

# 高压电常数( $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}$ )( $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1-x}\text{Sn}_x$ ) $\text{O}_3$ 陶瓷结构与性能研究

江向平, 李 璐, 陈 超, 唐 洁, 郑凯平, 李小红

(景德镇陶瓷学院 材料科学与工程学院, 江西省先进陶瓷材料重点实验室, 景德镇 333001)

**摘 要:** 采用传统固相法制备了( $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}$ )( $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1-x}\text{Sn}_x$ ) $\text{O}_3$  (CBTZS- $x$ )无铅压电陶瓷, 研究了不同 Sn 含量( $x=0\sim 0.1$ )对 CBTZS- $x$  陶瓷相结构、介电以及压电性能的影响。实验结果表明: 所有样品均为纯钙钛矿结构; 随着 Sn 含量增加, 室温下样品逐渐由三方和四方相共存结构转变为四方相结构, 且三方-四方相转变温度  $T_{\text{R-T}}$  和居里温度  $T_{\text{C}}$  均逐渐减小, 当  $x=0.04$  时,  $T_{\text{R-T}}$  更接近于室温, 此时表现出优异的压电性能; 样品的剩余极化强度  $P_{\text{r}}$  和矫顽场  $E_{\text{c}}$  随着  $x$  增加均呈现出减小的趋势, 而相对介电常数  $\epsilon_{\text{r}}$  则逐渐增大。当  $x=0.04$  时, CBTZS- $x$  材料的综合性能最佳:  $d_{33}=665$  pC/N,  $k_{\text{p}}=55.6\%$ ,  $\epsilon_{\text{r}}=4520$ ,  $P_{\text{r}}=12.5$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_{\text{c}}=1.6$  kV/cm, 表明该陶瓷材料具有很好的应用前景。

**关 键 词:** ( $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}$ )( $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1-x}\text{Sn}_x$ ) $\text{O}_3$ ; 压电性能; 介电性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Structure and Properties of ( $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}$ )( $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1-x}\text{Sn}_x$ ) $\text{O}_3$ Lead-free Ceramics with High Piezoelectric Constant

JIANG Xiang-Ping, LI Lu, CHEN Chao, TANG Jie, ZHENG Kai-Ping, LI Xiao-Hong

(Jiangxi Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials, College of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, China)

**Abstract:** Lead-free piezoelectric ceramics ( $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}$ )( $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1-x}\text{Sn}_x$ ) $\text{O}_3$ (CBTZS- $x$ ) were prepared by the traditional solid state reaction. Phase structure, dielectric and piezoelectric properties for CBTZS- $x$  samples with different Sn contents were investigated. It is found that all samples have a pure perovskite phase structure. With Sn content increase, the phase structure of CBTZS- $x$  changes from coexistence of rhombohedral and tetragonal phase to tetragonal structure near room temperature. The phase change temperature of rhombohedral to tetragonal ( $T_{\text{R-T}}$ ) and Curie temperature ( $T_{\text{C}}$ ) shift towards lower temperature. When  $x=0.04$ , the  $T_{\text{R-T}}$  is more close to room temperature, which shows excellent piezoelectric properties. The remnant polarization  $P_{\text{r}}$  and coercive field  $E_{\text{c}}$  are reduced, while dielectric constant  $\epsilon_{\text{r}}$  is improved by the modification of Sn. The CBTZS- $x$  ceramic with  $x=0.04$  exhibits the optimal properties:  $d_{33}=665$  pC/N,  $k_{\text{p}}=55.6\%$ ,  $\epsilon_{\text{r}}=4520$ ,  $P_{\text{r}}=12.5$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  and  $E_{\text{c}}=1.6$  kV/cm, which indicates that the CBTZS ceramic has a good application prospect.

**Key words:** ( $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}$ )( $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1-x}\text{Sn}_x$ ) $\text{O}_3$ ; piezoelectric properties; dielectric properties

收稿日期: 2013-04-15; 收到修改稿日期: 2013-06-07

基金项目: 国家自然科学基金(51262009, 51062005, 91022027); 江西省自然科学基金(2010GQW0037, 2010GQW0038, 20114BAB216018, 20122BAB202001); 江西省主要学科学术和技术带头人培养对象计划项目(2010DD00800); 江西省高等学校“先进陶瓷材料”科技创新团队; 江西省教育厅项目(GJJ11204, GJJ10226, GJJ12488)  
National Natural Science Foundation of China (51262009, 51062005, 91022027); Natural Science Foundation of Jiangxi (2010GQW0037, 2010GQW0038, 20114BAB216018, 20122BAB202001); Foundation of Training Academic and Technical Leaders for Main Majors of Jiangxi (2010DD00800); Colleges and Universities “Advanced Ceramics” Scientific and Technological Innovation Team of Jiangxi; Foundation of Jiangxi Provincial Department of Education (GJJ11204, GJJ10226, GJJ12488)

作者简介: 江向平(1964—), 男, 博士, 教授. E-mail: jiangxp64@163.com

钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ , BT)基陶瓷具有优良的铁电、压电和绝缘性能,是典型的钙钛矿( $\text{ABO}_3$ )结构材料,被广泛用于热敏电阻和陶瓷电容器等器件中。但是 BT 陶瓷具有高的介电性能<sup>[1]</sup>和相对较低的压电性能<sup>[2]</sup>,因此 BT 陶瓷最初更多地应用于介电材料,而非压电材料<sup>[3]</sup>。大量研究试图提高 BT 陶瓷的压电性能,然而相对于铅基陶瓷,BT 基陶瓷的压电常数  $d_{33}$  都较低,所以铅基陶瓷一直占领着压电陶瓷的市场。然而铅基陶瓷在生产和废弃处理过程中对环境具有很大危害,因而对高性能无铅压电陶瓷的研究显得尤为迫切。

Ren 等<sup>[4]</sup>通过引入  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Zr}^{4+}$  离子对 BT 陶瓷进行改性研究,在其准同型相界(MPB)附近获得了具有高  $d_{33}$  的  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ - $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  (CBTZ)陶瓷,其  $d_{33}$  高达 620 pC/N。这一发现使得无铅压电陶瓷真正取代铅基陶瓷成为可能。随后,很多学者对 CBTZ 陶瓷进行了大量系统性研究,主要包括:1)对 CBTZ 陶瓷进行掺杂改性( $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ 等);2)采用固相反应法、溶胶-凝胶法<sup>[9]</sup>、微波烧结法<sup>[11]</sup>和金属前驱体合成法<sup>[10]</sup>等不同制备方法;3)研究 Ca 或 Zr 含量对 CBTZ 陶瓷各项性能的影响<sup>[11]</sup>;4)研究 CBTZ 陶瓷的最佳预烧、烧结<sup>[12]</sup>和极化温度<sup>[13]</sup>等。通过以上方式筛选出一系列性能优异的 CBTZ 陶瓷。

然而,在压电性能方面,众多研究<sup>[2, 3, 6-7]</sup>的 CBTZ 体系陶瓷的  $d_{33}$  均未达到 Ren 等报道的 620 pC/N, 这种状况使 CBTZ 陶瓷的发展受到一定限制。Xue 等<sup>[14]</sup>用  $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.12}\text{Ti}_{0.88})\text{O}_3$  替代  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ - $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  体系中的  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$  后,制备出高压电性能的  $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.12}\text{Ti}_{0.88})\text{O}_3$ - $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  陶瓷,说明  $\text{Sn}^{4+}$  离子取代  $\text{Zr}^{4+}$  离子后也能够获得较高的压电性能。为了制备出具有更高  $d_{33}$  的无铅压电陶瓷,本工作采用  $\text{Sn}^{4+}$  离子取代  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$  陶瓷中 Zr 位的方式,成功研制具有高压电常数  $d_{33}$  的  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  (CBTZS- $x$ ) 无铅压电陶瓷,并对 CBTZS- $x$  陶瓷样品的微观结构及电性能进行了研究。

## 1 实验部分

采用传统固相法制备了 CBTZS- $x$  ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$ )陶瓷,以分析纯  $\text{BaCO}_3$ (99%)、 $\text{CaCO}_3$ (99%)、 $\text{TiO}_2$ (99%)、 $\text{ZrO}_2$ (99%)和  $\text{SnO}_2$ (99.5%)为原料,并且所有原料均在 100℃ 下烘 10 h 以除去

结晶水。具体实验步骤如下:(1)按化学计量比准确称取原料,以二氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )球及无水乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )为球磨介质球磨 12 h;(2)将原料烘干后压成大片,在 1220℃ 下预烧 2 h;(3)将预烧后的原料碾碎、球磨、烘干、用 5wt% 的聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)进行造粒、压制成型;(4)所有样品均在 500℃ 下保温 2 h 排除 PVA,然后在 1450℃ 下烧结 4 h;(5)所得陶瓷样品表面经抛光后被覆银电极;(6)在室温下硅油中加 3.5 kV/mm 直流电压极化 10 min,放置 24 h 后测其各项性能。

采用 ZJ-3A 型准静态  $d_{33}$  测量仪测量压电常数  $d_{33}$ ,用 Agilent 4294A 型精密阻抗分析仪测量样品的谐振  $f_r$  与反谐振频率  $f_a$ ,计算出样品的平面机电耦合系数  $k_p$ ,并在室温~150℃ 温度范围内测量样品 100 kHz 频率下的介电温谱,用 D8 Advance 型 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪分析样品的相结构,用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观察样品的断面形貌,利用 Sawyer-Tower 电桥法获得样品的电滞回线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微结构分析

图 1 为 CBTZS- $x$  陶瓷样品室温下在  $2\theta$  为 20°~70°范围内的 XRD 图谱,从图中可以看出所有样品均为典型的  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿结构,没有出现杂相,表明  $\text{Sn}^{4+}$  离子完全进入 CBTZ 样品晶格中形成固溶体。随着 Sn 含量增加,衍射峰略微向高角度方向偏移,这可能是因为  $\text{Sn}^{4+}$ (0.083 nm)离子占据  $\text{Zr}^{4+}$ (0.086 nm)离子位置,导致晶格常数变小。当  $x=0$  时,样品为纯 CBTZ 陶瓷,表现为三方相和四方相共存结构<sup>[4]</sup>。随着 Sn 含量增加,当  $x>0.04$  时,

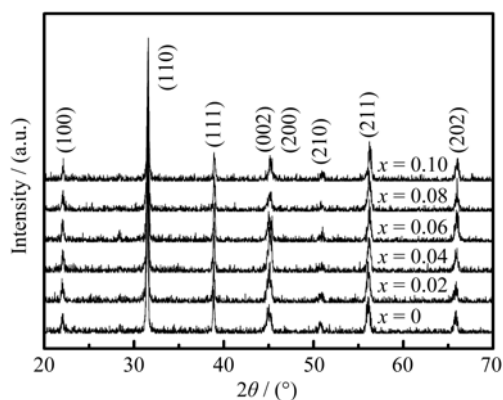


图 1  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  陶瓷样品的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  ceramics

(002)/(200)形成双峰表明该样品为四方相结构。所以掺入  $\text{Sn}^{4+}$  使得 CBTZS- $x$  陶瓷样品由三方相和四方相共存结构逐渐转变为四方相结构。图 2 为 CBTZS- $x$  样品的四方率  $c/a$  随着  $x$  变化情况, 由图可见, 随着 Sn 引入量的增加, 样品的四方率  $c/a$  也逐渐增大。

图 3 是 CBTZS- $x$  陶瓷样品经热腐蚀后的表面 SEM 照片, 图中所有样品都较为致密。当  $x=0$  时, CBTZS 陶瓷样品平均晶粒尺寸约为  $25\ \mu\text{m}$ , 随着 Sn 含量增加, 晶粒尺寸逐渐增大。当  $x>0.04$  时, 晶粒尺寸基本保持不变, 约为  $35\ \mu\text{m}$ , 但晶界逐渐变得模糊且晶粒尺寸不均匀。众所周知, 清晰的晶界和

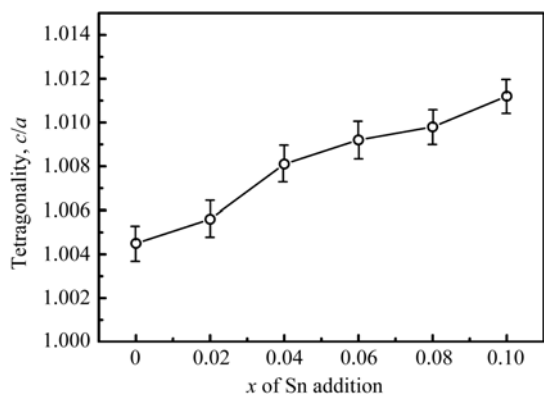


图 2  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  陶瓷四方率  $c/a$  随着 Sn 含量变化关系

Fig. 2 Tetragonality  $c/a$  of  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  ceramics as an effect of Sn addition

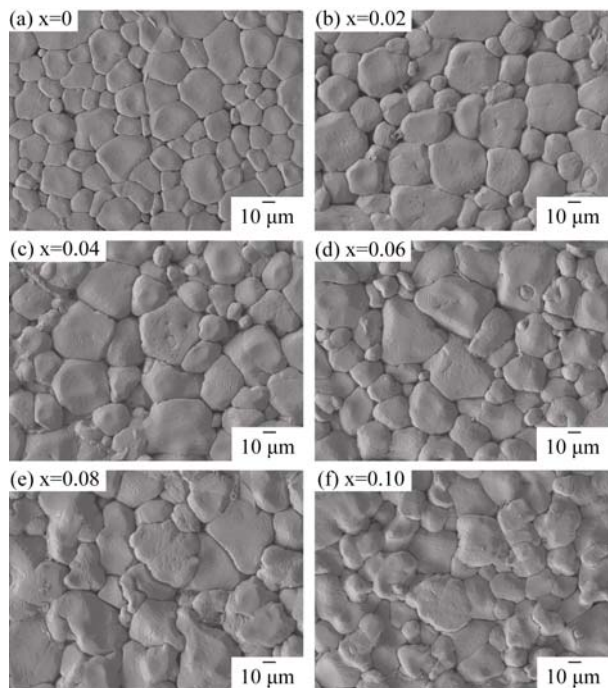


图 3  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  陶瓷样品的表面 SEM 照片  
Fig. 3 SEM images of surface for  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  ceramics

均匀的晶粒尺寸能够提高高压电陶瓷的机械强度, 从而有利于提高陶瓷的压电性能<sup>[15]</sup>。

## 2.2 介电性能

图 4 为 CBTZS- $x$  陶瓷样品 100 kHz 下的相对介电常数  $\epsilon_r$  随着温度变化关系图。当  $x=0$  时, 陶瓷样品从室温到  $150^\circ\text{C}$  经历了两个相变, 分别为三方到四方相的多晶型转变(PPT)温度  $T_{R-T}$  和四方相到立方相的居里温度  $T_C$ , 其中  $T_{R-T}$  和  $T_C$  分别为  $43^\circ\text{C}$  和  $83^\circ\text{C}$ 。随着 Sn 引入量的增加, 样品的  $T_{R-T}$  和  $T_C$  均向低温方向移动, 当 Sn 引入量从 0 增大到 0.04 时, 样品的  $T_{R-T}$  降低到  $30^\circ\text{C}$ , 更接近于室温。当 Sn 引入量  $x>0.04$  时, 从室温到  $150^\circ\text{C}$  范围内已观察不到三方相到四方相的温度  $T_{R-T}$ , 此时样品室温下为四方相结构, 这与图 1 的物相结构分析一致。

从表 1 中还可以看出, 随着 Sn 含量增加, 室温下样品的介电常数  $\epsilon_r$  逐渐增大, 当  $x=0$  时,  $\epsilon_r=2600$ ; 当 Sn 完全取代 Zr, 即  $x=0.1$  时,  $\epsilon_r$  增加到 8282。相对介电常数  $\epsilon_r$  的变化可能与晶粒尺寸和四方率  $c/a$  有关<sup>[16-17]</sup>: 结合图 3 可知, Sn 的引入能够促进晶粒的生长, 从而使陶瓷样品内部结构更加致密, 有利于介电性能的提高。当  $x>0.4$  时, 晶粒尺寸变化不大, 此时主要受四方率  $c/a$  的影响, 从图 2 可以看出, 随着 Sn 含量的增加, 四方率  $c/a$  逐渐增加, 四方率  $c/a$  的增加会引起介电常数的增加, 所以介电常数  $\epsilon_r$  在  $x=0\sim0.1$  范围内呈现增加的趋势。

## 2.3 铁电性能

图 5 为 CBTZS- $x$  ( $x=0, 0.04, 0.08$  和  $0.10$ ) 陶瓷样品室温下的电滞回线, 由图可以看出, CBTZS- $x$  陶瓷样品具有很低的矫顽场  $E_c$  以及高剩余极化强度  $P_r$ , 而低的矫顽场  $E_c$  有利于 CBTZS- $x$  陶瓷样品的充分极化。从表 1 中可以看出  $P_r$  和  $E_c$

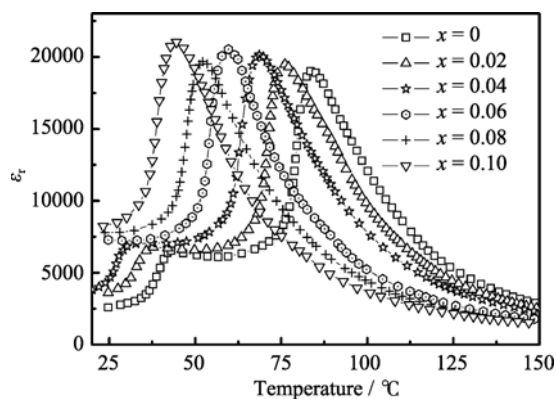


图 4  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  陶瓷样品相对介电常数  $\epsilon_r$  随着温度的变化关系

Fig. 4 Temperature dependence of the dielectric constant  $\epsilon_r$  for  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  ceramics

表 1 室温下 $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ 陶瓷样品的电性能Table 1 Electric properties of  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  ceramic samples at room temperature

Sample	$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$	$k_p/\%$	$\epsilon_r(100\text{ kHz})$	$E_c/(\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1})$	$P_r/(\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2})$
$x=0$	430	53.7	2600	1.8	15.5
$x=0.02$	510	54.5	3672	1.8	13.5
$x=0.04$	665	55.6	4520	1.6	12.5
$x=0.06$	560	50.2	7293	1.5	10.3
$x=0.08$	510	46.4	7816	1.3	10.4
$x=0.10$	390	38.3	8282	1.0	8.7

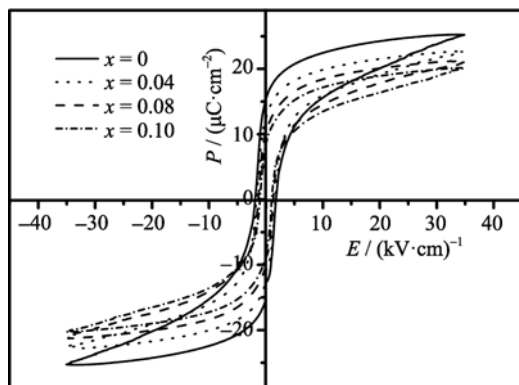


图 5  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  陶瓷样品室温下的电滞回线  
Fig. 5 Polarization versus electric field for the  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  ceramics

均随着 Sn 含量的增加而减小, 当  $x=0.04$  时,  $P_r$  和  $E_c$  分别为  $12.5\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$  和  $1.6\text{ kV}/\text{cm}$ , 具有较好的铁电性能。

## 2.4 压电性能

CBTZS- $x$  陶瓷样品的压电性能可从表 1 得知, 随着 Sn 引入量的增加, 压电常数  $d_{33}$  和平面机电耦合系数  $k_p$  均逐渐增加, 当  $x=0.04$  时达到极大值 ( $d_{33}=665\text{ pC}/\text{N}$ ,  $k_p=55.6\%$ ), 当 Sn 含量继续增加,  $d_{33}$  和  $k_p$  随之减小。压电性能的变化可能主要受到以下因素的影响: 首先, 在室温附近三方相和四方相的共存有利于压电性能的提高, 这是因为三方相和四方相的转变导致极化状态的不稳定, 从而使得陶瓷样品在外力或外电场下电畴更容易转向<sup>[18]</sup>。由图 4 的介电温谱图可以看出, 随着  $x$  增加, 三方相到四方相的转变温  $T_{R-T}$  逐渐向低温方向移动, 当  $x=0.04$  时,  $T_{R-T}$  更接近室温, 从而使得样品在该处具有高压电性能<sup>[19-20]</sup>, 当 Sn 引入量继续增加,  $T_{R-T}$  移至室温以下,  $d_{33}$  随之减小, 类似现象在 BT<sup>[21]</sup>和 KNN<sup>[22-23]</sup>基陶瓷体系中也有报道。另外, 压电性能还与晶粒尺寸有关<sup>[3,24-26]</sup>, 随着晶粒尺寸的增加, 样品内部  $90^\circ$  电畴转向的矫顽场减小, 并且在晶粒中更易形成铁电畴壁, 电畴转向对应变的贡献增加<sup>[23]</sup>, 压电性能也随之增加<sup>[3,24-25]</sup>, 由 SEM 照片可知, 在  $x=0.04$

时具有较大的晶粒尺寸, 所以较大的晶粒尺寸也可能是 CBTZS- $x$  陶瓷样品在  $x=0.04$  时具有较高的压电性能的原因之一。CBTZS 陶瓷的高压电性能为压电陶瓷的无铅化提供了可能, 在未来有望获得广泛而重要的实际应用。

## 3 结论

采用固相法制备了具有钙钛矿结构的 CBTZS- $x$  ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$ ) 无铅压电陶瓷, 研究了 Sn 含量对其相结构、介电和压电性能的影响, 得出以下结论:

- 1) CBTZS- $x$  为纯的钙钛矿结构, 随着  $x$  增加, CBTZS- $x$  样品逐渐由三方和四方相共存结构转变为四方相结构,  $x=0.04$  时,  $T_{R-T}$  更接近于室温。
- 2) 室温下样品的相对介电常数  $\epsilon_r$  随着 Sn 含量增加而逐渐增大。
- 3) CBTZS- $x$  样品具有较好的铁电性能, 随着  $x$  增加, 剩余极化强度  $P_r$  和矫顽场  $E_c$  均减小, 在  $x=0.04$  时,  $P_r$  和  $E_c$  分别为  $12.5\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$  和  $1.6\text{ kV}/\text{cm}$ 。
- 4) 当  $x=0.04$  时, 样品的压电性能得到显著提高, 其中  $d_{33}=665\text{ pC}/\text{N}$ ,  $k_p=55.6\%$ , 说明室温下三方相和四方相的共存对 CBTZS 陶瓷的压电性能的提高有重要影响。

## 参考文献:

- [1] Mahajan S, Thakur O P, Bhattacharya D K, *et al.* A comparative study of  $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$  relaxor ceramics prepared by conventional and microwave sintering techniques. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, **112**(3): 858–862.
- [2] Wu J G, Wu W J, Xiao D Q, *et al.* (Ba, Ca)(Ti, Zr) $\text{O}_3$ -BiFeO<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics. *Current Applied Physics*, 2012, **12**(2): 534–538.
- [3] Lin Q, Jiang M, Lin D M, *et al.* Effects of La-doping on microstructure, dielectric and piezoelectric properties of  $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$  lead-free ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Elec-*

- tronics, 2013, **24**(2): 734–739.
- [4] Liu W F, Ren X B. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics. *Physical Review Letters*, 2009, **103**(25): 257602–1–4.
- [5] Yang S, Zhang H L, Zhang S W, *et al.* Electrical properties tailoring in Ni-particle-dispersed ( $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}$ )( $\text{Ti}_{0.96}\text{Zr}_{0.04}$ ) $\text{O}_3$  composites. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, **126**(3): 729–733.
- [6] Cui Y R, Yuan C L, Liu X Y, *et al.* Lead-free ( $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}$ )( $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}$ ) $\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  ceramics with large piezoelectric coefficient obtained by low-temperature sintering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2013, **24**(2): 654–657.
- [7] Cui Y R, Liu X Y, Jiang M H, *et al.* Lead-free ( $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}$ )( $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}$ ) $\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$  ceramics with high piezoelectric coefficient obtained by low-temperature sintering. *Ceramics International*, 2012, **38**(6): 4761–4764.
- [8] Li W, Xu Z J, Chu R 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. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94**(10): 3181–3183.
- [9] Wang M, Zuo R Z, Qi S S, *et al.* Synthesis and characterization of Sol-Gel derived ( $\text{Ba,Ca}$ )( $\text{Ti,Zr}$ ) $\text{O}_3$  nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2012, **23**(3): 753–757.
- [10] Mimura K I, Naka T, Shimura T, *et al.* Synthesis and dielectric properties of ( $\text{Ba,Ca}$ )( $\text{Zr,Ti}$ ) $\text{O}_3$  thin films using metal-organic precursor solutions. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(23): 8408–8413.
- [11] Zhang S W, Zhang H L, Zhang B P, *et al.* Phase-transition behavior and piezoelectric properties of lead-free ( $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}$ )( $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x$ ) $\text{O}_3$  ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **506**(1): 131–135.
- [12] Wang P, Li Y X, Lu Y Q. Enhanced piezoelectric properties of ( $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}$ )( $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}$ ) $\text{O}_3$  lead-free ceramics by optimizing calcination and sintering temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, **31**(11): 2005–2012.
- [13] Li B Z, Blendell J E, Bowman K J. Temperature-dependent poling behavior of lead-free BZT-BCT piezoelectrics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94**(10): 3192–3194.
- [14] Xue D Z, Zhou Y M, Bao H X, *et al.* Large piezoelectric effect in Pb-free  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ - $x(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$  ceramics. *Applied Physics Letters*, 2011, **99**(12): 122901–1–3.
- [15] Li W, Xu Z J, Chu R Q, *et al.* Dielectric and piezoelectric properties of  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  lead-free ceramics. *Brazilian Journal of Physics*, 2010, **40**(3): 353–356.
- [16] Zhu M K, Hu H C, Lei N, *et al.* MnO Modification on microstructure and electrical properties of lead-free  $\text{Bi}_{0.485}\text{Na}_{0.425}\text{K}_{0.06}\text{Ba}_{0.03}\text{TiO}_3$  solid solution around morphotropic phase boundary. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2010, **7**(s1): E107–E113.
- [17] Hu H C, Zhu M K, Xie F Y, *et al.* Effect of  $\text{Co}_2\text{O}_3$  additive on structure and electrical properties of  $85(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $12(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $3\text{BaTiO}_3$  lead-free piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, **92**(9): 2039–2045.
- [18] Damjanovic D. Contributions to the piezoelectric effect in ferroelectric single crystals and ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, **88**(10): 2663–2676.
- [19] Fu H X, Cohen R E. Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics. *Nature*, 2000, **403**: 281–283.
- [20] Damjanovic D. Contributions to the piezoelectric effect in ferroelectric single crystals and ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, **88**(10): 2663–2676.
- [21] Li W, Xu Z J, Chu R Q, *et al.* Polymorphic phase transition and piezoelectric properties of ( $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x$ )( $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}$ ) $\text{O}_3$  lead-free ceramics. *Physica B: Condensed Matter*, 2010, **405**(21): 4513–4516.
- [22] Hollenstein E, Davis M, Damjanovic D, *et al.* Piezoelectric properties of Li- and Ta-modified ( $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$ ) $\text{NbO}_3$  ceramics. *Applied Physics Letters*, 2005, **87**(18): 182905–1–3.
- [23] Zhang J L, Zong X J, Wu L, *et al.* Polymorphic phase transition and excellent piezoelectric performance of ( $\text{K}_{0.55}\text{Na}_{0.45}$ ) $_{0.965}\text{Li}_{0.035}\text{Nb}_{0.80}\text{Ta}_{0.20}\text{O}_3$  lead-free ceramics. *Applied Physics Letters*, **95**(2): 022909–1–3.
- [24] Islam R A, Priya S, Amin A. Mn-doping effect on dielectric and electromechanical losses in the system  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ . *Journal of Materials Science*, 2007, **42**(24): 10052–10057.
- [25] Zhang S W, Zhang H L, Zhang B P, *et al.* Dielectric and piezoelectric properties of ( $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}$ )( $\text{Ti}_{0.88}\text{Zr}_{0.12}$ ) $\text{O}_3$  ceramics sintered in a protective atmosphere. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, **29**(15): 3235–3242.
- [26] Ramam K, Lopez M. Microstructure, dielectric and electromechanical properties of PLSZFT nanoceramics for piezoelectric applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2008, **19**(11): 1140–1145.