

BiYbO₃ 固溶极限对 BSPT 压电陶瓷结构和电学性能的影响

石 维^{1,2}, 冷森林¹, 龙 禹¹, 朱建国², 肖定全²

(1. 铜仁学院 物理与电子科学系, 铜仁 554300; 2. 四川大学 材料科学与工程学院, 成都 610064)

摘 要: 采用传统固相反应法制备了 $y\text{BiYbO}_3-(0.36-y)\text{BiScO}_3-0.64\text{PbTiO}_3$ (BSYPT-0.64/ y) 体系压电陶瓷。X 射线衍射显示 BSYPT-0.64/ y 陶瓷体系为单一的钙钛矿结构; SEM 测试结果显示当 $y=0.1$ 时陶瓷表面形貌出现异常, 当 $y=0.14$ 时有大量粒径为 $0.3\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 的细小晶粒析出在陶瓷的表面; EDS 能谱分析发现细小晶粒主要成分为 Bi、Yb、Ti、Sc 和 O, 表明 BiYbO_3 的含量超过 10% 时为 BSYPT-0.64/ y 陶瓷体系的固溶极限区域; 通过 BSYPT-0.64/ y 陶瓷的压电性能、铁电性能测试, 介温特性 ($T_c\sim 450^\circ\text{C}$) 结果分析发现当 $y>0.1$ 时, BiYbO_3 固溶极限析出是相对孤立的行为, 不是影响 BSYPT-0.64/ y 的结构和电学性能的主要因素, 而其结构和电学性能的降低依赖于 Sc/Pb 相对含量比的降低导致组分对准同型相界的偏离。

关 键 词: 固溶极限; 压电陶瓷; 居里温度; 铁电性能

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Effect of BiYbO₃ Solid Solution Limit on Electric Properties and Structure of BSPT Piezoceramics

SHI Wei^{1,2}, LENG Sen-Lin¹, LONG Yu¹, ZHU Jian-Guo², XIAO Ding-Quan²

(1. Department of Physics and Electronics, College of Tongren, Tongren 554300, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: $y\text{BiYbO}_3-(0.36-y)\text{BiScO}_3-x\text{PbTiO}_3$ (BSYPT-0.64/ y) piezoelectric ceramics were prepared by traditional solid reaction method. The result of X-ray diffraction shows that the as-prepared BSYPT-0.64/ y ceramics have single perovskite structure. However, scanning electron microscopy results show that the surface morphology of BSYPT-0.64/ y ceramics becomes abnormal at $y=0.1$, and a large amount of tiny grains, with the grain size distributing from $0.3\ \mu\text{m}$ to $0.5\ \mu\text{m}$, separate out on the surface of the ceramics at $y=0.14$. EDS analysis reveals that the major ingredients of these tiny grains are mainly Bi, Yb, Ti, Sc and O. The solid solution limit is therefore confirmed to be near $y=0.1$ for the BSYPT-0.64/ y ceramics. By means of systematic piezoelectric, ferroelectric and temperature-dependent dielectric ($T_c\sim 450^\circ\text{C}$) characterizations, it is found that the occurrence of solid solubility limit-related BiYbO_3 separation is not a key factor for affecting the electrical properties and structure of the ceramics, but a relatively isolated behavior. The degradation of structural and electrical properties is attributed to the decrease in Sc/Pb ratio when the BiYbO_3 content is increased, which leads to a deviation from MPB in the BSYPT-0.64/ y ceramics.

Key words: solid solution limit; piezoelectric ceramics; Curie temperature; ferroelectric properties

收稿日期: 2012-08-02; 收到修改稿日期: 2012-10-29

基金项目: 贵州省科技厅黔科合[2011(2031)]; 贵州省人事厅[TZJF2010041]; 铜仁学院博士启动基金[DS1001]

Fundation of Science and Technology Department of Guizhou Province [2011(2031)]; Fundation of Personnel Department of Guizhou Province [TZJF2010041]; Doctoral Scientific Fund of College of Tongren [DS1001]

作者简介: 石 维(1975-), 副教授. E-mail: wxsw@sina.cn

通讯作者: 朱建国, 教授. E-mail: nico400@scu.edu.cn

$\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ 是具有铁电准同型相界 (MPB) $\text{BiMO}_3\text{-PbTiO}_3$ (M 为配位数为 8 的阳离子) 陶瓷体系中研究最为广泛的一种陶瓷, 该陶瓷由于在 200~400℃ 范围具有良好的机电转换性能而倍受关注^[1]。这来源于当前电子设备中的压电传感器、执行器以及换能器等电子元件对更加苛刻温度环境适应的需求, 这些电子设备的应用涉及到发动机、深海石油钻井以及航空航天等领域^[2-3]。

Eitel 等^[4-5]研究表明 PbTiO_3 基 MPB 相界附近的 BSPT 铁电钙钛矿陶瓷的居里温度与该二元体系中非四方相组分的容差因子存在一定的经验规律, 即居里温度随容差因子的减小而升高。因此, 低容差因子钙钛矿结构的 BiMO_3 组分被大量研究。实验也证明 BiMO_3 钙钛矿结构具有较高的热力学稳定性, 即较高的居里温度 ($>500^\circ\text{C}$), 如: $\text{BiYbO}_3\text{-PbTiO}_3$ ^[6]、 $\text{BiInO}_3\text{-PbTiO}_3$ ^[7] 和 $\text{BiGaO}_3\text{-PbTiO}_3$ ^[8] 等, 当然也包括高 BiMO_3 含量的 $x\text{BiScO}_3\text{-(1-x)PbTiO}_3$ ($x>0.5$) 陶瓷体系。研究内容也由 $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ 陶瓷的二元体系扩展到三元体系, 如 $\text{BiGaO}_3\text{-BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ ^[9]、 $\text{PbOSnO}_2\text{-BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ ^[10] 等。但是, 随着参与三元体系中固相反应成分的增加, 合成过程的扰动增大, 容易对晶格结构产生影响; 过量的掺杂会引入过多的结构缺陷使得陶瓷体系的电学性能受到影响。因此, 固相反应过程中通常选用离子半径相近或者离子半径相差不到 20% 的离子进行取代或者合成, 以避免超过固溶极限 (过饱和) 而导致的性能降低^[11]。基于 BiYbO_3 组分的低容差因子, 本课题组合成了 $\text{BiYbO}_3\text{-BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ 体系陶瓷。实验中发现随着 BiYbO_3 组分的含量增加 ($>10\%$), 出现了固溶体的“过饱和”现象, 大量的 Yb 离子的结合物以细小的晶粒的形式析出在 $\text{BiYbO}_3\text{-BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ 体系陶瓷表面, 但是实验发现并非所有的“过饱和”过程会对陶瓷电学性能产生影响。

本实验采用传统固相反应合成了 $y\text{BiYbO}_3\text{-(1-x-y)BiScO}_3\text{-xPbTiO}_3$ (BSYPT-0.64/y, $x=0.64$) 三元体系陶瓷。使用 XRD、SEM 和 EDS 对 BSYPT-0.64/y 陶瓷的结构和固溶极限进行了分析, 并对 BSYPT-0.64/y 陶瓷的压电性能、铁电性能和介温特性进行测试并讨论。

1 实验过程

采用氧化物合成法制备了 BSYPT-0.64/y 陶瓷。将原料 Bi_2O_3 (99%)、 Sc_2O_3 (99.99%)、 PbO (99.8%)、 Yb_2O_3 (99.99%) 和 TiO_2 (99.99%) 混合并加入无水乙

醇进行湿磨。研磨好的原料在 850℃ 预烧 2 h, 然后将预烧粉料磨细, 再加入适量聚乙烯醇溶液进行造粒。用 769YP224B 压片机, 以单向加压的干压成型方式, 压强 20~22 MPa, 将粉料压成 $\phi 15\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 左右的坯体试片。将 BSYPT 坯体试片放入密封的刚玉坩埚内在 500℃ 排胶 2 h, 然后将炉温升到 1050~1080℃, 在空气中烧结 2 h。为了避免 PbO 的挥发, 在加盖的刚玉坩埚中放置适量的 BSYPT-0.64/y 粉料作为气氛补偿。

用丹东方圆仪器厂的 DX-1000X 射线衍射仪对 BSYPT-0.64/y 陶瓷进行了 XRD 测试。采用高温银浆被银并在 710℃ 烧结 10 min 得到银电极。用压电工作站 (Radiant Technologies, Inc) 对样品进行电滞回线测试。将样品放在硅油中加热至 120℃, 用 3~4 kV/mm 的电压极化 15~30 min。用 ZJ23A 型准静态 d_{33} 测量仪测试了 BSYPT-0.64/y 陶瓷的压电常数 d_{33} 。用 PV70A 阻抗分析仪测试了 BSYPT-0.64/y 陶瓷的机电耦合系数 k_p 。采用荷兰 FEI 公司 Inspect F 型扫描电子显微镜研究了 BSYPT-0.64/y 陶瓷的微观形貌和 EDS 分析。用 HP4980 连接高温炉在 20~550℃ 对样品进行介温特性测试。

2 结果和讨论

2.1 BSYPT-0.64/y 陶瓷体系的物相结构

由图 1 所示, BSYPT-0.64/y ($y=0.02\sim 0.18$) 陶瓷体系均可形成单一的钙钛矿结构, 没有发现次生相的生成。图 1 的衍射峰均能按照钙钛矿结构 PbTiO_3 陶瓷进行指标化, 这表明 BiYbO_3 、 BiScO_3 以及 PbTiO_3 在化学计量配比范围中已经形成钙钛矿固溶体, 其中 Bi^{3+} 和 Pb^{2+} 占据钙钛矿结构的 A 位, Sc^{3+} 、 Yb^{3+} 和 Ti^{4+} 占据 B 位。在 BSYPT-0.64/y 固溶体中, 样品的 XRD 衍射图谱在 22° 和 45° 附近都存在双峰, 分别为 (001)/(100) 和 (002)/(200) 晶面衍射峰, 在 39° 为 (111) 单峰, 表明它们的相结构为四方结构。随着固溶体中 BiYbO_3 含量的增加, 固溶体的相结构并没有改变。由此可见, BiYbO_3 的掺入量对 $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ 的固溶程度没有影响, 通过 XRD 图谱可以判断为该三元体系的固溶情况良好。

2.2 BSYPT-0.64/y 陶瓷的显微结构和能谱分析

图 2 为 BSYPT-0.64/y 样品的 SEM 照片。由图 2(a) 中可以看出, 该组分陶瓷的结晶良好, 晶界清晰可见, 晶粒生长较为完整, 表面致密, 没有宏观的空隙。陶瓷的晶粒呈多边形, 粒径在 1~3 μm 之间, 与相同工艺条件下制备的 BSPT 样品相近^[4]。图 2(b) 的表面

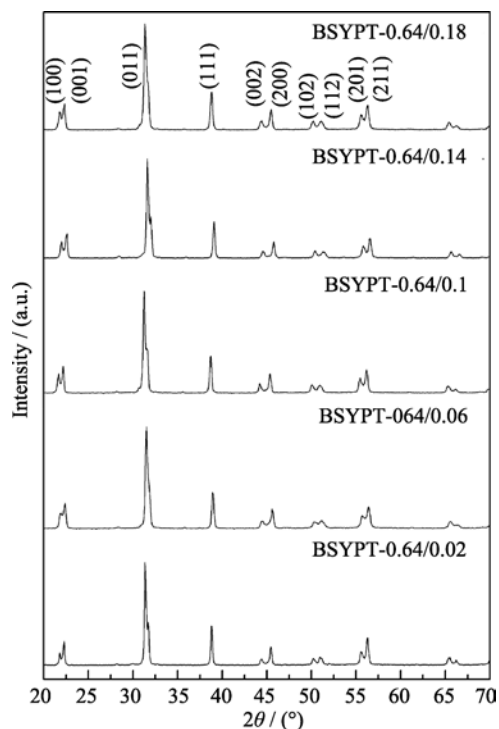


图 1 不同组分 BSYPT-0.64/y 陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of BSYPT-0.64/y ceramics with different compositions

形貌与图 2 (a)相似。随着 BiYbO₃ 含量的增加, 样品的表面形貌在图 2(c)中表现出较大的差异, 表明 BSYPT-0.64/0.1 陶瓷的晶粒生长明显受到抑制, 晶粒细化, 大小不规则, 晶粒间出现大量的孔洞。Iniguez 等^[12]通过第一性原理计算出 BiYbO₃-PbTiO₃ 体系中 BiYbO₃ 组分的固溶极限不超过 10% 的结论。可见 y=0.1 (即 10% 的 BiYbO₃) 的 BSYPT-0.64/y 陶瓷的体系组分与报道的固溶极限相近。图 2(d)则呈现出完全不同形态的两种晶粒形态, 不规则椭圆晶粒之间镶嵌大量团簇的小晶粒 (0.3~0.5 μm)。实验表明, 当 BiScO₃-PbTiO₃ 陶瓷体系中成分含量超过固溶极限时, 陶瓷在固相反应过程中会对“过量”的成分进行排斥, 从而产生不共溶现象。这种不共溶现象可以用钙钛矿结构的容差因子进行解释, 根据 Goldschmidt^[11]提出的容差因子(*t*)概念, 表示为:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

式(1)中 r_A 、 r_B 和 r_O 分别表示 A 位、B 位和 O²⁺ 离子的离子半径, 容差因子在 $0.88 \leq t \leq 1.09$ 之间, 晶体结构相对稳定。例如 BiScO₃、BiInO₃ 和 BiYbO₃

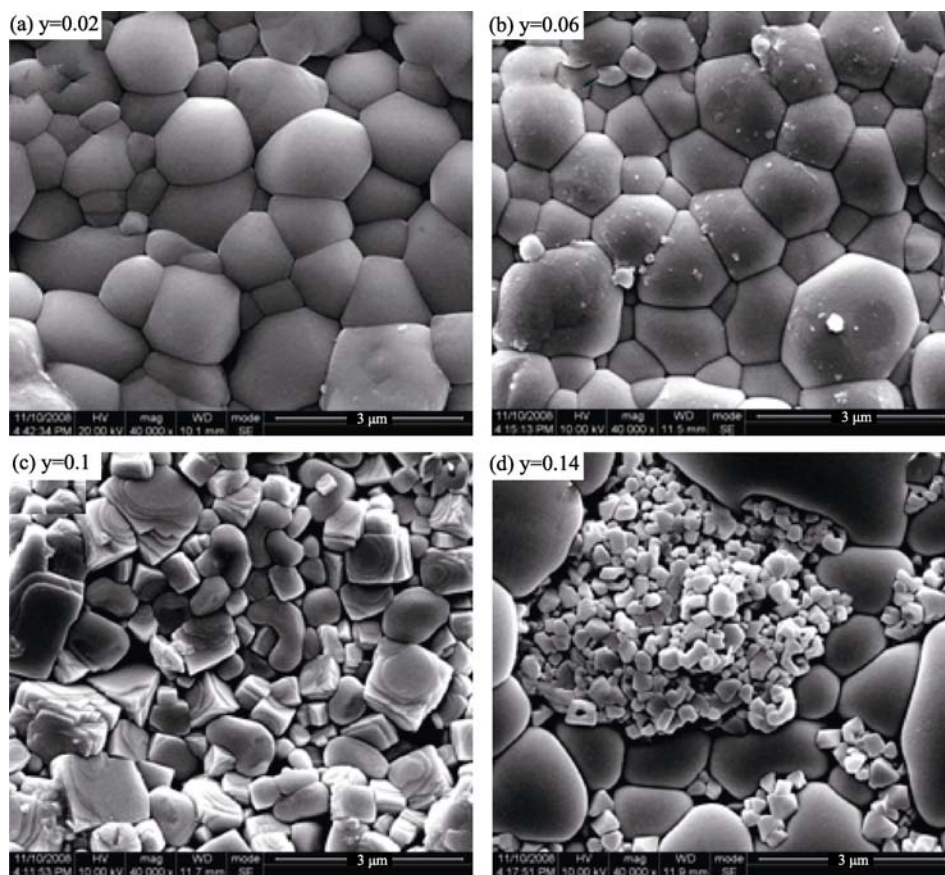
图 2 不同 BiYbO₃ 含量的 BSYPT-0.64/y 陶瓷的表面显微形貌

Fig. 2 SEM images for BSYPT-0.64/y with various BiYbO₃ contents

的容差因子分别为 0.911、0.884 和 0.857, 其中 BiScO_3 在 $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ 中的固溶可以达到 70% 以上; 低容差因子 ($t \sim 0.884$) 的 $x\text{BiInO}_3\text{-(1-x)PbTiO}_3$ 陶瓷体系的固溶极限为 20%。为了进一步研究团簇的小晶粒构成, 实验对 BSYPT-0.64/0.14 样品上面析出的细小晶粒进行 EDS 能谱分析, 如图 3 所示。

图 3 中团簇细晶粒 EDS 能谱分析显示其主要成分为 Yb、Ti 和 O, 以及少量的 Sc 和 Bi。EDS 能谱结果显示各原子百分比分别为 11.88%、14.35%、63.56%、5.20% 和 4.29%, 近似比为 3:3:15:1:1, 其分子式可书写为 $\text{BiScTi}_3\text{Yb}_3\text{O}_{15}$ 。如果只考虑 Yb、Ti 和 O 的含量比例, 分子式则可为 $\text{Yb}_3\text{Ti}_3\text{O}_{15}$, 这与文献报道的 $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 焦绿石相相近^[13]。但是, 图 1 中 BSYPT-0.64/y 陶瓷体系没有生成次生相, 比如 $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 焦绿石相会在 30° 附近出现明显的特征峰^[13]。这可能是由于当 BiYbO_3 超过固溶极限之后, “过量”的组分没有固溶入 BSYPT-0.64/y 陶瓷的钙钛矿结构之中, 而是以相对孤立的类似于焦绿石相结构的晶粒析出。

2.3 BSYPT-0.64/y 陶瓷的压电性能

图 4 为 BSYPT-0.64/y 陶瓷的压电常数 d_{33} 和径向机电耦合系数 k_p 与 BiYbO_3 含量的关系。随

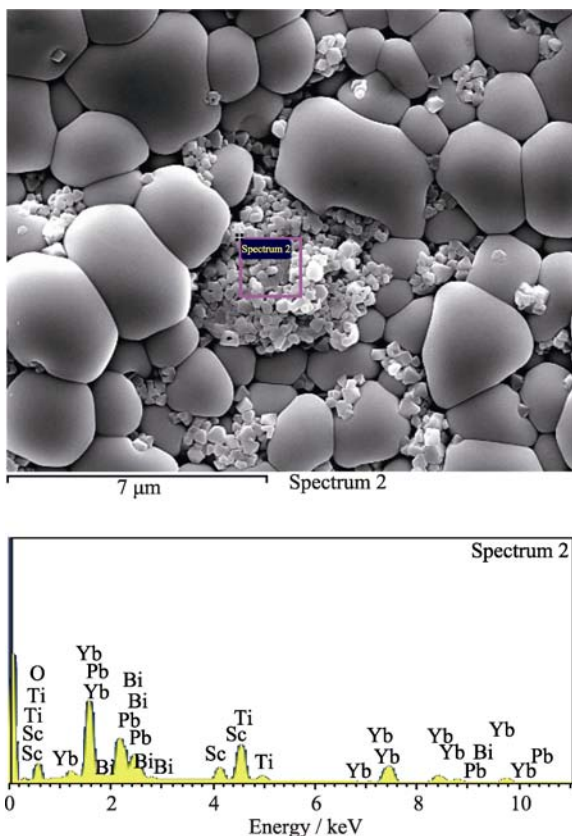


图 3 BSYPT-0.64/0.14 陶瓷图片及其 EDS 能谱分析
Fig. 3 SEM image and EDS analysis of BSYPT-0.64/0.14 ceramics

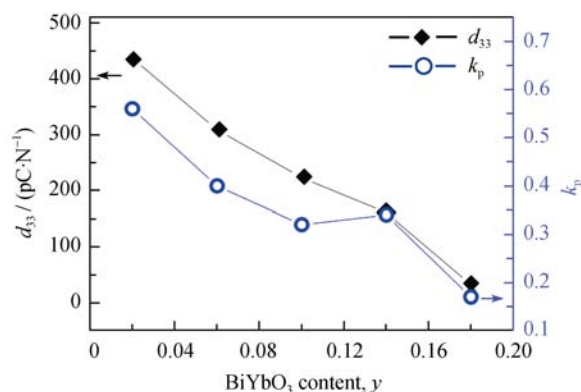


图 4 不同组分 BSYPT-0.64/y 陶瓷的 d_{33} 与 k_p
Fig. 4 Compositional dependence of d_{33} and k_p for BSYPT-0.64/y

BiYbO_3 含量的增加, 体系中的压电常数 d_{33} 和径向机电耦合系数 k_p 呈持续减小的趋势, 从最高 BSYPT-0.64/0.02 的 $d_{33} \sim 451 \text{ pC/N}$ 和 $k_p \sim 56\%$ 降到 BSYPT-0.64/0.18 的 $d_{33} \sim 39 \text{ pC/N}$ 和 $k_p \sim 12\%$, 表现为 BSYPT-0.64/y 陶瓷压电性能的弱化与 BiYbO_3 的掺入量紧密关联。这种影响可分为两个阶段: (1) 在固溶极限之内 ($y < 0.1$), BiYbO_3 的含量增加对 BSYPT-0.64/y 陶瓷体系产生影响, 使得组分偏离准同型相界(MPB), 从而使得陶瓷体系的压电性能降低。Jiang 等^[14]也对这种组分偏移影响 BSPT 陶瓷的压电行为的机理进行了讨论。(2) $y > 0.1$ 时, “过量”的组分含量以焦绿石相结构析出。在 $y\text{BiYbO}_3\text{-(0.36-y)BiScO}_3\text{-0.64PbTiO}_3$ 精确化学配比中随着 y 增加, BiYbO_3 不再固溶入 BSYPT-0.64/y 陶瓷体系的钙钛矿结构, 因此 Sc/Pb 的相对含量比也会随之降低(即组分向高 PbTiO_3 含量方向偏离), 这也进一步促进组分偏离准同型相界(BSPT 陶瓷 MPB 的 Sc/Pb 比为 0.36/0.64), 从而使得 BSYPT-0.64/y 陶瓷的四方畸变增大进而导致压电活性出现降低的现象。纯 PbTiO_3 陶瓷或者高含量 PbTiO_3 陶瓷高的四方畸变导致的难以烧结且压电活性较低($d_{33} < 50 \text{ pC/N}$)^[15-17]。

2.4 BSYPT-0.64/y 陶瓷的铁电性能

图 5 为 BSYPT-0.64/y 陶瓷的电滞回线, 其矩形度较好, 具有典型的铁电特征。随着 BiYbO_3 含量增加, BSYPT-0.64/y 陶瓷的矫顽场有所增加。此外, 该陶瓷体系的剩余极化值 P_r 随着 BiYbO_3 含量增加而降低, 表明该陶瓷体系的四方畸变增大导致极化反转困难, 从而导致陶瓷体系的压电活性降低, 这与前述压电活性降低的结论一致。从 BSYPT-0.64/y 陶瓷较好的矩形度可以推测出该陶瓷的微观结构缺陷较少, 漏电流较小, 因为往往不规则的电滞回线反

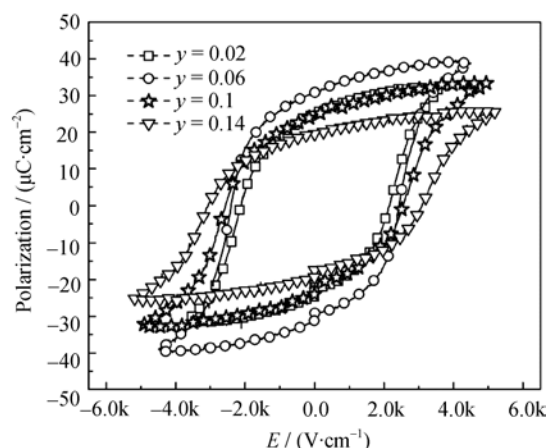


图5 不同组分 BSPT-0.64/y 陶瓷的电滞回线
Fig. 5 Hysteresis loops for BSPT-0.64/y ceramics measured at room temperature

映了陶瓷结构内部的缺陷和缺陷钉扎。比如 Ren 和 Lin 等^[18-19]实验发现结构缺陷的钉扎会使电滞回线出现双束腰现象。因此, BSPT-0.64/0.14 良好的宏观铁电特征表明该陶瓷组分表面细小晶粒的“析出”行为相对孤立, 对陶瓷体系的缺陷形成影响较小。

2.5 BSPT-0.64/y 陶瓷的介温特性

图6为 BSPT-0.64/y 陶瓷体系的介电常数与温度关系的特性曲线。随着温度的升高, BSPT-0.64/y 体系陶瓷的介电常数迅速升高。在 430~450℃附近达到峰值, 该峰值的温度区域是 BSPT-0.64/y 体系陶瓷的相变温度, 即居里温度。该居里温度的值跟 Eitel 等^[20]二元体系 BiScO₃-PbTiO₃ 的居里温度 ($T_c \sim 450^\circ\text{C}$) 相近, 因此实验发现 BiYbO₃ 的掺入量对体系陶瓷的居里温度影响不明显。但是随着 BiYbO₃ 含量的增加, 该陶瓷体系的介电常数 ϵ_r 的峰值存在下降的趋势。这一方面跟陶瓷体系晶粒尺寸增大(如图2)和陶瓷体系的自发极化的降低有关。另一方

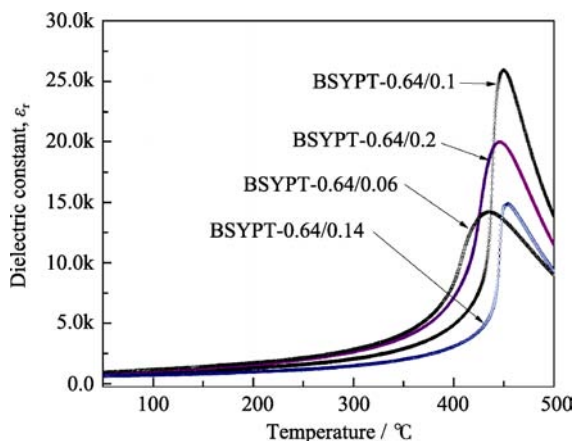


图6 不同组分的 BSPT-0.64/y 陶瓷的介温曲线
Fig. 6 Temperature dependence of dielectric properties for BSPT-0.64/y ceramics with different compositions

面也说明当 BiYbO₃ 含量超过固溶极限之后以细小晶粒的形式析出, 该“孤立”行为对 BSPT-0.64/y 陶瓷体系的相结构影响较小, 如图1中 BSPT-0.64/0.18 组分所示, 其特征峰为(001)/(100)和(002)/(200)晶面衍射峰, 39° 为(111)单峰的四方相结构, 与 $y=0.02\sim 0.1$ 组分保持一致。因此 T_c 细微变化来至于 Sc/Pb 的相对含量的变化所引起的钙钛矿中氧八面体的结构的微调, 其机理仍有待深入研究。

3 结论

采用传统固相反应制备了 BSPT-0.64/y ($y=0.02, 0.06, 0.1, 0.14, 0.18$) 陶瓷体系, XRD 测试表明该陶瓷体系具单一的钙钛矿结构, 无次相产生, 结论如下:

1) SEM 测试发现在陶瓷的表面有大量细小晶粒的析出, 析出的细小晶粒的主要成分是 Yb、Ti 和 O 的类焦绿石相 Yb₃Ti₃O₁₅ 成分, 另外还有含量较少的 Sc 和 Bi。

2) BSPT-0.64/y 陶瓷体系中的固溶极限在 BiYbO₃ 含量为 0.1 附近。

3) BSPT-0.64/0.02 组分的 d_{33} 和 k_p 分别为 451 pC/N 和 56%, 其压电性能和铁电性能随 BiYbO₃ 含量增加而降低原因可归因于 Sc/Pb 含量降低导致的相界偏离。

4) BiYbO₃ 含量对 BSPT-0.64/y 陶瓷的钙钛矿结构影响较小导致其陶瓷体系居里温度 ($T_c=430\sim 450^\circ\text{C}$) 变化不大; 其居里温度的细微变化来至于 Sc/Pb 的相对含量比的变化所引起的钙钛矿中氧八面体的结构的微调。

5) 实验发现 BiYbO₃ 含量超过固溶极限后, 细小晶粒的析出是一种相对孤立的行为, 对 BSPT-0.64/y 陶瓷体系的结构和电学性能影响不明显。

参考文献:

- [1] Alguero M, Ramos P, Jimenez R, *et al.* High temperature piezoelectric BiScO₃-PbTiO₃ synthesized by mechanochemical methods. *Acta Materialia*, 2012, **60**(3): 1174-1183.
- [2] Zhang S, Yu F. Piezoelectric materials for high temperature sensors. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94**(10): 3153-3170.
- [3] Turner R C, Fuijier P A, Newnham R E, *et al.* Materials for high temperature acoustic and vibration sensors: a review. *Applied Acoustics*, 1994, **41**(4): 299-324.
- [4] Eitel R E, Randall C A, Shrout T R, *et al.* Preparation and characterization of high temperature perovskite ferroelectrics in the

- solid-solution $(1-x)\text{BiScO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2002, **41(4A)**: 2099–2104.
- [5] Eitel R E, Randall C A, Shrout T R, *et al.* New high temperature morphotropic phase boundary piezoelectrics based on $\text{Bi}(\text{Me})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, **40(10)**: 5999–6002.
- [6] 石 维, 裴 颖, 魏建帅, 等. BYPT 压电陶瓷的结构与介温特性研究. 功能材料, 2010, **41(4)**: 719–721.
- [7] Duan R R, Speyer R F, Alberta E, *et al.* High curie temperature perovskite BiInO_3 - PbTiO_3 ceramics. *Journal of Materials Research*, 2004, **19(7)**: 2185–2193.
- [8] Cheng J R, Zhu W Y, Li N, *et al.* Fabrication and characterization of $x\text{BiGaO}_3$ -(1- x) PbTiO_3 : a high temperature, reduced Pb-content piezoelectric ceramic. *Materials Letters*, 2003, **57(13/14)**: 2090–2094.
- [9] Jiang Y H, Qin B Q, Yue X, *et al.* Feature of morphotropic phase boundary of $y\text{BiGaO}_3$ -(1- x - y) BiScO_3 - $x\text{PbTiO}_3$ high-temperature piezoelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, 2008, **103(7)**: 741167.
- [10] Song T H, Eitel R E, Shrout T R, *et al.* Dielectric and piezoelectric properties in the BiScO_3 - PbTiO_3 - PbOSnO_2 . *Ternary System*, 2004, **48(8A)**: 5392–5397.
- [11] West A R. Solid State Chemistry and Its Applications. San Francisco: John Wiley & Sons Ltd., 1984.
- [12] Iniguez J, Vanderbilt D, Bellaiche L. First-principles study of $(1-x)\text{BiScO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ piezoelectric alloys. *Physical Review B*, 2003, **64(22)**: 224107–1–6.
- [13] Feng G, Rongzi H, Jiaji L, *et al.* Phase structure and piezoelectric properties of high Curie temperature BiYbO_3 - PbTiO_3 - BaTiO_3 ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **475(1/2)**: 619–623.
- [14] Jiang Y, Qin B, Zhao Y, *et al.* Phase transition, piezoelectric properties, and thermal stability of $(1-x-y)\text{BiScO}_3$ - $y\text{BiGaO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91(9)**: 2943–2946.
- [15] Kalyani A K, Garg R, Ranjan R. Tendency to promote ferroelectric distortion in Pr-modified PbTiO_3 . *Applied Physics Letters*, 2009, **95(22)**: 222904-1-3.
- [16] 孙召明, 姜 锋, 李 卫. 电子陶瓷材料—钛酸铅的制备方法与应用. 湖南有色金属, 2000(6): 24–27.
- [17] ZHOU Tao-Sheng, HE Yun-Bin, SHANG Xun-Zhong, *et al.* A new modified PbTiO_3 piezoelectric ceramic material. *Journal of Inorganic Materials*, 1998, **13(4)**: 484–490.
- [18] Lin D M, Kwok K W, Chan H L W. Double hysteresis loop in Cu-doped $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Applied Physics Letters*, 2007, **90(23)**: 232903–1–3.
- [19] Feng Z Y, Ren X B. Aging effect and large recoverable electrostrain in Mn-doped KNbO_3 -based ferroelectrics. *Applied Physics Letters*, 2007, **91(3)**: 032904–1–3.
- [20] Eitel R E, Zhang S J, Shrout T R, *et al.* Phase diagram of the perovskite system $(1-x)\text{BiScO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$. *Journal of Applied Physics*, 2004, **96(5)**: 2828–2831.