

## CaCO<sub>3</sub> 掺杂对钡钛酸钡陶瓷微观结构及电学性能的影响

田兴国<sup>1</sup> 马晓娇<sup>1</sup> 尹红梅<sup>2\*</sup> 周恒为<sup>1</sup>

1. 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] 采用传统的固相反应法在 1350℃ 制备了 BaHf<sub>0.02</sub>Ti<sub>0.98</sub>O<sub>3</sub>-xCaCO<sub>3</sub> (x = 0.005、0.02、0.05、0.07、0.1、0.15、0.2) 陶瓷, 通过对陶瓷的微观结构、表面形貌、介电、铁电、压电性能的测试与分析发现: 所有 BaHf<sub>0.02</sub>Ti<sub>0.98</sub>O<sub>3</sub>+xCaCO<sub>3</sub> 陶瓷样品均呈现出钙钛矿结构的铁电体特征; 室温相组成随 CaCO<sub>3</sub> 掺杂量的增加 T 相增强, 低温 R-O 相和 O-T 相转变温度降低, 居里温度略有升高, 在 x=0.2 时最大, 值为 401K; 平均晶粒尺寸均小于纯 BaHf<sub>0.02</sub>Ti<sub>0.98</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷, 低温烧结时 CaCO<sub>3</sub> 掺杂可减小陶瓷晶粒尺寸; 陶瓷剩余极化强度和矫顽电场随 CaCO<sub>3</sub> 掺杂量的增加变化相似, 均在 x=0.07 时达到最大值 (2P<sub>r</sub>=18.6μC/cm<sup>2</sup> 和 2E<sub>c</sub>=14.5kV/cm), 压电系数在 x=0.005 时最大, 值为 238pC/N。

[关键词] CaCO<sub>3</sub> 掺杂; 微观结构; 电学性能; 钡钛酸钡陶瓷

DOI: 10.33142/nsr.v2i1.15907

中图分类号: TQ174.1

文献标识码: A

## The Influence of CaCO<sub>3</sub> Doping on the Microstructure and Electrical Properties of Barium Hafnium Titanate Ceramics

TIAN Xingguo<sup>1</sup>, MA Xiaojiao<sup>1</sup>, YIN Hongmei<sup>2\*</sup>, ZHOU Hengwei<sup>1</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, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang, 830000, China

**Abstract:** The BaHf<sub>0.02</sub>Ti<sub>0.98</sub>O<sub>3</sub>-xCaCO<sub>3</sub> (x = 0.005, 0.02, 0.05, 0.07, 0.1, 0.15, 0.2) ceramics sintered at 1350℃ were prepared by the traditional solid-state reaction method at 1350℃. The microstructure, surface morphology, dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of the ceramics were tested and analyzed. The results show that all BaHf<sub>0.02</sub>Ti<sub>0.98</sub>O<sub>3</sub>+xCaCO<sub>3</sub> ceramics samples exhibit the characteristics of perovskite ferroelectrics. With the increase of CaCO<sub>3</sub> doping amount, the T phase is enhanced at room temperature, the low-temperature R-O and O-T phase transition temperatures are reduced, and the Curie temperature is slightly increased, reaching the maximum value of 401 K at x = 0.2. The average grain size of all doped ceramics is smaller than that of pure BaHf<sub>0.02</sub>Ti<sub>0.98</sub>O<sub>3</sub> ceramic, so with CaCO<sub>3</sub> during low-temperature sintering can reduce the grain size of the ceramics. The residual polarization and coercive field of the ceramics change similarly with the increase of CaCO<sub>3</sub> doped amount, reaching the maximum values at x = 0.07 (2P<sub>r</sub> = 18.6 μC/cm<sup>2</sup> and 2E<sub>c</sub> = 14.5 kV/cm). The piezoelectric coefficient is the highest at x = 0.005, with a value of 238 pC/N.

**Keywords:** CaCO<sub>3</sub> doping; microstructure; electrical properties; barium hafnium titanate ceramics

### 1 序论

钛酸钡(BaTiO<sub>3</sub>, BT)是最先被发现的具有钙钛矿结构的多晶压电陶瓷,也是目前重要的电容器材料之一,其在室温下压电系数(d<sub>33</sub>)约为 191pC/N<sup>[1]</sup>,居里温度(T<sub>c</sub>)在 120℃左右,介电常数(ε)约为 1700<sup>[2]</sup>,对其电学性能的研究一直是大家关注的热点问题。

研究发现, A、B 位离子等价替换对 BT 基陶瓷的微观结构和宏观的介电、压电和铁电等电学性能有较大的影响。其中 B 位等价替换 Hf<sup>4+</sup>后所形成的 BaHf<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷居里温度会随 Hf<sup>4+</sup>的增加向低温区移动<sup>[3-7]</sup>,但当 x=0.02 时相较于纯 BT 陶瓷既能维持较高的居里温度又同时在电学性能方面有较大改善,如: Ajay Kumar Kalyani<sup>[8]</sup>等人研究 1500℃ 烧结的 BaHf<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷时发现 x=0.02 存在正交

相(O 相)-四方相(T 相)相共存,材料的介电常数最大可为 14600、d<sub>33</sub> 高达 370pC/N; Yin HongMei<sup>[9]</sup>等发现在较低烧结温度时(1320℃)可获得 T-O 相共存、细晶(0.9μm)高压电系数陶瓷(475pC/N),当烧结温度为 1350℃ 时,陶瓷具有较大的剩余极化强度(P<sub>r</sub>)和压电系数,值分别为 13.3μC/cm<sup>2</sup>, 327pC/N<sup>[10]</sup>。可见 BaHf<sub>0.02</sub>Ti<sub>0.98</sub>O<sub>3</sub> 是一种较为优异的 BT 基材料。研究人员通过引入 Ca<sup>2+</sup>进入 BaHf<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> 晶格,可调节 BaHf<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷微观结构和电学性能,一般 Ca<sup>2+</sup>替换 BaHf<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> 中 A 位的 Ba<sup>2+</sup>,但如果成分中缺少 Ti<sup>4+</sup>,则 Ca<sup>2+</sup>会被迫进入 B 位替换 Hf<sup>4+</sup>/Ti<sup>4+</sup><sup>[11]</sup>,且当 Ca<sup>2+</sup>添加量超过 20 mol% 时居里温度明显降低<sup>[11]</sup>。如: Zhao Chunlin<sup>[12]</sup>等人研究了 Ba<sub>0.94</sub>Ca<sub>0.06</sub>Ti<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷室温相结构,发现当 x=0.07 时可

以将两个铁电变温度，即菱形相-正交相和正交相-四方相转变温度  $T_{R-O}$  和  $T_{O-T}$  向高温区移动。Wang Zhe<sup>[13]</sup>等人分析  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0.95}Hf_{0.05}O_3$  ( $x=0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12, 0.14$ ) 陶瓷的电学性能时发现，当  $x=0.08$  时出现 O-T 相共存，表现出了良好的压电性能 ( $d_{33}=380\text{pC/N}$ ) 和铁电性能 ( $P_r=13.4\mu\text{C/N}$ )；Wang Dali<sup>[14]</sup>等人发现  $(1-x)BaHf_{0.16}Ti_{0.84}O_3-xBa_{0.70}Ca_{0.30}TiO_3$ ，在  $x=0.48$  时在室温附近材料表现为 O-T 相变，具有较高  $\epsilon_r$  (2889) 和  $d_{33}$  (410pC/N)，同时有较大的居里温度  $T_c=106^\circ\text{C}$ ；Zhou<sup>[15]</sup>等人发现  $(1-x)BaTi_{0.8}Hf_{0.2}O_3-xBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$  陶瓷，在  $x=0.5$  时获得了菱形相 (R 相)-四方相 (T 相)-立方相 (C 相) 三相共存，室温下  $d_{33}$  达到了  $550\text{pC/N}$ 。但是上述具有优良电学性能的陶瓷烧结温度较高，均在  $1450^\circ\text{C}$  以上。为了推进 BT 基陶瓷产业化进程，为相关陶瓷的性能改进提供依据，本文研究在较低烧结温度下获得的  $BaHf_{0.02}Ti_{0.98}O_3-xCaCO_3$  ( $x=0.005, 0.02, 0.05, 0.07, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 陶瓷的微观结构、介电、铁电和压电等性能，为相关陶瓷性能改进提供参考。

## 2 实验

### 2.1 样品制备

采用了传统固相反应法制备相应陶瓷样品。以分析纯的  $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $HfO_2$ 、 $TiO_2$ 、为原料，通过化学式  $BaHf_{0.02}Ti_{0.98}O_3-xCaCO_3$  ( $x=0.005, 0.02, 0.05, 0.07, 0.10, 0.15, 0.20$ ) 称量相应原料，以无水乙醇作为截止球磨 16h，浆料经烘干、研细后，在  $1100^\circ\text{C}$  恒温 2h 得到  $BaHf_{0.02}Ti_{0.98}O_3-xCaCO_3$  前驱粉体。将预烧好的粉体经过筛、造粒后在 10MPa 压下制成  $\phi 13\times(1\sim 2)\text{mm}$  的圆柱形素坯，以  $1^\circ\text{C/min}$  的升温速率从室温升至  $1350^\circ\text{C}$  后，恒温 4h，随炉降至室温，得到相应的  $BaHf_{0.02}Ti_{0.98}O_3-xCaCO_3$  陶瓷样品。

### 2.2 性能测试

利用 DX-2600 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品的微观结构进行测量，分析其相结构；利用 KYKY2800B 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察陶瓷样品的表面形貌，并统计分析晶粒尺寸；样品镀电极后，利用 Beta-NB 型宽频阻抗分析仪在 1000Hz 下以  $1\sim 2\text{K/min}$  的升温速率，测试 150K-420K 的复介电常数；利用 TF2000E 型铁电分析仪测试室温电滞回线，读取相应陶瓷的  $P_r$  和  $E_c$ ，分析铁电性能；样品在极化后静置 24h，利用 PM300 型精密压电测试仪在应力  $T=0.50\text{N}$ ，频率 300Hz 下测量室温压电系数  $d_{33}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 测试结果与分析

图 1(a) 是  $BaHf_{0.02}Ti_{0.98}O_3-xCaCO_3$  系列陶瓷样品在  $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$  下测量的 XRD 衍射图谱，图 1(b) 是  $2\theta=42^\circ\sim 47^\circ$  时的放大图。如图 1(a) 所示，所有陶瓷的主衍射峰基本相同，表明  $Ca^{2+}$  进入  $BaHf_{0.02}Ti_{0.98}O_3$  晶格中，图 1(b) 显示，

随着  $Ca^{2+}$  含量的增加，衍射峰向更高的  $2\theta$  角度移动，根据布拉格方程  $2d\sin\theta=n\lambda$  可知晶胞间距增大，而  $Ca^{2+}$  的离子半径 ( $1.34\text{\AA}$ ，配位数/CN: 12) 小于  $Ba^{2+}$  的离子半径 ( $1.61\text{\AA}$ ，配位数/CN: 12) <sup>[16]</sup>，但大于  $Hf^{4+}/Ti^{4+}$  ( $0.79\text{\AA}/0.61\text{\AA}$ )，因此说明， $Ca^{2+}$  进入  $BaHf_{0.02}Ti_{0.98}O_3$  晶格中替代了 A 位的  $Ba^{2+}$ 。图 1(a) 还发现在  $x=0.2$  的组分， $2\theta=31^\circ, 44^\circ, 74^\circ$  附近存在小峰，这可能是由于  $BaHf_{0.02}Ti_{0.98}O_3+xCaCO_3$  在合成过程中  $Ca^{2+}$  取代  $Ba^{2+}$  的溶解度已经达到了极限引起的杂峰<sup>[17, 18]</sup>。图 1(b) 中显示随着  $Ca^{2+}$  含量的增加，观察到  $2\theta=45^\circ$  附近的峰出现明显的分裂现象，与纯 BT 的标准谱对比，可发现陶瓷的 T 相增强，这是可能与  $Ca^{2+}$  取代  $Ba^{2+}$  过程中产生的晶格畸变有关，该现象与 Bin Tang 等人研究结果相似<sup>[19]</sup>。

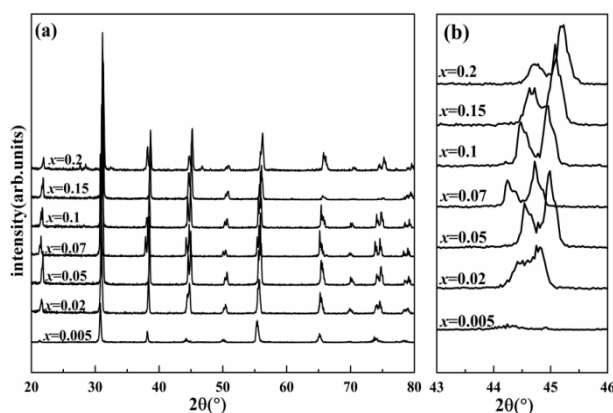


图 1  $BaHf_{0.02}Ti_{0.98}O_3-xCaCO_3$  ( $x=0.005, 0.02, 0.05, 0.07, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 陶瓷的室温 XRD 图谱， $2\theta$  范围：(a)  $20^\circ\sim 80^\circ$  (b)  $43^\circ\sim 46^\circ$

### 3.2 SEM 测试结果与分析

图 2(a)-(g) 为  $BaHf_{0.02}Ti_{0.98}O_3-xCaCO_3$  陶瓷在  $x=0.005, 0.02, 0.05, 0.07, 0.1, 0.15$  和  $0.2$  下的 SEM 图谱，当  $Ca^{2+}$  含量较少时 ( $x=0.005, 0.02$ ) 陶瓷样品的晶界较为清晰，其中  $x=0.005$  晶粒尺寸相差较大，随着  $Ca^{2+}$  含量的增加陶瓷样品的气孔数逐渐增多。图 2(h) 陶瓷平均晶粒尺寸图谱显示，陶瓷的平均晶粒尺寸随  $CaCO_3$  掺杂量的增加变化存在波动，在  $x=0.05$  最小 ( $0.1\sim 2\mu\text{m}$ )，在  $x=0.07$  最大 ( $15.3\mu\text{m}$ )，但均小于纯  $BaHf_{0.02}Ti_{0.98}O_3$  陶瓷的平均晶粒尺寸<sup>[10]</sup>，可见掺入  $CaCO_3$  可以抑制晶粒的生长。

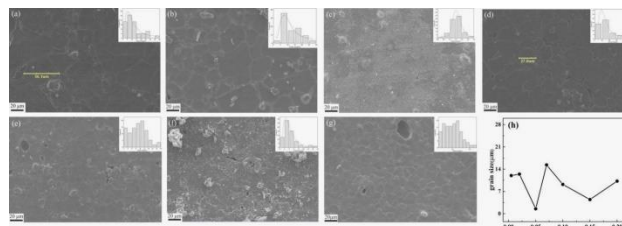


图 2  $BaHf_{0.02}Ti_{0.98}O_3-xCaCO_3$  (a~g: 0.005、0.02、0.05、0.07、0.1、0.15、0.2) 陶瓷表面 SEM 图片与 (h) 平均晶粒尺寸变化

### 3.3 介电性能

为了进一步确定陶瓷样品的相变温度, 图 3 为样品  $\text{BaHf}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_3+x\text{CaCO}_3$  ( $x=0.005, 0.02, 0.05, 0.07, 0.10, 0.15, 0.20$ ) 在 1000Hz 相对介电常数  $\epsilon_r$  随温度 (150K~420K) 的变化曲线图, 图中可以看到, 随着  $\text{Ca}^{2+}$  的增加,  $T_C$  略向高温移动, 从  $x=0.005$  的 397K 升到  $x=0.2$  时 401K, 高于  $\text{BaHf}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_3$  陶瓷<sup>[3-7]</sup>,  $\text{CaCO}_3$  可提升  $T_C$ 。从图 3(b) 的 156K-370K 的  $\epsilon_r$  变化可以发现陶瓷  $T_{R-O}$  和  $T_{O-T}$  均随  $\text{Ca}^{2+}$  浓度向低温区移动, 这可能是由于  $\text{Ca}^{2+}$  替代等价 A 位  $\text{Ba}^{2+}$  进行改性。当  $\text{Ca}^{2+}$  替代  $\text{Ba}^{2+}$  时, 由于  $\text{Ca}^{2+}$  的离子半径较小, 使得晶格收缩进而影响对称性和稳定性, 导致 BT 基陶瓷的  $T_{O-T}$  向低温区移动<sup>[20-22]</sup>,  $T_{O-T}$  向低温区的移动也是在室温 XRD 拟合出 T 相增强的原因之一。

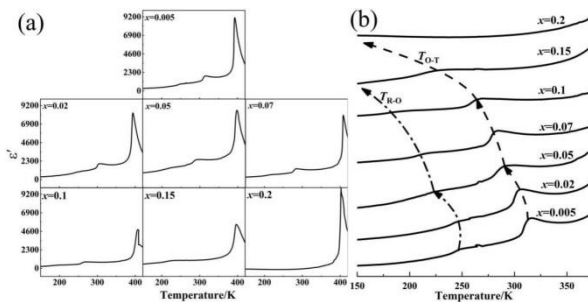


图 3  $\text{BaHf}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_3+x\text{CaCO}_3$  ( $x=0.005, 0.02, 0.05, 0.07, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 陶瓷的变温介电图谱: (a)150K~420K; (b)155K~370K

图 4 为  $\text{BaHf}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_3+x\text{CaCO}_3$  陶瓷在室温 (300K)、1000Hz 的介电损耗 ( $\tan\delta$ ) 和介电常数 ( $\epsilon_r$ ) 随  $\text{CaCO}_3$  掺杂量变化曲线, 图中显示出  $\tan\delta$  和  $\epsilon_r$  呈现相反的变化趋势, 与平均晶粒尺寸的变化图 (图 2(h)) 进行对比发现, 平均晶粒尺寸变化与  $\tan\delta$  的变化趋势相似, 与  $\epsilon_r$  相反, 这表明陶瓷的介电性能主要依赖于平均晶粒尺寸的变化, 即可能与铁电畴的数目有关, 平均晶粒尺寸小铁电畴数多, 介电常数越大<sup>[23,24]</sup>。

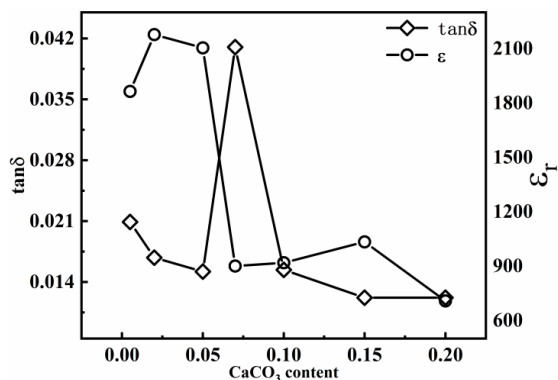


图 4  $\text{BaHf}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_3+x\text{CaCO}_3$  ( $x=0.005, 0.02, 0.05, 0.07, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 陶瓷介电损耗( $\tan\delta$ )和介电常数( $\epsilon_r$ )随  $\text{CaCO}_3$  含量变化曲线

### 3.4 压电与铁电性能测试与分析

图 5 为  $\text{BaHf}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_3+x\text{CaCO}_3$  陶瓷室温  $d_{33}$  随  $\text{CaCO}_3$

含量变化曲线。从图中可以看出, 陶瓷  $d_{33}$  随  $\text{CaCO}_3$  含量的增加呈现逐渐减小的趋势, 且在  $x < 0.02$  时,  $\text{BaHf}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_3+x\text{CaCO}_3$  陶瓷的  $d_{33}$  要大于纯  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷<sup>[25]</sup>。在  $x=0.005$  时  $d_{33}$  最大, 值为 238 pC/N, 与纯  $\text{BaHf}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_3$  结果相比, 在较低温度烧结获得的  $\text{BaHf}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_3+x\text{CaCO}_3$  陶瓷压电系数降低, 造成这种现象可能与低温烧结时陶瓷表面出现的气孔和不均匀结构有关<sup>[9,26,27]</sup>。

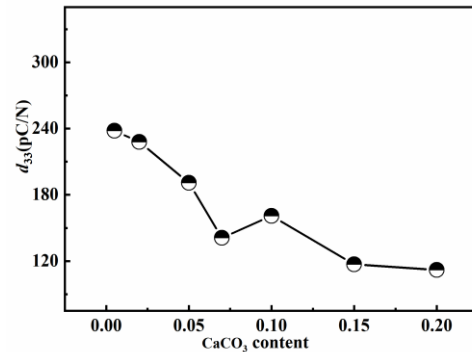


图 5  $\text{BaHf}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_3+x\text{CaCO}_3$  ( $x=0.005, 0.02, 0.05, 0.07, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 陶瓷室温  $d_{33}$  随  $\text{CaCO}_3$  含量变化曲线

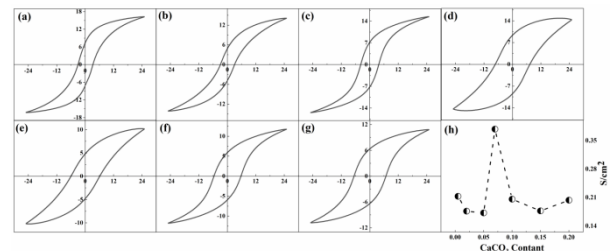


图 6  $\text{BaHf}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_3+x\text{CaCO}_3$  (a-g: 0.005、0.02、0.05、0.07、0.1、0.15、0.2) 陶瓷室温电滞回线和电滞回线面积 (h)

压电性和铁电性是铁电材料的重要特征<sup>[28,29]</sup>。为了进一步分析掺入  $\text{CaCO}_3$  后对  $\text{BaHf}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_3+x\text{CaCO}_3$  陶瓷铁电性能的影响, 本文对所制备陶瓷进行了室温电滞回线测试, 结果如图 6 (a-g) 所示。从图中可以看出: 在室温条件下所有陶瓷都具有铁电电滞回线的特征, 即在室温情况下都处于铁电相。铁电陶瓷的能量损耗, 可以通过测量极化轴和电场轴之间的面积 (电滞回线面积) 来描述<sup>[30]</sup>。利用图 6(a-g) 可得电滞回线面积变化图 (图 6(h)), 发现当  $x \leq 0.07$  时, 电滞回线的面积呈整体上升趋势,  $x=0.07$  时, 面积达到最大值 ( $0.38\text{cm}^2$ ), 铁电电滞回线的面积越大对应的样品介电损耗越大, 这与上面陶瓷样品的室温介电损耗测试结果 (图 4) 基本吻合。

从图 6 中提取出  $\text{BaHf}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_3+x\text{CaCO}_3$  陶瓷的剩余极化强度 ( $P_r$ ) 和矫顽场 ( $E_c$ ) 得到了图 7, 当  $x < 0.07$  时  $2P_r$  和  $2E_c$  呈先减小后增大的趋势, 在  $x=0.07$  时,  $2P_r$  和  $2E_c$  达到最大, 其值分别为  $18.6\mu\text{C}/\text{cm}^2$  和  $14.5\text{kV}/\text{cm}$ ; 随后呈先减小后增大的变化, 这与  $d_{33}$  测试结果相似, 随



着  $\text{CaCO}_3$  掺杂量的增加,样品的 d33 均在逐渐较小。这可能是因为对于掺入  $\text{CaCO}_3$  的  $\text{BaHf}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_3$  体系,在低温烧结时不易形成致密的陶瓷,从而降低了陶瓷样品的压电、铁电性能<sup>[31,32]</sup>。

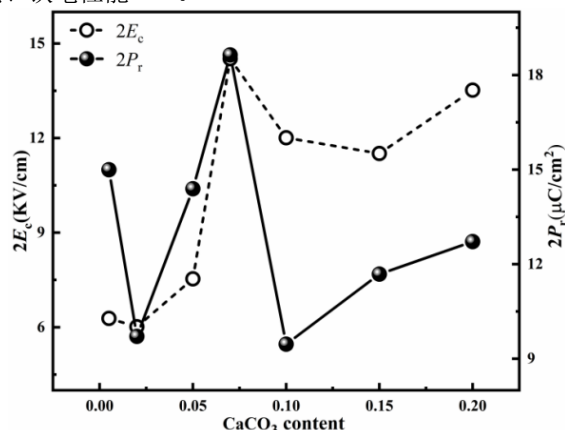


图7  $\text{BaHf}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_3+\text{xCaCO}_3$  ( $\text{x}=0.005$ 、 $0.02$ 、 $0.05$ 、 $0.07$ 、 $0.1$ 、 $0.15$ 、 $0.2$ ) 陶瓷的  $E_c$  和  $P_r$  随  $\text{CaCO}_3$  含量变化曲线

#### 4 结论

本文采用传统的固相反应法,在不同  $\text{CaCO}_3$  掺杂量 ( $\text{x}=0.005$ 、 $0.02$ 、 $0.05$ 、 $0.07$ 、 $0.1$ 、 $0.15$ 、 $0.2$ ) 下制备了  $\text{BaHf}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_3$  陶瓷,通过对比不同浓度下陶瓷样品的微观结构、表面形貌,和宏观介电、铁电、压电性能发现:所有  $\text{BaHf}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_3+\text{xCaCO}_3$  陶瓷样品都呈现出钙钛矿结构的特征衍射峰,晶面间距随  $\text{CaCO}_3$  掺杂量增加而减小,室温相组成中 T 相增强;陶瓷晶粒尺寸随  $\text{CaCO}_3$  掺杂量增加存在波动,且当  $\text{x}=0.05$  时陶瓷样品的平均晶粒尺寸达到最小约为  $1.55\mu\text{m}$ ;陶瓷居里温度随  $\text{CaCO}_3$  掺杂量的增加略有升高,而 R-O 相和 O-T 相转变温度降低;所有陶瓷在室温表现出铁电体的特征,剩余极化强度  $P_r$ 、矫顽电场  $E_c$  变化趋势相似,在  $\text{x}=0.07$  时最大  $2P_r=18.6\mu\text{C}/\text{cm}^2$  和  $2E_c=14.5\text{KV}/\text{cm}$ ;陶瓷 d33 随  $\text{CaCO}_3$  掺杂量的增加呈现先减小后增大再减小的趋势,在  $\text{x}=0.005$  时 d33 最大,值为  $238\text{pC}/\text{N}$ 。

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] Jaffe B, Cook W R, Jaffe H L C. Piezoelectric Ceramic[M]. Academic:Piezoelectric Ceramic,1971.  
 [2] 殷声. 现代陶瓷及其应用[M]. 北京:北京科学技术出版社,1990.  
 [3] Zhang C, Haoliang L I, Chun W, et al. Structure, relaxation behavior and dielectric properties of  $\text{HfO}_2$  modified  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$  ceramics synthesized by liquid phase coating method[J]. Materials Science

and Engineering: B,2024(1):117187.

[4] Elorika P, Anwar S, Anwar S. Impact of synthesis-induced disorder on the structural, electrical, and optical properties of  $\text{BaTi}_{1-x}\text{HfxO}_3$ ,  $0 \leq x \leq 0.08$ [J]. Materials Research Bulletin,2023(167):112424.  
 [5] Ramdasi O A, Kadhane P S, Kolekar Y D, et al. Nonlinearities in ferroelectric, piezoelectric, and dielectric behavior of Hf incorporated  $\text{BaTiO}_3$  nontoxic electroceramics[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics,2020(31):18803-18815.  
 [6] Fu C, Liang J, Cai W, et al. The electronic structure of Hf-doped barium titanate[J].Ferroelectrics,2012,432(1):1-7.  
 [7] Chen J, Fu C, Cai W, et al. Microstructures, dielectric and ferroelectric properties of  $\text{BaHfxTi}_{1-x}\text{O}_3$  ceramics[J]. Journal of alloys and compounds,2012,544(2):82-86.  
 [8] Kalyani A K, Brajesh K, Senyshyn A, et al. Orthorhombic-tetragonal phase coexistence and enhanced piezo-response at room temperature in Zr, Sn, and Hf modified  $\text{BaTiO}_3$ [J]. Applied Physics Letters,2014,104(25):252906.  
 [9] Yin H, Xu W, Zhou H, et al. Effects of phase composition and grain size on the piezoelectric properties of  $\text{HfO}_2$ -doped barium titanate ceramics[J]. Journal of Materials Science,2019,54(19):12392-12400.  
 [10] 李雄伟,尹红梅,周恒为,等. 钪钛酸钡陶瓷制备及其压电性能的微观机制研究[J]. 电子元件与材料,2024,43(3):277-283.  
 [11] Feliksik K, Makowska J, Bartkowska J A, et al. Dielectric, Electric, and Pyroelectric Properties of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  Ceramics[J]. Materials,2024,17(24):6040.  
 [12] Zhao C, Wang H, Xiong J, et al. Composition-driven phase boundary and electrical properties in  $(\text{Ba}_{0.94}\text{Ca}_{0.06})(\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Sn}, \text{Hf}, \text{Zr}$ ) lead-free ceramics[J]. Dalton Transactions,2016,45(15):6466-6480.  
 [13] Wang Z, Li W, Chu R, et al. Structure and piezoelectric properties of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.95}\text{Hf}_{0.05})\text{O}_3$  lead-free ceramics[J].Materials Research Bulletin,2018(97):334-342.  
 [14] Wang D, Jiang Z, Yang B, et al. Phase transition behavior and high piezoelectric properties in

lead-free  $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-BaHfO}_3$  ceramics[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(1): 62-69.

[15] Zhou C. Triple-point-type morphotropic phase boundary based large piezoelectric Pb-free material —  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Hf}_{0.2})\text{O}_3\text{-(Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ [J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(22): 257.

[16] Tojo T, Sugiura Y, Oshida N, et al. Electrochemical Behavior of Calcium Ions on Prussian Blue Analogue Electrodes[J]. Nature materials, 2016(1): 99-100.

[17] Wang X, Yamada H, Xu C. Large electrostriction near the solubility limit in  $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$  ceramics[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(2): 1804.

[18] Zhang L, Wang X, Yang W, et al. Structure and relaxor behavior of  $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$  ternary system ceramics[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104(1): 1354.

[19] Tang B, Zhang S, Zhou, et al. Preparation and modification of high Cur Xie point  $\text{BaTiO}_3$ -based X9R ceramics[J]. Journal of electroceramics, 2010, 25(1): 93-97.

[20] Zhu L F, Zhang B P, Zhao L, et al. High piezoelectricity of  $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-BaSnO}_3$  lead-free ceramics[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2(24): 4764-4771.

[21] Tian Y, Chao X, Jin L, et al. Polymorphic structure evolution and large piezoelectric response of lead-free  $(\text{Ba,Ca})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  ceramics[J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(11): 84-89.

[22] 许明浩, 花开慧, 曾群, 等. 钛酸钡与铌酸钾钠无铅压电陶瓷研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2024, 43(2): 649-658.

[23] Begg B D, Vance E R, Nowotny J. Effect of particle size on the room - temperature crystal

structure of barium titanate[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1994, 77(12): 3186-3192.

[24] 黄咏安, 路标, 邹艺轩, 等. 晶粒尺寸对细晶钛酸钡陶瓷介电、压电和铁电性能的影响[J]. 无机材料学报, 2018, 33(7): 767-772.

[25] Jaffe H, Berlincourt D A. Piezoelectric transducer materials[J]. Proceedings of the IEEE, 1965, 53(10): 1372-1386.

[26] 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]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31(11): 2005-2012.

[27] Wang D, Jiang Z, Yang B, et al. Phase Diagram and Enhanced Piezoelectric Response of Lead-Free  $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-BaHfO}_3$  System[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97(10): 3244-3251.

[28] 钟维烈. 铁电体物理学[M]. 北京: 科学出版社, 1996.

[29] 三井利夫. 铁电物理学导论[M]. 北京: 科学出版社, 1983.

[30] Hao X, Zhai J, Yao X. Improved energy storage performance and fatigue endurance of Sr-doped  $\text{PbZrO}_3$  antiferroelectric thin films[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009, 92(5): 1133-1135.

[31] Yin Q, Zhu B, Zeng H. Microstructure, property and processing of functional ceramics[M]. Beijing: Springer Science & Business Media, 2010.

[32] Tian H Y, Wang Y, Miao J, et al. Preparation and characterization of hafnium doped barium titanate ceramics[J]. Journal of alloys and compounds, 2007, 431(1): 197-202.

作者简介: 田兴国, 研究生, 主要从事无铅压电陶瓷的研究; 尹红梅\*, 副教授, 博士, 主要从事无铅压电陶瓷的研究。