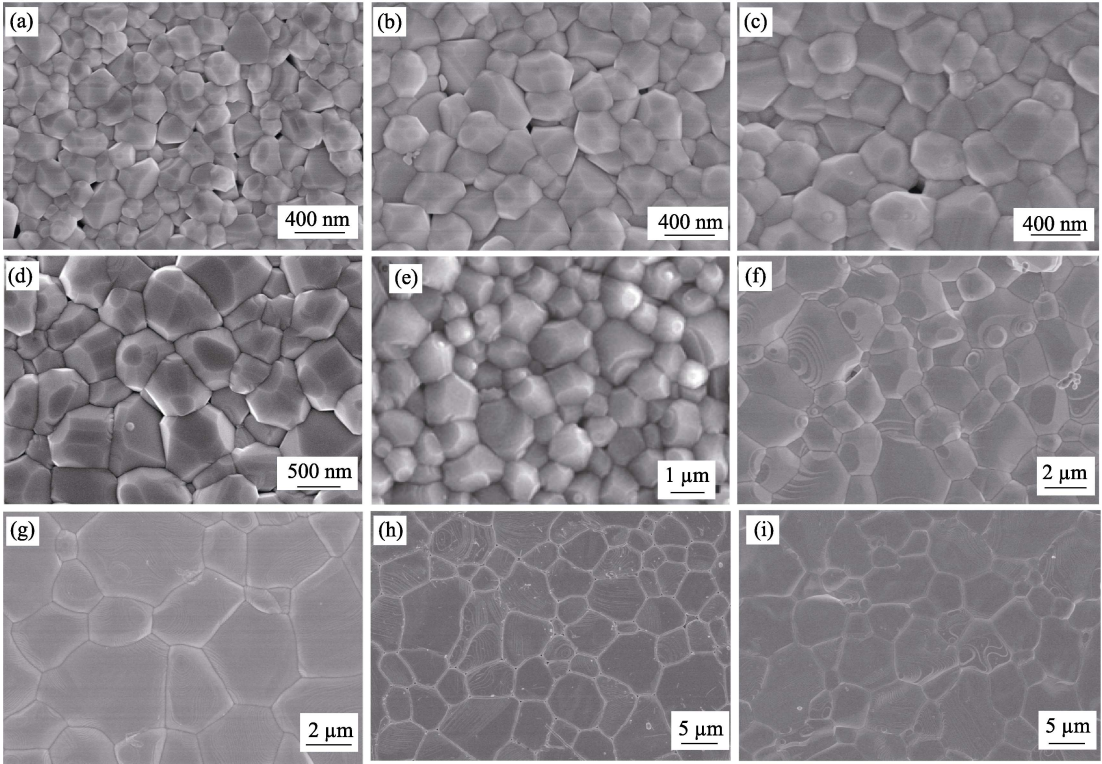


图 1 不同晶粒尺寸的 BaTiO₃ 陶瓷的 SEM 照片
Fig. 1 SEM images of BaTiO₃ ceramics with different grain sizes
(a) 0.25 μm ; (b) 0.34 μm ; (c) 0.48 μm ; (d) 0.76 μm ; (e) 1.12 μm ; (f) 2.4 μm ; (g) 4.61 μm ; (h) 7.24 μm ; (i) 10.15 μm

通过计算得到 BaTiO_3 陶瓷的 c/a 值如图 3 所示, 当晶粒尺寸为 $0.25 \mu\text{m}$ 时, $c/a=1.0084$ 。随着晶粒尺寸的增大, c/a 值逐渐变大, 且在晶粒尺寸为 $10.15 \mu\text{m}$ 时达到最大值 1.0105, 此时 BaTiO_3 陶瓷接近于纯四方相结构, 其四方相含量高达 95.5%, 说明 BaTiO_3 陶瓷的四方相含量受陶瓷晶粒尺寸的影响, 这与 Takeuchi 等^[13]研究结果一致。

2.3 BaTiO_3 陶瓷的介电性能分析

不同晶粒尺寸的陶瓷样品在 $-50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 之间的介电温谱如图 4 所示, 陶瓷样品的室温介电常数的大小随着陶瓷晶粒尺寸的增大呈现出先增后减的现象, 并且在晶粒尺寸为 $1.12 \mu\text{m}$ 的陶瓷样品中达到最大值 5628。Arlt 等^[3]认为晶粒中电畴的宽度与晶粒尺寸的平方根成正比, 因此当晶粒尺寸 $>1 \mu\text{m}$ 时, 随着晶粒尺寸的减小, 晶体中 90° 畴的宽度减小, 90° 畴的密度将增大, 晶粒中单位体积内 90° 畴壁的面积将增加。而介电常数的大小主要受 90° 畴壁运动的影响, 因此当 BaTiO_3 陶瓷的晶粒尺寸从 $10.15 \mu\text{m}$

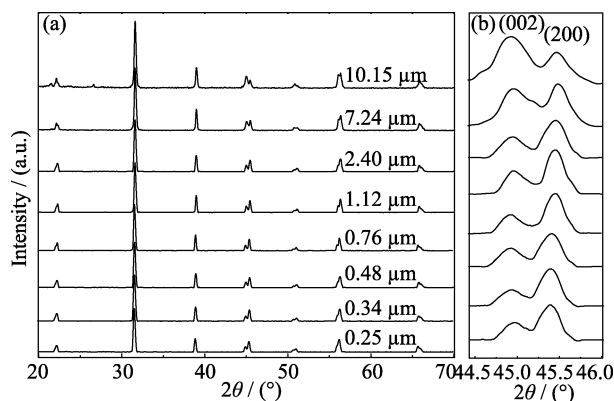


图 2 (a)不同晶粒尺寸 BaTiO_3 陶瓷的 XRD 图谱和 (b) $2\theta=44.5^\circ \sim 46^\circ$ 的局部放大 XRD 图谱

Fig. 2 (a) XRD patterns of BaTiO_3 ceramics with different grain sizes and (b) the magnification of (002)/(200) diffraction peaks

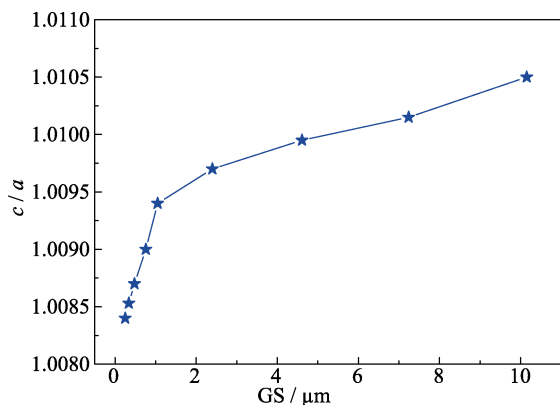


图 3 BaTiO_3 陶瓷的 c/a 比与晶粒尺寸的关系

Fig. 3 c/a ratio as a function of grain size (GS) for BaTiO_3 ceramics

降低到 $1.12 \mu\text{m}$ 时, 将伴随着介电常数的增大。当晶粒尺寸 $<1 \mu\text{m}$ 时, 随着晶粒尺寸的进一步降低, 单位体积内低介电常数的晶界所占的比例将明显提高, 高介电常数的晶粒芯所占比例将降低, 而低介电常数的晶界数量增加对 BaTiO_3 陶瓷的整体性能起到“稀释”的作用^[14], 从而降低 BaTiO_3 细晶陶瓷的介电性能, 因此当晶粒尺寸从 $1.12 \mu\text{m}$ 降低到 $0.25 \mu\text{m}$, 又伴随着介电常数的降低。

BaTiO_3 陶瓷的两个相变温度 $T_{\text{O-T}}$ 、 $T_{\text{T-C}}$ 与陶瓷晶粒尺寸的关系如图 5 所示。具有大晶粒尺寸的 BaTiO_3 陶瓷($10.15 \mu\text{m}$)的正交相-四方相相变温度为 17.96°C , 居里温度为 125.6°C ; 而具有小晶粒尺寸的 BaTiO_3 陶瓷(250 nm)的正交相-四方相相变温度上升至 28.2°C , 居里温度降低至 122.5°C 。随着晶粒尺寸的减小, BaTiO_3 陶瓷的 $T_{\text{T-C}}$ 降低而 $T_{\text{O-T}}$ 却升高, 这是由于晶粒内部晶体场减弱、表面效应增大, 从而产生热力学尺寸效应的缘故^[15-17]。并且两者的变化趋势与 Sun 等^[18]使用唯象理论计算所得到的结果一致。

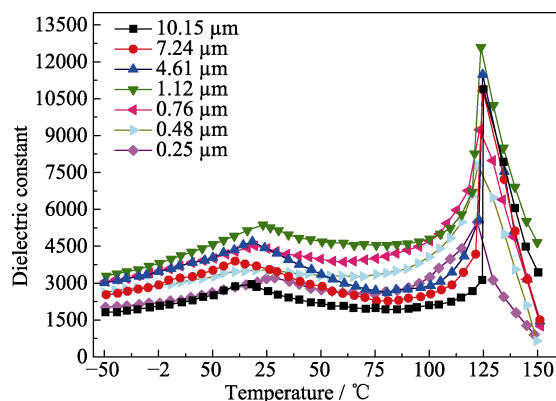


图 4 不同晶粒尺寸 BaTiO_3 陶瓷的介电温谱

Fig. 4 Dielectric constant as a function of temperature for BaTiO_3 ceramics with different grain sizes

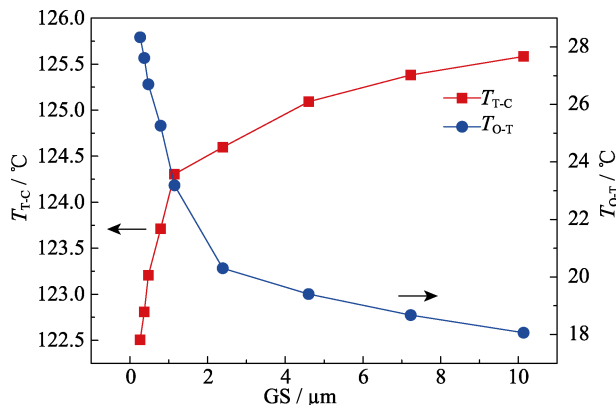


图 5 BaTiO_3 陶瓷的 $T_{\text{O-T}}$ 和 $T_{\text{T-C}}$ 随晶粒大小的变化关系

Fig. 5 $T_{\text{O-T}}$ and $T_{\text{T-C}}$ as a function of grain size for BaTiO_3 ceramics

2.4 BaTiO₃ 陶瓷的压电性能分析

不同晶粒尺寸 BaTiO₃ 陶瓷的压电常数 d_{33} 如图 6 所示。压电常数 d_{33} 随晶粒尺寸的增大呈现出先增后减的趋势。当平均晶粒尺寸分别为 10.15 和 7.24 μm 时, d_{33} 分别为 160 pC/N 和 179 pC/N, 低于 Jaffe 等^[5]报道的 191 pC/N。随着晶粒尺寸的减小, d_{33} 逐渐增大, 并在晶粒尺寸为 1.12 μm 时达到最大值 279 pC/N。但当晶粒尺寸下降到 1.12 μm 以下时, 压电常数 d_{33} 快速地减小, 拥有最小晶粒尺寸 0.25 μm 的 BaTiO₃ 陶瓷的 d_{33} 只有 68 pC/N。

钙钛矿结构的压电陶瓷的压电效应主要受到 90°畴壁移动的影响^[19]。畴壁移动所受到的阻力会随着畴壁面积的增加而增大, 而减小畴壁面积有利于畴壁对外加电场做出更快速的响应^[20]。因此当 BaTiO₃ 陶瓷的晶粒尺寸 $>1 \mu\text{m}$ 时, 由于 90°畴的宽度随着晶粒尺寸的减小而减小, 90°畴宽度的减小意味着 90°畴壁的面积减小, 更小的畴壁面积带来更快的响应速度, 所以压电性能随着晶粒尺寸的减小而变强。而在晶粒尺寸 $<1 \mu\text{m}$ 的情况下, 当晶粒尺寸继续减小时, 晶界体积所占的比例明显提高, 晶界对畴壁的夹持作用将进一步加强, 促使 90°畴壁移动的阻力大幅度提高; 其次晶粒尺寸减小导致的热力学尺寸效应使得晶格常数 c/a 值减小, 并且导致 BaTiO₃ 的自发极化强度降低, 这两个因素都将引起压电常数 d_{33} 的减小^[6]。

2.5 BaTiO₃ 陶瓷的铁电性能分析

不同晶粒尺寸 BaTiO₃ 陶瓷的电滞回线如图 7 所示。在 50 kV/cm 的电场作用下, 晶粒尺寸为 0.25 μm 的 BaTiO₃ 陶瓷的饱和极化强度 P_s 只有 17.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 随着晶粒尺寸的增大, 饱和极化强度 P_s 逐渐增大, 并在晶粒尺寸为 7.24 μm 时达到 25.15 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。这说明在相同电场作用下, 大晶粒尺寸陶瓷的极化强度大于小晶粒尺寸陶瓷。

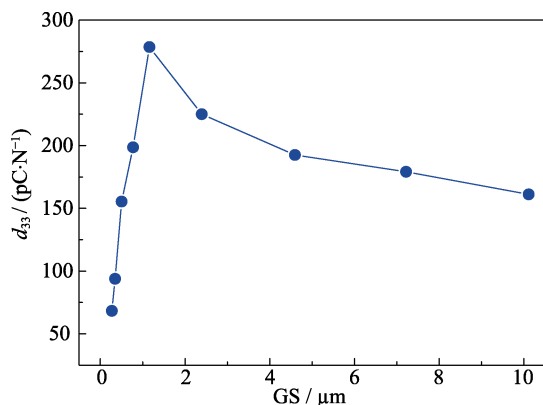


图 6 BaTiO₃ 陶瓷的压电常数 d_{33} 随晶粒尺寸的变化关系
Fig. 6 Piezoelectric constant d_{33} as a function of grain size for BaTiO₃ ceramics

剩余极化强度 P_r 、矫顽场 E_c 与陶瓷晶粒尺寸的关系如图 8 所示。剩余极化强度 P_r 代表的是当外电场减小为零时, BaTiO₃ 陶瓷内部仍然保留的极化强度, 反映 BaTiO₃ 陶瓷在没有外电场时极化强度的大小。从图 8 可以看出, P_r 随着晶粒尺寸的增大整体呈增大趋势, 从 6.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 增大到 11.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。当晶粒尺寸 $<1 \mu\text{m}$ 时, P_r 快速增大, 但晶粒尺寸增大到 1 μm 以上, P_r 的增大速度变缓并逐渐趋于饱和, 这主要归因于陶瓷晶粒的热力学尺寸效应, 即晶粒愈小, 其表面所占的比例愈高, 晶粒内产生的晶体场较小, 导致偶极子之间的长程相互作用较弱, 铁电性较弱, 所以剩余极化强度较小。

矫顽场 E_c 是使 BaTiO₃ 陶瓷内部极化强度减小到零时需要施加的反向电场, 图 8 中显示矫顽场 E_c 的变化趋势正好与 P_r 相反, 随着晶粒尺寸从 0.25 μm 增加到 10.15 μm , E_c 从 8.6 kV/cm 减小到 4.1 kV/cm。矫顽场反映电畴翻转的难易程度, 晶粒尺寸的降低导致表面所占体积的比例增大, 这种表面结构相对于晶粒内部的铁电相而言是一种缺陷, 它们对电畴具有钉扎效应, 使得电畴难于翻转。

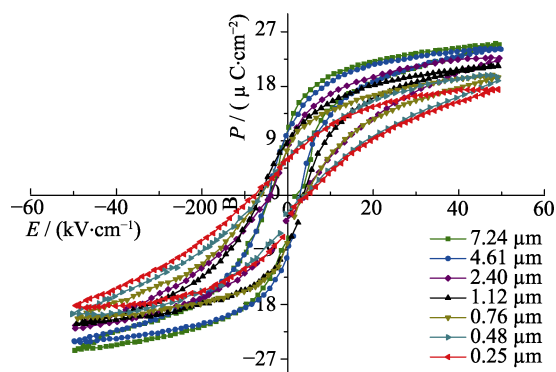


图 7 室温下不同晶粒尺寸 BaTiO₃ 陶瓷的电滞回线
Fig. 7 P - E hysteresis loops of BaTiO₃ ceramics with different grain sizes at room temperature

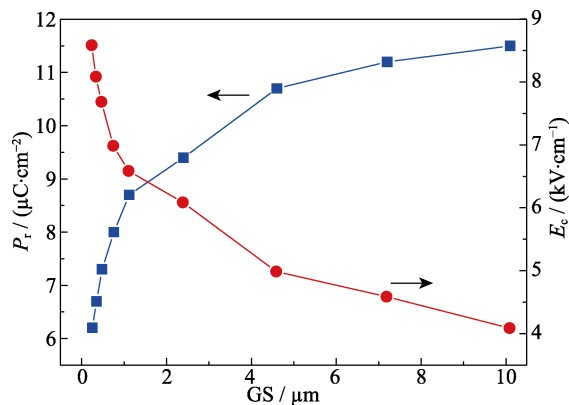


图 8 剩余极化强度 P_r 、矫顽场 E_c 与陶瓷晶粒尺寸的关系
Fig. 8 Remanent polarization P_r , coercive field E_c as a function of the grain size for BaTiO₃ ceramics

3 结论

对不同晶粒尺寸陶瓷的研究发现, 随着 BaTiO_3 晶粒尺寸的增大, c/a 值逐渐变大, 居里温度 $T_{\text{T-C}}$ 逐渐提高, 而正交相-四方相相变温度 $T_{\text{O-T}}$ 逐渐降低, 室温相对介电常数大体呈现出先增大后减小的趋势, 并在晶粒尺寸为 $1.12 \mu\text{m}$ 时, 达到最大值。此时, BaTiO_3 陶瓷样品的压电常数 d_{33} 达到最大值 279 pC/N 。另外, 研究还发现, P_r 随晶粒尺寸的增大而增大, 而矫顽场 E_c 则表现出相反的趋势, 说明 BaTiO_3 陶瓷的四方相含量受陶瓷晶粒尺寸的影响。

参考文献:

- [1] KNIEKAMP H, HEYWANG W. Depolarisationseffekte in polykristallin gesintertem BaTiO_3 . *Naturwissenschaften*, 1954, **41**(3): 61.
- [2] KINOSHITA K, YAMAJI A. Grain-size effects on dielectric properties in barium titanate ceramics. *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**(1): 371–373.
- [3] ARLT G, HENNINGS D, DE WITH G. Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics. *J. Appl. Phys.*, 1985, **58**(4): 1619–1625.
- [4] HOSHINA T, TAKIZAWA K, LI J, *et al.* Domain size effect on dielectric properties of barium titanate ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2008, **47**(9S): 7607.
- [5] JAFFE B, COOK W R, JAFFE H. *Piezoelectric Ceramics*. London: Academic Press, 1971.
- [6] ZHENG P, ZHANG J L, TAN Y Q, *et al.* Grain-size effects on dielectric and piezoelectric properties of poled BaTiO_3 ceramics. *Acta Mater.*, 2012, **60**(13): 5022–5030.
- [7] KARAKI T, YAN K, ADACHI M. Barium titanate piezoelectric ceramics manufactured by two-step sintering. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2007, **46**(10S): 7035.
- [8] KARAKI T, YAN K, ADACHI M. Subgrain microstructure in high-performance BaTiO_3 piezoelectric ceramics. *Appl. Phys. Express*, 2008, **1**(11): 111402.
- [9] CHEN I W, WANG X H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. *Nature*, 2000, **404**(6774): 168–171.
- [10] KARAKI T, YAN K, ADACHI M. Barium titanate piezoelectric ceramics manufactured by two-step sintering. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2007, **46**(10S): 7035.
- [11] SMOLUCHOWSKI R. Theory of grain boundary diffusion. *Phys. Rev.*, 1952, **87**(3): 482.
- [12] WANG X H, DENG X Y, BAI H L, *et al.* Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, II: BaTiO_3 and Ni-Cu-Zn ferrite. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89**(2): 438–443.
- [13] TAKEUCHI T, TABUCHI M, KAGEYAMA H, *et al.* Preparation of dense BaTiO_3 ceramics with submicrometer grains by spark plasma sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(4): 939–943.
- [14] 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. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, **26**(14): 2889–2898.
- [15] LU S G, MAK C L, WONG K H. Low-temperature preparation and size effect of strontium barium niobate ultrafine powder. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**(1): 79–84.
- [16] LU S, LIU H, HAN Y, *et al.* Phase transition of nanophase ferroelectric PbTiO_3 ultrafine powders. *Ferroelectr. Lett. Sect.*, 1994, **18**(3/4): 115–120.
- [17] LU S G, LI B R, MAK C L, *et al.* Preparation, properties and application prospects of ferroelectric nanomaterials. *J. Inorg. Mater.*, 2004, **19**(6): 1231–1239.
- [18] SUN T, WANG X, WANG H, *et al.* A phenomenological model on phase transitions in nanocrystalline barium titanate ceramic. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **93**(9): 2571–2573.
- [19] DAMJANOVIC D, DEMARTIN M. The Rayleigh law in piezoelectric ceramics. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1996, **29**(7): 2057.
- [20] MA N, ZHANG B P, YANG W G, *et al.* Phase structure and nano-domain in high performance of BaTiO_3 piezoelectric ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2012, **32**(5): 1059–1066.