

镶嵌结构 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ 复相多铁性陶瓷的制备与界面阻抗特性

李方喆^{1,2}, 柯华^{1,2}, 张洪军³, 邢苗^{1,2}, 田晶鑫^{1,2}, 唐晓慧^{1,2}, 贾德昌^{1,2}, 周玉^{1,2}

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院 特种陶瓷研究所, 黑龙江 哈尔滨 150080)

(2. 先进结构功能一体化材料与绿色制造技术工业和信息化部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(3. 哈尔滨工业大学 仪器科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘要: 使用溶胶-凝胶法原位制备了具有镶嵌结构的 0-3 型 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ (NBT-CFO) 复相多铁性陶瓷, 并研究其电、磁性能。通过 TG-DTA、XRD 等表征手段研究了干凝胶的结晶过程, 利用 CFO 与 NBT 的差异化结晶温度设计了分步煅烧结晶工艺并得到粒径 45 nm 的 NBT-CFO 纳米粉体, 并烧结得到具有镶嵌结构的 0.9NBT-0.1CFO (0.1CFO-SG)复相陶瓷, 陶瓷中 CFO 晶粒均匀分布在 NBT 晶粒内部。与使用机械混合法制备的复相陶瓷(0.1CFO-MM)相比, 具有镶嵌结构的 0.1CFO-SG 复相陶瓷在 250 Hz~1 MHz 频率范围内的室温介电损耗均更低, 250 Hz 时其损耗只有前者的 30%。介电温谱、阻抗谱与模谱分析表明, 0.1CFO-SG 复相陶瓷在 350~650 °C 温区内表现出由铁电-铁磁相界面极化造成的介电弛豫行为, 其激活能为 0.77 eV。镶嵌结构使 0.1CFO-SG 复相陶瓷在室温下具有更大的剩余极化和更高的抗击穿场强, 提高了其铁电性能。

关键词: 复合材料; 多铁性陶瓷; 界面; 介电弛豫; 阻抗谱

中图分类号: TQ174.5^{*}8.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)03-1063-09

多铁性材料因具有铁电、铁磁与铁弹等多种铁性序参量而被广泛研究^[1-3], 其中单相多铁性材料如 BiFeO_3 中独特的铁性产生与耦合机制使其具有丰富的物理内涵^[4-6], 但单相多铁性材料的铁电、铁磁或耦合性能往往很弱, 难以实用化。另一方面, 由铁电相与铁磁相经由界面连接而成的复相多铁性材料中的物理内涵虽不甚复杂, 但其强铁电、铁磁及耦合性能赋予了它商品化的潜力^[7-9]。

复相多铁性材料中, 陶瓷因制备工艺简单, 成本低而备受关注, 典型的复相多铁性陶瓷具有形如 0-3 型(铁磁相被铁电相三维包围), 2-2 型(铁磁相与铁电相分层排列), 3-3 型(铁磁相和铁电相分别三维连通)等结构形式^[10-14]。由于铁电相为电介质, 与其相比铁磁相的阻抗往往较小, 因此高含量铁磁相带来的漏电流增大、抗击穿场强减小等现象在所有结构形式中都是困扰陶瓷性能表达的难题^[15-17]。在 0-3 型结构中, 铁磁相晶粒的相互连通及通过铁电相晶界传递的漏电流使该问题尤为突出。

为解决 0-3 型结构复相多铁性陶瓷中铁磁相漏电

流的问题, 本研究以钛酸铋钠 ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, NBT) 为铁电相, 以铁酸钴 (CoFe_2O_4 , CFO) 为铁磁相, 设计并实现了一种具有镶嵌式 0-3 型结构的 0.9NBT-0.1CFO 复相多铁性陶瓷。该陶瓷原料粉体为使用溶胶-凝胶法原位合成的纳米粉体。烧结成陶瓷后, 其中 CFO 晶粒尺寸远小于 NBT 晶粒尺寸, 部分 CFO 晶粒嵌入到 NBT 晶粒内部, 处于 NBT 晶界处的 CFO 晶粒也几乎不连通, 呈独立分布。与机械混合法制备的 0.9NBT-0.1CFO 陶瓷相比, 镶嵌结构 NBT-CFO 复相多铁性陶瓷具有介电损耗小, 击穿场强大的优势。此外, 使用介电频谱、温谱、阻抗谱和模谱研究了镶嵌结构 NBT-CFO 复相多铁性陶瓷中的铁电-铁磁相界面, 发现其在高温下表现出特殊的介电弛豫行为。

1 实验

分别使用原位溶胶-凝胶法 (SG) 和机械混合法 (MM) 制备 0.9NBT-0.1CFO 复相陶瓷, 其工艺路线如图 1a、1b 所示, 其中以 0.1CFO-SG 和 0.1CFO-MM 指代用 SG 法和 MM 法制备的复相干凝胶、粉体及陶瓷。

收稿日期: 2021-03-17

基金项目: 国家自然科学基金 (51772065, 5201101737, 52002093); 中央高校基本科研业务费专项资金 (HIT.NSRIF.2020102); 黑龙江省博士后面项目 (LBH-Z19164); 哈尔滨工业大学世界顶尖大学战略合作计划 (LY_DJ1596414013121)

作者简介: 李方喆, 男, 1996 年生, 博士生, 哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150080, 电话: 0451-86414291, E-mail: lifangzhe@hit.edu.cn

在 0.1CFO-MM 的制备中，以乙酸为溶剂、乙二醇为催化剂，分别使用乙酸钠（99%）、次硝酸铋（98%）和钛酸正丁酯（99%）充当钠、铋、钛源合成了 NBT 溶胶，使用六水硝酸钴（99%）为钴源、九水硝酸铁（99%）为铁源合成了 CFO 溶胶，分别在 60 或 80 °C 老化 24 h 并煅烧后得到 NBT 与 CFO 粉体。使用乙醇为介质在研钵中将 2 种粉体按比例混合，添加聚乙烯醇（PVA）造粒后压制为直径 10 mm 的圆片，排尽 PVA 后在氧气气氛下 1100 °C 烧结得到 0.1CFO-MM 复相陶瓷。

0.1CFO-SG 工艺路线中的溶剂、催化剂与上述一致，但原料与溶剂的摩尔比较高。依次向钛源中加入钠、铋、钴、铁源后，通过高浓度溶胶稳定多离子体系，并在 80~100 °C 老化 6 h 后得到棕黄色的复相干凝胶。将干凝胶缓慢升温、分步煅烧后得到纳米 NBT-CFO 复相粉体，经造粒、干压、排胶与烧结后得到 0.1CFO-SG 复相陶瓷。

使用热重-差热分析仪（TG-DTA, Netzsch STA 449C）和 X 射线衍射仪（XRD, PANalytical Empyrean）分析了干凝胶的结晶过程。采用扫描电子显微镜（SEM, FEI NanoLab 600i）观察了复相纳米粉体和陶瓷的微观形貌，其中陶瓷制样方式为抛光后热蚀。使用配备能谱仪（EDS, Oxford）的透射电子显微镜（TEM, FEI Talos F200X）观察了 0.1CFO-SG 复相陶瓷的微观成分分布与结构，制样方式为离子减薄；使用有效频率为 20 Hz~1 MHz 的阻抗分析仪（Tonghui TH2829C）搭配马弗炉测量了复相陶瓷的介电频谱、温谱、阻抗谱及模谱等电学性能；使用铁电分析仪（Radiant Technologies, Inc. Precision Premier II）和振动样品磁强计（Yingpu Co. VSM-100）测量了复相陶瓷的电滞回线和磁滞回线。

2 结果与讨论

2.1 干凝胶结晶过程

图 2 为通过原位 SG 制备的 NBT-CFO 干凝胶粉体的 TG-DTA 曲线，测试温度范围 30~1000 °C，升温速率为 10 °C/min。DTA 曲线中共出现 4 个放热峰，其峰值温度分别 124、288、392 和 719 °C，至 1000 °C 时总失重为 51.34%。124 °C 时 DTA 曲线中出现 1 个不对称的剧烈放热峰，同时伴随着 TG 曲线近乎直线的下降，预示着该温区存在 1 个液-气或固-气一级相变。考虑到乙酸的沸点 118 °C 在此温区附近，可推断该温区发生的是乙酸或乙酸类似物的气化现象。

124 °C 以上存在 3 个益发平缓的放热峰，其中 392 °C 前失重约为 50%，之后失重仅占约 1%，表明 288 °C 放热峰为有机物分解所致。392 °C 处放热峰伴随着少量失重，同时 Zhang 等人^[18]对同体系 CFO 干凝胶的研究表明 CFO 结晶温度在 360 °C 左右，与该放热峰温度相近，这表明 392 °C 处放热峰是残余有机物的分解与 CFO 结晶现象的叠加。TG-DTA 曲线中最后 1 个放热峰极为平缓，自 480 °C 开始，在 719 °C 附近达到峰值，应为 1 个结晶峰。

图 3 为通过原位 SG 制备的 NBT-CFO 干凝胶及 150~1050 °C 煅烧所得复相粉体的 XRD 图谱，其与 TG-DTA 曲线相互印证。未煅烧干凝胶为非晶和 NaNO₃ 的混合物。经 150 °C 煅烧后，谱图的峰形基本未发生变化，仅部分 NaNO₃ 的衍射峰强度稍有降低，表明在略高于第 1 个放热峰峰值温度的煅烧处理中，未发生晶态物相的转变。当煅烧温度升高至 300 °C 时，干凝胶中 NaNO₃ 的衍射峰消失，主相为非晶，即结晶尚未开始，与 TG-DTA 曲线中第 2 个放热峰为有机物分解这一判断相符。

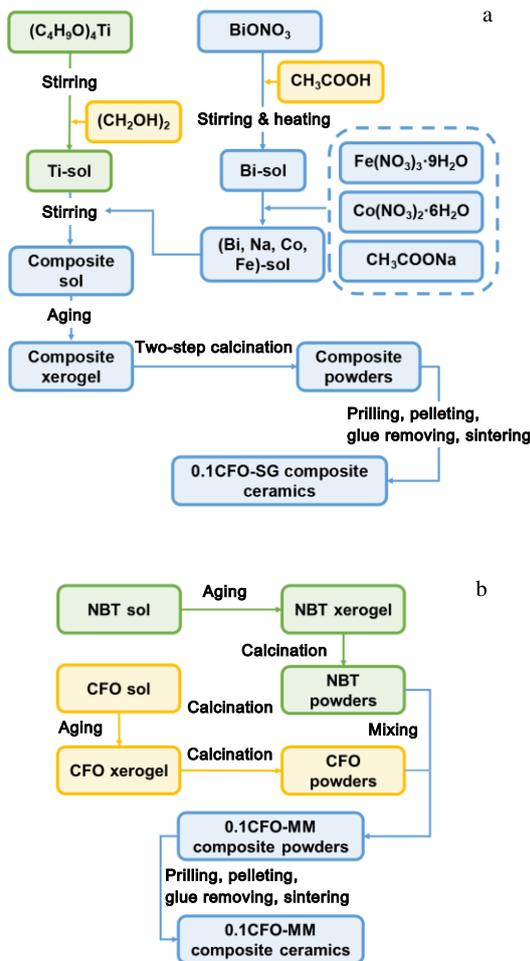


图 1 0.1CFO-SG 与 0.1CFO-MM 复相陶瓷的制备工艺路线
Fig.1 Schematic diagrams of synthesis of 0.1CFO-SG (a) and 0.1CFO-MM (b) composite ceramics

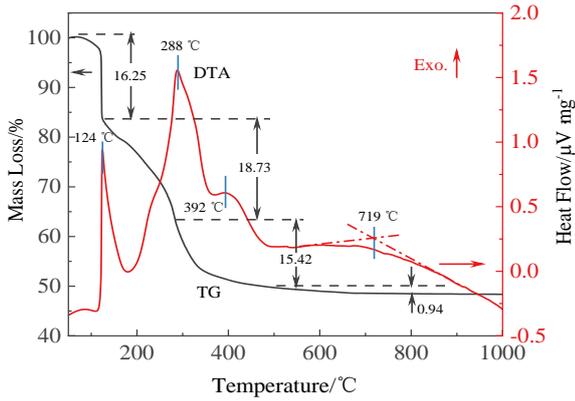


图 2 干凝胶的 TG-DTA 曲线

Fig.2 TG-DTA curves of SG xerogels

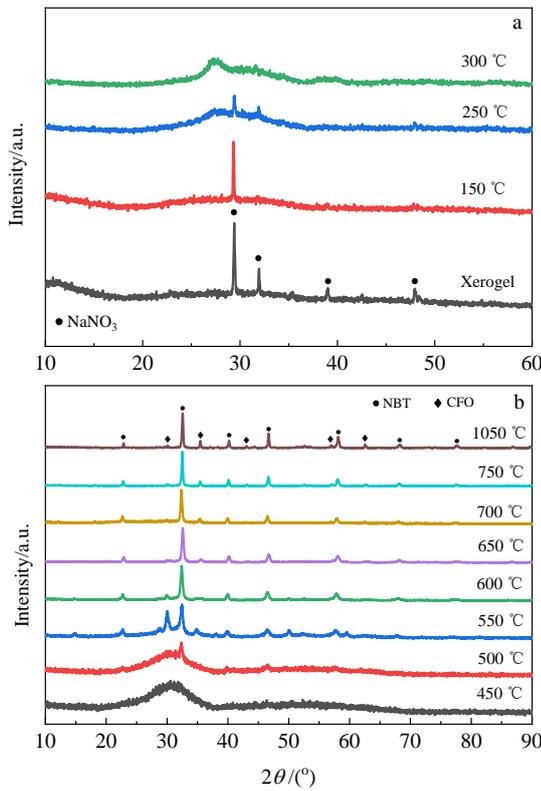


图 3 干凝胶与煅烧粉体的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the SG xerogels and powders: (a) room temperature (xerogel) to 300 °C and (b) 450~1050 °C

煅烧温度升高至 450 °C 时，主相仍为非晶，根据 TG-DTA 曲线判断此时 CFO 已开始结晶，但由于 CFO 含量较少且结晶后为纳米颗粒，因此未能观察到其衍射峰。在最后 1 个放热峰的起始温度 480 °C 以上煅烧后，NBT 的衍射峰出现并逐渐增强，表明 TG-DTA 曲

线中最后 1 个放热峰即代表 NBT 的结晶过程。煅烧温度提高至 700 °C 时，NBT 和 CFO 均已完全结晶。综上，可将干凝胶的结晶过程分为 4 个阶段，即：

(1) 乙酸类似物气化；(2) 硝酸盐及有机物分解；(3) CFO 结晶；(4) NBT 结晶。

根据干凝胶结晶过程分析，将煅烧工艺设定为在 450 与 700 °C 各保温 1 h，使得 CFO 和 NBT 依次结晶。按该工艺所得 0.1CFO-SG 复相粉体在背散射电子下的形貌如图 4 所示，粉体团聚程度低，基本以单颗粒或哑铃状双颗粒形式存在。插图为粉体的粒径统计，复相粉体平均粒径为 45 nm，相较固相法制备的粉体而言尺寸明显减小^[19]，且分布更加均匀。在背散射电子图像中，未发现明显的 CFO 与 NBT 两相衬度差异，表明两相在亚微米尺度上均匀分布。

2.2 陶瓷物相与组织结构

图 5 为 0.1CFO-MM 与 0.1CFO-SG 复相陶瓷的 XRD 图谱，通过与标准卡片对比可知 2 种陶瓷均仅由 NBT (菱方, #161 空间群 R3c) 和 CFO (立方, #227 空间群 $\text{Fd}\bar{3}m$) 两相组成，无杂相存在，且两相均具有较高的结晶度。两相的主要晶面指数与所有衍射峰与已分别在图中上、下谱线上方标明。0.1CFO-MM 和 0.1CFO-SG 陶瓷中 NBT 相主峰(110)与(111)、(200)等峰的强度比值略有差异，表明 2 种陶瓷中 NBT 相处于不同的应力状态下。

0.1CFO-SG 和 0.1CFO-MM 陶瓷的微观形貌分别如图 6a、6b 所示。虽然两者在物相上相似，但其背散射电子像却有明显差异。图 6 中较暗的部分为 CFO，较明亮的部分为 NBT。在 0.1CFO-SG 陶瓷中观察到了镶嵌结构，CFO 晶粒细小、均匀，大部分分布在 NBT 晶粒的表面或内部 (NBT 晶粒中深色部分下方)。考虑到陶瓷制样方式为抛光、热蚀，图 6a 中观测到的处

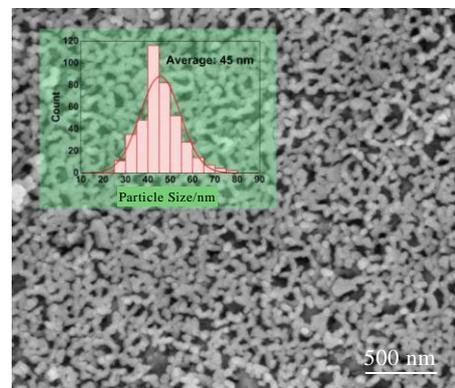


图 4 0.1CFO-SG 复相粉体的背散射电子形貌及粒度分布
Fig.4 BSE image and particle size distribution of 0.1CFO-SG composite powders

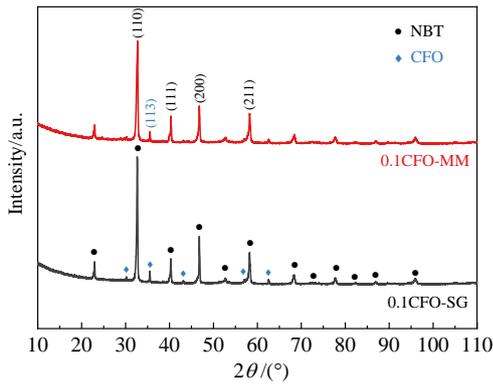


图 5 0.1CFO-SG 和 0.1CFO-MM 复相陶瓷的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of 0.1CFO-SG and 0.1CFO-MM composite ceramics

于 NBT 晶粒表面的 CFO 晶粒实际为三维晶粒的剖面，其原本也应位于 NBT 晶粒内部。少量 CFO 晶粒处于 NBT 晶界上，但彼此间互不连通。

0.1CFO-MM 陶瓷中未形成镶嵌结构，其中 CFO 与 NBT 晶粒尺寸相当，CFO 以团聚体的形式分布在 NBT 晶粒间，NBT-NBT、CFO-CFO 和 NBT-CFO 晶粒间相互连通，这对其绝缘性能及抗击穿能力有不利影响^[20, 21]。

由于抛光-热蚀法制备陶瓷样品时涉及到表面传质过程，可能造成 CFO 晶粒在 NBT 表面再结晶，形成一些非本征的微观结构。为进一步确认镶嵌结构存在的真实性，使用研磨-离子减薄的方式制备了 0.1CFO-SG 复相陶瓷的 TEM 试样并进行了观察。图 7a 为 0.1CFO-SG 陶瓷的 TEM 明场像，其中深色部分为尺寸较大的 NBT 晶粒，较明亮的小晶粒为 CFO，有 3 个 CFO 嵌入到图中部 NBT 晶粒的内部。图 7b~7g 分别为 Na、Bi、Ti、Co、Fe、O 元素的 EDS 元素面扫描。从图中可见，NBT 与 CFO 两相间界面清晰，未发生严重的元素互扩散。该结果表明镶嵌结构在微观上确实存在，且为普遍现象。

进一步使用高分辨 TEM (HRTEM) 研究 0.1CFO-SG 复相陶瓷，结果如图 8 所示。图 8a 为立方相 CFO 沿[112]晶带轴的 HRTEM 像，测量得其晶格常数 $a=0.846$ nm。图 8b 为菱方相 NBT 的 HRTEM 像，由于菱方相 NBT 晶格参数中 α 约为 89° ，近似于立方相，因此可用相似六方相进行标定^[22]，测量得到其晶格参数约为 $a=b=0.549$ nm， $c=1.348$ nm。两相界面处 HRTEM 如图 8c 所示，铁电相和铁磁相间以非共格相界面形式结合，相界面比较清晰。

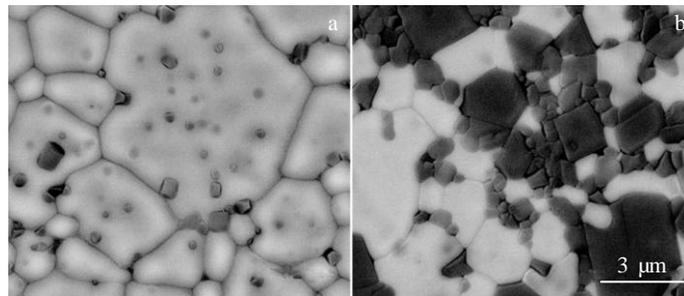


图 6 0.1CFO-SG 和 0.1CFO-MM 复相陶瓷的背散射电子照片
Fig.6 BSE images of 0.1CFO-SG (a) and 0.1CFO-MM (b) composite ceramics

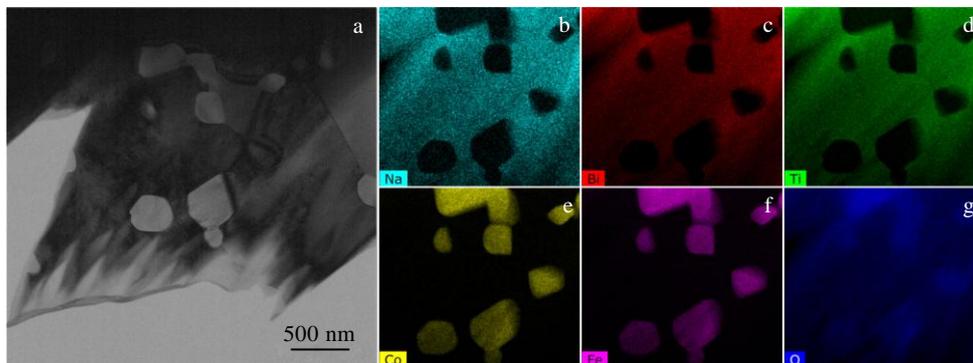


图 7 0.1CFO-SG 复相陶瓷的 TEM 明场像和 EDS 元素面扫描
Fig.7 TEM bright field image (a) and EDS element mappings of Na (b), Bi (c), Ti (d), Co (e), Fe (f), and O (g) for the 0.1CFO-SG composite ceramic

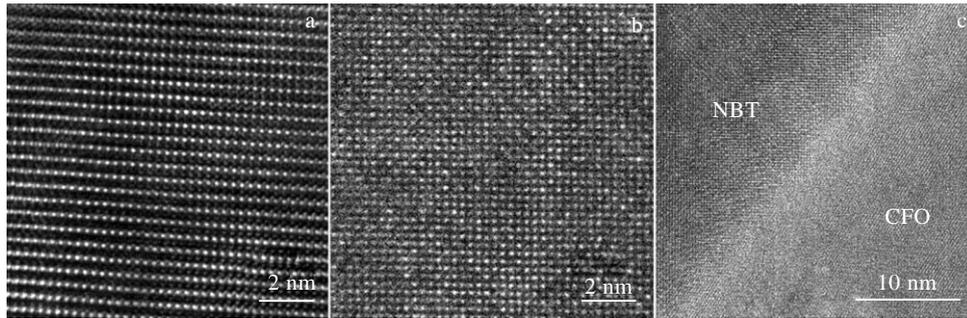


图8 0.1CFO-SG 复相陶瓷中 CFO、NBT 和相界的高分辨像

Fig.8 HRTEM images of CFO (a), NBT (b) and the interface of two phases (c) in the 0.1CFO-SG composite ceramic

2.3 陶瓷的电性能

图9为0.1CFO-MM和0.1CFO-SG复相陶瓷室温下的介电频谱。2种复相陶瓷的介电常数在测试频率内均随频率上升而下降,表现出频率色散行为,表明陶瓷中低频段存在一些缺陷的响应^[23-25]。与0.1CFO-SG陶瓷相比,0.1CFO-MM陶瓷在全频段的介电常数均较低,且其介电损耗随频率下降持续变大,从1 MHz时的0.09增加到250 Hz时的0.40,而0.1CFO-SG陶瓷同频段的介电损耗由0.06增加到0.13,250 Hz时仅为前者的30%,这表明0.1CFO-MM陶瓷中的缺陷较0.1CFO-SG陶瓷中为多,且低频下尤为明显。几百赫兹左右的低频损耗一般由尺度较大的缺陷如晶界等引起,因此室温介电频谱表明0.1CFO-SG中的镶嵌结构能有效抑制铁电-铁磁相界面造成的介电损耗。

0.1CFO-SG陶瓷中的铁电-铁磁相界面的介电响应在室温下较为稳定,但高温下则表现出一定的界面极化特性。图10为2种复相陶瓷室温至700℃的介电温谱,其中图10a、10c分别为0.1CFO-SG陶瓷的

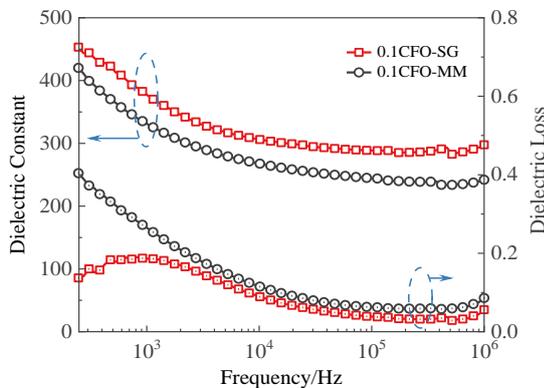


图9 0.1CFO-SG和0.1CFO-MM复相陶瓷的室温介电频谱

Fig.9 Frequency dependent permittivities of 0.1CFO-SG and 0.1CFO-MM composite ceramics at room temperature

介电常数、介电损耗随温度的变化曲线。图10b、10d则为0.1CFO-MM陶瓷的介电常数、介电损耗随温度变化曲线。0.1CFO-MM陶瓷的介电常数随温度变化规律和单相NBT较为接近,其在低温时的频率色散较小,在360℃附近存在1个由NBT反铁电-顺电相变引起的介电异常峰^[26,27],温度继续升高时由于缺陷的开动导致频率色散变大,但未出现峰值。其介电损耗随温度变化规律体现出更加丰富的细节,100~300℃间虽然未发生(反)铁电-顺电相变,但出现1个弛豫损耗峰,与NBT及CFO的介电温谱对比可知,该峰由CFO中氧缺陷开动所致。

0.1CFO-SG陶瓷的介电温谱中,除360℃附近的相变峰外,在350~650℃温区内还存在一明显的弛豫峰。该峰在介电常数-温度谱和介电损耗-温度谱中均可观测到,通过峰值温度与频率的拟合得到该峰对应得激活能为0.77 eV^[28,29]。由于2种陶瓷在物相与结构上的主要差异在于铁磁-铁电相界面的结合形式,因此推测该峰是由铁磁-铁电相界面的Wagner-Maxwell等界面极化所致^[30],这种类型的介电弛豫峰在使用溶胶-凝胶法制备的不同体系、类似结构的磁电复相陶瓷中也有报道^[31]。

为确认该弛豫介电峰的来源,表征分析了单相NBT陶瓷、单相CFO陶瓷及0.1CFO-SG复相陶瓷在室温与350℃的阻抗谱与电学模谱,如图11所示。单相NBT与CFO陶瓷在室温及350℃下阻抗谱和模谱峰值频率相近,均表现出良好的阻抗-模谱一致性,说明其为电学均质体系。而0.1CFO-SG陶瓷无论是室温还是350℃下阻抗谱与模谱的峰值频率均不重合,且350℃下阻抗谱呈现双峰分布,200 kHz附近阻抗谱与模谱都有响应。因此,可知阻抗谱与模谱中200 kHz附近的峰是由铁电-铁磁相界面的极化所引起,该界面极化只在具有镶嵌结构的0.1CFO-SG复相陶瓷中存在,0.1CFO-MM复相陶瓷中无法观测到。

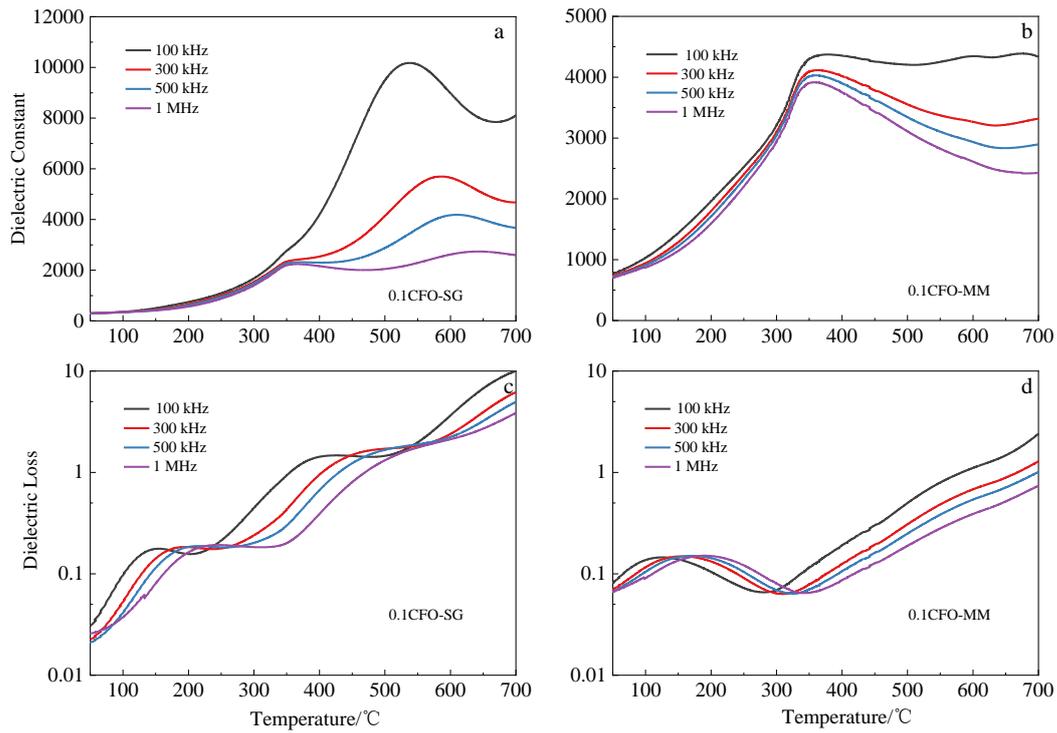


图 10 0.1CFO-SG 和 0.1CFO-MM 复相陶瓷的介电温谱

Fig.10 Temperature dependent permittivities of 0.1CFO-SG (a, c) and 0.1CFO-MM (b, d) composite ceramics: (a, b) dielectric constant and (c, d) dielectric loss

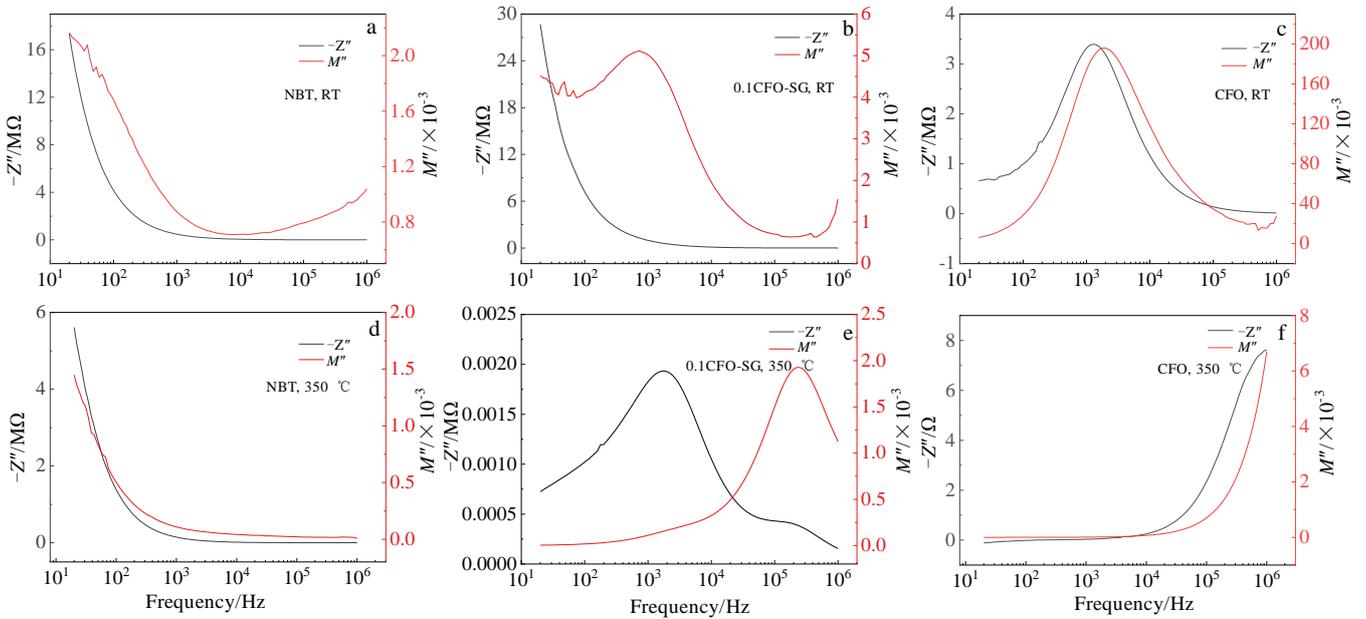


图 11 0.1CFO-SG 复相陶瓷及 NBT、CFO 单相陶瓷的阻抗谱、模谱

Fig.11 Impedance and mode spectra of the NBT (a, d), 0.1CFO-SG (b, e) and CFO (c, f) ceramics at room temperature (a~c) and 350 °C (d~f)

镶嵌结构虽然在高温段导致界面极化及损耗增大，但室温时则可为复相陶瓷带来较小的介电损耗，较低的漏电流和较强的抗击穿能力，并有利于维持其自发极化。图 12 为 0.1CFO-MM 和 0.1CFO-SG 复相陶瓷的室温电滞回线，在 150 kV/cm 场强下具有镶嵌结构的 0.1CFO-SG 复相陶瓷的剩余极化 P_r 为 $52.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，相比 0.1CFO-MM 复相陶瓷的 P_r 高出 71%，同时两者的直流漏电流处于同一量级。0.1CFO-SG 复相陶瓷的 P_r 不但高于 0.1CFO-MM 复相陶瓷，而且比文献报道^[32,33] 及本研究制备的 NBT 陶瓷还要略大，这可能是由于室温下两相界面也能提供一定的极化电荷。0.1CFO-SG 复相陶瓷的最大击穿场强 E_b 超过 180 kV/cm，略小于同厚度、同电极面积的 NBT 陶瓷，而 0.1CFO-MM 复相陶瓷的 E_b 则止步于 150 kV/cm。

2.4 陶瓷的磁性能

除电性能外，镶嵌结构对复相陶瓷的磁性能也有显著影响。图 13a、13b 分别为复相粉体和陶瓷的室温磁滞回线。由图 13a 表明在 $1.6 \times 10^6 \text{ A/m}$ 的最大测试场强下 0.1CFO-SG 粉体达到磁饱和，属铁磁行为^[34]，而 0.1CFO-MM 复相粉体的磁矩则仍随场强增大线性上升，表现出一定的顺磁特征^[35]，此外，2 种复相粉体在 $1.6 \times 10^6 \text{ A/m}$ 场强下的磁矩（0.1CFO-SG: $3.14 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ ；0.1CFO-MM: $4.82 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ ）均小于其对应的复相陶瓷的磁矩（6.01、 $4.96 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ ），也小于折算后的 CFO 陶瓷磁矩。图 4 结果已表明由原位溶胶-凝胶法制备的粉体为纳米粉体，平均粒径 45 nm，该粒径下铁磁体的磁性受尺寸效应影响导致的削弱相当明显^[36-38]，这也是导致复相粉体磁性不如陶瓷的主要原因。将粉体烧结为陶瓷后，由于 CFO 晶粒尺寸的增大，2 种复相陶瓷均展现出铁磁性，在 $4 \times 10^5 \text{ A/m}$

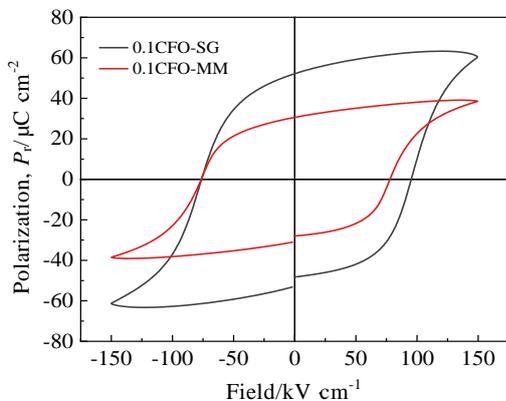


图 12 0.1CFO-MM 和 0.1CFO-SG 陶瓷的电滞回线

Fig.12 Polarization-field loops of 0.1CFO-MM and 0.1CFO-SG ceramics

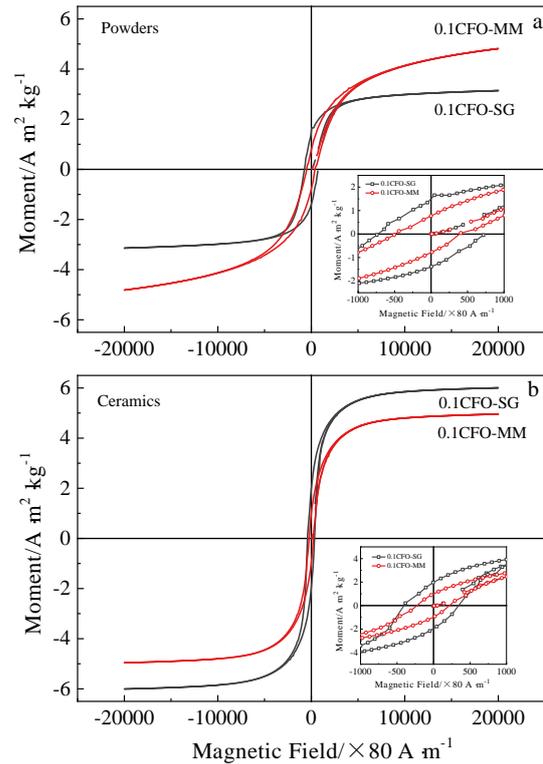


图 13 0.1CFO-SG 和 0.1CFO-MM 粉体和陶瓷的磁滞回线

Fig.13 $M-H$ curves of powders (a) and ceramics (b) of 0.1CFO-SG and 0.1CFO-MM

场强左右即达到磁饱和。由于镶嵌结构的影响，CFO 受 NBT 晶格的约束，因此无论是在复相粉体还是陶瓷中，0.1CFO-SG 的矫顽场（粉体：约 $5.84 \times 10^4 \text{ A/m}$ ；陶瓷：约 $3.2 \times 10^4 \text{ A/m}$ ）均大于 0.1CFO-MM（约 $3.92 \times 10^4 \text{ A/m}$ ， $1.76 \times 10^4 \text{ A/m}$ ）。

3 结论

1) 使用溶胶-凝胶法原位合成了 NBT-CFO 复相多铁性陶瓷。通过 TG-DTA 原位热分析等手段研究了干凝胶的结晶过程，发现 CFO 先于 NBT 结晶，并制定了分步煅烧工艺，得到均匀分布的 NBT-CFO 纳米粉体。

2) 使用该纳米粉体烧结得到的 0.1CFO-SG 陶瓷具有 0-3 型镶嵌结构，细小 CFO 晶粒分布在 NBT 晶粒的内部。

3) 0.1CFO-SG 陶瓷中两相以非共格界面相连接，界面清晰，基本无元素扩散。

4) 与机械混合法制备的同组分复相陶瓷 0.1CFO-MM 相比，0.1CFO-SG 复相陶瓷在 250 Hz~1 MHz 频率范围内的介电常数更高，损耗更低，尤其是 250 Hz 附近介电损耗仅有 0.1CFO-MM 复相陶瓷的 30%。0.1CFO-SG 复相

陶瓷在 350~650 °C 温区内表现出介电弛豫行为, 其激活能为 0.77 eV, 该介电弛豫行为由其中铁电-铁磁相界面的 Wagner-Maxwell 等界面极化所引起。

5) 镶嵌结构使 0.1CFO-SG 复相陶瓷在室温下展现出更大的剩余极化和更高的抗击穿场强, 同时增大了其磁矫顽场。

致谢: 感谢在数据分析过程中给予帮助的英国曼彻斯特大学 Philip J. Withers 教授和 David A. Hall 博士。

参考文献 References

- [1] Spaldin N A, Fiebig M. *Science*[J], 2005, 309: 391
- [2] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F. *Nature*[J], 2006, 442: 759
- [3] Ramesh R, Spaldin N A. *Nature Materials*[J], 2007, 6: 21
- [4] Wang J, Neaton J B, Zheng H *et al.* *Science*[J], 2003, 299: 1719
- [5] Catalan G, Scott J F. *Advanced Materials*[J], 2009, 21: 2463
- [6] Heron J T, Schlom D G, Ramesh R. *Applied Physics Reviews*[J], 2014(1): 021 303
- [7] Zheng H, Wang J, Lofland S E. *Science*[J], 2004, 303: 661
- [8] Nan C W, Bichurin M I, Dong S X *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2008, 103: 031 101
- [9] Vaz C A, Hoffman J, Ahn C H *et al.* *Advanced Materials*[J], 2010, 22: 2900
- [10] Srinivasan G, Rasmussen E T, Levin B J *et al.* *Physical Review B*[J], 2002, 65: 134 402
- [11] Duan C G, Jaswal S S, Tsymbal E Y. *Physical Review Letters*[J], 2006, 97: 047 201
- [12] Zhang H F, Or S W, Chan H L W. *Journal of Applied Physics*[J], 2008, 104: 104 109
- [13] Bobić J D, Teixeira G F, Grigalaitis R *et al.* *Journal of Advanced Ceramics*[J], 2019, 8: 545
- [14] Zhang Xiaoyan, Du Qiang, Zhao Xiaonan *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2020, 49: 520
- [15] Ramana E V, Mahajan A, Graça M P F *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2014, 34: 4201
- [16] Kumar Y, Yadav K L, Shah J *et al.* *Journal of Advanced Ceramics*[J], 2019, 8: 333
- [17] Niu Liwei, Xing Hui, Chen Changle *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46: 1315
- [18] Zhang H J, Ke H, Wang W *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2016, 99: 2334
- [19] Liu L J, Yang Z, Wu M X *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 507: 196
- [20] Babu S N, Hsu J H, Chen Y S *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2011, 109: 07D904
- [21] Li F Z, Ke H, Zhang H J *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 46: 1888
- [22] Luo H J D, Ke H, Zhang H J *et al.* *Philosophical Magazine*[J], 2019, 99: 2661
- [23] Wang L, Gui M Q, Jin H B *et al.* *Journal of Advanced Ceramics*[J], 2018, 7: 256
- [24] Liu L J, Huang Y M, Su C X *et al.* *Applied Physics A*[J], 2011, 104: 1047
- [25] Han F F, Deng J M, Liu X Q *et al.* *Ceramics International*[J], 2017, 43: 5564
- [26] Luo H J D, Ke H, Zhang H J *et al.* *Physica B: Condensed Matter*[J], 2019, 567: 17
- [27] Li F Z, Ke H, Zhang H J *et al.* *Ceramics International*[J], 2018, 44: 22 549
- [28] Liu L J, Ma X, Knapp M *et al.* *EPL*[J], 2017, 118: 47 001
- [29] Li M, Pietrowski M J, Souza R A D *et al.* *Nature Materials*[J], 2014, 13: 31
- [30] Stumpe R, Wagner D, Bäuerle D. *Physica Status Solidi(a)*[J], 1983, 75: 143
- [31] Wang L G, Zhu C M, Luo H *et al.* *Journal of Electroceramics*[J], 2015, 35: 59
- [32] Rödel J, Jo W, Seifert K T P *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2009, 92: 1153
- [33] Zhang Q H, Zhang Y Y, Wang F F *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2009, 95: 102 904
- [34] Phor L, Chahal S, Kumar V. *Journal of Advanced Ceramics*[J], 2020, 9: 576
- [35] Ye F J, Dai H Y, Peng K *et al.* *Journal of Advanced Ceramics*[J], 2020, 9: 444
- [36] Chu Shangjie, Zhang Ming, Deng Haoliang *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47: 197
- [37] Rajendran M, Pullar R C, Bhattacharya A K *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2001, 232: 71
- [38] Phor L, Kumar V. *Journal of Advanced Ceramics*[J], 2020, 9: 243

Synthesis and Interfacial Impedance Properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ Multiferroic Ceramics with Embedded Structures

Li Fangzhe^{1,2}, Ke Hua^{1,2}, Zhang Hongjun³, Xing Miao^{1,2}, Tian Jingxin^{1,2}, Tang Xiaohui^{1,2},
Jia Dechang^{1,2}, Zhou Yu^{1,2}

(1. Institute for Advanced Ceramics, School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

(2. Key Laboratory of Advanced Structural-Functional Integration Materials & Green Manufacturing Technology, Harbin 150001, China)

(3. School of Instrument Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: The 0-3 type $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ (NBT-CFO) composite multiferroic ceramics with embedded structures were prepared by in-situ sol-gel method, and their electrical and magnetic properties were studied. The crystallization behavior was studied by TG-DTA and XRD. Based on the difference between the crystallization temperatures of CFO and NBT, a two-step calcination process was designed to obtain NBT-CFO nano-powders with the average size of 45 nm. 0.9NBT-0.1CFO (0.1CFO-SG) composite ceramics sintered using the nano-powders have embedded structures, where the CFO grains are uniformly distributed inside the NBT grains. Compared to the composite ceramics prepared by the mechanical mixing method, the 0.1CFO-SG composite ceramics with embedded structures have lower dielectric loss in 250 Hz~1 MHz at room temperature, and the loss at 250 Hz is only 30% of the former. The temperature dependent relative permittivities, impedance spectrum and mode spectrum show that composite ceramics with embedded structures exhibit dielectric relaxation behavior caused by the interfacial polarization between NBT and CFO at 350~650 °C, and the activation energy is 0.77 eV. 0.1CFO-SG composite ceramics with embedded structures have larger remanent polarization, higher breakdown strength and greater ferroelectric performances at room temperature.

Key words: composite materials; multiferroic ceramics; interface; dielectric relaxation; impedance spectrum

Corresponding author: Ke Hua, Ph. D., Associate Professor, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, P. R. China, Tel: 0086-451-86414291, E-mail: hua_ke@hit.edu.cn