

超快速高温烧结钛酸钡压电陶瓷的制备及性能

冷森林¹, 刘 强², 曹珍珠², 严 霜², 曹艳萍¹

(1. 铜仁学院材料与化学工程学院, 贵州 铜仁 554300; 2. 内蒙古工业大学化工学院, 呼和浩特 010051)

摘 要: 烧结工艺直接影响陶瓷的显微结构及性能。利用超快速高温工艺制备钛酸钡压电陶瓷, 并与常规烧结工艺制备的钛酸钡陶瓷进行对比。研究了超快速高温烧结电流对钛酸钡陶瓷组成、结构以及性能的影响。结果表明: 超快速高温烧结可以抑制晶粒的生长, 采用超快速高温烧结工艺在电流为 180 A 保温 5 min 后, 钛酸钡陶瓷的室温相对介电常数为 3 450、介电损耗为 1.89%、压电常数为 283 pC·N⁻¹, 这些性能均与常规烧结钛酸钡性能相当, 超快速高温整个烧结时间较常规工艺缩短了 196 倍, 是一种新型高效功能陶瓷烧结方法。

关键词: 钛酸钡; 压电陶瓷; 快速烧结; 性能

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)03-0698-08

网络出版时间: 2023-02-07



Preparation and Property of BaTiO₃ Ceramics by Ultrafast-High Temperature Sintering

LENG Senlin¹, LIU Qiang², CAO Zhenzhu², YAN Shuang², CAO Yanping¹

(1. College of Material and Chemical Engineering, Tongren University, Tongren 554300, Guizhou, China;

2. College of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: Sintering process directly affects the microstructure and properties of ceramics. BaTiO₃ piezoelectric ceramic was sintered by an ultrafast-high temperature sintering method. The result was compared with that of BaTiO₃ sintered by a conventional furnace sintering method. The effect of sintering current on the phase composition, microstructure and property of BaTiO₃ sintered in ultrafast-high temperature sintering method was investigated. Ultrafast-high temperature sintering suppresses the grain growth. After ultrafast sintering at 180 A for 5 min, the superior property with the dielectric constant of 3 450, dielectric loss of 1.89% and piezoelectric constant 283 pC·N⁻¹ is obtained. The whole sintering time is reduced by 196 times, indicating that ultrafast-high temperature sintering is a promising densification method for functional materials.

Keywords: barrium titanate; piezoelectric ceramic; fast sintering; peroperty

高温烧结是陶瓷实现组成、显微结构控制以及获得预期性能的关键步骤^[1-2]。受加热技术限制, 传统陶瓷烧结工艺(CFS)要 10 h 以上才能完成陶瓷的致密化过程, 因此烧结过程是一个典型的耗时耗能过程。在短时间内实现烧结不仅可以大大加速新材料的研究和开发速度, 而且可以抑制高温下元素挥发。但是大多数陶瓷材料的导热系数低且抗热震性能差, 容易在急速升降温的过程中开裂。近年来发

展了放电等离子烧结(SPS)、场辅助烧结(FAST)、闪电烧结(FS)、选区激光烧结(SLS)、感应烧结(IH)以及微波烧结(MH)等各种新型烧结工艺。这些烧结技术往往需要复杂且昂贵的设备而且只适合制备简单形状样品。此外放电等离子烧结、场助烧结、闪电及感应烧结工艺受样品的导电性能、微波或者激光吸收性能的限制^[3-5]。开发设备简单、适用性强的超快速烧结方法对于新材料的研究意义重

收稿日期: 2022-06-22。 修订日期: 2022-10-14。

基金项目: 国家自然科学基金(51767021); 贵州省科技计划(黔科合成果[2021]110); 贵州省教育厅创新团队(KY[2018]030); 无铅压电陶瓷研发(RH2100001551)。

第一作者: 冷森林(1981—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 曹珍珠(1977—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-06-22. Revised date: 2022-10-14.

First author: LENG Senlin (1981—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: lengsenlin@sohu.com

Correspondent author: CAO Zhenzhu (1977—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: czz03@163.com

大。2020 年, 胡良斌等提出了一种新型超快速高温烧结方法(UHS), 利用这种新型烧结工艺在 1 500 °C 保温 30 s 就能烧结得到性能优异的铈酸镧锂固体电解质陶瓷; 1 200 °C 保温 10 s 就能实现 3D 打印复杂形状多孔素坯的烧结^[6]。该研究表明这种新颖的烧结方法有如下特点: 1) 完成烧结的时间极短; 2) 由于不受材料导电性能的限制, 可广泛适用于不同材料的烧结; 3) 加热时间短, 可避免元素挥发, 避免不同组成之间不必要的扩散, 有利于制备新型复合材料; 4) 通过快速升温与降温过程还可以调控材料体系中的亚稳相及氧空位浓度。当前人们已经利用超快速高温烧结方法制备了锂离子固体电解质^[7-9]、稀土铈酸盐^[10]、氧化铝^[11]、氮化硅^[12]、3YSZ^[13]以及磷酸三钙^[14]陶瓷。当前还鲜见关于利用超快速高温烧结方法来烧结压电陶瓷的相关报道。

钛酸钡(BaTiO_3)是钙钛矿结构的铁电材料, 广泛应用于电容器、换能器、存储器以及正温度系数电阻器^[15]。烧结工艺直接影响钛酸钡陶瓷的介电、铁电和压电性能。常规烧结工艺烧结钛酸钡陶瓷的温度通常需要高于 1 250 °C, 而且烧结时间很长。液相烧结、热等静压法及两步烧结法仍无法明显缩短陶瓷的烧结时间^[16-18]。

为了缩短钛酸钡陶瓷的烧结时间, 提高烧结效率, 人们开发了多种新型快速烧结工艺。SPS 工艺^[19-21]、微波烧结法^[22]及闪烧工艺^[23-25]可以在较短的烧结时间内得到性能优异的钛酸钡陶瓷。但 SPS 烧结设备昂贵, 只能烧结形状简单的样品; 闪烧工艺对样品的导电性要求较高, 这些问题都不利于 SPS 和闪烧工艺的大规模应用。

超快速高温烧结工艺烧结时间短并且 1 次同时可烧结多个样品, 不仅可以提高烧结效率, 而且可以大大加速新材料的研发。本研究采用超快速高温烧结工艺对纳米钛酸钡粉体进行了烧结, 系统研究了烧结电流对钛酸钡陶瓷相结构、显微结构、介电、铁电及压电性能的影响规律。

1 实验

1.1 样品制备

以纳米钛酸钡[纯度 99.99%(质量分数), 粒度 60 nm]粉体为原料(山东国瓷功能材料有限公司), 在纳米钛酸钡粉中加入 5%(质量分数)PVB 造粒, 压片(100 MPa)得到素坯。素坯在 650 °C 保温 1 h 完成排胶。将样品置于碳纸(长 12 cm、宽 2 cm、厚 0.1 cm)之间, 利用直流电源(XZ7-500GT, 瑞凌电焊机)通

电, 控制电流为 160、170、180 A 和 190 A 保温 5 min 后急冷, 完成烧结(实验装置原理图见图 1)。用红外测温仪(SA-D60200A, 无锡世敖科技有限公司)测试不同烧结电流样品的实际温度。表 1 为超快速高温烧结实验的电流和实际温度的对应关系。

为比较烧结工艺对陶瓷性能影响, 采用常规烧结工艺(CFS)在 1 200、1 250 °C 和 1 300 °C 保温 4 h 烧结钛酸钡陶瓷。表 2 为常规工艺 1 250 °C 保温 4 h 以及超快速高温烧结电流为 180 A 保温 5 min 整个烧结过程所用的时间。烧结后的钛酸钡陶瓷用砂纸(400 号)磨平。钛酸钡陶瓷双面上银电极(650 °C 保温 30 min)然后进行性能测试。

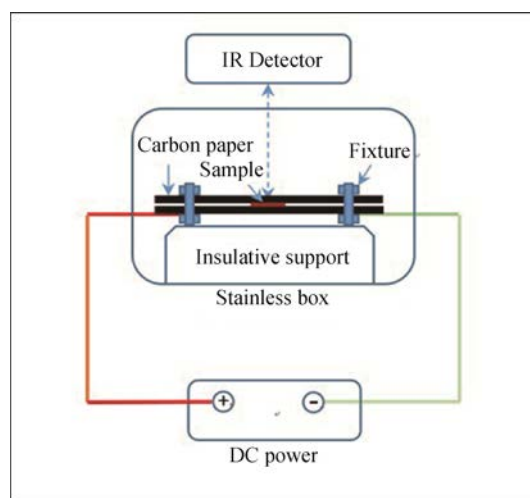


图1 超快速高温烧结实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of UHS setup

表1 超快速高温烧结过程中烧结电流所对应的温度

Table 1 Temperature corresponding to the current in UHS process

Current/A	Temperature/°C
160	1 200
170	1 250
180	1 300
190	1 350

UHS for ultrafast high temperature sintering.

表2 2种工艺整个烧结过程时间对比

Table 2 Time used in CFS 1 250 °C and UHS 180 A processes

Sintering process	Heating up/ min	Holding/ min	Cooling/ min	Total time/ min
CFS	300	240	720	1 260
UHS	1	5	0.5	6.5

CFS for conventional furnace sintering.

1.2 样品表征

利用Smartlab型X射线衍射仪分析陶瓷的物相组成, 测试条件: Cu靶, 管电压 300 kV, 管电流 300 mA。利用S3400型扫描电子显微镜观察陶瓷断

面形貌。利用Nano Measurer (V 1.2.5)软件统计晶粒的尺寸分布。利用6500B型精密阻抗分析仪和DMS-500控温系统测试陶瓷的介电性能,测试条件:频率1 kHz,温度范围室温~160 °C。利用TF2000E型铁电仪测试钛酸钡陶瓷的铁电性能,测试条件:电场强度0~12 kV·cm⁻¹。利用ZJ-3AN型准静态 d_{33} 测试仪测试极化后钛酸钡陶瓷的压电常数。

2 结果与讨论

2.1 钛酸钡陶瓷物相分析

图2为超快速高温烧结(UHS)和常规烧结工艺

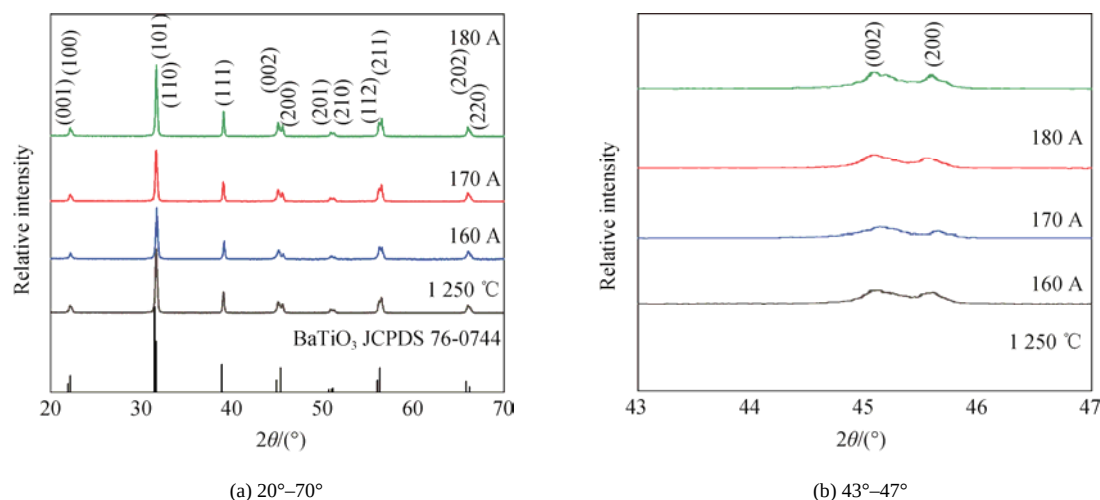


图2 钛酸钡陶瓷的XRD谱
Fig. 2 XRD results of BaTiO₃ ceramic

2.2 钛酸钡陶瓷显微结构

图3为不同烧结工艺制备所得钛酸钡陶瓷断面SEM照片。由图3可见,常规工艺烧结温度从1 200 °C升高到1 250 °C时,陶瓷的平均晶粒尺寸从6.67 μm增大到了28.83 μm。这2个温度下钛酸钡陶瓷断面非常致密,而当烧结温度升高至1 300 °C时,样品晶粒内部以及晶界上开始出现少量气孔,表明1 300 °C陶瓷发生了过烧。在超快速高温烧结过程中,当烧结电流从160 A增加到180 A时,陶瓷平均晶粒尺寸从1.04 μm增大到19.81 μm。烧结电流为170 A (温度为1 250 °C)时,晶粒尺寸(3~5 μm)明显小于常规烧结样品(≥10 μm)。与SPS和闪烧工艺类似,超快速高温烧结大大缩短了烧结时间,故可以明显抑制晶粒的长大^[21, 23]。当烧结电流提高到180 A时,陶瓷断面的气孔也明显少于1 300 °C常规烧结样品,说明此时超快速高温烧结样品并未发生过烧。

图4为CFS和UHS工艺烧结钛酸钡陶瓷样品的相对密度。由图4可见,常规烧结工艺保温时间长

(CFS)烧结所制备的钛酸钡陶瓷的X射线衍射谱。

由图2a可见,常规烧结和超快速高温烧结均得到纯相钛酸钡陶瓷。当立方相钛酸钡转变为四方相时其(002)衍射峰会劈裂成为(002)和(200)2个峰。由图2b可见,不同的烧结工艺下,陶瓷的(002)和(200)晶面衍射峰未出现偏移。对无内应力的四方相钛酸钡粉体,其(002)晶面衍射峰的强度应为(200)衍射峰强度的一半,但无论是常规烧结还是超快速高温烧结过程,钛酸钡陶瓷(002)衍射峰强度总是高于(200)衍射峰。这是由于钛酸钡陶瓷烧结以及磨平过程中产生的残余应力引起的。

(4 h),故在较低的烧结温度下就得到了较高烧结密度。超快速高温烧结保温时间很短(5 min),因此在较小电流(即温度)烧结时,相对密度较低。但是常规工艺中烧结温度为1 300 °C,钛酸钡陶瓷已经发生过烧,相对密度开始下降。超快速高温烧结过程中,当烧结电流增大到180 A,即烧结温度为1 300 °C时,钛酸钡陶瓷的相对密度(96.3%)超过了常规工艺烧结钛酸钡陶瓷。当烧结电流增大到190 A时,钛酸钡陶瓷熔化。因此超快速高温烧结工艺的最佳烧结温度高于常规烧结工艺。

2.3 钛酸钡陶瓷的介电性能

图5为不同烧结工艺对钛酸钡陶瓷介电性能的影响。由图5a可见,介电温谱上128 °C左右的峰对应于钛酸钡陶瓷的Curie温度。与CFS工艺制备的钛酸钡陶瓷相比,超快速高温烧结样品Curie温度略有降低,这一变化规律与闪烧钛酸钡陶瓷类似^[23]。常规烧结工艺烧结时间较长,样品致密度高,故介电常数较低。由图5b可见,超快速高温工艺中,160 A和

170 A烧结5 min后, 介电损耗较高, 故导致较高的介电常数^[26]。当烧结电流增大到180 A时, 超快速高温烧结陶瓷的性能已经很接近常规工艺烧结的钛酸钡陶瓷样品。文献[27]报道, 钛酸钡陶瓷的晶粒尺寸为1 μm 时, 其介电常数最大, 当晶粒尺寸超过1 μm 后, 随着晶粒的增大, 介电常数逐渐降低。由图3可见, 钛酸钡陶瓷的晶粒尺寸均超过1 μm , 因此不论是常规烧结样品还是超快速高温烧结样品, 其介电常数均随着烧结温度或者烧结电流的升

高, 晶粒的增大而降低。图5c和图5d比较了超快速高温烧结和常规烧结钛酸钡陶瓷室温下1 kHz的介电常数和损耗。由图5c和图5d可见, 超快速高温烧结中180 A电流烧结5 min后, 钛酸钡陶瓷的介电常数为3 450, 远高于常规工艺1 300 $^{\circ}\text{C}$ 烧结4 h的钛酸钡陶瓷(2 862), 而介电损耗(1.89%)也低于常规烧结陶瓷样品。同样, 超快速高温烧结钛酸钡陶瓷的介电性能也明显高于冷烧结钛酸钡陶瓷($\epsilon_r=2\ 836$, $\tan\delta$ 约为3%)^[28]。

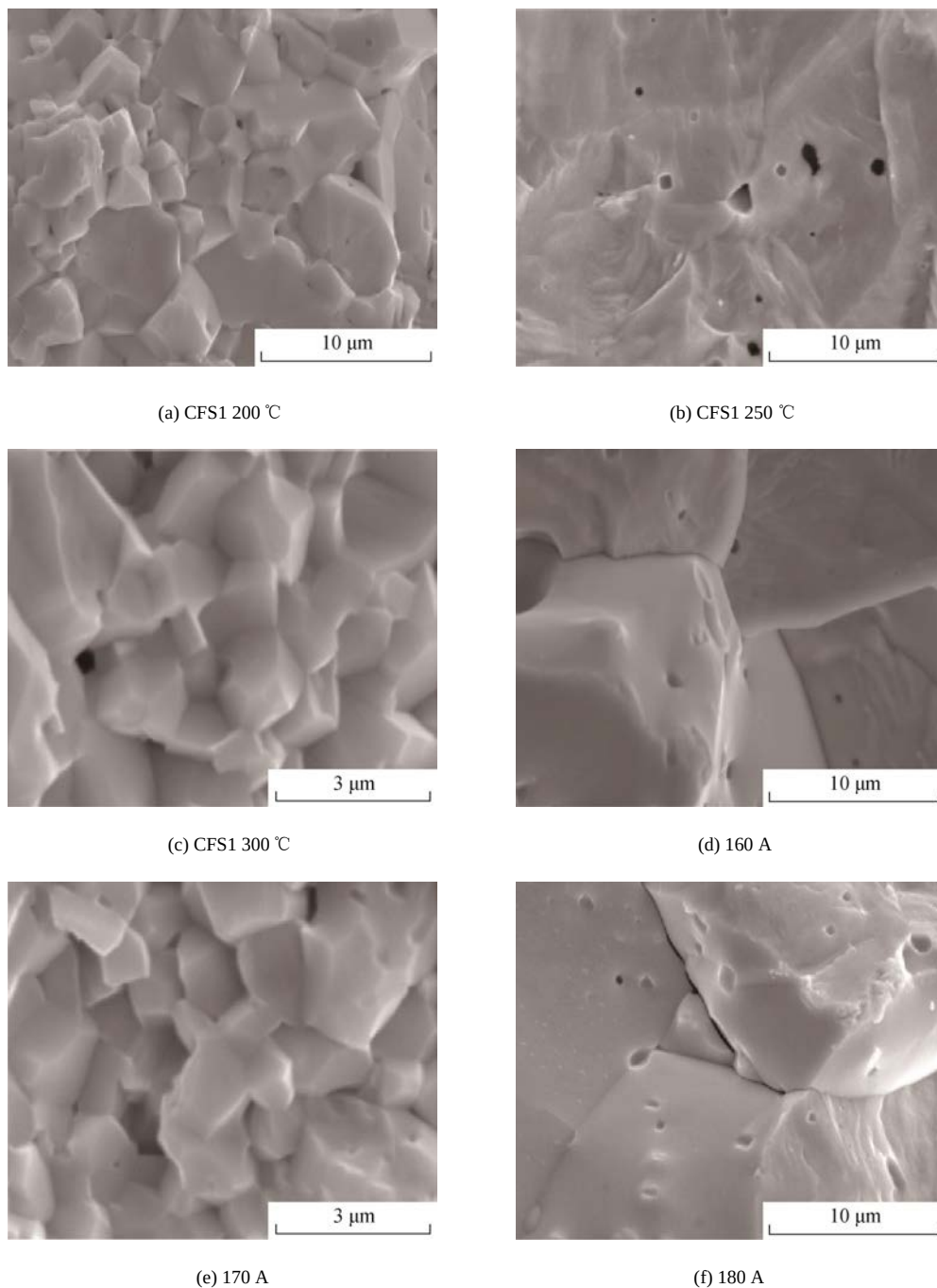


图3 不同烧结工艺钛酸钡陶瓷的SEM照片

Fig. 3 SEM images of BaTiO₃ ceramics

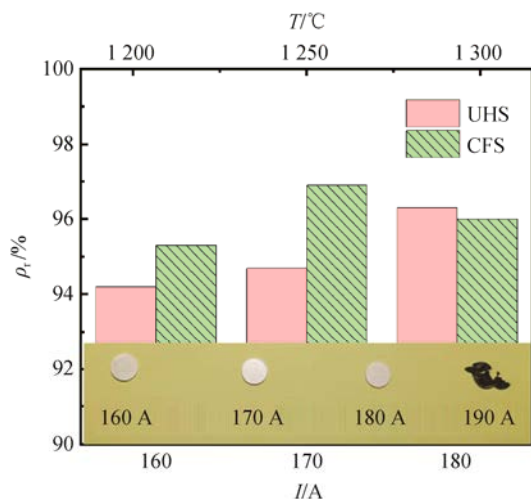


图4 不同工艺烧结钛酸钡陶瓷相对密度

Fig. 4 Relative density of BaTiO₃ ceramics by different sintering process

2.4 钛酸钡陶瓷铁电性能

图6为不同烧结工艺对钛酸钡陶瓷铁电性能的影响。由图6a和图6b可见, 常规烧结钛酸钡陶瓷饱和极化强度(P_s)以及剩余极化强度(P_r)先随着烧结温度的升高而增大, 最佳烧结温度时达到峰值。继续升高烧结温度后, P_s 以及 P_r 值开始减小。最佳烧结条件下, P_s 和 P_r 分别达到 $17.34 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $9.38 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。陶瓷的矫顽场也呈现类似变化规律。由图6c和图6d可见, 对于超快速高温烧结工艺, 不论是饱和极化强度还是剩余极化强度均随着烧结电流的增大而增大, 矫顽电场则随着烧结电流的增大而下降。在最佳烧结电流下(180 A), P_s 为 $16.94 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, P_r 为 $8.95 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。结果表明, 超快速高温工艺烧结5 min后钛酸钡陶瓷的铁电性能与常规烧结工艺烧结4 h的铁电性能非常接近。对常规烧结钛酸钡陶瓷, 烧

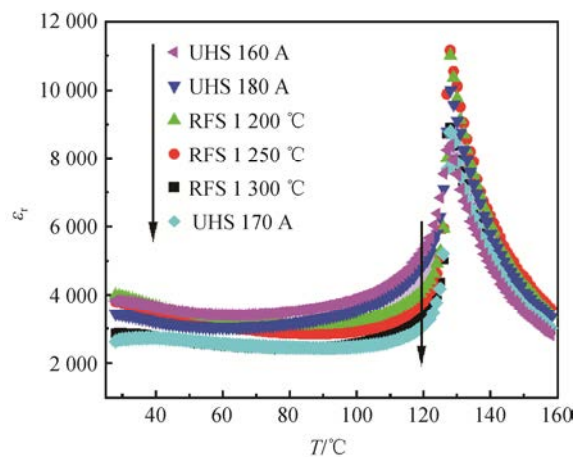
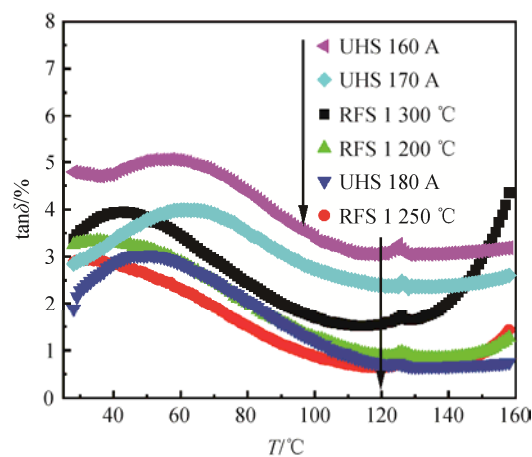
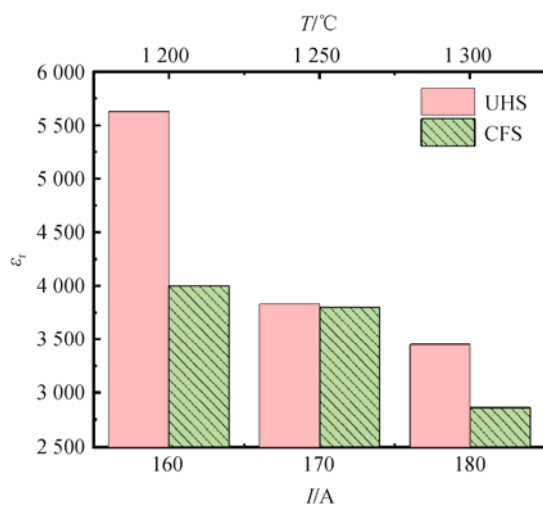
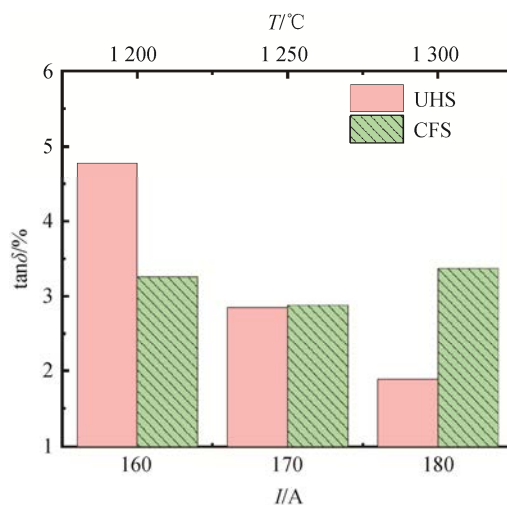
(a) ϵ_r - T curves(b) $\tan\delta$ - T curves(c) ϵ_r (d) $\tan\delta$

图5 CFS和UHS工艺对钛酸钡陶瓷介电性能的影响

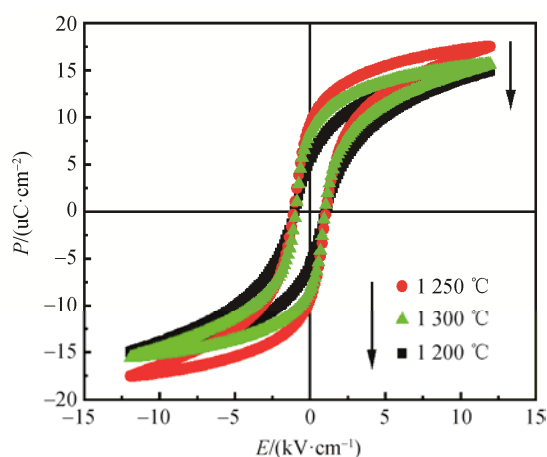
Fig. 5 Effect of sintering process on the dielectric property of BaTiO₃ ceramic

结温度升高, 陶瓷的相对密度增大同时晶粒尺寸增大, 气孔和晶界减少, 二者对铁电畴反转的抑制作用减弱, 极化更加充分, 故 1250°C 烧结的钛酸钡剩余极化和饱和极化达到了最大值。 1300°C 烧结后的钛酸钡陶瓷, 尽管陶瓷晶粒进一步增大, 但是陶瓷中产生了气孔。这部分气孔降低了极化效果, 从而使极化强度和矫顽电场减小^[27]。对于超快速高温烧结, 保温时间只有 5 min。随着烧结电流的增大, 烧结温度提高, 陶瓷晶粒尺寸同样增大, 但是陶瓷未发生过烧, 故饱和极化、剩余极化单调增大。同时由于晶界数量的减少, 晶界对铁电畴反转的限制作用减弱, 从而降低了矫顽电场, 这一现象与 SPS 烧结的现象一致^[21]。

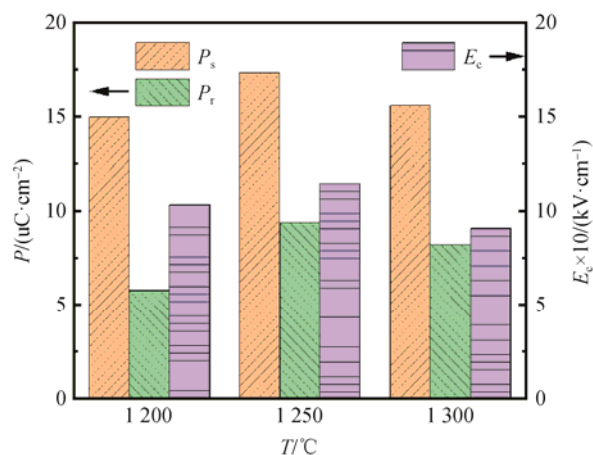
2.5 钛酸钡陶瓷压电性能

图7为常规烧结工艺及超快速烧结工艺制备的

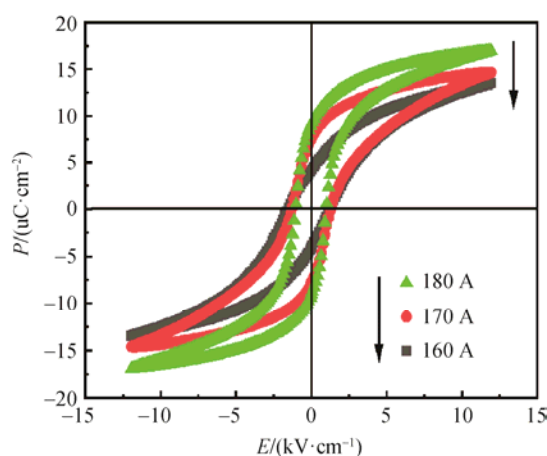
钛酸钡陶瓷样品的压电系数 d_{33} 和平面机电耦合系数 K_p 。由图7a可见, 对于常规烧结工艺, 1250°C 保温 4 h 后钛酸钡陶瓷样品的压电常数 d_{33} 为 $290\text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$, 机电耦合系数 K_p 为 0.313。对于超快速高温烧结, 170 A 烧结 5 min 后钛酸钡陶瓷样品的 d_{33} 只有 $264\text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$, 明显低于常规烧结陶瓷。但是当烧结电流增大到 180 A 时, 烧结后钛酸钡陶瓷的压电常数为 $283\text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$, 非常接近常规工艺烧结的陶瓷样品。此时钛酸钡陶瓷的机电耦合系数为 0.331, 高于常规烧结陶瓷样品。值得注意的是超快速高温烧结从升温到完成烧结的时间只有 6.5 min, 而常规烧结工艺则需要 1260 min (见表2)。利用超快速高温烧结方法可以在压电性能几乎不变的情况下, 极大地缩短钛酸钡陶瓷的烧结时间, 大大降低烧结过程的能耗, 提高烧结效率。



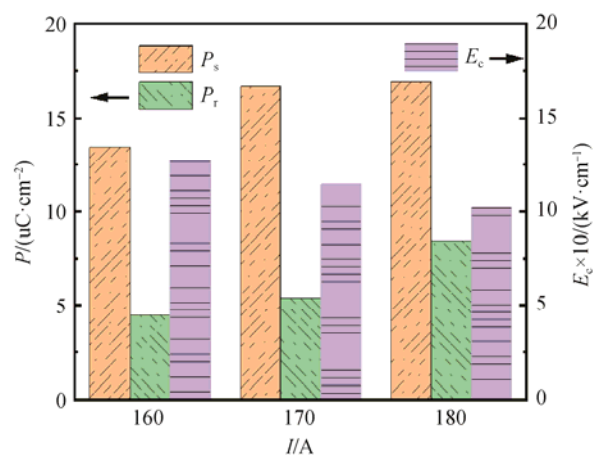
(a) P - E loop by CFS



(b) P_s , P_r and E_c by CFS



(c) P - E loop by UHS



(d) P_s , P_r and E_c by UHS

图6 烧结工艺对钛酸钡陶瓷铁电性能的影响

Fig. 6 Effect of sintering process on the ferroelectric property of BaTiO_3 ceramic

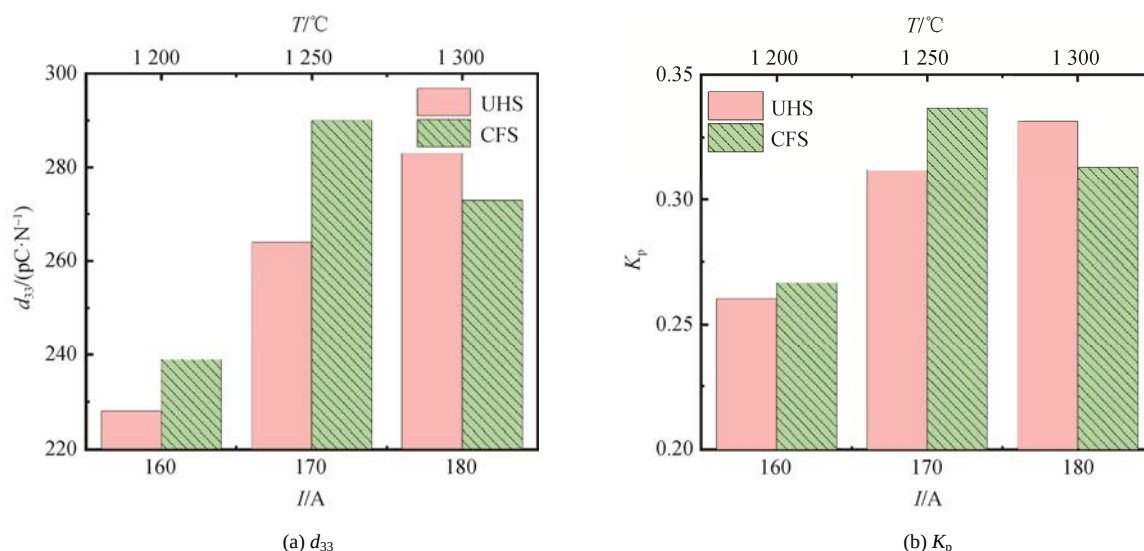


图7 常规烧结工艺及超快速高温烧结工艺钛酸钡陶瓷压电性能
Fig. 7 Piezoelectric property of BaTiO₃ ceramic sintered by UHS and CFS process

3 结论

采用超快速高温烧结工艺制备了钛酸钡压电陶瓷, 对比研究了超快速高温烧结工艺和常规烧结工艺对钛酸钡陶瓷晶体结构、显微结构、介电、铁电及压电性能的影响。

1) 相比于常规烧结工艺, 同样的烧结温度下超快速高温烧结方法的时间短, 可明显抑制晶粒长大。超快速高温烧结的最佳温度略高于常规烧结工艺。

2) 超快速高温烧结180 A保温5 min后, 钛酸钡陶瓷的室温介电常数为3450、介电损耗为1.89%、压电常数283 $\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$ 。

3) 当压电性能接近常规烧结工艺制备的钛酸钡陶瓷样品时, 超快速高温工艺的烧结时间缩短到了常规烧结工艺的1/197, 证明超快速高温烧结工艺是一种高效的压电陶瓷制备工艺。

参考文献:

- [1] 许顺祥, 寇华敏, 郭亚平, 等. 纳米陶瓷烧结技术研究进展与展望[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(12): 1768–1775.
- [2] XU Shunxiang, KOU Huamin, GUO Yaping, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(12): 1768–1775.
- [3] 翟凤瑞, 单科, 谢志鹏, 等. 放电等离子烧结SiC/BN复相陶瓷的制备及力学性能[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(6): 866–871.
- [4] ZHAI Fengrui, SHAN Ke, XIE Zhipeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(6): 866–871.
- [5] 谭划, 南博, 马伟刚, 等. 先进陶瓷材料快速烧结技术发展现状及趋势[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(6): 3064–3080.
- [6] TAN Hua, NAN Bo, MA Weigang, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2021, 40(6): 3064–3080.
- [7] 蒋震, 李伟峰, 钱端芬, 等. 生物活性 β -硅酸二钙的喷雾干燥-微波快速烧结制备与性能表征[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(9): 1536–1543.

- [8] JIANG Zheng, LI Weifeng, QIAN Duanfen, et al. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(9): 1536–1543.
- [9] 孟范成, 傅正义, 张金咏, 等. “化学炉”加机械压力法超快速制备超细晶氧化铝陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(3): 285–288.
- [10] MENG Fsancheng, FU Zhengyi, ZHANG Jinyong, et al. J Chin Ceram Soc, 2007, 35(3): 285–288.
- [11] WANG C, PING W, BAI Q, et al. A general method to synthesize and sinter bulk ceramics in seconds[J]. Science, 2020, 368: 521–526.
- [12] WANG R, DONG Q, WANG C, et al. High-temperature ultrafast sintering: Exploiting a new kinetic region to fabricate porous solid-state electrolyte scaffolds[J]. Adv Mater, 2021, 33: 2100726.
- [13] LIN Y, LUO N, QUATTROCCHI E, et al. Ultrafast high-temperature sintering (UHS) of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ [J]. Ceram Intern, 2021, 47: 21982–21987.
- [14] IHRIG M, MISSHRA T P, SCHELD W S, et al. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte sintered by the ultrafast high-temperature method[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41: 6075–6079.
- [15] GUO R, MAO H, ZHAO Z, et al. Ultrafast high-temperature sintering of bulk oxides[J]. Scr Mater, 2021, 193: 103–107.
- [16] KERMANI M, DONG J, BIESUZ M, et al. Ultrafast high-temperature sintering (UHS) of fine grained $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41: 6626–6633.
- [17] LUO R, KERMANI M, GUO Z, et al. Ultrafast high-temperature sintering of silicon nitride: A comparison with the state-of-the-art techniques[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41: 6338–6345.
- [18] DONG J, POUCHLY V, BIESUZ M, et al. Thermally-insulated ultra-fast high temperature sintering (UHS) of zirconia: A master sintering curve analysis[J]. Scr Mater, 2021, 203: 114076.
- [19] BIESUZ M, GALOTTA A, MOTTA A, et al. Speedy bioceramics: Rapid densification of tricalcium phosphate by ultrafast high-temperature sintering[J]. Mat Sci Eng C-Mater, 2021, 127: 112246.
- [20] ACOSTA M, NOVAK N, ROJAS V, et al. BaTiO₃-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives[J]. Appl Phys Rev, 2017, 4: 041305.
- [21] CHO Y K, KANG S J L, YOON D Y. Dependence of grain growth and grain-boundary structure on the Ba/Ti ratio in BaTiO₃[J]. J Am Ceram Soc, 2004, 87(1): 119–124.

- [17] OONISHI K, MOROHASHI T, UCHINO K, HIP sintering of fine grained barium titanate[J]. J Ceram Soc Jpn, 1989, 97: 473–477.
- [18] KIM H T, HAN Y H, Sintering of nanocrystalline BaTiO₃[J]. Ceram Intern, 2004, 30: 1719–1723.
- [19] TAKEUCHI T, SUYAMA Y, SINCLAIR D C, et al. Spark-plasma-sintering of fine BaTiO₃ powder prepared by a sol–crystal method. J Mater Sci, 2001, 36: 2329–2334.
- [20] LUAN W, GAO L, KAWAOKA H, et al. Fabrication and characteristics of fine-grained BaTiO₃ ceramics by spark plasma sintering[J]. Ceram Intern, 2004, 30: 405–410.
- [21] MAIWA H, Preparation and properties of BaTiO₃ ceramics by spark plasma sintering[J]. Jpn J Appl Phys, 2008, 47(9): 7646–7649.
- [22] TAKAHASHI H, NUMAMOTO Y, TANI J, et al. Piezoelectric properties of BaTiO₃ ceramics with high performance fabricated by microwave sintering[J]. Jpn J Appl Phys, 2006, 45(9B): 7405–7408.
- [23] M'PEKO J C, FRANCIS J S C, RAJ R. Field-assisted sintering of undoped BaTiO₃: Microstructure evolution and dielectric permittivity[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34: 3655–3660.
- [24] MA J P, CHEN X M, OUYANG W Q, et al. Microstructure, dielectric, and energy storage properties of BaTiO₃ ceramics prepared via cold sintering[J]. Ceram Inter, 2018, 44(4): 4436–4441.
- [25] REN K, HUANG S, CAO Y, et al. The densification behavior of flash sintered BaTiO₃[J]. Scr Mater, 2020, 186: 362–365.
- [26] HU W, LIU Y, WITHERS R L, et al. Electron-pinned defect-dipoles for high-performance colossal permittivity materials[J]. Nat Mater, 2013, 12: 821–826.
- [27] TAN Y, ZHANG J, WU Y, et al. Unfolding grain size effects in barium titanate ferroelectric ceramics[J]. Sci Rep, 2015, 5: 9953.
- [28] 韦婷婷, 徐华蕊, 朱归胜, 等. BaTiO₃陶瓷的低温冷烧结制备及性能研究[J]. 无机材料学报, 2022, 37(8): 903–910.
- WEI Tingting, XU Huarui, ZHU Guisheng, et. al. J Inorg Mater (in Chinese), 2022, 37(8): 903–910.