

特约专栏

# 高性能无铅压电材料 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_{3-x} - (\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ 单晶和薄膜的制备

王增梅, 赵 宽, 郭新立

(东南大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 211189)

**摘 要:** 具有三相点准同型相界附近成分的  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_{3-x} - (\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  无铅压电材料, 具有优异的铁电、压电性能, 作为一种具有潜在应用前景的无铅压电材料得到广泛关注。利用溶胶-凝胶法制备了该成分的薄膜以及尝试了利用浮区单晶炉的单晶生长工艺。利用 XRD 对薄膜和生长的晶体样品进行了物相鉴定; 用 AFM 表征了薄膜的表面形貌; 用 TFAalyzer2000HS 铁电测试系统测试了其电滞回线; 还分析了气氛对晶体生长和紫外-可见透过光谱的影响。

**关键词:** 准同型相界; 三相点;  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_{3-x} - (\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  无铅压电材料; 单晶; 薄膜

**中图分类号:** TM282 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2012)04-0034-05

## Study on Pb-Free High-Performance Piezoelectric Material $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_{3-x} - (\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ Single Crystal and Thin Films

WANG Zengmei, ZHAO Kuan, GUO Xinli

(School of Material Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

**Abstract:** Pb-free  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_{3-x} - (\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  with Morphotropic Phase Boundary, MPB composition has excellent piezo-and ferroelectric properties, therefore it has received extensive attention as its potential application. In this paper, the film with MPB composition was fabricated by sol-gel method and single crystal was also tried by floating-zone method. The phase was confirmed by XRD, and surface morphology was characterized by AFM. The electric hysteresis loop was measured by TFAalyzer2000HS. Finally, we analyzed the influence of growth atmosphere on the crystal quality and ultraviolet-visible transmittance spectrum.

**Key words:** morphotropic phase boundary; triple point; Pb-free  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_{3-x} - (\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  piezoelectric material; single crystal; thin film

### 1 前 言

压电材料是一种用于机械能和电能相互转换的功能材料, 在手机、电视、电脑、汽车、打火机、煤气灶、医用核磁共振诊断等领域被广泛应用。近半个世纪来, 压电材料研究主要集中在以  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT) 为代表的铅基压电陶瓷和单晶以及其它几个无铅体系压电材料。

铅基压电陶瓷具有高的居里温度, 高的压电活性, 易于烧结, 性能稳定且容易通过改变组分或掺杂进行调控等优点, 所以在压电材料领域一直处于主导地位, 在机电换能领域获得广泛应用。但是传统 PZT 基多元系含铅材料<sup>[1-2]</sup>的主要成分  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  是一种易挥发的有毒物质, 在生产使用和废弃物处理中都会给人类的生态环境带来严重损害。因此研究和开发环境协调性的高性能无铅压电材料, 特别是能跟高性能 PZT ( $d_{33} = 500 \sim 600 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$ ) 相媲美的无铅压电材料, 是压电材料领域发展的必然要求。然而在各种无铅压电材料的研究中长期存在的一个问题就是其压电性能与铅基压电材料相比要差很多, 例如  $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$  基压电陶瓷压电常数  $d_{33}$  约为  $250 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$ ,  $(\text{Bi}, \text{Na})\text{TiO}_3$  基  $d_{33}$  约为  $200 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$ ,  $\text{BaTiO}_3$  基  $d_{33}$  约为  $150 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$ <sup>[3-5]</sup>, 而且

收稿日期: 2012-01-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51002029); 科技部 973 计划项目(2012CB619401); 教育部博士点基金(20100092120039); 东南大学人才引进基金(4012001020, 4012001013)

作者简介: 王增梅, 女, 1975 年生, 教授, 博士生导师

通信作者: 郭新立, 男, 1965 年生, 教授, 博士生导师

最高性能的无铅压电陶瓷  $d_{33}$  也只能达到  $300 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$  [6]。因此, 寻找能够替代 PZT 的无铅高性能压电材料已成为世界性的紧迫课题。

获得高性能压电陶瓷/晶体的最基本的方法是控制成分, 使成分接近 2 个铁电相转变的相界线上, 亦即相图上的准同型相界 (Morphotropic Phase Boundary, MPB) 组成 [1-2]。在准同型相界上, 存在铁电相 - 铁电相转变, 使得极化态不稳定, 因此在外部应力或电场作用下, 极化方向很容易反转 [7-8], 从而导致了很高的压电和介电性能 [9-13]。最近又有研究表明, 电场引起的临界行为 [14-15] 以及在准同型相界上因极化各向异性的消失而导致的工程尺寸减小 [16] 也起到了重要作用。准同型相界对压电陶瓷和晶体性能的影响早已引起了人们的注意, 然而在准同型相界组成, 与铅基体系的性能 ( $300 \sim 600 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$ ) 相比, 无铅铁电体系表现出较低的压电性能 ( $100 \sim 300 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$ )。这个问题长期以来一直困扰着科研工作者。

最近, 任晓兵提出了有效提高压电性能的“基于三重临界点的准同型相界”新理论 [17], 为开发高性能无铅压电材料提供了新思路。该研究组依据该理论设计了无铅三元铁电体系, 锆钛酸钡钙,  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_{3-x}(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ , BZT-xBCT, 发现当成分接近准同型相界时, 显示出非常高的压电常数, 压电系数  $d_{33}$  高达  $620 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$ , 超过了“锆钛酸铅”的性能 ( $250 \sim 590 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$ )。这是 50 多年来, 无铅压电材料性能首次超越含铅材料。图 1 为 BZT-xBCT 体系的相图 [17], 与其他无铅压电材料不同的是, 该相图的关键特征是存在一个三相点 (Triple Point) 和起始于三相点, 分开 2 个铁电相 R 相和四方相 T 的准同型相界 (MPB)。该体系相图存在 C-R-T 三相点, 恰恰是高性能铅基压电材料, 如: PZT, PMNT-PT 相图的特点。

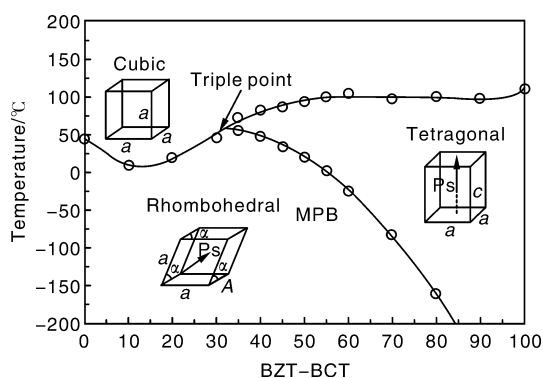


图 1 BZT-xBCT 相图

Fig. 1 Phase diagram of BZT-xBCT

在图 1 所示体系中, C-R, C-T 和 T-R 3 个相变中都

存在相变热滞 (Transition Hysteresis) [17], 即均为一级相变, 但是这 3 个一级相变的热滞逐渐汇聚于三相点并为零。在三相点, 3 个一级相变热滞的消失, 说明该三相点对应于从不连续转变到连续转变的交叉点, 因此是一个三临界点。在三临界点上, 3 相之间的转变无能量势垒 [18]。所以, 越靠近三相临界点的准同型相界成分, 极化反转越容易。

在 PZT 温度 - 成分相图中, MPB 几乎是垂直的 [19], 也就是成分稍微偏离 MPB, 则压电性能急剧下降, 对成分要求苛刻。而在该相图中, MPB 是倾斜的, 所以可以通过改变成分和温度来靠近准同型相界, 即使成分稍微偏离 MPB,  $d_{33}$  仍然能达到  $200 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$  以上, 保持较高的水平, 因此成分较容易控制。然而对于该系统成分, 最大的缺点是相对较低的居里温度, 如: BZT-50BCT 在室温下显示最大的压电常数  $d_{33}$ , 但是居里温度  $T_c$  只有  $93^\circ\text{C}$  [17], 这极大限制了其应用。最近的研究结果证明, 通过改变成分配比, 同时提高相图中 2 个端点相 Tetragonal 和 Rhombohedral 的居里温度, 可以提高 BZT-xBCT 的居里温度, 如: 通过优选成分  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_3$ -53  $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$  后, 居里温度可以达到  $114^\circ\text{C}$  [20]。

Gao 和 Ren 等 [21] 利用 TEM 观察了该成分陶瓷的显微结构。分别改变成分和温度, 观察穿过准同型相界的过程中铁电畴的变化, 即靠近 MPB, 畴越来越小直至纳米尺度。确认了在 MPB 的微畴中, 斜方和四方 2 种形式共存。该成分样品高的压电性能是因为在共存的斜方和四方纳米微畴中, 极化态容易反转。

对于该成分陶瓷的合成, 除了一般的固相反应法, Tan 等人 [22] 研究了溶胶 - 凝胶法制备  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_{3-x}(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  ( $x=0.2-0.6$ ) 陶瓷。发现当  $x=0.3$ , 也就是接近相图上的 MPB, 压电常数  $d_{33}$  达到  $391 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$ ; 在该成分时, 获得最高的介电常数 ( $\sim 9000$ ) 和最低的矫顽场 ( $\sim 2.41 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ )。

相对于陶瓷块体材料, 压电薄膜材料在铁电集成器件 (如空间科学用的非挥发性抗辐射铁电存储器、热释电红外探测器等) 等应用领域具有很多优势。铁电集成学应用的关键是高质量铁电薄膜技术的突破。而铁电薄膜大多组分复杂, 有时还要进行掺杂改性, 其制备要比普通单组元材料复杂得多。制备铁电薄膜方法包括以下 3 大类: ① 溶胶 - 凝胶法。② 物理气相沉积法。③ 化学气相沉积法。

Piorra 等人 [23] 利用脉冲激光沉积法 (Pulsed Laser Deposition, PLD), 在  $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  衬底上获得了  $0.5\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3$ - $0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  薄膜, 并且测

得较高的压电常数,  $d_{33}$  高达  $80 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$ , 这接近于 PZT 薄膜的性能, 显示出该无铅压电薄膜材料的极好的应用前景。

为了进一步理解该“基于三重临界点的准同型相界”新理论的物理机制, 我们课题组生长了 BZT-50BCT 成分固溶体的单晶。单晶材料具有独特的优点: 具有周期性的结构, 便于物理机制的研究; 物理性能具有各向异性, 可以通过选择特殊切型获得最优的压电性能; 单晶的压电效应更加显著, 压电常数更高, 其压电性能往往高于同类的陶瓷材料。如: 弛豫铁电单晶  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  (PZNT) 和  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  (PMNT) 的压电性能明显高于其共同成分的陶瓷材料。

本文主要介绍了利用溶胶-凝胶法制备  $50\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3$ - $50(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  的薄膜及用 4 椭球反射腔式红外聚焦浮区单晶炉生长了该成分的单晶。利用 X 射线衍射仪确定了薄膜和晶体的物相; 用原子力显微镜 (AFM) 表征了薄膜的表面形貌, 包括晶粒大小及粗糙度; 用 TFAalyzer2000HS 铁电测试系统测试了样品的电滞回线。同时研究了气氛对晶体生长和晶体透过光谱的影响。

## 2 实验

**薄膜的制备:** 采用乙酸钡 ( $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), 乙酸钙 ( $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 硝酸氧锆 ( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 钛酸丁酯 ( $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ) 做为制备 BZT-BCT 前驱液的原料。冰醋酸、乙醇以及去离子水做为溶剂, 最后得到制备薄膜用的合适的溶胶-凝胶前驱体。利用匀胶机 (kw-4A 型, 中科院微电子所), 将所制得的前驱体滴加到  $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  基片上匀涂, 得到薄膜, 进行不同温度热处理, 以备性能测试。

**晶体生长:** 晶体生长时采用陶瓷多晶料作为籽晶, 分别在  $\text{O}_2$  和  $\text{Ar}$  气氛下生长出 2 个晶体样品。上下晶转速控制在  $15 \sim 20 \text{ r/min}$ , 上下料棒的下降速度为  $5 \text{ mm/h}$ 。晶体生长结束后, 以  $200 \text{ }^\circ\text{C/h}$  的速率降至室温。

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 测试

图 2 为粉体和经过  $950, 1000, 1050 \text{ }^\circ\text{C}$  晶化热处理后的 XRD 曲线。从图中可以看出, 样品晶化良好, 几乎没有杂峰, 为单一的钙钛矿结构相, 且 (110) 面显示较强的衍射峰强度。随着温度升高, 各峰强度增加, 晶化增强。

### 3.2 表面形貌分析

用原子力显微镜 (AFM) 观察了样品的表面形貌和

晶粒尺寸, 如图 3 所示。从图可以看出, 晶体表面较平整, 粗糙度低于  $20 \text{ nm}$ , 晶粒平均尺寸在  $20 \text{ nm}$  左右。

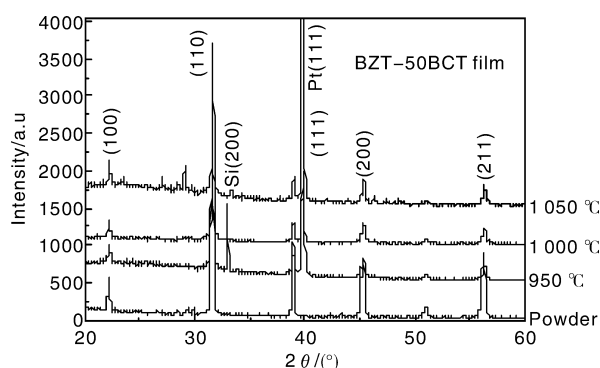


图 2 前驱体及不同温度下热处理的 BZT-50BCT 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2 The XPD pattern of precursor and BZT-50BCT film treated at different temperature

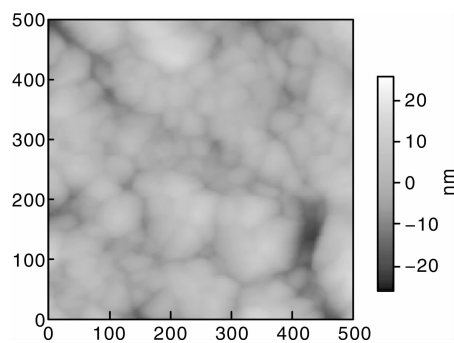


图 3 BZT-50BCT( $950 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 的 AFM 图像

Fig. 3 AFM of BZT-50BCT

### 3.3 铁电性能测试

图 4 为室温施加不同电压下, BZT-50BCT 薄膜的极化-电压 (P-V) 滞后曲线, 从图中可以看出, 回线表现出不完全饱和的形状, 这是由于在高电场情况下, 高的漏电流导致的。造成这种结果的原因可能是, 被捕获在晶界处的局域氧空位钉扎电畴从而导致高的漏电流和极化损失。从图 4 还可以看出, 随着外加电场的增大, 剩余极化强度 ( $P_r$ ) 呈增加趋势。今后还需要进一步提高薄膜的质量, 降低漏电流。

### 3.4 气氛对晶体生长的影响

如图 5a 和图 5b 为在  $\text{O}_2$  和  $\text{Ar}$  气氛下生长的晶体及  $\text{O}_2$  中退火后晶体的变化。结果表明在  $\text{Ar}$  气氛下晶体生长较容易, 通过 XRD 确定不同气氛下生长的晶体均为单一的  $\text{BaTiO}_3$  相, 无其他杂相 (图 5c)。

### 3.5 晶体的透光光谱和电滞回线

用  $\text{Ar}$  气氛下生长的晶体, 从中间切下一片, 在退火前后分别测试其紫外可见透过光谱 (图 6) 和室温下的

P-E loop(图7), 结果表明退火后晶体的透过率明显提高。

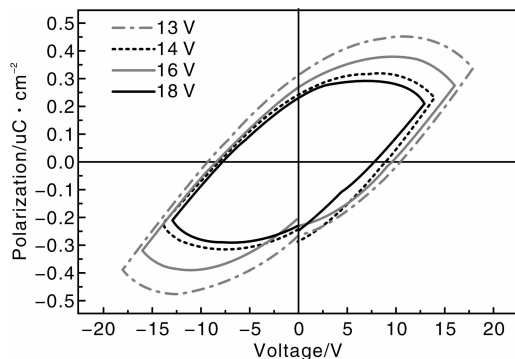


图4 不同电场下 BZT-50BCT 薄膜(950 °C)的电滞回线

Fig. 4 P-E hysteresis loops of BZT-50BCT thin films

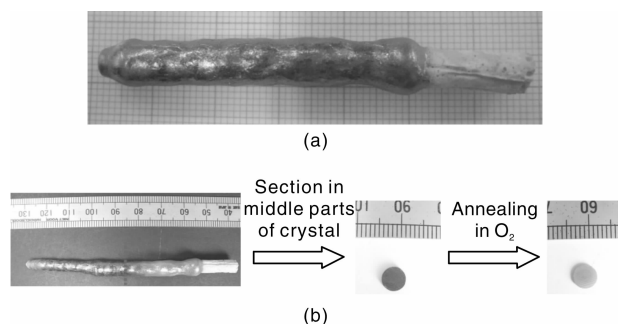


图5 不同气氛下生长的 BZT-50BCT 晶体:  $\text{O}_2$  气氛下(a), Ar 气氛下(b), 和晶体的 XRD(c)

Fig. 5 BZT-50BCT crystals grown under different atmosphere, (a)  $\text{O}_2$ , (b) Ar, and (c) XRD pattern of as-grown crystal

退火之前由于较大的漏电流, 测不到样品的 P-E loop, 但是退火后, 观察到较大的铁电性能, 如图7所示。而且随着外界施加电压的增加, 极化强度增强。由图可以确定矫顽场  $E_c$  约为 83.7 V/mm, 最大极化强度  $P_r$  约为 10  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。尽管最大极化强度  $P_r$  比文献报导的陶瓷样品低一些, 但是值得注意的是在本实验中, 样品未极化。在下一步研究中, 我们会对极化后的晶体样品进行铁电性能测试。

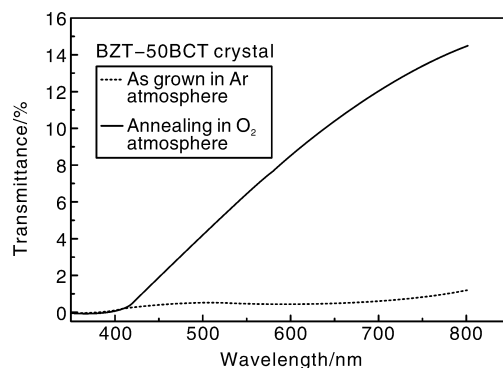


图6 BZT-50BCT 晶体的紫外-可见透过光谱

Fig. 6 UV-Vis transmittance spectra of BZT-50BCT crystal

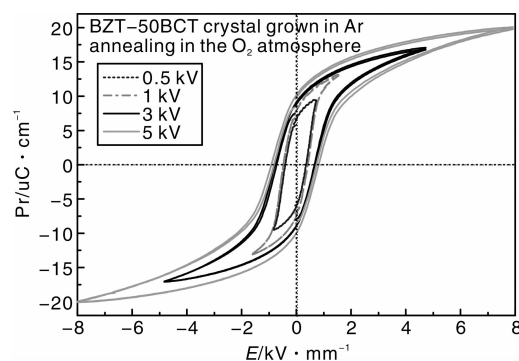


图7 Ar 气氛下 BZT-50BCT 晶体 P-E loop

Fig. 7 P-E loop of BZT-50BCT crystal grown under Ar atmosphere

## 4 结论与展望

利用溶胶-凝胶法制备了 BZT- $x$ BCT 的薄膜, 实验证明可以获得 BZT- $x$ BCT 的单相, 且薄膜表面平整。铁电性能结果表明, 漏电流较大, 薄膜质量需要进一步提高。

通过浮区炉生长了 BZT- $x$ BCT 的晶体, 研究了气氛对晶体生长的影响, 发现在 Ar 气氛下晶体生长较容易, 在  $\text{O}_2$  中退火晶体的透过率提高, 今后需要进一步改进晶体生长工艺, 提高晶体质量, 从而提高其铁电、压电性能。

为进一步理解“基于三重临界点的准同型相界”新理论的物理机制, 需要在以下几个方面进一步展开工作:

(1) 生长该成分的高质量单晶。进一步研究准同型相界附近晶体不同切型的压电、铁电性能, 及其微观结构和铁电畴相关的动力学效应, 以期获得该组成单晶在准同型相界上, 对晶体超高压电性能最大贡献的晶向, 这在基础理论及应用前景方面都具有重要意义。

(2) 高质量薄膜的制备。高性能压电薄膜在 MEMS 器件中是很有应用前景的, 越来越受到材料科学和工业

界的关注。尝试其它制备薄膜的方法,如磁控溅射等,进一步提高薄膜的质量,并可以和 PZT 薄膜相比,以利于今后器件应用。

**致 谢** 晶体生长和测试得到了日本 National Institute for Materials Science (NIMS) 的 Hideo Kimura 教授的大力支持,在此表示衷心的感谢。

## 参考文献 References

- [1] Uchino K. *Ferroelectric Devices* [M]. New York: Marcel Dekker, 2000; Chapter 7.
- [2] Jaffe B. *Piezoelectric Ceramics* [M]. New York: Academic, 1971; Chapter 7.
- [3] Takenaka T, Nagata H. Current Status and Prospects of Lead-Free Piezoelectric Ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25: 2 693 – 2 700.
- [4] Zhao Xiangyong (赵祥永), Zhang Qinhuai (张钦辉), Sun Renbing (孙仁兵), *et al.* *The Growth and Properties of NBT-BT Lead-Free Piezoelectric Single Crystal with High Quality* (高质量 NBT-BT 无铅压电单晶生长及性能研究) [R]. Ningbo: 15th National Crystal Growth and Materials Conference, 2009.
- [5] Smolenskii G A, Isupov V A, Agranovskaya A I, *et al.* New Ferroelectrics of Complex Composition [J]. *Soviet Physics Solid State*, 1961, 2 (11): 2 651 – 2 654.
- [6] Jamieson P B, Abrahams S C, Bernstein J L. Ferroelectric Tungsten Bronze-Type Crystal Structure. II. Barium Sodium Niobate  $\text{Ba}(4+x)\text{Na}(2-2x)\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  [J]. *Chem Phys*, 1969 (50): 4 352 – 4 363.
- [7] Fu H X, Cohen R E. Polarization Rotation Mechanism for Ultra-high Electromechanical Response in Single-Crystal Piezoelectrics [J]. *Nature (London)*, 2000, 403: 281 – 283.
- [8] Ahart M, Somayazulu M, Dera P, *et al.* Origin of Morphotropic Phase Boundaries in Ferroelectrics [J]. *Nature (London)*, 2008, 451: 545 – 548.
- [9] Wada S, Suzuki S, Noma T, *et al.* Enhanced Piezoelectric Property of Barium Titanate Single Crystals with Engineered Domain Configurations [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1999, 38: 5 505 – 5 516.
- [10] Noheda B, Cox D E, Shirane G, *et al.* Polarization Rotation via a Monoclinic Phase in the Piezoelectric 92%  $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ -8%  $\text{PbTiO}_3$  [J]. *Phys Rev Lett*, 2001, 86 (17): 3 891 – 3 894.
- [11] Bellaiche L, Garcia A, Vanderbilt D. Finite-Temperature Properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  Alloys from First Principles [J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 84 (23): 5 427 – 5 430.
- [12] Ahluwalia R, Lookman T, Saxena A, *et al.* Domain-Size Dependence of Piezoelectric Properties of Ferroelectrics [J]. *Phys Rev B*, 2005, 72 (1): 014 112 – 014 113.
- [13] Damjanovic D. Contributions to the Piezoelectric Effect in Ferroelectric Single Crystals and Ceramics [J]. *J Am Ceram Soc*, 2005, 88 (10): 2 663 – 2 676.
- [14] Kutnjak Z, Petzelt J, Blinc R. The Giant Electromechanical Response in Ferroelectric Relaxors as a Critical Phenomenon [J]. *Nature (London)* 2006, 441: 956 – 959.
- [15] Kutnjak Z, Blinc R, Ishibashi Y. Electric Field Induced Critical Points and Polarization in Relaxor Ferroelectrics [J]. *Phys Rev B*, 2007, 76: 104 102 – 104 108.
- [16] Jin Y M, Wang Y U, Khachatryan A *et al.* The Ferroelectric Adaptive Phase Theory [J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 197 601 – 197 604.
- [17] Liu W, Ren X. Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Gramics [J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 257 602 – 257 605.
- [18] Salje E K H. *Phase Transition in Ferroelastic and Coelastic Crystals* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1990.
- [19] Jaffe B, Cook W R, Jaffe H. *Piezoelectric Ceramics* [M]. New York: Academic Press, 1971.
- [20] Bao Huixin, Zhou Chao, Xue Dezhen, *et al.* A Modified Lead-Free Piezoelectric BZT-xBCT System with Higher  $T_c$  [J]. *J Phys D: J Phys D: Appl Phys*, 2010, 43: 65 401.
- [21] Gao Jinghui, Xue Dezhen, Wang Yu, *et al.* Microstructure Basis for Strong Piezoelectricity in Pb-Free  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ -( $\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}$ ) $\text{TiO}_3$  Ceramics [J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 092 901.
- [22] Tan Zhongwen, Fu Weiguo, Deng Xiangyun, *et al.* Ferroelectric and Piezoelectric Properties of  $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ -( $\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}$ ) $\text{TiO}_3$  Ceramics Prepared by Sol-Gel Technique [J]. *Advanced Materials Research Vol*, 2011, 148 – 149: 480 – 485.
- [23] Piorra A, Petraru A, Kohlstedt H, *et al.* Piezoelectric Properties of 0.5( $\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.7}\text{TiO}_3$ )-0.5[ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ ] Ferroelectric Lead-Free Laser Deposited thin Films [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109: 104 101.