

## 制备工艺对 $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 无铅压电陶瓷 结构与性能的影响

龙佩青, 刘希涛, 易志国

(中国科学院 福建物质结构研究所, 中国科学院光电材料化学与物理重点实验室, 福州 350002)

**摘 要:** 采用液相混合与固相烧结相结合的方法制备了 $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$  (BCTZ) 无铅压电陶瓷, 系统研究了烧结保温时间对其相结构、介电、压电和铁电性能的影响以及电学性能随温度的变化。研究表明: 制备的陶瓷样品具有单一的四方钙钛矿结构。当烧结温度为 1540℃ 时, 随着保温时间的延长, 样品晶粒尺寸变大, 居里温度( $T_c$ ) 升高, 压电性能提高, 电致伸缩性能下降。当保温时间为 24 h 时, BCTZ 陶瓷综合性能最为优异:  $T_c \sim 90^\circ\text{C}$ ,  $\tan\delta < 0.05$ ,  $k_p \sim 0.46$ ,  $d_{33} \sim 540$  pC/N,  $P_s \sim 17$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。陶瓷电学性能随温度变化测试结果又表明, BCTZ 陶瓷的电学性能具有很强的温度依赖性, 随着温度的升高其电学性能逐渐下降。

**关 键 词:** BCTZ; 无铅压电陶瓷; 制备工艺; 热稳定性

中图分类号: TM282 文献标识码: A

## Effect of Sintering Process on Microstructure and Properties of $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ Lead-free Ceramics

LONG Pei-Qing, LIU Xi-Tao, YI Zhi-Guo

(Key Laboratory of Optoelectronic Materials Chemistry and Physics, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

**Abstract:** The lead-free  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$  (BCTZ) piezoelectric ceramics were prepared by conventional solid state reaction combined with a liquid precursor mixing method. The effects of dwelling time on the structural, dielectric, piezoelectric, and ferroelectric properties as well as the temperature dependence electrical properties of BCTZ ceramics were systematically investigated. The results show that dense BCTZ ceramics are obtained with uniform grain size and tetragonal perovskite structure, without any other impure phase. As sintered at 1540℃ with the dwelling time increasing from 2 h to 24 h, the average grain size of the ceramics increases from 10.5  $\mu\text{m}$  to 38.7  $\mu\text{m}$ , which strongly controls the electric properties of the ceramics. With the grain size increasing, the Curies temperature  $T_c$  shifts to a higher temperature, the piezoelectric properties increase while the electric-field-induced strain decreases for the ceramics. The ceramics sintered at 1540℃ for 24 h obtain excellent electrical properties of  $T_c \sim 90^\circ\text{C}$ ,  $\tan\delta < 0.05$ ,  $k_p \sim 0.46$ ,  $d_{33} \sim 540$  pC/N, and  $P_s \sim 17$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Moreover, electrical measurement at different temperature suggests that BCTZ samples have strong temperature dependence, especially in the temperature range below  $T_c$ , where the electric properties of the ceramics decrease with increasing temperature.

**Key words:** BCTZ; lead-free piezoelectric ceramics; preparation method; thermal stability

收稿日期: 2016-06-15; 收到修改稿日期: 2016-07-26

基金项目: 福建省自然科学基金(2014H0054, 2016J05144)

Natural Science Foundation of Fujian Province (2014H0054, 2016J05144)

作者简介: 龙佩青(1989-), 女, 研究实习员. E-mail: paigelong@fjirsm.ac.cn

通讯作者: 易志国, 研究员. E-mail: zhiguo@fjirsm.ac.cn

压电陶瓷以其重要的功能特性已广泛应用于传感器、换能器、驱动器和微位移发生器等<sup>[1]</sup>。在过去的几十年里, 占据主导地位的压电陶瓷主要是含铅类陶瓷, 如 PZT( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ )、PMN( $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$ )、PZN( $\text{Pb}(\text{Zn}, \text{Nb})\text{O}_3$ )等<sup>[2-5]</sup>。这类陶瓷具有优异的压电性能, 然而它们都含有大量有毒成分 PbO(60wt%以上), 会对环境和人体造成极大的危害, 并且它在高温下具有很大的挥发性, 也使陶瓷中的化学计量比偏离配方, 给产品的重复性及稳定性带来诸多问题<sup>[6-7]</sup>。随着人们对环保问题的重视, 寻找新的无铅压电陶瓷替代含铅压电陶瓷已成为材料研究的热点之一。

目前, 被广泛研究的无铅压电陶瓷材料主要为钙钛矿结构铁电固溶体, 如  $\text{BaTiO}_3$ (BT)基、 $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BKT)基、 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BNT)基和 $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ (KNN)基等固溶体<sup>[4,8-11]</sup>。其中  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_{3-x}(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ (简称为 BZT-xBCT 或 BCTZ,  $x$  为摩尔百分数)体系无铅压电陶瓷因其压电系数  $d_{33}$  高达 620 pC/N( $x=50$ )<sup>[12]</sup>, 同时具有高的介电常数和大的电致伸缩效应而受到广泛关注。但是低的居里温度和差的温度稳定性严重限制了其实际应用, 因此国内外对这一固溶体机制探讨和性能优化进行了大量的研究<sup>[13-21]</sup>, 主要包括: 1)研究烧结工艺, 如最佳预烧、烧结及极化温度对 BCTZ 陶瓷结构和性能的影响<sup>[13-15]</sup>; 2)采用不同制备方法, 如固相烧结法、溶胶-凝胶法和微波水热法等提高 BCTZ 陶瓷综合性能<sup>[12, 16-17]</sup>; 3)对 BCTZ 陶瓷进行元素掺杂(Bi、Y、La、Ce 等)改性的研究<sup>[18-21]</sup>。但是, 众多研究报道的 BCTZ 陶瓷的性能参数都不尽相同, 这可能是由于陶瓷内部晶粒均匀性差异所引起的性能不稳定。因此进一步优化 BCTZ 陶瓷制备方法, 研究制备工艺对晶粒均匀性的影响, 对其结构优化和性能稳定性的提高非常有必要。

传统固相法工艺制备的陶瓷往往存在颗粒尺寸大和粒径不均匀等缺点, 会造成陶瓷中存在大量的气孔和空洞, 从而影响陶瓷的结构和电学性能。本工作采用液相混合和固相烧结相结合的方法制备 BCTZ 无铅压电陶瓷, 该方法能够使原料的混合更加均匀, 制备的陶瓷样品晶粒大小更加均匀致密, 有利于提高电学性能的稳定性。在此基础上, 本工作系统研究了在烧结温度为 1540℃时, 不同保温时间对 BCTZ 陶瓷相结构、介电性能、压电性能和铁电性能的影响, 同时还研究了 BCTZ 陶瓷在不同温度下的电学性能。

## 1 实验方法

采用液相混合与固相烧结相结合的方法制备 BCTZ 陶瓷。首先, 将充分干燥的原料  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (99%)、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (98%)、 $\text{TiO}_2$  (99.5%)和  $\text{ZrO}_2$  (99%)按照通式  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$  中的化学计量比精确计算并准确称量, 然后将  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  和  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  分别溶解在去离子水中, 混合后持续搅拌并依次加入  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  和 16~20 g 柠檬酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ )。将混合液放在 80℃的搅拌台上持续搅拌直到溶胶-凝胶过程完成后, 放置在 250℃烘箱中恒温 5 h 碳化去除部分有机物, 然后置于氧化铝坩埚中, 750℃煅烧 4 h 清除残余的有机物。将样品取出并研磨均匀, 在 1300℃煅烧 8 h 进行第一次预烧。得到的产物经过球磨(400 r/min 的速度球磨 12 h)、干燥后在 1350℃煅烧 10 h 进行第二次预烧。得到的产物在球磨罐中以 400 r/min 的速度再次球磨 12 h, 烘干、过筛并加入 PVA 作为粘结剂。然后经造粒和过筛后压制成  $\phi 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  的生坯。然后在 750℃排胶 5 h, 最后在 1540℃进行烧结, 保温时间分别为 2、5、8、12 和 24 h, 得到烧结样品。

采用日本东京 Rigaku 公司的 MiniFlex II 型 X 射线衍射仪(Cu 靶,  $\text{K}\alpha$  辐射源;  $\lambda = 1.5406 \text{ nm}$ )对陶瓷样品相结构进行分析。采用日本电子(JEOL)公司生产的 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜对陶瓷样品的微观形貌进行观察。对陶瓷样品打磨, 两端面披覆银电极, 加强直流电场极化 30 min 后, 静置自然老化 24 h 后测试其性能。采用中国科学院声学研究所研究制造的 ZJ-3AN 型准静态  $d_{33}$  测量仪测量样品的纵向压电常数  $d_{33}$ 。采用常州同惠电子有限公司生产的 LRC 数字电桥 TH2828S 测试极化后样品的谐振-反谐振曲线。采用数字电桥和管式炉组成的测试系统测试样品的介电常数与介电损耗随温度或测试频率的变化情况。采用德国 aixACCT 公司的 TF Analyzer 2000 铁电分析仪测量陶瓷样品在偏压下的介电性能、电滞回线和应力应变曲线。

## 2 结果和讨论

通过文献[12]可知, BCTZ 陶瓷随温度升高依次经历下述相变: 三方相( $T < 20^\circ\text{C}$ )→四方相( $20^\circ\text{C} < T < 93^\circ\text{C}$ )→立方相( $T > 93^\circ\text{C}$ )。图 1 是在 1540℃烧结不同时间制备的 BCTZ 陶瓷样品的 XRD 图谱, 由图可知, 不同保温时间获得到的陶瓷样品均为四方相 BCTZ,

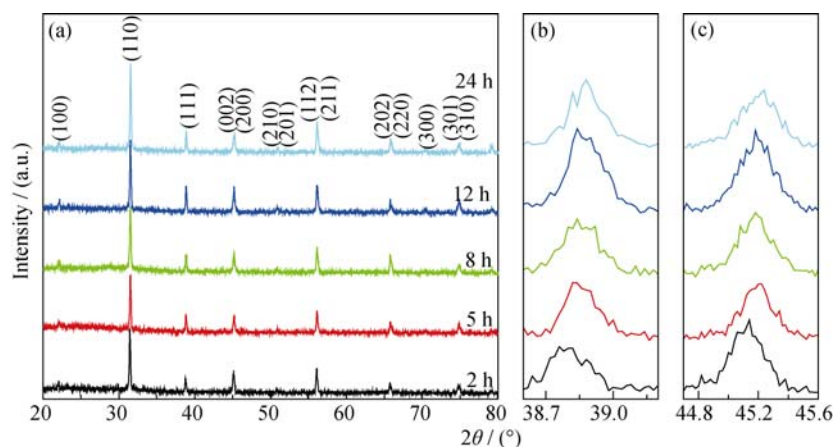


图1 在1540℃烧结不同时间得到的 $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 陶瓷的XRD图谱  
Fig. 1 XRD patterns of  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$  ceramic sintered at 1540℃ with different dwelling time

这与文献[22]的结果相一致。但随着保温时间的延长,物相的特征衍射峰逐渐向高角度偏移,根据布拉格公式 $\lambda=2d\sin\theta$ 可知,晶胞参数发生轻微收缩,这可能与陶瓷内部应力变化有关。

图2为在1540℃烧结不同时间获得的BCTZ陶瓷样品表面的SEM照片,如图所示,不同烧结保温时间均得到了晶粒尺寸分布均匀的致密陶瓷样品。随着烧结保温时间从2 h增加到24 h,样品的晶粒尺寸逐渐变大,由10.5 μm逐渐增大到38.7 μm。在晶粒生长过程中,晶界的生长及合并具有至关重要的作用,低能晶界比较稳定,高能晶界会迅速合并导致晶粒长大,从而使晶粒大小分布不均。通过液相混合可以让溶于水的原料在溶液中均匀分布而使得原料混合得更加均匀,降低了晶界能的各向异性,在固相烧结过程中,晶粒会迅速生长,从而提高晶粒均匀性程度。

陶瓷材料的微观形貌对其电学性能有着极大的影响<sup>[23]</sup>。首先,晶粒大小的变化会影响电畴的生长,大晶粒有利于电畴的发展及畴壁的运动,晶粒太小则会起到阻碍作用。这是因为晶粒越小,晶界的比例就越大,而晶界会给畴壁运动造成阻力,对电畴起到“锁固”作用,因此粗晶陶瓷和细晶陶瓷具有不

同的电学性能。其次,晶粒大小的不同还会引起极化难易的不同,一般来说,粗晶陶瓷易极化,但也容易产生退化;细晶陶瓷难以极化,居里温度会向高温移动。另外,晶粒尺寸过大还会使晶粒间隙增多,降低陶瓷样品的致密程度,从而使其机械强度下降,进而影响其电学活性。因此,晶粒大小适当及分布均匀是保证陶瓷材料优良电学性能的前提。

图3是1540℃烧结不同时间获得的BCTZ压电陶瓷样品高压极化前后100 kHz频率下的介电常数及介电损耗随温度变化曲线,如图所示,在升温过程中,介电常数在60~90℃附近出现一个介电异常,与之前报道的BCTZ铁电-顺电(四方-立方)相变相一致<sup>[12]</sup>。从图3中还可以看出,随着保温时间的延长,压电陶瓷样品的居里温度 $T_c$ 向高温区移动,由60℃上升至90℃,四方-立方相变温度逐渐升高。极化后样品的介电常数和介电损耗要比极化前的样品小。随着保温时间的延长,介电常数逐渐增大,在烧结保温12 h达到最大值,而后减小。随着保温时间的增加,极化后的样品介电损耗逐渐减小,而极化后的样品介电损耗的变化不是很大,变化规律并不明显。样品的介电损耗均小于0.05,表明样品具有良好的绝缘性。

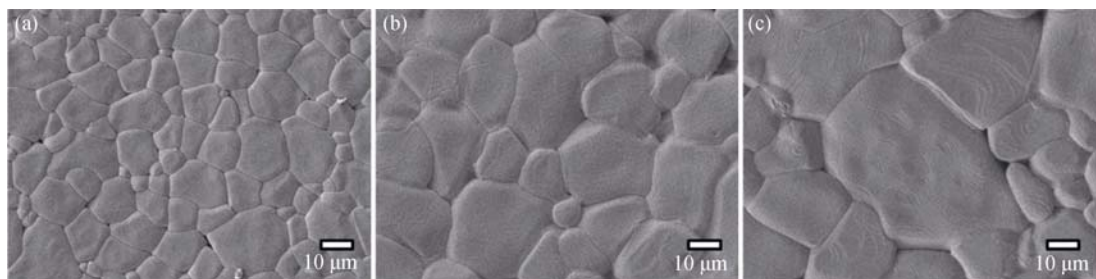


图2 在1540℃烧结不同时间得到的BCTZ陶瓷样品表面扫描电镜照片  
Fig. 2 Surface SEM images of BCTZ ceramics sintered at 1540℃ for different dwelling time  
(a) 2 h; (b) 12 h; (c) 24 h

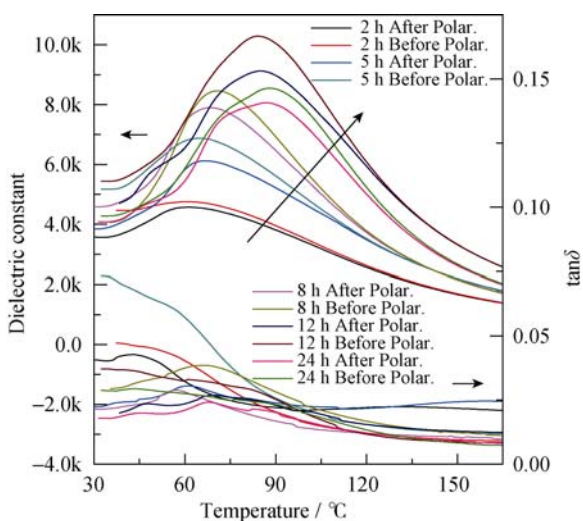


图 3 在 1540℃ 烧结不同时间得到的 BCTZ 陶瓷样品极化前后介电常数与介电损耗随温度的变化

Fig. 3 Temperature dependence of dielectric constant and dielectric loss of BCTZ ceramics sintered at 1540℃ for different time and before and after polarization treatment

为了确定 BCTZ 陶瓷样品畴壁运动的难易, 对不同烧结保温时间获得的样品在平面方向的谐振反谐振图进行了测量, 如图 4(a)和(b)所示。众所周知, 在谐振和反谐振频率范围内, 理想极化状态下相位

角  $\theta$  接近 90°。在本研究中, 所有的样品在极化后的相位角都达到 80°以上, 表明样品已经得到充分的极化, 保温时间对畴的反转影响并不显著。该结果可能与畴壁运动的特性有关, 极化过程中粗晶受畴壁运动控制而细晶抑制畴壁运动<sup>[24]</sup>。另外, 从图 4 中还可以得到谐振频率  $f_r$ 、反谐振频率  $f_a$  与阻抗值  $Z$ , 从而计算出机电耦合系数  $k_p$  和  $k_t$  与机械品质因数  $Q_m$ , 如图 4(c)所示。从图中可以看到, 随着保温时间的增加, 机电耦合系数逐渐增大, 该变化与图 4(d)中压电常数  $d_{33}$  的变化是一致的。可见影响机电耦合系数  $k_p$  的因素与影响压电常数  $d_{33}$  的类似, 都与晶粒尺寸和晶界形态有关。从图 4(c)中难以看出机械品质因数  $Q_m$  的变化规律, 与机电耦合系数  $k_p$  或压电常数  $d_{33}$  无直观的对对应关系。机电耦合系数  $k_p$  是用来衡量材料机械能与电能之间转换能力的参数, 取决于压电陶瓷材料本身的外部结构; 而机械品质因数  $Q_m$  主要是用来衡量材料内损耗的情况, 取决于压电陶瓷材料的内部结构以及振动模式, 二者无必然联系。图 4(d)为不同烧结保温时间获得的 BCTZ 陶瓷样品的压电常数  $d_{33}$  的变化趋势, 如图可知样品的保温时间越长, 压电性能越佳, 保温时间 24 h 达到 540 pC/N。不同保温时间得到陶瓷的压电

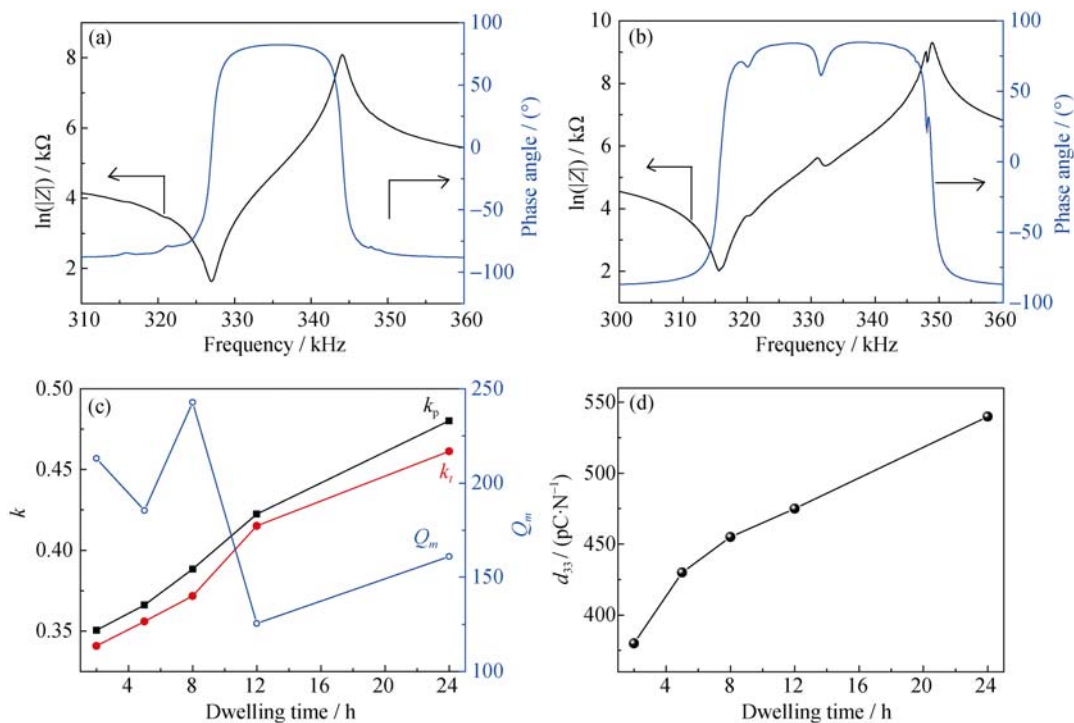


图 4 1540℃ 不同烧结保温时间((a)2h, (b)24h)得到的 BCTZ 陶瓷样品阻抗  $|Z|$ 、相位角  $\theta$  与频率的关系; 1540℃ 不同烧结保温时间得到的 BCTZ 陶瓷的(c)机电耦合系数  $k_p$ 、 $k_t$ , 机械品质因数  $Q_m$  和(d)压电常数  $d_{33}$

Fig. 4 Frequency dependence of impedance magnitude  $|Z|$  and phase angle  $\theta$  of the BCTZ ceramics sintered at 1540℃ with dwelling times of 2 h (a) and 24 h (b), and the dwelling time dependence of electromechanical coupling factor  $k$  and mechanical quality factor  $Q_m$  (c). The piezoelectric coefficient  $d_{33}$  of the BCTZ ceramics sintered at 1540℃ (d)



常数相差较大,这主要是由于随着保温时间的延长,陶瓷的晶粒尺寸逐渐长大,而压电性能随着晶粒尺寸的增大而增大,这与文献[25-26]报道的结果相一致。所制备的 BCTZ 陶瓷具有好的时间稳定性,在室温下放置一周后,其  $d_{33}$  数值变化不大。

图 5(a)为  $1540^\circ\text{C}$  不同烧结保温时间得到的 BCZT 压电陶瓷样品在  $7\text{Hz}$  测试频率下的  $P$ - $E$  曲线,材料属于“软性材料”,具有较小的矫顽电场。依据此图可以得到压电陶瓷样品的剩余极化强度  $P_r$  及矫顽场  $E_c$ 。由图可知,保温时间较长的样品的剩余极化强度  $P_r$  较高,且矫顽电场  $E_c$  较低,铁电性能相对较好。图 5(b)为  $1540^\circ\text{C}$  不同烧结保温时间得到的 BCZT 陶瓷样品在  $7\text{Hz}$  测试频率下的应力应变曲线,从图中可以看出,保温  $2\text{h}$  得到的样品和保温  $8\text{h}$  得到的样品的应变率较高。总体来说,除了保温  $5\text{h}$  得到的陶瓷样品的应变率较低以外,其余样品的应变率随着保温时间的延长而呈逐步下降的趋势。

图 6(a)为  $1540^\circ\text{C}$  烧结  $2\text{h}$  得到的 BCTZ 陶瓷样品电滞回线随温度变化趋势,从图中可以看出,随着温度逐渐升高,电滞回线在达到相变温度前保持了良好的回线形状,没有因为高温条件下陶瓷体积电阻率减小而导致大漏电流和损耗现象;但电滞回线逐渐变“瘦”,即剩余极化和矫顽场逐渐减小,畴

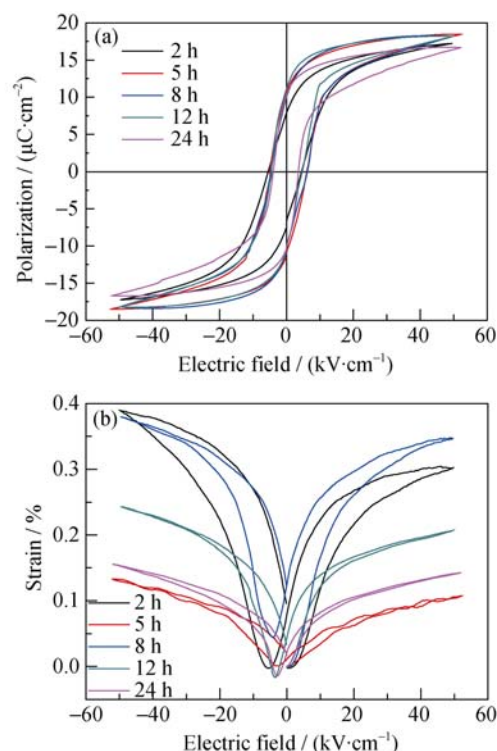


图 5  $1540^\circ\text{C}$  烧结不同时间得到的 BCTZ 陶瓷样品在测试频率  $7\text{Hz}$  时(a)电致回线和(b)应变与电场强度的关系

Fig. 5 (a) Ferroelectric  $P$ - $E$  loops and (b)  $S$ - $E$  curves of BCTZ ceramics sintered at  $1540^\circ\text{C}$  for different dwelling times measured at  $7\text{Hz}$

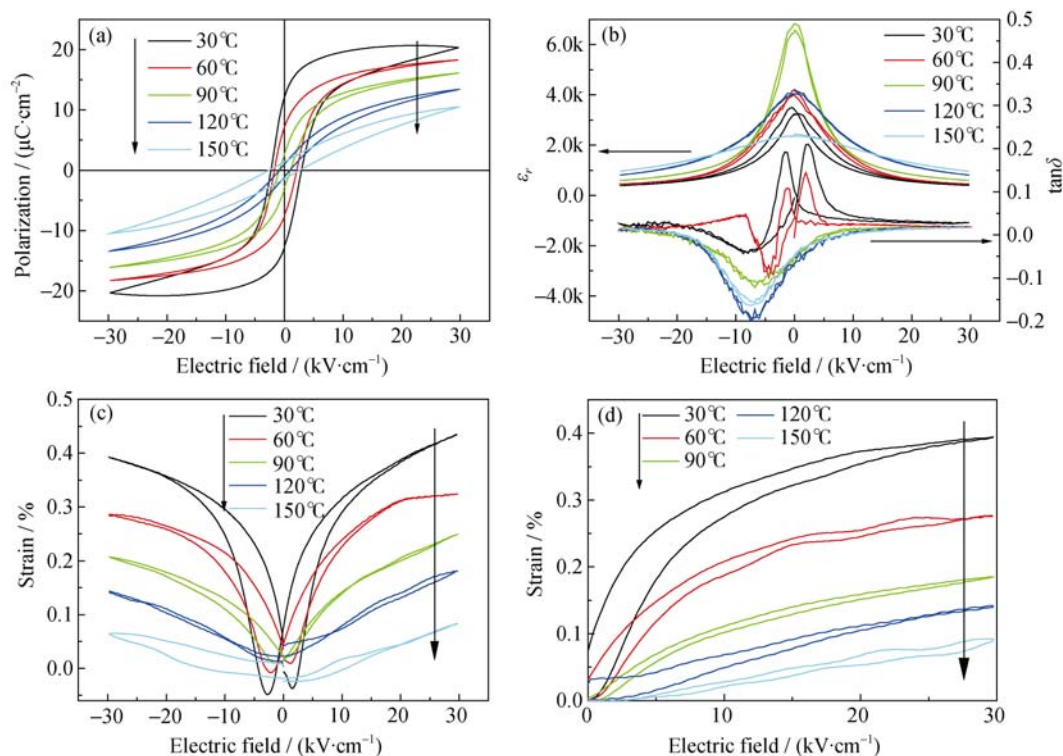


图 6  $1540^\circ\text{C}$  烧结  $2\text{h}$  得到的 BCTZ 陶瓷样品在不同温度下(a)极化, (b)介电常数和介电损耗, (c)双轴应变, (d)单轴应变随电场的变化关系

Fig. 6 Behavior of  $P$ - $E$  (a),  $\epsilon$ - $E$  (b), bipolar  $S$ - $E$  (c) and unipolar  $S$ - $E$  loops (d) collected at various temperatures for BCTZ ceramics sintered at  $1540^\circ\text{C}$  for  $2\text{h}$

的反转所需电压降低,说明温度升高有利于陶瓷内部畴的反转。当温度继续升高超过相变温度后,样品变为立方相,电畴结构逐渐消失,因此剩余极化强度  $P_r$  和矫顽场  $E_c$  急剧下降,不再具备原有的电滞回线的形状。图 6(b)为 BCTZ 陶瓷材料样品在随温度变化测得的介电常数  $\epsilon$  与介电损耗  $\tan\delta$  随电场的变化曲线,从图中可以看出,随着温度升高,介电常数与介电损耗逐渐升高,在  $90^\circ\text{C}$  达到最大值,说明温度的升高有利于畴的反转。当温度超过  $90^\circ\text{C}$  后,介电常数和介电损耗逐渐减小。图 6(c)和(d)为 BCTZ 陶瓷材料样品在随温度变化测得的应变曲线,测试频率为  $1\text{Hz}$ 。由图可知,随着温度升高, BCTZ 陶瓷的电致应变逐渐减小。BCTZ 陶瓷随温度升高依次经历下述相变:三方相( $T < 20^\circ\text{C}$ ) $\rightarrow$ 四方相( $20^\circ\text{C} < T < 93^\circ\text{C}$ ) $\rightarrow$ 立方相( $T > 93^\circ\text{C}$ ),在温度变化过程中晶体发生结构畸变,在准同相界(MPB)向四方相的转变区间中表现出优异的压电性能,这可能与其中的中间相(正交相)存在有关。而随着温度的升高,中间相表现出强烈的不稳定性,从而使 BCTZ 陶瓷的电学性能也表现出强烈的温度依赖性。

### 3 结论

采用液相混合与固相烧结相结合的方法制备了致密的  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$  (BCTZ) 无铅压电陶瓷。所制备的陶瓷样品具有单一的四方钙钛矿结构。随着烧结保温时间的延长,晶粒尺寸变大,居里温度升高,压电性能提高,电致伸缩性能下降。当烧结保温时间为  $24\text{ h}$  时, BCTZ 陶瓷综合性能最为优异:  $T_c \sim 90^\circ\text{C}$ ,  $\tan\delta < 0.05$ ,  $k_p \sim 0.46$ ,  $d_{33} \sim 540\text{ pC/N}$ 。此外, BCTZ 陶瓷的电学性能具有强烈的温度依赖性,特别是在温度低于  $T_c$  的区间。

### 参考文献:

- [1] JAFFE B, COOK W R, JAFFE H. Piezoelectric Ceramics. London: Academic Press, 1971: 253–269.
- [2] CONSTANTINESCU F, VASILIU F, BARB D. Phase coexistence in PZT solid-solutions at MPB. *Ferroelectrics*, 1988, **81**(1): 237–240.
- [3] GOSULA V, TKACHUK A, CHUNG K, *et al.* X-ray scattering study of the transition dynamics in relaxor ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN). *J. Phys. Chem. Solid*, 2000, **61**(2): 221–227.
- [4] SAITO Y, TAKAO H, TANI T, *et al.* Lead-free piezoceramics. *Nature*, 2004, **432**(7013): 84–87.
- [5] LI G R, CHEN D R, YIN Q R. Displacement characterization of the PZT-based monolithic multilayer piezoelectric actuators. *J. Inorg. Mater.*, 1999, **14**(3): 418–424.
- [6] KINGON ANGUS I, BRIAN CLARK J. Sintering of PZT ceramics: I, atmosphere control, II, effect of  $\text{PbO}$  content on densification kinetics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, **66**(4): 253–256.
- [7] YOSHIKAWA Y, TSUZUKI K. Fabrication of transparent lead lanthanum zirconate titanate ceramics from fine powders by two-stage sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75**(9): 2520–2528.
- [8] HIRUMA Y, NAGATA H, TAKENAKA T. Depolarization temperature and piezoelectric properties of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{Li}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *Ceram. Int.*, 2009, **35**(1): 117–120.
- [9] LI J F, WANG K, ZHANG B P, *et al.* Ferroelectric and piezoelectric properties of fine-grained  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark plasma sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(2): 706–709.
- [10] LI E Z, SUZUKI R, HOSHINA T, *et al.* Dielectric, piezoelectric, and electromechanical phenomena in  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ - $\text{LiNbO}_3$ - $\text{BiFeO}_3$ - $\text{SrTiO}_3$  ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(13): 132903-1-3.
- [11] PARK M H, YOO J H, PARK Y W. Piezoelectric and dielectric properties of  $(\text{Na}_{0.54}\text{K}_{0.46})_{0.96}\text{Li}_{0.04}(\text{Nb}_{0.80}\text{Ta}_{0.20})\text{O}_3$  ceramics substituted with Co. *J. Electroceram.*, 2013, **30**(1/2): 66–71.
- [12] LIU W F, REN X B. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **103**(25): 257602-1-4.
- [13] WANG P, LI Y, LU Y. 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. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2011, **31**(11): 2005–2012.
- [14] SU S, ZUO R, LU S, *et al.* Poling dependence and stability of piezoelectric properties of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ - $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  ceramics with huge piezoelectric coefficients. *Curr. Appl. Phys.*, 2011, **11**(3): S120–S123.
- [15] WU J G, XIAO D Q, WU W J, *et al.* Effect of dwell time during sintering on 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. *J. Alloys Compd.*, 2011, **509**(41): L359–L361.
- [16] LI J, SUN X J, ZHANG X S, *et al.* Synthesis and characterization of sol-gel derived  $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ - $x\text{CuO}$  ceramics. *Phys. Status Solidi A*, 2013, **210**(3): 533–537.
- [17] MAHAJAN S, THAKUR O P, BHATTACHARYA D K, *et al.* A comparative study of  $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$  relaxor ceramics prepared by conventional and microwave sintering techniques. *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **112**(3): 858–862.
- [18] LI W, HAO J G, BAI W F, *et al.* Enhancement of the temperature stabilities in yttrium doped  $(\text{Ba}_{0.99}\text{Ca}_{0.01})(\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_3$  ceramics. *J. Alloy. Compd.*, 2012, **531**: 46–49.
- [19] CHEN T, ZHANG T, ZHOU J F, *et al.* Ferroelectric and piezoelectric properties of  $[(\text{Ba}_{1-3x/2}\text{Bi}_{x/2})_{0.85}\text{Ca}_{0.15}](\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *Mater. Res. Bull.*, 2012, **47**(4): 1104–1106.
- [20] 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. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2013, **24**(2): 734–739.
- [21] 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. *Ceram. Int.*, 2012, **38**(6): 4761–4764.
- [22] 汪攀. 铅钛酸钡钙无铅压电陶瓷制备与性能研究. 北京: 中国科学院研究生院硕士学位论文, 2011: 18–19.
- [23] 张延平. 电子陶瓷材料物化基础. 北京: 电子工业出版社, 1996: 230–231.
- [24] HAO J G, BAI W F, LI W, *et al.* Correlation between the microstructure and electrical properties in high-performance  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, **95**(6): 1998–2006.
- [25] MARTIREN H T, BURFOOT J C. Grain-size effects on properties of some ferroelectric ceramics. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1974, **7**(17): 3182–3192.
- [26] MA H F, ZHOU T S. The mechanical quality factor  $Q_m$  and its stability of piezoelectric ceramic materials. *J. Hubei University*, 2003, **25**(1): 49–52.