引用:杨浩然,蒋陶,王芳,等. Sm^{3+} 掺杂 $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ 高温无铅压电陶瓷的制备及性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版),2026,39(6):910-920.

Citation: Yang Haoran, Jiang Tao, Wang Fang, Li Jinxia, Zhou Zhi, Xu Jiageng, Chen Yu. Preparation and properties of Sm^{3+}-doped $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ high-temperature lead-free piezoelectric ceramics[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2026, 39(6): 910-920.

文章编号 1672-6634(2026)06-0910-11 **DOI** 10.19728/j.issn1672-6634.2026040014

Sm^{3+} 掺杂 $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ 高温无铅压电陶瓷的制备及性能研究

杨浩然,蒋陶,王芳,李金霞,周治,许嘉赓,陈渝

(成都大学 机械工程学院,四川 成都 610106)

摘要 $BiFeO_3$-$BaTiO_3$(BF-BT)存在漏电流大、相稳定性差、压电性能与热稳定性难以兼顾等固有缺陷,严重制约了其在高温压电功能器件中的实际应用。针对上述问题,本文采用稀土元素 Sm 对 BF-BT 进行掺杂改性,采用传统固相反应法制备了不同 Sm^{3+} 掺杂浓度的 $0.67(Bi_{1.05}FeO_3)-0.33Ba_{1-x}Sm_xTiO_3$(BF-BT-100$x$Sm,$x$ = 0、0.005、0.01 和 0.015)高温无铅压电陶瓷,系统研究了 Sm^{3+} 含量对陶瓷结构与电学性能的影响。结果表明,Sm^{3+} 的引入稳定了钙钛矿结构,适量掺杂可有效促进晶粒生长与致密化,提升绝缘性能,降低介电损耗。高温阻抗谱分析结果证实,掺杂后的电导行为主要由晶界贡献,Sm^{3+} 的引入优化了陶瓷内部与氧空位相关的缺陷状态。在最优掺杂配比下,陶瓷的综合性能达到最佳,压电常数 d_{33} 提升至 92 pC/N,居里温度 T_C 达到 439.9 ℃,展现出在高温压电器件领域的应用潜力。

关键词 $BiFeO_3$-$BaTiO_3$;压电陶瓷;Sm^{3+} 掺杂;离子取代;压电性能;介电性能

中图分类号 TM282 **文献标志码** A

Preparation and properties of Sm^{3+}-doped $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ high-temperature lead-free piezoelectric ceramics

YANG Haoran, JIANG Tao, WANG Fang, LI Jinxia,
ZHOU Zhi, XU Jiageng, CHEN Yu

(School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu 610106, China)

Abstract $BiFeO_3$-$BaTiO_3$(BF-BT) has inherent defects such as large leakage current, poor phase stability, and an inability to balance piezoelectric activity and thermal stability, which seriously restrict its practical application in high-temperature piezoelectric functional devices. In response to the above issues, in this work, rare-earth Sm was introduced to modify the $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ system. A series of Sm^{3+}-doped $0.67(Bi_{1.05}FeO_3)$-$0.33Ba_{1-x}Sm_xTiO_3$(BF-BT-100xSm, x=0, 0.005, 0.01 and 0.015) high-temperature lead-free piezoelectric ceramics with different Sm^{3+} doping concentrations were fabricated by the conventional solid-state reaction method. The effects of Sm^{3+} content on the structure and electrical properties of

收稿日期:2026-04-21

基金项目:国家自然科学基金项目(12372179,12602109)资助

通信作者:陈渝,男,汉族,博士,教授,博士生导师,研究方向:铁电压电材料与器件,E-mail:chenyu01@cdu.edu.cn。

the ceramics were systematically investigated. The results show that the introduction of Sm^{3+} stabilizes the perovskite structure of the system. Appropriate doping can effectively promote grain growth and densification, improve insulation properties, and reduce dielectric loss. High-temperature impedance spectroscopy analysis confirms that the conduction behavior of the doped ceramics is mainly contributed by grain boundaries, and Sm^{3+} doping optimizes the defect state related to oxygen vacancies inside the ceramics. At the optimal doping content, the ceramics achieve the best comprehensive performance, with the piezoelectric coefficient d_{33} enhanced to 92 pC/N and the Curie temperature T_C reaching 439.9 ℃, demonstrating promising application potential in high-temperature piezoelectric devices.

Keywords　$BiFeO_3$-$BaTiO_3$; piezoelectric ceramics; Sm^{3+} doping; ionic substitution; piezoelectric properties; dielectric properties

0　引言

压电陶瓷是一类具有压电效应的功能陶瓷材料，能够实现机械能与电能之间的相互转换，广泛应用于传感、驱动、能量收集等领域。其核心特性源于晶体结构的非中心对称性，可在外加应力或电场作用下产生电极化响应。近年来，随着能源、汽车、航空航天和冶金等行业的快速发展，各领域对压电陶瓷的服役环境要求愈发严苛，开发能够在高温环境下稳定运行的压电陶瓷元件成为亟待解决的难题[1-5]。常规的 PZT 压电陶瓷只能在 150 ℃以下环境服役，不能满足航空发动机传感器、核能监控等高温服役条件下的使用要求[6-10]。同时，PZT 基压电陶瓷含有较多的铅元素，不仅污染环境，而且危害人类健康，因此研发高性能无铅压电陶瓷迫在眉睫。在过去的几十年里，铌酸钠钾（KNN）基无铅压电陶瓷，由于其高居里温度（$T_C \approx$ 420 ℃）引起了科研人员的关注，但其电学性能逊色于传统 PZT 陶瓷[11]。研究者们将研究重心转向压电单晶和薄膜材料，虽然这些材料理论上可以满足行业使用的需求，但其原料选择及制备环境要求严格，且工艺过程繁琐，成品的电学性能也无法满足行业需求，难以实现规模化推广应用。为满足高温应用需求，研究者将研究重点聚焦于具有高 T_C 的无铅陶瓷体系。其中 $BiFeO_3$（BFO）因其高达 830 ℃的 T_C 和良好的自发极化性能被认为极具潜力的高温无铅压电陶瓷候选材料。然而，BFO 存在高漏电流、Fe 离子易变价、难烧结等问题，限制了其实际应用。为此，将 BFO 与 $BaTiO_3$（BT）构成固溶体的 $BiFeO_3$-$BaTiO_3$（BF-BT）体系被提出，以改善 BFO 本征缺陷、提升其压电性能[12-13]。Lee 等人[14]利用水淬法制备的 BF-BT 无铅压电陶瓷，在压电性能和热稳定性方面取得突破，其 T_C 稳定在 454 ℃，压电常数 d_{33} 高达 402 pC/N。但在制备过程中仍存在应力集中引发微裂纹、电学性能进一步提升空间有限等问题。

在 BF-BT 陶瓷的传统固相法制备过程中，高温烧结环境（约 1 000 ℃）容易导致 Bi_2O_3 挥发，进而诱发晶格结构缺陷。为进一步改善 BF-BT 陶瓷的结构稳定性与电学性能，研究人员通过成分调控手段改善其微观结构进而优化其电学性能，其中离子掺杂是一种常见且高效的改性方法。掺杂方式可分为 A 位和 B 位掺杂。例如 Yang 等人[15]利用 MnO_2 掺杂，并优化 BF-BT 体系配比，获得了较高的压电系数 d_{33} = 178 pC/N，热退极化温度达到 460 ℃；Chen 等人[16]则采用 $(Zn_{0.5}Sn_{0.5})^{3+}$ 共掺杂取代 Fe^{3+} 构建 BF(ZS)-BT 陶瓷，实现了 T_C = 493 ℃和 d_{33} = 203 pC/N 的性能协同优化。稀土元素掺杂因其特殊的离子半径效应和晶格调节能力，近年来受到越来越多关注[17-19]。栾等人[20]在 $BaTiO_3$-$(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-0.02Nb 基陶瓷中掺杂不同量的 xDy_2O_3/yHo_2O_3，双稀土协同作用可使材料获得高介电常数（ε_r = 1 725）和优异的 X9R 型容温特性，制备出高性能陶瓷介质材料。Sm^{3+} 半径介于 Bi^{3+} 和 Ba^{2+} 之间，在 A 位的适量掺杂可以有效引入晶格畸变，调控晶体对称性，增强畴壁移动能力，并降低氧空位浓度，改善漏电流与介电损耗。即便如此，Sm 掺杂 BF-BT 陶瓷仍存在 Bi 元素挥发、Fe 离子还原和陶瓷致密性不足等制备工艺瓶颈。

综上所述，通过 Sm 掺杂调控 $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ 陶瓷的微观结构与电学性能，结合适配的烧结工艺优化，有望制备出兼具优异压电性能与高热稳定性的无铅压电陶瓷。本文以 Sm 掺杂 $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ 陶瓷为研究对象，系统探讨其结构演化规律及交流阻抗响应机制，旨在明确 Sm 掺杂对 $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ 陶瓷性能的调控机制，为提升无铅压电陶瓷性能提供基础数据和参考方向。

1 实验

1.1 样品制备

本实验采用固相反应法,按照配方 0.67($Bi_{1.05}FeO_3$)-0.33$Ba_{1-x}Sm_xTiO_3$(x = 0、0.005、0.01、0.015,样品统一简写为 BF-BT-100xSm)制备得到不同 Sm 掺杂浓度的 BF-BT 高温无铅压电陶瓷材料。实验所用原料分别为 $BaCO_3$(99%)、Bi_2O_3(99%)、TiO_2(99%)、Sm_2O_3(99.99%)和 Fe_2O_3(99.99%)。按照设计化学计量比精准称量各类原料后,以无水乙醇作为介质、氧化锆为磨球,利用行星式球磨机湿法球磨 6 h;球磨结束后将粉料烘干,置于马弗炉中 800 ℃煅烧 2 h。煅烧后的样品在上述同样的条件下进行二次球磨 12 h,将粉料烘干后加入 PVA 进行造粒。将造好粒的粉料压制成直径为 10 mm 厚度为 1 mm 的圆形陶瓷生坯,然后在 650 ℃下保温 2 h 完成排胶工艺;将排胶后的坯体置于高温箱式炉中,为抑制高温烧结过程中 Bi_2O_3 挥发造成的组分偏差,所有生坯均采用同组分粉体埋烧工艺,在高温箱式炉中 990 ℃下保温 3 h;烧结所得陶瓷样品经双面打磨、抛光处理后,在上下表面均匀涂覆银浆,在 700 ℃保温 10 min 还原形成导电银电极;随后将备好银电极的瓷片置于 150 ℃硅油中在 5 kV/mm 的直流电场下极化 30 min。极化完成后将陶瓷片自然冷却至室温,静置 24 h 以保证压电、介电等电学性能稳定。最后,对极化后的样品进行电学性能测试。

1.2 样品表征

本实验采用 X 射线粉末衍射仪(DX-2700B,DDHY,中国)对烧结样品的相结构进行表征;通过扫描电子显微镜(Quanta FEG 250,FEI,美国)观察烧结样品表面的微观形貌;采用连接高温电炉的阻抗分析仪(TH2838H,常州同惠,中国)对极化前样品的相对介电常数(ε_r)和损耗角正切值($\tan\delta$)随温度的变化进行测量;样品在 300~700 ℃范围内的交流阻抗谱也采用上述仪器测得(频率范围:50 Hz~1 MHz),并利用 Z-view 软件对阻抗数据进行等效电路拟合;极化后样品的压电系数采用准静态 d_{33}/d_{31} 测量仪(ZJ-6AN,中科院声学所,中国)测量。

2 结果与讨论

2.1 相结构

室温下对 BF-BT-100xSm 陶瓷样品开展 XRD 测试,测试扫描区间设置为 15°~60°,所得衍射图谱如图 1 所示。XRD 谱图结果表明,各样品的最强衍射峰均位于同一位置,与典型钙钛矿结构的特征衍射峰一致。图谱中未观测到任何杂峰,证明各组分烧结效果较好,Sm^{3+} 成功掺入 BF-BT 晶格体系,且形成过程中没有与其他元素形成杂相。同时可观察到样品的(110)衍射峰,发生了明显偏移,这主要归因于 Sm^{3+} 和 Ba^{2+} 的离子半径分别为 0.124 nm[21] 和 0.161 nm[22],较小离子半径的 Sm^{3+} 取代 A 位较大离子半径的 Ba^{2+},由离子半径差异引发的晶格应力,使得晶胞体积减小,晶格参数减小,随着 Sm^{3+} 浓度的增加,衍射峰逐渐向高角度方向偏移。

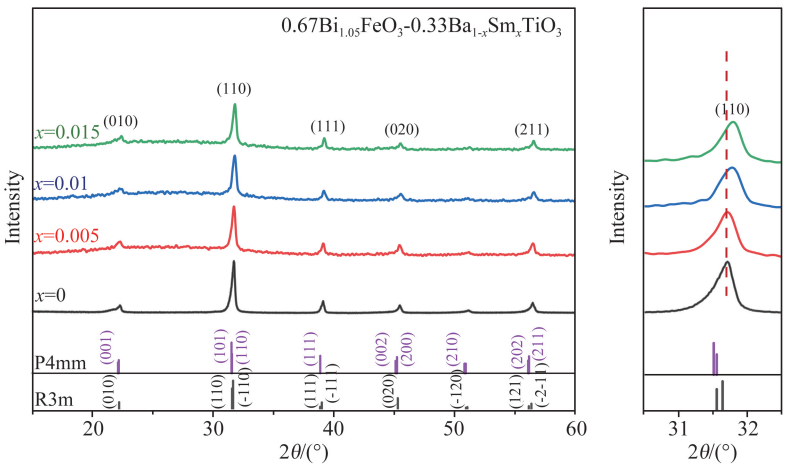


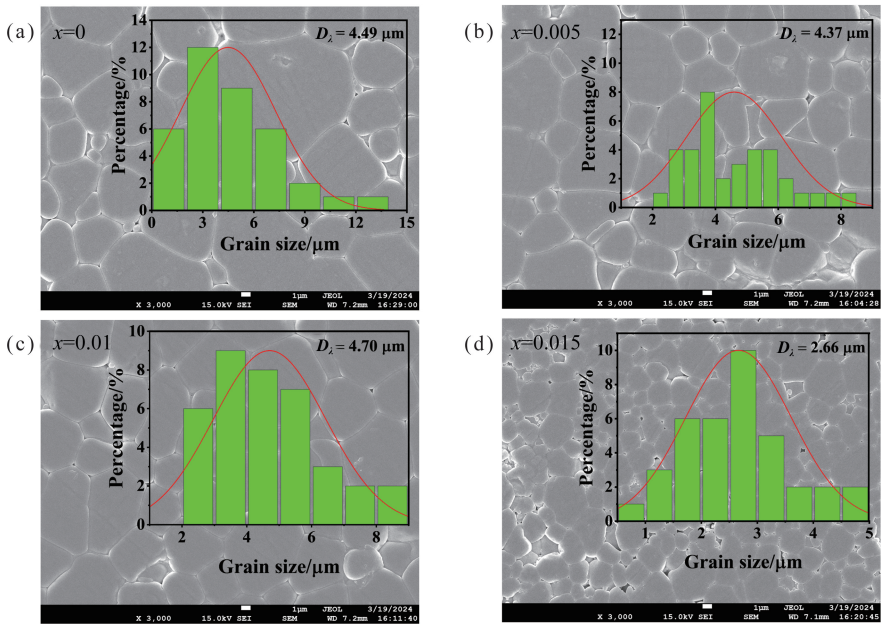
图 1 不同 Sm 掺杂量 BF-BT-100xSm 压电陶瓷的 XRD 图谱及(110)衍射峰局部放大图谱

Fig. 1 XRD patterns of BF-BT-100xSm piezoelectric ceramics with different Sm doping contents and partial enlarged view of (110) diffraction peak

2.2 微观形貌分析

图 2 展示了经热腐蚀处理后 BF-BT-100xSm 陶瓷样品的表面微观形貌和晶粒尺寸分布统计结果。由 SEM 图像能够看出,各组分的晶粒排列紧密,几乎所有的晶粒都呈颗粒状,说明 BF-BT-

$100x$Sm 陶瓷结晶性能优异。晶粒尺寸统计结果如图 2 所示，随着 Sm^{3+} 掺杂含量的逐渐增加，晶粒尺寸大小逐渐变得均匀，在掺杂量 $x = 0.01$ 时拥有最大的晶粒尺寸，而大的晶粒尺寸可有效弱化畴壁对电畴的夹持作用，更易得到良好的压电性能。但随着 Sm^{3+} 的过量加入，晶粒尺寸明显减小，形成许多小晶粒，这可能是由于晶格中随机分布的 Sm^{3+} 增加，破坏了局部晶格离子的长程有序结构，抑制了晶粒的生长[23]；与此同时过量的 Sm^{3+} 会在陶瓷的晶界中积累，阻碍晶界的移动，进一步抑制陶瓷晶粒的生长[24]。



注：(a) $x=0$；(b) $x=0.005$；(c) $x=0.01$；(d) $x=0.015$。

图 2　不同 Sm 掺杂量 BF-BT-100xSm 压电陶瓷经热腐蚀后的表面 SEM 形貌图与对应晶粒尺寸分布统计直方图

Fig. 2　Surface SEM morphologies and corresponding statistical histograms of grain size distribution for BF-BT-100xSm piezoelectric ceramics with different Sm doping contents after thermal corrosion treatment

2.3　介电分析

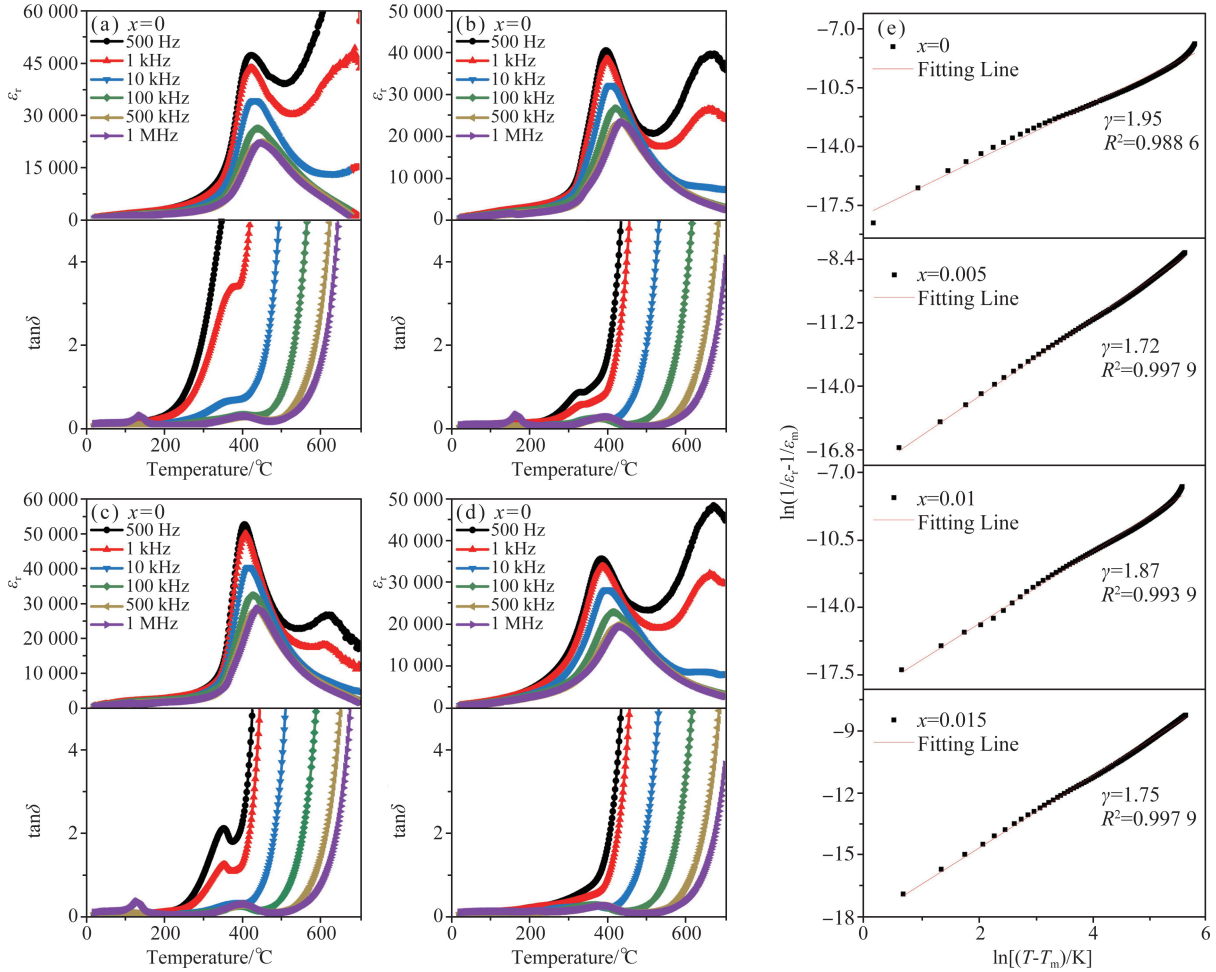
图 3(a～d)显示了 BF-BT-100xSm 压电陶瓷在多个频率条件下(0.5、1、10、100、500 和 1 000 kHz)测得的随温度变化的 ε_r 以及 tanδ 的介电温谱，测试的温度范围为 20 ～ 700 ℃。从图中可以观察到，升温初期 BF-BT-100xSm 陶瓷的 ε_r 逐步上升，这是由于烧结温度升高促进晶粒致密化；当温度触及铁电相与顺电相之间的相变点(T_m)时，介电常数随着温度的上升而逐渐降低[25-26]。此外，所有陶瓷样品均呈现典型弛豫介电特征，即介电常数峰宽具有明显频率依赖性，且 T_m 随频率升高会向更高的温度方向移动。另一方面，随着 Sm^{3+} 含量的增加，最大相对介电常数 ε_{max}(相变温度下的最大值)与 T_m 显著增加，当 Sm^{3+} 掺杂量 $x = 0.01$ 时，陶瓷样品的 T_C 达到 439.9 ℃。当掺杂量进一步提高至 $x = 0.015$ 时，样品的 T_C 降至 430.7 ℃，这可能是由于掺杂引起介电性能的晶粒尺寸效应所致。过量的 Sm^{3+} 掺杂使样品晶粒细化，陶瓷样品中的 90°畴壁数量减小。因此，内应力很难全部释放，从而促使 T_C 下降[27]。

为了研究 Sm^{3+} 掺杂浓度对 BF-BT-100xSm 压电陶瓷介电弛豫行为的影响，采用修正的居里-外斯定律来研究 T_C 以上样品的介电行为[28]

$$\frac{1}{\varepsilon_r}-\frac{1}{\varepsilon_m}=\frac{(T-T_m)^\gamma}{C}, \tag{1}$$

式中 ε_m 为最大介电常数，ε_r 为对应温度下的相对介电常数，C 为居里常数，γ 为弥散因子。$\gamma = 1$ 对应于遵循居里-外斯定律的正常铁电行为，而 $\gamma = 2$ 对应于弛豫铁电体的完全弥散相变行为。从图 3(e)中可知，Sm^{3+} 掺杂并未使 γ 值随掺杂量增加而单调增大，而是在 $x = 0.01$ 时达到掺杂组分中的较高值，表明适量 Sm^{3+} 可通过削弱体系长程铁电有序来提高相变弥散程度。当 Sm^{3+} 含量进一步增加至 $x=0.015$ 时，γ 值有

所降低,可能与过量掺杂引起的局域结构畸变增强、晶粒细化后晶界效应增强有关,从而使弛豫行为不再强化。



注:(a) $x=0$;(b) $x=0.005$;(c) $x=0.01$;(d) $x=0.015$;(e) $\ln(1/\varepsilon_r-1/\varepsilon_m)$-$\ln(T-T_m)$曲线。

图 3 (a～d) 不同 Sm 掺杂 BF-BT-100xSm 压电陶瓷在多频率下介电常数与损耗随温度变化曲线;(e) 100 kHz 下各样品的弥散相变拟合曲线

Fig. 3 (a～d) Temperature-dependent curves of dielectric constant and loss for BF-BT-100xSm piezoelectric ceramics with different Sm doping at multiple frequencies; (e) Diffuse phase transition fitting curves of each sample at 100 kHz

图 4 为室温和 100 kHz 条件下,BF-BT-100xSm 陶瓷样品 T_C、ε_r 和 tanδ 随 Sm^{3+} 掺杂量的变化曲线。在室温条件下,掺杂量 x 值从 0 增加至 0.01 时,ε_r 由 404 提升至 424,这一变化明确显示出微量的 Sm^{3+} 掺杂能有效增强其室温下的介电性能,该现象源于 Sm^{3+} 的离子半径比 Ba^{2+} 小,取代后晶格产生位错缺陷,位错在运动过程中会导致氧空位的产生[29]。随着 x 的增加,室温 ε_r 逐渐降低,其室温介电性减弱。其内在机制为高价态的 Sm^{3+} 取代低价态 Ba^{2+} 的施主取代效应,陶瓷中氧空位浓度的降低,而氧空位作为空间电荷,对材料的介电常数产生极化作用[30]。因此随着掺杂量的增加,ε_r 逐渐减少。室温下随着掺杂 Sm^{3+} 浓度的提高,介电损耗呈现先增大后减小的趋势,在 x =

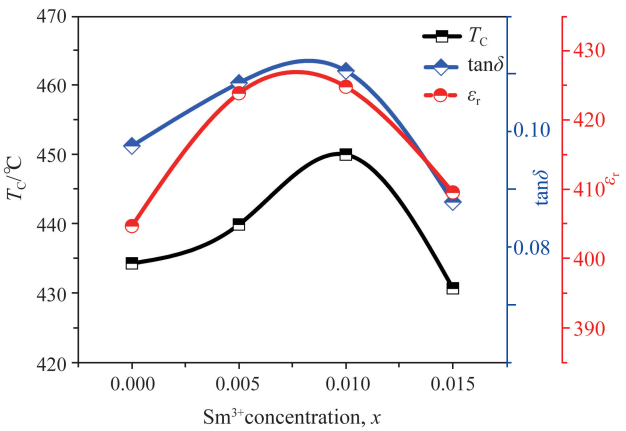


图 4 100 KHz 室温下 BF-BT-100xSm 陶瓷的 ε_r、tanδ 和 T_C

Fig. 4 ε_r, tanδ and T_C of BF-BT-100xSm ceramics at 100 KHz and room temperature

0.015 时 tanδ 达到最小值。

2.4　铁电性能

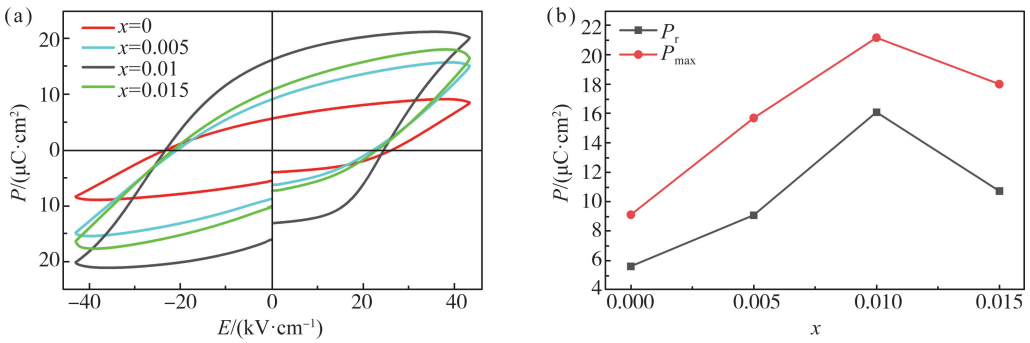
BF-BT-100xSm 的极化-电场（P-E）电滞回线及其对应的剩余极化强度（P_r）和最大极化强度（P_{max}）随 Sm^{3+} 含量的变化如图 5(a,b)所示，P_r 值随 Sm^{3+} 掺杂量的增加先增大再降低，在 $x = 0.01$ 时最大，这一变化趋势与 P_{max} 的变化保持一致。BF-BT 陶瓷中可能存在多种具有偶极矩的缺陷络合物，如铁离子缺陷、铋空位与氧空位构成的复合缺陷络合物〔$(Fe^{2+'}_{Fe^{3+}}-V^{\cdot\cdot}_{O^{2-}})$、$(V'''_{Bi^{3+}}-V^{\cdot\cdot}_{O^{2-}})$〕。在外加电场作用下，这类络合物会对畴壁翻转产生钉扎抑制效应。在缺陷化学层面，Sm^{3+} 作为施主掺杂取代 Ba^{2+} 晶格位的缺陷反应可用式(2)表示[31]

$$Sm_2O_3+2TiO_2 \xrightarrow{2BaTiO_3} \frac{1}{2}(O_2)\uparrow+Ti^{\times}_{Ti}+Sm^{\cdot}_{Ba}+2e'+6O^{\times}_{O}。\tag{2}$$

铁酸铋体系中因氧化铋挥发产生的缺陷反应可由(3)式表述

$$2BiFeO_3 \rightarrow Fe^{\times}_{Fe}+3O^{\times}_{O}+2V'''_{Bi}+3V^{\cdot}_{O}+Bi_2O_3\uparrow。\tag{3}$$

因此，式(2)中产生的自由电子可补偿式(3)中的氧空位，解除钉扎中心对电畴翻转的束缚作用，进而提升陶瓷铁电性能[32]。另外适量 Sm^{3+} 掺杂通过促进晶粒长大，减弱晶界与缺陷对畴壁运动的钉扎作用，使 BF-BT 陶瓷的极化翻转更加充分，其中 $x = 0.01$ 样品表现出最高 P_r 和 P_{max}；过量 Sm^{3+} 掺杂则可能引起晶界缺陷增加和畴壁钉扎增强，导致铁电性能下降。



注：(a) 不同 Sm 掺杂量 x 样品的 P-E 电滞回线；(b) P_r 和 P_{max} 随 Sm 掺杂量 x 的变化曲线。

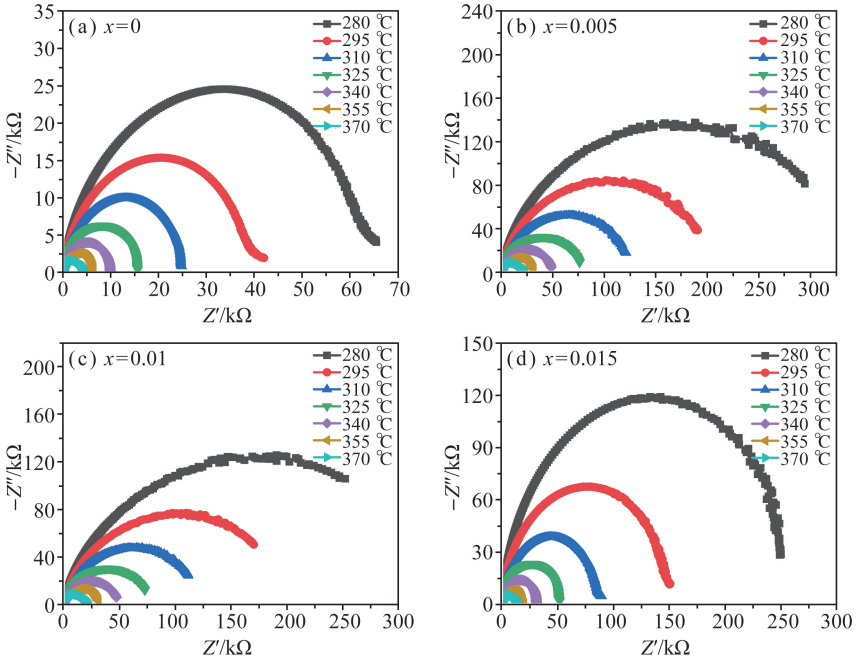
图 5　不同 Sm 掺杂量 x 的 BF-BT-100xSm 陶瓷电滞回线及剩余极化强度、最大极化强度随掺杂量 x 的变化曲线

Fig. 5　Loops and corresponding polarization parameters of BF-BT-100xSm ceramics with varying Sm doping content x

2.5　高温交流阻抗

图 6 为 BF-BT-100xSm 陶瓷在不同测试温度下的 Cole-Cole 阻抗图谱。低温区间内，阻抗圆弧整体向虚部（Z''）轴靠拢，这表明陶瓷样品的绝缘性能较好。随着温度的升高，圆弧曲率半径逐渐减小，表明其电阻减小，体现出负温度系数特性[33]。该现象可归因于温度升高促使大量空间电荷脱束缚并发生迁移。同时，聚集于相界面处的载流子获得足够能量以越过界面势垒，从而导致了电导率的提升，降低了阻抗，从电荷输运层面合理解释了升温条件下阻抗圆弧半径持续收缩的演变规律[34]。所有样品的 Cole-Cole 图谱在低频处只观察到一个半圆弧特征，表明材料的阻抗主要由晶界或晶粒主导贡献。随 Sm^{3+} 掺杂浓度的增大，阻抗圆弧半径呈先增大再减小趋势；当掺杂浓度 $x = 0.01$ 时，其圆弧半径最大，证实适量 Sm^{3+} 掺杂可有效提升 BF-BT 的电阻。

通常情况下，载流子贯穿晶粒并沿晶界输运时，无论是在晶粒还是晶界处，都会产生相应的等效电阻与电容，直观体现陶瓷晶粒、晶界介电响应与体系导电机制的内在关联。为进一步说明 Sm^{3+} 掺杂对于 BF-BT 陶瓷电阻的影响，利用 Z-View 仿真软件对不同 Sm^{3+} 掺杂下的 BF-BT 陶瓷在 370 ℃下的复阻抗谱分析（图 7）。拟合参数结果如表 1 所示，可看出掺杂后晶界电阻（R_2）远大于晶粒电阻（R_1），证实电导过程阻抗由晶界贡献为主。相较于未掺杂纯 BF-BT 陶瓷，引入 Sm_2O_3 后在陶瓷电阻急剧增大；且掺杂浓度 $x = 0.01$ 时陶瓷有具有最大的圆弧半径，这说明 Sm^{3+} 掺杂提高了 BF-BT 的电阻。



注:(a) $x=0$;(b) $x=0.005$;(c) $x=0.01$;(d) $x=0.015$。

图 6 不同 Sm 掺杂量 x 的 BF-BT-100xSm 压电陶瓷在不同测试温度下的 Cole-Cole 阻抗谱

Fig. 6 Cole-Cole plots of BF-BT-100xSm piezoelectric ceramics with different Sm doping contents x at various temperatures

表 1 BF-BT-100xSm 陶瓷在 370 ℃的等效电路参数

Tab. 1 Equivalent circuit parameters of BF-BT-100xSm ceramics

x	R_1/Ω	C_1/F	n_1	R_2/Ω	C_2/F	n_2
0	1 975	$3.603\,5\times10^{-8}$	0.833 58	2 185	$3.639\,7\times10^{-8}$	0.856 74
0.005	50	$4.134\,3\times10^{-6}$	0.640 55	20 360	$4.757\,3\times10$	0.891 96
0.01	448	$4.043\,9\times10^{-8}$	0.868 02	20 877	$3.422\,1\times10^{-8}$	0.897 71
0.015	235.8	$4.487\,2\times10^{-6}$	0.639 47	13 160	$4.968\,6\times10^{-8}$	0.893 37

为了更深入探究 BF-BT-100xSm 陶瓷的电学输运与介电弛豫行为,分析了不同 Sm^{3+} 掺杂组分的电阻抗谱。图 8 分别给出了测试频率为 20 Hz～1 MHz 条件下,BF-BT-100xSm 陶瓷样品在不同温度和 lg f 下 Z'' 的关系。结果表明,随着频率和温度的增加,Z''在低频(小于 1 kHz)随频率与温度升高呈单调衰减趋势。这主要是由于在较低频率下,对载流子的长程迁移的影响占主导作用是温度的激活作用;高温下晶格内部本征缺陷浓度大幅提升,进一步加剧阻抗衰减。在较高频率下,载流子的短程跳跃成为主导电导过程的关键因素。若继续提高频率,载流子的短程跳跃现象将变得更频繁,从而随着频率的增加迁移率提高,阻抗也随之降低[35-36]。从图 8 还可以看出,所有组分只有在 1 kHz 附近有一个特征峰,单峰表明低频时高电阻组件影响了 Z'',且 Z''与陶瓷的晶界部分也密切有关。另外,Z''的最大值(Z''_{max})出现了漂移行为,这种行为是一种典型的介电弛豫现象;Z''_{max} 伴随着温度的逐渐升高,向着高频侧偏移,这反映出弛豫时间随升温不断缩短。同时,Z''_{max} 随着温度的升高而减小且特征峰持续宽化,这充分证明存在依赖于温度的介电弛豫行为[36]。伴随着温度的变化,Z''特征峰也满足阿伦尼乌斯定律,其表

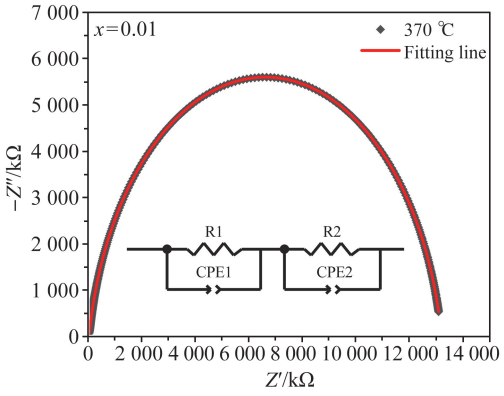
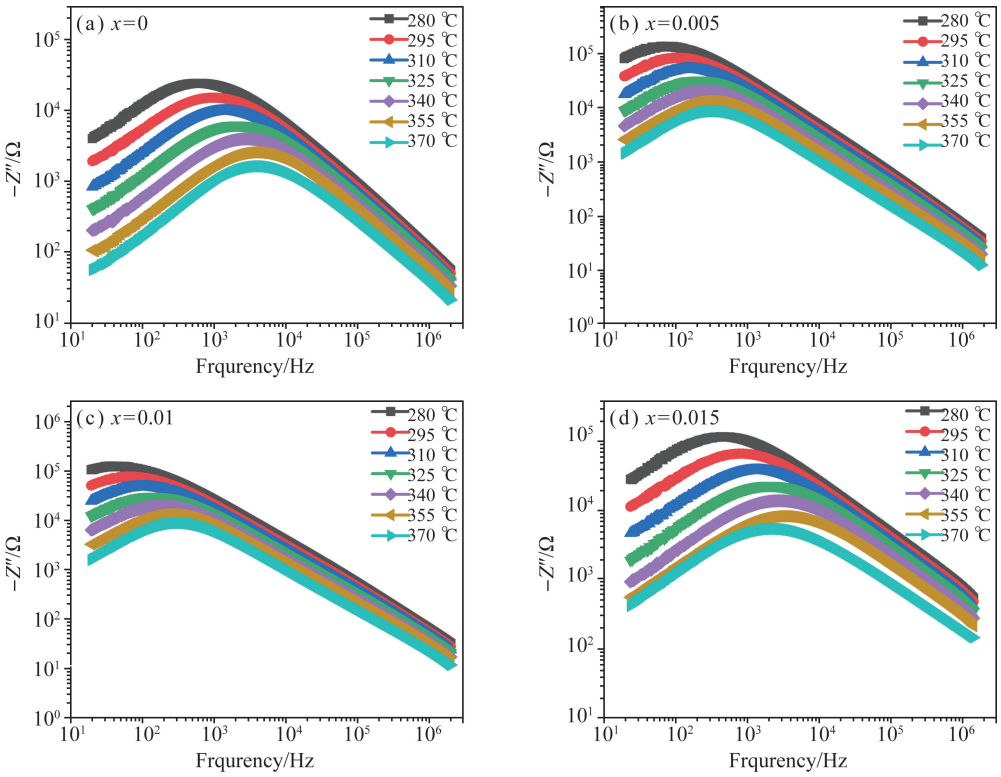


图 7 BF-BT-100xSm 压电陶瓷对阻抗图谱的等效电路拟合

Fig. 7 Equivalent circuit fitting of impedance spectroscopy for BF-BT-100xSm piezoelectric ceramics

达式如下[37]

$$f_{relax}=f_0\exp\left(-\frac{E_a^{rel}}{K_BT}\right), \tag{4}$$



注：(a) $x=0$；(b) $x=0.005$；(c) $x=0.01$；(d) $x=0.015$。

图 8　不同 Sm 掺杂量 x 的 BF-BT-100xSm 压电陶瓷样品在不同测试温度下的 Z''与 log f 关系图

Fig. 8　Z''-log f plot of BF-BT-100xSm with different Sm doping contents x at various temperatures

式中 f_0、E_a^{rel}、K_B 分别为指数前因子、介电弛豫激活能和玻尔兹曼常数。不同温度下 Z''的特征频率可由公式计算出弛豫激活能，其数值取决于相邻晶格间跳跃或者跃迁的载流子的自由能。表 2 中的数据显示，所有样品弛豫激活能均接近 0.6 eV，这与氧空位的弛豫激活能相接近，证明介电弛豫过程受控于氧空位热运动势垒[38]。弛豫激活能升高意味着氧空位浓度下降，多余的电子基于电荷补偿原理中和了材料晶格中的氧空位，从而导致其热运动的能量势垒能升高。

表 2　不同 Sm 掺杂量 x 的 BF-BT-100xSm 陶瓷的介电弛豫激活能

Tab. 2　Dielectric relaxation activation energy of BF-BT-100xSm ceramics with different Sm doping contents x

x	0	0.005	0.01	0.015
E_a^{rel}/eV	0.51	0.60	0.72	0.69

为探究 Sm^{3+} 掺杂浓度对 BF-BT-100xSm 陶瓷的电导率的影响，对 BF-BT-100xSm 的交流电导率(σ_{ac})进行了分析，其数值由公式(5)进行计算[38]

$$\sigma_{ac}=\left(\frac{Z'}{Z'^2+Z''^2}\right)\left(\frac{t}{A}\right), \tag{5}$$

式中变量 t 表示测试样本的厚度，A 表示测试样本的面积。从图 9 中可以看出，σ_{ac} 随温度的升高而增大。在低频区，σ_{ac} 随频率变化最小，表明低频段时 σ_{ac} 与频率无关，该行为源于可移动离子在相邻位置间的连续跳跃；在高频区，载流子局域跳跃作用占据主导，σ_{ac} 随频率提升显著增大。Sm^{3+} 的加入在一定程度上降低了陶瓷的 σ_{ac}，且高频区间电导曲线呈现明显聚集特征。随着温度的升高，电导特征频率逐步显现并向高频方向偏移，体现典型介电弛豫响应。采用阿伦尼乌斯方程可拟合求解直流电导(σ_{dc})对应的电导激活能[39]

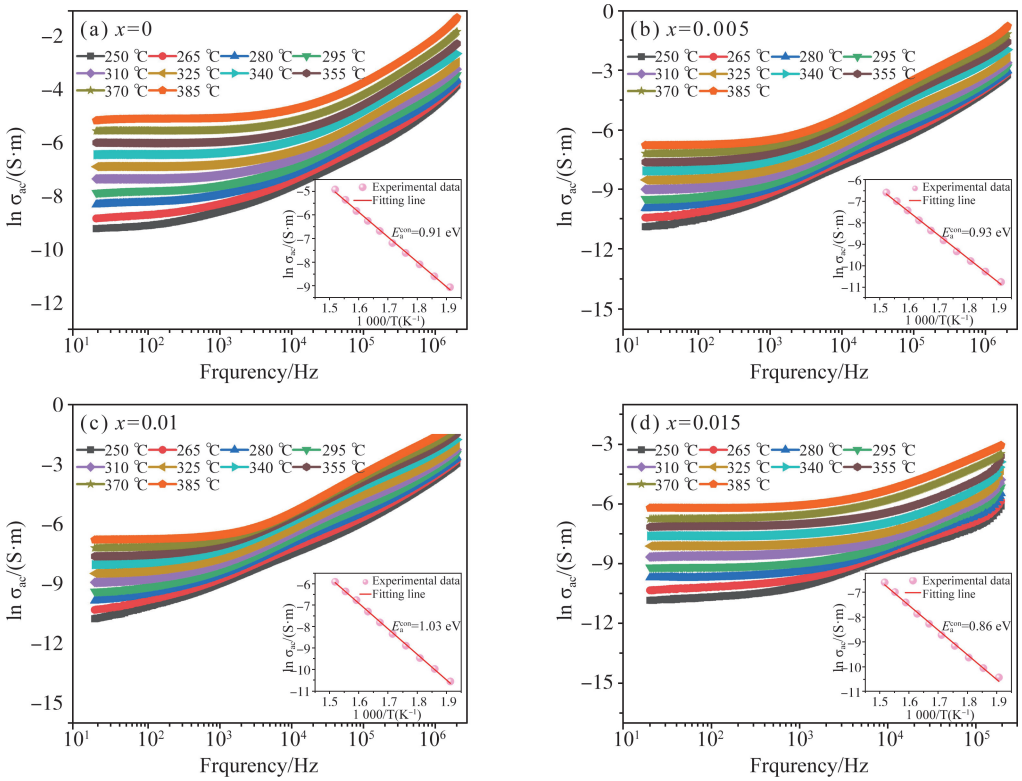
$$\sigma_{dc}=\sigma_0\exp\left(-\frac{E_a^{con}}{K_BT}\right), \tag{6}$$

式中 σ_0 为前因子,E_a^{con} 为电导激活能。通过线性拟合 σ_{dc} 的对数与温度的倒数之间的关系,得出传导的 E_a^{con} 与温度、直流电导率呈线性关系,并随着适量 Sm^{3+} 掺杂浓度的增加,E_a^{con} 升高。值得注意的是所有样品激活能介于一级氧空位(0.5 eV)与二级氧空位(1.2 eV)的激活能之间这可能与一级和二级氧空位的分段电离有关[40]。氧空位公式表达如下[41]

$$V_O \leftrightarrow V_{\dot{O}} + e', \tag{7}$$

$$V_{\dot{O}} \leftrightarrow V_{\ddot{O}} + e', \tag{8}$$

式中的 $V_{\dot{O}}$ 和 $V_{\ddot{O}}$ 分别对应一级电离氧空位与二级电离氧空位由此可证实,所有陶瓷样品的直流电导过程均由两种电离态氧空位共同参与。随着 Sm^{3+} 的加入体系,$V_{\dot{O}}$ 的贡献占比逐渐降低,$V_{\ddot{O}}$ 的贡献占比持续提升。值得注意的是,掺杂浓度提升至 $x = 0.015$ 时,样品电导激活能出现异常衰减。该特殊现象可归因于过量 Sm 掺杂诱发晶格畸变,产生大量晶格位错,大幅促进氧空位的生成与迁移,降低了电荷输运势垒,最终表现为电导激活能下降。



注:(a) $x=0$;(b) $x=0.005$;(c) $x=0.01$;(d) $x=0.015$。

图 9 BF-BT-100xSm 压电陶瓷在不同温度下 σ_{ac} 的频率依赖性(插图是为 $\ln\sigma_{dc}$ 与 1 000/T 的 Arrhenius 拟合)

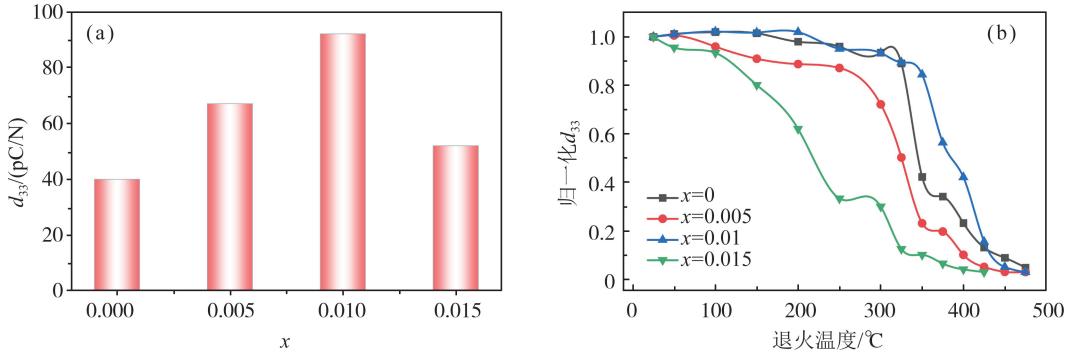
Fig. 9 Frequency dependence of σ_{ac} for BF-BT-100xSm ceramics at different temperatures (Inset shows the Arrhenius fitting of $\ln\sigma_{dc}$ vs. 1 000/T)

2.6 压电性能

图 10(a)为不同 Sm 掺杂量下 BF-BT-100xSm 陶瓷的压电常数 d_{33} 的变化。测试结果表明,在 BF-BT 陶瓷中添加少量 Sm^{3+} 可以提高陶瓷的压电系数。随着 Sm^{3+} 含量的增加,陶瓷样品的压电常数明显增大。当掺杂浓度 $x = 0.01$ 时,陶瓷样品的压电性能达到最优,最大 d_{33} 为 92 pC/N,相较于纯 BF-BT 压电陶瓷(d_{33} = 39 pC/N),压电系数提高近两倍。这其中可能的原因是:Sm^{3+} 离子半径小于 Ba^{2+},Sm^{3+} 进入钙钛矿 A 位取代 Ba^{2+} 形成固溶体,导致晶格弛豫,畴壁钉扎效应弱,且对应与前文的晶粒尺寸大,畴壁的夹持作用减弱,电畴更易偏转和极化,从而使得陶瓷的压电性能得到大幅度提升。当 Sm 掺杂量过量时,压电系数急剧下降,其原因在于过量掺杂会大幅细化晶粒,显著增强畴壁的夹持束缚作用,极大限制了电畴的翻转运动,最终导致体系压电性能大幅下降。

图 10(b)为 BF-BT-100xSm 的归一化压电常数随退火温度的演变规律。在温度低于 200 ℃的范围内,

d_{33} 随退火温度波动较小；随着退火温度增加，d_{33} 在某一温度点处急剧减小，这一特定温度被定义为压电陶瓷的退极化温度（T_d）。将 Sm^{3+} 掺杂量增加至 $x = 0.01$ 时，陶瓷的热稳定性得到显著改善，在 300 ℃退火后，其 d_{33} 仍能维持初始值的 80%，热稳定性能优于其他掺杂组分，表现出最高的热退极化温度。因此，Sm^{3+} 掺杂对 BF-BT-100xSm 陶瓷的热退极化行为有显著调控作用。适量 Sm 掺杂（$x = 0.01$）能有效钉扎畴壁、稳定畴结构、提升热退极化温度，是改善 BF-BT 基陶瓷高温压电稳定性的有效手段。



注：(a) 陶瓷 d_{33} 与 Sm^{3+} 掺杂浓度柱状图；(b) 不同掺杂量样品归一化 d_{33} 随退火温度变化曲线。

图 10　BF-BT-100xSm 陶瓷 d_{33} 与 Sm^{3+} 浓度的变化及归一化 d_{33} 随退火温度的变化曲线

Fig. 10　Variation of d_{33} and normalized piezoelectric constant with Sm doping content and annealing temperature for BF-BT-100xSm ceramics

3　结论

本文通过传统固相反应法制备了不同 Sm^{3+} 掺杂含量的 $0.67Bi_{1.05}FeO_3$-$0.33Ba_{1-x}Sm_xTiO_3$ 无铅压电陶瓷，并研究了 Sm^{3+} 离子掺杂含量对陶瓷的晶体结构、微观结构和电学特性的影响。主要结论如下：(1) XRD 衍射结果表明样品结构符合典型的钙钛矿结构。微量的 Sm^{3+} 掺杂可以有效促进 BF-BT-100xSm 晶粒生长、增大晶粒尺寸；而过量 Sm^{3+} 掺杂会引发晶格畸变，抑制晶粒发育，造成晶粒尺寸显著细化。(2) Sm^{3+} 掺杂使得 BF-BT 压电陶瓷的 T_C 有所提升，改善材料高温结构稳定性。同时，适量离子掺杂可适度提升体系 ε_r；杂量进一步增加后，晶粒细化与晶格缺陷增多导致介电性能下降。(3) 阻抗测试得出，引入 Sm_2O_3 后陶瓷电阻急剧增大，材料的阻抗转变为由晶界贡献为主，且所有样品的 E_a^{rel} 与氧空位激活能相接近，同时随着 Sm^{3+} 的加入，V_O 的贡献逐渐下降，$V_{\dot{O}}$ 的贡献逐渐上升，但在 $x = 0.015$ 时 E_a^{con} 反而下降，该现象源于过量掺杂诱发大量晶格位错，有效促进氧空位生成与迁移，降低了电荷输运势垒。(4) 综合结构、介电、阻抗与压电性能可知，Sm^{3+} 离子最佳掺杂为 $x = 0.01$，该组分陶瓷兼具优异的电学与压电综合性能，T_C 可达 439.9 ℃，d_{33} 高达 92 pC/N，同时表现出优异的高温阻抗稳定性与热退极化性能。该改性 BF-BT 陶瓷体系性能优异，是极具应用潜力的高温无铅压电功能材料。

参　考　文　献

[1] Haertling G H. Ferroelectric ceramics: history and technology[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(4): 797-818.

[2] Bell A J. Ferroelectrics: the role of ceramic science and engineering[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(7): 1307-1317.

[3] 王垂磊，侯立敏，郇宇.(1-x)KNNS-xBFANZ 无铅压电陶瓷的结构与性能的研究[J]. 现代技术陶瓷，2023，44(5)：490-496.

[4] Damjanovic D. Materials for high temperature piezoelectric transducers[M]. Kidlington: Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1998.

[5] Wei H G, Wang H, Xia Y J, et al. An overview of lead-free piezoelectric materials and devices[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(46): 12446-12467.

[6] Shulman H S, Testorf M, Damjanovic D, et al. Microstructure, electrical conductivity, and piezoelectric properties of bismuth titanate [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79(12): 3124-3128.

[7] Shulman H S, Damjanovic D, Setter N. Niobium doping and dielectric anomalies in bismuth titanate[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(3): 528-532.

[8] Hu M, Chang Z C, Nie N, et al. La-doped PMN-PT transparent ceramics with ultra-high electro-optic effect and its application in optical devices[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2023,12(7):1441-1453.

[9] Li J , Wang Z, Guo Y, et al. Influences of substituting of $(Ni_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$ for Ti^{4+} on the phase compositions, microstructures, and dielectric properties of $Li_2Zn[Ti_{1-x}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_x]_3O_8$ ($0 \leqslant x \leqslant 0.3$) microwave ceramics[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2023,12(4): 760-777.

[10] Chen Y, Li L F, Zhou Z, et al. La_2O_3-modified $BiYbO_3$-Pb(Zr, Ti)O_3 ternary piezoelectric ceramics with enhanced electrical properties and thermal depolarization temperature[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2023,12(8):1593-1611.

[11] 陈波, 赵林, 马健. CuO 掺杂对$(K_{0.46}Na_{0.54})(Nb_{0.93}Sb_{0.03}Ta_{0.04})O_3$ 无铅压电陶瓷结构和性能的影响[J]. 现代技术陶瓷, 2015, 36(6): 11-15.

[12] Zhou C R, Yang H B, Zhou Q, et al. Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of La-substituted $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ ceramics[J]. Ceramics International, 2013, 39(4):4307-4311.

[13] Zhu L F, Zhang B P, Zhang Z C, et al. Piezoelectric, ferroelectric and ferromagnetic properties of $(1-x)BiFeO_3$-$xBaTiO_3$ lead-free ceramics near morphotropic phase boundary[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(3):2307-2315.

[14] Lee M H, Kim D J, Park J S, et al. High-performance lead-free piezoceramics with high curie temperatures[J]. Advanced Materials, 2015, 27(43):6976-6982.

[15] Yang H B, Zhou C R, Liu X Y, et al. Structural, microstructural and electrical properties of $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ ceramics with high thermal stability[J]. Materials Research Bulletin, 2012,47(12):4233-4239.

[16] Chen J Y, Chen C, Chang S S, et al. Enhanced insulation and Ferro/piezo-electric properties of $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ via synchronous B-site co-doping and quenching treatment[J]. Ceramics International, 2023,50(7):11022-11031.

[17] Chen Y, Li L F, Mi L, et al. Doping effects and role conversion of CeO_2 in 0.3PZN-0.7PZT ternary piezoelectric ceramics with enhanced electrical properties[J]. Journal of Rare Earths, 2024,43(5):1035-1045.

[18] Li W, Liang T X, He X, et al. Enhanced electric-field induced strain in Eu^{3+} doped $0.67BiFeO_3$-$0.33BaTiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics[J]. Journal of Rare Earths, 2024,42(9): 1747-1754.

[19] Roy R, Dutta A. Structural, optical, electrical, and dielectric relaxation properties of rare earth containing sodium bismuth titanate $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ perovskite: effect of ionic radius[J]. Journal of Rare Earths, 2024, 42(2): 383-391.

[20] 栾赛伟, 郭瑞, 张蕾, 等. Dy、Ho 稀土协同作用对 X9R 型钛酸钡基陶瓷介电性能影响研究[J]. 现代技术陶瓷, 2024, 45(6), 530-540.

[21] Zhang H T, Yan H X, Reece M J. The effect of Nd substitution on the electrical properties of Bi_3NbTiO_9 Aurivillius phase ceramics[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 106(4): 044106.

[22] Balakt A M, Shaw C P, Zhang Q. The effects of Ba^{2+} content on depolarization temperature and pyroelectric properties of lead-free $0.94Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$-$0.06Ba_{1+x}TiO_3$ ceramics[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2026, 27(12): 12947-12954.

[23] Guo Y Q, Xiao P, Wen R, et al. Critical roles of Mn-ions in enhancing the insulation, piezoelectricity and multiferroicity of $BiFeO_3$-based lead-free high temperature ceramics[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(22): 5811-5824.

[24] 付明涛. 离子缺陷调控 $BaTiO_3$-$BiFeO_3$ 基陶瓷的压电性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学, 2020.

[25] 许洛源, 欧阳俊, 程振祥, 等. 电介质储能陶瓷的研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2025, 46(3): 195-246.

[26] 许翔宇, 吴海涛. 微波介质陶瓷测试技术及相关体系研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2025, 46(3): 247-285

[27] 汤卉, 唐新桂, 蒋艳平, 等. 铌酸锶钡陶瓷中氧空位对离子电导率和弛豫现象的影响[J]. 物理学报, 2019, 68(22): 372-379.

[28] Uchino K, Nomura S. Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals[J]. Ferroelectrics, 1982, 44(1): 55-61.

[29] Wang X F, Lu X M, Zhang C, et al. Oxygen-vacancy-related high-temperature dielectric relaxation in $SrTiO_3$ ceramics[J]. Journal of Applied Physics, 2010, 107(11): 114101.

[30] 汤卉. 铁酸铋-钛酸钡基陶瓷的制备、储能特性和电卡效应研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2022.

[31] Trolier-mckinstry S, Zhang S J, Bell A J, et al. High-performance piezoelectric crystals, ceramics, and films[J]. Annual Review of Materials Research, 2018, 48: 191-217.

[32] Castro M S, Salgueiro W, Somoza A. Electron paramagnetic resonance and positron annihilation study of the compensation mechanisms in donor-doped $BaTiO_3$ ceramics[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007, 68(7): 1315-1323.

[33] Liu Z G, Ge P Z, Tang H, et al. High-temperature dielectric properties and impedance spectroscopy of $PbHf_{1-x}$ Sn_xO_3 ceramics[J]. IET Nanodielectrics,2020, 3(4): 131-137.

[34] Sahoo S, Dash U, Parashar S K S, et al. Frequency and temperature dependent electrical characteristics of $CaTiO_3$ nano-ceramic prepared by high-energy ball milling[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2013, 2(3): 291-300.

[35] Sumi S, Rao P P, Koshy P. Impedance spectroscopic investigation on electrical conduction and relaxation in manganese substituted pyrochlore type semiconducting oxides[J]. Ceramics International, 2015, 41(4): 5992-5998.

(下转第 930 页)

[14] Wang L, Zheng X Y, YU Y L, et al. Scalable synthesis of high-performance Si/CNTs/C anodes for lithium-ion batteries based on recycling of silicon cutting waste[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2024, 952: 117942.

[15] Xue X, Liu X, Lou B, et al. The mitigation of pitch-derived carbon with different structures on the volume expansion of silicon in Si/C composite anode[J]. Journal of Energy Chemistry, 2023, 84: 292-302.

[16] Hi X Q, Huang S M, Hou X H, et al. A double core-shell structure silicon carbon composite anode material for a lithium ion battery[J]. Silicon, 2018, 10(4): 1443-1450.

[17] Chen H D, Hou X H, Chen F M, et al. Milled flake graphite/plasma nano-silicon@carbon composite with void sandwich structure for high performance as lithium ion battery anode at high temperature[J]. Carbon, 2018, 130: 433-440.

[18] Zhao Z T, Ye L, Li X L, et al. Nano-silicon/graphite composites caged by mesophase pitch-derived carbon as anode materials for stable lithium storage[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2024, 28(10): 3655-3663.

[19] 吴强, 李正伟, 周建华, 等. 壳聚糖衍生碳包覆纳米硅复合材料锂离子电池性能研究[J]. 材料导报, 2024, 38(10): 8-13.

[20] Zhou X M, Liu Y. Preparation of core-shell Si/C/graphene composite for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. Synthetic Metals, 2024, 309: 117768.

[21] Zhu L C, Yang X B, Yang Z T, et al. Dual-layer carbon-coated silicon composite design for enhanced lithium-ion battery anode performance[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2026, 1007: 119953.

[22] Zhao P, Liu C, Liu B Y, et al. Theoretical mechanisms and experimental validation of hard vs soft carbon coatings for enhanced silicon anode performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 509: 161385.

[23] Chen N K, Ma Z F, Li H, et al. Asphalt-based carbon boosts the cyclability and rate capability of SiOC anode for high-performance lithium ion batteries[J]. Ionics, 2022, 28(9): 4177-4184.

[24] Liu W P, Xu H R, Qin H Q, et al. Rapid coating of asphalt to prepare carbon-encapsulated composites of nano-silicon and graphite for lithium battery anodes[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(10): 4382-4394.

[25] Cao R, Li Z W, Sun S Y, et al. A new application of natural rock asphalt in lithium-ion batteries as a novel coating material for natural flake graphite anode[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2025, 996: 119446.

[26] Augustyn V, Simon P, Dunn B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(5): 1597-1614.

[27] Gao R S, Tang J, Zhang K, et al. A sandwich-like silicon-carbon composite prepared by surface-polymerization for rapid lithium-ion storage[J]. Nano Energy, 2020, 78: 105341.

(责任编辑:蒲锡鹏)

(上接第 920 页)

[36] 唐蓝馨, 王芳, 周治, 等. Gd^{3+}掺杂调控 $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ 高温无铅压电陶瓷的结构与性能[J]. 材料工程, 2024, 52(4): 43-53.

[37] Rehman F, Wang L, Jin H B, et al. Dielectric relaxation and electrical properties of $Sm_{0.5}Bi_{4.5}Ti_3FeO_{15}$ ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 709:686-691.

[38] Xu Z J, Chu R Q, Hao J G, et al. Hydrothermal preparation and electrical properties of Aurivillius phase $SrBi_4Ti_4O_{15}$ ceramic[J]. Ferroelectrics, 2017, 516 (1): 148-155.

[39] Almond D P, Duncan G K, West A R. The determination of hopping rates and carrier concentrations in ionic conductors by a new analysis of AC conductivity[J]. Solid State Ionics, 1983, 8 (2): 159-164.

[40] 蒙应知. 钛酸钡基陶瓷的缺陷调控和巨介电机制的研究[D]. 桂林:桂林理工大学, 2022.

[41] 周华将. 超高居里温度 BLSF 陶瓷材料的制备及高温电导机制研究[D]. 成都:成都大学, 2022.

(责任编辑:陈梦圆)