

CuO 掺杂(Ba,Ca)(Ti,Sn)O₃ 陶瓷的结构与压电性能

彭萍, 谭礼涛

(福建理工大学 材料科学与工程学院, 福州 350108)

摘要: (Ba,Ca)(Ti,Sn)O₃ (BCTS)压电陶瓷具有优异的压电性能, 在压电传感器、换能器领域表现出巨大的应用潜力。其烧结温度非常高(通常在 1450 °C 以上), 导致其在实际应用中受到限制。为了降低烧结温度, 本研究以 (Ba_{0.95}Ca_{0.05})(Ti_{0.90}Sn_{0.10})O₃ 为基体, 选择 CuO 作为烧结助剂, 通过传统固相烧结法制备 BCTS-xCuO 压电陶瓷, 系统研究 CuO 含量对 BCTS 陶瓷的烧结温度、结构及介电、压电性能的影响规律。研究发现, 加入 CuO 后, 陶瓷主相为钙钛矿结构, 存在少量杂相, 可能是 Ba₂TiO₄ 和 Ba₂Cu₃O_{5.9}。CuO 掺杂能有效将陶瓷的烧结温度从 1480 °C 降低至 1360 °C, 提高压电陶瓷的相对致密度, 增大陶瓷的平均晶粒尺寸。当 x=0.03 时, 陶瓷获得最高相对致密度 (98.7%) 和最大平均晶粒尺寸 (22.5 μm), 同时获得最优异的电学性能: 压电系数 $d_{33}=573$ pC/N, 机电耦合系数 $k_p=36\%$, 相对介电常数 $\epsilon_r=9467$, 介电损耗 $\tan\delta=0.021$ 。与其他低温烧结的 BaTiO₃ 基陶瓷相比, x=0.03 陶瓷组分在低温烧结温度下具有更高的 d_{33} , 表现出优异的综合性能。本研究结果表明, CuO 掺杂可有效降低 BCTS 陶瓷的烧结温度, 提高压电性能, 为其在压电器件领域的应用提供指导。

关键词: 无铅压电陶瓷; 压电性能; 低温烧结

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)10-1100-07

Structure and Piezoelectric Properties of CuO-doped (Ba,Ca)(Ti,Sn)O₃ Ceramics

PENG Ping, TAN Litao

(School of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350108, China)

Abstract: (Ba,Ca)(Ti,Sn)O₃ (BCTS) piezoelectric ceramics exhibit excellent piezoelectric properties and show great potential in the fields of piezoelectric sensors and transducers. However, their sintering temperature is very high, typically exceeding 1450 °C, which limits their practical applications. In order to lower the sintering temperature, the oxide CuO was added into (Ba_{0.95}Ca_{0.05})(Ti_{0.90}Sn_{0.10})O₃ ceramics as a sintering aid in this work. Herein, BCTS-xCuO piezoelectric ceramics were prepared by the conventional solid-state sintering method, and the influence of CuO content on the sintering temperature, structure as well as dielectric and piezoelectric properties of BCTS ceramics was investigated systematically. After adding CuO, the perovskite crystal structure was mainly formed in BCTS ceramics,

收稿日期: 2024-04-24; 收到修改稿日期: 2024-05-10; 网络出版日期: 2024-05-16

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(52102125); 福建省自然科学基金青年基金 (2021J05223); 中国科学院无机功能材料与器件重点实验室开放基金(KLIFMD202101); 华东理工大学超细材料制备与应用教育部重点实验室开放基金(JKD01231702); 福建理工大学科研启动基金(GY-Z21068)
National Natural Science Foundation of China (52102125); Natural Science Foundation of Fujian Province (2021J05223); Opening Project of Key Laboratory of Inorganic Functional Materials and Devices, Chinese Academy of Sciences (KLIFMD202101); Opening Project of Key Laboratory for Ultrafine Materials, Ministry of Education, East China University of Science and Technology (JKD01231702); Research Fund of Fujian University of Technology (GY-Z21068)

作者简介: 彭萍(1991-), 女, 博士, 副教授. E-mail: xgpengping@163.com

PENG Ping (1991-), female, PhD, associate professor. E-mail: xgpengping@163.com

with a small amount of secondary phases, which may be Ba₂TiO₄ and Ba₂Cu₃O_{5.9}. Moreover, it was found that CuO doping can effectively reduce the sintering temperature of ceramics from 1480 °C to 1360 °C and improve the relative density of piezoelectric ceramics. The highest relative density (98.7%) and maximum average grain size (22.5 μm) were obtained at $x=0.03$. Hence, the optimal electrical properties were obtained at $x=0.03$ with piezoelectric coefficient $d_{33}=573$ pC/N, planar electromechanical coupling coefficient $k_p=36\%$, relative permittivity $\epsilon_r=9467$, and dielectric loss $\tan\delta=0.021$. Compared with other reported low-temperature sintered BaTiO₃-based ceramics, the $x=0.03$ component ceramics in this study obtained higher d_{33} at a low sintering temperature, showing excellent comprehensive properties. In conclusion, this work demonstrates that CuO doping can successfully reduce the sintering temperature and optimize the piezoelectric properties of BCTS ceramics.

Key words: lead-free piezoelectric ceramic; piezoelectric property; low temperature sintering

BaTiO₃(BT)在室温环境下具有稳定的压电性能、优异的介电性能等特点,是目前研究较热的无铅压电材料之一^[1-5]。然而,较低的压电系数限制了其在压电领域的应用。为了提高 BT 基压电陶瓷的电学性能,科研人员通过引入新组元、调整相界、掺入化学元素、优化制备工艺等方法对其进行改性^[6-10]。

设计多相共存是常用的提高压电系数(d_{33})的方法, (Ba,Ca)(Ti,Sn)O₃ (BCTS) 和 (Ba,Ca)(Zr,Ti)O₃ (BCZT)压电陶瓷组分均是基于这个概念设计出来的,通过获得三相共存点大幅提高 d_{33} ^[11-14]。2009 年, Ren 等^[15]首次通过固相烧结法制备了 Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ 压电陶瓷,实现了立方相(C 相)、三方相(R 相)、四方相(T 相)三相共存, d_{33} 可达 620 pC/N, 优于大多数铅基压电陶瓷。2011 年, Xue 等^[16]通过调节 Ba/Ca 的含量比制备了 Ba(Ti,Sn)O₃- x (Ba,Ca)TiO₃ 压电陶瓷,在 $x=0.30$ 组分处实现了 T 相、C 相及 R 相三相共存,其 d_{33} 为 530 pC/N。2013 年, Zhu 等^[17]通过调节 Sn 的含量在 BCTS 压电陶瓷中实现了正交相(O 相)和 C 相两相共存,其 d_{33} 可达 670 pC/N。Fu 等^[18]通过调整元素含量进行 T-O-R 相界的调控,在 0.818BaTiO₃-0.074CaTiO₃-0.108BaSnO₃ 处可以将 d_{33} 进一步提高到 860 pC/N。BCTS 基压电陶瓷具有优异的压电性能,然而其烧结温度(T_s)较高,通常在 1450 °C 以上,消耗能量极大,并且过高的烧结温度会导致 BCTS 基压电陶瓷出现氧空位,不利于其致密化,限制其压电性能,阻碍其实际应用^[19-21]。研究发现,在制备过程中引入烧结助剂来降低其烧结温度是一种提高压电性能的有效解决方案,例如在 BCTS 基陶瓷中掺入氧化物 Ho₂O₃^[22]、ZnO^[23]、MnO^[24]、CuO^[25]等可以调节相界并且降低烧结温度、提高致密度、提高压电性能。Wu 等^[23]在 (Ba_{0.98}Ca_{0.02})(Ti_{0.94}Sn_{0.06})O₃ 无铅压电陶瓷中引入 ZnO 烧结助剂,有效改善了陶瓷样品的微观形貌,

其烧结温度降低至 1350 °C, 而且 d_{33} 达到 428 pC/N, 机电耦合系数 k_p 为 53.3%。Sun 等^[25]在 (Ba_{0.95}Ca_{0.05})-(Ti_{0.94}Sn_{0.06})O₃ 陶瓷中加入 CuO, 可将烧结温度降低 150 °C, d_{33} 约为 516 pC/N。可见,加入氧化物可改善烧结性能、优化压电性能,但低温烧结陶瓷组分的压电性能仍需进一步提高,需探索具有更高 d_{33} 的低温烧结组分。

本研究在 (Ba_{0.95}Ca_{0.05})(Ti_{0.90}Sn_{0.10})O₃ 压电陶瓷中掺入 CuO 烧结助剂,制备了 (Ba_{0.95}Ca_{0.05})-(Ti_{0.90}Sn_{0.10})O₃- x CuO($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$, 简称 BCTS- x CuO)陶瓷,通过调节烧结温度来获得具有高致密度、高压电性能的无铅压电陶瓷 BCTS- x CuO, 并且研究了 CuO 含量对 BCTS 基陶瓷微观结构及电学性能的影响规律。

1 实验方法

1.1 样品的制备

以分析纯的 BaCO₃(国药集团, 99.0%)、CaCO₃(国药集团, 99.0%)、TiO₂(仙桃中星电子, 99.8%)、SnO₂(国药集团, 99.5%)、CuO(阿拉丁, 99.5%)为原料,采用固相烧结法制备陶瓷,具体步骤如下。首先按照化学计量比称料,将原料、球磨子、去离子水以质量比 1 : 4 : 1.5 放入球磨罐球磨 6 h; 将混合物烘干,放入氧化铝坩埚中,在 1250 °C 保温 4 h,得到 (Ba_{0.95}Ca_{0.05})(Ti_{0.90}Sn_{0.10})O₃ 预烧结粉末。在预烧结后的粉末中按照配方 (Ba_{0.95}Ca_{0.05})(Ti_{0.90}Sn_{0.10})O₃- x CuO($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$)的比例加入 CuO, 再进行二次球磨 12 h; 将球磨后的浆料烘干、造粒,在 300 MPa 压力下将粉末压成 12 mm 的小片,在 700 °C 保温 2 h 排塑,升温至 1360~1480 °C 保温 2 h 烧结。将烧结后的陶瓷片抛磨到厚度为 0.5 mm, 两面涂上银浆,在 800 °C

保温 30 min 烧银。将样品置于硅油中, 在室温下加载 4.0 kV/mm 的直流电场极化 30 min, 静置 24 h 后测试电学性能。

1.2 结构与性能表征

使用扫描电镜(SEM, S-3400N, HITACHI)表征陶瓷的表面微观形貌, 使用能谱仪(EDS, QUANTAX, Bruker)分析元素分布。利用 Nano Measurer 软件分析陶瓷的平均晶粒尺寸。通过 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance, Bruker)分析陶瓷相结构, 衍射条件: 铜靶、扫描电压 40 kV、电流 40 mA、扫描速度 6 ($^{\circ}$)/min。采用阿基米德排水法测试陶瓷的致密度。使用准静态 d_{33} 测试仪(ZJ-3AN, 中国科学院声学研究所)测试 d_{33} 。使用阻抗分析仪(TH2832, 常州市同惠电子股份有限公司)连接烘箱测试其室温和变温介电性能, 测试频率为 10 kHz。通过超声元件分析仪(PV70A, 北京邦联时代电子科技有限公司)测试压电陶瓷在平面振动模式下的谐振频率 f_r 和反谐振频率 f_a , 计算得到机电耦合系数 k_p 。

2 结果与讨论

2.1 BCTS- x CuO 陶瓷的微观结构分析

为了确定陶瓷的最佳烧结温度, 对 BCTS- x CuO 系列组分在不同温度范围内进行烧结, 采用 SEM 表征新鲜样品的表面形貌。以 $x=0.03$ 为例进行分析, 如图 1 所示。在 1360 和 1370 $^{\circ}$ C 烧结时, 陶瓷表面晶粒分布不均匀, 有较多小晶粒。当烧结温度升高至 1380 $^{\circ}$ C 时, 陶瓷晶粒大小均匀。然而当烧结温度

进一步升高到 1390 $^{\circ}$ C 及以上时, 晶界明显熔融, 陶瓷出现了过烧现象。随着烧结温度升高, 陶瓷平均晶粒尺寸增大, 从 1360 $^{\circ}$ C 的 8.5 μm 增大至 1390 $^{\circ}$ C 的 29.0 μm , 1400 $^{\circ}$ C 时晶界处于熔融状态, 无法识别。综上, $x=0.03$ 组分陶瓷的最佳烧结温度为 1380 $^{\circ}$ C。同时对其他组分陶瓷也进行了类似的对比分析, 发现随着烧结温度变化有类似的规律, 得到最佳烧结温度分别为 1480 $^{\circ}$ C ($x=0$)、1380 $^{\circ}$ C ($x=0.01$)、1360 $^{\circ}$ C ($x=0.05$)、1360 $^{\circ}$ C ($x=0.07$), 这说明加入 CuO 可以将烧结温度至少降低 100 $^{\circ}$ C。

图 2(a~d)是 BCTS- x CuO 陶瓷在最佳烧结温度下的表面 SEM 照片。 $x=0\sim0.03$ 组分陶瓷的晶粒大小均匀, 并且晶粒间孔隙较少。 $x=0.05$ 和 0.07 的晶粒大小分布不均匀。形貌的变化将影响陶瓷的致密度, 如图 3(a)所示, 随着 CuO 含量增大, 陶瓷的相对致密度呈现先增加后降低的趋势, 在 $x=0.03$ 处, 其相对致密度达到最大值, 约为 98.7%, 说明掺入适当的 CuO 能有效提高陶瓷的相对致密度。陶瓷致密度显著提高为优化材料的压电性能奠定了良好的基础。而当 $x=0.05$ 及 0.07 时, 其相对致密度出现了明显下降, 这可能会恶化电学性能。随着 CuO 含量增大, 平均晶粒尺寸也呈现先增大后减小的趋势, 如图 3(b)所示。在 $x=0.03$ 处获得最大晶粒尺寸(22.5 μm)。可见, 加入 CuO 可以促进晶粒生长。这归因于在烧结过程中 CuO 与 BaO 易生成液相, 其熔点较低(925 $^{\circ}$ C), 能够润湿晶粒表面, 促进晶粒长大, 从而提高陶瓷致密化程度; 但当 CuO 含量过高时, 如 $x=0.07$, 晶界发生融化, 导致晶粒尺寸大小不均匀。

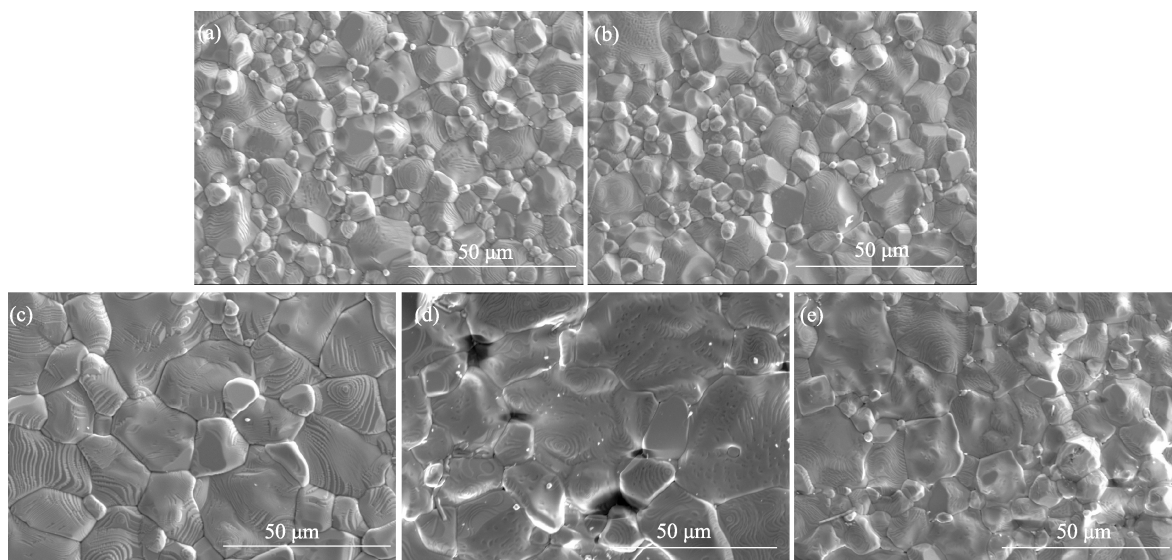
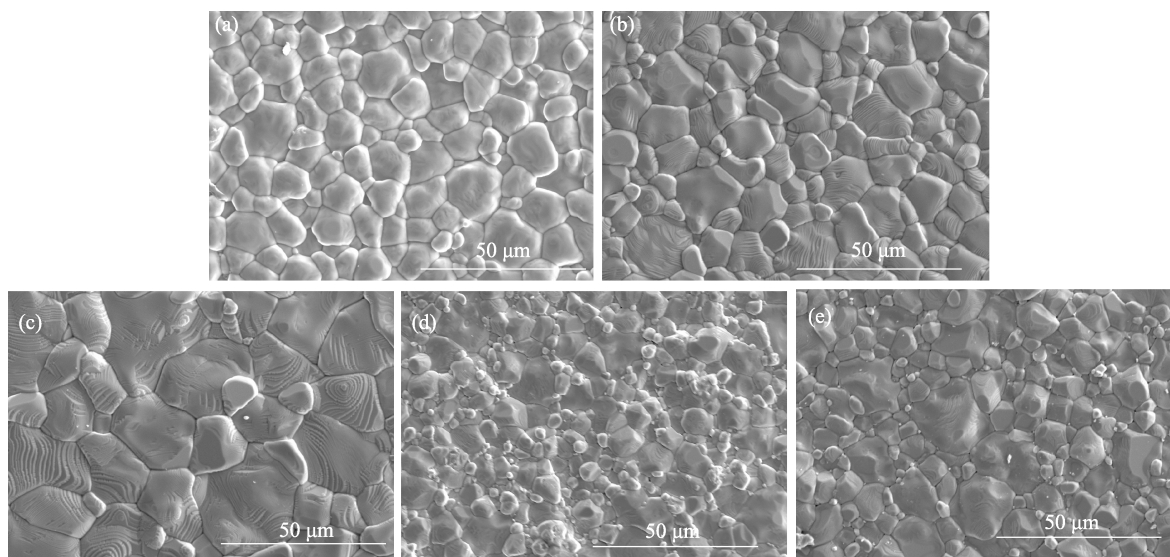


图 1 不同温度烧结 BCTS-0.03CuO 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of BCTS-0.03CuO ceramics sintered at different temperatures
(a) 1360 $^{\circ}$ C; (b) 1370 $^{\circ}$ C; (c) 1380 $^{\circ}$ C; (d) 1390 $^{\circ}$ C; (e) 1400 $^{\circ}$ C

图 2 BCTS- x CuO 的 SEM 照片Fig. 2 SEM images of BCTS- x CuO ceramics

(a) $x=0$, $T_s=1480$ °C; (b) $x=0.01$, $T_s=1380$ °C; (c) $x=0.03$, $T_s=1380$ °C; (d) $x=0.05$, $T_s=1360$ °C; (e) $x=0.07$, $T_s=1360$ °C

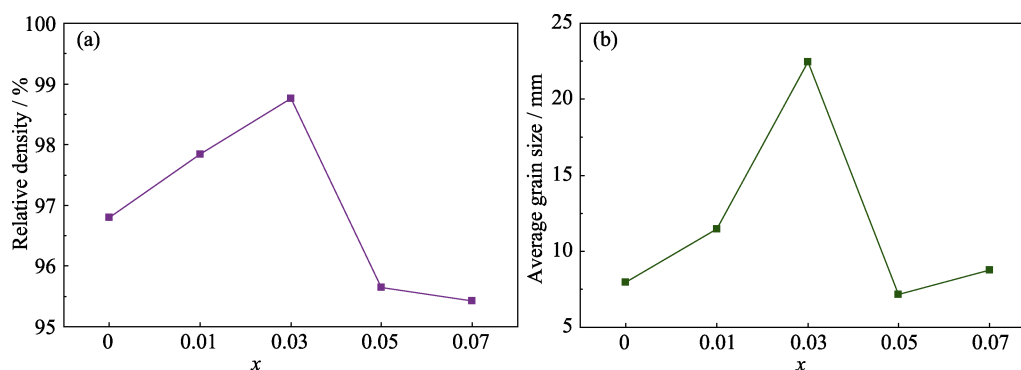


图 3 CuO 含量对 BCTS 陶瓷(a)相对密度和(b)平均晶粒尺寸的影响

Fig. 3 Effects of CuO content on (a) relative density and (b) average grain size of BCTS ceramics

2.2 BCTS- x CuO 陶瓷的物相结构分析

图 4 是 BCTS- x CuO 压电陶瓷未极化样品的 XRD 谱图, 主峰与 BT 的正交相(O 相, Amm2, PDF#81-2200)和立方相(C 相, Pm3m, PDF#75-0212)匹配较好。但是加入 CuO 后 BCTS 衍射峰出现了

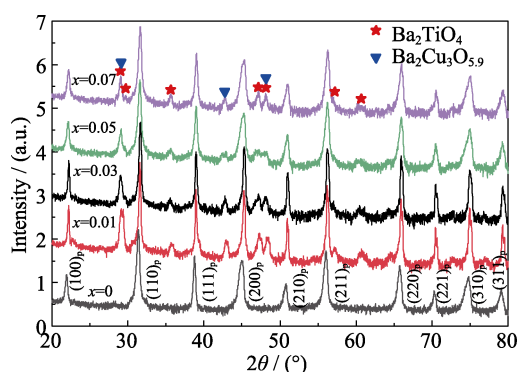


图 4 未极化 BCTS- x CuO 陶瓷在 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$ 范围内的 XRD 谱图
Fig. 4 XRD patterns in the range of $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$ for unpoled BCTS- x CuO ceramics

杂峰, 杂峰与 Ba_2TiO_4 (PDF#08-0277) 和 $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5.9}$ (PDF#88-1780) 的衍射峰对应较好, 说明在烧结过程中可能生成了 Ba_2TiO_4 和 $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5.9}$ 两种杂相。杂峰的衍射强度相对较低, 这表明在 BCTS- x CuO 压电陶瓷中杂相含量较低。通过对比 32° 附近衍射峰可以发现, 加入 CuO 导致衍射峰整体向高角度偏移, 这可能是因为 Cu^{2+} ($r=0.073$ nm) 进入 BCTS 陶瓷固溶体中, 取代了 Ca^{2+} ($r=0.100$ nm) 或 Ba^{2+} ($r=0.135$ nm), 导致晶格收缩, 晶面间距减小。可见, 在烧结过程中, 一部分 CuO 液相会进入 BCTS 晶格中, 形成固溶体; 一部分 CuO 与 Ba^{2+} 发生反应, 形成 $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5.9}$ 。

为了确定第二相的分布, 对 $x=0.03$ 组分陶瓷表面进行了 EDS 元素分布测试, 如图 5 所示。从图中可以发现 Ba、Ca、Ti 和 Sn 都已经均匀地分布在 BCTS- x CuO 陶瓷中, 但是 Cu 元素在晶界附近出现富集, 结合 XRD 测试结果, 推断杂相主要聚集在晶界。

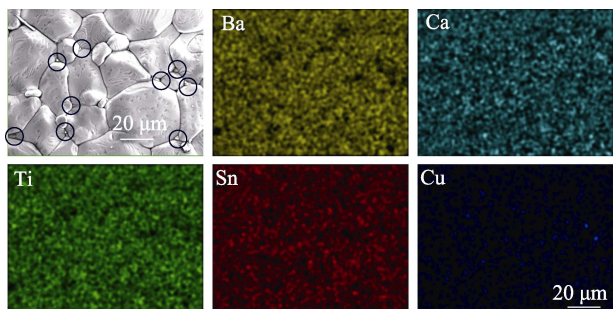


图 5 $x=0.03$ 组分陶瓷的 SEM 照片和 EDS 元素分布面扫图
Fig. 5 SEM image and EDS elemental mappings of $x=0.03$ ceramics

2.3 BCTS- x CuO 陶瓷的介电性能

图 6(a) 是 BCTS- x CuO 未极化陶瓷样品在 10 kHz 下的介电温谱图, 从图中可以明显观察到在 38.0 °C 附近出现介电峰, 介电峰对应的是居里温度 T_C , T_C 随 CuO 含量的变化如图 6(b) 所示。加入 CuO, T_C 下降, 从 $x=0$ 的 48.0 °C 下降到 $x=0.01$ 的 38.5 °C。而后随着 CuO 含量增大, T_C 基本保持在 38.0 °C 附近。加入 CuO 降低了 BCTS 压电陶瓷的 T_C 。

室温下的相对介电常数 ϵ_r 和介电损耗 $\tan\delta$ 随 CuO 含量的变化如图 7 所示。从图中可以发现, 当

$x=0$ 时, ϵ_r 为 6451。掺入 CuO, 当 $x=0.03$ 时, 其 ϵ_r 达到最大, 为 9467, 这说明加入适量的 CuO 会提高 BCTS 压电陶瓷的介电性能; 并且在 $x=0.03$ 处, 其 $\tan\delta$ 最小, 为 0.021, 这有利于获得高压电性能的陶瓷。而 CuO 进一步增加, 其 ϵ_r 减小, $\tan\delta$ 增大, 介电性能降低。

2.4 BCTS- x CuO 陶瓷的压电性能

图 8(a) 是 BCTS- x CuO 极化后陶瓷样品在室温下的 d_{33} 。可见, 随着 CuO 含量增大, d_{33} 先增大后减小。 $x=0$ 组分压电陶瓷的 d_{33} 为 509 pC/N, 随着 CuO 含量增大, $x=0.03$ 组分的 d_{33} 增大到 573 pC/N。说明加入适量的 CuO 可提高 BCTS 的压电性能, 这可能与致密度增大、晶粒长大、介电性能增强等因素有关^[26]。随着 CuO 含量进一步增大 ($x=0.05$ 和 0.07 组分), d_{33} 快速减小, $x=0.07$ 时 d_{33} 仅为 171 pC/N; 说明过多的 CuO 掺杂将恶化 BCTS 的压电性能, 这可能与致密度降低有关。图 8(b) 是 $x=0.03$ 组分陶瓷的阻抗与相位角频谱, 可以发现相位角接近 90°, 说明极化充分。根据频谱的 f_r 和 f_a 计算得到 BCTS- x CuO 压电陶瓷的机电耦合系数 k_p , 如图 8(c) 所示。随着 CuO 含量增大, k_p 先增大后减小, 在 $x=0.03$ 处获得

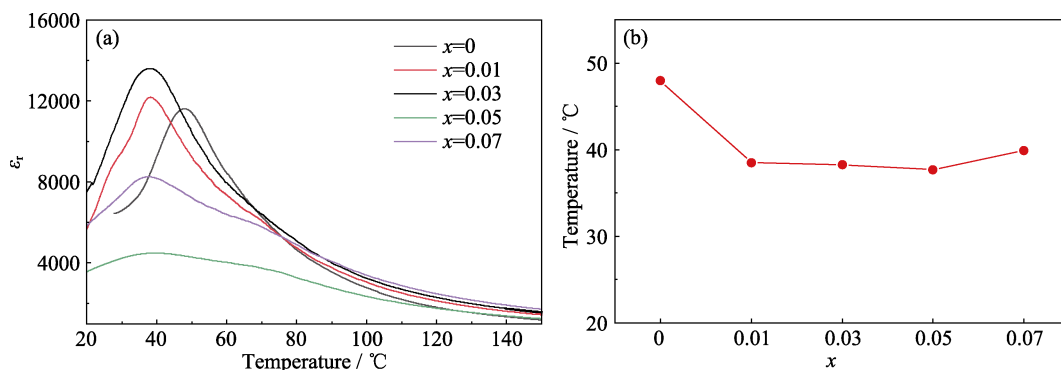


图 6 BCTS- x CuO 的变温介电性能

Fig. 6 Temperature-dependent dielectric properties of BCTS- x CuO samples

(a) Relative permittivity ϵ_r ; (b) T_C as a function of CuO content; Colorful figures are available on website

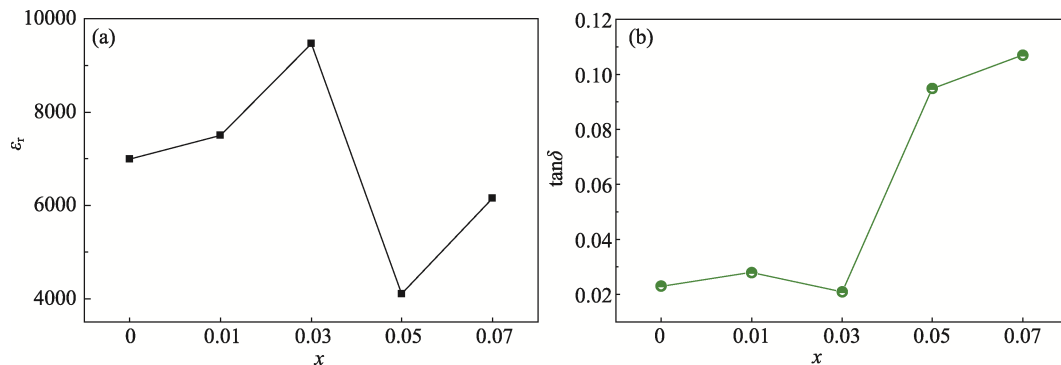


图 7 室温、10 kHz 下 BCTS- x CuO 的介电性能变化图

Fig. 7 Dielectric properties of BCTS- x CuO ceramics measured at 10 kHz and room temperature

(a) ϵ_r as a function of CuO content; (b) $\tan\delta$ as a function of CuO content

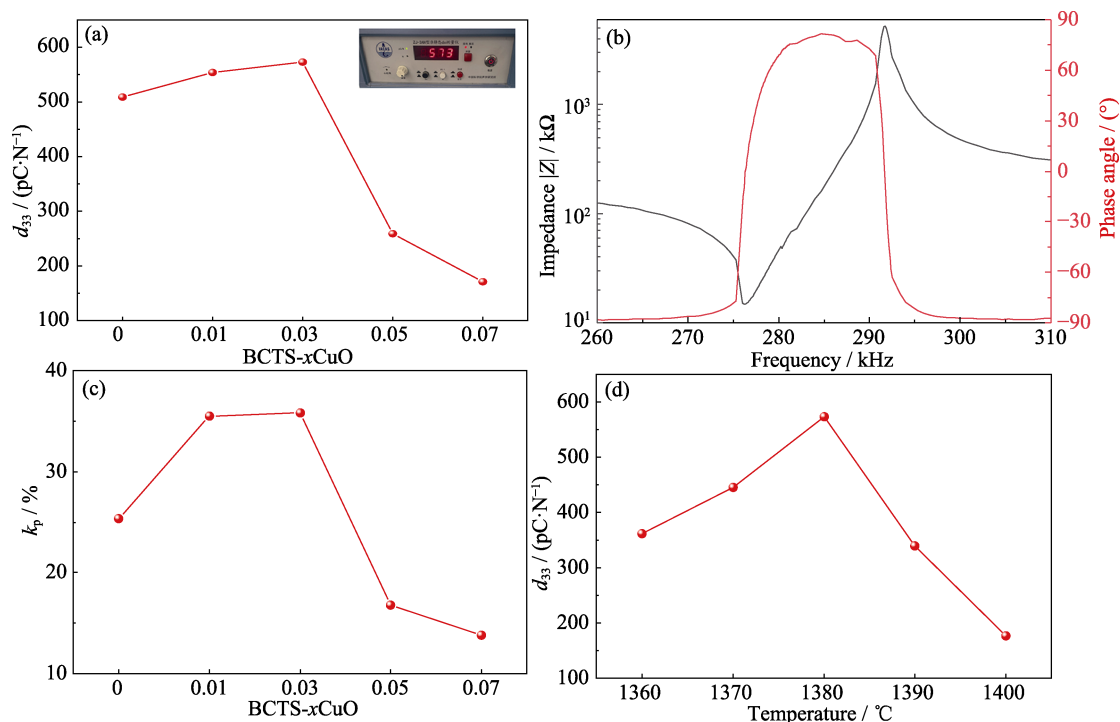


图 8 BCTS-xCuO 的压电性能

Fig. 8 Piezoelectric properties of BCTS-xCuO

(a) d_{33} as a function of CuO content; (b) Impedance and phase angle for the $x=0.03$ component ceramics; (c) k_p as a function of CuO content; (d) Dependence of d_{33} on sintering temperature for the $x=0.03$ component ceramics

最大值($k_p=36\%$), 这说明加入适量的 CuO 有助于提高 BCTS 压电陶瓷的机电耦合性能; 当 CuO 进一步增大($x \geq 0.05$), k_p 呈现出减小的趋势, 这与 d_{33} 的变化规律一致。 k_p 减小的主要原因可能是掺杂过量的 CuO 抑制了压电陶瓷的畴壁运动, 使得畴壁翻转困难, 影响电能到机械能的互相转换, 最终导致机电耦合系数降低^[27-28]。

此外, 烧结温度显著影响 BCTS-xCuO 陶瓷的压电性能, 图 8(d)为 $x=0.03$ 陶瓷在 1360~1400 °C 范

围内的 d_{33} 变化。随着烧结温度升高, d_{33} 呈现先增大后减小的趋势, 其中, 在 1380 °C 处达到最大值。而随着烧结温度进一步升高, 出现过烧现象, d_{33} 显著减小。以上结果进一步说明 $x=0.03$ 陶瓷最佳烧结温度为 1380 °C, 这与 SEM 结果一致。

将本研究制备的 $x=0.03$ 组分陶瓷与其他文献报道的 BT 基低温烧结陶瓷的压电性能进行对比^[22-25, 29-37], 如图 9 所示, 可见本研究中 $x=0.03$ 组分陶瓷在相对较低的烧结温度下具有最高的 d_{33} , 表现出优异的综合性能。

3 结论

利用固相烧结法制备了 BCTS-xCuO 压电陶瓷, 通过引入 CuO 优化了 BCTS 压电陶瓷的烧结性能和压电性能。研究了 CuO 含量对 BCTS 陶瓷的相结构、微观形貌及电学性能的影响规律。结果表明, CuO 掺杂能够将陶瓷的烧结温度从 1480 °C 降低至 1360 °C, 同时有效提高 BCTS 压电陶瓷的致密度, 增大陶瓷的平均晶粒尺寸。陶瓷主相为钙钛矿结构, Cu^{2+} 固溶到 BCTS 的晶格之中取代 A 位离子, 形成了 Ba_2TiO_4 和 $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5.9}$ 杂相。加入 CuO 降低了压电陶瓷的居里温度。当 $x=0.03$ 时, BCTS-xCuO 压电陶瓷获得最优异的电学性能: $d_{33}=573$ pC/N, $k_p=36\%$, $\epsilon_r=9467$, $\tan\delta=0.021$ 。

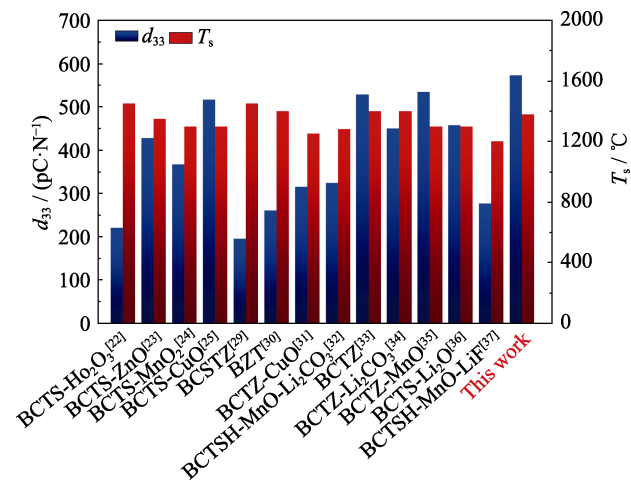


图 9 文献报道 BaTiO₃ 基压电陶瓷的压电系数 d_{33} 与烧结温度 T_s 对比^[22-25, 29-37]

Fig. 9 Comprehensive comparison of d_{33} and T_s of BaTiO₃-based piezoelectric ceramics in literature^[22-25, 29-37]

参考文献:

- [1] BOULOS M, GUILLEMET-FRITSCH S, MATHIEU F, *et al.* Hydrothermal synthesis of nanosized BaTiO₃ powders and dielectric properties of corresponding ceramics. *Solid State Ionics*, 2005, **176(13/14)**: 1301.
- [2] TINA G A, PUNETHA P, ADHIKARY G D, *et al.* Simultaneous increase in piezoelectric response and Curie point in BaTiO₃ based Pb-free piezoceramic. *Scripta Materialia*, 2024, **243**: 115994.
- [3] KARAKI T, YAN K, MIYAMOTO T, *et al.* Lead-free piezoelectric ceramics with large dielectric and piezoelectric constants manufactured from BaTiO₃ nano-powder. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2007, **46**: L97.
- [4] HAO J, LI W, ZHAI J, *et al.* Progress in high-strain perovskite piezoelectric ceramics. *Materials Science & Engineering R: Reports*, 2019, **135**: 1.
- [5] ACOSTA M, NOVAK N, ROJAS V, *et al.* BaTiO₃-based piezoelectrics: fundamentals, current status, and perspectives. *Applied Physics Reviews*, 2017, **4(4)**: 041305.
- [6] WANG L, LIU L, XUE D, *et al.* Wet routes of high purity BaTiO₃ nanopowders. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, **440(1/2)**: 78.
- [7] SHEN Z, LI J. Enhancement of piezoelectric constant d_{33} in BaTiO₃ ceramics due to nano-domain structure. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2010, **118(1382)**: 940.
- [8] WANG X, ZHU Y, ZHANG P, *et al.* Phase structure and piezoelectric property of (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1-x}Sn_x)O₃ lead-free piezoceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(5)**: 513.
- [9] BOWEN C R, GITTINGS J, TURNER I G, *et al.* Dielectric and piezoelectric properties of hydroxyapatite-BaTiO₃ composites. *Applied Physics Letters*, 2006, **89(13)**: 132906.
- [10] HU J, FAN H, WU S, *et al.* Characterization of temperature dependence of dielectric, elastic and piezoelectric properties of BaTiO₃ ceramics. *Ceramics International*, 2022, **48(18)**: 25741.
- [11] CHEN M, XU Z, CHU R, *et al.* Polymorphic phase transition and enhanced piezoelectric properties in (Ba_{0.9}Ca_{0.1})(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ lead-free ceramics. *Materials Letters*, 2013, **97**: 86.
- [12] ZHAO Q, XIAO H, GENG H F, *et al.* Highly-efficient piezocatalytic performance of nanocrystalline BaTi_{0.89}Sn_{0.11}O₃ catalyst with T_c near room temperature. *Nano Energy*, 2021, **85**: 106028.
- [13] PETZELT J, BOVTUN V, NUZHNYI D, *et al.* Broadband dielectric, terahertz, and infrared spectroscopy of BaTiO₃-BaZrO₃ solid solution: from proper ferroelectric over diffuse and relaxor ferroelectrics and dipolar glass to normal dielectric. *Physica Status Solidi (b)*, 2021, **258(10)**: 2100259.
- [14] KATHAIT G S, MAINI S. Dielectric, piezoelectric and energy storage properties of Ca, Zr and Sn doped (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.85-x}Zr_{0.02}Sn_{0.13-x})O₃ lead-free ceramics at MPB for 0.05 ≤ x ≤ 0.09. *Materials Science and Engineering: B*, 2024, **301**: 117139.
- [15] LIU W, REN X. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics. *Physical Review Letters*, 2009, **103(25)**: 257602.
- [16] XUE D, ZHOU Y, BAO H, *et al.* Large piezoelectric effect in Pb-free Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_{3-x}(Ba_{0.9}Ca_{0.1})TiO₃ ceramics. *Applied Physics Letters*, 2011, **99(12)**: 122901.
- [17] ZHU L F, ZHANG B P, ZHAO X K, *et al.* Enhanced piezoelectric properties of (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.92}Sn_{0.08})O₃ lead-free ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **96(1)**: 241.
- [18] FU J, XIE A, LI T, *et al.* Ultrahigh piezoelectricity in (Ba,Ca)(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O₃ lead-free compounds with enormous domain wall contribution. *Acta Materialia*, 2022, **230**: 117862.
- [19] KUMAR N, KURCHANIA R, BALL R J, *et al.* Enhanced dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of lead-free (Ba,Ca)(Sn,Ti)O₃ ceramics by optimisation of sintering temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, **989**: 174358.
- [20] ZHAO C, WANG H, XIONG J, *et al.* Composition-driven phase boundary and electrical properties in (Ba_{0.94}Ca_{0.06})(Ti_{1-x}M_x)O₃ (M = Sn, Hf, Zr) lead-free ceramics. *Dalton Transactions*, 2016, **45(15)**: 6466.
- [21] LIU Q F, MA J J, SHARMA M, *et al.* Photocatalytic, piezocatalytic, and piezo - photocatalytic effects in ferroelectric (Ba_{0.875}Ca_{0.125})(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₃ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102(10)**: 5807.
- [22] CHITRA, LAISHRAM R, VASHISHTHA A, *et al.* Effect of holmium doping on structural, electrical and piezoelectric properties of lead-free (Ba,Ca)(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O₃ ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, **30**: 3965.
- [23] WU B, XIAO D, WU J, *et al.* Microstructure and electrical properties of (Ba_{0.98}Ca_{0.02})(Ti_{0.94}Sn_{0.06})O_{3-xwt%} ZnO lead-free piezoelectric ceramics sintered at lower temperature. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, **26(4)**: 2323.
- [24] SONG H, PENG C, HUANG R, *et al.* Effect of MnO₂ addition on the structure and electric properties of (Ba_{0.94}Ca_{0.06})(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O₃ ceramics. *Ceramics International*, 2018, **44(7)**: 7877.
- [25] SUN Y, CHANG Y, WU J, *et al.* Domain structures and piezoelectric properties of low-temperature sintered (Ba_{0.95}Ca_{0.05})-(Ti_{0.94}Sn_{0.06})O₃ ceramics with CuO additive. *Materials Letters*, 2016, **177**: 128.
- [26] ZHANG J L, JI P F, WU Y Q, *et al.* Strong piezoelectricity exhibited by large-grained BaTiO₃ ceramics. *Applied Physics Letters*, 2014, **104(22)**: 222909.
- [27] YAN S, CAO Z, LIU Q, *et al.* Enhanced piezoelectric activity around orthorhombic-tetragonal phase boundary in multielement codoping BaTiO₃. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **923**: 166398.
- [28] LENG H, YAN Y, LIU H, *et al.* Design and development of high-power piezoelectric ceramics through integration of crystallographic texturing and acceptor-doping. *Acta Materialia*, 2021, **206**: 116610.
- [29] MUHSEN K N D K, OSMAN R A M, IDRIS M S, *et al.* Effect of sintering temperature on (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Sn_{0.1-x}Zr_{0.1-x}Ti_{0.9})O₃ for piezoelectric energy harvesting applications. *Ceramics International*, 2021, **47(9)**: 13107.
- [30] SHARMA S, SHARMA H, KUMAR S, *et al.* Analysis of sintering temperature effects on structural, dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ ceramics prepared by Sol-Gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, **31**: 19168.
- [31] DU J, QIU L, YANG C, *et al.* Structure and electrical properties in CuO-modified BCZT lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of Electroceramics*, 2022, **49(3)**: 125.
- [32] TSAI C, LIAO W, CHU S, *et al.* Investigation of the piezoelectric and anti-reduction properties of (Ba,Ca)(Ti_{0.9}Sn_{0.1}Hf) textured ceramics prepared under low oxygen partial pressure conditions at low sintering temperatures. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(4)**: 2472.
- [33] SHI S, HASHIMOTO H, SEKINO T. Optimizing the piezoelectric properties of Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.10}Ti_{0.90}O₃ lead-free ceramics via two-step sintering. *Ceramics International*, 2023, **49(8)**: 12293.
- [34] LIU C, ZOU J, WANG X, *et al.* Processing, microstructure and piezoelectric properties of Li-doped BCZT ceramics. *Ceramics International*, 2023, **49(3)**: 4119.
- [35] MEKONNEN M A, TADESSE M Z. Low temperature sintering of (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.90}Zr_{0.10})O₃ lead-free piezoceramic with the additive of MnO₂. *Journal of Electroceramics*, 2021, **46(3)**: 115.
- [36] ZHAO L, ZHANG B, ZHOU P, *et al.* Effect of Li₂O addition on sintering and piezoelectric properties of (Ba,Ca)(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O₃ lead-free piezoceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, **35(2)**: 533.
- [37] YU M C, TSAI C C, HONG C S, *et al.* Effects of LiF on the properties of (Ba,Ca)(Ti_{0.9}Sn_{0.1}Hf)O₃-based multilayer ceramics co-fired with Ni at reduced atmosphere. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, **106(2)**: 1037.