

مطالعه تاثیر افزودنی‌های CuO و CeO₂ بر خواص الکتریکی پیزوسرامیک‌های عاری از سرب (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃

نوع مقاله: علمی پژوهشی

راضیه حیاتی^۱، مینا توانگر^۲، محمد فیاضی^۳

^۱ مهندسی مواد، الکتروسرامیک، دانشگاه یاسوج

^۲ مهندسی مواد، شناسایی و انتخاب مواد، دانشگاه یاسوج

^۳ مهندسی مواد، متالوژی استخراجی، دانشگاه یاسوج

* r.hayati@yu.ac.ir

چکیده:

در این پژوهش پیزوسرامیک‌های (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ (BCZT) با استفاده از روش متداول زینتر سرامیک‌ها سنتز شدند. به منظور کاهش دمای زینتر و بهبود خواص الکتریکی از افزودنی‌های CeO₂ و CuO استفاده گردید و برای وارد کردن این اکسیدها به ترکیب BCZT دو حالت بکار گرفته شد. در حالت اول ۰/۱٪ مولی CeO₂ با مواد اولیه سازنده BCZT ترکیب و موازنه ترکیب مورد نظر طی انجام شد که Ce⁴⁺ در مکان Aی ساختار پروسکایت BCZT قرار بگیرد [(Ba_{0.85}Ca_{0.15})_{0.999}Ce_{0.001}](BCCeZT): (Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ و در حالت دوم، ۰/۱٪ مولی CuO با مواد اولیه ترکیب شد و با در نظر گرفتن اینکه Cu²⁺ وارد مکان Bی ساختار می‌شود، فرمول (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})_{0.999} BCCuZT: (Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ نوشته شد. بعد از انجام فرایند کلسیناسیون، مقدار ۰/۰۴٪ وزنی از افزودنی‌های CuO و CeO₂ به ترکیب‌های سنتز شده فوق افزوده شد. اولی به ترکیب BCCeZT اضافه و ترکیب BCCuZT + 0.04 wt.% CuO ایجاد شد و دومی با اضافه شدن به BCCuZT ترکیب BCCuZT + 0.04 wt.% CeO₂ را تشکیل داد. این چهار ترکیب در دمای ۱۳۵۰°C زینتر شدند و ریزساختار و ترکیب شیمیایی آن‌ها توسط آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش اشعه X بررسی گردید. تغییرات قطبش و کرنش با میدان الکتریکی توسط مدار ساینر-تاور اصلاح شده در فرکانس ۱Hz اندازه‌گیری شد. تغییرات نفوذپذیری با دما نیز با استفاده از دستگاه LCR متر مجهز به ستاپ ثابت دما اندازه‌گیری گردید. طبق نتایج بدست آمده، این افزودنی‌ها ضمن کاهش دمای زینتر باعث بهبود رفتار دی الکتریک سرامیک BCZT شدند. ترکیب BCCuZT + 0.04 wt.% Ce بهترین خواص دی الکتریک، فروالکتریک و پیزوالکتریک (ε_r=۳۵۸۵، S_{max}=۰/۰۴۷٪ (در میدان ۰/۵kV/mm)، P_r=۱۵C/cm²، d₃₃*=۹۶۷pm/V) بود که در مقایسه با نمونه BCZT خالص خواص الکتریکی بهبود قابل ملاحظه‌ای داشت.

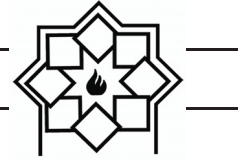
اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۷ دی ۱۳۹۷

پذیرش: ۱۲ مرداد ۱۳۹۸

کلید واژه:

پیزوسرامیک BCZT، اکسید مس، سریا، زینتر، خواص دی الکتریک



۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، ترکیب‌های بر پایه تیتانات زیرکونات سرب (Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃, PZT) به خاطر خواص پیژوالکتریک و الکترومکانیکی عالی بیشترین کاربرد را در میان مواد پیژوالکتریک داشته‌اند. به خاطر سمی بودن سرب و نگرانی‌های زیست محیطی، تلاش‌های گسترده‌ای برای یافتن ترکیب‌های بدون سرب با خواص الکتریکی مشابه انجام گرفته است [۱]. علی‌رغم این که تیتانات باریم (BaTiO₃, BT) اولین ترکیب پیژوالکتریک بدون سرب است که در سال‌های ۴۳-۱۹۴۰ معرفی شد [۲]، در سال‌های اخیر بیشترین حجم مطالعات به خانواده‌های نایوبات‌های قلیایی-سدیم-پتاسیم ((K,Na)NbO₃) و تیتانات بیسموت-سدیم ((Bi,Na)TiO₃) اختصاص یافته است. با این که این دو گروه از خواص پیژوالکتریک بهتری نسبت به تیتانات باریم برخوردار می‌باشند، همچنان در مقایسه با ترکیب‌های بر پایه PZT خواص پیژوالکتریک ضعیف‌تری از خود نشان می‌دهند [۳].

محلول جامد (Ba,Zr)TiO_{3-x}(Ba,Ca)TiO₃(BZT-xBCT) از خانواده تیتانات باریم، ترکیب نوپایی است که با داشتن خواص پیژوالکتریک معادل با PZT به یک رقیب جدی برای پیژوالکتریک‌های پایه سرب تبدیل شده است. در سال ۲۰۰۹، لیو و رن با دستیابی به خواص دی‌الکتریک، پیژوالکتریک و فروالکتریک قابل توجه برای ترکیب (Ba_{0.85}Ca_{0.15}) O₃ (Ti_{0.9}Zr_{0.1})، موج جدیدی در توسعه پژوهش در این خانواده از ترکیب‌های بدون سرب ایجاد کردند [۴]. ضرایب پیژوالکتریک معادل و حتی بزرگتر از انواع PZT نرم ($d_{33} > 500 \text{ pC/N}$ و $d_{33}^* (0.5 \text{ kV/mm}) \approx 1100 \text{ pm/V}$) نشان

از توان بالایی این ترکیب برای رقابت با ترکیب‌های پایه‌ی سربی دارد. سیستم BCZT نیز همانند سایر پروسکایت‌های فروالکتریک از یک سری معایب برخوردار است که تاکنون نتوانسته جایگزین سیستم‌های فروالکتریک پایه سربی شود. بر خلاف سیستم‌های پایه سربی، ناحیه‌ی مرز فازی PPT^۱ در سیستم BZT-BCT شدیداً وابسته به دما است. سایر مشکلات مربوط به این سیستم دمای کوری پایین ($\sim 85^\circ\text{C}$) و دمای زینتر بالای آن ($\sim 1500^\circ\text{C}$) می‌باشند. کمک زینترهایی چون CeO₂ [۵-۷]، Y₂O₃ [۸] و CuO [۹] علاوه بر کاهش دمای زینتر تا 1350°C ، ضرایب d_{33} ترکیب BZT-50BCT را نیز حفظ کرده‌اند.

در این تحقیق افزودنی‌های سریم و مس به دو صورت آلاینده و کمک زینتر به ترکیب BCZT اضافه شدند و تاثیر آن‌ها بر کاهش دمای زینتر و ریزساختار و خواص دی‌الکتریک، فروالکتریک و پیژوالکتریک ترکیب BCZT بررسی گردید.

۲- فعالیت‌های تجربی

ترکیب BCZT با استفاده از روش متداول سنتز حالت جامد تهیه شد. مواد اولیه‌ی مورد استفاده که همگی متعلق به شرکت Alfa-Aesar بودند، عبارتند از: کربنات باریم (۹۹/۸٪)، کربنات کلسیم (۹۹/۵٪)، اکسید تیتانیوم (۹۹/۶٪)، اکسید زیرکونیوم (۹۹/۵٪)، اکسید مس (۹۹/۵٪) و اکسید سریم (۹۹/۹٪). مواد اولیه طبق فرمولاسیون مورد نظر توزین شدند. در حالت اول ۰/۱٪ مولی CeO₂ با مواد اولیه سازنده BCZT ترکیب و موازنه ترکیب مورد نظر طوری انجام شد

¹ Polymorphic Phase Transition



استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM (SEM; TESCAN, Vega 3, Czech Republic) سطوح پولیش شده و سونش حرارتی شده نمونه‌های موجود مورد بررسی قرار گرفت. به منظور اندازه‌گیری خواص الکتریکی، سطوح نمونه‌ها با استفاده از خمیر نقره (Silver paste, Gwent group of companies, Gwent, United Kingdom) الکتروگذارای و برای حصول اطمینان از اتصال اهمیک در دمای 800°C به مدت ۳۰ دقیقه حرارت دهی شدند. تغییرات کرنش تک قطبی و دوقطبی با میدان الکتریکی توسط مدار ساینر-تاو^۱ اصلاح شده و مجهز به یک سنسور جابجایی نوری (Model D63, Philtec Inc., Annapolis, USA) با استفاده از سیگنال‌های مثلی یک قطبی و دوقطبی 0.5 و 3kV/mm و در فرکانس ۱ هرتز بررسی گردید. تغییرات نفوذپذیری با دما با استفاده از دستگاه ال سی آر متر (LCR Meter 6020, GW Instek, Taiwan) مجهز به ستاپ اندازه‌گیری دما در محدوده دمایی $150-250^{\circ}\text{C}$ اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ الگوی پراش اشعه‌ی X نمونه‌های BCZT آلائیده شده با سربیم و مس در دمای تف جوشی 1350°C را نشان می‌دهد. تمام پیک‌ها بر اساس الگوی پراش استاندارد تیتانات باریم با ساختارهای تتراگونال، رموهدرال و ارتورمبیک و گروه‌های فضایی $R\bar{3}m$ ، $P4mm$ و $A2m$ مشخصه‌یابی شدند. تمام نمونه‌ها از فاز پروسکایت BCZT تشکیل شده و هیچ فاز ثانویه‌ای در الگوی پراش مشاهده نشد. در نتیجه می‌توان

که Ce^{4+} در مکان A ساختار پروسکایت BCZT قرار بگیرد: $[(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})_{0.999}\text{Ce}_{0.001}](\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ (BCCeZT) و در حالت دوم، 0.1% مولی CuO با ماده اولیه ترکیب شد و با در نظر گرفتن اینکه Cu^{+2} وارد مکان B ساختار می‌شود، فرمول $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})[(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})_{0.999}\text{Cu}_{0.001}]\text{O}_3$: BCCuZT نوشته شد. بعد از انجام فرایند کلسیناسیون در دمای 1250°C ، مقدار 0.4% وزنی از افزودنی‌های CuO و CeO_2 به ترکیب‌های سنتز شده افزوده شد. اولی به ترکیب BCCeZT اضافه و ترکیب $\text{BCCeZT} + 0.04\text{ wt.}\% \text{CuO}$ ایجاد شد و دومی با اضافه شدن به BCCuZT $+ 0.4\text{ wt.}\%$ ترکیب $\text{BCCuZT} + 0.4\text{ wt.}\% \text{CeO}_2$ را تشکیل داد. مخلوط سازی و خردایش توسط آسیاب سیاره‌ای درون ظروف استوانه‌ای پلی اتیلنی با استفاده از گلوله‌های زیرکونیایی و در محیط اتانول به مدت ۵ ساعت انجام شد. سپس محتویات ظروف در خشک کن با دمای 90°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند و پودرهای سنتز شده با اعمال فشار اولیه به صورت قرص‌هایی با قطر 10mm و ضخامت حدود $1/5\text{mm}$ شکل‌دهی شدند و با استفاده از دستگاه اعمال فشار ایزواستاتیک سرد (KCIP303, Iran)، فشار نهایی 300MPa بر نمونه‌ها اعمال شد. نمونه‌ها در بوتله‌های زیرکونیایی درپوشیده در دمای 1350°C به مدت ۴ ساعت تف جوشی شدند.

شناسایی ساختار بلوری فازهای موجود با استفاده از تکنیک پراش اشعه‌ی X (D8 Advance, Bruker Inc., Germany) با تابش $\text{Cu } k\alpha$ ، گام‌های 0.2° و زمان نگهداری ۱ ثانیه انجام و به کمک نرم افزار X-pert high score فازهای موجود و ساختار بلوری آن‌ها ارزیابی شد. با

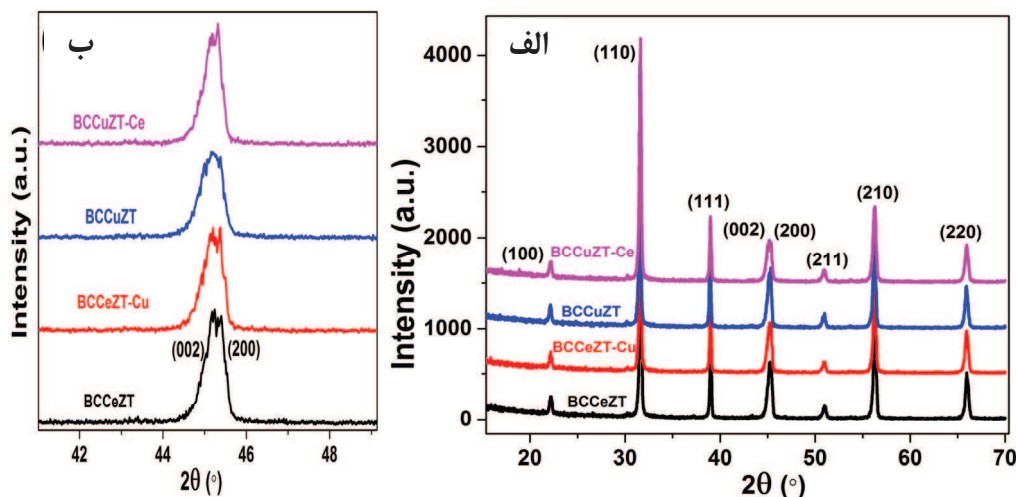
¹ Sawyer Tower



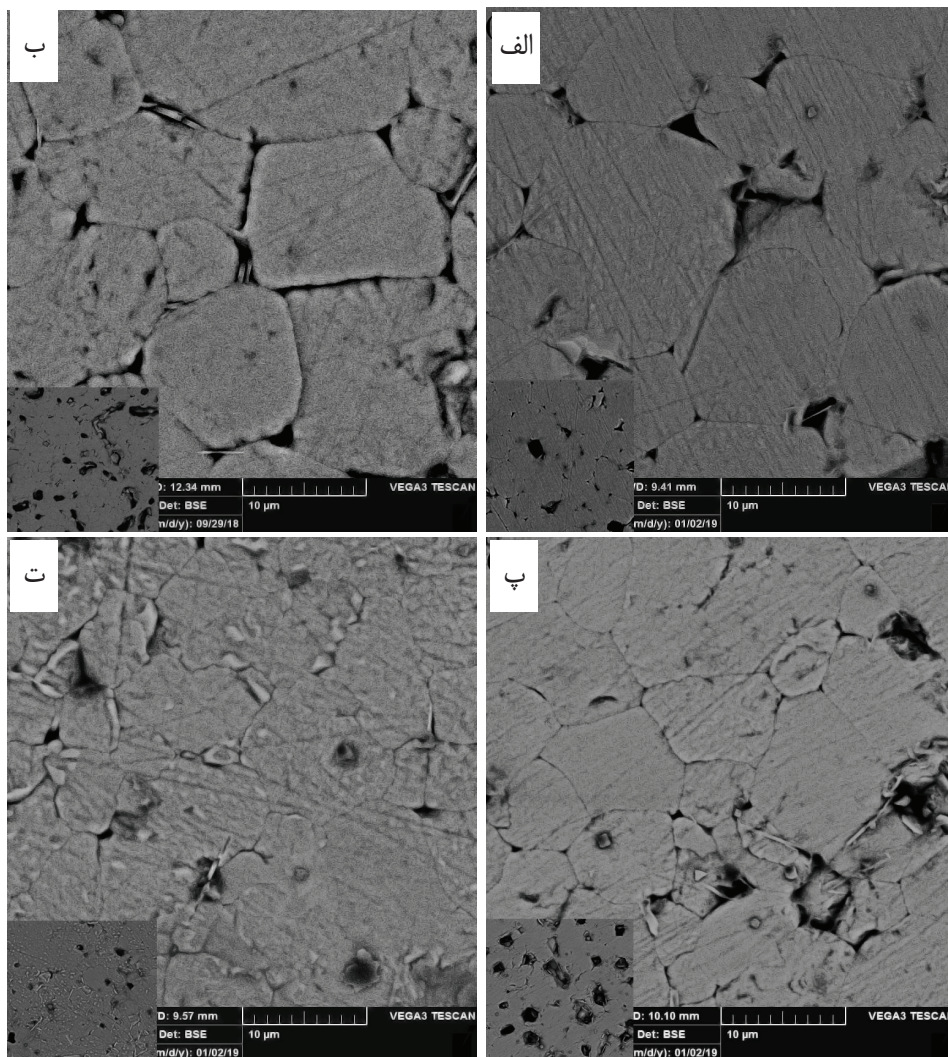
کویی و همکاران [۹]، تاثیر افزودن مقادیر کمتر از ۱/۸٪ وزنی سریم بر خواص الکتریکی BCZT بررسی شد. طبق نتایج XRD در این ترکیب‌ها در همه مقادیر دو فاز تتراگونال و رمبوهدرال همزمان در ساختار وجود دارند که با نتایج بدست آمده در این تحقیق هم خوانی دارد.

شکل ۲ تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های BCZT آلاییده شده با سریم و مس را با هم مقایسه می‌کند. تصاویر با بزرگنمایی کمتر در داخل اشکال برای مقایسه میزان تخلخل‌ها نشان داده شده‌اند. این تصاویر از سطوح پولیش و سونش حرارتی شده‌ی این نمونه‌ها تهیه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه‌های BCCeZT و BCCeZT-Cu در مقایسه با نمونه‌های بر پایه مس ریزساختار دانه درشت‌تری دارند. طبق شکل ۲-b، اضافه کردن مس به نمونه BCCeZT باعث افزایش تخلخل‌های ساختار شده است، اما شکل ۲-d نشان می‌دهد که با اضافه شدن سریم به نمونه BCCuZT تخلخل‌های ریزساختار کمتر شده است و یک سرامیک متراکم ایجاد شده است.

استنباط کرد که حلالیت Ce و Cu در ترکیب BCZT بیش از مقادیر استفاده شده در این مطالعه می‌باشد. در شکل ۱-b به منظور بررسی دقیق‌تر پیک‌های مشخصه‌ی ساختار، الگوی پراش در بازه ۴۷-۴۴° بسط داده شده است و شکافت این پیک‌ها موید فروالکتریک بودن ترکیب‌ها و هم پوشانی چند پیک در این منطقه می‌باشد که نشان می‌دهند ترکیب BCZT در دمای اتاق از ترکیب حداقل دو ساختار مختلف که معمولاً رمبوهدرال-تتراگونال یا اورتورمیک-تتراگونال است، تشکیل شده است. به جز نمونه BCCuZT در سه نمونه دیگر به وضوح شکافت پیک ۴۵° قابل رویت می‌باشد. در مورد ترکیب BCCu_{0.1}ZT طبق اظهارات کویی و همکاران اضافه کردن مقادیر ۰/۰۸-۰/۰۶٪ وزنی مس به ساختار BCZT باعث تغییر ساختار به رمبوهدرال می‌شود و در اطراف زاویه ۲θ=۴۵° تنها می‌توان صفحات (۲۰۰) را شناسایی کرد [۷]. اما در نمونه BCCe_{0.1}ZT+0.04Cu تنها ۰/۰۴٪ وزنی مس وارد شده است و حضور همزمان دو فاز فروالکتریک در دمای اتاق با شکافت پیک زاویه ۴۵° تایید می‌گردد. در بررسی دیگر توسط



شکل ۱- الف) الگوی پراش اشعه‌ی X نمونه‌های BCZT حاوی سریم و مس که در دمای ۱۳۵۰°C تف جوشی شدند، ب) پیک گسترده شده زاویای ۴۷-۴۴°



شکل ۲- تصاویر SEM سطوح سونش حرارتی شده نمونه‌های

(الف BCCeZT، ب BCCeZT+Cu، پ BCCuZT و ت) BCCuZT+Ce زینتر شده در دمای 1350°C .

نمونه‌های بر پایه سریم (BCCeZT و BCCeZT+Cu) دماهای کوری بالاتری دارند. این رفتار بخاطر جانشینی مس بعنوان یک آلاینده پذیرنده^۱ در مکان‌های B ساختار و ریزساختار دانه ریزتر نمونه‌های بر پایه مس می‌باشد [۱۰ و ۱۱]. در مقابل افزودن سریم در مکان‌های A ساختار BCZT با ایجاد یک پیزوالکتریک نرم^۲ باعث افزایش نسبی

شکل ۳ تغییرات خواص دی‌الکتریک ϵ و $\tan\delta$ با دما برای نمونه‌های BCZT اصلاح شده با سریم و مس در بازه‌ی دمای محیط تا 150°C و در فرکانس ۱kHz را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود ماکزیمم مقدار ثابت دی‌الکتریک به جز ترکیب BCCuZT+Ce برای تمام نمونه‌های تقریباً یکسان است. از طرفی مقادیر دمای کوری با افزودن مس به ترکیب اولیه BCZT کاهش یافته است و

¹ Acceptor

² Soft Piezoelectric

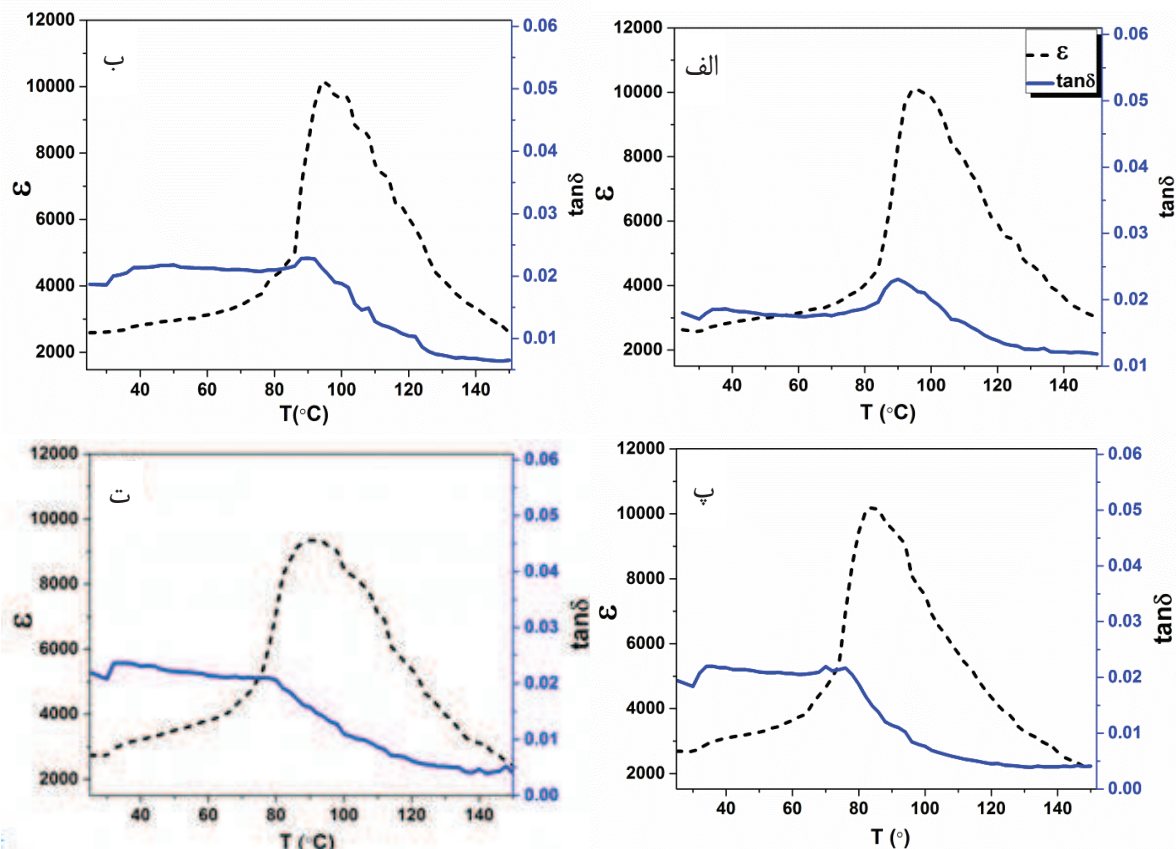


اندازه دانه و بیشتر شدن دمای کوری شده است. معادلات تعادل بار بصورت زیر می‌باشند:

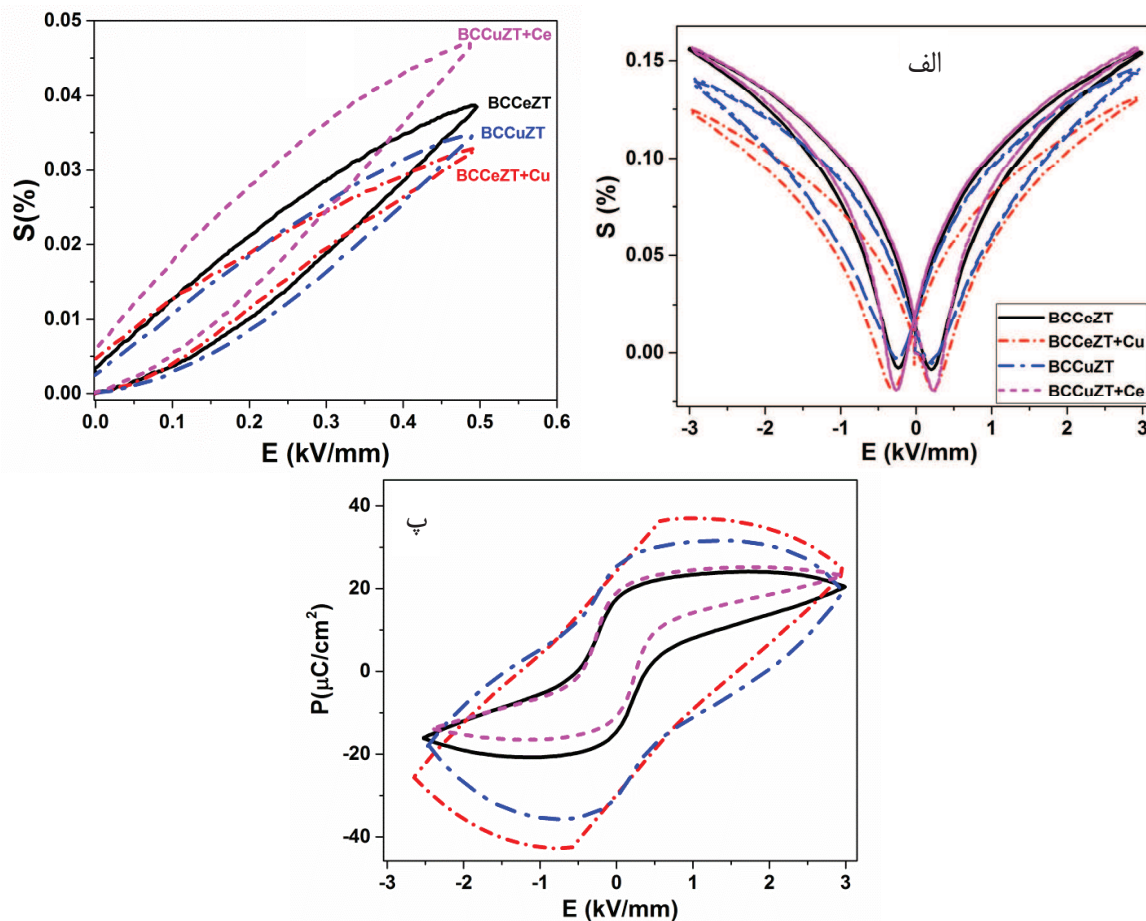


در نمونه آلاینده شده با مس، پس از جانشینی Cu²⁺ در مکان‌های B ساختار BCZT، جاهای خالی اکسیژنی برای جبران بار ایجاد می‌شود که باعث القای رفتار پیروالکتریک سخت می‌شود و در نمونه‌های آلاینده شده با Ce³⁺ با جانشینی سریم در محل‌های A ساختار، جاهای خالی باریوم یا کلسیم ایجاد می‌شود که باعث ایجاد خاصیت

پیروالکتریک نرم می‌شود. شکل ۴ (الف تا ت) منحنی‌های کرنش-میدان تک قطبی و دو قطبی و منحنی‌های هیستریزس قطبش-میدان در حالت دو قطبی برای نمونه‌های BCZT آلاینده شده با سریم و مس را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود افزودن مس به نمونه BCCeZT باعث کاهش ماکزیمم مقدار کرنش تک قطبی و دو قطبی شد، اما در مقابل اضافه کردن سریم به ترکیب BCCuZT باعث بهبود قابل توجه رفتار ماده گردید و کرنش ماکزیمم برای این ترکیب با افزایش قابل ملاحظه‌ای همراه بود.



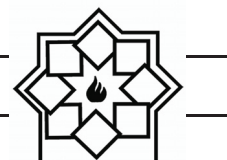
شکل ۳- تغییرات نفوذپذیری دی الکتریک و فاکتور اتلاف با دما در فرکانس اندازه گیری ۱ kHz برای ترکیب‌های (الف) BCCeZT، (ب) BCCeZT+Cu، (پ) BCCuZT و (ت) BCCuZT+Ce در دمای زینتر ۱۳۵۰ °C.



شکل ۴- نمودارهای هیستریزیس کرنش-میدان در حالت تک قطبی (الف) و دو قطبی (ب) و قطبی دو قطبی (پ) در فرکانس اندازه گیری ۱ Hz برای نمونه های BCZT اصلاح شده با سریم و مس در دمای زینتر 1350°C .

که قبلاً با جانشینی سریم در مکان های A ساختار به یک پیزوالکتریک نرم تبدیل شده بود، باعث افت خواص پیزوالکتریک شده است. منحنی های هیستریزیس قطبش شکل ۴-ب در نمونه های BCCeZT+Cu و BCCuZT به حالت اشباع نرسیده اند که این امر حکایت از هدایت الکتریکی ناشی از وجود تخلخل ها و جاهای خالی اکسیژنی در این سرامیک ها دارد که باعث عبور جریان از نمونه و مانع از رسیدن قطبش به حالت اشباع شده است. همین امر باعث کم شدن مقدار کرنش تک قطبی در این نمونه ها در مقایسه با دو نمونه دیگر گردیده است.

همان طور که در قسمت قبل گفته شد، حضور آلاینده های پذیرنده مثل مس، با ایجاد جاهای خالی اکسیژنی باعث سخت شدن رفتار ماده می شود و انتظار می رود مقادیر کرنش با کاهش همراه باشد، که در مورد نمونه BCCuZT این رفتار مشاهده شد. اما اضافه کردن یک افزودنی دهنده مثل سریم شرایط را بهبود داده و با حذف جاهای خالی اکسیژنی از ترکیب BCCuZT یک پیزوالکتریک نرم ایجاد کرده است و افزایش کرنش ماکزیمم در نمونه BCCuZT+Ce به خوبی موید این رفتار می باشد. در مقابل افزودن یک آلاینده پذیرنده (مس) به ترکیب BCCeZT



جدول ۱- خلاصه خواص الکتریکی نمونه‌های BCZT آلائیده شده با سریم و مس در دمای زینتر ۱۳۵۰ °C.

مرجع	d_{33}^* @ 0.5 kV	S_{max} @ 0.5 kV	T_c (°C)	$\tan\delta$ @ R.T	ϵ_r @ R.T	نام ترکیب
[۱۲]	۷۷۰	۰/۰۳۷	۹۱	۰/۰۲۸	۲۶۶۲	BCZT
این کار	۷۹۳	۰/۰۴۱	۹۶	۰/۰۱۹	۲۷۲۲	BCCeZT
این کار	۶۶۶	۰/۰۳۳	۹۲	۰/۰۴	۲۸۷۵	BCCeZT+Cu
این کار	۷۱۶	۰/۰۳۵	۸۴	۰/۰۲۶	۲۷۱۲	BCCuZT
این کار	۹۶۷	۰/۰۴۷	۸۸	۰/۰۲۷	۳۵۸۵	BCCuZT+Ce

شده با سریم و مس با استفاده از روش متداول سرامیک‌ها سنتز شدند. اثر افزودن سریم و مس به تنهایی و همزمان بر ریزساختار، خواص دی الکتریک، فروالکتریک و پیژوالکتریک این سرامیک‌ها مطالعه شد. بررسی ساختار فازها با استفاده از آنالیز پراش اشعه‌ی X، وجود فاز پروسکایت خالص بدون هیچ گونه فاز ثانویه را تایید کرد. نتایج SEM نشان داد که نمونه‌های آلائیده شده با سریم در مقایسه با نمونه‌های بر پایه مس ساختار دانه درشت تر و متراکم‌تری داشتند و افزودن سریم به ترکیب BCCuZT ضمن اصلاح ریزساختار باعث افزایش ثابت دی الکتریک در دمای اتاق، بهبود کرنش ماکزیمم در حالت تک قطبی و افزایش ضریب پیژوالکتریک سیگنال بزرگ d_{33}^* گردید. بالاترین ضرایب دی الکتریک، فروالکتریک و پیژوالکتریک $\epsilon_r=3585$ ، $S_{max}=0.47\%$ (در میدان $P_f=15C/cm^2$)، $d_{33}^*=967pm/V$ و $P_f=15C/cm^2$ ، $d_{33}^*=967pm/V$ برای ترکیب BCCuZT+Ce در دمای زینتر ۱۳۵۰ °C حاصل شد که نسبت به BCZT خالص در همین دما بهبود قابل ملاحظه‌ای داشته است.

جدول ۱ خلاصه خواص الکتریکی نمونه‌های BCZT اصلاح شده با سریم و مس را نشان می‌دهد. طبق این جدول بیشترین مقدار ثابت دی الکتریک در دمای اتاق به نمونه BCCuZT+Ce تعلق داشت که به خوبی با اطلاعات مربوط به رفتار فروالکتریک این نمونه موافق می‌باشد و این نمونه دارای بیشترین مقدار کرنش تک قطبی و بالاترین ضریب پیژوالکتریک معکوس d_{33}^* بود. دمای کوری این ترکیب اگرچه از دمای کوری BCZT خالص کمی کمتر می‌باشد، اما در مقایسه با ترکیب BCCuZT مقدار بالاتری داشته است. این امر نشان می‌دهد که اضافه کردن مقدار بسیار کمی سریم (۰/۰۴٪) به ترکیب BCCuZT باعث بهبود رفتار دی الکتریک، فروالکتریک و پیژوالکتریک این ترکیب شده است. از طرفی افزودن مس به ترکیب BCCeZT ضمن کاهش دمای کوری باعث کاهش خواص فروالکتریک و پیژوالکتریک این ترکیب شده است.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش پیژوسرامیک‌های بدون سرب BCZT آلائیده



- Materials Science: Materials in Electronics, 2013. 24(2): p. 654-657.
- [9] Cui, Y., et al., Lead-free $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3\text{-Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{-xwt}\%$ CuO ceramics with high piezoelectric coefficient by low-temperature sintering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2012. 23(7): p. 1342-1345.
- [10] C. A. Randall, N. Kim, J.-P. Kucera, W. Cao, and T. R. Shrout, "Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, pp. 677-688, 1998.
- [11] Jigong Hao, Wangfeng Bai, Wei Li, and J. Zhai, "Correlation between the microstructure and electrical properties in high-performance $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 95, pp. 1998-2006, 2012.
- [12] Hayati, R., et al., Effects of Bi_2O_3 additive on sintering process and dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ lead-free piezoceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016. 36(14): p. 3391-3400.
- [1] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E. M. Anton, T. Granzow, and D. Damjanovic, "Perspective on the development of lead-free piezoceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, pp. 1153-1177, 2009.
- [2] L. E. Cross and R. E. Newnham, "History of Ferroelectrics," in *Ceramics and civilization: High-technology ceramics-Past, present and future* vol. III, W. D. Kingery, Ed., ed. USA: The American Ceramic Society Inc., 1986.
- [3] J. Rödel, K. G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura, and D. Damjanovic, "Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, pp. 1659-1681, 2015.
- [4] W. Liu and X. Ren, "Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics," *Physical Review Letters*, vol. 103, p. 257602, 2009.
- [5] Chandrakala, E., et al., Strain-Induced Structural Phase Transition and its Effect on Piezoelectric Properties of $(\text{BZT-BCT})\text{-(CeO}_2\text{)}$ Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016. 99(11): p. 3659-3669.
- [6] Chandrakala, E., J.P. Praveen, and D. Das, Effect of poling process on piezoelectric properties of BCZT – 0.08 wt.% CeO_2 lead-free ceramics. *AIP Conference Proceedings*, 2016. 1728(1): p. 020502.
- [7] Cui, Y., et al., Lead-free $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ceramics with high piezoelectric coefficient obtained by low-temperature sintering. *Ceramics International*, 2012. 38(6): p. 4761-4764.
- [8] Cui, Y., et al., Lead-free $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ceramics with large piezoelectric coefficient obtained by low-temperature sintering. *Journal of*