

## A 位无序高熵钙钛矿氧化物的介电及铁电性能

倪 波<sup>1</sup>, 张晓燕<sup>1,2,3</sup>, 甄 茹<sup>2</sup>, 齐西伟<sup>4</sup>

(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, 河北 秦皇岛 066004; 3. 河北省电介质与电解质功能材料重点实验室, 河北 秦皇岛 066004; 4. 华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063210)

**摘 要:** 复杂成分的高熵氧化物可以设计成具有有趣物理现象的新型铁电材料。通过传统高温固相法成功地合成了一种单相钙钛矿结构( $K_{0.5}Bi_{0.5})_{0.2}Ba_{0.2}Sr_{0.2}Ca_{0.2}Mg_{0.2}TiO_3$  高熵陶瓷, 研究了其介电性能和铁电性能。多元素掺杂使得陶瓷在测试温度范围内没有观察到明显介电弛豫峰。低于 300 °C 时, 陶瓷介电常数温度稳定性较高。当测试温度为 650 °C, 频率为 100 Hz 时, 得到最大的介电常数 8 887。结果表明: 高熵概念的引入不仅在成分复杂的材料中可以发现新的高熵铁电体, 而且是调节电子陶瓷性能的可行策略。

**关键词:** 钙钛矿; 高熵陶瓷; 介电性能; 铁电性能

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)06-1475-06

网络出版时间: 2022-05-30



## Dielectric and Ferroelectric Properties of High-Entropy Perovskite Oxides with A-site Disorder

NI Bo<sup>1</sup>, ZHANG Xiaoyan<sup>1,2,3</sup>, ZHEN Ru<sup>2</sup>, QI Xiwei<sup>4</sup>

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

**Abstract:** High-entropy oxides with complex compositions can be designed as novel ferroelectric materials with interesting physical consequences. A single-phase ( $K_{0.5}Bi_{0.5})_{0.2}Ba_{0.2}Sr_{0.2}Ca_{0.2}Mg_{0.2}TiO_3$  high-entropy ceramic with a perovskite structure was synthesized by a conventional high-temperature solid-state method, and the dielectric and ferroelectric properties of the ceramic were investigated. The results show that there are no relaxation peaks in the test temperature range because of the multi-element doping. The dielectric constant of ceramic has a high-temperature stability at < 300 °C. The maximum dielectric constant of 8 887 is obtained at 100 Hz and 650 °C. The introduction of high-entropy oxide in the ceramic can have high-entropy ferroelectrics in complex materials, and modify the properties of electronic ceramic.

**Keywords:** perovskite; high-entropy ceramic; dielectric property; ferroelectric property

铁电材料具有广泛的应用前景, 其中, 钙钛矿结构材料是研究最多的体系之一。关于无铅铁电钙钛矿材料, 已经有大量研究被报道, 如钛酸钡( $BaTiO_3$ )<sup>[1-2]</sup>、钛酸铋钠-钛酸钡(BNT-BT)<sup>[3-4]</sup>。改善  $BaTiO_3$  铁电体性能的常见方法是通过  $BaTiO_3$  与其

他无铅钙钛矿材料(如  $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ <sup>[3-5]</sup>,  $SrTiO_3$ <sup>[6]</sup>,  $CaTiO_3$ <sup>[7-8]</sup>等)形成固溶体。目前, 钛酸钡( $BaTiO_3$ )无铅型铁电钙钛矿的相关研究表明, 元素掺杂或在 A 位或 B 位引入化学无序优化钛酸钡基陶瓷介电、铁电性能是一种有效的方法<sup>[9-13]</sup>。

收稿日期: 2021-12-13。 修订日期: 2022-01-27。

基金项目: 国家自然科学基金(51972048)资助; 河北省电介质与电解质功能材料重点实验室开放课题(HKDE201905)资助。

第一作者: 倪 波(1989—), 男, 博士研究生。

通信作者: 齐西伟(1974—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-12-13. Revised date: 2022-01-27.

First author: NI Bo (1989—), male, Doctoral candidate.

E-mail: nibo269@163.com

Correspondent author: QI Xiwei (1974—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: qixiwei@mail.neu.edu.cn

近年来,“高熵材料”由于其独特的组成、结构和潜在的材料性质而引起广泛关注。这种对高构型熵的利用使得含有多种元素新材料的形成成为可能,从而打开一个巨大的新组成空间。目前,高熵材料的研究逐年增加,研究内容从最初的高熵合金系统<sup>[14]</sup>扩展到高熵陶瓷系统<sup>[15]</sup>,如金属碳化物<sup>[16–17]</sup>、二硼化物<sup>[18–19]</sup>和氧化物<sup>[20]</sup>。此外,高熵陶瓷表现出内在的强化学无序,导致了显著晶格畸变和离子价态的复杂性,这些特性可能会产生“鸡尾酒效应”,呈现出一些优异的性能,如热稳定性<sup>[21]</sup>、导热性<sup>[22]</sup>、电化学性能<sup>[23]</sup>和介电性能<sup>[24]</sup>。高熵氧化物研究主要集中在岩盐型结构<sup>[15, 25–26]</sup>,而高熵钙钛矿氧化物(HEPs)<sup>[27–32]</sup>的研究很少。 $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ 体系的性能已得到验证(如巨介电<sup>[24]</sup>、电化学<sup>[33]</sup>和催化剂<sup>[34]</sup>)。目前,对高熵陶瓷的大部分研究都集中在其合成能力和结构表征上。因此,在 $\text{BaTiO}_3$ 基陶瓷的电学性能方面,高熵陶瓷概念引起了研究人员的关注。此外,将高熵概念和钙钛矿结构相结合是拓宽材料合成并调整其性能的一种新策略。 $\text{ABO}_3$ 型高熵钙钛矿氧化物由于具有2个活性位点,离子的复杂混合可能获得优异的介电、铁电性能,使其在电容器、半导体器件等方面具有重要应用<sup>[11]</sup>。

本工作通过传统高温固相法合成了一种A位元素具有等摩尔比的单相钙钛矿 $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{TiO}_3$ (KBBSCMT)高熵陶瓷,并表征了KBBSCMT高熵陶瓷的介电和铁电性能。多元素掺杂在材料内局部区域容易产生晶格畸变,对材料性能有显著的影响,可能产生有趣的物理现象。

## 1 实验

### 1.1 原料

以分析纯的 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ (国药集团化学试剂有限公司)、 $\text{BaO}$ (国药集团化学试剂有限公司)、 $\text{SrO}$ (上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、 $\text{CaCO}_3$ (国药集团化学试剂有限公司)、 $\text{MgO}$ (国药集团化学试剂有限公司)及 $\text{TiO}_2$ (国药集团化学试剂有限公司)为原始粉料,聚乙烯醇(国药集团化学试剂有限公司)为黏结剂。

### 1.2 样品制备

以 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 为原料,采用传统高温固相法制备 $(\text{K}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{0.2})\text{TiO}_3$ 高熵陶瓷。根据 $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{TiO}_3$ 的化学计量比准确称取各初

始原料粉末(为了补偿高温下Bi元素的挥发,Bi元素需过量5%),加入氧化锆球的尼龙球磨罐中。以无水乙醇为球磨介质,球磨18 h,之后取出干燥、研磨、筛分粉体,分别在1200~1400℃预烧4 h。将预烧后的粉体倒入玛瑙研钵中充分研磨1 h,加入粉体总质量5%~8%的聚乙烯醇(质量分数为5%)黏合剂造粒,过90目筛(筛孔尺寸为160 μm)后获得颗粒度均匀的粉体。然后压制成直径为10 mm的陶瓷素坯,在500℃(升温速率3℃/min)保温4 h排胶,接着在1550℃(升温速率5℃/min)烧结4 h获得所需高熵陶瓷。

### 1.3 样品表征

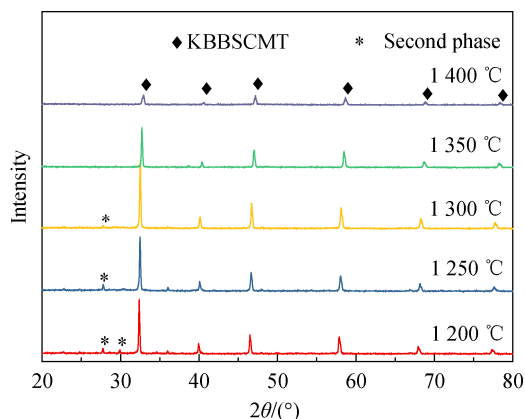
用Smart Lab型X射线衍射仪分析产物物相组成,测试条件:Cu靶,管电压为45 kV,管电流为200 mA,扫描角度为20°~80°,扫描速率为6(°)/min,步长为0.01°。用ZEISS SUPRA-55型扫描电子显微镜结合能谱仪分析陶瓷表面形貌及微区元素分布。将烧结好的陶瓷片表面打磨光滑,涂抹银浆,700℃(升温速率5℃/min)固化30 min,形成银电极。用TZDM-RT-800型高温介电仪分析陶瓷介电性能和阻抗性能,测试条件:频率100 Hz~1 MHz,温度25~650℃。用Radiant型铁电分析仪分析陶瓷电滞回线及漏电流密度,测试频率为5 Hz。

## 2 结果与讨论

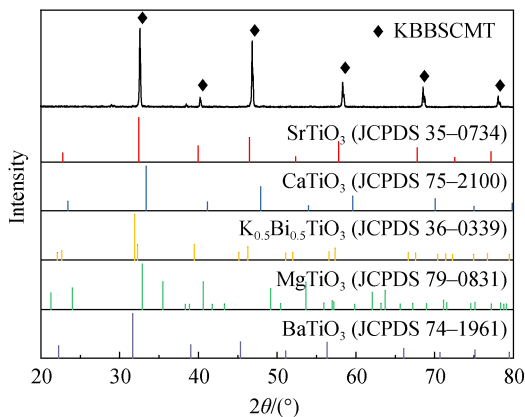
### 2.1 结构分析

图1为不同温度制备材料的XRD谱。由图1a可以看出,在低煅烧温度下,生成少量的第二相,随着温度的升高,第二相含量逐渐减少,1350℃时形成单相钙钛矿结构粉体。根据Gibbs自由能公式可知,反应温度越高,Gibbs自由能变化越小,固相反应容易进行,形成的单相固溶体越稳定<sup>[29]</sup>。当预烧温度为1400℃时,衍射强度明显减弱,衍射峰宽化,表明预烧粉体的结晶度降低。与低预烧温度下XRD衍射峰强度相比,其衍射峰强度明显降低原因可能是原始粉料中存在低熔点物质 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 。在较高温下低熔点物质容易形成液相使材料出现过烧现象,从而材料结晶度降低,粉体衍射峰强度降低。因此,粉体最佳预烧温度为1350℃。由图1b可见,KBBSCMT陶瓷物相由 $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 和 $\text{MgTiO}_3$ 固溶体形成,相关固溶体的标准卡片表明,由于A位离子的平均半径(1.337 Å)接近 $\text{Ca}^{2+}$ 半径(1.34 Å),因此1550℃烧结温度下陶瓷样品呈现类似于 $\text{CaTiO}_3$ 的纯钙钛

矿结构。由式(1)可以看出,当容忍因子  $0.97 \leq t \leq 1.03$  时,可以形成单相高熵钙钛矿结构<sup>[27]</sup>。



(a) Powers calcinated at different temperatures



(b) KBBSCMT ceramic sintered at 1 550 °C

图 1 不同温度制备材料的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of the prepared materials at different temperatures

表 1 为 *A* 位( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{K}^{1+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )、*B* 位( $\text{Ti}^{4+}$ )和  $\text{O}^{2-}$  的半径,其中,*A* 位离子半径为占位元素平均离子半径。计算可知  $t$  为 0.982,表明合成了单相钙钛矿结构陶瓷。

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1)$$

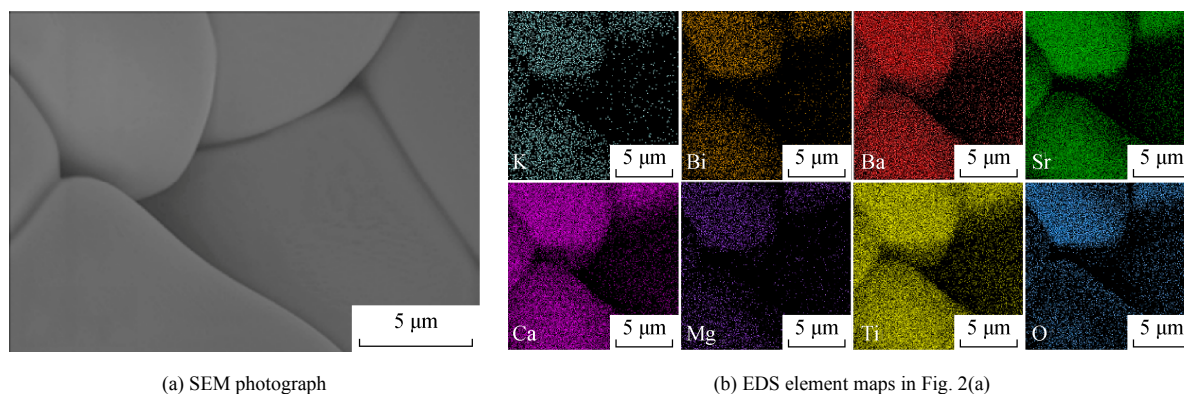
其中:  $R_A$  为 *A* 位阳离子半径;  $R_B$  为 *B* 位阳离子半径;  $R_O$  为氧离子半径。

表 1 元素氧化态、配位数及离子半径

Table 1 Oxidation state, co-ordination number and corresponding cationic radii ( $R_C$ )

| Element | Oxidation | Co-ordination number | $R_C/\text{\AA}$ |
|---------|-----------|----------------------|------------------|
| Bi      | 3+        | XII                  | 1.17             |
| K       | 1+        | XII                  | 1.64             |
| Ba      | 2+        | XII                  | 1.61             |
| Sr      | 2+        | XII                  | 1.44             |
| Ca      | 2+        | XII                  | 1.34             |
| Mg      | 2+        | XII                  | 0.89             |
| Ti      | 4+        | VI                   | 0.61             |
| O       | 2-        | VI                   | 1.40             |

图 2 为陶瓷断面的 SEM 照片以及 EDS 面扫描能谱。由图 2a 可以看出,陶瓷断面晶粒较为明显。视野范围内晶粒大小较为均匀,高烧结温度下,晶粒尺寸较大,陶瓷有较高的致密度。由图 2b 可知:晶粒与晶粒之间具有明显的晶界,样品元素分布较为均匀,没有出现元素富集。



(a) SEM photograph

(b) EDS element maps in Fig. 2(a)

图 2 KBBSCMT 陶瓷断面 SEM 照片及面扫描能谱

Fig. 2 SEM micrograph and EDS mappings of cross section of KBBSCMT ceramic

## 2.2 介电性能分析

图 3 为 KBBSCMT 陶瓷在 100 Hz、1 kHz、10 kHz、100 kHz 及 1 MHz 频率测得的介电性能与

温度(50~650 °C)的关系曲线。由图 3a 可见:室温下不同测试频率下陶瓷的介电常数在 216~360 范围内;当测试温度低于 300 °C 时,各频率下介电常

数随着温度的升高无明显变化；当测试温度超过 300 °C 时，随着温度的进一步升高，介电常数变化显著；650 °C 时，表现出明显的频率色散，表明所制备 KBBSCMT 陶瓷是一种弛豫铁电体<sup>[35]</sup>。在低频下(100 Hz)空间电荷的较大迁移率，其介电常数迅速增加，但在不同频率的测试温度范围内并没有得到弛豫峰<sup>[28–29, 31]</sup>。在钙钛矿结构中引入高熵概念，由于 Ba 位不同阳离子的半径差异在局部区域容易产生晶格畸变<sup>[36]</sup>，形成极性纳米微区<sup>[28]</sup>，这可能会导致介电常数弛豫峰移向高温区域(高于 650 °C)，进一步提升了陶瓷介电常数温度稳定性。研究表明，BaTiO<sub>3</sub> 的 Curie 温度为 120 °C<sup>[37]</sup>，对比发现所制备 KBBSCMT 陶瓷的介电常数具有良好的温度稳定性。由图 3b 可见：室温下，100 Hz 下陶瓷介电损耗为 0.45。测试频率高于 10 kHz 时，介电损耗低于 0.03。结构无序增加了材料中的介电损耗。当测试温度达到 300 °C 时，温度逐渐增加，

由于热激活的作用，不同频率下的介电损耗逐渐增大<sup>[38]</sup>。低频下(100 Hz)，450 °C 时介电损耗的异常表明材料中存在弛豫相变，其对应的介电常数弛豫峰应在高于 450 °C 时出现，与其介电常数分析结果一致。随着频率的增加，在测试温度范围内没有观察到高频下对应的介电损耗弛豫峰，其峰值可能移向较高的温度区域(高于 650 °C)，介电损耗弛豫峰移向更高温度也证实了材料的弛豫型性质。

图 4 为室温下 KBBSCMT 陶瓷介电性能与频率的关系图谱。由图 4a 可知，随着频率的增加，陶瓷介电常数缓慢的减小。当频率为 1~1 000 kHz 时，陶瓷介电常数约为恒定值(约 210)。由图 4b 可知，陶瓷介电损耗随着频率的增加，逐渐减小。当频率为 10~1 000 kHz 时，介电损耗低于 0.036，与图 3 陶瓷介温谱分析结果一致。低频时，陶瓷材料较大的介电常数和介电损耗是介电材料的典型特征，这也进一步证实所合成高熵陶瓷材料是典型的介电材

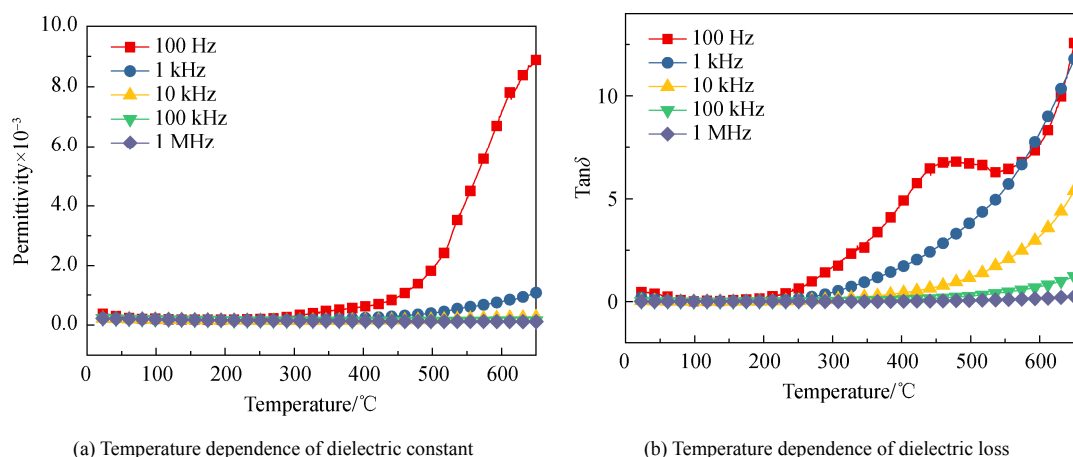


图 3 KBBSCMT 陶瓷介电常数和介电损耗的温谱

Fig. 3 Temperature dependence of dielectric constant and dielectric loss for the KBBSCMT ceramic

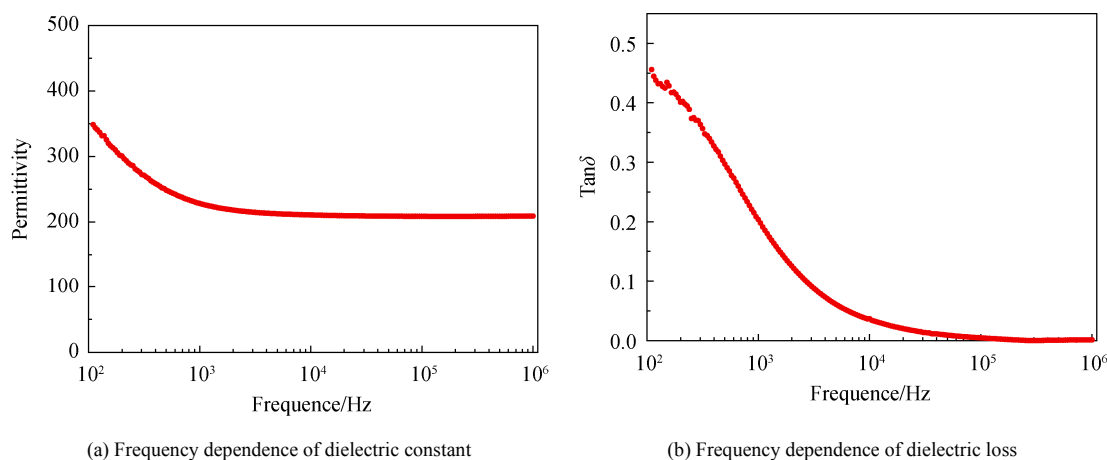


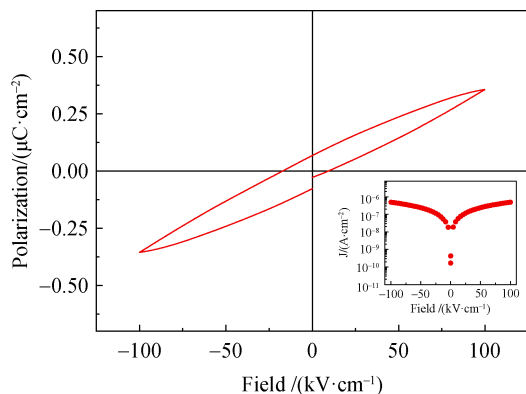
图 4 室温下 KBBSCMT 陶瓷介电常数和介电损耗频谱

Fig. 4 Frequency dependence of dielectric constant and dielectric loss for the KBBSCMT ceramic at room temperature

料。介电常数的变化趋势是由于材料中包含不同类型极化贡献,如离子极化、原子极化、偶极子极化、晶界效应等。在低频区,偶极子取向极化是产生较高介电常数的主要原因,在高频区,偶极子不能随电场的变化而交替,随着频率的进一步增加,偶极子振荡引起的极化停止,介电常数减小<sup>[39]</sup>。低频下的高介电损耗可能与 Bi 元素少量挥发而引起氧空位的跃迁有关。

### 2.3 铁电性能分析

图 5 为在室温下 5 Hz 测得 KBBSCMT 陶瓷的电滞回线图。与普通铁电体相比,弛豫型铁电体的电滞回线线性瘦长<sup>[40]</sup>。由图 5 可以看出,由于弛豫的作用,陶瓷电滞回线线形相对较细。极化随着外加电场的增加而增加,在 100 kV/cm 下极化达到饱和。此时,最大极化强度( $P_{\max}$ )为  $0.36 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,剩余极化强度为  $0.06 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。与  $(\text{Na}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$  体系( $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $145 \text{ kV}/\text{cm}$ )相比<sup>[29]</sup>,最大极化强度较低。 $P_{\max}$  的降低主要由于样品在高电场下,陶瓷的漏电流较大[漏电流密度为  $10^{-6} \text{ J}/(\text{A} \cdot \text{cm}^2)$ ]。大漏电流的产生归结于 Ba 位多元素的掺杂及元素挥发容易产生离子跃迁,相应室温下的损耗增大,与图 4 分析结果一致。



Inset shows leakage current density of ceramic.

图 5 KBBSCMT 陶瓷在频率为 5 Hz 时的电滞回线

Fig. 5 Hysteresis loop for the KBBSCMT ceramic at 5 Hz

### 2.4 阻抗图谱分析

图 6 为陶瓷样品在 50~650 °C 范围内测得的交流阻抗谱。图 6 中仅显示 1 个半圆,表明样品中晶粒与晶界的界面作用较弱。烧结高熵陶瓷样品,晶粒尺寸较大,从而晶粒与晶界界面接触面积较少,其相互作用减弱。随着测试温度的升高,半圆弧的直径逐渐减小,表明样品电阻逐渐降低,导电性提高,主要原因是温度升高,多元素掺杂使陶瓷内部载流子的密度增大。

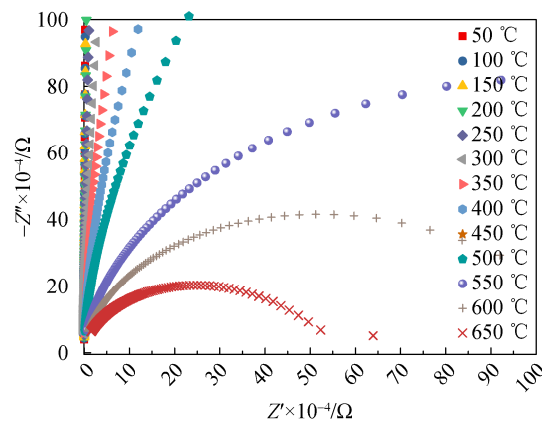


图 6 不同测试温度下的交流阻抗谱

Fig. 6 Alternating current impedance diagrams at different test temperatures

## 3 结论

通过传统固相法,在烧结温度为 1 550 °C 时合成了一种钙钛矿结构单相  $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{TiO}_3$  高熵陶瓷,其结晶度良好,晶粒尺寸大小及元素分布均匀。

介电和铁电的数据表明,铁电及类似弛豫行为的共存。陶瓷内部局部区域的晶格畸变,使得介电常数弛豫峰移向高温区域,从而获得了温度稳定性和频率稳定性较高的高熵陶瓷。然而,由于高熵陶瓷样品在高电场下产生较大的漏电流,并没有获得大的饱和极化强度。

交流阻抗图谱结果表明,高温烧结下的高熵陶瓷阻抗主要来源于晶粒和晶界的共同作用。因此,可以通过在钙钛矿的 A 位上继续添加元素来进一步研究高熵效应和优化材料性能,从而可能发现有趣和优异性能的新材料。

### 参考文献:

- [1] MEGAW H D. Origin of ferroelectricity in barium titanate and other perovskite-type crystals[J]. Acta Crystallogr, 1952, 5(6): 739-749.
- [2] ACOSTA M, NOVAK N, ROJAS V, et al. BaTiO<sub>3</sub>-based piezoelectrics: fundamentals, current status, and perspectives[J]. Appl Phys Rev, 2017, 4(4): 041305.
- [3] CHANDRASEKHAR M, KUMAR P. Synthesis and characterizations of BNT-BT and BNT-BT-KNN ceramics for actuator and energy storage applications[J]. Ceram Int, 2015, 41(4): 5574-5580.
- [4] MAHAJAN A, ZHANG H, WU J, et al. Effect of phase transitions on thermal depoling in lead-free  $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.06(\text{BaTiO}_3)$  based piezoelectrics[J]. J Phys Chem C, 2017, 121(10): 5709-5718.
- [5] HAJRA S, SAHOO S, DAS R, et al. Structural, dielectric and impedance characteristics of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -BaTiO<sub>3</sub> electronic system[J]. J Alloys Compd, 2018, 750: 507-514.
- [6] URBAN J J, YUN W S, GU Q, et al. Synthesis of single-crystalline perovskite nanorods composed of barium titanate and strontium

- titanate[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(7): 1186–1187.
- [7] WANG X, YAMADA H, XU C N. Large electrostriction near the solubility limit in BaTiO<sub>3</sub>–CaTiO<sub>3</sub> ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 022905–022905.
- [8] ZHANG L, WANG X, YANG W, et al. Structure and relaxor behavior of BaTiO<sub>3</sub>–CaTiO<sub>3</sub>–SrTiO<sub>3</sub> ternary system ceramics[J]. *J Appl Phys*, 2008, 104(1): 014104.
- [9] SASAKI A, CHIBA T, MAMIYA Y, et al. Dielectric and piezoelectric properties of (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>–(Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> systems[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1999, 38(9): 5564–5567.
- [10] EAKSUWANCHAI P, JIANSIRISOMBOON S, WATCHARAPASORN A. Fabrication, phase and microstructural studies on chemically modified La-doped bismuth sodium titanate ceramics[J]. *Ferroelectrics*, 2013, 454(1): 162–167.
- [11] LU X, XU J, YANG L, et al. Energy storage properties of (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)<sub>0.93</sub>Ba<sub>0.07</sub>TiO<sub>3</sub> lead-free ceramics modified by La and Zr co-doping[J]. *J Materiomics*, 2016, 2(1): 87–93.
- [12] DU H L, MA C Y, MA W X, et al. Microstructure evolution and dielectric properties of Ce-doped SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ceramics synthesized *via* glycine–nitrate process[J]. *Process Appl Ceram*, 2018, 12(4): 303–312.
- [13] ARSHAD M, DU H, JAVED M S, et al. Fabrication, structure, and frequency-dependent electrical and dielectric properties of Sr-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(2): 2238–2246.
- [14] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts[J]. *Acta Mater*, 2017, 122: 448–511.
- [15] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, et al. Entropy-stabilized oxides[J]. *Nat Commun*, 2015, 6(1): 8485.
- [16] ZHOU J, ZHANG J, ZHANG F, et al. High-entropy carbide: A novel class of multicomponent ceramics[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(17): 22014–22018.
- [17] YE B L, WEN T Q, HUANG K H, et al. First-principles study, fabrication, and characterization of (Hf<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.2</sub>Ta<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.2</sub>)C high-entropy ceramic[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(7): 4344–4352.
- [18] TALLARITA G, LICHERI R, GARRONI S, et al. Novel processing route for the fabrication of bulk high-entropy metal diborides[J]. *Scr Mater*, 2019, 158: 100–104.
- [19] GILD J, ZHANG Y, HARRINGTON T, et al. High-entropy metal diborides: a new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics[J]. *Sci Rep*, 2016, 6(1): 37946.
- [20] CHELLALI M R, SARKAR A, NANDAM S H, et al. On the homogeneity of high entropy oxides: an investigation at the atomic scale[J]. *Scr Mater*, 2019, 166: 58–63.
- [21] ZHAO Z, XIANG H, DAI F-Z, et al. (TiZrHf)P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: an equimolar multicomponent or high entropy ceramic with good thermal stability and low thermal conductivity[J]. *J Mater Sci Technol*, 2019, 35(10): 2227–2231.
- [22] YAN X, CONSTANTIN L, LU Y, et al. (Hf<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.2</sub>Ta<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.2</sub>)C high-entropy ceramics with low thermal conductivity[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(10): 4486–4491.
- [23] JIN T, SANG X, UNOCIC R R, et al. Mechanochemical-assisted synthesis of high-entropy metal nitride *via* a soft urea strategy[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(23): 1707512.
- [24] BÉRARDAN D, FRANGER S, DRAGOE D, et al. Colossal dielectric constant in high entropy oxides[J]. *Phys Status Solidi–R*, 2016, 10(4): 328–333.
- [25] SARKAR A, DJENADIC R, USHARANI N J, et al. Nanocrystalline multicomponent entropy stabilised transition metal oxides[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(2): 747–754.
- [26] BIESUZ M, SPIRIDIGLIOZZI L, DELL’AGLI G, et al. Synthesis and sintering of (Mg, Co, Ni, Cu, Zn)O entropy-stabilized oxides obtained by wet chemical methods[J]. *J Mater Sci*, 2018, 53(11): 8074–8085.
- [27] JIANG S, HU T, GILD J, et al. A new class of high-entropy perovskite oxides[J]. *Scr Mater*, 2018, 142: 116–120.
- [28] LIU J, REN K, MA C, et al. Dielectric and energy storage properties of flash-sintered high-entropy (Bi<sub>0.2</sub>Na<sub>0.2</sub>K<sub>0.2</sub>Ba<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.2</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramic[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(12): 20576–20581.
- [29] PU Y P, ZHANG Q W, LI R, et al. Dielectric properties and electrocaloric effect of high-entropy (Na<sub>0.2</sub>Bi<sub>0.2</sub>Ba<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.2</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramic[J]. *Appl Phys Lett*, 2019, 115(22): 5.
- [30] VINNIK D A, TROFIMOV E A, ZHIVULIN V E, et al. High entropy oxide phases with perovskite structure[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(2): 268.
- [31] XIONG W, ZHANG H, CAO S, et al. Low-loss high entropy relaxor-like ferroelectrics with *A*-site disorder[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(4): 2979–2985.
- [32] 凌意瀚, 韩绪, 杨洋, 等. 高熵稳定双钙钛矿阴极材料 SmBa(Mn<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Cu<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>的制备及性能优化[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(1): 219–225.
- LING Yihan, HAN Xu, YANG Yang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(1): 219–225.
- [33] SARKAR A, WANG Q, SCHIELE A, et al. High-entropy oxides: fundamental aspects and electrochemical properties[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(26): 1806236.
- [34] CHEN H, FU J, ZHANG P, et al. Entropy-stabilized metal oxide solid solutions as CO oxidation catalysts with high-temperature stability[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(24): 11129–11133.
- [35] CROSS L E. Relaxorferroelectrics: an overview[J]. *Ferroelectrics*, 1994, 151(1): 305–320.
- [36] OSES C, TOHER C, CURTAROLO S. High-entropy ceramics[J]. *Nat Rev Mater*, 2020, 5(4): 295–309.
- [37] HARWOOD M G, POPPER P, RUSHMAN D F. Curie point of barium titanate[J]. *Nature*, 1947, 160(4054): 58–59.
- [38] NEURGAONKAR R R, NELSON J G, OLIVER J R, et al. Ferroelectric and structural properties of the tungsten bronze system K<sub>2</sub>Ln<sup>3+</sup>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>, Ln= La to Lu[J]. *Mater Res Bull*, 1990, 25(8): 959–970.
- [39] KAR B S, GOSWAMI M N, JANA P C. Effects of lanthanum dopants on dielectric and multiferroic properties of BiFeO<sub>3</sub>–BaTiO<sub>3</sub> ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 861: 157960.
- [40] ZHANG L, PU Y, CHEN M, et al. Novel Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> based, lead-free energy storage ceramics with high power and energy density and excellent high-temperature stability[J]. *Chem Eng J*, 2020, 383: 123154.