文章编号:1007 - 4252(2022)06 - 0006 - 492 DOI:10.20027/j.gncq.2022.0060

织构化 $BaTiO_3$ 压电陶瓷材料的制备研究进展

赵升顺,李金阁,王 楠,马玉林,刘超前*
(大连交通大学 材料科学与工程学院,光电材料与器件研究所,大连 116028)

摘要:$BaTiO_3$陶瓷作为一种无铅压电陶瓷有着广泛的应用前景,但常规方法制备的该类陶瓷压电性能通常不如铅基压电陶瓷。织构化是在不改变材料组分的前提下,提高压电陶瓷材料性能的重要手段。制备织构化的 $BaTiO_3$压电陶瓷来取代铅基压电陶瓷,成为该领域近些年的研究热点之一。本文总结了 $BaTiO_3$基压电陶瓷织构化制备技术的进展,其中除一些常见的制备技术外,还有近几年重新发展起来的电泳辅助技术以及新发展起来的电泳与强磁场辅助技术,主要介绍了这些制备技术制备织构化的 $BaTiO_3$陶瓷的优劣,并对该领域的发展趋势进行了展望。

关键词:$BaTiO_3$压电陶瓷;织构化工艺;压电性能;电泳技术;强磁场技术
中图分类号:TN384 **文献标志码**:A

Research Advances in the Preparations of Textured $BaTiO_3$ Piezoelectric Ceramics

ZHAO Sheng-shun, LI Jin-ge, WANG Nan, MA Yu-lin, LIU Chao-qian*
(Engineering Research Center of Optoelectronic Materials and Devices, School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

Abstract: $BaTiO_3$ ceramic as a lead-free piezoelectric ceramic has a wide prospect in practical application. However, the piezoelectric properties of this kind of ceramic prepared by conventional methods are generally lower than those of lead-based piezoelectric ceramics. Texture is an important way to improve the properties of piezoelectric ceramic materials without changing the material composition. In recent years, the study has been paid more attention on the preparations of textured $BaTiO_3$ piezoelectric ceramics. This paper summarized the research advances in the preparation technologies of textured $BaTiO_3$ piezoelectric ceramics. In addition to some conventional preparation technologies, the preparation technology assisted by electrophoresis was redeveloped and the technologies assisted by electrophoresis and strong magnetic field were employed newly in recent several years. The advantages and disadvantages of these preparation technologies for textured $BaTiO_3$ ceramics are introduced, and the development trend in this field is forecasted.

Key words: $BaTiO_3$ Piezoelectric Ceramics; Texturing Parameters; Piezoelectric Properties; Electropho-

收稿日期:2022-10-17; **修订日期**:2022-11-29
基金项目:辽宁省自然科学基金资助项目(2021-MS-297);辽宁省教育厅一般项目(JDL2020008).
作者简介:赵升顺(1997-),男,硕士生,主要研究方向为压电与光电功能材料。
通信作者:刘超前, 教授,研究方向为压电与光电功能材料(E-mail:cqliu@djtu.edu.cn).

resis Technology; High Magnetic Field Technology

0　引言

$BaTiO_3$具有良好的压电、铁电、介电性能,是较早被研究的无铅压电材料之一。$BaTiO_3$压电陶瓷在生物兼容纳米发电机、血管内超声换能器、声呐、超声马达等各种元器件中均有着广泛的应用前景,是电子功能陶瓷材料器件的重要基础原料,被认为是电子陶瓷产业的支柱材料之一[1]。但是无毒无污染的本征 $BaTiO_3$陶瓷材料压电性能较低,限制了其在压电领域的实际应用。为了提高其压电性能,织构化是一种有效途径。

通过织构化优化压电陶瓷压电性能,其本质是利用压电体压电性能的各向异性的属性,通过调控制备参数使此类材料沿着具有较大压电性能的结晶学方向择优生长,从而实现其性能的优化。与无取向多晶材料相比,织构化后高度择优的晶粒使压电系数 d_{33}增强 1.4 到 2.1 倍[2]。近些年关于织构化 $BaTiO_3$压电陶瓷的研究受到了广泛的关注。研究表明,通过对 $BaTiO_3$陶瓷进行织构化制备,有望使其在压电性能上取代传统的铅基压电陶瓷。Wada 等[3]曾运用织构化技术制备出具有(110)取向的 $BaTiO_3$陶瓷,其压电系数高达 $d_{33}=788$ pC/N;而该课题组制备的无取向 $BaTiO_3$陶瓷压电系数仅为 $d_{33}=128$ pC/N。在该研究中,织构化使 $BaTiO_3$陶瓷压电性能提升了约 6 倍之多。实际上,织构化不仅能够优化压电陶瓷的压电性能,还能够对于压电陶瓷起到增韧的效果。在其他类型的陶瓷织构化研究中就证实了该增韧效应,如 Ye 等[4]在有关 Si_3N_4陶瓷的研究中就指出,随着织构化程度的提高,Si_3N_4陶瓷样品的断裂韧性逐渐提升。

适当取向的织构化 $BaTiO_3$陶瓷具有显著优良的压电性能,因此该技术方案极具应用前景。鉴于此,本文将针对 $BaTiO_3$基陶瓷织构化研究进展进行系统概述,总结相关的研究成果,为实现 $BaTiO_3$基无铅压电陶瓷压电性能的进一步优化提供研究思路。

1　$BaTiO_3$的晶体结构

$BaTiO_3$的熔点约为 1 625 ℃,从高温至低温对应五种晶体结构,即六方、立方、四方、正交和菱方相,对应的 4 个相变温度分别为 1 460 ℃、120 ℃、0 ℃和–90 ℃[5],如表 1 所示。四方相是 $BaTiO_3$在室温下的常见物相,晶体结构如图 1 所示,其 a 轴和 c 轴方向物理性能相差很大,具有较大的各向异性,如介电常数 a 轴方向约比 c 轴方向高出 10 倍、自发极化方向为 c 轴方向等。因此,织构化 $BaTiO_3$陶瓷的制备对其性能提高具有重要的意义。六方相钛酸钡是亚稳态,是一种高温相,这种高温相只有在大于 1 460 ℃时才能稳定存在,也可以通过掺杂诱导使其在较低温度形成稳定六方结构。根据结构的对称性,四方相、正交相、菱方相三种晶型均具有铁电性能,六方和立方相是非铁电相。各铁电相对应的结晶学极化方向如表 1 所示。

表 1　不同温度下的 $BaTiO_3$晶型与极化方向

Table 1 $BaTiO_3$ crystal shapes and polarization directions at different temperatures

物相结构	存在温度区间	所属空间群	自发极化方向
菱方结构	T<–90 ℃	R3m	[111]
正交结构	–90 ℃<T<5 ℃	Amm2	[011]
四方结构	5 ℃<T<120 ℃	P4mm	[001]
立方结构	120 ℃<T<1 460 ℃	Pm3m	–
六方结构	1 460 ℃<T<1 618 ℃	P6/mmm	–

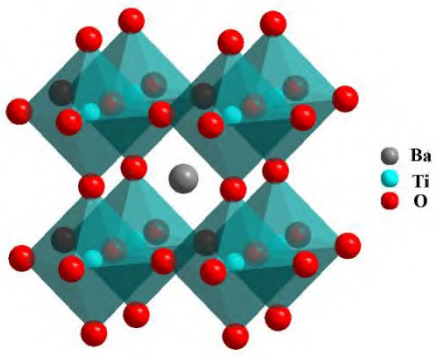

图 1　$BaTiO_3$常见物相的晶胞结构示意图

Fig. 1 Cell structure of common phases of $BaTiO_3$

2 $BaTiO_3$陶瓷织构化方法研究现状

对于多晶陶瓷材料,其中晶粒倾向于沿某一结晶学取向择优生长的现象称为织构,而制备出的这种具有晶粒择优取向的陶瓷称为织构化陶瓷。压电陶瓷的织构化制备可以使其压电性能尽可能接近其单晶材料的压电性能[6],从而使其呈现较为良好的压电性能。此外,由于未引入其他掺杂元素,故织构化制备通常对于材料的相变温度也几乎没有影响。因此,压电陶瓷的织构化制备是一种极具应用前景的压电陶瓷性能优化技术方案。目前,制备织构化$BaTiO_3$陶瓷材料的方法主要有以下几种:热加工法、模板晶粒生长法(TGG)、反应模板晶粒生长法(RTGG)和电泳与强磁场辅助法。其中,电泳与强磁场辅助法是近些年发展起来的一种高效织构化方法,但在制备织构化压电 $BaTiO_3$陶瓷材料中还未得到充分的重视,因此具有广阔的发展空间。

2.1 热加工法

热加工法制备织构化陶瓷材料通常是指在高温环境下对材料施加不同方向上的外力,使陶瓷内部发生晶粒位错运动和晶界滑移运动,从而在微观上实现晶粒的定向排列,进而在宏观上实现陶瓷材料的织构化。这种技术最初被运用在金属材料的织构化制备中,是应用最早的体材料织构化制备技术,主要包括热压、热锻和热辊三种方法[7-9]。其中,热加工陶瓷织构化制备方法主要运用的是热压法。

Nishida 等[10]曾以水热法制备的直径为 100 nm 的 $BaTiO_3$粉体为原料,通过热压技术,在 1 300 ℃成功制备出(100)取向的织构化 $BaTiO_3$陶瓷,且相对密度达到了 90%以上。但该工作并未对样品的织构程度进行定量表征,且所制备样品中存在大量杂相。

目前基于热处理技术制备织构化 $BaTiO_3$陶瓷的研究较少,主要原因应是 $BaTiO_3$的晶体结构在高温下为等轴的立方结构,其各向异性并不显著,所以单纯的热压烧结对于 $BaTiO_3$陶瓷织构化的影响非常有限。这一点从 Nishida 等[10]所制备 $BaTiO_3$陶瓷的 X 射线衍射(XRD)谱图中也可以看出,即其中(h00)衍射峰强度相对于其他衍射峰强度的增加较为有限。

2.2 模板晶粒生长(TGG)法

1982 年 Matsuzawa 等[11]首次报道了使用 TGG 方法生长单晶,是通过在晶体熔融液中加入“籽晶”从而引发晶体的各向异性生长得到铁氧体单晶。经过数十年的发展,TGG 技术逐渐发展成为一种制备织构化压电陶瓷的重要方法。该技术以具有显著各向异性特征的粉体为模板(如纳米片、纳米棒等),然后与普通形貌的粉体混合作为制瓷原料,使晶粒在模板周围发生形核和生长。TGG 的驱动力源于模板颗粒和陶瓷基体之间的表面自由能差[12]。模板晶粒的表面是一种低能量的晶面,体系中的粒子会优先附着在该表面上生长,从而实现陶瓷晶粒按照模板粒子的排布方向择优生长,反应原理图如图 2 所示。

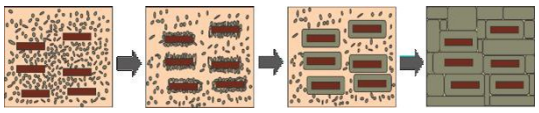

图 2 TGG 原理流程示意图(其中,长方条形表示模板颗粒,其它小尺寸的形状表示基体粉体)

Fig. 2 TGG Principle Process (Rectangular bar shape indicates template particles, other small size shapes indicate matrix powder)

针对不同的材料体系,TGG 法选择的模板不同。Jing 等[13]总结了以下选取模板的标准:(1) 与烧结前的陶瓷基体颗粒相比,具有较大的各向异性尺寸,有利于在成型过程中的定向排列。(2) 低化学反应性,以确保在低温下不会溶解,高温下不与陶瓷粉体发生反应,这样可以保证模板在高温下依然保持原有的特定取向。(3) 与最终陶瓷系统的晶体相似性,晶格失配不超过 15%,以确保晶粒定向生长和拓扑转变。在 TGG 法制备织构化 $BaTiO_3$陶瓷的过程中,通常选用同质 $BaTiO_3$纳米片或纳米棒作为模板。

Wada 等人[3]曾以(110)取向的片状 $BaTiO_3$为模板,制备了(110)取向的织构化 $BaTiO_3$陶瓷。取向度 f_{110}最高达到了 98%,平均晶粒尺寸为 75 μm,平均畴尺寸达到 800 nm 并且相对密度达到了 96%。该实验还验证了随着取向度 f_{110}的增加,压电系数 d_{33}也逐渐增加,在 f_{110}值为 84.6%时,压电系数 d_{33}最大为 788 pC/N。压电系数与取向度之间的关系如表 2 所示,其中 k_{31}为横向机电耦合系数。Wada 等

人证明了对 $BaTiO_3$ 陶瓷材料进行(110)织构化设计,是提高 $BaTiO_3$ 陶瓷压电性能的一种有效途径,该工作对 $BaTiO_3$ 织构化研究具有里程碑的意义。

表 2　Wada 课题组 TGG 法制备 $BaTiO_3$ 织构陶瓷的压电性能 d、机耦合系数 k、取向度 f_{110} 值的变化关系

Table2 Relationship between the variation of piezoelectric properties d, machine coupling coefficient k, and orientation degree f_{110} values of the textured $BaTiO_3$ ceramics prepared by the TGG method in Wada's group

f_{110}(%)	d_{33}(pC/N)	d_{31}(pC/N)	k_{31}(%)
18.9	84.0	47.5	11.2
40.3	209.0	40.2	12.6
76.7	355.0	57.3	14.4
82.2	507.0	56.6	17.1
84.6	788.0	93.2	17.1
98.6	240.0	42.8	11.7

张治刚等[14]通过凝固法制得(100)取向的片状 $BaTiO_3$ 粉体,并以其为模板进行了 $BaTiO_3$ 织构化陶瓷的制备,但文中并未对最终制备的陶瓷进行明确的织构状态表征。通过对比文中模板粉体形貌和织构陶瓷形貌,可推测最终制备的织构化 $BaTiO_3$ 陶瓷的织构取向应该也是(100)取向。此外,该研究中制备的织构化 $BaTiO_3$ 陶瓷的压电系数和介电系数均比常规方法制备的值小,其原因文中推测可能是烧结温度较高,破坏了 $BaTiO_3$ 的织构化进程;或是流延过程中大尺寸的模板随着刮刀流失以及定向排列程度下降,造成烧结取向性降低,从而造成压电以及介电性能不高。

除了上述基于 $BaTiO_3$ 纳米片作为模板的研究外,还有一些基于 $BaTiO_3$ 纳米棒或纤维作为模板的研究报道。齐建全等[15]基于水解工艺制备出含纳米棒的 $BaTiO_3$ 前聚体,通过干压成型后在 1 300 ℃下烧结成瓷,获得具有一定程度(211)取向的织构化 $BaTiO_3$ 陶瓷。本实验并未研究前聚体中纳米棒的晶体结构及结晶学取向,也未研究粉体状态和热处理参数对陶瓷织构化状态的影响、以及陶瓷的压电等性能等,仅研究了前聚体在不同温度下处理后的微观结构和物相变化。

此外,Ohara 等[16]也曾基于 $BaTiO_3$ 陶瓷纤维与商用 $BaTiO_3$ 粉体混合,通过热压烧结研究两种粉体比例对于所制备 $BaTiO_3$ 陶瓷取向状态和物理性能的影响。结果表明陶瓷纤维含量越高则最终制成的陶瓷所具有的 c 轴取向越明显。实际上,该研究本质上也是利用模板法制备的织构化 $BaTiO_3$ 陶瓷。

总体而言,TGG 法是目前文献报道中较为常见的陶瓷材料织构化制备技术,也是一种高效的织构化 $BaTiO_3$ 陶瓷制备方法。一般来讲,质量份数为 5%~20% 的同质 $BaTiO_3$ 模板颗粒就可以得到较理想的织构化 $BaTiO_3$ 陶瓷[17-18]。

2.3　反应模板晶粒生长(RTGG)法

RTGG 法是日本学者 Tani 等[19-22]在 TGG 法的基础上发展起来的织构化陶瓷制备技术,并首次创新的使用 RTGG 法制备了具有(100)织构的 $Bi_{0.5}(Na,K)_{0.5}TiO_3$ 陶瓷材料[20]。

RTGG 与 TGG 过程相似,都是以模板诱导晶粒择优取向,其中大尺寸的模板为晶粒生长限定了方向,且由于模板晶粒的尺寸与基体晶粒尺寸差别较大,晶粒生长均会出现大晶粒融合小晶粒、凹晶粒融合凸晶粒的现象[23]。二者的区别在于,TGG 过程中模板晶粒不参与反应,而 RTGG 过程中具有各向异性的模板晶粒会参与固相反应,反应生成物在模板上定向形核长大,材料合成和结晶生长一起完成。因此,RTGG 法制备织构化陶瓷过程中往往体积收缩较大,且该方法一般用于多种材料体系的织构化陶瓷制备。目前,基于 RTGG 法制备本征 $BaTiO_3$ 织构化陶瓷的研究相对较少,常见应用于掺杂 $BaTiO_3$ 陶瓷或复合 $BaTiO_3$ 陶瓷织构化制备中。

Takeuchi 等[22]以 $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ 为种晶、$BaCO_3$ 为基体粉末,采用 RTGG 技术在 1 250~1 400 ℃烧结温度下制备出了(111)取向度高达 80% 的织构化 $BaTiO_3$ 陶瓷,并发现随着烧结温度的升高取向度也逐渐增大。但该研究并没有进行压电等其他电学性能的研究。

Khanal 等[23]以 $H_{1.08}Ti_{1.73}O_4 \cdot nH_2O$ 和 $BaCO_3$ 粉体为基体模板制备了(110)取向度高达 83% 的织构化 $BaTiO_3$ 陶瓷,且其压电系数 d_{33} 为 445 pm/V,显著高于通常报道的随机取向 $BaTiO_3$ 陶瓷的压电系数。

RTGG 法除应用于上述本征 $BaTiO_3$ 织构化陶瓷的制备之外,也被广泛应用于掺杂或 $BaTiO_3$ 织构化复合陶瓷的制备中。如,Bai 等[24]采用两步熔盐法

制取的本征 $BaTiO_3$ 模板制备出了(100)取向织构度达到 85%的 $Ba(Zr_{0.085}Ti_{0.915})O_3$ 压电陶瓷,并获得了比同组分随机取向陶瓷更优越的压电性能(其中,随机取向陶瓷的 d_{33} 约为 234 pC/N,织构化陶瓷的 d_{33} 约为 550 pC/N);Maurya 等[25]以 $Na_2Ti_6O_{13}$ 晶须为模板,基于 RTGG 法制备了(111)取向生长的 BNT-BT($0.93Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-0.07BaTiO_3$)织构化复合陶瓷,其择优度可达 25%,压电系数达到了 216 pC/N;Si 等[26]采用 RTGG 法制备了(001)织构化 $0.852Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-0.11Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3-0.038BaTiO_3$ 三元复合无铅陶瓷,其取向度达到 77%,同样发现其电应变响应优于随机取向陶瓷。

在 RTGG 法中,存在一个种晶与互补性反应基体原位拓扑转变为模晶的反应过程,种晶最后转变为与基体同质的取向晶粒,不作为第二相或夹杂物存在于最终陶瓷材料中而影响材料的性能。需要注意的是,通常 RTGG 工艺需要加入的种晶量比较多,因此对于配方的精确度控制以及烧结工艺要求较高。

2.4 电泳与强磁场辅助法

陶瓷材料的电泳沉积(EPD)技术本是一种湿化学法膜层沉积技术。良好分散悬浮于水中的陶瓷颗粒由于分散剂的作用通常带有电荷,因此通过直流电场的作用可将这些带有电荷的悬乳液粒子沉积于基体上形成膜层。该技术在各类铁电陶瓷膜层制备中均有应用[27],在 $BaTiO_3$ 膜层的制备研究中也多有报道[28-30]。近几年来,EPD 技术还应用到了织构化 $BaTiO_3$ 陶瓷块材的制备中。

Vriami 等[18]先是基于熔盐法制备了(001)取向的片状 $BaTiO_3$ 颗粒,而后将制备的片状 $BaTiO_3$ 颗粒与商用普通 $BaTiO_3$ 颗粒混合分散于乙醇溶液中,其中正丁胺和 Dolapix CE-64 作为分散剂。边磁力搅拌边超声振荡,同时进行电泳沉积,搅拌的水流方向平行于基底,这样液体流动产生的水平方向的剪切力有助于片状 $BaTiO_3$ 颗粒平行沉积于基底(即,电极)的表面,从而有利于织构化的进行。该研究将电泳沉积得到的样品在空气下干燥,然后将干燥后的坯材进行无压烧结,最终制备出具有(001)择优取向的致密 $BaTiO_3$ 陶瓷。该方法严格来说其实还是 TGG 法,其中的片状(001)取向 $BaTiO_3$ 颗粒在烧制成瓷的过程中起到实际上的模板作用。电泳在该制备过程中起到的应是加速沉积的作用,此时的快速沉积有利于因液体旋转而平行于基底的片状 $BaTiO_3$ 颗粒保持仍以平行于基底的状态沉积。该研究还指出,并不是(001)取向的片状 $BaTiO_3$ 颗粒比重越大越好,研究结果表明三步熔盐法制备的(001)取向的片状 $BaTiO_3$ 颗粒的比重为 1 wt.%时所制得的织构化 $BaTiO_3$ 陶瓷的综合性能达到最好,此时陶瓷的织构 Lotgering 因子为 0.97、压电系数为 274 pC/N,比该实验制备的随机取向 $BaTiO_3$ 陶瓷提升约 47%。

除了上述直接采用电泳辅助沉积制备织构化 $BaTiO_3$ 陶瓷坯材外,还可以加上强磁场辅助制备织构化 $BaTiO_3$ 陶瓷。该方法中采用的 $BaTiO_3$ 颗粒无需特殊的各向异性特征颗粒,一般商用粉体即可,而强磁场的作用则是将 $BaTiO_3$ 颗粒经磁化后呈现定向排列,从而通过电泳沉积可得到具有择优取向的 $BaTiO_3$ 坯材,最终通过高温烧结制得织构化 $BaTiO_3$ 陶瓷。磁场辅助方法是近些年随着高温超导材料的应用而出现的。最初应是日本学者 Sakka 和 Suzuki 提出将强磁场应用于弱磁性材料(如反铁磁、顺磁材料)的织构化陶瓷制备之中,并基于该方法制备得到了具有一定织构度的 Al_2O_3、ZnO、TiO_2 等陶瓷[31]。而后,Özen 等[32]将该方法应用到了织构化 $BaTiO_3$ 陶瓷制备之中,但由于研究中采用的磁场较小(9.4 T)且没有电泳辅助,因而制备的织构化 $BaTiO_3$ 陶瓷的织构度仅为 0.43,织构取向为(100)/(001)。

为了进一步提高所制备织构化 $BaTiO_3$ 陶瓷的织构度,Wada 等[33]提出电泳沉积和强磁场(12 T)共同辅助制备的方案,并指出初始粉体的各向异性状态也很重要,于是研究中采用的是 $BaTiO_3$ 单畴颗粒。最终该研究结果表明,电泳和强磁场共同辅助是能够更为有效地增强所制备陶瓷内部的织构化程度,其织构取向为(110)。但上述研究的织构度增强有限,陶瓷内部的(110)织构度仅为 0.25。Vriami 等[34]认为,上述 Wada 等研究的思路是没有问题的,只是其中的磁场不够强,导致颗粒的磁化能不足够大,于是增大了外加磁场(17.4 T),并在电泳辅助下制备出(001)取向的 $BaTiO_3$ 坯材,通过高温烧结最终得到具有织构度达到 0.85 的(001)取向的 $BaTiO_3$ 陶瓷。随后,Wada 课题组[35]通过增加 $BaTiO_3$ 颗粒的各向异性提高颗粒磁化能,从而获得

了织构度为 1 的(111)取向的 $BaTiO_3$织构化陶瓷。在该研究中,首先制取了成六方相 $BaTiO_3$粉体以增加颗粒的各向异性,而后将粉体分散在无水乙醇中并置于 12 T 的强磁场中进行电泳沉积,从而制得了(001)取向的六方相 $BaTiO_3$坯材。然后将该坯材在 1 350 ℃烧结 5 h,最终得到完全(111)取向的四方相 $BaTiO_3$织构化陶瓷。该研究中,织构化 $BaTiO_3$陶瓷的纵向压电系数 d_{33}达到了 597 pm/V,比随机取向 $BaTiO_3$陶瓷增强了 30%左右。

3　织构化 $BaTiO_3$压电陶瓷的研究展望

在前述各种织构化 $BaTiO_3$陶瓷的制备方法中,TGG 法主要应用于本征 $BaTiO_3$陶瓷的织构化制备,而 RTGG 法多应用在多组元体系 $BaTiO_3$基陶瓷的织构化制备,即主要应用于掺杂改性 $BaTiO_3$基陶瓷的织构化制备。无论是 TGG 方法还是 RTGG 法,均对模板粒子形态具有较高的要求,并且通常需要较为复杂的成型工艺,而复杂的工艺往往对应工艺难以控制的重复性,从而不利于规模化生产。热加工法虽然既适合本征态又适合掺杂态陶瓷的制备,但其在控制陶瓷织构状态方面存在很大的随机性,而且高温热压烧结成本较高,单品尺寸相对较小,因此该方法在 $BaTiO_3$基织构化陶瓷规模生产方面同样是不适合的。上述方法存在的问题是难以解决的,这些问题将严重限制这些方法在规模化织构陶瓷制备方面的应用。

尽管目前关于单一电泳辅助法和电泳与强磁场辅助法制备掺杂态 $BaTiO_3$基织构化陶瓷的研究尚未见诸报道,但从方法的原理来看上述方法对于制备掺杂态 $BaTiO_3$基织构化陶瓷应该同样适用。此外,从前面的相关研究报道可以看出,单一电泳辅助法和电泳与强磁场辅助法在制备织构化 $BaTiO_3$陶瓷的过程中成型工艺非常简单,这一点对于保证工艺的重复性非常重要,因此该方法具有明显的规模化生产应用前景。

然而电泳与强磁场辅助法也存在一些缺点有待改进。如,单一电泳辅助法的本质其实是 TGG 法,只是相当于改进了成型工艺,而为了使附着于模板上或模板附近的颗粒能够按照模板粒子的排布方向择优生长,往往需要高温长时间烧结,从而导致陶瓷中的晶粒粗大,而粗大的压电陶瓷晶粒是不利于实际标准化应用的,原因是会导致切割得到的压电陶瓷元件性能不均一。电泳与强磁场辅助法也面临同样的问题,这主要是因为该方法中需要用到的陶瓷颗粒尺寸是有下限要求的,太小的陶瓷颗粒会导致颗粒在磁场中的磁化能太小而不能抵消布朗热运动带来的扰动,从而使磁场辅助失去效用。而较大的初始陶瓷颗粒会导致电泳与强磁场辅助法制备的织构化 $BaTiO_3$陶瓷中的晶粒也十分粗大。综上,单一电泳辅助法和电泳与强磁场辅助法制备细晶 $BaTiO_3$织构化陶瓷是一个重要的研究方向。

参考文献:

[1]戴中华, 谢景龙, 琚思懿, 等. BT 基无铅压电陶瓷的最新进展[J]. 电子元件与材料, 2018, 8: 1-9.

[2]Messing G L, Trolier-McKinstry S, Sabolsky E M, et al. Templated grain growth of textured piezoelectric ceramics[J]. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2004, 29(2): 45-96.

[3]Wada S, Takeda K, Muraishi T, et al. Preparation of [110] grain oriented barium titanate ceramics by templated grain growth method and their piezoelectric properties[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2007, 46(10S): 7039.

[4]Ye C C, Ru H Q, Zhang C P, et al. Fracture toughness of Si_3N_4 ceramic composites: Effect of texture[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(13): 6346-6355.

[5]赵丽萍. 钛酸钡基介电陶瓷的制备与改性研究[D]. 济南大学, 2016.

[6]Acosta M, Novak N, Rojas V, et al. $BaTiO_3$-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives[J]. Applied Physics Reviews, 2017, 4(4): 041305.

[7]Kimura T, Yoshimoto T, Iida N, et al. Mechanism of Grain Orientation During Hot-Pressing of Bismuth Titanate[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1989, 72(1): 85-89.

[8]Takenaka T, Sakata K. Grain orientation and electrical properties of hot-forged $Bi_4Ti_3O_{12}$ ceramics[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1980, 19(1): 31.

[9]李亚利. 织构化铌酸盐系无铅压电陶瓷的制备和机理研究[D]. 上海交通大学, 2012.

[10]Nishida T, Okada S, Takemoto K, et al. Hot-forging of Dielectric Ceramics[J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1994, 41(9): 1061-1066.

[11]Matsuzawa S, Mase S. Method for producing a single crystal of ferrite: U.S. Patent 4,339,301[P]. 1982-7-13.

[12]Zhao W, Ya J, Liu Z, et al. Synthesis of High-Aspect-Ratio $BaTiO_3$ Platelets by Topochemical Conversion and Fabrication of Textured $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-32.5PbTiO_3$ Ceramics [J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2012, 33(7): 2305-2308.

[13]Jing X, Li Y, Yang Q, et al. Influence of different templates on the textured $Bi_{0.5}(Na_{1-x}Kx)_{0.5}TiO_3$ piezoelectric ceramics by the reactive templated grain growth process [J]. Ceramics international, 2004, 30(7): 1889-1893.

[14]张治刚. 钛酸钡模板织构化压电陶瓷的组织与性能[D]. 西安工业大学, 2010.

[15]齐建全, 王 旭, 赵 阳, 等. 织构化 $BaTiO_3$ 陶瓷的制备方法[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(S1): 39-42.

[16]Ohara Y, Koumoto K, Yanagida H. Effect of Crystal-Axis Orientation on Resonance Mode of $BaTiO_3$ Ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1992, 75(6): 1674-1677.

[17]Kobayashi E, Ueno S, Nakashima K, et al. Fabrication of (111)-oriented tetragonal $BaTiO_3$ Ceramics by an electrophoretic deposition in a high magnetic field [J]. Transactions of the Materials Research Society of Japan, 2015, 40(3): 223-226.

[18]Vriami D, Damjanovic D, Vleugels J, et al. Textured $BaTiO_3$ by templated grain growth and electrophoretic deposition [J]. Journal of materials science, 2015, 50(24): 7896-7907.

[19]Tani T. Crystalline-oriented piezoelectric bulk ceramics with a perovskite-type structure [J]. Journal of the Korean Physical Society, 1998, 32(9): 1217.

[20]Seno Y, Tani T. TEM observation of a reactive template for textured $Bi_{0.5}(Na_{0.87}K_{0.13})_{0.5}TiO_3$ polycrystals [J]. Ferroelectrics, 1999, 224(1): 365-372.

[21]Tani T. Texture engineering of electronic ceramics by the reactive-templated grain growth method [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2006, 114(1329): 363-370.

[22]Takeuchi T, Tani T, Saito Y. Unidirectionally textured $CaBi_4Ti_4O_{15}$ ceramics by the reactive templated grain growth with an extrusion [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2000, 39(9S): 5577-5580.

[23]Khanal G P, Fujii I, Ueno S, et al. Phase evolution and <110>-orientation mechanism in RTGG-processed $BaTiO_3$ ceramics with electrical properties [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 104(9): 4649-4658.

[24]Bai W, Hao J, Shen B, et al. Processing optimization and piezoelectric properties of textured $Ba(Zr, Ti)O_3$ ceramics [J]. Journal of alloys and compounds, 2012, 536: 189-197.

[25]Maurya D, Murayama M, Priya S. Synthesis and characterization of $Na_2Ti_6O_{13}$ whiskers and their transformation to $(1-x)Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-xBaTiO_3$ ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(9): 2857-2871.

[26]Si Y, Li Y, Li L, et al. Giant electro-strain in textured Li^+-doped 0.852BNT-0.11BKT-0.038BT ternary lead-free piezoelectric ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(3): 1765-1772.

[27]唐 波, 陈秀丽, 刘来君, 等. 电泳沉积技术制备铁电陶瓷薄膜的研究进展[J]. 材料导报, 2005, 01: 33-35.

[28]Okamura S, Koura T T. Fabrication of ferroelectric $BaTiO_3$ films by electrophoretic deposition [J]. Japanese journal of applied physics, 1993, 32(9S): 4182.

[29]Nagai M, Yamashita K, Umegaki T, et al. Electrophoretic deposition of ferroelectric barium titanate thick films and their dielectric properties [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1993, 76(1): 253-255.

[30]Louh R F, Hsu Y H. Fabrication of barium titanate ferroelectric layers by electrophoretic deposition technique [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 79(2-3): 226-229.

[31]Sakka Y, Suzuki T S. Textured development of feeble magnetic ceramics by colloidal processing under high magnetic field [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2005, 113(1313): 26-36.

[32]Özen M, Mertens M, Schroeven M, et al. Preparation of barium titanate powders and colloidal processing in a strong (9.4 T) magnetic field [J]. Materials Letters, 2012, 67(1): 154-157.

[33]Wada S, Kita T, Fujii I, et al. Preparation of barium titanate grain-oriented ceramics by electrophoresis deposition method under high magnetic field using single-domain nanoparticles [C] //Key Engineering Materials. Trans Tech Publications Ltd, 2014, 582: 27-31.

[34]Vriami D, Beaugnon E, Cool P, et al. Hydrothermally synthesized $BaTiO_3$ textured in a strong magnetic field [J]. Ceramics International, 2015, 41(4): 5397-5402.

[35]Kobayashi E, Ueno S, Nakashima K, et al. Fabrication of (111)-oriented tetragonal $BaTiO_3$ Ceramics by an electrophoretic deposition in a high magnetic field [J]. Transactions of the Materials Research Society of Japan, 2015, 40(3): 223-226.