

A/B 位双取代钛酸铋钠基压电陶瓷性能研究

刘 霄, 徐小敏, 杜慧玲

(西安科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710054)

摘 要: 采用固相烧结方法制备了 Bi、Co 同时取代化学计量比钛酸铋钠基($\text{Bi}_{0.5+x/2}\text{Na}_{0.5-x/2}$) $_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 无铅压电陶瓷, 研究了材料中 A/B 位缺陷对其电滞回线和电致应变的影响。结果表明陶瓷具有均一的赝立方结构, 随着掺杂量的增加, 材料铁电-弛豫相转变温度降低, 应变增加。同时材料在疲劳过程中伴随着弛豫相的增多, 在较低电场下产生较大的应变(0.458%), 逆压电常数 d_{33}^* 达到 770 pm/V。介电温谱和电滞回线上反常变化与化学计量比陶瓷中产生的 A/B 位缺陷偶极子密切相关, 并表明这种缺陷偶极子是以氧空位为媒介形成的。

关 键 词: 钛酸铋钠; 铁电; 电致应变; 缺陷

中图分类号: TM282 文献标识码: A

Property of A/B Sites Substituted Bismuth Sodium Titanate Based Piezoelectrics

LIU Xiao, XU Xiao-Min, DU Hui-Ling

(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: Bi and Co substituted stoichiometric bismuth sodium titanate based lead free piezoelectrics, ($\text{Bi}_{0.5+x/2}\text{Na}_{0.5-x/2}$) $_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, were prepared by using a solid-state reaction method. The effects of combined A/B sites defects on polarization hysteresis and electric-induced-strain properties of materials were explored. It is shown that single pseudocubic structure is revealed in all samples. Substitution leads to downward shift of the ferroelectric-relaxor transition temperature and increase in strain. Meanwhile, the samples exhibit high strain of 0.458% and inverse piezoelectric coefficient d_{33}^* of 770 pm/V, accompanied by an increased fraction of relaxor phase during fatigue test. The anomalies in temperature dependent dielectrics and hysteresis loops are highly related to the formation of A/B sites defect dipoles which mediated by oxygen vacancies in stoichiometric ceramics.

Key words: bismuth sodium titanate; ferroelectrics; electric-induced-strain; defects

以锆钛酸铅为主的铁电压电材料以其卓越的电学性能而广泛地用于传感器、换能器、制动器和驱动器等装置中。随着人们对环保的日益重视, 取代有毒铅的电子元器件就显得愈发重要^[1-4]。目前, 钛酸铋钠($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, BNT)基陶瓷是一类重要的钙钛矿型无铅铁电、压电材料, 引发了广泛关注^[5-7]。BNT 材料结构上 A 位同时具有 Bi 离子和 Na 离子, 且呈无序分布, 材料表现出剩余极化大、电致应变

大及典型的弛豫特征。

目前研究工作主要集中在 BNT 与其他 ABO_3 型钙钛矿构成的准同型相界(MPB)附近进行成分调控, 比如四方 BaTiO_3 (BT)^[8-9]、四方 $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ ^[10-11]以及正交 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ^[12-13], 可以获得媲美铅基材料的电致应变。但是对于实际应用而言, 钛酸铋钠基材料还存在很多问题, 比如应变需要较大的诱导电场、温度稳定性及易疲劳等。在循环电场下, 钛酸

收稿日期: 2017-08-22; 收到修改稿日期: 2017-10-16

基金项目: 国家自然科学基金(51602252, 51372197); 陕西省重点创新团队(2014KCT-04); 陕西省国际科技合作重点项目(2012KW-10) National Natural Science Foundation of China (51602252, 51372197); Key Innovation Team of Shaanxi Province (2014KCT-04); Major International Joint Research Program of Shaanxi Province (2012KW-10)

作者简介: 刘 霄(1987-), 男, 讲师. E-mail: liuxiao327@163.com

通讯作者: 杜慧玲, 教授. E-mail: hldu@foxmail.com

铋钠基材料不同相区存在不同的疲劳特性^[14-17]。比如处于非遍历弛豫相区时,材料具有较大极化性的同时也具有较大滞后性和易疲劳特性。加入固溶改性元素后,遍历弛豫相区的滞后性虽有所改善,而最大极化和剩余极化都出现很大程度的降低,且在循环过程中有较大的波动,仍然限制了其在精密制动器件上的应用。

除了在MPB附近对BNT基固溶体组成进行调控以保证其在合适的温度范围内具有良好的性能,缺陷对其性能也有重要影响。研究通常利用在材料的A位或者B位进行非等价取代引入缺陷。近期,研究发现一些BNT基的压电陶瓷表现出良好的抗疲劳性能,如Cu掺杂BNT-6BT可以有效地减小疲劳过程中产生的裂缝,由于电场导致的三方向四方的相转变,疲劳过程中并没有明显的极化和应变减小^[18]。另外,加入Bi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O₃, BNT-BKT陶瓷的弛豫性能得到增强的同时也提高了疲劳性能,应变甚至在10⁶次后有所增加。研究将此归因于烧结温度较低导致材料内部缺陷的浓度较低,从而降低对畴壁运动的钉扎作用^[19-20]。

BNT材料中由于Bi元素和Na元素的挥发,及低价元素的取代造成一定的氧空位^[21-22],这种空位往往与阳离子缺陷耦合形成缺陷对,在电场与疲劳过程中对材料的压电性能产生很大的影响。本工作通过以处于MPB的0.94BNT-0.06BT(BNBT)为基体,对材料的A/B位同时进行取代。为了避免过多氧空位产生氧的长程跃迁而导致漏电流增大,以及缺陷对在电场下的反转难度增大,材料在设计时仍保持化学计量比。因此由于Co的低价取代会引起额外的氧空位,本课题组对A位进行铋离子取代钠离子以保持电中性。通过调节Bi和Na的比例补偿B位受主掺杂导致的价态不匹配,防止阴离子空位产生,同时不引起A位额外的结构空位,来研究材料的结构和性能。

1 实验方法

采用固相烧结工艺制备化学计量比(Bi_{0.5+x/2}Na_{0.5-x/2})_{0.94}Ba_{0.06}Ti_{1-x}Co_xO₃(xCo-BNBT)陶瓷。首先将原料Bi₂O₃、Na₂CO₃、BaCO₃、TiO₂和Co₂O₃在100℃烘干。取约20g原料按照化学计量比称量,倒入球磨罐,加无水乙醇为球磨介质,在行星式球磨机中球磨6h,在烘箱中100℃烘干。烘干粉料过125μm(120目)筛,压成直径为20mm的柱状体,800℃下煅烧4h,得到预烧粉料,将预烧粉料放入球磨罐中进行二次球磨12h,烘干后过120目筛。

得到的粉体用金属模具预压成φ12mm×(1~2)mm的小圆片,将胚体放入真空袋中,施以250MPa等静压。然后在1090~1150℃下保温烧结4h,得到陶瓷样品。烧结后样品表面均匀涂覆银浆,并在850℃下烧银。采用X射线衍射仪(χ²Pert PRO MPD, Philips, Eindhoven, Netherlands)测量材料相结构。采用精密阻抗分析仪(4294A, Agilent, CA, USA)连接温控仪(TP94, Linkam, Surrey, UK)测量样品的介电常数和介电损耗频率谱、温度谱。采用铁电分析仪(TF 2000, aixACCT, Aachen, Germany)测量陶瓷介电性能、电滞回线和应变曲线。

2 结果与讨论

XRD分析表明所有掺杂BNBT材料均为均一的钙钛矿相,没有出现明显的第二相。样品不存在长程的非立方相,显现立方结构。由于BNT材料中Bi离子易挥发,BNT系材料中往往存在一定的氧空位。在本研究中,Co³⁺对BNBT中Ti⁴⁺元素的受主取代使钙钛矿中的B位产生电负性,在一定程度上也会引入氧空位使之满足电中性要求。这些氧空位的产生加速了陶瓷在烧结时物质的迁移,从而起到助溶剂作用。图1为不同Co含量BNBT材料表面的SEM照片,材料表面形貌均一致密,并没有观察到第二相。从图1可以看出,当取代量较少时,晶粒尺寸较小;随着掺杂量增加,晶粒尺寸大幅度增大,当x=3mol%时,晶粒尺寸增长到~4.3μm。

图2(a)是1mol%Co-BNBT在不同频率下的介电常数及介电损耗随温度变化曲线,可以看到材料表现出明显的弛豫特征。在测试温度范围内出现两个介电反常弥散峰,最大介电常数温度 T_m 处于320℃。研究表明, T_m 是从三方相的纳米极化区中出现四方相纳米极化区的一个弛豫过程,而低温弥散峰 T_{R-T} 则是分散的三方和四方纳米极化区之间的热激活过程,并没有伴随结构上的变化^[23]。图2(b)为不同Co掺杂量在1kHz下的介电和损耗随温度变化曲线,随着Co含量的增加, T_m 出现很小程度的增加。而对于 T_{R-T} ,随着Co的增多先减小,在x=1mol%时出现了增大而后又逐渐减小。温度的下降是由于发生了组分诱导的铁电-弛豫相转变,在未掺杂情况下,样品处于MPB附近,随着掺杂量的增加,样品随机场增大,加大了极化贡献的难度,造成介电常数的降低,而在x=1mol%处 T_{R-T} 升高源于氧空位引起的缺陷极化,随着掺杂量的进一步增加,缺陷形成缺陷对,容易对极化进行钉扎,从而导致介电常数降低。

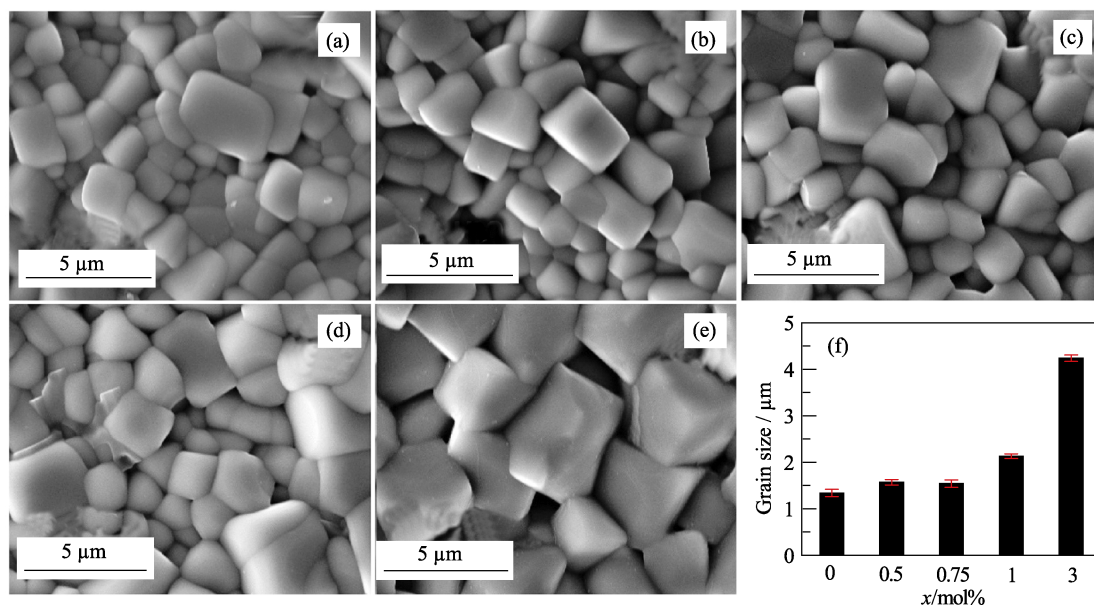


图1 $(\text{Bi}_{0.5+x/2}\text{Na}_{0.5-x/2})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 陶瓷的表面扫描电镜照片和材料晶粒尺寸随掺杂量的变化图
Fig. 1 Surface SEM images of $x\text{Co-BNBT}$ ceramics((a) $x=0$, (b) $x=0.5\text{mol}\%$, (c) $x=0.75\text{mol}\%$, (d) $x=1\text{mol}\%$, (e) $x=3\text{mol}\%$, and(f) Change of grain size with Co dopant

图3是 $x\text{Co-BNBT}$ 在 60 kV/cm 电场下的电滞回线、电流曲线和应变曲线, 从图中可以看出,

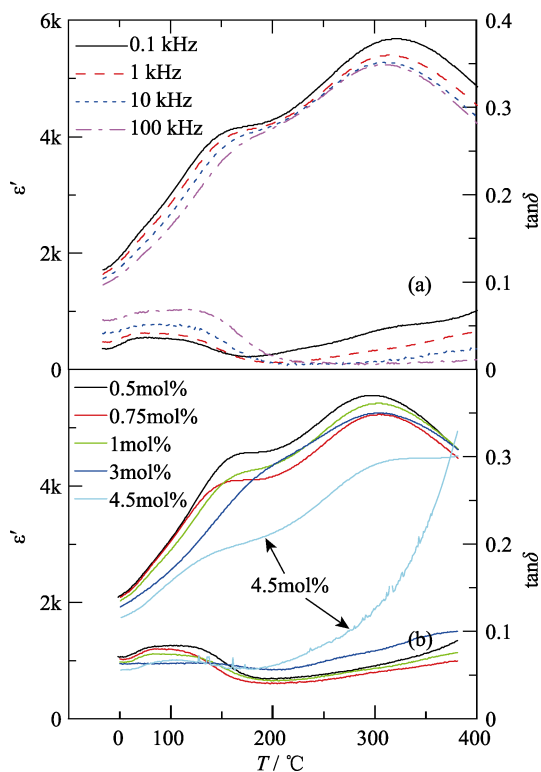


图2 (a)不同频率下 $1\text{mol}\%\text{Co-BNBT}$ 介电常数及介电损耗随温度变化图谱和(b) $x\text{Co-BNBT}$ 在 1 kHz 下的介电常数及介电损耗温度图谱

Fig. 2 (a) Temperature dependence of dielectric permittivity and dielectric loss of $1\text{mol}\%\text{Co-BNBT}$ at different frequencies and (b) temperature dependence of relative dielectric permittivity and loss of $x\text{Co-BNBT}$ at 1 kHz

$1\text{mol}\%\text{Co-BNBT}$ 和 $1.5\text{mol}\%\text{Co-BNBT}$ 的电滞回线均表现出典型的铁电体特征, 双极应变曲线也呈现出标准铁电体的蝴蝶曲线。 $1\text{mol}\%\text{Co-BNBT}$ 矫顽场 E_c 为 33 kV/cm , 剩余极化 P_r 是 $26.3\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ 。随着 Co 含量增加, 材料出现瘦腰现象, 矫顽场略微降低到 $24.5\text{ }\mu\text{C/cm}^2$, 电流曲线上伴随有明显的四个峰。值得注意的是, 在电流曲线上出现了一个峰谷, 表明极化过程中畴的运动存在较大的钉扎阻力。随着 Co 含量进一步增加, 材料的 P_r 和 E_c 急剧下降, 表现出典型的弛豫铁电体特征。此外, 材料的双极应变曲线的负值开始减小, 正值开始增大, 存在负值表明铁电畴的逆转向, 负值消失表明样品所含铁电相减少和弛豫相增加, 同时存在一个弛豫向铁电的相变。

图4为 $1\text{mol}\%\text{Co-BNBT}$ 陶瓷升温时的电滞回线

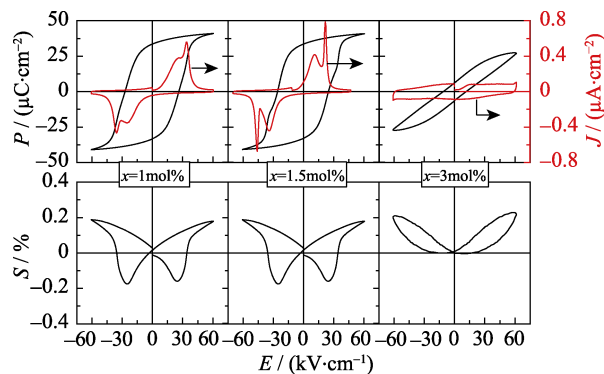


图3 在 60 kV/cm 电场下, $x\text{Co-BNBT}$ 陶瓷室温下的电滞回线、电流曲线和应变曲线

Fig. 3 $P-E$, $J-E$ and $S-E$ loops of $x\text{Co-BNBT}$ ceramics under 60 kV/cm electric field at room temperature

和电流曲线。同样,当温度升高时,材料的 P_r 和 E_c 减小,电滞回线瘦腰特性逐渐明显,应变曲线的滞后性减小。当温度为 50°C 时,在 $J-E$ 曲线上也可以观察到一个反常峰,表明随着温度升高,以氧空位为媒介诱发 A/B 位缺陷对的形成对畴反转的钉扎作用,这种作用与温谱图中掺杂量增加所引起的缺陷增加导致的介电常数反常变化一致。

为了验证这种缺陷与氧空位诱发的缺陷对作用有关,实验测试了不同气氛下退火 2mol%Co-BNBT 陶瓷的电滞回线和电流曲线,如图 5 所示。从图 5 可以看出,2mol%Co-BNBT 在空气退火后的电流曲线上具有微弱的反常峰,在氮气中退火处理以后,这个反常峰变得更为尖锐,这是由于氮气退火引起氧空位增加,进而诱发缺陷极化难以反转,随着场强的增加,缺陷极化逐步反转。

为了能够确定样品弛豫相的稳定性以及弛豫相在缺陷对作用下对应变性能的影响, 75°C 下对 1mol%Co-BNBT 进行了疲劳测试,如图 6 所示。可以看出,随着疲劳次数的增加,材料的应变逐渐增大,在 60 kV/cm 电场附近达到 0.458% ,逆压电常数 d_{33}^* 达 770 pm/V 。在疲劳过程中,铁电相的稳定性变弱,铁电与非铁电相之间的能垒也降低,随着电场

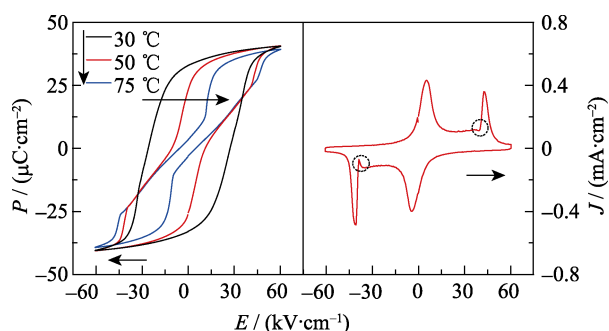


图 4 在 60 kV/cm 电场下,1mol%Co-BNBT 陶瓷在不同温度下的电滞回线和电流曲线

Fig. 4 $P-E$ and $J-E$ loops of 1mol%Co-BNBT ceramics under 60 kV/cm electric field at different temperatures

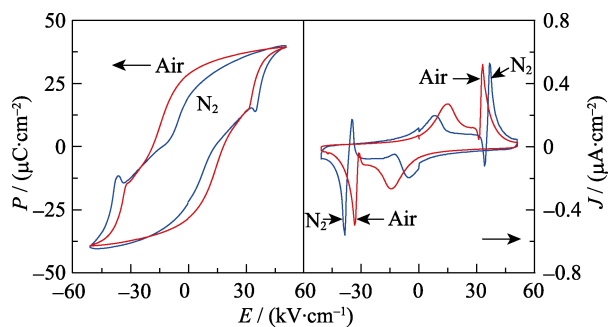


图 5 在 60 kV/cm 电场下,2mol%Co-BNBT 陶瓷分别在空气和氮气气氛下退火后的电滞回线和电流曲线

Fig. 5 $P-E$ and $J-E$ loops of 2mol%Co-BNBT ceramics under 60 kV/cm electric field after treatment in air and nitrogen, respectively

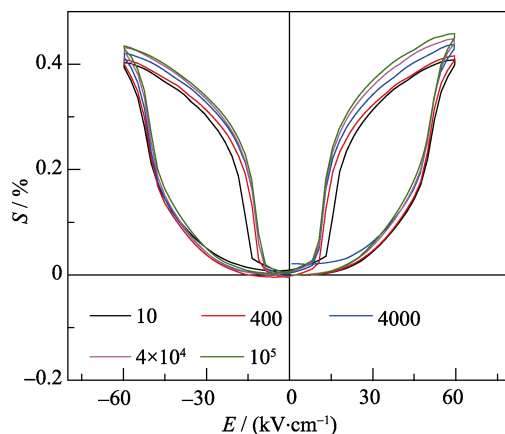


图 6 在 75°C , 1mol%Co-BNBT 陶瓷疲劳的应变曲线

Fig. 6 Fatigue strain curves on $S-E$ loops of 1mol%Co-BNBT ceramics at 75°C

减弱有更多的铁电相转变为弛豫相,电场增强又可以激发出更多的铁电相。在 BNT 中,极化后其对称性由立方转变为三方和四方共存相。四方相中的畴转向包括 90° 和 180° ,而 90° 畴的转向会带来较大的空间应变。随着疲劳测试的进行,由于缺陷的钉扎作用,使得 90° 畴转向的难度增大,导致样品铁电性能的恶化^[18, 24]。

而在 1mol%Co-BNBT 中,缺少负应变标志着材料弛豫相的主导地位,由于弛豫相中畴结构的缺失,疲劳过程中高移动性的缺陷对畴壁的钉扎作用大大减弱。另一方面缺陷偶极子 $(\text{Bi}_{\text{Na}}^{\bullet\bullet} - \text{Co}_{\text{Ti}}')^\bullet$ 的形成,也使得缺陷中移动性最高的氧离子受到束缚,钉扎作用减小,因此样品的疲劳特性增强,同时在疲劳过程中更易于发生缺陷极化,导致材料应变性能增加。

3 结论

采用固相法制备了 A/B 位同时取代的化学计量比 $(\text{Bi}_{0.5+x/2}\text{Na}_{0.5-x/2})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 陶瓷,所制备陶瓷均为立方结构,并没有明显的晶格畸变。对于 BNBT 而言,氧空位对畴界的钉扎作用导致材料的铁电性能降低,而对于 Co 掺杂而言, $(\text{Bi}_{\text{Na}}^{\bullet\bullet} - \text{Co}_{\text{Ti}}')^\bullet$ 缺陷偶极子的形成对于材料应变和疲劳特性有着明显的影响。BNBT 在电滞回线和电流曲线中出现的反常峰说明存在电场诱发的遍历弛豫相到铁电相过程中缺陷偶极子的钉扎作用,而这种缺陷偶极子是通过氧空位为媒介作用的,同时材料具有较好的抗疲劳性和较高的逆压电常数。

参考文献:

- [1] RÖDEL J, WEBBER K G, DITTMER R, *et al.* Transferring

- lead-free piezoelectric ceramics into application. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2015, **35**(6): 1659–1681.
- [2] HONG C H, KIM H P, CHOI B Y, *et al.* Lead-free piezoceramics – where to move on? *J. Materiomics*, 2016, **2**(1): 1–24.
- [3] RÖDEL J, JO W, SEIFERT K T P, *et al.* Perspective on the development of lead-free piezoceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, **92**(6): 1153–1177.
- [4] SAITO Y, TAKAO H, TANI T, *et al.* Lead-free piezoceramics. *Nature*, 2004, **432**(7013): 84–87.
- [5] LI T, LOU X, KE X, *et al.* Giant strain with low hysteresis in A-site-deficient $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoceramics. *Acta Mater.*, 2017, **128**: 337–344.
- [6] SHI J, FAN H, LIU X, *et al.* Giant strain response and structure evolution in $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.945-x}(\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{0.7}\text{Ti}_{0.1})_x\text{Ba}_{0.055}\text{TiO}_3$ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2014, **34**(15): 3675–3683.
- [7] LIU D, TIAN C, MA C, *et al.* Composition, electric-field and temperature induced domain evolution in lead-free $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 - SrTiO_3 solid solutions by piezoresponse force microscopy. *Scripta Mater.*, 2016, **123**: 64–68.
- [8] GLAUM J, ZAKHOZHEVA M, ACOSTA M, *et al.* Influence of B-site disorder on the properties of unpoled $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $0.06\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ piezoceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2016, **99**(8): 2801–2808.
- [9] SHI J, FAN H, LIU X, *et al.* Large electrostrictive strain in $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 - $(\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2})\text{TiO}_3$ solid solutions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, **97**(3): 848–853.
- [10] GOBELJIC D, DITTMER R, R DEL J, *et al.* Macroscopic and nanoscopic polarization relaxation kinetics in lead-free relaxors $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $\text{BiZn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, **97**(12): 3904–3912.
- [11] IZUMI M, YAMAMOTO K, SUZUKI M, *et al.* Large electric-field-induced strain in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ solid solution single crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(24): 242903–1–4.
- [12] SINGH A, CHATTERJEE R. Structural, electrical, and strain properties of stoichiometric $1-x-y(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3)-y(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ solid solutions. *J. Appl. Phys.*, 2011, **109**(2): 024105–1–5.
- [13] KOUNGA A B, ZHANG S T, JO W, *et al.* Morphotropic phase boundary in $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free piezoceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(22): 222902–1–3.
- [14] GUO H, LIU X, RÖDEL J, *et al.* Nanofragmentation of ferroelectric domains during polarization fatigue. *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25**(2): 270–277.
- [15] SHI J, TIAN W, LIU X, *et al.* Electric-field induced phase transition and fatigue behaviors of $(\text{Bi}_{0.5+x/2}\text{Na}_{0.5-x/2})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ferroelectrics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017, **100**(3): 1080–1090.
- [16] PATTERSON E A, CANN D P. Bipolar piezoelectric fatigue of $\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ - $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ Pb-free ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **101**(4): 042905–1–5.
- [17] LUO Z, GRANZOW T, GLAUM J, *et al.* Effect of ferroelectric long-range order on the unipolar and bipolar electric fatigue in $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94**(11): 3927–3933.
- [18] EHMKE M, GLAUM J, JO W, *et al.* Stabilization of the fatigue-resistant phase by CuO addition in $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94**(8): 2473–2478.
- [19] KUMAR N, CANN D P. Electromechanical strain and bipolar fatigue in $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2013, **114**(5): 054102–1–7.
- [20] KUMAR N, ANSELL T Y, CANN D P. Role of point defects in bipolar fatigue behavior of $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ modified $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ relaxor ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2014, **115**(15): 154104–1–10.
- [21] LI M, ZHANG H, COOK S N, *et al.* Dramatic influence of A-site nonstoichiometry on the electrical conductivity and conduction mechanisms in the perovskite oxide $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Chem. Mater.*, 2015, **27**(2): 629–634.
- [22] LIU X, FAN H, SHI J, *et al.* Origin of anomalous giant dielectric performance in novel perovskite: $\text{Bi}_{0.5-x}\text{La}_x\text{Na}_{0.5-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{M}_y\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ga}^{3+}$). *Sci. Rep.*, 2015, **5**: 12699–1–11.
- [23] JO W, SCHAAB S, SAPPER E, *et al.* On the phase identity and its thermal evolution of lead free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -6mol% BaTiO_3 . *J. Appl. Phys.*, 2011, **110**(7): 074106–1–10.
- [24] SIMONS H, GLAUM J, DANIELS J E, *et al.* Domain fragmentation during cyclic fatigue in 94% $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -6% BaTiO_3 . *J. Appl. Phys.*, 2012, **112**(4): 044101–1–6.