

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2019.05.015

## NaCe 掺杂 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 铋层状压电陶瓷的制备及性能研究

张飞洋, 闫 锋, 郇正利, 娄 岳, 马立智, 徐轩宇

(中国电子科技集团公司第四十六研究所, 天津 300220)

**摘 要:** 采用传统固相反应法制备了  $\text{Ca}_{1-2x}(\text{NaCe})_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  ( $x=0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100, 0.150$ ) 铋层状无铅压电陶瓷。利用 XRD、SEM、EDS 及相关电学性能测试系统表征了样品的晶体结构、断面形貌以及介电、压电、铁电等性能, 探究不同(NaCe)共掺杂含量对于陶瓷性能的影响。结果表明: 当共掺杂含量  $x=0.050$ 、烧结温度为  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  时, 样品的物相组成单一均匀, 为片层状结构, 致密度较好, 压电常数高达  $17\text{ pC/N}$ , 介电损耗仅为  $0.45\%$ , 居里温度为  $911\text{ }^\circ\text{C}$ , 并且具有很好的热稳定性, 说明掺杂改性后的  $\text{Ca}_{0.9}(\text{NaCe})_{0.05}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  陶瓷在高温高频领域具有潜在的市场价值。

**关键词:** 铋层状无铅压电陶瓷; 掺杂; 压电性能; 热稳定性

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2019)05-0650-05

## Preparation and Electrical Properties of NaCe Doped $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Bismuth-layered Piezoelectric Ceramic

ZHANG Feiyang, YAN Feng, HUAN Zhengli, LOU Yue, MA Lizhi, XU Xuanyu

(China Electronics Technology Group Corporation NO. 46 Research Institute, Tianjin 300220, China)

**Abstract:** Ultra-high Curie temperature bismuth-layered lead-free piezoelectric ceramics based on  $\text{Ca}_{1-2x}(\text{NaCe})_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  ( $x=0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100, 0.150$ ) were prepared by conventional solid state reaction method. The crystal structure and fracture morphology, as well as the dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties, were characterized by XRD, SEM, EDS and related electrical performance testing system. The influence of different doping content of (NaCe) on the performance of ceramics was investigated. The results show that when the doping content of (NaCe) is  $0.050$ , the sintering temperature is  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ , the grains of the ceramic present highly anisotropic plate-like shape and they are very dense. The piezoelectric constant is  $17\text{ pC/N}$ . The dielectric loss is only  $0.45\%$  and the Curie temperature is  $911\text{ }^\circ\text{C}$ . Meanwhile, the thermal stability of  $\text{Ca}_{0.9}(\text{NaCe})_{0.05}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  ceramic is also very outstanding, suggesting that the doped  $\text{Ca}_{0.9}(\text{NaCe})_{0.05}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  ceramic is a potential material in the field of high temperature and high frequency applications.

**Key words:** bismuth-layered lead-free piezoelectric ceramics; doped; piezoelectric property; thermal stability

### 0 引 言

压电陶瓷是一类具有压电效应的电子功能陶瓷材料<sup>[1]</sup>。目前, 压电陶瓷除了在常规温度下的广泛使用之外<sup>[2]</sup>, 在一些特殊用途如高温物体的振动等方面必须选用高温压电材料<sup>[3,4]</sup>。然而长期以来, 特种高温压电器件的制备使用的均为生产工艺复杂、成本高的压电单晶材料。因此, 开发具有优异性能的高居里温度压电陶瓷材料已迫在眉睫。在众多压电陶瓷中,  $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (CBNO)陶瓷居里

温度可达  $940\text{ }^\circ\text{C}$ , 是目前报道的铋层状压电陶瓷材料中居里温度最高的, 用其制备的产品可在高温下使用, 具有广阔的市场前景<sup>[5-7]</sup>。但是, 由于铋层状材料自身晶体结构的局限性, 极化比较困难, 使得 CBNO 陶瓷的压电系数很小, 大大限制了其实际的应用<sup>[8-10]</sup>。有效解决这一问题的方法之一是对 CBNO 陶瓷进行 A 位掺杂改性<sup>[2]</sup>。Jia Chen 等<sup>[11]</sup>采用(Li, Ce, Y)共掺杂取代 CBNO 陶瓷中 A 位离子, 改性后的 CBNO 陶瓷压电系数  $d_{33}$  提高到约  $16.1\text{ pC/N}$ , 并且居里温度保持在较高水平

收稿日期: 2019-04-16。

修订日期: 2019-05-18。

基金项目: 国家自然科学基金(51872166)。

通信联系人: 张飞洋(1992-), 女, 硕士。

Received date: 2019-04-16.

Revised date: 2019-05-18.

Correspondent author: ZHANG Feiyang(1992-), female, Master.

E-mail: zhangfeiyang2014@163.com

(925-941  $^{\circ}\text{C}$ ), 高温电阻率提高。另外, 有研究表明使用(NaCe)共掺杂改性  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  陶瓷可以显著提高其电阻率, 改善其极化性能<sup>[9]</sup>。

本实验采用传统固相反应法制备了(NaCe)复合取代 A 位离子的改性 CBNO 陶瓷, 研究了(NaCe)共掺杂量对其晶体结构、微观形貌和电学性能的影响, 探索出制备具有优异性能的超高居里温度 CBNO 陶瓷的最优条件。

## 1 实验

以分析纯  $\text{CaCO}_3$ (99.0%)、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (99.8%)、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (99.8%)、 $\text{CeO}_2$ (99.0%)、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (99.5%)为原料, 按照组成  $\text{Ca}_{1-2x}(\text{NaCe})_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ( $x=0$ 、0.025、0.050、0.075、0.100、0.150)进行配料(分别记为 CBNO、CBNO-0.025、CBNO-0.050、CBNO-0.075、CBNO-0.100 和 CBNO-0.150), 以去离子水为介质, 球磨 24 h, 混合均匀后于 110  $^{\circ}\text{C}$  干燥箱中烘干除去去离子水。将烘干后的粉料过筛并在 900  $^{\circ}\text{C}$  进行合成, 然后进行二次球磨。继续将粉料烘干过筛, 用 7 wt.% 的 PVA 溶液造粒, 而后压制直径 10.0 mm、厚度 1.0 mm 的圆片。排胶后将样品按照一定的升温速率在 1150  $^{\circ}\text{C}$  进行烧结, 烧结成瓷后将样品上下表面涂上导电铂浆, 以备测试其性能。最后将样品在 180  $^{\circ}\text{C}$  硅油中施加 10 kV/mm 的直流电场强度进行极化, 放置 24 h 后测试其相关电学性能。将用作铁电性能测试的样品打磨至厚度为 0.5 mm, 超声清洗后上电极备用。

采用 DMAX/RC 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的晶体结构。采用 SUPRA 55VP 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品的断面形貌, 采用能谱仪(EDS)检测样品断面的元素组成。采用阿基米德法测定样品的密度。采用 TF ANALYZER 1000 铁电测试系统测量样品的电滞回线, 测试频率为 1 Hz。采用 PV90A 型阻抗分析仪测量样品的介电性能, 采用 ZJ-6A 型准静态  $d_{33}/d_{31}$  测量仪测量样品的压电常数  $d_{33}$ , 采用 4210 型 LCR 自动测试仪测试样品的介电损耗。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同(NaCe)掺杂量的影响

#### 2.1.1 (NaCe)掺杂量对 CBNO 陶瓷晶体结构及断面形貌的影响

图 1 所示为  $\text{Ca}_{1-2x}(\text{NaCe})_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ( $x=0$ 、0.050、0.100、0.150)陶瓷样品的 XRD 图谱( $2\theta=20$ -70 $^{\circ}$ )。

从图中可以看出, 对比标准衍射卡 JCPDF 中 No. 49-0608, 样品标注的特征峰与双层铋层状结构  $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  陶瓷特征峰相符合, 为正交晶系, 并且没有第二相存在, 表明在掺杂范围内(NaCe)复合离子扩散固溶进入了陶瓷晶格内部, 但没有破坏原有的晶体结构, 保持了陶瓷物相组成的稳定性。同时, 在 XRD 图谱中最强峰为(115)衍射峰, 这与铋层状结构化合物 XRD 图谱中最强衍射峰为(112m+1)相符合<sup>[12]</sup>。并且, 随着(NaCe)掺杂量的增加, 掺杂后样品 XRD 图谱与未掺杂的 CBNO 衍射图谱相比变化仍较小, 因此  $\text{Ca}_{1-2x}(\text{NaCe})_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ( $x=0.050$ 、0.100、0.150)压电陶瓷的理论密度接近 CBNO( $x=0$ )的理论密度。

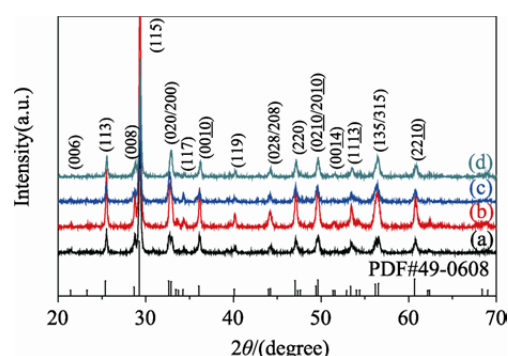


图 1 不同掺杂含量下 CBNO 陶瓷的 XRD 图谱:

(a) $x=0$ ; (b) $x=0.050$ ; (c) $x=0.100$ ; (d) $x=0.150$

Fig.1 X-ray diffraction patterns of the pure ((a)  $x=0$ ) and (NaCe)-substituted CBNO ceramics: (b)  $x=0.050$ ; (c)  $x=0.100$ ; (d)  $x=0.150$

图 2 为不同(NaCe)掺杂量 CBNO 陶瓷断面形貌的扫描电镜(SEM)图。由图 2 可以看出, 所有样品均具有层状结构, 晶粒的生长具有明显的各向异性, 这是由于 CBNO 陶瓷属于 Aurivillius 相晶体, 晶粒在垂直于 c 轴方向的生长速率明显高于 c 轴方向, 使得晶粒结构呈现片状<sup>[13]</sup>。此外, 由图可以看出, 随着(NaCe)掺杂量的增多, 样品致密程度有较大的变化。当  $x=0.050$  时, 陶瓷样品比没有掺杂的 CBNO 陶瓷样品的晶粒发育更加充分, 孔洞减少。说明掺杂适量(NaCe)复合离子, 由于离子半径和离子价态的不同, 会造成一些晶格畸变和缺陷, 促进烧结的进行, 促进了晶粒生长, 有助于陶瓷的致密化。但是, 在掺杂量大于 0.050 时, 掺杂量过多使得陶瓷内部产生大量的空位和缺陷, 样品的气孔开始增多, 降低了陶瓷的致密度。另外, 由图 2(e)晶粒内部的成分分析可知(EDS 图谱选取多处进行扫描, 取 A 处为代表), Na、Ce 离子成功掺入了  $\text{Ca}_{0.9}(\text{NaCe})_{0.05}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  陶瓷的晶格中。

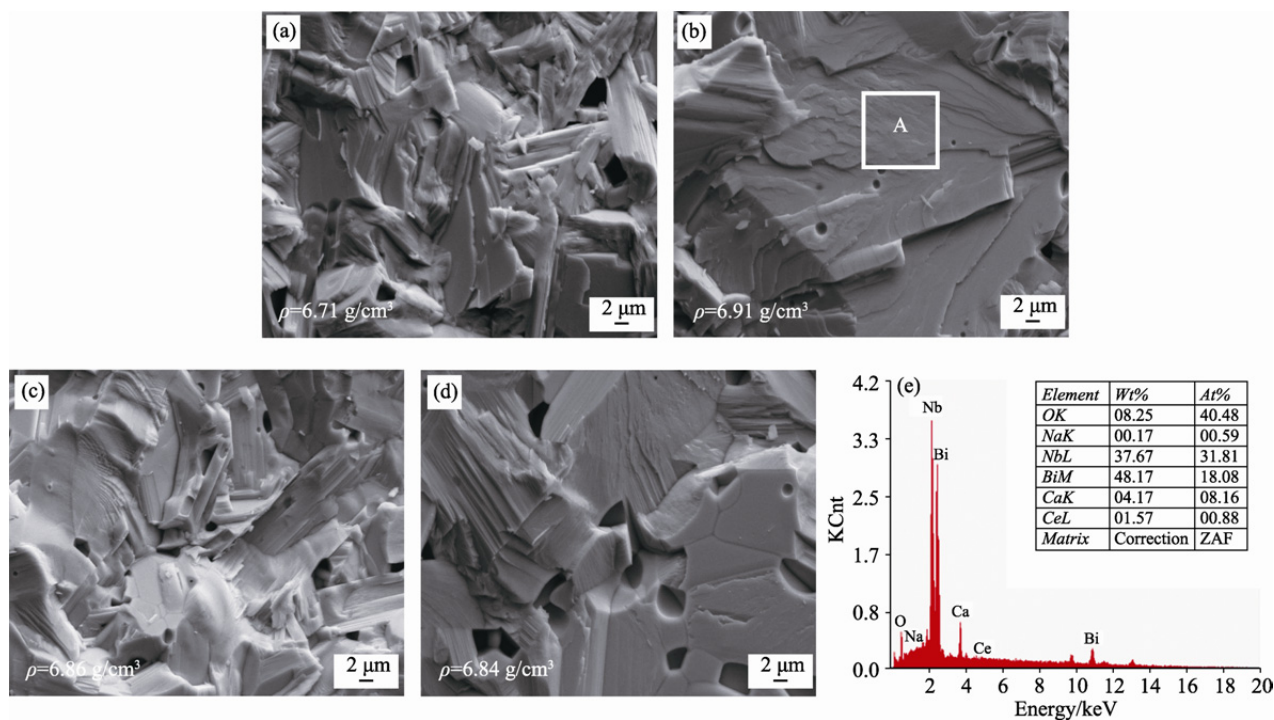


图 2 不同掺杂含量下 CBNO 陶瓷的断面形貌：

(a)x=0；(b)x=0.050；(c)x=0.100；(d)x=0.150；(e)图(b)中 A 区域的 EDS 图谱

Fig.2 Micrographs of the fracture surfaces of the pure ((a) x=0) and (NaCe)-substituted CBNO ceramics: (b) x=0.050; (c) x=0.100; (d) x=0.150; (e) EDS spectrum of area A in (b)

## 2.1.2 (NaCe)掺杂量对 CBNO 陶瓷电学性能的影响

表 1 为室温下  $\text{Ca}_{1-2x}(\text{NaCe})_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  ( $x=0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100, 0.150$ ) 陶瓷的介电、压电等物理性能参数。由表 1 可知, 在相同烧结制度下, 掺杂后的样品的密度( $\rho_d$ )和相对密度( $\rho_{rd}$ )均高于纯 CBNO, 说明(NaCe)掺杂使得烧结后的样品的致密度提高。但是当掺杂量超过 0.050 后随着掺杂含量的增加,  $\rho_d$  和  $\rho_{rd}$  均减小, 说明掺杂过多的(NaCe)复合离子使得陶瓷内部的缺陷增多, 气孔增加, 致密性变差, 这与 SEM 的结果相一致。掺杂后样品在 1 kHz 下的介电常数( $\epsilon_r$ )有所增加, 在掺杂量  $x=0.050$  处介电损耗  $\tan\delta$  最小为 0.45%, 显著小于纯 CBNO 的 1.6%, 因为此时样品的致密性最好, 畴壁运动的能量消

耗较小。同时, 在掺杂量  $x=0.050$  处, 样品的压电常数  $d_{33}$ 、平面机电耦合系数  $k_p$ 、厚度伸缩振机电耦合系数  $k_t$  均最大, 后随着掺杂量的增加逐渐减小。在  $x=0.050$  处  $d_{33}$  明显增加到 17 pC/N, 极大提升了 CBNO 陶瓷的压电性能。压电性能提升的原因可能为适量掺杂时由于离子电荷及离子半径的不同产生的少量缺陷促进了烧结, 使样品致密, 介电损耗减小, 同时适度的晶格畸变使电畴转向变得相对纯 CBNO 容易, 所以压电性能得以增强。

由上述实验结果可知, 当其他制备工艺条件一定时, (NaCe)共掺杂量  $x=0.050$  时  $\text{Ca}_{0.9}(\text{NaCe})_{0.05}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  陶瓷致密性最好, 具有最大的压电常数  $d_{33}$  为 17 pC/N, 综合性能最优。

表 1 不同掺杂含量下 CBNO 陶瓷的室温介电、压电等物理性能参数

Tab.1 The room temperature physical properties of the pure and (NaCe)-substituted CBNO ceramics

| Sample     | $\rho_d/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$ | $\rho_{rd}(\%)$ | $\epsilon_r$ | $\tan\delta/(\%)$ | $d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$ | $k_p/(\%)$ | $k_t/(\%)$ |
|------------|----------------------------------------|-----------------|--------------|-------------------|----------------------------------------|------------|------------|
| CBNO       | 6.71                                   | 95.2            | 125          | 1.6               | 4                                      | 2.1        | 15.5       |
| CBNO-0.025 | 6.82                                   | 96.9            | 131          | 0.88              | 8                                      | 5.4        | 18.4       |
| CBNO-0.050 | 6.91                                   | 98.1            | 147          | 0.45              | 17                                     | 7.1        | 21.2       |
| CBNO-0.075 | 6.87                                   | 97.6            | 149          | 0.48              | 14                                     | 6.9        | 20.6       |
| CBNO-0.100 | 6.86                                   | 97.4            | 149          | 0.49              | 12                                     | 6.8        | 20.1       |
| CBNO-0.150 | 6.84                                   | 97.1            | 150          | 0.56              | 10                                     | 5.0        | 19.5       |

## 2.2 改性 CBNO 陶瓷的铁电性能

为了研究  $\text{Ca}_{0.9}(\text{NaCe})_{0.05}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  陶瓷的铁电性能,在室温下对样品进行电滞回线测试,如图 3 所示。 $\text{Ca}_{0.9}(\text{NaCe})_{0.05}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  陶瓷的剩余极化强度( $P_r$ )为  $10.06 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,矫顽场强( $E_c$ )为  $85.72 \text{ kV}/\text{cm}$ ,电滞回线呈现橄榄球状,并未达到饱和,出现这种现象的原因为 CBNO 陶瓷的结构为二维空间结构,其自发极化受到限制,矫顽场强非常大,在室温下极化非常困难。这一现象在 Aurivillius 相晶体中普遍存在<sup>[14,15]</sup>。同时,在此测试条件下,改性 CBNO 陶瓷样品的漏电流比较大,这可能是由于离子掺杂增加了陶瓷的晶格缺陷造成的,铁电性能有待进一步改进。

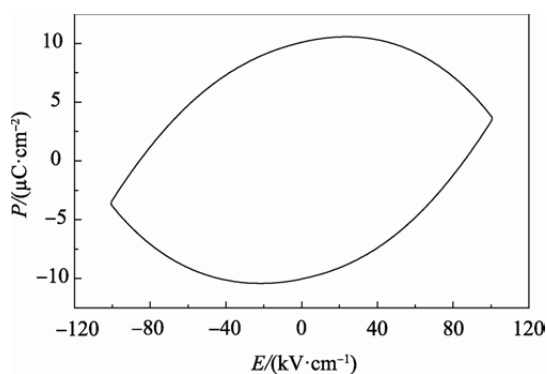


图 3  $\text{Ca}_{0.9}(\text{NaCe})_{0.05}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  陶瓷的电滞回线

Fig.3 The hysteresis loop of  $\text{Ca}_{0.9}(\text{NaCe})_{0.05}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  ceramic

## 2.3 改性 CBNO 陶瓷的居里温度和热稳定性

图 4 是在 1 MHz 下测试的  $\text{Ca}_{0.9}(\text{NaCe})_{0.05}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  陶瓷的介电常数与温度关系的介电温谱图。 $\text{Ca}_{0.9}(\text{NaCe})_{0.05}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  陶瓷的居里温度为  $911^\circ\text{C}$ ,与纯 CBNO 陶瓷( $940^\circ\text{C}$ )相比稍有降低。根据文献记载<sup>[9]</sup>,铋层状压电陶瓷的居里温度随着 A 位掺杂离子半径的增加而下降,这是因为 A 位离子半径的增加(偏离类钙钛矿亚结构)导致晶格发生变形,相应的沿着极化轴( $ab$  轴)原子的位移变小,正交畸变程度减小,因此达到高温结构所需要的能量减少<sup>[2,16-17]</sup>,同时离子极化率减小<sup>[18]</sup>,自发极化被破坏,使得压电陶瓷的居里温度降低。因此,随着较大半径离子(NaCe)的掺入, $\text{Ca}_{0.9}(\text{NaCe})_{0.05}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  陶瓷的居里温度降低,但仍能保持在非常高的水平。同时,在  $600^\circ\text{C}$  左右,存在一个弥散的相变,可以认为是  $\text{Ca}_{0.9}(\text{NaCe})_{0.05}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  陶瓷的第 2 相变点,这与文献<sup>[6]</sup>中报道的铋层状压电陶瓷铋层层数( $m$ )为偶数时存在 2 个相变点相一致。另外,如图 4 所示,  $\tan\delta$  在  $650^\circ\text{C}$  以下均保持在非常低的水平,说明该种材料在该温

度范围内稳定性较好。

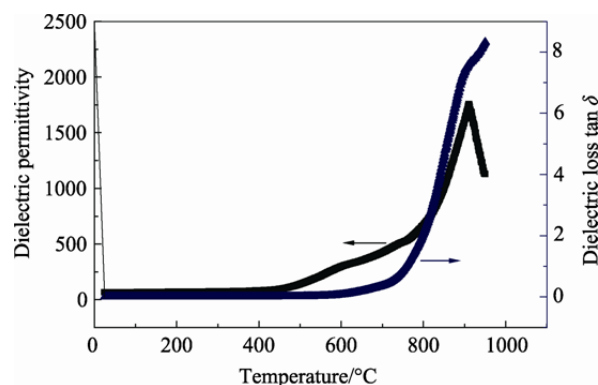


图 4  $\text{Ca}_{0.9}(\text{NaCe})_{0.05}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  陶瓷的介电温谱

Fig.4 The dielectric spectra of  $\text{Ca}_{0.9}(\text{NaCe})_{0.05}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  ceramic

为了进一步研究改性 CBNO 陶瓷的热稳定性,将上述制备的性能最优的  $\text{Ca}_{0.9}(\text{NaCe})_{0.05}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  陶瓷在不同温度下退火 3 h 后,在室温下测量其压电常数  $d_{33}$ ,如图 5 所示。在  $200^\circ\text{C}$  到  $400^\circ\text{C}$  的温度区间内,陶瓷样品的  $d_{33}$  略有下降,原因可能为热激活使材料内部非  $180^\circ$  畴发生了反转。在  $400^\circ\text{C}$  到  $800^\circ\text{C}$  温度范围内  $d_{33}$  几乎没有发生变化,而且当退火温度为  $900^\circ\text{C}$  时  $d_{33}$  的数值( $14 \text{ pC}/\text{N}$ )仍能保持在室温时( $17 \text{ pC}/\text{N}$ )的 82%。

因此,改性后的  $\text{Ca}_{0.9}(\text{NaCe})_{0.05}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  陶瓷在  $800^\circ\text{C}$  以下有较好的热稳定性。

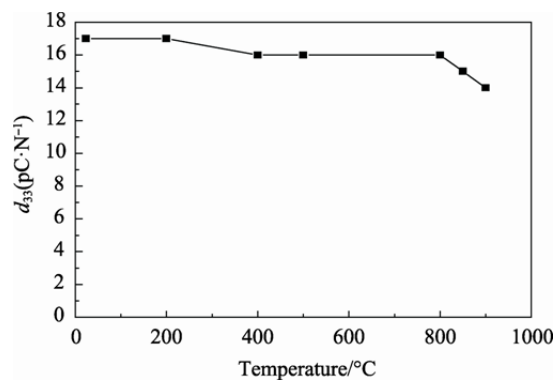


图 5 退火温度对压电常数的影响

Fig.5 Effect of annealing temperature on the value of  $d_{33}$

## 3 结 论

(1) 采用传统固相反应法,改变掺杂量来调整陶瓷的性能,当(NaCe)共掺杂量  $x=0.050$  时改性的  $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  陶瓷具有较好的综合性能。 $\text{Ca}_{0.9}(\text{NaCe})_{0.05}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  具有正交晶体结构,致密度高,掺杂后压电性能得到明显提升,压电常数  $d_{33}$  高达  $17 \text{ pC}/\text{N}$ ,介电损耗仅为 0.45%,居里温度

$T_c=911\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，并且具有很好的热稳定性。

(2) 上述  $\text{Ca}_{0.9}(\text{NaCe})_{0.05}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  陶瓷材料的成功制备为压电陶瓷在高温加速度传感器等高温高频领域的实际应用提供了可能。

#### 参考文献:

- [1] 冯端. 固体物理学大辞典[M]. 高等教育出版社, 1995.
- [2] 宗立超, 曾江涛, 赵苏串, 等. 含铋层状结构陶瓷  $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  的 A 位掺杂改性研究[J]. 无机材料学报, 2012, 27(7): 726-730.  
ZONG L C, ZENG J T, ZHAO S C, et al. Journal of Inorganic Materials, 2012, 27(7): 726-730.
- [3] 洪燕, 李月明, 沈宗洋, 等.  $\text{Nb}^{5+}$  掺杂改性  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  压电陶瓷的研究[J]. 陶瓷学报, 2011, 32(2): 224-227.  
HONG Y, LI Y M, SHEN Z Y, et al. Journal of Ceramics, 2011, 32(2): 224-227.
- [4] TAKENAKA T, NAGATA H. Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics [J]. Journal of European Ceramic Society, 2005, 25(12): 2693-2700.
- [5] YAN H X, LI C G, ZHOU J G, et al. A-site (MCe) substitution effects on the structures and properties of  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ceramics [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2000, 39(11): 6339-6342.
- [6] YAN H X, ZHANG H T, UBIC R, et al. A lead-free high-curie-point ferroelectric ceramic,  $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  [J]. Chem. Inform., 2010, 17(10): 1261-1265.
- [7] ZHANG X D, YAN H X, REECE M J. Effect of A-site substitution on the properties of  $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  ferroelectric ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 91(9): 2928-2932.
- [8] YAN H X, ZHANG H T, REECE M J, et al. Thermal depoling of high curie point Aurivillius phase ferroelectric ceramics [J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(8): 082911-1- 082911-3.
- [9] WANG C M, ZHANG S J, WANG J F, et al. Electromechanical properties of calcium bismuth niobate ( $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ) ceramics at elevated temperature [J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 118(1): 21-24.
- [10] 李月明, 程亮, 顾幸勇, 等. 高居里温度压电材料的研究进展[J]. 陶瓷学报, 2006, 27(3): 309-315.  
LI Y M, CHENG L, GU X Y, et al. Journal of Ceramics, 2006, 27(3): 309-315.
- [11] CHEN J, YUAN J, BAO S M, et al. Effects of (Li, Ce, Y) co-substitution on the properties of  $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  high temperature piezoceramics [J]. Ceramics International, 2017, 43(6): 5002-5006.
- [12] DU X F, CHEN I W. Ferroelectric thin films of bismuth-containing layered perovskites: Part III,  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  and c-oriented  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  template [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1998, 81(12): 3265-3269.
- [13] WATCHARAPASORN A, SIRIPRAPA P, JIANSIRISOMBOON S. Grain growth behavior in bismuth titanate-based ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(1): 87-93.
- [14] TIAN X X, QU S B, PEI Z B, et al. Microstructure, dielectric, and piezoelectric properties of Ce-modified  $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  ceramics [J]. Ferroelectrics, 2010, 404(1): 127-133.
- [15] WANG C M, WANG J F, ZHENG L M, et al. Enhancement of the piezoelectric properties of sodium lanthanum bismuth titanate ( $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ) through modification with cobalt [J]. Materials Science and Engineering B, 2010, 171(1-3): 79-85.
- [16] YAN H X, ZHANG Z, ZHU W M, et al. The effect of (Li,Ce) and (K, Ce) doping in Aurivillius phase material  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  [J]. Materials Research Bulletin, 2004, 39(9): 1237-1246.
- [17] HIROSHI I, MASARU M, TETSUICHI K. Electrical properties of a bismuth layer-structured  $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  single crystal [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(11): 2699-2704.
- [18] 赵焱. 铋层状结构无铅压电陶瓷的离子取代改性研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2010.