

0.94Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-0.06BaTiO₃:TiO₂ 无铅 复合陶瓷的结构及退极化温度研究

苏春阳, 江向平, 陈超, 胡浩, 刘芳, 郑来奇

(景德镇陶瓷大学 材料科学与工程学院, 江西省先进陶瓷材料重点实验室, 景德镇 333001)

摘要: 采用固相法将纳米 TiO₂ 引入 0.94Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-0.06BaTiO₃ (简称 NBT-6BT) 钙钛矿结构压电陶瓷晶界中, 成功制备出 NBT-6BT: xTiO₂ (x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3) 0-3 型复合结构陶瓷, 并系统地研究了掺杂 TiO₂ 对陶瓷的结构及压电性能的影响。实验结果表明, 部分 TiO₂ 进入晶格内部造成陶瓷单斜相 Cc 含量减少, 晶体对称性提高; 随着 TiO₂ 的掺杂量的增加, 明显提高了 NBT-6BT 陶瓷的退极化温度。对 NBT-6BT:0.1TiO₂ 样品, 在保持一定压电常数 (69 pC/N) 的前提下, 陶瓷的退极化温度相比纯 NBT-6BT 提升约 88%, 此时介电损耗 tanδ=0.044, 表明该材料是一种适用于更高温区间的新型无铅压电材料。

关键词: 压电陶瓷; NBT-6BT; 复合材料; 退极化

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Structural and Depolarization Temperature of 0.94Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-0.06BaTiO₃:TiO₂ Lead Free Composite Ceramics

SU Chun-Yang, JIANG Xiang-Ping, CHEN-Chao, HU-Hao, LIU-Fang, ZHENG Lai-Qi

(Jiangxi Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials, School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, China)

Abstract: 0.94Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-0.06BaTiO₃ (NBT-6BT) perovskite structure ceramics doped by nano-sized TiO₂, which stayed in the grain boundaries of NBT-6BT grains, were prepared by the solid-state method. NBT-6BT: xTiO₂ (x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3) 0-3 type composite structure ceramics were fabricated successfully and the effects of doped TiO₂ on structure and piezoelectric properties were investigated in detail. The results show that some TiO₂ enter into the lattice of NBT-6BT matrix, which result in a decrease of Cc phase content and an enhancement of crystal symmetry. The increasing amounts of TiO₂ significantly improve the depolarization temperature of NBT-6BT ceramics. After doping 0.1 mol of TiO₂, the depolarization temperature improves by 88%. The dielectric loss tanδ and piezoelectric coefficient d₃₃ are 0.044 and 99 pC/N, respectively, which indicates that this kind of ceramic is a new type of lead-free piezoelectric materials suitable for higher temperature range.

Key words: piezoceramic materials; NBT-6BT; composite structure; depolarization

压电陶瓷作为一种先进功能材料在传感器、制 动器等电子元器件领域有着广泛的应用^[1-4]。由于占

收稿日期: 2018-12-03; 收到修改稿日期: 2019-01-21

基金项目: 国家自然科学基金(51562014, 51602135, 51862016, 51762024); 江西省自然科学基金(20171BAB216012); 江西省教育厅科技项目(GJJ170789, GJJ170794, GJJ170804)

National Natural Science Foundation of China (51562014, 51602135, 51862016, 51762024); Natural Science Foundation of Jiangxi Province (20171BAB216012); Foundation of Jiangxi Provincial Education Department (GJJ170789, GJJ170794, GJJ170804)

作者简介: 苏春阳(1994-), 男, 硕士研究生. E-mail: 15737929958@163.com

通讯作者: 江向平, 教授. E-mail: jiangxp64@163.com

市场主导地位的铅基压电陶瓷的高含铅量对人体健康和自然环境带来了巨大危害,许多研究者致力于寻求能够替代 PZT 陶瓷的新型无铅压电陶瓷材料。目前,在众多被报道的无铅压电陶瓷材料中被认为最有可能取代 PZT 陶瓷的是具有强铁电性和较高居里温度的钛酸铋钠($\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$, 简称 NBT)陶瓷^[5-6]。然而因其电导率和矫顽场较高($E_c \sim 73 \text{ kV/cm}^{-1}$),纯 NBT 陶瓷在常温下难以被充分极化^[7-8]。研究者通过构建 $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (NBT-BT)体系的固溶体来改善纯 NBT 陶瓷的压电性能,并且当 $x=0.06\sim 0.07$ 时,由于准同型相界(MPB)的存在^[9-10],可以将压电常数 d_{33} 从 75 pC/N 提高到 120 pC/N。但同时包括 NBT、NBT-BT 在内的压电陶瓷均存在远低于居里温度的退极化温度(T_d),该温度下陶瓷的压电性能急剧恶化,极大地限制了其在实际中的应用^[11]。最近,南京大学的张善涛等^[12]采用独特的制备技术,将纳米半导体 ZnO 引入 NBT-6BT 中,使之分布于晶界处,形成 0-3 型复合材料,显著地降低了退极化程度,甚至当 ZnO 达到 30mol%时,完全抑制了退极化现象;在此基础上, Mahajan 等^[13]研究了 ZnO 的加入对 XRD 和拉曼图谱的影响,认为 ZnO 进入晶格对结构产生了一定影响。尽管对于将纳米半导体引入陶瓷的作用机理仍存在一定的争议,但是其对陶瓷退极化温度的提高是毋庸置疑的。因此,本研究在 $0.94\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$ (NBT-6BT)的基础上尝试掺入纳米 TiO_2 ,以期构建 0-3 型复合材料,研究其对相结构、压电、介电等性能的影响。

1 实验方法

采用固相法制备 $0.94\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3-x\text{TiO}_2$ (简称为 NBT-6BT: $x\text{TiO}_2$) 无铅压电复合陶瓷,其中 $x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ 。实验中以 Na_2CO_3 (99.80wt%)、 Bi_2O_3 (99.99wt%)、 TiO_2 (99.99wt%)、 BaCO_3 (99.0wt%)为原料。按照化学计量比称料,以无水乙醇和 ZrO_2 球作为介质,球磨 24 h, 850 °C 预烧 3 h;得到的粉料进行二次球磨(条件同第一次球磨),二次球磨的粉料置于氧化铝坩埚中 1100~1200 °C 烧结 3 h;按照化学计量比将纳米 TiO_2 (40 nm)掺入母相中,再次进行球磨(条件同上);经三次球磨之后的粉料加入 PVA 造粒, 16 MPa 压力下压制直径 10 mm, 厚度 1 mm 的圆片,在 1050~1150 °C 烧结 1 h;烧结样品表面抛光后被银电极。

采用德国布鲁克 X 射线衍射仪(D8 Advance)对

样品进行物相分析;通过扫描电子显微镜(JSM-6700F, Japan)进行表面形貌分析;利用 LabRAM HR800 拉曼光谱仪测定拉曼光谱;用精密阻抗分析仪(Agilent-4294A)测定样品的介电性能;利用 ZJ-3A 型准静态 d_{33} 测量仪测量压电常数 d_{33} 。

2 结果与讨论

室温下 NBT-6BT: $x\text{TiO}_2$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) 复合陶瓷样品的 X 射线衍射图谱如图 1 所示,所有组分的主晶相均为典型的钙钛矿结构。当 $x=0$ 时,仅能观察到钙钛矿结构的衍射峰,没有其他杂相,表明实验成功制备出纯组分 NBT-6BT 结构陶瓷。当 $x=0.05\sim 0.3$ 时,除了钙钛矿结构的衍射峰以外,仍能观察到 TiO_2 的衍射峰,说明 NBT-6BT 和 TiO_2 同时存在于陶瓷中,形成了复合陶瓷。为了进一步确认掺杂 TiO_2 的影响,将 2θ 角在 $36^\circ\sim 50^\circ$ 范围内的衍射图谱单独放大并绘于图 1(b)中。由图可知,当 $x=0$ 时,样品在 2θ 约为 40° 和 46° 处均存在明显劈裂,这是由于 NBT-6BT 组分陶瓷存在两相共存的准同型相界(MPB)区域^[14]。随着纳米 TiO_2 的掺入两个晶面衍射峰的劈裂逐渐减小,尤其是 2θ 约为 46° 时最终合并为一个峰,表明样品的对称性逐渐提高。

NBT-6BT: 0.1TiO_2 复合陶瓷样品的 SEM 照片如图 2(a)所示,图 2(b~e)为样品的能谱图。由图 2(a)

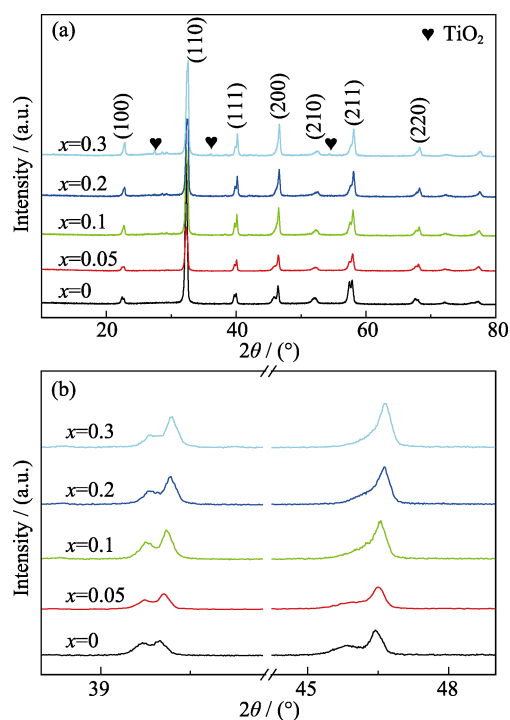


图 1 室温下 NBT-6BT: $x\text{TiO}_2$ 复合陶瓷样品的 XRD 图谱
Fig. 1 Room temperature unpoled XRD patterns of NBT-6BT: $x\text{TiO}_2$ composite ceramics
(a) $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$; (b) $2\theta=36^\circ\sim 50^\circ$

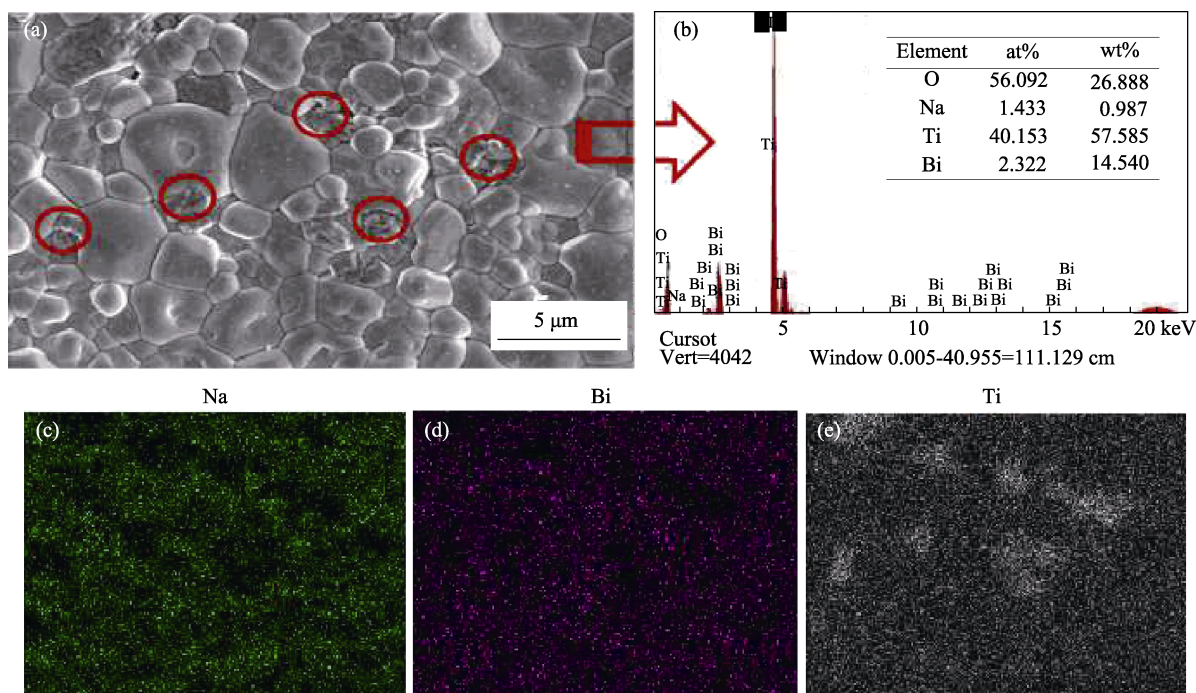


图 2 NBT-6BT: 0.1TiO_2 复合陶瓷样品的 SEM 照片(a)和 EDS 图谱(b-e)
Fig. 2 SEM (a) and EDS (b-e) images of NBT-6BT: $x\text{TiO}_2$ composite ceramic

可以明显看到, 样品存在两种不同的晶粒。为了确定 TiO_2 是否掺杂进入晶界, 对其中含量较少的晶粒进行能谱测试, 图 2(b)是图 2(a)中红色圆圈的点分析, 表明其主要存在元素为 Ti 和 O (即 TiO_2)。图 2(c~e) 分别是元素 Na、Bi 和 Ti 的元素分布图, 可以看出 Ti 元素在晶界处有聚集的趋势, 同时也说明 NBT-6BT: $x\text{TiO}_2$ 是一种 0-3 型复合陶瓷。

为了进一步探究掺入的 TiO_2 对陶瓷结构的影响, 对 NBT-6BT: $x\text{TiO}_2$ 陶瓷样品($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 进行拉曼光谱测试, 结果如图 3 所示。可以看到所有组分的拉曼光谱的主要特征与之前报道的 NBT 基陶瓷材料类似^[15-16]。由于拉曼波数在 $200\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 内的拉曼模对应 Ti-O 键的振动; 波数在 $400\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 内的拉曼模对应 $[\text{TiO}_6]$ 八面体的振动^[16-17], 现将拉

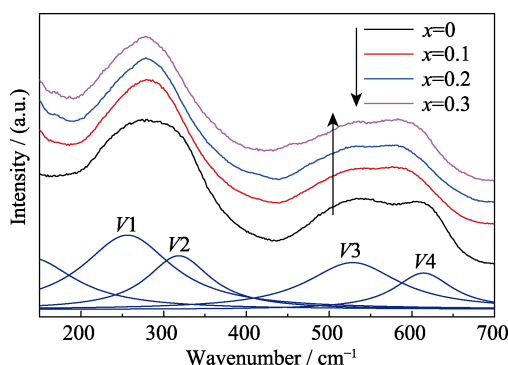


图 3 室温下 NBT-6BT: $x\text{TiO}_2$ 复合陶瓷样品的拉曼光谱图
Fig. 3 Raman spectra of NBT-6BT: $x\text{TiO}_2$ composite ceramics at room temperature

曼波数在 $200\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 范围的光谱进行 Lorentzian 函数拟合。拟合结果如图 4 所示, $V1$ 、 $V2$ 对应 $200\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 内的拉曼模, $V3$ 、 $V4$ 对应 $400\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 内的拉曼模。由图可知随着 TiO_2 的掺入, 原本宽化的拉曼峰逐渐变窄, $V1$ 与 $V2$ 模有合并为一个模的趋势, 表明晶体对称性得到提高^[18-19], 与上文 XRD 的实验结果相吻合。

为了确定 TiO_2 对陶瓷结构造成的具体影响, 对各组分样品的 XRD 进行 Rietveld 全谱拟合。图 5 为 $x=0$ 和 0.2 时 NBT-6BT: $x\text{TiO}_2$ 陶瓷的 Rietveld 结构精修结果, 由图可知, 所有样品均由单斜相 Cc 与三方相 R3c 组成, 表明所有样品仍位于准同型相界处。表 1 列出了各组分样品通过精修得到的相组成与晶胞参数结果。随着 TiO_2 的增加, 样品的 Cc 相含量不断减小, 逐渐转变为对称性更高的 R3c 相, 晶胞体积整体呈下降趋势。这一结果进一步验证了上文的 XRD 与拉曼图谱分析, 表明掺入的 TiO_2 不仅分布在晶界处, 同时有部分进入晶格内部, 对晶体结构造成了一定影响。

图 6(a~d)为极化后 NBT-6BT: $x\text{TiO}_2$ 陶瓷样品的相对介电常数 ϵ_r 和介电损耗 $\tan\delta$ 在不同频率下随温度的变化关系。由图可知, 在样品达到最大介电常数前, 各个频率下的介电损耗均出现一个峰值(对应退极化温度点 T_d)^[20], 图中已经用箭头标出。可以看到随着 TiO_2 的掺入 T_d 与 T_m 逐渐增加。Mahajan 等认为纳米粉体掺入晶界起到了钉扎的作

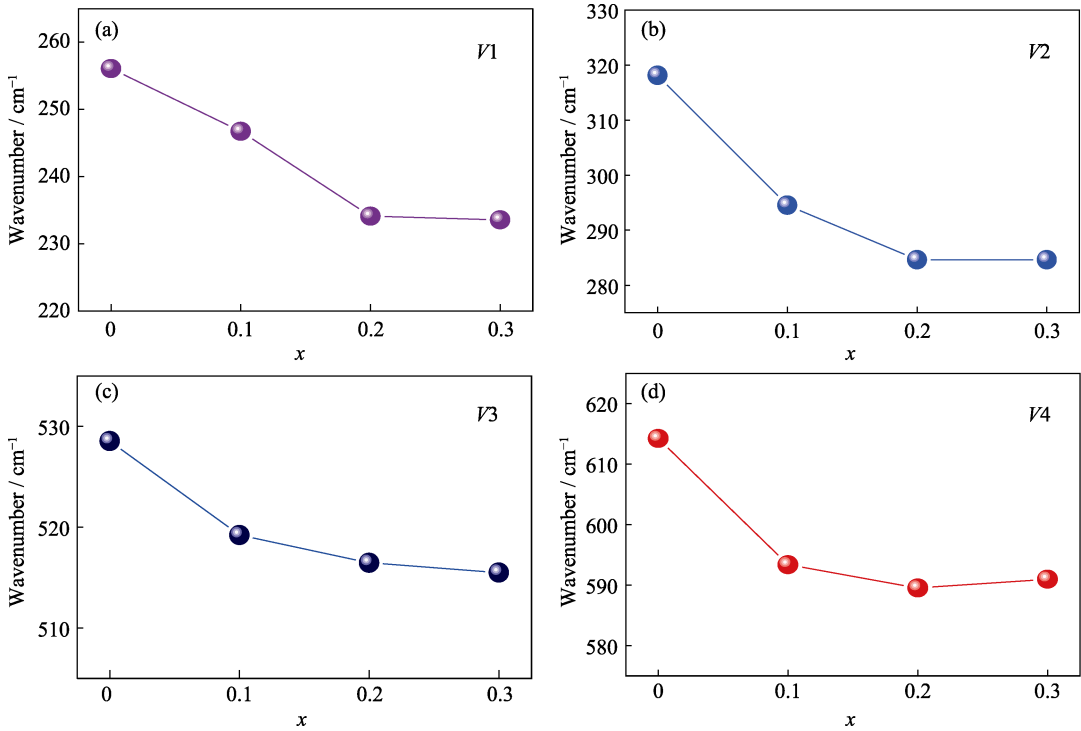


图 4 NBT-6BT: $x\text{TiO}_2$ 复合陶瓷样品的拉曼模频率随组分的变化

Fig. 4 Raman mode frequencies as a function of compositions for NBT-6BT: $x\text{TiO}_2$ composite ceramics

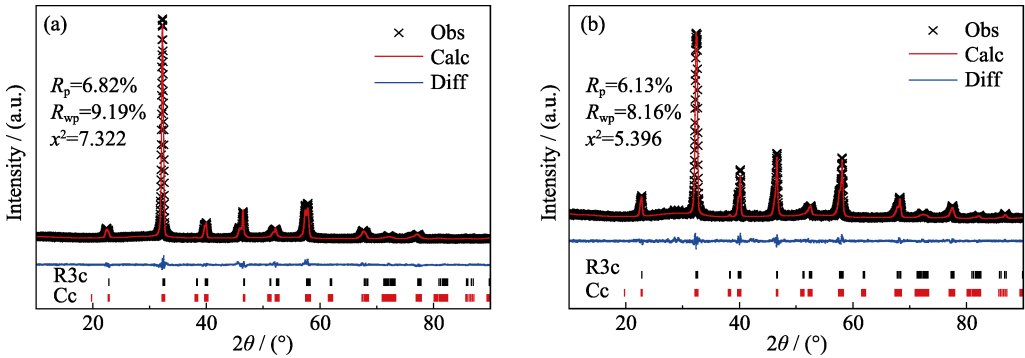


图 5 不同组分 NBT-6BT: $x\text{TiO}_2$ 复合陶瓷样品的精修结果

Fig. 5 Rietveld structural refinement plots of NBT-6BT: $x\text{TiO}_2$ composite ceramics at room temperature
(a) $x=0.0$; (b) $x=0.2$

表 1 NBT-6BT: $x\text{TiO}_2$ 陶瓷的相含量与晶胞参数

Table 1 Phase fraction and lattice parameters of structural refinement plots of NBT-6BT: $x\text{TiO}_2$ samples originating from Rietveld structural refinement

Sample/mole	Phase fraction/wt%		Lattice parameters			V/nm^3
			a/nm	b/nm	c/nm	
$x=0.0$	R3c	20.84	0.5564	0.5564	1.3674	0.366654
	Cc	79.16	0.9559	0.5533	0.5530	0.238807
$x=0.05$	R3c	32.64	0.5542	0.5542	1.3648	0.363140
	Cc	67.36	0.9524	0.5504	0.5537	0.237428
$x=0.1$	R3c	33.77	0.5517	0.5517	1.3616	0.358981
	Cc	66.23	0.9508	0.5492	0.5533	0.236407
$x=0.2$	R3c	42.84	0.5531	0.5531	1.3636	0.361341
	Cc	57.16	0.9517	0.5490	0.5531	0.236311
$x=0.3$	R3c	58.92	0.5503	0.5503	1.3443	0.352637
	Cc	41.08	0.9589	0.5488	0.5556	0.237663

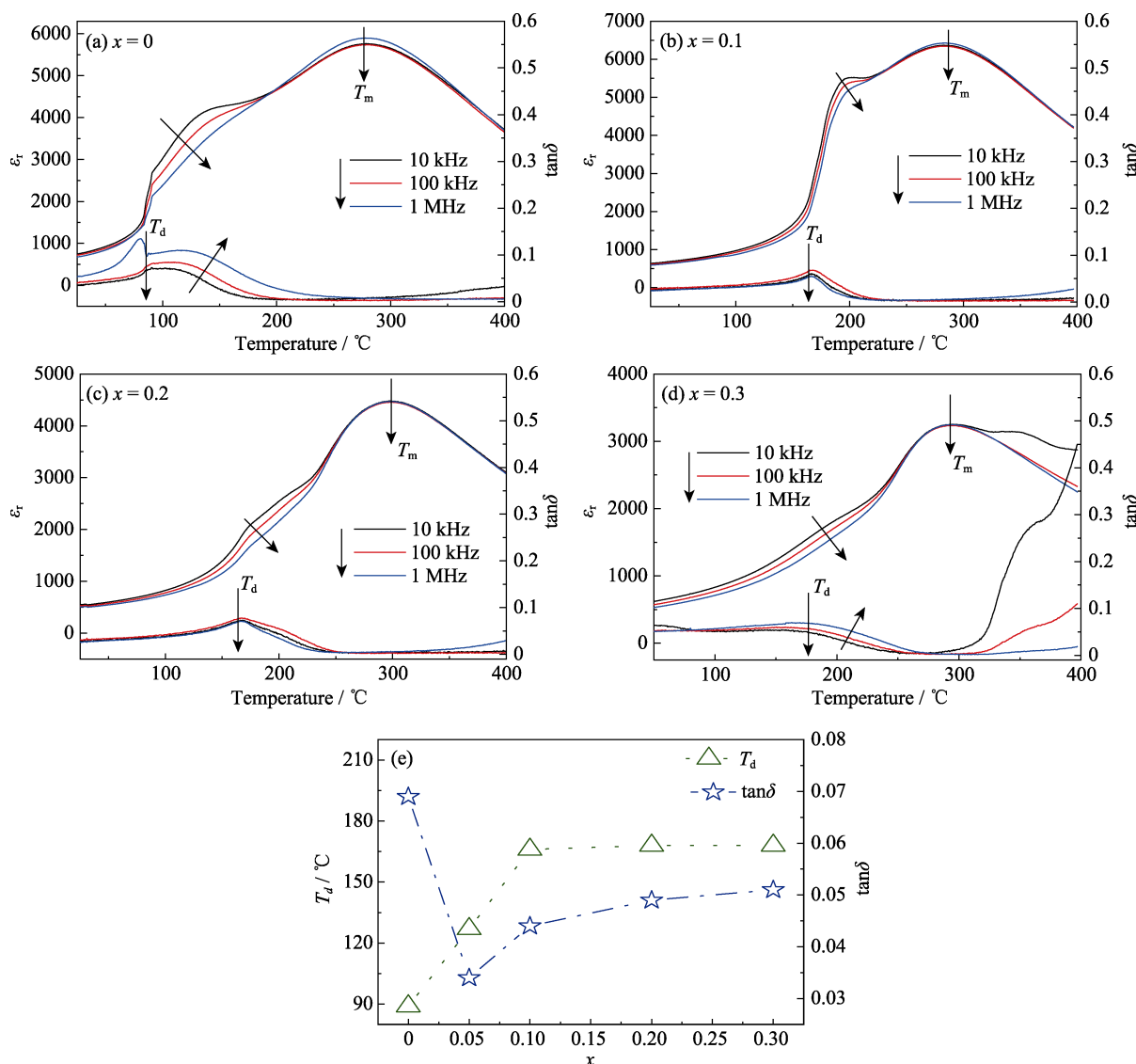


图 6 (a~d)极化后 $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ 的 NBT-6BT: $x\text{TiO}_2$ 陶瓷样品的介电常数 ϵ_r 和介电损耗 $\tan\delta$ 随温度的变化关系; (e) T_d 和 $\tan\delta$ 随组分的变化关系

Fig. 6 Temperature dependence (a-d) of the dielectric constant ϵ_r and dielectric loss $\tan\delta$ of poled NBT-6BT: $x\text{TiO}_2$ composite ceramics with $x=0, 0.1, 0.2$ and 0.3 , and Composition dependence (e) of T_d and dielectric loss $\tan\delta$

用,抑制铁电畴的偏转^[13],从而提高了陶瓷的退极化温度,这也与图 2 的 SEM 照片相对应。另外,掺入 TiO_2 之后样品的介电损耗发生下降,当 $x=0.05$ 时达到最小值 0.034,如图 6(e)所示。

图 7(a)为室温下各个组分的 NBT-6BT: $x\text{TiO}_2$ 陶瓷样品压电常数 d_{33} 随组分的变化关系。随着 TiO_2 掺杂量的增加,样品的 d_{33} 逐渐降低,与此同时,由表 1 可知 Cc 相含量同样大幅下降(减少约 48%),表明随着对称性的提高,样品压电常数不断下降。图 7(b)为各个组分的 NBT-6BT: $x\text{TiO}_2$ 陶瓷样品的 d_{33} 随温度的变化关系。与介电图谱得到的变化规律一致,当不掺入纳米 TiO_2 时,样品在达到退极化温度 T_d (约 90 $^{\circ}\text{C}$)后, d_{33} 发生骤降。而掺入纳米 TiO_2 后明显延后了这一变化,即提高了样品的退极化温度。

当 $x=0.1$ 时, T_d 增加至约 170 $^{\circ}\text{C}$,较之前提升约 88%。张善涛等^[12,21]认为,处于晶界处的半导体在极化后可以形成内建电场,补偿了撤掉电场之后 NBT-6BT 的电场状态,使得一致取向的铁电畴翻转程度减弱,从而保持了极化状态。另外,纳米 TiO_2 掺入晶界所起的钉扎效用,同样对铁电畴的偏转有抑制作用。表明掺杂纳米 TiO_2 确实能明显提高陶瓷的退极化温度。

3 结论

本研究采用固相法制备了 NBT-6BT: $x\text{TiO}_2$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$)复合陶瓷,通过 XRD、SEM、拉曼等技术对该陶瓷结构进行了表征,并测试了其介电

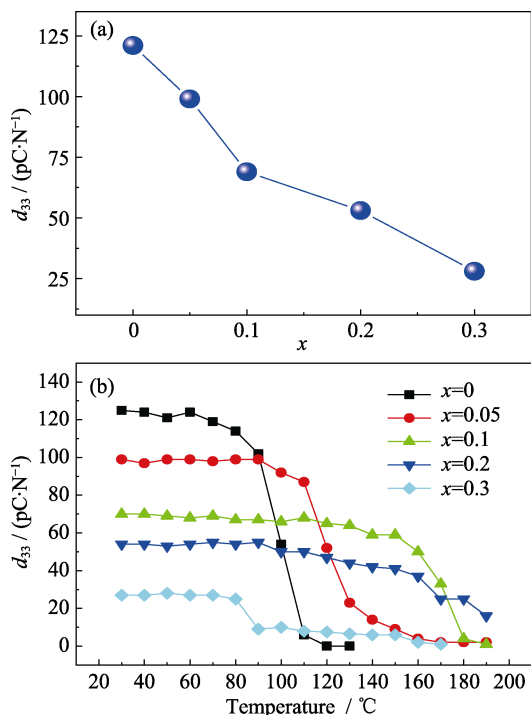


图 7 室温下 NBT-6BT: $x\text{TiO}_2$ 陶瓷样品压电常数随组分的变化(a)和 NBT-6BT: $x\text{TiO}_2$ 复合陶瓷样品的压电常数随温度的变化(b)

Fig. 7 Piezoelectric coefficient (d_{33}) of NBT-6BT: $x\text{TiO}_2$ composite ceramics at room temperature (a) and temperature dependence of d_{33} of composite ceramics (b)

性能、压电性能, 得到以下结论:

1) 掺杂的 TiO_2 不仅存在于晶界处构成 0-3 复合结构, 同时部分进入晶体内部导致陶瓷 Cc 相含量减少, 晶体对称性提高;

2) 随着 TiO_2 含量增加, 样品的 T_m 逐渐增加, 介电损耗 $\tan\delta$ 整体呈现下降趋势, 当 $x=0.05$ 时达到最小 $\tan\delta=0.034$;

3) TiO_2 的掺入能有效提高 T_d , 当 $x=0.1$ 时样品的 T_d 相较纯的 NBT-6BT 陶瓷提升约 88%, 表明 NBT-6BT: TiO_2 材料是一种潜在的适用于较高温度的新型无铅压电材料。

参考文献:

- [1] LI J F, WANG K, ZHU F Y, *et al.* (K,Na)NbO₃-based lead-free piezoceramics: fundamental aspects, processing technologies, and remaining challenges. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **96**(12): 3677–3696.
- [2] RÖDEL J, JO W, SEIFERT K T P, *et al.* Perspective on the development of lead-free piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, **92**(6): 1153–1177.
- [3] MCQUADE R R, DOLGOS M R. A review of the structure-property relationships in lead-free piezoelectric $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ – $x\text{BaTiO}_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, **242**: 140–147.
- [4] SHVARTSMAN V V, LUPASCU D C, GREEN D J. Lead-free

- relaxor ferroelectrics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, **95**(1): 1–26.
- [5] CHENG R, XU Z. Structure and electrical properties of $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoelectric ceramics. *RSC Advance*, 2015, **5**(52): 41646–41652.
- [6] WU M, LU Y, LI Y. Structural and electrical properties of Er_2O_3 -doped $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ lead-free piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90**(11): 3642–3645.
- [7] CHAOUCHI A, KENNOUR S, MARINEL S, *et al.* Characterization of Sol–Gel synthesised lead-free $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ – $x\text{BaTiO}_3$ based ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509**(37): 9138–9143.
- [8] CHEN C, JIANG X P, LI Y M, *et al.* Growth and electrical properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 lead-free single crystal with morphotropic phase boundary composition. *Journal of Applied Physics*, 2010, **108**(12): 124106.
- [9] JIANG X P, LI L Z, CHEN C, *et al.* Dielectric properties of Mn-doped $(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics. *Materials Letters*, 2006, **60**(15): 1786–1790.
- [10] ZHENG L, YI X, ZHANG S, *et al.* Complete set of material constants of $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ – 0.05BaTiO_3 lead-free piezoelectric single crystal and the delineation of extrinsic contributions. *Applied Physics Letters*, 2013, **103**(12): 122905.
- [11] ZHOU Z Y, CHEN T, DONG X L. Research progress of perovskite layer structured piezoelectric ceramics with super high Curie temperature. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(3): 251–258.
- [12] ZHANG J, PAN Z, GUO F F, *et al.* Semiconductor/relaxor 0-3 type composites without thermal depolarization in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoceramics. *Nature Communications*, 2015, **6**: 6615.
- [13] MAHAJAN A, ZHANG H, WU J, *et al.* Effect of phase transitions on thermal depoling in lead-free $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)$ – $0.06(\text{BaTiO}_3)$ based piezoelectrics. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, **121**(10): 5709–5708.
- [14] SWAIN S, KUMAR KAR S, KUMAR P. Dielectric, optical, piezoelectric and ferroelectric studies of NBT–BT ceramics near MPB. *Ceramics International*, 2015, **41**(9): 10710–10717.
- [15] WYLIE-VAN EERD, DAMJANOVIC D, KLEIN N, *et al.* Structural complexity of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 as revealed by Raman spectroscopy. *Physical Review B*, 2010, **82**(10): 104112.
- [16] CHEN C, ZHANG H, DENG H, *et al.* Electric field and temperature-induced phase transition in Mn-doped $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ –5.0at% BaTiO_3 single crystals investigated by micro-Raman scattering. *Applied Physics Letters*, 2014, **104**(14): 142902.
- [17] AKSEL E, FORRESTER J S, KOWALSKI B, *et al.* Structure and properties of Fe-modified $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ at ambient and elevated temperature. *Physical Review B*, 2012, **85**(2): 024121.
- [18] ROUT D, MOON K S, KANG S J L, *et al.* Dielectric and Raman scattering studies of phase transitions in the $(100-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ – $x\text{SrTiO}_3$ system. *Journal of Applied Physics*, 2010, **108**(8): 809.
- [19] KREISEL J, GLAZER A M, JONES G, *et al.* An X-ray, diffraction and Raman spectroscopy investigation of A-site, substituted perovskite compounds: the $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 1$) solid solution. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2000, **12**(12): 3267–3280.
- [20] DOU R P, LU X P, YANG L, *et al.* Influence of A-site Sm doping on structural and electrical property of $0.93\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ – 0.07BaTiO_3 lead free ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(5): 528–534.
- [21] LI L, ZHU M K, ZHENG M P, *et al.* Microstructure and ferroelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ – ZnO lead free composite ceramics. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2017, **45**(5): 717–721.