

铅基织构压电陶瓷的发展历程、现状与挑战

吴杰^{1,2}, 杨帅¹, 王明文¹, 李景雷¹, 李纯纯¹, 李飞¹

(1. 西安交通大学 电子科学与工程学院, 电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 西安 710049; 2. 西安工业大学 材料与化工学院, 陕西省光电功能材料与器件重点实验室, 西安 710021)

摘要: 压电材料是一种重要的信息功能材料, 能够实现机械能与电能之间的相互转化。近年来, 织构压电陶瓷技术已经成为研发新一代高性能压电材料的重要途径。通过调控晶粒的取向排布, 织构压电陶瓷表现出类似压电单晶的优异压电性能和机电性能, 并具有良好的温度稳定性。同时, 作为多晶陶瓷, 织构陶瓷保留了传统陶瓷材料的制备加工简单、机械性能良好及适用共型异形等优点。本文围绕钛酸铅(PbTiO₃, PT)基压电材料体系, 从织构压电陶瓷制备技术、织构用籽晶模板以及织构压电陶瓷技术的发展历程和研究现状等方面, 对相关研究结果进行系统梳理, 总结织构压电陶瓷技术优势。在此基础上, 分析了铅基织构压电陶瓷的模板筛选理论、织构陶瓷微观结构和宏观性能之间的构效关系, 以及基于织构压电陶瓷的压电器件开发等方面存在的科学难题和未来挑战。本文旨在全面介绍织构压电陶瓷技术和理论, 帮助研究者深入认识织构压电陶瓷技术, 推动高性能压电陶瓷研发和制备技术发展, 进而助力我国高端压电器件的创新和跨越发展。

关键词: 织构陶瓷; 铅基压电材料; 模板籽晶生长法; 片状微晶模板; 综述

中图分类号: O482 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)06-0575-12

Textured PT-based Piezoelectric Ceramics: Development, Status and Challenge

WU Jie^{1,2}, YANG Shuai¹, WANG Mingwen¹, LI Jinglei¹, LI Chunchun¹, LI Fei¹

(1. Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education, School of Electronic Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Photoelectric Functional Materials and Devices, School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

Abstract: Piezoelectric materials, which serve as converters between mechanical energy and electric energy, are important functional materials. Recently, the technology for textured piezoelectric ceramics has become an important technical approach for developing the next generation of high-performance piezoelectric materials. By tailoring grain orientation, textured piezoelectric ceramics exhibit properties akin to single crystals, exhibiting enhanced piezoelectric and electromechanical properties, as well as improved thermal stability. Furthermore, as polycrystalline ceramics, textured ceramics inherit the advantages of traditional ceramic materials, including ease of fabrication, favorable mechanical properties, and suitability of special-shape and syntype. This paper provides a brief introduction to texturing technique, development of perovskite templates for textured ceramics, and research results related to lead

收稿日期: 2024-12-23; 收到修改稿日期: 2025-02-05; 网络出版日期: 2025-02-19

基金项目: 国家自然科学基金(52325205, 52302154); 陕西省重点研发技术项目(2024PT-ZCK-14); 国家重点研发技术项目(2024YFB3211800)

National Natural Science Foundation of China (52325205, 52302154); Key R&D Project of Shaanxi (2024PT-ZCK-14); National Key R&D Program of China (2024YFB3211800)

作者简介: 吴杰(1989-), 男, 副教授. E-mail: hitwujie@163.com

WU Jie (1989-), male, associate professor. E-mail: hitwujie@163.com

通信作者: 李飞, 教授. E-mail: ful5@xjtu.edu.cn

LI Fei, professor. E-mail: ful5@xjtu.edu.cn

titanate (PbTiO_3 , PT) based textured piezoelectric ceramics. It systemizes the development and status of the piezoelectric textured ceramics while summarizing their technical advantages. Additionally, the existing scientific problems and future challenges of PT-based textured piezoelectric ceramics are analyzed, focusing on the suitability of templates and matrix *via* theoretical prediction, the relationship between microstructure and macroscopic properties of textured ceramics, and piezoelectric devices based on textured piezoelectric ceramics. By reviewing the PT-based textured piezoelectric ceramics, this paper aims to provide an in-depth introduction to texturing techniques and theories, seeks to enhance understanding of textured piezoelectric ceramics, and promotes the development of high-performance piezoelectric materials. This work is expected to benefit the breakthrough innovation and leap forward development of next generation high-end piezoelectric devices.

Key words: textured ceramic; lead-based piezoelectric material; templated grain growth method; micro-platelet template; review

压电材料是一种可以实现机械能与电能相互转化的功能材料。当施加机械应力使压电材料产生形变时,压电材料表面会产生正比于机械形变的电荷,这种现象被称为压电效应。反之,当压电材料在外加电场作用下产生对应比例的机械形变时,该现象被称为逆压电效应。压电效应最早于 1880 年被居里兄弟发现。在第一次世界大战期间,为了应对德军的潜艇,朗兹万等将石英晶体用于船舶声呐,开启了压电材料的重要应用。从此,压电材料及其器件受到广泛关注,各方开始加大对相关领域研究的投入。近年来,压电材料的性能不断提高,材料种类不断扩展,形成了涵盖压电单晶、压电陶瓷、压电薄膜、有机聚合压电材料及压电复合材料等在内的庞大压电材料体系^[1-5]。目前已报道的压电单晶的压电系数超过 4000 pC/N ^[6],比石英晶体提高了几个数量级。压电材料及其制备技术的进步推动了压电器件的研发和应用,这些器件广泛应用于信息与通信、数据存储、医疗诊断、工业自动化、精密驱动等诸多领域^[7-9],典型的应用包括水下声呐、医用超声换能器、微纳米定位系统、加速度计、应力传感器、压电马达、纳米扫描探针及自适应光学精密聚焦驱动等。

根据组成元素种类是否含铅,压电材料可分为铅基压电材料和无铅压电材料。近年来,随着铅限制条约和环保意识增强,以 $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ 、 BaTiO_3 、 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ 等为代表的无铅压电材料受到学术界的关注,涌现出一大批创新性研究成果^[10-15]。然而,目前大多数无铅压电材料在性能和稳定性方面存在不足,大多仍限于实验室研究阶段,尚未实现大规模实用化,主流压电器件仍以铅基压电材料为主。特别是锆钛酸铅($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, PZT)陶瓷,通过掺杂改性、组元优化等手段形成了庞大的 PZT 陶瓷家族,具有压电性能优异、制备工艺简单、成本低廉和易于加工等特点,长期占据着压电陶瓷商业应

用的绝对主导地位。

目前,主流 PZT 陶瓷的压电系数大都在 $200\sim 700 \text{ pC/N}$ 之间。但是,随着压电器件向高性能化、小型化与集成化方向发展,对压电材料的性能提出了更高的要求。受限于材料的压电系数与居里温度,传统优化手段已无法继续提高 PZT 陶瓷的性能参数,电学性能瓶颈长期难以被打破。压电材料性能偏低已经成为高端压电器件发展的关键瓶颈。20 世纪末期,以美国宾州州立大学等为代表的研究机构突破了大尺寸弛豫铁电单晶制备技术,成功生长出可用于压电器件的大尺寸铌镁酸铅-钛酸铅($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$, PMN-PT)单晶^[16]。基于工程畴技术,准同型相界(MPB)组分的 PMN-PT 单晶的压电系数 d_{33} 达到 2000 pC/N ,机电耦合系数 k_{33} 大于 0.90 ^[17-19]。通过微量稀土掺杂,可进一步提高压电单晶的性能,特别是 Sm 掺杂的 PMN-PT 单晶的压电系数超过 4000 pC/N ^[6]。该数值比商用 PZT 陶瓷提升了近一个数量级。尽管压电单晶材料及其制备技术的不断发展在一定程度上缓解了高性能压电材料短缺的问题,但是现有的压电单晶制备技术大都基于熔融-凝固法,所制备的单晶材料体系十分有限,且在组分均匀性、批次间稳定性、质量控制、成本控制等方面尚有不足。因此,压电单晶目前仅在某些特殊场景和高端装备中得到少量应用,在机械加工、成阵应用及大规模推广上面临较大挑战。开发可替代 PZT 陶瓷的高性能压电材料成为 21 世纪以来该领域亟待解决的热点和难点问题。

织构陶瓷技术通过调控多晶陶瓷内部晶粒的生长方向,形成晶粒沿性能优势方向取向排列的特殊结构,从而使多晶陶瓷在优势方向上表现出类似单晶材料的各向异性,显著提升多晶陶瓷的压电性能^[20-22]。采用特殊技术制备的[001]取向织构压电陶瓷的压

电系数比普通无取向压电陶瓷高 2~4 倍,达到同类单晶材料的 50%~70%。高质量织构陶瓷的 d_{33} 可超过 1000 pC/N,部分体系甚至可以达到 1950 pC/N 以上^[23-24]。织构陶瓷在提高材料压电性能的同时,保持了多晶陶瓷材料组分均匀、易加工、可共型异形加工及可适用体系较广等优点。织构陶瓷技术在压电材料中的成功应用,为开发可替代传统商用 PZT 陶瓷的高性能压电陶瓷材料提供了极具潜力的解决方案。本文将围绕织构陶瓷相关技术,着重汇总 PT 基织构压电陶瓷的研究成果,并探讨铅基压电陶瓷的发展现状、面临的问题和挑战,以期对未来织构陶瓷技术的持续发展和应用拓展提供一定的探索性指导。

1 铅基织构压电陶瓷的发展现状

1.1 织构陶瓷简介

根据材料内部是否存在晶界,晶体材料可分为单晶和多晶陶瓷。单晶是一整个晶粒,内部不存在晶界。而多晶陶瓷则由许多紧密堆积的晶粒组成,晶粒之间以晶界分隔。通常,多晶陶瓷中晶粒取向相对杂乱。但在某些特殊条件下,陶瓷中的晶粒会沿某些方向择优排列,形成晶体学上的择优取向。这种组织结构和聚集排列状况类似于天然织物的结构和纹理,因此被称为织构(Texture)^[25]。晶粒沿某一方向取向排布的压电陶瓷通常被称为织构压电陶瓷(或晶粒取向陶瓷)。图 1 给出了单晶、传统多晶陶瓷和织构陶瓷的微观结构示意图,图中红色箭头表示某一特定晶轴方向。织构陶瓷的独特晶粒取向排布结构使其在优势方向上表现出类似单晶的各向异性,进而展现出类似单晶的宏观性能。

不同晶格结构的铁电材料具有不同的自发极化方向。在单晶特定方向上施加外电场极化后,会形成不同的工程畴构型^[17-18]。不同工程畴结构表现出显著不同的宏观性能。例如,三方(R)相晶体沿[001]方向极化形成的“4R”工程畴,具有最优的纵向压电系数 d_{33} ;而沿[111]方向极化形成的“1R”构型的纵向压电系数最低,但剪切压电系数 d_{15} 却非常高。织构压电陶瓷在优势方向上表现出的结构各向异性,

能够实现类似单晶材料的工程畴调控,从而调控材料宏观性能,如显著提升陶瓷压电性能。此外,织构陶瓷表现出类似单晶的宏观性能,其本质仍是多晶陶瓷,具有与传统陶瓷材料类似的力学性能,且组分均一,适用于异形共型器件的加工。

织构陶瓷的取向度可以用织构度表示。织构度最常用的计算方法是基于 X 射线衍射(XRD)的峰强数据,按照 Lotgering 公式计算^[26]:

$$F_{001} = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \quad (1)$$

$$P = \frac{\sum I_{(001)}}{\sum I_{(hkl)}} \quad (2)$$

$$P_0 = \frac{\sum I_{0(001)}}{\sum I_{0(hkl)}} \quad (3)$$

式中, F_{001} 表示织构陶瓷沿<001>方向的织构度, I 为织构陶瓷 XRD 峰强, I_0 为普通陶瓷 XRD 峰强。通常,规定理想单晶的织构度为 1,无取向陶瓷的织构度为 0。但是由于 XRD 主要反映样品表面衍射特征的统计平均值,采用 XRD 峰强计算的织构度相对粗略,特别是当晶粒取向排列程度特别高时, Lotgering 公式计算的结果区别不明显。背散射电子衍射(Electron Back Scatter Diffraction, EBSD)技术可以直观观测陶瓷表面晶粒取向分布情况,但是观测面积通常限于几百微米尺度。此外,极图法和摇摆曲线法也是表征陶瓷织构度的有效手段。利用 March-Dollase(M-D)方程拟合^[27],也可以得到表征陶瓷取向度的另一参量——织构因子 r ,它表示材料整体偏离理想晶轴方向的程度。简化的 M-D 方程如下:

$$F(r, \omega) = A \left(r^2 \cos^2 \omega + \frac{\sin^2 \omega}{r} \right)^{-3/2} + B \quad (4)$$

式中, $F(r, \omega)$ 为多重随机分布的取向函数, ω 为测量方向与晶轴方向夹角, A 、 B 为拟合系数。

织构陶瓷的制备技术有很多,针对不同特点的材料需要采用不同的织构技术^[28-30]。例如,在强磁场环境下进行烧结可以实现磁性材料的取向生长;晶格结构高度各向异性的材料,可以通过热压烧结、热锻工艺等技术制备织构陶瓷;某些材料的粉体天然具有各向异性形貌,通过简单的机械剪切就可完成晶粒的定向排列。然而,PT 基压电材料大多具有赝立方简单钙钛矿结构,晶胞参数在各个方向上的差别较小。在自然生长环境下,此类材料的晶粒通常为各向同性的等轴晶粒,目前大多数织构陶瓷制备技术难以驱动晶粒的取向生长和排列。尽管有些技术可行,但是需要极高的压力或大的温度梯

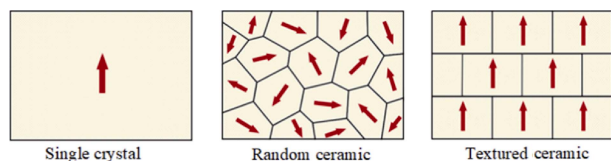


图1 单晶、传统多晶陶瓷和织构陶瓷的结构示意图
Fig. 1 Schematic micro-morphology of single crystal, random ceramic and textured ceramic

度。模板籽晶生长(Templated Grain Growth, TGG)法是一种能够有效实现陶瓷材料的等轴晶格结构高度择优取向的手段^[20, 25]。TGG 法的技术思路如图 2 所示^[31]。在等轴粉体中引入定向排列的具有形貌各向异性的籽晶模板, 烧结过程中模板引导粉体沿排列方向外延生长, 最终形成晶粒取向排布的织构压电陶瓷。该技术具有工艺简单、设备要求低和适用性强等特点, 21 世纪初在 PMN-PT 陶瓷中首次成功实施应用后^[32-33], 经过 20 多年的发展, 已成为目前最常用的织构压电陶瓷制备技术, 有效提高了压电材料的电学性能。

织构压电陶瓷的材料设计借鉴了单晶材料的畴工程理论。为了达到最佳的压电性能提升效果, 通常选择自发极化活性最高的状态。例如, 三方(R)相和正交(O)相的铁电体自发极化方向分别沿 $\langle 111 \rangle$ 和 $\langle 011 \rangle$, 在 $[001]$ 方向极化形成的“4R”或“4O”工程畴表现出最佳的压电性能; 四方(T)相铁电体自发极化沿 $\langle 001 \rangle$, 在 $[001]$ 方向极化形成的“1T”畴结构则表现出最低的压电性能。因此, 设计织构陶瓷材料时, 必须考虑目标材料实际使用的工程畴构型。例如, 若基体材料以三方相为主, 则制备 $[001]$ 取向织构陶瓷可以获得最佳的压电性能。此外, 在应用 TGG 法制备织构陶瓷时, 选择籽晶模板至关重要。一般要求陶瓷粉体粒径较小, 而模板需具有高径厚比、与基体材料相近的晶格常数以及稳定的理化性质, 且其粒径要明显大于陶瓷粉体。理想模板的径厚比大于 10, 晶格常数偏差应小于 5%。因此, 采用 TGG 法制备 PT 基织构压电陶瓷时, 通常选择具有钙钛矿结构的高径厚比钛酸盐微晶作为籽晶模板。

1.2 织构陶瓷用籽晶模板

TGG 法制备织构压电陶瓷的一个关键在于合成理想的籽晶模板。理想的模板应具有以下特征: 与基体材料相近的晶格常数, 高径厚比, 与基体粉体粒径相匹配的尺寸, 以及在基体材料中具有稳定的理化性质。钛酸盐 $MTiO_3$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Ca}$ 等) 的晶格常数与 PT 基压电陶瓷材料的晶格常数接近, 是理想的模板材料。然而, 简单钙钛矿结构使得

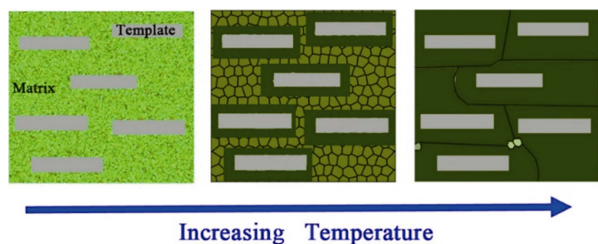


图 2 TGG 法示意图^[31]

Fig. 2 Schematic of the TGG process^[31]

这些钛酸盐材料难以直接生成形貌各向异性的微晶。自然界中存在一类具有层状类钙钛矿结构的材料, 由钙钛矿层和结合作用力弱的中间层交替堆叠而成。图 3 给出了几种典型层状类钙钛矿材料的晶格结构。这类材料沿 c 轴方向的高度晶格不对称性, 使其在温和条件下就能够生成形貌各向异性的微晶体。采用简单的熔盐法即可大规模合形成形貌各向异性的层状钙钛矿产物^[34-35]。同时, 这类结构的中间层和 A/B 位离子可较容易地被其他离子取代, 转化为简单钙钛矿结构, 并保持前驱物微晶的形貌各向异性。这种通过前驱体反应合成钙钛矿结构形貌各向异性微晶的方法被称为拓扑化学转化(Topochemical Conversion, TMC)法^[36-38]。目前, 用于织构压电陶瓷制备的大部分钙钛矿模板均采用该工艺方法合成。已报道并用于织构压电陶瓷制备的钙钛矿结构模板包括钛酸钡、钛酸锶、钛酸铅、钛酸铋钠、铋酸钠等, 本文仅着重介绍 PT 基织构压电陶瓷制备最常用的钛酸钡、钛酸锶及钛酸铅模板微晶的研究进展。

1.2.1 片状钛酸锶微晶

钛酸锶(SrTiO_3 , ST)室温下呈立方钙钛矿结构, 其片状微晶的制备研究可追溯至早期文献。初期, 大部分研究都选用 Ruddlesden-Popper 结构的 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 片状微晶作为 TMC 法制备(001)片状钛酸锶微晶的前驱体^[39-40]。然而该前驱体的尺寸很大($\sim 40 \mu\text{m}$)且径厚比较小(~ 7), 导致产物 ST 微晶尺寸仍较大($20\sim 40 \mu\text{m}$)。图 4(a)展示了以 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 为前驱物合成的 ST 微晶的典型形貌, 但晶粒过大会降低材料的机械性能。Saito 等^[41]首次采用片状 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 前驱微晶合成尺寸较小($\sim 10 \mu\text{m}$)、径厚比高(>10)的 ST 微晶薄片。但后续研究发现, 该途径合成的 ST 微晶薄片并非单晶片, 而是由微小晶粒聚合形成的多晶聚合体(图 4(b))^[42]。这种多晶聚合体模板难以在 TGG 法制备织构陶瓷过程中

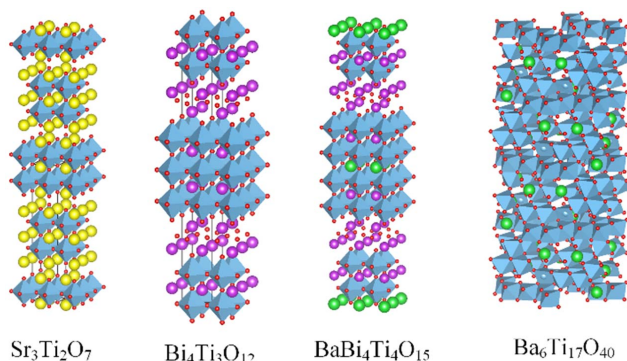


图 3 几种典型的层状类钙钛矿材料的晶体结构

Fig. 3 Crystal structures of some typical layer-perovskite materials

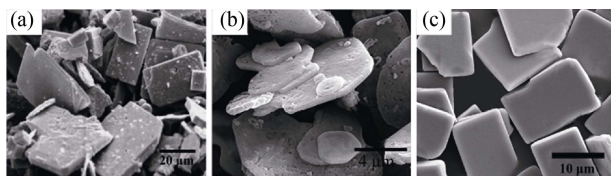


图4 采用(a) $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ^[40]、(b) $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ^[42]和(c) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ^[43]前驱微晶合成的片状 SrTiO_3 微晶的微观形貌

Fig. 4 Micro-morphologies of SrTiO_3 platelets synthesized using (a) $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ^[40], (b) $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ^[42] and (c) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ^[43] precursors

有效地引导陶瓷基体择优取向生长,导致织构陶瓷质量欠佳。此后,作者本人选择片状 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 微晶作为前驱体,通过与过量 SrCO_3 在 KCl 熔盐环境中直接发生 TMC 反应,获得了平均尺寸约 $10\ \mu\text{m}$ 的 SrTiO_3 片状微晶,且所有微晶为形状较规则的矩形单晶片(图 4(c))^[43]。

1.2.2 片状钛酸钡微晶

TMC 法合成片状钙钛矿结构微晶的典型案例是片状钛酸钡(BaTiO_3 , BT)微晶。Liu 等^[44]利用片状 $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 前驱微晶成功合成了直径 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 、厚度约 $0.5\ \mu\text{m}$ 的(001)片状 BT 微晶。Krzmanec 等^[45]则采用不同尺寸的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 片状前驱物,合成了尺寸大小从 $200\ \text{nm}$ 到数微米的(001)-BT 薄片微晶。片状 BT 微晶的取向也不仅限于<001>,研究者分别选取 $\text{H}_{1.07}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4$ ^[46-47]和 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ ^[48-49]片状微晶作前驱物,成功合成了<011>和<111>取向的 BT 片状微晶,如图 5 所示。同时, BT 与多种 PT 基压电材料体系有非常好的匹配度,能够有效引导陶瓷基体沿其排列方向取向生长,是目前铅基结构压电陶瓷制备最常用的一种模板材料。

1.2.3 片状钛酸铅微晶

理论上,采用 TGG 法制备 PT 基结构压电陶瓷时选择 PT 微晶作为籽晶模板可有效避免引入额外元素,从而将体系性能的不利影响降到最低。然而,相比于 ST 和 BT 片状微晶,采用 TMC 法合成的 PT 片状微晶尚存在一定问题。已报道的研究均是采用片状 $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 微晶作为反应前驱体。其中, Poterala 等^[50]最早利用 $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 与 PbO 在 NaCl

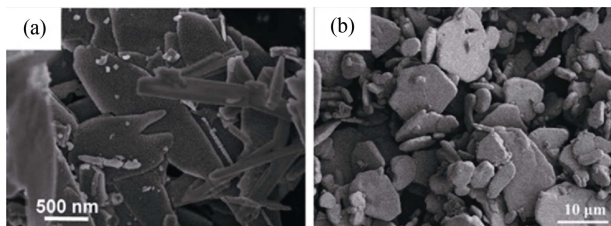


图5 (a) (011)-BT^[47]和(b) (111)-BT^[49]片状微晶的 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of (a) (011)-BT^[47] and (b) (111)-BT^[49] platelets

熔盐中反应合成 PT 片状微晶。图 6(a)展示了该反应产物的微观形貌,表明产物结晶良好且径厚比高。但是由于 Bi^{3+} 和 Pb^{2+} 结构的相似性, $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 并未完全转化为 PT。 Na^+ 与 Bi^{3+} 结合形成类似于 Pb^{2+} 的电荷分布,生成 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ 钙钛矿结构。最终合成产物为 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$ 微晶,而非纯的 PT。此后, Li 等^[51]选择 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 替代 PbO ,并用 KCl 替换 NaCl ,合成了中值粒径(D_{50})约为 $5\ \mu\text{m}$ 的 PT 片状微晶,如图 6(b)所示。虽然该方法成功消除了 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ 成分,但是引入了新的 $\text{Pb}_4\text{Bi}_4\text{Ti}_7\text{O}_{24}$ 副产物。Na 等^[52]则选择 $(\text{PbCO}_3)_2\cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 作为反应原料,当反应温度为 $1050\ ^\circ\text{C}$ 时,得到了含 PbTi_3O_7 副产物的 PT 片状微晶,如图 6(c)所示。继续提高反应温度可以消除 PbTi_3O_7 副产物,但是这将导致 PT 微晶厚度增大,形成等轴块状结构。

1.2.4 针/棒状微晶

TMC 法不仅可以制备二维片状钙钛矿结构的微晶,也常用于制备一维棒/线状微晶。例如, Fu 等^[53]利用 BaTi_2O_5 纳米棒作为反应前驱体,在低煅烧温度下成功合成了棒状 BT 微晶;还可以利用棒状 TiO_2 作为前驱体,在 NaCl-KCl 熔盐中与 BaCO_3 发生高温反应,合成棒状 BT 微晶^[54-55],如图 7 所示。此外,已有研究者合成了 PT 纳米线和纳米棒^[56-58]。但是,目前尚无直接采用一维结构微晶作为籽晶模板制备取向压电陶瓷的报道,这主要受限于现有流延技术难以

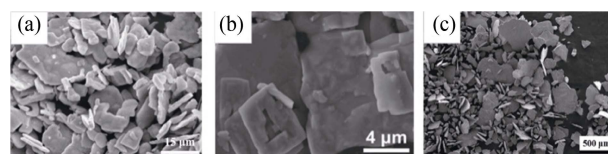


图6 以(a) PbO ^[50]、(b) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[51]、(c) $(\text{PbCO}_3)_2\cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ^[52]为原料通过 TMC 法合成的 PT 片状微晶的微观形貌

Fig. 6 Micro-morphologies of PT platelets synthesized via TMC using (a) PbO ^[50], (b) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[51] and (c) $(\text{PbCO}_3)_2\cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ^[52] as Pb sources

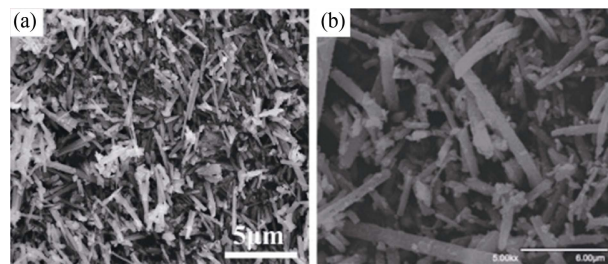


图7 以(a)棒状 BaTi_2O_5 ^[53]和(b)棒状 TiO_2 ^[54]前驱物合成的棒状 BaTiO_3 微晶的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of rod-shape BaTiO_3 microcrystal converted from (a) BaTi_2O_5 ^[53] and (b) TiO_2 ^[54]

定向一维材料。随着 3D 打印技术的成熟及其在更多材料领域的应用, 基于一维钙钛矿微晶的织构压电陶瓷材料设计和制备有望实现快速发展。

1.3 铅基织构压电陶瓷发展历程与研究现状

1.3.1 PMN-PT 织构陶瓷研究与探索

铅基织构压电陶瓷的研究始于 20 世纪末, 随着大尺寸弛豫铁电单晶生长技术的成熟, 为了填补单晶和压电陶瓷性能之间的差距, 同时降低高性能压电材料成本并解决现有单晶生长技术中组分分凝等问题, 研究者基于最具代表性的弛豫铁电材料 PMN-PT 体系开展了织构压电陶瓷技术研究。Sabolsky 等^[32, 59]最先报道了[001]取向的 PMN-PT 织构陶瓷, 选择靠近 MPB 区域的三方相组分作为基体材料, 以 BT 单晶机械剥离形成的薄片作为籽晶模板, 采用 TGG 法成功制备了织构度 $F_{001} \sim 90\%$ 的织构压电陶瓷, 其高场压电系数 $d_{33}^* = 1150$ pC/N, 约为普通无取向陶瓷的 1.6 倍。然而, 由于 BT 片状模板尺寸粗大(径向尺寸 75~150 μm , 厚度 < 75 μm), 生成的 PMN-PT 织构陶瓷的晶粒大小在 100~200 μm 范围内, 因此陶瓷脆性显著增大。随着小尺寸钙钛矿型片状微晶合成技术的发展, 高性能铅基织构压电陶瓷得以快速发展。Richter 等^[60]选用体积分数 5% 的尺寸约 10 μm 的高径厚比片状 BT 籽晶模板, 成功制备出织构度 $F_{001} > 94\%$ 的 PMN-PT 织构陶瓷, 其平均晶粒尺寸 < 30 μm , 如图 8 所示。在织构陶瓷中, 可以观察到稳定存在的 BT 模板, 织构晶粒呈现核壳结构。与同组分无取向陶瓷相比, 压电系数提高约 1.8 倍。

Kwon 等^[61]和 Brosnan 等^[62]分别以片状 SrTiO_3 微晶为模板, 采用 TGG 法成功制备了[001]取向的 PMN-PT 织构陶瓷。与 BaTiO_3 不同, 高温下 SrTiO_3 会与 PMN-PT 发生固溶。在低温下, SrTiO_3 微晶能够引导 PMN-PT 基体取向生长; 随着温度升高, 已

形成的织构晶粒继续引导基体取向生长并发生 ST/PMN-PT 固溶反应, 最终形成无异质模板残留的[001]取向的 PMN-PT 织构陶瓷。得益于 Sr 改性和晶粒的[001]取向排列, 采用 ST 模板制备的 PMN-PT 织构陶瓷电学性能比 BT 模板织构样品更优(图 9)。然而, SrTiO_3 模板在 PMN-PT 体系中不稳定, 导致陶瓷的 F_{001} 偏低, 仅为 81%。并且, Sr^{2+} 进入 PMN-PT 晶格使织构陶瓷居里温度降低。到目前为止, 以 SrTiO_3 微晶作为模板成功制备铅基织构压电陶瓷的案例仅限于 PMN-PT 体系。

Poterale 等^[63-64]使用 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$ (NBT-PT) 片状微晶为籽晶模板, 成功制备了 $F_{001} \sim 92\%$ 的[001]取向 PMN-PT 织构陶瓷。图 10 给出了织构陶瓷[002]_c 衍射峰的极图。与 SrTiO_3 微晶类似, NBT-PT 与 PMN-PT 也会因固溶而无残留。织构陶瓷的压电系数高达 1016 pC/N, 居里温度约为 130 $^\circ\text{C}$ ^[63]。此外, 通过磁场定向技术辅助 TGG 法流延过程中对 NBT-PT 模板定向排列, 可以制备出织构度更高的 PMN-PT 陶瓷, 其压电系数在原有基础上提高 20%, d_{33} 超过 1200 pC/N^[65]。

Amorin 等^[66]和 Thi 等^[67]以 PMN-PT 微晶块体为籽晶模板, 分别合成了[001]取向的 PMN-PT 织构陶瓷。由于模板与基体材料具有相同的化学组成与结构, 有效消除了异质模板的负面影响, 织构陶瓷压电系数 $d_{33} > 1000$ pC/N。但是, PMN-PT 模板的块状结构(图 11)使其定向过程变得十分困难, 通常需要借助其他辅助手段(如热压或磁场定向)以实现块状模板在基体粉料中的取向排布, 因此采用该方法制备的织构陶瓷的织构度较低, 通常小于 90%。

通过探索不同种类籽晶模板在 PMN-PT 陶瓷织构演化过程中的表现, 为后续织构压电陶瓷技术的发展提供了宝贵经验。相比于 BaTiO_3 模板, SrTiO_3 、 PbTiO_3 和基体模板虽能消除异质模板残留带来的

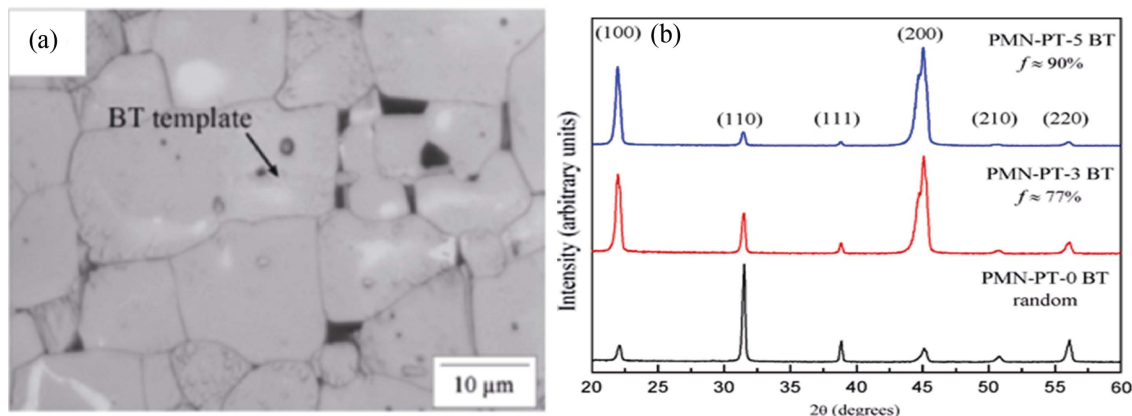


图 8 PMN-PT 织构陶瓷的(a)断面 SEM 照片^[60]和(b) XRD 图谱^[33]

Fig. 8 (a) Cross-sectional SEM image^[60] and (b) XRD patterns^[33] of PMN-PT textured ceramic

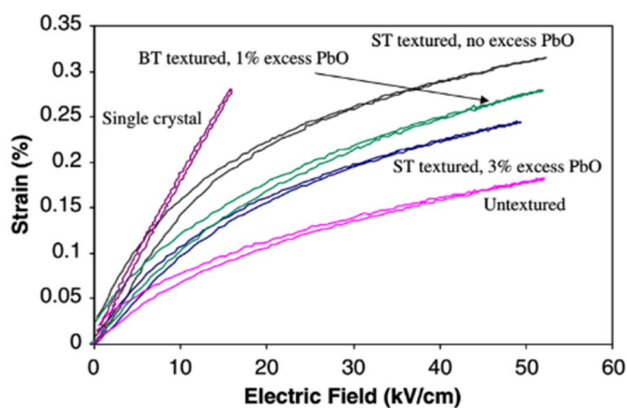


图 9 PMN-PT 单晶、无取向陶瓷以及不同模板织构陶瓷的应变曲线^[62]

Fig. 9 Strain curves of single-crystal, untextured, and textured PMN-PT ceramics with different templates^[62]

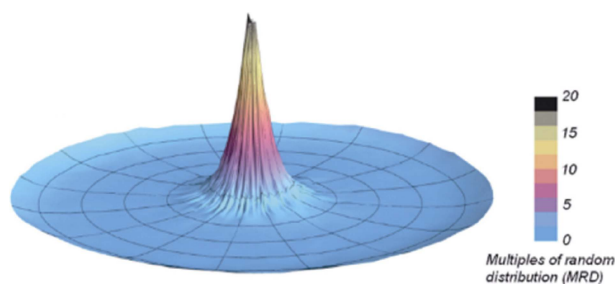


图 10 PMN-PT 织构陶瓷[002]_C 衍射峰对应极图^[63]

Fig. 10 Corrected [002]_C pole figure measured from PMN-PT textured ceramic^[63]

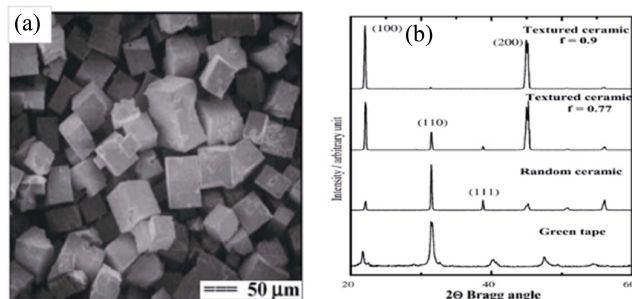


图 11 (a) PMN-PT 微晶模板的 SEM 照片及(b)采用 PMN-PT 模板制备的织构压电陶瓷的 XRD 图谱^[67]

Fig. 11 (a) SEM image of PMN-PT templates and (b) XRD patterns of PMN-PT textured ceramics using PMN-PT templates^[67]

夹持效应, 但是采用 TGG 法制备的相关织构陶瓷的取向度仍偏低。并且, 这几种模板几乎只能在 PMN-PT 体系中有效引导基体粉料取向生长并形成高质量织构陶瓷。作者本人也曾尝试在 $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PIN-PMN-PT)、 $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PYN-PMN-PT) 等材料体系中选用 ST 模板制备织构陶瓷, 但都无法形成明显的晶粒择优取向。尽管有极少数研究报道了 PT 模板织构的铅基压电陶瓷,

但其取向度普遍不高。BT 片状模板合成技术的成熟及其在铅基压电陶瓷体系中优异的引导取向生长表现, 使 BT 模板成为后续铅基结构压电陶瓷体系的首选模板材料。

1.3.2 织构压电陶瓷优化与材料体系拓展

在织构陶瓷研究初期, 为了获得较高的织构度, BT 模板的添加量通常超过基体粉料的 5%(体积分数), 这导致 PMN-PT 织构陶瓷中残留大量的 BT 模板。众所周知, BT 的介电、压电和居里温度远低于 PMN-PT 等弛豫铁电体, 晶胞参数也不同。模板与基体材料间的夹持效应和 BT 自身低的性能, 在一定程度上会损害织构陶瓷的宏观介电及机电性能。Yan 等^[68]研究了残留 BT 模板对 PT 基织构陶瓷的影响, 解释了 PMN-PT 织构陶瓷介电常数相对较低的原因。此后, Yan 等^[69]尝试降低制备 PMN-PT 织构陶瓷的 BT 模板添加量, 并在添加体积分数 1% BT 模板的 PMN-PT 中获得超高织构度($F_{001} \sim 0.98$), 如图 12 所示。该织构陶瓷的压电常数 d_{33} 在已有织构陶瓷性能基础上(~ 800 pC/N)进一步提升到 1000 pC/N 以上。

尽管 PMN-PT 表现出优异的机电和压电性能, 但是其居里温度较低($120 \sim 160$ °C), 限制了 PMN-PT 织构陶瓷稳定使用的温度范围(< 60 °C)。为了解决陶瓷材料的温度稳定性问题, 在二元体系中引入了具有高相变温度的新组元, 形成高居里温度的三元弛豫压电材料体系。在这些体系中, 采用 TGG 法, 以 BT 为籽晶模板, 成功制备了 PMN-PZT^[62, 70]、PIN-PMN-PT^[71-73]、PYN-PMN-PT^[74-75]等体系的[001]晶粒取向的织构陶瓷。表 1 给出了几种三元织构陶瓷材料的性能参数^[60, 70-71, 73-74, 76]。相比于单晶和稀土掺杂压电陶瓷材料, 织构陶瓷在表现高压电系数的同时, 其介电常数并未显著提高。这一特点使织

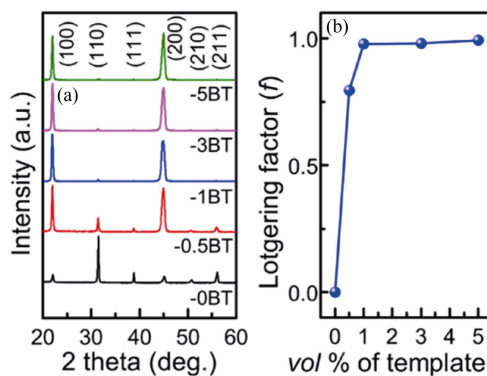


图 12 不同 BT 模板含量 PMN-PT 织构陶瓷的(a)XRD 图谱和(b)织构度^[69]

Fig. 12 (a) XRD patterns and (b) texture degrees of PMN-PT textured ceramics as a function of BT concentration^[69]

表 1 三元铅基织构压电陶瓷的性能参数^[60, 70-71, 73-74, 76]Table 1 Performance parameters of textured ternary PT-based ceramics^[60, 70-71, 73-74, 76]

Composition	Relative permittivity, ϵ_r	$d_{33}/(\text{pC} \cdot \text{N}^{-1})$	Curie temperature, $T_C/^\circ\text{C}$	Ref.
PMN-PZT	/	878 (d_{33}^*)	220	[60]
PMN-PZT	2310	1100	204	[70]
PIN-PMN-PT	/	780	225	[73]
PIN-PMN-PT	2415	841	210	[71]
PYN-PMN-PT	2110	1340 (d_{33}^*)	214	[74]
PZT-PZNN	2300	920 (d_{33}^*)	256	[76]

构压电陶瓷的压电电压常数 g_{33} 远高于无取向压电陶瓷材料。Yan 等^[70]首次报道了 PMN-PZT 织构陶瓷的超高 $d_{33} \times g_{33}$ 值, 达到 $53.8 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$, 约为同类单晶材料的 1.5 倍。

1.3.3 织构陶瓷的液相辅助 TGG 技术进展

TGG 技术在多种铅基铁电材料体系中的应用有效提升了陶瓷材料的电学性能。对比研究这些织构陶瓷的织构度及其机电、压电性能发现, 陶瓷的电学性能与织构度呈正相关。为了进一步验证该结论, 研究者利用相场模型模拟了气孔、模板含量、晶粒取向度、晶粒形状等微观结构对织构陶瓷压电和机电性能的影响规律^[77-78]。模拟结果表明, 影响织构陶瓷压电性能的最主要因素是晶粒取向度。因此, 制备具有超高织构度的织构陶瓷成为优化织构陶瓷压电性能的关键。

TGG 法制备织构陶瓷的物理机制是模板引导织构晶粒异常长大。需要注意的是, 在织构晶粒生长的同时, 随机取向的晶粒也在同步生长。这两种行为在高温烧结过程中形成竞争关系。根据晶粒熟化机制, 当无取向晶粒快速长大后, 大尺寸的织构晶粒将无法继续消耗周围随机晶粒长大, 从而降低织构陶瓷的织构度。因此, 如何有效提高织构晶粒的相对生长速率成为当前研究的难点。在陶瓷烧结过程中, 加入微量液相助剂可以有效提升陶瓷晶粒的生长速率。Seabaugh 等^[79]对液相层中籽晶模板引导基体长大的过程进行了详细的数学描述。在液相层存在的情况下, 取向晶粒的生长速率可以表示为:

$$\frac{dR_T}{dt} = 0.98 \frac{K_m^{2/3} \rho RT}{M \sigma_m} (1 - k_{hkl}) t^{-1/3} + 1.94 K_m^{1/3} t^{-2/3} \quad (5)$$

$$K_m = \frac{DS_0 \sigma_m M}{RT \rho c} \quad (6)$$

式中, R_T 为取向晶粒大小, S_0 为基体的平衡溶解度, M 为基体的摩尔质量, ρ 为基体密度, σ_m 为基体的平均表面自由能, T 为温度, k_{hkl} 为晶面溶解度常数,

t 为时间, R 为气体常数, K_m 为基体晶粒生长率, D 为扩散常数, c 为与基体晶粒大小 r_m 和液相层厚度 δ 有关的常数。Seabaugh 等^[79]认为单晶模板和多晶基体在液相层中的溶解度差是取向晶粒的生长驱动力。如图 13 所示, 模板引导的取向晶粒和基体在液相层中存在平衡溶解度差 ΔS 。引入液相可以有效提升织构陶瓷制备过程中取向晶粒的生长动力, 从而获得更高的织构度。

添加液相助剂改善织构陶瓷生长的研究思路很早就被提出。最初通过添加过量的 PbO 来提供织构陶瓷晶粒取向生长的液相环境, 但效果并不理想^[62, 64]。此外, 铅基弛豫铁电材料中, Pb 过量会降低材料的机电和压电性能。如图 14 所示, 作者本人在研究 PYN-PMN-PT 织构陶瓷时, 通过加入微量(0.25%, 质量分数)CuO, 成功将织构陶瓷的织构度 F_{001} 由 97.2% 提高到 99.3%, 织构因子 r 由 0.20 降低到 0.16, 织构陶瓷的压电常数由 770 pC/N 增大到 1078 pC/N, 场致应变 S 由 $\sim 0.38\%$ 升高到 $\sim 0.64\%$ ^[31]。随后, 液相辅助的 TGG 技术在多种织构陶瓷中得到应用, 包括 PMN-PT^[80]、PMN-PZT^[81]、PIN-PMN-PT^[82]等, 不同程度地提升了陶瓷的压电性能。

此外, 含有难熔组分或元素掺杂的压电陶瓷在不添加液相助剂情况下, 由于生长驱动力不足, 往往难以获得高织构度。以 $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PIN-PSN-PT) 为例, 无液相 TGG 法合成的织构陶瓷 $F_{001} < 70\%$; 引入液相后, 陶瓷的织构度提高到 99% 以上^[83]。Mn 和 Sm 掺杂会显著降低 PT 基织构陶瓷的织构度^[31, 65, 84]。Priya 课题组^[85-86]采用液相辅助 TGG 技术成功制备了 $F_{001} > 98\%$ 的高品质硬性织构陶瓷, 其具有优良的机械品质因数 Q_m 和压电系数。Yan 等^[87]结合 Eu 掺杂和织构技术制备了压电系数 d_{33} 约 1950 pC/N 的 [001] 取向 PMN-PT 织构陶瓷。刘琳婧^[88]和 Qiu 等^[89]探讨了液相助剂种类和含量对织构陶瓷织构演化和电学性能的影响规律。目前, 液相辅助 TGG 技术被广

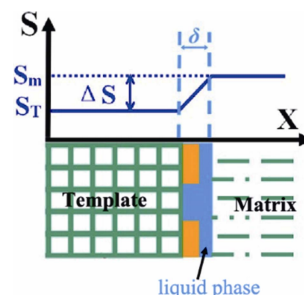
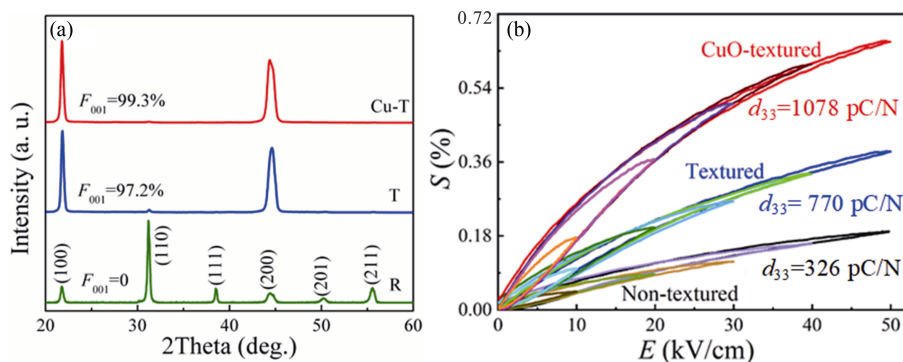
图 13 液相烧结单晶模板引导晶粒生长示意图^[31]

Fig. 13 Schematic of grain growth along single crystal template by liquid phase assistance^[31]

图 14 PYN-PMN-PT 织构陶瓷的(a) XRD 图谱和(b)单极应变曲线^[31]Fig. 14 (a) XRD patterns and (b) unipolar strain curves of PYN-PMN-PT textured ceramics^[31]

泛用于制备各种高取向度的织构陶瓷,适用材料体系不仅限于 PT 基织构压电陶瓷,还包括 BaTiO₃、(K,Na)NbO₃ 和(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ 等。

1.3.4 织构 PZT 陶瓷

BT 片状微晶是 TGG 法制备高质量 PT 基织构压电陶瓷最常用的籽晶模板。但是, BT 模板并不适用于所有的铅基压电材料体系。实际上,能够采用 BT 模板制备织构陶瓷的材料体系还十分有限,在现有技术条件下,绝大多数材料体系仍无法制备高质量织构陶瓷。最典型的是高 Zr 含量体系,其中 BT 模板在高温下会因固溶而失去引导基体取向生长的能力。作者团队在研究过程中发现,当 PMN-PZT 体系的 Zr 含量超过 30% 时,织构陶瓷的织构度急剧降低;当 Zr 含量超过 35% 时,几乎看不到取向生长的迹象。同样的原因, PZT 织构陶瓷仅能对低 Zr 含量的四方相组分制备取向陶瓷^[90]。具有高压电性能的 MPB 组分(52PZ-47PT)一直是 PZT 织构陶瓷制备的热点和难点。为了解决该问题,作者团队提出模板“钝化”技术,突破了高 Zr 含量 PZT 陶瓷的织构限制(图 15)^[91]。该方法设计了含模板的低 Zr 含量四方相 PZT 织构层和无取向 PbZrO₃ 层交替堆叠结构,在高温烧结过程中,模板首先引导低 Zr 层晶粒取向生长,在 BT 模板外层形成一个 PZT 晶粒保护层;继续升高温度时,取向晶粒长大和 PZ 层的元素扩散同时发生,形成 MPB 组分的取向晶粒排布结构,最终获得 $F_{001} > 99\%$ 的 PZT 织构陶瓷。能谱仪(EDS)测试结果表明,产物陶瓷的组分接近 Pb(Zr_{0.55}Ti_{0.45})O₃。此时, PZT 织构陶瓷的压电系数 d_{33} 约 760 pC/N,机电耦合系数 k_{33} 约 0.85。该技术为解决 TGG 过程籽晶模板失效问题提供了重要的技术思路,拓展了织构陶瓷材料体系的应用范围。

2 织构压电陶瓷的优势与挑战

经过 20 多年的发展, TGG 法及其衍生的织构

陶瓷技术在以 PMN-PT 为代表的铅基压电陶瓷中取得了一系列显著成果,成功实现了压电陶瓷综合性能的协同提升。特别是 2020 年后,超高压电系数的织构压电陶瓷和 MPB 组分 PZT 织构陶瓷的成功研制,极大推动了高性能压电材料的发展。铅基织构压电陶瓷材料展现出一些单晶和传统陶瓷材料不具备的优势,同时也面临亟待解决的关键问题。

织构压电陶瓷的优势主要体现在优异的压电和机电性能、超高的 $d_{33} \times g_{33}$ 值、高相变温度以及与传统陶瓷相匹配的制备和加工工艺。织构陶瓷的压电系数达到单晶的 60%~80%,机电耦合系数接近单晶, $d_{33} \times g_{33}$ 值甚至可以超过单晶。此外,这些性能的提升并不会牺牲材料的温度稳定性和力学性能。织构陶瓷的制备技术仍基于固相烧结,确保了其共型、异形和批量化生产应用的可行性。

但是,目前织构陶瓷研究仍面临大量关键科学和技术难题,主要问题可归纳如下。

(1)缺乏模板的筛选匹配理论。TGG 法制备织构陶瓷的关键在于籽晶模板能够有效引导基体材料取向生长。目前,能够利用的模板体系十分有限,且模板筛选都是基于实验经验,缺乏明确的理论指导。因此,探索普适的模板-基体组分匹配的筛选理论,不仅能大大简化织构陶瓷设计过程,还能指导新模板设计,从而实现更广泛材料体系的陶瓷织构化。

(2)织构陶瓷的微观结构与宏观性能之间的构效关系尚不清晰。材料的微观结构决定其宏观性能,而织构陶瓷的特殊宏观性能源自其奇特的微观结构。厘清织构陶瓷中模板、晶界、孔隙、缺陷等结构对宏观电学性能的影响作用,将推动织构陶瓷性能的进一步优化设计。

(3)基于织构陶瓷的压电器件设计和开发尚处于初始阶段。作为一种新型的高性能压电材料,织构压电陶瓷在下游器件端的应用还处于探索阶段。全面系统地研究织构压电陶瓷器件,将是未来研究

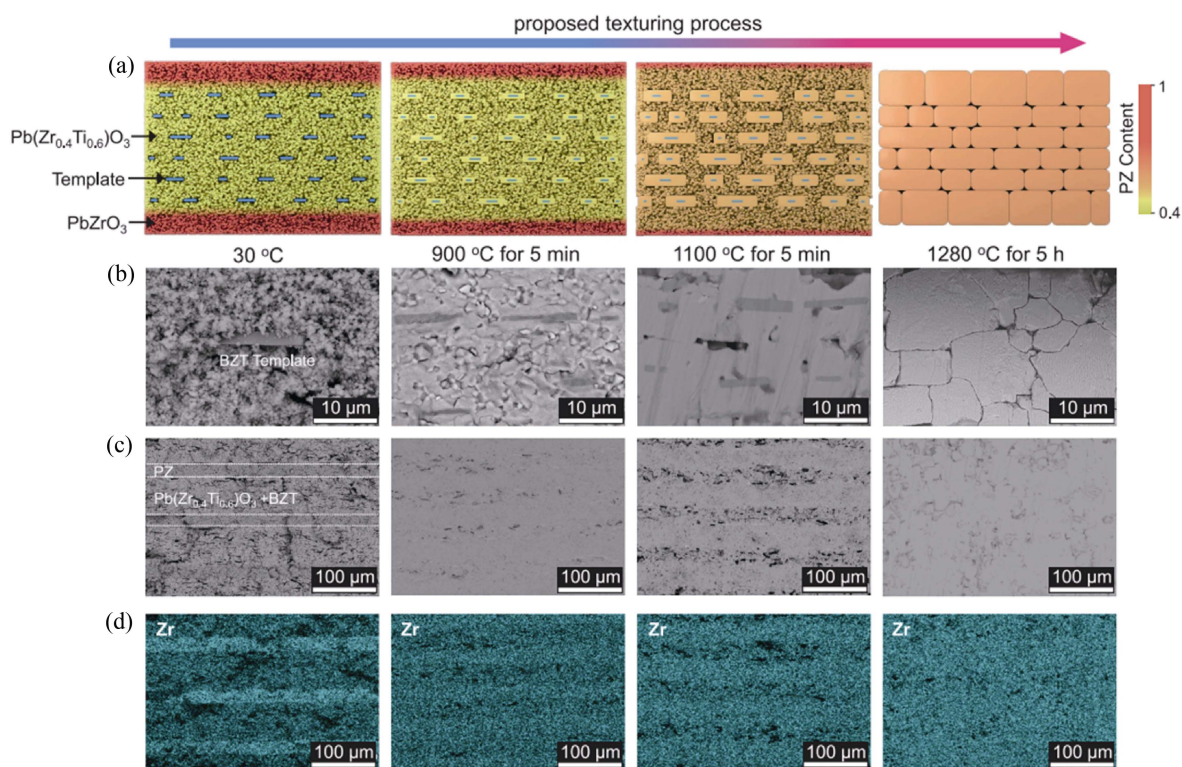


图 15 PZT 组织演化的原理图和实验观测结果^[91]

Fig. 15 Schematic illustration and experimental realization of PZT texturing process^[91]

(a) Schematic illustration of the proposed texturing process with the color of PZT matrix indicating composition; (b, c) Cross-sectional SEM images for samples with average Zr : Ti ratio of 55 : 45 sintered at different temperatures, where (b) is an enlarged image of the layer with 3% (in volume) BZT templates in (c); (d) SEM-EDS images of Zr element, where the sample is the same as that in (c)

的重点, 研究成果可为未来织构压电陶瓷的进一步发展指明方向。

参考文献:

- [1] LI X, WANG Z, HE C, *et al.* Growth and piezo-/ferroelectric properties of PIN-PMN-PT single crystals. *Journal of Applied Physics*, 2012, **111**: 034105.
- [2] CHANG Y, STEPHEN F P, YANG Z, *et al.* (001) textured $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{0.97}\text{Sb}_{0.03})\text{O}_3$ piezoelectric ceramics with high electromechanical coupling over a broad temperature rang. *Applied Physics Letters*, 2009, **95**: 232905.
- [3] DAUMONT C, REN W, INFANTE I C. Strain dependence of polarization and piezoelectric response in epitaxial BiFeO_3 thin films. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2012, **24**(16): 162202.
- [4] ZHANG Q, BHARTU V, ZHAO X. Giant electrostriction and relaxor ferroelectric behavior in electron-irradiated poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer. *Science*, 1998, **280**(2372): 2101.
- [5] ZHOU M, SUN M, LI M M. Fabrication and properties of 1-3-2 multi-element piezoelectric composite. *Journal of Electroceramics*, 2012, **28**(2/3): 139.
- [6] LI F, CABRAL M J, XU B, *et al.* Giant piezoelectricity of Sm-doped $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ single crystals. *Science*, 2019, **364**(6437): 264.
- [7] LEE S T F, LAM K H, ZHANG X M. High-frequency ultrasonic transducer based on lead-free BSZT piezoceramics. *Ultrasonics*, 2011, **51**(7): 811.
- [8] DA SILVA B R C, WERNECK M M. Optical high-voltage sensor based on fiber Bragg grating and PZT piezoelectric ceramics. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 2011, **60**(6): 2118.
- [9] ZHENG Y Y, JIANG X P, JIANG F L. The properties of Mn-doped $(\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics and their application as filters. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, **37**(1): 759.
- [10] GENG H F, ZENG K, WANG B Q, *et al.* Giant electric field-induced strain in lead-free piezoceramics. *Science*, 2022, **378**(6624): 1125.
- [11] SAITO Y, TAKAO H, TANI T, *et al.* Lead-free piezoceramics. *Nature*, 2004, **432**: 84.
- [12] WEI H G, WANG H, XIA Y J, *et al.* An overview of lead-free piezoelectric materials and devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6**: 12446.
- [13] RODEL J, JO W, SEIFER K, *et al.* Perspective on the development of lead-free piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, **92**(6): 1153.
- [14] LI P, ZHAI J W, SHEN B, *et al.* Ultrahigh piezoelectric properties in textured $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ -based lead-free ceramics. *Advanced Materials*, 2018, **30**: 1705171.
- [15] LIU Y C, CHANG Y F, LI F, *et al.* Exceptionally high piezoelectric coefficient and low strain hysteresis in grain-oriented $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ through integrating crystallographic texture and domain engineering. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**: 29863.
- [16] PARK S E, SHROUT T R. Relaxor based ferroelectric single crystals for electro-mechanical actuators. *Materials Research Innovations*, 1997, **1**(1): 20.
- [17] ZHANG S J, LI F. High performance ferroelectric relaxor- PbTiO_3 single crystals: status and perspective. *Journal of Applied Physics*, 2012, **111**(3): 031301.
- [18] SUN E W, CAO W W. Relaxor-based ferroelectric single crystals: growth, domain engineering, characterization and applications. *Progress in Materials Science*, 2014, **65**: 124.
- [19] LUO N N, LI Y Y, XIA Z G, *et al.* Progress in lead-based ferroelectric

- and antiferroelectric single crystals: composition modification, crystal growth and properties. *CrystEngComm*, 2012, **14**: 4547.
- [20] MESSING G, TROLIER-MCKINSTRY S, SABOLSKY E M, *et al.* Templated grain growth of textured piezoelectric ceramics. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2004, **29**: 45.
- [21] MESSING G, POTERALA S, CHANG Y F, *et al.* Texture-engineered ceramics—property enhancements through crystallographic tailoring. *Journal of Materials Research*, 2017, **32**: 3219.
- [22] MORIANA A, ZHANG S J. Lead-free textured piezoceramics using tape casting: a review. *Journal of Materiomics*, 2018, **4**: 277.
- [23] WU J, ZHANG S J, LI F. Prospect of texture engineered ferroelectric ceramics. *Applied Physics Letters*, 2022, **121**: 120501.
- [24] 杨帅, 王明文, 吴杰, 等. 铅基结构压电陶瓷研究进展. *硅酸盐学报*, 2022, **50**(3): 598.
- [25] ZHANG Z, DUAN X M, QIU B F, *et al.* Preparation and anisotropic properties of textured structural ceramics: a review. *Journal of Advanced Ceramics*, 2019, **8**: 289.
- [26] LOTGERING F K. Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures-I. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1959, **9**: 113.
- [27] DOLLASE W A. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry—application of the March model. *Journal of Applied Crystallography*, 1986, **19**: 267.
- [28] GOYAL A, FEENSTRA R, LIST F A, *et al.* Using RABiTS to fabricate high-temperature superconducting wire. *JOM*, 1999, **51**: 19.
- [29] JIN S, SHERWOOD R C, DOVER R B, *et al.* High T_c superconductors-composite wire fabrication. *Applied Physics Letters*, 1987, **51**: 203.
- [30] SAKKA Y, SUZUKI T S. Textured development of feeble magnetic ceramics by colloidal processing under high magnetic field. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2005, **113**: 26.
- [31] 吴杰. PbTiO₃基三元弛豫铁电陶瓷的晶向织构和电学性能研究. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学博士学位论文, 2019.
- [32] SABOLSKY E M, MESSING G, TROLIER-MCKINSTRY S. Kinetics of templated grain growth of 0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.35PbTiO₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, **84**(11): 2507.
- [33] YAN Y K, CHO K, PRIYA S. Templated grain growth of <001>-textured 0.675Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.325PbTiO₃ piezoelectric ceramics for magnetic field sensors. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94**(6): 1784.
- [34] HUANG Q W, XU J, ZHU L H, *et al.* Molten salt synthesis of acicular Ba₂NaNb₅O₁₅ seed crystals. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, **88**(2): 447.
- [35] KAN Y M, JIN X H, WANG P L, *et al.* Anisotropic grain growth of Bi₄Ti₃O₁₂ in molten salt fluxes. *Materials Research Bulletin*, 2003, **38**: 567.
- [36] SCHAACK R E, MALLOUK T E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions. *Chemical Materials*, 2002, **14**: 1455.
- [37] SCHAACK R E, MALLOUK T E. Topochemical synthesis of three-dimensional perovskites from lamellar precursors. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **122**: 2798.
- [38] WATARI K, BRAHMAROUTU B, MESSING G, *et al.* Epitaxial growth of anisotropically shaped, single-crystal particles of cubic SrTiO₃. *Journal of Materials Research*, 2000, **15**: 846.
- [39] LIU Y F, LU Y N, XU M, *et al.* Topochemical reaction of SrTiO₃ platelet crystals based on Sr₃Ti₂O₇ platelet precursor in molten salt synthesis process. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **114**: 37.
- [40] LIU H X, SUN X Q, ZHAO Q L, *et al.* The syntheses and microstructures of tabular SrTiO₃ crystal. *Solid-State Electronics*, 2003, **47**: 2295.
- [41] SAITO Y, TAKAO H. Synthesizing of platelike {100} SrTiO₃ particle by topochemical microcrystal conversion method. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2006, **45**: 7377.
- [42] CHANG Y F, NING H P, WU J, *et al.* Formation mechanism of (001) oriented perovskite SrTiO₃ microplatelets synthesized by topochemical microcrystal conversion. *Inorganic Chemistry*, 2014, **53**: 11060.
- [43] WU J, CHANG Y F, LV W M, *et al.* Topochemical transformation of single crystalline SrTiO₃ microplatelets from Bi₄Ti₃O₁₂ precursors and their orientation-dependent surface piezoelectricity. *CrystEngComm*, 2018, **20**: 3084.
- [44] LIU D, YAN Y K, ZHOU H P. Synthesis of micron-scale platelet BaTiO₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90**(4): 1323.
- [45] KRZMANC M M, JANCAR B, URSIC H, *et al.* Tailoring the shape, size, crystal structure, and preferential growth orientation of BaTiO₃ plates synthesized through a topochemical conversion process. *Crystal Growth & Design*, 2017, **17**: 3210.
- [46] FENG Q, HIRASAWA M, YANAGISAWA K. Synthesis of crystal-axis-oriented BaTiO₃ and anatase platelike particles by a hydrothermal soft chemical process. *Chemistry Materials*, 2001, **13**: 290.
- [47] FENG Q, ISHIKAWA Y, MAKITA Y, *et al.* Solvothermal soft chemical synthesis and characterization of plate-like particles constructed from oriented BaTiO₃ nanocrystals. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2010, **118**(2): 141.
- [48] LV D Y, ZUO R Z, SU S. Processing and morphology of (111) BaTiO₃ crystal platelets by a two-step molten salt method. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, **95**(6): 1838.
- [49] FU J, HOU Y D, ZHENG M P, *et al.* Topochemical conversion of (111) BaTiO₃ piezoelectric microplatelets using Ba₆Ti₁₇O₄₀ as the precursor. *Crystal Growth & Design*, 2019, **19**: 1198.
- [50] POTERALA S F, MEYER R J, MESSING G L. Synthesis of high aspect ratio PbBi₄Ti₄O₁₅ and topochemical conversion to PbTiO₃-based microplatelets. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94**(8): 2323.
- [51] LI L L, WANG J, GUO Q L, *et al.* Fabrication and topochemical transformation mechanism of PbTiO₃ microplatelets. *Ceramics International*, 2023, **49**: 7970.
- [52] NA Y, KWON J, NAHM S, *et al.* Morphological evolution of PbTiO₃ microstructures synthesized by topochemical microcrystal conversion. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, **105**: 47512.
- [53] FU J, HOU Y, ZHENG M, *et al.* Topochemical build-up of BaTiO₃ nanorods using BaTi₂O₅ as the template. *CrystEngComm*, 2017, **19**: 1115.
- [54] HUANG K, HUANG T, HSIEH W. Morphology-controlled synthesis of barium titanate nanostructures. *Inorganic Chemistry*, 2009, **48**: 9180.
- [55] HAYASHI Y, KIMURA T, TAKASHI Y. Preparation of rod-shaped BaTiO₃ powder. *Journal of Materials Science*, 1986, **21**: 757.
- [56] CHENG L, LI J. A review on one dimensional perovskite nanocrystals for piezoelectric applications. *Journal of Materiomics*, 2016, **2**: 25.
- [57] DENG Y, WANG J, ZHU K, *et al.* Synthesis and characterization of single-crystal PbTiO₃ nanorods. *Material Letters*, 2005, **59**: 3272.
- [58] DENG H, QIU Y, YANG S. General surfactant-free synthesis of MTiO₃ (M=Ba, Sr, Pb) perovskite nanostrips. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, **19**: 976.
- [59] SABOLSKY E M, TROLIER-MCKINSTRY S, MESSING G. Dielectric and piezoelectric properties of <001> fiber-textured 0.675Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.325PbTiO₃ ceramics. *Journal of Applied Physics*, 2003, **93**(7): 4072.
- [60] RICHTER T, DENNELER S, SCHUH C, *et al.* Textured PMN-PT and PMN-PZT. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91**(3): 929.
- [61] KWON S, SABOLSKY E M, MESSING G, *et al.* High strain, <001> textured 0.675Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.325PbTiO₃ ceramics:

- templated grain growth and piezoelectric properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, **88**(2): 312.
- [62] BROSAN K H, POTERALA S F, MEYER R J, *et al.* Templated grain growth of <001> textured PMN-28PT using SrTiO₃ templates. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, **92**(S1): S133.
- [63] POTERALA S F, TROLIER-MCKINSTRY S, MEYER R J, *et al.* Processing, texture quality, and piezoelectric properties of <001>_c textured (1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})TiO₃-xPbTiO₃ ceramics. *Journal of Applied Physics*, 2011, **110**: 014105.
- [64] POTERALA S F, TROLIER-MCKINSTRY S, MEYER R J, *et al.* Fabrication and properties of radially <001>_c textured PMN-PT cylinders for transducer applications. *Journal of Applied Physics*, 2012, **112**: 014105.
- [65] POTERALA S F, TROLIER-MCKINSTRY S, MEYER R J, *et al.* Low-field dynamic magnetic alignment and templated grain growth of diamagnetic PMN-PT ceramics. *Journal of Materials Research*, 2013, **28**(21): 2960.
- [66] AMORIN H, URSIC H, RAMOS P, *et al.* Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ textured ceramics with high piezoelectric response by a novel templated grain growth approach. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, **97**(2): 420.
- [67] THI M P, MARCH G, COLOMBAN P. Phase diagram and Raman imaging of grain growth mechanisms in highly textured Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ piezoelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25**: 3335.
- [68] YAN Y K, ZHOU Y, PRIYA S. Enhanced electromechanical coupling in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ <001>_c radially textured cylinders. *Applied Physics Letters*, 2010, **104**: 012910.
- [69] YAN Y K, WANG Y U, PRIYA S. Electromechanical behavior of [001]-textured Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ ceramics. *Applied Physics Letters*, 2012, **100**: 192905.
- [70] YAN Y K, CHO K, MAURYA D, *et al.* Giant energy density in [001]-textured Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbZrO₃-PbTiO₃ piezoelectric ceramics. *Applied Physics Letters*, 2013, **102**: 042903.
- [71] CHANG Y F, SUN Y, WU J, *et al.* Formation mechanism of highly [001]_c textured Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ relaxor ferroelectric ceramics with giant piezoelectricity. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36**: 1973.
- [72] CHANG Y F, WATSON B, FANTON M, *et al.* Enhanced texture evolution and piezoelectric properties in CuO-doped Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ grain-oriented ceramics. *Applied Physics Letters*, 2017, **111**: 232901.
- [73] WEI D D, YUAN Q B, ZHANG G Q, *et al.* Templated grain growth and piezoelectric properties of <001>-textured PIN-PMN-PT ceramics. *Journal of Materials Research*, 2015, **30**(14): 2144.
- [74] DURAN C, DURSUN S, AKÇA E. High strain, <001>-textured Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O₃-PbTiO₃ piezoelectric ceramics. *Scripta Materialia*, 2016, **113**: 14.
- [75] DURAN C, CENGİZ S, ECEBAŞ N. Processing and characterization of <001>-textured Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O₃-PbTiO₃ ceramics. *Journal of Materials Research*, 2017, **32**(13): 2471.
- [76] LEE T, LEE H, PARK S, *et al.* Structural and piezoelectric properties of <001> textured PZT-PZNN piezoelectric ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, **100**: 5681.
- [77] ZHOU J E, YAN Y K, PRIYA S, *et al.* Computational study of textured ferroelectric polycrystals: dielectric and piezoelectric properties of template-matrix composites. *Journal of Applied Physics*, 2017, **121**: 024101.
- [78] MING C, YANG T N, LUAN K, *et al.* Microstructural effects on effective piezoelectric responses of textured PMN-PT ceramics. *Acta Materialia*, 2018, **145**: 62.
- [79] SEABAUGH M M, SUVACI E, BRAHMAROUTU B, *et al.* Modeling anisotropic single crystal growth kinetics in liquid phase sintered α-Al₂O₃. *Interface Science*, 2000, **8**: 257.
- [80] YANG S, WANG M W, WANG L, *et al.* Achieving both high electromechanical properties and temperature stability in textured PMN-PT ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, **105**: 3322.
- [81] LIU L J, YANG B, LV R, *et al.* Enhanced unipolar electrical fatigue resistance and related mechanism in grain-oriented Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zr, Ti)O₃ piezoceramics. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, **145**: 40.
- [82] WEI D D, WANG H. Low-temperature sintering and enhanced piezoelectric properties of random and textured PIN-PMN-PT ceramics with Li₂CO₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, **100**: 1073.
- [83] YANG S, LI J L, LIU Y, *et al.* Textured ferroelectric ceramics with high electromechanical coupling factors over a broad temperature range. *Nature Communications*, 2021, **12**: 1414.
- [84] JIA H R, LI Z, WU F, *et al.* Extremely large strain response under low driving electric fields in lead-based textured piezoelectric ceramics. *Ceramics International*, 2023, **49**: 2806.
- [85] LENG H Y, YAN Y K, WANG B, *et al.* High performance high-power textured Mn/Cu-doped PIN-PMN-PT ceramics. *Acta Materialia*, 2022, **234**: 118015.
- [86] LIU H R, YAN Y K, LENG H Y, *et al.* High performance high power textured piezoceramics. *Applied Physics Letters*, 2020, **116**: 252901.
- [87] YAN Y K, GENG L W, ZHU L F, *et al.* Ultrahigh piezoelectric performance through synergistic compositional and microstructural engineering. *Advanced Science*, 2022, **9**: 2105715.
- [88] 刘琳婧. 高性能 PMN-PZ-PT 基织构陶瓷的构筑及在超声换能器中的应用研究. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学博士学位论文, 2024.
- [89] QIU R G, GUO F F, WU J, *et al.* Enhanced grain orientation degree and electrical properties in PSN-PMN-PT textured ceramics under the effect of sintering aids. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, **199**: 114.
- [90] DEVEMY S, COURTOIS C, CHAMPAGNE P, *et al.* Textured PZT ceramics. *Powder Technology*, 2009, **190**(1/2): 141.
- [91] LI J L, QU W B, DANIELS J, *et al.* Lead zirconate titanate ceramics with aligned crystallite grains. *Science*, 2023, **380**(6640): 87.