

# 层状结构第二相增强 BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷电阻率研究

康文烁<sup>1,2</sup>, 郭晓杰<sup>1,2</sup>, 邹凯<sup>1,2</sup>, 赵祥永<sup>3</sup>, 周志勇<sup>1</sup>, 梁瑞虹<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 中国科学院无机功能材料与器件重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 上海师范大学 光电子材料与器件重点实验室, 上海 200234)

**摘要:** BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>(BF-BT)陶瓷兼具高居里温度和优异的压电性能, 在高温压电传感器和驱动器等部件具有广泛的应用前景。BF-BT 陶瓷在高温环境下电阻率较低, 易造成器件高温性能恶化甚至失效。因此, 改善 BF-BT 陶瓷电阻性能是应用推广必须解决的关键问题。作为一种铁酸盐, 其电阻率很难通过掺杂改性等常规方法进行改善。本研究在 BF-BT 陶瓷体系中发现一种电阻率异常升高的现象, 并证实这与样品中的第二相 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> 有关。显微结构分析表明, 该第二相具有一种特殊的层状周期性结构, 其中每三排原子构成一个周期, 而缺陷大多集中在其中一层原子当中。本研究采用传统固相法成功地制备出纯相的 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>, 将其作为外添加剂加入到 0.70BF-0.30BT 组分中, 使基体组分在 300 °C 的电阻率从 1.03 MΩ·cm 提高到 4.33 MΩ·cm。此外, COMSOL 仿真模拟的结果证实, 通过引入该第二相可以将 0.67BF-0.33BT 组分电阻率提高一个数量级。根据能量过滤效应, 这种特殊的结构具有高能垒, 可以阻碍载流子迁移, 从而提高 BF-BT 陶瓷电阻率。本工作为改善 BF-BT 陶瓷电阻率提供了一种切实可行的方法。

**关键词:** 电阻率; 载流子迁移; BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷; 仿真模拟

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Enhanced Resistivity Induced by the Second Phase with Layered Structure in BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> Ceramics

KANG Wenshuo<sup>1,2</sup>, GUO Xiaojie<sup>1,2</sup>, ZOU Kai<sup>1,2</sup>, ZHAO Xiangyong<sup>3</sup>,  
ZHOU Zhiyong<sup>1</sup>, LIANG Ruihong<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Inorganic Functional Materials and Devices, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Key Laboratory of Optoelectronic Material and Device, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

**Abstract:** BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> (BF-BT) ceramics possess both high Curie temperature and excellent piezoelectric properties, and have a quite wide application prospects in high-temperature piezoelectric sensors and actuators. However, the resistivity of BF-BT ceramics is too low at high-temperature, which can lead to deterioration or even failure of the device's high-temperature performance. Therefore, improving the resistance performance of BF-BT ceramics is the key issue that must be addressed before its application. However, as a type of ferrite, it is difficult to improve

收稿日期: 2023-04-06; 收到修改稿日期: 2023-05-10; 网络出版日期: 2023-09-12

基金项目: 国家自然科学基金(51972321, U2241242); 国家重点研发计划(2022YFF0709702); 中国科学院先导计划(XDA2203003) National Natural Science Foundation of China (51972321, U2241242); National Key Research and Development Program of China (2022YFF0709702); Pilot Technology for Chinese Academy of Sciences (XDA2203003)

作者简介: 康文烁(1994-), 男, 博士研究生. E-mail: kangwenshuo20@mails.ucas.ac.cn

KANG Wenshuo (1994-), male, PhD candidate. E-mail: kangwenshuo20@mails.ucas.ac.cn

通信作者: 梁瑞虹, 研究员. E-mail: liangruihong@mail.sic.ac.cn

LIANG Ruihong, professor. E-mail: liangruihong@mail.sic.ac.cn

resistivity through conventional methods, such as doping modification and optimizing sintering system. In this work, an abnormal increase in resistivity was discovered in BF-BT ceramics, which was confirmed to be related to the second phase Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>. Microstructural analysis shows that the second phase has a special layered periodic structure, in which every three rows of atoms constitute a period, and most defects concentrate in one layer of atoms. The pure Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> was successfully synthesized using traditional solid phase method and introduced as an additive into the 0.70BF-0.30BT component, which can increase the resistivity at 300 °C from 1.03 MΩ·cm to 4.33 MΩ·cm. In addition, the results of COMSOL simulation confirm that introducing this second phase can increase the resistivity of the 0.67BF-0.33BT component by one order of magnitude. According to the energy filtering effect, this special structure with high energy barriers can prevent carrier migration and improve the resistivity of BF-BT ceramics. This work provides a practical and feasible method for improving the resistivity of BF-BT ceramics.

**Key words:** resistivity; carrier migration; BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> ceramics; simulation confirm

在一些特殊领域中, 如航空发动机、汽车内燃机、高温能量收集、声波测井等领域, 压电器件需要在超过 300 °C 的高温环境中稳定使用, 而传统的锆钛酸铅(PZT)基陶瓷已无法满足应用。在几类高温压电陶瓷体系中, 钙钛矿结构陶瓷由于具有较高的居里温度和优异的压电性能, 成为中低温应用的首选材料。其中, BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>(BF-BT)无铅压电陶瓷在准同型相界区域组分的居里温度高达 450~600 °C, 远高于其他钙钛矿陶瓷体系, 同时改性的压电系数高达 250 pC/N 以上<sup>[1-3]</sup>, 因此, BF-BT 基陶瓷受到广泛关注, 在高温压电振动传感器和驱动器领域具有应用前景<sup>[4-7]</sup>。然而, 作为一种铁酸盐, Fe<sup>3+</sup>在缺陷环境很容易变价为 Fe<sup>2+</sup>, 不同价态的铁离子结合氧空位等缺陷构成缺陷链 Fe<sup>3+</sup>-V<sub>O</sub>-Fe<sup>2+</sup>, 其激活能很低<sup>[8-9]</sup>, 可作为载流子电导的快速通道, 导致 BF-BT 陶瓷的电阻率随温度升高迅速降低, 在高温阶段要远小于 PZT 等其他陶瓷体系<sup>[10]</sup>。在器件运行过程中, 如果电阻率过低会导致电荷漂移并干扰压电诱导的电信号, 造成压电传感器高温性能恶化甚至失效<sup>[6]</sup>。

改善陶瓷电阻率的常规方法是针对材料的电导机制进行施主或受主掺杂, 通过中和载流子浓度提高电阻率。例如, Wang 等<sup>[11]</sup>用 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 对 0.65BF-0.35BT 施主掺杂, 提高了室温电阻率。Qi 等<sup>[12-13]</sup>用 Ti<sup>4+</sup>对 BF 施主掺杂, 将其室温电阻率提高了三个数量级。Yao 等<sup>[1]</sup>利用气氛烧结降低了 BF-BT 陶瓷的漏电流。Zhu 等<sup>[11-14]</sup>用 NbTaO<sub>3</sub> 与 BF-BT 复合提高了材料室温的禁带宽度和击穿强度, 然而这些改性方法都只能改善室温或较低温度的电阻率, 对高温阶段电阻率的提升效果并不显著。因此, 寻找一种新方法改善 BF-BT 陶瓷高温阶段的电阻率是亟需解决的问题。已有的研究表明, BF 组分的相结

构不稳定, 在烧结过程中很容易分解出第二相 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub><sup>[1,15-16]</sup>。通过透射电子显微(TEM)技术发现, 该第二相具有一种特殊的层状周期性结构, 而其中的缺陷可以作为势阱捕获载流子。本研究采用传统固相法成功制备了纯的 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>, 并将其作为外添加剂加入到 0.70BF-0.30BT 组分中, 在钙钛矿结构稳定的组分中实现了第二相的调控, 质量分数 1% 的 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> 可以将 300 °C 电阻率从 1.03 MΩ·cm 提高到 4.33 MΩ·cm。此外, COMSOL 仿真模拟结果也证实, 该第二相可以将 0.67BF-0.33BT 组分在 300 °C 的电阻率提高一个数量级以上。本工作为改善 BF-BT 陶瓷电阻率提供了一种有效的策略。

## 1 实验方法

### 1.1 材料制备

本工作选择分析纯的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub> 作为原料, 利用传统固相法制备(1-x)BiFeO<sub>3</sub>-xBaTiO<sub>3</sub> 陶瓷, 其中 x=0.10、0.20、0.25 和 0.33。选择无水乙醇作为溶剂, 按照化学计量比称料、配料, 并辊磨 12 h 进行混料。干燥后的粉料压制成大块, 以 5 °C/min 的速度升温到 800 °C 并保温 5 h 进行合成。合成后的料块被破碎并再次辊磨 24 h, 烘干后的粉体用聚乙烯醇黏结剂造粒, 并压制直径 13 mm 的陶瓷素坯, 随后在 650 °C 保温 2 h 进行排塑处理。后续的烧结过程, 采用同组分埋烧的方式, 以 5 °C/min 的速度升温到 1000 °C, 保温 200 min 后自然冷却。烧结后的陶瓷样品加工成 0.5 mm 厚的陶瓷片, 被银、烧银后测试电学性能。而 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> 以上述 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为原料, 采用传统固相法制备, 材料制备过程和工艺参数与上述 BF-BT 陶瓷制备相同, 合成温度为 650 °C。

## 1.2 性能测试和结构表征

采用德国的 Novocontrol Technologies 阻抗分析仪结合 Novotherm-HT 高温测试模块可测试室温~500 °C 的阻抗数据, 测试过程可同时采集样品的阻抗、电容、损耗、模量等数据。使用 X 射线衍射仪(Arris, Panalytical, Holland)测试样品的相组成信息; 利用扫描电子显微镜(Hitachi S-4800, Japan)结合能谱仪观察并测试陶瓷样品的新鲜断面的形貌和抛光表面的元素分布。使用场发射透射电子显微镜(FEI Tecnai G2 F20, USA)和球差校正电镜(Hitachi HF5000, Japan)观察原子尺度的结构信息。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相组成和微观结构

图 1 为烧结后(1-x)BF-xBT 陶瓷的 XRD 谱图, 除了 x=0.10 组分观察到明显的第二相, 其他组分均获得纯相的钙钛矿结构, 经过检索该第二相为 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>, 其标准卡片为 PDF#78-1543。文献中已有过相关报道, 富 BF 组分的相结构不稳定, 在烧结过程容易分解出富铋相杂质<sup>[17-19]</sup>。在图 1(b)中, 2θ=39°附近的衍射峰随着 BT 含量增加, 逐渐由双峰合并为单峰, 这是三方相到立方相变的特征, 在 x=0.25~0.33 范围对应 BF-BT 体系的准同型相界<sup>[2]</sup>。

由于原子衬度, 即 Z-衬度的存在, 背散射电子像可以反映相组成信息<sup>[20]</sup>。x=0.10~0.33 组分的断面的背散射形貌如图 2 所示, 对应的平均晶粒尺寸标注于右上角。在图 2(a)中, 晶粒周围具有一些较亮的第二相, 被红色线框框出。这种第二相在图 2(b, c)中也存在, 只是其含量逐渐减少, 直到 x=0.33 组分(图 2(d))中消失。为了确认第二相的元素组成, 将

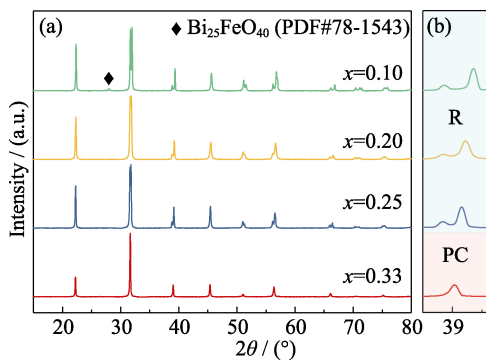


图 1 (1-x)BF-xBT 陶瓷烧结后的样品在 2θ=15°~80°范围的 XRD 图谱(a)以及 2θ=39°附近衍射峰的放大图(b)

Fig. 1 XRD patterns of sintered (1-x)BF-xBT samples in the range of 2θ=15°~80° (a) and the magnified image at 2θ=39° (b)

x=0.10 组分样品抛光, 并用 EDS 进行面扫描测试, 如图 2((e~g))所示。从形貌图可以看出, 所有的第二相都聚集在晶界附近, 像壳层一样包裹着晶粒。并且, 对应的元素分布表现出明显的富 Bi 少 Fe 的元素对比。

### 2.2 电阻性能

理论上, 对于 BF-BT 陶瓷体系来说, BF 组成越多, 缺陷浓度越大, 电阻率越小。图 3(a)为不同组分的电阻率随温度的变化关系, 可以看到 x=0.10 组分的电阻率却异常地增大, 比 x=0.20 和 0.25 组分高出一个数量级。这对于电阻率很难提高的 BF-BT 陶瓷来说是很特殊的存在, 随后用阻抗技术对 x=0.10 组分的电阻特性做了分析。图 3(b)中, 其他组分均呈现出单圆弧, 而 x=0.10 组分拟合出两段 Cole-Cole 圆, 这反映出由于第二相的存在影响了样品的电阻特性<sup>[21]</sup>, 提高了电阻率。对于纯相陶瓷, 通常前面高频段的圆弧对应晶粒的电阻贡献, 而后面低频段的圆弧对应晶界的电阻贡献。提取了两段圆弧在不同温度的电阻率(Resistivity, ρ), 先按公式(1)将电阻率转换为电导率, 然后由阿伦尼乌斯公式(2)计算了对应的电导激活能(Conductance activation energy, E<sub>a</sub>)<sup>[22]</sup>, 如图 3(c)所示。两段圆弧在不同温度的电阻率均高于图 3(a)中的 x=0.20 和 0.25 组分, E<sub>a</sub> 分别高达 1.88 和 2.24 eV, 说明第二相对晶粒和晶界的电阻率均产生了影响。

$$\sigma = 1 / \rho \quad (1)$$

$$\sigma = A \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (2)$$

其中, σ 和 ρ 分别为电导率和电阻率, A 为指数因子, k 是玻尔兹曼常数, T 是温度。

模量频谱(Modulus, M; Frequency, f)也可以用来区分组成不均匀的材料中的电学响应<sup>[21,23]</sup>。虽然 x=0.10 组分的复阻抗谱表现出两个圆弧, 但是图 4(a)中的模量频谱中只有一个模量峰, 10 MHz 附近的模量峰是由共振产生。根据公式(3), 电容(Capacitance, C)与模量的峰值 M<sub>max</sub><sup>''</sup> 成反比, 或许由于第二相的电容值太小, 即模量峰太高, 以至于覆盖了基体组分的峰。提取了不同温度的电容值如图 4(b)所示, 从电容随温度的变化趋势可以看出, 这不属于铁电材料的响应特征, 说明该峰来自第二相的响应, 其电容值在 500 °C 以下保持稳定。

$$C = \frac{\epsilon_0}{2M_{\max}''} \quad (3)$$

其中, C 为电容, ε<sub>0</sub> 为真空介电常数, M<sub>max</sub><sup>''</sup> 为模量的峰值。

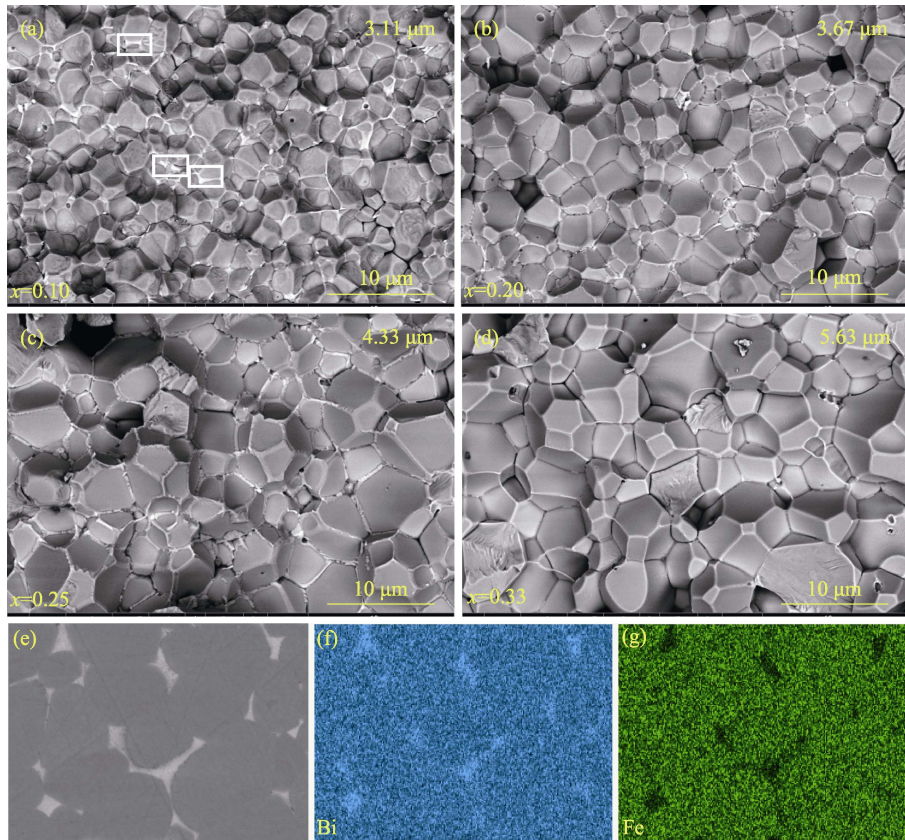


图 2 (1-x)BF-xBT 陶瓷样品自然断面的背散射形貌(a-d)和 x=0.10 组分抛光的表面形貌(e)以及面扫能谱(f, g)  
 Fig. 2 Backscattered electron images of the cross-section for (1-x)BF-xBT ceramics (a-d), polished surface image for x=0.10 composition (e), and EDS mapping of Bi (f) and Fe (g)

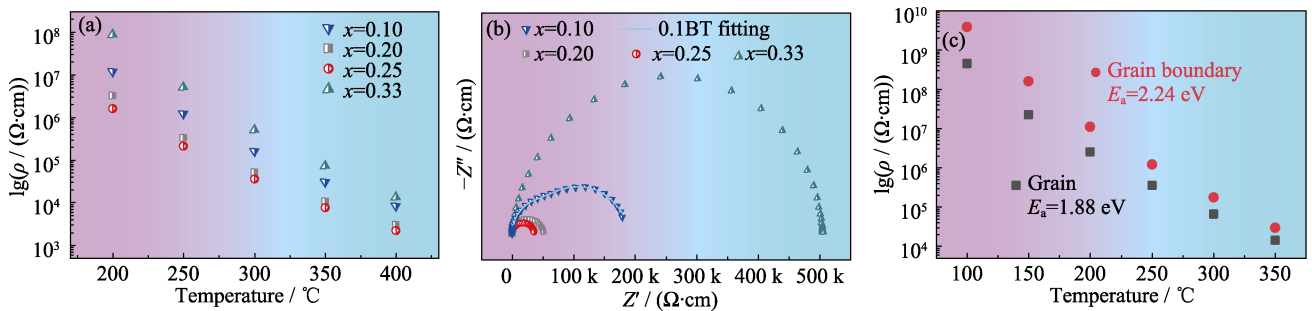


图 3 (1-x)BF-xBT 陶瓷的直流电阻率(a)、复阻抗数据(b)以及 x=0.10 组分两段圆弧的拟合结果(c)  
 Fig. 3 DC resistivity versus temperature of (1-x)BF-xBT ceramics (a), Nyquist plots at 300 °C (b), and grain boundary resistivity obtained from fitting Cole-Cole plots of x=0.10 composition (c)

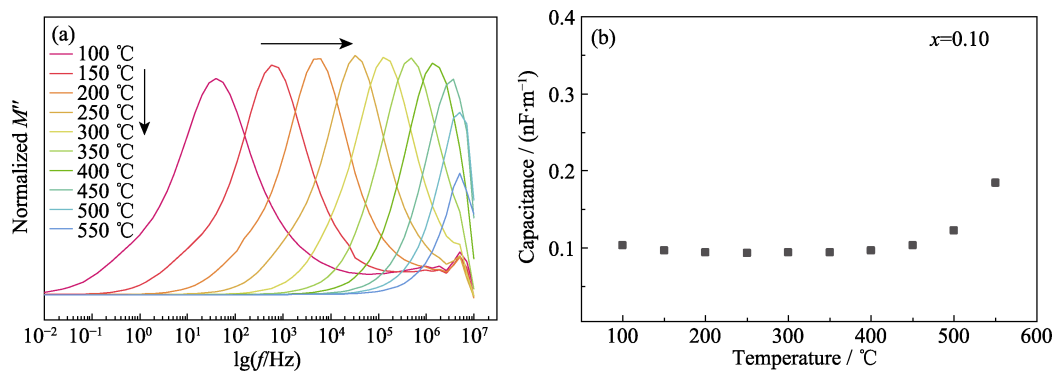


图 4 x=0.10 组分在不同温度的模量频谱图(a)以及从中提取的电容值随温度的变化关系(b)  
 Fig. 4 Modulus plots versus temperature for x=0.10 composition (a), and capacitance values extracted from modulus peaks at different temperatures (b)



### 2.3 第二相的微观结构

图 5(a~c)为第二相的透射照片(TEM)、选区电子衍射(SAED)和高分辨 TEM 照片,带轴为[111]。图 5(b)中的衍射斑表现出周期性的明暗变化,(c)中的晶格条纹类似于层状结构,这些特征都与文献报道中  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  的结构信息不同<sup>[24-25]</sup>。因为第二相是在高温烧结过程中从正常晶粒中析出,这些特征说明其结构已经发生了变化。进一步观察其在原子尺度的结构,如图 5(d, e)所示。该第二相具有一种层状的周期性结构,每三排原子构成一个周期,正是这种周期性导致了图 5(b)中衍射斑的明暗变化。此外,从插图的原子振荡图还可以看出,三层原子中有一层原子强度较弱,表明第二相中存在缺陷,而缺陷大多集中在其中一层原子当中。由于不同原子

层间较大的原子距离,载流子很难跨过层状结构传输,这类似于高绝缘的铋层状结构陶瓷<sup>[26-27]</sup>。此外,第二相中的缺陷可作为势阱用来捕获载流子,这与晶界的耗散层类似,起到阻碍载流子迁移的作用<sup>[28-31]</sup>。

为了证实上述关于第二相提高 BF-BT 陶瓷电阻率的判断,用多物理场仿真软件 COMSOL 进行了验证,如图 6(a)所示,其中仿真用到的介电常数和电阻率分别由  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  和纯相 BF-BT 陶瓷测试得到。仿真结果表明第二相可以有效地提高 BF-BT 陶瓷整体的电阻率,并预测可将纯相的 0.67BF-0.33BT 组分在 300 °C 的电阻率提高一个数量级。为了更好地理解第二相的作用机理,绘制了示意图和能垒模型,如图 6(b, c)所示。根据 Maxwell Wagner 模型,由于非均相附近的介电常数和电导率

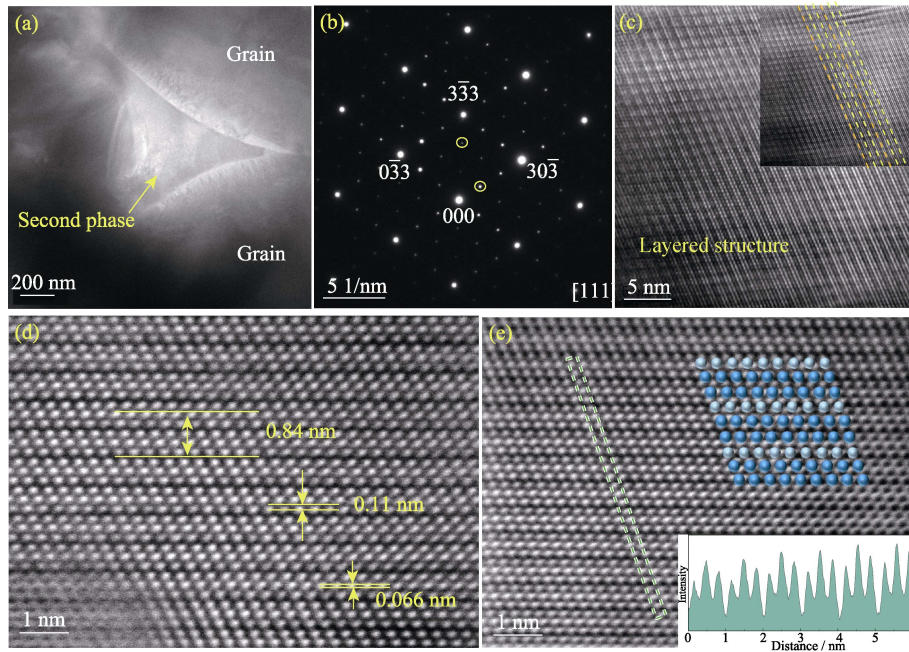


图 5 第二相[111]取向的 TEM 图像(a)、选区电子衍射(b)、高分辨 TEM 图像(c)以及高角环形暗场像(d,e), (e)中插图绿色框中的原子柱强度

Fig. 5 TEM image (a), selected-area electron diffraction (b) and high-resolution TEM image (c) at [111] of second phase, and high-angle annular dark-field images in [111] zone axis (d, e) with illustration in (e) showing intensity plot of atoms in green box

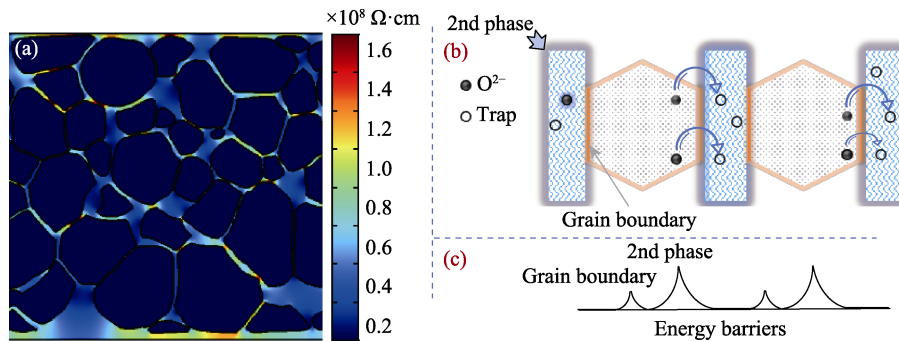


图 6 对含有第二相的 BF-BT 陶瓷电阻性能的仿真模拟(a)、第二相提高电阻率的作用机理(b)和 Schottky 能垒模型(c)

Fig. 6 Resistivity simulation of the BF-BT composite ceramic at 300 °C (a), schematic diagram describing carrier migration (b), and Schottky barrier model (c)

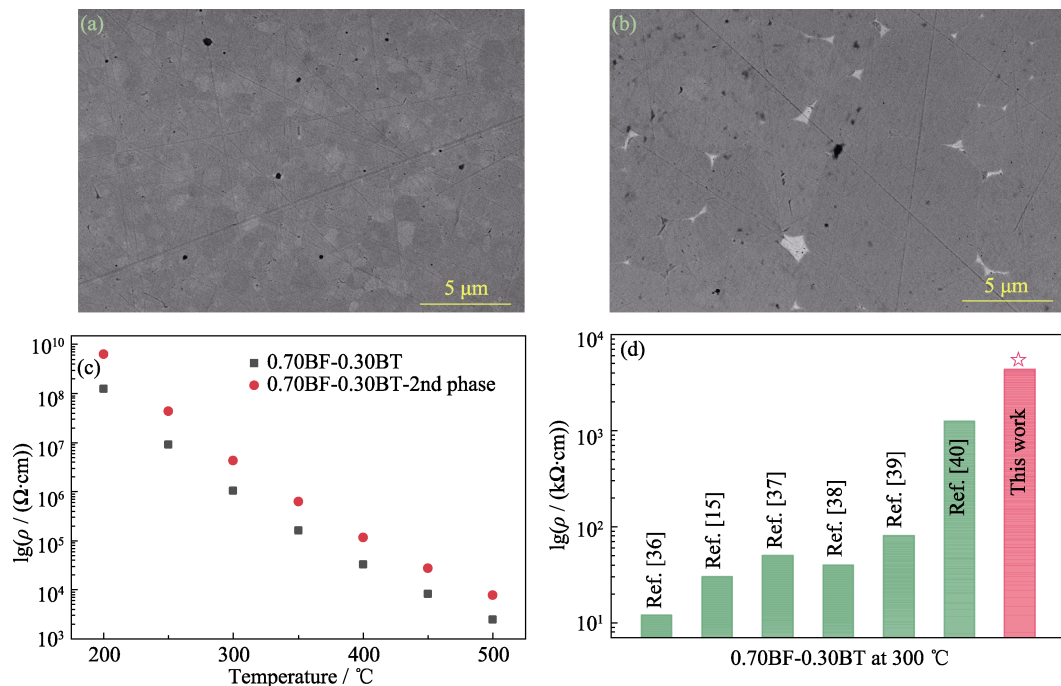


图 7 0.70BF-0.30BT 纯组分样品加入 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> 前(a)后(b)的背散射形貌、电阻率随温度的变化关系(c)以及文献报道的 0.70BF-0.30BT 在 300 °C 的电阻率

Fig. 7 Backscatter morphologies of the polished 0.70BF-0.30BT pure component sample (a) and the sample modified with the second phase (b), resistivities of two samples versus temperature (c), and summary results of the resistivities of 0.70BF-0.30BT at 300 °C reported in the literatures (d)

存在差异, 自由载流子在外电场的作用下会聚集在第二相和晶粒的界面处<sup>[32-33]</sup>。由于第二相的平均配位数和键长与晶粒不同, 过剩的自由能会使界面处的载流子被耗散掉<sup>[28-29,34]</sup>, 换句话说, 第二相可作为势阱, 即使载流子跨过晶界也会被第二相捕获, 如图 6(b)所示。根据能量过滤效应, 一些缺陷具有势垒可以过滤掉能量低的载流子, 如图 6(c)中, 第二相由于特殊的层状结构而具有更大的能垒, 使载流子很难通过, 这影响了载流子的迁移并提高陶瓷电阻率<sup>[35]</sup>。

#### 2.4 第二相在其他组分中的应用

如上所述, 最初第二相只能在富 BF 相组分分析出, 那如何应用到其他组分当中呢? 用传统固相法制备了纯相的 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>, 并将其以外添加的形式加入到 0.70BF-0.30BT 组分中。该基体组分具有稳定的钙钛矿结构, 其本身不会析出第二相, 如图 7(a)所示。在该组分中引入质量分数 1% 的 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>, 经过常规烧结后, 成功地在晶粒之间形成了上述的第二相, 如图 7(b)所示。测试了引入第二相前后样品在不同温度的电阻率, 如图 7(c)所示, 加入质量分数 1% 的 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> 就可以显著提高电阻率, 其中 300 °C 时的电阻率从 1.03 MΩ·cm 提高到 4.33 MΩ·cm, 提高了 3 倍多。并且, 通常的掺杂改性仅能提高低温阶段的电阻率, 提升效果会随着温度升高逐渐减弱。而设计

第二相带来的提升效果可以持续到 500 °C, 这充分证实了第二相可以阻碍载流子的迁移, 有效地改善 BF-BT 基陶瓷的电阻率。图 7(d)中, 将本工作改性的 0.70BF-0.30BT 组分在 300 °C 的电阻率与文献中报道的结果进行比较<sup>[15, 36-40]</sup>, 其中纵坐标为对数值。本工作改性后的电阻率要远高于文献中报道的结果, 这说明用 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> 在 BF-BT 中设计第二相来提高整体电阻率是有效且可行的。

### 3 结论

本工作在研究(1-x)BF-xBT 体系电阻特性时发现 x=0.10 的富 BF 组分表现出明显的电阻异常升高的现象, 对此展开了详细的探索, 并得出以下结论:

1) 富 BF 陶瓷组分异常提高的电阻与 BF-BT 相分解出的第二相 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> 有关, 该第二相在微观结构聚集在晶界上像壳层一样包裹着晶粒。用透射电镜技术观察了第二相的空间结构, 发现该第二相具有层状的周期性结构;

2) 这种特殊的层状结构可以作为势阱来捕获载流子, 具有高能垒可以过滤掉大部分载流子以提高电阻率;

3) 用传统固相法成功合成出纯 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>, 然后将其作为外添加剂加入到相结构稳定的 0.70BF-0.30BT

组分中, 并将 300 °C 时的电阻率从 1.03 MΩ·cm 提高到 4.33 MΩ·cm。

本工作充分证实了利用第二相 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> 提高 BF-BT 陶瓷电阻率是有效且可行的。

### 参考文献:

- [1] YAO Z H, XU C B, LIU H X, *et al.* Greatly reduced leakage current and defect mechanism in atmosphere sintered BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> high temperature piezoceramics. *J. Mater. Sci-Mater. El.*, 2014, **25(11)**: 4975.
- [2] LEONTSEV S O, EITEL R E. Dielectric and piezoelectric properties in Mn-modified (1-x)BiFeO<sub>3</sub>-xBaTiO<sub>3</sub> ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, **92(12)**: 2957.
- [3] WAN Y, LI Y, LI Q, *et al.* Microstructure, ferroelectric, piezoelectric, and ferromagnetic properties of Sc-modified BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> multiferroic ceramics with MnO<sub>2</sub> addition. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, **97(6)**: 1809.
- [4] LEE M H, KIM D J, PARK J S, *et al.* High-performance lead-free piezoceramics with high curie temperatures. *Adv. Mater.*, 2015, **27(43)**: 6976.
- [5] ICHIRO FUJII S W. Structural and electrical characteristics of potential candidate lead-free BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> piezoelectric ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2017, **122**: 164105.
- [6] ZHANG S, YU F. Piezoelectric materials for high temperature sensors. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94(10)**: 3153.
- [7] SHI Y, DONG X, ZHAO K, *et al.* Potential high-temperature piezoelectric ceramics with remarkable performances enhanced by the second-order Jahn-Teller effect. *ACS Appl. Mater. & Interf.*, 2021, **13(12)**: 14385.
- [8] KE Q, LOU X, WANG Y, *et al.* Oxygen-vacancy-related relaxation and scaling behaviors of Bi<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.98</sub>Mg<sub>0.02</sub>O<sub>3</sub> ferroelectric thin films. *Phys. Rev. B*, 2010, **82(2)**: 024102.
- [9] VERWEIJ H. Thermodynamics and transport of ionic and electric defects in crystalline oxides. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80(9)**: 2175.
- [10] ZHENG T, WU J, XIAO D, *et al.* Recent development in lead-free perovskite piezoelectric bulk materials. *Prog. in Mater. Sci.*, 2018, **98**: 552.
- [11] WANG T, JIN L, TIAN Y, *et al.* Microstructure and ferroelectric properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-modified BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> lead-free ceramics for energy storage. *Mater. Lett.*, 2014, **137**: 79.
- [12] QI X D, DHO J, TOMOV R, *et al.* Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped BiFeO<sub>3</sub>. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86(6)**: 062903.
- [13] WEFRING E T, EINARSRUD M A, GRANDE T. Electrical conductivity and thermopower of (1-x)BiFeO<sub>3</sub>-xBi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> (x = 0.1, 0.2) ceramics near the ferroelectric to paraelectric phase transition. *Phys. Chem. Chem. Phys.: PCCP*, 2015, **17(14)**: 9420.
- [14] ZHU L F, SONG A, ZHANG B P, *et al.* Boosting energy storage performance of BiFeO<sub>3</sub>-based multilayer capacitors via enhancing ionic bonding and relaxor behavior. *J. Mater. Chem. A*, 2022, **10(13)**: 7382..
- [15] ZENG F, FAN G, HAO M, *et al.* Conductive property of BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> ferroelectric ceramics with high Curie temperature. *J. Alloys and Compd.*, 2020, **831**: 154853.
- [16] VALANT M. Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline BiFeO<sub>3</sub>. *Chem. Mater.*, 2007, **19(22)**: 5431.
- [17] SOSNOWSKA I, NEUMAIER T P, STEICHELE E. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1982, **15(23)**: 4835.
- [18] PALAI R, KATIYAR R S, SCHMID H, *et al.* β phase and γ-β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 2008, **77(1)**: 014110.
- [19] GHEORGHIU F P, IANCULESCU A, POSTOLACHE P, *et al.* Preparation and properties of (1-x)BiFeO<sub>3</sub>-xBaTiO<sub>3</sub> multiferroic ceramics. *J. Alloys and Compd.*, 2010, **506(2)**: 862.
- [20] WANG G, LI J, ZHANG X, *et al.* Ultrahigh energy storage density lead-free multilayers by controlled electrical homogeneity. *Energ. Environ. Sci.*, 2019, **12(2)**: 582.
- [21] MORRISON F D, SINCLAIR D C, WEST A R. Characterization of lanthanum-doped barium titanate ceramics using impedance spectroscopy. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84(3)**: 531.
- [22] SUNDARAKANNAN B, KAKIMOTO K, OHSATO H. Frequency and temperature dependent dielectric and conductivity behavior of KNbO<sub>3</sub> ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2003, **94(8)**: 5182.
- [23] IRVINE J T S. Electroceramics characterization by impedance spectroscopy. *Adv. Mater.*, 1990, **2(3)**: 132.
- [24] JEBARI H, TAHIRI N, BOUJNAH M, *et al.* Structural, optical, dielectric, and magnetic properties of iron-sillenite Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>. *Appl. Phys. A*, 2022, **128(9)**: 842.
- [25] JIANG T, WANG Y, GUO Z, *et al.* Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> piezoelectric catalyst with built-in electric fields that was prepared via photochemical self-etching of Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> for 4-chlorophenol degradation. *J. Cleaner Prod.*, 2022, **341**: 130908.
- [26] SEI K K, MASARU M, HIROAKI Y. Electrical anisotropy and plausible explanation for dielectric anomaly of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> single crystal. *Mater. Res. Bull.*, 1996, **31(1)**: 121.
- [27] AUCIELLO O, KRAUSS A R, IM J, *et al.* Studies of film growth processes and surface structural characterization of ferroelectric memory-compatible SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> layered perovskites via *in situ*, real-time ion-beam analysis. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69(18)**: 2671.
- [28] WASER R. Grain boundaries in dielectric and mixed-conducting ceramics. *Acta Mater.*, 2000, **48(4)**: 797.
- [29] YOON S H, RANDALL C A, HUR K H. Influence of grain size on impedance spectra and resistance degradation behavior in acceptor (Mg)-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, **92(12)**: 2944.
- [30] REISS G, VANCEA J, HOFFMANN H. Grain-boundary resistance in polycrystalline metals. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **56(19)**: 2100.
- [31] HAILE S M, WEST D L, CAMPBELL J. The role of microstructure and processing on the proton conducting properties of gadolinium-doped barium cerate. *J. Mater. Res.*, 1998, **13(6)**: 1576.
- [32] LUO T. Maxwell-Wagner Polarization Characteristics in BaTiO<sub>3</sub> PVDF Nanocomposites. *High Voltage Engineering*, 2019.
- [33] ZHANG C, CHEN Y, LI X, *et al.* Effect of LiF addition on sintering behavior and dielectric breakdown mechanism of MgO-based microwave dielectric ceramics. *J. Materiomics*, 2021, **7(3)**: 478.
- [34] ABRANTES J C C. Applicability of the brick layer model to describe the grain boundary properties of strontium titanate ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20(10)**: 1603.
- [35] BENNETT N S, BYRNE D, COWLEY A. Enhanced Seebeck coefficient in silicon nanowires containing dislocations. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, **107(1)**: 013903.
- [36] SINGH H, KUMAR A, YADAV K L. Structural, dielectric, magnetic, magnetodielectric and impedance spectroscopic studies of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> ceramics. *Mater. Sci. and Engin.: B*, 2011, **176(7)**: 540.
- [37] LI Q, WEI J, TU T, *et al.* Remarkable piezoelectricity and stable high-temperature dielectric properties of quenched BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017, **100(12)**: 5573.
- [38] WANG L, LIANG R, ZHOU Z, *et al.* Electrical conduction mechanisms and effect of atmosphere annealing on the electrical properties of BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019, **39(15)**: 4727.
- [39] MURAKAMI S, AHMED N T A F, WANG D, *et al.* Optimising dopants and properties in BiMeO<sub>3</sub> (Me = Al, Ga, Sc, Y, Mg<sub>2/3</sub>Nb<sub>1/3</sub>, Zn<sub>2/3</sub>Nb<sub>1/3</sub>, Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>) lead-free BaTiO<sub>3</sub>-BiFeO<sub>3</sub> based ceramics for actuator applications. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, **38(12)**: 4220.
- [40] MURAKAMI S, WANG D, MOSTAED A, *et al.* High strain (0.4%) Bi(Mg<sub>2/3</sub>Nb<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>-BiFeO<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics and multilayers. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2018, **101(12)**: 5428.