新材料技术

$Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ 基无铅陶瓷的制备及电致伸缩效应研究

曹文萍[1]，高岩[1]，王状[1]，陈尚[2]，谷吉海[1]
（1.哈尔滨商业大学 轻工学院，哈尔滨 150028；2.中国运载火箭技术研究院，北京 100076）

摘要：目的 在 $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ 基陶瓷材料中诱导缺陷来提高其电致伸缩性能，在室温下获得性能优异的电致伸缩材料，该材料可用于包装机械物料供给微振动器的研发。**方法** 利用传统固相合成法制备 $0.7(Bi_{0.5}Na_{0.5})Ti_{0.9}Mn_{0.1}O_3$–$0.3Sr_{(1-3x/2)}Bi_x\square_{x/2}TiO_3$（NBT−SB*x*T−Mn）陶瓷。通过掺杂 $Sr_{(1-3x/2)}Bi_x\square_{x/2}TiO_3$，在陶瓷中形成 V_A–V_O 局部缺陷，获得具有极性纳米微区的非极性相结构。同时，通过掺杂 MnO 在陶瓷中形成 Mn–V_O 缺陷偶极子，获得滞后小的电致伸缩应变。**结果** 所制备的样品均表现出极性纳米微区的非极性相结构和弥散度高于 1.80 的典型弛豫特征。随着 *x* 的增加，氧空位的含量先降低后明显增大。氧空位含量的降低表明在 NBT−SB*x*T−Mn 陶瓷中形成了 Mn–V_O 缺陷偶极子。在 V_A–V_O 局部缺陷、Mn–V_O 缺陷偶极子、较高弛豫性及形成的极性纳米微区的共同作用下，组分 *x*=0.07 样品的电致伸缩系数高达 0.036 m^4/C^2，性能优异。**结论** 通过在 NBT 基陶瓷材料中诱导缺陷能够有效改善其电致伸缩性能。

关键词：钛酸铋钠基陶瓷；缺陷；电致伸缩效应
中图分类号：TB34；TQ174.1 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3563(2022)13-0001-08
DOI：10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.13.001

Preparation and Electrostrictive Effect of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$-based Lead-free Ceramics

CAO Wen-ping[1], *GAO Yan*[1], *WANG Zhuang*[1], *CHEN Shang*[2], *GU Ji-hai*[1]
(1. School of Light Industry, Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China;
2. China Academy of Launch Vehicle Technology, Beijing 100076, China)

ABSTRACT: The paper aims to propose a novel design strategy to enhance the electrostrictive property of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$-based materials by inducing defects, which can be used in ink-jet printing of packaging materials. 0.7 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})$ $Ti_{0.9}Mn_{0.1}O_3$-$0.3Sr_{(1-3x/2)}Bi_x\square_{x/2}TiO_3$ (NBT-SB*x*T-Mn) ceramics were prepared using a conventional solid-state reaction method. The local defects could be created by V_A and V_O in the ceramics though modifying with $Sr_{(1-3x/2)}Bi_x\square_{x/2}TiO_3$, leaving a "non-polar" phase with PNRs at zero electric field. Meanwhile, defect dipoles originated from Mn and V_O were induced into the ceramics by doping MnO, resulting in high electrostrictive strain with ultra-low hysteresis. All the samples exhibited both nonpolar phase structure with PNRs and typical features of relaxor characteristics with γ>1.80. With the increasing doping content *x*, the oxygen vacancy concentration decreased firstly and then had an obvious increase. The decrease of V_O concentration reflects the increase of defect dipole formation in NBT-SB*x*T-Mn ceramics. Accordingly, high electrostrictive coefficients Q_{33}=0.036 m^4/C^2 were achieved for the composition of *x*=0.07 due to the combined contribution of V_A-V_O local defects, Mn-V_O defect dipoles, the relaxor characteristics and the formed PNRs. These results provide some instructive thought to further enhance the electro-strictive property of NBT-based materials by in-

收稿日期：2022–03–25
基金项目：国家自然科学基金（51802061）；黑龙江省普通本科高等学校青年创新人才培养计划（UNPYSCT−2020215）；哈尔滨商业大学科研项目（2020CX05）
作者简介：曹文萍（1987—），女，博士，哈尔滨商业大学讲师，主要研究方向为功能陶瓷材料。
通信作者：谷吉海（1964—），男，博士，哈尔滨商业大学教授，主要研究方向为功能包装材料。

ducing defects.

KEY WORDS: $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$-based ceramics; defects; electrostrictive effect

无铅压电陶瓷作为一种可以实现电能与机械能相互转变的功能材料，广泛应用于生物医学、精密机械加工、航空航天、印刷等领域。其中，在压电式喷墨印刷等设备的应用中，压电陶瓷的电致应变是重要的特性之一。目前，研究发现（$Bi_{0.5}Na_{0.5}$）TiO_3（NBT）基[1-3]、$BaTiO_3$（BT）基[4]和（$K_{0.5}Na_{0.5}$）NbO_3（KNN）基[5-7]等无铅压电陶瓷体系具有较大的应变。由于在电场作用下非 180°电畴翻转，以及电场诱导的不可逆相变，会导致其应变出现严重的滞后现象（>50%），严重影响了设备的精度和准确度。通常，压电陶瓷应变性能的主要来源为逆压电效应、相变、电畴翻转和电致伸缩效应等。其中，电致伸缩效应具有应变滞后小、不需要极化处理、响应速度快等优点，在精密定位技术中发挥着越来越重要的作用。

电致伸缩效应是离子因极化诱导离开了原子平衡位置，从而引起晶格参数的变化产生的，存在于所有的电介质材料中，但其大小一般比逆压电效应小得多。近年来的研究发现，由于弛豫铁电体发生弥散相变，因而可以获得较高的电致伸缩系数[8]。NBT 基陶瓷作为一种典型的无铅弛豫铁电材料，成为目前研究较多的电致伸缩材料之一[9-16]。Ang 等[9]首次报道了$(Sr_{0.35}Na_{0.25}Bi_{0.35})TiO_3$ 陶瓷的电致伸缩性能，其电致伸缩系数 Q_{33} 为 0.020 m^4/C^2，且滞后可以忽略不计。随后，研究发现掺杂 $NaNbO_3$（NN）[10]、$SrTiO_3$（ST）[11]和 $Sr_{(1-3x/2)}Bi_x\square_{x/2}TiO_3$（“□”表示 A 位空位）（SBT）[12-13]等能够提高 NBT 基陶瓷的电致伸缩性能。在这些掺杂物中，SBT 对提高 NBT 基陶瓷的电致伸缩性能起着重要作用。SBT 是一种典型的 A 位复合弛豫铁电体，为了平衡 Bi^{3+}被 Sr^{2+}取代形成了电荷错配，这样陶瓷中会形成 A 位空位（V_A）和氧空位（V_O）。V_A 和 V_O 产生的局部缺陷会破坏 NBT 基陶瓷的铁电有序，在零电场下形成纳米极性微区（PNRs）的“非极性”相，从而有效提高了 NBT 基陶瓷的电致伸缩性能。例如，Shi 等[13]研究发现，掺杂 SBT 能够在 NBT−BT− SBT 陶瓷体系中产生铁电纳米畴，并增强材料的频率弥散特性，得到电致伸缩系数高达 0.029 5 m^4/C^2 的优异性能。除 V_A 和 V_O 产生的局部缺陷外，之前的研究还发现掺杂 Mn 引起的 Mn−V_O 缺陷偶极子，也能够改善 NBT 基陶瓷的电致伸缩特性[3,17]。基于 V_A−V_O 局部缺陷和 Mn−V_O 缺陷偶极子均能提高 NBT 基陶瓷的电致伸缩效应，文中研究设计同时存在 2 种缺陷的 $0.7(Bi_{0.5}Na_{0.5})Ti_{0.9}Mn_{0.1}O_3$−$0.3Sr_{(1-3x/2)}Bi_x\square_{x/2}TiO_3$ 陶瓷体系，通过改变 A 位 Sr 与 Bi 的比例调节缺陷的含量，获得优异的电致伸缩性能，为电致伸缩材料的研制提供理论支持。

1 实验

1.1 材料及仪器

主要材料：碳酸钠（Na_2CO_3）、一氧化锰（MnO）、三氧化二铋（Bi_2O_3）、碳酸锶（$SrCO_3$）、二氧化钛（TiO_2），均为分析纯，国药集团。

主要仪器：DHG−9075A，电热恒温鼓风干燥箱，上海吉众仪器有限公司；HY−12，粉末压片机，天津天光光学有限公司；KSL−1700X−A1，高温烧结炉，合肥科晶材料技术有限公司；PMQW4L，全方位行星球磨机，南京驰顺科技发展有限公司；X'Pert，X 射线衍射仪，荷兰 Philips 公司；Agilent 4294A，阻抗分析仪，惠普公司；Technologies Precision Premier II，铁电综合测试系统，美国 Radiant 公司；AE SP−S120E，应变测试仪，美国 Radiant 公司；Tektronix 460A，数字示波器，美国 Radiant 公司；Esca Xi^+，X 射线光电子能谱仪，赛默飞世尔科技公司。

1.2 粉体的制备

采用固相合成法制备 $0.7(Bi_{0.5}Na_{0.5})Ti_{0.9}Mn_{0.1}O_3$−$0.3Sr_{(1-3x/2)}Bi_x\square_{x/2}TiO_3$（简称 NBT−SB$x$T−Mn，$x$ 为 0.03、0.05、0.07、0.10）陶瓷。按照化学计量比称量所需药品，并倒入尼龙球磨罐中，添加无水乙醇作为球磨介质，球料比为 5∶1，在转速为 300 r/s 的全方位行星球磨机中球磨 12 h。将球磨后的粉体放在温度为 80 ℃的烘箱内烘干，在 850 ℃下煅烧 2 h，得到预烧粉料。将预烧粉料按第 1 次球磨的工艺进行第 2 次球磨，在 80 ℃的烘箱内烘干，即得到 NBT−SBxT−Mn 陶瓷的粉体。

1.3 块体的制备

利用粉末压片机将 NBT−SBxT−Mn 陶瓷的粉体压成直径约为 10 mm、厚度为 1~2 mm 的圆片，在压片时，将质量分数为 5%的聚乙烯醇（PVA）加入粉体中进行造粒。随后，将圆片在高温烧结炉中进行排胶、煅烧。以 2 ℃/min 升温至 600 ℃，保温 1 h，排出压片时加入的 PVA。随后以 10 ℃/min 升至 1 150 ℃，保温 2 h，得到致密的陶瓷样品。烧结后在陶瓷片的上下表面刷涂银浆，并在 500 ℃下烧银。

1.4 测试与表征

采用由荷兰 Philips 公司生产的型号为 X'Pert 的 X 射线衍射仪对 NBT−SBxT−Mn 陶瓷的相结构进行测试并分析。全谱扫描时步长为 0.05°，步长间隔时间为 0.5 s，精细扫描时步长为 0.02°，步长间隔时间

为 4 s。采用 Agilent 4294A 阻抗分析仪测试陶瓷的介温性能，测试频率为 10 kHz，温度区间为 30~400 ℃。采用美国 Radiant Technologies Precision Premier II铁电综合测试系统进行陶瓷的电滞回线和蝶形曲线的测试，其中外加电场为 30~60 kV/cm，周期为 500 ms。

2　结果与分析

2.1　物相分析

NBT−SB*x*T−Mn（*x* 为 0.03、0.05、0.07、0.10）陶瓷在 20°~80° 的 XRD 图谱（室温）见图 1a。所有组分均为纯的钙钛矿相结构，说明 SBT 已完全固溶于 NBT 基陶瓷晶格中，形成了均匀的固溶体。为了深入分析 SBT 含量对相结构的影响，给出了(111)和(200)晶面的精扫结果，见图 1b—c。所有衍射峰的结果十分相似，且均未出现分裂，表明所制备样品具有赝立方结构（非极性相）的特征。所制备样品衍射峰的结果相似是因当 Bi 的物质的量分数为 0.03~0.10 时的 SB*x*T 室温结构为立方晶系。当改变陶瓷中 Sr 与 Bi 元素含量的比例时，由于 2 个离子的化合价不同，因此其含量比例的变化会引起缺陷浓度的变化[18]。由于 SB*x*T（*x* 为 0.03、0.05、0.07、0.10）的相结构及在 NBT 中的掺杂含量不变，因此对 NBT−SB*x*T−Mn 陶瓷相结构的影响较小。为了分析 Bi 含量对固溶体晶型的影响，给出了温度区间为 30~180 ℃的变温 XRD 图谱，见图 1d—g。随着温度的升高，陶瓷 XRD 的衍射峰峰位逐渐向低角度移动，说明陶瓷受热膨胀，晶格常数逐渐增加。在测试温度范围内，升温 XRD 的结果与室温 XRD 的结果表现出一致性，Bi 含量的变化未引起 XRD 衍射峰发生明显变化，表明 Bi 含量对 NBT−SB*x*T−Mn 陶瓷的固溶体晶型的影响较小。

2.2　介电弛豫行为分析

纳米极性微区的形成及弛豫性的增强有利于获得小滞后的电致伸缩性能[19]。对于弛豫型铁电体，可以根据介电常数随温度变化的曲线计算弥散度 γ，并用 γ 来描述其弛豫程度。弥散度 γ 通常用修正的居里−外斯定律进行表征，见式（1）。[3]

$$\frac{1}{\varepsilon}-\frac{1}{\varepsilon_{max}}=\frac{(t-t_{max})^{\gamma}}{C} \tag{1}$$

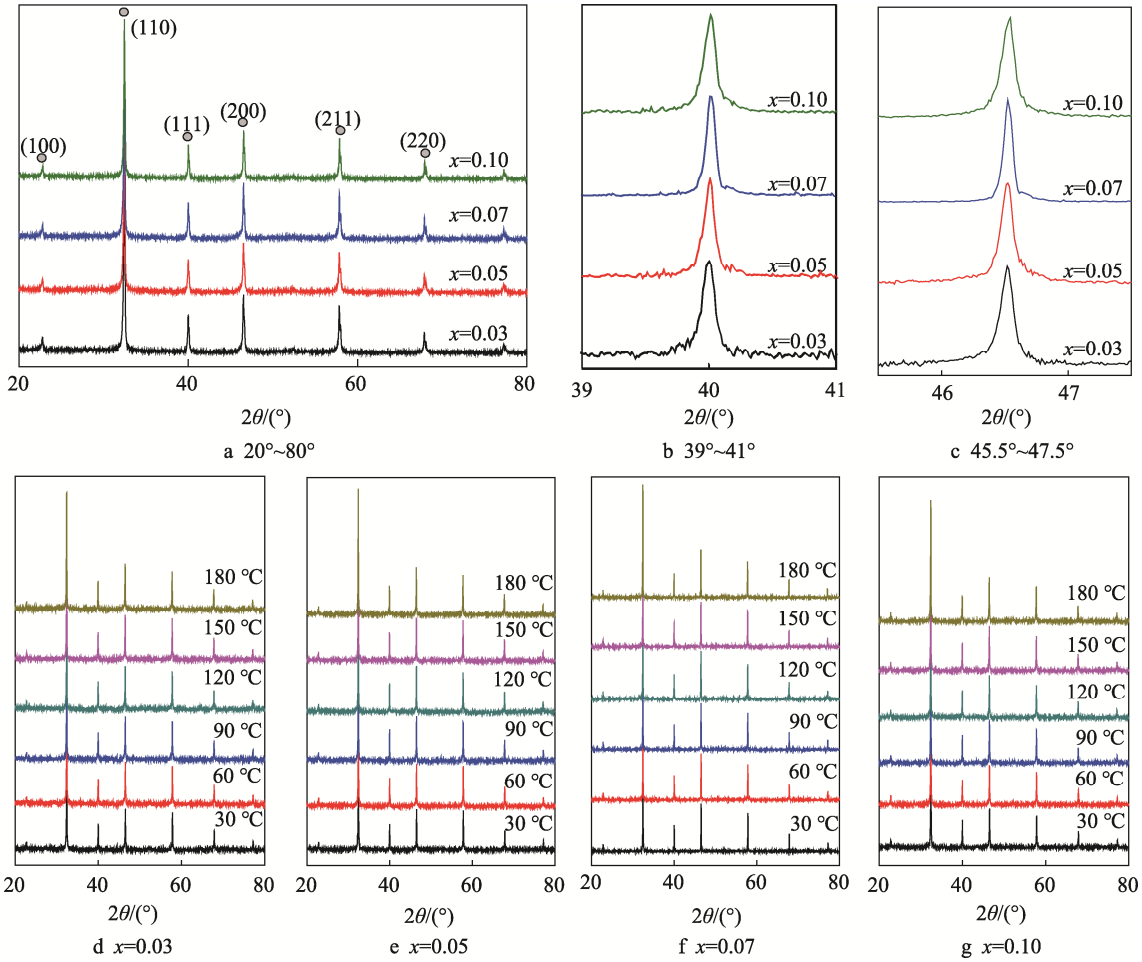

图 1　NBT−SB*x*T−Mn 陶瓷的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of NBT-SB*x*T-Mn ceramics

式中：ε 为温度为 t 时所对应的介电常数；ε_{max} 为最大的介电常数；t_{max} 为 ε_{max} 所对应的温度；C 为居里常数。

当 γ=1 时样品为标准铁电体，当 γ=2 时样品为理想的弛豫型铁电体。当铁电体中存在弛豫型相变时，1<γ<2。NBT−SBxT−Mn 陶瓷在频率为 10 kHz 时，介电常数随温度的变化情况见图 2a。介电常数的最大值对应的温度为居里温度 t_{max}，所有组分在 t_{max} 处的介电峰都出现了宽化现象，表明所制备的样品具有弛豫型铁电体的特征。分析了 NBT−SBxT−Mn 陶瓷的弛豫程度，NBT−SBxT−Mn 陶瓷 $\ln(t-t_{max})$ 与 $\ln[(1/\varepsilon_r)-(1/\varepsilon_{max})]$的关系曲线，以及线性拟合结果见图 2b。从图 2b 可以看出，所有样品的 $\ln(t-t_{max})$ 和 $\ln[(1/\varepsilon_r)-(1/\varepsilon_{max})]$均表现出良好的线性关系，且均可分别用一条直线进行拟合。根据拟合结果可知，弥散度 γ 为 1.80~1.86，表明所有样品均具有明显的弛豫特征。

2.3　铁电与应变性能

陶瓷的电致伸缩性能与其极化强度和电致应变有关，NBT−SBxT−Mn 陶瓷在 30~50 kV/cm 外加电场下的电滞回线见图 3a—d。由图 3a—d 可见，所有样品在室温下都表现出剩余极化强度 P_r 和矫顽场 E_c 较小的“束腰型”电滞回线，这表明在电场为 0 时样品为含有纳米极性微区的弛豫相结构。当施加电场时，样品的最大极化强度 P_{max} 随着电场的增加均增大，但 E_c 和 P_r 基本不变。此外，电流曲线中的 4 个宽峰（见图 3e）同样表明所制备的样品为弛豫相结构。分析了 Sr 与 Bi 的比例对陶瓷铁电性能的影响，在 50 kV/cm 电场下 P_{max}、P_r 和 E_c 的变化情况见图 3f。随着 x 的增大，P_{max}、P_r 和 E_c 均不同程度地减小。这一现象说明，V_A 和 V_O 产生的局部缺陷扰乱了 NBT 基陶瓷的铁电有序，导致电滞回线逐渐变为“束腰型”。

在应变性能中，电致伸缩材料需满足在较小电场下具有大的应变，且应变与电场的关系无滞后或滞后较小。NBT−SBxT−Mn 陶瓷在 30~50 kV/cm 外加电场下的应变（S−E）曲线见图 4a—d。由图 4a—d 可见，所有样品均表现出抛物线型应变曲线，在电场作用下的应变均为正值，且随着电场的增大，应变都随之增大。随着 Bi 含量的增加，在 50 kV/cm 电场下的应变 S_{max} 值从 0.077%降低至 0.056%。除了应变大小外，应变滞后对于优异电致伸缩材料的获得同样重要。应变滞后可以利用 $\Delta S/S_{max}$ 计算获得，其中，ΔS 和 S_{max} 分别为 $E_{max/2}$ 和 E_{max} 时的应变值。NBT−SBxT−Mn 陶瓷在 50 kV/cm 电场下应变滞后随 Bi 含量的变化情况见图 4f。由图 4f 可见，随着 Bi 含量的增加，应变滞后由 34%下降到 25%。滞后的降低有利于 NBT 基陶瓷材料获得优异的电致伸缩性能。

2.4　缺陷分析

NBT−SBxT−Mn 陶瓷体系具有较大的电致伸缩应变和较小滞后性是 V_A−V_O 局部缺陷和 Mn−V_O 缺陷偶极子共同作用的结果。$Sr_{(1-3x/2)}Bi_x\square_{x/2}TiO_3$ 中存在的 V_A 和 V_O 能够产生局部缺陷，从而破坏 NBT 基陶瓷的铁电有序，在零电场时构造出含有纳米极性微区的“非极性”相[20]。此外，掺杂 $Mn^{2+/3+}$后取代了 Ti^{4+}，为了保持电价平衡，晶格中出现了 V_O、V_O 和 Mn 形成的 Mn−V_O 缺陷偶极子。之前的研究发现，Mn−V_O 缺陷偶极子的形成有利于提高应变，并降低其滞后性[3,17]。NBT−SBxT−Mn 陶瓷体系中同时存在 V_A−V_O 局部缺陷和 Mn−V_O 缺陷偶极子，这有利于在低电场下获得较大的应变和较小的滞后。

分析了陶瓷中的缺陷，NBT-SBxT-Mn 陶瓷 O 1s 的 XPS 图谱及相应的拟合结果见图 5。所有样品的拟合结果均出现了 2 个吸收峰，结合能由低到高出现的吸收峰分别表示晶格氧和氧空位。根据拟合得到的结果，计算出氧空位对应吸收峰所占的面积比，以分析陶瓷中氧空位的含量。随着掺杂量 x 的增加，V_O 所占面积比分别为 69.80%、56.21%、34.05%、61.82%。

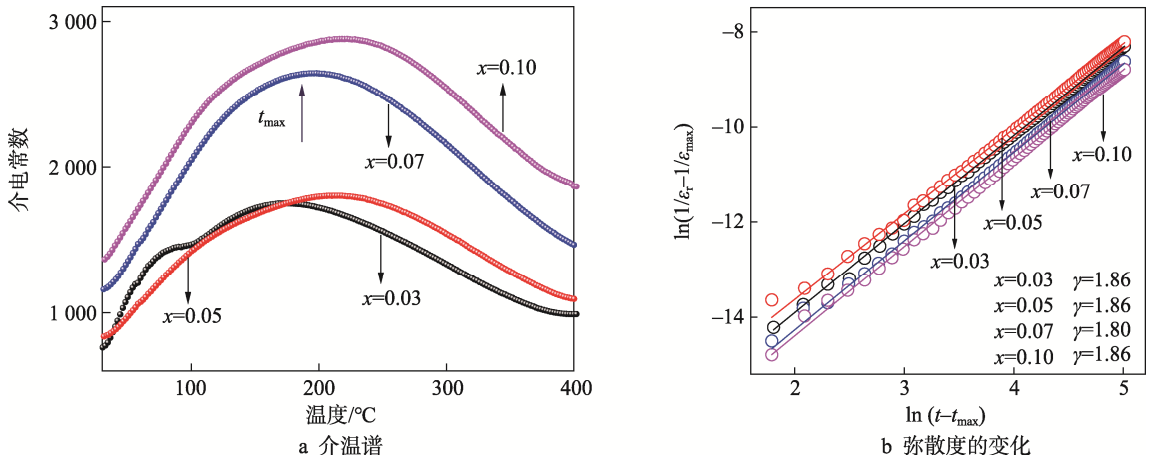

图 2　NBT−SBxT−Mn 陶瓷的介电常数随温度变化曲线和 $\ln(t-t_{max})$与 $\ln(1/\varepsilon_r-1/\varepsilon_{max})$的线性拟合

Fig.2 Temperature dependence of dielectric constant and $\ln(t-t_{max})$ versus $\ln(1/\varepsilon_r-1/\varepsilon_{max})$ of NBT-SBxT-Mn ceramics

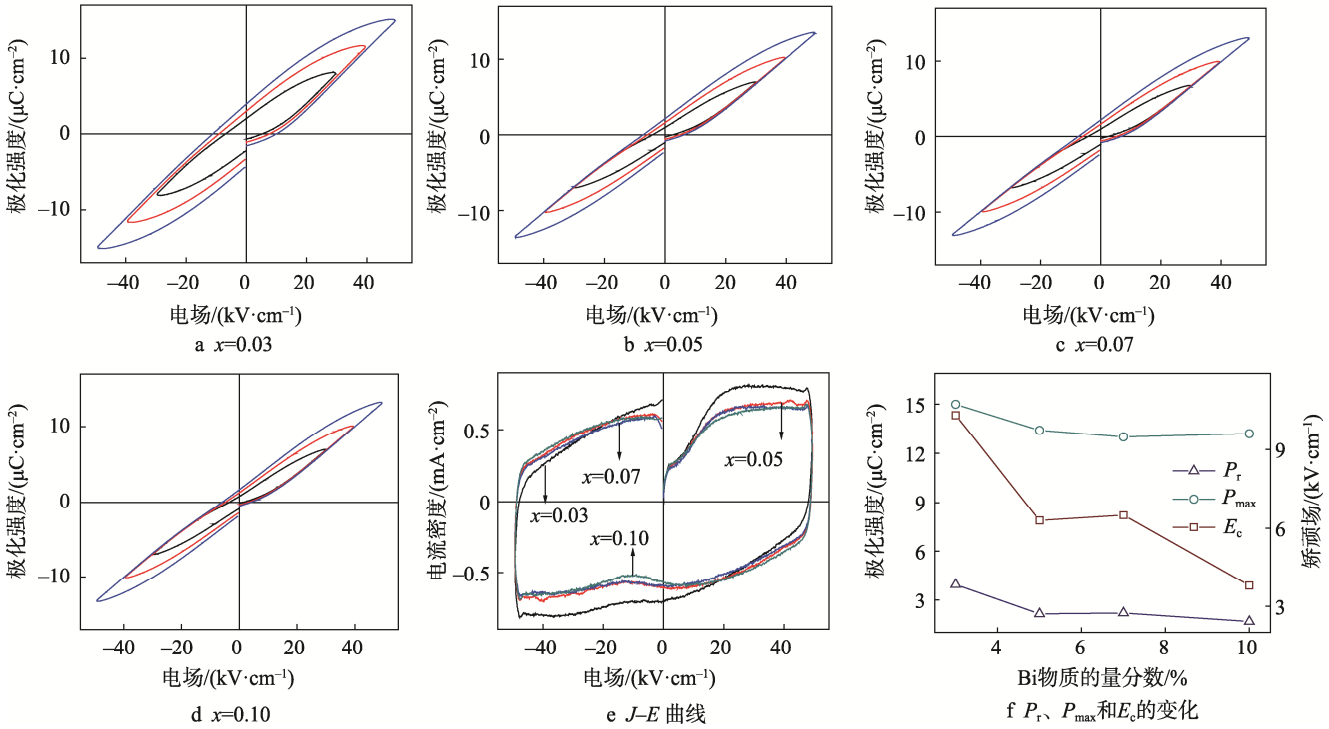

图 3　NBT−SBxT−Mn 陶瓷的室温电滞回线电流曲线 P_r、P_{max} 和 E_c 随 Bi 含量的变化情况

Fig.3 Room temperature *P-E* curves, the corresponding *J-E* curves and the variation of P_r, P_{max} and E_c values of NBT-SBxT-Mn ceramics

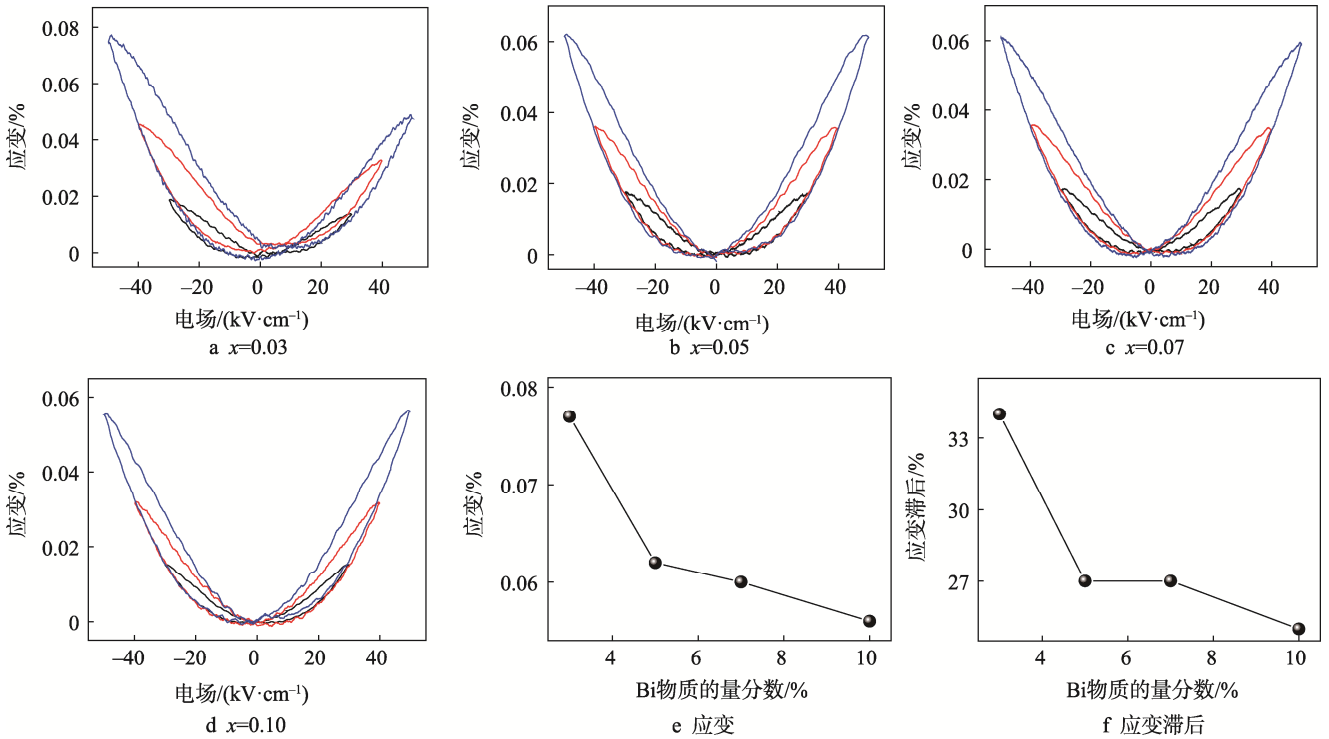

图 4　NBT−SBxT−Mn 陶瓷的应变曲线及应变、滞后随组分的变化情况

Fig.4 *S-E* curves variation of strain value and variation of hysteresis of NBT-SBxT-Mn ceramics

当 x=0.07 时，V_O 浓度的降低反映了 NBT−SBxT−Mn 陶瓷中形成的 Mn−V_O 缺陷偶极子有所增加。缺陷偶极子产生的缺陷偶极矩能够在去除电场后提供一个使电畴恢复到未加电场时的力，从而得到滞后改善的可逆应变。另一方面，V_A−V_O 局部缺陷会破坏陶瓷的铁电有序，导致应变和滞后均降低。在这些缺陷的共

同作用下，当 x 由 0.03 增加到 0.05 时，电致伸缩应变从 0.077%减小到 0.062%。当 x=0.07 时，由于缺陷偶极子的增加，电致伸缩应变略有降低。当 Bi 的物质的量分数进一步增加到 10%时，电致伸缩应变明显降低。电致伸缩效应是离子因极化诱导离开原子平衡位置而引起晶格参数变化产生的，其值取决于材料阳离子排列的有序程度。在 NBT–SBxT–Mn 陶瓷中进行受主 Mn 掺杂后，氧空位与 Mn 离子形成的 Mn–V_O 缺陷偶极子会造成氧八面体产生晶格畸变，从而限制 B 位阳离子的活动空间，使 B 位阳离子的有序程度增加，因此在电场作用下能够产生较大的电致伸缩效应。

2.5　电致伸缩性能

当应变曲线为抛物线，且应变与电场的关系没有滞后或滞后较小时，该材料具有良好的电致伸缩效应。铁电陶瓷的电致伸缩效应可以用 $S=Q_{33}P^2$ 来评价，其中 S 为应变，P 为极化强度，Q_{33} 为电致伸缩系数。在室温下，不同电场时 NBT−SBxT−Mn 陶瓷的 S–P^2 曲线见图 6。由图 6 可知，在 x=0.03 时样品存在较大应变滞后，故其 S–P^2 曲线相较于直线关系有一些偏离。当 Bi 的物质的量分数增加至 5%以上时，S–P^2 曲线基本上呈直线，说明此时得到的应变主要来源于电致伸缩效应。

NBT−SBxT−Mn 陶瓷电致伸缩系数 Q_{33} 随 Bi 含量的变化情况见图 7。由图 7 可知，随着 Bi 含量的增加，电致伸缩系数先增大后减小，在 Bi 的物质的量分数为 7%时，电致伸缩系数达到最大值，Q_{33}=0.036 m^4/C^2。该性能的获得主要由陶瓷较强的弛豫特性、PNRs 的形成、Mn–V_O 缺陷偶极子和 V_A–V_O 局部缺陷的共同贡献所致。该值比其他含铅或者部分无铅体系的电致伸缩性能都高[3,10,17,21-22]。

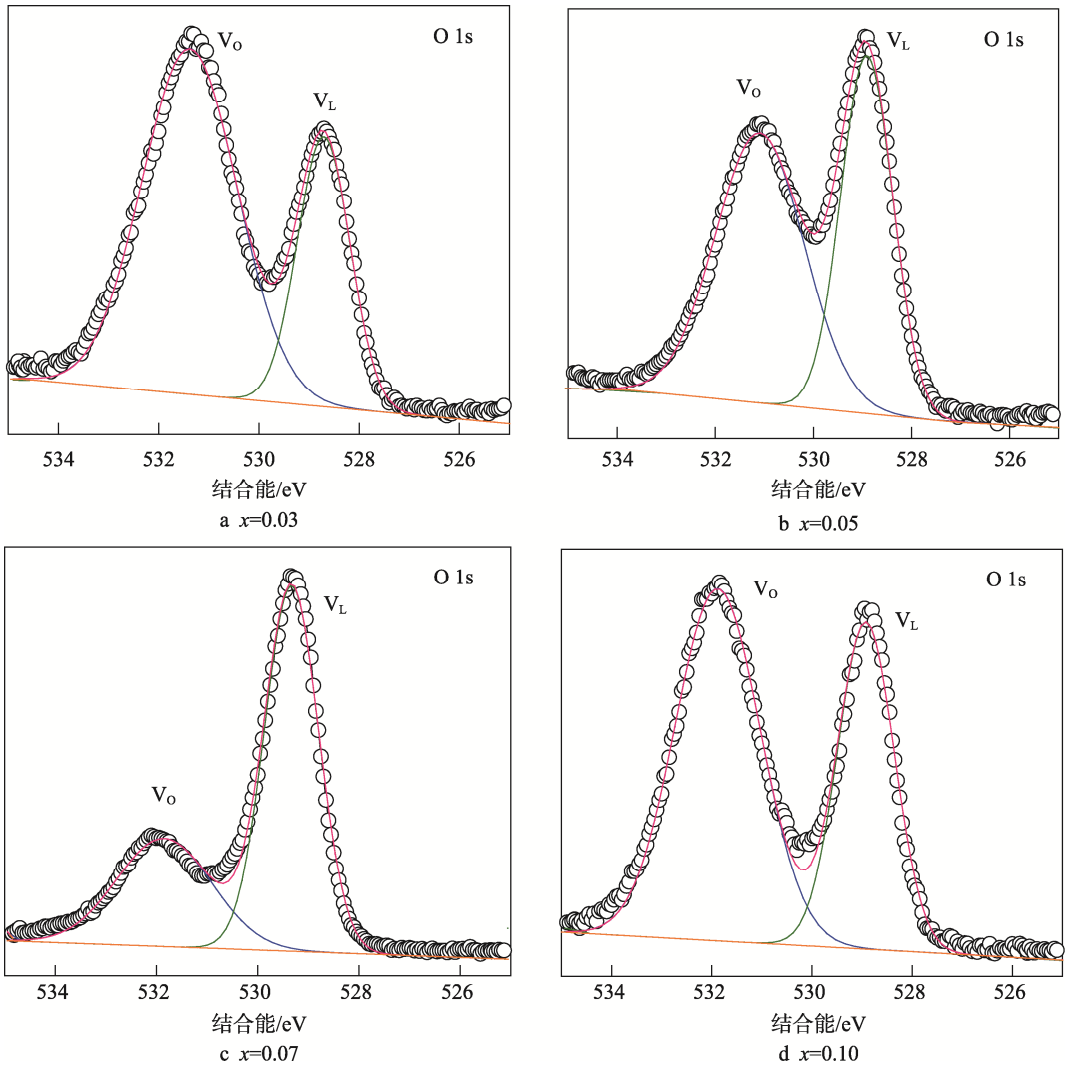

图 5　NBT−SBxT−Mn 陶瓷 O 1s 的 XPS 图谱

Fig.5 XPS fitting results of O1s narrow scan spectra of NBT-SBxT-Mn ceramics

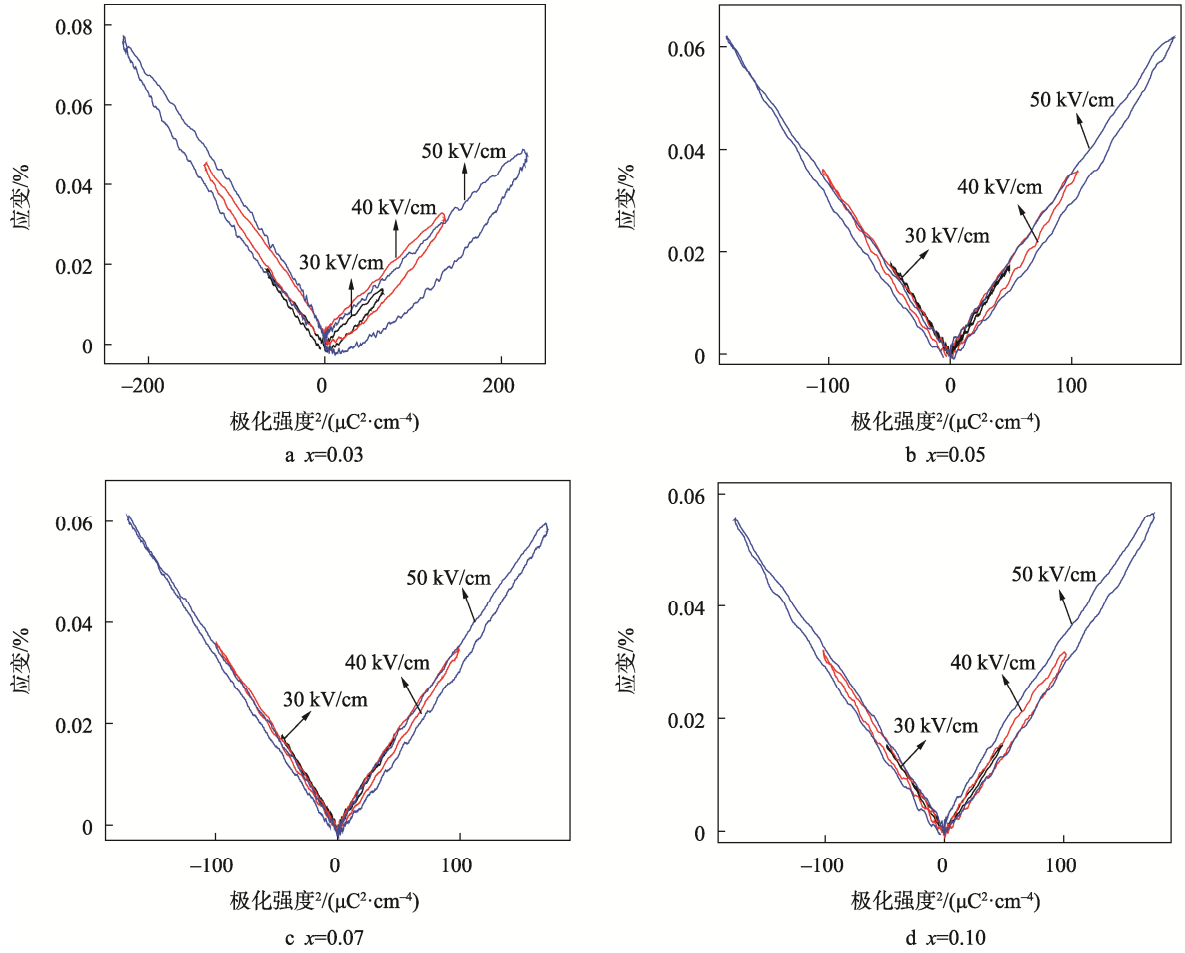

图 6　NBT−SBxT−Mn 陶瓷不同电场下的 S−P^2 曲线

Fig.6 S-P^2 curves of NBT-SBxT-Mn ceramics measured at different electric fields

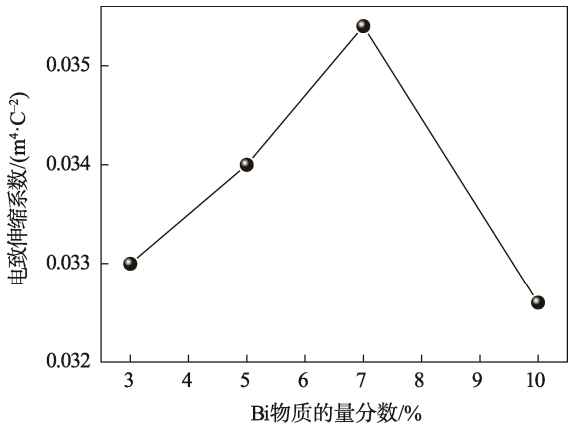

图 7　NBT−SBxT−Mn 陶瓷电致伸缩系数随 Bi 含量的变化

Fig.7 Q_{33} as function of Bi^{3+} concentration of NBT-SBxT-Mn ceramics

3　结语

NBT−SBxT−Mn 陶瓷在 x 为 0.03~0.10 组分范围内，具有 PNRs 非极性相结构和弥散度>1.80 的弛豫特性。$Sr_{(1-3x/2)}Bi_x\square_{x/2}TiO_3$ 和 MnO 的掺杂可同时诱导 NBT 基陶瓷中产生 V_A−V_O 局部缺陷和 Mn−V_O 缺陷偶极子，获得较高的电致伸缩应变和小滞后。在 V_A−V_O 局部缺陷、Mn−V_O 缺陷偶极子、较大弛豫特性和形成 PNRs 的共同作用下，x 为 0.07 的样品的电致伸缩系数 Q_{33} 高达 0.036 m^4/C^2。该电致伸缩材料在包装机械物料供给微振动器、微位移驱动器、压电式喷墨印刷技术等设备中发挥着重要作用，在精密定位加工技术、智能结构、生物工程、仿生机器人等众多技术领域将会得到广泛应用。

参考文献：

[1] LIU Xiao-ming, TAN Xiao-li. Giant Strains in Non-Textured $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$-Based Lead-Free Ceramics[J]. Advanced Materials, 2016, 28(3): 574-578.

[2] LIU Xing, XUE Sai-dong, WANG Fei-fei, et al. Grain Size Dependent Physical Properties in Lead-Free Multifunctional Piezoceramics: A Case Study of NBT-xST System[J]. Acta Materialia, 2019, 164: 12-24.

[3] CAO Wen-ping, SHENG Jie, QIAO Yu-long, et al. Optimized Strain with Small Hysteresis and High Energy-Storage Density in Mn-Doped NBT-ST System[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(14): 4046-4052.

[4] LIU Wen-feng, CHEN Wei, YANG Liu, et al. Ferroelectric Aging Effect in Hybrid-Doped $BaTiO_3$ Ceramics and the Associated Large Recoverable Electrostrain[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(17): 172908.

[5] FENG Wei, CEN Zhen-yong, LIANG Shi-you, et al. Enhanced Temperature Stability of Electric-Field-Induced Strain in KNN-Based Ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 786: 498-506.

[6] TAO Hong, YIN Jie, ZHAO Chun-lin, et al. New Role of Relaxor Multiphase Coexistence in Potassium Sodium Niobate Ceramics: Reduced Electric Field Dependence of Strain Temperature Stability[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(44): 49822-49829.

[7] WU Bo, MA Jian, WU Wen-juan, et al. Improved Piezoelectricity in Ternary Potassium-Sodium Niobate Lead-Free Ceramics with Large Strain[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(8): 2838-2846.

[8] LI Qiang, WANG Chao, YADAV A K, et al. Large Electrostrictive Effect and Energy Storage Density in $MnCO_3$ Modified $Na_{0.325}Bi_{0.395}Sr_{0.245}$ $0.035TiO_3$ Lead-Free Ceramics[J]. Ceramics International, 2020, 46(3): 3374-3381.

[9] ANG Chen, YU Zhi. High, Purely Electrostrictive Strain in Lead-Free Dielectrics[J]. Advanced Materials, 2006, 18(1): 103-106.

[10] QI He, ZUO Ru-zhong. Giant Electrostrictive Strain in $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$NaNbO_3$ Lead-Free Relaxor Antiferroelectrics Featuring Temperature and Frequency Stability[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(5): 2369-2375.

[11] LIU Xing, LI Feng, ZHAI Ji-wei, et al. Enhanced Electrostrictive Effects in Nonstoichiometric $0.99Bi_{0.505}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}$-$xTiO_3$-$0.01SrTiO_3$ Lead-Free Ceramics[J]. Materials Research Bulletin, 2018, 97: 215-221.

[12] LIU Xing, XUE Sai-dong, LI Feng, et al. Giant Electrostrain Accompanying Structural Evolution in Lead-Free NBT-Based Piezoceramics[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(4): 814-822.

[13] SHI Jing, FAN Hui-qing, LIU Xiao, et al. Large Electrostrictive Strain in $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$BaTiO_3$-$(Sr_{0.7}Bi_{0.2})TiO_3$ Solid Solutions[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97(3): 848-853.

[14] LIU Xiao, RAO Rong-rong, SHI Jing, et al. Effect of Oxygen Vacancy and A-Site-Deficiency on the Dielectric Performance of BNT-BT-BST Relaxors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 875: 159999.

[15] BAI Wang-feng, CHEN Da-qin, ZHENG Peng, et al. Grain-Orientated Lead-Free BNT-Based Piezoceramics with Giant Electrostrictive Effect[J]. Ceramics International, 2017, 43(3): 3339-3345.

[16] PAN Hao-li, ZHANG Jing-ji, JIA Xuan-rui, et al. Large Electrostrictive Effect and High Optical Temperature Sensing in $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$-$(Sr_{0.7}Bi_{0.18}Er_{0.02})TiO_3$ Luminescent Ferroelectrics[J]. Ceramics International, 2018, 44(5): 5785-5789.

[17] CAO Wen-ping, LI Wei-li, FENG Yu, et al. Defect Dipole Induced Large Recoverable Strain and High Energy-Storage Density in Lead-Free $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$-based Systems[J]. Applied Physics Letters, 2016, 108(20): 202902.

[18] ISUPOV V A. Possibility of Inducing Superparaelectricity in Strontium Bismuth Titanate Ceramics $SrTiO_3$: Bi[J]. Physics of the Solid State, 2005, 47(12): 2243.

[19] LIU Xin-yu, HAN Ji-hui, HUANG Yan-li, et al. Large Electrostrictive Coefficient with High Electro-Strain Dominated by Modified Ergodic State in BNT-Based Solid Solutions[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 104(3): 1391-1401.

[20] ANG Chen, YU Zhi. Dielectric Relaxor and Ferroelectric Relaxor: Bi-Doped Paraelectric $SrTiO_3$[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 91(3): 1487-1494.

[21] CAO Wen-ping, SHENG Jie, LIU Zhuang, et al. Large Electrostrictive Effect in Sn-Doped NBT–BT Lead-Free Relaxor Ceramics[J]. Modern Physics Letters B, 2020, 34(11): 2050100.

[22] TANG Xu, LIU Lu-lu, GUO Lu-ke, et al. High-Temperature and Long-Term Stability in Co/Sb-Codoped $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-Based Electrostrictive Ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 876: 160202.

责任编辑：彭颋