

Ba(Ti_{0.96}Sn_{0.04})O₃ 陶瓷的物性研究

武燕庆, 张家良, 刘大康, 孙丹丹

(山东大学 物理学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

摘要: 采用传统固相反应法制备了 Ba(Ti_{0.96}Sn_{0.04})O₃ 无铅压电陶瓷, 对其压电性能、介电性能、铁电性能和微观结构等进行了研究。研究发现, 原料以及制备工艺对 Ba(Ti_{0.96}Sn_{0.04})O₃ 陶瓷的压电性质具有较大的影响。与 BaTiO₃ 陶瓷相比, Ba(Ti_{0.96}Sn_{0.04})O₃ 陶瓷的正交-四方相变温度 T_{O-T} 得到了一定的提高, 并且 T_{O-T} 附近的热滞只有 1.8℃。陶瓷的微观形貌呈现出较为复杂的畴结构, 主要以 90° 平行带状畴为主, 偶尔有少量不同构型的 180° 畴。电滞回线呈现为理想的近似矩形饱和形状的曲线, 剩余极化强度 P_r 为 18.9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场 E_c 为 2.5 kV/cm。此外, 非 180° 畴的翻转是引起陶瓷逆压电常数 d_{33}^* 的主要因素, 其值可达 550 pm/V。

关键词: Ba(Ti_{0.96}Sn_{0.04})O₃; 压电性能; 介电性能; 铁电性能; 微观结构

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Physical Properties of Ba(Ti_{0.96}Sn_{0.04})O₃ Ceramics

WU Yan-Qing, ZHANG Jia-Liang, LIU Da-Kang, SUN Dan-Dan

(School of physics, State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: The Ba(Ti_{0.96}Sn_{0.04})O₃ ceramics were prepared through solid-state reaction route. Piezoelectric property, dielectric property, ferroelectric property, and microstructure were investigated. It is found that raw material and processing technique can largely affect the piezoelectric property of the Ba(Ti_{0.96}Sn_{0.04})O₃ ceramics. By comparing with the physical property of pure BaTiO₃ ceramics, Sn doping significantly increases the transition temperature from orthorhombic phase to tetragonal phase (T_{O-T}) of the Ba(Ti_{0.96}Sn_{0.04})O₃ ceramic to 36.9℃, while the thermal hysteresis at about T_{O-T} is only 1.8℃. Its microstructure shows complicated domain, mainly composed of simple 90° parallel stripes with a few of different 180° configurations. $P-E$ curve shows ideal square-like and saturated form with remanent polarization P_r of 18.9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and coercive field E_c of 2.5 kV/cm. In addition, it is the non-180°-domain switching that leads large converse piezoelectric constant d_{33}^* , (up to 550 pm/V).

Key words: Ba(Ti_{0.96}Sn_{0.04})O₃; piezoelectric property; dielectric property; ferroelectric property; microstructure

压电材料是实现机械能和电能相互转换的一类重要的功能材料, 在传感器、驱动器、超声换能器等电子元件中都有着广泛的应用。钛酸钡(BaTiO₃, BTO)是一种基础的铁电体, 是电子产品应用领域中

一个非常基础的材料^[1-2]。但是 BTO 压电活性较低(利用常规工艺制备的 BTO 陶瓷的 d_{33} 值仅达 190 pC/N), 它在压电材料市场的主导地位已经被具有压电活性高、温度稳定性较好的锆钛酸铅(Pb(Zr, Ti)O₃, PZT)

收稿日期: 2016-01-25; 收到修改稿日期: 2016-03-22

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51172128); 高等教育博士点基金(2013131110006)

National Natural Science Foundation of China (51172128); Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (2013131110006)

作者简介: 武燕庆(1986-), 女, 博士研究生. E-mail: wq20061010@126.com

通讯作者: 张家良, 教授. E-mail: zhangjialiang@sdu.edu.cn

代替。不过, 近年来国内外研究者相继采用水热合成法得到的 BTO 微粉为原料制备出压电活性较高的 BTO 陶瓷材料^[3-5]。本课题组也在提高 BTO 陶瓷压电活性方面做了大量的工作, 并取得了较大的进展^[6-10], 尤其是最近以 BTO 水热粉为原料, 利用热压烧结方式制备的一组陶瓷样品, d_{33} 值高达 574 pC/N^[8]。这些研究进展启示人们应该对 BTO 基压电陶瓷作为无铅压电材料应用的潜能进行重新思考。

但是, 纯 BTO 陶瓷在实际应用中存在一个严重的缺陷: 它在室温附近发生正交/四方结构相变造成其高压电活性温度稳定性比较差。前期研究发现, BTO 陶瓷的正交相具有非常良好的温度稳定性^[11]。适量的 Sn、Zr 替位 Ti 可使 BTO 基陶瓷的室温晶体结构由四方相转变为正交相, 相变温度与实际应用温度区域相重合, 可以有效地发挥出正交相所特有的良好温度稳定性^[12-16]。另外, 纯 BTO 陶瓷材料的物性受原料的影响很大。

为了进一步探究 BTO 陶瓷材料的物性及其影响因素, 本工作利用传统固相反应工艺制备了 BTO 和 Ba(Ti_{0.96}Sn_{0.04})O₃(BTS)陶瓷样品, 并分析了微量的 Sn 掺杂对 BTO 陶瓷样品的物性影响。

1 实验方法

采用传统固相反应方法制备样品。利用 BaCO₃ 粉(上海国药, ≥99.0%)、TiO₂ 粉(湖北仙桃, ≥99.8%)和 SnO₂ 粉(上海国药, ≥99.5%)为原料, 按照化学计量比称量原料混合并将其装入放有氧化锆球的尼龙球磨罐中, 加入适量的无水乙醇作为溶剂, 用行星式球磨机球磨 15 h, 浆料烘干后在 1050℃ 下预烧 4 h。将预烧后的粉料放入球磨罐中进行 12 h 的二次球磨, 再次烘干浆料后加入适量的粘结剂造粒, 在 200 MPa 的压强下压制成 $\phi 15\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ 的圆片。然后在 650℃ 下保温 30 min 进行排塑处理, 最后采用普通烧结方式在 1400℃ 下保温 2 h 进行烧结。

为了表征材料的电学性能, 烧结后的陶瓷样品

利用烧渗法在 570℃ 烧制银电极。压电性能测试的样品采用油浴极化法进行极化, 即将样品置于 105℃ 的硅油中施加 3 kV/mm 的直流电场极化 30 min。极化后的陶瓷样品在空气中放置 24 h 之后, 利用准静态压电常数测试仪(YE2730)和 Espec SU-261 环境温控箱测量不同温度下的压电常数 d_{33} , 测试温度范围为-25℃~35℃。用 Agilent 4294A 阻抗分析仪和 Espec SU-261 环境温控箱测量陶瓷样品不同频率下的介电温谱, 测试温度范围为-50℃~150℃。使用 D8 ADANCE X 射线衍射仪分析陶瓷样品的晶体结构。将表面抛光后样品放入配好的酸溶液中(5%的稀盐酸中加入几滴氢氟酸配制)进行表面腐蚀后, 使用 Olympus BX51-P 光学偏光显微镜观察分析样品的微观结构和电畴构型。用 Radiant 铁电测试系统 Premier II 测量 P - E 电滞回线和单向电场-应变关系 S - E 曲线。

2 结果和讨论

表 1 列出了 Ba(Ti_{0.96}Sn_{0.04})O₃ 和 BTO 陶瓷样品在室温下的相对密度 ρ_0 、晶粒大小 g 、压电常数 d_{33} 、介电常数 ϵ' 、相变温度等物理特性。通过测量样品的质量和体积换算得到烧结陶瓷样品的密度。通过 XRD 图谱计算出理论密度, BTO 陶瓷的理论密度是 6.012 g/cm³, 而 BTS 陶瓷样品的理论密度是 6.081 g/cm³。利用截取法分析电镜照片获得晶粒大小 g 。从 25℃ 降温过程中测量 d_{33} 值。在室温下(25℃) 1 kHz 的频率下测试介电常数 ϵ' 。从表 1 中可以看出, 本实验中的 BTS 陶瓷样品的压电常数为 300 pC/N, 高于文献[10]报道的 205 pC/N。文献[10]采用的 TiO₂ 微粉团簇成为较大的团簇体(2~3 μm), 并且 TiO₂ 微粉具有锐钛矿和金红石相的混合相; 而本实验采用的 TiO₂ 微粉也同样有团簇现象, 团簇体大小为 1 μm 左右, 且 X 射线衍射谱(XRD)分析表明 TiO₂ 微粉为纯金红石相。由此可见, 与纯 BTO 陶瓷样品类似, BTS 陶瓷样品的物性同样受原材料的影响较大。

表 1 BaTi_{0.96}Sn_{0.04}O₃(BTS)和 BaTiO₃(BTO)陶瓷样品的室温物理特性
Table 1 Physical properties of BaTi_{0.96}Sn_{0.04}O₃(BTS) and BaTiO₃(BTO) ceramics at room temperature

	Fine-BTO	Coarse-BTO	BTS(Ref.[10])	BTS
$\rho_0/\%$	98.1	98.4	97.8	97.8
$g/\mu\text{m}$	1.2	28.0	5.9	80.0
$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$	413	173	205	300
ϵ' (at 1 kHz)	3310	2910	3826	1855
$T_{\text{O-T}}/^\circ\text{C}$	28.3	23.1	43.0	36.9
$T_{\text{C}}/^\circ\text{C}$	121.2	123.5	92.2	92.4

图 1 为室温下测得的 BTS 陶瓷样品的单向电场-应变 S - E 曲线, 单向 S - E 曲线是在最大强度为 3 kV/mm 的一个三角形脉冲电场下测试的, 频率为 1 Hz。从图 1 可以看出, 非线性的 S - E 曲线呈现一个小的回滞, 在 3 kV/mm 电场下的应变值为 0.142%。为了给出一个定量的表征, 选取 1 kV/mm 电场附近 S - E 曲线斜率来计算逆压电常数 d_{33}^* , 计算出其值为 550 pm/V, 约为压电常数 d_{33} 值的两倍。

为了更好地研究 Sn 掺杂对 BTO 陶瓷样品物性影响, 以普通固相反应法制备的大、小两种晶粒尺寸的 BTO 陶瓷样品作为对比。图 2 给出了 BTS 和 BTO 陶瓷样品室温下的 XRD 图谱, BTS 陶瓷样品的 XRD 图谱中没有发现 SnO_2 的衍射峰, 说明掺杂的 Sn 元素已完全替代 B 位的 Ti 元素。通过仔细对比发现, 两种 BTO 陶瓷样品的晶体结构并不相同, 小晶粒的 BTO 陶瓷样品在室温下为正交相, 而大晶粒的 BTO 陶瓷样品在室温下为四方相, 这可能与不同晶粒尺寸的 BTO 陶瓷样品具有不同正交相-四方相相变温度有关。此外, 从图 2 还可以看出, BTS 陶瓷

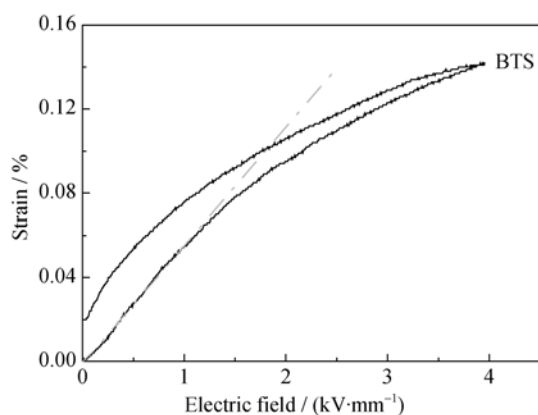


图 1 BTS 陶瓷样品的单向电场-应变(S - E)曲线
Fig. 1 Unipolar electric field-strain S - E curves of BTS ceramics

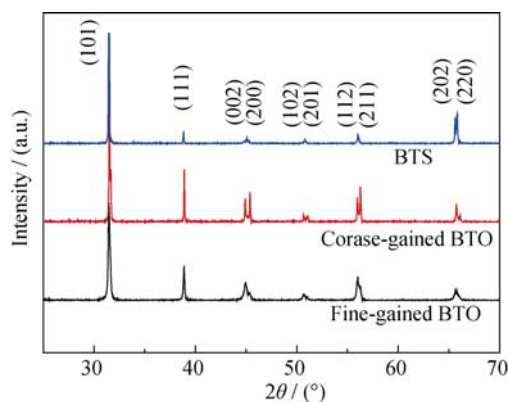


图 2 BTS 和 BTO 陶瓷样品的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of BTS and BTO ceramics

样品的晶格结构为四方相, 这应该与 Sn 元素的掺入使得 BTS 陶瓷样品的正交相-四方相相变温度向高温移动有关。

图 3 为 BTS 和 BTO 陶瓷样品的 d_{33} 随温度变化曲线, 从图中可以看出, 在 -20°C 至 30°C 的温度范围内, 两种 BTO 陶瓷样品的 d_{33} 随温度变化均呈先增大后减小的变化趋势, 而 BTS 陶瓷样品的 d_{33} 随温度变化则相对平稳, 这说明在室温附近, BTS 陶瓷样品比 BTO 陶瓷样品的温度稳定性较好。

图 4 为未极化 BTS 和 BTO 陶瓷样品的介电常数随温度变化曲线, 所有曲线均是在 1 kHz 频率下升温过程测试的。由图 4 可以发现, 微量 Sn 的掺入使得 BTO 陶瓷样品的正交相扩展到室温以上, 使得 BTS 陶瓷样品的正交相-四方相相变温度 (T_{o-t}) (约 36°C) 远离室温, 从而保证样品在室温附近的温度稳定性。然而, 微量 Sn 的掺入使得 BTO 陶瓷样品居里温度 (T_c) 下降, 这是在实际应用中所不希望的, Sn^{4+} 进入 BTO 晶格后取代 Ti^{4+} , 由于 Sn^{4+}

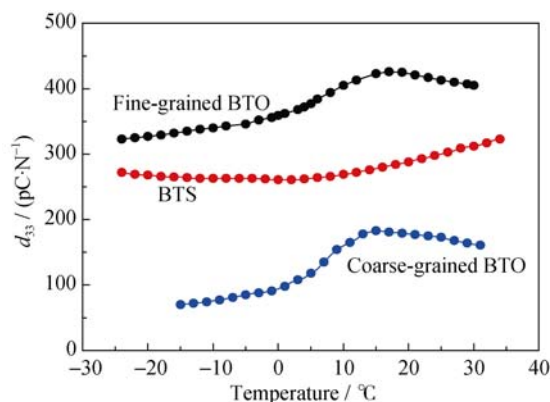


图 3 BTS 和 BTO 陶瓷样品的 d_{33} 随温度变化曲线
Fig. 3 Variation of d_{33} with temperature for BTS and BTO ceramics

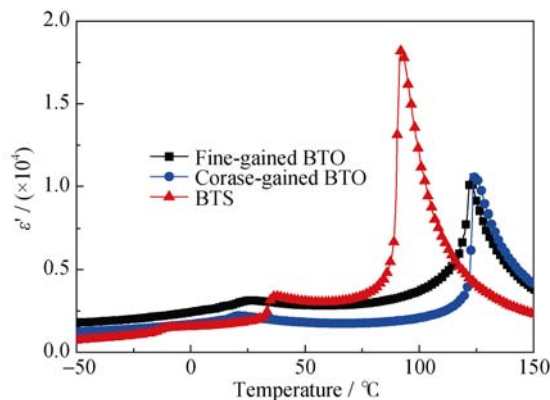


图 4 未极化 BTS 和 BTO 陶瓷样品的介电常数随温度变化曲线
Fig. 4 ϵ' versus temperature curves of the unpoled BTS and BTO ceramics

离子半径稍大于 Ti^{4+} 离子半径, 被取代的部分晶胞在室温仍呈现出中心对称性的立方相结构, 导致掺 Sn 的 BTO 总体从立方相结构变为四方相结构的转变温度向低温方向移动, 即材料的居里点降低^[16]。

图 5 为 BTS 和 BTO 陶瓷样品在正交-四方相变点附近的热滞曲线, 由图中可以看出, 微量 Sn 的掺入不仅将陶瓷样品的正交相移至室温以上, 而且大大降低了 BTS 陶瓷的热滞。BTO 陶瓷样品的热滞为 5.7°C , 而 BTS 陶瓷样品的热滞只有 1.8°C 。热滞的减小也从另一侧面说明微量 Sn 的掺入使得样品的温度稳定性变好。

图 6 为 BTS 和 BTO 陶瓷样品在室温下的电滞回线, 从图中可以看出, 所有陶瓷样品均呈现出典型的铁电体电滞回线的形状^[2], 并且所有样品都具有较小的矫顽场, 约为 250 V/mm 。所不同的是, 相对于 BTO 陶瓷样品来说, BTS 陶瓷样品的 $S-E$ 电滞回线的饱和度更强, 表现为类矩形状, 具有较大的饱和极化强度和剩余极化强度。其中, BTS 陶瓷样品的饱和极化强度(P_s)、剩余极化强度(P_r)分别为

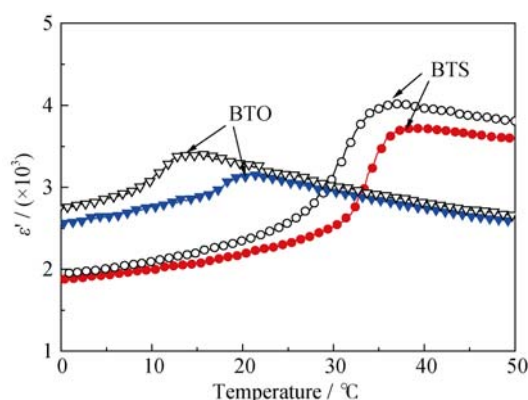


图 5 BTS 和 BTO 陶瓷样品的热滞曲线

Fig. 5 Thermal hysteresis curves of the BTS and BTO ceramics

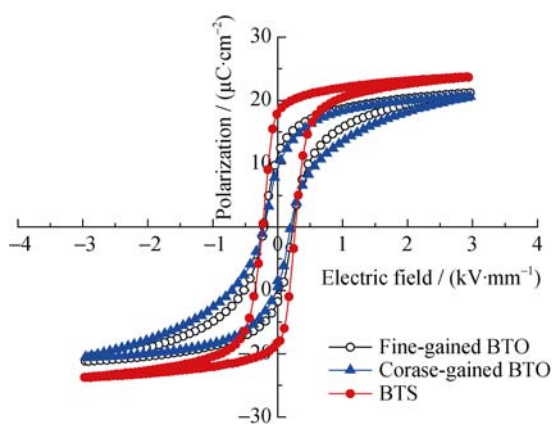


图 6 BTS 和 BTO 陶瓷样品的 $P-E$ 电滞回线

Fig. 6 $P-E$ loops of BTS and BTO ceramics

23.8 和 $18.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 其值均远大于两种 BTO 陶瓷样品的对应值。

图 7 为 BTS 陶瓷样品抛光腐蚀过的微观形貌图。从图 7(a)可以看出, 样品的晶粒较大, 约为 $80 \mu\text{m}$, 其微观形貌呈现出较为复杂的畴结构。由图 7(b)可以发现晶粒内部电畴主要是由一系列平行排列的带状结构组成, 有的带状结构贯穿整个晶粒, 我们称这种由 90° 畴交替排列的带状结构畴为“带状”畴构型, 这种畴构型经常在小晶粒中出现; 另一种是由两组或者以上的 90° 带状畴交替而成的“鱼骨状”畴构型。带状畴和鱼骨状畴构型是 BTO 基陶瓷中最典型的 90° 电畴类型^[17-20]。从图 7 还可以看到一些“槽道状”和“水痕状”构型的 180° 畴, 图中分别用“Ⅰ”和“Ⅱ”来表示两种不同类型的 180° 畴, 其中“Ⅰ”畴构型是由两组 90° 畴交叉重叠而形成, 而“Ⅱ”畴构型是畴的大面积退极化翻转而成^[17-18]。由于电场作用下 180° 电畴容易翻转, 所以极化后的 BTS 陶瓷样品中主要以非 180° 畴为主, 而 180° 畴主要存在于大晶粒陶瓷样品中^[6-7, 10, 17-18]。

在铁电体陶瓷中有两种电畴的存在: 180° 畴和非 180° 畴, 前者是为了降低铁电体的退极化能而产生的铁电畴, 只对极化产生影响; 而后者主要是为了降低铁电体的应变能, 既是铁电畴也是铁弹畴, 对极化和应变都有影响^[19]。而对于大晶粒的 BTS 陶瓷样品来说, 180° 电畴的数目较多, 对极化的影响较大, 所以剩余极化量 P_r 相对较大; 另外, 由于大晶粒中内应力较小, 即晶界的限制减小, 所以晶界施加的回复力作用较小, 也使得剩余极化量相对增加, BTS 陶瓷样品的电滞回线表现为较为理想的近矩形状饱和曲线。

铁电陶瓷的压电性主要来自两方面的贡献^[20-22]: 第一部分是本征的贡献, 主要是由于外部电场或机械场强变化而引起的晶格畸变; 第二部分是非本征的贡献, 主要来自于畴壁运动, 特别是畴密度和畴壁移动的影响^[6-7, 10, 23]。通常钛酸钡基陶瓷的 $S-E$ 曲线(图 1)可以近似地表示为:

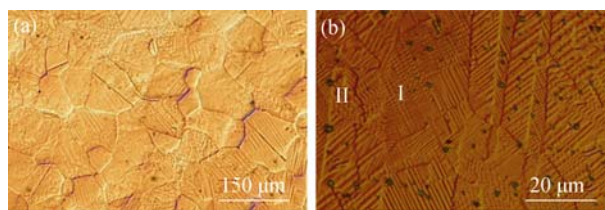


图 7 BTS 陶瓷样品的微观形貌图

Fig. 7 Optical images of BTS ceramics

(a) Grain size; (b) Domain pattern

$$S = d_{33}^*(0) + n(E)\delta$$

这里, $d_{33}^*(0)$ 为电场接近于 0 处的逆压电常数, 基本上等于在一个弱机械应力下所测得的 d_{33} 值, $n(E)$ 为电场 E 处的所有晶胞的非 180° 电畴在单位体积内的重新翻转的数量比, 而 δ 代表有效晶格畸变, 其值等于 $(1-a/c)$ 的大小^[24]。在极性铁电陶瓷中, d_{33} 或者 $d_{33}^*(0)$ 的大小与其对应的剩余极化量 P_r 有关。而且, S - E 曲线和 P - E 曲线都反映出随着外界电场变化时 180° 畴和非 180° 畴翻转的过程^[25], 所以对于 BTS 陶瓷样品, 不但具有大的剩余极化量 P_r , 而且表现出大的逆压电常数 d_{33}^* , 其中非 180° 畴的极化翻转是引起其具有大的逆压电常数 d_{33}^* 的主要因素。

3 结论

1) 原料以及制备方式对 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.96}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ 陶瓷样品压电性能具有较大的影响。

2) $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.96}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ 陶瓷样品的 $T_{\text{O-T}}$ 升高到 36.9°C , 并且其 $T_{\text{O-T}}$ 附近的热滞只有 1.8°C 。

3) 样品的电滞回线表现出理想的近似矩形饱和曲线, 其剩余极化强度 P_r 为 $18.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场 E_c 为 $2.5 \text{ kV}/\text{cm}$ 。

4) 非 180° 畴的极化翻转是引起 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.96}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ 陶瓷样品具有大的逆压电常数 d_{33}^* 的主要因素, 其值可达 $550 \text{ pm}/\text{V}$ 。

参考文献:

- [1] RÖDEL J, JO W, SEIFERT K T P, *et al.* Perspective on the development of lead-free piezoceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, **92**(6): 1153–1177.
- [2] JAFFE B, COOK W R, JAFFE H. Piezoelectric Ceramics. London: Academic, 1971: 253–269.
- [3] TAKAHASHI H, NUMAMOTO Y, TANI J, *et al.* Considerations for BaTiO_3 ceramics with high piezoelectric properties fabricated by microwave sintering. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2008, **47**(11): 8468–8471.
- [4] KARAKI T, YAN K, MIYAMOTO T, *et al.* Lead-free piezoelectric ceramics with large dielectric and piezoelectric constants manufactured from BaTiO_3 nano-powder. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2007, **46**(4-7): L97-L98.
- [5] 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. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2007, **46**(10S): 372–376.
- [6] SHAO S F, ZHANG J L, ZHANG Z, *et al.* High piezoelectric properties and domain configuration in BaTiO_3 ceramics obtained through solid-state reaction route. *J. Phys D: Appl. Phys.*, 2008, **41**(12): 125408–1–5.
- [7] 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**(s13/14): 5022–5030.
- [8] ZHANG J L, JI P F, WU Y Q, *et al.* Strong piezoelectricity exhibited by large-grained BaTiO_3 ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **104**(22): 222909–1–4.
- [9] WU Y Q, ZHANG J L, TAN Y Q, *et al.* Notable grain-size dependence of converse piezoelectric effect in BaTiO_3 ceramics. *Ceram. Int.*, 2016, **42**: 9815–9820.
- [10] TAN Y Q, ZHANG J L, WU Y Q, *et al.* Unfolding grain size effects in barium titanate ferroelectric ceramics. *Sci. Rep.*, 2015, **5**: 9953–1–9.
- [11] ZHENG P, ZHANG J L, SHAO S F, *et al.* Piezoelectric properties and stabilities of CuO-modified $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(3): 032902–1–4.
- [12] ZHANG J L, ZHANG Z, SHAO S F, *et al.* High piezoelectric performance and relevant physical mechanism of CuO-modified $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.96}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ ceramics. *J. Adv. Dielectr.*, 2011, **01**(1): 79–84.
- [13] LI W, XU Z J, CHU C Q, *et al.* Temperature stability in Dy-doped $(\text{Ba}_{0.99}\text{Ca}_{0.01})(\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_3$ lead-free ceramics with high piezoelectric coefficient. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94** (10): 3181–3183.
- [14] WANG H, WU J. Phase transition, microstructure, and electrical properties of Ca, Zr, and Sn-modified BaTiO_3 lead-free ceramics. *J. Alloys Compd.*, 2014, **615**(9): 969–974.
- [15] CHEN M, XU Z, CHU R, *et al.* Y_2O_3 -modified $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.96}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ ceramics with improved piezoelectricity and raised Curie temperature. *Mater. Res. Bull.*, 2014, **59**(16): 305–310.
- [16] 关振铎, 张中太, 焦金生. 无机材料物理性能. 北京: 清华大学出版社, 1992: 33–35.
- [17] DEVRIES R C, BURKE J E. Microstructure of barium titanate ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1957, **40**(40): 200–206.
- [18] TAKAHASHI H, NUMAMOTO Y, TANI J, *et al.* Domain properties of high-performance barium titanate ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2007, **46**: 7044–7047.
- [19] ARLT G, SASKO P. Domain configuration and equilibrium size of domains in BaTiO_3 ceramics. *J. Appl. Phys.*, 1980, **51**(9): 4956–4960.
- [20] ARLT G. Twinning in ferroelectric and ferroelastic ceramics: stress relief. *J. Mater. Sci.*, 1990, **25**(6): 2655–2666.
- [21] ZHANG Q M, WANG H, KIM N, *et al.* Direct evaluation of domain-wall and intrinsic contributions to the dielectric and piezoelectric response and their temperature dependence on lead zirconate-titanate ceramics. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**(1): 454–459.
- [22] DEMARTIN M, DAMJANOVIC D. Dependence of the direct piezoelectric effect in coarse and fine grain barium titanate ceramics on dynamic and static pressure. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(21): 3046–3048.
- [23] GHOSH D, SAKATA A, CARTER J, *et al.* Domain wall displacement is the origin of superior permittivity and piezoelectricity in BaTiO_3 at intermediate grain sizes. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**: 885–896.
- [24] CHEN DA-REN, LI GUO-RONG, YIN QING-RUI. Piezoelectric constants measurement from converse piezoelectric effect and piezoelectric ceramic actuators. *Journal of Inorganic Materials*, 1997, **12**(6): 861–866.
- [25] TAN Y, ZHANG J, WANG C, *et al.* Enhancement of electric field-induced strain in BaTiO_3 ceramics through grain size optimization. *Phys. Status Solidi*, 2015, **212**(2): 433–438.