

A 位 Sm 掺杂对 $0.93\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - 0.07BaTiO_3 陶瓷 微结构及电学性能的影响

窦闰锴¹, 卢晓鹏¹, 杨玲^{1,2}, 王华^{1,2}, 周昌荣^{1,2}, 许积文^{1,2}

(桂林电子科技大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 广西信息材料重点实验室, 桂林 541004)

摘要: 采用固相反应烧结方法制备了 Sm 掺杂的 $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}]_{1-x}\text{Sm}_x\text{TiO}_3$ (BNBST) 无铅介电储能陶瓷, 系统研究了 Sm 掺杂含量对 BNBST 陶瓷的相结构、微观结构、铁电、介电、储能和交、直流电导的影响。研究表明: 制备的陶瓷样品具有单一的钙钛矿结构, Sm 掺杂固溶于 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ 基材的晶格 A 位; 晶粒生长被 Sm 掺杂抑制, 平均晶粒尺寸在 $2\text{ }\mu\text{m}$ 内, 且均匀致密; Sm 掺杂显著降低了剩余极化和矫顽场, 表现出双电滞回线特性, 但饱和极化也略有降低; 储能密度和效率随 Sm 掺杂量增加先增大后减小, 在 $x=0.02$ 和电场为 70 kV/cm 时获得最大储能密度 0.70 J/cm^3 , 其效率为 40%; BNBST 陶瓷具有明显的弛豫铁电体特征, 其介电常数峰 T_m 随掺杂量增加而降低且平坦化; BNBST 陶瓷的绝缘性有较强的温度依赖性, 300°C 以下具有良好的绝缘性。

关键词: BNT-BT; Sm 掺杂; 储能; 铁电

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Influence of A-site Sm Doping on Structural and Electrical Property of $0.93\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - 0.07BaTiO_3 Lead Free Ceramics

DOU Run-Pu¹, LU Xiao-Peng¹, YANG Ling^{1,2}, WANG Hua^{1,2}, ZHOU Chang-Rong^{1,2}, XU Ji-Wen^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: Sm doped $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}]_{1-x}\text{Sm}_x\text{TiO}_3$ (BNBST) lead-free dielectric energy storage ceramics were prepared by solid-phase reaction sintering method. Effects of the Sm doping content on phase structure, microstructure, ferroelectric, dielectric, energy storage properties and d.c., and a.c. conductance of BNBST ceramics were systematically investigated. Results indicate that the as-fabricated BNBST ceramics exhibit single-phase perovskite structure, and Sm dopants get into the A-site lattice of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ matrix. Dense and uniform grains are obtained by grain growth inhibition of Sm dopants with average grain size within $2\text{ }\mu\text{m}$. The remanent polarization and coercivity of BNBST ceramics sharply decrease after introducing Sm dopants, and the double hysteresis loops are observed with a little decrease of saturation polarization. The energy storage density and efficiency increase firstly and then decrease with increasing Sm doping content, the energy storage density reaches a maximum value of 0.70 J/cm^3 at $x=0.02$ and 70 kV/cm electric field, with corresponding efficiency of 40%. The BNBST ceramics show an obvious relaxation ferroelectric characteristic and its dielectric constant peaks of T_m decrease and planarize with increasing Sm doping content. The electric insulativity of BNBST ceramics has strong temperature dependence, and the excellent

收稿日期: 2017-07-20; 收到修改稿日期: 2017-09-17

基金项目: 国家自然科学基金(11664006); 广西自然科学基金(2016GXNSFAA380069)

National Natural Science Foundation of China (11664006); Guangxi Natural Science Foundation (2016GXNSFAA380069)

作者简介: 窦闰锴(1994-), 男, 硕士研究生. E-mail: 552109606@qq.com

通讯作者: 许积文, 副教授. E-mail: csuxjw@126.com

electric insulativity can be kept when ambient temperature is below 300°C .

Key words: BNT-BT; Sm doping; energy storage; ferroelectric

解决能量存储是能源问题的一个重要方面,电能是人类的重要能源,虽然可以长距离输送和使用,但是仍然需要探索更有效的电能储存技术。电介质储能虽然获得了广泛应用,但由于储能密度低,使得储能器占设备体积的比例较大^[1]。另外,针对脉冲功率应用方面的大电流要求,只有高储能密度的电介质电容器才能胜任^[2]。在高储能密度电介质材料中,具有双电滞回线的反铁电 Pb 基块体或薄膜材料拥有较高的储能密度,如 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $(\text{Pb}, \text{La})\text{ZrO}_3$ (PLZ) 和 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZST)^[3-6]。但是,含 Pb 材料废弃物会导致环境污染,可以通过多种途径影响人体健康。

具有 ABO_3 型钙钛矿结构的钛酸铋钠 ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, BNT) 基材料是取代含 Pb 材料的潜在且重要材料之一,但是纯 BNT 材料难以发挥其潜在优势,需要引入其他组元或用离子掺杂进行改性。研究表明^[7-9],在 BNT 中引入 BaTiO_3 (BT)、 $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BKT) 组元可以构建出准同型相界 (MPB)。具有 MPB 的 BNT 基材料不仅存在多相转变,而且会表现出优异的电学性能,如铁电、压电、介电、应变、储能等^[10-14]。其中具有 MPB 相结构的 BNT-BT 陶瓷,其结构和电学特性能够被 A 位、B 位或者 A/B 位的离子掺杂进一步调控。

已报道的 BNT 基储能陶瓷中,在 MPB 附近的 BNT-BT 材料常被用于陶瓷储能研究。提高电储能能力主要包括提高击穿场强、构建双电滞回线、提高饱和极化强度的同时降低剩余极化强度^[15]。研究表明^[16-17], $0.93\text{BNT}\text{-}0.07\text{BT}$ (BNT-7BT) 陶瓷的电滞回线剩余极化具有向内收缩的特性,形状向双电滞回线转变,比较适合于电储能应用。在前期研究中^[18],稀土元素 La 掺杂 BNT-BT 陶瓷,不仅可以抑制 BNT-BT 陶瓷的晶粒生长,提高致密度,而且可以有效降低剩余极化和矫顽场,提高储能密度和效率。此外, $\text{Fu}^{[19]}$ 和 $\text{Shi}^{[20]}$ 等分别用 Dy 和 Ce 对 BNT-BT 陶瓷进行离子掺杂改性,获得了良好的电学特性。

本工作采用传统固相烧结工艺制备了 BNT-7BT 陶瓷,用 Sm 元素进行 A 位替代改性,系统研究了 Sm 掺杂含量对陶瓷的相结构、微观结构、铁电、介电、储能性能及交直流电导的影响。

1 实验方法

Sm 对 BNT-BT 掺杂改性的分子式为 $[(\text{Na}_{0.5}\text{-}\text{Bi}_{0.5})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}]_{1-x}\text{Sm}_x\text{TiO}_3$ (BNBST), 选取 $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ 四个成分点。选用 Na_2CO_3 (99.8%)、 Bi_2O_3 (99.0%)、 BaCO_3 (99.0%)、 TiO_2 (99.0%) 和 Sm_2O_3 (99.9%) 为原料,根据分子式计算出所需粉体的质量,然后用精度为 0.1 mg 的电子天平称量。将称量的原料粉体加入装有氧化锆球的球磨罐中,再倒入无水乙醇,球磨 24 h 使其充分均匀混合,浆料在 80°C 烘干后,再在 880°C 保温 2 h 预烧合成配方粉体。配方粉体加入聚乙烯醇 (PVA) 粘接剂并混合均匀,然后过 $149\text{ }\mu\text{m}$ (100 目) 筛获得造粒粉体,造粒粉体在 40 MPa 下压成 $\phi 13\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 的圆片素坯。素坯在 600°C 排胶后升温至 1150°C 保温 2 h 随炉冷却到室温,制备出毛坯陶瓷片。陶瓷片双面打磨、清洗后印刷上直径为 8 mm 的银浆,并在 580°C 下保温 30 min 获得银电极,冷却至室温后取出样品进行电学性能测试。

采用 X 射线衍射仪 (XRD, D8-Advance, Bruker) 观察陶瓷样品的相结构,采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, Quanta 450 FEG, FEI) 分析晶粒形貌和尺寸,采用精密阻抗谱仪 (HP-4294A, Agilent) 分析介电温谱及变温阻抗谱,采用数字源表 (2400, Keithley) 分析直流伏安特性,采用铁电测试仪 (TF Analyzer 2000, aixACCT) 分析铁电性能,并用电滞回线积分计算出储能密度和效率。

2 结果与讨论

不同 Sm 掺杂量下 BNBST 陶瓷的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1(a) 可以看出,所有 BNBST 陶瓷样品的衍射谱中均没有其他杂相的衍射峰,这表明 Sm 掺杂改性的 BNT-7BT 陶瓷仍具有钙钛矿结构,掺入的 Sm 离子完全进入 BNT-7BT 基材的晶格中形成了固溶体。BNBST 陶瓷的 (200) 衍射峰在 $2\theta=46^\circ\sim 47^\circ$ 范围内的局部放大如图 1(b) 所示,可知 (200) 特征峰随着 Sm 掺杂含量的增加逐渐向低角度偏移。因为 Sm^{3+} 的离子半径 (0.096 nm) 略小于 A 位复合离子 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})^{2+}$ (0.128 nm)^[21], 因此 Sm^{3+} 填充进入 A 位,而且由于离子半径和离子电价的差异导致晶格畸变,

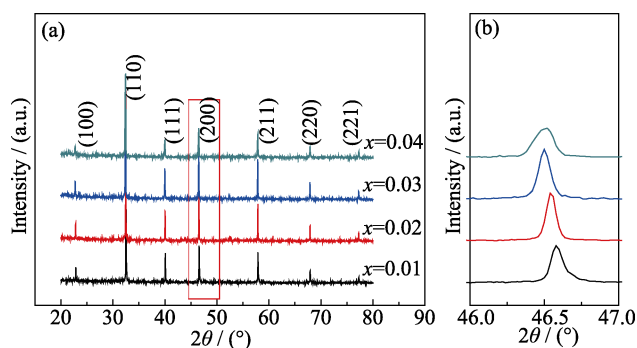


图 1 不同 Sm 掺杂量的 BNBST 陶瓷在(a) 20°-80°和(b) 46°-47°范围的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns ranging from (a) 20°-80° and (b) 46°-47° of BNBST ceramics doped with different amounts of Sm

从而使得晶格常数发生变化, 在 Fu 等^[22]的研究中也有类似的衍射角向低角度偏移的现象。

不同 Sm 掺杂量时 BNBST 陶瓷的表面晶粒形貌和尺寸如图 2 所示, 图中晶粒内部和晶界处无孔洞, 晶界清晰, 晶粒堆积紧密, 表现出较高的致密度, 密度在 96% 以上。随着 Sm 掺杂含量的增加, BNBST 陶瓷的晶粒尺寸逐渐减小。对 SEM 照片进行粒径尺寸的统计, 结果如图 3 所示, 当 Sm 掺杂含量为 0.01 时, 平均晶粒尺寸为 1.84 μm ; 当 Sm 掺杂含量增加到 0.04 时, 平均粒径降低到 0.91 μm 。晶粒尺寸的减小表明 Sm 掺杂可以抑制晶粒生长, 细化晶粒, 这与 La 掺杂相一致^[18]。

图 4 为 BNBST 陶瓷在 70 kV/cm 场强下的电滞回线。随着 Sm 掺杂量的增加, BNBST 陶瓷的矫顽

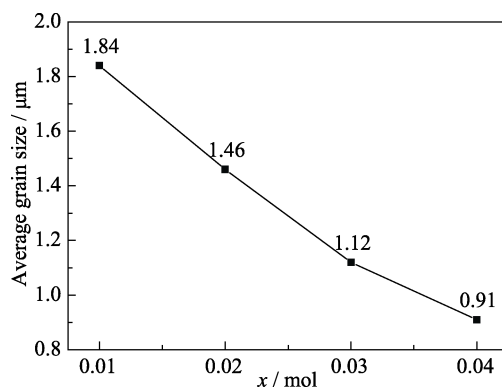


图 3 不同 Sm 掺杂量时 BNBST 陶瓷的平均晶粒尺寸

Fig. 3 Average grain size of BNBST ceramics doped with different amounts of Sm

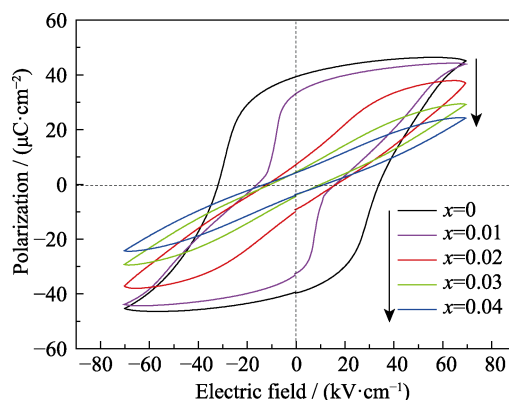


图 4 不同 Sm 掺杂量时 BNBST 陶瓷的电滞回线

Fig. 4 Hysteresis loops of BNBST ceramics doped with different amounts of Sm

场(E_c)逐渐减小, 从 39.45 kV/cm 减小到 11.67 kV/cm; 并且, BNBST 陶瓷的剩余极化(P_r)也逐渐减小, 当 $x=0$ 时, BNBST 陶瓷具有较大的剩余极化值 39.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$; 引入 Sm 后剩余极化会逐渐减小, 当 $x=0.04$ 时获得最小的剩余极化值 4.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。这是由于掺入 Sm 后, 将长程有序排列的电畴打乱成微畴, 使 BNT-BT 材料在室温下就表现为铁电/反铁电的混合相, 且弛豫性增强^[23]。关于 BNT 基的反铁电相, 目前仍然存在争议, 有的文献将其称为类反铁电、弱极化相或非铁电相^[24-25], 本工作称其为类反铁电。同时, Sm 掺杂也降低了 BNBST 陶瓷的饱和极化强度, 其值从 46.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 降低到 24.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。BNBST 陶瓷在 $x=0$ 时呈现出典型的铁电性, 但在 $x=0.01$ 时呈现出了明显的双电滞回线现象, 而在 $x=0.02$ 及以上, 剩余极化迅速下降, 且随着 x 的增大双电滞回线现象越来越不明显。这是由于过量的 Sm 掺杂抑制了电畴转向, 使电畴的无序度增加, 电学上表现为电滞回线变得细长。

根据图 4 中不同 Sm 掺杂量下 BNBST 陶瓷的电滞回线可以计算出在最大测试电场为 70 kV/cm 下

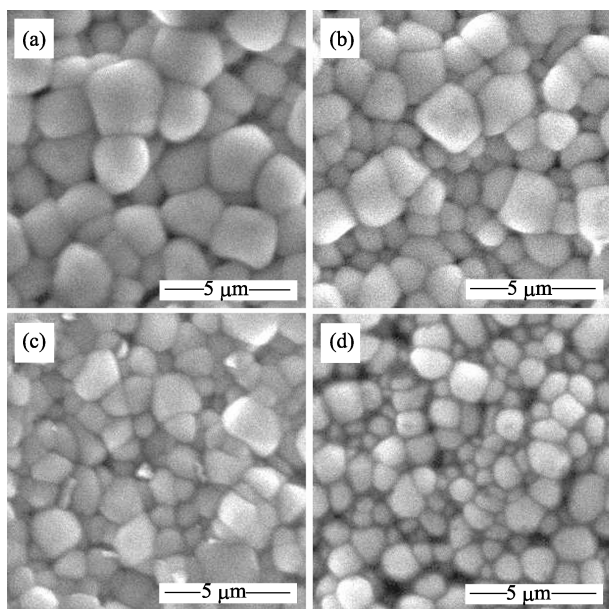


图 2 不同 Sm 掺杂量时 BNBST 陶瓷的表面 SEM 照片

Fig. 2 Surface morphologies of BNBST ceramics doped with different amounts of Sm

(a) $x=0.01$; (b) $x=0.02$; (c) $x=0.03$; (d) $x=0.04$

的储能密度和储能效率, 其结果如图 5 所示。随着 Sm 掺杂量的增加, BNBST 陶瓷的储能密度呈现先增大后减小的变化趋势, 并且在 $x=0.02$ 处达到最大, 其储能密度为 0.70 J/cm^3 , 但效率较低只有 40%。并且, 储能效率也是先增大后减小, 在 $x=0.03$ 处储能效率达到最大值 54%。

由于 BNBST 陶瓷的储能密度在 $x=0.02$ 时获得较佳值, 因此选择该成分点在不同外电场下进行铁电性分析。当外加电场从 40 kV/cm 逐步增大到临界击穿场强 80 kV/cm 时测得的电滞回线如图 6 所示, 当外加电场小于 60 kV/cm 时, 不同外加电场下 BNBST 陶瓷均表现为正常铁电体的电滞回线, 并未观察到反铁电体的双电滞回线特征。当外加电场从 60 kV/cm 继续增大后, 可以观察到反铁电体的双电滞回线现象。因此, 对 BNBST 陶瓷来说, 只有当外加电场足够高时, 才能迫使更多电畴在外电场方向发生反转, 从而表现出更好的储能特性。

图 7 为 BNBST 陶瓷在不同 Sm 含量下的介电温谱, 测试频率为 1、10 和 100 kHz 。由图 7 可知, 随着 Sm 掺杂量的增加, BNBST 陶瓷的介电常数逐渐

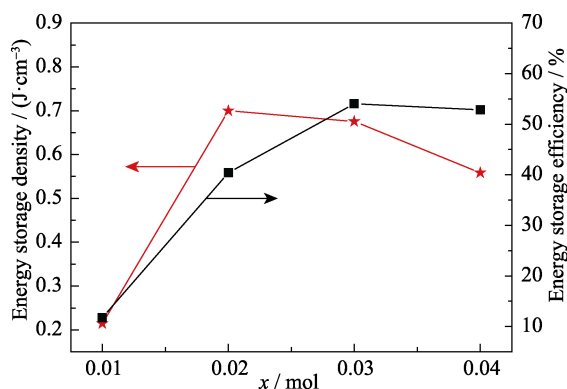


图 5 不同 Sm 掺杂量时 BNBST 陶瓷的储能密度和效率
Fig. 5 Energy storage density and efficiency of BNBST ceramics doped with different amounts of Sm

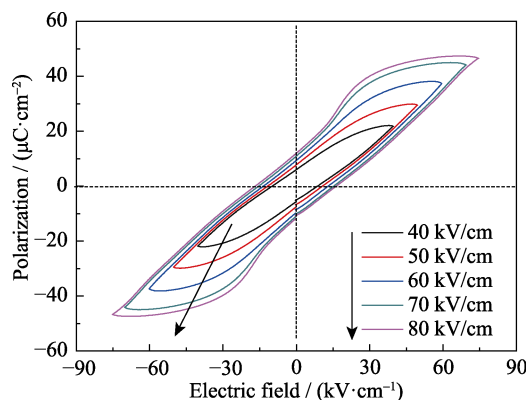


图 6 BNBST 陶瓷($x=0.02$)不同场强下的电滞回线
Fig. 6 Hysteresis loops of BNBST ceramic ($x=0.02$) tested at different external electric fields

减小, 介电损耗没有发生显著改变。对 BNT-BT 陶瓷来说, 其介电异常峰通常有三个(T_d 、 T_p 、 T_m)。退极化温度 T_d 为铁电相与类反铁电相的转变点, 图 7 中 T_d 比较低, 去极化发生在室温以下, 因此在室温下陶瓷为铁电和类反铁电的混合相, Ma 等^[26]对不同 BT 含量时 BNT-BT 体系的研究以及其他掺杂改性的 BNT-BT 陶瓷中也观察到类似的结果^[17,27-28]。不同成分的 BNBST 陶瓷在不同测试频率下, 可以观察到一个不是特别明显的介电峰 T_p , 而且 T_p 所对应的介电常数相差较大, 说明 T_p 峰的介电常数对频率有很强的依赖性, 形成了频率色散现象。从图 7 还可以观察到, 随着 Sm 掺杂量的增加, T_p 向低温方向偏移, 而且这种频率依赖性略有降低。同时, T_p 峰位置处的介电损耗也明显降低。最大介电峰 T_m 为类反铁电-顺电相的相变温度点, 随着 Sm 掺杂量的增加, T_m 向高温方向略有偏移, 而且 T_m 峰被拓宽, $100\sim 350^\circ\text{C}$ 之间的介电曲线呈现平坦化, T_p 与 T_m 介电峰的介电常数差异变小。在 B 位 Mn 掺杂 BNT 陶瓷中也形成了相同的峰宽化作用^[29]。当温度到达 350°C 以后, 介电损耗明显增加, 这是氧空位导致的。

介电分析结果表明 BNBST 陶瓷为弛豫铁电体, 通过修正的 Curie-Weiss 公式^[30-31]可以描述介电弛豫与弥散相变之间的关系, 其关系式如下:

$$\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m) + \ln C = \gamma \ln(T - T_m) \quad (1)$$

在公式(1)中, C 为常数, ε_m 为 T_m 温度下所对应的最大介电常数, ε 为 T_m 后 T 所对应的介电常数。弥散指数 γ ($1 \leq \gamma \leq 2$) 是用来表征铁电体弥散相变程度的物理量, 当 $\gamma=1$ 时, 表示为正常铁电体; 当 $\gamma=2$ 时, 表示为理想弛豫铁电体。 γ 越大, 则弥散现象越明显。根据公式(1)绘制了不同 Sm 掺杂量时 BNBST 陶瓷的 $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ 与 $\ln(T - T_m)$ 的关系, 如图 8 所示。从图 8 可知, 不同 Sm 掺杂量 BNBST 陶瓷的弥散指数都比较接近 2, 这表明 Sm 掺杂的 BNT-7BT 陶瓷均为弛豫铁电体。并且, 随着 Sm 掺杂含量的增加, 弥散指数先增大后减小, 在 $x=0.03$ 时弥散指数达到最大为 1.99, 接近于理想弛豫铁电体。

储能陶瓷依靠其介电性能来存储能量, 希望其漏电尽可能的低。电导率是用来描述物质中电荷流动难易程度的参数, 可以用来表征储能介电陶瓷的绝缘性能。图 9 为 BNBST 陶瓷($x=0.02$)在测试频率为 $40 \text{ Hz} \sim 1 \text{ MHz}$ 下的交流电阻, 内插图为其直流 $I-U$ 特性的对数图。从图 9 可知, 随着交流测试频率不断升高, BNBST 陶瓷的电阻逐渐减小, 电导率在逐渐增大。当测试频率接近直流的 40 Hz 时, 交流电导率为 $4.1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$; 当频率增加到 1 MHz 时,

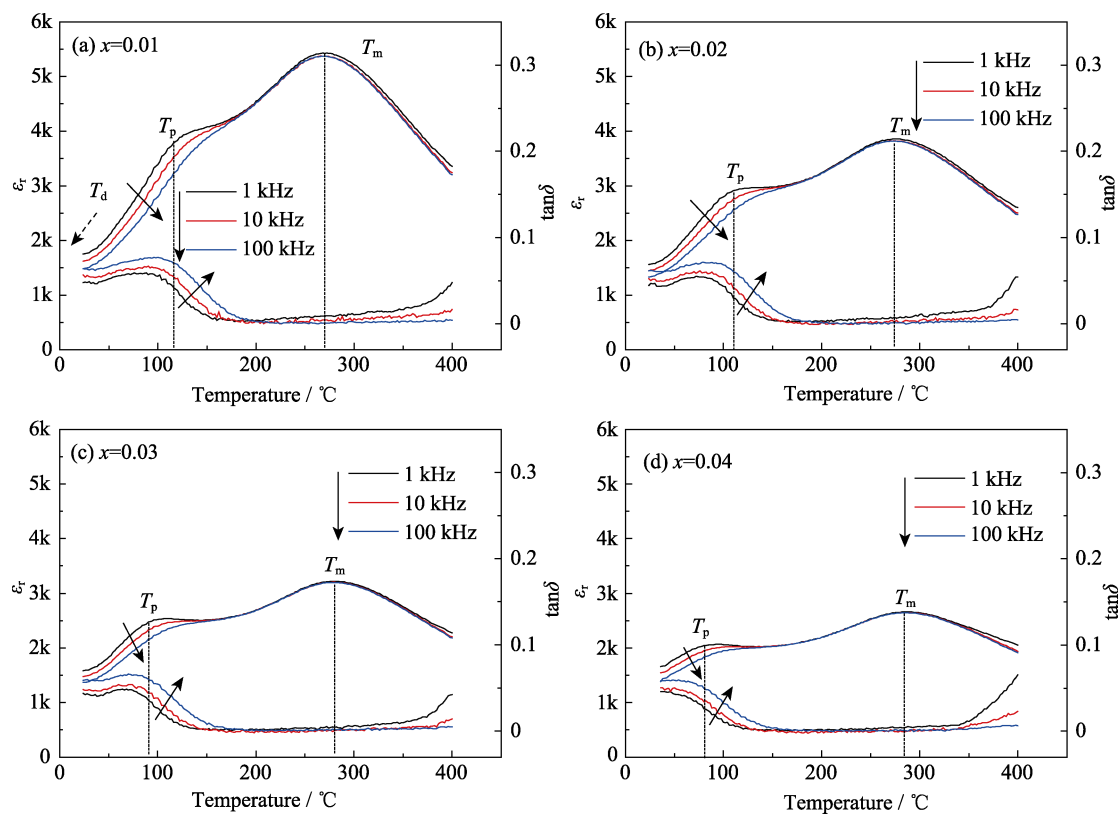


图 7 1、10 和 100 kHz 下不同 Sm 掺杂量时 BNBST 陶瓷的介电温谱

Fig. 7 Temperature dependence of dielectric constant and loss of BNBST ceramics doped with different amounts of Sm at 1 kHz, 10 kHz and 100 kHz

(a) $x=0.01$; (b) $x=0.02$; (c) $x=0.03$; (d) $x=0.04$

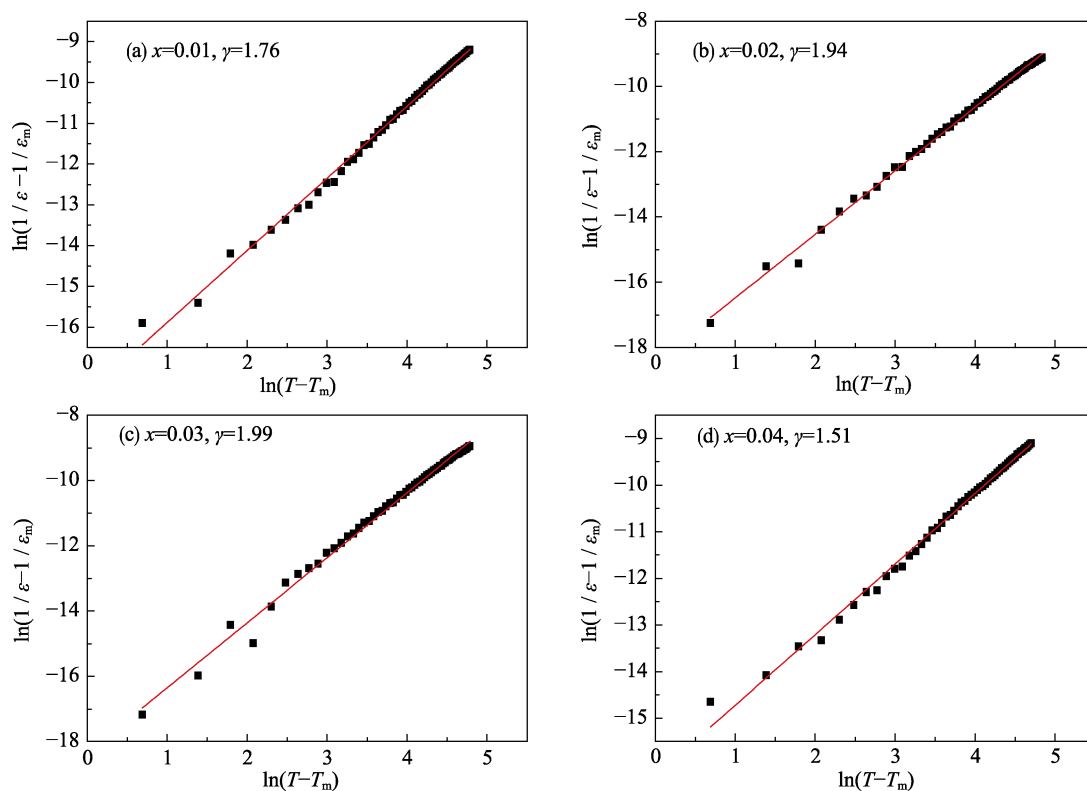


图 8 不同 Sm 掺杂量时 BNBST 陶瓷的 $\ln(1/\varepsilon-1/\varepsilon_m)$ 与 $\ln(T-T_m)$ 关系曲线

Fig. 8 Plots of $\ln(1/\varepsilon-1/\varepsilon_m)$ versus $\ln(T-T_m)$ of BNBST ceramics doped with different amounts of Sm

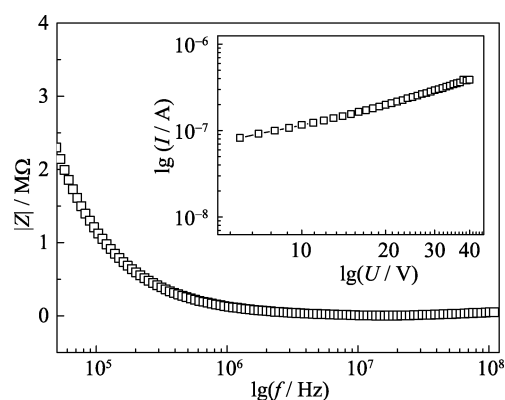


图9 BNBST($x=0.02$)陶瓷的交流电阻与频率对数的关系, 内插图为直流 $\lg I$ - $\lg U$ 曲线

Fig. 9 Resistance of BNBST as a function of frequency, and with inset showing $\lg I$ - $\lg U$ curve tested by direct current mode

交流电导率增加到 $1.1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 。从图9的内插图可知, 直流 $\lg I$ - $\lg U$ 特性近似为直线, 符合欧姆定律, 通过计算得到直流电导率为 $8.3 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ 。由于 BNBST 陶瓷在室温低频下的交流和直流电导率都达到 10^{-8} S/cm 数量级, 因此 BNBST 满足储能介电陶瓷对低电导率的要求, 具有良好的绝缘性能, 可以在较大程度上抑制漏电的发生。

图10为 BNBST($x=0.02$)陶瓷在不同温度下的交流阻抗谱, 测试频率为 $40 \text{ Hz} \sim 1 \text{ MHz}$ 。当 BNBST 陶瓷处于 300°C 以下的环境温度时, Cole-Cole 曲线几乎垂直于 x 轴, 表明纯电阻效应非常弱, 阻抗主要来自于电容的电抗效应。随着测试温度升高, Cole-Cole 曲线逐渐向 x 轴方向弯曲并形成半圆, 可以用 RC 电路模型进行较好的拟合, 这时电阻效应变得明显, 来自电容的电抗效应减弱。这是因为随着温度的升高, 陶瓷内部的氧空位增多^[32-33], 于是导电性提高, 阻抗逐渐减小。当测试温度从 400°C 继续升高时, Cole-Cole 曲线的半圆越来越小, 阻抗显著减小, 表明氧空位增强, BNBST 陶瓷的导电

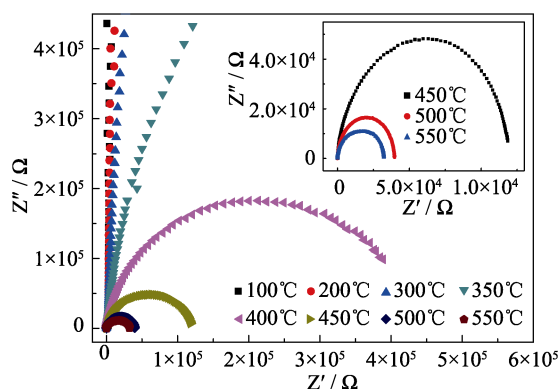


图10 BNBST($x=0.02$)陶瓷在 $100 \sim 550^\circ\text{C}$ 时的交流阻抗谱
Fig. 10 Cole-Cole plots of BNBST ceramic ($x=0.02$) measured from 100°C to 550°C

性进一步提高。这与图7中的介电损耗在 400°C 后快速增加是一致的, 漏导增加促使损耗明显上升。

3 结论

以 $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}]\text{TiO}_3$ 为介电储能陶瓷基材, 用稀土 Sm 对其 A 位进行掺杂来实现微结构和电性能的调控, 并采用传统的固相反应烧结法制备了样品。系统研究了 Sm 掺杂含量对 BNBST 陶瓷的相结构、微观结构、介电、铁电、储能和电导特性的影响。掺杂元素 Sm 占据了 BNT-7BT 基材的晶格 A 位, 形成了固溶体, 表现为单一的钙钛矿结构; Sm 掺杂有抑制晶粒生长、细化晶粒的作用, BNBST 陶瓷具有均匀、致密的晶粒结构, 平均晶粒尺寸小于 $2 \mu\text{m}$, 在 $x=0.04$ 时有最小粒径 $0.91 \mu\text{m}$ 。Sm 掺杂使 BNT-7BT 陶瓷发生了铁电相到类反铁电相转变, 呈现出反铁电体的双电滞回线, 减小了 BNBST 陶瓷的剩余极化和矫顽场, 并且饱和极化也略有降低。BNBST 陶瓷的类反铁电行为需要在 60 kV/cm 以上的高场时才会发生。储能密度和效率随 Sm 掺杂量增加呈现先增大后减小的变化, 储能密度在 $x=0.02$ 时达到最大值 0.70 J/cm^3 , 其效率仅为 40% 。BNBST 陶瓷具有较低的交流、直流电导率, 都达到了 10^{-8} S/cm 数量级, 具有良好的绝缘性。在 300°C 以内, 阻抗主要是电容的容抗, 更高温度时氧空位的漏导增加, 绝缘性较差, 且介电损耗也较高。因此, Sm 掺杂 BNBST 陶瓷在介电储存方面具有潜在的优势。

参考文献:

- [1] HUANG JIA-JIA, ZHANG YONG, CHEN JI-CHUN. A overview on dielectric materials with high energy storage density. *Materials Review*, 2009, **23**(s1): 307-312.
- [2] LIN FU-CHANG, LI JIN, YAO ZONG-GAN. Choice of capacitors used in electromagnetic launcher. *Acta Armamentarii*, 2003, **24**(3): 416-418.
- [3] ZHANG N, FENG Y, XU Z. Effects of lanthanum modification on electrical and dielectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.70}\text{Ti}_{0.30})\text{O}_3$ ceramics. *Materials Letters*, 2011, **65**(11): 1611-1614.
- [4] BIKYASHEV EA, RYUSH IO, RESHETNIKOVA EA. Structures of $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x[\text{Zr}_{0.9}\text{Mg}_{(0.1+x)/3}\text{Nb}_{(0.2-x)/3}]\text{O}_3$ solid solutions, electrostriction and energy storage characteristics of a new antiferroelectric phase with disturbed translational symmetry. *Ceramics International*, 2017, **43**(1): 1429-1436.
- [5] CHEN X, LIU Z, XU C, et al. Temperature-dependent dielectric and energy-storage properties of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ antiferroelectric bulk ceramics. *AIP Advances*, 2016, **6**(5): 593.
- [6] JIANG S, ZHANG L, ZHANG G, et al. Effect of Zr:Sn ratio in the lead lanthanum zirconate stannate titanate anti-ferroelectric ceramics on energy storage properties. *Ceramics International*, 2013, **39**(5): 5571-5575.

- [7] CHEN ZHI-WU. Development of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ and $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoelectric ceramics. *Materials Review*, 2006, **20**(1): 14–18.
- [8] YANG ZUPEI, LIU BING, WEI LINGLING, *et al.* Structure and electrical properties of $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics near morphotropic phase boundary. *Materials Research Bulletin*, 2008, **43**(1): 81–89.
- [9] WOOK JO, JOHN E DANIELS, JACOB L JONES, *et al.* Evolving morphotropic phase boundary in lead-free $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ piezoceramics. *Journal of Applied Physics*, 2011, **109**(1): 014110-1-014110-7.
- [10] SHI J, FAN H, LIU X, *et al.* Bi deficiencies induced high permittivity in lead-free BNBT–BST high-temperature dielectrics. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, **627**: 463–467.
- [11] HAMZA L, BRAHIM L, MOKHTAR BL, *et al.* XRD, Raman and electrical studies on the $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ lead free ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **618**: 643–648.
- [12] LIU G, FAN H, DONG G, *et al.* Enhanced energy storage and dielectric properties of $\text{Bi}_{0.487}\text{Na}_{0.427}\text{K}_{0.06}\text{Ba}_{0.026}\text{TiO}_3\text{-}x\text{CeO}_2$, anti-ferroelectric ceramics. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, **664**: 632–638.
- [13] CHAOUCHI A, KENNOUR S, DASTORG S, *et al.* Characterization of Sol-Gel synthesised lead-free $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ -based ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509**(37): 9138–9143.
- [14] BAI WANGFENG, CHEN DAQIN, ZHENG PENG, *et al.* Low electric field-driven giant strain response in $\langle 001 \rangle$ textured BNT-based lead-free piezoelectric materials. *Journal of Materials Science*, 2017, **52**(6): 3169–3178.
- [15] ADITYA CHAUHAN, SATYANARAYAN PATEL, RAHUL VAISH, *et al.* Anti-ferroelectric ceramics for high energy density capacitors. *Materials*, 2015, **8**(12): 8009–8031.
- [16] THANABOONSOMBUT A, VANEESORN N. Effect of attrition milling on the piezoelectric properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based ceramics. *Journal of Electroceramics*, 2008, **21**(1-4): 414–417.
- [17] LI Q, WANG J, MA L, *et al.* Large electrocaloric effect in $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ferroelectric ceramics by La_2O_3 addition. *Materials Research Bulletin*, 2016, **74**: 57–61.
- [18] XU JIWEN, LU XIAOPENG, YANG LING, *et al.* Enhanced electrical energy storage properties in La-doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics by addition of La_2O_3 and $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. *Journal of Materials Science*, 2017, **52**(17): 10062–10072.
- [19] FU P, XU Z, CHU R, *et al.* Effect of Dy_2O_3 on the structure and electrical properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **508**(2): 546–553.
- [20] SHI J, YANG W. Piezoelectric and dielectric properties of CeO_2 -doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **472**(1): 267–270.
- [21] WANG TING, DU HUI-LING, SHI XIANG. Piezoelectric properties and dielectric relaxation of La^{3+} -doped $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ based lead-free ceramics. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2009, **37**(6): 916–921.
- [22] FU P, XU Z, CHU R, *et al.* Piezoelectric, ferroelectric and dielectric properties of La_2O_3 -doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics. *Materials & Design*, 2010, **31**(2): 796–801.
- [23] GUO YUCHEN, FAN HUIQING, SHI JING. Origin of the large strain response in ternary $\text{SrTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$ modified $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free piezoceramics. *Journal of Materials Science*, 2015, **50**(1): 403–411.
- [24] MONEIM ZANNEN, ABDELILAH LAHMAR, HAMADIK-HEMAKHEM, *et al.* Energy storage property in lead free Gd doped $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ ceramics. *Solid State Communications*, 2016, **245**: 1–4.
- [25] CHANDRASEKHAR M, SONIA, KUMAR P. Synthesis and characterizations of NaNbO_3 modified BNT–BT–BKT ceramics for energy storage applications. *Physica B Condensed Matter*, 2016, **497**: 59–66.
- [26] MA C, TAN X, DUL'KIN E, *et al.* Domain structure-dielectric property relationship in lead-free $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ ceramics. *Journal of Applied Physics*, 2010, **108**(10): 797.
- [27] XU Q, LI T, HAO H, *et al.* Enhanced energy storage properties of NaNbO_3 modified $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ based ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, **35**(2): 545–553.
- [28] CEN Z, ZHOU C, ZHOU Q, *et al.* The effect of composite $(\text{Li}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})^{2+}$ ions substitution on microstructure, dielectric behavior and electrical properties of $0.95\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.05\text{BaTiO}_3$ ceramics. *Ceramics International*, 2014, **40**(7): 10431–10439.
- [29] GUO Y, FAN H, LONG C, *et al.* Electromechanical and electrical properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ceramics with high remnant polarization. *Journal of Alloys & Compounds*, 2014, **610**: 189–195.
- [30] KHEMAKHEM L, KABADOU A, MAALEJ A, *et al.* New relaxor ceramic with composition $\text{BaTi}_{1-x}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_3$. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **452**(2): 451–455.
- [31] UCHINO K, NOMURA S. Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals. *Ferroelectrics*, 1982, **44**(1): 55–61.
- [32] ACHARYA S K, AHN B G, CHANG U J, *et al.* Effect of Rb doping on ferroelectric and piezoelectric properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ thin films. *Journal of Alloys & Compounds*, 2014, **603**(8): 248–254.
- [33] CHEN F, LIU Q X, TANG X G, *et al.* Diffuse phase transition and high-temperature dielectric relaxation study on $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ ceramics. *Physica B: Condensed Matter*, 2016, **496**: 20–25.