第 48 卷第 2 期
2020 年 2 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 2
February，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190502

(100)择优取向对 $0.935Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$-$0.065BaTiO_3$-$0.01Al_6Bi_2O_{12}$ 无铅压电薄膜的结构和性能影响

范学敏，付 鹏，杜 鹃，陈 冲，李 伟，郝继功

(聊城大学材料科学与工程学院，山东 聊城 252059)

摘 要：通过激光脉冲沉积技术(PLD)在 Pt(111)/Ti/SiO_2/Si(简称 Pt)和具有 $LaNiO_3$ 缓冲层的 Pt(111)/Ti/SiO_2/Si(简称 LNO/Pt)两种衬底上制备了 $0.935Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$-$0.065BaTiO_3$-$0.01Al_6Bi_2O_{12}$(简称 BNT–BT–AB)薄膜。利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、原子力显微镜和铁电分析仪等对薄膜的结构和性能进行了测试和表征。结果表明：Pt 衬底上 BNT–BT–AB 薄膜为随机取向，晶粒形貌为立方块状，剩余极化强度 $2P_r$=20.38 μC/cm^2，介电可调为 19%，局部有效压电系数 d_{33}^*为 130 pm/V；LNO/Pt 衬底上 BNT–BT–AB 薄膜呈现高度的(100)择优取向，薄膜表面平整，剩余极化强度 $2P_r$=21.25 μC/cm^2，介电常数(700)和介电可调性(23%)均大于随机取向薄膜，d_{33}^*提高到 150 pm/V。

关键词：压电薄膜；激光脉冲沉积；钛酸铋钠；取向
中图分类号：TM282　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)02–0155–06
网络出版时间：2019–12–12



Effect of (100) Preferred Orientation on Structure and Properties of $0.935Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$-$0.065BaTiO_3$-$0.01Al_6Bi_2O_{12}$ Lead-free Piezoelectric Thin Films

FAN Xuemin, *FU Peng*, *DU Juan*, *CHEN Chong*, *LI Wei*, *HAO Jigong*
(College of Materials Science and Engineering, LiaochengUniversity, Liaocheng 252059, Shandong, China)

Abstract: $0.935Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$-$0.065BaTiO_3$-$0.01Al_6Bi_2O_{12}$ (BNT–BT–AB) thin films were prepared *via* pulse laser deposition (PLD) on the substrates of Pt(111)/Ti/SiO_2/Si (Pt) and $LaNiO_3$ buffered Pt (111)/Ti/SiO_2/Si (LNO/Pt), respectively. The morphology structure and electric properties of the films were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, atomic force microscopy and ferroelectric analysis. The results show that the BNT–BT–AB film deposited on Pt exhibits a random orientation, the morphology of grain is cubic, the remnant polarization $2P_r$ is 20.38 μC/cm^2, the dielectric tunability is 19% and the piezoelectric coefficient d_{33}^* is 130 pm/V. The BNT–BT–AB film deposited on LNO/Pt has a (100) preferred orientation, the surface morphology is flat, the residual polarization $2P_r$ is 21.25 μC/cm^2, and the dielectric constant (700) and dielectric tenability (23%) are greater than those of the BNT-BT-AB film deposited on Pt, and the enhanced piezoelectric coefficient d_{33}^* is 150 pm/V.

Keywords: piezoelectric film; laser pulse deposition; sodium bismuth titanate; orientation

$(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$(BNT)具备有较大的剩余极化值(P_r=38 μC/cm^2)和较高的 Curie 温度(T_C=320 ℃)，铁电和声学性能较好，在超声换能器、压电变压器和储能器件等方面取得广泛的应用，被认为是最有可能取代铅基压电陶瓷的材料之一[1–2]。研究表明在 BNT 基体中引入其它钙钛矿结构的铁电体形成二元或三元固溶体，调节其组分在准同型相界(MPB)构建铁电相到弛豫赝立方相的转变可以进一步提高

收稿日期：2019–07–14。　修订日期：2019–09–04。
基金项目：国家重点研发计划项目(2016YFB0402701)；国家自然科学基金项目(51502127)。
第一作者：范学敏(1995—)男，硕士研究生。
通信作者：李 伟(1981—)，男，博士，副教授。
郝继功(1984—)，男，博士，副教授。

Received date: 2019–07–14.　**Revised date:** 2019–09–04.
First author: FAN Xuemin (1995–), male, Master candidate.
E-mail: lcdxfxm@126.com
Correspondent author: LI Wei (1981–), male, Ph.D., Associate Professor.
HAO Jigong (1984–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: liwei_727@163.com
haojigong@lcu.edu.cn

压电、介电性能[3]，例如在$(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.935}Ba_{0.065}TiO_3$ (BNT–BT)体系中局部有效压电系数 d_{33}^* 达到 220 pm/V[4]，在$(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$KNbO_3$-$SrTiO_3$ (BNT–KN–ST)体系中得到了在室温下的大电致应变 0.34%[3]等。$BiAlO_3$ 具有较大的铁电和压电性能，通过掺杂 $BiAlO_3$ 提高了 BNT 固溶体的性能。当掺杂量 x=0.02 时，BNT 陶瓷的压电常数和机电耦合系数取得最高，分别为 188 pC/N 和 34.4%[5–6]。$Al_6Bi_2O_{12}$ 的掺杂能够提高 BNT 的 Curie 温度、降低了矫顽场并进一步提高了其压电铁电性能[7]。Cheng 等[8]报道的 $0.935Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$-$0.065BaTiO_3$-$0.01Al_6Bi_2O_{12}$ 陶瓷(简称为 BNT–BT–AB)通过调节相界结构在 MPB 组分附近提高了压电和铁电性能，d_{33}^* 提高到 413 pm/V，获得了大场致应变 0.33%。

相对于比较完善的压电陶瓷和压电单晶而言，压电薄膜的研究还相对落后[9–11]。压电薄膜同块状材料相比，既具有与块体材料相似的电、光、热、声等一系列的性质，又具有体积小，工作电压低等优点，适应现代电子元件器件向集成轻量化和微型化发展的新要求[12–15]。近些年，在压电薄膜中通过离子掺杂[16–17]，加入籽晶层[18–19]，控制晶体学取向[20–22]等方法来优化结构和改善性能等方面取得了进展。Lin 等[16]制备了 Mn 掺杂$(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3$ 薄膜，在 700 ℃时薄膜具有高剩余极化强度(P_r= 33.0 μC/cm^2)，局部有效压电系数(d_{33}^*=120 pm/V)提高了 45%。Xie 等[18]在 PbO 籽晶层上制备了高(100)取向的 $0.4(Ni_{1/2}Zr_{1/2})O_3$-$0.6PbTiO_3$ 薄膜，与没有籽晶层的薄膜性能相比，局部有效压电系数(d_{33}^*= 125 pm/V)提高了 50.6%，最大储能密度(W=56.1 J/cm^3)提高了 40.6%。Li 等[20]在 Nb 掺杂的 $SrTiO_3$ 单晶衬底上成功制备了(100)、(110)和(111)3 种不同取向的 $0.90(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$0.10(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ 薄膜，(111)取向的薄膜呈现最大的介电常数(2 100)、高的 Curie 温度(305 ℃)和最大的局部有效压电系数(201 pm/V)。李等[22]制备了由 BNT–BT–ST 层和 BCST 层组成的 $0.755Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$0.065BaTiO_3$-$0.18SrTiO_3$/$Ba_{0.98}Ca_{0.02}Ti_{0.96}Sn_{0.04}O_3$ 多层复合薄膜，改善了多层结构薄膜的漏电流和介电损耗，并将局部有效压电常数保持在一个较高的水平(d_{33}^*=130~150 pm/V)。

本研究以具有高电致应变(0.33%)的 BNT–BT–AB 无铅陶瓷作为靶材材料，利用 PLD 法分别在 Pt 衬底和具有 LNO 缓冲层的 Pt 衬底上沉积了 BNT–BT–AB 薄膜，研究(100)择优取向对无铅压电薄膜结构和电学性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

采用传统的固相合成法，按照 $0.935Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$-$0.065BaTiO_3$-$0.01Al_6Bi_2O_{12}$ 化学计量比经称料(Bi_2O_3(99%)、TiO_2(99.5%)、Na_2CO_3(99.8%)、$BaCO_3$(99%)、Al_2O_3(99.5%)，均来自上海国药化学试剂有限公司)、球磨、预烧(850 ℃)、等静压压片(300 MPa)，烧结(1 100~1 180 ℃)等步骤合成 BNT–BT–AB 无铅压电陶瓷(陶瓷性能可见引言部分)。根据化学计量比称量 La_2O_3(99.9%)和 NiO(99%)原料，经球磨(24 h)、预烧(600 ℃)、烧结(950 ℃)等步骤得到 LNO 靶材。使用磁控溅射技术将 LNO 缓冲层沉积到 Pt(111)/Ti/SiO_2/Si 衬底上，LNO 缓冲层的沉积在氩气和氧气(n(Ar):n(O_2)=4:1)的混合气氛下进行，溅射功率 40 W，溅射压强 1 Pa，溅射衬底温度为 300 ℃，厚度为 150 nm。待沉积完毕后在 700 ℃、空气气氛下退火处理(20 min)。所得的 LNO 缓冲层为(100)取向。Cheng 等[23–25]发现在预处理过程中升温速度对于 LNO 取向有着很重要的影响,当采用快速升温处理时 LNO 为(100)择优取向。热膨胀引起内应力作用也会影响 LNO 的择优取向生长[26]。在较低的退火温度下 LNO 缓冲层与 Pt 晶格失配关系会诱导 LNO(110)取向生长，而在较高的退火温度下热膨胀引起的内应力逐渐增强，同样促进 LNO(100)取向生长，取向度随着退火温度的上升而增加[25–28]。

采用激光脉冲沉积技术在 Pt、LNO 两种衬底上沉积 BNT–BT–AB 薄膜，首先将 Pt、LNO 两种衬底依次在丙酮、酒精、去离子水中超声清洗 15 min，然后放置到生长室的衬底架上衬底升温达到 700 ℃，抽真空至生长室真空度达到 1×10^{-5} Pa 时开始充氧气，当氧压达到 30 Pa 时开始沉积 BNT–BT–AB 薄膜，光源为 YAG(λ=355 nm)，脉冲频率为 10 Hz，激光能量为 330 mJ。沉积时间为 30 min，靶材与衬底的距离为 55 mm，沉积结束后在相应的压强下，700 ℃退火处理 30 min，获得 BNT–BT–AB 薄膜。为了测试薄膜的电学性能，需要在薄膜的上表面喷金处理溅射电极。通过直流溅射法沉积圆形 Au 电极，直径为 0.5 mm，厚度约为 100 nm，沉积后在 250 ℃热处理 20 min。

1.2 表征

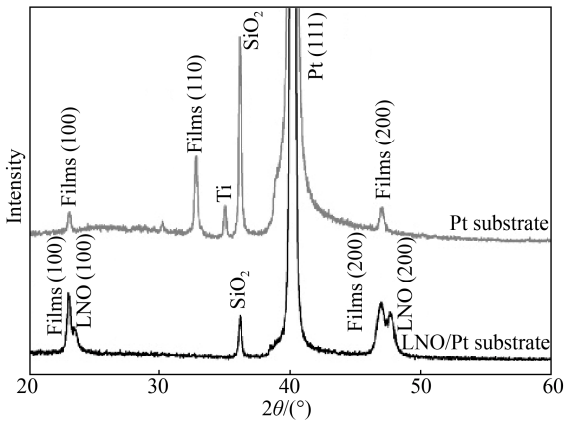
用 D8-Advance 型 X 射线衍射仪来检测样品的相结构；选择德国蔡司 Merlin Compact 型场发射扫

描电子显微镜来观察样品的形貌。采用日本精工 SPI380N 压电力显微镜对薄膜的压电响应进行测试(外加电压为 10 V)。选用德国 TF-2000 铁电分析仪来分析其铁电性能；采用安捷伦 4294A 介温非标准测试系统来测试其介电性能。

2　结果与讨论

图 1 为 Pt 衬底和 LNO/Pt 衬底上的 BNT-BT-AB 薄膜在 2θ=20°~60°范围内的 XRD 谱。由图 1 可以看出：两种衬底上的薄膜都呈现钙钛矿结构。最强(111)峰为 Pt 衬底的特征衍射峰。在 Pt 衬底上 BNT–BT–AB 薄膜的(110)晶面衍射峰较强，与陶瓷结构一致，表明了薄膜呈现随机取向。图 1 中 2θ=35°~37°范围内出现了 SiO_2 和 Ti 的衍射峰，由于在两种衬底(Pt(111)/Ti/SiO_2/Si，LNO/Pt(111)/Ti/SiO_2/Si)上沉积的薄膜厚度约为 400 nm，当进行 XRD 表征时射线容易穿透薄膜将衬底中 SiO_2 和 Ti 衍射峰呈现在谱图中，LNO/Pt(111)/Ti/SiO_2/Si 衬底上沉积了 150 nm 厚度的 LNO/Pt 缓冲层，降低了 X 射线对衬底的穿透深度，因此 LNO/Pt 衬底上 SiO_2 和 Ti 衍射峰强度较低。在 LNO/Pt 衬底上沉积制备的薄膜(h00)晶面衍射峰强度高，取向度($I(h00)/\sum I(hkl)$)[29]达到 1.0，表明 LNO/Pt 衬底上的薄膜呈现了(100)方向高度的择优取向性，这种高度的定向生长是由于薄膜与衬底之间的晶体结构相似性和晶格匹配，LNO 和 BNT–BT–AB 的晶格参数分别是 0.384 nm 和 0.390 nm，具有较小的晶格失配度[29]，同时 LNO/Pt 衬底在室温下具有赝立方钙钛矿结构，由此 LNO/Pt 衬底可以诱导薄膜取向生长[28]。

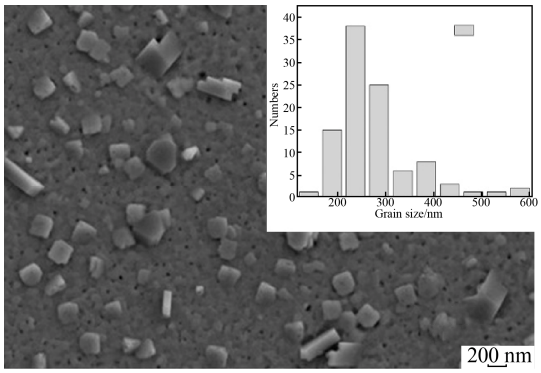
图 2 为 Pt 衬底、LNO/Pt 缓冲层衬底上沉积的



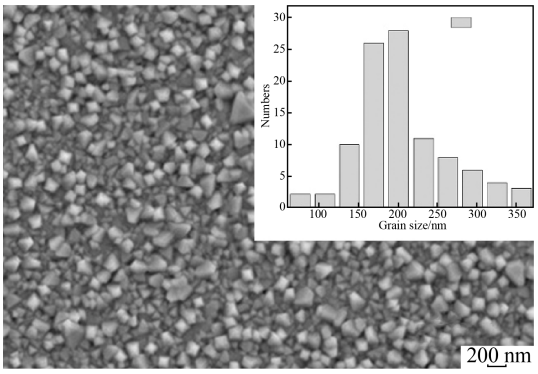
Pt substrate is Pt (111)/Ti/SiO_2/Si substrate; LNO/Pt substrate is $LaNiO_3$ buffered Pt (111)/Ti/SiO_2/Si substrate.

图 1　不同衬底上的 BNT–BT–AB 薄膜的 XRD 谱

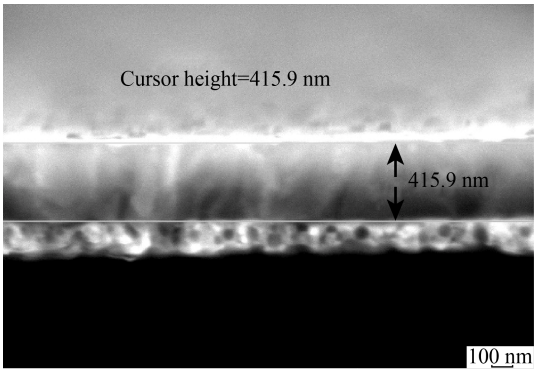
Fig. 1　XRD patterns of BNT–BT–AB thin films deposited on different substrates



(a) Image and grain size of films on LNO/Pt substrate



(b) Image and grain size of films on Pt substrate



(c) Cross section

图 2　不同衬底上 BNT-BT-AB 薄膜 FESEM 照片

Fig. 2　FESEM images of the BNT-BT-AB thin films deposited on different substrates

BNT–BT–AB 薄膜 FESEM 照片。图 2a 是在 LNO/Pt 衬底上沉积生长的 BNT–BT–AB 薄膜，薄膜的表面较为平整，平均晶粒尺寸约为 240nm，晶粒趋向于平面生长。图 2b 为在 Pt 衬底上沉积生长的 BNT–BT–AB 薄膜，在 Pt 衬底上制备的薄膜晶粒呈现立方块状，平均晶粒尺寸约为 200 nm。图 2c 是沉积薄膜的截面图，薄膜厚度约为 420 nm。两种衬底上沉积得到的薄膜形貌上的差异源于薄膜和衬底之间的晶格匹配和形核动力学的影响。LNO/Pt 衬底和 BNT–BT–AB 薄膜晶格常数失配度较小，薄膜晶体生长表面能最低化也有利于 BNT–BT–AB 薄膜沿着衬底的方向形核生长，从而使薄膜的晶粒较平而

且呈现择优取向[19, 27]。Pt 衬底晶格类型和晶格常数与薄膜差异较大，因此在 Pt 衬底上薄膜倾向自由能较低的方式形核生长，从而影响了晶粒的形貌[29]。

图 3 显示了 LNO/Pt 衬底择优取向和 Pt 衬底随机取向的 BNT–BT–AB 薄膜样品在 1 kHz 频率下电滞回线。从图 3 可以看到，两种取向的薄膜电滞回线均呈饱和状态，随机取向的薄膜电滞回线的剩余极化 $2P_r$=20.38 μC/cm^2，饱和极化强度 P_s=24.57 μC/cm^2；(100)择优取向薄膜与随机取向的薄膜铁电性能相比有所提高，剩余极化 $2P_r$=21.25 μC/cm^2，饱和极化强度 P_s=27.81 μC/cm^2。在热处理过程中，金属衬底与薄膜之间会相互扩散，在两者之间形成一种界面层，界面层的生成会对电学性能造成不利影响[25–26]。而 LNO 的存在会抑制两者的相互扩散，而且 LNO 是一种良好的导体，可以诱导晶体取向并且降低漏电流密度，同时减少薄膜的氧空位，改善与衬底界面结合，使电学性能得到改善[19, 27, 30]。此外 LNO/Pt 衬底上沉积的薄膜晶粒相对更大，电畴容易在外电场下发生极化翻转[28]，共同提高了铁电性能。

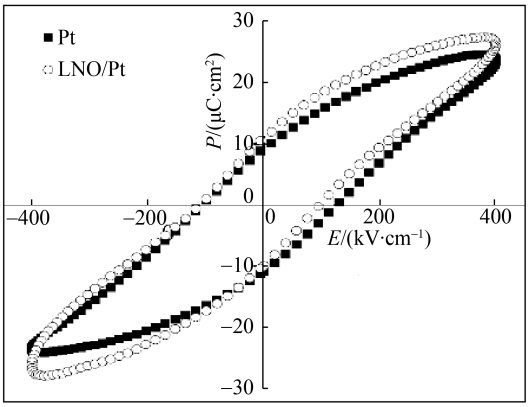
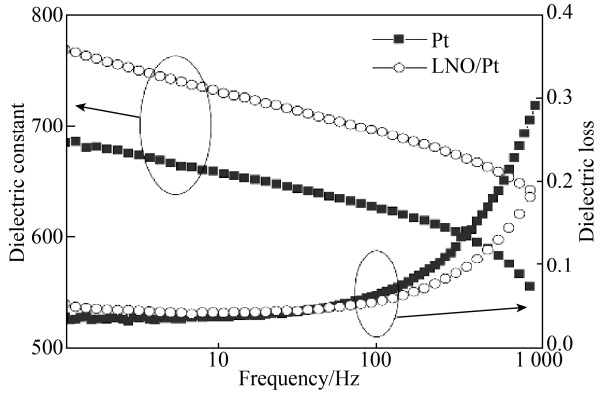


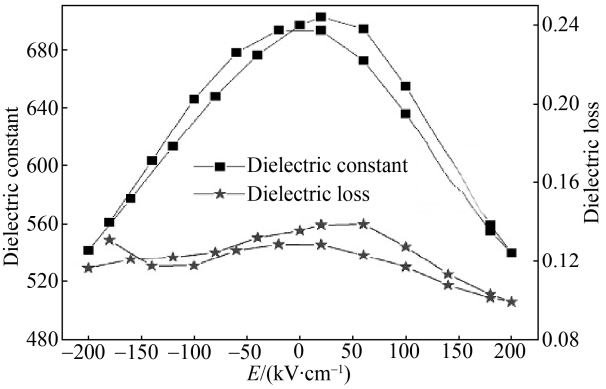
图 3 不同衬底上沉积的 BNT-BT-AB 薄膜样品电滞回线

Fig. 3 *P–E* hysteresis loops of BNT-BT-AB thin films deposited on different substrates

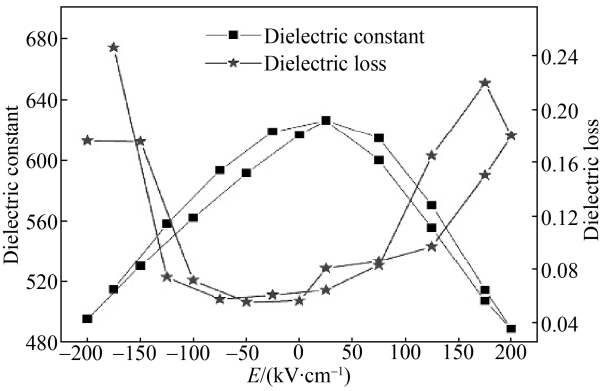
图 4a 为 LNO/Pt 衬底上(100)择优取向和 Pt 衬底上随机取向的 BNT–BT–AB 薄膜介电常数和介电损耗随频率变化曲线。由图 4a 可知，两种不同衬底生长薄膜的介电常数都随着测试频率的升高而不断降低；介电损耗与之相反，随着测试频率的升高而升高。在频率在 1 MHz 时，随机取向的薄膜介电损耗达到了 0.29，而(100)取向的薄膜介电损耗为 0.2。这种频率变化特性主要是因为空间电荷极化和 Maxwell-Wagner 型界面极化，空间电荷极化源于薄膜和电极之间的界面层产生的不均匀电荷聚集，在低频时的极化主要为空间电荷极化，高频时的极化主要是缺陷或空位引起的离子极化[19, 31]。随机取向的薄膜缺陷空位较(100)择优取向的薄膜多，在高频时造成介质损耗增加。图 4b 为 LNO/Pt 衬底上(100)择优取向、(*c*)Pt 衬底上随机取向 BNT–BT–AB 薄膜介电常数和介电损耗随外加电场变化曲线。两种薄膜的偏压曲线都呈蝴蝶对称关系。在整个测试的外加电场范围内，(100)择优取向薄膜的介电常数(700)



(a) As a function of frequency



(b) As a function of electric filed on LNO/Pt substrates



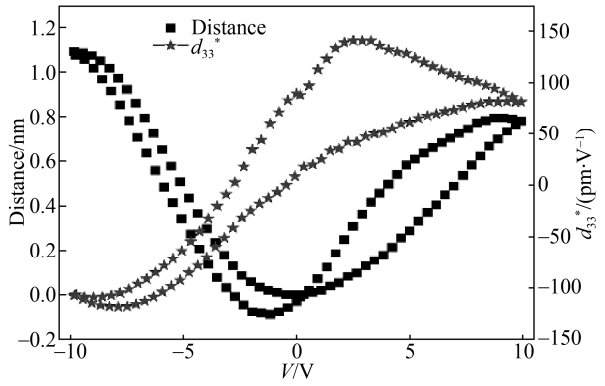
(c) As a function of electric filed on Pt substrate

图 4 不同衬底上 BNT–BT–AB 薄膜的介电常数和介电损耗随频率以及电压变化的曲线

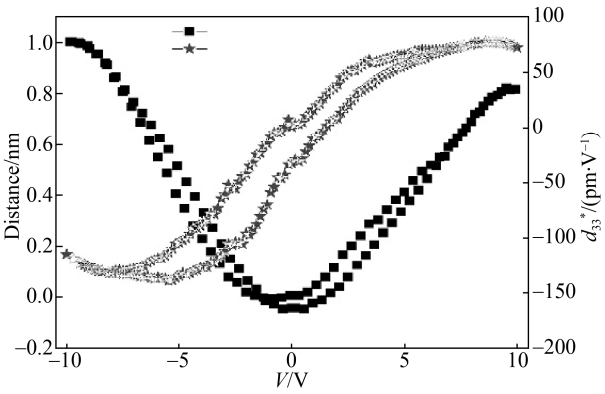
Fig. 4 Dielectric constant and loss as a function of frequency and electric filed for the BNT–BT–AB thin films deposited on different substrates

和介电可调(23%)均大于随机取向薄膜(介电常数630，介电可调 19%)。随机取向的薄膜介质损耗随着电压的增加而迅速增加。(100)择优取向的薄膜介质损耗随电场的变化幅度较小，可能是由于 LNO 缓冲层改善了薄膜和电极的结合界面层，薄膜晶体结构缺陷和界面空间电荷较少，随着外加电压的增加变化幅度较小[19, 32]。

图 5 为在 LNO/Pt 衬底上和在 Pt 衬底上沉积的 BNT–BT–AB 薄膜的压电响应曲线(D–V 和 d_{33}^*–V)。在 Pt 上沉积的 BNT–BT–AB 薄膜在 10 V 电压下的形变量为 1 nm，相应的局部有效压电常数为 130 pm/V；在 LNO/Pt 衬底上沉积的薄膜在 10 V 电压下的形变量为 1.1 nm，相应的局部有效压电常数为 150 pm/V。在 LNO/Pt 衬底上沉积的薄膜的局部有效压电常数比在 Pt 上沉积的薄膜大 15%。(100)择优取向的 BNT–BT–AB 薄膜的 d_{33}^*高于大多数的无铅压电薄膜，比如 $0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$0.06BaTiO_3$[19] 薄膜的 d_{33}^*为 100 pm/V，BNT–BKT–BT[32]的 d_{33}^*是 82 pm/V。薄膜的高压电性能为材料无铅化提供了一种可能选择。(100)择优取向的薄膜压电性能的优异一方面是与晶粒的尺寸较大和微观表面平整有关，自由能较低，电畴容易翻转[19, 29, 32]，另一方面是由于 LNO 缓冲层的存在，优化了薄膜与界面的结构，使得电畴壁容易在外加电场下极化翻转，因此压电性能得到提升[19, 33]。



(a) LNO/Pt substrate



(b) Pt substrate

图 5　不同衬底上沉积的 BNT–BT–AB 薄膜的压电响应曲线

Fig. 5　Piezoelectric response of BNT–BT–AB film deposited on different substrates

3　结论

采用激光脉冲沉积技术分别在 Pt 衬底和 LNO 衬底上沉积 BNT–BT–AB 薄膜，两种衬底上薄膜的结构均为钙钛矿结构，并且 LNO/Pt 衬底的薄膜呈现了(100)的择优取向，Pt 衬底的薄膜呈现了随机取向。(100)择优取向的 BNT–BT–AB 薄膜生长较好，平均粒径大于随机取向的 BNT–BT–AB 薄膜，并且择优取向的薄膜电畴明暗衬度较为明显。(100)择优取向的 BNT–BT–AB 薄膜的介电常数(700)和介电可调(23%)较大。(100)择优取向的薄膜剩余极化 $2P_r$=21.25 μC/cm^2，饱和极化强度 P_s=27.81 μC/cm^2，铁电性能得到提高。随机取向薄膜的 d_{33}^*为 130 pm/V，(100)择优取向薄膜的 d_{33}^*为 150 pm/V。(100)择优取向压电薄膜通过(100)晶面定向生长，提高了其介电、压电性能，在无铅压电薄膜中具有一定的应用前景。

参考文献:

[1] QI H, ZUO R. Linear-like lead-free relaxor antiferroelectric $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$–$NaNbO_3$ with giant energy-storage density/efficiency and super stability against temperature and frequency[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(8): 3971–3978.

[2] 高翔宇, 董蜀湘, 陈建国, 等. 高温压电材料、器件与应用[J]. 物理, 2018, 67(20): 10–39.
GAO Xiangyu, DONG Shuxiang, CHEN Jianguo, et al. J Acta Phys Sin (in Chinese), 2018, 67(20): 10–39.

[3] BAI W, CHEN D, ZHENG P, et al. Phase transition, switching characteristics of MPB compositions and large strain in lead-free $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-based piezoceramics[J]. J Alloy Comps, 2017, 709: 646–657.

[4] LIANGC, HAO J, LI W, et al. Photoluminescence and electrical properties of $SrSmAlO_4$-doped $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.935}Ba_{0.065}TiO_3$ ferroelectric ceramics[J]. Ceram Int, 2019, 45(4): 5008–5014.

[5] BAETTIG P, SCHELLE C F, LESAR R, et al. Theoretical prediction of new high-performance lead-free piezoelectrics[J]. Chem Mater, 2005, 17(6): 1376–1380.

[6] UllAH A, AHN C W, HUSSAIN A, et al. Effect of $BiAlO_3$ concentration on the dielectric and piezoelectric properties of lead-free $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3$ piezoelectric ceramics[J]. J Electroceram, 2013, 30(1/2): 82–86.

[7] ZHEN Y, HALL S, BROWN T, et al. Synthesis and characterization of $(1–x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$–$xAl_6Bi_2O_{12}$ solid solution[J]. Ferroelectrics, 2011, 413(1): 192–205.

[8] CHENG R, XU Z, CHU R, et al. Structure and electrical properties of

$Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$-based lead-free piezoelectric ceramics[J]. RSC Adv, 2015, 5(52): 41646–41652.

[9] LIU X, FANG B, DENG J, et al. Study of temperature-dependent raman spectroscopy and electrical properties in [001]-oriented $0.35Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$-$0.35Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.30PbTiO_3$-Mn single crystals[J]. J Appl Phys, 2016, 119(1): 014105

[10] LIU X, FANG B, DENG J, et al. Phase transition behavior and defect chemistry of [001]-oriented $0.15Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$-$0.57Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.28PbTiO_3$-Mn single crystals[J]. J Appl Phys, 2015, 117(24): 244102.

[11] 张智昊, 李君艳, 郝继功. $K_{0.5}Bi_{4.5-x}Eu_xTi_4O_{15}$ 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, HAO Jigong. J Liaocheng Univ (Nat Sci Ed, in Chinese), 2019, 32(1): 88–92.

[12] BASTANI Y, BASSIRI-GHARB N, Processing optimization of lead magnesium Niobate-lead Titanatethin films for piezoelectric MEMS application[J]. J Am Ceram Soc, 2012, 95(4): 1269–1275.

[13] AMBIKAD, KUMAR V, IMAI H, et al. Sol-gel deposition and piezoelectric properties of {110}-oriented $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ thin films[J]. Appl Phys Lett, 2010, 96(3): 031909.

[14] BAEK S H, PARK J, KIM D M, et al. Giant piezoelectricity on Si for hyperactive MEMS[J]. Science, 2011, 334(6058): 958–961.

[15] TANG Y, ZHOU D, WANG F, et al. Ferroelectric and dielectric properties of $0.62Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$0.38PbTiO_3$ thin films on $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ buffered Si substrates[J]. J Alloy Comps, 2012, 529: 44–48.

[16] LIN Q, DING R, LI Q, et al. Large Piezoelectricity and ferroelectricity in Mn-doped $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$BaTiO_3$ thin film prepared by pulsed laser deposition[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99(7): 2347–2353.

[17] DRAGOI C, CERNEA M, TRUPINA L, Lead-free ferroelectric $BaTiO_3$ doped-$(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ thin films processed by pulsed laser deposition technique[J]. Appl Surf Sci, 2011, 257: 9600–9605

[18] XIE Z, YUE Z, PENG B, et al. Large enhancement of the recoverable energy storage density and piezoelectric response in relaxor-ferroelectric capacitors by utilizing the seeding layers engineering[J]. Appl Phys Lett, 2015, 106(20): 202901.

[19] LI P, ZHAI J, ZENG H, et al. Effects of $LaNiO_3$ seeding layers on the crystal structure and electrical properties in $0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$–$0.06BaTiO_3$ thin films[J]. Ceram Int, 2015, 41(10): 12980–12987.

[20] LI P, ZHAI J, ZENG H, et al. Crystallographic orientation dependence of piezoelectric and dielectric properties of BNT-based thin films[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(13): 3139–3145.

[21] LI W, LI P, ZENG H, et al. Structural modification and piezoelectric properties in $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$–$BaTiO_3$–$SrTiO_3$ thin films[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2016, 27(1): 215–220.

[22] LI W, LI P, ZHAI J, et al. The optimization of electric properties of multilayered BNT–BT–ST/BCST thin films by configuration[J]. RSC Adv, 2015, 5(8): 6181–6185.

[23] 陈书涛. 铁电阴极强流子发射的特性与机理研究[D]. 上海: 上海硅酸盐研究所, 2007.
CHEN Shutao. Electron emission characteristics and mechanism analysis of ferroelectric cathode (dissertation, in Chinese). ShangHai: Shanghai Institute of Ceramics, 2007.

[24] LI A, GE C, LV P, et al. Fabrication and electrical properties of sol-gel derived $BaTiO_3$ films with metallic $LaNiO_3$ electrode[J]. Appl Phys Lett, 1997, 70(12): 1616–1618.

[25] CHO C R, FRANCIS L F, POLLA D L. Ferroelectric properties of sol–gel deposited $Pb(Zr,Ti)O_3$/$LaNiO_3$ thin films on single crystal and platinized-Si substrates[J]. Mater Lett, 1999, 38(2): 125–130.

[26] 李亚巍. 钙钛矿结构薄膜的制备和性能研究[D]. 河南大学, 2003.
LI Yawei. The preparation and properties of perovskite oxide thin films (dissertation, in Chinese). Henan University, 2003.

[27] MENG X J, MA Z X, SUN J L, et al. Highly oriented $PbZr_{0.3}Ti_{0.7}O_3$ thin film on $LaNiO_3$-coated Si substrate derived from a chemical solution technique[J]. Thin Solid Films, 2000, 372(1/2): 271–275.

[28] 郝喜红. 锆酸铅基反铁电薄膜制备及性能研究[D]. 上海: 同济大学, 2008.
HAO Xihong. The preparation and properties of lead Zirconium oxide based antiferroelectric thin films (dissertation, in Chinese). Shanghai: Tongji University, 2008.

[29] LI W, LI P, ZENG H, et al. Orientation dependence on piezoelectric properties of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$-$SrTiO_3$ epitaxial thin films[J]. Appl Phys Lett, 2014, 104(17): 172903.

[30] GUO Y, AKAI D, SAWADA K, et al. The performance of Pt bottom electrode and PZT films deposited on Al_2O_3/Si substrate by using $LaNiO_3$ film as an adhesion layer[J]. Solid State Commun, 2008, 145(7/8): 413–417.

[31] XU F, TROLIER-MCKINSTRY S, REN W, et al. Domain wall motion and its contribution to the dielectric and piezoelectric properties of lead zirconate titanate films[J]. J Appl Phys, 2001, 89: 1336.

[32] LI W, XU Z, CHU R, et al. Enhanced dielectric and piezoelectric properties of (100) oriented $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$–$BaTiO_3$–$SrTiO_3$ thin films[J].J Mater Sci: Mater Electron, 2016, 27(9): 8911–8915.

[33] 商鑫亭, 艾彩娇, 李伟. 烧结气氛对 BNT-BKT-ST 薄膜结构和性能影响[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2018, 31(3): 19–23.
SHANG Xinting, AI Caijiao, LI Wei. J Liaocheng Univ (Nat Sci Ed, in Chinese), 2018, 31(3): 19–23.