

Li 掺杂 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Hf}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ga}_{1/7}\text{Li}_{(1/7-x)})\text{O}_3$ 高熵陶瓷的制备及介电性能研究

张晓燕^{1,2,3}, 杜强^{1,2}, 闫金华^{1,2}, 齐西伟^{3,4}

(1. 东北大学, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 东北大学秦皇岛分校, 河北 秦皇岛 066004)

(3. 东北大学秦皇岛分校 河北省电介质与电解质功能材料重点实验室, 河北 秦皇岛 066004)

(4. 华北理工大学, 河北 唐山 063210)

摘要: 采用固相法制备了 BaMO_3 基钙钛矿型高熵陶瓷 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Hf}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ga}_{1/7}\text{Li}_{(1/7-x)})\text{O}_3$ ($x=0\%$, 2.3%, 5.3%, 8.3%, 11.3%), 并研究了 Li 含量对高熵陶瓷物相结构、微观形貌及介电性能的影响。结果表明, Li 含量对陶瓷结构的影响不大, 陶瓷均保持立方钙钛矿结构, 且无杂相产生; 陶瓷的晶粒尺寸相对较均匀。当 $x=0\%$ 时, 即 B 位七元等摩尔比 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Hf}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ga}_{1/7}\text{Li}_{1/7})\text{O}_3$ 高熵陶瓷, 在频率 100 Hz 条件下, 其介电常数达到了最大值 2920, 相较于已报道的不掺 Li 的六元高熵钙钛矿陶瓷 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1/6}\text{Sn}_{1/6}\text{Zr}_{1/6}\text{Hf}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ga}_{1/6})\text{O}_3$ 提高了近 50 倍。

关键词: 高熵陶瓷; 钙钛矿; 介电性能

中图分类号: TQ174.75+8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)03-0977-06

基于高熵理念开发的高熵材料, 打破了传统的材料设计理念, 成为未来材料领域发展的方向。高熵材料的研究可以追溯到 2004 年^[1,2], 并且基于高熵理念首先诞生的是高熵合金(HEAs)。高熵合金由于在热力学上的高熵效应、动力学上的迟缓扩散效应、结构上的晶格畸变效应及性能上的鸡尾酒效应, 一经提出, 便受到了学术界广泛的关注。自诞生以来, 国内外学者从制备工艺、成分设计、显微结构、性能及应用等方面对其展开了大量研究, 发表了数千篇研究论文^[3], 并制备出很多性能优异的高熵合金材料^[4-8], 推动了国内外高熵合金材料的蓬勃发展。

2014 年, Murty 等^[9]指出在陶瓷中也存在混合熵效应, 提出了高熵陶瓷的概念, 并认为高熵陶瓷具有优异的物理和力学性能。国内外学者相继开发出了许多性能优异的高熵氮化物陶瓷^[10]、高熵碳化物陶瓷^[11]、高熵硼化物陶瓷^[12]、高熵硅化物陶瓷^[13]等非氧化物高熵陶瓷。而氧化物高熵陶瓷材料则是在 2015 年, 由 Rost 等人^[14]首次提出, 并成功创造了一种由 5 种不同金属离子构成的具备岩盐结构的单相高熵氧化物陶瓷 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ 。到目前为止, 已经相继开发出了包括岩盐结构在内的许多结构的氧化物高熵陶

瓷材料, 例如 Zhou 等^[15]制备的具有焦绿石结构的 $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 高熵陶瓷, Chen 等^[16]开发的具有萤石结构的 $(\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_2$ 高熵陶瓷, 中科院金属研究所王京阳团队^[17]制备的稀土硅酸盐结构的 $(\text{Y}_{1/4}\text{Ho}_{1/4}\text{Er}_{1/4}\text{Yb}_{1/4})_2\text{SiO}_5$ 高熵陶瓷, Pu 等^[18]制备的系列钙钛矿型 $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Me}_{0.2})\text{O}_3$ 高熵陶瓷, 以及国外 Dabrowa 等^[19]首次开发的尖晶石结构的 $(\text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni})_3\text{O}_4$ 高熵陶瓷等等。这些成果的出现, 无疑为未来进一步开发具有优异性能的氧化物高熵陶瓷提供了强大的理论和实际指导作用。

在诸多氧化物陶瓷中, 钙钛矿型 (ABO_3 结构) 氧化物由于具有较宽泛容忍因子 t 的约束, 同时钙钛矿结构内电荷、晶格、轨道和自旋等多自由度的相互耦合, 可以方便地通过离子掺杂或者复合的方法来调节钙钛矿陶瓷的各种性能, 从而在太阳能电池、介电、铁电等方面有着巨大的应用^[20-22]。目前对钙钛矿结构的氧化物高熵陶瓷已取得了一定的进展, 如 Jiang^[23]等结合容忍因子 t 、离子半径差等分析了形成高熵钙钛矿结构的条件, 成功制备了由 13 种阳离子组成的具有钙钛矿结构的氧化物高熵陶瓷; 而 Sarkar 等人^[24]则通过合成的由 10 种过渡族金属和稀土元素组成的钙钛

收稿日期: 2021-03-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51972048); 中央高校基本科研业务专项资金 (N2123003)

作者简介: 张晓燕, 女, 1982 年生, 博士, 副教授, 东北大学秦皇岛分校资源与材料学院, 河北 秦皇岛 066004, 电话: 0335-8053004, E-mail: xyaaa2005@163.com

矿型氧化物高熵陶瓷(Gd, La, Nd, Sm, Y)(Co, Cr, Fe, Mn, Ni)O₃, 证明了体系在循环热处理过程中存在多相到单相的可逆转变, 进一步地证实了熵驱动对钙钛矿结构稳定性的影响。不难看出, 目前对钙钛矿型高熵陶瓷的研究主要集中在结构方面。

在电学性能方面, Pu 等^[18]研究了系列高熵陶瓷 Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.2}Sn_{0.2}Hf_{0.2}Me_{0.2})O₃ (Me=Y³⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, V⁵⁺, Mo⁶⁺, W⁶⁺)的介电性能、阻抗及单极 *P-E* 曲线; Zheng 等^[25]对高熵陶瓷(Ca_{0.2}Sr_{0.2}Ba_{0.2}Pb_{0.2}La_{0.2})TiO₃ 的电导率等电学性能进行了相关研究; Liu 等^[26]研究了高熵陶瓷(Bi_{0.2}Na_{0.2}K_{0.2}Ba_{0.2}Ca_{0.2})TiO₃ 的介电特性, 揭示了陶瓷的弛豫铁电性。从已有文献可以看出, 高熵理念的引入, 有望提高高熵陶瓷介电性能的温度稳定性, 并且有望降低材料的介电损耗。因此, 通过控制构型熵可能对建立高性能可调控的钙钛矿型高熵陶瓷有一定的研究意义。然而, 尽管在电学性能方面已取得了一定进展, 但对电学性能的研究还相对较少, 对不同陶瓷材料的介电性能, 如介电损耗机制、漏电流及其漏电流传导机制还需要进行相关研究。为此, 本研究以 *B* 位 BaMO₃ 基高熵钙钛矿陶瓷为研究对象, 设计名义组成为 Ba(Ti_{1/7}Sn_{1/7}Zr_{1/7}Hf_{1/7}Nb_{1/7}Ga_{1/7}Li_(1/7-x))O₃ (*x*=0%, 2.3%, 5.3%, 8.3%, 11.3%)的高熵陶瓷, 探究按化学计量比及非化学计量比时 Li 含量对七元高熵陶瓷物相结构、显微组织及电学性能的影响, 并对材料的介电损耗机制及漏电流传导机制进行相关研究。

1 实验

采用固相法制备钙钛矿型 Ba(Ti_{1/7}Sn_{1/7}Zr_{1/7}Hf_{1/7}Nb_{1/7}Ga_{1/7}Li_(1/7-x))O₃ (*x*=0%, 2.3%, 5.3%, 8.3%, 11.3%, 摩尔分数, 下同)高熵氧化物陶瓷材料。首先准确称量分析纯原料 BaCO₃(99.9%, 国药集团化学试剂有限公司, 以下简称国药集团), TiO₂(99.99%, 国药集团), SnO₂(99.95%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司), ZrO₂(99.9%, 国药集团), HfO₂(99.9%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司), Nb₂O₅(99.95%, 国药集团), Ga₂O₃(99.99%, 国药集团)和 Li₂CO₃(99.99%, 国药集团), 放入装有一定比例氧化锆球的球磨罐中, 以无水乙醇为球磨介质, 按 30 r/min 的球磨速率球磨 12 h。烘干、研磨、过筛后, 在 1350 °C 预烧 2 h, 随炉冷却至室温后得到 Ba(Ti_{1/7}Sn_{1/7}Zr_{1/7}Hf_{1/7}Nb_{1/7}Ga_{1/7}Li_(1/7-x))O₃ 粉体材料。将预烧后的粉体研磨, 加入质量分数为 5.0% 的聚乙烯醇造粒, 过 90# 筛网, 获得尺寸均匀的颗粒。随后在 6 MPa 的压力下压制成直径为 10 mm, 厚度为 1~2 mm 的圆柱形素胚。最后在马弗炉中按 2 °C/min 的升温速度, 在 500 °C 保温 4 h 后, 升温到

1500 °C 并保温 3 h, 随炉冷却后得到 Ba(Ti_{1/7}Sn_{1/7}Zr_{1/7}Hf_{1/7}Nb_{1/7}Ga_{1/7}Li_(1/7-x))O₃ 高熵陶瓷样品。将烧好的陶瓷片先后在 800#、1500#、2000# 的砂纸上打磨、抛光后, 在其表面涂覆导电银浆, 500 °C 下保温 0.5 h, 以便进行介电性能和漏电流的测试。

采用日本理学 Smart Lab 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的晶体结构, 扫描范围为 20°~80°, 扫描速率为 5°/min。采用德国 ZEISS SUPRA-55 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察陶瓷样品断面的微观形貌, 测试前进行喷金处理。使用美国 FEI 公司的 Tecnai G2 F20S-TWIN 型场发射透射电镜(TEM)观察陶瓷样品的高分辨晶格条纹。采用 Kratos Axis Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱(XPS)分析元素的组成和价态, 并以 C 1s 的 248.8 eV 结合能去校正电荷。利用美国 Radiant 公司铁电分析仪测试样品的漏电流密度, 所加电场为 20 kV/cm。采用安捷伦公司生产的 E4980A 阻抗分析仪测试样品的介电常数和介电损耗, 测试的频率范围为 20 Hz~1 MHz。

2 结果与讨论

2.1 物相与结构分析

图 1 为 Ba(Ti_{1/7}Sn_{1/7}Zr_{1/7}Hf_{1/7}Nb_{1/7}Ga_{1/7}Li_(1/7-x))O₃ (*x*=0%, 2.3%, 5.3%, 8.3%, 11.3%)高熵陶瓷的 XRD 图谱, 为了清楚地观察衍射峰的变化趋势, 在 29°~32° 进行局部慢扫, 如图 1b 所示。由图 1a 可以看出, 在现有 Li⁺含量和烧结温度下, 所得陶瓷均能形成单相钙钛矿型固溶体, 表明 Li⁺含量对高熵陶瓷相组成的影响并不大, 即使在 Li⁺含量偏离正常七元化学计量比的情况下, 均能形成稳定的高熵陶瓷。进一步分析 XRD 结果发现, 该陶瓷与立方相 BaSnO₃ 结构(PDF 卡片为 No.15-0780)相吻合。由图 1b 可以看出, 随着 Li⁺的含量的增加, (110) 衍射峰出现了微弱的左移。这是由于 6 配位的 Li⁺的离子半径为 0.076 nm, 其半径大于 *B* 位元素的离子半径, 导致材料的晶面间距增大, 晶格常数增加, 这也证明 Li⁺的掺杂占据 *B* 位元素的晶格格点位置。

为了进一步确定高熵陶瓷的晶体结构, 选取了 *x*=0% 的 *B* 位等摩尔的七元高熵陶瓷 Ba(Ti_{1/7}Sn_{1/7}Zr_{1/7}Hf_{1/7}Nb_{1/7}Ga_{1/7}Li_{1/7})O₃ 作为典型样品, 得到其高分辨透射电镜照片, 如图 2 所示。从图中可以观察到明显的晶格条纹, 且晶面间距均匀, 表明得到了结晶程度良好的单相陶瓷样品。进一步对所选区域的晶格结构进行傅里叶变换, 通过对衍射斑点分析可知, 该样品对应于立方相钙钛矿结构 BaSnO₃ 的[110]方向。进一步印证了所得高熵陶瓷为立方相钙钛矿结构。

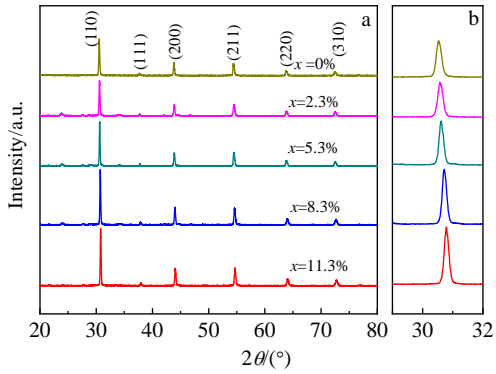


图 1 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Hf}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ga}_{1/7}\text{Li}_{(1/7-x)})\text{O}_3$ 高熵陶瓷的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Hf}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ga}_{1/7}\text{Li}_{(1/7-x)})\text{O}_3$ high-entropy ceramics: (a) $20^\circ \sim 80^\circ$ and (b) enlarged patterns in $29^\circ \sim 32^\circ$

2.2 微观形貌

为了观察陶瓷样品断面的微观形貌,对 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Hf}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ga}_{1/7}\text{Li}_{(1/7-x)})\text{O}_3$ 高熵陶瓷进行了 SEM 分析,如图 3 所示。从图 3 中可以明显看出,与已报道的没有掺杂 Li 元素的六元高熵陶瓷 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1/6}\text{Sn}_{1/6}\text{Zr}_{1/6}\text{Hf}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ga}_{1/6})\text{O}_3$ 相比^[27],Li 元素的加入,陶瓷晶粒尺寸变化不大,且不同 Li 含量对陶瓷的晶粒尺寸

影响并不明显。然而,Li 元素的加入,使陶瓷出现较为明显的结块现象。这可能是由于碳酸锂在预烧过程分解不完全,而本身的熔点又比较低,在烧结过程中易形成液相,从而促进了晶粒长大;由于 Li 的掺入,导致氧空位的增加,存在一定的晶格畸变,大量缺陷的存在,也有可能导导致晶粒长大;此外,1500 °C 烧结时可能造成陶瓷材料发生部分过烧现象。这是因为前期虽然在 1500 °C 时获得了稳定且较致密的立方相钙钛矿型 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1/6}\text{Sn}_{1/6}\text{Zr}_{1/6}\text{Hf}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ga}_{1/6})\text{O}_3$ 高熵陶瓷,

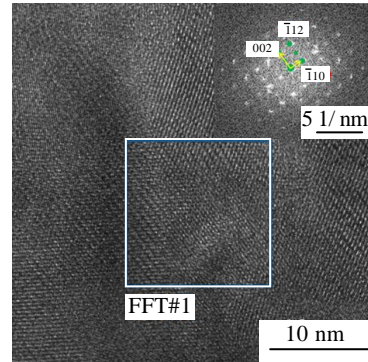


图 2 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Hf}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ga}_{1/7}\text{Li}_{1/7})\text{O}_3$ 高熵陶瓷的高分辨 TEM 照片

Fig.2 HR-TEM image of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Hf}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ga}_{1/7}\text{Li}_{1/7})\text{O}_3$ high-entropy ceramic

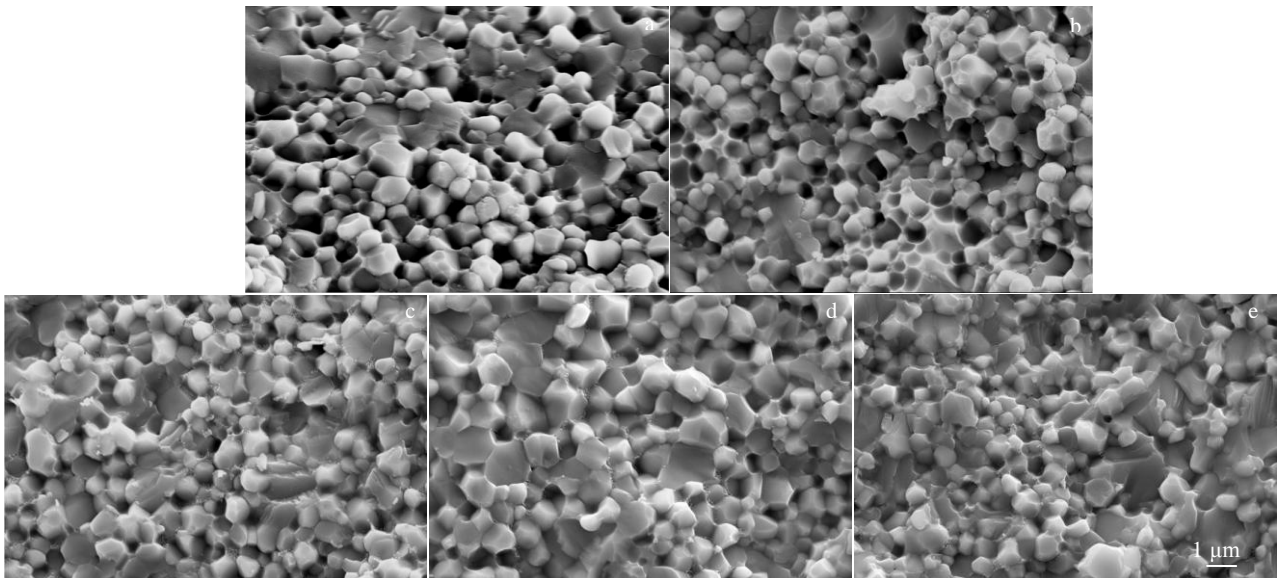


图 3 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Hf}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ga}_{1/7}\text{Li}_{(1/7-x)})\text{O}_3$ 高熵陶瓷 SEM 照片

Fig.3 SEM images of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Hf}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ga}_{1/7}\text{Li}_{(1/7-x)})\text{O}_3$ high-entropy ceramics: (a) $x=0\%$, (b) $x=2.3\%$, (c) $x=5.3\%$, (d) $x=8.3\%$, and (e) $x=11.3\%$

但是 Li 元素的加入所带来的组元数的增加,提高了系统的混合熵,根据热力学基本公式可知,样品的成相温度可能会有所降低。

2.3 XPS 分析

为了分析 Li 含量对陶瓷样品中易变价元素价态的影响,对 $x=0\%$ 的高熵陶瓷样品 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Hf}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ga}_{1/7}\text{Li}_{1/7})\text{O}_3$ 进行了 XPS 测试,结果如图 4 所示,其中图 4a、4b、4c、4d 分别对应 Ti 2p、Sn 3d、Nb 3d 和 O 1s 的特征精细谱。通过分峰拟合后可以看出,Ti 2p 的 XPS 光谱(图 4a)存在 2 个峰(459.5 eV、459.8 eV),显示为 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 的轨道自旋分裂,且 2 个峰都是对称的,表明在七元高熵陶瓷中不存在 Ti^{3+} [28]。由图 4b 可以看出,Sn 的 3d 峰由 Sn $3d_{3/2}$ 和 Sn $3d_{5/2}$ 组成,存在明显的轨道自旋分裂,且 2 个峰均为四价锡所对应峰的位置 [29]。由图 4c 可以看出,只存在 Nb^{5+} 的 2 个自旋轨道双峰 [30],表明 Nb 离子价态为 +5 价,没有了 Nb^{3+} 的存在。由图 4d 可以看出,O 1s 的峰包含 3 个部分,其中结合能位于 531 eV 处的峰对应为晶格氧,533.3 eV 处对应的吸附氧的峰,在 532.4 eV 处出现的拟合峰,对应为空气或水蒸气中的氧 [31,32]。与无 Li 元素的六元 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1/6}\text{Sn}_{1/6}\text{Zr}_{1/6}\text{Hf}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ga}_{1/6})\text{O}_3$ 高熵陶瓷的 XPS 结果对比(见图 1)可以看出,吸附氧和晶格氧的面积比(77:23)较六元体系(63:27)有所上升,说明吸附氧含量升高,进而表明体系内氧空位的增加,这可能是由于元素 Li 的掺入引起的电荷补偿导致的 [33]。

2.4 电学性质

图 5 为 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Hf}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ga}_{1/7}\text{Li}_{(1/7-x)})\text{O}_3$ 高熵陶瓷在室温的介电性能随频率的变化关系。从图 5a 可以明显看出,高熵陶瓷的介电常数呈现比较明显

的频率色散现象,即在较低频率下,随着频率的不断升高,其介电常数不断降低,在较高频率时趋于稳定。对比已报道的高熵陶瓷 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1/6}\text{Sn}_{1/6}\text{Zr}_{1/6}\text{Hf}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ga}_{1/6})\text{O}_3$ 的介电常数发现 [27], Li^+ 的加入,明显提高了材料的介电常数,并且随着 Li 含量的增加,材料的介电常数不断增大,在 $x=0\%$ 时达到最大。例如,在 100 Hz 时,该陶瓷的介电常数为 2920,比不掺杂 Li 的六元组分(57.3)提高了近 50 倍。这一结论与 B éardan 等人 [34] 的研究结果相一致。这可能与高熵陶瓷中 Nb^{5+} 、 Ga^{3+} 与 Li^+ 之间的价电补偿机制有关;同时氧空位的增加,导致一定的晶格畸变,使介电常数得到了显著提高。

由图 5b 可以看出,介电损耗也存在频率色散现象,非常有意思的是,当 $x=0\%$ 、2.3% 时,即 Li 含量为 14.3% 和 12% 时,介电损耗峰呈现宽化,展现弥散特性。在 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Hf}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ga}_{1/7}\text{Li}_{(1/7-x)})\text{O}_3$ 高熵陶瓷中,由于 Li^+ 掺入会引起缺陷的出现,使得晶体内部不可避免地存在着电子、空位以及一些弱束缚的离子。根据各种损耗机制对介电损耗的贡献 [35] 可以看出, Li 含量较少时,损耗机制以电导损耗为主,表明在外电场作用下,存在带电粒子移动而形成漏导电流,从而引起了介电损耗。随着 Li 含量的增加($x=0\% \sim 11.3\%$),介电损耗曲线形状发生了明显改变,当 $x=2.3\%$ 和 $x=0\%$ 时,材料的损耗机制由原来的电导损耗为主变为慢极化损耗为主。表明 Li 含量的增加,产生大量自由电子,在电场的作用下,使材料极易发生松弛极化等过程,产生极化损耗,增加了陶瓷材料的介电损耗。由此可见, Li 含量的不同可以引起材料介电损耗机制的变化。

图 6a 为不同 Li 掺杂量下 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Hf}_{1/7}$

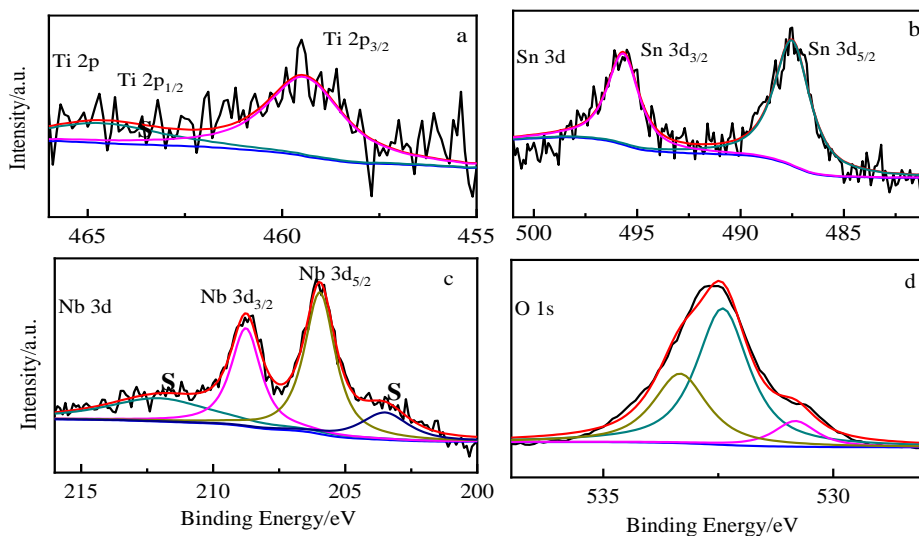


图 4 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Hf}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ga}_{1/7}\text{Li}_{1/7})\text{O}_3$ 高熵陶瓷 XPS 图谱

Fig.4 XPS spectra of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1/7}\text{Sn}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Hf}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ga}_{1/7}\text{Li}_{1/7})\text{O}_3$ high-entropy ceramics: (a) Ti, (b) Sn, (c) Nb, and (d) O

Nb_{1/7}Ga_{1/7}Li_(1/7-x))O₃ 高熵陶瓷的漏电流密度(J)随电场(E)的变化曲线。从图 6a 中可以明显看出, 材料的漏电流密度随着锂含量的升高而不断增加。这可能是由于 Li⁺的掺入导致了氧空位的增加, 增大了晶格畸变, 大量的缺陷偶极子无法继续稳定存在, 很容易发生电子的自由移动, 从而使漏导增加, 与前述 XPS 结果相

一致。为了进一步明确陶瓷材料的漏电流传导机制, 对图 6a 中的漏电流密度(J)随电场(E)的变化以双对数坐标 $\ln J$ 对 $\ln E$ 做图, 如图 6b 所示。结果发现, 所拟合的曲线均展现出直线关系, 其拟合斜率值接近于 1, 这表明所得陶瓷的漏电流密度传导机制以欧姆传导机制为主, 而非空间电荷限制的传导。

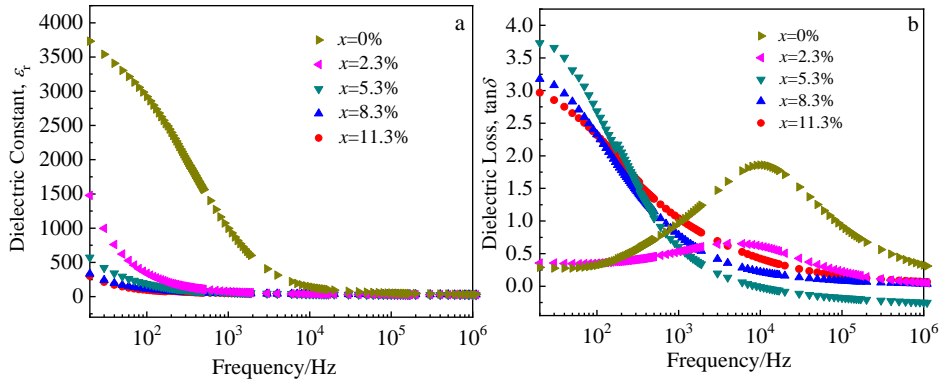


图 5 Ba(Ti_{1/7}Sn_{1/7}Zr_{1/7}Hf_{1/7}Nb_{1/7}Ga_{1/7}Li_(1/7-x))O₃ 高熵陶瓷介电性能随频率的变化

Fig.5 Dielectric properties as function of frequency of Ba(Ti_{1/7}Sn_{1/7}Zr_{1/7}Hf_{1/7}Nb_{1/7}Ga_{1/7}Li_(1/7-x))O₃ high-entropy ceramics: (a) dielectric constant and (b) tanδ

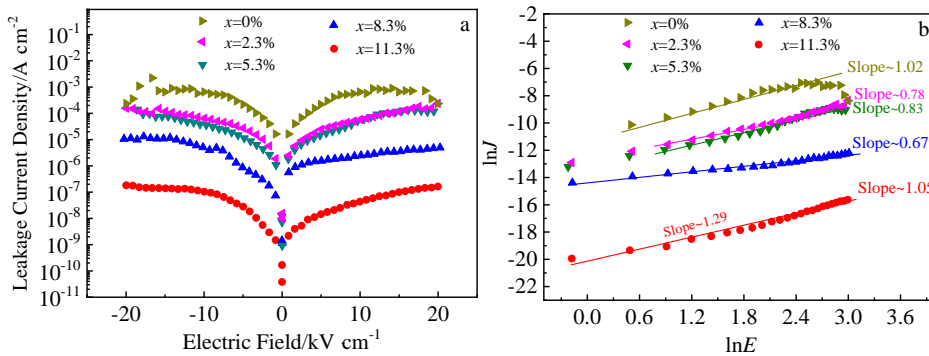


图 6 Ba(Ti_{1/7}Sn_{1/7}Zr_{1/7}Hf_{1/7}Nb_{1/7}Ga_{1/7}Li_(1/7-x))O₃ 高熵陶瓷的漏电流密度及 $\ln J$ 与 $\ln E$ 变化

Fig.6 Leakage current density (a) and $\ln J$ vs $\ln E$ (b) of Ba(Ti_{1/7}Sn_{1/7}Zr_{1/7}Hf_{1/7}Nb_{1/7}Ga_{1/7}Li_(1/7-x))O₃ high-entropy ceramics

3 结 论

1) 即使在 Li 含量偏离正常化学计量比的情况下, 均成功得到了稳定的单相立方钙钛矿结构的氧化物高熵陶瓷, 表明 Li⁺含量对高熵陶瓷结构的影响不大, 由于多组元阳离子的协同作用, 使得七元高熵陶瓷体系很稳定。

2) Li⁺含量对 Ba(Ti_{1/7}Sn_{1/7}Zr_{1/7}Hf_{1/7}Nb_{1/7}Ga_{1/7}Li_(1/7-x))O₃ 高熵氧化物陶瓷的晶粒尺寸影响并不明显。

3) 随着 Li 含量的增加, 陶瓷的介电性能得到了改善, 在频率 100 Hz 条件下等摩尔比的七元体系的介电常数达到 2920, 比不掺杂 Li⁺的六元体系的 57.3 提高了近 50 倍。

4) Li⁺的掺入导致了氧空位的增加, 漏导增加显著, 且以欧姆传导机制为主。

参考文献 References

[1] Cantor B, Chang I T H, knight P *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 375-377 (1): 213
 [2] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6 (5): 299
 [3] Miracle D B, Senkov O N. *Acta Materialia*[J], 2017, 122: 448
 [4] Mishra K, Sahay R P P, Rohit R S. *Journal of Materials Science*[J], 2019, 54(5): 4433
 [5] Chen L B, Wei R, Tang K *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 716: 150
 [6] Wang Ruixin(王睿鑫), Tang Yu(唐宇), Li Yongyan(李永彦) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程), 2020, 49 (7): 2417
 [7] Zhang F, Wu Y, Lou H B *et al. Nature Communications*[J], 2017, 8: 15 687

- [8] Li C Z, Li Q, Li M C *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 791: 947
- [9] Murty B S, Yeh J W, Ranganathan S. *High-entropy Alloys*[M]. London: Butterworth-Heinemann, 2014: 133
- [10] Feng X G, Zhang K F, Zheng Y G *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2020, 239: 121 991
- [11] Yan X L, Constantin L, Lu Y F *et al.* *Journal of American Ceramic Society*[J], 2018, 101: 4486
- [12] Gild J, Zhan Y Y, Harrington T *et al.* *Scientific Reports*[J], 2016, 6: 37 946
- [13] Gild J, Braun J, Kaufmann K *et al.* *Journal of Materiomics*[J], 2019, 5: 337
- [14] Rost C M, Sachet E, Borman T *et al.* *Nature Communications* [J], 2015, 6: 8485
- [15] Zhou L, Li F, Liu J X *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2020, 40: 5731
- [16] Chen K P, Pei X T, Tang L *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2018, 38 (11): 4161
- [17] Ren X M, Tian Z L, Zhang J *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2019, 168: 47
- [18] Zhou S Y, Pu Y P, Zhang Q W *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 46(6): 7430
- [19] Dąbrowa J, Stygar M, Mikuła A *et al.* *Materials Letters*[J], 2018, 216: 32
- [20] Minh N Q. *Journal of American Ceramic Society*[J], 1993, 76(3): 563
- [21] Zhang M, Zhang X Y, Das S *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2019, 7(34): 10 551
- [22] Hu Q B, Chang D H, Su J F *et al.* *Physics Letters A*[J], 2020, 384(27): 126 680
- [23] Jiang S C, Hu T, Gild J *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2018, 142: 116
- [24] Sarkar A, Djenadic R, Wang D *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2018, 38 (5): 2318
- [25] Zheng Y P, Zou M C, Zhang W Y *et al.* *Journal of Advanced Ceramics*[J], 2021, 10(2): 377
- [26] Liu J, Ren K, Ma C Y *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 46(12) : 20 576
- [27] Du Q, Yan J H, Zhang X Y *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2020, 31: 7760
- [28] Wang Z P, Zhang L X, Kang R R *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 846: 156 308
- [29] Rajasekaran P, Arivanandhan M, Kumaki Y *et al.* *Cryst Eng Comm*[J], 2020, 22: 5363
- [30] Gillot C, Michenaud J P, Maglione M *et al.* *Solid State Communications*[J], 1992, 84(11): 1033
- [31] Gao A M, Lin P Y, Tu J *et al.* *Chinese Journal of Chemical Physics*[J], 2004, 17(4): 485
- [32] Jena H, Mittal V K, Bera S *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2008, 254(21): 7074
- [33] Osenciat N, Bérardan D, Dragoe D *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2019, 102(10): 6156
- [34] Bérardan D, Franger S, Meena A K *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 24(4): 9536
- [35] Li Wang(李旺). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Nanchang: Nanchang University, 2013

Preparation and Dielectric Properties of Li-Doped Ba(Ti_{1/7}Sn_{1/7}Zr_{1/7}Hf_{1/7}Nb_{1/7}Ga_{1/7}Li_(1/7-x))O₃ High Entropy Ceramics

Zhang Xiaoyan^{1,2,3}, Du Qiang^{1,2}, Yan Jinhua^{1,2}, Qi Xiwei^{3,4}

(1. Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. Northeastern University at Qinhuangdao Branch, Qinhuangdao 066004, China)

(3. Key Laboratory of Dielectric and Electrolyte Functional Material, Hebei Province, Northeastern University at Qinhuangdao Branch, Qinhuangdao 066004, China)

(4. North China of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: Based on perovskite ceramic BaMO₃, a series of Li-doped high-entropy ceramics Ba(Ti_{1/7}Sn_{1/7}Zr_{1/7}Hf_{1/7}Nb_{1/7}Ga_{1/7}Li_(1/7-x))O₃ (x=0%, 2.3%, 5.3%, 8.3%, 11.3%, mole fraction) were prepared by solid state reaction. The effects of Li content on the high entropy ceramic phase structure, microstructure and dielectric properties were investigated. The results show that the grain sizes of these ceramics are uniform, and the effect of Li content on the structure of ceramics is not significant. All ceramics are of cubic perovskite structure without obvious impurity phase. When x=0%, the ceramic is represented as seven-component equimolar high entropy ceramic Ba(Ti_{1/7}Sn_{1/7}Zr_{1/7}Hf_{1/7}Nb_{1/7}Ga_{1/7}Li_{1/7})O₃, which exhibits excellent dielectric properties, with dielectric constant reaching the maximum value of 2920 under the frequency of 100 Hz, nearly 50 times as much as the value of Li-undoped six-component equimolar high entropy ceramic Ba(Ti_{1/6}Sn_{1/6}Zr_{1/6}Hf_{1/6}Nb_{1/6}Ga_{1/6})O₃.

Key words: high-entropy ceramics; perovskite; dielectric properties

Corresponding author: Qi Xiwei, Ph. D., Professor, North China of Science and Technology, Tangshan 063210, P. R. China, Tel: 0086-315-8805005, E-mail: qixiwei@mail.neu.edu.cn