第 48 卷第 3 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 3
2020 年 3 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　March，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190447

$Na_{0.5}Bi_{4.5-x}(Sm_{0.5}Ce_{0.5})_xTi_4O_{15}$铋层状压电陶瓷的结构与光电性能

李　伟*，梁　岑，楚丙凯，郝继功，李　伟#

(聊城大学材料科学与工程学院，山东 聊城 252059)

摘　要：采用固相合成法制备了 $Na_{0.5}Bi_{4.5-x}(Sm_{0.5}Ce_{0.5})_xTi_4O_{15}$ (NBT–x (Sm, Ce))铋层状无铅压电陶瓷，并研究了$(Sm, Ce)^{3+}$掺杂对陶瓷材料结构与光电性能的影响。当(Sm, Ce)掺杂到 NBT 中，陶瓷的相结构和形貌均没有明显变化，而且促进了体系电学性能。当 $x=0.008$ 时，其剩余极化强度达到 $2P_r=13.33\ \mu C/cm^2$，同时 Curie 温度高达 640 ℃。(Sm, Ce)掺杂改性后，使 NBT 陶瓷具有了光致发光特性，室温下表现为明亮的橙色光。在 407 nm 光的激发下，样品在 597 nm 波长下出现较强的发射带，对应 $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$ 能级跃迁。作为一种多功能材料，(Sm, Ce)掺杂的 NBT 压电陶瓷在光电器件和传感器等方面有着广阔的应用前景。

关键词：铋层状陶瓷；铁电；介电；光致发光
中图分类号：TM282　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)03–0332–05
网络出版时间：2019–12–12



Structure and Electrical/photoluminescence Properties of $Na_{0.5}Bi_{4.5-x}(Sm_{0.5}Ce_{0.5})_xTi_4O_{15}$ Bismuth-layered Lead-free Piezoelectric Ceramic

LI Wei, *LIANG Cen*, *CHU Bingkai*, *HAO Jigong*, *LI Wei*
(College of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, Shandong, China)

Abstract: $Na_{0.5}Bi_{4.5-x}(Sm_{0.5}Ce_{0.5})_xTi_4O_{15}$ (NBT–x(Sm, Ce) bismuth-layered lead-free piezoelectric ceramics were fabricated by a solid-state synthesis method, and the influence of $(Sm_{0.5}Ce_{0.5})^{3+}$ additive on the structure and electrical/photoluminescence properties of samples was investigated. For the ceramics modified by $(Sm_{0.5}Ce_{0.5})^{3+}$ dopants, the phase structure and microstructure have little changes. The electrical properties of ceramics are enhanced. As $x=0.008$, the remnant polarization $2P_r$ reaches 13.33 μC/cm^2, and a high Curitemperature T_C is 640 ℃. After $(Sm_{0.5}Ce_{0.5})^{3+}$ doping, the ceramics show a bright orange photoluminescence. The more intense emission band at 597 nm appears under an excitation at 407 nm, corresponding to the $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$ energy level transition. As a multifunctional material, $(Sm_{0.5}Ce_{0.5})^{3+}$-modified NBT piezoelectric ceramics have promising application prospects in optoelectronic devices, sensors, *etc*..

Keywords: bismuth layer-structured ceramics; ferroelectricity; dielectricity; luminescent

Aurivillius 铋层状结构(BLSFs)无铅压电陶瓷具有 Curie 温度高、抗疲劳以及环境友好等特性，在高温传感器、薄膜存储器和谐振器等领域存在广阔的应用前景[1–5]。在众多的铋层状压电陶瓷中，四层 BLSFs 无铅压电陶瓷具有 Curie 温度高、压电和机电性能较好等特点而受到科研工作者们的关注[6–9]。四层 BLSFs 的结构通式为$(Bi_2O_2)^{2+}(A_3B_4O_{13})^{2-}$，是通过$(Bi_2O_2)^{2+}$层和钙钛矿层在 c 轴方向上的交替相互排列而形成的，A 是指配位数为 12 的 1–3 价离子(或它们的复合离子)，如 B^{3+}、Pb^{2+}、Ba^{2+}、

收稿日期：2019–06–30。　修订日期：2019–07–20。
基金项目：国家重点研发计划(2016YFB0402701)，山东省高等学校优秀青年创新团队支持计划(2019KJA025)，聊城大学科研项目(318011906)。
第一作者：李　伟*(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：郝继功(1984—)，男，副教授。
李　伟#(1981—)，男，副教授。

Received date: 2019–06–30.　**Revised date:** 2019–07–20.
First author: LI Wei (1995–), male, Master candidate.
E-mail: 624199755@qq.com
Correspondent author: HAO Jigong (1984–), male, Ph.D., associate Professor.
LI　Wei (1981–), male, Ph.D.,associate Professor.
E-mail: haojigong@lcu.edu.cn
liwei@lcu.edu.cn

Sr^{2+}、Ca^{2+}、Na^+、K^+及 La^{3+}等；*B* 是指适合八面体配位的四价、五价或六价离子(或它们形成的复合离子)，如 Co^{3+}、Cr^{3+}、Zr^{4+}和 Ta^{4+}等[10–12]。

$Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$ (NBT)是四层 BLSFs 无铅压电陶瓷中具有代表性的材料之一，其 Curie 温度高达 655 ℃、优异的压电和机电性能而备受关注[13–14]，是一种很有前途的高温压电材料。因此，国内外专家开始探索对 NBT 结构陶瓷的掺杂改性的研究。研究表明，NBT 中加入某些阳离子用于取代 *A* 位或 *B* 位离子都可以用来改善 NBT 结构陶瓷的铁电性质[15–17]。CeO_2 可以提高陶瓷的 Curie 温度 T_C[18]，还可以提高材料的电阻率和稳定性[19]。

近年来，稀土掺杂材料因在光电器件中的应用而受到广泛关注，而掺杂稀土离子的 NBT 结构陶瓷在保持良好电性能的同时，还展现出新颖的光致发光性能。根据相关文献报道，Sm^{3+}改性的 NBT 陶瓷在室温下呈现出明亮的橙色发射[20]。在近年来的研究中，虽然有关稀土掺杂 BLSFs 陶瓷的研究很多，但是关于 2 种或 2 种以上稀土掺杂的研究却比较少。

为了实现 BLSFs 陶瓷的多功能特性，本工作选用 NBT 基铋层状结构铁电体作为基材，通过引入少量(Sm, Ce)进行掺杂改性，利用固相合成技术制备了不同浓度(Sm, Ce)掺杂的 NBT 陶瓷，并对该体系的铁电和介电性能以及光致发光性能进行了探索。

1　实验

1.1　样品制备

采用固相合成法制备了 $Na_{0.5}Bi_{4.5-x}(Sm_{0.5}Ce_{0.5})_xTi_4O_{15}$ (NBT–*x* (Sm, Ce)), (*x* =0.004, 0.008, 0.012, 0.016 mol)陶瓷，以 Sm_2O_3 (99.9% (质量分数))，CeO_2 (99.95%)，Bi_2O_3 (98%)，TiO_2 (99.5%)，Na_2CO_3 (99.8%)作为原料，上述原料经干燥处理后，按照化学计量比进行称量，放入聚四氟乙烯球磨罐中，加入 ZrO_2 球，以酒精为介质球磨 15 h。经干燥后，将粉体在 850 ℃预烧 2 h。上述粉体研磨后再 2 次球磨 15 h，然后将适量的聚乙烯醇[8% (质量分数)]与球磨后的粉体混合，研磨造粒。在单轴压力为 200 MPa 的压力盘上，将粉末压成直径为 12 mm，厚度为 0.4–0.6 mm 的陶瓷胚体。经 550 ℃的排胶处理后，将试样在 1 130 ℃的空气条件下烧结 3 h。最后，将烧结好的陶瓷片抛光，再将银浆涂于抛光样品表面，在 850 ℃煅烧银电极。

1.2　样品表征

采用 X 射线衍射(D8 Advanced, Bruker)对陶瓷的相结构进行了分析。陶瓷样品的微观形貌由场发射扫描电子显微镜(FESEM, Carl Zeiss, merlin compact)观察得到。利用 TF 铁电分析仪 2 000 FE-Module (aixACCT, Aachen, Germany)对陶瓷样品的铁电性进行分析。采用 Concept 80 宽频介电谱仪分析了陶瓷样品的阻抗、介电损耗和介电常数与温度的关系。采用荧光光谱仪(FLS920, Edinburgh Instruments, UK)测定陶瓷样品室温下的光致激发光谱(PLE)和发光(PL)光谱。

2　结果与讨论

图 1 为 NBT–*x*(Sm, Ce) (*x* = 0.004, 0.008, 0.012, 0.016)陶瓷样品的 XRD 谱。所有样品均形成铋层状结构，且没有第二相的出现，说明掺杂的 Sm^{3+}和 Ce^{2+}已经扩散到晶格中，并与 NBT 形成了稳定的固溶体。从图 1 观察到，(119)晶向处的衍射峰最强，对应 BLSFs 结构(112*m*+1)晶面，这表明 NBT–*x* (Sm, Ce)陶瓷为 4 层 BLSFs 结构。对比文献[19]，可以发现图中所有衍射峰的位置与无掺杂的 NBT 组分相比没有发生明显的改变，说明掺杂后的组分与纯 NBT 的晶体结构相似，这是由于离子半径和电子价态的相似性导致的。

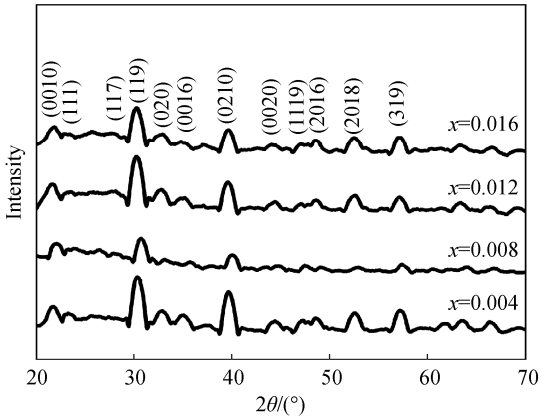
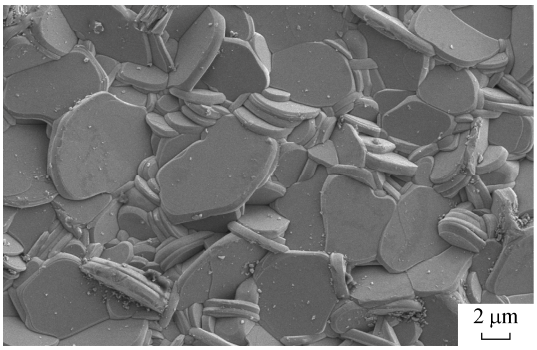


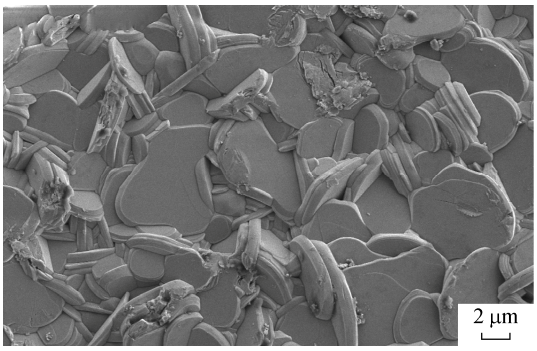
图 1　NBT–*x*(Sm, Ce) (*x*=0.004, 0.008, 0.012, 0.016)陶瓷的 XRD 谱

Fig. 1　XRD pattems of the NBT–*x*(Sm, Ce) (*x* = 0.004, 0.008, 0.012, 0.016) ceramics

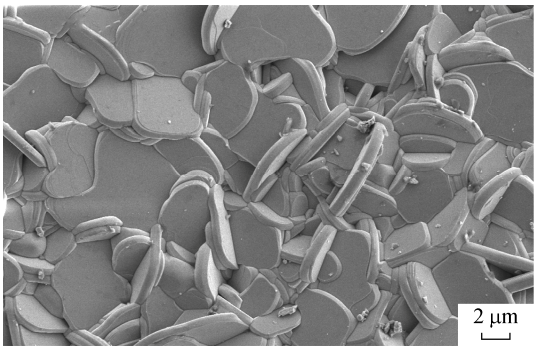
图 2 为 1 130 ℃烧结 3 h 的 NBT–*x*(Sm, Ce) (*x* = 0.004, 0.008, 0.012, 0.016)陶瓷的 FESEM 照片。从图 2 观察到，各组分陶瓷样品均生长致密，呈板状晶粒，板状晶粒是铋层状化合物的典型形貌。板状晶粒在结构上具有较高的各向异性，其长度远远大于厚度。这是由于在垂直于 BLSFs 晶体 *c* 轴方向上晶粒生长速率较高造成的[21–22]。此外，晶粒尺寸随着掺杂量的增大变化不大。



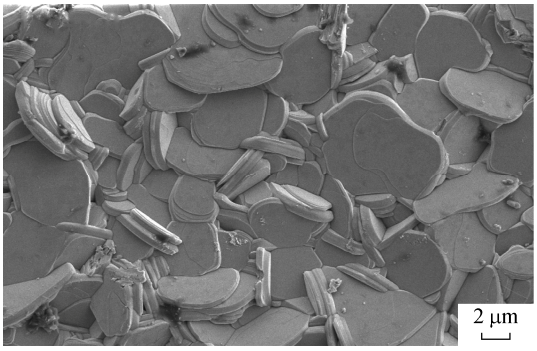
(a) x=0.004



(b) x=0.008



(c) x=0.012



(d) x=0.016

图 2 NBT–x (Sm, Ce) (x =0.004, 0.008, 0.012, 0.016)陶瓷的 FESEM 照片

Fig. 2 FE–SEM photographs of the NBT–x(Sm, Ce) (x = 0.004, 0.008, 0.012, 0.016) ceramics

图 3 为测试频率 1 MHz 下的 NBT–x(Sm, Ce) (x = 0.004, 0.008, 0.012, 0.016)陶瓷样品的介电常数(ε_r)和介电损耗(tanδ)随温度的变化。从图 3 观察到，有陶瓷样品的 Curie 温度 T_C 均在 640 ℃以上，T_c 随(Sm, Ce)掺杂量的增加而略有变化，具体表现为先降低而后增高的趋势。同时，室温下(Sm, Ce)掺杂的 NBT 陶瓷样品具有较低的介电损耗(tanθ)，并且在室温到 400 ℃范围内基本保持不变，这说明(Sm, Ce)掺杂的 NBT 压电陶瓷是一种适合做高温稳定性应用的材料。而当温度高于 600 ℃，陶瓷的介电损耗(tanθ)急剧升高，这是因为在高温下，空间电荷载流子数量的增加所导致的[23]。

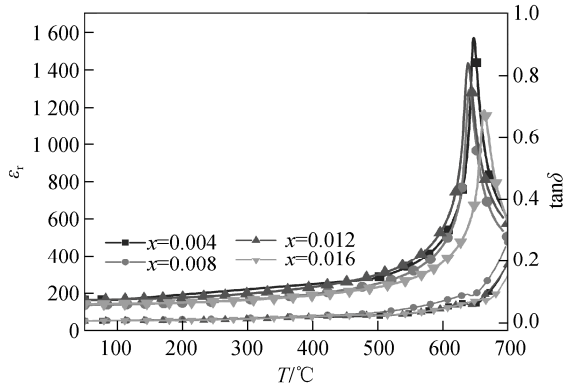


图 3 NBT–x(Sm, Ce) (x = 0.004, 0.008, 0.012, 0.016)陶瓷在 1 MHz 下的介电常数(ε_r)和介电损耗(tanδ)随温度变化曲线

Fig. 3 Dielectric constant (ε_r) and dielectric loss (tanδ) versus the temperature of the NBT–x(Sm, Ce) (x = 0.004, 0.008, 0.012, 0.016) ceramics at 1 MHz

图 4 为 NBT–x(Sm, Ce) (x = 0.004, 0.008, 0.012, 0.016)陶瓷样品的直流电阻率随温度的变化，并反映了活化能 E_a 值与(Sm, Ce)掺杂量的关系。从图 4 观察到，NBT–x(Sm, Ce)陶瓷在 500～700 ℃温度范围内具有很大的电阻率，这是因为 NBT 陶瓷在 c 轴和 a-b 轴方向上存在电阻各向异性，而高电阻率能提高陶瓷样品在高电场下的极化能力，进而得到更高的压电性能。E_a 是通过 Arrhenius 关系式 $\rho=\rho_0\cdot\exp(E_a/k_BT)$，通过对不同(Sm, Ce)掺杂量的数据点分别进行线性拟合计算得到。活化能(E_a)的值分别为 1.38、1.35、1.32、1.31 eV，均介于 0.5～2.0 eV 之间，说明了陶瓷样品中氧空位的存在[24–25]。

图 5 为 NBT–x(Sm, Ce) (x = 0.004, 0.008, 0.012, 0.016)陶瓷样品在 10 Hz，160 kV/cm 的外加电场作用下的电滞回线。从图 5 观察到，各组分样品均具有典型的 P–E 电滞回线。对比文献[19]，(Sm, Ce)掺杂的 NBT 陶瓷与纯 NBT 陶瓷相比，剩余极化强度(P_r)表现出先增长后降低。当 x = 0.008 时，其剩余极化强度达到 $2P_r$ = 13.33 μC/cm^2，达到最优。NBT–(Sm, Ce)剩余极化强度(P_r)改善的原因与畴转

向的难易程度以及 Bi^{3+}的挥发量有关。当离子半径较小的 Sm^{3+}(0.108 nm)取代 Bi^{3+}(0.130 nm)时，会减少 Bi^{3+}的挥发，使氧空位的数量减少；同时陶瓷的氧八面体结构发生了晶格畸变，使电畴在极化时转向更加容易，进而提高了铁电性能。

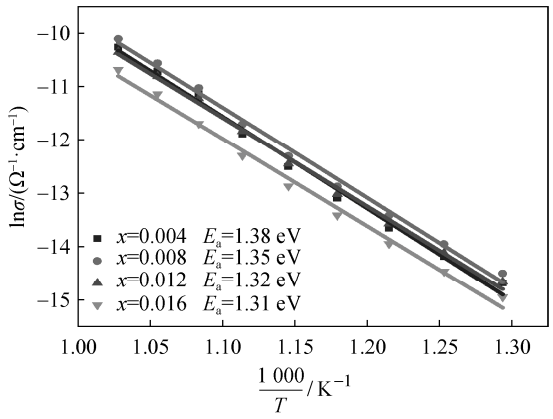


图 4　NBT–x(Sm, Ce) (x = 0.004, 0.008, 0.012, 0.016)陶瓷电阻率随温度变化曲线

Fig. 4　Temperature dependence of the resistivity of the NBT–x (Sm, Ce) (x = 0.004, 0.008, 0.012, 0.016) ceramics

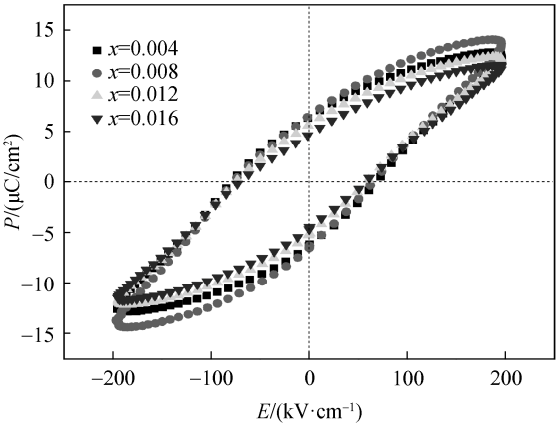
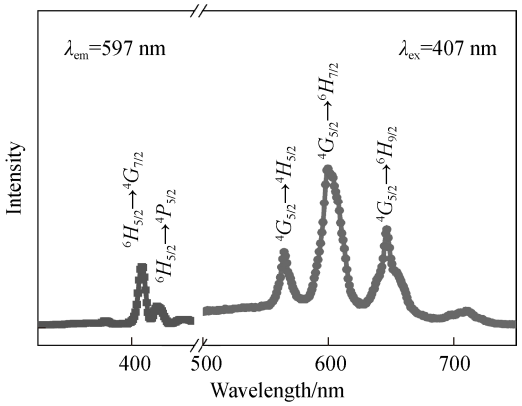


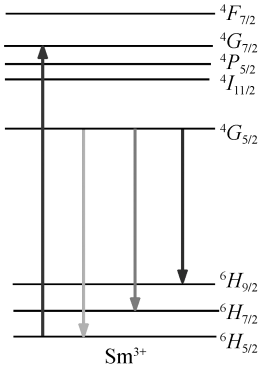
图 5　NBT–x(Sm, Ce)陶瓷的电滞回线

Fig. 5　P–E hysteresis loops of the NBT–x(Sm, Ce) ceramics

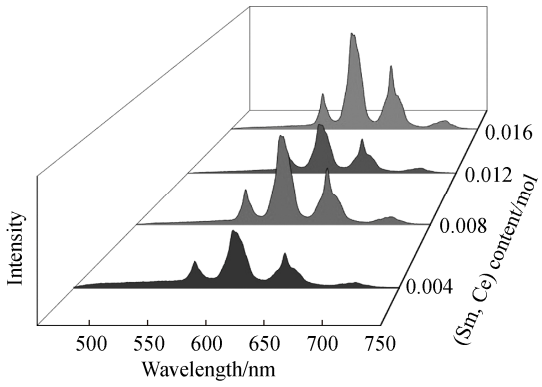
图 6a 为 NBT–x(Sm, Ce) (x = 0.004)陶瓷样品的光致发光激发光谱(PLE, λ_{em} = 597 nm)和发射光谱(PL, λ_{ex} = 407 nm)。从图 6a 观察到，激发光谱(PLE)在 407 和 420 nm 处出现两个吸收峰，根据 Sm^{3+}离子的能级图(图 6b)，位于 407 和 420 nm 处的吸收峰分别对应 $^6H_{5/2}$–$^4G_{7/2}$ 和 $^6H_{5/2}$–$^4P_{5/2}$ 能级的转变。因 407 nm 的吸收峰更强，故采用 407 nm 为激发波长。在 407 nm 波长光的激发下，样品呈现出强烈的橙色光。由图 6a 可知，样品在 563、597、645 nm 波长下分别出现发射带，这是因为电子被激发到 $^4G_{7/2}$ 能级时，它们会无辐射的发射到 $^4G_{5/2}$ 能级，并重新结合到较低的 $^6H_{5/2}$，$^6H_{7/2}$，$^6H_{9/2}$ 能级，分别对应 $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$、$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$ 和 $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$ 的 f–f 转变[20]。在这些发射峰中，位于 597 nm 附近的吸收峰最强。图 6c 为不同 Sm^{3+}浓度下陶瓷在室温、407 nm 激发下的光致发光光谱。从图 6c 观察到，峰的强度随着 Sm^{3+}的掺杂呈现出整体增加的趋势，且峰的位置没有发现明显的偏移。当 x = 0.016 时，发光强度达到最大。



(a) PLE and PL spectra of the ceramics



(b) Energy level diagram of Sm^{3+} ions



(c) Optical property of the ceramics

图 6　NBT–x(Sm, Ce) (x = 0.004, 0.008, 0.012, 0.016)陶瓷样品的激发和发射光谱，光学性能及 Sm^{3+}离子能级图

Fig. 6　Excitation and emission spectra, optical properties and Sm^{3+} ion level diagrams of the NBT–x(Sm, Ce) (x = 0.004, 0.008, 0.012, 0.016) ceramics.

3 结论

掺杂稀土复合离子(Sm, Ce)陶瓷的结构与微观形貌与无掺杂的相比没有发生明显的改变，但却使陶瓷的电性能得到了改善，并且赋予了陶瓷发光性能。当 $x=0.008$ 时，$2P_r=13.33\ \mu C/cm^2$，$T_C=640$ ℃。在 407 nm 光的照射下，呈现出强烈的橙色光，表明(Sm, Ce)掺杂的 NBT 压电陶瓷在光电仪器和传感器等新型多功能器件中具有巨大的技术潜力。

参考文献:

[1] PARK B H, KANG B S, BU S D, et al. Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories[J]. Nature, 1999, 401(6754): 682.

[2] TANG Y, SHEN Z, ZHANG S, et al. Improved pyroelectric properties of $CaBi_4Ti_4O_{15}$ ferroelectrics ceramics by Nb/Mn Co-doping for pyrosensors[J]. J Am Ceram. Soc, 2016, 99(4): 1294–1298.

[3] 文海, 王晓慧, 赵巍, 等. 高温压电陶瓷研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(11): 1367–1373.
WEN Hai, WANG Xiaohui, ZHAO Wei, et al. Chin Ceram Soc, 2006, 34(11): 1367–1373.

[4] YU L, HAO J, XU Z, et al. Strong photoluminescence and good electrical properties in Eu-modified $SrBi_2Nb_2O_9$ multifunctional ceramics[J]. Ceram Int, 2016, 42(13): 14849–14854.

[5] WANG C M, ZHAO L, LIU Y, et al. The temperature-dependent piezoelectric and electromechanical properties of cobalt-modified sodium bismuth titanate[J]. Ceram Int, 2016, 42(3): 4268–4273.

[6] 涂娜, 江向平, 傅小龙, 等. $(1–x)Bi_4Ti_3O_{12}–xK_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 铋层状陶瓷的结构与性能[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(12): 1953–1957.
TU Na, JIANG Xiangping, FU Xiaolong, et al. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(12): 1953–1957.

[7] ZHANG S, YU F. Piezoelectric materials for high temperature sensors[J]. Am Ceram Soc, 2011, 94(10): 3153–3170.

[8] 赵莹, 杜慧玲, 李会录, 等. 铋层状结构压电陶瓷的制备与性能优化[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(9): 1262–1266.
ZHAO Ying, DU Huiling, LI Huilu, et al. J Chin Ceram Soc, 2008, 94(9): 1262–1266.

[9] 张智昊, 李君艳, 刘璐璐, 等. $K_{0.5}Bi_{4.5}–xEuxTi_4O_{15}$高温铋层状压电陶瓷光电性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2019, 32(1): 88–92.
ZHANG Zhihao, LI Junyan, LIU Lulu, et al. Photoelectric properties of $K_{0.5}Bi_{4.5}–xEuxTi_4O_{15}$ high temperature bismuth layered piezoelectric ceramics[J]. J Liaocheng University(Natural Science Edition) (in Chinese), 2019, 32(1): 88–92.

[10] NEWNHAM R E. Cation ordering in $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$[J]. Mater Res Bull, 1967, 2(11): 1041–1044.

[11] DU H, SHI X. Dielectric and piezoelectric properties of barium-modified Aurivillius–type $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$[J]. J Phys Chem Solids, 2011, 72(11): 1279–1283.

[12] JIANG X P, FU X L, CHEN C, et al. High performance Aurivillius type $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$ piezoelectric ceramics with neodymium and cerium modification[J]. J Adv Ceram, 2015, 4(1): 54–60.

[13] QIANG F, HE J H, ZHU J, et al. Ferroelectric and dielectric properties of bismuth–layered structural $Sr_2Bi_4–xLnxTi_5O_{18}$ (Ln = La, Nd, Sm and Dy) ceramics[J]. J Solid State Chem, 2006, 179(6): 1768–1774.

[14] YU L, HAO J, CHU R, et al. Bright upconversion emission and enhanced piezoelectric properties in Er-modified bismuth layer-structured $SrCaBi_4Ti_5O_{18}$ ceramics[J]. J Mater Sci-Mater. El, 2016, 27(5): 5259–5263.

[15] ZHAO M L, WU Z, WANG C L, et al. Dielectric and piezoelectric properties of $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}–(x–1)Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ composite ceramics[J]. J Alloy Compd, 2009, 476(1–2): 393–396.

[16] ISUPOV V A. Crystal chemical aspects of the bismuth–containing layered compounds of the $A_{m–1}Bi_2B_mO_{3m+3}$ type[J]. Ferroelectrics, 1996, 189(1): 211–227.

[17] SUAREZ D Y, REANEY I M, LEE W E. Relation between tolerance factor and T_c in Aurivillius compounds[J]. J Mater Res, 2001, 16(11): 3139–3149.

[18] 黄平, 徐廷献, 孙清池. 铋层状化合物 $Sr_{0.3}Ba_{0.7}Bi_4–xLa_xTi_4O_{15}$陶瓷材料的介电性能[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(7): 808–811.
HUANG Ping, XU Yanxian, Sun Qingchi. Chin Ceram Soc, 2004, 32(7): 808–811.

[19] YU L, HAO J, XU Z, et al. Strong red emission and enhanced ferroelectric properties in (Pr, Ce)-modified $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$ multifunctional ceramics[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2016, 27(11): 12216–12221.

[20] YU L, HAO J, XU Z, et al. Reddish orange-emitting and improved electrical properties of Sm_2O_3–doped $SrBi_4Ti_4O_{15}$ multifunctional ceramics[J]. J Mater Sci–Mater El, 2017, 28(21): 16341–16347.

[21] QIU J, LIU G Z, HE M, et al. W doping-dependent structural and ferroelectric properties of $SrBi_2Nb_2O_9$ ferroelectric ceramics[J]. Physica B, 2007, 400(1–2): 134–136.

[22] 傅力, 王传彬, 黄攀, 等. 钛酸铋陶瓷靶材的热压烧结[J]. 陶瓷学报, 2010, 31(2): 221–225.
FU Li, WANG Chuanbin, HUANG Pan, et al. J Ceramics (in Chinese), 2010, 31(2): 221–225.

[23] PENG Z, CHEN Q, LIU D, et al. Evolution of microstructure and dielectric properties of (Li, Ce)-doped $Na_{0.5}Bi_{2.5}Nb_2O_9$ Aurivillius type ceramics[J]. Curr Appl Phys, 2013, 13(7): 1183–1187.

[24] PENG Z, CHEN Y, CHEN Q, et al. Correlation between lattice distortion and electrical properties on $Bi_4Ti_3O_{12}$ ceramics with W/Ni modifications[J]. J Alloy Compd, 2014, 590: 210–214.

[25] HOU J, QU Y, VAIS R, et al. Effect of Sb substitution on the structural and electrical properties of $Bi_4Ti_3–2xNb_xTa_xO_{12}$ ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(8): 2523–2529.