

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20170519.003

Al₂O₃掺杂BaTi_{0.85}Sn_{0.15}O₃陶瓷的制备及性能表征

朱谷城, 胡波平, 万美茜, 周耐根*

(南昌大学 材料科学与工程学院, 南昌 330031)

摘要: 通过传统固相二次烧结法来制备xwt% Al₂O₃(x=0、1.0、1.5)/BaTi_{0.85}Sn_{0.15}O₃(BTS)陶瓷。研究了掺杂不同含量Al₂O₃对BTS陶瓷的微观结构、介电性能及挠曲电性能的影响。结果表明, 掺杂Al₂O₃的BTS陶瓷不改变陶瓷的晶体结构, 仍为标准钙钛矿结构晶型; Al₂O₃的掺入能够有效降低晶粒尺寸, 具有明显的细晶作用。随着Al₂O₃含量的增大, Al₂O₃/BTS陶瓷的介电常数减小, 介电损耗得到明显改善, 居里峰逐渐宽化且向温度高的方向偏移。Al₂O₃/BTS陶瓷的挠曲电系数随着Al₂O₃含量的增加和测试环境温度的升高均减小。此外, Al₂O₃/BTS陶瓷的挠曲电系数和介电常数之间存在一种近线性关系, 但当温度非常接近于居里温度时, 这种线性关系减弱。

关键词: 锡钛酸钡(BTS); Al₂O₃掺杂; 微观结构; 介电性能; 挠曲电性能**中图分类号:** TB321 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)03-0647-06

Preparation and properties characterization of Al₂O₃ doping BaTi_{0.85}Sn_{0.15}O₃ ceramics

ZHU Gucheng, HU Boping, WAN Meiqian, ZHOU Naigen*

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: xwt% Al₂O₃(x=0, 1.0, 1.5)/BaTi_{0.85}Sn_{0.15}O₃(BTS) ceramics were prepared by the traditional secondary solid state reaction method. And the effects of BTS ceramics doped with Al₂O₃ on the microstructure, dielectricity and flexoelectricity were studied. The results show that BTS ceramics doped with Al₂O₃ are still the standard perovskite crystal structure, Al₂O₃ reduces the size of the grain effectively. When Al₂O₃ doping amount increases, the dielectric constant of Al₂O₃/BTS ceramics decreases, the dielectric loss of Al₂O₃/BTS ceramics decreases, the Curie peaks broaden and shift to the high temperature direction. With the increase of Al₂O₃ content and test temperature, the flexoelectric coefficient of Al₂O₃/BTS ceramics decreases. And there is a near linear relationship between the coefficient of deflection and dielectric constant of Al₂O₃/BTS ceramics, but when the temperature is very close to the Curie temperature, the linear relationship is weakened.

Keywords: BaTi_{0.85}Sn_{0.15}O₃(BTS); Al₂O₃ doping; microstructure; dielectricity; flexoelectricity

近年来, 挠曲电效应作为一种新型的力电耦合效应引起了科研工作者的广泛关注^[1], 挠曲电效应在压力显微镜、应变梯度传感器、曲率传感器和新型压电复合材料等领域具有很好的应用^[2-3]。Ma等^[4]通过实验发现, 在高介铁电陶瓷中具有显著增强的挠曲电效应。研究表明, 在钛酸钡体系中挠曲电效应尤其显著, 居里温度以上的BaTiO₃等效挠曲电系数达100 μC/m^[5], 是用于研究挠曲电效应的良好材料。

钛酸钡陶瓷材料是一种非常重要的高介铁电体陶瓷, 其具有良好的挠曲电性能、介电性能及较低的介电损耗^[6-8], 在电容器、制动器、传感器等领域具有十分广泛的应用^[9-11]。钛酸钡是典型的钙钛矿结构, 具有四方晶系、六方晶系、立方晶系、斜方

收稿日期: 2017-03-14; 录用日期: 2017-05-08; 网络出版时间: 2017-05-19 13:37

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170519.003>

基金项目: 国家自然科学基金(51561022; 51361022)

通讯作者: 周耐根, 博士, 教授, 研究方向为功能陶瓷、有限元仿真及分子动力学模拟 E-mail: ngzhou@ncu.edu.cn

引用格式: 朱谷城, 胡波平, 万美茜, 等. Al₂O₃掺杂BaTi_{0.85}Sn_{0.15}O₃陶瓷的制备及性能表征[J]. 复合材料学报, 2018, 35(3): 647-652.ZHU Gucheng, HU Boping, WAN Meiqian, et al. Preparation and properties characterization of Al₂O₃ doping BaTi_{0.85}Sn_{0.15}O₃ ceramics[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(3): 647-652 (in Chinese).

晶系和三斜晶系五种晶系。然而,制备纯的钛酸钡陶瓷材料需要较高烧结温度,制备效率低,损耗能量大,并且钛酸钡材料的居里温度远高于室温,无法满足器件使用温度的要求。目前国内外研究者主要对钡基钙钛矿陶瓷中A位取代的钛酸锶钡(BTS)进行掺杂改性,研究掺杂稀土元素、金属氧化物及硼硅系玻璃等物质对BTS陶瓷材料微观结构和介电性能的影响^[12-13],以期得到符合各领域生产实际中所需性能的钛酸钡陶瓷材料。考虑对钛基钙钛矿陶瓷中B位取代的BTS的掺杂改性和挠曲电效应方面的相关报道很少。为了拓宽增强挠曲电性材料的选择范围,给挠曲效应研究提供实验基础,本文选用居里温度在室温附近的BaTi_{0.85}Sn_{0.15}O₃(BTS)为研究对象^[14],研究Al₂O₃掺杂对BTS陶瓷的微观结构、介电性能和挠曲电性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

无水乙醇,分析纯,天津大茂化学试剂厂;钛酸钡(BaTiO₃),化学纯,麦克林湖北分公司;碳酸钡(BaCO₃),分析纯,台山市化工厂有限公司;SnO₂,分析纯,麦克林湖北分公司;导电银胶,化学纯,广州尤特新材料有限公司。

1.2 样品的制备及测试

将原料BaTiO₃、BaCO₃、SnO₂按化学计量比进行称量,称重后的粉末加入无水乙醇,利用湿法球磨将粉末混合均匀,球磨机转速为400 r/min,球磨时间为4 h。球磨后的粉末烘干过96 μm筛后,按质量分数加入Al₂O₃粉末后再次球磨,球磨机转速为400 r/min,球磨时间为4 h。精磨后的粉

末烘干,加入质量分数为5 wt%聚乙烯醇溶液进行造粒,球粒的大小控制在250 μm。造粒后的BTS粉末在压力为15 MPa下压制成直径Φ50 mm的素坯。素坯在1 300℃下进行烧结,保温3 h后自然冷却至室温。制得掺杂Al₂O₃的BTS陶瓷,按照测试所需的样品尺寸将陶瓷片切割成(5 mm×5 mm×1 mm和30 mm×5 mm×1 mm)长条片,并根据需要在陶瓷片上涂布银电极。

用X射线衍射仪(XRD, D/Max-III C, Rigaku, Tokyo, Japan)对样品的物相成分进行分析;用扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta 200f, Tokyo, Japan)对样品的表面形貌进行观察。使用宽带介电谱仪(Concept 40, Novocontrol, Germany)和阻抗分析仪(E4294A, Agilent, Palo Alto, CA)对样品的介电性能进行测试。用悬臂梁测试系统对样品的挠曲电性能进行测试^[14]。

2 结果与讨论

2.1 掺杂Al₂O₃对BTS微观结构的影响

图1为室温下xwt%Al₂O₃(x=0、1.0、1.5)/BTS陶瓷的XRD衍射图谱。可以看出,陶瓷样品均为标准钙钛矿结构,掺杂Al₂O₃并未改变BTS陶瓷晶体的结构。这是由于Al³⁺和Ti⁴⁺发生置换,Al³⁺全部进入BTS钙钛矿晶体中形成固溶体。Al³⁺半径与Ti⁴⁺的半径相近,并且钛酸钡晶格中的氧八面体的结构紧凑,Al³⁺不太可能进入间隙位置,进入晶格的可能性较大,取代Ti⁴⁺在晶格中的位置^[15]。当Al³⁺进入钛酸钡晶格时,发生的取代反应方程如下:

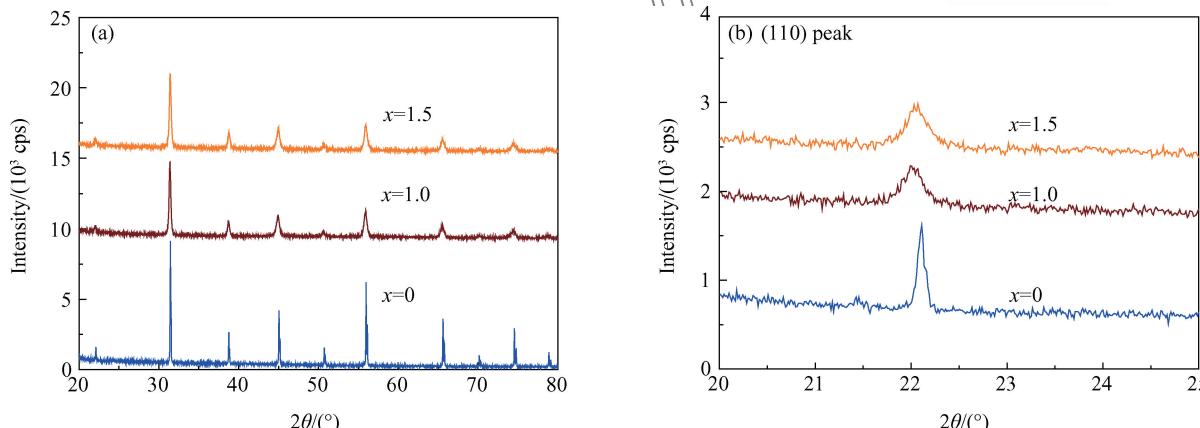
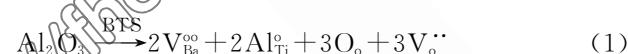


图1 室温下xwt%Al₂O₃(x=0、1.0、1.5)/BTS的XRD衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of the xwt%Al₂O₃(x=0, 1.0, 1.5)/BTS ceramics at room temperature

式中: V_{Ba}^{oo} 表示 Ba 离子空位且带有 2 个单位负电荷; $\text{Al}_{\text{Ti}}^{\text{l}}$ 表示 Al 离子取代 Ti 离子晶格位置且带有 1 个单位负电荷; $V_{\text{O}}^{..}$ 表示 O 离子空位且带有 2 个单位正电荷。

由图 1(b)可以看出, 随着 Al_2O_3 含量的增加, 衍射峰向着低角度方向偏移, 即摊杂 Al_2O_3 会改变 BTS 的晶格参数。结合布拉格方程 $2d \sin \theta = k\lambda$ 可知, BTS 晶胞的晶面间距随着 Al_2O_3 含量的增大而增大。

图 2 为室温下 $x\text{wt\% Al}_2\text{O}_3$ ($x=0$ 、 1.0 、 1.5) BTS 陶瓷的 SEM 图像。可以看出, 摊杂 Al_2O_3 能够显著改变 BTS 陶瓷的微观结构, 随着 Al_2O_3 含量的增加, 晶粒的尺寸慢慢减小, 晶粒逐渐细化。因此摊杂 Al_2O_3 能够促进 BTS 陶瓷晶粒的细化。这是由于外来离子会在晶界处优先富集, 阻碍了晶界的进一步移动, 从而导致晶粒的生长受到一定的抑制。随着 Al_2O_3 含量的增加, Al^{3+} 会在晶界处聚集, 从而使晶粒的生长变慢, 即晶粒的尺寸逐渐减小^[16]。此外, 在 $1.0\text{wt\% Al}_2\text{O}_3/\text{BTS}$ 和 $1.5\text{wt\% Al}_2\text{O}_3/\text{BTS}$ 陶瓷的 SEM 图像中还出现了一些体积

特别大的晶粒, 使晶粒的大小差异变得比较大。这是由于晶界的移动速度在烧结温度变得很高时会变快, 导致各晶粒的生长速率不同, 从而使晶粒的大小变得不均匀^[17]。

2.2 摊杂 Al_2O_3 对 BTS 陶瓷介电性能的影响

图 3 为不同测试频率下 $x\text{wt\% Al}_2\text{O}_3$ ($x=0$ 、 1.0 、 1.5)/BTS 陶瓷的介电常数与损耗因数随温度变化的曲线。可以看出, 在不同的测试频率下, $x\text{wt\% Al}_2\text{O}_3/\text{BTS}$ 陶瓷的介电常数随温度的变化关系具有相同规律, 即随着温度升高, 介电常数先升高后下降。其中无摊杂 BTS 最大介电常数达到 $25\,000$ (100 Hz)。同一样品中的介电常数随测试频率的升高而降低, 其相变峰也随着测试频率的增大而越趋平缓。这是由于 BTS 陶瓷的介电常数受偶极子极化程度影响较大, 而偶极子极化由于受介质内粘滞作用的影响, 使其极化程度有时间依赖性。在低的测试频率条件下, 偶极子由于有充足的时间跟上电场变化, 从而使其极化完全。随着测试频率的升高, 偶极子极化逐渐慢于电场的变化, 导致极化程度降低, 从而使介电常数减小^[18]。

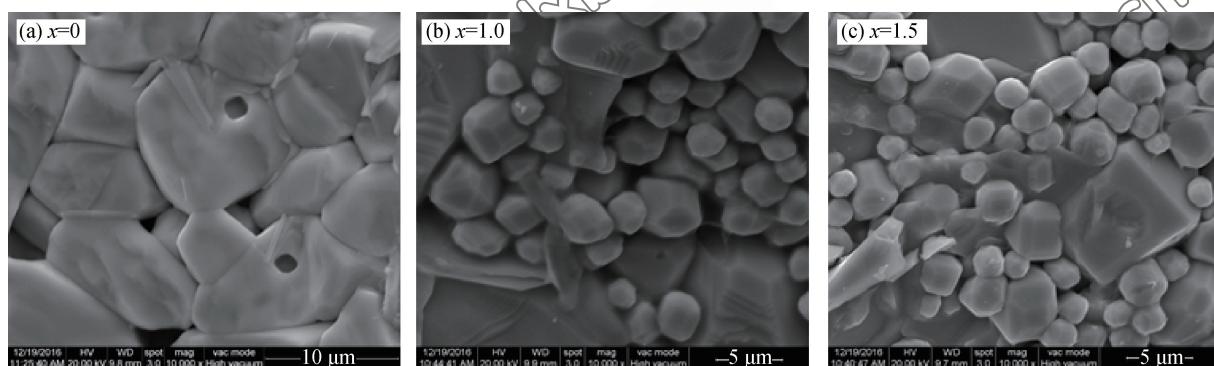


图 2 室温下 $x\text{wt\% Al}_2\text{O}_3/\text{BTS}$ 的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of the $x\text{wt\% Al}_2\text{O}_3/\text{BTS}$ ceramics at room temperature

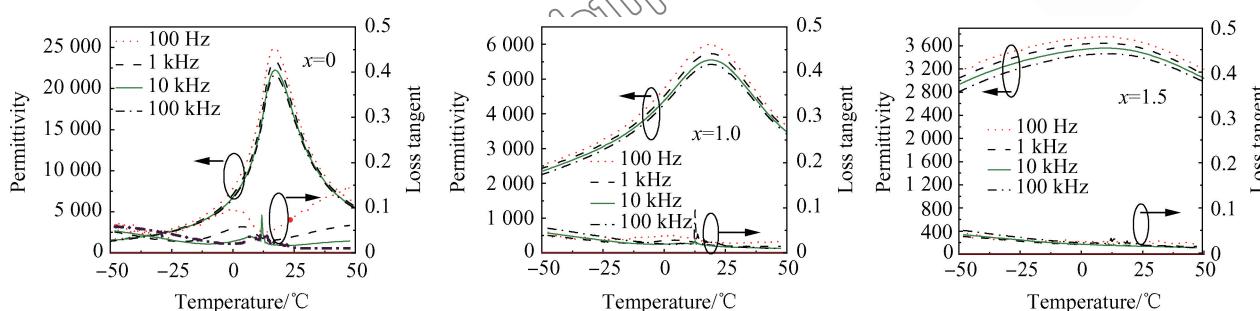


图 3 在不同的测试频率($f=0.1, 1, 10, 100\text{ kHz}$)时 $x\text{wt\% Al}_2\text{O}_3$ ($x=0, 1.0, 1.5$)/BTS 的介电常数与损耗因数随温度变化的曲线

Fig. 3 Permittivity and dielectric loss of the $x\text{wt\% Al}_2\text{O}_3$ ($x=0, 1.0, 1.5$)/BTS ceramics as a function of temperature at different frequencies ($f=0.1, 1, 10, 100\text{ kHz}$)

从图3中还可以看出, Al_2O_3 的掺入使BTS陶瓷的介电损耗得到了明显改善, 并随着 Al_2O_3 含量的增大, 样品的介电损耗不断降低, 无掺杂时介电损耗为0.8, 而当掺杂浓度为1.5wt%时达到了0.02。结合XRD图谱和SEM图像分析, 掺杂 Al_2O_3 形成了固溶体, 会使钛酸钡点阵结构发生畸变和产生缺陷, 造成电导损耗和驰豫损耗, 然而随 Al_2O_3 含量的增大, 晶粒的尺寸逐渐减小, 自发极化的强度也会在一定程度下有所减弱, 从而使晶粒在受到外电场的作用时偶极子的位能减小, 因此导致BTS陶瓷的介电损耗降低^[19]。

图4为在测试频率为1kHz时, $x\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0, 1.0, 1.5$)/BTS陶瓷的介电常数随温度的变化曲线。可以看出, 掺杂 Al_2O_3 的BTS陶瓷的介电常数小于未掺杂的BTS陶瓷的介电常数, 并且随着掺杂比例的增大而减小。这是由于掺杂的 Al^{3+} 取代了半径较大的 Ti^{4+} 产生阳离子空位, 使BTS陶瓷晶体晶格结构发生畸变, 易产生自发极化, 导致介电常数减小^[18]。此外, Al_2O_3 作为低介电常数材料, 在制备样品的过程中也会产生低介电常数的玻璃相, 从而导致晶粒的导电性能有所下降, 进而造成BTS陶瓷的介电常数降低^[20]。从图4还可以看出, 随着 Al_2O_3 含量的增大, 各材料的居里温度略有上升。这是由于 Al^{3+} 取代 Ti^{4+} , 形成氧空位, 改变了 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 之间的平衡作用力, 离子之间的排斥增大, Ti^{4+} 静态位移难以形成, 因此导致各样品的居里温度随着 Al_2O_3 含量的增大而略有增加^[21]。随着 Al_2O_3 含量的增大, 各样品的居里峰逐渐变宽, 呈现明显的相变弥散效应特征, 由原来正常的铁电体逐渐转变为弥散铁电体。这是

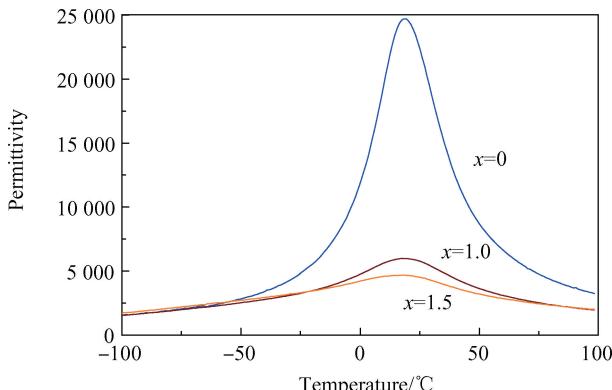


图4 测试频率为1kHz时, $x\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0, 1.0, 1.5$)/BTS陶瓷的介电常数随温度变化

Fig.4 Permittivity of $x\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0, 1.0, 1.5$)/BTS ceramics as a function of temperature at 1kHz

由于 Al^{3+} 离子进入BTS晶格内部, 同时也会在晶界处形成偏析, 使其聚集在晶粒表面, 产生了顺电相和铁电相同时存在的区域, 从而导致材料介温曲线的宽峰现象^[22]。

图5为室温下 $x\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0, 1.0, 1.5$)/BTS陶瓷的介电常数-频率曲线。可以看出, 各样品的介电常数随测试频率的增大而减小, 其值与上文中的介电-温度曲线保持一致。

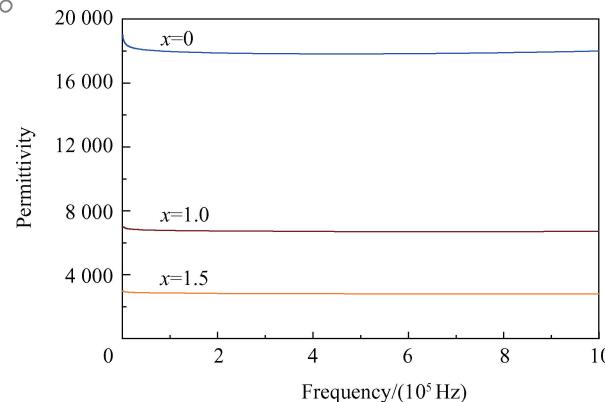


图5 室温下 $x\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0, 1.0, 1.5$)/BTS陶瓷的介电常数随测试频率变化

Fig.5 Permittivity of $x\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0, 1.0, 1.5$)/BTS ceramics samples as a function of frequency at room temperature

2.3 掺杂 Al_2O_3 对BTS陶瓷挠曲电性能的影响

图6为室温下 $x\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0, 1.0, 1.5$)/BTS陶瓷挠曲电极化与应变梯度的关系。实验测试的频率为10Hz, 远低于悬臂梁的谐振频率, 因此, 陶瓷的振动可以视为准静态。图中直线的斜率即为BTS陶瓷的挠曲电系数, 可以看出, BTS陶

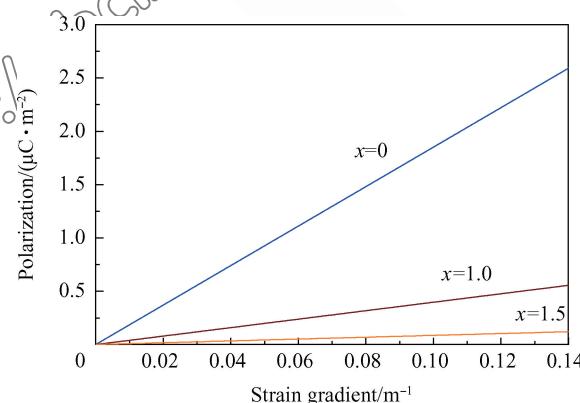
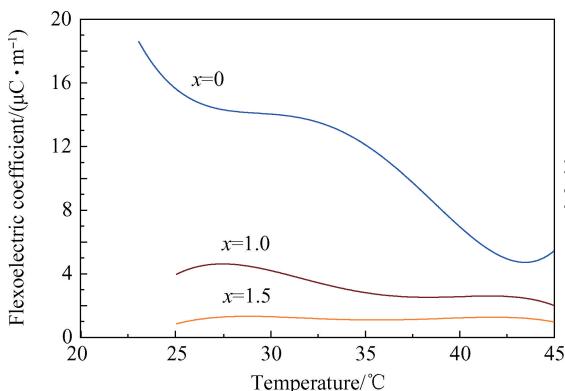


图6 室温下 $x\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0, 1.0, 1.5$)/BTS陶瓷挠曲电极化与应变梯度的关系

Fig.6 Flexoelectric polarization as a function of strain gradient in the $x\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0, 1.0, 1.5$)/BTS ceramics at room temperature

瓷的挠曲电系数随着 Al_2O_3 含量的升高而降低。这是由于 Al^{3+} 与 Ti^{4+} 置换, BTS 陶瓷的晶格常数增大, 导致了初始电荷分离(电极化), 内部应变状态无法诱导 BTS 从立方相到铁电相的转变, 但弱化了挠曲电极化强度, 即表现为挠曲电系数减小。图 7 为 $x\text{wt\% Al}_2\text{O}_3/\text{BTS}$ 陶瓷挠曲电系数随温度变化曲线。可以看出, $x\text{wt\% Al}_2\text{O}_3/\text{BTS}$ 陶瓷挠曲电系数随温度的升高而减小。这是由于挠曲电效应与材料的相变过程密切相关, 在相变温度附近, 铁电体中有顺电相微区的存在, 极化方向易受外界应力梯度影响而重新定向, 导致比较大的挠曲电极化响应。当温度升高逐渐远离相变温度时, 极性微区减少, 响应变弱, 导致挠曲电系数减小。此结果与 Catalan 等和 Hong 等^[23-24] 的研究结果相似。

图 8 为 $x\text{wt\% Al}_2\text{O}_3(x=0, 1.0, 1.5)/\text{BTS}$ 陶瓷挠曲电系数与介电常数之间的关系图。可以看出, $x\text{wt\% Al}_2\text{O}_3/\text{BTS}$ 陶瓷的挠曲电系数和介电常数之间存在一种近线性关系, 当温度非常接近于居里温度时, 这种线性关系被减弱。这是由于晶体结构的不稳定性, 即当温度接近于相变温度时局部极化可以很容易地由外部应变梯度诱导, BTS 陶瓷的挠曲电系数会有较大的改变, 挠曲电系数与介电常数之间出现非线性增强的现象。此结果与由 Biancoli 等^[25] 提出的结果一致。这个结果与上文中的 BTS 陶瓷的介电常数随着 Al_2O_3 含量的增大而减小也是一致的。

图 7 $x\text{wt\% Al}_2\text{O}_3(x=0, 1.0, 1.5)/\text{BTS}$ 陶瓷

在高于其对应的居里温度范围内挠曲电系数随温度变化

Fig. 7 Transverse flexoelectric coefficients of all the $x\text{wt\% Al}_2\text{O}_3$ ($x=0, 1.0, 1.5$) /BTS ceramics as a function of temperature above their Curie temperature

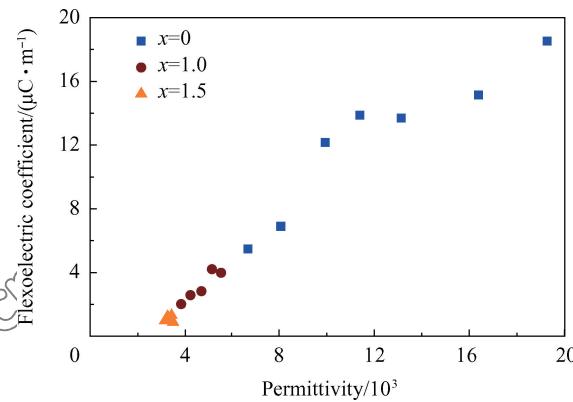
图 8 $x\text{wt\% Al}_2\text{O}_3(x=0, 1.0, 1.5)/\text{BTS}$ 陶瓷
挠曲电系数与介电常数之间的关系

Fig. 8 Transverse flexoelectric coefficients of $x\text{wt\% Al}_2\text{O}_3$ ($x=0, 1.0, 1.5$) /BTS ceramics as a function of permittivity

3 结 论

- (1) 换杂 Al_2O_3 能够有效的细化 $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$ (BTS) 陶瓷晶粒尺寸, 随着 Al_2O_3 含量的增大, BTS 陶瓷均呈标准的钙钛矿结构。
- (2) BTS 陶瓷的介电常数随着 Al_2O_3 含量的增大而减小, 居里温度略微升高, 居里峰变宽, 呈现明显的相变弥散效应。
- (3) BTS 陶瓷的介电损耗随着 Al_2O_3 含量的增大而有所改善。无掺杂时介电损耗为 0.8, 掺杂浓度为 1.5 wt% 则降低到了 0.02。
- (4) BTS 陶瓷的挠曲电系数随着 Al_2O_3 含量的增大和测试环境温度的升高而减小, 和介电常数之间存在一种近线性关系, 这种线性关系在温度非常接近于居里温度时减弱。

参 考 文 献:

- [1] JIANG X N, HUANG W B, ZHANG S J. Flexoelectric nano-generator: Materials, structures and devices[J]. Nano Energy, 2013, 2(6): 1079-1092.
- [2] HUANG W, KWON S R, ZHANG S, et al. A trapezoidal flexoelectric accelerometer[J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2014, 25(3): 271-277.
- [3] KWON S R, HUANG W, ZHANG S, et al. Flexoelectric sensing using a multilayered barium strontium titanate structure [J]. Smart Materials and Structures, 2013, 22(11): 115017.
- [4] MA W, CROSS L E. Observation of the flexoelectric effect in relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics[J]. Applied Physics Letters, 2001, 78(19): 2920-2921.
- [5] MA W, CROSS L E. Flexoelectric of barium titanate[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(23): 232902-232903.

- [6] 吴再辉, 秦珊, 白帆, 等. 阻抗渐变高介电钛酸钡/聚酰亚胺复合薄膜的设计与制备[J]. 复合材料学报, 2016, 33(12): 2712-2717.
- WU Z H, QING S, BAI F, et al. Design and fabrication of high-dielectric BaTiO₃/polyimide composite film with impedance gradient[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(12): 2712-2717 (in Chinese).
- [7] IANCULESCU A, BERGER D, VIVIANI M, et al. Investigation of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ceramics prepared from powders synthesized by the modified Pechini route[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(13-15): 3655-3658.
- [8] BEDNORZ J G, MULLER K A. Sr_{1-x}Ca_xTiO₃: An XY quantum ferroelectric with transition to randomness[J]. Physical Review Letters, 1984, 52(25): 2289-2292.
- [9] QI J Q, LIU B B. Dielectric properties of barium zirconate titanate (BZT) ceramics tailored by different donors for high voltage applications[J]. Solid State Sciences, 2012, 14(10): 1520-1524.
- [10] 王丽娟, 高致香, 谢遵园, 等. BaTiO₃@Cu 核-壳复合粒子电/磁双响应性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(4): 844-849.
- WANG L J, GAO M X, XIE Z Y, GAO L X. Electromagnetic response of BaTiO₃ @ Cucore-shell composite particles [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(4): 844-849 (in Chinese).
- [11] 汪宁, 张波萍, 赵磊, 等. (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.94}Zr_{0.056}Sn_{0.004})O₃ 无铅压电陶瓷电学性能和 Curie 温度的协同调控[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(12): 1686-1693.
- WANG N, ZHANG B P, ZHAO L, et al. Optimization of electrical properties and curie temperature of (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.94}Zr_{0.056}Sn_{0.004})O₃ lead-free piezoelectric ceramics[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2016, 44(12): 1686-1693 (in Chinese).
- [12] 殷佳, 黄新友, 岳振星, 等. Nd₂O₃掺杂对 BCZT 无铅压电陶瓷性能和结构的影响[J]. 电子元件与材料, 2016, 35(2): 22-25.
- YIN J, HUANG X Y, YUE Z X, et al. Influence of Nd₂O₃ doping on the properties and structure of BCZT lead-free piezoelectric ceramics[J]. Electronic Components and Materials, 2016, 35(2): 22-25 (in Chinese).
- [13] CUI Y R, LIU X Y, YUAN C L, et al. Preparation and properties of Sm₂O₃ doped (Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃-Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ lead-free piezoelectric ceramics[J]. Journal of Inorganic Materials, 2012, 27(7): 731-734.
- [14] SHU L L, WEI X Y, JIN L, et al. Enhanced direct flexoelectricity in paraelectric phase of Ba(Ti_{0.87}Sn_{0.13})O₃ ceramics [J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(15): 152904.
- [15] 张茜, 董桂霞, 吕易楠, 等. ZnAl₂O₄ 和 La₂O₃ 对 Ca_{0.61}Nd_{0.26}TiO₃-MgTiO₃ 复合陶瓷介电性能的影响[J]. 复合材料学报, 2017, 34(4): 859-864.
- ZHANG X, DONG G X, LV Y N, et al. Effect of ZnAl₂O₄ and La₂O₃ on dielectric properties of Ca_{0.61}Nd_{0.26}TiO₃-MgTiO₃ composite ceramics[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(4): 859-864 (in Chinese).
- [16] 林榕, 黄瑞南, 胡勇, 等. MgTiO₃掺杂对 BST 基电容器陶瓷介电性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2015, 34(10): 23-26.
- LIN R, HUANG R N, HU Y, et al. Influence of MgTiO₃ doping on dielectric properties of BST based capacitor ceramics[J]. Electronic Components and Materials, 2015, 34(10): 23-26 (in Chinese).
- [17] 沈振江, 邝丽娜. 固相法烧结温度对钛酸钡陶瓷介电性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(2): 320-324.
- SHE Z J, BING L N. Influence of sintering temperature on the dielectric properties of barium titanate ceramics synthesized by solid state reaction [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015, 34(2): 320-324 (in Chinese).
- [18] 吕静, 党智敏. 低热膨胀系数纳米碳化硅/聚酰亚胺复合薄膜的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2011, 28(6): 41-45.
- LV J, DANG Z M. Preparation and properties of nano SiC/polyimide composite films with low thermal expansion characteristic[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(6): 41-45 (in Chinese).
- [19] 何伟, 李斌, 张其士. 低介电常数无铅高压陶瓷电容器材料[J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26(2): 281-283.
- HE W, LI B, ZHANG Q T. Lead-free ceramics capacitor materials of low dielectric constant and high voltage[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2008, 26(2): 281-283 (in Chinese).
- [20] 陈维, 王冲, 陈寿田. MgTiO₃ 对 SrTiO₃-Bi₂O₃nTiO₂ 系统的微观结构和介电性能的影响[J]. 西安交通大学学报, 1997, 31(4): 7-11.
- CHEN W, WANG C, CHEN S T. The influence of microstructure and dielectric property of MgTiO₃ in SrTiO₃-Bi₂O₃nTiO₂ system[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 1997, 31(4): 7-11 (in Chinese).
- [21] 张磊, 钟维烈, 彭毅萍, 等. 钛酸锶钡的铁电相变与晶胞体积的关联[J]. 物理学报, 2000, 49(7): 1371-1376.
- ZHANG L, ZHONG W L, PENG Y P, et al. A correlation between the ferroelectric phase transition and the cell volume in barium-strontium titanate[J]. Acta Physica Sinica, 2000, 49(7): 1371-1376 (in Chinese).
- [22] 张鹤凌, 梁辉, 徐廷献. Fe₂O₃ 的掺杂对 BaSn_{0.11}Ti_{0.89}O₃ 陶瓷介电性能的影响[J]. 压电与声光, 2003, 25(4): 312-314.
- ZHANG H L, LIANG H, XU T X. Influence of Fe₂O₃ doping on dielectric properties of BaSn_{0.11}Ti_{0.89}O₃ based ceramic [J]. Piezoelectric and Acoustooptics, 2003, 25(4): 312-314 (in Chinese).
- [23] CATALAN G, SINNAMON L J, GREGG J M. The effect of flexoelectricity on the dielectric properties of inhomogeneously strained ferroelectric thin films[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2004, 16(13): 2253-2264.
- [24] HONG J W, VANDERBILT D. First-principles theory and calculation of flexoelectricity[J]. Physical Review B, 2013, 88(17): 174107.
- [25] BIANCOLI A, FANCHER C M, JONES J L, et al. Breaking of macroscopic centric symmetry in paraelectric phases of ferroelectric materials and implications for flexoelectricity[J]. Nature Materials, 2015, 14(2): 224-229.