

钙钛矿型 $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ 高熵氧化物陶瓷的制备及性能研究

张晓燕^{1,2,3}, 刘馨玥^{1,2}, 闫金华^{1,2}, 谷耀行^{1,2}, 齐西伟^{3,4}

(1. 东北大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110819; 2. 东北大学秦皇岛分校 资源与材料学院, 秦皇岛 066004; 3. 河北省电介质与电解质功能材料重点实验室, 秦皇岛 066004; 4. 华北理工大学 冶金与能源学院, 唐山 063210)

摘要: 高熵陶瓷是近年来在高熵合金基础上逐渐发展起来的一种新的陶瓷材料体系, 它的出现为开发具有优异性能的非金属材料提供了新的理念和路线。本研究采用固相烧结法制备 A 位等摩尔比的钙钛矿型高熵氧化物陶瓷 $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$, 并探索了烧结温度对高熵陶瓷的物相结构及电学性能的影响。结果表明, 陶瓷经现有温度烧结后均表现为立方钙钛矿结构, 并且展现出良好的绝缘性, 其漏电流密度在 $10^{-8}\sim 10^{-6}$ A/cm²数量级。尽管随烧结温度的升高, 陶瓷的晶粒尺寸不断增大, 但该显微结构与介电性能的关联并不显著。当烧结温度为 1350 °C 时, 介电常数出现最大值, 在频率为 100 Hz 下, 介电常数约为 230。同时, 该高熵陶瓷的介电温谱表明陶瓷存在弛豫行为, 其介电常数的弛豫峰随着频率的增加向高温方向移动。

关键词: 高熵陶瓷; 钙钛矿; 介电性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation and Property of High-entropy $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ Perovskite Ceramics

ZHANG Xiaoyan^{1,2,3}, LIU Xinyue^{1,2}, YAN Jinhua^{1,2}, GU Yaohang^{1,2}, QI Xiwei^{3,4}

(1. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Resources and Materials, Northeastern University at Qinhuangdao Branch, Qinhuangdao 066004, China; 3. Key Laboratory of Dielectric and Electrolyte Functional Material, Qinhuangdao 066004, China; 4. College of Metallurgy and Energy, North China of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: High entropy ceramic is a kind of ceramic developed based on the high entropy alloy in recent years. The appearance of high entropy ceramics provides a new concept and route for developing non-metallic materials with excellent properties. In present work, a series of high-entropy ceramics with a molar ratio of A site— $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ were successfully synthesized by solid state reaction. The effects of sintering temperature on phase, microstructure and electric properties were investigated. Results show that the high-entropy ceramics sintered at current temperatures are of cubic perovskite structure, and exhibit excellent insulation, with low leakage current density of J value around $10^{-8}\sim 10^{-6}$ A/cm². Although the grain size increases with the increase of sintering temperature, the correlation between microstructure and dielectric properties of $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$

收稿日期: 2020-08-28; 收到修改稿日期: 2020-09-29; 网络出版日期: 2020-11-02

基金项目: 国家自然科学基金(51972048) National Natural Science Foundation of China (51972048)

作者简介: 张晓燕(1982-), 女, 副教授. E-mail: xyaaa2005@163.com

ZHANG Xiaoyan(1982-), female, associate professor. E-mail: xyaaa2005@163.com

通信作者: 齐西伟, 教授. E-mail: qixiwei@mail.neu.edu.cn

QI Xiwei, professor. E-mail: qixiwei@mail.neu.edu.cn

ceramics is not significant. The dielectric constant reaches its maximum value at 1350 °C, with the value of 230 at the frequency of 100 Hz. Meanwhile, this high-entropy ceramic has relaxation behavior, and the relaxation peak of the permittivity moves towards high temperature with the increase of frequency.

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

高熵概念由我国台湾学者叶均蔚、英国牛津大学的 Cantor 和印度科学研究所的 Ranganathan 各自独立提出^[1-3], 目前已成为国内外材料学术界的研究热点之一。基于高熵概念诞生的高熵合金材料 (HEAs), 以其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^[4], 展现出许多传统材料无法比拟的优异性能, 如高强度、高硬度、耐腐蚀性、高氧化活性及优异的电磁性能等^[5-9], 有望成为解决目前工程领域材料性能瓶颈问题的关键之一。

近年来, 高熵设计理念逐渐拓展到陶瓷研究领域^[10-11], 开发出诸多非氧化物和氧化物高熵陶瓷。如周延春教授课题组开发的多孔高熵碳化物陶瓷 $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}^{[12]}$, 骆建团队开发的具有高硬度的 $(\text{Mo}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{Si}_2^{[13]}$ 及张国军教授团队开发的具有密排六方结构的 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{Si}_2$ 等高熵硅化物陶瓷^[14], 以及具有较好力学性能的高熵硼化物 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$ 等非氧化物高熵陶瓷^[15]。而氧化物高熵陶瓷则是由 Rost 等^[16] 2015 年首次提出, 并成功开发了一种由 5 种不同金属离子构成的具备岩盐结构的单相高熵陶瓷 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$, 为设计复杂的多组分氧化物陶瓷开辟了新的途径。尽管最初对氧化物高熵陶瓷 (HEOs) 的工作主要集中在岩盐结构上, 但目前已相继开发出了许多其他结构的氧化物高熵陶瓷材料^[17-22]。例如陈克丕教授课题组制备的具有萤石结构的高熵陶瓷 $(\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_2^{[18]}$, 张国军教授团队开发的具有焦绿石结构的高熵陶瓷 $(5\text{RE}_{1/5})_2\text{Zr}_2\text{O}_7^{[22]}$, Dabrowa 等^[19] 采用传统陶瓷工艺首次开发的尖晶石结构的高熵陶瓷 $(\text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni})_3\text{O}_4$, 以及 Jiang 等^[20] 合成的具有钙钛矿结构的高熵陶瓷等等。

钙钛矿型 (ABO_3 结构) 氧化物的晶体结构一般由 12 配位的 A 位原子和 6 配位的 B 位原子以及氧八面体组成。由于 A、B 位配位数较多, 阳离子的不同组合就会越多, 不同的排列组合中会存在不同尺寸的 A、B 位阳离子半径, 从而引起容忍因子 t 的变化, 产生晶格畸变, 进而导致钙钛矿结构对称性降低, 使其表现出丰富的物理化学性质, 在太阳

能电池、光催化、质子导体、介电、铁电和多铁等领域^[23-28] 应用前景广泛。基于此, Jiang 等^[20] 将高熵概念延伸到钙钛矿型氧化物, 成功制备了由 13 种阳离子组成的具有钙钛矿结构的高熵氧化物, 并结合容忍因子、原子尺寸差异和混合熵, 分析了形成高熵钙钛矿结构的条件, 为钙钛矿结构的高熵氧化物研究奠定了基础。在此基础上, Biesuz 等^[29] 探究了常规烧结和等离子烧结工艺对钙钛矿结构 $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.94}\text{Y}_{0.06})_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_{3-x}$ 高熵陶瓷结构和性能的影响。而 Sarkar 等^[17] 则成功合成了过渡族金属和稀土元素组成的组元数高达 10 的钙钛矿型高熵陶瓷 $(\text{Gd}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Y})(\text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni})\text{O}_3$, 证明阳离子随机分布, 体系在循环热处理过程中表现出从多相到单相的可逆转变, 这一事实有力地证实了在上述钙钛矿系统中存在熵驱动的结构稳定效应。最近, 蒲永平教授团队^[30] 制备了系列 B 位等摩尔比的钙钛矿型高熵材料 $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Me}_{0.2})\text{O}_3$ ($\text{Me}=\text{Y}^{3+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{V}^{5+}, \text{Mo}^{6+}, \text{W}^{6+}$), 并初步证明了容忍因子对获得纯相高熵陶瓷有重要影响。

尽管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, 但对其电学性能的研究还偏少, 尚需进一步深入探索。Bérardan 等^[31] 在对高熵岩盐结构陶瓷的研究中发现, 掺杂 Li^+ 的高熵陶瓷 $(\text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn})\text{O}$ 呈现出巨介电性能。本工作拟基于具有优良介电性能的钙钛矿型钛酸钡 BaTiO_3 开展高熵陶瓷的研究, 设计用同主族的 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 及稀土 La^{3+} , 为平衡体系内部价态而引入一价的 Li^+ , 与 Ba^{2+} 形成名义组分为 $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ 的五元 A 位等摩尔比高熵陶瓷, 并对其物相结构、微观组织及电学性能和机理进行探究。

1 实验方法

采用传统的固相反应烧结方法制备钙钛矿型 $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ 高熵氧化物陶瓷。首先将分析纯碳酸锂、氧化镧、氧化钡、氧化锶、氧化钙和二氧化钛按化学计量比精确称量后, 放入装有一定比例氧化锆球的球磨罐中, 加入适量无水乙醇, 使用行星式球磨机, 以 30 r/min 的速率球磨 16 h。

得到的前驱体在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥并研磨后,在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 下预烧 2 h,得到 $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ 粉体材料。随后研磨预烧后的粉体,过筛,加入质量分数为 5% 的聚乙烯醇(PVA)粘结剂均匀造粒。过 $160\text{ }\mu\text{m}$ (90 目)筛后,采取干压成型的方式,在 $3\sim 5\text{ MPa}$ 的压力下,将大约 0.4 g 的粉体材料压制成 $\phi 10\text{ mm}\times 1.5\text{ mm}$ 的圆形素胚。最后以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率将素坯升温至 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 后保温 4 h 使其缓慢排胶,再以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $1250\sim 1500\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 3 h,然后随炉冷却至室温,得到 $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ 高熵氧化物陶瓷。

使用日本理学的 Smart Lab 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的物相组成和晶体结构,以连续扫描的方式进行测试,扫描范围 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度为 $5\text{ }^\circ/\text{min}$,步长 0.01° 。采用德国 ZEISS SUPRA-55 型场发射扫描电子显微镜观察陶瓷材料的显微形貌。采用美国 FEI 公司生产的 Tecnai G2 F20 S-TWIN (200 kV)型透射电镜观察陶瓷样品的微观形貌和内部结构。根据阿基米德排水法原理测量陶瓷样品的密度。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 C1s 的 284.8 eV 结合能校正电荷。为了测试电学性能,将陶瓷片的两个表面抛光处理后涂覆银电极, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 0.5 h。使用 Agilent E4980A 射频阻抗分析仪测量样品在低频下的介电常数和介电损耗,并采用同惠 TH2839 阻抗分析仪测试陶瓷的介电温谱特性,测试范围 $25\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ 。使用美国 Radiant 铁电分析仪测试样品的漏电流密度,外加电场为 $20\text{ kV}/\text{cm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 物相与结构分析

图1为在 $1250\sim 1500\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ 高熵陶瓷的 XRD 图谱,从图中可以看出,在现有温度烧结所得高熵陶瓷都能形成单相固溶体,且均表现为钙钛矿结构。借助判断 HEAs 系统中形成单一固溶体相的条件,即原子尺寸差参数 $\delta\leq 6.6\%$ ^[32],可以类似地根据离子半径^[33]及公式(1)(式中 r_{Ai} 表示 A 位第 i 种组元的离子半径, c_i 为 A 位第 i 种组元的摩尔百分比),计算得到 $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ 高熵陶瓷的离子半径差 $\delta=24.5\%$ 。显然,该结果与 HEAs 形成单一固溶体的判据存在显著差异,但与 Jiang 等^[20]的研究结果一致。此外,据文献报道^[20,30],对于钙钛矿型氧化物,

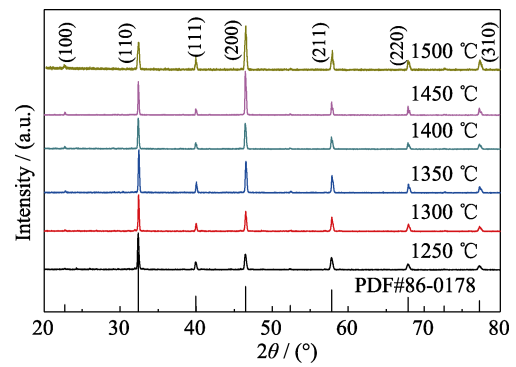


图1 在不同温度烧结 $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ 高熵陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of high entropy $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ ceramic sintered at different temperatures

利用容忍因子 t 来确定其是否形成单相结构更加可靠。根据公式(2)计算了 $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ 高熵陶瓷的容忍因子 t , 其中 R_O 为氧离子半径, R_A 、 R_B 分别代表 A 位和 B 位阳离子半径,考虑到 A 位有多种离子, R_A 为所选离子半径的平均值。计算结果发现 $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ 高熵陶瓷的容忍因子 $t=0.93$, 该值与 Jiang 等^[20]工作中指出的 $t\approx 1$ 时形成稳定单相钙钛矿型高熵陶瓷的结论有一定出入,即可以在 t 更小的情况下形成稳定的单相高熵陶瓷材料。

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i \left(1 - \frac{r_{Ai}}{\sum_{i=1}^N r_{Ai} c_i} \right)^2} \quad (1)$$

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (2)$$

对 XRD 结果做进一步分析发现,所得高熵陶瓷与立方相 SrTiO_3 结构(PDF 86-0178)相吻合。通过对比衍射峰的变化发现,烧结温度为 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 时, (110) 衍射峰为最强峰,随着烧结温度的升高, (110) 衍射峰的强度逐渐降低,而(200)衍射峰强度逐渐增大且增大的趋势十分明显,当烧结温度达到 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 时, (200) 衍射峰已经成为陶瓷的最强衍射峰,表明在晶粒自由生长的情况下,随着烧结温度的升高,沿 (200) 晶面方向发生了择优取向生长。

2.2 微观形貌与陶瓷密度

为了进一步确定 $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ 高熵陶瓷的晶体结构,选取结晶程度较好的 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结的陶瓷作为典型样品,进行高分辨透射电镜分析,如图 2 所示。从图 2 中可以观察到明显的晶格条纹,表明样品结晶状态良好;经测量发现,其

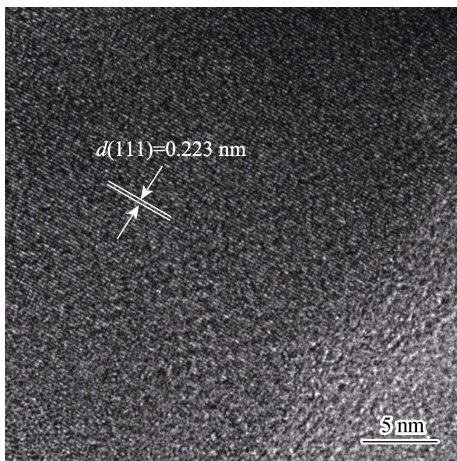


图 2 $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ 高熵陶瓷的高分辨 TEM 照片

Fig. 2 HRTEM image of high entropy $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ ceramic sintered at 1350 °C

晶格间距为 0.223 nm, 与立方相 SrTiO_3 的(111)晶面的晶面间距相对应, 此结果与 XRD 分析结果相一致, 进一步印证了高熵陶瓷 $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ 具有立方相钙钛矿结构。然而, $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ 高熵陶瓷的容忍因子 $t=0.93$, 与理想情况下的立方钙钛矿结构 ($t=1$) 存在一定差距。这可能是由于高熵材料多元素的组合产生晶格畸变, 导致结构偏离了理想的情况。

图 3 为 $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ 高熵陶瓷表面随烧结温度变化的 SEM 照片。由图 3 可知, 不同温度烧结均得到了晶界清晰且相对致密的显微组织。但在 1250 和 1300 °C 烧结时, 晶粒大小存在较大差异, 且形状呈不规则状。随着烧结温度的升高, 陶瓷晶粒呈现规则的长方体形状。此外, 陶瓷的晶粒尺寸随着烧结温度的升高而逐渐增大, 即陶瓷的平均晶粒尺寸由 1.59 μm (1250 °C 烧结) 逐渐增

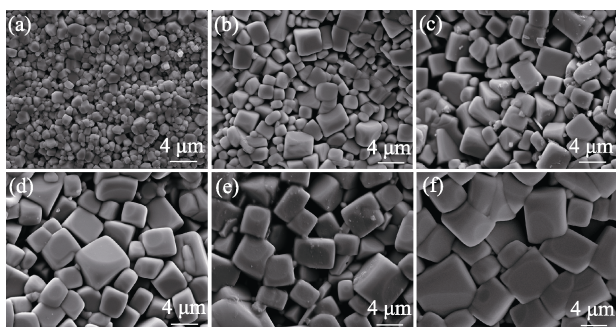


图 3 不同温度烧结 $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ 高熵陶瓷的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of high entropy $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ ceramic sintered at different temperatures

(a) 1250 °C; (b) 1300 °C; (c) 1350 °C; (d) 1400 °C; (e) 1450 °C; (f) 1500 °C

大至 5.77 μm (1500 °C 烧结) 左右, 说明较高温烧结有利于晶界移动, 使晶粒迅速长大。

图 4 为 $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ 高熵陶瓷的密度及相对密度随烧结温度的变化曲线, 从图中可以看出, 所得陶瓷的密度和相对密度均随烧结温度的升高而增大。由于 Li 元素容易挥发, 即使在 1500 °C 高温下烧结 3 h, 制备的陶瓷样品的相对密度也低于 84%。

2.3 XPS 分析

X 射线光电子能谱(XPS)常用来分析陶瓷中变价元素的价态, 在 $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ 高熵陶瓷样品中, Ti 元素是常见的易变价元素, 同时在陶瓷烧结过程中易出现氧空位。对 1350 °C 烧结样品中的 Ti 和 O 元素进行了 XPS 分析, 结果如图 5 所示。其中图 5(a)为 Ti2p 电子的结合能谱图, 经过分峰拟合后可以看出, Ti 显示为较为明显的 2p_{1/2} 和 2p_{3/2} 的轨道自旋分裂, 两个峰都不是对称的, Ti 2p_{3/2} 峰可被拟合为两个峰, 表明该样品中 Ti⁴⁺ 可以被还原得到 Ti³⁺, 因此 Ti 元素化学键合状态为 Ti³⁺ 和 Ti⁴⁺ 并存^[34]。图 5(b)为 O 的 1s 电子的结合能谱图, 经分峰拟合发现, 此处的 O 主要包含三个部分, 结合能位于 530.4 eV 处的峰对应吸附氧, 结合能位于 532.2 eV 处的峰对应氧空位中的氧, 533.4 eV 处的峰对应表面吸附水中的氧^[35]。这里氧空位的产生可能是由于元素 Li 的掺杂引起的电荷补偿, 并形成缺陷偶极子, 这一缺陷可能对自由电子存在牵制作用^[36]。

2.4 电学性质

图 6 为室温下高熵陶瓷的介电性能随频率的变化关系曲线。由图 6(a)可以看出, 不同温度烧结陶瓷的介电常数 ϵ_r 表现出相似的变化规律, 即在较低

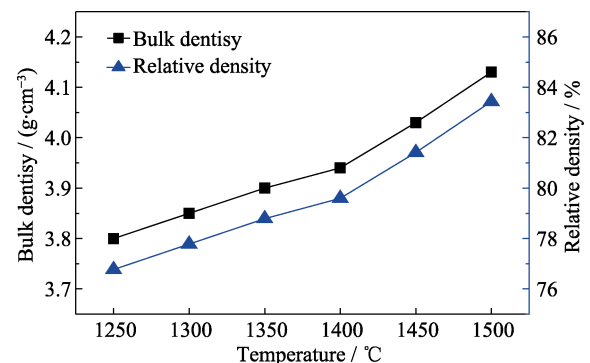


图 4 $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ 高熵陶瓷的密度和相对密度随烧结温度的变化曲线

Fig. 4 Variation of density and relative density of high entropy $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ ceramic sintered at different temperatures

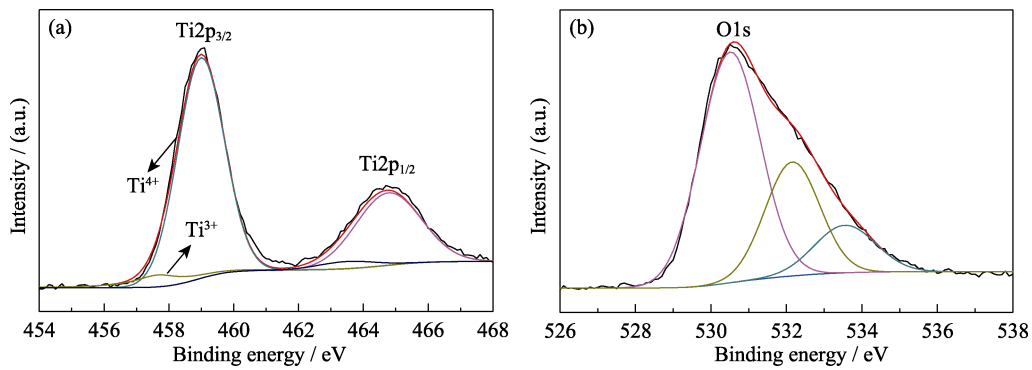


图 5 $(La_{0.2}Li_{0.2}Ba_{0.2}Sr_{0.2}Ca_{0.2})TiO_3$ 陶瓷 Ti2p(a)和 O1s(b)的 XPS 谱图
Fig. 5 (a) Ti2p and (b) O1s XPS spectra of $(La_{0.2}Li_{0.2}Ba_{0.2}Sr_{0.2}Ca_{0.2})TiO_3$ ceramic

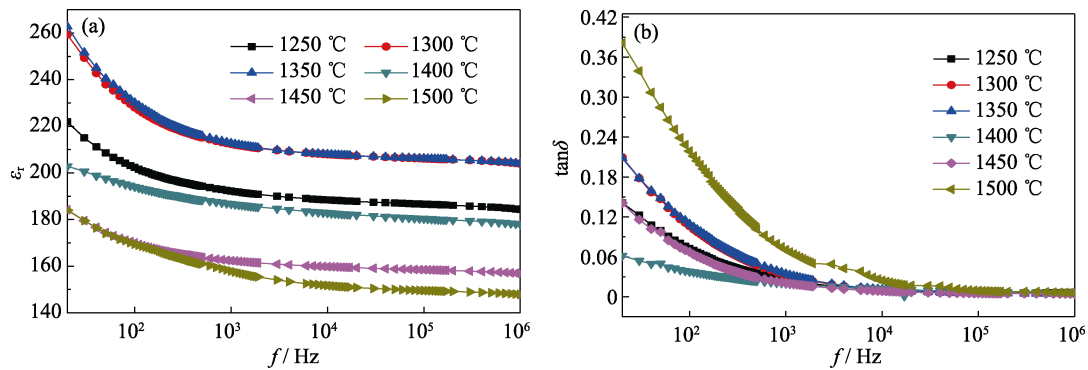


图 6 室温下 $(La_{0.2}Li_{0.2}Ba_{0.2}Sr_{0.2}Ca_{0.2})TiO_3$ 陶瓷的(a)介电常数和(b)介电损耗随频率的变化关系
Fig. 6 Frequency dependences of dielectric constant ϵ_r (a) and dielectric loss $\tan\delta$ (b) of $(La_{0.2}Li_{0.2}Ba_{0.2}Sr_{0.2}Ca_{0.2})TiO_3$ ceramic

频率下($<10^4$ Hz), ϵ_r 随着频率的增大而明显降低, 表现出明显的频率色散。而在较高频率($>10^4$ Hz)下, ϵ_r 降低的趋势变缓。从图 6(b)可知, 介电损耗随频率变化同样存在一定范围的波动, 在 100 Hz 下, 基本处于 0.04~0.23 范围内。此外, 高熵陶瓷的介电常数对烧结温度非常敏感, 例如 100 Hz 下, 1350 °C 烧结陶瓷的 ϵ_r 最高, 约为 230, 而 1500 °C 烧结陶瓷的 ϵ_r 最小, 约为 169。

图 7 为 1350 °C 烧结高熵陶瓷样品的介电温谱

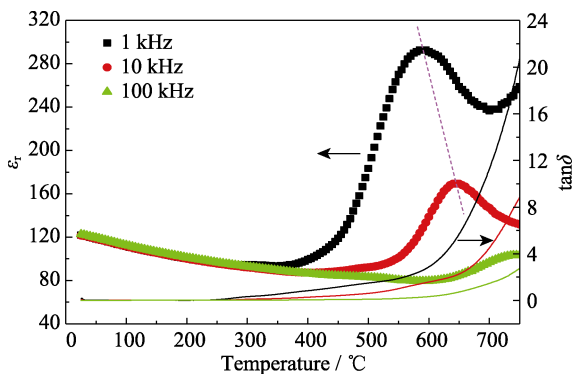


图 7 1350 °C 烧结 $(La_{0.2}Li_{0.2}Ba_{0.2}Sr_{0.2}Ca_{0.2})TiO_3$ 陶瓷的介电常数与介电损耗随温度的变化关系
Fig. 7 Temperature dependence of dielectric constant and dielectric loss of $(La_{0.2}Li_{0.2}Ba_{0.2}Sr_{0.2}Ca_{0.2})TiO_3$ ceramic sintered at 1350 °C

特性, 从图中可以看出, 在较低温度下, 陶瓷的介电常数随温度升高而轻微的减小, 但是受频率的影响不大, 均低于 125。随着温度升高, 陶瓷表现出高温弛豫行为, 且介电常数的弛豫峰随着频率的增加向高温方向移动。同时, 随着频率的增加, 损耗峰发生的温度也逐渐向高温方向移动, 在现有测试温度下, 未观测到损耗峰。当温度高于 600 °C 时, 损耗随着频率的增加而大幅度降低。

图 8(a)为不同温度烧结 $(La_{0.2}Li_{0.2}Ba_{0.2}Sr_{0.2}Ca_{0.2})TiO_3$ 高熵陶瓷的漏电流曲线, 从图中可以看出, 所得陶瓷的漏电流密度均在 $10^{-8} \sim 10^{-6}$ A/cm² 数量级, 表明样品具有良好的绝缘性。随着烧结温度的升高, 陶瓷的漏电流密度先增大后减小, 当烧结温度为 1500 °C 时, 漏电流密度最小。为了进一步明确陶瓷的漏电流传导机理, 以双对数坐标对图 8(a)中数据绘制 $\ln J - \ln E$ 曲线, 得到图 8(b)。通过对数据进行拟合发现, 在较低的电场作用下, 拟合曲线均为直线, 且直线的斜率接近于 1(0.87~1.22), 表明在低电场条件下欧姆传导行为占优势^[37-38]; 但在较高电场下, J 值随电场增大而增大的趋势变小, 使部分样品的曲线斜率远小于 1, 表明较高电场条件下的漏电流传导机制以晶界限制机制为主^[37]。

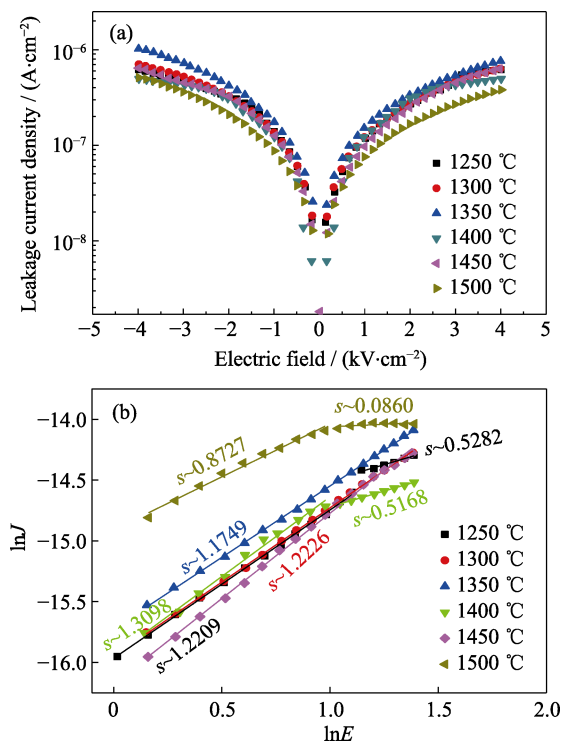


图 8 不同温度烧结 $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ 陶瓷的漏电流曲线

Fig. 8 Leakage current density of $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ ceramics sintered at different temperatures (a) J - E curves; (b) $\ln J$ - $\ln E$ curves

3 结论

研究采用固相法制备了钙钛矿型高熵氧化物陶瓷 $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$, 并得到以下结论:

- 1) 从组分上看, 尽管体系的离子半径差较大, 容忍因子 t 较小, 但在高熵体系多组元的协同作用下, 均得到了单相稳定的立方相高熵氧化物陶瓷;
- 2) 陶瓷具有良好的绝缘性, 其漏电流密度均在 $10^{-8}\sim 10^{-6}$ A/cm^2 数量级, 且在不同电场条件下, 呈现不同的漏电流传导机制;
- 3) 陶瓷的微观结构与介电性能的关联并不显著;
- 4) 烧结温度对陶瓷介电性能有较大的影响, 当烧结温度为 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 介电常数达到最大值; 介电特性表明该陶瓷存在高温弛豫行为。

参考文献:

[1] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, *et al.* Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 2004, **6**(5): 299–303.

[2] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, *et al.* Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science Engineering A*, 2004, **375–377**(1): 213–218.

[3] RANGANATHAN. Alloyed pleasures: multimetallic cocktails.

Current Science, 2003, **85**(5): 1404–1406.

- [4] 王晓鹏, 孔凡涛. 高熵合金及其他高熵材料研究新进展. *航空材料学报*, 2019, **39**(6): 1–19.
- [5] ZHOU Y J, ZHANG Y, WANG Y L, *et al.* Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi_x with excellent room-temperature mechanical properties. *Applied Physics Letters*, 2007, **90**(18): 181904–1–3.
- [6] ZHOU W, FU L M, LIU P, *et al.* Deformation stimulated precipitation of a single-phase CoCrFeMnNi high entropy alloy. *Intermetallics*, 2017, **85**: 90–97.
- [7] SZKLARZ Z, LEKKI J, BOBROWSKI P, *et al.* The effect of SiC nanoparticles addition on the electrochemical response of mechanically alloyed CoCrFeMnNi high entropy alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, **215**: 385–392.
- [8] 王睿鑫, 唐宇, 李永彦, 等. NbZrTiTa 高熵合金的高温氧化行为. *稀有金属材料与工程*, 2020, **49**(7): 2417–2424.
- [9] MISHRA K, SAHAY RAJESH P P, ROHIT R S. Alloying, magnetic and corrosion behavior of AlCrFeMnNiTi high entropy alloy. *Journal of Materials Science*, 2019, **54**(5): 4433–4443.
- [10] 陈克丕, 李泽民, 马金旭, 等. 高熵陶瓷材料研究进展与展望. *陶瓷学报*, 2020, **41**(2): 157–163.
- [11] 顾俊峰, 邹翼, 张帆, 等. 高熵陶瓷材料研究进展. *中国材料进展*, 2019, **38**(9): 855–865.
- [12] CHEN H, XIANG H M, DAI F Z, *et al.* High porosity and low thermal conductivity high entropy $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, **35**(8): 1700–1705.
- [13] GILD J, BRAUN J, KAUFMANN K, *et al.* A high-entropy silicide: $(\text{Mo}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{Si}_2$. *Journal of Materiomics*, 2019, **5**(3): 337–343.
- [14] QIN Y, LIU J X, LI F, *et al.* A high entropy silicide by reactive spark plasma sintering. *Journal of Advanced Ceramics*, 2019, **8**(1): 148–152.
- [15] LIU J X, SHEN X Q, WU Y, *et al.* Mechanical properties of hot-pressed high-entropy diboride-based ceramics. *Journal of Advanced Ceramics*, 2020, **9**(4): 503–510.
- [16] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, *et al.* Entropy-stabilized oxides. *Nature Communications*, 2015, **6**: 8485.
- [17] SARKAR A, DJENADIC R, WANG D, *et al.* Rare earth and transition metal based entropy stabilised perovskite type oxides. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(5): 2318–2327.
- [18] CHEN K P, PEI X T, TANG L, *et al.* A five-component entropy-stabilized fluorite oxide. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(11): 4161–4164.
- [19] DABROWA J, STYGAR M, MIKULA A, *et al.* Synthesis and microstructure of the $(\text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni})_3\text{O}_4$ high entropy oxide characterized by spinel structure. *Materials Letters*, 2018, **216**: 32–36.
- [20] JIANG S C, HU T, GILD J, *et al.* A new class of high-entropy perovskite oxides. *Scripta Materialia*, 2018, **142**: 116–120.
- [21] DONG Y, REN K, LU Y H, *et al.* High-entropy environmental barrier coating for the ceramic matrix composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**(7): 2574–2579.
- [22] LI F, ZHOU L, LIU J X, *et al.* High-entropy pyrochlores with low thermal conductivity for thermal barrier coating materials. *Journal of Advanced Ceramics*, 2019, **8**(4): 576–582.
- [23] ZHANG M, ZHANG X, DAS S, *et al.* High remanent polarization and temperature-insensitive ferroelectric remanent polarization in BiFeO_3 -based lead-free perovskite. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, **7**(34): 10551–10560.
- [24] ZHANG M, ZHANG X Y, QI X W, *et al.* Enhanced ferroelectric, magnetic and magnetoelectric properties of multiferroic BiFeO_3 - BaTiO_3 - LaFeO_3 ceramics. *Ceramics International*, 2018,

- 44(17):** 21269–21276.
- [25] DONG G X, MA S W, DU J, *et al.* Dielectric properties and energy storage density in ZnO-doped $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ ceramics. *Ceramics International*, 2009, **35(5)**: 2069–2075.
- [26] KREUER K D. Proton-conducting oxides. *Annual Review of Materials Research*, 2003, **33(1)**: 333–359.
- [27] WRIGHTON M S, MORSE D L, ELLIS A B, *et al.* Photoassisted electrolysis of water by ultraviolet irradiation of an antimony doped stannic oxide electrode. *ChemInform*, 1976, **7(13)**: 44–48.
- [28] JI L, MCDANIEL M D, WANG S J, *et al.* A silicon-based photocathode for water reduction with an epitaxial SrTiO_3 protection layer and a nanostructured catalyst. *Nature Nanotechnology*, 2015, **10(1)**: 84–90.
- [29] BIESUZ M, FU S, DONG J, *et al.* High entropy $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.94}\text{Y}_{0.06})_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ perovskite synthesis by reactive spark plasma sintering. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2019, **7(2)**: 127–132.
- [30] ZHOU S Y, PU Y P, ZHANG Q W, *et al.* Microstructure and dielectric properties of high entropy $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Me}_{0.2})\text{O}_3$ perovskite oxides. *Ceramics International*, 2020, **46(6)**: 7430–7437.
- [31] BÉRARDAN D, FRANGER S, MEENA A K, *et al.* Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4(24)**: 9536–9541.
- [32] ZHANG Y, YANG X, LIAW P K. Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys. *JOM*, 2012, **64(7)**: 830–838.
- [33] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A, Foundations of Crystallography*, 1976, **A32(5)**: 751–767.
- [34] PAN W G, CAO M H, HAO H, *et al.* Defect engineering toward the structures and dielectric behaviors of (Nb, Zn) co-doped SrTiO_3 ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40(1)**: 49–55.
- [35] MERINO N A, BARBERO B P, ELOY P, *et al.* $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ perovskite-type oxides: identification of the surface oxygen species by XPS. *Applied Surface Science*, 2006, **253(3)**: 1489–1493.
- [36] OSENCIAT N, BÉRARDAN D, DRAGOE D, *et al.* Charge compensation mechanisms in Li-substituted high-entropy oxides and influence on Li superionic conductivity. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102(10)**: 6156–6162.
- [37] WU J G, WANG J. Ferroelectric and impedance behavior of La- and Ti-codoped BiFeO_3 thin films. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **93(9)**: 2795–2803.
- [38] BAI Y L, ZHAO H, CHEN J, *et al.* Strong magnetoelectric coupling effect of $\text{BiFeO}_3/\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ bilayer composite films. *Ceramics International*, 2016, **42(8)**: 10304–10309.