

$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.935}\text{Ba}_{0.065}\text{TiO}_3\text{-}x\text{BiScO}_3$ 陶瓷储能及应变性能研究

刘国保¹, 王 华^{1,2}, 谢 航¹, 庞思剑¹, 周昌荣^{1,2}, 许积文^{1,2}

(桂林电子科技大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 广西信息材料重点实验室 桂林 541004)

摘 要: 本研究采用 BiScO_3 组分对固相烧结工艺制备的 $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.935}\text{Ba}_{0.065}\text{TiO}_3\text{-}x\text{BiScO}_3$ (BNBT- x BS) 无铅陶瓷进行改性, 考察了 BiScO_3 掺杂含量对陶瓷的微观结构、储能、场致应变和介电等性能的影响。结果表明: 随着 BiScO_3 掺杂含量的增加, BNBT- x BS 陶瓷的相结构由三方相与四方相共存演变为伪立方相, 无杂相形成, 且平均晶粒尺寸略有增大; BiScO_3 组分的引入破坏了 BNBT 陶瓷铁电畴的长程有序, 表现出弱极化, 且伴随有铁电相到弛豫铁电相的相变过程。 BiScO_3 组分提高了储能和应变性能, 在 70 kV/cm 电场下其最大储能密度为 0.46 J/cm^3 , 电致应变达到 0.25%。介电常数随着掺杂含量的增加逐渐降低, 其介电行为也表明陶瓷具有弛豫铁电体特征; BNBT- x BS 陶瓷表现出负温度系数效应, 且在 450℃ 以下具有较好的绝缘性。

关 键 词: BNBT- x BS; 储能; 应变; 无铅; 陶瓷

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Energy Storage and Strain Property of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.935}\text{Ba}_{0.065}\text{TiO}_3\text{-}x\text{BiScO}_3$ Ceramics

LIU Guo-Bao¹, WANG Hua^{1,2}, XIE Hang¹, PANG Si-Jian¹, ZHOU Chang-Rong^{1,2}, XU Ji-Wen^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004; 2. Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004)

Abstract: $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.935}\text{Ba}_{0.065}\text{TiO}_3\text{-}x\text{BiScO}_3$ (BNBT- x BS) lead-free ceramics were fabricated by conventional ceramic sintering process and modified by BiScO_3 . Effects of BiScO_3 content on microstructure, energy storage, field-induced strain and dielectric properties of BNBT- x BS ceramics were investigated. The results indicated that the structure of BNBT- x BS ceramics without impurity phase transferred from the co-existence phase of rhombohedral and tetragonal phase to pseudo-cubic phase. Average grain size of BNBT- x BS ceramics grew slightly with increment of doping content. The long-range ferroelectric order of BNBT- x BS ceramics was destroyed by BiScO_3 , which resulted in weak polarization. Meanwhile, the phase transition of BNBT- x BS ceramics was observed from a typical ferroelectric phase to relaxor phase. BiScO_3 dopants improved energy storage and strain performance of ceramics as well, whose maximum energy storage density and high strain were 0.46 J/cm^3 and 0.25% at 70 kV/cm. The dielectric constant decreased with doping content increasing. Relaxor ferroelectric characteristics were also verified by temperature-dependence dielectric spectra. The resistance of BNBT- x BS ceramics illustrated a negative temperature coefficient and excellent electrical insulativity below 450℃.

Key words: BNBT- x BS; energy storage; strain; lead-free; ceramics

收稿日期: 2018-04-27; 收到修改稿日期: 2018-07-04

基金项目: 国家自然科学基金(11664006); 广西自然科学基金(2016GXNSFAA380069); 广西信息材料重点实验室项目(161001-Z, 171009-Z)

National Natural Science Foundation of China (11664006); Guangxi Natural Science Foundation (2016GXNSFAA380069); Guangxi Key Laboratory of Information Materials (161001-Z, 171009-Z)

作者简介: 刘国保(1991-), 男, 硕士研究生. E-mail: liuguobao77@163.com

通讯作者: 许积文, 副教授. E-mail: csuxjw@126.com; 王 华, 教授. E-mail: wh65@guet.edu.cn

当前, 含铅压电陶瓷由于其优异的电学性能而被广泛应用在传感器、驱动器和换能器等领域中。然而, 含铅陶瓷材料对人体和环境有巨大的危害, 取代有毒的铅基材料显得刻不容缓。目前, 具有潜在应用前景的无铅陶瓷体系中, 由于能够迅速积累大量的电荷并瞬间放电, $\text{BaTiO}_3(\text{BT})$ 、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3(\text{BNT})$ 和 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3(\text{KNN})$ 基材料备受关注^[1]。BNT 陶瓷在室温下具有较大的剩余极化($P_r=38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)和较高的居里温度(320°C), 有可能替代铅基陶瓷材料。但是其较高的矫顽场、剩余极化和电导率限制了它在实际中的应用^[2]。

为了提高 BNT 陶瓷的电学性能, 可用掺杂或固溶的方法降低其较高的矫顽场和电导率。普遍认为在准同型相界(MPB)组分附近的陶瓷, 其铁电、介电、应变和储能等电学性能比较优异^[3-4]。Lidjici 等^[5]用 XRD 和拉曼分析, 发现 BNT- x BT 在 $0.065 \leq x \leq 0.07$ 时存在三方相与四方相两相共存的准同型相界, 其中 BNT-0.065BT 陶瓷性能最好, 压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 k_t 分别达到 150 pC/N 和 51% 。Li 等^[6]用 CaYAlO_4 对 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.935}\text{Ba}_{0.065}\text{TiO}_3$ 进行固溶, 发现应变、压电、铁电和储能性能都有较大提升。Xu 等^[7]用溶胶-凝胶法制备的超细粉体烧制了 KNbO_3 固溶的 BNT-BT 陶瓷, 发现改性后的陶瓷具有较高的储能密度和效率, 击穿强度为 168 kV/cm , 储能密度高达 1.72 J/cm^3 。这些结果表明固溶是提高 BNT 基陶瓷优异电学性能的重要方法之一。此外, Ogiwara 等^[8-9]对 $\text{BaTiO}_3\text{-BiScO}_3(\text{BT-BS})$ 材料在室温下的弱耦合弛豫行为, 以及 0.7BS-0.3BT 陶瓷的优异储能性能进行了研究, 室温下样品在 225 kV/cm 测试电场下的储能密度高达 2.3 J/cm^3 , 而且具有较好的高温介电稳定性。

基于上述文献报道, 本文在 BNT-BT 二元体系中引入第三组元 BiScO_3 , 以期通过固溶改性方法在低电场下获得优异的电学性能。采用传统的陶瓷固相反应烧结工艺制备了 $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.935}\text{Ba}_{0.065}\text{TiO}_3\text{-}x\text{BiScO}_3(\text{BNBT-}x\text{BS})$ 无铅陶瓷, 研究了 BiScO_3 组元掺杂含量对 BNT-BT 陶瓷的相结构、晶粒、铁电、储能、介电和应变等性能的影响。

1 实验方法

分析纯 Bi_2O_3 、 Sc_2O_3 、 TiO_2 、 BaCO_3 和 Na_2CO_3 粉末在称量前充分烘干, 用精度为 0.1 mg 的电子天平按照 $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.935}\text{Ba}_{0.065}\text{TiO}_3\text{-}x\text{BiScO}_3$ ($x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.10$) 的化学配比进行配料; 以无水乙醇为分散剂, 氧化锆球为介质, 球磨 24 h , 烘干

后过 $150 \mu\text{m}$ 筛, 再在 800°C 预烧保温 2 h 后合成粉体; 将浓度为 5% 的聚乙烯醇(PVA)粘结剂加入预烧粉体中, 并混合均匀, 烘干后过 $150 \mu\text{m}$ 筛, 在 40 MPa 下压制成型, 生坯直径 13 mm , 厚度约 0.7 mm 。生坯在空气中于 600°C 脱脂, 并在 1150°C 高温烧结 2 h 制成陶瓷。陶瓷样品用机械减薄至厚度 $\sim 0.25 \text{ mm}$, 然后双面印刷银浆烧制出银电极, 测试其电学性能。

采用 X 射线衍射仪(XRD, AXS D8-ADVANCE, Bruker)和场发射扫描电子显微镜(FESEM, Quanta 450 FEG, FEI) 测试烧结后样品的相结构和微观形貌; 采用精密阻抗谱仪(4294A, Agilent) 测试介电温谱及变温阻抗谱; 采用铁电综合测试仪(TF Analyzer 2000HS) 测试铁电、储能和应变电学性能。

2 结果与讨论

图 1(a)为 BNBT- x BS 陶瓷样品的 XRD 图谱。从图 1(a)可知, BNBT- x BS 陶瓷均表现为纯的钙钛矿结构, 且不存在杂峰, 说明 BS 已经完全固溶到 BNT-BT 中, 并形成了新的固溶体, 这与 Lidjici 等^[5]报道的 BNT- x BT 陶瓷的相结构结果一致。图 1(b)和(c)分别为 (111) 和 (200) 衍射峰在 $2\theta=39^\circ\sim 41^\circ$ 和 $45^\circ\sim 47^\circ$ 范围内的 XRD 放大图谱。从图 1(b)和(c)可知, 在 $x=0$ 时, BNBT- x BS 陶瓷样品的 (111) 和 (200) 的分峰标志着三方相与四方相两相共存; 当 $0 < x < 0.075$ 时, (111) 和 (200) 的分峰强度逐渐减弱, 表明三方相和四方相含量逐渐减少; 在 $x \geq 0.075$ 时, (111) 和 (200) 分峰合并为单峰, 相结构由三方相与四方相共存演变为伪立方相。同时, 观察到 (111) 和 (200) 衍射峰向低角度偏移, 这是由于 Bi^{3+} (0.136 nm) 和 Sc^{3+} (0.0745 nm) 对 BNT-BT 体系中离子半径较小的 Ba^{2+} (0.135 nm) 和 Ti^{4+} (0.0605 nm) 的晶格原子掺杂取

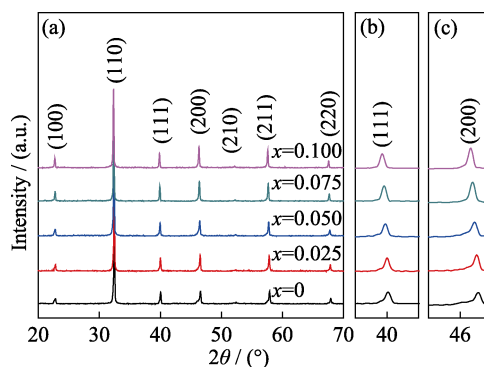


图 1 BNBT- x BS 陶瓷(a)在 $2\theta=20^\circ\sim 70^\circ$ 范围内的 XRD 图谱; (b) $2\theta=39^\circ\sim 41^\circ$ 的放大图谱; (c) $2\theta=45^\circ\sim 47^\circ$ 的放大图谱

Fig. 1 XRD patterns of BNBT- x BS ceramics at the range of (a) $2\theta=20^\circ\sim 70^\circ$; (b) $2\theta=39^\circ\sim 41^\circ$; (c) $2\theta=45^\circ\sim 47^\circ$

代所引起的晶胞体积增大, 进而导致 BNBT- x BS 陶瓷的晶格产生畸变。

图 2 为 BNBT- x BS 陶瓷样品的表面形貌照片。从图 2 可知, BNBT- x BS 陶瓷样品具有清晰的晶界, 晶粒呈现立方结构。气孔主要存在于多个晶粒的晶

界处, 可以观察到气孔数量先降低后升高, 在 $x=0.05$ 时气孔数较少。BS 的含量对晶粒尺寸和分布具有一定影响, 为了确定晶粒尺寸的变化, 对图 2 中晶粒大小进行了尺寸统计分析, 其结果如图 3 所示。

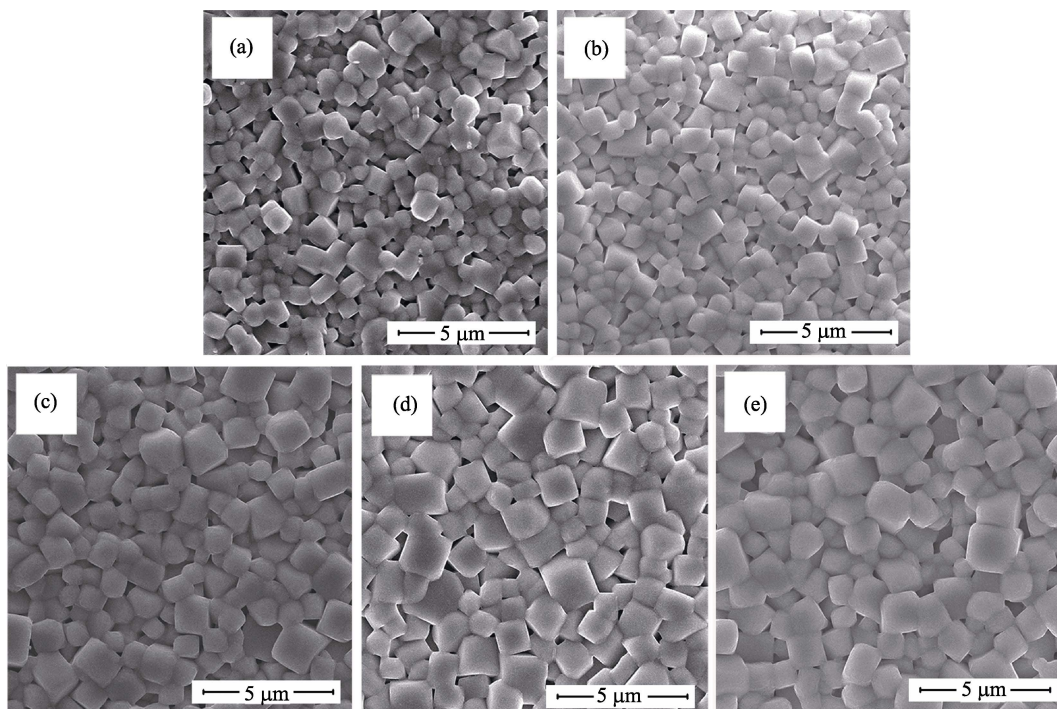


图 2 BNBT- x BS 陶瓷的表面形貌照片

Fig. 2 Surface morphologies of BNBT- x BS ceramics at (a) $x=0$; (b) $x=0.025$; (c) $x=0.050$; (d) $x=0.075$, and (e) $x=0.100$

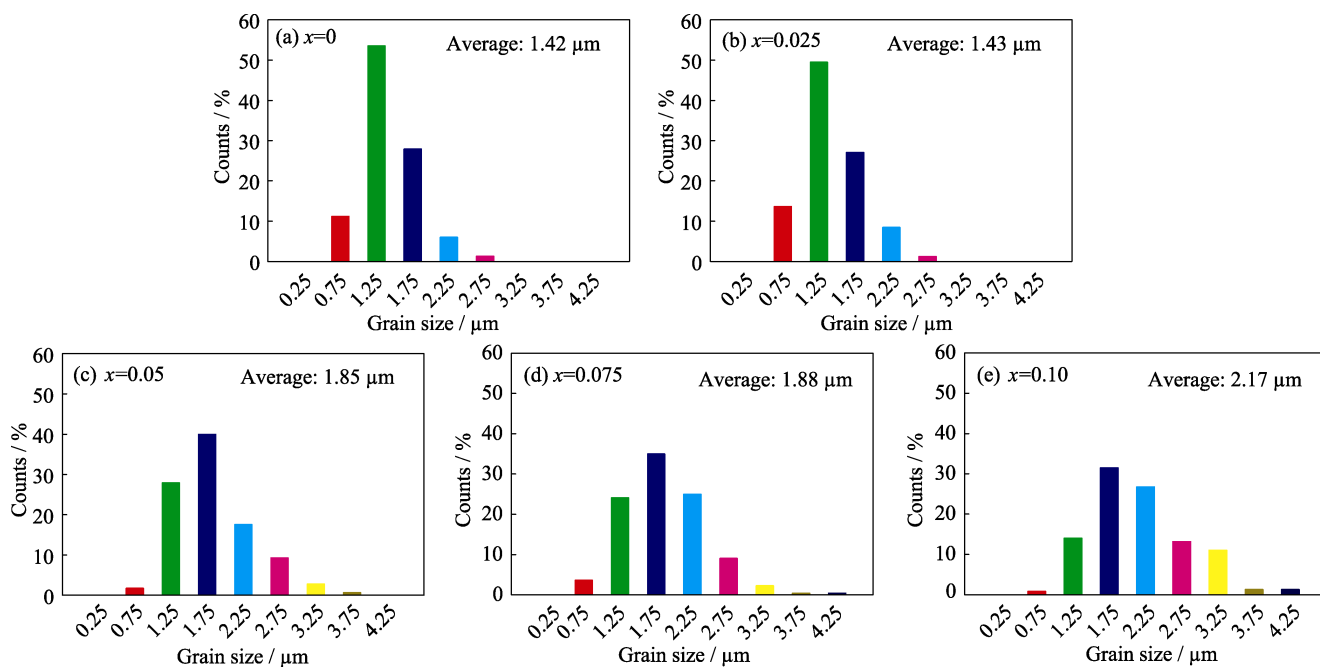


图 3 BNBT- x BS 陶瓷的表面晶粒尺寸分布图

Fig. 3 Grain size distribution of BNBT- x BS ceramics at (a) $x=0$; (b) $x=0.025$; (c) $x=0.050$; (d) $x=0.075$, and (e) $x=0.100$

从图 3 可知, BNBT- x BS 陶瓷的平均晶粒尺寸随着 BS 含量的增加而略有增大, 平均晶粒尺寸从 $1.42\ \mu\text{m}$ 增大到 $2.17\ \mu\text{m}$ 。在 BS 含量较低时其晶粒尺寸较均匀, 分布较窄; 随着 BS 含量增加, 晶粒尺寸增大, 且分布较宽。BNBT- x BS 陶瓷样品在烧结过程中, 少量 Bi_2O_3 在高温下形成液相, 充当烧结助剂, 从而提高了材料的致密度; 当 Bi_2O_3 含量进一步增加, 助烧作用更加显著, 对晶粒生长的促进作用更大, 因而晶粒尺寸也较大, 晶粒间形成的孔洞尺寸也相应增大^[9]。

图 4(a) 为室温下 BNBT- x BS 陶瓷在 $70\ \text{kV/cm}$ 测试电场下的电滞回线。从图 4(a) 可知, BNBT- x BS 陶瓷样品的饱和极化(P_{\max})和剩余极化(P_r)随着 BS 含量的增加而急剧减小。当 BS 的含量从 $x=0$ 增加至 0.10 时, P_{\max} 由 $36.1\ \mu\text{C/cm}^2$ 降低至 $17.6\ \mu\text{C/cm}^2$, 电滞回线逐渐由类矩形转变为细条形, 这表明引入 BS 组分破坏了 BNBT 体系内占主导地位的长程有序铁电畴, 导致铁电性逐渐降低, 铁电相向弛豫型铁电相转变。Cao 等^[10-11]和 Krauss 等^[12]的研究表明, BNT 基陶瓷从铁电相到弛豫型铁电相的转变是由于掺杂元素使相变温度降低所致。由于 BNT 基陶瓷在 185°C 以上表现为弛豫铁电相, 随着掺杂含量的增加, 相变温度逐渐降低, BNT 基陶瓷逐渐向弛豫铁电相转变, 且在相变温度处具体表现为细瘦的电滞回线和较大的场致应变, 这一现象符合弛豫铁电相的特征^[13-14]。同时, 电滞回线逐渐呈现收缩状, 表明其能量损耗不断降低, 有助于提高储能效率。铁电材料的储能密度和储能效率可通过公式(1)~(3)获得^[15]:

$$W_{\text{re}} = \int_{P_r}^{P_{\max}} E dP \quad (1)$$

$$W = \int_0^{P_{\max}} E dP \quad (2)$$

$$\eta = \frac{W_{\text{re}}}{W} \times 100\% \quad (3)$$

其中, W_{re} 、 W 、 P_{\max} 、 P_r 、 E 、 η 分别表示陶瓷样品的储能密度、总能量、饱和极化、剩余极化、外电场和储能效率。从图 4(b) 可知, BS 含量从 $x=0$ 增加到 0.10 时, 储能密度和效率均呈现出先增大后减小的趋势, 在 $x=0.075$ 时获得最大储能密度 $0.46\ \text{J/cm}^3$, 其储能效率为 47.91% 。由以上储能性能分析可知, 降低 BNT-BT 陶瓷的 P_r 和矫顽场(E_c)能有效提高 BNBT- x BS 陶瓷样品的储能密度和储能效率, 使其具有更大的电荷存储能力。

图 5 为 BNBT- x BS 陶瓷样品在 $70\ \text{kV/cm}$ 电场下的电致应变曲线。从图 5 可知, BS 组分的引入对 BNT-BT 陶瓷的电致应变曲线形状影响较大。当 $x=0$

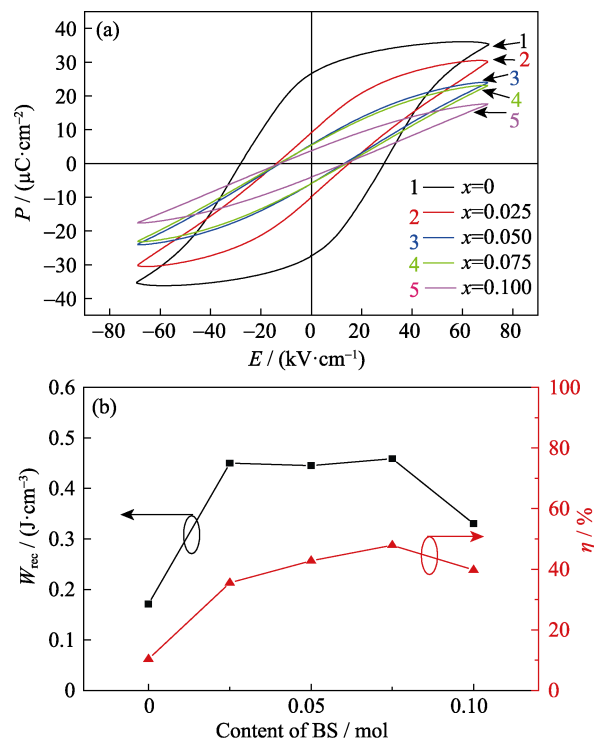


图 4 (a) BNBT- x BS 陶瓷的电滞回线, (b) BNBT- x BS 陶瓷的储能密度(W_{rec})和储能效率(η)与 BS 含量的关系曲线
Fig. 4 (a) P - E hysteresis loops of BNBT- x BS ceramics, (b) energy storage density (W_{rec}) and efficiency (η) of BNBT- x BS ceramics vs. BS content

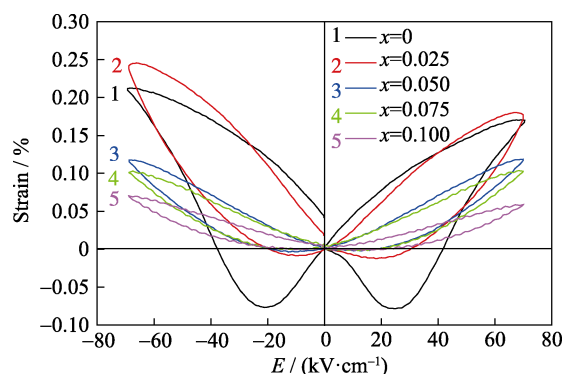


图 5 BNBT- x BS 陶瓷的电致应变曲线
Fig. 5 Bipolar strain curves of BNBT- x BS ceramics

时, 电致应变曲线存在明显的不对称和负向应变值, 应变曲线呈蝴蝶状, 这是由于外加电场诱发了电畴的翻转, 这表明 BNBT 陶瓷的电畴在无外加电场情况下呈现非极性排列^[16-17]。此时 BNBT- x BS 陶瓷具有明显的铁电性, 而且此时铁电相就是唯一相。在 $x=0.025$ 时, 正向应变获得最大值 0.25% , 负向应变急剧减小。因为此时铁电体的长程有序结构被破坏, 铁电相向弛豫相转变, BNBT- x BS 陶瓷表现出较大的应变值, 且铁电相与弛豫铁电相两相共存^[18-20]。随着 BS 含量的进一步增加, 应变曲线从非对称转变为对称型, 其应变值略有降低, 但应变滞后性明

显获得改善, 这表明非 180° 的电畴翻转数量不断减少^[21]。其中, 在 $x \geq 0.05$ 时, 负向应变几乎消失, 应变曲线转变为嫩芽型, 正向应变显著降低, 文献[22-24]认为这与减少电畴运动和翻转的晶界阻碍效应有关, 此时弛豫铁电相为主要相。

图 6 为 BNBT- x BS 陶瓷样品在 1、10 和 100 kHz 测试频率下的介电常数(ϵ_r)与介电损耗($\tan\delta$)随温度的变化曲线。从图 6 可知, BNBT- x BS 陶瓷样品的介电常数随着 BS 含量的增加逐渐降低。在室温到 200°C 范围内, 介电损耗基本维持不变; 随着测试温度的升高, 在 $200\sim 500^\circ\text{C}$ 时介电损耗增大; 温度高于 500°C 后, 介电损耗急剧增加。Shockly-Read 机制表明在高温区域, 介电损耗的急剧增加可能与空间电荷的极化有关^[25-26]。同时, 介电损耗曲线在高温阶段具有强的频率色散现象, 表明 BNBT- x BS 陶瓷具有离子电导特性^[27]。在图 6 中可以观察到两个介电反常峰, 即 T_p 和 T_m 峰。介电峰的异常归因于极性纳米微区的出现^[28-29]。其中, T_p 峰在约 150°C 位置, 在 T_p 峰处表现为弱的频率色散现象, 这可能是三方相结构和四方相结构的极性微区共存所导致的^[30]; 第二个介电反常峰 T_m 是介电常数达到最大值时对应的温度, 而且具有明显的弥散相变特征, 即相变温度发生在一个温度范围内, 介电特性不呈现尖锐的峰, 而呈现出平缓宽化的介电峰。介电异常峰 T_m 的出现源于极性微区对称性的变化和高温下极性微区的弛豫性^[31]。在 T_p 处的频率色散现象和 T_m 处的弥散相变表明 BNBT- x BS 陶瓷材料具有弛豫型铁电体特征。

图 7(a)为 BNBT-0.05BS 陶瓷样品在测试频率为

40 Hz~1 MHz, 测试温度从 100°C 到 550°C 时的复阻抗抗谱。从图 7(a)可知, 随着测试温度的升高, 阻抗谱由近线性形状转变为近半圆形状, 当测试温度升高到 500°C 时, 出现一个较为完整的半圆弧, 这表明陶瓷的电阻率下降, 绝缘性降低, 陶瓷的漏导增大, 引起损耗增加。图 7(b)是 BNBT-0.05BS 陶瓷样品的阻抗谱虚部($-Z''$)与频率(f)的关系曲线, 可以看出, 在不同测试温度下, 复阻抗虚部只有一个特征峰, 即德拜型峰, 这与复阻抗谱中 $450\sim 570^\circ\text{C}$ 温度范围内只有一个半圆的情况相对应。由于 BNBT- x BS 铁电陶瓷中, 晶粒具有铁电性, 而晶界属于非晶态, 无铁电性, 故 BNBT-0.05BS 陶瓷中晶粒对材料的阻抗起主要作用, 可以粗略地用一个并联 RC 电路来表示其电学性质^[32]。同时, 随着温度的升高阻抗虚部特征峰的高度降低, 表明 BNBT-0.05BS 陶瓷具有负温度系数特性, 即 BNBT-0.05BS 陶瓷的电阻随着温度的升高而减小。并且特征峰所对应的频率位置先向高频方向移动, 随着温度的进一步升高, 特征峰的位置转向低频方向移动且趋于稳定。出现这一现象的原因是由于温度升高时电阻与电容的变化规律不同所导致的^[32]。通常, 阻抗的虚部最大值对应的频率为材料的特征频率 ω_{\max} , 它与材料的时间常数 τ 成反比例关系, 即:

$$\omega_{\max} = 2\pi f_{\max} = (RC)^{-1} = \tau^{-1} \quad (4)$$

式中, τ 为 RC 并联电路的时间常数, 即时间常数是电阻和电容的乘积。由于温度升高时电阻与电容的变化规律不一致, 当温度升高时, 电阻随温度的变化急剧减小, 而电容变化不明显, 从而导致时间常

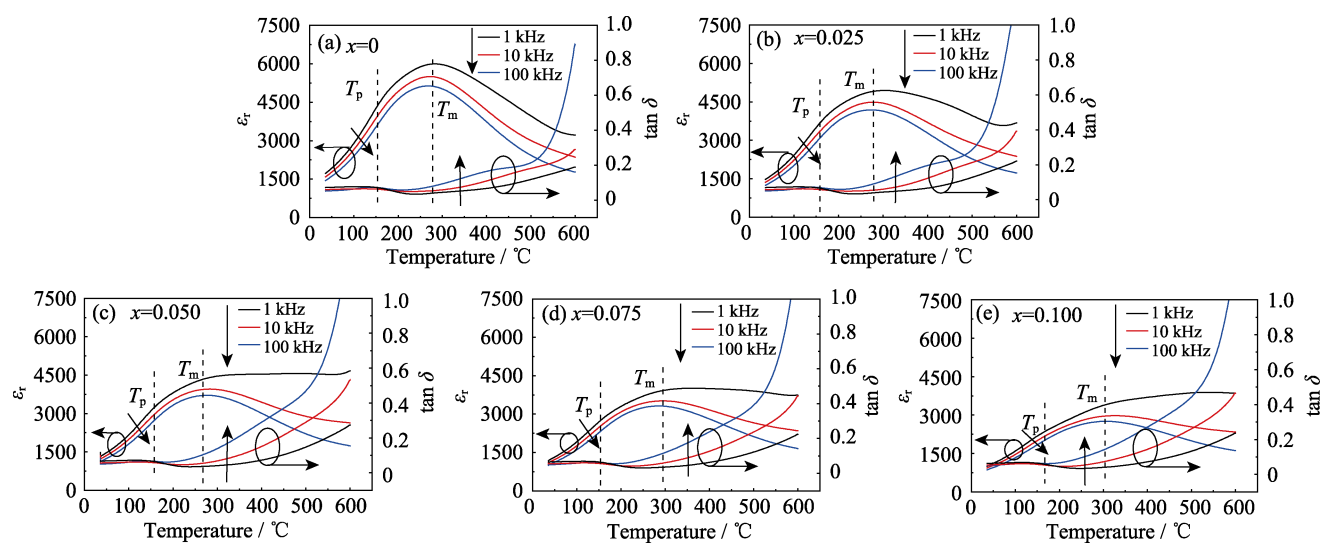


图 6 BNBT- x BS 陶瓷介电常数 ϵ_r 与介电损耗 $\tan\delta$ 随温度的变化曲线

Fig. 6 Temperature dependence of relative permittivity (ϵ_r) and loss tangent ($\tan\delta$) of BNBT- x BS ceramics
(a) $x=0$; (b) $x=0.025$; (c) $x=0.050$; (d) $x=0.075$; (e) $x=0.100$

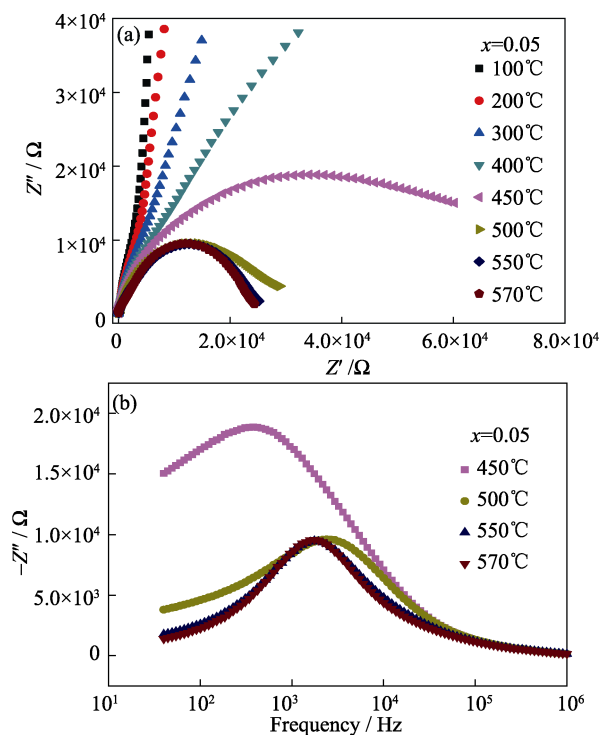


图 7 BNBT-0.05BS 陶瓷的(a)复阻抗谱和(b)变温 $-Z''-f$ 曲线
Fig. 7 (a) Complex impedance plots and (b) temperature dependence $-Z''-f$ of BNBT-0.05BS ceramic

数减小, 即特征峰向高频方向移动, 这与图 7(b)中温度在 450~500℃ 时的规律相对应; 当温度进一步升高, 电阻变化不明显, 而电容增大, 此时相应的时间常数也增大, 即特征峰向低频方向移动, 这与图 7(b)中温度在 500~570℃ 的变化规律相对应。

3 结论

本文通过传统固相反应烧结法制备了 $0.935\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.065\text{BaTiO}_3$ (BNT-BT) 无铅陶瓷, 引入 BiScO_3 (BS) 组分进行改性, 研究了不同 BS 掺杂含量对 BNT-BT 陶瓷的微结构和电学性能的影响。不同 BS 掺杂含量的样品均为单一的钙钛矿结构, 伴随有三方相与四方相共存到伪立方相的演变。陶瓷的晶粒结构均匀、堆积致密, 平均晶粒尺寸随着 BS 组分的增加而略有增大。BS 的引入使得 BNT-BT 陶瓷的饱和极化、剩余极化和矫顽场降低, 长程有序铁电畴被破坏, 铁电相向弛豫态转变。储能密度和场致应变随着 BS 组分的增加先增大后减小, 在 $x=0.075$ 时获得最大储能密度 0.46 J/cm^3 , 其储能效率为 47.91%; 在 $x=0.025$ 时获得最大的电致应变为 0.25%。随着 BS 掺杂含量的增加, 介电常数逐渐降低, 变得平坦化, 其介电行为也表明 BS 改性的陶瓷具有弛豫特性。BS 改性陶瓷的绝缘性随着温

度的升高而降低, 并表现出负温度系数特性。

参考文献:

- [1] WANG C H. Electrical and physical properties of lead-free $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.90}\text{K}_{0.10})_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics. *Key Engineering Materials*, 2014, **602-603(9)**: 791-794.
- [2] ZHANG Z Y, YANG D L, ZHANG W, *et al.* Current status and prospects of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2006, **24(5)**: 796-800.
- [3] TAKENAKA T, MARUYAMA K I, SAKATA K. $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ system for lead-free piezoelectric ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1991, **30(9B)**: 2236-2239.
- [4] HAO J J, LI L T, WANG X H, *et al.* Progress in research on lead-free piezoelectric ceramic. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2004, **32(2)**: 189-195.
- [5] LIDJICI H, LAGOUN B, BERRAHAL M, *et al.* XRD, Raman and electrical studies on the $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ lead free ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **618**: 643-648.
- [6] LI L, HAO J, XU Z, *et al.* Electric field-induced large strain of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{0.935}\text{Ba}_{0.065}\text{TiO}_3\text{-CaYAlO}_4$ lead-free ceramics. *Materials Letters*, 2017, **209**: 408-412.
- [7] XU Q, XIE J, HE Z, *et al.* Energy-storage properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-KNbO}_3$ ceramics fabricated by wet-chemical method. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37(1)**: 99-106.
- [8] OGIHARA H, RANDALL C A, TROLIER-MCKINSTRY S. High-energy density capacitors utilizing $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{BiScO}_3$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, **92(8)**: 1719-1724.
- [9] OGIHARA H, RANDALL C A, TROLIER-MCKINSTRY S. Weakly coupled relaxor behavior of $\text{BaTiO}_3\text{-BiScO}_3$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, **92(1)**: 110-118.
- [10] CAO W P, LI W L, FENG Y, *et al.* Defect dipole induced large recoverable strain and high energy-storage density in lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based systems. *Applied Physics Letters*, 2016, **108(20)**: 3687-3694.
- [11] CAO W P, LI W L, DAI X F, *et al.* Large electrocaloric response and high energy-storage properties over a broad temperature range in lead-free NBT-ST ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36(3)**: 593-600.
- [12] KRAUSS W, SCHUTZ D, MAUTNER F A, *et al.* Piezoelectric properties and phase transition temperatures of the solid solution of $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{SrTiO}_3$. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, **30(8)**: 1827-1832.
- [13] ZHANG S T, KOUNGA A B, AULBACH E. Giant strain in lead-free piezoceramics $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ system. *Applied Physics Letters*, 2007, **91(11)**: 112906-1-3.
- [14] GUO Y P, GU M Y, LUO H S, *et al.* Composition-induced anti-ferroelectric phase and giant strain in lead-free $(\text{Na}_x\text{Bi}_{1-x})\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3(1-x)}\text{-}x\text{BaTiO}_3$ ceramics. *Physical Review B*, 2011, **83(83)**: 3002-3005.
- [15] LIU X, DU H, LIU X, *et al.* Energy storage properties of $\text{BiTi}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ relaxor ferroelectrics. *Ceramics International*, 2016, **42(15)**: 17876-17879.

- [16] DONG X L. Doped $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ slim-loop ferroelectric ceramics for high-power pulse capacitors application. *Ferroelectric*, 2008, **363**(1): 56–63.
- [17] HAO J, YE C, SHEN B, *et al.* Enhanced electrostrictive properties and thermal endurance of textured $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 - $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics. *Journal of Applied Physics*, 2013, **114**(5): 054101–1–5.
- [18] HUSSAIN A, RAHMAN J U, ZAMAN A, *et al.* Field-induced strain and polarization response in lead-free $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.80}\text{K}_{0.20})_{1/2}\text{TiO}_3$ - SrZrO_3 ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, **143**(3): 1282–1288.
- [19] HAO J, SHEN B, ZHAI J, *et al.* Phase transitional behavior and electric field-induced large strain in alkali niobate-modified $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.80}\text{K}_{0.20})_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free piezoceramics. *Journal of Applied Physics*, 2014, **115**(3): 034101–1–8.
- [20] WANG K, HUSSAIN A, JO W, *et al.* Temperature-dependent properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 lead-free piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, **95**(7): 2241–2247.
- [21] PALEI P, SONIA, KUMAR P. Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of $(1-x)[\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3]$ - $x[\text{LiSbO}_3]$ ceramics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2012, **73**(7): 827–833.
- [22] CHAUHAN A, PATEL S, VAISH R, *et al.* Anti-ferroelectric ceramics for high energy density capacitors. *Materials*, 2015, **8**(12): 8009–8031.
- [23] LI Y, CAO W, LI Q, *et al.* Electric field induced metastable ferroelectric phase and its behavior in $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ antiferroelectric single crystal near morphotropic phase boundary. *Applied Physics Letters*, 2014, **104**(5): 052912–1–4.
- [24] XU Y, YAN Y, YOUNG S E, *et al.* Influence of perpendicular compressive stress on the phase transition behavior in $(\text{Pb}, \text{La}, \text{Ba})(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ antiferroelectric ceramics. *Ceramics International*, 2016, **42**(1): 721–726.
- [25] NEURGAONKAR R R, OLIVER J R, CORY W K, *et al.* Structural and dielectric properties of the phase $\text{Pb}_{1-2x}\text{K}_x\text{M}^{3+}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$, $\text{M} = \text{La}$ or Bi . *Materials Research Bulletin*, 1983, **18**(6): 735–741.
- [26] NEURGAONKAR R R, NELSON J G, OLIVER J R, *et al.* Ferroelectric and structural properties of the tungsten bronze system $\text{K}_2\text{Ln}^{3+}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{Ln} = \text{La}$ to Lu . *Materials Research Bulletin*, 1990, **25**(8): 959–970.
- [27] WU Y, FORBESS M J, SERAJI S, *et al.* Oxygen-vacancy-related dielectric relaxation in $\text{SrBi}_2\text{Ta}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_9$ ferroelectrics. *Journal of Applied Physics*, 2001, **89**(10): 5647–5652.
- [28] ZHANG H, XU P, PATTERSON E, *et al.* Preparation and enhanced electrical properties of grain-oriented $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based lead-free incipient piezoceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, **35**(9): 2501–2512.
- [29] ZANG J, LI M, SINCLAIR D C, *et al.* Impedance spectroscopy of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 ceramics modified with $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, **97**(5): 1523–1529.
- [30] 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 . *Journal of Applied Physics*, 2011, **110**(7): 074106–1–9.
- [31] JIANG C, ZHOU X, ZHOU K, *et al.* Grain oriented $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 ceramics with giant strain response derived from single-crystalline $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 templates. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36**(6): 1377–1383.
- [32] CHENG J R, SHI G Y, QI Y F, *et al.* Impedance spectroscopy study of high temperature BiFeO_3 - PbTiO_3 based ceramics. *Journal of Shanghai University(Natural Science Edition)*, 2011, **17**(4): 213–218.