

# 烧结温度对氧化锰掺杂的铪钛酸钡钙陶瓷压电性能的影响

张正辉1 周恒为1 尹红梅2\*

伊犁师范大学物理科学与技术学院 新疆凝聚态相变与微结构实验室, 新疆 伊宁 835000
 2. 新疆大学 物理科学与技术学院, 新疆 乌鲁木齐 830000

[摘要] 采用传统固相反应方法在 1320°C~1520°C的烧结温度(T<sub>s</sub>)下得到了  $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Hf_{0.1}Ti_{0.9}O_3$ +0.06 mol%MnO<sub>2</sub> 陶瓷,研究了 T<sub>s</sub>对陶瓷晶体结构、表面形貌、介电、室温铁电与压电的性能,发现:室温下陶瓷均为钙钛矿型铁电体,相结构为菱形-正交相共存;不同 T<sub>s</sub>获得的陶瓷居里温度变化不大,值在 97~103°C的范围;陶瓷压电系数随 T<sub>s</sub>增大而增大,T<sub>s</sub>=1520°C时,压电系数最大,陶瓷表面晶界较为清晰,晶粒尺寸最大,值分别为 384 pC/N 和 13.49µm,此时室温介电常数 1862,介电损耗为 0.037,剩余极化强度(P<sub>r</sub>)为 6.88µC/cm<sup>2</sup>。 [关键词] 烧结温度;氧化锰掺杂; 铪钛酸钡钙陶瓷;压电性能

DOI: 10.33142/nsr.v2i1.15906 中图分类号: O482.54 文献标识码: A

# Effect of Sintering Temperature on Piezoelectric Properties of Barium Calcium Hafnium Titanate with Manganese Oxide Doped Ceramics

ZHANG Zhenghui<sup>1</sup>, ZHOU Hengwei<sup>1</sup>, YIN Hongmei<sup>2\*</sup>

1. Xinjiang Laboratory of Phase Transitions and Microstructures in Condensed Matters, College of Physical Science and Technology,

Yili Normal University, Yining, Xinjiang, 835000, China

2. College of Physical Science and Technology, Xingjiang University, Urumqi, Xinjiang, 830000, China

**Abstract:** Ba<sub>0.ss</sub>Ca<sub>0.1s</sub>Hf<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>O<sub>3</sub> + 0.06 mol% MnO<sub>2</sub> ceramics were prepared by the traditional solid-state reaction method at sintering temperatures (T<sub>s</sub>) ranging from 1320°C to 1520°C. The effects of T<sub>s</sub> on the crystal structure, surface morphology, dielectric properties, room-temperature ferroelectric, and piezoelectric performance of the ceramics were investigated and the results indicate that the ceramics are all perovskite-type ferroelectrics at room temperature, with a coexistence of Rhombohedral-Orthorhombic phase. The Curie temperature of the ceramics show a little variation, ranging from 97°C to 103°C during at different T<sub>s</sub> and the piezoelectric coefficient increase with T<sub>s</sub> increasing. At T<sub>s</sub> = 1520°C, the piezoelectric coefficient reach its maximum value, with a clearer surface grain boundaries and the largest grain size, with values of 384 pC/N and 13.49 µm, respectively, meanwhile, the room-temperature dielectric constant is 1862, the dielectric loss is 0.037, and the remnant polarization (P<sub>r</sub>) is 6.88 µC/cm<sup>2</sup>.

Keywords: sintering temperature; manganese doped; Bao.s5Cao.15Hfo.1Tio.9O3 ceramics; piezoelectric properties

## 引言

钛酸钡(BaTiO<sub>3</sub>, BT)是最早发现的无铅压电陶瓷之 一,因其具有较好的介电和压电性能<sup>[1-2]</sup>,被广泛应用于 陶瓷电容器、介质谐振器以及热敏电阻等<sup>[3-4]</sup>,也是目前 无铅压电陶瓷研究的重要体系之一<sup>[5-6]</sup>。

固相反应方法是 BT 基陶瓷常用的制备方法,研究 发现固相反应过程中陶瓷的烧结参数,如烧结温度  $(T_s)^{[7-11]}、预烧温度^{[12-13]}、烧结升温速率<sup>[8,14-16]</sup>、恒温时$ 间<sup>[17]</sup>等对其电学性能有较大影响,其中,可以通过控 $制 <math>T_s$ ,起到调节陶瓷相结构、晶粒尺寸、氧空位、形 貌和致密度等,进而改善 BT 基陶瓷电学性能,如丁捷 <sup>[11]</sup>等发现纯 BT 陶瓷在  $1200^{\circ}$ ~ $1420^{\circ}$ 烧结时室温相 结构不发生变化,均呈现四方相 (Tetragonal, T)结构,  $T_s$ =1400°C时, BaTiO<sub>3</sub>陶瓷表面晶界清晰,晶粒生长较 好,其压电系数 ( $d_{33}$ )最大 (193pC/N),此时介电常 数  $\epsilon_r$ =2105,介电损耗  $tan\delta$ =3.23%,剩余极化强度 P<sub>r</sub>=10µC/cm<sup>2</sup>;王晓芳<sup>[18]</sup>等发现(Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Zr<sub>0.10</sub>Ti<sub>0.90</sub>) O<sub>3</sub>陶瓷介电、铁电和压电性能与陶瓷晶粒大小和致密 度有关,当 T<sub>s</sub>=1400 ℃时,样品显微组织的均匀性和致 密性最好,居里温度(T<sub>c</sub>)最高,介电常数极值( $\epsilon_{max}$ )、 剩余极化强度(P<sub>r</sub>)和 d<sub>33</sub>最大,同时具有最小的矫顽 场(E<sub>c</sub>),此时 d<sub>33</sub>=543pC/N;许文君<sup>[9]</sup>等研究 1300℃~ 1360℃烧结的 Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>Hf<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>O<sub>3</sub>陶瓷时发现,随 T<sub>s</sub> 的升高,陶瓷相结构发生了变化,由立方相转变为四方 相,在 T<sub>s</sub>=1340℃具有最大的体密度和相对密度时陶瓷 有最佳电学性能,d<sub>33</sub>为 250 pC/N,室温介电常数( $\epsilon_r$ ) 1803,介电损耗( $tan\delta$ )0.017,2P<sub>r</sub>为 13.33µC/cm<sup>2</sup>, 2E<sub>c</sub>为 5.91KV/cm; Lei Zhao<sup>[19]</sup>等人发现(Ba<sub>0.95</sub>Ca<sub>0.05</sub>) (Ti<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub>+4mol.%Li<sub>2</sub>O陶瓷在 T<sub>s</sub>=1300℃~1450℃ 都为菱形相(Rhombohedral, R)相与四方相(Tetragonal,



T) 共存, 电学性能受到陶瓷氧空位影响, 高 T<sub>s</sub>下锂离 子的挥发和氧气供应不足会导致高氧空位, 进而降低  $d_{33}$ , 并且随 T<sub>s</sub>增加 Ti<sup>4+</sup>、Sn<sup>4+</sup>会变成低价的 Ti<sup>3+</sup>、Sn<sup>2+</sup>, 浓度随 T<sub>s</sub>增加而增大, 在 T<sub>s</sub>=1350℃时,获得了优异的 压电性能  $d_{33}$ =578pC/N; Dang Anh Tuan<sup>[10]</sup>等人发现 Ba (Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>) O<sub>3</sub>-0.52 (Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>) TiO<sub>3</sub>+0/0.15wt.%ZnO 陶瓷的  $d_{33}$ 随 T<sub>s</sub>的升高而增大, T<sub>s</sub>=1450℃时 R-T 相共 存, 且 R 相的占比的增大使得其获得最佳压电性能  $d_{33}$ =576pC/N。

在BT基陶瓷中,Ba1-xCaxHfyTi1-yO3体系具有较高的 居里温度(90~120℃)和压电系数(d<sub>33</sub>=410~525pC/N) <sup>[12, 20, 21]</sup>,但与铅基陶瓷的压电性能(PZT-5H的 d<sub>33</sub>=590pC/N)<sup>[22]</sup>仍有一定差距,研究发现锰元素掺杂的 BT 基陶瓷中, Mn<sup>4+</sup>进入钙钛矿晶格中会出现 Mn<sup>2+</sup>、Mn<sup>3+</sup>、 Mn<sup>4+</sup>共存,并取代ABO<sub>3</sub>型钙钛矿中的B位金属离子<sup>[23-26]</sup>, 进而对氧空位、相结构等微观结构进行影响,改善材料 的压电性能,如:DaWei Wang<sup>[27]</sup>等人通过固相反应法向 Ba(Tio soSno 11)O3 中添加了 0.6 mol%MnO2 时, 观察到 R 相、T相、C(Cubic,C)相、O(Orthorhombic, O)相四 种相共存,出现了异质性局部结构(local structural heterogeneity), 获得了 d<sub>33</sub>>1100pC/N 的陶瓷; ChaoBing Xu等人<sup>[26]</sup>研究(Ba<sub>0.838</sub>Ca<sub>0.162</sub>)(Ti<sub>0.908-x</sub>Mn<sub>x</sub>Zr<sub>0.092</sub>)O<sub>3</sub>(x=0、 0.002、0.004、0.006、0.008、0.010) 陶瓷压电性能时发 现 Mn<sup>2+</sup>、Mn<sup>3+</sup>和 Mn<sup>4+</sup>共存,在微量 x=0.006 掺杂时可提 升陶瓷 d<sub>33</sub> (410pC/N),并分析可能原因为 Mn 离子的混 合价态存在,出现软化效应导致; JiaGang Wu<sup>[28]</sup>等人研 党 Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>Ti<sub>0.90</sub>Zr<sub>0.10</sub>O<sub>3</sub>+x wt% MnO(x=0.0.15.0.30、 0.50、1.00)陶瓷压电性能时发现, MnO 掺入量大时(x ≥0.15)可以提高陶瓷的致密程度和压电性能的热稳定 性,但会使压电性能降低,掺杂后 x=0.15wt.%有较大压 电 d<sub>33</sub> (382pC/N)。

本文选择具有较高居里温度和较大压电系数的 Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>Hf<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>O<sub>3</sub>陶瓷为研究对象, 掺入 0.06mol.%的 MnO<sub>2</sub>,在系列烧结温度(1320℃、1350℃、1370℃、1400℃、 1450℃、1520℃)下制备出相应的 Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>Hf<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>O<sub>3</sub>+0.06 mol.% MnO<sub>2</sub>(BCHT+MnO<sub>2</sub>) 陶瓷,研究烧结温度对陶瓷微观结构、表面形貌、铁电、 介电和压电性能,分析 BCHT+MnO<sub>2</sub>陶瓷压电性能变化 的微观机理,为相关陶瓷制备工艺的改进提供依据。

### 2 样品制备与性能测试

使用纯度  $\geq$  99.99%的 BaCO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>和 HfO<sub>2</sub> 作为原料,按照化学式 Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>Hf<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>O<sub>3</sub>称量,采用 蒸馏水为球磨介质球磨 16h。球磨后的浆料经烘干、研细 后以 3.5°C/min 的升温速率从室温加热至 1250°C恒温 2h, 得到相应 Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>Hf<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>O<sub>3</sub>前驱粉体,向研细后的前 驱粉体粉中加入 0.06mol%的 MnO<sub>2</sub>,再次球磨 24h 后烘 干得到相应的 Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>Hf<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>O<sub>3</sub>+0.06mol%MnO<sub>2</sub>(简 写为 BCHT+MnO<sub>2</sub>)粉体,研细后的粉体中加入 2.5wt% PVA 溶液,过筛、造粒后以 15MPa 左右的压强压制成 ø13×(1~2)mm 的圆柱素坯,素坯排胶后,以 3.5℃/min 左右的升温速率由室温分别升温到 1320℃、1350℃、 1370℃、1400℃、1450℃、1520℃,恒温 4h,随炉冷却 至室温,得到相应的 BCHT+MnO<sub>2</sub>陶瓷样品。

将制备的样品用 KYKY 2800 B 型扫描电子显微镜 (SEM)观察样品的表面形貌,并统计晶粒尺寸;用 X 射线衍射法(XRD)分析其室温晶格结构;样品经过抛 光镀银后用 Beta-NB 型宽频阻抗分析仪测试分析其在 -80°C~120°C、1.5K/min 下测量样品的变温复介电常数; 用 TF2000 铁电测试仪测试出样品的室温电滞回线;通过 极化装置在一定电压下室温极化 20min 后静置 24h,利用 PM300 精密压电测试仪在频率 f=300Hz,应力 T=0.50N 下测试室温压电系数 das。

3 实验结果与讨论

#### 3.1 XRD 结果与分析

图 1 (a) 为 BCHT+MnO<sub>2</sub> 陶瓷样品衍射角为 20°~ 80°的室温 XRD 衍射图谱。从图中可以看出,所有陶瓷 样品主峰与 BT 标准谱相同,无明显杂峰,表明 BCHT+MnO<sub>2</sub>陶瓷结晶良好,均为钙钛矿型固溶体,锰 离子完全进入 BCHT 晶格中。将(200)晶面图谱放大 后得到图 1 (b),可以看出,当 T<sub>s</sub><1450°C时,在 45° 附近该晶面衍射峰随着T。的升高向低角度偏移,T。=1450℃ 时向高角度偏移,T。>1450℃时再次向低角度偏移,根 据布拉格公式可得出,T<sub>s</sub>=1320-1400℃晶面间距随烧结 温度的增加而增加, T₅=1450℃时晶面间距减小, T₅> 1450℃时晶面间距增加。这种变化的可能原因是由于 Mn<sup>4+</sup>在材料中可能有 Mn<sup>2+</sup>和 Mn<sup>3+</sup>共存的状态<sup>[29,30]</sup>, 而 Mn<sup>2+</sup>、Mn<sup>3+</sup>和 Mn<sup>4+</sup>半径分别为 0.083nm、0.0645nm、 0.053nm,随 T。升高钛离子可能由 Ti<sup>4+</sup>变为 Ti<sup>3+</sup>的变化, 离子半径为 0.06nm 和 0.076nm<sup>[31]</sup>, 锰离子半径接近 Ti<sup>4+</sup>/Ti<sup>3+</sup>,因此当锰离子进入 BCHT 晶格后先进入 B 位 替换钛离子,其中 $Mn^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 的半径大于 $Ti^{4+}/Ti^{3+}$ 半径, Mn<sup>4+</sup>的半径小于 Ti<sup>4+</sup>/Ti<sup>3+</sup>半径, 而 Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>进入 B 位占 主导地位时,大半径离子取代小半径离子,晶格膨胀, 晶面间距增大,衍射峰整体向低角度偏移,但期间,如 有部分 Mn<sup>4+</sup>替代 B 位的 Ti<sup>4+</sup>/Ti<sup>3+</sup>使得晶格将会收缩,晶 面间距减小, 衍射峰整体向高角度偏移。

与 BT 标准的立方相(Cubic, C)、四方相(Tetragonal, T)、正交相(Orthorhombic, O)和菱形相(Rhombohedral, R)的 45°特征峰对比后发现,在室温附近,所有烧结温度下 BCHT+MnO<sub>2</sub>陶瓷均为 R-O 两相共存。





图 1 (a)系列烧结温度 BCHT+MnO<sub>2</sub>陶瓷的室温 XRD 衍射图谱 20 范围: 10°~80°; (b)45°附近





图 2 BCHT+MnO<sub>2</sub>陶瓷的扫描电镜测试结果

图 2 为 BCHT+MnO<sub>2</sub> 系列陶瓷样品的扫描电镜测试 结果,所有烧结温度下获得的陶瓷晶界清晰,晶粒较为均 匀,其中 T<sub>s</sub>=1320℃和 1450℃晶粒尺寸大小相似,为更清 晰的分析晶粒尺寸随烧结温度的变化,从图 2 中提取相应 晶粒尺寸信息得到图 3,即 BCHT+MnO<sub>2</sub>晶粒尺寸分布图 和平均晶粒尺寸(g),其中,T<sub>s</sub>=1520℃时 g 最大(13.5 $\mu$ m), T<sub>s</sub>=1350℃和 1370℃烧结温度相近,g 也相近,但 T<sub>s</sub>=1320℃ 和 1450℃温度 相差 130℃也具有相似的 g,说明 BCHT+MnO<sub>2</sub>陶瓷 T<sub>s</sub>对 g 的影响是非线性的,这与许文 君<sup>[9]</sup>等的结果不同,并且 g 的变化与图 1 (b)晶面间距的 变化类似,因此 g 的变化可能与不同烧结温度导致锰离子





图 4 BCHT+MnO<sub>2</sub>系列陶瓷样品的电滞回线图

图 4 是 BCHT+MnO<sub>2</sub> 陶瓷室温电滞回线测试结果, 从图中可以看到,所有烧结温度下 BCHT+MnO<sub>2</sub> 陶瓷均 为铁电体。从图 4 中提取相应的矫顽电场( $E_c$ )和剩余极 化强度( $P_r$ )得到图 5。在 T<sub>s</sub>=1350℃时 2P<sub>r</sub> 值最大 (14.75µC/cm<sup>2</sup>),对应 2E<sub>c</sub>较小为 2.99kV/cm 与纯 BCHT<sup>[9]</sup> 相比,掺杂 MnO<sub>2</sub>后, P<sub>r</sub>增加的同时, E<sub>c</sub>减少。T<sub>s</sub>=1520℃ 陶瓷具有较大的 P<sub>r</sub>(2P<sub>r</sub>=13.76µC/cm<sup>2</sup>)和较小的 E<sub>c</sub> (2E<sub>c</sub>=2.75kV/cm)。



图 5 不同烧结温度下 BCHT+MnO2陶瓷矫顽电场强度(E<sub>c</sub>)和剩 余极化强度(P<sub>r</sub>)变化图



图 3 BCHT+MnO<sub>2</sub>系列陶瓷样品晶粒尺寸分布图



#### 3.4 变温介电性能测试结果和分析



图 6 BCHT+MnO<sub>2</sub>系列陶瓷样品的复介电常数实部 & '和虚部 & '随 T 和 f 变化曲线图

图 6 BCHT+MnO<sub>2</sub>陶瓷复介电常数随 T 和 f 变化曲线 图显示:在所测试的温区内所有陶瓷具有三个介电相变过 程,对应温度分别为 T<sub>R-O</sub>、T<sub>O-T</sub> 和 T<sub>c</sub>,分别对应 BT 基陶 瓷的 R-O 相、O-T 相、T-C 相的相变过程,其中居里温度 T<sub>c</sub>在 97~103℃的范围内,T<sub>O-T</sub> 在 45~51℃的范围内,T<sub>R-O</sub> 在 9~12℃的范围内,且峰弥散到室温附近,这也是在图 1 (b) 45°附近显示出陶瓷具有 R-O 相共存可能原因。



图 7 系列烧结温度 BCHT+MnO<sub>2</sub>陶瓷样品的室温介电常数  $(\epsilon_r)$ 、 损耗  $(tan\delta)$  变化曲线

图 7 为 100Hz、300K 时陶瓷介电常数 ( $\epsilon_r$ ) 和介电损 耗(tan $\delta$ )随 T<sub>s</sub>变化曲线图,图中可见  $\epsilon_r$ 和介电损耗(tan $\delta$ ) 变化存在波动,在 T<sub>s</sub>=1320 ℃时有最大的介电常数 ( $\epsilon_r$ =2229),与纯 BCHT<sup>[9]</sup>相比,介电常数略有增加,这 与 ChaoBing Xu<sup>[26]</sup>等人的研究结果相似,他们将其归因于 内部偏置场的出现,由于受主掺杂导致晶格能量增加,进 而提高其介电性能,而所有陶瓷的介电损耗均大于纯 BCHT<sup>[12]</sup>和 BCZT<sup>[31]</sup>陶瓷的数值,可见 MnO<sub>2</sub>的掺入增加 了 材料的介电损耗,这可能与不同烧结温度下 Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>取代 B 位的 Ti<sup>4+</sup>/Ti<sup>3+</sup>后<sup>[23-26]</sup>,产生的氧空 位浓度及畴壁运动活性有关。

3.5 压电性能测试结果和分析



图 8 系列烧结温度下的 BCHT+MnO2 陶瓷室温压电系数变化曲线

BCHT+MnO<sub>2</sub>陶瓷具有铁电性,也具有压电性,对样 品进行极化后放置 24h,在 300Hz,0.5N 的测试条件下得 到了陶瓷室温压电系数(d<sub>33</sub>),图 8 为样品的 d<sub>33</sub>、随 T<sub>s</sub>变 化的曲线图。从图 8 中可以看出 d33 随烧结温度的变化 而逐渐增大,最大值为 d33=384pC/N(Ts=1520℃),此时 具有最大的晶粒尺寸(13.5µm),造成这种变化的可能原 因为随 Ts 升高,Ti<sup>3+</sup>浓度增大,进而 Mn<sup>4+</sup>替代 Ti<sup>3+</sup>几率增 大,为了平衡电荷,会出现游离氧离子,降低氧空位的浓 度,增强畴壁移动性,导致压电性能提升。

#### 4 结论

本文采用传统固相反应方法得到了系列烧结温度下的 BCHT+MnO<sub>2</sub> 陶瓷样品,通过对陶瓷样品室温晶体结构、表面形貌、室温铁电与压电的测量与分析发现:所有烧结温度下样品室温时均为钙钛矿型固溶体,具有 R-O 相共存的相结构;陶瓷的居里温度 Tc 在 97-103℃的范围内,低温的 O-T 和 R-O 铁电相转变温度分别在 45~51℃和 9~12℃的范围内;室温下所有陶瓷均为铁电体,且压电系数随 Ts 增大而增大;当 Ts=1520℃时,陶瓷表面晶界清晰,晶粒尺寸最大(13.49 $\mu$ m),该烧结温度下 BCHT+MnO<sub>2</sub>陶瓷的 d33 可达 384pC/N,此时 εr=1862, tanδ=0.037, Pr=6.88 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>。

基金项目:本工作获得新疆维吾尔自治区自然科学基金(2024D01C48)和新疆凝聚态相变与微结构实验室开



放课题(XJDX0912Z2501)的资助。

#### [参考文献]

[1] Cross E. Lead-free at last[J]. Nature,2004(432):24-25.

[2] Saito Y, Takao H, Tani T, et al. Lead-free piezoceramics[J]. Nature, 2004(432):84-87.

[3] Wang L, Gao F, Xu J, et al. Enhanced dielectric tunability and energy storage properties of plate-like  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  poly (vinylidene fluoride) composites through texture arrangement[J]. Composites Science and Technology, 2018(158):112-120.

[4] Zhang J, Huang X, Yu S, et al. Effect of substrate temperature on structural and electrical properties of  $BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$  lead-free thin films by pulsed laser deposition[J]. Ceramics

International, 2016, 42(11): 13262-13267.

[5] Jaffe H. Piezoelectric ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1958, 41(11):494-498.
[6]李珂,张德,周飞.钛酸钡系无铅压电陶瓷的研究进展 [J].中国陶瓷, 2007, 43(12):17-20.

[7]陈云飞,程波涛,李丹,等.烧结温度对氧化铜掺杂铪钛酸钡钙陶瓷压电性能的影响[J]. 广东化工,2021,10(48):12-14.

[8]万淇通,张云飞,张梦雅,等.烧结温度和升温速率对钛酸钡陶瓷结构及介电性能的影响[J].海南师范大学学报(自然科学版),2023,36(4):400-408.

[9] 许 文 君,梁 进 闯,周 恒 为,等.烧结 温 度 对 (Bao.ssCao.15) (Tio.9Hfo.1)03陶瓷压电性能的影响[J].人工晶 体学报,2019,48(5):955-960.

[10] Dang A T, Vo T T, Truong V C, et al. Influence of sintering temperature on structure, microstructure and piezoelectric properties of doped BZT-BCT ceramics[J]. International Journal of Modern Physics B,2017,31(2):1650258.

[11] 丁捷, 刘柱, 肖宇, 等. 烧结温度对钛酸钡陶瓷压电性 能 的 影 响 [J]. 伊 犁 师 范 学 院 学 报: 自 然 科 学 版, 2015, 9(2): 34-39.

[12] 任 翔 云 , 周 恒 为 , 张 超 , 等 . 预 烧 温 度 对 (Bao.ssCao.15) (Tio.sHfo.1)  $0_3$ 压电陶瓷电性能的影响[J]. 人工 晶体学报, 2017, 46(7): 1233-1238.

[13]黄新友,高春华,赵文波.不同预烧温度对 BCTZ 压电陶瓷性能的影响:第十九届全国高技术陶瓷学术年会[C]. 湖北:武汉,2016.

[14]朱强,周恒为,张超,等.烧结升温速率对钛酸钡陶瓷 压 电 性 能 的 影 响 [J]. 人 工 晶 体 学 报,2017,46(7):1333-1337.

[15] Yoo Y S, Kim J J, Kim D Y. Effect of heating rate on the microstructural evolution during sintering of  $BaTiO_3$  ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1987, 70(11): 322-324.

[16] Ryu J, Choi J J, Kim H E. Effect of heating rate on the sintering behavior and the piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(4):902-904.

[17]周舟. 钛酸钡基陶瓷的制备及掺杂改性研究[D]. 广东: 广东工业大学, 2014.

[18] 王晓芳, 岳建设. 烧结温度对(Bao. s5Cao. 15)(Zro. 1Tio. 9)03 无铅压电陶瓷结构和电学性能的影响研究[J]. 人工晶体 学报, 2018, 47(6): 1242-1247.

[19] Zhao L, Zhang B, Zhou P, et al. Piezoelectric and ferroelectric properties of  $(Ba,Ca)(Ti,Sn)O_3$ lead-free ceramics sintered with Li20 additives: Analysis of point defects and phase structures[J]. Ceramics International, 2016, 42(1):1086-1093.

[20] Wang D, Jiang Z, Yang B, et al. Phase transition behavior and high piezoelectric properties in lead-free BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>-BaHfO<sub>3</sub> ceramics[J]. Journal of Materials Science, 2014(49):62-69.

[21] Wang D, Jiang Z, Yang B, et al. Phase Diagram and Enhanced Piezoelectric Response of Lead - Free BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>-BaHfO<sub>3</sub> System[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97 (10): 3244-3251.

[22] Shrout T R, Zhang S J. Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT[J]. Journal of Electroceramics, 2007(19):113-126.

[23] Kamiya T, Suzuki T, Tsurumi T T T, et al. Effects of manganese addition on piezoelectric properties of Pb (Zr0.5Ti0.5)03[J]. Japanese journal of applied physics, 1992, 31(9): 3058.

[24] Chen L, Fan H, Li Q. Characterization of acceptor-doped (Ba, Ca)TiO<sub>3</sub> "hard" piezoelectric ceramics for high-power applications[J]. Ceramics International, 2017, 43(7):5579-5584.

[25] Hoshina T, Takizawa K, Li J, et al. Domain size effect on dielectric properties of barium titanate ceramics[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2008, 47(9): 7607.

[26] Xu C, Yao Z, Lu K, et al. Enhanced piezoelectric properties and thermal stability in tetragonal-structured (Ba, Ca)(Zr,Ti)O<sub>3</sub>



piezoelectrics substituted with trace amount of Mn[J]. Ceramics International, 2016, 42(14):16109-16115. [27] Wang D, Fan Z, Rao G, et al. Ultrahigh piezoelectricity in lead-free piezoceramics by synergistic design[J]. Nano Energy, 2020(76):104944. [28] Wu J, Wang Z, Zhang B, et al. Bao. 85 Cao. 15 Tio. 90 Zro. 10 O3 lead-free ceramics with a sintering aid of Mn0[J]. Integrated Ferroelectrics, 2013, 141(1):89-98.

[29] Yao F, Zhang M, Wang K, et al. Refreshing

piezoelectrics: distinctive role of manganese in lead-free perovskites[J]. ACS applied materials & interfaces, 2018, 10(43): 37298-37306.

[30] 龙佩 青,刘希涛,易志国.制备工艺对 (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>)0<sub>3</sub>无铅压电陶瓷结构与性能的影响 [J]. 无机材料学报,2017,32(3):299-304.

作者简介:张正辉,研究生,主要研究方向为无铅压电陶 瓷的制备及其性能研究; \*通讯作者:尹红梅,副教授, 博士,主要从事无铅压电陶瓷的研究。