

$\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 无铅压电陶瓷制备及其高温稳定性研究

姚忠冉¹, 初瑞清¹, 徐志军¹, 郝继功¹, 李国荣²

(1. 聊城大学 材料科学与工程学院, 聊城 252059; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 采用传统固相法制备了 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x=0, 0.10, 0.25, 0.40$) 无铅压电陶瓷, 研究了 Ca^{2+} 掺杂量对其微观结构、电学性能及其高温稳定性的影响。掺入 Ca^{2+} 并未改变 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷的晶体结构; 随着 Ca^{2+} 掺杂量的增加, 陶瓷晶粒由片状向长条状转变; 陶瓷的矫顽场(E_c)下降, 剩余极化强度(P_r)先增大后减小; 陶瓷的居里温度由 450°C 升高到 672°C 。当 $x=0.10$ 时, 陶瓷具有较好的综合性能: $2P_r=14.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $d_{33}=22 \text{ pC}/\text{N}$, $T_c=488^\circ\text{C}$; 当退火温度达到 400°C 时, 压电常数 d_{33} 仍达到 $20 \text{ pC}/\text{N}$, 说明该材料具有较好的温度稳定性, 可以在 400°C 的高温环境中应用。

关键词: 陶瓷; Ca^{2+} 掺杂; $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$; 电学性能

中图分类号: TM282 文献标识码: A

Preparation and High Temperature Stability of $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Lead-free Piezoelectric Ceramics

YAO Zhong-Ran¹, CHU Rui-Qing¹, XU Zhi-Jun¹, HAO Ji-Gong¹, LI Guo-Rong²

(1. College of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, Shanghai 200050, China)

Abstract: $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x=0, 0.10, 0.25, 0.40$) ceramics were prepared by solid-state reaction method, and their microstructure, electrical and temperature stability properties were systematically investigated. It is found that Ca-doping does not change the phase structure of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. With increasing Ca^{2+} contents, microstructure of the $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics changes from sheet to long strips. The remnant polarization (P_r) increases firstly and then decreases, reaching the maximum value at $x=0.01$, while the coercive field (E_c) decreases gradually. Furthermore, Ca-doping can also improve the Curie temperature, which increases from 450°C to 672°C with increase of Ca^{2+} contents. The optimum electrical properties can be obtained at $x=0.10$ as $2P_r=14.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $d_{33}=22 \text{ pC}/\text{N}$ and $T_c=488^\circ\text{C}$. In addition, after annealing at 400°C , the piezoelectric constant (d_{33}) of the ceramics remains $20 \text{ pC}/\text{N}$, showing good temperature stability for high temperature applications.

Key words: ceramic; Ca^{2+} -doping; $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$; electrical properties

收稿日期: 2015-02-01; 收到修改稿日期: 2015-04-02

基金项目: 国家自然科学基金(51372110, 51402144, 51302124); 国家高技术研究发展计划(863 计划, 2013AA030801); 山东省自然科学基金(ZR2012EMM004, ZR2012AL06); 广东省科技计划(2013B091000001); 山东省自主创新及成果转化专项(2014CGZH0904); 山东省高等学校科技计划项目(J14LA10, J14LA11), 聊城大学研究基金(318011301, 318011306)

National Natural Science Foundation of China (51372110, 51402144, 51302124); National High Technology Research and Development Program of China (2013AA030801); Natural Science Foundation of Shandong Province of China (ZR2012EMM004, ZR2012AL06); Science and Technology Planning Project of Guangdong Province, China (2013B091000001); Independent innovation and achievement transformation in Shandong Province special, China (2014CGZH0904); Project of Shandong Province Higher Educational Science and Technology Program(J14LA10, J14LA11); Research Foundation of Liaocheng University (318011301, 318011306)

作者简介: 姚忠冉(1991-), 男, 硕士研究生. E-mail: yaozr05130928@163.com

通讯作者: 初瑞清, 教授. E-mail: rqchu@lcu.edu.cn

铁电材料具有存储密度高等优点,在存储器和逻辑器件等方面有着非常好的应用前景,特别是铋层状钙钛矿结构铁电材料(bismuth layer-structured ferroelectrics: BLSFs)因其具有较好的抗疲劳性能,且与钙钛矿结构无铅压电陶瓷^[1-2]相比,兼有居里温度高和漏电流小^[3]等特点而成为目前铁电存储器应用研究的主要材料。但是,铁电材料中存在的缺陷,以及它们畴界间的相互作用,严重影响了材料的性能,对于铋层状结构无铅压电材料来说,压电性能还没有得到充分提高,因此国内外研究者从工艺和掺杂改性的角度对其进行了广泛的研究^[4-6]。

掺杂改性是提高压电材料的常用手段,其中 Ca^{2+} 经常被用于钙钛矿与铋层状压电陶瓷的掺杂改性研究,使陶瓷的压电性能和居里温度得到显著提高^[4, 7-9]。铁电陶瓷材料 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) 是由二维钙钛矿层 $(\text{SrNb}_2\text{O}_7)^{2-}$ 和 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 沿 c 轴方向交替排列而成,具有典型的铋层状结构,其中 $(\text{SrNb}_2\text{O}_7)^{2-}$ 由两个 NbO_6 正八面体的钙钛矿结构构成, Sr 与 Nb 分别处于 A 位和 B 位^[10]。 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) 基压电陶瓷因其独特的结构特点而引起研究者的极大兴趣。Fang 等^[11-12]利用 (Bi, Na)、(Li, Ce) 置换 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 中 A 位的 Sr, 压电性能和居里温度都得到显著提高,其压电常数 $d_{33}=28$ pC/N, 居里温度 $T_c=583^\circ\text{C}$ 。Sun 等^[13]利用 Nd^{3+} 取代 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 中 B 位 Bi^{3+} , Nd^{3+} 的掺入降低了陶瓷样品 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 谐振频率的温度系数,使得样品在谐振器研究方面具有较好的应用前景。

$\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) 陶瓷由于烧结温度较高 (1250°C), 铁电极化性能较差^[14-17], 限制了其在生产中的应用。基于此, 本工作选择 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 为基体, 利用 Ca^{2+} 对其 A 位的 Sr^{2+} 进行掺杂改性, 采用传统固相烧结方法制备 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (CSBN) ($x=0, 0.10, 0.25, 0.40$) 系列陶瓷, 研究 Ca^{2+} 取代对陶瓷微观结构、电学性能和高温稳定性的影响。

1 实验方法

以分析纯 SrCO_3 (99%)、 Bi_2O_3 (99.5%)、 Nb_2O_5 (99.96%) 和 CaCO_3 (99%) 为原料, 采用固相合成法制备 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x=0, 0.10, 0.25, 0.40$) 陶瓷。按化学计量比称取原料后, 以去离子水为介质, 球磨 12 h 后烘干, 在 850°C 保温 2 h 预合成。预合成产物以去离子水为介质球磨 8 h 后烘干。充分研磨合成好的粉体, 加入 7wt% PVB 粘结剂, 造粒得到流动

性好的颗粒, 然后在 200 MPa 压力下干压成型, 获得 $\phi 12\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的坯体。坯体经 800°C 保温 2 h 排塑后, 在 1100°C 保温 2 h 进行埋烧烧结, 得到陶瓷样品。被敷银电极之后, 在 $150\sim 180^\circ\text{C}$ 硅油内进行极化, 极化电压为 $3\sim 5\text{ kV/mm}$, 极化时间为 20 min。极化后的陶瓷样品放置 24 h 后进行压电性能测试。另外, 相同条件下制备的陶瓷样品经不同温度退火 20 min 后, 在室温下测量其压电常数, 研究其高温稳定性。

采用 D8 Advance X 射线粉末衍射仪 (D8 Advance, 德国) 分析 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 相结构的变化, 用扫描电子显微镜 (JSM-6380, 日本电子) 观察 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的微观形貌。实验利用 HP4294A 型精确阻抗分析仪 (Agilent Inc, 美国) 测试样品的介电常数和介电损耗; 利用 TF2000 铁电分析仪 (aix-ACCT Inc, 德国) 测试样品的铁电性能; 利用准静态 d_{33} 测量仪 (YE2730A, 江苏联能电子技术有限公司) 测试样品的压电常数 d_{33} 。

2 结果与讨论

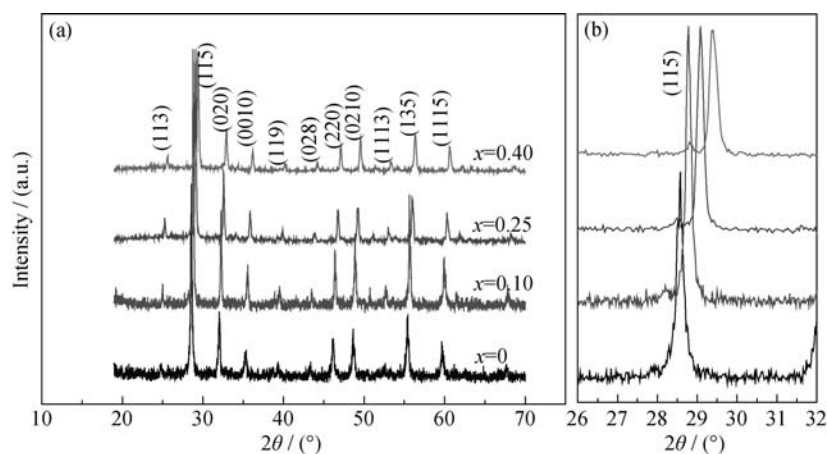
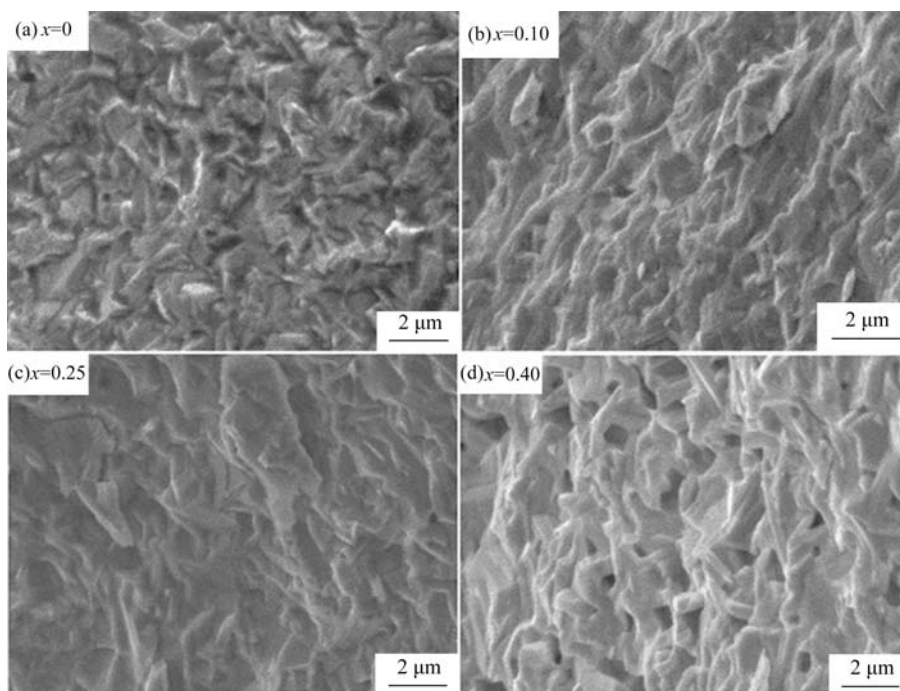
2.1 陶瓷样品的晶体结构分析

图 1(a) 为 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷样品的 XRD 图谱, 从图中可以看出, Ca^{2+} 掺杂并未引起杂相, 所有的陶瓷样品均为单一的铋层状结构, 表明 Ca^{2+} 可以完全进入 SBN 晶格中形成均一的固溶体, 不改变陶瓷材料的晶体结构。

图 1(b) 为 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷样品 XRD 图谱的局部放大图, 由图中可以看出, 随着 x 值增大, 衍射峰逐渐向大角度偏移, 并且偏移度逐渐增大。这是由于 Ca^{2+} 离子半径 ($r=0.106\text{ nm}$, $CN=6$) 小于 Sr^{2+} 离子半径 ($r=0.127\text{ nm}$, $CN=6$), Ca^{2+} 部分取代 A 位的 Sr^{2+} 进入类钙钛矿结构中, 使晶胞参数在一定程度上减小, 从而引起衍射峰向高角度偏移, 同时也表明晶胞常数发生变化, 晶面间距变小^[18-21]。

2.2 陶瓷样品的微观形貌

图 2 为 1100°C 烧结 2 h 得到的 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷断面的微观形貌, 从图中可以看出, 随着 Ca^{2+} 含量的增加, 晶粒由片状向长条状变化。 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的晶体形状基本为片状, 随着 Ca^{2+} 含量的增加, 片状结构趋于明显, 并且当 $x=0.10, 0.25$ 时, 晶粒排列紧密, 当 $x=0.40$ 时, 晶粒形状转变为长条状, 并且气孔明显增多。所有样品微观形貌呈现出来的片状或长条状是由于 SBN 陶瓷具有典型的层状结构, 这种结构的各向异性导致了 SBN 晶粒在不同晶向上

图1 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (1100℃/2 h)陶瓷样品的 XRD 谱图Fig. 1 XRD patterns of $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics sintered at 1100℃ for 2 h图2 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (1100℃/2 h)陶瓷断面的 SEM 照片Fig. 2 SEM images of the fracture surface microstructure for $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics sintered at 1100℃ for 2 h

生长的各向异性。垂直 c 轴方向的晶粒表面具有较低的界面能, 晶粒会优先沿着低界面能方向生长, 导致晶粒沿着 ab 面的生长速度明显大于沿 c 轴方向的生长速度, 因此陶瓷的晶粒会沿着 a 面方向长成片状或长条状^[22-23]。

2.3 陶瓷样品的介电性能分析

图3为 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷样品在 10kHz 下介电常数 ε 、介电损耗 $\tan\delta$ 随温度的变化关系, 从图中可以看出, 从室温到 750℃, $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷存在铁电-顺电相转变, 相变点的温度即为居里温度 T_c 。随着 Ca^{2+} 掺杂量的增加, 陶瓷的居里温度呈升高趋势, 且变化幅度较大, 由最初的 $x=0$ 时的

450℃增加到 $x=0.4$ 时的 670℃(图3)。

压电材料居里温度的变化主要受掺杂元素的离子半径和电负性两方面的影响, 居里温度随掺杂元素离子半径降低而升高, 随掺杂元素离子电负增大而增大^[19]。在本研究中利用 Ca^{2+} 取代 Sr^{2+} , Ca^{2+} 的离子半径为 0.106 nm, 小于 Sr^{2+} 的离子半径(0.127 nm); Ca^{2+} 的电负性(1.0)大于 Sr^{2+} (0.95)的电负性。综合上述两个因素, 随着 Ca^{2+} 掺杂量的增加, 样品的居里温度将有所提高。通过图3可拟合出居里温度(T_c)与 Ca^{2+} 掺杂量(x)之间的关系, 如方程(1)所示。

$$T_c = 439.102 + 546.122x \quad (1)$$

由方程(1)可以看出, 二者之间呈线性关系, 随

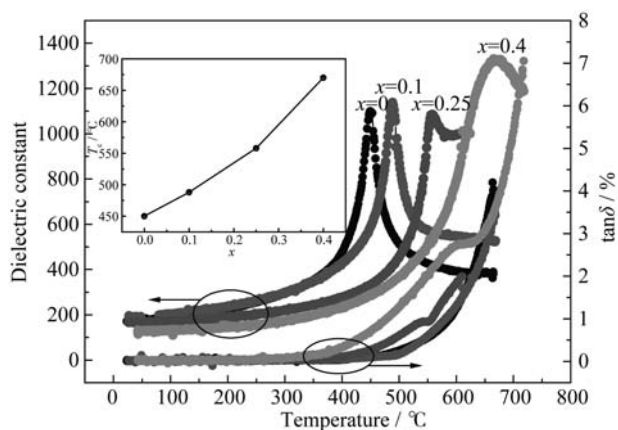


图3 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷样品在 10 kHz 测试频率下的介电图谱和介电损耗 $\tan\delta$

Fig. 3 Temperature dependence and dielectric loss $\tan\delta$ of dielectric response at 10 kHz for $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics
Inset is the relation between T_c and x

着 x 不断增大, T_c 持续升高, 当 $x=1.0$ 时达到最大值 $T_c=985.2^\circ\text{C}$ 。而 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 居里温度为 936°C ^[24], 与本研究计算值相比, 误差小于 5%, 因此方程(1)较为准确地描述了 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷样品居里温度(T_c)与 Ca^{2+} 掺杂量(x)之间的关系。

另外, 随着 Ca^{2+} 掺杂量的增加, 陶瓷样品的介电常数呈递减趋势。陶瓷样品在 1100°C 埋烧, 远高于 Bi 的挥发温度(830°C), 氧化铝坩埚内温度过高, 导致 Bi 挥发产生空位, 从而造成样品存在氧空位^[25], 而氧空位使晶胞收缩, 使电畴壁运动困难, 从而导致材料的介电常数减小^[26], 并且小半径的离子掺杂使陶瓷的离子极化减小, 也会降低其介电常数^[19]。另外, 由图 3 也可以看到, 在室温升到 400°C 时, 该陶瓷材料一直处于较低的介电损耗范围内, 特别是 $x=0.1$ 样品在温度上升到 500°C 时, 其损耗仍然低于 0.15%, 表明该陶瓷材料具有较好的高温性能。

2.4 陶瓷样品的铁电性能分析

图 4 为 180°C 下 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷样品的电滞回线和电流曲线图。随着 Ca^{2+} 掺杂量的增加, 陶瓷样品的矫顽场(E_c)呈下降趋势, 剩余极化强度($2P_r$)先升高后急剧下降(图 5)。 $x=0.10$ 陶瓷样品的剩余极化强度最大($2P_r = 14.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), 且矫顽场较 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 有所减小。随着 Ca^{2+} 离子掺杂量的增加, 可能会造成 NbO_6 八面体结构的畸变, 从而导致剩余极化强度的降低^[17]; 又由于陶瓷样品在烧结过程中 Bi 挥发引起空位, 造成样品中存在氧空位, 而

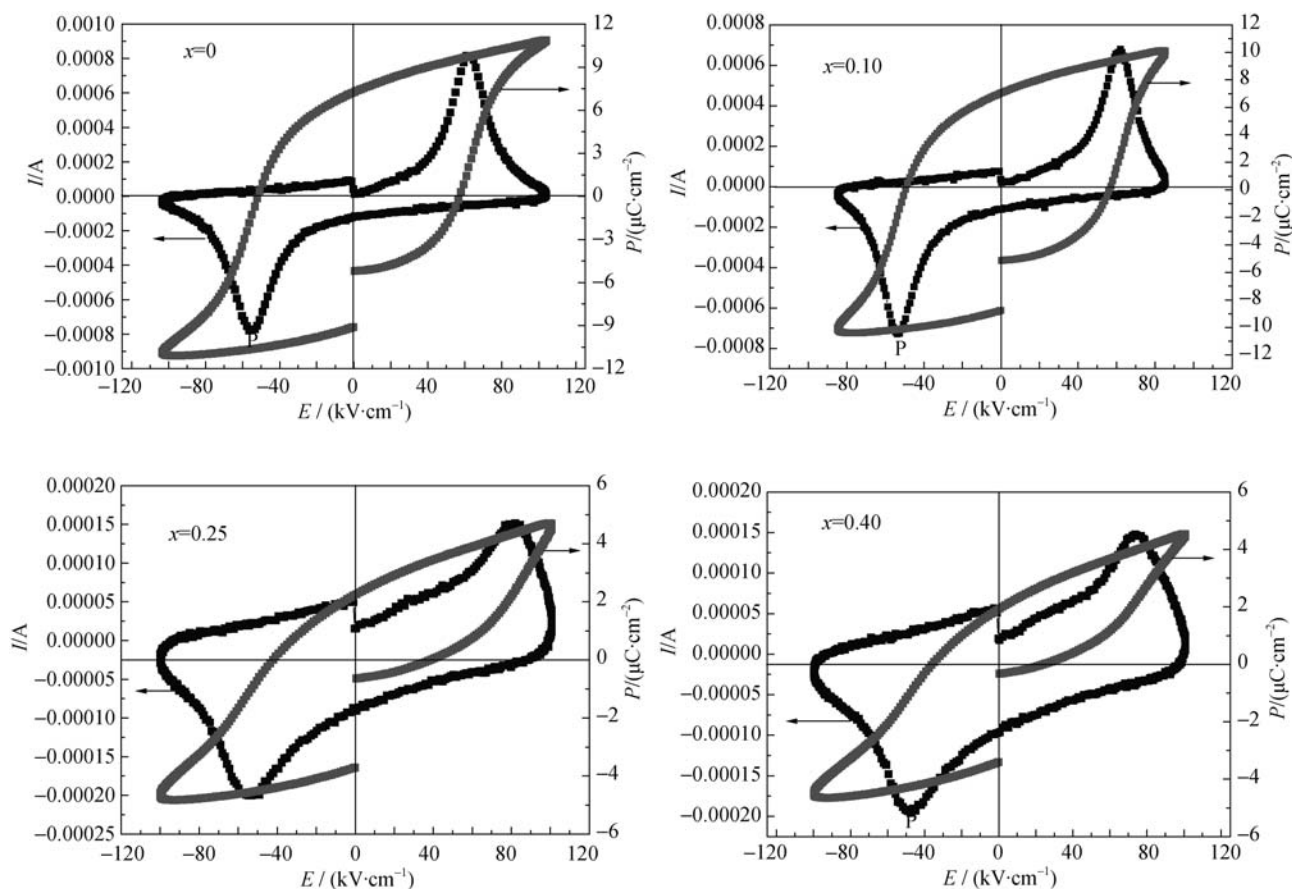


图4 180°C 下 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷样品的电滞回线和电流曲线

Fig. 4 Ferroelectric P - E hysteresis and I - E loops of $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics (180°C)

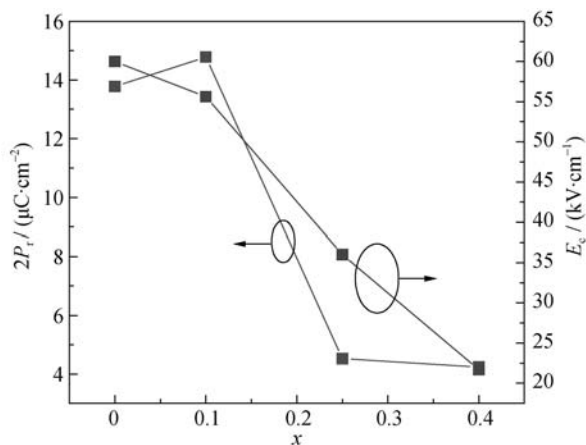


图5 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷剩余极化强度 $2P_r$ 和矫顽场强 E_c 与 x 的关系

Fig. 5 Remnant polarization (P_r) and coercive field (E_c) of $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics as a function of x

氧空位的硬性钉扎作用导致剩余极化强度减小, 因此当 $x=0.25$ 和 0.40 时, 剩余极化强度降低明显。从图4中还可以看出, $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷样品都已形成电流峰值, $x=0$ 样品的电流峰(P)为最大值 ($-7.80 \times 10^{-4} \text{A}$), 说明此时陶瓷晶粒的电畴容易发生转变^[4]。

2.5 陶瓷样品的温度稳定性研究

图6给出了 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷的压电常数(d_{33})随退火温度(T)变化的关系曲线, 从图中可以看出, 室温时 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷的压电常数随着掺杂量的增加先增大后减小。当 $x=0.1$ 时, 压电常数达到 22 pC/N , 说明 Ca^{2+} 的掺入可提高铋层状压电陶瓷的压电活性, 这是因为掺杂离子半径较小的 Ca^{2+} ($r=0.106 \text{ nm}$) 之后, 铋层状压电陶瓷会产生适度

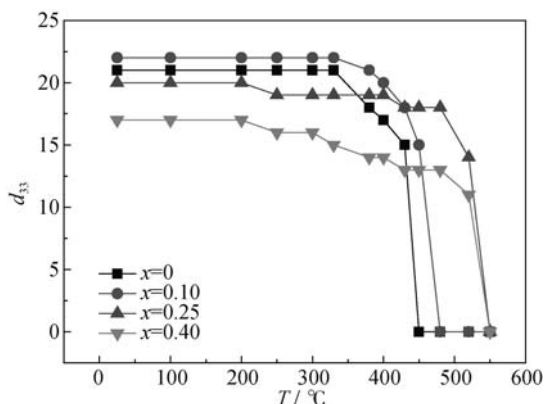


图6 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷压电常数(d_{33})与退火温度(T)的关系

Fig. 6 Relationship between piezoelectric constant (d_{33}) and heat treatment temperature (T) of the $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics

的空位和晶格畸变, 使畴壁在外场作用下转向变得容易, 材料得到充分极化, 进而提高压电性能^[27]。由图6还可以看出, 陶瓷压电常数 d_{33} 随退火温度的升高表现相对稳定, 退火温度达到 380°C 时, 样品的压电性能明显降低。而掺杂量 $x=0.10$ 的陶瓷材料经 400°C 退火 20 min , d_{33} 依然保持在 20 pC/N , 说明 $\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷具有较好的温度稳定性。

3 结论

采用传统固相烧结工艺, 制备出 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 系列陶瓷样品, 采用 XRD、扫描电镜等现代分析技术研究了该陶瓷样品的相结构与微观形貌, 结果表明所研究组分的陶瓷样品均具有典型的层状结构。电学性能测试表明, 掺杂适量 Ca^{2+} 可以提高样品材料的居里温度与剩余极化强度, 降低材料介电损耗和矫顽场, 使材料的压电性能得到改善。 $x=0.10$ 的陶瓷样品性能优异: $2P_r=14.8 \text{ μC/cm}^2$, $d_{33}=22 \text{ pC/N}$, $T_c=488^\circ\text{C}$; 退火温度为 400°C 时, $d_{33}=20 \text{ pC/N}$, 并且有较低的介电损耗, 具有较好温度稳定性和高温性能。

参考文献:

- [1] ZHU K J, SU L K, JI H L, *et al.* Hydrothermal solvothermal synthesis of (K, Na)NbO₃ lead-free piezo-electric ceramics and its properties. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(11): 1159–1163.
- [2] TANG F S, DU H L, LIU D J, *et al.* Sintering characteristic and piezoelectric properties of lead-free (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-LiNbO₃ ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, **22**(2): 323–327.
- [3] YAN H X, LI C E, ZHOU J G, *et al.* Structures and properties of bismuth layer-structured piezoelectric ceramics with high T_c . *Journal of Inorganic Materials*, 2000, **15**(2): 209–220.
- [4] XU Z J, CHU R Q, HAO J G, *et al.* Study on high temperature performances for bismuth layer-structured ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$)₂Bi₄Ti₅O₁₈ ($0 \leq x \leq 1$) ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **487**(1): 585–590.
- [5] HUANG X Y, CHEN Z G, ZHENG X, *et al.* Dielectric and piezoelectric properties of $\text{Ca}_{1-x}(\text{Li}, \text{Ce})_{x/2}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics. *Journal of Rare Earths*, 2007, **25**(1): 158–162.
- [6] PENG Z H, CHEN Q, WU J G, *et al.* Dielectric properties and impedance analysis in Aurivillius-type ($\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{0.5}$)_{1-x}(LiCe)_{x/2}Bi₄Ti₄O₁₅ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, **541**: 310–316.
- [7] ZHANG Y D, ZHOU D, GUO J, *et al.* Microwave dielectric properties of the $(1-x)(\text{Mg}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})\text{TiO}_3-x(\text{Ca}_{0.8}\text{Sm}_{0.43})\text{TiO}_3$ tempera-

- ture stable ceramics. *Materials Letters*, 2014, **132**: 200–202.
- [8] JIN S, SALVADO IMM, COSTA MEV. Structure, dielectric and ferroelectric anisotropy of $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ceramics. *Materials Research Bulletin*, 2011, **46**(3): 432–437.
- [9] SIMÕES AZ, RICCARDI CS, CAVALCANTE LS, *et al.* Impact of oxygen atmosphere on piezoelectric properties of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ thin films. *Acta Materialia*, 2007, **55**(14): 4707–4712.
- [10] WEI T, ZHAO C Z, ZHOU Q J, *et al.* Bright green upconversion emission and enhanced ferroelectric polarization in $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Er}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. *Optical Materials*, 2014, **36**(7): 1209–1212.
- [11] FANG P, XI Z, LONG W, *et al.* Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of $\text{Sr}_{0.6}(\text{BiNa})_{0.2}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics. *Materials Research Bulletin*, 2013, **48**(11): 4907–4910.
- [12] FANG P, XI Z, LONG W, *et al.* Structure and electrical properties of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ -based ferroelectric ceramics with lithium and cerium modification. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **575**: 61–64.
- [13] SUN L, CHU J H, YANG P X, *et al.* Influence of substitution of Nd^{3+} for Bi^{3+} on structure and piezoelectric properties of $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x=0, 0.1, 0.2$ and 0.4). *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, **19**(6): 1459–1463.
- [14] LIN D M, XIAO D Q, YU P, *et al.* Researches and progresses of bismuth layer-based lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of Functional Materials*, 2002, **34**(5): 491–495.
- [15] WU Y, FORBESS MJ, SERAJI S, *et al.* Doping effect in layer structured $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ferroelectrics. *Journal of Applied Physics*, 2001, **90**(10): 5296.
- [16] JAIN R, GUPTA V, MANSINGH A, *et al.* Ferroelectric and piezoelectric properties of non-stoichiometric $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_{2+2x/3}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramics prepared from Sol-Gel derived powders. *Materials Science and Engineering: B*, 2004, **112**(1): 54–58.
- [17] HUANG S, FENG C, GU M, *et al.* Dielectric properties of $\text{SrBi}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.35$) ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **472**(1): 262–266.
- [18] CHENG R F, XU Z J, CHU R Q, *et al.* Study on structural and electrical properties of $(\text{Mo}_{1/2}\text{Sr}_{1/2})^{4+}$ doped $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ based lead-free piezoceramics. *Journal of Functional Materials*, 2014, **45**(15): 15080–15083.
- [19] DU H L, LI Y, SHI X. Effect of ion substitution of $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ bismuth layered ceramics on the dielectric properties. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2009, **31**(2): 247–250.
- [20] KHASA S, SINGH P, SANGHI S, *et al.* Structural analysis and dielectric characterization of Aurivillius type $\text{CaSrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics. *Journal of Integrated Science and Technology*, 2014, **2**(1): 13–21.
- [21] SIMÕES A Z, RIES A, RICCARDI CS, *et al.* High Curie point $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ thin films: a potential candidate for lead-free thin-film piezoelectrics. *Journal of Applied Physics*, 2006, **100**(7): 074110.
- [22] ZHAO Y, DU H L, LI H L. Preparation and properties improvement of bismuth layer-structured piezoelectric ceramics. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2008, **36**(9): 1262–1266.
- [23] WANG C M, ZHANG S, WANG J F, *et al.* Electromechanical properties of calcium bismuth niobate ($\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$) ceramics at elevated temperature. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **118**(1): 21–24.
- [24] PUJA G, YADAV K L. Effect of V^{5+} doping on structural and dielectric properties of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ synthesized at low temperature. *Physical B*, 2006, **382**(1): 245.
- [25] JUN Z, XIANG-YU M, WANG-PING L. Effect of Bi^{3+} content on the properties of $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ferroelectric ceramics. *Journal of Yangzhou University*, 2003, **6**(1): 33–36.
- [26] 山东大学压电铁电物理教研室. 压电陶瓷及其应用. 山东人民出版社, 1974, 67–69.
- [27] WANG C M, WANG J F, ZHANG S, *et al.* Electromechanical properties of A-site (LiCe)-modified sodium bismuth titanate ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$) piezoelectric ceramics at elevated temperature. *Journal of Applied Physics*, 2009, **105**(9): 94–110.